

真空紫外エキシマランプを用いたペルヒドロポリシラザンによるシリカ薄膜の形成

長沼康弘・田中聡美・加藤千尋・進藤豊彦*

神奈川県産業技術総合研究所, 243-0435 神奈川県海老名市下今泉 705-1

*(有)コンタミネーション・コントロール・サービス, 229-1134 神奈川県相模原市下九沢 529-3

Formation of Silica Coatings from Perhydropolysilazane Using Vacuum Ultraviolet Excimer Lamp

Yasuhiro NAGANUMA, Satomi TANAKA, Chihiro KATO and Toyohiko SHINDO*

Kanagawa Industrial Technology Research Institute, 705-1, Shimo-imaizumi, Ebina-shi, Kanagawa 243-0435

*Contamination Control Services, 529-3, Shimokuzawa, Sagami-hara-shi, Kanagawa 229-1134

Silica coatings have been prepared by the spin-coating technique with the 172 nm vacuum ultraviolet (VUV) irradiation using a Xe₂* excimer lamp. Perhydropolysilazane was used as a precursor. The chemical states, composition and optical transmittance of VUV-irradiated films were investigated by Fourier transform infrared, X-ray photoelectron, UV-visible absorption spectroscopies. The results showed that VUV irradiation was effective to remove hydrogen and nitrogen from the coating film and to incorporate oxygen to the film, so that the film transforms into silica. The effects of VUV treatment on the film were found to be dependent on oxygen concentration in surrounding gas. It was suggested that the effect of oxidation reaction due to active oxygen species and/or ozone is larger than that of the cleavage of a chemical bonding by photon energy.

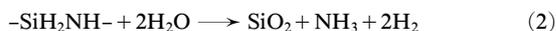
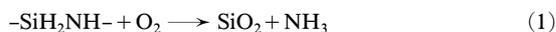
[Received June 4, 2004; Accepted September 22, 2004]

Key-words : Perhydropolysilazane, Silica, Thin film, Spin-coating, Vacuum ultraviolet light, Excimer lamp

1. 緒 言

シリカコーティング膜は、ガスバリア性、耐摩耗性、化学的耐食性、電気絶縁性、透明性といった種々の特性をもつことから、半導体デバイスの層間絶縁膜、液晶ガラスのイオン溶出防止膜、プラスチックレンズやディスプレイ用ハードコート、金属の酸化防止膜など広範囲に使用されている。シリカ膜の作製にはドライ法としてCVD（化学気相成長）法やPVD（物理気相成長）法などが、ウエット法としてはゾル-ゲル法やMOD（有機金属分解）法などが用いられる。前者は比較的低温でも良質な膜を形成できるが、高価な真空装置を必要とするためコストが高い。一方、後者は常圧で簡便な装置が使えるためコストが安い、また、均質な膜を大面積に成膜できるという利点もある。しかし、コーティングした膜中に残存する水分や有機物を取り除いて緻密な膜を得るためには、一般に500°C以上の高温での熱処理が必要となり、コーティングに用いる基板が耐熱性の高い材質に限られてしまう。

現在、比較的低温の熱処理でシリカ膜を得る方法として、ペルヒドロポリシラザン (perhydropolysilazane, PHPS) 等のセラミック前駆体ポリマー^{1),2)}を大気中あるいは水蒸気中において450°C程度の温度で焼成する方法が報告されている^{3),4)}。PHPSのシリカへの転化は(1), (2)式に示すように、Si-N結合を解離するとともに、膜中にOを取り込み、NをOに置換する反応によることが知られており、更なる低温化のために触媒の添加等が行われている。



近年、高出力な真空紫外 (VUV) 域の光源としてエキシマランプが実用化されてきた⁵⁾。VUV光は、1光子あたりのエネルギーが、ほとんどの物質における原子の結合エネルギーよりも

大きく、光子の作用のみで原子の結合を切断できる。また、波長が200 nm以下であるVUV光は酸素に吸収されることで、強い酸化力をもつ活性酸素(O(¹D))やオゾン(O₃)を生成する。酸素によるVUV光の吸収においては、吸収される光の波長により反応過程が異なり、特に、波長172 nmのVUV光を発するXe₂*エキシマランプでは、(3)~(5)式に示すような反応により、高濃度のO(¹D)やO₃を生成することが可能である^{6)~8)}。



このようなVUV光による化学結合の切断や酸化作用は、シリコンウエハや液晶パネルの光洗浄、高分子材料の光表面改質⁹⁾などに応用されている。また、シリカ膜の形成においてもエキシマランプを用いた方法が報告されている。AwazuとOnuki^{10),11)}は、テトラメトキシシラン(TMOS)からアルキル基などを除去することにより、室温でシリカ膜を形成した。ZhangとBoyd¹²⁾は、テトラエトキシシラン(TEOS)のゾル-ゲルコーティング膜を、照射時に加熱して有機成分を分解することにより、シリカ膜を形成している。これらの報告では、光子のエネルギーにより化学結合が切断されることを有効に利用している。本研究では、TMOSやTEOSと異なりOを含まないPHPSを低温でシリカへ転化させるために、酸素の活性種における強い酸化作用を利用することを目的とした。そこで、薄膜形成時の照射雰囲気における酸素濃度の影響や、光子エネルギーによる結合切断の必要性を調べるために、PHPS溶液を用いたスピニング膜に、照射条件を変えてVUV光を照射したときの膜質について検討した。

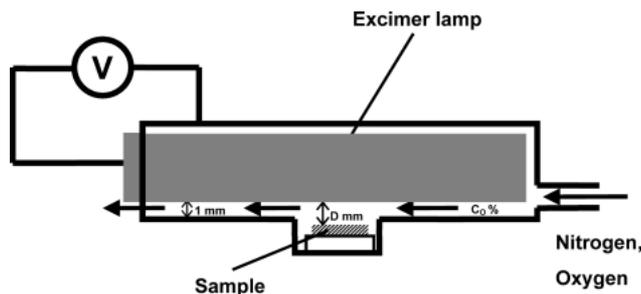


Fig. 1. Schematic diagram of the VUV irradiation apparatus.

2. 実験

コーティング溶液として、PHPSのキシレン溶液（クラリアントジャパン，NN110）を希釈して使用した。濃度が5%の溶液をシリコンウエハ(100)上に、1500 rpmで2 min スピンコートした。その後40°Cで10 min 乾燥させ、コーティング膜を得た。この膜にXe₂*エキシマランプ（クォークシステムズ製，QEX-230SX，100 W/m²）を用いて、波長172 nmのVUV光を1 h 照射した。照射条件として、試料とランプ窓の距離（*D*）は2 mmあるいは20 mmとした。また、照射雰囲気は窒素と乾燥空気を混合させることによる酸素濃度（*C*₀）が2%の場合と、乾燥空気のみ20%を設定した。そして、これらの気体を1 L/minの流量で試料とランプ窓の間に流した。照射装置の概略を図1に示す。また、コーティング膜を乾燥した後、300°Cあるいは500°Cの熱処理温度（*T*_H）で40 min 加熱した薄膜も作製した。

薄膜の赤外吸収スペクトルをフーリエ変換赤外分光（FT-IR）光度計（島津製作所製，FTIR-8200PC）により透過法を用いて4000から400 cm⁻¹の波数範囲で測定した。膜表面及び内部の組成について、X線光電子分光（XPS）分析装置（アルバック・ファイ製，MODEL-5500）により評価した。X線源としてMg Kα線を出力350 Wで使用し、深さ方向分析におけるスパッタリングにはArイオンを加速電圧2 kVで照射した。波長200~700 nmにおける光学透過率を紫外可視分光光度計（日立製作所製，U-3000）を用いて測定した。なお、光学透過率測定用試料には、コーティング基板として石英ガラスを用いた。

3. 結果と考察

図2にPHPS溶液をスピンコートした膜について、乾燥後、300°C及び500°Cで熱処理後、*D* = 2 mmで*C*₀ = 2%あるいは20%、*D* = 20 mmで*C*₀ = 2%あるいは20%の条件で照射後に得られたFT-IRスペクトルを示す。乾燥した膜からのスペクトルには3370, 2160, 840 cm⁻¹付近にそれぞれ、N-H, Si-H, Si-Nに帰属される吸収ピークが観測された。これらのピークは熱処理温度の上昇とともに減少する。同時に、Si-O-Siに帰属される1060 cm⁻¹付近の吸収ピーク強度が強くなり、500°Cでの熱処理後には、シリカへ完全に転化していることが分かる。これは、(1), (2)式のようなPHPSのシリカへの転化反応として説明できる。乾燥後のコーティング膜に、熱処理の代わりに光照射を行った場合も同様の変化が見られた。しかし、照射条件によりスペクトルの形状は異なり、照射距離で比較すると、2 mmのときよりも20 mmの方が、照射によるSi-N吸収ピークの減少が大きく、シリカへの転化が進んでいた。更に、*D* = 20 mmのときは、*C*₀ = 2%あるいは20%としたときの両方ともに、300°Cで熱処理をしたときよりもシリカへの転化が進むことが

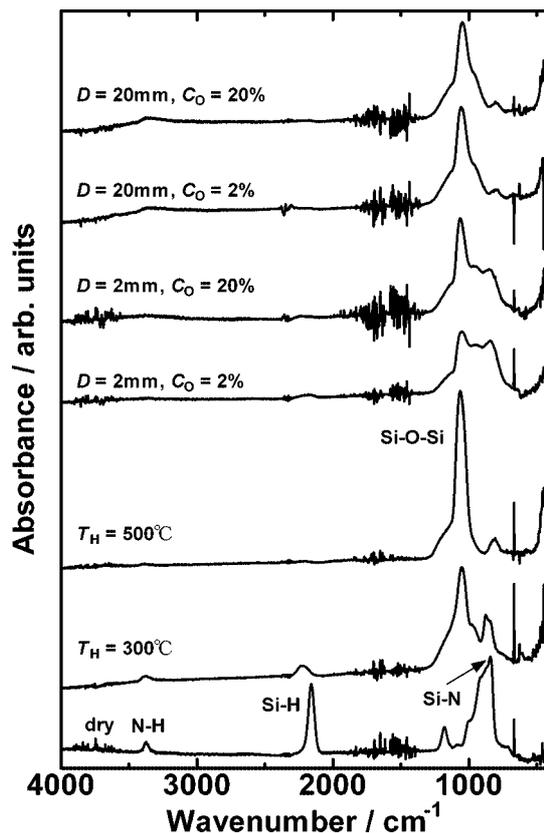


Fig. 2. FT-IR spectra of spin-coated films dried, heat-treated and VUV-irradiated. *T*_H is heat treatment temperature. *C*₀ and *D* are oxygen concentration and distance between the lamp window and the sample, respectively.

分かった。これは、(3)~(5)式に示したO(¹D)やO₃による酸化により、膜中にOが取り込まれシリカが形成されたものと考えられる。

熱処理及び光照射した薄膜の表面組成について評価するためにXPS測定を行った。図3に観測されたXPS O1s, N1s, Si2pスペクトルを示す。300°Cで熱処理した膜からは、CとO, Siのほかに、Nが強く観測された。また、*D* = 20 mmで光照射した膜からは、わずかにNが観測されたが、500°Cで熱処理した膜と、*D* = 2 mmで光照射した膜からはNがほとんど観測されなかった。これより、膜への照射が膜表面に存在するNを除去することが確認された。照射後の膜におけるSi2pスペクトルは、いずれの照射条件の場合も、ピークが103.7 eV付近に位置し、シリカにおけるピーク位置¹³⁾とよく一致した。

薄膜内部の組成について調べるために、XPSによる深さ方向分析を行った。図4に、それぞれ熱処理及び光照射後の膜におけるデプスプロファイルを示す。その結果、300°Cの熱処理では、膜内にもNが残存しているが、500°Cでの熱処理後には、Nが観測されず、均一なシリカ膜が形成されることが分かった。なお、膜厚既知のSiO₂膜の深さ方向分析によりもめたスパッタレートを用いて、スパッタ時間を膜厚に換算したところ、500°Cで熱処理後の膜の厚みは約45 nmと見積もられた。

熱処理の代わりに光照射した膜は、照射条件により深さ方向の元素分布が著しく異なった。*D* = 2 mmの条件では、膜の最表面からシリコンウエハとの界面に向かう途中で、Oの濃度が著しく減少し、Nの濃度が増加した。つまり、図3の結果とあ

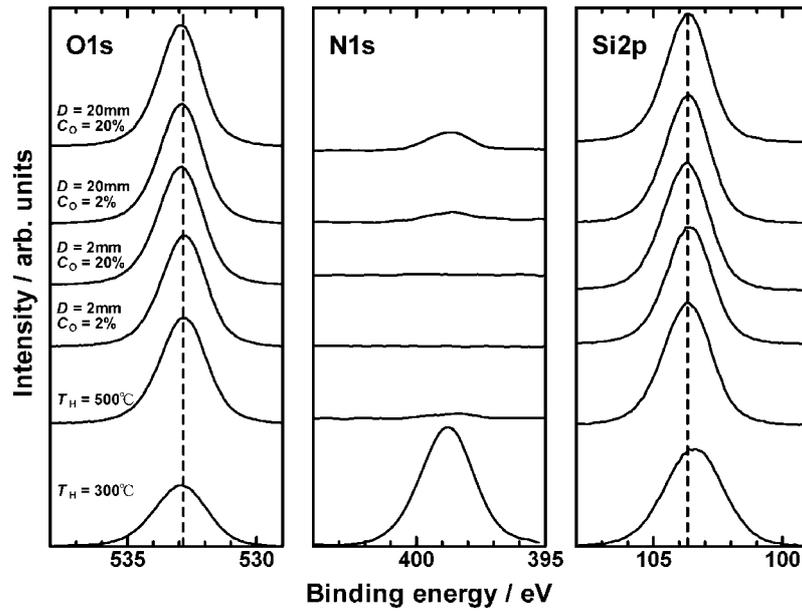


Fig. 3. O1s, N1s and Si2p XPS spectra from spin-coated films heat-treated and VUV-irradiated. T_H is heat treatment temperature. C_O and D are oxygen concentration and distance between the lamp window and the sample, respectively.

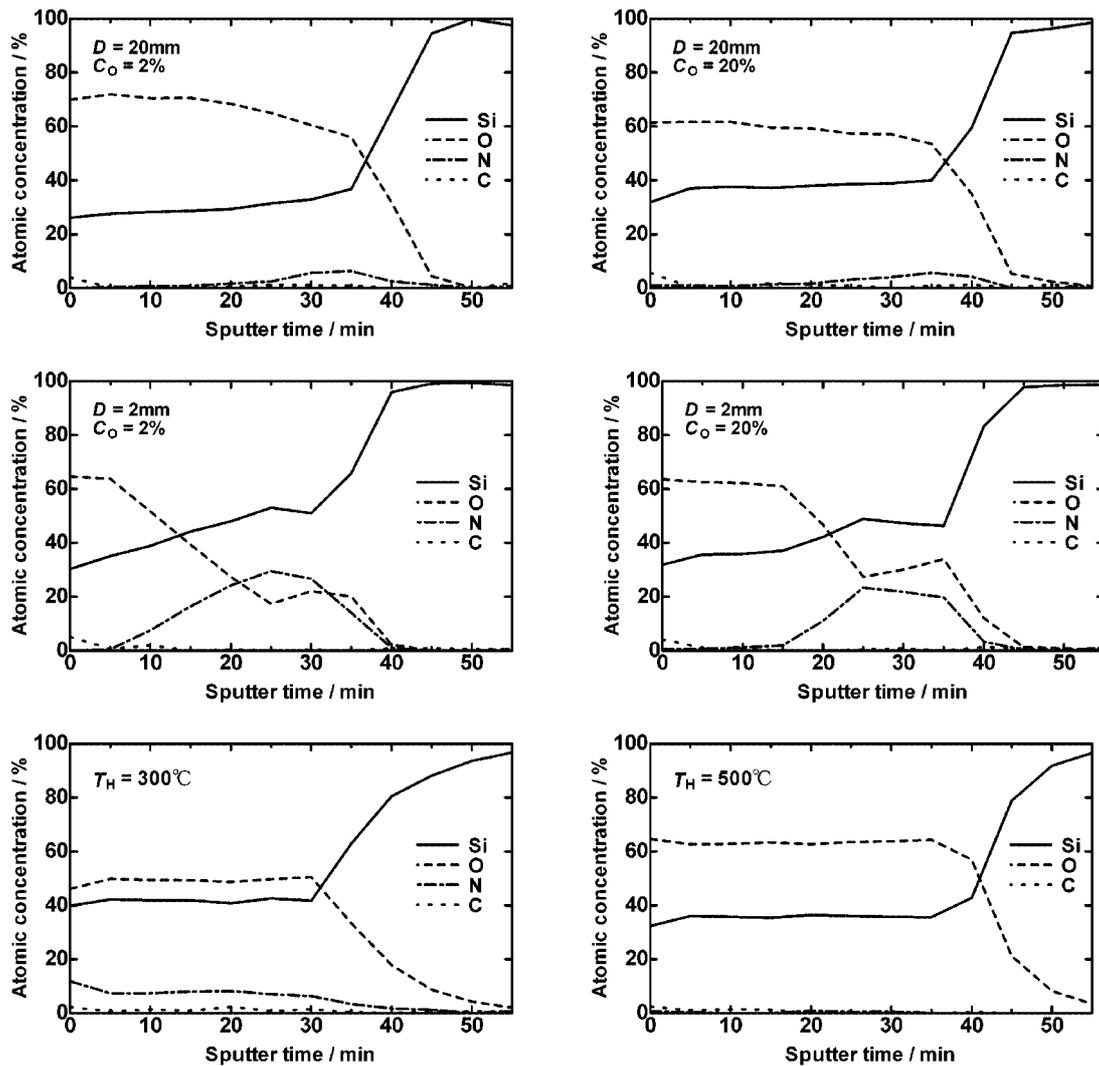


Fig. 4. XPS depth profiles of spin-coated films heat-treated and VUV-irradiated. T_H is heat treatment temperature. C_O and D are oxygen concentration and distance between the lamp window and the sample, respectively.

わせて考えると、 $D=2\text{ mm}$ の条件では、膜の最表面では N が除去されているものの、膜中には N が多量に残存し、O も内部に均一には取り込まれていないことが分かった。これは、膜の表面はシリカが形成されることでガラス化し、それが障壁となるために、膜からの N の除去及び膜への O の取り込みが阻害されたためと考えられる。また、 $D=2\text{ mm}$ の条件での酸素濃度による違いとして、2% のときよりは 20% のときのほうが、より深くまで O が均一な濃度で存在することを確認できた。これは図 2 の FT-IR の結果において、Si-O 結合の形成が進んでいることとも一致する。それに対して $D=20\text{ mm}$ では、膜内における O 濃度の顕著な減少はみられず、ほぼ均一な膜の形成されていることが分かった。ただし、 $C_0=2\%$ の場合は、 $C_0=20\%$ や $T_H=500^\circ\text{C}$ のときと比較して、膜内における O の濃度が高く、O が過剰に取り込まれていることが推測された。また、膜とシリコンウエハとの界面付近において、N の残留が見られた。これは、膜内に均等に熱が加わることで N が除去される熱処理と異なり、光照射の場合は、酸化膜の形成において、膜表面から照射した光のエネルギーによる結合の切断や、強い酸化作用をもつ活性酸素種の膜内への拡散を利用しているために、シリコンウエハ基板との界面付近では、それらの効果が弱くなっている可能性が考えられる。

図 5 に $D=20\text{ mm}$ ($C_0=2\%$ と 20%) 及び $T_H=500^\circ\text{C}$ の条件で作製した薄膜の紫外可視光透過スペクトルを示す。なお、スペクトルは石英ガラス基板の透過率をベースラインとして補正してある。いずれの膜も図 4 において、ほぼ均一な膜組成が観測されたものであり、可視域において高い透過率を示したが、 $D=20\text{ mm}$ 、 $C_0=2\%$ の条件で作製した膜は 300 nm 付近から吸収を生じた。この条件で作製した膜は、図 4 の XPS によるデプスプロファイルにおいて、化学量論的組成よりも O がやや過剰に存在することを観測している。これより、 300 nm 付近から短波長側の吸収が、過剰な O に起因するものと推測すれば、光吸収要因^{(4)~(18)}として、パーオキシシラジカル ($\equiv\text{Si-O-O}\cdot$) や O_3 の存在⁽⁹⁾による可能性が考えられる。これに対し、 $D=20\text{ mm}$ 、 $C_0=20\%$ の条件で光照射した場合は、紫外域においても $T_H=500^\circ\text{C}$ のときと同等の高い透過率をもつ膜を作製できた。

大気圧下でランプ窓から照射された VUV 光の透過率は、(6) 式のようにあらわされる^{(20)~(22)}。

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\varepsilon \times \frac{C_0}{100} \times \frac{D}{10}\right) \quad (6)$$

ここで、 I は透過光強度、 I_0 は入射光強度、 ε は波長 172 nm の VUV 光における O_2 の吸収係数であり、 $\varepsilon=15\text{ cm}^{-1}$ とした⁽⁶⁾。(6) 式よりもとめた、照射雰囲気 $C_0=2\%$ あるいは 20% のときの照射距離に対する VUV 光の透過率を図 6 に示す。これより、 $D=2\text{ mm}$ で $C_0=20\%$ の場合と、 $D=20\text{ mm}$ で $C_0=2\%$ の場合の試料表面に到達する光の強度は同じであり、O(¹D) や O_3 の生成量も同じであると考えられる。しかし、図 2 や図 4 において観測されたように、 $D=20\text{ mm}$ のときの方が 2 mm よりも膜中に N が残存せず、シリカへの転化が進んでいた。このような膜質の違いが生じた要因としては、図 1 に示す照射装置において、ランプ窓と試料との距離が短い $D=2\text{ mm}$ では、試料上方に生成した O(¹D) や O_3 は、対流によって流されてしまう。しかし、 $D=20\text{ mm}$ ではランプ窓と試料との間の凹部において、実効的な流速が遅くなるために滞留時間が長くなり、膜中への O の取り込み、及び N との置換が促進されたものと推測される。

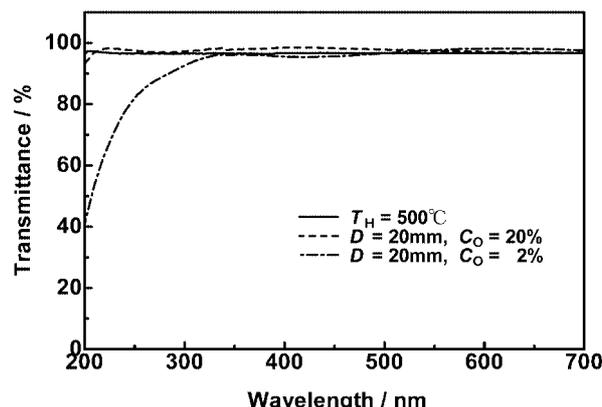


Fig. 5. Optical transmittance spectra of spin-coated films heat-treated and VUV-irradiated. T_H is heat treatment temperature. C_0 and D are oxygen concentration and distance between the lamp window and the sample, respectively.

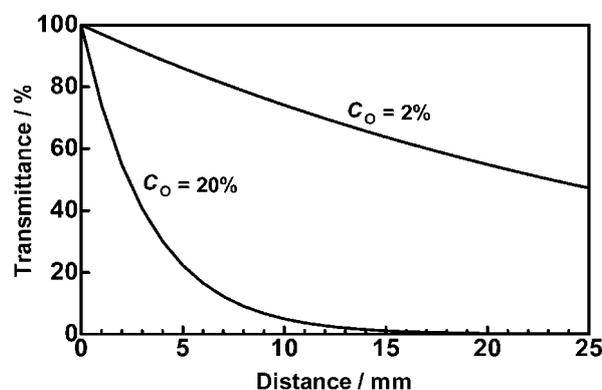


Fig. 6. Calculated values of transmittance of vacuum ultraviolet light as a function of distance with oxygen concentration (C_0) of 2% and 20% by Eq. (6).

FT-IR 測定の結果から、 $D=20\text{ mm}$ の条件のとき、 $C_0=2\%$ 、 20% の双方の条件でシリカへの転化が観測された。しかし、 $C_0=2\%$ で形成した膜は紫外域に光吸収を生じ、その吸収要因として、パーオキシシラジカルや O_3 の存在が推測された。図 6 よりこの条件下では、入射光の約 55% は試料表面に到達していることが分かり、この光的作用により膜中にパーオキシシラジカルや O_3 が生成した可能性が考えられる。一方、 $C_0=20\%$ としたときは、VUV 光の減衰により、試料には入射光がほとんど届かない。ところが、膜中の N は除去され、紫外域において高い透過率をもつ膜が形成された。つまり、試料に到達した VUV 光による化学結合の切断なしにシリカ膜を形成できたことがいえる。したがって、VUV 光の照射を利用した PHPS からのシリカ膜の形成においては、光子のエネルギーによる化学結合の切断よりも、活性な O(¹D) や O_3 による酸化作用を利用することが効果的であると考えられる。

4. 結 論

PHPS 溶液をスピンコートした薄膜について、 Xe_2^* エキシマランプを用いて波長 172 nm の VUV 光を照射することにより、シリカへの転化を試み、その膜質について検討した。その結果、酸素存在下での照射により、コーティング膜中の N が

除去されるとともに O が膜中に取り込まれることで、シリカへ転化することが分かった。照射条件によって形成した膜の組成や光学特性は著しく異なり、乾燥空気中での照射により、500°Cで熱処理したときと同等の光学透過率をもつ膜を形成できた。膜に与える照射の効果としては、照射光のエネルギーによる化学結合の切断よりも、O₂がVUV光を吸収することにより生成されたO(¹D)やO₃による酸化作用の大きいことが示唆された。

References

- 1) Seyferth, D. and Wiseman, G. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 67, pp. C132-C133 (1984).
- 2) Funayama, O., Arai, M., Tashiro, Y., Aoki, H., Suzuki, T., Tamura, K., Kaya, H., Nishi, H. and Isoda, T., *J. Ceram. Soc. Japan (Seramikusu Ronbunshi)*, Vol. 98, pp. 104-107 (1990).
- 3) Matsuo, H. and Yamada, K., *Convertech*, No. 4, pp. 25-29 (1995) [in Japanese].
- 4) Shimizu, Y., *Toso to Toryo*, No. 569, pp. 27-33 (1997) [in Japanese].
- 5) Kogelschatz, U., Eliasson, B. and Egli, W., *Pure Appl. Chem.*, Vol. 71, pp. 1819-1828 (1999).
- 6) Inoue, K., Michimori, M., Okuyama, M. and Hamakawa, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 26, pp. 805-811 (1987).
- 7) Murahara, M., *Hyomen Kagaku*, Vol. 20, pp. 407-413 (1998) [in Japanese].
- 8) Hishinuma, N. and Yoshioka, M., *Kogaku*, Vol. 30, pp. 790-794 (2001) [in Japanese].
- 9) Nakamura, M., Tanaka, S., Naganuma, Y. and Kato, C., *Hyomen Gijutu*, Vol. 53, pp. 507-510 (2002) [in Japanese].
- 10) Awazu, K. and Onuki, H., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, pp. 482-484 (1996).
- 11) Awazu, K. and Onuki, H., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 215, pp. 176-181 (1997).
- 12) Zhang, J. Y. and Boyd, I. W., *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol. 3, pp. 345-349 (2000).
- 13) Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. and Bomben, K. D., "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," Eds. by Chastain, J. and King, R. C., Jr., Physical Electronics Inc., Eden Prairie, MN (1995) pp. 238-238.
- 14) Ohki, Y. and Nagasawa, K., *Oyo Buturi*, Vol. 60, pp. 708-711 (1991) [in Japanese].
- 15) Ebihara, K., "New Glass Handbook," Maruzen (1991) pp. 63-65 [in Japanese].
- 16) Kawazoe, H., "Practical Manual for Amorphous Siliceous Materials," Sipec (1999) pp. 78-78 [in Japanese].
- 17) Kawazoe, H., "Practical Manual for Amorphous Siliceous Materials," Sipec (1999) pp. 221-223 [in Japanese].
- 18) Baba, T., Tateishi, K., Funahashi, S., Sugihara, M., Takai, S., Imamura, K. and Nishii, J., *Mitsubishi Densen Kogyo Jihou*, Vol. 100, pp. 84-88 (2003) [in Japanese].
- 19) Kagami, T. and Hayashi, A., "Product and Application of High-Purity Silica," CMC Shuppan (2002) pp. 10-13 [in Japanese].
- 20) Oba, Y., "The Glass: Cleaning & Surface Treatment," Kindai Henshusha (1983) pp. 226-236 [in Japanese].
- 21) Mizumachi, H. and Tobayama, M., "Hyomenshorigijutu Handbook," NTS (2000) pp. 532-538 [in Japanese].
- 22) Mitsuyuki, Y., *Hyomen Gijutu*, Vol. 53, pp. 502-506 (2002) [in Japanese].