

# 光誘起反応によるSiO<sub>2</sub>薄膜の室温形成

電子技術総合研究所

粟津浩一

## Photo-induced Fabrication of SiO<sub>2</sub> Films at Room Temperature

Koichi Awazu

Electrotechnical Laboratory

### Abstract

Photo-induced fabrication of amorphous SiO<sub>2</sub> is examined with tetramethoxysilane (TMOS) at room temperature using VUV light source. Silicon and PMMA are used as the substrates. The photo-induced reactions consist of two step: photo-excitation of substrate and photo-induced synthesis of SiO<sub>2</sub>. It is observed that the photo-induced modification of silicon and PMMA surfaces. Models of the photo-induced reactions are also proposed.

### 光誘起プロセス新時代

光誘起により化学反応を引き起こす、いわゆる「光誘起反応」は、広い分野でプロセスの低温化が望まれている現在、基礎的にも応用的にも興味深い。もし低温化が実現できれば、コストダウンにつながるだけでなく、高分子のような温度に弱い材料とのコンポジット化が可能になり、その結果新たな用途が生まれてくる。低温プロセスの一つにプラズマ、放射線励起プロセスがあるが、これらは、あらゆる化学結合を無差別に壊して反応を進ませるため、材料にダメージを与えてしまう。それに対して、紫外～真空紫外域の単色光で切断したい化学結合のみの電子励起が行えれば、不必要な部分へのダメージは極力抑えられる（「選択励起」）。光誘起プロセスという概念は、実は結構古くからあるのだが<sup>1) 2)</sup>、適当な光源がなく、必ずしも「選択励起」とはいえなかった。

例えば、レーザー光を光源とする場合、発振波長による光誘起反応以外に、「副産物」である多光子過程、高調波、熱の合計四つの複合効果による光励起プロセスになっている。「副産物」の影響は時として発振波長の影響よりも大きいこともある。また、ランプ光源の場合、多光子過程、高調波の影響は無いものの、放射波長域が広く（真空）紫外域～赤外域にまで延びるため、熱線の影響が無視できないし、強度も弱い。しかし、これらの欠点を逆に利用して、例えば、YAGレーザーの高調波を利用したリソグラフィ、エキシマレーザーの高調波+熱を利用したアブレーション、水銀灯の光と熱を利用したゲルの緻密化の報告がある。<sup>3) - 5)</sup>

図1は各種ランプの分光放射照度と放射エネルギーの関係である<sup>6) - 8)</sup>。Xe/Hgランプは紫外光源として広く用いられるが、放射スペクトルは赤外域にまで延びており、実際、熱線としても利用されている。重水素ランプは熱線は放出せず、低温プロセス向きであるものの、窓材

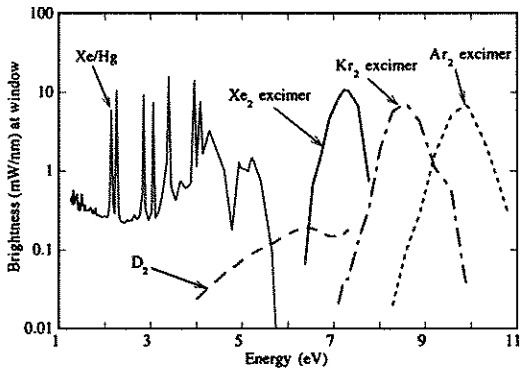


Fig.1 Comparison of the brightness of several lamps.

に使われるシリカガラスのカットオフ波長(≈8 eV)より紫外域まで及ぶ、ブロード、かつ、弱い光源であることがわかる。これに対して、最近、エキシマランプ(エキシマレーザーではない)が製品化され、XeCl(308nm)、KrCl(222nm)、Xe<sub>2</sub>(172nm)、Kr<sub>2</sub>(146nm)、Ar<sub>2</sub>(126nm)の各種が販売されている。これらは、従来の光源に見られた「副産物」を持ちあわせていない。半値幅7%程度の準単色の放射スペクトルを示し、熱線や他の紫外線の放射も認められない。XeCl、KrClエキシマランプの場合は、半値幅1%程度とさらに単色性がよいと報告されている<sup>7)</sup>。従って、この光源を用いれば、「選択励起」が可能ではないかと考えた。本稿で紹介する研究は、①原料の光励起状態を調べ、どの結合がどの程度のエネルギー領域で電子励起されるかを明確にし、②基板の光励起状態を調べた。その後、③基板上的原料を光反応により室温でガラス化させ、④ガラスの諸物性を調べた、という手順で研究を行った。

### 原料ガスの光吸収スペクトルの測定

原料ガスの光分解反応を知るため、光吸収スペクトルの測定を行った<sup>9)</sup>。図2にテトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)、そして、メタノール(MeOH)の光吸収スペクトルを示した。縦軸は吸収断面積(Mb=10<sup>18</sup> cm<sup>2</sup>)である。TMOSには6.7eVに弱い吸収、7.7

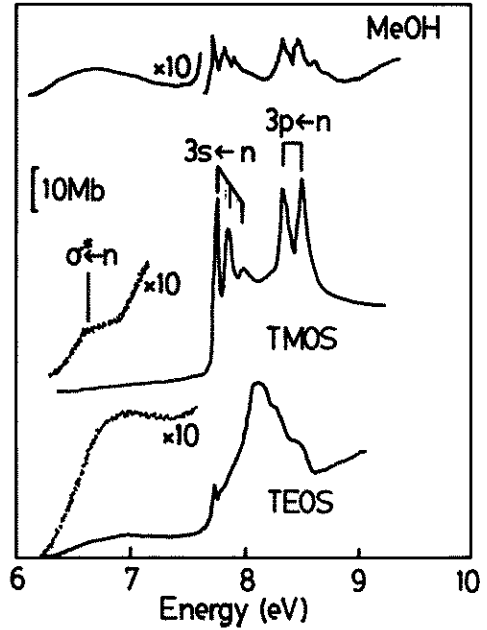


Fig.2 Optical absorption spectra of methanol, TMOS, and TEOS in the gas phase.

eV~8eVに強い強度で3本に分離した振動構造を持つ吸収、そして8.5eV前後の2本に分離した振動構造を持つ吸収が検出された。このシャープな3+2本の吸収はMeOHのスペクトル中にも同様の位置に見られるので<sup>10)</sup>、MeOHの吸収の帰属が参考になる。弱い6.5eV付近のピークは、酸素のローンペアからC-Oの半結合性軌道への遷移( $\sigma^* \leftarrow n$ )、3本と2本のピークはその振動幅(0.136eV = 1100cm<sup>-1</sup>)、計算結果などより酸素のローンペアよりC-Oのリードベルグs軌道(3s ← n)、及びリードベルグp軌道(3p ← n)への遷移とそれぞれ帰属されている。リードベルグ状態(Rydberg state)とは、結合を持たず、しかし分解はしないで高励起状態にあることである。また、MeOHのイオン化エネルギーは、10.85eVであり、これより高エネルギーの光照射で分解がおこる。一方、TMOSのスペクトル中にSi-Oに関連する吸収が9eV以下に見られないこと、SiO<sub>2</sub>中のSi-Oの解裂は10eV以上で起こるものの、その濃度は高々0.01%である

こと<sup>11)</sup>から考えて、Si-O結合の励起はマイナーな反応である事がわかる。

すなわちMeOHを参考にしたTMOSの光誘起反応に関する予想は、7.5eV以上でC-O結合は高励起状態になり、10.85eV以上なら分解し、イオン化する。この時、Si-Oの分解は、マイナーであるので、C-Oの選択励起が可能であることを意味する。TEOSに関しては、振動構造も見られず、帰属がしにくいので、以後、TMOSを原料に光励起反応を調べた。

### シリコン上への二酸化珪素薄膜の形成<sup>12)</sup>

まず、シリコン基板上に膜形成を行った例を紹介する。図3は膜形成の手順であるが、二通りの方法を試した。Method 1 (方法1)は、基板(この場合シリコン)を光励起し、その後、TMOSをスピコートし、再度、照射を行う。Irradiation A(照射A)は、基板励起、Irradiation B(照射B)は、TMOSの分解を行うための照射である。図4の上図は、シリコン基板表面に7.2eV光照射前後のRAS (Reflection Absorption Spectroscopy)の結果である。RASは透過法に比べて、極表面の情報を感度よく与えてくれる。(i)光照射前、(ii)光照射後であるが、光照射により、 $3723\text{cm}^{-1}$ 、 $3612\text{cm}^{-1}$ にピークが生成することがわかる。これらは、それぞれ、孤立したSi-OH、水素結合したSi-OHに帰属される。照射等のダメージを受けた $\text{SiO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ の反応は極めて早いこ

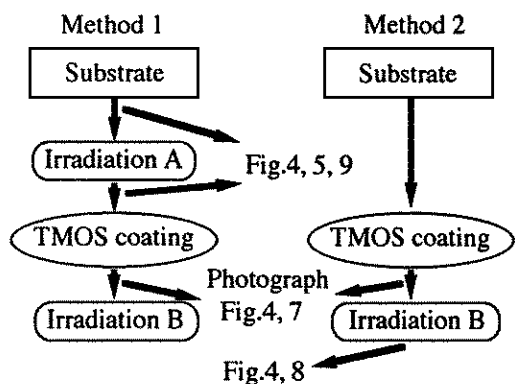


Fig. 3 Procedure of  $\text{SiO}_2$  film fabrication.

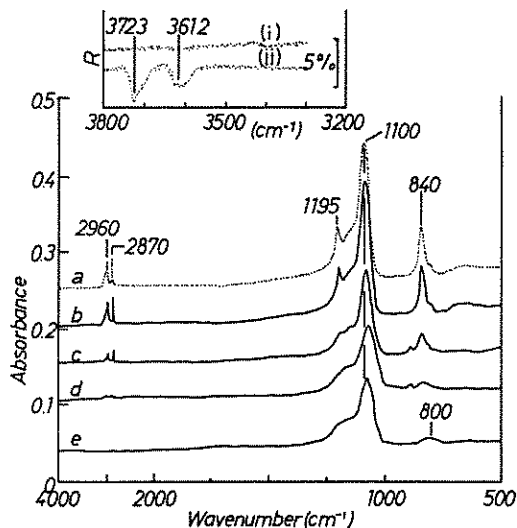


Fig. 4 (i) and (ii): ATR spectra. (a)-(e): Absorption spectra. Spectra (i) and (ii) represent silicon wafer before and after the irradiation A, respectively. (a): TMOS coated silicon. The silicon wafer is irradiated in advance of coating. TMOS coated silicon after irradiation B with a photon-energy of (b) 5eV, (c) 7.2eV, (d) 12.9eV, and (e) 14.1eV.

とが、知られており<sup>13)</sup>、照射されたシリコン表面の自然酸化膜と大気中の $\text{H}_2\text{O}$ との反応が起きていると考えている。

これは、いわば、光照射による表面の改質(OH化)であるが、OH化した表面にTMOSをコートすると、揮発が抑制され、1日室温中に放置しても、60%程度はTMOSが残存する。表面をOH化していないシリコンの場合、10分ほどでTMOSは揮発してしまう。光照射表面で、TMOSの加水分解反応が起こり(表面での局所的ゾルーゲルプロセス)、TMOSが固定できたと考えている。

次に、光誘起でOH化した表面を持つシリコンに、TMOSをコートした材料を赤外吸収法で調べた。図4下図のaはコーティング直後のもので、 $2960\text{cm}^{-1}$ 、 $2870\text{cm}^{-1}$ はメチル基(- $\text{CH}_3$ )、 $1195\text{cm}^{-1}$ はC-O結合、 $1100\text{cm}^{-1}$ はSi-O-C、そして $840\text{cm}^{-1}$ はSi-O $\text{CH}_3$ に帰属され、TMOSを構成する結合状態が全て現れている。b, c, d, eは、

光子数を一定にしてそれぞれ、5eV、7.2eV、12.9eV、14.1eVの光照射を行ったものである。この、光照射のみエネルギー可変光源である、アンジュレータ放射光を用いた。アンジュレータは半値幅10%の準単色光源である。5eVでは、スペクトルの変化は認められないが、TMOSがリードベルグ状態となる最低エネルギーである7.2eV光照射では、メチル基 ( $2960\text{cm}^{-1}$ 、 $2870\text{cm}^{-1}$ )、C-O結合 ( $1150\text{cm}^{-1}$ )、そしてSi-OCH<sub>3</sub>結合 ( $830\text{cm}^{-1}$ )の強度が減少していること、さらにイオン化エネルギーを越える12.9eV、14.1eV光照射ではこの傾向は顕著で、14.1eVでは上述の炭素関連シグナルは全て消失し、さらにSi-O-Cの $1100\text{cm}^{-1}$ ピークもSi-O-Si結合の形成に伴いシフト ( $1100\text{cm}^{-1} \rightarrow 1063\text{cm}^{-1}$ )する。このスペクトルの線形(e)は熱酸化膜にほぼ等しい。

アンジュレータの7.2eV光は半値幅が10%あるので、TMOSのC-Oのリードベルグ遷移の始まる7.5eVの裾を励起していることになる。ガス相ではリードベルグ状態にあるTMOSに反応性があるのは、反応場の違い(液体かつ表面反応)によるのであろう。12.9eV、14.1eVでの反応はTMOSがイオン化して分解したことによると思われる。

### PMMA上へのガラスの形成<sup>14)</sup>

世の中のメガネレンズの80%は、プラスチックレンズである。また、非球面レンズはプラスチック以外には考えられない。それは、無機ガラスで作るには形態が複雑で、また成形後の剝離が難しく、さらに研磨が大変で量産性に乏しいためである。プラスチックは、強度や引っかきに対する脆さがあるため、表面の無機ガラスコーティングが望まれるが、高温合成が一般的であるセラミックスと、温度耐性の無いプラスチックは相入れない。現在、煩雑な方法(例えば、イオン注入によりプラスチック表面を活性化させ、スパッタ法で一酸化シリコン膜を形成するといった方法、SiO<sub>2</sub>は付かな

い)が取られている。しかし、イオン照射によりダメージを受けたプラスチック上に、化学的に不安定な一酸化シリコンを、乱暴なプロセスであるスパッタ法で形成したレンズが、品質の良いものとはいえない。そこで、プラスチックメガネや非球面レンズに使われる最も基本的な材料、ポリメチルメタクリレート(PMMA)にSiO<sub>2</sub>膜を、選択光励起法で室温形成する実験を行った。

図5は、PMMAのIRスペクトルで、as-prepare dは、照射前のPMMAのスペクトルである。PMMAのバルク体では赤外吸収測定ができないため、PMMA薄膜をシリコン上に形成したものを利用した。ピークの帰属を図中に示した。このPMMAにKr<sub>2</sub>エキシマランプ光を1分、3分、15分照射したもののスペクトルも図中に示した。カルボニル基(C=O)、O-CH<sub>3</sub>、C-O-Cに帰属されるピークが照射時間の増大に伴い減少、15分で消失しするのに対し、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>に関連するピーク強度は減少するものの、15分で1/2になっており、消失はしない。これは、PMMAネットワークの側鎖COOCH<sub>3</sub>の光選択切断反応である。反応モデルを図6(a)に示した。

次に、PMMA(バルク体、厚さ0.5mm)に、TMOSの100%原液をスピコートした。その時の

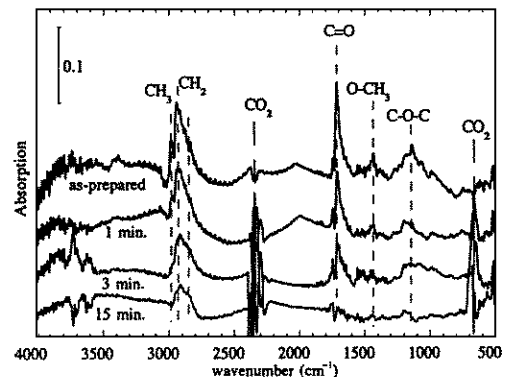


Fig. 5 IR spectra of PMMA before and after the irradiation A with Kr<sub>2</sub> excimer lamp. Irradiation times were 1, 3, and 15 minutes which correspond to the photon number of  $7 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ ,  $2 \times 10^{18}\text{cm}^{-2}$ ,  $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-2}$ , respectively.

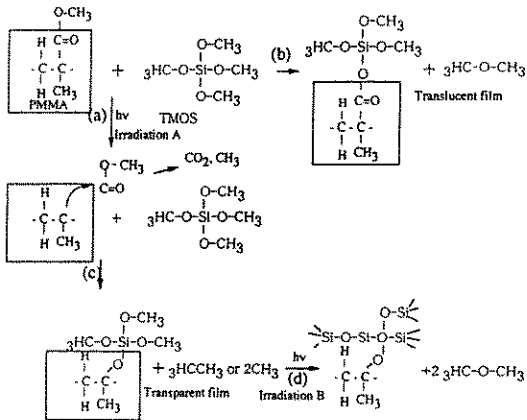
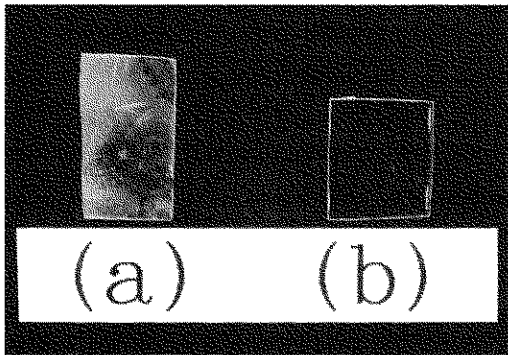


Fig. 6 Reaction models



Photograph TMOS-coated PMMA plates.  
 (a) TMOS-coated PMMA without the irradiation A.  
 (b) TMOS-coated PMMA with the irradiation A.

写真を示す。(a)はPMMA(未照射)にTMOSをコートしたもの、(b)はPMMAにエキシマランプ照射を15分行った後、TMOSをコートしたものである。照射をしないで、TMOSをコートすると、表面が白濁し、ひびが入っているのがわかる。上部の太い傷はアルミの針で引かいたもので、簡単に傷がつき、強度的にも脆くなっていることがわかった。これに対し、エキシマランプ光照射を行い、PMMAの側鎖を選択的に除いたものの上のTMOSは、見た目にも透明であった。

図7は、上述の「見た目にもよくわかる反応の違い」をIR法で観察したものである。(a)PMMAにTMOSをコートしたもの、写真(a)に相当する、(b)PMMAにエキシマランプ光を15分照射し

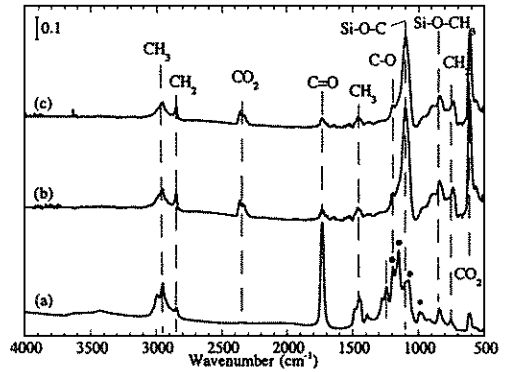


Fig. 7 IR spectra of the TMOS-coated PMMA. (a); TMOS-coated PMMA without the irradiation A. (b); PMMA film irradiated with excimer lamp in advance of TMOS coating. (c); Spectrum (b) after 1 hour keeping in dry N<sub>2</sub> atmosphere. For clarity, the ordinates have been displaced.

た後、TMOSをコートしたもの、写真1(b)に相当する、(c)(b)の1時間後である。(a)には、黒丸で示した4つのピークが現れるが、このピークはジメチルエーテルに見られるものと一致する。一方、(b)ではこれらの4つのピークは見られず、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>、C-O、Si-O-C、Si-OCH<sub>3</sub>に帰属されるピークが見られる。いずれもTMOSに当然現れるシグナルのみである。反応モデルを図6(b)に示した。図7(c)では、それぞれのピークが若干減少するものの、OH基の形成(3600cm<sup>-1</sup>付近)は見られない。通常のTMOSは揮発性が高く、10分以内に完全に揮発してしまうはずである。このことは、この反応にはゾルーゲル過程は存在していないこと、TMOSは基板と化学結合していることを意味する。

図8もIRスペクトルであるが、照射したPMMA上にTMOSをコートしたもの(a)、さらに(b)15分、(c)1時間照射したもの、そして、比較のために載せた、シリコン熱酸化膜のスペクトル(d)である。光照射と共にアルキル基(CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>)、Si-O-C、Si-O-CH<sub>3</sub>が消失し、Si-O-Siが現れてくるのがわかる。1時間照射したものはシリコン熱酸化膜と比較して、その線形が近

いものであることもわかる。反応モデルを図6(C)(d)に示した。

その他の物性について図8の1時間照射サンプル(c) (以後8Cサンプル) と熱酸化膜を比較してみた。まず、屈折率はシリコン熱酸化膜とほぼ同じ値、633nmで1.453となった。しかし、希釈HF液(HF:H<sub>2</sub>O = 1:50)でエッチング速度を測定すると、シリコン酸化膜が4.5nm/min.であるのに対し、8Cサンプルは50nm/min.と10倍以上差があった。この値は、シリコン熱酸化膜と比較すると「心許ない値」であるが、アルコキシラン熱分解膜と同程度、電子ビーム蒸着より数十倍良好、スパッタ膜より百倍以上良好なエッチング耐性があるといえる<sup>15)</sup>。屈折率が同じでエッチング耐性が異なる理由は、①照射を受けたSiO<sub>2</sub>は、反応性が高い(前述)、②応力がかかった膜である、の2点が考えられる。また、硬度は、アルミの針で擦っても傷は付かない程度であった。

図9は、可視-紫外の吸収スペクトルである。a; as-prepared、b-d; Kr<sub>2</sub>エキシマランプ光1分、3分、15分照射したものである。aに見られた5.8eV光吸収帯はC=0の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に

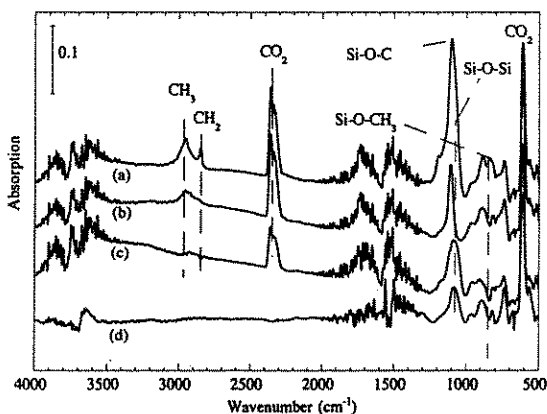


Fig. 8 IR spectra of the TMOS on the irradiated PMMA. Irradiation A was performed in advance of TMOS coating. (a); TMOS-coated PMMA before the irradiation B. Irradiation B was carried out for (b) 15 min. and (c) 1hr.. (d); Thermal SiO<sub>2</sub>.

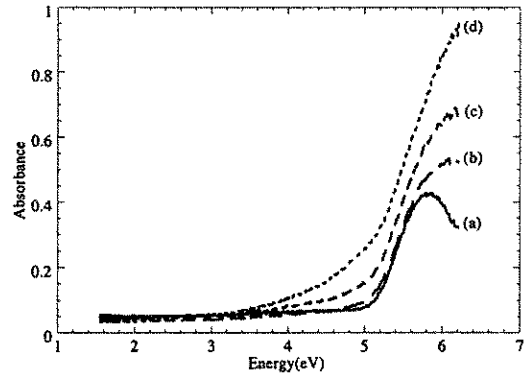


Fig. 9 Optical absorption spectra of PMMA. (a); as-prepared PMMA. (b)-(d) denote the PMMA plates irradiated for 1, 3, 15 min. with Kr<sub>2</sub> excimer lamp, respectively.

帰属される。この強度が照射に伴い、消失していくことは、図6(a)に示した反応モデルをサポートする。また、エキシマ光のような高エネルギーの光励起を行った時のPMMAのダメージは、紫外域には光吸収帯が生成するものの、少なくとも可視域(3.1eV以下)にはその裾さえも及ばないことがわかった。元来、PMMAは可視-近赤外領域で利用されるものであるので、この結果は、利用に差し支えが無いことを意味する。

## 最後に

屈折率の値、赤外吸収スペクトルの形状、有機物は赤外吸収法では検出限界以下であることからこの膜はアモルファスSiO<sub>2</sub>であると判断した。エッチング耐性は熱酸化膜に比べて劣るが、その他の高温の既存技術と比べると同じ、あるいは、それ以上である。シリコン熱酸化法は、シリコン上にしかSiO<sub>2</sub>が成長しないことを考えると、結構このプロセスは既存技術に比べても頼りになるといえる。また、本研究では、SiO<sub>2</sub>表面の光誘起OH化、PMMAの側鎖のみの選択切断、イオン化エネルギー以下でもリードベルグ状態を経由したマイルドな励起による膜形成など、いろいろな光反応の可能性を紹介した。生産性を考えると、1時間の照射は長すぎるようであるが、本実験でのサンプルとランプ

の距離は50mmある。これを、ランプ窓近傍まで近づけると、強度は4-5倍になるし、さらにランプを何本か使えば、時間は飛躍的に短縮できる。また、ランプメーカーにも、大面積、強強度化をお願いしたい。

#### 参考文献

- 1) 特集:「光励起プロセスによる材料の合成と加工」、材料科学, 22, (1986).
- 2) 高橋清、松波弘之、村田好正、英貢編著「光励起プロセスの基礎」(工業調査会)。
- 3) 松本卓也、西川博昭、河合知二、総合研究 B 「無機融体化学の新展開」、p.82 (1996).
- 4) 江崎ほか、第 40 回応用物理関係連合講演会予稿集、2 分冊, 582 (1993).
- 5) S.Maekawa, et al., J. Sol-Gel Sci. Tech., 487 (1994).
- 6) J.Bridges and W.Ott, Appl. Opt., 16, 367 (1977).
- 7) ウシオ電機(株)エキシマランプパンフレット
- 8) ランプの形状が各種異なるため、ランプの窓直後、ランプ窓から放射されるトータルの照度を縦軸に載せた。また、全てのレーザーと水銀ランプは輝線スペクトルを持つので、この図の中には書くことは不可能である。
- 9) K.Awazu and H.Onuki, Jpn.J.Appl.Phys., 32, L869 (1993).
- 10) D.Salahub and C.Sandorfy, Chem. Phys. Lett., 8, 71 (1971).
- 11) 金平浩二、慶應義塾大学理工学部修士論文 (1994).
- 12) K. Awazu and H. Onuki, Appl. Phys. Lett., 69, (1996).
- 13) Kokuro, Tomozawa, and Mac Corne, J. Non-Cryst. Solids, 111, 269 (1989).
- 14) K. Awazu and H. Onuki, J. Non-Cryst. Solids, (投稿中)
- 15) 徳山巍著「MOS デバイス」(工業調査会) p.167。