

液相析出 (LPD) 法による二酸化珪素膜の形成について

日本板硝子(株) 技術研究所 関西研究センター 主任研究員

阪井 康人

Silicon Dioxide Film Deposited By Liquid Phase Deposition Method

Yasuto Sakai

Senior Researcher

Technical Research Laboratory Kansai Research Center
Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

1. 液相析出 (LPD) 法について

液相析出 (Liquid Phase Deposition, 以後 LPD と略す) 法とは、二酸化珪素が過飽和状態となった珪弗化水素酸溶液に基材を浸漬するだけで、基材表面上に均一で緻密な二酸化珪素膜を形成する方法である¹⁾。LPD 法およびこの成膜法による二酸化珪素膜の特徴を、以下に示す。

- ①室温程度の温度で形成可能であるにも拘わらず、緻密な膜が得られること。
- ②成膜後の熱処理は必要としないこと。
- ③液相での成膜につき、基板表面の形状に依存せず、均一な膜形成が可能であること。
- ④表面に OH 基を有する基板上にのみ形成すること。
- ⑤成膜速度は～100 nm/h と小さいこと。

LPD 法による二酸化珪素膜は、STN 液晶ディスプレイ向けガラス基板からのアルカリ溶出防止膜としてすでに工業的に生産されている²⁾

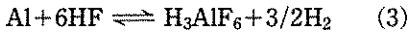
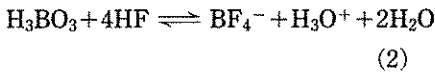
ほか、上記の特徴をいかして様々な応用が考えられている。また LPD 法では、無機膜中に有機物をドーブするいわゆるハイブリット化技術³⁾や、二酸化珪素膜以外の金属酸化膜の形成⁴⁾も実現されており、さらなる応用が期待されている。本稿では、このうち LPD 法による二酸化珪素膜の形成に話題を絞り、成膜原理や応用例などについて解説する。

2. LPD 法の原理及び成膜方法

LPD 法の処理液とは、珪弗化水素酸に対して二酸化珪素が飽和溶解した状態である溶液をさす。ここで、この処理液では(1)式で表される様な平衡反応が生じていると考えられ、この平衡を右方向にシフトさせることによって、処理液内に浸漬された基材表面上に二酸化珪素膜を析出させるものである。処理液の平衡反応をシフトさせる方法としては、ホウ酸¹⁾や金属 Al⁵⁾などを添加する、水を添加する、処理液の温度を変化させる⁶⁾ (昇温する) などの手段がある。ここで、処理液に対してホウ酸や金属 Al を添加すると、処理液中において(2)式や

〒664 伊丹市鴻池字街道下1番
TEL 0727-81-0081
FAX 0727-79-6906

(3)式で表される様なこれら添加物とHFとの反応が生じて(1)式を右方向にシフトさせる作用をもたらす。また、水を添加した場合も同様の原理で、やはり平衡反応のシフトを導く。一方、珪弗化水素酸溶液に生じる平衡反応は温度によっても影響を受け、高温になるほど右方向にシフトする性質をもつ。よって、極力低温で二酸化珪素の飽和状態を作製し、その液を昇温することによっても二酸化珪素膜の形成が可能となる。



次に、LPD成膜装置の概略を図1に示す。本装置は大きくわけて処理槽、循環濾過設備、保温設備から構成される。ここで、LPD法ではOH基を有する基板表面上で二酸化珪素膜の成長が生じるが、処理液中においても二酸化珪素からなる微粒子が発生するので、これを除去する目的で循環濾過設備が付加されている。また、処理槽は基板を浸漬して成膜を行う部分と、ホウ酸やAlなどの反応開始剤を添加する部分で構成され、これらは保温設備によって所定の温度に保温することができる。

3. LPD法による二酸化珪素膜の性質

LPD法による二酸化珪素膜の特徴については第1項でも述べたが、ここでは膜質に関して解説する。

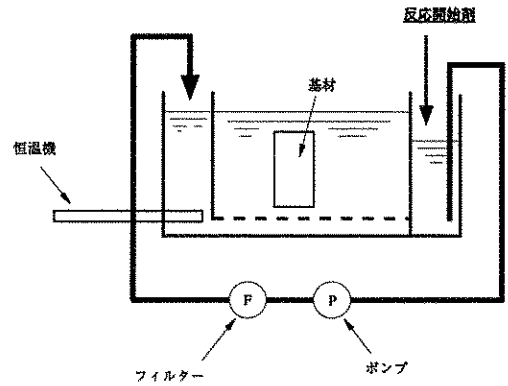


Fig. 1 Schematic diagram of LPD apparatus.

表1に、LPD法による二酸化珪素膜の特性について、他の成膜法による膜と比較して示す。LPD膜の屈折率は1.43前後と他の成法による膜と比べてやや小さい値を示すが、P-エッチ液(48%HF:70%HNO₃:H₂O=3:2:60 in volume)によるケミカルエッチングレートはCVD膜とほぼ同程度の値を示し、室温形成にも拘わらず緻密な膜であることがわかる。なお、LPD膜の屈折率が他成法の膜と比較して小さい値を示す理由としては、LPD膜には不純物として若干量的水分とFが含まれ⁸⁾、これによる影響と考えられる⁹⁾。

4. LPD膜の応用例

本項では、LPD膜の様々な応用例について説明する。

Table 1 Refractive indices and P-etch. rate of various types of SiO₂ films.

type (deposition temp.)	refractive index	P-etch. Rate at 25°C (nm/s)
LPD (35°C)	1.42-1.44	1.3-1.5
CVD (400°C)	1.43-1.46	1.0-2.5
plasma CVD (300°C)	≥1.46	0.3-5.0
reactive sputtering (600°C)	1.46	0.38-0.52
RF sputtering (450°C)	1.465-1.483	0.4-1.2
EB evaporation (400°C)	1.464-1.476	2.8-3.3
thermal (1000°C)	1.462	0.2

*data except LPD by W.A. Pliskin⁷⁾

Table 2 The results of Na leaching test¹⁰⁾.

Sample	Leached Na ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
LPD SiO ₂ (50nm)/glass	0.19
dip. SiO ₂ (120nm)/glass	0.42
glass	1.71

*glass:soda-lime glass

(1) STN 液晶基板用アルカリ溶出防止膜

ガラス基板から溶出するアルカリ成分は、液晶ディスプレイの特性や寿命に悪影響を及ぼすので、これを防ぐために通常ソーダライムガラスに二酸化珪素膜を形成した基板が用いられる。このアルカリ溶出防止を目的とした二酸化珪素膜として、一般的なディッピング法やスパッタ法のほか、日本板硝子ファイン(株)により生産されている LPD 法による膜も採用されている。表 2 に、LPD 法とディッピング法による二酸化珪素膜をそれぞれガラス基板上に形成したのち、これらを沸騰した純水中に 24 時間浸漬した場合の、アルカリ溶出量のデータを示す。これより、LPD 膜はディッピング法による膜と比較して、膜厚が 1/2 以下と薄いにも拘わらず、良好なアルカリ溶出防止効果を示すことがわかる。これら性能面の他、さらに近年の液晶ディスプレイ向けのガラス基板の大量生産により、焼成等の熱処理を一切必要としない LPD 法はコスト的にも非常に有利な方法といえ、今後のさらなる発展が期待される。

(2) 選択成長法による電子材料への応用

LPD 法による二酸化珪素膜は、先に述べたように基本的には OH 基を有する基板表面上にのみ成膜する。この性質を応用して、例えばあらかじめパターニングされたレジストなどの樹脂材料をガラス基板表面上に塗布しておくことによって、樹脂材料が塗布されていない部分(=ガラス表面)のみに二酸化珪素膜を成膜する、いわゆる選択成長が可能となる。この方法により、例えば大量の STN 液晶ディスプレイや強誘電性液晶ディスプレイ向けに、透明導電膜の補助電極としての金属配線をガラス基板へ埋設化することが可能となり¹¹⁾、電極の低

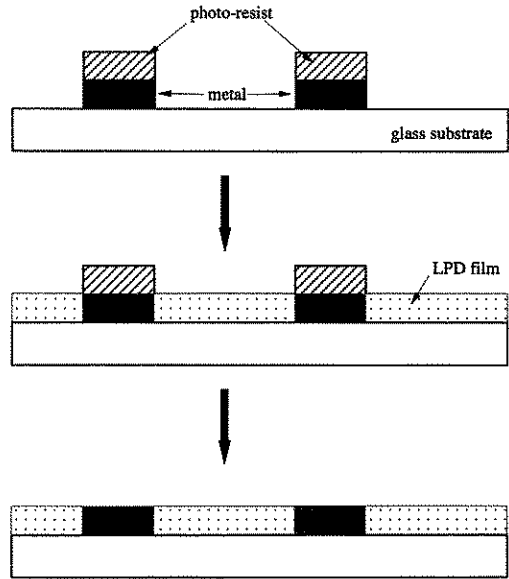


Fig. 2 The process diagram of embedding a metal line pattern in the glass substrate.

抵抗化が実現できる。また半導体分野においては、配線間にも LPD 膜を選択的に形成して層間絶縁膜として用いることで、多層配線構造における平坦化を可能とすることができる¹²⁾。

図 2 に LPD 法を用いた埋設電極作製のプロセスの概略図を、図 3 には得られたサンプルの SEM 観察結果を示す。図 3 より、金属 (Cr) 配線と LPD 膜との界面にも隙間なく LPD 膜が成長していることがわかる。

なお、選択成長技術における成膜条件は通常の LPD 条件とは若干異なる。通常の LPD 条件で選択成長を試みると、処理液中で発生して循環濾過で除去されなかった微粒子は二酸化珪素膜表面よりもむしろレジストなどの樹脂材料表面に優先的に付着してしまい、さらにこの粒子も膜と同様に成長するので、やがてレジスト表面を覆ってしまう。すなわち、選択成長技術においては処理液中において微粒子の生成を抑制するかが重要なポイントとなる。ところで LPD 法では、処理液の珪弗化水素酸濃度と液中に存在する微粒子数との関係は図 4 に示すように相関があり、高濃度であるほど微粒

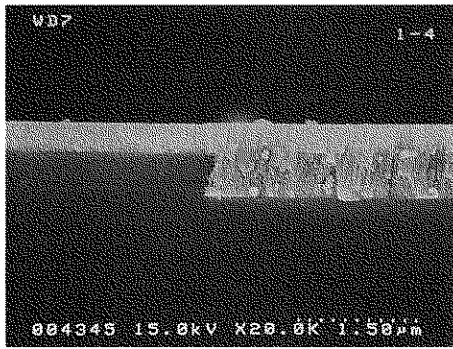


Fig. 3 SEM photograph of the glass substrate embedded Cr line.
(cross section)

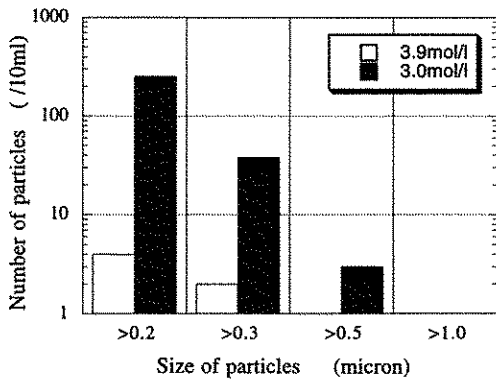
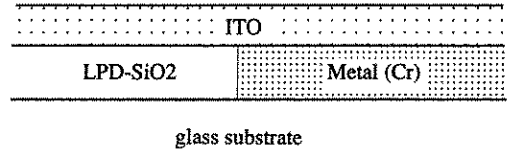


Fig. 4 The influence of the H_2SiF_6 concentration on the number of particles¹³⁾.

子数は少なくなる傾向にある¹³⁾。よって、選択成長技術は、循環濾過の効率を高める¹⁴⁾などの工夫に加えて、同時に処理液の濃度を大きくすることによって可能となる。なお、LPD-選択成長技術に使用できる金属には制限があり、例えばAlなどの処理液に溶解する金属は使用できない。

(3) 樹脂材料表面上への応用

LPD法では、先にも述べたように表面にOH基を有する基板表面上にのみ成膜可能で、従って樹脂材料表面には成膜できない。しかし前処理剤としてシランカップリング剤を塗布し、表面にOH基を付加することにより成膜が可能となる¹⁵⁾。またシランカップリング剤

は、樹脂基板の種類に応じた最適な材料を選択することによって密着力が良好な酸化珪素膜の形成が可能となり、例えばポリカーボネート基板には γ -アミノプロピルトリエトキシシランが、PMMA基板には γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランがその例としてあげられる。この様に樹脂基板に密着性よく緻密な酸化珪素膜が形成できることにより、樹脂材料のもつ成形のし易さに無機材料のもつ耐久性やガスバリアー性を付加することが可能となる。

【参考文献】

- 1) H. Nagayama, H. Honda and H. Kawahara, J. Electrochem. Soc., vol. 135 p2013 (1988)
- 2) 青木裕一 福原太一 藤江 浩 橋 正清 大西俊士, 新素材, vol. 6 No. 1 p37 (1995)
- 3) 猪野寿一 竹村和夫 河原秀夫, ファインケミカル, vol. 6 p5 (1990)
- 4) S. Deki, Y. Aoki, O. Hiroi and A. Kajinami, Chem. Lett., p433 (1996)
- 5) A. Hishinuma, T. Goda, M. Kitaoka, S. Hayashi and H. Kawahara, Applied Surface Science, vol. 48/49 p405 (1990)
- 6) Y. Sakai, T. Goda, A. Hishinuma and H. Kawahara, Proc. of Int. Ceramic Conf. AUSTCER-AM90, p474 (1990)
- 7) W. A. Pliskin, J. Vac. Sci. Technol., vol. 14 p1064 (1977)
- 8) T. Goda, H. Nagayama, A. Hishinuma and H. Kawahara, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 105

p283 (1988)

- 9) K. Rau, A. Mublich and N. Treber, Opt. Fiber Trans. II Williamsberg, Tuc4-1 (1977)
- 10) 河原秀夫, NEW GLASS, vol. 5 No. 1 p101 (1990)
- 11) 安崎利明 阪井康人 吉井哲朗 斉藤英昭 竹村和夫 楠田幸久, 電子情報通信学会電子ディスプレイ研究会, p49 (1995)
- 12) 本間哲哉, 月刊 Semiconductor World, vol. 7

p85 (1992)

- 13) 阪井康人 田中麻紀子, 日本化学会第 69 回春季大会講演予稿集, p589 (1995)
- 14) 河原秀夫 竹村和夫 岡田章嗣 川澤吉雄 立野稔夫, 月刊 Semiconductor World, vol. 4 p46 (1992)
- 15) M. Kitaoka H. Honda H. Yoshida A. Takigawa and H. Kawahara, Int. Conf. on Thin Film Phys. and Appl./SPIE, vol. 1519 p109 (1991)