

(技術資料)

ホローカソードプラズマ源によるSiO_x成膜

SiO_x Thin Film Deposition Using a Hollow Cathode Plasma Source



沖本忠雄
Tadao Okimoto



熊切 正
Tadashi Kumakiri



玉垣 浩
Hiroshi Tamagaki

This paper describes the features of a HCD (Hollow Cathode Discharge) plasma source and the characteristics of SiO_x thin films deposited by a plasma source. HCD plasma sources are suitable for high-speed Chemical Vapor Deposition (CVD), such as industrially SiO_x deposition processes. Such processes can be operated at low temperatures, and are suitable to substrate that can not deal well with high temperatures (such as plastics or resins). Application of the HCD plasma CVD system, resulted in deposition rates as high as 27nm/sec.

まえがき = 近年のプラスチックへのニーズの高度化・多様化に伴い、水や酸素のバリア膜として、あるいは、耐擦傷性の膜として、プラスチック上への SiO_x コーティングが注目されており¹⁾²⁾、生産性の高いコーティング手段が望まれている。SiO_x コーティングには従来から真空蒸着法、スパッタリング法や CVD 法が用いられてきた。真空蒸着法は生産性の高いプロセスとして従来から用いられているが、膜の欠陥に起因するバリア性不足や着色の改善が求められている³⁾⁴⁾。また、スパッタリング法では、緻密な膜が形成されるが、成膜速度が低い。一方、平行平板 RF プラズマ CVD 法に代表されるプラズマ CVD 法は真空蒸着法よりも膜質に優れ、スパッタリング法よりも生産性の高いプロセスが実現できるものとして注目されている^{5)~7)}。

当社では、ドイツのプラズマコンサルト社との業務提携により、同社が開発した HCD プラズマ源⁸⁾を搭載したプラズマ処理装置を商品化して、各種用途への展開を図っている。このプラズマ処理装置の用途のひとつとして、SiO_x の低温高速成膜を確認したので報告する。

1. ホローカソードプラズマ源の原理と特徴

本報告で紹介するプロセスには、ホローカソード放電を用いた HCD プラズマ源を用いている。図 1 に本プラズマ源 (HCD-L300) の外観を、また、図 2 に断面構造の概略を示す。本プラズマ源は、互いに電氣的に絶縁されたアルミニウム製の同軸円筒形状の電極を配置した構造をとり、外筒は電氣的に接地され、内筒に 13.56MHz の RF 電源が接続される。内筒には放電ガスとしてアルゴンや酸素を供給する。負電位に保たれた内筒では、電子が閉じ込められ電離・イオン化が促進されるホローカソード効果によりプラズマが生成され、円筒の軸方向に 2 列に配列された穴から 10¹¹cm⁻³ に達する高密度プラズ

マのジェットとして放出される。このプラズマジェットを利用して、プラズマ CVD や表面改質などの各種ドライプロセスを行うことができる。

プラズマ源と基板の間にガスシャワーリングを設け、成



図 1 HCD-L300 外観
Fig. 1 Appearance of HCD-L300

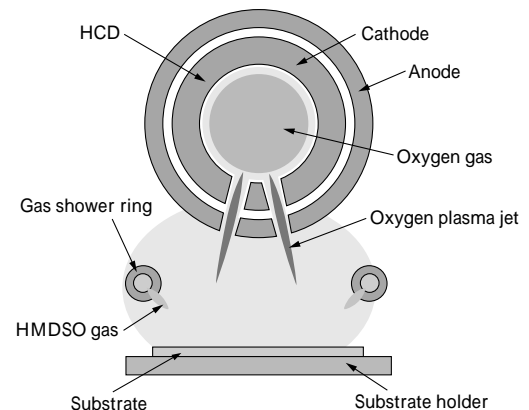


図 2 HCD-L300 断面構造
Fig. 2 Cross-sectional structure of HCD-L300

膜用原料ガスを供給することでプラズマジェットのエネルギで原料ガスが活性化され、基板に膜が堆積する。

本プラズマ源はプラズマ発生部と成膜部を分離できる構造であり、動作圧力範囲が5 ~ 1 000Pa と比較的高い圧力であるため、ホローカソード放電で発生した高密度プラズマはプラズマ源から離れるにしたがい密度が減少する。しかし、プラズマを形成するイオンや電子よりも寿命の長いラジカルは基板近傍まで到達し、ラジカルを選択的に使ったラジカルCVDを構成することができる。このため、基板に与えるプラズマや熱によるダメージが小さく、低温処理にも適している。

このプラズマジェットを300mm長さのライン状に配列したHCD-L300は、軸方向に均一性の高いイオン・電子・ラジカルを大量に含むライン状プラズマジェット列を形成することができる。HCD-L300は、図3に示すインライン構成による平板状基板の連続処理や、図4に示すロール構成によるフィルムへの処理用の装置に適用できる。プラズマ源の長さは900mmまで延長が可能であり、工業的な大面積処理に非常に適している。

また、プラズマジェット配置の自由度が大きいという特徴を活かしたプラズマジェット2次元配列タイプのHCD-Pシリーズも開発されており^{9),10)}、パッチ構成の高速処理にも適している。

このHCDは本報告で示すSiO_xのプラズマCVD以外にも、広い用途に適用することができる。DLC膜やチタン酸化膜¹¹⁾などのCVDにも利用できる。また、DLC除膜やエッチング、プラズマ表面処理などにも利用でき、応用範囲は広い。

2 ホローカソードプラズマ源によるSiO_x成膜

実験には、図5に示すLMH-300型プラズマ処理装置を用いた。LMH-300では、直径400mmの真空チャンバの上部と側面にHCD-L300が取付けられるフランジがあり、上方あるいは側方からのプラズマ処理ができるよう

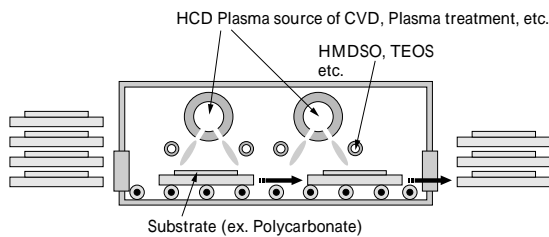


図3 HCDを用いたインライン処理イメージ
Fig. 3 Inline-type processing concept using HCD

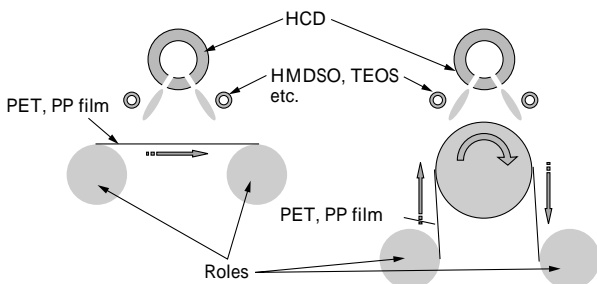


図4 HCDを用いたフィルム処理イメージ
Fig. 4 Film plasma processing concept using HCD

になっている。搭載しているRF電源は最大出力300Wである。真空排気にはロータリポンプとメカニカルブースタポンプを使用しており、スロットバルブで排気速度を変えることでチャンバの圧力を調整する。チャンバ内部にはバイアスが印加できる回転テーブルが設置され、基板を回転させながら連続処理する模擬実験もできるようになっており、プラズマCVDのほか、各種プラズマ処理に使用できる汎用性の高いプラズマ処理実験装置である。

実験では、成膜原料ガスとしてHMDSO（ヘキサメチルジシロキサン）と酸素を用いた。HMDSOは気化したのちマスフローコントローラを通じてHCD-L300と基板の間に設置されたガスシャワリングに供給した。酸素はマスフローコントローラを通じてHCDに供給し、プラズマガスとして用いた。

基板にはSiウェーハ及びポリカーボネートを用いた。基板をホルダに設置したあと、真空排気を実施後、100Paの状態ではHCDにRF電力を加えプラズマを発生させた。またその後30 ~ 200Paのプロセス圧力に調整したのち、HMDSOを供給し、SiO_x成膜を行った。成膜条件は表1に示す条件を基本として、実験の目的に応じて一部のパラメータを変化させた。

Siウェーハ上の皮膜はマスク部の段差測定により膜厚を、ナノインデント硬度計（エリオニクス社製、測定荷重200mg）で硬度を測定した。また、ポリカーボネート

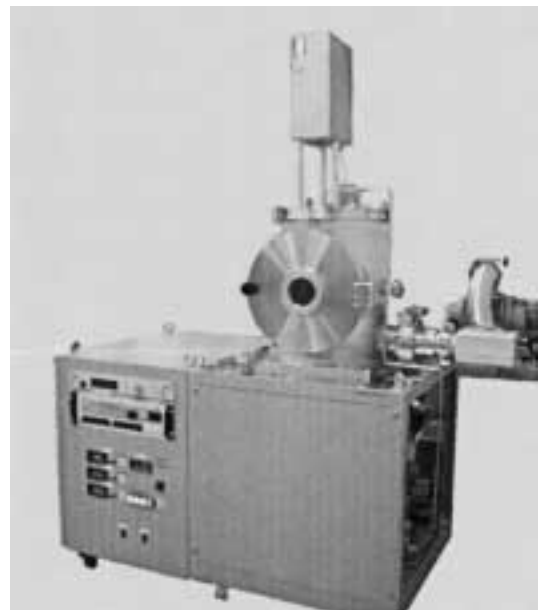


図5 HCDを搭載したプラズマCVD装置：LMH-300
Fig. 5 HCD plasma-CVD equipment

表1 成膜パラメータ
Table 1 Deposition parameter

RF power (W)	300
Oxygen (ml/min)	500
HMDSO (ml/min)	50
Pressure (Pa)	100
Substrate-HCD distance (mm)	40
Substrate temperature ()	Room temperature

上の皮膜では、SEM による皮膜構造の観察、XRD による結晶性を測定した。

3. 皮膜特性

3.1 HMDSO 供給量と成膜速度の関係

成膜原料である HMDSO の流量を 30 ~ 100ml/min と変化したときの成膜速度を図 6 示す。HMDSO の流量が増えるほど成膜速度は高くなる。

さらに、圧力を 200Pa とし、酸素と HMDSO の流量比を 10 : 1 に固定して、トータルのガス流量を変化したときの成膜速度を図 7 に示す。

供給するトータルガス流量が増すほど成膜速度は向上し、トータル流量を 1 100ml/min, すなわち、酸素流量 1 000ml/min, HMDSO 流量 100ml/min としたとき、27nm/sec の成膜速度が得られることが分かる。

3.2 膜の断面 SEM 観察

図 8 にポリカーボネート基板上に成膜した SiO_x 膜の断面 SEM 写真を示す。膜はクラックなどの構造的欠陥のない均質な構造でポリカーボネート基板上に堆積していることがわかる。

3.3 膜の XPS 組成分析

XPS 法で膜の組成分析を行った。シリコンが 33.4 原子

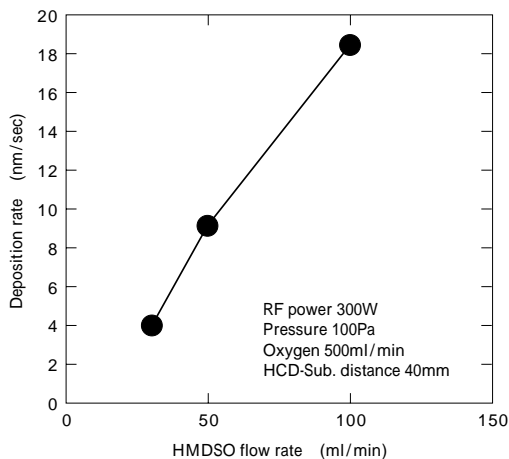


図 6 HMDSO 流量と成膜速度の関係
Fig. 6 Relation between deposition rate and HMDSO flow rate

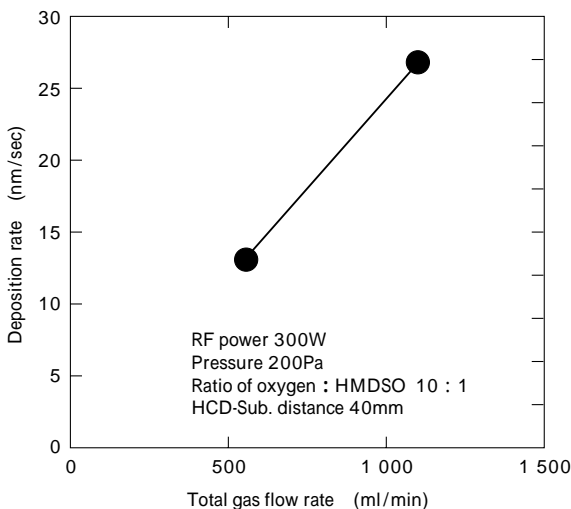


図 7 トータルガス流量と成膜速度の関係
Fig. 7 Relation between deposition rate and total gas flow rate

%に対して酸素が 63.9 原子%であり、ほぼ SiO₂ に近い組成であることがわかった。しかし、2.7 原子%の炭素も含有していることがわかった。また XRD による分析の結果、非晶質であることもわかっている。

3.4 膜の硬度

圧力 30 ~ 150Pa において HMDSO の供給量をそれぞれ 50, 100, 150ml/min としたときの皮膜硬度の変化を図 9 に示す。硬度は 0.2 ~ 3GPa である。成膜時間を調整して膜厚が 4 ~ 5 μm になるようにしており、硬度の膜厚による影響を排除するよう考慮した。

図 9 からわかるように、圧力が低いほど、また HMDSO 流量が少ないほど硬度が高くなることがわかる。

なお、同じ条件でポリカーボネート基板の硬度を測定したところ、0.2GPa であったことから、本実験で得られた CVD の膜はポリカーボネートに比べて最大で 15 倍の硬度となっていることが確認できた。

3.5 膜の耐傷性評価

SiO_x の耐傷性を砂消しゴムでの表面摩擦で評価した。評価後のサンプルの写真を図 10 に示す。基板上の「KOBELCO」のアルファベット文字の周りは成膜時にマスキングされた CVD 非処理領域であり、ポリカーボネートの素地が現れているため、磨耗傷が発生している。一方、SiO_x が CVD コーティングされた「KOBELCO」

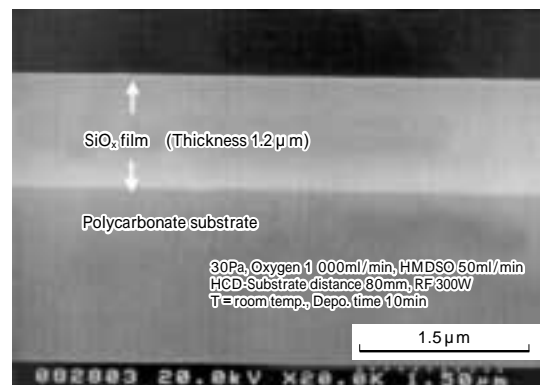


図 8 ポリカーボネート基板上に成膜した SiO_x 膜断面
Fig. 8 Cross-sectional SEM image of SiO_x film deposited on the polycarbonate substrate

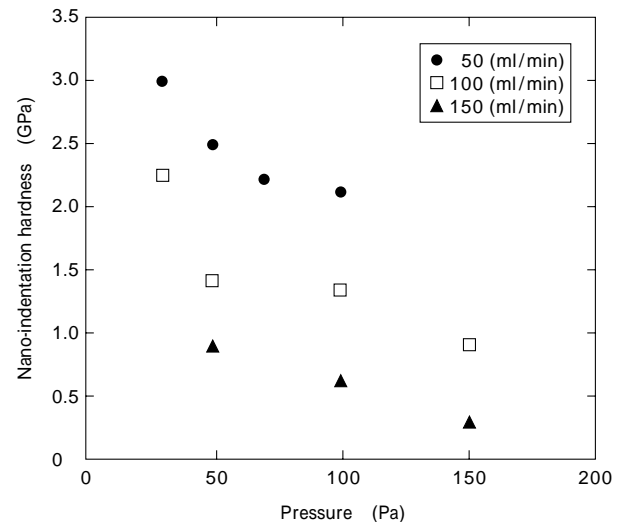


図 9 SiO_x 膜の硬度
Fig. 9 Hardness of SiO_x film



図10 SiO_x 保護ポリカーボネートの耐傷性
Fig.10 Scratch test of SiO_x coating polycarbonate

のアルファベット文字の領域は磨耗傷が極めて少なく、耐傷性が得られていることが確認できる。

このサンプルは、酸素流量 1 000ml/min，HMDSO 流量 50ml/min，圧力 70Pa，成膜時間 6 分，基板-HCD 間距離 80mm でポリカーボネート上に成膜した。プロセスにおける基板温度は 70 ~ 90 °C であり、ポリカーボネートに変形などを与えない低温で成膜できている。膜厚は約 2 μm である。

むすび=ホローカソードプラズマ源 HCD-L300 を搭載したプラズマ処理装置 LMH-300 でプラズマ CVD 法により SiO_x 膜を成膜し、低温で 27nm/sec に達する高速成膜が可能であることを確認した。HCD プラズマ源を用いた CVD では、熱に弱いプラスチック基板などを対象として生産性に優れた高速 SiO_x 成膜プロセスを提供できる。

成膜した膜は SiO₂ に近い組成の透明体であるが、若干の炭素を含有している。硬度は 3GPa が得られており、磨耗試験でも基材のポリカーボネートの耐傷性向上を示

す結果を得た。この結果は透明プラスチック基板の保護膜用途の可能性を示すものであり、ディスプレイデバイスなどへの適用が期待される。

また、金属表面の耐アルカリ保護膜としての特性も得られており、化学的な保護膜としての用途も期待できる。

今回は SiO_x 成膜を例にとり本プラズマ源の特徴を述べたが、本プラズマ源は低温の高速プロセッシング用として、HMDSO の重合、プラズマ洗浄や処理、DLC 成膜や DLC の除膜用に適用可能であり、今後、本プラズマ源の用途を拡大するための開発を継続して行く所存である。

参 考 文 献

- 1) L. Zajickova et al. : Surface and Coating Technology 142-144 (2001) p.449.
- 2) W. Michaeli et al. : Macromol. Mater. Eng., 280/281(2000) p.26.
- 3) 稲川幸之助：金属，Vol.70, No.6 (2000) p.11.
- 4) 伊藤義文：最新版ハイバリア蒸着フィルム，(2001) p.134.
- 5) 藤井秀雄ほか：包装技術，1999年10月号，p.14.
- 6) E. Bapin et al. : Surface and Coating Technology 142-144(2001) p.649.
- 7) M. Creatore et al. : Surface and Coating Technology 142-144 (2001) p.163.
- 8) D. Theirich et al. : Surface and Coating Technology 86-87 (1996) p.628.
- 9) M. Mildner et al. : Surface and Coating Technology 112(1999) p.366.
- 10) D. Theirich et al. : Surface and Coating Technology 86-87 (1996) p.628.
- 11) 中村正俊：静岡大学博士論文，プラズマ励起化学気相堆積法による TiO_x 膜の堆積過程および薄膜評価に関する研究 (2001) p.37.