パルス化 RF 放電によるプラズマ重合アセチレン超薄膜の 生成モデル

非会員 仙田 謙治 (名古屋大)

非会員 ビノグラードフ, G.K. (名古屋大)

正員 森田 慎三 (名古屋大)

A Deposition Model of Ultra Thin Plasma Polymerized Acetylene Films by Pulsed RF Discharge
K.Senda, Non-Member, G.K.Vinogradov, Non-member, S.Morita, Member (Nagoya University)

Plasma polymerization by using a pulsed rf discharge was performed for preparation of ultra thin organic film. The discharge capacitively coupled was initiated in a box-type reactor at an uniform flow of an acetylene/argon mixture gas. 2-10 nm scale ultra thin hydrocarbon film was deposited on a silicon wafer. The surface topography of the film examined by AFM appears to be pinhole free. The distribution of thickness measured by an elipsometer suggested the reaction in gas phase is significant. Therefore, the theoretical calculation was performed by using a model of radical reaction in the gas phase, and the obtained equations were fitted well to the results of experiments.

キーワード: プラズマ重合、RF パルス放電、アセチレン重合、有機超薄膜、モデル計算

1. はじめに

有機薄膜を提供する手段としては LB 法、真空蒸着法、スパッタリング法などと並んで、プラズマ重合が知られている。プラズマ重合は、ピンホールフリーの超薄膜の作成ができること、ドライ成膜法であるため膜厚の測定や制御が容易であること、分子構造の制御が可能であること、さらに基板の種類や特性によらず成膜できるなどの特徴を有している。

しかし、プラズマ重合の機構については、さまざまなモデルが提案されているが、その素反応過程の系統的な理論は確立されていない⁽¹⁾⁽²⁾。これらの理由としては、(1) 固相、気相にまたがる不均一な反応である、(2) プラズマ中には、ラジカル、正負両イオン、高エネルギー電子、励起分子、光子などの多種類の活性種を含み、重合反応は、これら相互の複雑な反応であり、また、これら活性種のエネルギー分布が極めて幅広い。(3) 重合膜は高度に架橋した、ランダムな結合をもつ膜であり、膜の構造解析による重合機構の詳細を推定することが困難である。(4) プラズマを制御するパラメータが多く、また、それらが相互に依存しており、プラズマの素反応過程は、これらのパラメータに強く依存する、などがあげられる。特に、プラズマ中の活性種のうち、重合を担う活性種はイ

オンなのか、ラジカルなのかという問題が以前から論議されて来た。プラズマ自体、気体のイオン化によるものであるため、反応過程にイオンが関わることはまず間違いないが、一般的な交流の RF 放電のプラズマ重合では、イオンは、一般に容易に電子と再結合して活性な中性分子または原子となってしまう。したがって、イオンが反応に寄与できるのは何らかの形で安定化された場合のみである。例えば、極性基を有する分子を引き寄せて分子集団を形成し、安定化される場合が考えられる⁽³⁾。したがって、イオンはモノマーが励起されてラジカルになる時の中間的な生成物質で、重合を担う活性種はその密度が大きいことから多くの場合ラジカルであると考えられている。

我々はプラズマ重合膜の合成のために種々の反応装置を開発してきたが⁽³⁾、今回は、平行平板電極を有し、13.56MHz の RF パルス放電を行う反応装置を新たに開発した⁽⁴⁾。この装置では、反応初期過程を検討するために比較的長い放電休止時間を有するパルス放電を採用した。さらに、重合機構の解析が行いやすいように、分子構造が簡単なアセチレンをモノマーとして選択し、本装置の基本的特性を評価するとともに、膜厚 2~10nm の有機超薄膜の作成を試み、エリブソメータ、原子間力顕微

図1 実験装置
Fig.1 Reactor

図2 ガス流にそった重合膜厚分布
Fig.2 Thickness distribution of plasma polymerized film along the gas flow.

鏡 (AFM:Atomic Force Microscope) を用いて膜の解析を行った。

また、基板上の重合膜の膜厚分布の測定と重合速度のパルス放電時間依存性を測定した結果、気相反応を示唆する結果が得られたので、重合膜の生成モデルを立てて理論計算を行い、実験結果と対比してプラズマ重合膜の生成機構を論議した。

2. 有機薄膜の作成と膜の堆積速度の観測

(2.1) 実験 実験は図1に示すように、銅製の平行平板電極とテフロン板で側面を遮断し、極板間をガスが均一に流れるような構造の反応装置を用いて行った。ガス流の断面は 1.5×6.0 cm で、ガス流方向の極板の長さは 10 cm である。この反応装置はステンレス製の真空チャンバ内に置かれ、チャンバ内はロータリーポンプで排気され、ガス圧力はスロットバルブでポンピングスピードを調節することによってコントロールされる。

成膜はパルス化した 13.56 MHz の RF 放電を用いて行った。下部電極板上にシリコンウェハを置き、10 分間のアルゴン放電によるクリーニングを行った後、極板間にアセチレン/アルゴンの混合気体（混合比 1:9）をガス圧 0.5 Torr、流量 29 cc/min で同じウェハ上に重合膜を作成した。この時、放電パルスは周期 1 s、1 周期中の放電時間は 0.1 s を 100 回行った。この重合膜のガス流方向の膜厚分布はエリプソメータ (PLASMOS, SD2300) で測定した。また、作成した重合膜表面を AFM によって観測を行った。また、水晶振動子膜厚モニターによって、ガス流量 56 cc/min、放電周波数 13.56 MHz でパルス変調したプラズマ放電を行い、下部電極板のガス入射口から距離 5.5 cm のところに埋め込まれている水晶振動子膜厚セ

図3 重合速度の放電周期依存性
Fig.3 Dependence of the growth rate on the discharge pulse period.

ンサーで膜厚をモニターした。これにより、膜の堆積速度の周期依存性を観測した。

(2.2) 結果 図1のプラズマ重合反応装置は、反応ガスが流れる方向を除いた 4 方向を平行平板電極とテフロン板で囲まれている。したがって、この空間に供給する放電エネルギーと、この空間内で発生する生成物の対応が比較的厳密に行うことが可能であるため、プラズマ重合反応の機構を理論と実験で対応させることが容易と考えられる。ここで問題となるのは、放電にさらされるテフロン壁からフッ素原子がスパッタされて反応ガスに

〈 AFM 像 〉

〈 断面 〉

図 4 膜表面の AFM 像と断面
Fig.4 Surface structure and cross section
of the film by AFM measurement.

混入する可能性である。一般にフッ素原子は、モノマーが炭化水素であるとモノマーから水素を引き抜く反応が顕著となり、重合反応が助長される可能性がある。しかし、幸いアセチレンモノマーの場合、アセチレン重合反応膜が容易にテフロン壁に生成されるため、フッ素原子の反応ガスへの混入は無視できることが、プラズマ発光の分光測定や重合膜の ESCA 測定からわかった⁽⁸⁾。したがって、本実験ではアセチレンモノマーとアルゴン混合ガスだけの反応を考えれば良いことがわかった。

図 2 は周期 1 秒、パルス比 1:9 のパルス放電を 100 回行った時の下部電極板上に堆積した膜のガス流方向の膜厚の分布を示す。重合前に行った 10 分間の Ar 放電クリーニング中においても基板の上に数 nm の膜が生成しており、その膜堆積も併せて示す。アルゴン放電クリーニング中に生成された膜がどのような物質であるかは現時点では分析されていないが、残留ポンプ油やテフロン壁からスパッタされた物質が重合したのと考えられる。図 2 の膜厚分布が下流側で急増する現象は気相反応が生じたことを示唆している。また、図 3 は水晶振動子膜厚計による測定であり、パルス放電のパルス比を 1:9 に固定し、パルス周期を変化させた場合の成膜速度の変化を示した

図 5 プラズマ中のラジカル反応の概略
Fig.5 Outline of radical reaction in plasma.

ものである。したがって、図 3 は重合速度の放電時間依存性を示す。重合速度は放電時間が小さい期間では放電時間とともに増加するが、放電時間が長くなると飽和する特性を示す。図 4 は本実験で作成した重合膜表面の AFM 像と断面図である。このように表面の凹凸は 1 nm 以下である。また、AFM による膜表面の観測をランダムに行ったが、ピンホールは発見されず、この膜はピンホールフリーといえる。

3. 重合機構のモデル計算

本実験下では、気相中のガス流速は数十 m/sec 程度であり、電極間に滞在している時間は数 msec である。したがって、気相中で生成した活性種がラジカルである場合、そのラジカルが他の分子と反応を繰り返す回数は、分子が電極間を流れる時間内では、数回程度と考えられる。

このような実験条件を考慮して、以下のモデル計算を行う。

(3・1) ラジカル反応モデル ここではラジカル反応を中心としたモデルを考える⁽⁶⁾。プラズマ中でのラジカル反応を表わしたのが、図 5 である。以下では、図中の、それぞれの過程について反応式を表わす。ここで e は電子、M はモノマー、R^{*} はラジカル、P はポリマー、S は基板であり、添字の g, s はそれぞれ気相、基板を表す。

まず、モノマーと電子の衝突により、ラジカルが生成される。ここで、希釈ガスアルゴンの効果は、混合比は大きいもののアセチレンに比して電離電圧が大きいので、電離度が小さく、計算を簡単にするため本実験での反応への寄与は小さいものと仮定した。

気相中のモノマーとラジカルが反応して、ラジカルが成長する。

気相中のモノマー、ラジカルが基板へ吸着する。

基板上でラジカルが気相または吸着したモノマーと反応して成長する。

ラジカルどうしが反応してポリマーとなり、重合が終了する。

ポリマーに電子が衝突し、再びラジカルになる。

プラズマ中では、ラジカル重合に関する化学反応式で表わした場合、このように数多くの素反応が行われると考えられる。以下では、反応装置、実験条件を考慮し、反応律速過程を限定して、成膜速度のパルス依存性、膜厚分布の計算を行う。

(3・2) 堆積速度と堆積量の計算 以下では、上の反応式より気相におけるラジカルの密度を求める。そして、本実験での膜厚の分布、重合速度のパルス周期依存性を求める。

図 1 のような平行平板電極間を均一にガスが流れる装置について計算を行い、ラジカル密度とガスがプラズマにさらされる時間との関係を求める。本実験条件では、気相での重合の終了および再解離によるラジカルの増減は小さいと考えらる。よって、ここではラジカルの生成、成長、吸着を考え、反応は式 (1)、式 (2)、式 (4) の 3 式 (図 5 の太矢印) が支配的であるとすると、次の方程式が得られる。

プラズマ中の任意の容積 dV 中でのラジカル密度の増加量は生成量 [式 (1)] から消費量 [式 (4)] を差し引いた残りであるから次式となる。

$$\frac{d(Q[R_g^{\bullet}])}{dV} = 2k_1[e][M_g] - \frac{2}{d}k_4[R_g^{\bullet}][S] \dots\dots\dots (12)$$

同様に容積 dV 中でのモノマー密度の増加量は、ラジカル変換量 [式 (1)] と重合による消費量 [式 (2)] を差し引いた残りとなり、次式が得られる。

$$\frac{d(Q[M_g])}{dV} = -k_1[e][M_g] - k_2[R_g^{\bullet}][M_g] \dots\dots\dots (13)$$

ここで k_1 、 k_2 、 k_4 は反応式 (1)、(2)、(4) の速度関数、 d は極板間距離、 Q は極板間に流れる原子・分子の全流量である。このとき、ラジカルとモノマー分子の反応確率は、電子によるモノマーの励起確率に比して十分小さいと考えられるので、式 (13) の右辺第 2 項は無視する。 Q は一

定とすると、ガスがプラズマにさらされた時間 $\tau = V/Q$ であるので、微分方程式は

$$\frac{d[R_g^{\bullet}]}{d\tau} = 2k_1[e][M_g] - \frac{2}{d}k_4[R_g^{\bullet}][S] \dots\dots\dots (14)$$

$$\frac{d[M_g]}{d\tau} = -k_1[e][M_g] \dots\dots\dots (15)$$

のように表される。これらを解いて $[R_g^{\bullet}]$ 、 $[M_g]$ は

$$[M_g] = [M_g]_0 e^{-a\tau} \dots\dots\dots (16)$$

$$[R_g^{\bullet}] = [M_g]_0 \frac{2a}{(a-b)} (-e^{-a\tau} + e^{-b\tau}) \dots\dots\dots (17)$$

という解を得る。ここで $[M_g]_0$ は $\tau = 0$ でのモノマー密度、 $a = k_1[e]$ 、 $b = (2/d)k_4[S]$ である。

ここでは極板間をガスが流れる時間が短い場合であるので、式 (17) を τ に対して $\tau = 0$ での傾きを持つ直線、すなわち、

$$[R_g^{\bullet}] = 2[M_g]_0 a \tau \dots\dots\dots (18)$$

で表わすことにする。つぎに、ラジカル分子の質量 m の増加は重合反応式 (2) によってもたらされる。このとき、重合ラジカル分子密度は時間と共に減少するが、分子量は逆に時間と共に増加する。時間が短い場合を考えると、式 (18) と同様に質量 m は時間に直線的に増加すると近似できるので、次式で表される。

$$m(t_p) = m_0 + ct_p \quad (c = \text{const}) \dots\dots\dots (19)$$

ガスがプラズマにさらされた時間 τ での単位体積あたりのラジカルの生成速度は、ラジカル密度を微分したもの、すなわち、 $\frac{d[R_g^{\bullet}]}{d\tau}$ である。したがって、ラジカルの平均質量は次式で表される。

$$\bar{m}(\tau) = \frac{1}{[R_g^{\bullet}]} \int_0^{\tau} \frac{d[R_g^{\bullet}]}{dt} \{m(\tau-t)\} dt \dots\dots\dots (20)$$

したがって、式 (18) と式 (19) を用いて、

$$\bar{m}(\tau) = m_0 + \frac{c\tau}{2} \dots\dots\dots (21)$$

となる。放電開始からの時刻を t とすると、極板上のガス導入口からの距離 x でガスがプラズマにさらされた時間 τ は

$$\tau = \begin{cases} t & (t < \frac{x}{v}) \\ \frac{x}{v} & (t > \frac{x}{v}) \end{cases} \dots\dots\dots (22)$$

となる。ここで v はガスの流速である。ラジカルの基板への吸着速度はラジカル密度に比例するとして $K_R[R_g^{\bullet}]$ とすると、単位面積あたりの重量堆積速度 r は

$$r = \bar{m}(\tau) K_R [R_g^{\bullet}] \dots\dots\dots (23)$$

これは式 (20) 式 (22) より、以下のように求められる。

$$r = \begin{cases} K_R[M_g]_0 a(2m_0 t + ct^2) & (t < \frac{x}{v}) \\ K_R[M_g]_0 a\{2m_0 \frac{x}{v} + c(\frac{x}{v})^2\} & (t > \frac{x}{v}) \end{cases} \dots\dots\dots (24)$$

このように、堆積速度は時間 $0 \sim \frac{x}{v}$ の間は 2 次で増加し、その後一定となる。その一定の値はガス導入口からの距離に関して 2 次の関数である膜の堆積量 $P(t)$ は堆積速度を積分して求められ、以下ようになる。

$$P(t) = \begin{cases} K_R[M_g]_0 a(m_0 t^2 + \frac{c}{3} t^3) & (t < \frac{x}{v}) \\ K_R[M_g]_0 a[\{m_0(\frac{x}{v})^2 + \frac{c}{3}(\frac{x}{v})^3\} + \{2m_0 \frac{x}{v} + c(\frac{x}{v})^2\}(t - \frac{x}{v})] & (t > \frac{x}{v}) \end{cases} \dots\dots\dots (25)$$

4. 実験値との比較

成膜にはパルス放電を行ったので、パルスの周期を T 、1 周期中の放電時間を αT 、パルス数を n と置く。図 2 の膜厚分布はガスの流速 81.6cm/s で作製されたものであり、観測点は全て $\alpha T > x/v$ を満たす。放電時以外の膜厚の増加はないとして、式 (25) より、膜の総堆積量 P_{all} は

$$\begin{aligned} P_{all} &= nP(\alpha T) \\ &= nK_R[M_g]_0 a[\{m_0(\frac{x}{v})^2 + \frac{c}{3}(\frac{x}{v})^3\} + \{2m_0 \frac{x}{v} + c(\frac{x}{v})^2\}(\alpha T - \frac{x}{v})] \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$$

となり、 x に関して 3 次の関数となる。これに実験条件の $v = 81.6\text{cm/s}$ 、 $\alpha T = 0.1\text{s}$ を代入してフィッティングしたものが図 6 である。この図ではアルゴン放電のみにより堆積される膜厚は差し引いてある。実験結果では式 (26) にはない定数項も含まれるが、これはラジカル以外のモノマー等の吸着による膜厚分と考えられる。

また、水晶振動子で観測した堆積速度は平均の堆積速度であり、式 (25) より平均の堆積速度 $\bar{r}$ は、

$$\begin{aligned} \bar{r} &= \frac{P(\alpha T)}{T} \\ &= K_R[M_g]_0 a[-\{\frac{2}{3}c(\frac{x}{v})^3 + m_0(\frac{x}{v})^2\}\frac{1}{T} + \alpha\{c(\frac{x}{v})^2 + 2m_0 \frac{x}{v}\}] \dots\dots\dots (27) \end{aligned}$$

となり、 $a_1 T^{-1} + a_2$ (a_1 、 a_2 は定数) の形で表すことができる。これは周期が短い場合、式 (24) の堆積速度の立上り時間 (x/v) が無視できなくなり、観測される平均の堆積速度 $\bar{r}$ が小さくなることを示す。これより、 $a_1 T^{-1} + a_2$ の関数で最小 2 乗近似を行ったものが図 7 である。これらの結果は、理論計算により求めた関数が実験結果とよく一致することを示している。

5. まとめ

アセチレンの RF パルス放電を用いたプラズマ重合により、シリコン基板上に膜厚が 2~10nm の超薄膜を作

図 6 膜厚分布へのフィッティング
Fig.6 Fitting of theoretical result of thickness distribution to the experimental result

図 7 重合速度へのフィッティング
Fig.7 Fitting of theoretical result of growth rate to the experimental results

成した。この重合膜の表面を観察したところ、凹凸の無いピンホールフリーな膜であることがわかった。また、ラジカルが気相中で成長反応を起こすモデルを用いて、この膜のガス流にそった分布、およびパルスの周期の変化に対する成膜速度の変化の理論計算を行った。この結果、膜厚分布はガス導入口からの距離に関して 3 次の関数で増加すること、製膜速度はパルス周期 T に対して、 $-a_1/T + a_2$ の形で変化することがわかり、これらは実験結果の特性をよく表していることがわかった。

6. 謝辞

本研究の一部は(財)小笠原技術振興財団の援助によって行われた。

(平成7年4月19日受付, 同7年9月22日再受付)

文 献

- (1) 長田, 角田, 中島, 宮村, 森田 ほか著「プラズマ重合」東京化学同人(1986)
- (2) Riccardo d'Agostino 'Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymer' Academic Press, Inc.
- (3) 堀, 服部, 森田, 石橋: 日本化学会 Vol 10 (1984) 1670
- (4) K.Senda, G.K.Vinogradov, S.Gorwadkar and S.Morita : J.Appl.Phys. 74(1993)6425
- (5) T.Uchida, G.K.Vinogradov, K.Senda and S.Morita : J.Appl.Phys. 投稿中
- (6) J.M.Tibbitt, R.Jensen, A.T.Bell and M.Shen : Macromol. 10(1977)647
- (7) M.Shen, A.T.Bell, 'Plasma Polymerization' ACS Symposium Series (1978)
- (8) G.K.Vinogradov, S.Gorwadkar, K.Senda and S.Morita : J.J.Appl.Phys. 33(1994)6410

仙田謙治

(非会員) 昭和45年5月生。平成5年名古屋大学工学部電気・電気工学第2及び電子工学科卒業。平成7年同学大学院工学研究科電気工学・電気工学第2及び電子工学専攻修士課程修了。

ビノグラドフ, G.K(非会員)1949年11月生。名古屋大

学先端技術共同研究センター、講師。1980年USSR化学アカデミー大学院理学科卒業。1992年より名古屋大学。プラズマ物理、プラズマ化学などに関する研究に従事。

森田慎三

(正員) 名古屋大学先端技術共同研究センター、助教授。昭和47年、名古屋大学電気・電子工学博士課程修了。昭和47年名城大学、昭和51年カリフォルニア大学バークレー校研究員、昭和61年より名古屋大学。プラズマ重合、それをベースにしたリソグラフィプロセスのドライ化、電子線励起プロセス、光システムなどに関する研究に従事。