

過酸化水素水を用いたペルヒドロポリシラザン膜の 酸化シリコンへの転化に関する検討

化学技術部 材料化学チーム

田 中 聡 美

加 藤 千 尋

機械・材料技術部 解析評価チーム

長 沼 康 弘

過酸化水素水を用いて、サブミクロンオーダーのペルヒドロポリシラザン膜の酸化シリコンへの転化を試みた。赤外分光法とトライボインデントを用いて、膜の化学構造と機械的特性を評価した。過酸化水素の酸化反応によりシラノール基や水分子を含む酸化シリコンが形成され、その反応は紫外光を併用することで促進されることを確認した。

キーワード：ペルヒドロポリシラザン、過酸化水素水、紫外光

1 はじめに

酸化シリコン膜は、気体バリア性、耐摩耗性、耐蝕性、透明性、電気絶縁性といった種々の特性を金属、ガラス、プラスチックなどの材料の表面に付与することができ、電子機器や機械部品を始め広範囲で使用されている。膜の作成法としてはドライ法とウェット法がある。前者は比較的低温で良質な膜が形成できるが大掛かりな真空装置が必要のため高コストであり、成膜速度も遅いので量産に不向きである。また、プラスチックなどに成膜する場合、基板へのダメージ、密着性の悪さなどの問題が発生する場合がある。一方、後者は特別な装置を要さず、大面積に一度に必要な膜厚を成膜できるという利点があるものの、緻密な膜を得るためには一般に 500 °C 以上の高温で熱処理を行う必要があり、低温では信頼性の高い膜は得られない。

我々はウェット法を用いた酸化シリコン膜の低温形成を目指し、その実現手段として短波長、高エネルギーである真空紫外光に着目した。これまでに、雰囲気中の酸素が真空紫外光を吸収して発生する励起酸素原子を利用することにより、100 nm 強の膜厚であれば常温で前駆体であるペルヒドロポリシラザン ($-\text{SiH}_2\text{NH}-$) から酸化シリコン膜へほぼ転化可能であることを明らかにしてきた¹⁾。しかし、それ以上の膜厚では真空紫外光のみによる完全転化は困難であった。これは当該手法による酸化反応が励起酸素原子の拡散を利用するため、一旦表面に酸化シリコンが形成されると、酸化シリコンがバリア膜となるため、励起酸素原子が内部へ拡散せず、酸化が進行しないことに起因すると考えられる。

本研究ではサブミクロンオーダーの膜の酸化手段として、過酸化水素水による酸化反応に着目した。ペルヒドロポリシラザン膜を過酸化水素水で処理し、その膜質を検討した。

2 実験

ペルヒドロポリシラザンの 20 %キシレン溶液をシリコン基板上にスピンコートし、40 °C で乾燥させた。乾燥膜を 30 %過酸化水素水に浸漬させた。併せて、低圧水銀灯を用いて波長 254 nm の紫外光を照射した状態での浸漬を行った。比較として 600 °C で熱処理した膜も作成した。

フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光 FT/IR-4100）、触針式膜厚計（日本真空技術 Dektak-3030ST）、トライボインデント（ハイジトロン TI 900）により、それぞれ化学構造、膜厚、硬度および弾性率を評価した。

3 結果および考察

図 1 にペルヒドロポリシラザンの乾燥膜、熱処理膜、ならびに過酸化水素水に 30 分間浸漬させた膜の赤外スペクトルを示す。乾燥膜ではペルヒドロポリシラザンが有する N-H、Si-H、Si-N 結合にそれぞれ帰属される 3370 cm^{-1} 、2160 cm^{-1} 、840 cm^{-1} 付近のバンドが観測される。これらのバンドは熱処理により消失し、Si-O 結合に帰属される 1060 cm^{-1} 、800 cm^{-1} 、450 cm^{-1} 付近のバンドが新たに観測され、酸化シリコンが形成されたことが確認できる。一方、過酸化水素水に浸漬させた場合には、熱処理で観測された変化に加え、3400 cm^{-1} ならびに 970 cm^{-1} 付近にバンドが形成された。3400 cm^{-1} の幅広い吸収は水素結合したシラノール基 (Si-OH) の OH 結合 (3660 cm^{-1}) と水分子の OH 結合 (3450 cm^{-1}) に、970 cm^{-1} のバンドはシラノール基の Si-O 結合に帰属される。過酸化水素水の浸漬においてはシラノール基やシラノール基と水素結合した水分子を含む酸化シリコンが形成されることがわかった。

過酸化水素水浸漬によるペルヒドロポリシラザンの転化反応を促進することを目的として、浸漬時に低圧水銀灯を

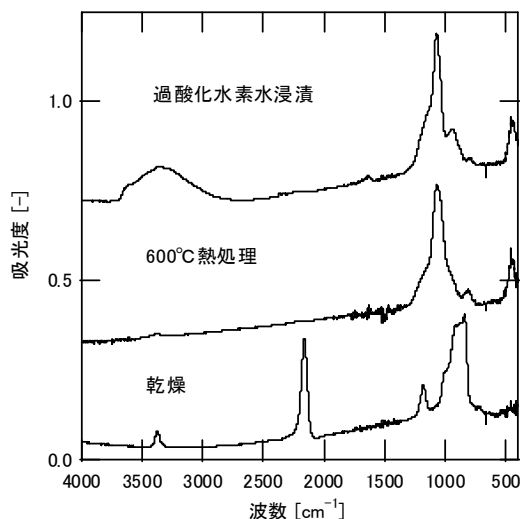


図1 作成した膜の赤外吸収スペクトル

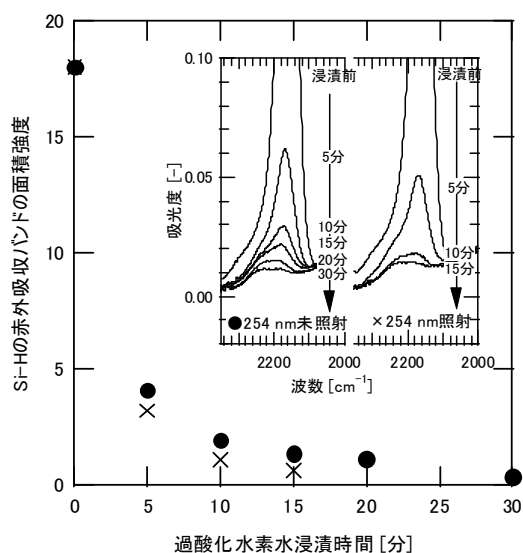


図2 紫外光照射時と未照射時における Si-H 結合の赤外吸収バンド強度 (2160 cm^{-1}) の変化

用いて波長 254 nm の紫外光を照射し、その効果を調べた。図2に紫外光照射時と未照射時における未反応の Si-H 結合の赤外吸収バンド強度 (2160 cm^{-1}) の変化を示す。これより、過酸化水素水浸漬時に紫外光照射を併用することで、処理時間を短縮することができた。過酸化水素は紫外光により分解して、酸化能力の高いヒドロキシルラジカルを生成するため、酸化が促進されたと考えられる。

作成した膜の硬度ならびに弾性率を、トライボインデントを用いて測定した。一般に当該法による測定では、膜厚の $1/5$ 程度の押し込み深さで基板の硬度の影響を受け、測定値が変化することが知られている。そのため、押し込み深さが触針式膜厚計で測定した膜厚 400 nm の $1/10$ 以下になるよう最大荷重を $100\text{ }\mu\text{N}$ に設定した。図2に膜の荷重-変位曲線を、表1に荷重-変位曲線より求めた硬

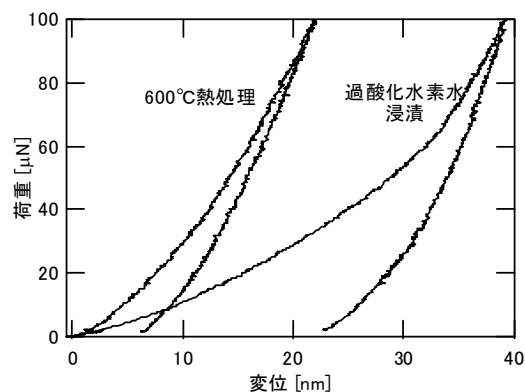


図3 作成した膜の荷重-変位曲線

表1 作成した膜の硬度と弾性率

(単位: GPa)		
	硬度	弾性率
過酸化水素水浸漬膜	2.7	51
600°C熱処理膜	9.7	78

度と弾性率を示す。過酸化水素水浸漬により得られた膜は熱処理膜と比較すると硬度と弾性率はともに低い値を示した。これは膜がシラノール基や水分子を含有することに起因すると考えられる。一方、ゾルゲル法（ゲル化時間 36 時間）により作成された酸化シリコン膜の硬度は Chan らにより、シリコン基板（硬度: 12.2 GPa ）上で約 2.5 GPa 、ポリエステル基板（硬度: 0.29 GPa ）上で約 1.4 GPa と報告されている²⁾。Chan らの測定では膜厚 128 nm に対して押し込み深さが 20 nm であり、硬度が基板の影響をやや受けている可能性があるが、それを考慮に入れても過酸化水素水浸漬膜はゾルゲル法により形成された膜と同等ないしやや高い硬度を有することがわかった。

4 まとめ

過酸化水素水を用いて、ペルヒドロポリシラザン膜の転化を試みた。赤外分光法とトライボインデントを用いて、膜の化学構造ならびに機械的特性を評価した。過酸化水素による酸化反応によりシラノール基やシラノール基と水素結合した水分子を含む酸化シリコンが形成され、その反応は紫外光を併用することで促進された。形成された膜の硬度はゾルゲル法により形成された膜の硬度とほぼ同等の値を示した。過酸化水素水による処理は紫外光を併用すれば乾燥時間を加えても 30 分程度で膜を形成できるため、有用な手法であると考えられる。

文献

- 1) Y.Naganuma et. al; J. Ceram. Soc. Jpn., **112**, 599 (2004).
- 2) C.M.Chan et. al; J. Mater. Res. Soc., **15**, 148 (2000).