

プラズマを用いた有機薄膜

—有機スパッタリングについて—

鬼 頭 諒

日立製作所生産技術研究所 〒244 横浜市戸塚区吉田町 292

(1984年9月19日受理)

Organic ThinFilm Deposition by Glow Discharge Process

—RF Sputtering—

Makoto KITO

Production Engineering Res. Lab., Hitachi Ltd
292 Yoshida-machi, Totsuka-ku, Yokohama-shi 244

(Received September 9, 1984)

Organic thin film deposition by plasma sputtering has almost not been investigated except for polytetrafluoroethylene. Recently, polyimide and other polymers have been sputtered by several workers. The molecular structure of the sputtered polyimide film was much different from that of the target. No imide group existed in the film. Active N_2 gas added to Ar gas participated in the decomposition and polymerizing reaction during sputtering. N content in the film increased by reactive sputtering. The sputtered polyimide films showed excellent properties as ultra thin solid lubricating film and heat resistant film. The sputtered polycarbonate film and the cosputtered Ekonol-metal film are of interest for basic and technical applications such as photo-senser, electrical shielding and optical filters. History and recent studies of organic film deposition by sputtering have been reviewed.

1. 始めに

低温プラズマを用いた有機薄膜形成法としてはグロー放電を利用したプラズマ重合 (CVD) 法とスパッタリングが知られている。無機材料の分野ではスパッタリングの方が CVD よりも早く工業化され利用範囲も広い¹⁾が、有機薄膜の場合若干事情が異なり、現在のところプラズマ重合の研究の方が盛んである。

Goodman²⁾がグロー放電中に絶縁膜ができる現象を利用したプラズマ重合膜の論文を発表したのは1960年である。その後主としてコンデンサー用に実用化研究などが行なわれたがこれは成功しなかった。1970年代に入って低温プラズマ技術の半導体プロセスへの適用などによる技術の進歩とともに、プラズマ重合膜においてもドライプロセスであること、均一な薄膜が得られることなどが注目されてきた。そして半導体膜³⁾、半導体用レジスト⁴⁾、固体潤滑膜⁵⁾、機能性超薄膜⁶⁾などの分野で新しい展開が見られ、これらの最近の研究状況の紹介もいくつ

かなされている⁷⁾⁻¹⁰⁾。

有機材料のスパッタリングは Harrop が1969年にフッ素樹脂の場合について発表している¹¹⁾。この分野は研究の歴史は古いもののフッ素樹脂以外は注目されてこなかった。しかし最近スパッタリングで形成する有機材料の対象が広がりつつあり、いくつかの新しい用途に向けて研究が行なわれている。ここではプラズマ重合の紹介は他著にゆずり、最近の有機スパッタリングの研究について筆者の結果を中心に述べる。

2. フッ素樹脂のスパッタリング

P. J. Harrop らがフッ素樹脂 Polytetrafluoroethylene (以下 PTFE) をスパッタする特許を出願したのは、1966年に IBM の Davidse と Maissel が高周波スパッタ装置を発表¹²⁾した翌年のことである¹³⁾。有機材料のような絶縁物がスパッタできるようになったのはこの高周波スパッタ装置が出現したことによる。また Harrop の最初の論文はそれから2年後に Thin Solid Film に掲

Table 1 Properties of fluorocarbon polymer film

Material	$\tan \delta$	Dielectric strength (V cm^{-1})	Resistivity (Ωcm)	Dielectric constant	Static coefficient of friction
Bulk PTFE ¹⁴⁾	0.0002 (60 Hz)	1.1×10^6 (25 μm thick)	$10^{15}-10^{17}$ (volume)	2-2.2 (60 Hz)	0.08
Sput-film ¹¹⁾	0.001 (1 kHz)	—	—	—	Comparable with bulk value
Sput-film ¹⁵⁾	0.001	—	3×10^{12}	1.5-3	Comparable with bulk value
Sput-film ¹⁴⁾	0.006 (1 kHz)	4×10^6	7×10^{14}	1.7 (1 kHz)	—
Sput-film ¹⁷⁾	—	—	—	—	0.24-0.3 (steel)
Sput-film ¹⁸⁾	0.001-0.0005 (1 kHz)	1.7×10^6	2×10^{16}	1.6-1.8 (1 kHz)	—

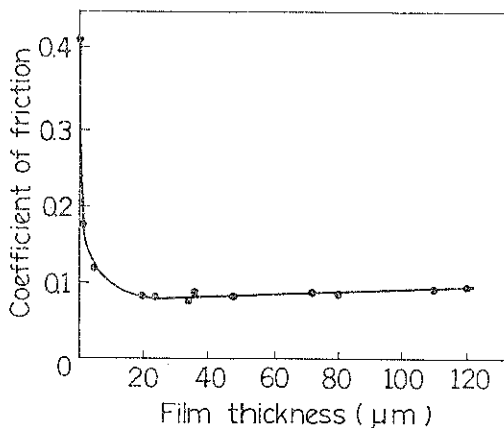


Fig. 1 Coefficient of friction vs thickness of sputtered PTFE.

載されており、PTFE のスパッタリングは SiO_2 のスパッタなどと共に高周波スパッタリングの初期から行なわれ現在に至っている。

Harrop は静摩擦係数に与える膜厚、負荷荷重、成膜速度の影響について述べており (Fig. 1) スパッタにより成膜した PTFE (以下 Sput-PTFE) は非晶質で若干黄色の膜であるが、バルクの PTFE と同等の特性を示している。

PTFE のスパッタリングはその後 Lausman¹⁴⁾, Morrison^{15), 16)}, Biederman¹⁷⁾⁻¹⁹⁾ らによって行なわれており、これらの結果を Biederman がまとめている。(Table 1) 主として誘電特性が検討されているが $\tan \delta$ 特性においてバルクの PTFE におとっている。(バルク PTFE の 1 kHz での $\tan \delta$ は 0.0001 ないしそれ以下である。) Morrison らは $\tan \delta$ 特性を改善するためにスパッタ膜へのイオン照射を防ぐ手法をとっている。また C/F の組成比が変化するのを防ぐため Biederman は基

板に正のバイアスを加えたり Ar と CF_4 の混合物でスパッタしている。Sput PTFE の赤外吸収スペクトルは Lausman と Morrison によって測定されているがバルクの PTFE とほぼ同じスペクトルを示している。国内では Sput-PTFE の潤滑特性について矢口²⁰⁾が MoS_2 のスパッタ膜との比較を行っている。矢口らの結果では MoS_2 のスパッタ膜の方がすぐれた性質を示している。

3. ポリイミドのスパッタリング

筆者らは 100~500 Å の超薄膜の固体潤滑膜を得る目的でポリイミドのスパッタリングを行った^{21), 22)}。またポリイミドのスパッタリングは藤森らによっても行なわれている²⁴⁾。以下筆者の結果を中心に述べる。

3.1 スパッタ装置と成膜速度

スパッタには Fig. 2 に示した日電アネルバ VDS-64 を用いた。電源としては 13.56 MHz の高周波電源を用

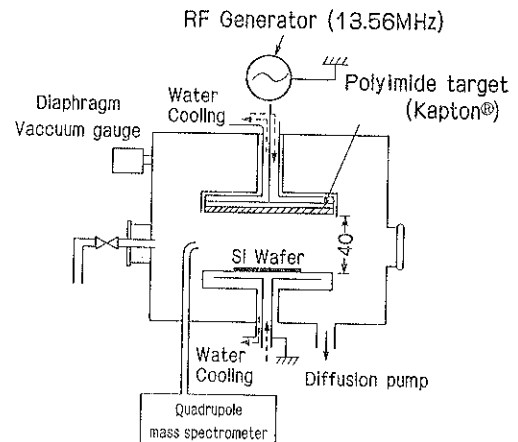


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.

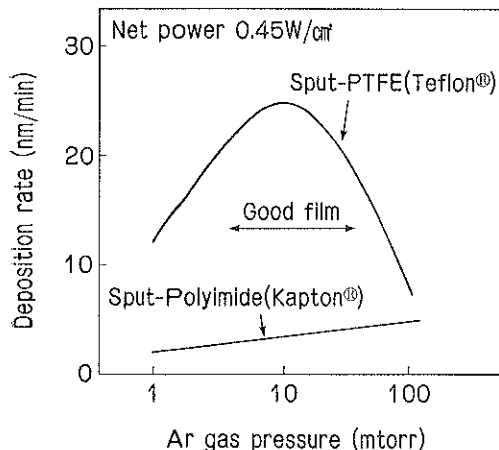


Fig. 3 Deposition rate of RF sputtered film.

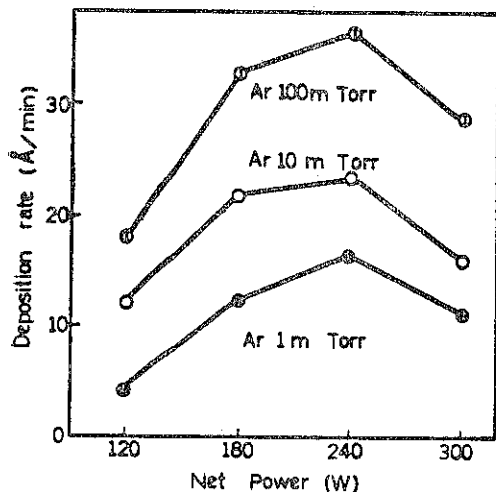


Fig. 4 Power dependence of deposition rate under different argon pressure.

い電極は平行平板電極とした。基板にはシリコンウェハーを用い四重極質量分析計の取入口をプラズマ近傍に設置しスパッタ中の発生ガスの分析を行った。

Ar ガスのガス圧をかえてスパッタした時の膜形成速度を Fig. 3 に示した。スパッタ膜の膜形成速度は 30~40 Å/min でフッ素樹脂の場合に比べ非常に小さい。またフッ素樹脂の場合は 10 m Torr 前後に膜形成速度が最大となる領域があるがポリイミドの場合にはガス圧の上昇とともに膜形成速度が大きくなる。膜は 1 m Torr 付近では幾分黒っぽくもろくなり、100 m Torr 付近では粉が混じったものになり平滑で良好な膜は得られない。又スパッタ電力による膜形成速度の変化を Fig. 4 に示した。スパッタ装置によって若干差があると思われるが、膜形成速度が最大となる電力条件がある。以下主として

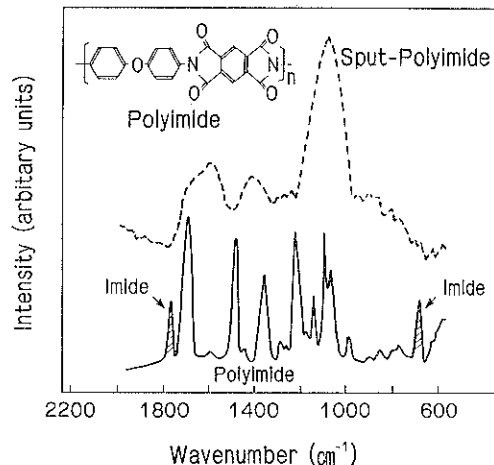


Fig. 5 Infrared spectra of sputtered polyimide and target polyimide.

Ar ガス圧 10 m Torr, 実効電力 240 W の条件でスパッタした場合について述べる。

3.2 スパッタポリイミド膜の分子構造

形成したポリイミドの赤外吸収スペクトルを Fig. 5 に示した。スパッタ膜の赤外スペクトルはもとのターゲットのそれとは大きく異なっており、イミド環に起因する 724 cm^{-1} , $1,777\text{ cm}^{-1}$ の吸収は全く見られず $1,100\text{ cm}^{-1}$, $1,400\text{ cm}^{-1}$, $1,600\text{ cm}^{-1}$ 付近にわずかにブロードなピークが見られた。これはエーテル、アルカン、アミノ基のものだろうと思われ、スパッタによりポリイミドが一旦分解しその後再重合した膜ができていると考えられる。また Ar 圧を高くし放電電力を小さくすると膜質は必ずしも良好ではないが $1,241\text{ cm}^{-1}$ のジフェニルエーテルのピークが見られ、ターゲットのポリイミドの構造の一部が維持される場合もある。

参考の意味でフッ素樹脂をスパッタし Lausman らの結果と比較したが、スパッタ膜の赤外スペクトルはターゲットのそれとはあまり差はなかった。フッ素樹脂の場合は構造が簡単であり変化が少ないことと成膜速度が速いことから比較的大きな分子単位でスパッタされ、赤外スペクトル的には同じになることが考えられる。森内²³⁾らによれば C_nF_{m+1} ($n \leq 3$) のピークがスパッタ中のマススペクトルより観測される。

ポリイミドとスパッタポリイミド膜の光電子分光スペクトルを Fig. 6 に示した。スパッタ膜はターゲットよりも炭素成分が増大し、窒素、酸素とくに窒素成分が減少している。この詳細は不明であるがスパッタによる分解ないスパッタ中に発生する高熱によりポリイミドの炭素化が進んでいると考えられる。また $C=O$ にもとづ

く炭素の吸収はターゲットでは観察されたがスパッタ膜からは観察されなかった。

スパッタ中に生じるガスについて四重極質量分析計を用いて分析した結果を **Fig. 7** に示した。分析においては Ar ガスイオン数を基準として各イオンの割合を示した。スパッタ前後の Ar 以外のガスは 5% 程度である。スパッタ中には C, CO, N₂, O などのガスが増加している。ここで CO と N₂ は $M/e=28$ で分離することができないが N が増加していないことから CO の増加が多いのではないかと推定される。スパッタ中に増加するガスは合計 15% 前後である。これはポリイミドがスパッタにより、原子又は 2 原子分子の状態まで分解されていることを示している。なお PMMA などをスパッタすると分解がはげしくガス圧が非常に上昇することがある。この場合はスパッタリングがやや困難になる。

3.3 ポリイミドの反応スパッタリング

これまではスパッタのガスとして不活性ガスである

Ar を用いた場合について述べたが、ここでは活性ガスである N₂, O₂ を Ar に添加した場合について述べる。

Ar ガスに N₂ ガスを添加した場合も良好な膜を形成することができ、成膜速度も Ar ガスのみの場合よりも 2,3 割程度大きくなる。**Fig. 8** に Ar と N₂ の混合ガス中でスパッタして形成した膜の赤外スペクトルを示した。N₂ ガスの混合量によってスペクトルが変化し窒素に起因するピークが増大していく。このことから N₂ ガスによるスパッタにおいて N₂ が単に吸着するのではなくポリイミドの分解再重合物と反応し、膜中に共有結合した状態で取り込まれることがわかる。スパッタされた分子は活性状態にあり N₂ と反応しながらスパッタが進行するいわゆる反応性スパッタとなっている。

Ar/N₂ 混合ガスでスパッタして成膜したスパッタポ

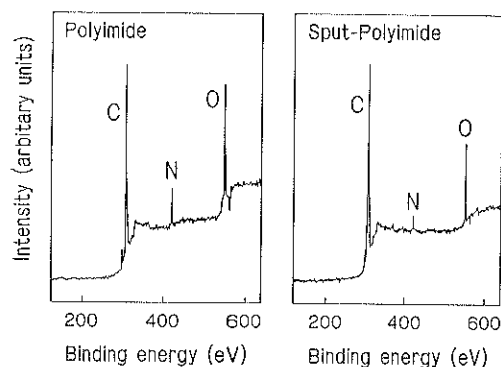


Fig. 6 Photoelectron spectra of sputtered polyimide and target polyimide.

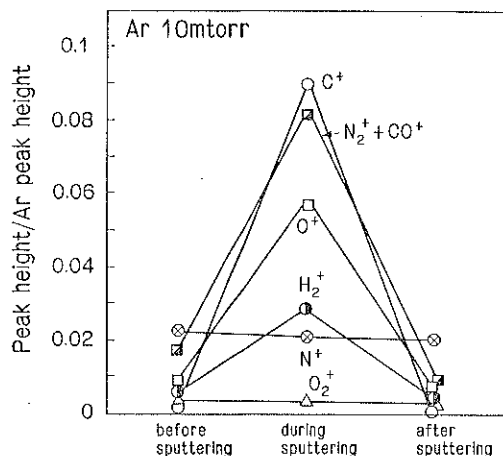


Fig. 7 Mass spectral data for positive ions extracted from sputtering phase of polyimide.

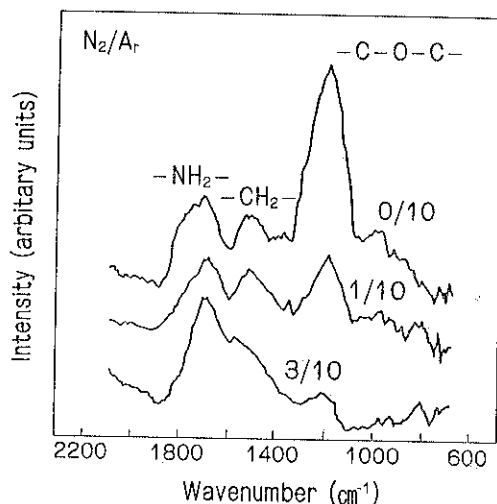


Fig. 8 Infrared spectra of sputtered polyimide under different Ar/N₂ mixing gas ratio.

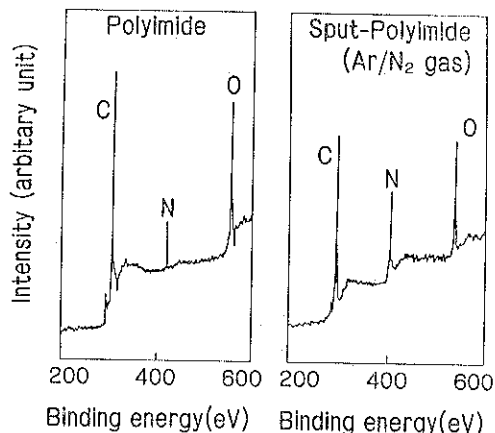


Fig. 9 Photoelectron spectra of sputtered polyimide under Ar/N₂ mixing gas.

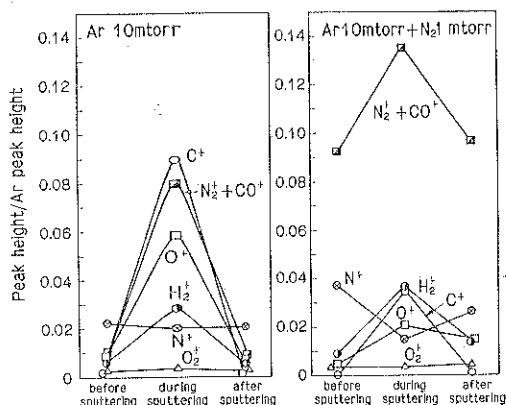


Fig. 10 Mass spectral data for positive ions extracted from sputtering phase of polyimide (Ar gas and Ar/N₂ gas).

リイミド膜の光電子分光スペクトルを Fig. 9 に示した。この場合は膜中の窒素成分が増大し条件によってはターゲット中の窒素含有量よりも大きくなる。また酸素の含有量はターゲットよりは少ないが Ar ガスでスパッタした場合よりは大きくなる。

Ar/N₂ 混合ガスによる反応性スパッタ中に生じるガスについて分析した結果を Ar ガスの場合と比較し Fig. 10 に示した。当初より含まれる N₂ ガスがあるものの、H₂⁺ を除けばスパッタ中に発生するガスは Ar ガスのみの場合よりも減少している。

O₂ を添加した場合は成膜できないか又は極めて薄いものしか得られなかった。これは O₂ が有機物の分解を促進するアッシングになるもので Ar/O₂ 比が 10 : 1 の場合でも M/e=28 のガスは Ar の 30% のガス圧に達する。

以上のことから活性ガスを用いることにより反応性スパッタが可能である。このことによりスパッタ膜の組成制御範囲を拡大することが可能になり目標とする物性の最適化のための制御範囲の拡大をはかることができる。

3.4 スパッタポリイミド膜の潤滑特性、耐熱性

スパッタポリイミド膜をシリコンウェハー上に約 200 Å 形成し潤滑特性を Table 2 に示した往復摺動試験機で評価した。すなわち直径 40 mm のサファイア摺動子に 50 g の荷重をかけ 10 mm の距離を 80 mm/s の速度で往復摺動し、1 往復を 1 pass としスパッタポリイミド膜が破断するまでの回数を摺動強度とした。また MoS₂, カーボン, BN, TiN を同様にスパッタし約 200 Å 形成した場合との比較を行ったがスパッタポリイミドの膜は良好な結果を示している。

摩擦・摩耗特性の高周波電力依存性を Fig. 11 に示した。摩擦係数は 0.2~0.22 ではば一定である。(この場

Table 2: Lubricational properties of ultra thin films on silicon wafer

target	frictional coefficient	abrasion resistance
Polyimide	0.21	6500 pass
MoS ₂	0.40	1800
C	0.45	120
BN	0.35	200
TiN	0.15	900

thickness : 20nm

one pass means a unit of one return trip of the distance of 10mm at the velocity of 80mm/s

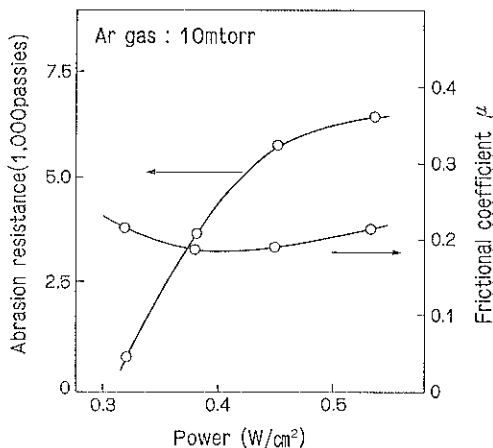
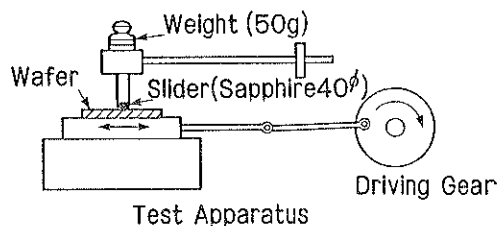


Fig. 11 Power dependences of abrasion resistances and frictional coefficients.

合ウェハーは 0.4 であつた) 耐摩耗性は高周波電力が高い程向上する傾向がある。Sput-PTFE との摩耗特性を比較した結果を Fig. 12 に示した。とくに Ar のガス圧が低い領域でフッ素樹脂よりもすぐれたものとなっている。

藤森²⁴⁾らはポリイミドとフッ素樹脂のスパッタ膜の耐熱性について熱重量分析の検討を行っている (Fig. 13)。藤森らはスパッタポリイミド膜はフッ素樹脂の場合よりも耐熱性がすぐれているため、Te 含有ポリイミドスパッタ膜が書き換え可能光記録媒体として適していると述べている。

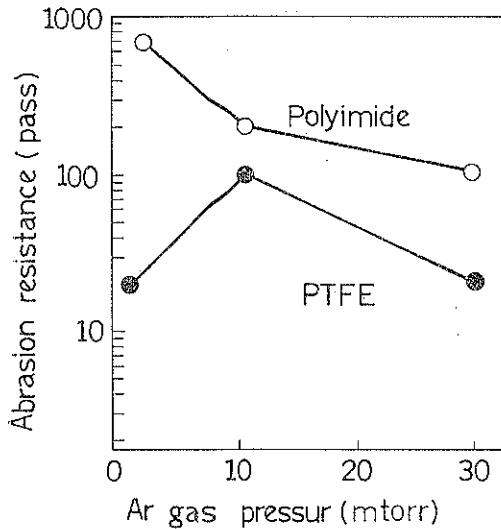


Fig. 12 Abrasion resistance of sputtered film

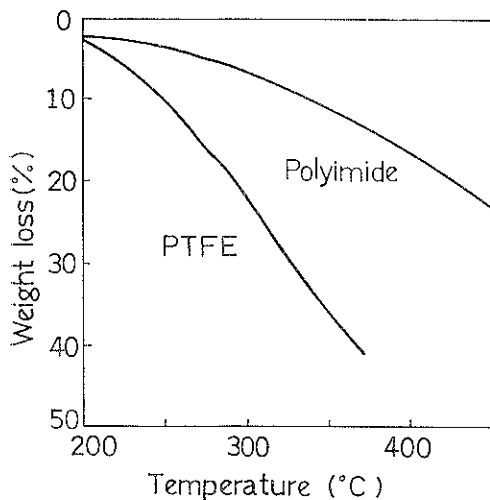


Fig. 13 Weight loss of sputtered film.

4. 機能性薄膜をめざした有機スパッタリング

フッ素樹脂やポリイミドのスパッタ膜は絶縁膜や固体潤滑膜など受動材料が主であるが、機能性を有するスパッタ膜の検討も最近進められている。

雀部らはポリフッ化ビニリデン、ポリフェニレンスルフィド (PPS) を用いて強誘電性、ショットキー効果の発現について検討している²⁵⁾。また光センサーとして検討しているポリカーボネートのスパッタ膜は可視光照射においても光導電性を示す²⁶⁾。このスパッタポリカーボネートの赤外スペクトルは、筆者らのポリイミドの場合と同様、微細構造が消えブロードな吸収しか現れない。光学的吸収端から計算される共役二重結合の鎖長は 15

単位程度と推定されている。

ROY²⁷⁾らはエコノール(オキシ安息香酸のポリエステル, カーボランダム社製)と金属をコスパッタして金属粒子を有機スパッタ薄膜中に分散させている。この手法は薄膜の光学的・電気的性質を連続的に変化させることができ、保護膜, 電磁シールド, 電気加熱, 光フィルターなどに利用できる。エコノールは耐熱性のすぐれた結晶性の芳香族ポリエステルであるがスパッタにより形成した膜は筆者、雀部らの場合と同様赤外スペクトルがブロードになり、X線回折の結果でも非晶質となっている。このことから有機材料をスパッタすると化学構造、結晶構造がこわれる場合が大部分で、フッ素樹脂の場合に若干の特異性があると考えられる。またエコノールの成膜速度は 10~50 Å/min でポリイミドに近い。

5. 有機スパッタリングの今後の課題

有機材料のスパッタリングはプラズマ重合に比べまだ研究が限定されており、プラズマ重合との相違やスパッタの特徴が明確になっていない。そのためにはスパッタ膜の成膜のメカニズムや構造の解析、スパッタ条件との関連づけ、発現する機能などを明らかにするための広範囲な検討が必要であると考えられる。スパッタリングはプラズマ重合に比べ基板との密着がよいこと、工業的に実用化されている装置が多いことなど有利な点がある。筆者らは 200 Å レベルの超薄膜について検討しているがさらにうすくなるとどうなっていくかも興味あるところである。

今日、無機材料のスパッタリングは半導体を始めとする各種の薄膜デバイスに不可欠な手法になっており、本稿で述べた反応性スパッタ、コスパッタだけでなくバイアススパッタ、プレーナマグネトロンスパッタ、ECR スパッタなど各種の方法があり、有機材料のスパッタにも利用できる。これらの研究が進み有機スパッタリングがプラズマ重合とならぶ主要な有機薄膜の形成法となっていくことが期待される。

文 献

- 1) B. Chapman: Glow Discharge Processes, Wiley-Interscience (1980).
- 2) J. Goodman: J. Polymer Sci. **44** (1960) 551.
- 3) 小林弘明: 低温プラズマ化学 南江堂 (1976) 59.
- 4) S. Morita, J. Tamano, S. Hattori, M. Ieda: J. Appl. Phys. **51** (1980) 3938.
- 5) K. Harada: J. Appl. Polymer Sci. **26** (1981) 3707.
- 6) R. Magno, J.G. Adler: This Solid Films **42** (1977) 237.
- 7) 長田義仁: 高分子 **32** (1983) 342.

- 8) 穂積啓一郎ら：超 LSI 時代のプラズマ化学工業調査会 (1983).
- 9) 鬼頭 諒：高分子加工 **33** (1984) 321.
- 10) 森田慎三：機能材料 **4** (1984) 19.
- 11) R. Harrop, P.J. Harrop: Thin Solid Films **3** (1969) 109.
- 12) P.D. Davids, L. I. Maissol: J. Appl. Phys. **37** (1966) 75.
- 13) N. F. Jackson, P. J. Harrop: Br. Patent (1967) 29059.
- 14) I. H. Pratt, T. C. Lausman: Thin Solid Films **10** (1972) 151.
- 15) D. T. Morrison, T. Robertson: Thin Solid Films **15** (1973) 87.
- 16) T. Robertson, D. T. Morrison: Thin Solid Films **27** (1975) 19.
- 17) H. Biederman, S. M. Ojha, L. Hallond: Thin Solid Films **41** (1977) 329.
- 18) H. Biederman: Vacuum **31** (1981) 285.
- 19) H. Biederman: Thin Solid Films **86** (1981) 125.
- 20) 矢口 鋼：機械技術研究所所報 **31** (1978) 1.
- 21) M. Kitoh, Y. Honda, Y. Kokaku: ISPC-6, Montreal (1983).
- 22) 鬼頭 諒, 本田好範, 小角雄一：第33回高分子討論会 (1984) 1727.
- 23) 森内孝彦, 山本 英：日東技報, **18** (1977) 29.
- 24) 藤森 進, 山崎裕基, 浅野義晴：第31回応用物理連合講演会 (1984) 64.
- 25) 雀部博之：工業材料 **31** (1983) 31.
- 26) 水谷 真, 唐橋一浩, 雀部博之：高分子論文集 **41** (1984) 189.
- 27) R. A. Roy, R. Messier, S. V. Krishnaswamy: Thin Solid Films **109** (1983) 27.