

CVD法による鉛ガラス薄膜の特性

Characteristics of Lead Glass Films by CVD Method

工学部電気電子工学科 高橋 幸郎

Department of Electrical Engineering and Electronics, Faculty of Engineering
Kohro TAKAHASHI

A new fabrication method of silicon micro channel plate (MCP) by semiconductor microfabrication technologies has developed instead of conventional MCP using glass micro capillaries. This fabrication method stands on the technologies of chemical vapor deposition (CVD) to deposit electron multiplication films on the surfaces of the micro channels. The electron multiplication films are lead glass using tetra-ethyl lead and silicon tetra-ethoxide or silicon tetra-methoxide. The composition ratio of silicon and lead in the films changes according to a ratio of the flow rate of the supplied gas sources. The sheet resistance of the films depends on the film composition, annealing and hydrogen reduction conditions. A suitable sheet resistance for the application to MCP can be performed by controlling these conditions.

1. はじめに

従来から実用に供されている空間荷電粒子の増倍素子の一つであるマイクロチャンネルプレート（以下MCP）では溶解法により形成された数十万本の鉛ガラスのキャピラリを融着結束し、引き延ばして切断研磨後、これを水素還元によってチャンネル内壁に導電性をもたせた構造を有する^{1)~3)}。一方、半導体技術を用いた新しい製法が筆者らにより提案されている^{4)~5)}。これは微細加工により形成されたシリコンマイクロチャンネル内に、化学的気相成長(CVD)法を用いて二次電子増倍膜である高鉛ガラスを生成するものである。ここでは成膜条件や熱処理および還元条件によるCVD鉛ガラス膜特性の変化を、ESCA、FT-IRおよび膜抵抗測定から求めた。

2. 成膜方法

鉛ガラス薄膜を生成するCVD装置の概略図を図1に示す。原料として30°Cに熱したテトラエチル鉛(TEL)とテトラメトキシシラン(TMOS)、

または50°Cに熱したテトラエトキシシラン(TEOS)を窒素ガスによりバブリングし、酸素および窒素キャリアとともにベルジャー内へ導入する。膜特性測定用の基板としてはシリコン単結晶ウェハ、もしくは600mm程度の熱酸化膜を成長させたシリコンウェハを用い、反応温度は500°C~600°Cとした。減圧下でのウェハ温度は赤外線

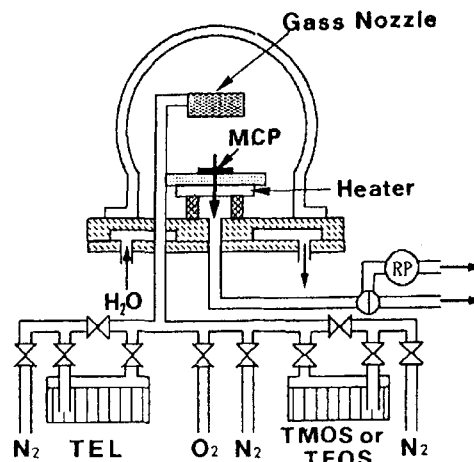


Fig.1 Structure of vertical CVD Furnace.

温度計によった。

3. 鉛ガラス薄膜の特性

3.1 成膜条件と膜組成

図2に生成温度500°Cと600°CでのTEOSの流量に対するSiO₂上に成生した膜の組成を示す。これよりTEOSの流量が増加するにつれシリコンリッチな膜組成となるが、TEOSの流量が零のときでもSiが観測される。このSiは下地がシリコン基盤の場合でも認められることから、下地のシリコンが成膜中に拡散してきたものと考えられる。このことからSiO₂基盤上にTESを原料として、鉛ガラスを成長させる場合の鉛の最大含有量は、500°Cと600°Cでそれぞれ60%と54%であり、熔融高鉛ガラスの組成をほぼカバーする事ができる。

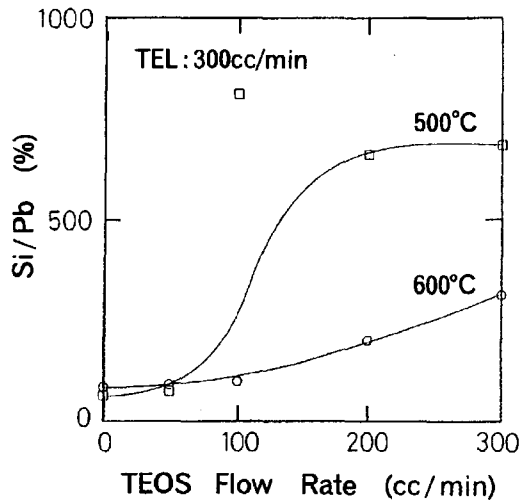


Fig.2 Relation between flow rate TEOS and formation of Pb glass films deposited at 500°C and 600°C, respectively.

3.2 膜の赤外線吸収スペクトル

図3、4にSi基板上、及び熱酸化膜基板上に生成した鉛ガラスのFT-IRによる赤外線吸収スペクトルを示す。生成温度は各々550°Cとし、TELとTMOSの流量を変えて減圧下で生成した。

図3の(a)のTELのみで生成した膜では945cm⁻¹にブロードな吸収がみられ、さらに459cm⁻¹にも現われている。しかしこれらの吸収のピークはT

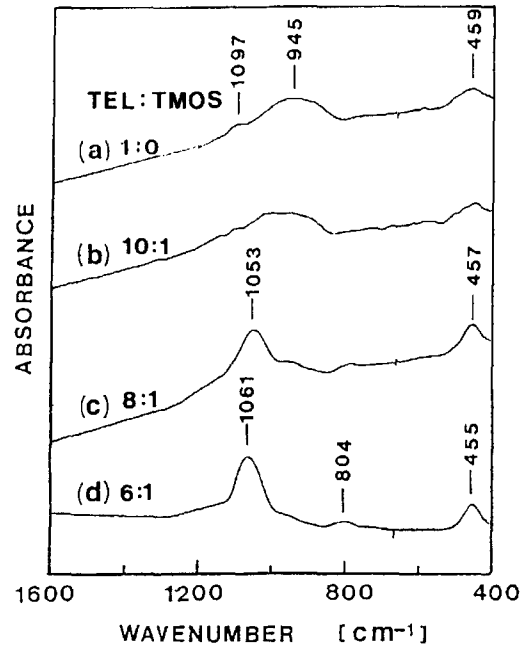


Fig.3 FT-IR spectra of lead glass films deposited on Si substrates.

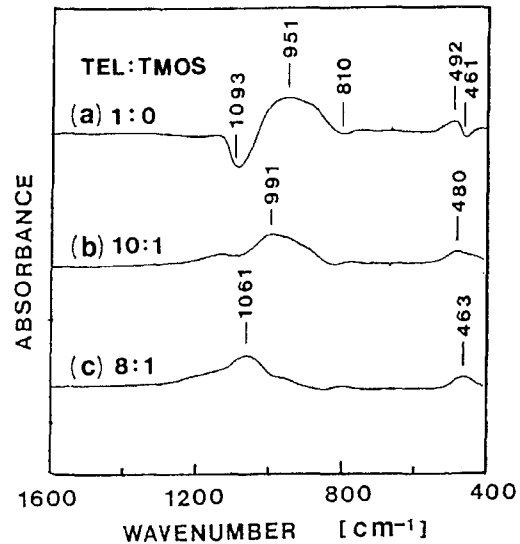


Fig.4 FT-IR spectra of lead glass films deposited on SiO₂ substrates.

MOSの流量が増加するにつれて減少しており、TMOSの流量が一番多い(d)では、Si-Oの結合の吸収である1061, 804, 455cm⁻¹にピークが現れている。このことからPbとSiの原料の供給比の変化により、膜組成比を連続的に制御できることがわかる。

一方図4では、(a)のTELのみで生成した膜では 951cm^{-1} に大きな吸収がみられるが、これはSiの上に生成した鉛ガラスのスペクトル位置とほぼ等しい値を示している。また 1093 , 810 , 461cm^{-1} にスペクトルの減少が生じているが、これは熱酸化膜の吸収スペクトルに対応していることから、下地となっている SiO_2 がCVD中に鉛ガラスに拡散し、下地膜の膜厚が減少したためと思われる。これは図2に示した結果とも対応している。従って(a)に示す鉛ガラスの 492cm^{-1} の吸収は下地の熱酸化 SiO_2 の約 460cm^{-1} の吸収の減少の影響を受けて、見かけ上で短波長側にシフトしたものと考えられる。このことは(b)の 991cm^{-1} においてSi-Oの結合の吸収スペクトルの増加による影響を受けて、短波長側にシフトしていることも同様の原因と考えられる。

図3、4の結果より、CVDによって生成した鉛ガラスはSi-O結合に比べ約 950cm^{-1} と 460cm^{-1} にブロードな吸収がみられ、これはTELとTMO Sの流量比を変化させても相互の吸収位置の変化は少ないことから、CVDで生成した鉛ガラスは SiO_2 とPbOとは粗な結合状態にあるものと考えられる。

3. 3 膜の熱処理効果

成膜した鉛ガラスに熱処理を加えたときの赤外

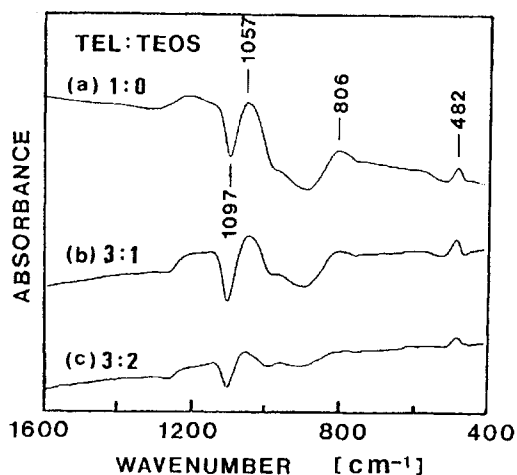


Fig.5 FT-IR spectra of lead glass films deposited on SiO_2 substrates and annealed in N_2 at 800°C for 20min.

線吸収スペクトルの変化を図5に示す。これは、熱酸化膜上に 550°C で、TELとTEOSの流量比を変化させて減圧下で生成したものに、 800°C で20分間乾燥窒素中でアニールを行ったものである。FT-IRのリファレンスとしてはアニール前のものを用いた。

TELのみで成膜した(a)では 1097cm^{-1} のSi-O結合の吸収が減少するとともに 1057cm^{-1} の吸収が増加し、またこれより長波長側の吸収が減少している。つまり熱処理により下地である SiO_2 が鉛ガラス中に拡散するとともにPb-O結合の吸収が短波長側にシフトしていることを示している。これはアニールによりSi-O-Pb結合が進行したためと思われる。しかしこれらの赤外線吸収スペクトルの変化はTEOSの流量を増やすことによって減少する傾向にある。これは下地の SiO_2 の拡散が減少するためだけでなく、シリコンリッチな膜では熱処理による膜構造変化が少ないためと考えられる。

3. 4 膜の抵抗特性

MCPではチャンネル内で二次電子増倍を行うとともに、二次電子放出によって失った電子を供給しなければならない。このために鉛ガラスを水素還元することによって導電性を持たせ、且つ適当な抵抗値にする必要がある。この抵抗値の上限は二次電子増倍に必要な電子の供給量によって制限され、その下限はジュール熱によって制限される。よって二次電子増倍膜には $10^3 \sim 10^5 \text{M}\Omega/\square$ が適当な抵抗値となる⁶⁾。

図6、7に SiO_2 上に減圧下で生成した鉛ガラスの、水素還元による膜の抵抗特性の例を示す。アニールを行わないものと 700°C 、及び 800°C で各々20分間行ったものとで比較した。還元温度は 400°C とし、還元時間は90分までとした。図6はTELのみを用いて成膜したものであるが、アニールを行わないものでは還元を行わない場合 $10^7 \text{M}\Omega/\square$ と高い抵抗値を示すが、アニールを行うことによりこの抵抗値は低下している。また水素還元を行うと、これらの抵抗値は $1 \sim 10 \text{M}\Omega/\square$ に低下している。図7はTELとTEOSの流量比

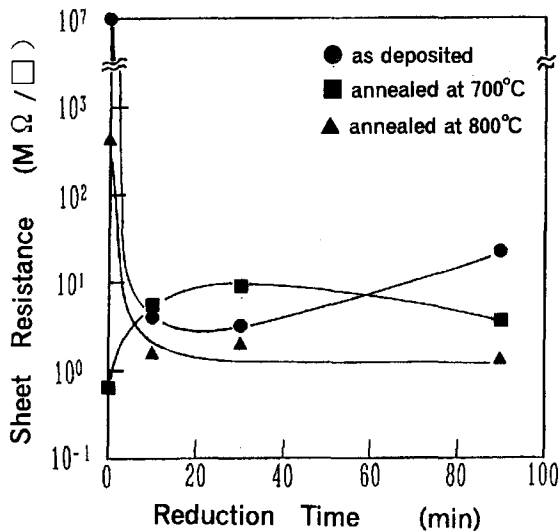


Fig.6 Relation of sheet resistances of lead glass films deposited with only TEL vs. reduction time.

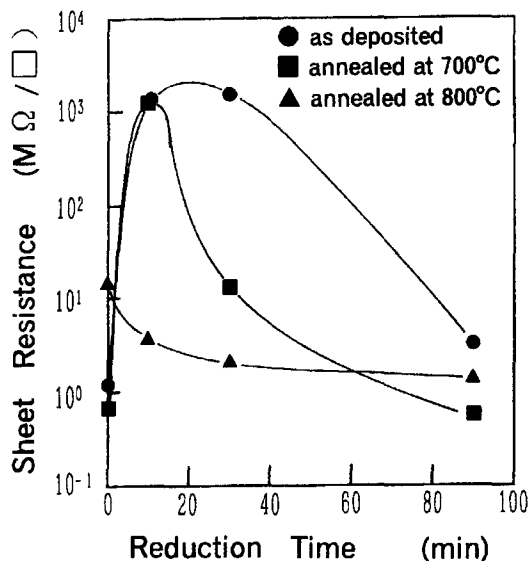


Fig.7 Relation of sheet resistances of lead glass films deposited with the same flux of TEL and TEOS vs. reduction time.

が1:1となるようにして成膜したものであるが、アニールの有無によらず還元時間なしで1~10MΩ/と低い抵抗値を示している。しかし800°Cでアニールしたもの以外では10~30分の還元によって抵抗値が増加し、それ以上還元を続けると再び抵抗値が減少している。このようにアニールや、鉛ガラス中のSiの量を増加させることにより膜抵抗は低下するのは、伝導に寄与する膜中のトラップが増加したためと思われる。またSiの量が多い膜では水素還元によって一時的に抵抗値が増加するのは、還元を行うことによってトラップが埋められたためと考えられる⁶⁾。これらの結果より膜組成、アニール、還元時間の選択により必要とする抵抗値を得ることができる。

4. おわりに

従来MCPに用いられている溶解鉛ガラスに代わって、CVD法を用いた鉛ガラス薄膜の特性について示した。CVD法は様々な形状および種類の基板上に薄膜を形成できることから、鉛ガラス以外の二次電子増倍膜の形成が期待できる。

参考文献

- 1) 石川和雄, 「チャンネル型二次電子増倍管」, 応用物理, vol.37, no.11, pp.1042-1044, 1968
- 2) 大庭弘一郎, 前田晴雄, 「チャンネル型二次電子増倍管」, テレビジョン, vol.24, no.4, pp.258-270, 1970
- 3) 世古淳也, 小林寛, 「チャンネル二次電子増倍面」, 応用物理, vol.41, no.6, pp.634-639, 1972
- 4) 松本, 高橋, 「集積回路技術を用いた電子増倍素子」, TV技法, Vol.15, No.52, pp.13-18, 1991
- 5) 鯨井, 檜垣, 高橋, 「シリコンを用いたマイクロチャンネルプレート」, 信学技法, Vol.91, No.487, ED91-185, pp.25-29, 1992
- 6) 世古淳也, 山本正, 小林寛, 「チャンネル二次電子増倍面の開発」, 応用物理, vol.40, no.9, pp.978-986, 1971