常圧熱 CVD による AlN 膜合成における配向性の制御[†]

金 熙濤・江頭靖幸・小宮山宏

東京大学工学部 化学工学科^{††}

セラミックスの CVD において、膜の配向はその機械特性を著しく劣化させる。本論文では、常圧、外熱型反応器における AlCl_3 と過剰の NH_3 からの AlN 膜合成を例に、配向性を支配する因子について検討した。反応温度、 AlCl_3 濃度、原料ガス流速、基板位置の条件を大きく変化させることによって（反応温度 $700 \sim 950^\circ\text{C}$ 、 AlCl_3 濃度 $0.2 \sim 1.3 \text{ vol}\%$ 、ガス流速 $3 \sim 100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）、完全配向膜から、グレインサイズ 100 nm 程度の微粒多結晶膜まで、多様な膜構造が観察されたが、一定の温度では、X線回析から求めた配向度は成膜速度で一元的に整理された。低い成膜速度では配向膜が、高成膜速度で微粒多結晶膜が生じる。 700°C から 950°C までの温度領域で、配向領域と非配向領域を分ける臨界の成膜速度 GR_{CRT} は、

$$GR_{\text{CRT}} = 400 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [\text{m}\cdot\text{hr}^{-1}]$$

（ $E = 136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）で与えられた。上式と反応速度データにより、配向性の制御が可能になると期待される。

結 言

CVD・蒸着・スパッターなど、気相法による材料作成においては、生成した膜中の結晶子が特定の方向に整列する配向現象がしばしば観察される。この配向の仕方やその度合いは得られた膜の材料としての性能を支配する要因の一つであり、特に構造材料としての応用に対しては、配向による異方性と、それによる特定方向に対する脆性は致命的な欠点となり得る。したがって、構造材料を目的としてセラミックスを合成する場合、配向性を制御し、非配向性膜を自在に作成する技術を確認することが基本的な工学的課題の一つとなる。

CVD 法によるセラミックスの合成は、制御性の良さ、高純度の膜を得られる等から有望視される技術である。しかし、ここでも配向性の問題が生じ、その実用に対し重大な障害となる可能性が大きい。

本研究では塩化アルミニウムとアンモニアを原料とする窒化アルミニウムの熱 CVD を例に取り、CVD 法における配向性制御の可能性を探り、その指針を得ることを目的とする。

CVD 法やスパッター法による薄膜形成において、膜のモフォロジーは二つの要因、基板温度と成膜種の過飽和度によって決まると考えられている^{1,2,7)}。非配向性膜

は、成膜種の過飽和度が大きく、低温で成膜するとき生じやすいとされている。このことは配向性が、成膜種の表面への入射と、表面における緩和現象のバランスによって支配されていると考えると理解しやすい。すなわち、結晶面による表面エネルギーの差違から、成長表面は配向することによって自由エネルギーを低下させる傾向があり、入射した成膜種は配向状態へと緩和して行くが、過飽和度が大きく、表面への成膜種のフラックスが大きい時、表面緩和が進行する前に次の成膜種の堆積がおこるため、非配向性膜が生じると考えられる。また、低温での成膜では表面緩和が緩慢となるため配向せずに膜となるのであろう。

CVD 法への上記の理論の適用には、スパッター法などの場合とは違った独特の困難がある。一般に CVD 法においては成膜種を特定することが困難であり、温度、濃度、圧力等の操作パラメータと、成膜種の種類やフラックスとの関係は多くの場合不明で、同一の成膜種に対してフラックス、基板温度を自在にコントロールすることは困難である。この点、窒化アルミニウムの熱 CVD の反応系は、その反応機構が詳細に解明されており^{3,4,6)}、上記の困難にも拘らず、理想的な解析を可能にする well defined な実験条件を実現できる。さらに、本反応系では $\text{mm}\cdot\text{hr}^{-1}$ レベルの高速成膜が達成されており、重要な因子である成膜速度（＝成膜種フラックス）を大きく変化させることができ、本研究に対し最適な反応系であると考えられる。

[†] 1991年12月3日受理；化学工学会第56年会（東京，1991年3月）にて発表

^{††} 〒113 文京区本郷 7-3-1

Fig.1 Schematic model of film and particle growth of AlN from AlCl_3 with excess NH_3

Table 1 List of experimental conditions

Temperature	: 973-1223 K
Concentration	: 0.2 mol% - 1.3 mol%
Reaction time	: 5 min - 30 min
Linear velocity	: 3 - 100 m/sec
Reynolds number	: 14 - 470
Reactor diameter	: 2 - 10 mm

本研究では、同一の成膜種による成膜において、操作条件を広く変化させ (Table 1), 高配向性膜から、無配向の微粒多結晶膜まで、配向性の大きく異なる AlN 膜を作成した。そして、この操作パラメータの違いによる配向性の変化が、成膜種のフラックスによって統一的に整理できることを示した。さらに、温度による表面緩和速度の変化を検討した。この結果と反応メカニズムの知見とを併せることにより、窒化アルミニウムの配向性制御が可能である。

1. 理 論

本反応系の成膜メカニズムについては、常圧外熱式円管型反応器における成膜速度分布の解析により、かなり明確になっている。詳細は別報に譲るが、Fig. 1 にその概略を示す。

反応器は大きく三つの領域に分けられる。最上流の予混合部では原料である塩化アルミニウムとアンモニアが混合され、両者の反応によりアダウトが生成していると考えられる。続く昇温部で混合ガスは反応温度まで加熱され、その間に中間体クラスターの生成と粉の初期核の発生が起る。等温の成膜部においては、中間体クラスターによる成膜が起ると同時に、初期核は中間体クラスターを吸収して成長する。

温度を一定とした反応では、反応器内成膜速度分布の解析により成膜に寄与しているのは一種類のみの中間体クラスターと結論されている。Fig. 2(a) には、拡散係数から求められた中間体クラスターのサイズの温度依存性を示す。温度によって中間体クラスターのサイズは変化しているが、Fig. 2(b) に示すように原料濃度が変化しても中間体クラスターのサイズは変化しなかった⁵⁾。よって、温度一定の実験では一種類の中間体クラスターのみが成膜に寄与すると結論できる。したがって、中間体クラスターが膜に取り込まれるフラックス J は以下の様に成膜速度 g より逆算可能である。

$$J = \frac{\rho}{M} \cdot g \quad (1)$$

Fig. 2 Dependence of cluster size on reaction temperature (a) and concentration of AlCl_3 (b). n^* refers to number of AlN units which compose a growth species assumed as $[\text{AlN}]_{n^*}$ (see Ref. (5))

2. 実験

実験装置の概略を Fig. 3 に示す。固体である塩化アルミニウムは流動層式の蒸発器からヘリウムガスによって同伴され、反応器直前の予混合部で大過剰のアンモニアと混合される。混合された原料ガスは内径 2 ~ 10 mm の円管型外熱式反応器へと導入され、反応器内壁を基板として窒化アルミニウムを成膜する。反応器を出たガスはフィルターで粉を捕集された後、水相を通じて排気される。実験は常に常圧で行い、予混合部温度 460 °C を一定に、反応器温度 (700 °C ~ 950 °C)、塩化アルミニウム濃度 (0.2% ~ 1.3%)、反応ガス線流速 (3 ~ 100 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) をパラメータとして変化させた。前述のように、アンモニアは塩化アルミニウムに対して大過剰 (5 ~ 20 倍) に加えてある。本反応系は常圧系であり、この塩化アルミニウム

(a) Schematic of experimental apparatus

(b) The detailed diagram of reactor

Fig. 3 Schematic diagram of experimental set up (a) and detailed diagram of reactor (b)

濃度はかなりの高濃度であると言えよう。また、反応ガス線流速も乱流領域直前までの範囲を取っており、高流速側では反応器全域での高速成膜が期待できる。

生成した膜は走査型電子顕微鏡 (SEM) により形状を観察し、また、膜厚を測定して反応時間から成膜速度を求めた。さらに配向性の定量的評価のために X 線回折 (XRD) パターンを測定した。なお、X 線光電子分光 (XPS) による組成分析の結果、均熱帯入口の温度上昇部分では若干の塩素の混入が見られたものの (Fig. 4)、均熱帯内部の膜は塩素を含まないことが確認されている。(Fig. 5)

3. 結果と考察

3.1 膜の構造

前期の反応条件の範囲で成膜を行ったところ、膜のモルフォロジーは高度に配向した状態から無配向のものまで大きく変化した。両者の典型的な SEM 写真 (Fig. 6) と XRD パターン (Fig. 7) を示す。高配向性膜は C 軸配向の柱状膜であり、非配向性膜はグレインサイズ 100 nm 程度の微粒多結晶膜であることがわかる。ここに示した高配向膜、微粒多結晶膜はともに 850 °C で成膜されたものであり、それぞれの成膜速度は $4 \times 10^{-5} \text{m} \cdot \text{hr}^{-1}$ 、 $4 \times 10^{-4} \text{m} \cdot \text{hr}^{-1}$ であった。一般に非配向性の膜が生じるのはこのような高成膜速度の条件においてであった。また、非配向性膜の基板側には時として柱状膜構造が観察され、成膜初期においては柱状構造の配向性膜が生じて

Fig. 4 Temperature profile and the result of ESCA analysis of AlN films deposited near the entrance of the reactor

Fig. 5 Narrow-range ESCA spectrum of the AlN films deposited at 1023 K and 1123 K

いたことを示している。

配向性はFig. 8(a) (b) (c) に示すように反応器の流れ方向の位置により分布する。このような流れ方向の分布をガス線流速、入口塩化アルミニウム濃度、反応温度を変化させて測定を行った。一般に非配向性膜は成膜速度の大きい時生じるが、反応温度の低い時には、より低い反応速度において生じる傾向があることが観察された。この傾向は前述の経験則と一致している。今回の反応条件によって達成された高成膜速度によって非配向性膜の生じる条件に入ることができたものと考えられる。

(a) Oriented film morphology

(b) Non-oriented film morphology

Fig. 6 Typical cross-sectional SEM photograph of oriented film (a) and non-oriented film (b)

配向性の操作条件依存性を定量的に論じるため、膜のXRDパターンを基に、膜の配向度を以下のように定義した。

$$(\text{配向度}) = \frac{X_{\text{obs}} - X_{\text{pud}}}{1 - X_{\text{pud}}} \times 100\% \quad (2)$$

ただし、 X はXRDにおけるC軸方向(002)ピークの相対強度で、(002)、(100)ピークの強度をそれぞれ I_{002} 、 I_{100} として、

$$X = \frac{I_{002}}{I_{002} + I_{100}} \quad (3)$$

であり、 X_{pud} はパウダーパターンに対するもの、 X_{obs} が測定値に対するものである。

なお、ここで用いたXRDパターンは膜の表面からX

Fig. 7 Typical X-ray diffraction patterns of AlN oriented film (a) and non-oriented film (b)

線を入射して測定したものであり、非配向性膜において基板直上に生じている柱状膜は測定結果に反映されていない。

3.2 配向性を支配する因子

温度一定の条件下では、中間体クラスターの付着確率は一定であるので、成膜速度を中間体クラスターのフラックスの代表値と取り得る。反応温度 850 °C において、この成膜速度に対して配向度をプロットした結果が Fig. 9 である。原料濃度、線流速といった操作パラメータを変えたことによる配向性の変化が、成膜速度によって一元的に整理されることがわかる。さらに、高成膜速度ほど非配向的な膜が生じており、非配向性膜の作成には中間体の高フラックスが必要であることが示される。

850 °C 以外の温度でも同様の整理が可能であった。各温度で得られる一般曲線を特徴付ける値として配向度が 50 % となる成膜速度を取り、その温度依存性をアレニウス型に整理したのが Fig. 10 である。データは良好な直線性を示し、活性化エネルギーは $136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。この活性化エネルギーの物理的な意味に関しては現在検討中である。Fig. 10 は

(配向度 50 % を与える成膜速度)

$$= 400 \cdot \exp \left(-\frac{136}{RT} \right) [\text{m} \cdot \text{hr}^{-1}] \quad (4)$$

とまとめられる

非配向性膜を作成するためには、上式より与えられる成膜速度より大きな速度で成膜を行えばよいことがわかる。この反応系の成膜速度は反応メカニズムの知見を基に、リアクター形状、反応条件から予測可能であるから、両者を組み合わせることで、配向性の予測、ならびに制御

Fig. 8 Change of growth rate and XRD peak intensities along reactor at 973 K, $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (a), 1123 K, $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (b) and 1123 K, $30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (c)

が可能となる。

結 言

塩化アルミニウムとアンモニアを原料とする窒化アルミニウムの常圧熱CVDにおいて、反応条件を広く変化

Fig. 9 Dependence of degree of orientation on growth rate of film at 1123 K

させ、高配向成膜から非配向性の微粒多結晶膜まで膜構造を大きく変化させることに成功した。特に、非配向性膜は、高濃度、高反応ガス線流速によって達成される高成膜速度の条件において観察された。

さらに、反応メカニズムの知見を基に、膜の配向性と成膜条件の関係を温度と成膜速度によって整理できることを示した。Eq.(4)に示した関係式を、反応メカニズムの知見に基づく装置設計と組み合わせることで配向性の制御が可能となると期待される。

Nomenclature

E	= activation energy	[kJ·mol ⁻¹]
g	= growth rate of films	[cm·s ⁻¹]
$I_{(klm)}$	= intensity of XRD peak of (klm) face	[C.P.S.]
J	= flux of the cluster included in film	[mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]
M	= molecular weight of AlN	[g·mol ⁻¹]

Fig.10 Arrhenius plot of growth rate at 50 % orientation of 002 face

R = gas constant [kJ·mol⁻¹·K⁻¹]

T = absolute temperature [K]

$X_{(klm)}$ = relative intensity of XRD peak of (klm) face [%]

ρ = density of films [g·cm⁻³]

Literature cited

- 1) Blocher, J.M. Jr.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 680 (1974)
- 2) Hirai, T. and S. Hayashi: *Seramikkusu*, **18**, 211 (1983)
- 3) Kim, H.J., Y. Egashira and H. Komiyama: *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2521 (1991)
- 4) idem: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **17**, 1175 (1991)
- 5) Kim, H.J. Y. Egashira, T. Osawa and H. Komiyama: Pre-prints of the 24th fall meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, 116 (1991)
- 6) Komiyama, H., H.J. Kim, T. Osawa and Y. Egashira: *Seramikkusu*, **26**, 759 (1991)
- 7) Sugiyama, K.: *ibid.*, **16**, 156 (1981)

Control of Crystallographic Orientation of AlN Films in APCVD

Hee Joon Kim, Yasuyuki Egashira and Hiroshi Komiyama

Dept. of Chem. Eng., The Univ. of Tokyo, Tokyo 113

Key Words : Aluminum Nitride, APCVD, Crystallographic Orientation, Fine Grain polycrystalline, Orientation mechanism

Crystallographic orientation of ceramic films prepared by CVD methods causes significant deterioration of mechanical properties. This work was attempted to discover the factors that control the orientation in an atmospheric-pressure hot-wall CVD, in forming AlN from AlCl_3 with excess NH_3 . The experiments were carried out in a wide range of operating conditions: temperature 700 to 950 °C, AlCl_3 concentration 0.2 to 1.3 vol%, and gaseous flow rate 3 to 100 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. At 850 °C, various film structures ranging from non-oriented polycrystalline with 100 nm size grains to completely oriented structure were prepared as functions of the above deposition conditions and longitudinal position in a reactor. However, the degree of orientation measured by XRD was a function solely of the film growth rate. The tendency to orientation becomes significant at lower growth rates, and non-orientated fine grain films were obtained at higher growth rates. Experiments made at reaction temperatures 700 °C to 950 °C show that the critical growth rate, GR_{CRT} , which separates the orientation region from the non-orientation region is expressed as follows ;

$$GR_{\text{CRT}} = 400 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [\text{m}\cdot\text{hr}^{-1}],$$

where $E = 136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Control of orientation is possible by combining this equation with knowledge of the growth rate.

~~~~~