ニューウェーブ特集

材料表面機能化とその材料特性

CVD 法による機能性材料*

大 山 昌 憲**

Functional Material by Chemical Vapor Deposition*

by Masanori Ohyama**

キーワード：CVD 法，機能性材料，非晶質薄膜，化合物半導体，セラミックス，薄膜

1. はじめに

気相に於ける薄膜形成技術には PVD (Physical Vapor Deposition) と CVD (Chemical Vapor Deposition) の二つの方法に分類することができる。PVD は高温加熱あるいはスパッタリングなどの物理的方法で物質を蒸発させ、基板に凝縮し、薄膜を形成する方法である。それに対して CVD は気相化学反応により基板上に膜を形成する方法で化学気相成長法ともいう。機能性材料の薄膜形成の研究開発がエレクトロニクスの分野において半導体、集積素子の薄膜化技術の画期的な発展に貢献している¹⁾。特に CVD は気相中や基板表面の化学反応により目的の薄膜を形成する方法で、反応室内の化合物気体をガス流入によって制御するために高純度で多様な材料を合成できる特徴をもっている。成膜プロセスとしての CVD は薄膜材料の適用対象が多種多様である。例えば半導体、セラミックス、金属、有機高分子などの多種に利用されている²⁾。

また、同じ原料から非晶質、結晶、多結晶といろんな構造の成膜をすることができる。CVD は薄膜形成だけでなく、微粉末の形成にも応用されている。多様性のある CVD は、まだ未解決点が多く、新しい材料に対するプロセスが提案され研究開発が行なわれている。

本稿では、CVD による広範囲の機能材料のうち、半導体、セラミックス等の CVD 膜とプロセス技術について紹介する。

2. CVD 技術

2.1 CVD 法の種類

CVD 法は気相と固相の共存する系内で行なわれる化学反応と考えた場合、化学反応を進行させる力は、基本的には熱である。熱エネルギーだけで成膜できない場合、他の励起方法、例えばプラズマ、光等のエネルギーによって化学反応を促進する CVD 法が考えられている。

表 1 は CVD 法を励起方法によって分類したものである。熱 CVD 法は化学反応の促進させるために加熱する方法である。一般的には化学反応の速度は温度と反応に関与する濃度によって決まる。例えば、原料ガス A の 1 次反応、A, B の 2 次反応の場合、反応速度 γ_A , γ_{AB} は次式となる³⁾。

$$\gamma_A = k_1 C_A \text{ (1 次反応)}, \gamma_{AB} = k_2 C_A C_B \text{ (2 次反応)} \quad (1)$$

表 1 励起方法による CVD 法の分類

*原稿受付 平成 4 年 1 月 7 日

**正 員 国立東京工業高等専門学校, Member, Tokyo National College of Technology

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/kT), \quad k_2 = A_2 \exp(-E_2/kT) \quad (2)$$

ここで A_1, A_2 は頻度因子, E_1, E_2 は活性化エネルギー, k はボルツマン定数, C_A, C_B は濃度である。熱化学反応の促進因子である温度 T と濃度 C_A, C_B を制御することによって基板上に目的の材料を反応成膜させることができる。

熱 CVD 法は反応形式, 加熱方法, 反応容器のガス分圧などによって, いろいろな熱 CVD 法があるが, 基本的には以上の熱化学反応を応用して成膜する技術である。

一般的な熱 CVD 法の原理的な説明をする。電子の移動速度が早く, 移層膜に應用されている III-V 族の化合物半導体である $GaAs$ の熱 CVD 法による成膜技術についてとり上げる。

図 1 に熱 CVD 法 (化学輸送法) における膜成長装置の概略図を示す⁴⁾。

この化学反応は高温部に置いた固体物質を化学反応により気相物質にし, この物質を低温部で新たな化学反応により固体物質として基板上に析出される。高温部の Ga ソース上に $AsCl_3$ とキャリアガス H_2 との反応により薄い $GaAs$ 膜ができる。この高温部では

の反応が生じ, 低温部では,

の反応が生じ, 基板上に $GaAs$ が析出する。

この熱 CVD 法は化学輸送法ともいい, ここでは反応管内の気圧が減圧 ($10^{-3} \sim 10^{-4}$ Torr) しているので減圧 CVD 法とも言われることがある。これに対して常圧で行なう方法を常圧 CVD 法という。一般的に常圧 CVD 法より減圧 CVD 法の方が半導体プロセスに多く使用されている⁵⁾。理由は, 大量生産性の要求の中で膜質, 膜厚等の均一化がよくなり再現性, 経済性に優れている。しかし常圧 CVD 法は比較的簡便であるので, Si の LSI (大規模集積回路) 技術では Si, Si_3N_4 や W, Mo の金属の成膜に利用されている。減圧 CVD 法は ULSH (超大規模集積回路) に利用され中心的な成膜のプロセスとなってきた。

プラズマ CVD (Plasma Chemical Vapor Deposition) 法は反応ガスをプラズマ状態にし, 活性なラジカルやイオン生成のもとで化学反応を行なわせ比較的低温で成膜できる CVD 法である。反応ガスをプラズマ状態にするには, 電気的エネルギーすなわち

グロー放電を発生させることによって得ることができる。プラズマ CVD 法では, 温度と無関係に非選択的に分子を解離し活性化するので低温の基板表面で成膜され, 熱的損傷, 基板との反応が少なく品質の良い膜が得られる。最近 IC (集積回路) の表面保護膜や太陽電池材料 (水素化非晶質シリコン膜) 等の実用化技術としてプラズマ CVD 法が研究されている⁶⁾。グロー放電の形式として, 高周波 (RF: Radio Frequency, 13.56MHz), 直流 (Direct Current) が一般的に利用されているが, 最近, 電子サイクロトロン共鳴 (ECR: Electron Cyclotron Resonance, 2.45GHz) CVD 法が開発され, 磁界とマイクロ波の

図 1 熱 CVD 法による $GaAs$ の成膜装置

図 2 RF プラズマ CVD 法装置概略

表 2 CVD 法膜の機能性材料による分類

CVD 膜	半導体膜	Si LSI - 単結晶 Si, 多結晶 Si, 非晶質 Si	
		化合物半導体	ダイアモンド
		III-V 族 - $GaAs, InPn, GaAlAs, GaAlAsP$ 等	
		II-VI 族 - $ZnS, ZnTe, ZnO, CdS, CdSe, CdTe, Zn, Cd, \dots S$ 等	
		その他 - $SiC, GaSe$	
	絶縁体膜	Si LSI - SiO_2, Si_3N_4, Al_2O_3 , ダイアモンド	
	金属膜	Si LSI - W, Mo , シリサイド	
		表面酸化	$W, Mo, Cr, Ta, V, Re, Ni, Pt, B$
	金属化合物	表面酸化	TiC, TiN
		選択性吸収膜	In_2O_3, SnO_2

エネルギーを利用したプラズマ生成法で低ガス圧、高イオン化率の特徴をもち、基板加熱をほとんどしなくても、ち密な成膜ができる。さらに光励起を用いた光 CVD 法やレーザー CVD 法の技術開発研究が行なわれている。

CVD 法は、非常に広範囲の材料の薄膜化に利用できる。CVD 法による主な機能性材料の薄膜についてまとめたものを表 2 に示す。

プラズマ CVD 法では最も一般的に用いられている高周波プラズマ CVD 法の原理について簡単に述べる。

高周波プラズマ CVD 装置の構成図を図 2 に示す。反応室内を真空にしてから原料ガスをマスフローで導入する。適当な基板温度になってから動作圧力 (10^{-2} ～ 数 Torr) で高周波電力を投入し、平行平板間でグロー放電しプラズマが発生する⁴⁾。気相中で活性化された原子、分子やイオンが拡散などで基板表面まで輸送され、表面反応によって薄膜化する。基板表面ではスパッタリング、プラズマエッチング、イオン励起種による成長表面層の加熱などの表面反応が生じている。メカニズムはまだ完全には明らかにされておらず、成膜プラズマ条件として動作圧力、高周波電力、電極間隔、基板温度、原料ガスの濃度などを考慮する必要がある。

3. 機能性材料としての CVD 膜

電子デバイス、センサーなどの構成している素子の材料すなわち機能性材料の種類はかなり多い。CVD 法は広い材料にわたって応用されており、非常に多くの材料について研究・実験が行なわれている。その中で半導体、化合物半導体、セラミックスなどに分類し、具体例を上げて説明する。

3.1 半導体

CVD 膜の形成方法や装置は、種々の用途に応じて装置形式、成膜プロセス条件に対して様々である。単一元素半導体の CVD 膜は Si, Ge がある。単結晶 Si の成膜は CVD 法によりエピタキシャル成長させる基本技術を IBM のベル研究所が 1960 年に発表して以来、半導体デバイス用のプロセス装置の研究開発が行なわれている。不純物ドーピング、加熱方法の改良により積層欠陥のない薄膜ができるようになってきている。

ここで、プラズマ CVD 法による水素化非晶質シリコン (a-Si: H; hydrogenated amorphous silicon) 膜について述べる。Si は四配位で、結合の手が

4 本もっているが非晶質になると Si-Si 結合を切って未結合手 (dangling bond) を形成することになる。このダングリングボンドの電子は半導体の禁制帯の全体に不純物準位を作り、これが局在準位となる。そのため結晶性半導体の様に不純物制御ができなくなる。そこで考えられた方法として、水素希釈シラン (SiH_4 : 10%, H_2 90%) のグロー放電プラズマ中の分解によって、水素化した非晶質シリコンを成膜する。水素化すると、先程のダングリングボンドの結合手の所に水素が結合する。それによって局在準位を減少し、不純物制御ができる。実際のプラズマ CVD 法によって成膜した a-Si: H 膜の性質

表 3 a-Si: H 膜作製条件

SiH_4 10% (90% H_2) 流量	80 CC/min.
PH_3 497 ppm (in H_2) 流量	0.1-2, 10, 50 CC/min
基板温度	250 °C
反応室内圧力	1 Torr
放電時間	90 min.
R F Power	10 W

図 3 電気伝導度の温度特性 (a-Si: H, 0.8 μm)

について述べる。作成の方法については、図2に示すように、 SiH_4 (シラン) 及び PH_3 (ホスフィン) のガスを用いて、MFC (Mass Flow Controller) により、その流量を制御し、あらかじめ高真空 (10^{-6} Torr) にしておいたベルジャ内に導入し、基板温度 250°C で加熱した基板の上にプラズマ放電により成膜する。a-Si:H 膜の物性に影響するプロセスのパラメータとして主なものは、(1) ガス組成、(2) 基板温度、(3) RF 電力、(4) 反応室の動作圧力等がある。成膜のプロセス条件は表3に示す。

以上の方法、条件で成膜した a-Si:H の電気伝導度 σ の温度特性をアレニウスプロットしたものを図3に示す。この直線の傾きから不純物レベルの活性化エネルギーが求められる。 PH_3 の流量、すなわち不純物量によって電気伝導度が制御されていることが分かる。

3.2 化合物半導体⁹⁻¹⁵⁾

III-V 族化合物半導体 GaAs は Si などの単元素半導体より梗塞デバイス材料に有利な特性をもっている。高速性や高性能である HEMT (高電子移動度トランジスタ) や量子井戸形レーザーの新しいデバイスを開発するために有機金属化学気相 (MOCVD: Metal-Organic CVD) 法により GaAs の成膜が行なわれている。

MOCVD 法は化合物半導体の気相エピタキシャル成長の新しい技術として最近、有機金属化合物の熱分解による成膜の研究が行なわれている。常温で充分な蒸気圧を有する有機金属化合物 (III 族のアルキル化合物、V 族の水素化合物等) の原料ガスを反応管に導入し、加熱された基板で熱分解され、化合物や固溶体結晶になる。

MOCVD 法は熱力学的には非平衡系でない部分もあり、成長しようとする層と異なる異種基板上への堆積が容易である。また極薄膜の作成や混合比の制御が簡単にできるため、超格子構造や量子効果デバイスの作成にも適している。MOCVD 法は多種多様な成膜が可能であり、例えば、GaN, GaP, GaSb, AlAs, InP, InSb などの III-V 系族化合物、ZnO, ZnS, ZnSe, CdSe, CdTe, HgTe, PbS 等の II-IV 族系、 SiO_2 , Al_2O_3 の絶縁膜や酸化物超伝導等の成膜が行なわれている。ここで、II-IV 族の光学的電子材料である ZnS の成膜例をとり上げる。

ZnS は高い融点を持ち、蒸気圧が相当高く、結晶成長するのが困難であるが、MOCVD 法では、(C_2H_5)₂Zn と He ガスを混合し、 H_2S ととも反応管に導

入され、GaAs 基板上で結晶成長ができる。従来の結晶成長では単結晶を得るには $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 位の高温でないと結晶化が困難であった。MOCVD 法では非平衡系内の反応仮定を伴うので 500°C 以下の低温結晶成長ができる。

Kawakami らは付加反応を抑制させるために減圧した、MOCVD 法により ZnS 薄膜を作成した。図4に装置の概略図を示す¹⁶⁾。結晶性は基板温度に強く影響する。図5に $\langle 100 \rangle$ GaAs 基板上について ZnS 膜の X 線回折線 $\langle 400 \rangle$ の半値巾の基板温度依存性を示す¹⁶⁾。一般的に異種基板上に成膜した薄膜は格子不整により双晶、積層欠陥が生じることが多い。図6に基板温度 400°C で作成した無添加の ZnS エピタキシャル膜のフォトルミネッセンススペクトルを示す¹⁶⁾。フォトルミネッセンスのスペクトルから、不純物レベル、格子欠陥等による情報が得られ

図4 減圧 MOCVD 装置 (ZnS 成膜)

図5 ZnS(400) 回折線の半値巾の基板温度依存性

図 6 4.2K における端発光 (ZnS)

る。以上の結果は、4.2K で端発光をする比較的高純度の CVD 膜ができていることが分かる。II-IV 族化合物は光学的エネルギーギャップが広く発光デバイス材料として注目されている。特に電界発光 (EL: Electro Luminescence) のデバイス材料の応用研究が盛んである。

3.3 酸化物高温超伝導薄膜¹⁷⁾

CVD による Y-Ba-Cu-O (YBCO) の高温超伝導薄膜を Berry¹⁸⁾らが初めて作成して以来、実用化のための応用研究が盛んになって来ている。酸化物高温超伝導薄膜の作成は、化合物薄膜の析出が簡単であるスパッタリング法が広く用いられている。しかし CVD 法は比較的低温で基板上に直接的に結晶性膜を作成することができ、成膜速度も非常に早い。酸化物高温超伝導薄膜の CVD 法で、あまり行なわれていなかったのは CVD 用の原料ガスのデータベースがなかったからである。

最近、MOCVD 法で作成した酸化物高温超伝導薄膜 $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の研究について紹介する。Yamane¹⁹⁾は、MOCVD 法の原材料として各種 β ジケトン (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione) 錯体を用いて $\text{SrTiO}_3<100>$ に YBaCuO を成膜した。原料ガス、Ar ガスと O_2 ガスを混合して反応ガス全圧 10Torr になる様に保持して反応器に導入した。成膜時間は 30 分で、膜厚は 0.3~0.4 μm であった。図 7 に成膜した表面の走査立形電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Micrograph) 写真を示す。酸素分圧に大きく依存していることが写真から分かる。酸素分圧大きい場合 ($\text{PCO}_2=0.36\text{Torr}$) は粒状で、酸素分圧小さい場合は方形状の結晶粒が面状の広がっている。結晶性は

図 7 熱 CVD 法により 650°C の SrTiO_3 (100) 上に成膜した YBCuO 膜の SEM 写真 (a) O_2 分圧 = 0.36Torr, (b) O_2 分圧 = 0.036Torr 図 8 熱 CVD 法により 650°C の SrTiO_3 (100) 上に成膜した YBCuO 膜の温度特性 (室温を基準とした場合)

酸素分圧が低い方がよい。図 8 に酸素分圧 0.036Torr の時の抵抗-温度特性を示す。抵抗が零になる温度すなわち、臨界温度 T_c が 85K である。これより酸素分圧が高いと臨界温度 T_c は低くなる。

3.4 ダイヤモンド薄膜

ダイヤモンドを高温高压で合成できたのが米国の GE 社で 36 年前であった。その後、1956 年にソ連の Derjaguin ら、1958 年米国の Eversole ら²⁰⁾によって CVD 法によるエピタキシャル成長ができることを発表した。1968 年には日本の無機材研の Matsumoto²¹⁾らが熱フィラメント CVD 法により Si 基板上にダイヤモンド薄膜合成に成功した。それ以来 CVD 法によるダイヤモンド薄膜の研究が急速に進展して来ている。ダイヤモンドには物質中で最も高い硬度をもち、高い熱伝導率、化学的安定性のため工具や研磨材料等の工業材料として非常に重要である。このような物質の気相合成には CVD 法が適しており、他の気相成長法では合成できない。この CVD 法によるダイヤモンド薄膜は応用範囲が広く、広いバンドギャップをもっているので不純物制御す

(a) アセチレン-酸素炎の炎の状態

(b) アセチレン-酸素炎のダイヤモンド合成装置の構成図

図9 アセチレン-酸素炎の状態とアセチレン-酸素炎のダイヤモンド剛性装置の構成図

図10 アセチレン-酸素炎で合成したダイヤモンドと天然ダイヤモンドのX線回折の比較

ることにより機能性材料として電子デバイス、光学材料等に応用できる。これまで、CVD法による種々の方法が試みられている。それは、熱フィラメントCVD法、RFプラズマCVD法、DCプラズマCVD法、燃焼炎法等が報告されている²²⁾。燃焼法はCVD法の一つと考えられ、非常に簡便でユニークな技術である。ここで、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成について、最近の話題として取り上げる。

燃焼炎法のダイヤモンド薄膜の合成方法はHiraseら²³⁾が1991年に発表し、世界で初めて大気中で

ダイヤモンド薄膜の合成に成功した。燃焼炎も一種のプラズマと考えアセチレン-酸素炎を用いてダイヤモンド薄膜が合成できる。図9の(a)アセチレン-酸素燃焼炎の炎の状態を示す。ダイヤモンド薄膜の合成可能な炎の状態は酸素とアセチレンの比 O_2/C_2H_2 が0.75~0.98の範囲の還元炎が存在する時だけである。図9の(b)にダイヤモンド薄膜の合成装置の構成図を示す。基板はSi、Mo等を使用して基板ホルダーとしては熱伝導率のよい銅(Cu)の板を使用する。基板の温度は600~1000°Cに調整する。

以上の方法によって得られたダイヤモンド薄膜のX線回折結果を図10に示す。得られたダイヤモンド薄膜と天然のダイヤモンド薄膜の回折強度、面間隔を比較すると非常に良く一致している。このダイヤモンド薄膜は多結晶質でカーボン成分が少ない比較的良好な膜が得られている。

4. CVD法による機能性材料の将来展望

成膜プロセスとしてのCVD法は適用範囲が広く、いろいろな機能性材料に応用されている。機能性材料の主流は電子デバイス材料にあると考えられる。材料として機能性をもたせるためには電子の挙動を如何に制御するかによるからである。電子デバイス材料として一番多く利用されているのはSi半導体である。マイクロエレクトロニクスの基本は集積回路(IC)である。このICの大部分はSiである。しかしICの中にも絶縁膜である SiO_2 や電極材料としてAl、W、Ni等が利用されている。いずれにせよ、どんな物質でも原子、分子で構成されており、物質

の中の電子の挙動は原子、分子の相互作用に関係してくる。エレクトロニクスと真空技術の複合化の中で原子レベルの薄膜制御が可能となって来た。現在、異種原子を交互に積層する超格子膜ができる様になり新物質の創製ができる段階になって来ている。薄膜トランジスタ (TFT) や量子効果超格子膜のプロセス技術は CVD 法が一番多く利用されている。CVD 法の原料はガスを使用するが、マスフロー制御器により非常に精度よく流量を保持できるので化学反応の制御が簡単に出来ると思われる。CVD 法のプロセス技術は機能性材料の応用性に適している。

LSI の高集積化に伴ってウェハーの大口径化、3 次元デバイスのための光アシスト、プラズマアシスト等のように複合化した新プロセス技術が期待される。

レーザー CVD 法や UV 光レーザー CVD 法は分解高率、反応の選択性の向上に役立つと考えられ、今後は重要な課題になると思われる。

5. ま と め

以上、CVD 法による機能性材料の幾つかを取り上げて概略を説明したが、CVD 法の応用例のうち、ほんの一部しか紹介できなかった。CVD 法のプロセス技術の改良とともに夢の新素材が次々と生まれ、実用化される時代が来ると思われる。

参 考 文 献

- 1) R. T. Kurnik, S., Kline ND F. SwedwiND: CEP. May 30 (1985)
- 2) 化学工学会編: CVD 法ハンドブック (朝倉書店) (1991)
- 3) 日本学術振興会薄膜第 131 委員会編: 薄膜ハンドブック (オーム社) 97 (1986)
- 4) 応用物理学会/薄膜・表面物理分科会編: 薄膜作成ハンドブック (共立出版) 262 (1991)
- 5) W. Kern. 25th Nat. Symp. Amer. Vac. Soc. San Francisco, CA, 1. (1978)
- 6) 浜川圭弘: 電子通信学会 vol. 63, No4, 406, (1980)
- 7) 英 貢: 表面技術, 機能材料ドライプロセッシング専門部会 第 13 会, 1, (1991)
- 8) 大山昌憲, 加藤牧夫, 柚賀正光: ソフトエネルギー教育研究施設研究報告 No3, 21, (1988)
- 9) K. SHIBAHARA, T. TAKEUCHI, S. NISHINO: JJAP. Vol28, No8, 1341 (1989)
- 10) YAMAGUCHI, K. OKAMOTO: JJAP, Vol28, No4, 685 (1989)
- 11) H. M. Manasevit, W. I. Simpson: J. Electonhem. Soc. Vol118, No4, 644 (1971)
- 12) S. S. Bose, B. Lee, M. H. Kim, G. E. Stilman: Appl. Phys. Lett, Vol51, 937 (1987)
- 13) S. J. Bass, P. Oliver: Inst. Phys. Conf. Ser. p336 (1977)
- 14) H. Itoh, M. Kato, K. Sugiyama: Thin Solid Films, Vol146, 255 (1987)
- 15) 田口常正, 山田陽一, 遠藤康行: 電学論 C, 110 巻, 11 号, 741 (1990)
- 16) 山本良一, 田中一宜, 堀江一之, 牧島亮男: 新素材プロセス総合技術 (R & D プランニング) 322 ~325, (1986)
- 17) 表面技術協会: 小特集/酸化物超伝導体薄膜の作製法, 表面技術 Vol. 42 No5 (1991)
- 18) A. D. Berry, D. K. Gaskill, R. T. Holm, E. J. Cukauskas, R. Kaplan, R. L. Henry: Appl. Phys. Lett. Vol52, 1743 (1988)
- 19) H. YAMANE, M. HASEI, H. KUROSAWA: JJAP, Vol30 No6 A, L1003 (1991)
- 20) W. G. Eversole: U. S. Patent 3030187, 3030188 (1958)
- 21) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setakai: JJAP, Vol21, L183 (1982)
- 22) 表面技術協会: 小特集/ダイヤモンド薄膜の成膜技術・評価および応用, 表面技術 Vol2, 42, No.12 (1991)
- 23) 広瀬洋一: 表面技術 Vol42, No. 2, 30 (1991)