プラズマ CVD法によるアモルファス炭・窒化物膜

鎌田 喜一郎*

Amorphous Carbo-Nitride Film by Plasma CVD

Kiichiro KAMATA*

Key Words: Plasma CVD, Thin Film, Carbo-Nitride Film, DLC

プラズマ CVD法により合成されるアモルファス状の Si_3N_4 - SiC 系膜およびダイヤモンド状炭素膜の合成とその特性について述べる。合成には RFプラズマ CVD装置と ECR型のプラズマ CVD装置が使用された。

1. はじめに

400℃以下の低温でプラズマ中から作製されるアモルファスセラミックス膜は、膜として利用する場合、①他の方法では不可能な新しい組成の膜が作製できる。従って、新しい特性が発現できる。②アモルファスであるため、膜のち密性、表面平坦性、段差被覆性に優れる。③低温生成にも関わらず、一部の組成には高温での焼結体を凌ぐ強度の強い膜が生成する。④低温生成のため、広範囲な基板材料との複合化が可能である、などの興味深い特長を持つ。

本稿では、プラズマ CVD法により作製されるアモルファス状の非酸化物薄膜として、 Si_3N_4 - SiC 系膜とダイヤモンド状炭素膜 (DLC) を取り上げる。

2. Si_3N_4 膜

プラズマ CVDによるアモルファス窒化ケイ素 (PCVD- Si_3N_4) 膜は、不動態化膜などとして比較的早くから半導体工業で用いられて来たが、 SiO_2 膜に比べ、硬度、屈折率、比誘電率、不純物イオン透過阻止能力などにおいて優るため、耐摩耗強度膜、保護膜、反射防止膜、不動態化膜、さらには不揮発性メモリーなどとしてその応用範囲は広い¹⁾。

400℃以下でのプラズマ CVDでは、アモルファスのみが得られ、組成比 N/Si がかなり広く変化できる。原料ガスには低温での反応性が高く取り扱いの容易な SiH_4 を用い、反応ガスには NH_3 を用いる例が多く、次の反応式が考えられる。

実際のプラズマ CVDでは、使用ガスはこれ以外に H_2 や原料ガス希釈用またはプラズマ安定化用に Ar を併用することが多いが、 H_2 ガスの膜中への取り込みは膜密度、アルカリイオンの浸透阻止能力、誘電率の低下を招くと言われている。図 1 に代表的な合成装置を示すが、合成中の全ガス圧としては、発生するプラズマの安定性を考慮して数百～1 Pa の範囲で行われることが多い。生成する膜は、いずれもアモルファス特有の非常にち密で平滑な表面形態を示す。

基板温度 400℃、66.7 Pa で作製した PCVD- Si_3N_4 膜の硬度はアモルファスにもかかわらずかなり高く (20.2 GPa)、高温での熱 CVD (1100～1500℃) の結果 (21～31 GPa) には及ばないが、約 1850℃ でホットプレスされた Si_3N_4 (15.7～17.6 GPa) より高い硬度を示す。低い合成温度にもかかわらず、高い硬度を示すのは、焼結体が焼結助剤としての不純物を含むのに対し、PCVD- Si_3N_4 膜が他の金属などの不純物を含まない純粋な組成を持つことにも起因していると思われる。また、セラミックス膜中に発生する内部応力は膜の強度に大きな影響を持つため重要であるが²⁾、組成比 N/Si 変化に伴う Si_3N_4 膜中の応力変化は、組成比の減少につれて N/Si = 1.2～1.3 の間で急激な変化を示しながら引張から圧縮に転ずる。

2.1 SiC - Si_3N_4 系膜

SiC 膜は、耐腐食や強度膜としてコーティング材から、サーミスタ³⁾ や太陽電池の窓用材料⁴⁾、さらには、発光素子を始めとする光学的材料への用途がある⁵⁾。PCVD- SiC 膜は、PCVD- Si_3N_4 膜に比べてはるかに導電性は良く、半導体的な挙動を示す。その電導度 σ は室温から約 200℃ の間で $10^{-13} \sim 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の程度であ

* 長岡技術科学大学 (〒940-21 新潟県長岡市上富岡町 1603-1) Nagaoka Univ. of Tech. (1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-21)

図1 RFプラズマCVD装置

るが、Cの増加は導電性の低下につながる⁶⁾。PCVD-SiC膜の硬度は、12GPaの程度であり、ほかの合成法によるものよりやや低く、これは、Si-C間の結合が弱いためと見られる。また、内部応力は強い圧縮応力が働き、炭素含有量の増加に伴い増大するが、SiC膜中の強い圧縮応力が基板材料の曲げ強度を大幅に向上させることも報告されている⁷⁾。

プラズマCVD法により作製されるアモルファス材料は、アモルファスであることにより、本来は結晶構造の異なる物質間での均質な混合体が形成できるため、材料特性の自由な制御が可能である。SiCとSi₃N₄は両者ともに強度、耐食性、耐酸化性に優れたセラミックスであるが、結晶構造が違うため、通常の焼結法や熱CVDでは両者の均一混合相は得られない^{8), 9)}。しかし、プラズマCVDにより低温で生成するアモルファス相では、他の方法で見られるようなCの凝集はないことが、高分解能の透過型電子顕微鏡や光学的バンドギャップの連続的变化から確認されており、両者の均一混合相の作製が可能である。従って、SiCとSi₃N₄の間で、組成の連続的变化により、光学的性質を始めとする種々の性質の制御が可能となる。SiC組成の導入によりSi₃N₄の機械的性質は、硬度の減少をもたらすが、内部応力ではSi₃N₄の強い引張応力を連続的に軽減し圧縮応力に変化できるという興味深い特徴を示す(図2)。膜強度的には引張より圧縮の方が好ましいため、この結果は内部応力の制御に重要である²⁾。また、膜の不活性雰囲気での熱的安定性を示す結晶化温度も中間組成域の方が高く(1573K以上)、優れている¹⁰⁾。

更に、電気的性質に関しては¹¹⁾、SiCとSi₃N₄間で、絶縁体-半導体間の均一混合体が可能である。熱CVDによるSi₃N₄組成へのCの導入は、僅か0.2wt%以上で

図2 Si₃N₄-SiC系膜の残留全応力

その電導度が激変し、0.02から0.06eVの活性化エネルギーを持つアモルファスカーボンの挙動に近づく。しかし、プラズマCVDによるSiC-Si₃N₄膜は、Cの導入に伴い徐々に電導度σが増加してSiCに近づき、この間の連続的なコントロールが可能となる。Si₃N₄からSiまで組成を変化した場合の40, 100, 200, 300℃の各温度で作製した膜の室温での電導度変化を図3に示す。図から分かるように、プラズマCVDによるSiC-Si₃N₄膜は焼結体の場合とは全く異なり、電導度は組成とともに単調に推移せず、約0.3付近に極大値を示すという特異な様子を示す。アモルファス材料においても、結晶の場合と類似の短距離秩序とバンド構造を持つことが知られていることから、Nサイトに4配位をとるCが置換すると、一つの電子が余るため、この電子がキャリアとし

図3 温度一定の条件下での Si_3N_4 - SiC 系膜の電気伝導度の組成依存性

て働き、 σ の増大が生ずると思われる。更に、C添加量が増加すると、膜の短距離秩序はSiCのそれに近くなり、SiとC原子はともに4配位で共有結合を形成する可能性が高くなる。従って、キャリアとして働いていたCの電子はSiとCとの共有結合に使われ、 σ は減少に転じる。以上のように、中間の組成に近い0.3付近では結合に関与しない電子が生成したため、プラズマCVDによるSiC-Si $_3$ N $_4$ 膜でしか見られない特異な現象が起きたと思われる。

以上のように、プラズマCVD法により400°C以下で得られるSi $_3$ N $_4$ -SiC系膜は、これまでの材料にない特徴を持つだけでなく、膜組成を始めとする、合成条件の制御により、機械的、熱的、光学的、電気的性質などの広い特性を制御できるという性質を持つ。

3. ダイヤモンド状炭素膜^{12)~19)}

ダイヤモンド状炭素膜(Diamond-like Carbon Films: DLC)は、アモルファス水素化炭素膜、硬質炭素膜などとも呼ばれるが、膜の骨組みとなる炭素および未結合炭素と結合した水素からなる。水素含有量が少ないほど、硬度は増大するが、褐色に着色してくる。

図4 ECRプラズマCVD装置

SP 3 結合の炭素を持つためダイヤモンドに近い優れた機械的性質、絶縁性、熱伝導性、化学的安定性などの他に、アモルファス特有の表面平坦性と組成および特性の連続可変性があり、400°C以下での低温で合成が可能である。これらの膜は、通常のセラミックスをも凌ぐ硬さ(25~30GPa以上)を示しながら、有機高分子にも近いので“超硬ポリマー”とも呼べる興味深い材料である。これまで、ダイヤモンド炭素膜の合成には、種々の方法が試みられてきているが、反応ゾーンに直流バイアスを印加すると、析出速度や膜質の改善に特に効果があり、その詳細が明らかになりつつある。ここでは、我々が最近行った直流印加のRFプラズマCVD法やECRプラズマCVD法の結果の中で、膜の大面積化や析出速度の大きな向上が見込まれるECRプラズマCVD法の結果を中心に述べる。

3.1 ECRプラズマCVD法

ECRプラズマCVD法はRFプラズマCVD法などより成膜時の圧力範囲が低圧力(10^{-3} ~ 10^{-1} Pa)のため、膜の大面積均一化と合成温度の低温化が可能である。この方法は、有磁場マイクロ波CVD法とも言われるもので、低反応圧力下での電子のサイクロトロン共鳴(ECR: Electron Cyclotron Resonance)による高密度プラズマを利用しており、その構造の一例を図4に示す。マイクロ波電力は高磁場側にある導入窓(石英製)を経てプラズマ発生室内に導入され、その発散磁界中にはプラズマ発生室の中心部から基板近傍にかけて875GのECR条件を満たす位置が存在する。炭素膜の合成例としては、核融合炉第一壁へのコーティングに用いられたのが最初であるが²⁰⁾、その後、基板への負の直流バイアスの印加が膜の硬質化に有効であることが指摘された。我々の最近の結果からも、ビッカース硬さで20

図5 炭素膜の析出速度に与える印加直流バイアスの影響 (CH_4 流量: $15\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$, マイクロ波電力: 50W)

図6 炭素膜の硬度に与える印加直流バイアスの影響 (CH_4 流量: $15\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$, マイクロ波電力: 50W)

GPa (約 $\text{Hv}=2000\text{kg mm}^{-2}$) 以上の高硬度の炭素膜が容易に得られることが明らかになった。ここでは、ECRプラズマCVD法において、直流バイアスが析出炭素膜の性質に与える影響を中心に述べる。

3. 2 DLC膜の合成

装置は図4に示したものをを用い、上部導入管よりプラズマ発生室に原料ガスである CH_4 ガスを導入した。基板には主として Si 基板を用い、全ガス圧 $1.6\sim 6.4\times 10^{-2}\text{Pa}$ 、 200°C の基板温度で $1\text{ }\mu\text{m}$ に近い厚さの炭素膜の合成を行った。マイクロ波出力を 50W に固定し、メタンガスを 15cc 流しながらバイアスを変化させたとき得られた炭素膜の析出速度とビッカース硬度を図5と図6に示す。硬度の測定には、マイクロビッカース硬度計を用いた。図から分かるように、析出速度はバイアス -100V 以下ではあまり変化しないが、それ以上印加すると急激に上昇し -250V でほぼ一定になった。この時、最大の析出速度は -400V で 28.28nm min^{-1} を示した。

図7 種々の直流バイアスで作製した炭素膜の赤外吸収スペクトル (CH_4 流量: $15\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$, マイクロ波電力: 50W)

この析出速度は、我々が行った RF プラズマ CVD 法の場合の最大値 8nm min^{-1} と比べて、数倍の大きさに達しており、直流バイアスを印加した ECR プラズマ CVD 法の優れていることが分かる。また、このことはプラズマ中に生成するプラズイオンが、膜の生成過程に重要な役割を果たしていることも示唆する。

析出速度に急激な上昇がみられると同時に膜のビッカース硬度にも大きな向上が見られ、最終的に 25GPa を近くの高硬度の炭素膜が得られた。また、エリプソメーターによる、膜の屈折率もバイアス電圧 -100V と -250V の間で急激に大きくなり、それ以上ではほぼ一定となり、 -400V において最大の 2.21 の値を示し、ダイヤモンドの値 ($n=2.42$) に近づく。一般に、屈折率は膜の密度を反映しているといわれ、膜の密度が高くなるほど硬度や屈折率も高くなるとされている。バイアスを変化させて合成した炭素膜の赤外吸収スペクトルを図7に示す。膜中の水素含有量の目安となる 2900cm^{-1} 付近の CH_3 基の振動吸収に基づくピーク強度は、バイアスの増加につれて減少し、特に -250V 以上でその水素含有量が著しく減少する。また、これらの膜のラマンスペクトルは、バイアス電圧が -200V 以上の膜では、ダイヤモンド状炭素膜特有のバンド (1550cm^{-1} 付近を中心とする強いバンドと 1400cm^{-1} 付近の弱いバンド) を示す。しかし、

-150V以下では特徴的なピークは認められず、強い蛍光が観察される。このようなスペクトルパターンが得られる炭素膜は、一般に膜中に水素を多く含んだ有機高分子構造をしていると考えられている。このことは、膜の赤外吸収 (IR) スペクトルの結果とも一致している。IR スペクトルのピークは図に示す通り、主ピークである 2926cm^{-1} (CH_2 逆対称振動伸縮) のピーク高さがバイアス電圧の上昇とともに減少し、-250V で急激に小さくなっている。また、-150V 以下の膜からは、 2962cm^{-1} の CH_3 逆対称伸縮、 2872cm^{-1} の CH_3 対称伸縮に基づくピークがみられ、これがバイアス電圧の上昇にともない減少していることが分かる。これらのピークが観察されることは、膜中および表面に C-H 結合を持ったメチル基あるいはメチレン基などが存在することを示している。従って、バイアス電圧を印加していない場合や低い場合は、ある程度 (ここでは -250V 以上) 印加した場合と比べて水素が膜中に取り込まれ、C-C 結合による三次元網目構造の生成が阻害されるものと考えられる。以上のように、膜の硬質化には、ある程度以上 (ここでは -250V 以上) のバイアス印加が有効であることが分かる。また、X 線回折の結果からは、バイアスの増加に伴う SP^3 結合成分の増加は主としてアモルファス相中で起こっていると推定できる。

また、マイクロ波出力の影響として、析出速度は出力の増加とともに緩やかに上昇した。しかし、膜の硬度は、マイクロ波出力 50W の時最大の 22.7GPa を示し、マイクロ波出力の増加とともに直線に近い傾向で減少し、300W で 12.3GPa の最低値となった。また、膜の屈折率は、2.1 から 2.2 の間で大きく変化しなかった。ラマンスペクトルは、マイクロ波出力の減少とともに構造欠陥性グラファイト (1360cm^{-1} および 1600cm^{-1} 付近にピークを持つ) に起因するピークがブロードになったものから、徐々にダイヤモンド状炭素に変化した。従って、マイクロ波出力の増加に伴って、炭素膜中の SP^3 結合成分は増加せずに SP^2 結合成分が増加すると考えられる。このように、マイクロ波出力の増加はメタンの分解反応を促進するが、炭素膜の硬度の増加には寄与せず、逆に膜を構成する成分の骨組みを脆弱化し硬度を低下させることが分かる。

更に、添加ガスの影響としては、 H_2 ガスよりも Ar ガスの方が直流バイアスの効果が低い電圧でも現れるが、最終的に H_2 ガスの方が優れていた。

以上をまとめると、バイアス電圧の上昇に伴うイオン衝撃エネルギーの増大により、膜中の水素濃度が減少し、これと同期して膜密度および硬度の増大と、膜中の SP^3 結合成分の増加が進行しており、プラズマ中の陽イ

オン種による基板方向へのイオン衝撃が高硬度の炭素膜形成にとって極めて重要な役割を果たしていると結論できる。

4. おわりに

プラズマ中から生成するアモルファス膜の例として、特異な性質を示す Si_3N_4 - SiC 系薄膜とダイヤモンド状炭素膜を取り上げた。後者の膜において、高硬度、高品質の炭素膜を得るためには、特に、直流バイアスの印加が効果的であることも示した。ECR プラズマ CVD による DLC 膜合成の詳細は、未だ充分明らかにされていない。最近得られている、結果については、また別の機会に明らかにしたい。

(1994-9-12 受理)

文 献

- 1) 藤田静雄, 佐々木昭夫; 応用物理, **54**, 1250 (1985)
- 2) M. Moriyama, K. Kamata, T. Tanabe; *J. Mat. Sci.*, **25**, 1287 (1990)
- 3) K. Wasa, T. Thoda, Y. Kasahara and S. Hayakawa; *Rev. Sci. Instr.*, **50**, 1086 (1979)
- 4) 浜川圭弘; 電子材料, **96** (1983)
- 5) R. S. Sussman and R. Ogden; *Phil. Mag. B*, **44**, 137 (1981)
- 6) J. Bullot, M. Gauthier, M. Schmidt, Y. Catherine and A. Zamouche; *Phil. Mag. B*, **49**, 489 (1984)
- 7) M. Moriyama, K. Kamata; *J. Mat. Sci. Letters*, **6**, 1141 (1987)
- 8) J. J. Nickl, C. V. Braunmuhl; *J. Less-Common Metals*, **37**, 317 (1974)
- 9) T. Hirai and T. Goto; *J. Mat. Sci.*, **16**, 17 (1981)
- 10) 森山 実, 市野 匡, 林 範行, 鎌田喜一郎; 日本セラミックス協会論文誌, **101**, 757 (1993)
- 11) 森山 実, 前田祐二, 鎌田喜一郎; 日本セラミックス協会論文誌, **101**, 1390 (1993)
- 12) 中山正俊, 上田国博, 柴原正典, 丸山一典, 鎌田喜一郎; 日本セラミックス協会論文誌, **98**, 597 (1990)
- 13) K. Kamata, T. Inoue, K. Maruyama, I. Tanabe; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1203 (1990)
- 14) M. Nakayama, K. Ueda, M. Shibahara, K. Maruyama and K. Kamata; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L924 (1991)
- 15) M. Nakayama, M. Shibahara, K. Maruyama and K. Kamata; *J. Mat. Sci. Letters*, **12**, 1380 (1993)
- 16) 丸山一典, 鎌田喜一郎, 井上 享, 田辺伊佐雄; 日本セラミックス協会論文誌, **99**, 720 (1991)
- 17) K. Maruyama, K. Kamata, M. Yamamoto, T. Morinaga and K. Kutitu; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 975 (1973)
- 18) K. Kamata and K. Maruyama; *New Functionality Materials*, p.171 (Elsevier, 1993)
- 19) K. Kamata, T. Inoue, K. Sugai, H. Saito, and K. Maruyama; *J. Mat. Sci. Letters*, in press.
- 20) Y. Sakamoto, et al.; *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 2297 (1987)