

RFプラズマCVD法による絶縁膜堆積と発光分光測定 に関する研究

メタデータ	言語: jpn
	出版者:
	公開日: 2015-06-11
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 熊懐, 正彦
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00005127

プラズマ CVD 法による機能性薄膜堆積 および分析に関する研究

2014年12月

熊懐正彦

室蘭工業大学

目次

緒言	1
第1章 RF放電と弱電離プラズマによるプロセス	4
1.1 RF 放電の種類	4
1.2 直流放電プラズマと RF 放電プラズマの放電機構	5
 1.2.1 直流放電プラズマ 	5
1.2.2 高周波放電プラズマ	5
 3 容量結合型プラズマ 	7
1. 4 弱電離プラズマと各種プロセス	11
1.5 プラズマ CVD 法	13
 6 プラズマ CVD 法による薄膜形成過程 	15
1.7 むすび	18
第2章 発光分光測定装置の概要および開発	20

2	2.1	はじ	めに	20
2	2.2	発光	分光測定の概要	22
	2.	2.1	発光検出系	22
	2.	2.2	時間分解測定	25
	2.	2.3	画像処理系	28
2	2.3	検証		32
	2.	3.1	平滑化処理の妥当性	32

2.	3.	2	旧システムとの互換性	34
----	----	---	------------	----

2.	3.	3	撮像速度考察	36
----	----	---	--------	----

- 2.3.4ループ回数比較37
- 2.3.5
 考察まとめ
 43
- 2.4 むすび 44

第3章 窒化ホウ素 (BN) 薄膜の堆積 46

3.	1	研	究の	目的と概要	46
3.	2	実	験装	置および実験方法	48
3		2.	1	実験装置	48
3		2.	2	実験方法	51
3.	3	実	験結	果および考察	52
3		3.	1	印加電力変化における薄膜作成(実験 1)	52
3		3.	2	DC バイアス電圧変化における薄膜作成 (実験 2)	57
3.	4	む	すび		61

第4章 SiCN 薄膜の堆積

4	. 1	-	研究(の目的と概要	66
4	. 2	2	実験	装置	68
4	. 3	}	実験	結果および検討	72
	4.	3	. 1	気圧依存性の調査	72

- 4.3.2
 基板温度依存性の調査
 76
- 4.3.3水素流量依存性の調査83

 4.3.4 混合比依存性の調査 	89
4.4 むすび	93
第5章 結論	98
謝辞	99

付録:研究・教育業	績 100	

緒言

近年,薄膜堆積技術の進歩に伴い,要求される材料の特性も一段と高度なもの となっている.特に,加工工具をコーティングする目的を持った高硬度材料の需 要は高く,大きな注目がなされている.また,それら高硬度材料のうち,半導体 材料の保護膜としての役割を持つもの,低誘電率絶縁膜としての役割を持つもの など,膜の持つ硬度だけではなく,ほかの特性にも注目が集まりつつある.

本論文で述べる BN (窒化ホウ素)は炭素を含まないため,鉄系材料にも使用 できる⁽¹⁾高硬度材料として注目されている.SiCN (窒化炭化珪素)は緻密性が 高く,応用用途のひとつとして MEMS (Micro Electro Mechanical System)⁽²⁾, また諸特性の変更によりバンドギャップや光学特性の変更が可能である点より, 絶縁膜をはじめとした電気材料としての利用も期待される材料である.

プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長) 法とは, 種々の 薄膜堆積法の中でも低温堆積であり, 熱 CVD 法と比較すると堆積のターゲット となる材料(基板など)への熱的ダメージが少ないという利点がある. これは非 平衡の弱電離プラズマのエネルギーを利用して材料となるガスを分解するため, ガスそのものを高温にする必要がないため, さらにターゲットもほとんど加熱す る必要がないためである.

プラズマおよび薄膜の解析には様々な分析装置が必要となるが、本論文におい て使用した主な分析装置として、薄膜組成解析には FT-IR (Fourier Transform InfraRed:フーリエ変換赤外吸収分光法)、膜表面観察には AFM (Atomic Force Microscope:原子間力顕微鏡)、膜厚および屈折率測定にはエリプソメータ、硬 度測定にはマイクロビッカース計を用いた.その過程において、プラズマ発光分

析装置の改良,開発,検証を行った.開発の過程,装置および検証については第 2章で詳細に述べる

本論文の目的は、上記 BN および SiCN のプラズマ CVD 法による薄膜堆積に おける,諸条件の変更による特性の変化を考察し、堆積方法の検証を行うこと、 また,画像処理法によるプラズマ発光分光装置の開発と考察を行うものである.

本論文は5章から構成されており,第1章ではRF 放電の概要およびRF プラ ズマ CVD 法を用いた薄膜堆積の概要,第2章では画像処理法によるプラズマ発 光分光装置の開発と検証,第3章では窒化ホウ素(BN)薄膜の堆積,第4章で は SiCN 薄膜の堆積,第5章で結言について述べる. (1) T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Nakayama: "High Pressure Synthesis of Boron Nitride Single Crystals", The Review of High Science and Technology, Vol.15, No.4, pp.284-291 (2005) (in Japanses)

谷口 尚・渡辺 賢司・中山 敦子:「窒化ホウ素単結晶の高圧合成」,高 圧力の科学と技術, Vol.15, No.4 (2005)

(2) Li-Anne Liew, Wenge Zhang, Victor M. Bright, Linan An, Martin L.
Dunn, Rishi Raj: "Fabrication of SiCN ceramic MEMS using injectable polymer-precursor technique", Sensors and Actuators A: Physical, 89 (1-2), pp. 64 - 70, (2001)

第1章 **RF**放電と弱電離プラズマによるプロセス

1.1 **RF**放電の種類

RF (radio frequency) 放電は高周波放電とも呼ばれ,気体に電場を与える際 に高周波を用いる.日本では工業用周波数として 13.56MHz が用いられている. RF 放電は交流電圧を平行平板に印加するか,コイルに印加するかによって性質 が異なり,前述のものは容量結合プラズマ(CCP: capacitively coupled plasma) といい,後述のものは誘導結合型(ICP: inductively coupled plasma)プラズ マという.プラズマ CVD ではこの RF 放電を利用し,薄膜形成を行っている. なお,本実験で利用したものは CCP であり,それについては 2.3 の項で詳細に 記す.

1.2 直流放電プラズマと RF 放電プラズマの放電機構

プラズマを生成するプロセスにおいて, 直流電圧, 交流電圧のどちらを印加す るのかで放電機構は大きく異なる.

1.2.1 直流放電プラズマ⁽¹⁾

低圧ガスの中に挿入された電極に一定電圧を印加したときに発生するプラズ マを,直流放電プラズマという.印加電圧が生じる電界によりガス内の電子はエ ネルギーを与えられ,電界の方向(Anode 方向)へ加速する.その行程でこれ らの電子がガス分子と非弾性衝突するとき,電子のエネルギーによってガス分子 は励起,解離,または電離し,電子自身はエネルギーを失う.このとき,電離衝 突によって新たに作られる電子は電界で加速され,さらなる衝突を引き起こし, 電子は増倍していく.このようにねずみ算式に電子が増加していく群を,電子な だれという.また,このような衝突電離作用による電子生成機構をα作用という.

一方,電離衝突によって作られる正イオンは電界と逆方向(Cathode 方向)へ加速され,やがて陰極に到達し,二次電子を放出する.このようなイオンによる二次電子放出機構をγ作用という.この電子は陽極に向かって加速され,その途中でα作用を引き起こす.直流放電プラズマでは,α作用,γ作用,また,電子の放電管内または電極での吸収とイオンとの再結合がバランスして放電の維持がされている.

1.2.2 高周波放電プラズマ⁽²⁾⁽³⁾

周波数が数 MHz となる RF 放電では、直流放電とは構造が異なる.また、こ

の場合電極は陰極・陽極といった区別をすることはできなく,瞬時陰極・瞬時陽極,またはアース電極・パワー電極と呼ぶ.

交流電圧を印加したとき、プラズマ中の電子や正イオンが電界方向または電界 逆方向に単振動をするが、イオンと電子の質量は大きく差があるために電界で加 速され進む距離(イオンまたは電子の単振動の振幅)に差が生じる.印加電圧が 低周波領域(通常数百 kHz)のときは電子、イオンともに印加電圧に追従し、 直流放電プラズマと同様にα作用とγ作用によって放電が維持されるが、質量の大 きいイオンは周波数が上がるにつれて単振動の振幅が小さくなり、瞬時陰極に到 達できるイオンの数が減少する.そのためγ作用も減少し、直流放電とは異なっ た特性を示すことになる.

さらに周波数を上げた高周波領域(通常 MHz 以上)では,電極間距離よりも 正イオンの振幅が小さくなり,電極間で捕捉(trapping)されて瞬時陰極に到達 できなくなるため,γ作用はほとんどなくなる.その状態からさらに周波数を上 げると,ついに電子もプラズマ中に捕捉され,瞬時陽極に到達する電子数が減少 する.このとき電子の補充は電極間でのα作用によるもののみとなり,これによ って放電は維持される.

γ作用を必要としないので、電極を放電管内の外に出しても、あるいは電極を 絶縁物で覆っても放電が起こる.このため RF 放電は電極物質の混入のない清浄 なプラズマを得ることができ、幅広い分野で使われている.

3 容量結合型プラズマ⁽⁴⁾⁽⁵⁾

容量結合型プラズマ(CCP)は、平行平板電極を真空容器内に設置し、電極に RF電圧を印加して気体中に高周波電界を形成する放電機構である. CCPではブ ロッキングコンデンサ(blocking capacitor)をパワー電極の直前に挿入する必 要があり、ブロッキングコンデンサがない場合放電が起こらない. これは放電管 内の電子とイオンによる電流(電子電流,イオン電流)の移動速度の違いによる ためである. CCP で放電を起こすためには、自己バイアスという概念が重要で ある.

CCPの簡単な回路を Fig.1.1 に示す. 交流の供給電源を Vaとし,パワー電極 表面の電圧を Vbとする.いま Vaが正の周期であるとすると, Vbも正となる. 電子はパワー電極の正の電界に引かれ集まることで,パワー電極の正の電界を弱 める.また,パワー電極に集まった電子群は負の電界をつくり,他の電子を追い 返しイオン群を引きつけ,イオン電流を増加する.なお,ブロッキングコンデン サが挿入されていることにより, RF電源にキャリアが流れることはない.

次に Vaが負の周期になると、パワー電極は電子によって電界を弱められた状態から負に帯電され、Vbは RF 電源で印加される電圧よりも大きな負の電位になる. 直前の正の周期でパワー電極に集まっていた電子はアース電極の方向へ加速され、イオンはパワー電極の方向へ引きつけられる.

これらを周期的に繰り返すことでパワー電極の電位は下がり,やがて電子電流 とイオン電流が平衡するポイントに落ち着く.このときパワー電極は接地電位に 対して負の電位が発生しており,それを自己バイアス(self-bias)電位という.こ の電位よって V_bは V_aに対して Fig.1.2 のように変化する.



Fig. 1.1. Discharge schematic on a CCP



Fig. 1.2. Self bias (V_a : Supplied voltage, V_b : Power substrate voltage)

パワー電極の電圧 Vbは自己バイアス電圧により Fig.1.2 のとおりになり,電源電圧 よりも負の電圧の周期が長くなる.このことは正イオンが電極の電界で加速される時間の増加,つまりイオン電流の増加につながる.

また,自己バイアスは負の電位であるので,パワー電極付近に正イオンを引き つける.集まった正イオン群は正の空間電荷層,イオンシース (ion sheath)を 形成する.放電の特徴である発光は,電子衝突によって励起された電子の緩和に 起因し,発光の強度は励起電子の密度とエネルギーに依存する.イオンシース内 では電子密度が減少して電子の衝突が減少し,励起原子密度も小さくなるために, シース部は比較的暗部 (dark space) で覆われる.これはプラズマと接触するす べての物体の周りに形成されるシースの共通の特徴である.

1.4 弱電離プラズマと各種プロセス

弱電離プラズマとは、プラズマ空間中を飛行する気体分子の電離度がおよそ 10⁻³程度であるプラズマのことである.対照的に、ほぼ全ての気体分子が電離し ている状態のプラズマを完全電離プラズマと呼び,例を挙げれば太陽や核融合炉 がこの完全電離プラズマの状態にあたる.

弱電離プラズマは、電子と気体分子(≒イオン粒子)の質量差から、電子温度 (数 eV~数 10eV)とイオン温度(0.1eV以内)に大きな隔たりがある.このこ とより非平衡プラズマとも呼ばれ、高エネルギー電子を利用し、特定の粒子のみ を励起・電離させることができる.この性質は材料工学、物質工学をはじめとす る様々なプロセスで用いられており⁽⁶⁾、代表例として

- ・ 薄膜堆積:プラズマのエネルギーを利用して材料ガスを分解し、機能性薄膜の堆積を行う
- ・表面改質:プラズマのエネルギーで、材料の表面に異質な原子・分子を打ち込み、もとの材料とは異なった性質を持つ表面を作り出す
- エッチング:反応性の強いガス(主に電気的負性ガス)をプラズマ状態にし、
 ターゲットとなる基板の表面を化学的に削り出す

の3つが挙げられる.本研究では、そのプロセスの中でも薄膜堆積に注目し、機能性薄膜の堆積を行った.

プラズマを用いた薄膜堆積には主に2つの手法が挙げられる.一つは、ターゲットとなる材料にアルゴンをはじめとする不活性ガスをプラズマ状態にして打

ち込み、叩き出された材料を基板に堆積させる「スパッタリング」であり、もう 一つは気相中に材料となる各種ガスを混合させ、プラズマのエネルギーで分解し、 そこで化学的な反応を経た粒子を基板上に堆積させる「プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition:化学気相堆積)」である.本研究では、この2

種類の薄膜堆積法から CVD 法を用い薄膜堆積を行った.

CVD 法はプラズマを用いる方法以外にも、熱を用いて材料を分解する「熱 CVD」、レーザーで材料を分解する「レーザーCVD」などがあるが、弱電離プラ ズマを用いたプラズマ CVD 法は、その各種 CVD 法の中でも低温プロセスであ るという特徴がある.プラズマ CVD 法の詳細については次項で述べる.

1.5 プラズマ CVD 法⁽⁷⁾

CVD(Chemical Vapor Deposition)とは化学気相成長法のことであり、原料と なる物質をガス状態で供給し、気相中で分解させ、基板に膜として検出する方法 である.ガスの反応のために利用されるエネルギーの種類によって、熱 CVD、 光 CVD、プラズマ CVD など種々の方式が開発されている.

プラズマ CVD (Plasma-Enhanced CVD) は、プラズマ中での気体分子に対 する電子衝突により熱的に非平行な状態で反応物質を励起し、化学的に活性化さ れたイオンやラジカルを利用する.そのため、基板の温度を低くして薄膜を作成 することが可能となる.例えば、熱 CVD 法では高温製膜のため(このとき基板 温度は 800~1500℃となる)耐熱性材料の使用など限られたプロセスに限定さ れる場合が多いが、プラズマを用いた CVD 法では化学的に活性化されたイオン やラジカルを利用するため、基板温度が 500℃以下の状態で薄膜を作成すること が可能となり、熱的損傷の減少、非耐熱性基板への薄膜形成などを可能とする. 以下にプラズマ CVD プロセスの特徴を示す⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

(1) 原料は気相状態で反応させるので、気体原料はそのままで液体・固体原料は気化して用いることができ、原料物質の選択肢が広い.

(2) プラズマ状態にある物質はかなりの高エネルギー状態にあり、反応温度 を熱化学反応よりも低くすることができる.また、熱力学的に反応が可能であっ ても生成反応が著しく遅い場合、プラズマ励起状態を経由することにより反応が 促進され、動力学的には通常困難と考えられる反応が可能となる.そのため、従 来不可能視されていた種々の組成比を持つ新素材の開発,高温でしか生成しない

材料の薄膜が作成可能となりうる.

(3) 膜形成において、反応させるガスの割合、圧力、基板温度など複数のパ ラメータを独立で制御できるが、再現性を含め制御がより難しくなるという問題 点がある.

1.6 プラズマ CVD 法による薄膜形成過程

プラズマ CVD 法による薄膜は、反応ガスの原子、イオン、分子などの粒子が 基板上に飛来し、凝縮されることによって形成される.反応ガスでは電界で加速 された高エネルギー状態にある電子がガス粒子に衝突するため、励起、解離また は電離し、以下のように励起分子、原子、電子、各種分子、ラジカル、イオンを 生成する.

 $XY + e \rightarrow XY^* + e : 励 ₺ (excitation)$ $XY + e \rightarrow X + Y + e : f # @ (dissociation)$ $XY + e \rightarrow XY^+ + 2e : 電 @ (ionization)$ $\rightarrow X + Y^* + 2e$

ここで生成されたラジカルなどは中性粒子であるため,拡散によってプラズマ 中から全方向へ移動する.電子,イオンの荷電粒子は電界の方向またはその逆方 向に引き寄せられ移動する.この粒子の移動の際にも中性粒子と荷電粒子は互い に衝突を繰り返し,プラズマの拡散,維持がされ,やがて基板表面に反応活性種 が衝突し,その運動エネルギーを熱エネルギーとして放出する.析出した固体は この熱エネルギーを得て基板表面で運動を行い(migration),エネルギーが安定 な位置で結晶と微構造を形成し,膜を堆積していく.これらの反応行程を Fig.1.3 にまとめる.以上より,プラズマ CVD プロセスによる薄膜の形成は,反応ガス の粒子のエネルギー,それらの相互作用,基板材質と電荷交換を含めた相互作用, 基板温度などに大きく影響されることが予測される⁽¹⁰⁾.



Fig. 1.3 Deposition mechanism on a Plasma CVD method

本研究において、プラズマ CVD 法による薄膜堆積として「窒化ホウ素(BN) 膜」および「窒化炭化ケイ素(SiCN)膜」の2種の膜について堆積を行い、種々 の条件の変更によって膜に与える影響の調査を行った.

窒化ホウ素膜は、内部に構成される立方晶系窒化ホウ素(c-BN)がダイヤモ ンドに次ぐ硬度を持つという性質、および炭素を含まない構造ゆえに鉄系材料に も適用できる高硬度コーティング材料として、低温化での合成が活発に研究され ている材料である.

窒化炭化ケイ素膜は半導体における機能性絶縁膜として注目される材料であ るが、内部に構成されるβ-CN が理論上、ダイヤモンドより硬い硬度を持つとさ れており、保護膜材料また MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)の用 途への応用も期待されている.

これら薄膜堆積において,種々の解析装置を用いて物性の測定を行ってきたが, プラズマの内部状態と実際に堆積される膜の相互関係の調査のために,薄膜堆積 と同時にリアルタイムでのプラズマ診断を行うことのできる画像処理法を用い た発光分光装置の開発を行った.

1.7 むすび

第1章において, RF プラズマ CVD 法における弱電離プラズマの諸性質, 薄 膜堆積法の概要を述べた.非平衡の弱電離プラズマでは,本章で述べたような事 象が複合的に存在し,互いに影響を及ぼし合っている.つまり,実際の薄膜堆積 時のプラズマ状態は単純な理論のみで説明できるわけではないが,薄膜堆積の基 本的なプロセスを適切に理解しておくことは,種々の測定によるパラメータより プラズマ状態を把握するために重要なことと考える.

本研究において,プラズマ状態の計測には自己バイアス測定や発光分光法を主 に用いた.これらの測定結果と本章の基本的なプラズマ粒子の振る舞いを照らし 合わせ,薄膜堆積時の電子や気体粒子の振る舞いを考察して行くものとする.特 に,発光分光法については本研究の進行に伴い,新規に開発検証を行った.詳細 は第2章にて述べる.

文 献

- (1) 坂本三郎・田頭博昭著:「新高電圧工学」,朝倉書店, pp.46-52 (1974)
- (2) 電気学会放電ハンドブック出版委員会編:『放電ハンドブック(上巻)』,オーム社, pp.336 (1998)
- (3) 佐々木敦:「RF プラズマ CVD 法によるシリコンカーバイド(SiC)膜体積の低温化
 プロセスによる研究」(平成 16 年度博士学位論文), 室蘭工業大学, pp.10 (2005)
- (4) Brian N.Chapman 著・岡本幸雄訳:「プラズマプロセシングの基礎」, 電気書院,
 pp.50-51, 130 (1993)
- (5) 堤井信力著:「プラズマ基礎工学」,内田老鶴圃, pp.23 (1997)
- (6) 伊達広行:「プラズマ応用技術におけるシミュレーション研究: 2.低温プラズマ放電の基礎」, J. Plasma Fusion Res. Vol.80, No.2, pp.113-118 (2004)
- (7)市村博司・池永勝著:「プラズマプロセスによる薄膜の基礎と応用」,日刊工業新聞社, pp.16, 29, 59 (2005)
- (8) 伊藤昭夫編著:「薄膜材料入門」, 裳華房, pp.127-129 (1998)
- (9) 金原築編:「薄膜」, 日本規格協会, pp.60 (1991)
- (10) 佐々木敦:「RFプラズマ CVD 法によるシリコンカーバイド(SiC)膜体積の低温化プロセスによる研究」(平成 16 年度博士学位論文),室蘭工業大学,pp.7-8 (2005)

第2章 発光分光測定装置の概要および開発

2.1 はじめに

プラズマ測定の手段は様々であるが、プラズマの内部を直接測定するにはプロ ーブ法や質量分析法、透過光と入射光の差分から間接的に内部状態を考察するに は In-Situ 吸光法など、用途と環境に合わせて適切な選択を行う必要がある.

当研究室では、長きにわたり発光分光法によるプラズマ測定を行ってきた⁽¹⁾⁽²⁾. このプラズマ発光分光測定法は、プラズマ容器に取り付けられた石英のビューイ ングボートより光を直接測定するため、プラズマ空間に異物を挿入する必要がな く、プラズマ状態を乱さないという特徴がある.特に、プラズマ CVD 法による 薄膜堆積にとって、発光分光法による「プラズマ状態を乱さない」という特性は 非常に有用である.しかしながら、時々刻々と変化するプラズマ状態を精確に把 握するためには、高速な測定が必要とされてきた.特に、プラズマの光を画像情 報として取り込み、画像処理によって空間状態を考察するためには、撮像やノイ ズ除去、S/N 比向上のための重ね合わせ処理などの一連の処理を高速化する必要 がある.また、現在と比較してコンピュータの処理能力が乏しい時代に構築され たシステムは、計算能力を少しでも向上させるために、DSP (Digital Signal Processor)のような外部処理装置を含むことがある.このため、システムおよ びプログラムがブラックボックス化され、システムの改変や刷新が容易に行えな いという弊害を生じた.

本章では、便宜上「旧システム」と「新システム」という言葉を用いる.「旧 システム」とは文献⁽¹⁾⁽²⁾に示される、本研究室にて従来開発され用いられてきた、

MS-DOS を搭載したパーソナルコンピュータである NEC・PC9801RA, パーソ ナルコンピュータ上に取り付けられた DSP(総合計画工業・MB86220EX)およ びフレームメモリ(サイバーテック・CT-9800B)を用いる方式を指し,「新シ ステム」とは本章にて新規開発されたシステムを指す. 旧システムの欠点として 前述の通り, DSPの制御に部外者によって開発されカプセル化された制御ソフ トウェアを用いていたため,制御方式の変更が困難であること,また DSP 自体 を搭載するコンピュータが古いものであり,今後の保守・メンテナンスが困難で あることが挙げられる.

本章では、一連の画像処理システムを見直し、DSPを用いないコンピュータ 本体のみの制御で高速処理を達成すること、またブラックボックス化されていた 画像処理ソフトウェアを全て独自に開発することにより、今後の改変を容易にす ることを目的として新規システムの開発を行い、旧システムとの比較および検証 を行った.

2.2 発光分光測定の概要

2.2.1 発光検出系

本研究で用いた発光分光装置の概略図を Fig.2.1 に示す.この概略図は新シス テムおよび旧システム両方で共通の系である.以下,プラズマの発光を分光,増 幅し,コンピュータに取り込むまでの装置群を詳細に説明する.

プラズマの発光は,放電時のガス種によっては非常に多くの波長成分を含む可 能性がある。特に、特定の励起種のみの発光に注目し、その励起種のプラズマ中 における振る舞いを測定するには,多くの波長成分から特定の波長のみの発光を 任意に選択し、分光する必要がある、分光には回折格子型モノクロメータ(リツ -応用光学・MC-30N, 波長分解能: 0.1nm, 波長領域: 200nm~1200nm)を 用い、プラズマ発光の波長分解を実現した.また、数多くの波長成分から分光さ れた光は必然的に非常に微弱であるため, CCD (Charge Coupled Device: 電荷 結合素子)カメラで感知できる程度まで増幅する必要がある.光増幅には、高速 ゲート型および光束近接型イメージインテンシファイア(浜松ホトニクス・ V3063U および V2697U)を用い、光強度を 107倍程度まで増幅した.本研究で は、13.56MHz を発生させる RF (Radio Frequency:高周波) 電源 (パール工 業・RP-1000C)によって、プラズマ反応容器内の上部電極に高周波電圧を印加 しているが、この RF 電圧に同期した高電圧パルスジェネレータ (Princeton Instruments · PG-200) によって, 高速ゲート型イメージインテンシファイア をシャッタリングさせている. つまり, RF のある特定の位相のみに注目し, そ の位相における粒子の振る舞いのみを発光として取得することができるのであ る.このゲーティングにより、プラズマ発光の時間分解を実現した.高速ゲート

型イメージインテンシファイアについての詳細は2.2.2.2項において詳細に述 べる.2台のイメージインテンシファイアを通過し増幅された光は、60fpsのフ レームレートを持つ CCD カメラ(日本電気・TI-23A、有効画素数:266664 ピ クセル(512×492 ピクセル))によって電気信号に変換され、計算機に取り付け られたフレームグラバボード(サイバーテック・CT-3000AX)により 256 段階 (=8bit) に量子化され、記憶領域に格納される.この画像データの縦方向をプ ラズマ反応容器の極板間ギャップ空間に見立てることにより、プラズマ発光の空 間分解を実現した.各光学系は合成石英レンズで結合されており、特にモノクロ メータへ入射する光は、入射スリット高さとプラズマ反応容器内の電極間隔が対 応するよう調整される.画像データの空間分解能は、CCD カメラの画素数とギ ャップ長によって決まる.ギャップ長を 30mm とすると、CCD カメラの縦方向 有効画素数である 492 ピクセルを最大限利用した場合、約0.06mm/pixel となる.



Fig. 2.1. Spectroscopic system

2.2.2 時間分解測定

前項,イメージインテンシファイアの項でも軽く触れたが,時間分解測定とは, プラズマを発生させる電源電圧の位相を時間軸,そのときの発光を強度軸と見立 て,電源電圧1周期のどの位相にどのような発光がどの位置に起こるかを測定す る手法である.発光検出系の1段目におかれた高速ゲート型イメージインテンシ ファイアに印加される高電圧ゲートパルスは RF 電源電圧によってトリガされ ており,高電圧パルスジェネレータのディレイタイムおよびパルス幅を任意の値 へと適切に設定することにより,電源電圧波形の任意の位相の発光のみを透過増 幅し取得することができる.ゲート駆動回路の概要図を Fig.2.2 に示す.イメー ジインテンシファイアは光電面 (C), MCP (Micro Channel Plate) および蛍光 面(S)にて構成されている.定常状態では光電面に正のバイアス電圧を印加し、 光電面で電子へと変換された光電子を光電面に引き寄せ, MCP へと到達させな いようにする. そこへ瞬間的に負の高電圧パルスを印加することにより, パルス 幅相当時間だけ光電子を MCP および蛍光面へと送り出し、そのパルスは馬装等 の時間の発光のみを取得することができる.例えば, RF 電源電圧の周波数を 13.56MHz(すなわち1周期約74ns)とすれば、パルス幅を6ns(13.56MHzの RF電源電圧周期の約12分の1の時間に相当),ディレイタイムを18nsと設定 することによって、RF 電源電圧のおよそ $\frac{3\pi}{6} \sim \frac{4\pi}{6}$ 位相(12分割中の4番目に相 当)においてプラズマ空間中で起こりえる発光のみが取得できる.このような仕 組みを利用して、プラズマ発光の時間分解測定を実現している.

なお,本研究で用いた高電圧パルスジェネレータの時間分解能は 1ns である. 本来であれば 13.56MHz 電源電圧 1 周期を正確に 12 分割すれば 6.15ns 程度で ある. つまり, 6ns ずつディレイタイムを増加させていくと, 6 周期で約 1ns の

ずれが生じる.本研究ではこの 1ns のずれを無視し,13.56MHz 電源電圧 1 周期を 72ns と見做し,測定を行っている.



Fig. 2.2. Operation of the high-speed gated image intensifier

2.2.3 画像処理系

CCD カメラによって電気信号に変換された画像情報は, Microsoft Windows 上で動作する, Visual Basic 6.0 によって記述された 2 つのアプリケーションに より処理される. CCD カメラからの画像を読み込み, バックグラウンド減算処 理や重ね合わせ処理を行った後に画像データとして保存する撮像アプリケーシ ョン, 保存された画像を読み込み, プロファイル作成のための処理を行う画像処 理アプリケーションの 2 つについて説明する.

CCD カメラから送られてきた画像情報は、一旦フレームグラバボード上のフ レームメモリに格納される.このフレームメモリは約 2MB の容量空間を持ち、 計算機との画像情報のやりとりは、全てこのメモリを介して行われる.このフレ ームメモリは CCD カメラからの画像情報を受けて常に更新され続けており、計 算機側からのコールを受けて任意のタイミングで計算機上のメモリへと画像情 報を転送する.CCD カメラのフレームレートが 60fps であるので、このメモリ 上の画像情報は1秒間に 60 回更新されることになる.また、CT-3000AX は DMA

(Direct Memory Access) 転送機能を有しており,計算機上のメモリへの高速 転送が可能である.最大転送速度は 250MB/sec である.撮像アプリケーション からのコールにより,計算機上のメモリへ転送された画像データは,S/N比の向 上を目的とした任意回数の重ね合わせを行う.このとき,環境光によるノイズの 影響を最小限にするために,画像データの1枚1枚に,あらかじめ撮像してお いたバックグラウンド画像によるバックグラウンド除去の演算が施される (Fig.2.3).一通りの演算を終えた重ね合わせ画像は,Windows ビットマップ 256 階調 (8bit グレースケール)の規格に収まるよう,規格化が施される.規格 化された画像データは,1から分割数(12分割であれば12)までの位相位置と, 規格化に用いた除算値の2つのパラメータを名前として,計算機上の記憶装置に Windows ビットマップ形式で保存される. なお,本研究で用いたフレームグラ バである CT-3000AX は,10bit の量子化精度(8bit と比較して4倍の精度)で の取り込みも可能であるが,10bit のグレースケール画像は特殊な用途のみの形 式であり一般的に用いられない方式である上,画像処理ソフトウェア開発の都合 上,Windows ビットマップ形式に対応させる必要があったため,本章では8bit の量子化精度とした.しかしながら,今後の画像規格等の進展により,10bit 精 度におけるシステムを考慮する余地は残されていると考える.

高電圧パルスのディレイタイムを少しずつ(13.56MHz, 12分割の場合であれ ば 6ns)変更しながら、上記の一連の画像撮影を行い、RF電源電圧1周期に相 当する画像を取得,保存してゆく.分割枚数分保存された画像は、画像処理アプ リケーションによって、画像中心を基準として左右24ピクセル、合計48ピク セルに短冊状にトリミングされ、12枚のうちの最大発光強度が得られた画像の 規格化値を基に再構成される.次に、トリミングされた12枚の画像をRF電源 電圧波形の位相順に並べ、ノイズ除去のために中間値フィルタ(3×3)が施され る(Fig.2.4).最終的に、要素間を4階(3次)B・スプライン法および5点移動 平均法で補間、平滑化し、カンマ区切りテキスト形式で保存された後、グラフ作 成ソフト(例えばOrigin Lab・Origin シリーズなどの3次元グラフ出力ソフト) によってプロファイル化される⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

プロファイルの Time 軸は RF 電源電圧の 1 周期の位相に対応する時間 (13.56MHz であれば 0~74ns),また Gap 軸はプラズマ反応容器の上部電極と 下部電極との間の空間(平行平板ギャップ長を 30mm とすれば,0mm 地点を上 部電極,30mm 地点を下部電極)と対応しており,このプロファイルによって,

位相の変遷によるプラズマ発光の時間的・空間的変化を考察することができる. なお,画像の再構成時には Windows ビットマップの規格に合わせて 256 階調 で画像処理を行うが,数値データとして書き出す際には,規格化時に用いた除算 値で積算することによって,実際の輝度データへと復元することも可能である. この実際の輝度データへと復元することによって,同一測定条件下(イメージイ ンテンシファイアの MCP ゲインや CCD カメラの絞りなどを同一とする)にお ける絶対的な光量の比較検討ができる.本論文では,実際の輝度データへの復元 は行わず,全てのプロファイルを 256 階調に規格化した数値データで作成した.



Fig. 2.3. Background subtraction



Fig. 2.4. Result of the image processing

(Value: Plasma emission phase against RF voltage waveform)
2.3 検証

3.1 平滑化処理の妥当性

各種フィルタリングによる平滑化処理の妥当性を検証するため, H₂ 放電によるプロファイルを作成した. Fig.2.5(a)は画像データをそのままカンマ区切りテキスト形式で数値化しプロファイリングしたもの,(b)は画像データを基に,B-スプライン法および移動平均法により補間,平滑化したものをプロファイリングしたものである.2つのプロファイルを比較すると,(a)では画像のトリミング,結合に伴う段つきや粗さが目立つが,(b)では滑らかなプロファイルとなっている.また,Time軸,Gap軸に対する発光強度を比較しても,本来のデータをおおきく損なうような差異は見られず,各位相の最高発光強度の点を滑らかに繋ぎ合わせたようなプロファイルになっていることがわかる.本来,データのS/Nを改善するには膨大なデータの取得と重ね合わせが必要であるが,本装置はブラズマ測定という性質上,特定の現象を素早く補足する必要から測定時間の短縮が求められる.B-スプライン法および移動平均法を適切に施すことによって,膨大な画像データの取得を行わなくとも,元データの大まかな形は維持しつつ,S/N比の改善されたプロファイルの取得が可能であるといえる.



(b) B-spline and moving average smoothing performed

Fig. 2.5. Profile of plasma emission intensity

2.3.2 旧システムとの比較

旧システムと新システムの互換性を確保しつつ,撮像アプリケーションや画像 処理アプリケーションのアルゴリズムの見直しを行った.具体的には、メモリの 制約上旧システムでは独立した数種の画像処理ソフトウェア(画像の最高輝度探 索用、トリミング用、メディアンフィルタ用、結合用、平滑補間用)が行ってい た一連の処理を,新システムでは単一の画像処理ソフトウェアが全て担うように 開発を行った. そこで, 旧システムとの比較検証のため, 放電ガスを H2, 気圧 133Pa, 電源周波数 13.56MHz, 電力 100W, H₂流量 50sccm, 電極温度を非加 熱とし、H_a(n=4→n=2:486.2nm)の時空間分解画像を取得し、新旧2つの画 像処理システムによってプロファイルを作成した.従来の画像処理システムおよ び新しく開発した撮像システムでそれぞれ12枚の画像(13.56MHzを12分割) を取得し、新旧2つの画像処理システムで画像処理を行った H_gの発光分光プロ ファイルを Fig.2.6 に示す. 12 枚の画像は 13.56MHz を 12 分割したものである から,各々が6nsずつの位相差を持っている.水素をはじめとする電気的正性 ガスによる容量性 RF プラズマは、バルク中での多数キャリアである電子が正イ オンシースへ移動した後、シース端で反射される際に起こる電離衝突によって放 電が維持される(6)(7). つまり, 正イオンプラズマである水素の放電維持機構を考 慮すると、得られたプロファイルは妥当な結果であり、旧システムとのプロファ イル画像の差異がほとんど見受けられないことから,新システムが旧システムと の十分な互換性を有していると考えられる.



Fig. 2.6. Results of processing obtained by (a) the old system and (b) the

new system

2.3.3 撮像速度考察

次に,撮像速度について考察する.グレースケールビットマップ画像の1ピク セルあたりの最大情報量は 8bit=1Byte であるため,本研究で用いたカメラの有 効画素数 266664 ピクセル (512×492 ピクセル)より,画像データ1 枚あたり の容量は最大 266664Byte である.フレームグラバボードの DMA 最大転送速度 は 250MB/sec であるので,1秒間あたりの最大転送枚数は理論上,約 983 枚 (983fps) である.カメラのフレームレートが 60fps であることを考慮すると, 十分高速な速度であると考えられる.従って,カメラのフレームレートと比較し て,フレームグラバボードの DMA 転送速度が大幅に高速であるため,ソフトウ ェア側でウェイトを置き,画像取得速度をコントロールする必要があった.本研 究では,ソフトウェア側で約 17ms のカウンターウェイトを置き,カメラ側のフ レームレートである 60fps に合うよう調整をした.このウェイト間隔を調整する ことで,さらに高速なフレームレートを有するカメラにも十分対応できると考え られる. 旧システムでは,60 枚の画像取得,重ね合わせ,バックグラウンドの 除去といった一連の演算に約 45 秒の時間を要していたが,本研究で得られた結 果では,カメラのフレームレートと同等以上の高速演算を実現することができた.

2.3.4 ループ回数比較

撮像速度の考察によって,十分な撮像速度を有することが立証できたため,短 時間で大量の画像の読み込みが可能であることが示された.したがって,重ね合 わせ回数を増加させることによる,S/N比の向上が期待できると考えられる.最 後に, 重ね合わせの回数を変化させることによって, プロファイルにどのような 影響を与えるかを考察する. Fig.2.7 は、撮像時のループ処理を 60 回、120 回、 180回, 240回と変化させた場合の画像処理結果である. 放電ガスを H₂, 気圧 133Pa, 電源周波数 13.56MHz, 電力 100W, H₂流量 50sccm, 電極温度を非加 熱とし, H_a(486.1nm)の発光を観測した. 60fps で 60 枚の画像の読み込みに は1秒の時間を要することから、120枚で2秒、180枚で3秒、240枚で4秒の 時間を要する.4 枚の画像を比較すると、ループ回数が増加するにしたがって、 明るい部分と暗い部分の差が大きい,コントラストの強い画像になっていること が分かる.このことは、ループ回数の増加によって、発光の強い部分と弱い部分 の差が強調されていることを表している.4枚の画像より作成したプロファイル を Fig.2.8 に示す. こちらも、ループ回数の増加によって、ピーク位置が徐々に 高くなっていることが分かる. Fig.2.6 で得られたプロファイルと多少形が異な っているが、これは MCP のゲインを変更したためと考えられる.加えて、下部 電極近傍(25~30mm 付近)の発光の弱い部分は低いままであることから、ル ープ回数の増加による S/N 比の向上と発光部分の強調化が示された.しかし, 画像やプロファイルのおおまかな形に大幅な変化が見られないことから,ループ 回数は 60 回程度でも、前述の平滑化処理を適切に行うことで十分実用に耐えう るプロファイルを作成できると考えられる.

Fig.2.9 と Fig.2.10 は、放電ガスを N₂、気圧 133Pa, 電源周波数 13.56MHz,

電力 60W, N₂流量 50sccm, 電極温度を非加熱とし, N₂ 2p(0,0) (C³ $\Pi_u \rightarrow$ B³ Π_g : 337.1nm)の発光を観測したプロファイルである. Fig.2.9 より, H₂の場合と同 様, ループ回数を増加させることにより,よりコントラストの強い画像が得られ た. また Fig.2.10 より, H₂の場合と同様, ループ回数を変化させてもプロファ イルの大まかな形に大きな変化は見られなかった.



(a) 60 Loops

(b) 120 Loops



- (c) 180 Loops
- (d) 240 Loops
- Fig. 2.7. H_2 discharge results of processing at (a) 60, (b) 120, (c)

 $180 \ {\rm and}$ (d) $240 \ {\rm of} \ {\rm loop}$



Fig. 2.8. H_2 discharge profiles at (a) 60, (b) 120, (c) 180 and (d) 240 of

loop





(d) 240 of loop



Fig. 2.10. N_2 discharge profiles at (a) 60, (b) 120, (c) 180 and (d) 240 of loop

2.3.5 考察まとめ

以上より,高速な撮像速度を得るという点で,理論上の撮像速度が約 983fps であること,また,ループ回数を増加させることにより若干の S/N 比向上が見 受けられたが,プロファイルの形自体に大きな変化が見られないことより,60 枚の画像データを約 1 秒間で処理できたという結果を考慮すると,十分に本来の 目的を達成できたと考える.さらに,より高速なフレームレートを持ったカメラ への対応を期待させる結論を得ることができた.

2.4 むすび

以上,本稿において,画像処理法によるプラズマ発光分光解析にかかる装置の開 発と検証を行った.以下にまとめを示す.

- (i) 中間値フィルタ,移動平均法および B-スプライン法の妥当性を検証した.
- (ii) H₂放電の H_βプロファイルより、旧システムと新システムで取得される
 データに大きな差異がないことが確認された.このことより、システムのオープン化が達成されたと考える.
- (iii) 理論上の撮像速度が 983fps であることより、十分に高速な動作を確保 した.
- (iv) ループ回数増加による S/N 比の向上を確認した.しかし,画像自体の形
 およびプロファイルに大きな差異が見受けられないことより,ループ回
 数は 60 回で妥当と考える.

文 献

(1) 伊藤秀範,池田誠,武山保人,佐藤孝紀,中尾好隆,田頭博昭:「画像処
 理法を用いたプラズマ分光診断法の開発と水素 RF プラズマへの適用」,電気学
 会 C 分冊, Vol.115, No.3, p.475 (1995)

(2) 伊藤秀範,池田誠,佐藤孝紀,中尾好隆,田頭博昭:「窒素 RF プラズマの発光分光診断」,電気学会 A 分冊, Vol.121, No.5, p.465 (2001)

(3) 安居院猛,長尾智晴:「C言語による画像処理入門」,昭晃堂(2000)

(4) 安居院猛,関根詮明,佐野元昭:「C 言語による画像処理演習」,昭晃堂(2005)

(5) 昌達慶仁:「[詳細] 画像処理プログラミング」, SoftBank Creative (2008)

 (6) 真壁利明:「3.計測とモデリング:3.3 負イオンプラズマのモデリング: 負イオンを見直そう(<特集>負イオン特集)」,プラズマ・核融合学会誌,Vol.72, No.11, p.1138 (1996)

T. Makabe, N. Nakano, and Y. Yamaguchi : "Modeling and diagnostics of the structure of rf glow discharges in Ar at 13.56 MHz", Phys. Rev. A Vol.45, No.4, p.2520 (1992)

第3章 窒化ホウ素 (BN) 薄膜の堆積

3.1 研究の目的と概要

超軽量,高強度,高耐熱等の機能を有する材料の需要の高まりに伴い,難削材 加工に使用する工具の性能向上が求められている.難削材加工工具は,一般的に は硬質被覆を施した超硬工具である.ダイヤモンド膜や DLC (Diamond-like Carbon) 膜は,代表的な硬質被覆材であるが,これらは炭素と鉄との高い反応 性のために鉄系工具には使えない⁽¹⁾.鉄系素材にも適用できる高硬度の硬質被覆 材の実用化が望まれる所以であり,ダイヤモンドに次ぐ硬度を持つ窒化ホウ素 (BN)は有力材料である.

BN は乱層構造のもの(turbostratic BN, t-BN)をはじめ常圧相の六方晶系 (hexagonal BN, h-BN)と高圧相の立方晶系(cubic BN, c-BN)のものも合成され る. c-BN はダイヤモンドに次ぐ硬度を持つことから,これを被覆した加工工具 の開発が望まれ,低温低圧下で合成法の研究が精力的に行われている.

例えば,堤井らは,BF₃とN₂を主材料ガスとする CVD 法で Si 基板上に c-BN を堆積し⁽²⁾,斎藤らは BCl₃と NH₃を主材料ガスとする常圧 CVD 法で BN 膜の 結晶性と析出温度の関係を検討している⁽³⁾.一方,爆発性,腐食性,有毒性を有 する BF₃や BCl₃などの材料使用を避けた BN 膜堆積の研究も行われている.例 えば B₄C をターゲットとした熱レーザー法による B-C-N 膜の堆積⁽⁴⁾, h-BN を ターゲットとしたスパッタリング法による BN 膜堆積⁽⁵⁾等がある.また,トリメ チルボレート(B(OCH₃)₃:以下 TMB)を主材料とする BN 膜堆積研究も行われて いる.TMB と N₂を主材料ガスとして,Yasui らはマイクロ波放電(2.45GHz)⁽⁶⁾, Chen らは低周波放電(100kHz)⁽⁷⁾で各々BN 薄膜を堆積している.

本研究の目的は、TMBとN2 を主材料ガスとして 13.56MHzのRF プラズマ CVD 法により高硬度 BN 膜を堆積させ、BN 膜の評価結果から堆積方法を検証す ることである.

3.2 実験装置および実験方法

3.2.1 実験装置

Fig.3.1 は使用した容量結合型プラズマ実験装置である.ステンレス(SUS304) 製の放電チェンバは内径 290mm,高さ 300mm である.平行平板電極系は,上 部(パワー)電極φ200mm と下部(基板)電極φ120mm で構成し,下部電極に直流バ イアス電圧を印加することが可能であり,電極間隔は 80mm 一定とした.電力 は,13.56MHzのRF電源(パール工業 RP-1000C)に整合器(アステック MTM-50) を介して上部電極に供給する.電圧波形の観測は,デジタルオシロスコープ(岩 崎通信機 LT3444LS)で行う.チェンバの排気は,ロータリーポンプ(キャノンア ネルバ M2015SD)と複合分子ポンプ(大阪真空機器製作所 TG200)で行い,到達真 空度は 10⁻⁶Pa である.圧力測定は,電離真空計(アネルバ MIG-831)と隔膜真空 計(日本 MKS TYPE127A)で行う.

材料ガスは, Ar(>99.999%)と N₂(>99.999%), TMB (>97.0%)を用いた. TMB の物性値を Table1, 構造式を Formula 1 に示す. Ar と N₂はマスフローコント ローラにより流量を調整し,パワー電極に開けられた 45 個の穴(直径 0.5mm)を 通して供給する. 常温で液体の TMB は蒸気圧で気化させてストップバルブとニ ードルバルブを介してチェンバ側面から供給し,混合比の決定はチェンバ内の気 圧測定により行う.



Fig. 3.1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Formula	Molecular	Boiling	Melting	Relative
	mass	$point(^{\circ}C)$	$point(^{\circ}C)$	density
B(OCH ₃) ₃	103.92	-34	68-69	0.932

Table1. Chemical properties of TMB

 CH_{3} O B-O $H_{3}C-O$ CH_{3}

Formula 1. Structural formula of TMB

3.2.2 実験方法

一辺 10mmの p型 Si(100)基板をアセトンとメタノールで超音波洗浄し, ブロ アーによって基板表面のアルコールを飛ばし、下部電極中央に設置する.次に、 チェンバ内を 10⁻⁵Pa 程度まで真空引きしたのち、材料ガスを供給して RF プラ ズマを発生させる. Ar と N₂の流量をそれぞれ 10sccm, TMB の混合比 10%, 気圧 80 Pa、堆積時間 2 時間を共通条件とし、

(1)実験1 下部電極を接地して、ギャップ間に電力 p = 40, 60, 80, 100,
 120, 140(W)を印加する.

(2)実験 2 下部電極に DC バイアス電圧 Vb = -50, -100, -150, -200, -250,
-300, -350(V)を加えて、ギャップ間に p = 80(W)を印加する.

以上,2つの実験を行った.

堆積薄膜評価は、フーリエ変換型赤外吸収分光器(FT-IR; BOMEM MB-100)、 ビッカース硬度計(アカシ MVK-G3)、原子間力顕微鏡(AFM; セイコーインスツ ルメント SPI3700)、エリプソメータ(アルバック ESM-1)を用いて行う.全ての 膜質測定は、同様の条件にて3枚堆積させたものを5箇所(中央および4隅)、計 15箇所測定し、その平均を求めた.

3.3 実験結果および考察

3.3.1 印加電力変化における薄膜作成(実験 1)

Fig.3.2 は, 実験 1 の赤外吸収スペクトル測定結果である. 図から, B-O-N(1430-1470cm⁻¹), B-O(1193), h-BN(780, 1380)のピーク^{(5)~(9)}の存在を 確認できた. Fig.3.3 は印加電力に対する吸収ピークの強度変化を, Fig.3.4 はビ ッカース硬度変化を, Fig.3.5 は膜厚変化をそれぞれ表している. これらの図か ら, B-O-N, B-O, h-BN の赤外線吸収強度とビッカース硬度, 膜厚がともに *p* =80 の時に最大となることがわかった. 一方, Fig.3.6 は AFM で測定した印加 電力に対する膜表面粗さ(RMS 値)の変化である. 印加電力に対して, RMS 値は 減少傾向にあった.サンプルによる測定値の大きなばらつきは見受けられなかっ た.

これらの結果より、印加電力の増加は、気相中における TMB の分解、解離を 促進し合成化合物の生成が進行するが、*p>*80 では気相中で電離した Ar が Ar⁺ イオンを形成し膜表面へと衝突することで膜中の分子をスパッタし、結果として 膜表面を平滑化し RMS 値を減少させていると考えられる. すなわち、電力の増 加に伴う Ar⁺の増加や電界によるイオンの加速がより増大する. このことにより Ar⁺が膜表面へと高い速度を持ったまま膜表面へと衝突することによりスパッタ 作用も増大する. 結果として膜表面の平滑化が進み、薄膜の緻密化が図られて RMS 値が小さくなっているものと考えられる. また、*p>*120 では RMS 値にわ ずかな増加が見られた. これは、気相中の反応の活性によるものと考えられる. 実験 1 では、*p=*80 においてヴィッカース硬度系による膜硬度測定値が最大値

(2589Hv)となり、最も硬度の高い薄膜が形成された.以上より、本実験にお

ける BN 膜堆積において, アルゴンイオンの挙動が膜質に大きな影響を与えていることが推測できる.



Fig. 3.2. Infrared absorption of BN films for various p values.



Fig. 3.3. Peaks of infrared absorption intensity vs p



Fig. 3.4. Vickers hardness vs p values.



Fig. 3.5. Film thickness vs p values.



Fig. 3.6. RMS values vs p values.

3.3.2 **DC**バイアス電圧変化における薄膜作成(実験 2)

BN 膜を硬質被覆材として利用するには、c-BN を生成し、より高硬度の薄膜 形成が必要であり^{(2),(10)},基板へのイオン衝撃エネルギーが求められる.実験1 より、アルゴンイオンの挙動を制御することが膜質の向上への有用な手段である ことが考察できた.そのために、基板電極にバイアス電圧 Vb を加え、これを変 化させて成膜を行った(実験 2).基板電極に負バイアスを加えることにより、ア ルゴンイオンの挙動をコントロールし、スパッタ作用を促すことにより膜硬度の 向上、膜表面の平滑化および緻密化が期待できる.

Fig.3.7 は実験 2 における,バイアス電圧を変化させたときの赤外吸収スペクトルの測定結果を示す.この図から,B-O-N, h-BN に加えて c-BN(1070cm⁻¹)のピーク⁽²⁾が確認できる.Fig.3.8 は,V_bに対する各結合種の吸収ピークの吸収強度を表している.図から,B-O-N, c-BN, h-BNのピークが V_b=-200 で最大値を持つことが分かる.本実験で用いた 13.56MHz の RF プラズマでは,正イオンは周波数による電界変化に対して追随できず,バルク中にトラップされる.よって,これを実効的な自己バイアス電圧 V_sから考察する.

Fig.3.9 は、Vb に対する Vs の変化を示したものである. |Vb|>100 のとき |Vs|<|Vb|であるから、ギャップ間の多くの正イオンは基板電極へ移動し、 |Vb|<100 で Vb=0、50 のとき |Vs|>|Vb|であり、正イオンの多くは上部電極方 向に移動すると考えられる. このように、基板電極へのバイアス電圧の大きさに よってプラズマ空間中の正イオンの移動方向をコントロールすることができる ことが分かる. このことは、Vb の大きさによって正イオンの基板表面へ入射す る衝撃エネルギーを加減し堆積薄膜の状態を制御できることを意味する.

実験2の条件では、Vb=-200が最適値であることを示唆する.

Fig.3.10 は V_bに対する 膜表 面粗さ(RMS 値)の変化であり, Fig.3.11 は膜厚変 化をそれぞれ示している. |V_b|の増加に対して RMS 値, 膜厚ともに減少してい ることが分かる. Ar⁺の基板への入射エネルギーの増加に伴い c-BN, h-BN の生 成が促されるが,大きすぎると膜中分子のスパッタ作用が大きくなるとともに基 板表面での反射などが起こっている⁽¹⁰⁾と考えることができる. 結果として, Fig.3.8 で見られように B-O-N や c-BN, h-BN の赤外線の吸収強度が減少して いるものと考えられる.

Fig.3.12 は V_b に対するにビッカース硬度であり, V_b = -200 で最大硬度 4330Hv (42GPa)が得られた.これは、当然 $\langle 3\cdot 1 \rangle$ で得られた 2589Hv (25GPa) よりも大きく(Fig.3.4 参照), H. Yasui *et al.*⁽⁶⁾による BN 膜硬度 19GPa の約 1.7 倍であることを示している.これは、Fig.3.7 の吸光度スペクトルの結果からも わかるように、膜中の c-BN の量が増加したことで膜硬度が向上したと考えられ る.実験 1 と同様、サンプルによる大きな測定値のばらつきは見受けられなかっ た.



Fig. 3.7. Infrared absorption of BN films for various $V_{\rm b}$ values.



Fig. 3.8. Peaks of infrared absorption intensity vs V_b values.



Fig. 3.9. Effective bias voltages vs V_b values.



Fig. 3.10. RMS values vs V_b values.



Fig. 3.11. Film thickness vs V_b values.



Fig. 3.12. Vickers hardness vs $V_{\rm b}$ values.

3.4 むすび

トリメチルボレート(B(OCH₃)₃), 窒素, アルゴン混合ガスを用いた RF プラズ マ CVD 法により堆積させた BN 膜の特性を調査し, 得られた結果を以下にまと める.

- (1)基板電極を接地する方法では,BN 膜の堆積は注入電力に強く依存し,Ar+に よる膜質改善とスパッタ作用による膜表面の平滑化,薄膜の緻密化を示唆す る結果が得られた.
- (2) 基板電極を DC バイアスする方法によって, c-BN の生成を確認できた.
- (3)堆積膜の組成, 膜質および硬度は DC バイアス電圧に強く依存し, これをコ ントロールすることによって Ar⁺の振る舞いを制御し膜質改善が可能である ことを示した.
- (4)一般的な容量結合型の RF プラズマ装置を用いて,安全な材料ガスによって 高硬度の BN 膜堆積方法を提案した.

 T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Nakayama: "High Pressure Synthesis of Boron Nitride Single Crystals", The Review of High Science and Technology, Vol.15, No.4, pp.284-291 (2005) (in Japanses)

谷口 尚・渡辺 賢司・中山 敦子:「窒化ホウ素単結晶の高圧合成」,高 圧力の科学と技術, Vol.15, No.4 (2005)

 (2) 堤井 君元: "立方晶窒化ホウ素厚膜形成法を用いたウルトラハード被覆 技術の開発",財団法人福岡産業・科学技術振興財団 IST 産学官事業 研究報告
 書(2007)

 (3) H. Saitoh, J. Satoh, T. Ishiguro, K. Kamata, Y. Ichinose: "Hard Amorphous Boron Nitride Films Prepared by Plasma CVD Technique", J.
 Japan Inst. Metals, Vol.60, No.5, pp.476-481 (1996) (in Japanese)

斎藤 秀俊・佐藤 淳・石黒 孝・鎌田 喜一郎・一ノ瀬 幸雄:「プラズマ CVD 法による硬質アモルファス窒化ホウ素膜の作製」, J. Japan Inst. Metals, Vol.60, No.5, pp.476-481 (1996)

(4) N. Laidani, M. Anderle, R. Canteri, L. Elia, A. Luches, M. Martino, V. Micheli and G. Speranza: "Structural and compositional study of B-C-N films produced by laser ablation of B₄C targets in N₂ atmosphere", Applied Surface Science, Vol.157, pp.135-144 (2000)

(5) S. Ulrich, E. Nold, K. Sell, M. Stuber, J. Ye and C. Ziebert: "Constitution of thick oxygen-containing cubic boron nitride films", Surface and Coating Technology, Vol.200, pp.6465-6468 (2006)

(6) H. Yasui, K. Awazu, N. Ikenaga and N. Sakudo: "Synthesis and

characterization of BN thin films prepared by plasma MOCVD with organoboron precursors", Vacuum, Vol. 83, pp.582-584 (2009)

(7) G.C. Chen, S.-B. Lee, and J.-H. Boo: "Growth of a new ternary BON crystal on Si(100) by plasma-assisted MOCVD and study on the effects of FED gas and growth temperature", Surface Review and Letters, Vol.10, No.4, pp.629-634 (2003)

(8) G.C. Chen, M.C. Kim, J.G. Han, S,-B. Lee and J.-H. Boo: "Synthesis and characterization of BON thin films using low frequency RF plasma enhanced MOCVD: effect of deposition parameters on film hardness", Surface and Coating Technology, Vol.169-170, pp.281-286 (2003)

(9) J. Ye, U. Rothhaar and H. Oechsner: "Conditions for the formation of cubic boron nitride films by r.f. magnetron sputtering", Surfece and Coatings Technology 105, pp.159-164 (1998)

(10) R. Ishigami: "Synthesis of cubic boron nitride films by RF magnetron sputtering", Working papers of Wakasa Wan Energy Research Center (2006)
 (in Japanese)

石神 龍哉:「RFマグネトロンスパッタ法による立方晶窒化ホウ素膜の作製」,若狭湾エネルギー研究センター成果報告(2006)

第4章 **SiCN** 薄膜の堆積

4.1 研究の目的と概要

近代工業科学の中の薄膜形成技術は薄い膜を形成するというだけではなく,電 気的,光学的,機械的機能など様々な高次機能を実現するための手段という意味 も含み,現在では薄膜は半導体,磁性体,絶縁体,酸化物,誘電体,超伝導体な ど広範囲に利用されるようになっている.今後,一層薄膜化するとともに多様化, 高機能化が考えられ薄膜作成技術は一段と高度なものが要求されることが考え られる.SiN や SiCN など緻密性が高く,化学的安定性および高硬度を持つ窒化 膜の応用用途として MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 用材料とし ての用途⁽¹⁾,さらに SiCN については,含有窒素比率によりバンドギャップや光 学特性などを容易に変更することが可能であり,絶縁膜をはじめとする電気材料 としての用途も期待されている.また,薄膜内に形成されるβ-C₃N₄などにより, 耐摩耗性薄膜への期待もなされている^{(2)~(4)}.SiCN の合成法については熱 CVD

(Chemical Vapor Deposition:化学気相成長)法⁽²⁾や反応性スパッタ法⁽³⁾など 各種知られているが,熱に弱い材料への応用を可能にするため,SiCN薄膜堆積 プロセスにおいては低温プロセスが望ましい.その上でも,低温プロセスである プラズマ CVD 法を用いた SiCN 薄膜堆積を考察することは有意義であると言え るが,低温堆積に特化した SiCN 薄膜の特性調査は事例が少なく,Xuら⁽⁵⁾や Evgeniya ら⁽⁶⁾数例の報告が存在する程度である.

本章では、各プラズマ CVD プロセスにおいて最も一般的であると言える RF (Radio Frequency:高周波)プラズマ CVD 法による SiCN 薄膜堆積において、

諸パラメータ変化による堆積膜の物性,組成の変化を調査し,低温堆積プロセス の可能性を考察したので報告する.
4.2 実験装置

真空チャンバーは、SUS304 製の円筒形(キヤノンアネルバテクニクス製・ UHV-380, 高さ 300mm, 外径 300mm, 内径 290mm)のものを用いた. 電極は SUS304 製の平行平板電極であり、上部電極は φ 203mm, 下部電極は φ 120mm の円盤型である.真空排気は油回転ポンプ(アルカテル製・2008AC)と複合分 子ポンプ(大阪真空製・TG-200)を用いて行った.到達真空度は1×10-4Pa以 下である.なお、放電中は油回転ポンプのみで排気を行った.上部電極には、ガ ス供給のため 45 個の穴が開いている. 電極間隔は 60mm に設定した. RF 電力 の供給は高周波電源(パール工業製・RP-1000C, 13.56MHz 固定)を用い、マ ッチングボックス (アステック製・MTM-50) によりインピーダンス整合を行っ た後、上部電極より印加した.下部電極は接地してある. SiCN 薄膜の堆積は, 1辺約 10mm の正方形状にカットした p型 Si (100)ウェハ上に行った. 基板加熱 には赤外線導入型装置(サーモ理工製・GV154)と温度制御器(同・TC20-T) を用いており、チャンバー内の雰囲気温度に極力影響を与えることなく、基板の みを 1373K までの任意温度に加熱することができる. 気圧測定には隔膜式真空 計(MKS 製・バラトロン TYPE127)および電離真空計(キヤノンアネルバテク ニクス製・MIG-831 および MG-2 測定球)を用いた.

本研究に用いたガスは、バッファガスとして H₂(函館酸素・純度 99.99999% 以上)、材料ガスとして N₂(大陽日酸・純度 99.999%以上)およびテトラメチ ルシラン(TMS: Si(CH₃)₄・東京化成工業)の3種類混合ガスである.一般的 に、アモルファス Si や SiN, SiC などをはじめとする Si 系薄膜の堆積において Si の供給源としてモノシラン(SiH₄)が使用されているが、高い爆発性と毒性

を有しているため,使用する際に莫大な費用がかかる安全設備の導入が必要とさ れている.そこで危険性の低い有機シランガスである TMS に着目した.TMS の物性値を Table 4.1,構造式を Formula 4.1 に示す.TMS はシラン系材料の ような自然発火性がなく安全で,常温常圧で液体であるため,取り扱いが容易で ある.また,SiCN の材料である Si と C の両方を含んでいるが,ヘキサメチル ジシラザン (HMDS: C₆H₁₉NSi₂)と比較して沸点が低く,容易に気化するため 保管温度には多少の注意が必要である.H₂と N₂ はガスレギュレータを介し,マ スフローコントローラー (小島製作所製・MODEL3610, MODEL3510) によっ て流量調整を行った.常温で液体である TMS はフラスコに入れ,ステンレス管 でチャンバーと接続した.チャンバーへの導入には,蒸気圧で気化させ,ストッ プバルブとダブルニードルバルブにより流量を微調整し,チャンバー側面より供 給した.TMS 混合比は,チャンバーの圧力測定による H₂+N₂混合ガスと TMS の分圧比より決定した.

本報告では,電源周波数 13.56MHz,電源電力 100W, N₂流量 3sccm,堆積時間 2 時間を固定パラメータとし,

- 気圧依存性(全圧を 66.7Pa-133Pa の間で変化)
- ・基板温度依存性(基板温度を 673K-973Kの間で変化)
- 水素流量依存性(H₂流量を 20sccm-80sccm で変化)
- ・混合比依存性(TMS混合比を 2,3,4,5%と変化)

の4つについて調査した.堆積した薄膜は,高速フーリエ変換型赤外吸収分光法 (FT-IR: BOMEM 製・MB100)にて赤外吸収スペクトル,エリプソメータ(ア ルバック製・ESM-1)にて膜厚および屈折率,X線光電子分光法(XPS:アルバ ック・ファイ製・255)にて相対感度を用いた半定量分析,原子間力顕微鏡(AFM: セイコーインスツル製・SPI3700)によって膜表面の状態および二乗平均粗さの 測定を行った.

Formula	Molecular mass	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Relative density	Refractive index	Aver ener	age bin gy (kJ/1	ding mol)
$\mathrm{Si}(\mathrm{CH}_3)_4$	88.23	26-28	-99	0.648	1.3580	Si-C	Si-H	С-Н
						316	393	413

Table 4.1. Chemical properties of TMS



Formula 1. Structural formula of TMS

4.3 実験結果および検討

4.3.1 気圧依存性の調査

気圧, 基板温度, ガスの混合比などの外部パラメータ値を変化させ, 膜形成の 依存性を調査する上で,研究の方向性を示すための予備実験として気圧に着目し た. H₂流量 40sccm, TMS 混合比 3%, 基板温度 773K を一定とし, 混合ガスの 気圧を 66.7, 100 および 133Pa と変化させることにより, 気圧が TMS の分解 に与える影響を調査した.

得られた赤外吸収スペクトルを Fig.4.1 に示す. この図から, SiCN 薄膜の主 要構成物である Si-C (780 cm⁻¹)^(7,8), Si-N (950 cm⁻¹)⁽⁹⁾, 不純物である Si-(CH₃)₃ (840 cm⁻¹), Si-H (1050 cm⁻¹) および Si-CH₃ (1250 cm⁻¹)^(10,11)の吸収スペクト ルを見いだすことができる. また, Si-H (2100 cm⁻¹) のピークはほとんど見ら れない. 1200 cm⁻¹から 700 cm⁻¹の間で 4 つのピークが近接しているため, 波形 分離を行った結果を Fig.4.2 に示す. なお, Si-(CH₃)₃および Si-CH₃結合は, 当 研究室の過去の研究結果⁽¹²⁾より, 成膜前駆体であると位置づけている.

Fig.4.1 において、100Pa と 133Pa はほぼ同様のピーク高さを持っており、 66.7Pa においてはおよそ 2/3 程度である.これは TMS の絶対数が他の 2 条件と 比較して少なかったことによるものと考えられる. Fig.4.2 において、133Pa は 100Pa と比較して不純物である Si-H、Si-(CH₃)₃ のピークが大きく、Si-C は半 分以下であることが分かる.この理由として、気圧の上昇に伴って電子温度が低 下し、水素ラジカルのエネルギーが低下したためであると考えられる⁽¹²⁾.

気圧変化実験において、3条件の中では比較的効率よく分解されたと考えられる 100Pa は、SiCN 薄膜の主要結合種である Si-C と Si-N のピークが顕著に出

ているが,成膜前駆体であるSi-(CH₃)₃も半分程度残留していることがわかった.



Fig. 4.1. FT-IR spectra at 66.7, 100 and 133Pa.



Fig. 4.2. Separated FT-IR spectra at 66.7, 100 and 133Pa.

4.3.2 基板温度依存性の調査

気圧変化実験により、3条件下においては比較的効率良く分解のできる気圧が 100Paとわかったが、成膜前駆体であるSi-(CH₃)₃が全体の半分以上も存在して いる.これまでの本研究室におけるSiC薄膜堆積の研究では、基板温度を上昇 させることにより、基板表面で吸着脱離反応が活発化し、不純物結合の少ない SiCの堆積につながる結果が得られてきた⁽¹²⁾.そこで、前節における3条件の うち、比較的不純物の少ない気圧である100Pa、H₂流量40sccm、TMS混合比 3%を一定とし、基板温度を673、773、873、973Kと変化させることにより、 SiC薄膜堆積時と同様に不純物の脱離反応が促進されるか調査した.

Fig.4.3 は基板温度をパラメータとした赤外吸収スペクトルである. さらに詳細に調べるため,波形分離を行った結果を図 Fig.4.4 に示す. Fig.4.3 および Fig.4.4 から,成膜前駆体である C-H,Si-CH₃および Si-(CH₃)₃結合のピークが 基板温度を上昇させるごとに減少傾向にあることが確認できた.これは,基板温 度を上昇させることにより,成膜前駆体ラジカルである Si-CH₃や Si-(CH₃)₃の 移動距離が長くなり.前駆体ラジカルがダングリングボンドに到達して,安定な 化学結合をする確率が上がると考えた.また,基板表面での分子振動が増加し, 吸着脱離反能が増加した.そのため,膜表面では C-H,Si-CH₃および Si-(CH₃)₃ から水素やメチル基の脱離が活発に起こり,相対的に Si-C 結合が増加したと考 えられる⁽¹²⁾.

次に, 基板温度に対する SiCN 薄膜の成膜速度の変化を調査するために, エリ プソメータを用い膜厚, 屈折率を測定した. 得られた屈折率を Fig.4.5, 堆積時 間と膜厚より算出した堆積速度を Fig.4.6 に示す. 基板温度上昇とともに屈折率 が上がっているのが分かる. 屈折率と膜密度には相関性があることから⁽¹³⁾, 温 度上昇とともに表面での脱離反応が進み不純物が減少し,緻密な膜として堆積し たためであると考えた⁽¹⁰⁾.堆積速度は 873K までは温度上昇とともに減少を続 け,973Kでは増加に転じている.この理由は今のところ不明であるが,本実験 装置の加熱機構が気相中へ与える影響はわずかであることから,この結果は膜表 面での反応によるものと考えられる.今後詳細に基板表面での反応プロセスを精 査していく必要がある.

相対感度を用いた判定量分析により、XPS で測定した膜表面の元素割合の変 化を Fig.4.7 に示す. XPS スペクトルには C1s 軌道, Si2p 軌道, N1s 軌道, O1s 軌道のピークが見られ, SiCN が堆積したことが確認された. O1s 軌道の結合ピ ークは, Si 基板の保存中に起こった自然酸化,または排気後の真空チャンバー 内に残留していた酸素によるものと考えられる. 基板温度の上昇に従い, C1s 軌道の結合ピークが減少していく傾向が得られ,定量分析の結果からも C/Si が 減少しているのが分かる. また,基板温度変化による N の含有率に大きな変化 はないと考える.



Fig. 4.3. FT-IR spectra at 673, 773, 873 and 973K of substrate temperature.



Fig. 4.4. Separated FT-IR spectra at 673, 773, 873 and 973K

of substrate temperature.



Fig. 4.5. Refractive index at 673, 773, 873 and 973K of substrate temperature.



Fig. 4.6. Deposition rate at 673, 773, 873 and 973K of substrate temperature.



Fig. 4.7. XPS spectra at 673, 773, 873 and 973K of substrate temperature.

4.3.3 水素流量依存性の調査

基板温度依存性の調査により基板温度が 973K の条件下で不純物結合の少な い膜が得られた. さらなる低温堆積を可能とするために, H2 流量を 20sccm か ら 80sccm まで増加させることによる分解効率への影響を調査した.赤外吸収ス ペクトルを Fig.4.8 に示す. さらに詳細に調べるため, 波形分離を行った結果を Fig.4.9 に示す. Fig.4.9 から, H2 流量の増加に伴い, Si-(CH3)3 結合のピークが 急激に減少している. さらに Fig.4.8 から, H2 流量が増加するに伴い, C-H, Si-CH3 結合のピークが増加していることが分かる. H2 は N2 と比較して低い電 離電圧を持っており, 全流量に占める H2 の割合が増加することで電子温度が上 がったため⁽¹⁴⁾, TMS の分解が促進され, 結果として Si-(CH3)3 よりさらに細分 化された成膜前駆体である C-H, Si-CH3 結合のピークが増加したと考えた. Si-H, Si-N 結合のピークの大きさには大きな変化が見られなかった.

AFM によって測定された,粗さの二乗平均値を表す RMS 値の変化を Fig.4.10 に示す. H₂ 流量の増加に従い減少していることが分かる. 60 sccm では RMS=0.192 nm, 80sccm では RMS=0.193nm であった. SiC の粒子径が 0.188 (± 0.002) nm⁽¹⁵⁾であることを考慮すると, 十分平坦な膜形成ができたと考える. H₂流量の増加に伴い,気相中での TMS の分解が促進されたことによって, 膜表 面の平滑化が進んだためと考えられる. 赤外吸収スペクトルの結果より, Si-(CH₃)₃結合よりも細分化された C-H 結合や Si-CH₃結合が増加したことも, この説明を支持する.

XPS によって得られた元素割合の変化を Fig.4.11 に示す. 測定結果より, C1s 軌道, Si2p 軌道, N1s 軌道のピークが見られた. H2 流量の増加に伴い Si の割 合に大きな変化はなく, C は増加傾向, N は減少傾向が見られた. このことは,

H₂流量の変更によって, 膜中における C:N 比のコントロールができる可能性 を示唆する.また, 60sccm において, C/Si 比が 1.14 とカーボンリッチになっ た.材料ガスの TMS は Si:C=1:4 であるので, 材料ガスの組成自体が, 分解 が促進されるほどカーボンリッチになりやすい原因ではないかと考えられる.



Fig. 4.8. FT-IR spectra at 20, 40, 60 and 80sccm of H_2 flow rate.



Fig. 4.9. Separated FT-IR spectra at 20, 40, 60 and 80sccm of H_2 flow rate.



Fig. 4.10. RMS number at 20, 40, 60 and 80sccm of hydrogen flow rate.



Fig. 4.11. XPS spectra at 20, 40, 60 and 80sccm of hydrogen flow rate.

4.3.4 混合比依存性の調査

H₂流量依存性の調査より,基板加熱温度が 773K において H₂流量が 60sccm または 80sccm のとき,比較的不純物の少ない膜が得られた.そこで H₂流量を 80sccm で一定とし,TMS 混合比を変化させることによる膜質への影響を調査し た.Fig.4.12 は TMS 混合比変化に対する赤外吸収スペクトルである.さらに, 波形分離を行った結果を Fig.4.13 に示す.Fig.4.12 および Fig.4.13 より,TMS 混合比の増加に伴い Si-(CH₃)₃結合は減少傾向,Si-C 結合は増加傾向にあること が分かる.TMS 混合比 4%では 2%, 3%と比較して Si-H, C-H, Si-CH₃のピー クが大きく出ていることが分かる.TMS 混合比 5%では,Si-CH₃もほぼ消滅し, 大きな Si-C 結合が得られた.これは Si-(CH₃)₃結合が十分に分解されて,さら に細かい結合種が出現したものと考えられる.

Fig.4.14 は AFM で膜表面を観測し3次元化したものである. RMS 値は TMS
混合比増加に伴い減少している. TMS 混合比 4%では RMS 値 0.182nm, 5%で
は RMS 値 0.128nm と, 十分平坦な膜が形成されたと考えた.



Fig. 4.12. FT-IR spectra at 2, 3, 4 and 5% of TMS mixture rate.



Fig. 4.13. Separated FT-IR spectra at 2, 3, 4 and 5% of TMS mixture rate.



Fig. 4.14. RMS number at 2, 3, 4 and 5% of TMS mixture rate.

4.4 むすび

本論文では, RF グロー放電を用いたプラズマ CVD 法による SiCN 薄膜堆積 について, 生成した薄膜を評価し考察した. まとめを以下に示す.

- 1. 気圧依存性
 - ・ 不純物である Si-H および成膜前駆体と位置づけられる Si-(CH₃) 3 結合の 増減から、分解効率は気圧変化による水素ラジカルのエネルギーが影響 していると考えられる.よって、66.7Pa、100Pa、133Pa の 3 条件下に おいて、TMSを比較的効率よく分解することのできる気圧を100Paとし、 以降の実験条件における基準とした.
- 2. 基板温度依存性
 - 過去の SiC での研究と同様,基板温度の上昇とともに、不純物結合の減少に伴う屈折率の上昇(緻密化)、膜表面の平滑化が示された.表面での熱振動が増加することで吸着脱離反能が増加した結果と考えられる.また、XPS 半定量分析により、基板温度が上昇すると N の含有率に大きな変化はなく、Si は増加、C は減少傾向であることを示した. 973K において、十分に良質な膜が得られたと考える.
- 3. H₂流量依存性
 - H2流量が増加したことによる電子温度の増加により、分解が促進したものと考えた.結果として不純物結合が減少し、膜表面の平滑化が示された.Si-(CH3)3結合が減少し、Si-CH3結合が増加したことは、分解が促進した結果と考えた.以上より、80sccm、773Kの条件下において、973K時と遜色の無い良質な膜を堆積することができたと考える.

- 4. TMS 混合比依存性
 - ・TMS 混合比の増加に伴い、Si-(CH₃)₃ 結合は減少傾向、Si-C 結合は増加 傾向にあることが分かった.分解が効率よく行われた結果と考えられる. TMS の混合割合が 5%において、大きな Si-C の赤外吸収ピークが観測さ れた.3%から 5%では、十分平坦かつ不純物の少ない膜が形成されたと 考えた.従って、TMS 混合比については、5%が最適な条件であると結論 付ける.

(1) Li-Anne Liew, Wenge Zhang, Victor M. Bright, Linan An, Martin L.
Dunn, Rishi Raj: "Fabrication of SiCN ceramic MEMS using injectable polymer-precursor technique", Sensors and Actuators A: Physical, 89 (1-2), pp. 64 - 70, (2001)

(2) A. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Beche, R. Hillel: "Hardness and stiffness of amorphous SiC_xN_y chemicahl vapor deposited coatings", Surf. and Coat. Technol., 111, pp. 184 - 190, (1999)

(3) Z. Alizadeh, K.B. Sundaram, S. Seal: "The effect of nitrogen on the chemistry of sputter-deposited SiC_xN_y films", Appl. Surf. Sci., 183, pp. 270 - 277, (2001)

(4) E. Xie, Z. Ma, H. Lin Z. Zhang, D. He: "Preparation and characterization of SiCN films", Optical Materials, 23, pp. 151 - 156, (2003)
(5) M. Xu, V. M. Ng, S. Y. Huang, and S. Y. Xu: "Low-temperature growth and photoluminescence of SiCN nanoparticle film by consecutive RF magnetron sputtering", Surf. Rev. Lett., 11, 515, (2004)

(6) Evgeniya Ermakova, Alexey Lis, Marina Kosinova, Yuri Rumyantsev,
Eugene Maximovski, and Vladimir Rakhlin: "Bis (trimethylsilyl)
Ethylamine: Synthesis, Properties and its use as CVD Precursor", Physics
Procedia, 46, pp. 209 - 218, (2013)

M. P. Delplancke, J. M. Powers, G. J. Vandentop, M. Salmeron, and G.
A. Somorjai: "Preparation and characterization of amorphous SiC:H thin films", J. Vac. Sci. Technol. A, vol.9 (3), pp. 450 - 455, (1991)

(8) O. Dong S. Kim and Young H. Lee: "Room-temperature deposition of a-SiC:H thin films by ion-assisted plasma-enhanced CVD", Thin Solid Films, vol. 283, pp. 109 - 118, (1996)

(9) W. F. A. Besling, A. Goossens, B. Meester, and J. Schoonman:
"Laser-induced chemical vapor deposition of nanostructured silicon carbonitride films", J. Appl. Phys. Vol. 83 (1), pp. 544 - 553 (1998)

R. A. C. M. M. van Swaaij, A. J. M. Berntsen, W. G. J. H. M. van Sark,
H. Herremans, J. Bezemer and W. F. van der Weg: "Local structure and bonding states in a-Si1-xCx:H", J. Appl. Phys. Vol. 76 (1), pp. 251 - 256 (1994)

(11) A. Jean, M. Chaker, Y. Diawara, P. K. Leung, E. Gat, P. P. Mercier, H. Pépin, S. Gujrathi, G. G. Ross, and J. C. Kieffer: "Characterization of a-SiC:H films produced in a standard plasma enhanced chemical vapor deposition system for x-ray mask application", J. Appl. Phys. Vol. 72 (7), pp. 3110 - 3115 (1992)

(12) A. Sasaki, Y. Niwamoto, H. Itoh, K. Satoh, and H. Tagashira:
"Evaluation of the characters of a-SiC:H films deposited by RF plasma CVD technique", IEEJ A Vol. 125, No.2, pp. 133 - 137 (2005) (in Japanese)

佐々木敦,庭本裕司,伊藤秀範,佐藤孝紀,田頭博昭:「RF プラズマ CVD 法により堆積した SiC 膜の評価」,電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌), Vol. 125, No.2, pp. 133 - 137 (2005)

(13) D. E. Aspnes, J. B. Theeten and F. Hottier: "Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic

ellipsometry", Phys. Rev. B, Vol. 20, No. 8, pp. 3292 - 3302 (1979)

(14) Y. Hirohata, N. Tsuchiya, and T. Hino: "Effect of mixing of hydrogen into nitrogen plasma", Appl. Surf. Sci., 169 - 170, pp. 612 - 616 (2001)

M. Ishimura, I. Bae, Y. Hirotsu, S. Matsumura, and K. E. Sickafus:
"Structual Relaxation of Amorphous Silicon Carbide", Phys. Rev. Letters, Vol
89, No. 5, 055502 (2002)

第5章 結論

3つのテーマを柱にしたおのおのの研究結果より、以下のように結論を示す.

【発光分光測定装置の概要および開発】

・旧システムとの互換性を確認した

・新たに開発したシステムで理論値 983fps の高速動作を確保した.これにより, 計測時間の短縮や S/N 比向上のためのループ回数増が実現できた.

【窒化ホウ素(BN)膜の堆積】

・安全な材料であるトリメチルボレートによって N₂, Ar 混合ガスプラズマ CVD
 法による BN 膜の堆積を行った

・DC バイアス電圧のコントロールで Ar+の振る舞いを制御し,4330Hv の硬度 を得た

【SiCN 薄膜の堆積】

・SiCN薄膜の低温堆積の可能性を探り、200Kの低温堆積に成功した

・水素流量の増加が電子温度の上昇,ひいては分解効率の向上に大きな役割を果たしていると思われる

謝辞

本研究の遂行並びに本論文の作成にあたり,終始適切なご指導とご助言を賜り ました伊藤秀範教授に心より御礼申し上げます.

本論文を作成するにあたり,有意義なご助言とご指導をいただきました佐藤孝 紀教授,福田永教授,川口秀樹准教授,東京理科大学基礎工学部・田村早苗准教授 ならびに竹内謙教授に厚く御礼申し上げます.

付録:研究·教育業績

【査読付き投稿論文】

「RF プラズマ CVD 法による窒化ホウ素膜の堆積」 電気学会論文誌 A Vol.134 No.6 pp.397-401 (2014) 稲尾拓朗 熊懐正彦 佐藤孝紀 吉野正樹 伊藤秀典

「RF プラズマ CVD 法による SiCN 薄膜堆積の低温化に関する研究」 電気学会論文誌 A Vol.134 No.10 pp.538-544 (2014) 熊懐正彦 佐藤孝紀 吉野正樹 伊藤秀典

「画像処理法によるプラズマ発光分光装置の開発と検証」 電気学会論文誌 C Vol.135 No.1 (2015)掲載予定(校正済み) 熊懐正彦 佐藤孝紀 伊藤秀典 【学術講演会】

「水素流量が変化したときの SiC 堆積プラズマの発光の違い」

第44回応用物理学会北海道支部・第5回日本光学会北海道地区合同学術講演会 2009年01月08日・函館市勤労者総合福祉センター(ロ頭発表・15分) 土田剛 熊懐正彦 佐藤孝紀 伊藤秀範

「発光分光計測装置の開発」

平成 21 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会 2009 年 10 月 17 日・北見工業大学(口頭発表・15分) 熊懐正彦 安部将史 佐藤孝紀 伊藤秀範

「水素と C6F14 混合ガスによる a - C:F 膜の堆積」

第45回応用物理学会北海道支部・第6回日本光学会北海道地区合同学術講演会 2010年01月08日・北海道大学(口頭発表・15分) 安部将史 熊懐正彦 佐藤孝紀 伊藤秀範

「C6F14とH2混合ガスによるフルオロカーボンプラズマの発光分光測定」 第45回応用物理学会北海道支部・第6回日本光学会北海道地区合同学術講演会 2010年01月08日・北海道大学(ロ頭発表・15分) 熊懐正彦 安部将史 佐藤孝紀 伊藤秀範 「発光分光計測装置の改良」

平成 23 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会 2011 年 10 月 22 日・はこだて未来大学(口頭発表・15 分) 熊懐正彦 吾妻聡一 澤田拓也 佐藤孝紀 伊藤秀範

「フルオロカーボンプラズマの発光分光測定と堆積膜評価」 平成23年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会 2011年10月22日・はこだて未来大学(ロ頭発表・15分) 吾妻聡一 熊懐正彦 澤田拓也 佐藤孝紀 伊藤秀範

「プラズマ CVD 法による低誘電率膜堆積」

第47回応用物理学会北海道支部・第8回日本光学会北海道地区合同学術講演会 2012年01月06日・釧路工業高等専門学校(口頭発表・15分) 澤田拓也 吾妻聡一 熊懐正彦 佐藤孝紀 伊藤秀範

「フルオロカーボンプラズマの発光分光測定」

第47回応用物理学会北海道支部・第8回日本光学会北海道地区合同学術講演会 2012年01月06日・釧路工業高等専門学校(口頭発表・15分) 吾妻聡一 熊懐正彦 澤田拓也 佐藤孝紀 伊藤秀範 「プラズマ CVD 法による低誘電率膜堆積プラズマの発光分光診断」

第48回応用物理学会北海道支部・第9回日本光学会北海道地区合同学術講演会 2013年01月11日・北海道大学(口頭発表・15分)

澤田拓也 熊懐正彦 佐藤孝紀 伊藤秀範

「PECVD 法による基板冷却時の a-C:F 膜の堆積プロセス」

平成 25 年電気・情報関係学会北海道支部連合大会

2013年10月19日·室蘭工業大学(口頭発表・15分)

熊懐正彦 佐藤孝紀 伊藤秀範
【教育業績】

2012年度~2014年度

東京理科大学長万部キャンパス

基礎工学部1年次「電算機概論および演習1・2」

ティーチングアシスタント

2012年度~2013年度

研究室での学部生、修士へのゼミ・報告会の企画、進行

主に英語論文講読、模擬実験プレゼンの指導、報告会での進行など

博士論文題目

プラズマ CVD 法による機能性薄膜堆積と分析に関する研究

氏 名 熊 懐 正 彦

論文内容の要旨

近年,薄膜堆積技術の進歩に伴い,要求される材料の特性も一段と高度なものになりつつある.本研究では,RFプラズマ CVD 法による窒化ホウ素(BN)薄膜,窒化炭化ケイ素(SiCN)薄膜の2つの機能性絶縁膜の堆積を行い,堆積膜の物性評価を行った.また,堆

積中のプラズマ特性の調査のため、画像処理法による発光分光装置を新規開発した. 本論文は5章構成となっており、第1章では、RF プラズマの概要および RF プラズマを

用いた薄膜堆積について述べている.

第2章では、画像処理法によるプラズマ発光分光装置の開発を行い、本研究室で従来用いられてきた旧発光分光システムと、本研究にて新規開発した新システムの比較結果、各種画像処理および撮像速度の検証について述べている。新旧システムの比較の結果より、 +分な互換性を有していることを確認した.また、画像処理によるノイズ除去、S/N比の向上を実証できた.さらに、理論値 983fps の高速な撮像速度を実現した.

第3章は BN 膜の堆積と評価について述べている. 材料ガスとして Ar, N2およびトリメ チルボレート (TMB:B(OCH₃)₃)を用い, Ar および N2流量を 10sccm, 気圧を 80Pa, TMB 混合比を 10%, RF 周波数 13.56MHz とし, (1)基板電極を接地した場合(2)直流バイアスを 印可した場合の 2 通りの実験を行った. 基板は非加熱とした. 実験(1)において, 印加電力 を 80W に設定したときに B-O-N, B-O および h-BN の赤外吸収が最大となり, 最高硬度 2589Hv が得られた. 実験(2)において, 印加電力を 80W とし, バイアス電圧を・200V とし たとき, B-O-N, c-BN および h-BN の赤外吸収が最大となり, 最高硬度 4330Hv を得た. Ar+イオンのスパッタ作用による膜の平滑化, 緻密化によるものと思われる. また, 一般的 な容量結合型プラズマ CVD 法によって, 安全な材料ガスである TMB を用いた高硬度 BN 膜の堆積を提案できた.

第4章はSiCN 膜の低温堆積と評価について述べている. 材料ガスとして H₂, N₂および テトラメチルシラン (TMS:Si(CH₃)₄)を用いた. 基板温度の上昇に伴い, 膜表面での吸着 脱離反応の増加が見られた. 特に 973K では, 不純物結合の少ない良質な膜が得られた. ま た, H₂流量の増加に伴う TMS 分解効率の向上が見られた. さらに, TMS 混合比が膜表面 粗さに大きな影響を与えていることがわかった. 気圧 100Pa, 基板温度 773K, H₂流量 80sccm, TMS 混合比 3~5%時において, 973K 時と遜色のない膜が得られた. 本研究では, TMS 混合比 5%を最良の条件と結論づける.

第5章では、本研究によって得られた結論について述べている.

TITLE

NAME

The Research about Deposition of Functional Thin Films and Analyses by a Plasma CVD Method (プラズマ CVD 法による機能性薄膜堆積と分析に関する研究) Masahiko Kumadaki

ABSTRACT

Recently, as a great demand for high-strength and high-hardness materials is rising, improvement in performance of tools which manufacture those materials is being needed. In this research, we prepared boron-nitride (BN) and silicon carbide nitride (SICN) thin films using RF plasma CVD method and evaluated them, and newly developed a plasma spectroscopic measurement instrument by an image processing method for the purpose of investigation into the characteristics of plasma.

This paper is composed of 5 chapters. In chapter 1, outlines of RF plasma and deposition techniques of thin films are discussed.

In chapter 2, development of a plasma spectroscopic measurement, comparison between newer system and older one, and properness of image processing techniques are discussed. As results, newer one has compatibility with older one sufficiently. Besides, noise suppression and improvement of S/N ratio was achieved by some image processing techniques. Moreover, such high-speed photography as 983fps was achieved.

In chapter 3, deposition and evaluation of BN thin films using a mixture of Trimethylborate (TMB: $B(OCH_3)_3$), nitrogen, and argon gas is discussed. At the condition of 10sccm in Ar and N₂ flow rate, 80Pa in pressure, 10% in mixture rate of TMB, 13.56MHz in RF frequency, 2 difference experiments are done: (1)the substrate electrode was grounded, (2)DC bias voltage was supplied to the substrate electrode. Substrate was not heated. On the experiment (1), as the power was set to 80W, the infrared absorption peaks of B-O-N, B-O, and h-BN became the highest, the hardness of the films turned 2589Hv. On the experiment (2), as the power was set to 80W, bias voltage to -200V, the infrared absorption peaks of B-O-N, c-BN, and h-BN became the highest, the hardness of the films turned 4330Hv, the highest value on this experiment. This results depends on the smoothing and densification by spattering of Ar⁺ ions. As results, the deposition of high-hardness BN films using TMB, safety material gas, by a common charge-coupled plasma CVD method was proposed.

In chapter 4, low-temperature deposition and evaluation of SiCN thin films using a mixture of Tetramethylsilane (TMS: Si(CH₃)₄), nitrogen, and hydrogen gas is discussed. It was found that the temperature of substrate increased elimination and absorption reaction on the surface, and a fine film could be deposited at the temperature of 973K. To deposit SiCN with lower temperature, H₂ flow rate was changed. As results, it was found that H₂ flow rate had great influence on the efficiency of decomposition of TMS. Moreover, the roughness of substrate was affected by the mixture rate of TMS. We could obtain the films nearly similar to the 973K ones at the state of 100Pa of pressure, 773K of substrate temperature, 80sccm of H₂ flow rate, and TMS mixture rate of 3% to 5%. In particular, 5% of TMS mixture rate could be considered as the best condition on this experiment.

In chapter 5, conclusions based on the experiments were descrobed.