

熱陰極直流放電プラズマによる金属表面への SiC 薄膜生成

加藤達也^{*,***} · 山梨秀則^{***} · 江藤昭弘^{**} · 神藤正士^{*,**}
(1999年12月24日受理)

SiC thin film deposition on a metal by direct current discharge plasma with heated cathode

Tatsuya KATO^{*,***}, Hidenori YAMANASHI^{***}, Akihiro ETOH^{**}, Masashi KANDO^{*,**}
(Received Dec. 24, 1999)

Abstract

SiC thin film was deposited on a copper surface by DC plasma CVD. The plasma was produced by a helically wound heated cylindrical cathode in which the cylindrical anode made of SUS mesh was placed coaxially. The plasma was found to be very stable and have a high density even at the low hydrogen pressure of 50 mTorr. The substrate could be heated to enough a high temperature for the thin film deposition by the radiation from heated cathode. Throughout the experiment, hexamethyldisilane [$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$: HMDS] was used as a source gas. The chemical structure and composition of the thin film were analyzed by FT-IR, EDX and XPS. It was confirmed that the main part of thin film consisted of a hydrogenized amorphous SiC(a-SiC: H). Moreover, the electrical resistance measurement and the heat resistance test of the thin film were carried out. It was found that the deposited thin film has sufficiently a high electric resistance around a few $\text{M}\Omega$ and an excellent protection against an oxidation at high temperature of 500 °C.

1 はじめに

化学的気相成長 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法は熱、光、プラズマ等を励起源として原料ガスを反応させ各種の薄膜の生成や微粒子等を合成する技術である。励起源にプラズマを用いたものはプラズマ CVD 法と呼ばれ、被処理物の温度を比較的低温に保ったまま処理できることから、半導体デバイスの製造、高分子化合物表面への薄膜生成、ダイヤモンドの合成等に利用され、その応用分野は多岐に渡っている⁽¹⁾。しかし、多くの装置では、二次元的な平面基材に成膜することに限定されており、三次元的な成形物への均一な膜生成には必ずしも適しているとはいえない。また、プラズマ CVD 法による金属基板表面への絶縁薄膜の形成に関する報告はあまりされていない。そこで我々は、高耐熱、耐摩耗性に優れた絶縁性薄膜を銅基板の表面に3次元的にコーティングすることを目的とし、同心円状に電極を配置した熱陰極直流放電を用いたプラズマ CVD 法により絶縁性の薄膜を形成する研究を行ってきた。この結果、銅基板表面へシリコン系絶縁性薄膜を3次元的にコーティングすることに目処を立てることができた⁽²⁾。

本研究では、銅基板の温度制御が問題となり、更に陰極の長寿命化が必要である。前者については熱陰極からの輻射熱を利用することにより、また後者に関してはトリウム入りタングステン線をヘリカル状に巻いた陰極 (以後、ヘリカル陰極と呼ぶ)

を用いることにより解決することが出来た。本実験では原料ガスとして、毒性や引火性が無く、取り扱いの容易な有機系のケイ素化合物であるヘキサメチルジシラン ($(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$: HMDS) を用いた。また、成膜の評価に当たっては、X線マイクロアナライザー (EDX)、赤外線吸収スペクトル (FT-IR)、X線光電子分光分析 (XPS) を用いて構造や組成を分析した。また、高温耐酸化特性等の生成膜特性についても評価した。

2 実験装置

作製したヘリカル型陰極の構造を Fig.1(a) に示す。陰極は直径 0.45mm の 2% トリア入りタングステン線を 4 本 2 ターンずつ、方位角方向に位相を 90 度ずらしてヘリカル状に取り付けた。この様にすることにより、熱陰極として使用するときに、熱膨張により生じる応力を緩和することができ、直線状に張ったかご型の従来の陰極と比較して寿命を著しく延ばすことが出来た。また、陰極材料に 2% トリア入りタングステンを用いることにより熱電子放出が増加し、純タングステン線に比べて容易に放電を維持できる様になった。なお、陰極はヒータ電源と Fig.1(a) に示すように接続されているため、同図の右端の電位は接地に対してヒータ電圧分だけ上昇する。

陽極はステンレス製のメッシュ (SUS-304, 20mesh) を円筒状に巻いて作成し、陰極の内側に同軸状に配置した。Fig.1(b) にその様子を示す。この様に配置することにより、陽極の内側の空間に低気圧下でも安定な高密度のプラズマが生成された。電極の大きさは、陰極では、直径 38mm、長さ 110mm、陽極では、直径 18mm、長さ 96mm であり、両電極を内径 98mm のステンレス放電管内に設置した。Fig.2 はプラズマ CVD 装置の概略図であり、原料ガス、原料ガス制御系、反応系、真空排気系から構成されている。

* 静岡大学大学院電子科学研究科 電子応用工学専攻
Graduate School of Electronic Science and Technology, Shizuoka University, Johoku 3-5-1, Hamamatsu 432-8011, Japan

** 静岡大学工学部電気・電子工学科
Department of Electrical and Electronic Engineering, Shizuoka University, Johoku 3-5-1, Hamamatsu 432-8561, Japan

*** 矢崎部品株式会社
Yazaki Parts Co., Ltd Mishuku 1500, Susono 410-1194, Japan

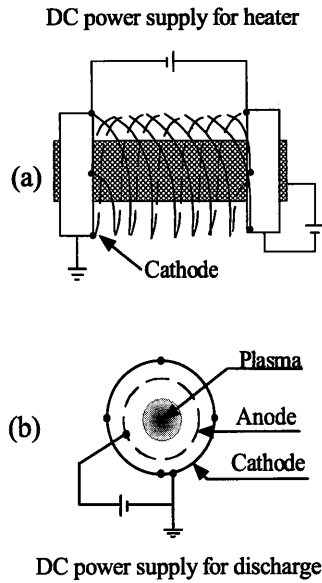


Fig. 1 Schematic diagram of the electrodes. (a)cathode, (b)arrangement of electrodes.

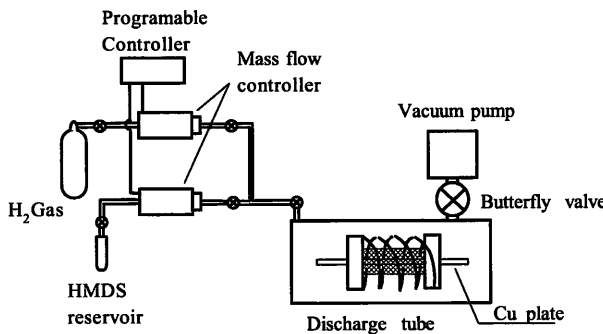


Fig. 2 Experimental apparatus for plasma CVD.

3 結果及び考察

3.1 放電特性

はじめに熱陰極直流放電装置の放電特性を調べた。封入ガスの圧力またはヒーター電流を一定とし、放電電流を5Aから下げていったときの放電維持電圧を測定した。この時の放電管内への封入ガスは成膜実験を行う際にキャリアガスとして用いる水素ガスを使用した。

Fig.3に封入ガス圧力を45mTorr一定とし、ヒーター電流を変えた時の放電維持電圧を、また Fig.4にヒーター電流を40A一定として、封入ガス圧力を変えた時の放電維持電圧の測定結果を示す。Fig.3に見られるように、ヒーター電流を50Aから32Aまで下げても放電維持電圧はほとんど変化しなかった。また Fig.4より、封入ガス圧力を上げることにより、放電維持電圧を下げる事ができた。これらの結果から、ヒーター電流を40A程度、ガス圧を50mTorr程度に設定することにより安定なプラズマが得られることが明らかになった。この時のヒーター電流と陰極温度の関係について、電子式光高温計(IR-U:CHINO)を用いて

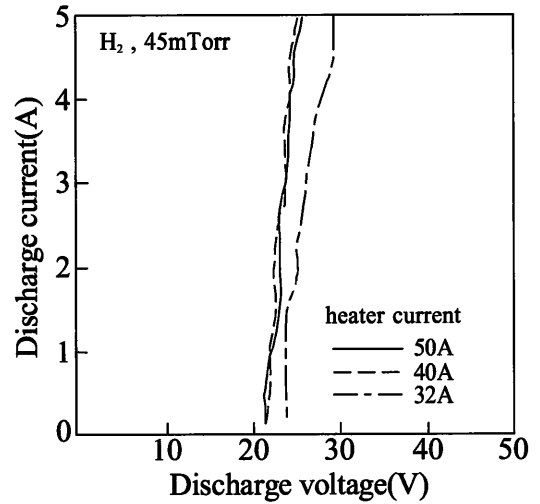


Fig. 3 Discharge current versus discharge voltage. Pressure is constant.

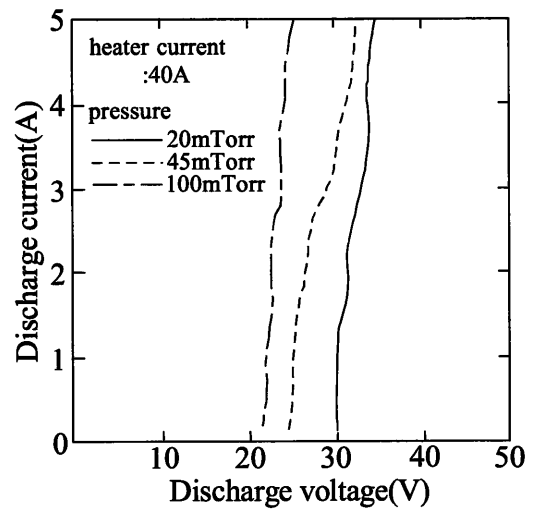


Fig. 4 Discharge current versus discharge voltage. Heater current is constant.

調べた。その結果、ヒーター電流が40A、ヒーター電圧が11Vのとき、陰極表面温度は約2000Kとなり、トリア入りタングステン熱電子放出に最適な温度になっていることが分かった⁽³⁾。

陰極にトリア入りタングステン線を用いることにより、安定な熱電子放出の得られる陰極の加熱条件が緩和されたため、電極の長寿命化が可能になったものと思われる。

3.2 プラズマ密度及び電子温度の測定

放電管中心軸上のプラズマ密度及び電子温度の軸方向分布をラングミュアプローブにより測定した⁽⁴⁾。電子温度 T_E は測定したプローブ特性から電子エネルギー分布関数 (electron energy distribution function: EEDF) を算出し、これと最も良く一致する Maxwell 分布の理論値との比較から T_E を求めた⁽⁵⁾。EEDF は、プローブ特性より得られる電子電流 i_e のプローブ電圧 V_p による二階導関数 i_e'' によって、次式

$$F(\varepsilon) = \frac{4}{Aq^2} \left(\frac{m_e}{2q} \right)^{1/2} (-V)^{1/2} i_e'' \quad (1)$$

により算出される。ここでAはプローブの表面積、 ϵ は電子エネルギー(eV)、 q と m_e は電子の素電荷および質量、 V は $V=V_p-V_s$ であり、 V_s はプラズマ電位である。また、 $\epsilon=-eV$ の関係が成り立つ。Fig.5の実線はこの様にして求めたEEDFの一例であり、最大値が1となるように規格化してある。

ところで、電子に対してマクスウェルエネルギー分布を仮定すると、分布関数 $F(\epsilon)$ は

$$f_0(\epsilon) = \epsilon \sqrt{\epsilon/kT_E} \exp(-\epsilon/kT_E) \quad (2)$$

である。ここで k は Boltzmann 定数である。 T_E を変化させて、測定値と一致するようにできれば、その時の T_E が電子温度と考えることが出来る。Fig.5の点線は、(2)式より求めた曲線であり、 $V < 5$ (eV)では実線と良い一致を示している。また、プラズマ密度はこの様にして求めた T_E とイオン飽和電流から算出した。

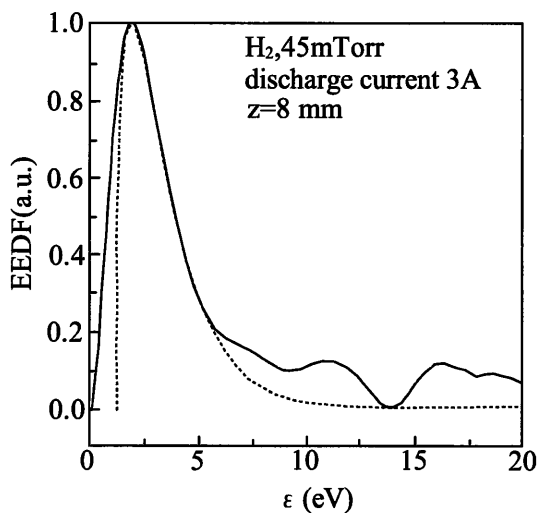


Fig. 5 Electron energy distribution function (EEDF) measured at $z=0$ mm, the center of the plasma. Solid line:measured EEDF, dotted line:Maxwellian EEDF at $T_E=1.5$ (eV).

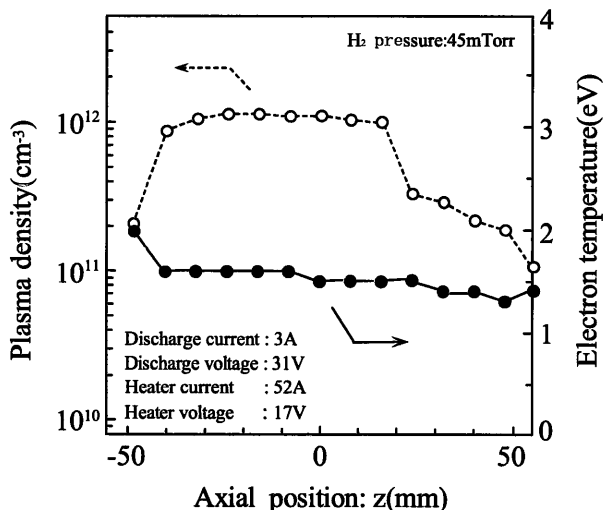


Fig. 6 Axial distributions of plasma density and electron temperature.

Fig.6に放電電流が3A、ガス圧が45mTorrの場合のプラズマ密度及び電子温度分布を示す。ここで、 $z=\pm 50$ mmは電極の両端であり、 z の負側でガスが供給され、正側で排気される。Fig.1に示される通り、 z の負側では実質的な放電電圧がヒータ電圧分だけ上昇する。このためプラズマ密度は右に進むに従って減少する。プラズマ密度の最大値は z の負側で 10^{12}cm^{-3} に達するが、電子温度は1~2eVでほぼ一定であった。

3.3 銅基板の温度分布

本実験装置はカソードの輻射熱を利用して基板を加熱するため、熱電対等を用いた接触式の測定では熱電対自体が輻射熱で加熱されるので正確な測定ができない。そこで我々は放射温度計を利用した非接触測定法により基板温度を測定し、陰極のヒータ電力との関係を調べた。この測定では、低温用放射温度計検出器(IR-AL:CHINO)と熱電対(chromel-alumel)を用いた⁽⁶⁾。Fig.7に測定結果を示した。これより、成膜実験時の基板温度を予測出来る。

3.4 成膜実験

成膜する銅基板は、平角の純銅板(幅:3mm,長さ:200mm厚さ:0.4mm)であり、プラズマの中心部に両端をアルミナ端子で支えて固定した。原料ガスのHMDSは室温で液体のためリザーバに入れ、室温にて気化したHMDSを水素ガスで希釈し、反応容器に導入した。反応系内の全圧は50mTorr一定とし、HMDSの導入量は水素ガスとの分圧で調整した。成膜の実験条件をTable 1に示す。Fig.8は成膜された導体表面である。Sample 2では、生成膜が剥離していたが、Sample 1では生成膜の剥離は見られず、黄色の透明な膜が観察された。この様な生成膜は導体の全表面に生成されており、膜厚が位置によって変わるために干渉縞が観測された。また、放電電流3Aで作成したsampleの干渉縞中心部の生成膜断面を電子顕微鏡により観察した結果をFig.9に示す。この写真より膜厚を測定し成膜速度を求めた結果、成膜速度は約16 nm/minであった。

以上の結果より、良質の薄膜と思われるSample 1について、生成膜の構造と組成ならびに高温耐酸化特性などの諸特性を分析することとした。

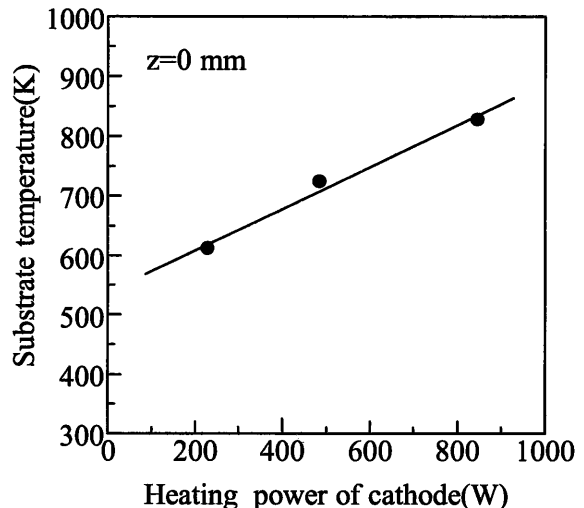


Fig. 7 Substrate temperature versus heating power of the cathode. $z=0$ mm.

Condition	Sample1	Sample2
HMDS(%)	10	10
Heating power of Cathode(W)	811	742
Heater current(A)	37.2	43.5
Heater voltage(V)	21.8	17.0
Discharge current(A)	3	5
Discharge Voltage(V)	29	26
Partial pressure of HMDS(mTorr)	5	5
Partial pressure of H ₂ (mTorr)	45	45
Amount of gas stream(cc/min)	61	61
Deposition time(min)	30	30

Table 1 The experimental condition for the deposition.

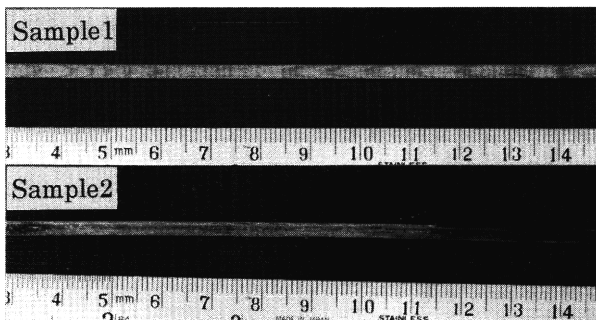


Fig. 8 Samples covered with thin film.

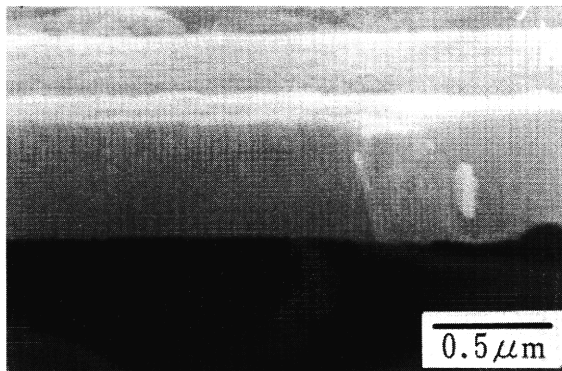


Fig. 9 Cross-section of CVD film by SEM.

3.5 生成膜の分析

3.5.1 X線マイクロアナライザー (EDX)

Fig.10は試料の分析位置を説明するための図である。陰極の中心を $z=0$ とし、ガスの導入側を負側、排気側を正側として、それぞれの方向に10mm間隔で切断した試料片の中心部を分析した。この時、陰極中心($z=0\text{mm}$)から分析試料片の中心までの距離を試料位置とした。

Fig.11は、X線マイクロアナライザーによる3つの試料片($z=0, -20\text{mm}$ 及び -40mm)の表面の元素分析結果である。生成膜は炭素と珪素から構成される化合物であることが判る。

また、各元素の検出強度は試料の分析位置によって異なっている。検出強度を導体元素である銅を基準として珪素と比較す

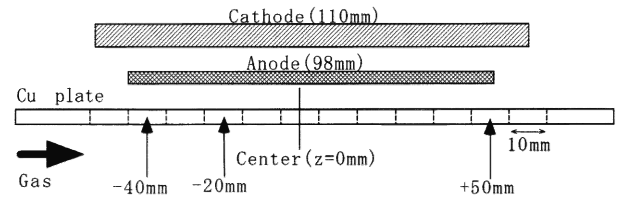


Fig.10 A piece of sample for the analysis. The position for analysis is the middle point of each piece of sample.

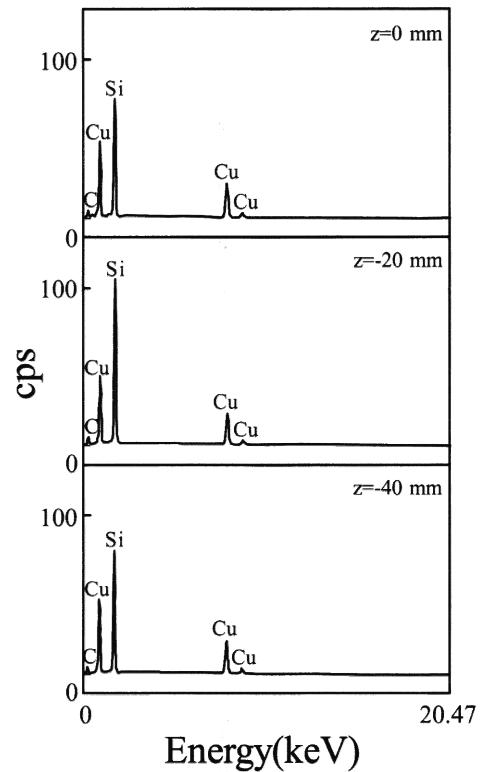


Fig.11 EDX spectra of CVD films at three different positions of sample 1.

ると、 $z=-20\text{mm}$ において珪素の強度が最も強く現れていた。この位置は干渉縞の中心と一致しており、生成膜が他の部分と比較して厚いことを示している。

3.5.2 赤外線吸収スペクトル(FT-IR)

赤外線吸収スペクトルにより生成膜の組成を調べた。Fig.12に、各位置の赤外線吸収スペクトルを成膜原料であるHMDSのそれと比較して示した。HMDSの赤外線吸収スペクトルはメチル基による強い吸収が 2800cm^{-1} と 1250cm^{-1} 付近に観測される。また、 $\text{Si-(CH}_3)_3$ のSi-C結合による吸収が 800cm^{-1} 付近に観察された。これに対して生成膜の吸収パターンには上述の鋭い吸収は観測されない。従って、生成膜は原料であるHMDSの付着ではなくプラズマによるHMDSの分解生成物により合成されたものと考えられる。また、何れの試料片においてもSi-C結合による吸収が 760cm^{-1} 付近に、Si-Hの吸収が 2100cm^{-1} 付近に観測された。このことより、生成膜はSi-C結合を持つと判断される。また、Si-H結合に関しては、生成膜中のdangling bondに水素が入

り込んで出来たと推察される。

3.5.3 X線光電子分光分析(XPS)

これまでの分析結果より、生成膜成分は珪素と炭素であることが解ったので、これら2種類の元素結合状態を調べることとした。英ら⁽⁷⁾の研究によると、Si-Cの C_{1s} は282.7~283.2eV、 Si_{2p} は100.4~100.7eVにピークが存在する事が報告されている。Fig.13に試料位置の違いによる C_{1s} 、 Si_{2p} のXPSの分析結果を示す。

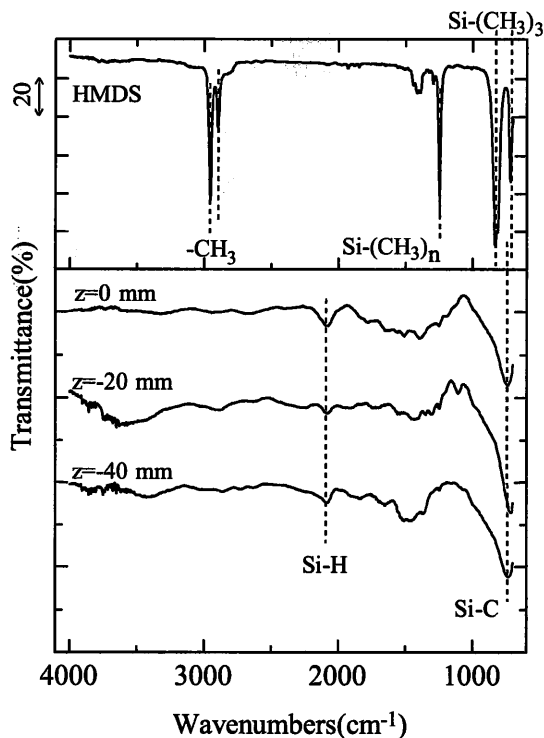


Fig.12 FT-IR spectra of CVD films at three different positions of sample 1.

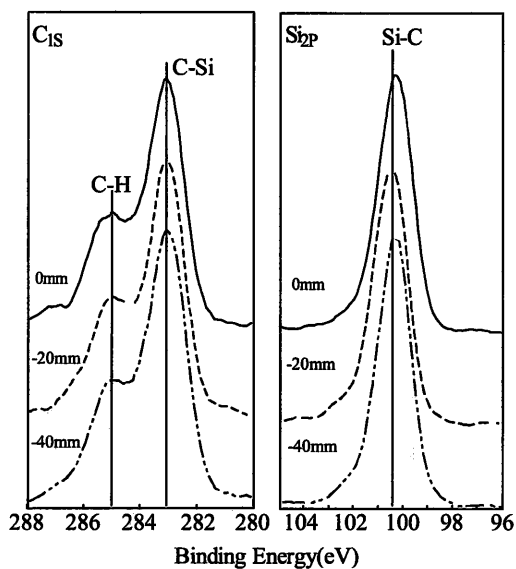


Fig.13 XPS spectra of CVD films at three different positions of sample 1.

C_{1s} に関しては、285eV付近に C-H結合のピークが見られ、283eV 付近に C-Si 結合のピークが見られる。また、 Si_{2p} の XPS 測定結果より各試料のピークは Si-C 結合エネルギーである 100.4eV にほぼ一致していた。これら結果より、試料位置による生成膜組成の違いは見られなかった。

3.5.4 深さ方向分析

生成膜の深さ方向に対する元素結合状態の変化を検討した。その分析結果を Fig.14に示す。表面層スペクトルには C-H 結合のピークが見られたが、10分間アルゴンイオンエッチングをした結果、そのピークは見られなくなり C-Si 結合のピークのみになった。これは、C-H 結合が大気中における汚れ成分であることを示している。また C_{1s} 、 Si_{2p} スペクトルのピークがほとんどシフトしていないことから、生成膜は深さ方向に対して均一な組成であることが解る。

以上の分析結果より、生成膜は Si-C 結合が主であって、一部の Si-H 結合を含む構造、つまり水素化アモルファス SiC (a-SiC:H) 膜が生成されていると推察できる。

3.6 生成膜の物理特性の評価

3.6.1 表面抵抗

生成膜の表面抵抗をテスター (HIOKI : 3200 digital Hi Tester) により測定した。Fig.10に示したように、陰極の中心を $z=0$ とし、ガスの導入側を負側、排気側を正側として、それぞれの方向に10mm 間隔で表面抵抗を測定した。表面抵抗の測定値は、高いところで $M\Omega$ オーダーの抵抗を示した。その位置は干渉縞の中心であり、またプラズマ密度の高い位置と一致していた。

3.6.2 高温耐酸化特性

生成膜の耐酸化特性を調べた。成膜した銅基板と成膜していない銅基板をマッフル炉に設置した。そして等速昇温 (10°C/min) し、500°C に到達後この状態を1時間保持した。その後除冷して炉から取り出した試料の表面を観察した。生成膜のない試料は表面が変色してかなり厚い酸化膜が生成していた。一方、成膜された試料では変化が見られず、試験後も試料は黄色透明膜で被覆されており、干渉縞も試験前と同様に観察された。ま

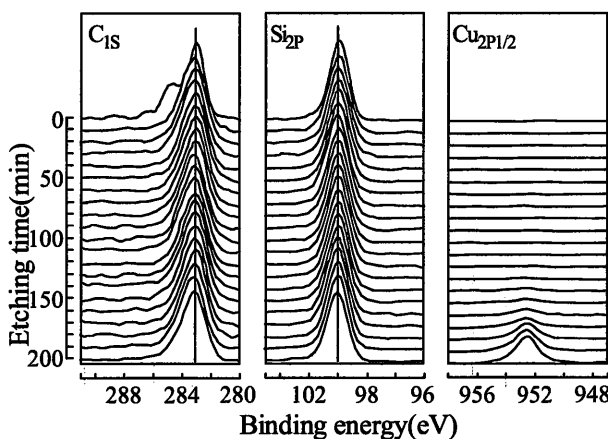


Fig.14 XPS depth profile. $z=0$ mm

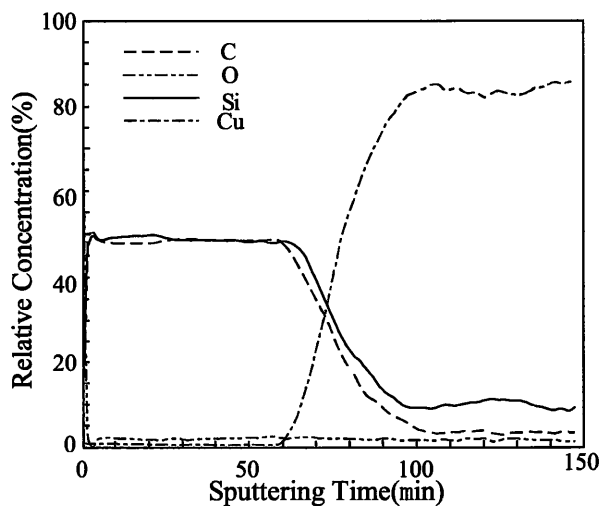


Fig.15 AES depth profile.

た、表面処理された試験後の試料について、オージェ電子分光分析法(AES)により表面からの深さ方向分析を行った結果、Fig.15に示す様に生成膜は酸化しておらず、銅基板も酸化していないことが分かった。この結果より、生成膜は高温耐酸化特性に優れていることが確認された。

4 結 言

陰極の長寿命化及び金属の全表面に絶縁薄膜を形成することを目的とし、ヘリカル型の熱陰極を作製し、直流放電の特性を調べた結果、 10^{12}cm^{-3} 台の安定な高密度プラズマが得られた。また、この放電装置を用いて、成膜実験を行った結果、その生成膜の構造は、深さ方向に均一な組成を持ち、主としてSi-CとSi-H_n結合からなる水素化アモルファスSiCであることが判った。さらに、生成膜は高い絶縁性を持ち、高温耐酸化特性が優れていることが判った。

参考文献

- (1) 高井 治:表面技術,Vol.46,No. 7,pp.586-589(1995).
- (2) 山梨秀則,神野敏明,江藤昭弘,神藤正士:信学技報,SMD94-112,pp. 9-14 (1994).
- (3) 電気学会大学講座 電気材料(改訂版):オーム社,p.192(1984).
- (4) Yu.M.Kagan,V.I.Perel:Soviet Phys. Uspekhi,Vol.81,pp.767-792 (1964).
- (5) T.Kimura,A.Yoneya,K.Ohe:Jpn.J.Appl. Phys.,Vol.30,No. 8 , pp.1877-1881 (1991).
- (6) H.Yamanashi,T.Katoh, A. Etoh, M. Kando : Proc. of 15th Symp.on Plasma Processing, pp. 5 - 8 (1998).
- (7) 英 敬信,上官成之,小島紀徳:表面技術, Vol.46,No. 9 ,pp.860-861 (1995).