

卒業研究報告

題目

高周波プラズマ CVD 法による アモルファスカーボン膜の作製と絶縁性の評価

指導教員

八田 章光 助教授

報告者

大橋 渉

平成14年 2月 5日

高知工科大学 電子・光システム工学科

目次

第 1 章 序論

1.1 はじめに	1
1.2 DLCについて	1
1.3 本研究の目的	2
1.4 本論文の構成	2

第 2 章 高周波プラズマ CVD 装置の製作

2.1 はじめに	3
2.2 高周波プラズマCVD法	3
2.2.1 気相化学成長法	3
2.2.2 高周波プラズマCVD法	4
2.3 装置の製作	4
2.4 インピーダンス整合	7

第 3 章 アモルファスカーボン膜の作製と膜厚の測定

3.1 はじめに	8
3.2 アモルファスカーボン膜の作製	8
3.2.1 基板材料	8
3.2.2 基板の前処理	8
3.2.3 アモルファスカーボンの成長	8
3.3 アモルファスカーボン膜の評価	9
3.3.1 光学顕微鏡による観察	9
3.3.2 走査型電子顕微鏡による観察	10
3.3.3 ラマン分光法による評価	10
3.4 膜厚の測定	11
3.4.1 測定方法	11
3.4.2 結果	11

第 4 章	アモルファスカーボン膜の抵抗測定	
4.1	はじめに	12
4.2	電極の作製	12
4.3	電気特性の測定	13
4.3.1	測定方法	13
4.3.2	測定結果	14
第 5 章	考察	
5.1	アモルファスカーボンの観察	16
5.2	成長時間とアモルファスカーボン膜の厚さについて	16
5.3	絶縁性	17
第 6 章	結論	18
	謝辞	19
	参考文献	20

第1章 序論

1.1 はじめに

近年、半導体材料となる炭素系電子材料の研究が盛んに行われている。その炭素系薄膜材料としてDLC (Diamond Like Carbon:ダイヤモンド・ライク・カーボン)と呼ばれるアモルファスカーボン薄膜がある。DLC 膜という呼称は、ダイヤモンド膜の気相合成に成功する以前の 1970 年代に、ダイヤモンドに近い性質をもつ炭素膜に対してつけられたものである。ダイヤモンドは機械的、電氣的、熱的、光学的、化学的に非常に優れた物質である。さらに高温でも動作可能な次世代半導体材料としても注目を集めている。硬質膜コーティング、集積回路の放熱用絶縁性基板、高温動作可能な半導体、電界電子放出体への応用などがある。DLC は次世代半導体に用いられる絶縁膜材料の一候補として研究されており、今後様々な電子デバイスに用いられる材料である。また、カーボンは、資源問題および環境問題の面からも極めて優れた材料である。^[1]

1.2 DLC(Diamond Like Carbon :DLC)について

ダイヤモンドは炭素原子が正四面体に配置された共有結合からなり、 $2s$ 軌道の電子 1 個と $2p$ 軌道の電子 3 個が混在した sp^3 混成軌道を形成している。炭素の同素体には、ダイヤモンド、グラファイト、カルビンなどがあり、これらは原子の結合の仕方によって様々な性質を持つ。DLC 薄膜(Diamond Like Carbon :ダイヤモンドライクカーボン、ダイヤモンド状硬質炭素膜、非晶質炭素膜)は、ダイヤモンドやグラファイトと同じように炭素原子(C)から構成されている。その構造は、炭素原子同士の結合状態が、ダイヤモンド構造(sp^3 結合)とグラファイト構造(sp^2 結合)の両者から成り立っており、部分的に水素と結合している。このため DLC は、長距離のオーダーでは規則正しい決まった結晶構造を持たず、アモルファス構造となっている。^[2]

特性は、「ダイヤモンドライク」と呼ばれるように、ダイヤモンドとよく似た特性を持っている。ダイヤモンドライクカーボン(以下 DLC)は、極めて硬い、高い化学的安定性、耐摩耗性、優れた光学透過性などの特長を有することから、さまざまな産業分野へ応用されている。DLC 膜は非晶質であるためダイヤモンド膜ではその実現が困難とされている表面平滑性に優れており、しかも非常に硬く優れた潤滑性を示すため、ハードディスク表面のコーティングにも用いられている。最近では PET ボトルへの蒸着も行われており、軽量でありながらもガラスびんに匹敵する卓越したガス遮断性能を持つペットボトルも登場してきている。

DLC は材料表面のみに物理的特性や機械的特性を付与する為に、PVD (Physical Vapor Deposition)法や CVD (Chemical Vapor Deposition)法といった表面処理技術を利用した薄膜作製が行われている。

1.3 本研究の目的

以上のように DLC などのアモルファスカーボンは様々な特性を持っており、成膜プロセスも様々である。炭素系材料が盛んに研究されている中、高知工科大学でもダイヤモンドの研究がおこなわれている。しかし DLC などのアモルファスカーボンを成長する装置は準備されておらず、これまでは外部に依頼していた。そのためアモルファスカーボン膜を必要とする研究には時間がかかっていた。アモルファスカーボンが研究室内で成膜できるようになれば、今後アモルファスカーボンを用いた研究を効率よく行うことができる。

高周波プラズマ CVD 装置を製作し、アモルファスカーボン膜を成長できるようになれば炭素系薄膜の利用が容易になり、今後の研究にも貢献することができる。装置の製作にあたり、CVD 装置の理解、プラズマ技術を学習するとともに、今回製作した CVD 装置で成長した炭素系薄膜の特性を評価する。アモルファスカーボン膜は様々な分野において炭素系薄膜として用いられているが、本研究では電子デバイスに用いることを前提として特性を評価する。それには絶縁性、膜の厚さがあるが、この装置で成長したアモルファスカーボン膜が良質な炭素系絶縁膜として利用できるか検討する。そして成長の条件(圧力、高周波出力、成長時間)を変化して成長したアモルファスカーボン膜の膜厚を測定し、成長条件を出す。

1.4 本論文の構成

第 2 章では高周波プラズマ CVD 装置の製作について述べる。第 3 章、第 4 章では製作した装置でアモルファスカーボン膜を作製するための方法や成長条件、成長したアモルファスカーボン膜の絶縁性の測定や、成長条件の変化による膜厚の測定について述べる。そして第 5 章で本研究のそれぞれの測定の結果を考察し、最後に第 6 章で結論を述べる。

第 2 章 高周波プラズマ CVD 装置の製作

2.1 はじめに

そもそもアモルファスカーボン薄膜は、1970 年代初めに、イオンビーム蒸着法と呼ばれる蒸着方法によって炭素膜を形成していた過程で見いだされた。その後、プラズマ分解蒸着法や PVD 法 (物理的蒸着法) や CVD 法 (化学的蒸着法) などによって合成が試みられるようになった。アモルファスカーボン膜は、ダイヤモンドと比較して大面積の基板上に合成することが可能である。現在では、アモルファスカーボン薄膜は一般的に高周波プラズマ CVD 法やイオン化蒸着法によって作製されている。一般的に高真空中で炭化水素系ガス(C_2H_2 , CH_4 , C_2H_6 など)をプラズマ放電によりイオン化し、炭化水素イオンを基板に印加した負のバイアス電圧により加速させ成長する。従って、被膜中には炭素および水素が含まれる。アモルファスカーボン膜に含まれる水素原子の量により特性が異なり、水素原子の量が少ないほどダイヤモンドに近い特性を示すことがわかっている。また、固体炭素源からスパッタリングや電子ビーム蒸発、陰極電子アーク放電を利用して、水素を含まないアモルファスカーボン膜を作製することもできる。^[1]

2.2 高周波プラズマ CVD 法

2.2.1 気相化学堆積法 (Chemical Vapor Deposition :CVD)

CVD 法 (Chemical Vapor Deposition :気相化学堆積法)とは、ウェーハの表面に成長しようとする薄膜の原料となるガスを供給して化学反応を起こし、その反応で生成された分子の層をウェーハ上に形成するものである。^[3]アモルファスカーボンの気相合成には、メタンなどの含炭素気体と水素を混合したものを原料気体として、それを励起源により励起させ、基板上に供給して堆積させることにより行われる。化学反応をスムーズに進めるには、熱やプラズマのエネルギーが使われる。励起源としては、熱フィラメント、マイクロ波、高周波、直流グロー放電、直流アーク放電、燃焼炎が提案されており、合成法はこれらの励起源の種類によって分類されている。^[4]

原料の含炭素気体として、メタンなどの炭化水素やアルコール、ベンゼンなど、炭素の含まれている多くの種類の気体になる原料が用いられる。これらは励起源により分解、励起されて C、 C_2 などの活性な炭素、および CH 、 CH_2 、 CH_3 、 C_2H_2 などの炭化水素ラジカルになる。

2.2.2 高周波プラズマ CVD 法

高周波プラズマ法は気体に 4 ~ 13.56 MHz のラジオ波を加えることによって気体を励起して物質を合成する。この方法は二つの平行平板の電極間に基板を置き、気体を流入させて電極間に高周波電界を印加してプラズマを発生させる。周波数は 13.56 MHz で、出力は 20 ~ 100W である。

誘導コイルと呼ばれるコイルを反応管の外に設置して、そのコイルに高周波を印加してプラズマを発生させる方法もある。これは誘導結合型と呼ばれる。コイルはインピーダンス整合器を介して高周波発振器につながり、通常は 13.56 MHz の高周波を用い、出力は 0.5W ~ 1 kW である。

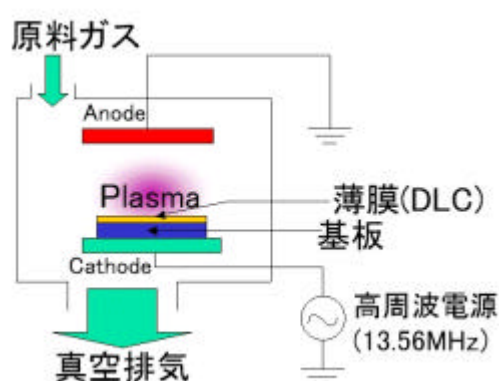


図 1 高周波プラズマ CVD の概要

高周波放電では 13.56 MHz の周波数が使われているが、これは電波法で工業用周波数と定められている。直流放電の場合と大きく異なる点は、電源が高周波であるため、一方の電極だけへの電荷が流れない。高周波は安定なプラズマが比較的大きな面積で得られる特徴があるが、高周波の出力の数％しか気体に伝わらないといった低効率の問題や、周波数がラジオ波であるために電波障害を起こしやすいといった問題がある。

高周波プラズマ CVD 装置の概要図を図 1 に示す。プラズマ CVD は反応気体が流れている雰囲気中で、放電電極を用いて基板の表面にプラズマを発生させる構造となっている。本研究で用いる高周波プラズマ CVD は原料ガスに周波数 13.56 MHz の高周波領域の交流電圧を加えて放電現象によりプラズマを発生し、このプラズマ状態で気相化学堆積を行うという方法である。^[2]

2.3 装置の製作

本研究で使用する CVD 装置の製作手順を記す。スチールのアングルを切断し、真空チャンバーを搭載する台を組み立てた。重い金属を乗せるため、しっかりした作りでなければならない。よって骨組みを多くし、揺れがないようにした。チャンバー自体は古い物を

再利用した。このチャンバーには窓が2つある。

チャンバーを搭載して、真空にするためのロータリーポンプと高真空にするためのターボ分子ポンプを取り付けた。チャンバーとのつなぎにはクランプ継ぎ手と蛇腹ホースで接続している。ロータリーポンプは機械式ポンプに分類され、その中で油回転ポンプと呼ばれている。機械的部分によってつくられる空間に気体を閉じこめ周期運動によって圧縮輸送するポンプである。ターボ分子ポンプの見かけは航空機用のターボエンジン(の前半部分、すなわち軸流圧縮機部分)とよく似ており、高速で回転する円筒の周囲に取り付けた、軸に対して傾いた幅の狭い多数の羽、動翼と、それに対して逆に傾けて取り付けた静翼(固定翼)を交互に配置して軸方向に気体を送るポンプである。非常に重いため、ステイを多く取り付け落下しないよう取り付けられた。このターボ分子ポンプのフランジには超高真空用の標準的フランジであるICFフランジになっている。ステンレス製のフランジに銅のガスケットという組み合わせになっており、ボルトとナットで締め付ける。ポンプの電源はどちらも三相交流の200Vを使用する。ターボ分子ポンプには専用のコントローラーがついており、この装置で回転を開始、停止することができる。そして停電になったときのための磁気軸受け用電源が搭載されている。



図2 ステージの写真

試料をのせるステージは銅製でネジ穴が四つある。長時間放電させるとステージ付近は温度が高くなるので、冷却するための水がステージ中を流れるようになっている。

次に高周波電源とチャンバーを接続する。接続にはインピーダンスが50Ωの同軸ケーブルを用いる。電源とチャンバーをそのまま接続すると、プラズマが発生しない。これは電源とチャンバーのインピーダンスがあっていないからである。インピーダンス整合をとる必要があるため、インピーダンス整合器を製作した。インピーダンス整合については後で述べる。(後に電源とインピーダンス整合器は自動のものを使用。)

アモルファスカーボン膜を成長するためのベンゼンは写真に示している部分に入れる。ここからチャンバーまでは配管でつながっており、原料の流量を調整できるようにMFC(Mass Flow Controller)をとおしている。原料が気体ではなく、液体を使用するため、そのままではうまく配管を流ることができない。そこで、液体の原料を気体にするため、原料の入っているところからチャンバーまでの間にヒーターを巻くことにした。ヒーターで熱せられ

た原料は気体でチャンバーまで流れる。

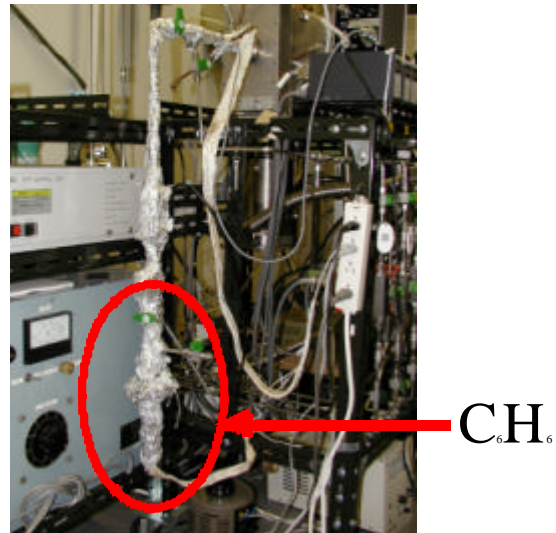


図3 試料を入れる部分

ここまでで装置は完成である。ロータリーポンプでチャンバー内を粗引きし、ターボ分子ポンプによって高真空状態になる。チャンバー内の到達真空度は 10^{-3} Pa 程である。本研究ではこの高周波プラズマ CVD 装置を使用してアモルファスカーボン膜の成長を行う。

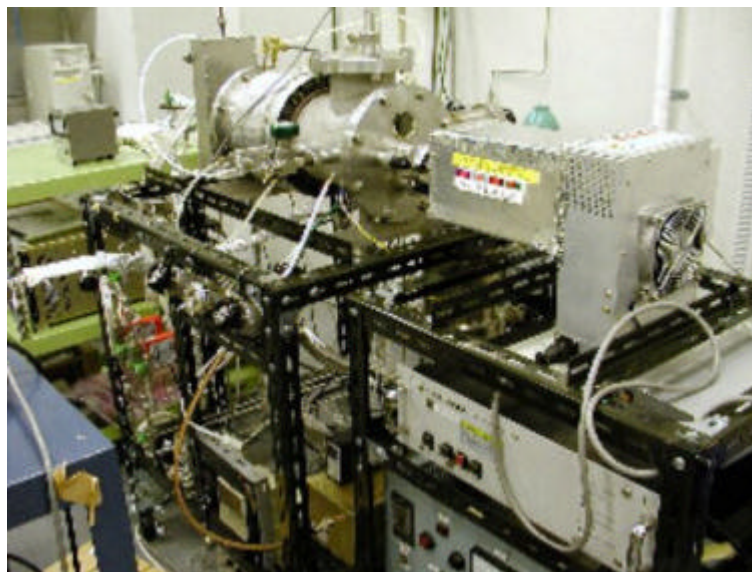


図4 製作した高周装置波プラズマ CVD 装置

2.4 インピーダンス整合

高周波電源とチャンバーの接続にはインピーダンス 50 の同軸ケーブルで接続したが、インピーダンスの整合がとれていないため、プラズマは発生しない。そこで整合をとるためのインピーダンス整合装置を製作した。整合をとるための回路図を示す。

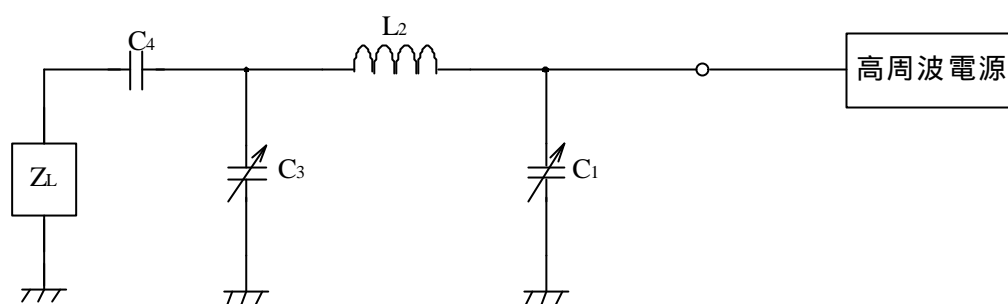


図5 インピーダンス整合装置の回路図

製作した整合装置でインピーダンスの整合をとることができたが、非常に不安定なこと、調整が非常に困難などの理由で、製作した装置の使用を断念し、自動インピーダンス整合装置を使用した。

3章 アモルファスカーボン膜の作製

3.1 はじめに

本章では製作した高周波プラズマ CVD 装置を使用して、アモルファスカーボン膜の成長をおこない、アモルファスカーボン膜の厚さを測定した。そして成長時間とアモルファスカーボン膜の厚さの関係を調べた。

3.2 アモルファスカーボン膜の作製

3.2.1 基板材料

本研究では基板材料にガラス板と、(1 0 0)低抵抗 n 型 Si 基板を使用した。ガラス板を使用した理由は、応力による剥離がどの程度起こるか観察するためである。低抵抗 n 型の基板を使用した理由は、本研究でアモルファスカーボン膜の抵抗を測定するのに Si の抵抗の影響をあまり受けないようにするためである。(1 0 0)を使用する理由はシリコンのデバイスで一般的に(1 0 0)が広く用いられており 入手も容易で、ウェハーを正方形に割りやすいからである。基板の大きさは 15 mm × 15 mm で、この大きさはステージに基板を乗せると、ちょうどよい大きさになっている。

3.2.2 基板の前処理

アモルファスカーボン膜の成長はガラスと Si 基板上进行う。その基板は清浄な状態に保つ事が重要となる。実際に行った基板洗浄は、アセトンに浸し 5 分間の超音波洗浄、メタノールに浸して 5 分間の超音波洗浄を行った。Si については空気中にさらされているため Si 上には酸化膜(SiO_2)ができています。10%の濃度のフッ酸に 30 秒程度浸し SiO_2 膜を除去するためにフッ酸処理を行う。基板の乾燥は窒素ガスでブローして、表面に付着した液体やゴミを吹き飛ばした。このように前処理を施した基板の上にアモルファスカーボン膜を成長させる。

3.2.3 アモルファスカーボンの成長

高周波プラズマ CVD 装置でアモルファスカーボン膜を成長させた。一般的にアモルファスカーボン膜の原料はベンゼン(C_6H_6)やメタン(CH_4)などが使われているが、本研究ではベンゼンによるアモルファスカーボン膜の成長を行った。基板をステージ上にネジで固定し、チャンバーにセットする。ヒーターの電源を入れ、ベンゼンの入っているところとそこからチャンバーまでの配管を暖めておく。温度は 50 程度まで暖める。ターボ分子ポンプを動作させると、真空度は 10^2Pa 程度になる。MFC をコントロールし、10sccm に設定すると、0.6Pa 付近を指す。ここから条件で定めた圧力にするには、ターボ分子ポンプのゲートバルブで調節する。(ピラニ真空計を見ながら徐々に閉じる)

希望の圧力に設定した後、高周波電源にて放電を開始する。出力や時間の条件など

は表に示す。放電中にチャンバーの窓からステージ付近を観察すると、青色のプラズマを確認することができた。

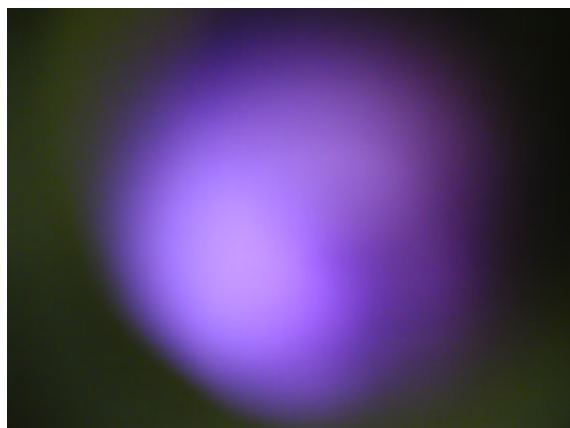


図6 プラズマ写真

3.3 成長したアモルファスカーボン膜の評価

上記の工程により成長したアモルファスカーボン膜について評価した。評価方法は、光学顕微鏡による観察、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察とラマン分光法による評価を行った。

3.3.1 光学顕微鏡による観察

光学顕微鏡による観察を行った。ガラス基板に成長したアモルファスカーボン膜を顕微鏡で観察した写真を示す。倍率は20倍である。

くねくね模様の線は、アモルファスカーボンの応力により浮き上がりガラスから剥離した跡である。横向きに移っている線は直径が30 μm の金線である。この金線を基準に模様幅を測定すると約10 ~ 20 μm である。

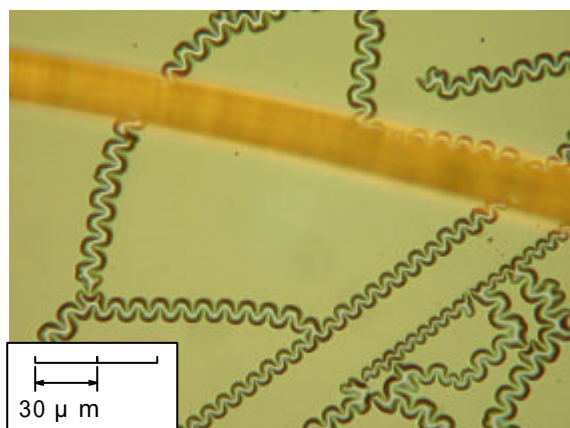


図7 顕微鏡写真(倍率20倍)

3.3.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

走査型電子顕微鏡(SEM)でアモルファスカーボン膜の表面を観察した図を示す(図8)。アモルファスカーボンの成長しているところと成長していないところの境を観察したものである。アモルファスカーボンとシリコン部の境がうっすらと確認することができる。

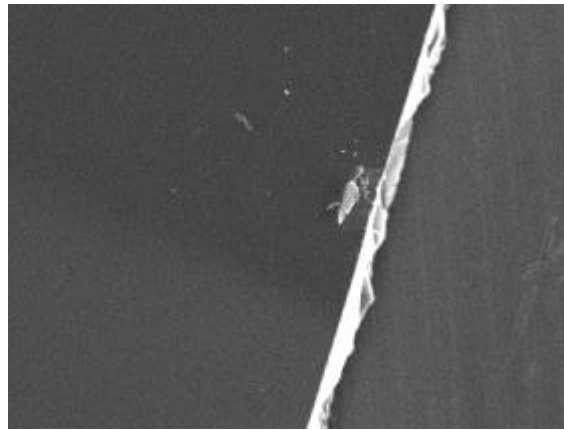


図8 SEM像

3.3.3 ラマン分光法による評価

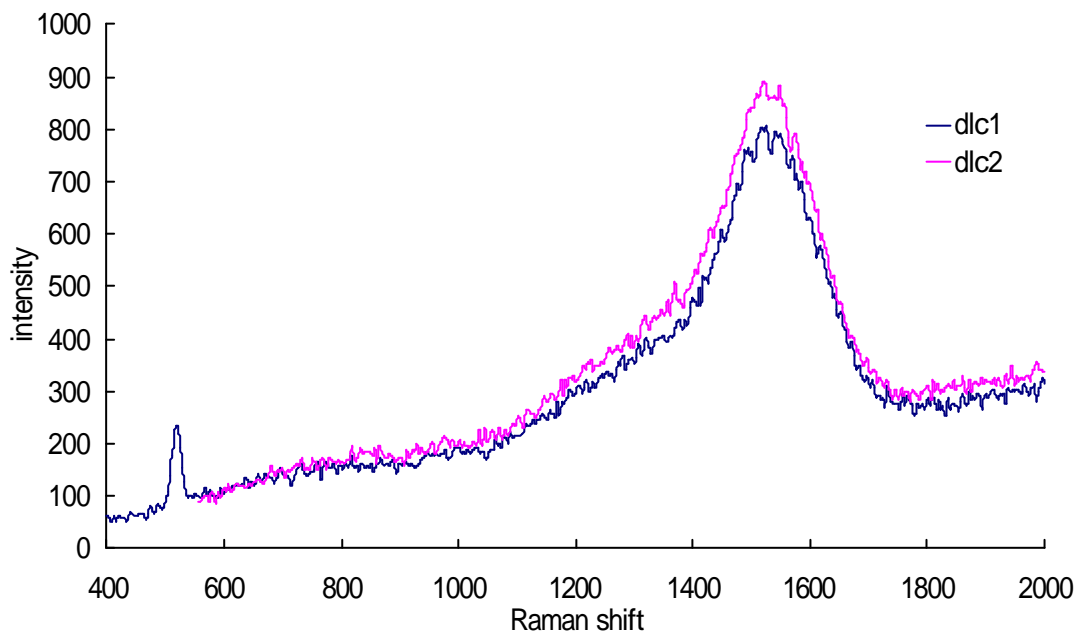


図9 アモルファスカーボン膜のラマンスペクトル

アモルファスカーボン膜のラマンスペクトルを示す。1400cm⁻¹から1600cm⁻¹にかけてブロードなピークが見られる。一般的にアモルファスカーボンに見られるラマンスペクトルには1400cm⁻¹から1600cm⁻¹にかけてブロードなスペクトルが観測される。^[2]このことから成長にした膜はアモルファスカーボンであることがわかる。

3.4 膜厚の測定

3.4.1 測定方法

膜厚を測定するには、サーフコム A130 という表面粗さ形状測定器を使用した。厚さを測定するには、基板に膜のついていない部分と、膜のついている部分が必要である。アモルファスカーボン膜を成長する際、基板をステージにネジ止めするので、その部分がアモルファスカーボン膜はつかない。測定はそのアモルファスカーボン膜のついていない部分と成長された部分を測定した。

測定したサンプルの成長条件は以下のようになっている。

圧力	材料の流量	高周波出力	成長時間
5 Pa	10sccm	100W	10, 20, 40, 90,120sec
10Pa			10, 30, 60, 120 sec

3.4.2 結果

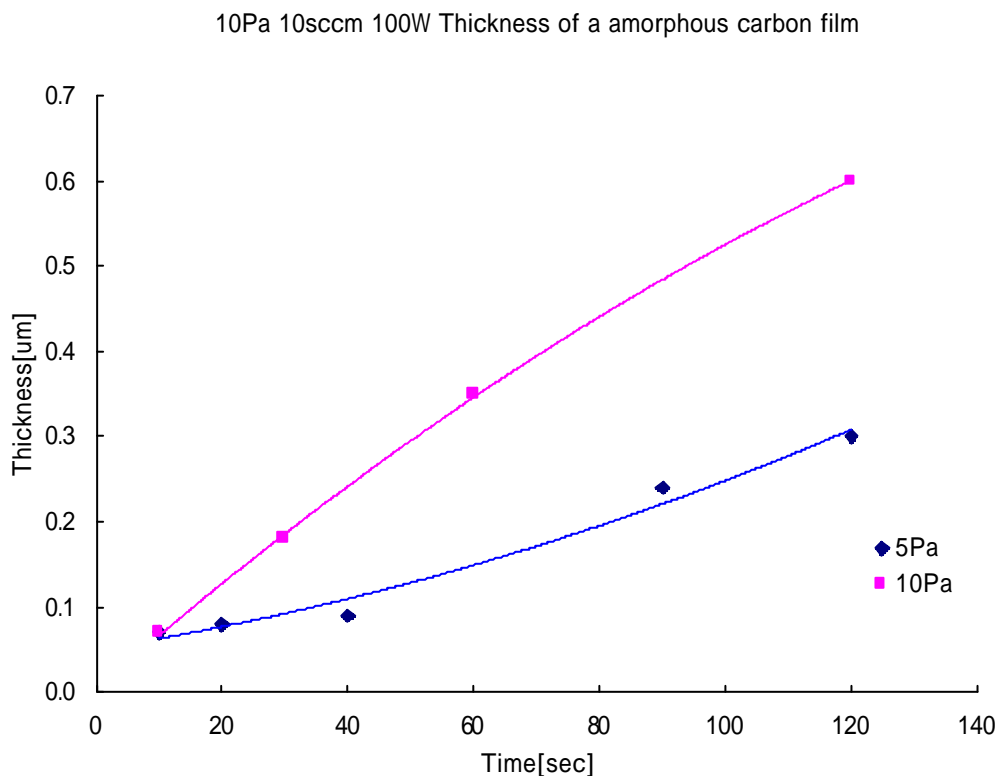


図 10 膜厚測定結果

膜厚測定結果をグラフに示す。圧力をそれぞれ変えて成長した結果、時間と厚さが比例していることがわかる。圧力の違いで成長速度に影響が出ていることがわかる。

第 4 章 アモルファスカーボン膜の抵抗測定

4.1 はじめに

現在主流であるシリコン系半導体の絶縁膜としては、酸化シリコンが用いられている。次世代半導体に用いられる絶縁膜材料の一候補として、良質なアモルファスカーボン膜の利用が期待されている。アモルファスカーボン膜が良質な炭素系絶縁膜として利用できるか検討するため、アモルファスカーボン膜の抵抗を測定する。測定方法として、低抵抗シリコン基板上にアモルファスカーボンを成長させ、そのアモルファスカーボン上にアルミを蒸着させる。シリコン基板とアルミ上に電極を取り付け、抵抗を測定する方法である。

4.2 電極の作製

アモルファスカーボン膜の抵抗を測定するために電極をつける。電極材料は、金とアルミを用意した。電極をシリコン上、アモルファスカーボン膜上につけるために蒸着装置を使用した。シリコン上に金属を蒸着し、そしてアモルファスカーボン膜を成長、さらにアモルファスカーボン膜上に金属を蒸着する。そして、蒸着した金属に銀ペーストを用いて金線

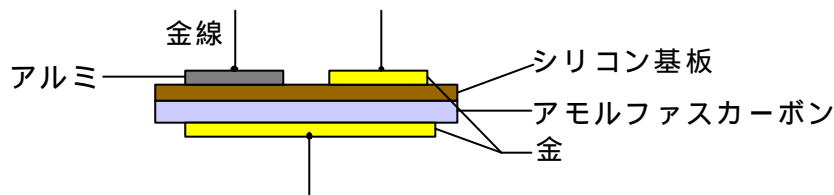


図11 測定試料の断面図

をとりつけた。

金属と半導体の接触面においてはしばしばオームの法則に従わず、一方向において抵抗が大きく、いわゆる整流特性を示すことが知られている。これは両方の仕事関数の大小によって整流特性を示したり、オームの法則に従った特性を示したりする(以後オーミック特性とする)。用意した2種類の金属でシリコンとオーミック特性をとるための予備実験を行った。シリコン基板に2種類の金属を図5のように蒸着し、電流 - 電圧を測定した。アルミとシリコンでは整流特性が見られ、金ではオーミック特性が得られたので、シリコンの電極には金を使用した。アモルファスカーボン膜と金属の接触面においては特性がどのよう

になるかは予測できないので、2種類の金属を蒸着しそれぞれ測定した。

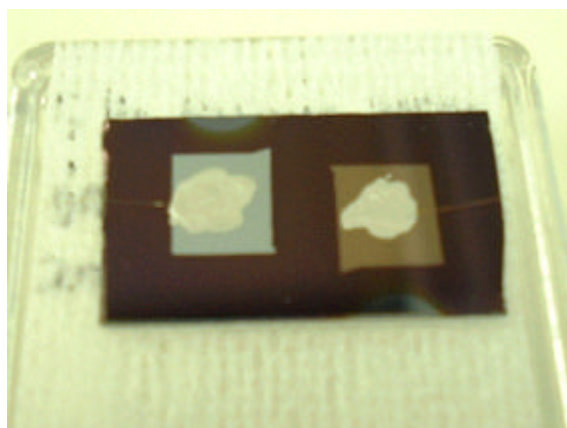


図 12 測定試料の完成図

4.3 電気特性の測定

4.3.1 測定方法.

アモルファスカーボン膜の抵抗を測定するための回路を示す。Z の抵抗を求めるためには Z に流れる電流と電圧を求めればよい。まずこの回路全体に流れる電流 I を求める。

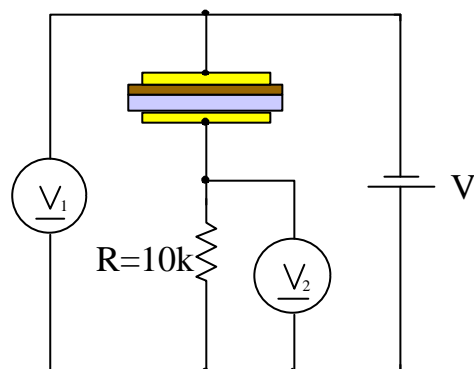


図 13 測定回路図

図のような回路より流れる電流 I を求める。途中に 10k の抵抗を入れ、この抵抗にかかる電圧を測定する。オームの法則より、

$$I = \frac{V_2}{R}$$

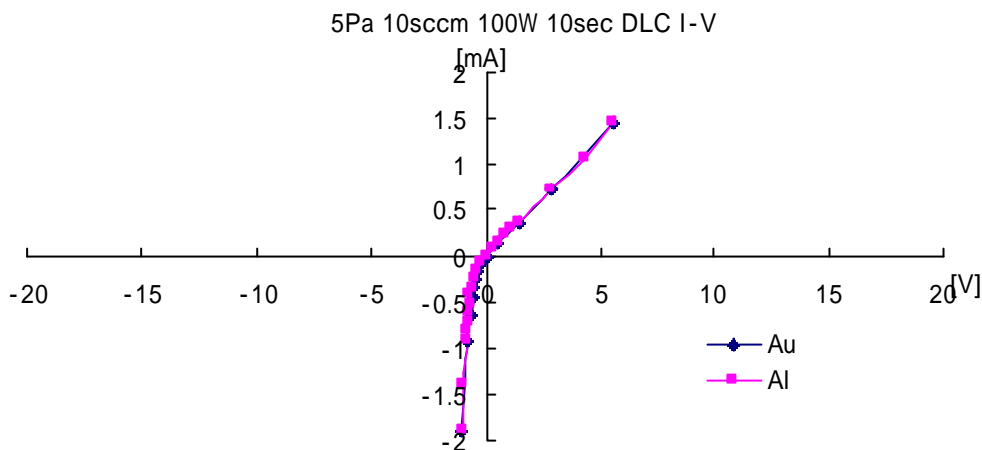
この式より回路全体に流れる電流 I が求まる。次に電源電圧 V から抵抗にかかっている電圧 V_2 をひくとアモルファスカーボン膜にかかっている電圧 V_3 が求まる。そしてオームの法則よりアモルファスカーボン膜の抵抗 Z を求めると、

$$Z = \frac{V}{I}$$

となり、Z を求めることができる。

4.3.2 測定結果

ベンゼンを使用して成長したアモルファスカーボン膜の測定結果を示す。アモルファスカーボン膜と金属の接触に関する結果を述べる。金とアルミで電極をつけ、アモルファスカーボン膜との関係を測定した結果、どちらも測定値はほぼ同じであった。2種類の金属はアモルファスカーボンとの接触において同じということを確認した。



次に圧力を 5 Pa にし、成長した結果を示す。

図 14 I-V 特性 5Pa 10sccm 100W 10sec

成長時間は 10 秒、30 秒、60 秒と 3 通り測定を行った結果、10 秒成長したものは電圧 5V で 1.5 mA 流れた。これでは絶縁膜としては使えない。30 秒成長したものは 20V 近く

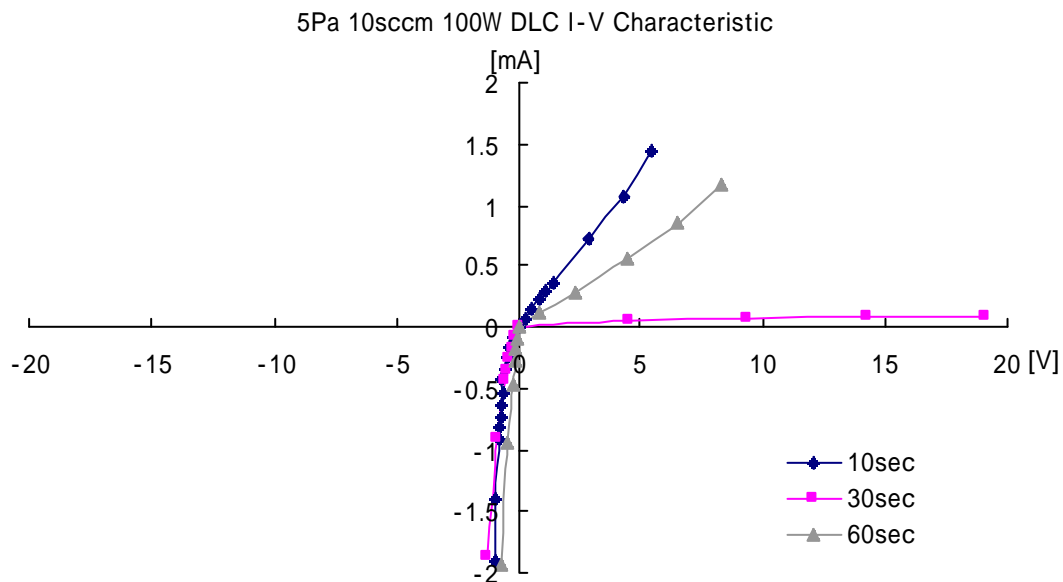


図 15 I-V 特性 5Pa10sccm100W

電圧をかけても電流は 0.5 mA 以下であった。60 秒成長したものは、何故か抵抗が低くなり 30 秒成長したものと比べて電流が流れていることが分かる。膜が厚くなる分、抵抗値も大きくなると予想していたが、そうではなかった。これには次のことが考えられる。一つは長時間成長しているとアモルファスカーボン膜が応力によって剥離してしまったため、そこから電流がリークしているものと考えられる。もう一つは不純物がアモルファスカーボン膜に含まれている可能性がある。逆方向になると、電流は流れやすくなっており、どの条件でもほぼ同じである。

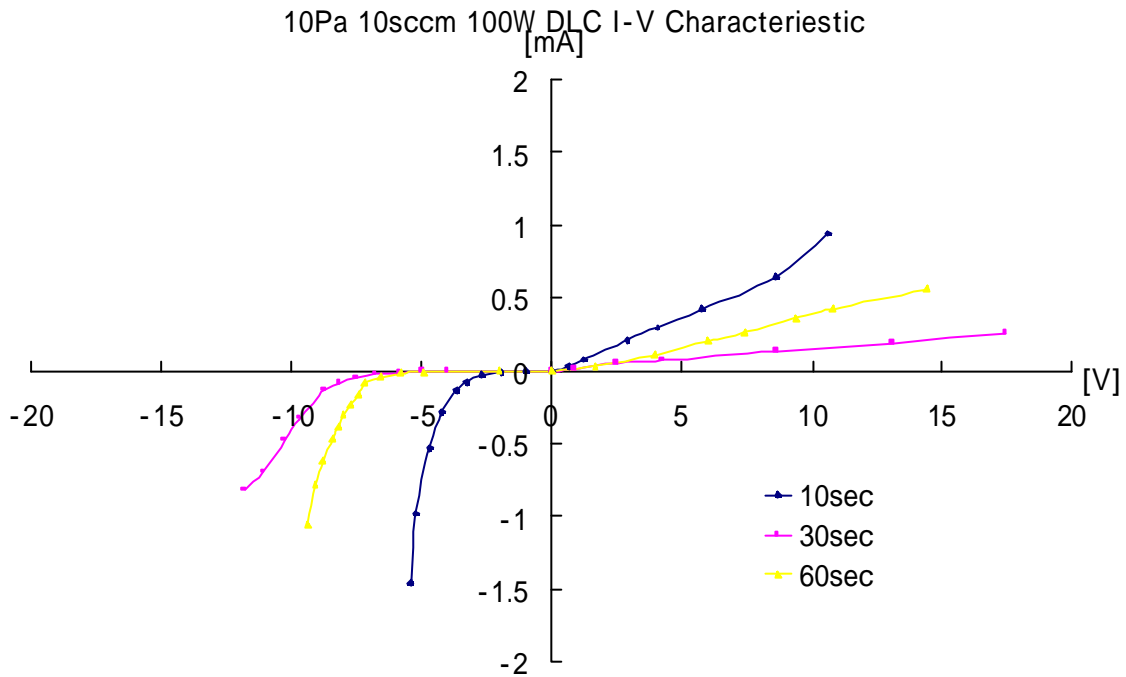


図 16 I-V 特性 10Pa 10sccm100W

10Pa で成長したアモルファスカーボン膜も順方向と逆方向に電圧をかけた場合の電流 - 電圧特性は異なっていた。順方向電圧を印可した場合をしてみると、リニアな特性が見られる。しかし、逆方向になるとある一定の電圧を超えると流れる電流が大きくなっていることがわかる。成長時間が 60 秒の膜は 5Pa と同様に成長時間 30 秒のものより電流が流れていることがわかる。これも同様にリーク電流があることが予想される。5Pa で成長時間が 30 秒のアモルファスカーボン膜を比較してみると、10Pa で成長した膜より 5Pa で成長した膜の方が若干抵抗値が高いことがわかる。

第 5 章 考察

5.1 アモルファスカーボンの観察

アモルファスカーボン膜は応力が大きく、基板との密着度によっては剥離したり、基板が割れてしまうことが確認された。ガラス基板に成長したアモルファスカーボン膜は、ガラスとの密着性が弱いため、剥離した。光学顕微鏡で観察すると、剥離した模様は規則正しく、蛇行していることがわかる。成長時間の長い膜ほど、剥離が激しい。シリコン基板では密着性がよく、目で確認できるような剥離は起こらない。しかし、長時間成長するとアモルファスカーボン膜の応力でシリコン基板が割れる現象が起きた。これはすべての基板には当てはまらないが、シリコン基板に小さな傷などがあると割れてしまう可能性が高い。

アモルファスカーボン膜を電子走査型顕微鏡(SEM)で観察したが、アモルファスカーボンは非結晶であるため、はっきりとしたものは確認できなかった。しかし、アモルファスカーボンの成長部分と、基板を押さえていたネジのアモルファスカーボンの成長していない部分の境がかすかに確認することができた。電子走査型顕微鏡は、試料に電子線を照射して試料から出てくる二次電子を検出することにより像を得る。観察したアモルファスカーボンの成長している部分としていない部分では、二次電子の放出される量が違っている。

5.2 成長時間とアモルファスカーボン膜の厚さについて

膜厚測定について述べる。成長時間と膜厚の関係を測定した結果、膜厚が時間に比例することが明らかになった。さらに圧力の違いにより膜の成長速度が違う。5Pa で成長した膜は2分間成長しても0.3 μm であるが、10Pa で成長したものは5Pa で成長した膜の約2倍の厚さ0.6 μm という結果がでた。これは圧力が低いほど成長速度は遅くなり、圧力が高いほど成長速度は速い。

しかし10Pa で成長したアモルファスカーボン膜 5Pa で成長したアモルファスカーボン膜の違いを考えてみると、構造に違いが出てくるのではないだろうか。4.3.2 で述べたように5Pa、成長時間が30秒で成長したアモルファスカーボン膜の抵抗値が若干高いことがわかった。このことを考慮して考えると圧力を下げた方が質の良いアモルファスカーボン膜が作製できるのではないだろうか。質の良いアモルファスカーボン膜が低圧で作製できるとすれば、より絶縁性の高いアモルファスカーボン膜が作製できるのではないだろうかと考える。

5.3 絶縁性

アモルファスカーボン膜の絶縁性について述べる。原料にベンゼンを使用したアモルファスカーボン膜の絶縁性は、測定の結果よりほぼ絶縁されていないことがわかる。しかも順方向と逆方向にそれぞれ電圧をかけた場合では電流と電圧の特性に違いが出た。順方向に電圧をかけるとリニアな特性が得られるのに対し、逆方向に電圧をかけると二次曲線を描く。正負対象のグラフが得られず、オーミック特性を示さなかった。

圧力を 10Pa で成長したアモルファスカーボンの特性は、順方向電圧をかけた場合では 5Pa で成長したアモルファスカーボン膜より抵抗値が高い。圧力の高い雰囲気中で成長した膜の方が抵抗値が高い。しかし、順方向電圧をかけてみるとリニアな特性は見られず、低い電圧で電流が流れた。どの条件で成長したアモルファスカーボン膜は、逆方向電圧をかけると、一定した抵抗値を示さず、電流はほとんど流れると言って良いだろう。以上のことから考えると、今回作製したアモルファスカーボン膜は絶縁性が悪く、シリコン酸化膜に代わるような絶縁膜としては期待できないといえる。

今回作製したアモルファスカーボン膜の電流 - 電圧特性が正負対称でなく、オーミック特性を示さなかった理由として考えられるのは、金属 - 半導体接触ではオーミック接触になっているはずであるから、シリコン基板とアモルファスカーボン膜の接触、あるいは、金属 - アモルファスカーボン膜の接触に問題があるのではないだろうか。

絶縁性の悪い理由としては、作製したアモルファスカーボン膜に不純物が混入している可能性や、結晶構造がグラファイトに近い構造になっている可能性などが考えられる。本研究で製作した高周波プラズマ CVD 装置のチャンバーは、圧力が 10^{-2} Pa とそれほど良いとはいえない。チャンバーがかすかにリークしている状態でアモルファスカーボン膜を成長していれば、酸素や窒素の混入も考えられる。

本研究で使用したアモルファスカーボン膜の原料には、ベンゼンを使用した。原料の違いで特性の違うアモルファスカーボンが作製できるのではないかと考える。今後はメタンを使用してアモルファスカーボン膜の作製を試みる。

第 6 章 結論

本研究で得られた重要な工夫や、実験の結果及び知見を以下に示す。

・高周波プラズマ CVD 装置を製作し、原料をベンゼン(C_6H_6)とするアモルファスカーボン膜を基板上に成長することができた。そして成長時間と膜厚の関係を測定し、圧力と成長速度の条件を確認した。

・アモルファスカーボン膜をガラス基板に成長した結果、規則正しい模様で剥離することが確認できた。このことよりアモルファスカーボンの内部応力は非常に強いことがわかった。密着性の良いシリコン基板に成長した結果、短時間では変化は見られないが、長時間成長するとシリコン基板が割れることもあるということを確認した。

・作製したアモルファスカーボン膜の電流 - 電圧特性を測定した結果、順方向電圧印可時と逆方向電圧印可時では異なった特性を示すことがわかった。順方向電圧印可時は電流が流れにくい、逆方向電圧印可時には低い電圧で電流が流れることが確認できた。

・アモルファスカーボン膜の抵抗値を測定した結果、抵抗率はそれほど高くない。電流 - 電圧特性を測定した結果から、正負対称になるデータが得られなかったことから、正確な抵抗率というものを求めることが困難である。現在半導体デバイスの層間絶縁膜には二酸化シリコン(SiO_2)が使用されているが、本研究で作製したアモルファスカーボン膜を層間絶縁膜として利用するには期待できないことを確信した。

謝辞

今回の論文を結ぶにあたり 親切なご指導ご助力頂いた高知工科大学工学部電子・光システム工学科、八田章光助教授に深い感謝の意を表します。

常日頃から直接的なご指導並びに数々のご助力、ご助言を頂いた松下寿電子工業の猪本秀夫氏に感謝の意を表します。

常日頃から数々の御助力、御助言を頂いた高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻電子・光エレクトロニクスコース修士課程の富士敬司氏、吉村紘明氏に感謝の意を表します。

高知工科大学工学部電子・光システム工学科在学中にご指導頂いた原央学科長に心から感謝いたします。

高知工科大学工学部電子・光システム工学科在学中、本研究の実験遂行、各過程で終始御厚志、御協力を頂いた高知工科大学工学部電子・光システム工学科、平木昭夫教授、河津哲教授、神戸宏教授、綿森道夫助教授、野中弘二助教授、武田光由実験講師、その他の先生方に重ねて感謝の意を述べさせていただきます。

また本研究を進めるにあたりご協力頂いた高知工科大学工学部電子・光システム工学科、田中聡氏、渡辺啓太氏、大橋律男氏、その他の学部の方々に重ねて感謝の意を述べさせていただきます。

参考文献

- [1]熊谷 泰 :NEW DIAMOND,No.1,p.11(1997)
- [2]吉川昌範、大竹尚登共著 :『気相合成ダイヤモンド』オーム社 (1995)
- [3]菊池 正典 :『半導体のすべて』,日本実業出版社(1998)
- [4]飯島徹穂、近藤信一、青山隆司 :『はじめてのプラズマ技術』工業調査会(1999)
- [5]H.B ノビコフ著 :『ダイヤモンド物性』オーム社 (1993)
- [6]小暮 陽三 :『絵でわかる量子力学』日本実業出版社(1990)
- [7]川上悦一 :卒業論文 (高知工科大学)(2001)
- [8]富士敬司 :卒業論文 (高知工科大学)(2001)