

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 1 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560713

研究課題名（和文） 固体表面化学結合制御による低温薄膜形成手法探索

研究課題名（英文） Study on low temperature thin film formation method by controlling chemical bonds on solid surface

研究代表者

羽深 等 (HABUKA HITOSHI)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40323927

研究成果の概要（和文）：シリコンウエハ表面に活性な表面を形成するため、①シリコン結晶 CVD 薄膜を成膜、②シリコンウエハ表面をプラズマ処理（酸化膜・有機物汚染膜の除去）を行い、その条件を最適化すると共に、モノメチルシランを用いて炭化珪素膜を形成した。その結果を踏まえて、シリコン以外の材料（例、アルミニウム・ポリイミドフィルムなど）に成膜する条件を調査した。

研究成果の概要（英文）：In order to prepare the chemically active surface, we performed various methods, such as (1) the formation of thin silicon film, (2) plasma etching of silicon surface (removing native oxide and organic contamination). The silicon carbide thin film was formed using monomethylsilane gas on such the active surface with surveying its optimum condition. Based on the results, the silicon carbide thin film formation was tried on surfaces of aluminum, stainless steel and polyimide.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：材料合成プロセス

1. 研究開始当初の背景

炭化珪素薄膜形成については、電力制御用電子素子の基板材料形成などを目的として CVD 技術の開発が進められている。また、黒鉛などの表面に炭化珪素皮膜を形成する技術は、既に工業化されている。しかしながら、これらは著しい高温（1400℃以上）において実施される技術であり、炭化珪素・珪素・黒鉛などを除く低融点基材（例、金属、有機物など）が共存している場合には実施不可能である。そこで、プロセスを低温化する努力が幾つかなされて（特公昭 62-21868）、

特開平 8-83835) いるものの、低温においては成膜のための化学反応を誘起できないため、研究は停滞している。しかし、可能性が拓ければ、電子回路基板・マイクロリアクタなどの材料を根本的に変え得ることから、海外の研究者・技術者の中には、低温成膜に興味を示す者が多く、打開策を早く研究・開発すべき分野である。

我々はこれまでにモノメチルシランを用いてシリコン表面に炭化珪素薄膜を形成するプロセスに関する研究を行ってきた。その結果、シリコン基板の表面を高温水素雰囲気

で清浄化した後に水素中で冷却して形成された水素終端表面には、室温においてもメチルシランガスが吸着・分解されて $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の厚さの炭化珪素膜が成膜され得ることを見出した。

炭化珪素は耐腐食性を有することから、得られた膜を高温で塩化水素ガス雰囲気接触过ることにより、膜の完全性を調べることが容易である。そこで、室温で成膜した後に 800°C において塩化水素ガス (5%) 雰囲気暴露処理し、その膜の断面 TEM(透過型電子顕微鏡)像を撮影した。炭化珪素膜は、隙間なく密に並んだ直径 $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 程度の粒子により形成され、約 $0.3\ \mu\text{m}$ の厚さを有する多結晶であることが分かった。膜に細孔がある場合にはシリコン表面にはエッチングピットが形成されるはずであるが、シリコンと炭化珪素膜の界面にピットは観察されていなかった。従って、室温で得られた膜にも耐腐食性を期待できることが分かった。

ここにおいては、高温の水素雰囲気中で加熱することにより形成された表面には、終端水素と共にダイマーも形成され、比較的化学反応しやすい活性な状態が形成されたものと推定された。そこで、種々の物質の表面を化学的に活性な状態にすれば、従来よりも著しく低い温度においても炭化珪素を再現性良く成膜できることが期待される。しかしながら、基板表面前処理を高温で行う限りは、比較的低い融点・分解温度を有する金属や無機物・有機物などの表面を被覆することは不可能である。そこで、基板の表面処理を低温で活性化する方法を研究・開発すると共に、成膜の開始および継続の機構を明らかにする研究を提案するに至った。

2. 研究の目的

研究期間内に以下を試みることを目的とした。

- ・基板表面に新たにシリコン多結晶薄膜を形成し、清浄で活性な状態を形成する。
- ・基板表面にプラズマ処理を施し、清浄で活性な状態を形成する。
- ・以上により形成された表面にモノメチルシランガスを室温を含む低温で供給し、炭化珪素薄膜が形成されることを X 線光電子分光法 (XPS)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) などを用いて確認する。
- ・シリコン以外の材料にも上記の方法により炭化珪素薄膜の形成を試みる。

これらのプロセスを図示すると、以下の通りである。この図では「シリコン基板」を例にしているが、アルミニウムなどの金属の表面にシリコン薄膜を形成することにより、シリコン基板表面と同等の表面が形成される。

また、アルミニウムなどの金属の表面にダングリングボンドを形成すれば、下図のシリコン基板表面より更に活性な表面が形成されることが期待される。

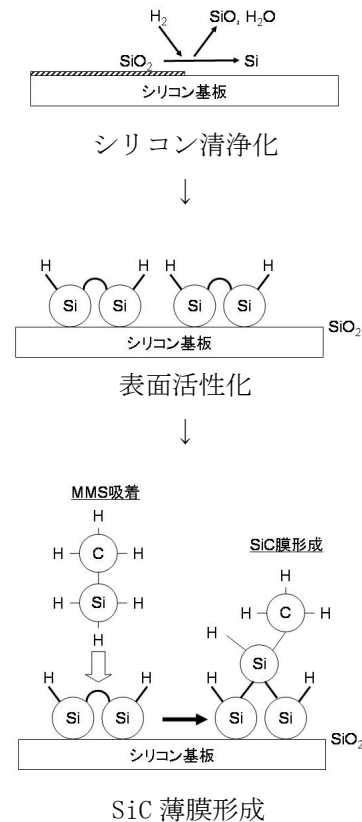


Fig. 1 炭化珪素薄膜低温形成工程

本研究において得られる成果には以下の特色・意義がある。

- ・有機珪素分子の化学反応に関する知見が得られ、応用範囲が著しく広がること
- ・固体表面の活性化処理に関する理解、特に反応誘起に関する過程の理解が深められること。
- ・成長開始条件と粒子・粒界の発生条件と大きさを調査することにより、結晶成長素過程に関する学術的成果が得られると共に、表面形態を制御する工業技術が得られること。
- ・低融点物質にも炭化珪素薄膜を形成し、種々物質の耐食性を著しく向上できることによる産業上の意義(フレキシブルエレクトロニクスへの展開など)を生み出すこと。

3. 研究の方法

(1)平成22年度の計画と方法

プラズマ処理装置を選定・導入し、装置の立ち上げを行った。並行して、シリコン CVD 膜の水素終端表面をシリコンウエハ表面に形成し、その上に SiC 薄膜を形成する可能性を調べた。

① CVD リアクタ中においてシリコン基板を

水素雰囲気中で 500°C~600°C に昇温した。(前処理工程に相当。種々の材質の表面を想定するため、ここではシリコン基板表面に在留する自然酸化膜・有機汚染膜を意図的に残留させた。)

- ② トリクロロシランガスを供給して多結晶シリコン薄膜を形成した。
- ③ 薄膜表面を水素雰囲気中で室温まで冷却した。
- ④ モノメチルシランを供給し、炭化珪素薄膜を形成した。
- ⑤ 炭化珪素の形成開始・継続の様子を把握した。(XPS, SEM, TEM)
- ⑥ 多結晶シリコン薄膜形成の条件を詳細に調べ、前処理工程を低温化できる限界の温度を把握した。

(2) 平成 23 年度の計画と方法

プラズマにより活性なシリコン表面を形成し、以下の方法により SiC 薄膜形成の可能性を調べた。
基板としてシリコンを用いる。手順の例は次の通りであった。

- ① シリコン基板を室温大気圧プラズマ中に暴露した。
- ② シリコン基板をプラズマ処理装置から CVD リアクタ中に素早く移し、1 気圧水素雰囲気に保管した。
- ③ CVD リアクタにメチルシランを供給し、炭化珪素薄膜を形成した。
- ④ 炭化珪素の形成開始・継続の様子を把握した。(XPS, SEM, TEM)
- ⑤ 大気圧プラズマの条件(エネルギー・時間)を幅広く詳細に調べ、炭化珪素形成の最低条件と最適条件を調査した。

(3) 平成 24 年度の計画と方法

シリコン以外の固体(以下、物質 X とする)表面にプラズマ処理を施して、表面を化学的に活性化させ、SiC 成膜を試みる。これらは、以下のように行った。

基板としてアルミニウム・ポリイミドフィルムなどを用いた。手順の例は次の通りであった。

- ① 基板を室温大気圧プラズマ中に暴露した。(時間は、材料毎に調査した。)
- ② 基板をプラズマ処理装置から CVD リアクタ中に素早く移し、1 気圧水素雰囲気に保管した。
- ③ CVD リアクタにメチルシランを供給し、SiC を成膜した。
- ④ 炭化珪素の形成開始・継続の様子を把握した。(XPS, SEM, TEM)
- ⑤ 大気圧プラズマの条件(エネルギー・時間)を幅広く詳細に調べ、炭化珪素形成の最低条件と最適条件を調査した。

4. 研究成果

平成 22 年度は、シリコンウエハ表面に活

性な表面を形成するためシリコン多結晶 CVD 薄膜を成膜し、その条件を最適化すると共に、モノメチルシランを用いて炭化珪素膜を形成するため、その CVD 用ガスとしては、計画に従ってトリクロロシランガスを 700°C において使用し、水素雰囲気中で室温に冷却した後、モノメチルシランガスをを用いて炭化珪素薄膜を形成した。その後、800°C において塩化水素ガスに暴露した。試料の表面を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡により観察し、塩化水素ガスにより損傷を受けたシリコン表面の様子と比較したところ、本研究により得られた表面が、高温の塩化水素ガスにより全く損傷を受けないことが確認された。以上から、耐腐食性を有する炭化珪素薄膜が形成されたことを確認した。形成された薄膜が目的とする炭化珪素であることを確認するため、薄膜内に炭素-珪素の化学結合の存在を検出することを試みた。塩化水素に暴露した後の試料の表面を飛行時間型二次イオン質量分析法により分析した結果、Si-C 結合が存在することが確認され、その様子は参照試料として用いたシリコン結晶と明らかに異なっていた。以上より、目的とした方法により耐腐食性を有する炭化珪素薄膜を室温において形成することに成功したことが結論された。上記の他に活性表面形成方法として、水素加熱温度の低温化(900°C)、モノメチルシランガスによる CVD 薄膜形成(700°C)を試みて、何れも成功した。

その他に、プラズマ処理装置を選定・導入し、装置の立ち上げを行った。到達真空度が装置の仕様通りであること、圧力を容易に制御しつつ安定に長時間運転できることを確認した。次に、半導体シリコン表面のプラズマ処理を行い、表面の水接触角が処理前とは異なる値に変化したことから、目的とする機能を有していることが期待された。計画通り、平成 23 年度に実験を行って炭化珪素形成を検証することとした。

平成 23 年度は、シリコンウエハ表面に活性な表面を形成するためシリコン多結晶 CVD 薄膜を成膜し、その条件を最適化すると共に、モノメチルシランを用いて炭化珪素膜を形成することを目指した。平成 22 年度に購入して立ち上げ・調整していたソフトプラズマエッチング装置を使用し、アルゴンプラズマをシリコン基板に照射して有機物汚染と自然酸化膜を除去した後、CVD 反応容器に素早く搬送し、CVD としては、計画に従って室温においてモノメチルシランガスをを用い、炭化珪素薄膜を形成した。その後、800°C において塩化水素ガスに暴露した。試料の表面を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡により観察し、塩化水素ガスにより損傷を受けたシリコン表面の様子と比較したところ、本研究により得られた表面が、高温の塩化水素ガスにより

全く損傷を受けないことが確認された。以上から、耐腐食性を有する炭化珪素薄膜が形成されたことを確認した。形成された薄膜が目的とする炭化珪素であることを確認するため、薄膜内に炭素—珪素の化学結合の存在を検出することを試みた。塩化水素に暴露した後の試料の表面を飛行時間型二次イオン質量分析法により分析した結果、Si-C結合が存在することが確認され、その様子は参照試料としてシリコン結晶とは明らかに異なっていた。以上より、目的とした方法により耐腐食性を有する炭化珪素薄膜を室温において形成することに成功したことが結論された。上記の他に形成された薄膜の結晶性を確認するため、断面透過型電子顕微鏡により原子配列の観察を行ったところ、得られた炭化珪素薄膜は非晶質であることが示された。

薄膜が安定して得られるための要点を探るため、プラズマ処理時間、モノメチルシランガス濃度、成膜時間などを調整した。その結果、モノメチルシランを用いる条件による影響は小さく、プラズマ処理による表面清浄化の影響が大きいことが把握された。

平成24年度は、金属アルミニウム板、ステンレス板、ポリイミド膜の表面に低温で炭化珪素薄膜を形成する条件を探索した。表面活性化の手段としては、低温シリコン薄膜形成、Arプラズマ、の両方を用いた。

低温シリコン薄膜形成については、トリクロロシランを用いて600°Cにおいてシリコン薄膜を形成し、そのまま水素中で室温に冷却してモノメチルシランガスを導入した。その試料についてToF-SIMSを用いて深さ方向の分布を調べたところ、シリコン中間層が金属酸化物の表面に形成され、その上にSi-C結合を持つ物質の層が形成されていることが確認された。シリコン中間層上に形成されたSiC膜については、断面TEMによる観察も実施し、シリコン中間層が結晶性であること、炭化珪素膜が非晶質であることが確認された。

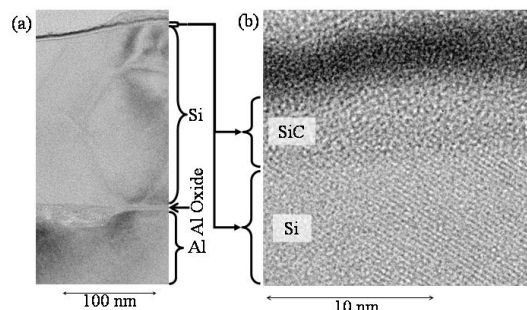


Fig. 2 アルミニウム板表面に形成されたSiC薄膜(断面TEM)

Arプラズマについては、平成22年度に購入して立ち上げたソフトプラズマエッチン

グ装置を使用した。金属アルミニウム、ステンレスについて、アルゴンプラズマを照射した後にCVD反応容器に素早く搬送し、室温においてモノメチルシランガスに暴露した。ToF-SIMSを用いて深さ方向について調べたところ、アルミニウム基板ではアルミニウム酸化物表面に炭化珪素を含有する層が形成されていることが把握された。

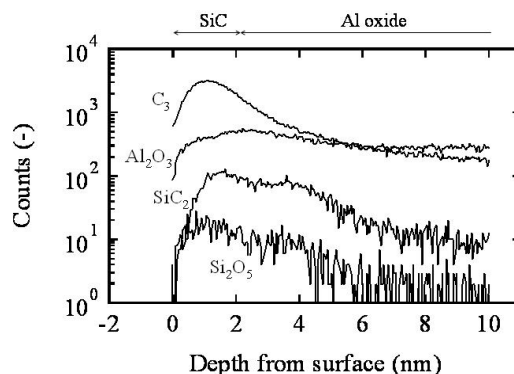


Fig. 3 Al板表面に形成されたSiC薄膜 (ToF-SIMS)

ステンレス表面については、カーボンだけしか観察されなかったため不成功であった。そこで、Arプラズマによる表面清浄化・活性化を行った後、大気に晒すことなく、その装置内においてモノメチルシランガスを導入したところ、ステンレスの表面に残留していた鉄酸化膜の表面に炭化珪素を含有する層が形成されていることがToF-SIMSにより把握された。同じ方法によりポリイミド膜表面に炭化珪素膜を形成することを試みたが、これについては成功しなかった。分子構造が硬いため、アルゴンプラズマにより活性化が不充分であったものと推定された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

① Hitoshi Habuka and Masaki Tsuji、Amorphous Silicon Carbide Chemical Vapor Deposition on Metal Surface Using Monomethylsilane Gas at Low Temperatures、Surface and Coating Technology、査読有、217巻、2013、88-93. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.11.078

② Hitoshi Habuka and Masaki Tsuji、Amorphous Silicon Carbide Film Formation at Room Temperature by Monomethylsilane Gas、Materials Science Forum、査読有、740-742巻、2012、235-238.

doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.740-742.235.

③ Hitoshi Habuka, Yusuke Ando and Masaki Tsuji, Room Temperature Process for Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide Thin Film Using Monomethylsilane Gas, Surface & Coatings Technology、査読有、206 巻、**2011、1503 - 1506**. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.037

④ Hitoshi Habuka and Yusuke Ando、Mechanism of Silicon Carbide Film Deposition at Room Temperature Using Monomethylsilane Gas、Journal of Electrochemical Society、査読有、158巻、**2011、H352-H357**.

⑤ Hitoshi Habuka Hiroshi Ohmori and Yusuke Ando、Silicon Carbide Film Deposition at Low Temperatures Using Monomethylsilane Gas、Surface and Coating Technology、査読有、204 巻、**2010、doi:10.1016/j.surfcoat.2009.09.044 1432-1437**.

[学会発表] (計 9 件)

①津地雅希, 羽深 等、シリコン中間層を用いた炭化珪素薄膜低温形成法、第 21 回 SiC 研究会講演会、2012 年 11 月 19 日、大阪市中央公会堂

②津地雅希, 羽深 等、炭化珪素薄膜の低温形成法(2)第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 09 月 12 日、愛媛大学・松山大学

③Hitoshi Habuka, Masaki Tsuji and Yusuke Ando、Amorphous Silicon Carbide Film Formation at Room Temperature by Monomethylsilane Gas、The 9th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials、2012 年 09 月 04 日、Saint Petersburg, Russia.

④津地雅希, 羽深 等、炭化珪素薄膜の低温形成法、2012 年化学工学会横浜大会、2012 年 08 月 30 日~2012 年 08 月 31 日、横浜国立大学

⑤Hitoshi Habuka, Masaki Tsuji and Yusuke Ando、Amorphous Silicon Carbide Thin Film Formation at Room Temperature Using Monomethylsilane Gas、Materials Research Society、2012 年 04 月 10 日、San Francisco.

⑥津地雅希、安藤祐介、羽深等、炭化珪素薄膜の室温形成法、第 20 回シリコンカーバイド(SiC)及び関連ワイドギャップ半導体研究会、2011 年 12 月 8 日、名古屋

⑦安藤裕介、津地雅希、羽深 等、炭化珪素薄膜の室温形成法、第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月 30 日、山形大学

⑧安藤裕介、大森弘士、羽深等、モノメチルシランガスによる SiC 薄膜の低温堆積、第 19 回シリコンカーバイド(SiC)及び関連ワイ

ドギャップ半導体研究会、2010 年 10 月 21 日、つくば

⑨安藤裕介、羽深等、モノメチルシランガスを用いた SiC 薄膜の低温堆積、2010 年(平成 22 年)秋 第 71 回応用物理学会学術講演会、平成 22 年 9 月 14 日、長崎大学

[図書] (計 2 件)

①Hitoshi Habuka、Silicon Carbide: New Materials, Production Methods and Applications、Nova Science Publishers (Hauppauge NY USA) 2011、1-56.

② Hitoshi Habuka、Properties and Applications of Silicon Carbide、InTech, (Vienna, Austria)、2011、55 - 76,.

[その他]

ホームページ等

<http://www.habukalab.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽深 等 (HABUKA HITOSHI)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：40323927