

CVD 法による AlN 膜合成の メカニズムと制御

小宮山 宏・金 照彦・大沢 利男・江頭 靖幸

1. はじめに

CVD 法, スパッタリング法に代表される気相薄膜形成法の対象は, ミクロンオーダーの薄膜と, 数十 μm から数 mm の比較的厚い膜とに分類できる. 前者は, 超 LSI に代表されるエレクトロニクスや, レーザーに代表されるオプトエレクトロニクス方面が用途の中心である. 後者はコーティングや部材が対象となる. AlN に関しても, こうした用途を反映して幅広い研究がなされている. それらは, エピタキシャル成長^{1),2)}, 低温成長^{3),4)}, 配向膜の形成⁵⁾, 高速成長⁶⁾⁻⁹⁾, 複合化^{10),11)}など多様である. こうした研究の多くは, 成長条件を選択してできるだけ目的に合った特性を持った AlN を得ようとするものである. 一方, 温度, 原料の種類や濃度などの膜形成条件を一定としても, 装置の形状や流れの状況などにより, 再現性が得られないのは, AlN に限らず, 一般に CVD 法では良く知られるところである. したがって, 成膜のメカニズムを明らかにしておくことが, 設計指針を与えるために重要と考えられよう. ここでは, 筆者らの研究に偏るが, 気相現象, 表面現象のメカニズムに関する最近の知見を中心として紹介する.

2. AlCl₃ と NH₃ からの常圧 CVD

2.1 反応系と装置 (図1)^{12),13)}

ここで紹介するのは AlCl₃ と NH₃ を原料として AlN を合成する系である. 条件により, 特に低温域においては Cl が残留するが, 紹介するほとんどのデータは, XPS レベルでは不純物が検出されない結晶質が生成する場合である. 圧力は常圧, 外熱式等温系で, 温度は 700°~950°C である. 反応器は円管で長さ約 1 m, 内径は 2~10 mm, 等温部は 40 cm, 基板は反応管の内壁自体, あるいはリングを管内に設置し, 基板として用いた.

2.2 流れ方向の成膜速度分布——律速は気相拡散^{12),14)}

図2に示すように, 成膜速度分布は, 1を円管入口からの距離, u をガスの線流速とすると,

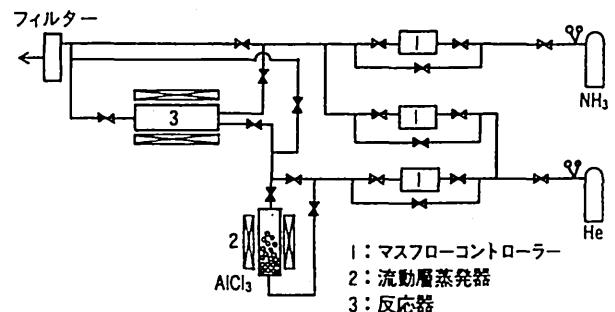


図1 実験装置

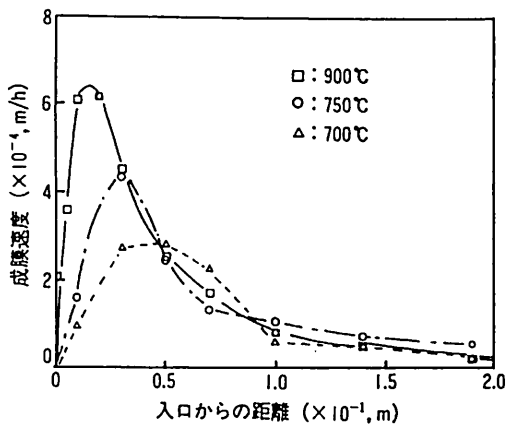


図2 流れ方向の成膜速度分布

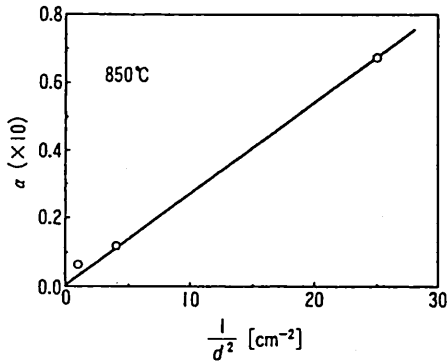


図3 気相拡散律速を示すプロット

$$\ln(\text{成膜速度}) = -\alpha \frac{1}{u} \quad (1)$$

ここで、ガス流速 u の範囲が 3~100 m/s と極めて大きいことに注意したい。原料ガスを 100 m/s で流して、なおかつ流れ方向に分布が生ずる、すなわち、ここで起こっている反応はこのような高流速においても原料の消費が進むくらい速い反応なのである。AINに限らず、一般に CVD の現象は速いことが多いようである。このことに留意せず、多くの気相反応の例のように、数十 cm/s というような低いガス流速で行うために、原料が基板まで到達しない内に反応が終わってしまったり、ノズルがつまったり、粉になったりして、実験が失敗に帰する例も多いようである。

(1) 式は、成膜の律速過程が濃度に関して 1 次であることを示す。1 次の律速過程が現れる可能性としては、

- ① 気相反応が律速でしかも 1 次反応、
- ② 表面反応が律速でしかも 1 次反応、
- ③ 気相拡散が律速、

の三つが代表的なものとして考えられる。これ

らのうちどれであるかの識別は、管径の依存性を測定することによって行える。すなわち、(1) 式の係数 α は①なら管径 d に 0 次、②なら -1 次、③なら -2 次となる。結果は図 3 のように -2 次であり、気相拡散が律速であると結論できる。

2.3 成膜種は 10 Å のクラスター⁽¹⁴⁾

成膜が成膜種の拡散によって律速されているなら、成膜速度から成膜種の拡散係数が求められる。これは、反応律速条件で反応速度を測定すれば、反応速度定数が求まるのと同じ理屈である。この実験の場合、拡散係数は成膜種の He 中での分子拡散係数であり、分子拡散係数は分子径に最も強く依存する。したがって、拡散係数が求まるということは、成膜種のサイズが求まるということである。700°~850°C の間で、成膜種のサイズを求めた結果は、温度によらず一定で約 1 nm であった。このことは、成膜種は気相で生成したクラスターであることを強く示唆している。

2.4 このクラスターの付着確率は大きい⁽¹⁵⁾

最近、成膜種の付着確率、すなわち、分子運動論に支配される分子衝突のうちで、表面に付着する確率を決定する試みが盛んになってきている。その有力な方法に、ミクロンオーダーの溝 (トレンチ) への被覆形状 (カバレッジ) を走査電子顕微鏡によって測定し、一定の付着確

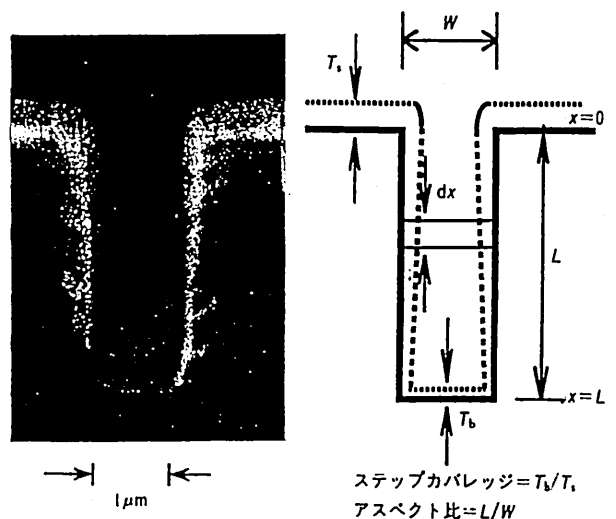


図4 950°Cでのトレンチカバレッジ

率を想定した理論計算によって求められる形状と比較する方法がある。付着確率が大きければ、表面は厚く、トレンチの底ほど薄く成膜される理屈である。図4に、950°Cでのトレンチカバレッジを示す。わずかミクロン程度の深さ方向に、識別できるような膜厚分布を生ずるとするのは、付着確率が極めて大きいからである。例えば図4のトレンチカバレッジを理論計算により再現するようにパラメーターフィッティングから求める¹⁶⁾と付着確率は0.53, すなわち衝突した成膜種のうち100個に53個は付着するという結果が得られる。

2.5 成膜速度は膜のモフォロジーを決定する^{13),17)}

CVD法によるAIN膜は、c軸方向に配向しやすい傾向を有する。特に、高温成膜の場合の配向傾向は著しい。X線回折法により、配向の測定を行った。図5に示すように、同一の実験

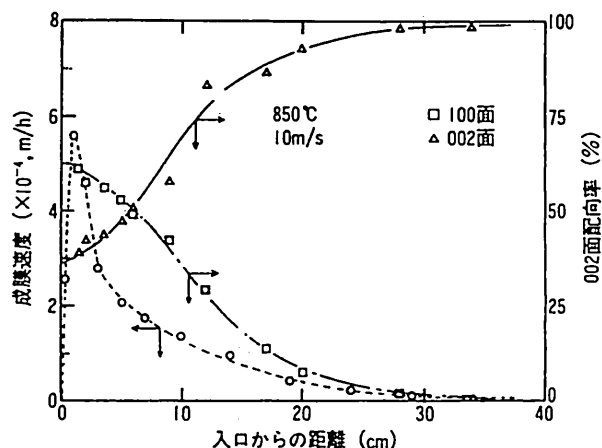


図5 反応管流れ方向の膜厚, 配向度の分布

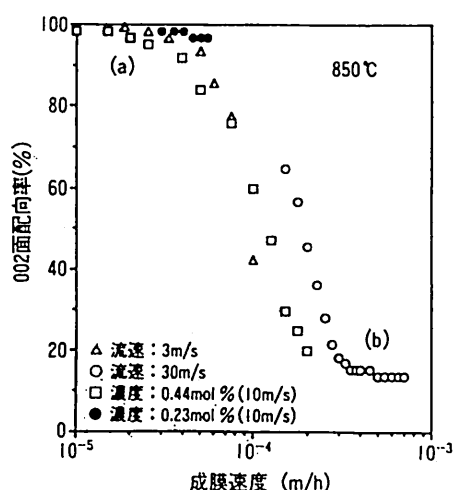


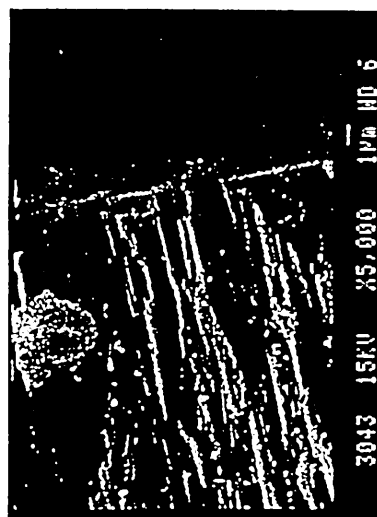
図6 成長速度と配向度の関係

であっても反応装置の入口から出口に向かい配向は変化する。入口に近い膜の配向度は弱く、出口に向けて配向が強くなる。また、ガス流速や入口原料濃度の異なる実験によって、配向が入口からの距離で支配されているのではないことがわかる。ガス流速が大きい実験では、より下流から配向が始まる。また、高濃度条件よりも低濃度条件の方が、入口近くから配向が始まる。

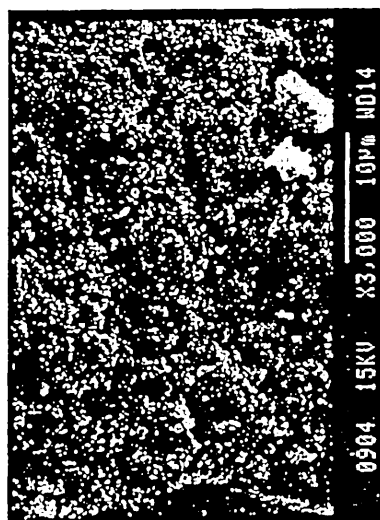
こうした事実にヒントを得て、成膜速度と配向度との相関を検討したのが図6である。縦軸の配向度は次式で定義した。

$$\text{002面配向度} = \frac{X_{\text{measure}} - X_{\text{powder}}}{1 - X_{\text{powder}}} \times 100$$

$$X = \frac{\text{002 face intensity}}{\text{002 face int.} + \text{100 face int.}}$$



(a) 低成膜速度 (5×10^{-5} , m/h)



(b) 高成膜速度 (4×10^{-4} , m/h)

図7 成膜速度による膜のモフォロジー変化 (850°C)

驚くべきことに、温度が一定の場合の配向度は成膜速度で決まるのである。前述のように、この系の成膜種は、1 nmのサイズを有するただ一つの化学種であるらしい。このことを考慮すると、成膜種の濃度で配向が決まるということになり、結果的にはしごく妥当なことなのかもしれない。理由は別として、850°Cの例では、成膜速度が0.35 mm/h以上の高速成膜なら、図7(b)に示すような微細グレイン非配向膜、0.035 mm/h以下の低速成膜なら、(a)のようなc軸配向膜が生成する。これらの膜はいずれも、XPS レベルではClの残留していない高純度膜である。

配向膜は、各種の機能性材料としての可能性を有する。しかし、機械的材料としては、破壊強度が小さいという致命的な欠点を持つ。したがって、高純度微細グレイン膜が、特に高速合成で生成するという発見は、CVD法による機械材料合成に、いよいよ本格的な可能性を与えるものと考えている。

2.6 粒子の発生^{12),14)}

CVD法による成膜においては、大なり小なり粒子が副生する。これは、現実的には実に厄介な問題である。粒子と膜との選択的合成は、したがって、CVD法の重要な操作目標の一つである。粒子発生は、種々の条件に依存する。図8に、原料濃度、反応管直径を一定としたときの、全AIN生成量に対するAIN粒子の割合、

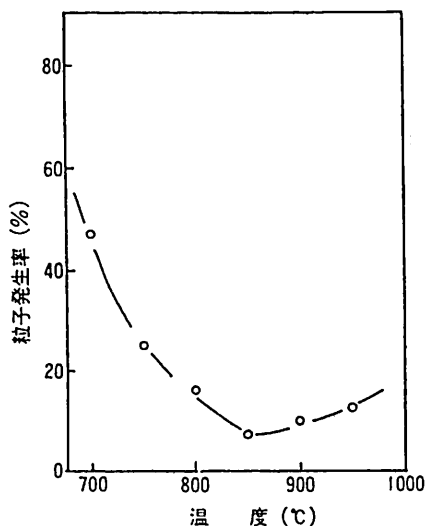


図8 粒子発生率の温度依存性

すなわち、粒子発生率を、温度の関数としてプロットしたものを示す。700°Cでは実に、47%が粉として生成する。反応温度の上昇とともに、粒子発生率は低下し850°Cで最低となり、更に温度を上昇させると再び若干増大する。

粒子発生の主なメカニズムは、①過飽和状態の出現による物理化学的な均相核発生、②衝突合一の二つが考えられる。図8の結果は、温度依存性が逆の、少なくとも二つのメカニズムが関与していることを示す。解釈の一つは、①温度によって決まる、成膜種の過飽和度による均相核発生が入口近傍で生ずる。飽和蒸気圧は、一般的に温度とともに指数関数的に上昇するから、この寄与は温度の上昇とともに指数関数的に減少する。②成膜種の衝突合一による粒子の成長。この寄与は、高温になるほど衝突に際して合一する確率が増すことにより増し、850°C以上で顕著になる。

粒子発生は、前述のように工業的には極めて大切な問題であるにも関わらず、地味なせいか、現実の系での研究が十分に進んでいない。今後の課題の一つである。

3. メカニズムと設計指針

以上述べた、CVD法によるAIN合成のメカニズムをまとめてみよう(図9)。

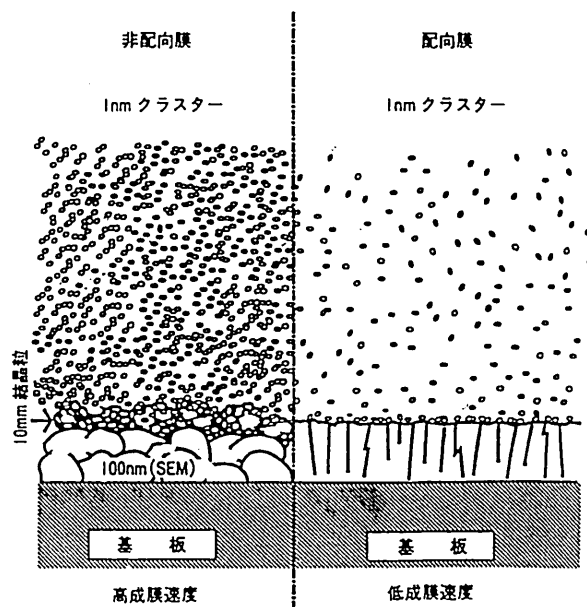


図9 成膜メカニズムのモデル

まず、(1) 高温部に供給された AlCl_3 と NH_3 とから、成膜種である、分子径 1 nm のクラスターが生成する。(2) この成膜種が基板に拡散する。(3) 850°C で 0.22 という大きな付着確率で成長面に付着し、 AlN となる。この時、(4) 0.35 mm/h 以上の成膜速度の場合、グレインサイズ $0.1 \mu\text{m}$ 程度の均質膜に、 0.035 mm/h 以下では c 軸配向膜となる。

まだ、不明な点も多く残されている。特に、付着したクラスターがどのような経路で、膜構造に組み込まれていくのかに関して、今後集中的に研究がなされる必要がある。しかし、これまでに明らかにされた事実からだけでも、いろいろなことがわかる。 $700^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ まで、ここで述べたような、一定のメカニズムで反応が進行していることは、多くのもっと低供給流量の実験や、基板加熱型など装置や条件が異なる場合でも、多分それほど変わらない反応が進行していることを示唆している。決して、「原料分子が基板に吸着して成膜する」といった単純なメカニズムではないのだ。そうだとすれば、成膜速度や膜物性に関して、統一性のない実験結果が報告される原因が理解できるように思われる。また、メカニズムがわかれば、複合化やナノストラクチャー合成など、もっと高度に制御された材料合成のための、プロセス設計の指針が得られると思う。

文 献

- 1) Y. Chubachi, K. Sato and K. Kojima, *Thin Solid Films*, 122, 259-70 (1984).
- 2) M. Morita, N. Uesugi, S. Isogai, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20, 17-23 (1981).
- 3) Y. Someno, M. Sasaki and T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2, 29, L 358-60 (1990).
- 4) K. Akimoto, I. Hirose, J. Mizuki, S. Fujieda, Y. Matsumoto and J. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2, 27, L 1401-03 (1988).
- 5) H. Itoh, H. Morikawa and K. Sugiyama, *J. Cryst. Growth*, 94, 387-91 (1989).
- 6) 稲垣隆之, 小宮山 宏, 化学工学論文集, 15, 849-56 (1989).
- 7) M. Suzuki and H. Tanji, *Proc. Electrochem. Soc.*, 87-8, 1089-97 (1987).
- 8) H. Komiyama, T. Osawa, Y. Shimogaki, N. Wakita, M. Minamiyama and T. Uleoka, *Proc. Electrochem. Soc.*, 87-8, 1119-28 (1987).

- 9) H. Komiyama, T. Osawa, H. Kazi and T. Kono, *Mater. Sci. Monogr.*, 38 A, 667-76 (1987).
- 10) W.Y. Lee, W.J. Lackey and P.K. Agrawal, *Proc. Electrochem. Soc.*, 90-12, 580-88 (1990).
- 11) D.J. Twait, W.J. Lackey, A.W. Smith, W.Y. Lee and J.A. Hanigofsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1510-18 (1990).
- 12) 金 熙禧, 大沢利男, 小宮山 宏, 化学工学会第23会秋季大会要旨集 (1990) SA 112, p.13.
- 13) 金 熙禧, 江頭靖幸, 小宮山 宏, 化学工学会第56会年会要旨集 (1991) M 115, p.481.
- 14) H.J. Kim, Y. Egashira and H. Komiyama, *J. Electrochem. Soc.*, to be submitted.
- 15) H.J. Kim, Y. Egashira and H. Komiyama, *Appl. Phys. Lett.*, submitted.
- 16) 金 熙禧, 江頭靖幸, 小宮山 宏, 化学工学論文集, 投稿中.
- 17) H.J. Kim, Y. Egashira and H. Komiyama, *J. Chem. Eng. Japan*, to be submitted.

[筆者紹介]



小宮山 宏 (こみやま ひろし)
1967年東京大学工学部化学工学科卒業。1972年東京大学工学系研究科化学工学専門課程修了。工学博士。同年日本学術振興会奨励研究員。同年12月東京大学工学部助手。同講師。助教授を経て、1988年7月東京大学工学部教授。現在に至る。専門：機能性材料工学、分子反応工学、化学工学。

[連絡先] 〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部化学工学科



金 熙禧 (キム ヒイ ジュン)
1983年韓国全南大学大学院修士課程修了。1984~7年同学助手。1989年東京大学大学院工学系研究科博士課程入学。現在に至る。



大沢 利男 (おおさわ としお)
1974年早稲田大学理工学部応用化学科卒業。1975年東京大学生産技術研究所技官。1978年東京大学工学部化学工学科技術官。現在に至る。



江頭 靖幸 (えがしら やすゆき)
1987年東京大学大学院工学系研究科化学工学専攻修士課程修了。同年同学博士課程入学。1990年6月同課程退学。同年7月同学助手。現在に至る。