

Stress Reduction of PECVD a-C:H Films by Incorporating Carbon Nanoparticles

黄, 成和

<https://hdl.handle.net/2324/4475157>

出版情報 : 九州大学, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 黄成和

論 文 名 : Stress Reduction of PECVD a-C:H Films
by Incorporating Carbon Nanoparticles
(カーボンナノ粒子取り込みによる PECVD a-C:H 薄膜の応力緩和)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

水素化アモルファスカーボン(a-C:H)膜は、高い機械的硬度、低い摩擦係数、高い化学的安定性、高い生体適合性を持ち、保護膜として医療器具・自動車部品・工作器具・磁気記憶ディスク・半導体製造材料などに適用されている。このため、プラズマプロセスを用いた a-C:H 膜堆積技術は大きな市場を形成している。保護膜の長寿命化には、高密度 a-C:H の厚膜堆積が要求されている。しかし、膜密度・膜厚の増加とともに膜の圧縮応力が増加し、母材と膜の間の破損をもたらすため、膜応力の低減が最重要課題の一つとなっている。

これまでに a-C:H 膜の応力低減法として、金属や Si などの異種原子を膜中に混入する方法と、ポストアニールでナノ粒子化する方法が提案されている。ポストアニールの場合プロセスが複雑になり熱履歴が生じること、異種原子混入の場合、プロセス汚染の可能性があることが課題となっている。そこで本研究では、カーボンナノ粒子 (CNP) の挿入による a-C:H 膜の応力低減に取り組んだ。

CNP のサイズ・堆積制御を実現し、最終的には CNP の挿入により a-C:H 膜の圧縮応力の 35.8% 減少を達成した。主な成果は以下の通りである。

(1) PECVD 法を用いたカーボンナノ粒子のサイズと堆積制御

プラズマ化学気相堆積 (PECVD) 法を用いて作製した CNP のサイズと堆積制御について検討した。マルチホロー放電プラズマ CVD (MHDPCVD) 法を用いて、平均サイズ 20nm から 250nm までの CNP の連続作製に成功した。また、放電領域をナノ粒子が飛行する間のラジカル堆積がナノ粒子の成長機構であることを示した。次に、基板への CNP 堆積機構について検討するため、電極と基板の間隔および放電持続時間に対する CNP の堆積フラックスを調べた。CNP の堆積フラックスは放電維持時間に依存すること、放電電極と基板間の温度差によって CNP に作用する熱泳動力による基板への堆積機構であることを明らかにした。これらの成果は、PECVD によるナノ粒子のサイズ・構造制御と堆積制御に資する知見である。

(2) CNP コンポジット a-C:H 膜による応力低減の実験的検証

CNP を挿入した a-C:H 膜の応力低減について実験的検証を行うため、高周波(rf)スパッタリング法と MHDPCVD 法を組み合わせ、ナノ粒子コンポジット a-C:H 膜を作製した。

ここではコンポジット膜として、ミルフィーユ構造膜を作製した。すなわち、Si 基板上に、第 1 層 a-C:H 膜を rf スパッタリング法で堆積したのち、第 2 層として CNP を MHDPCVD 法で堆積

した、その後、第3層 a-C:H 膜を rf スパッタリング法で堆積して3層のミルフィーユ構造膜を作製した。CNP 堆積の透過電子顕微鏡写真から CNP が表面を覆うカバレッジを調べ、膜応力のカバレッジ依存性を評価した。CNP 堆積がない a-C:H 膜（密度 1.68 g/cm³、膜厚 600 nm）の圧縮応力は 225.9 MPa であるのに対して、CNP カバレッジ 10.7%では 118.9 MPa（47.3%減少）と大きく減少した。すなわち、膜と同組成の CNP を挿入することで、応力低減が可能であることが明らかになった。

(3) 容量結合型 PECVD を用いた CNP コンポジット a-C:H 膜の作製と応力低減の実験的検証

半導体デバイス作製などの産業応用を考えた場合、a-C:H 膜の大面積かつ高速作製が要求される。このため前項までに得た成果を、大面積 a-C:H の高速製膜に有利な容量結合型 PECVD 法に適用した。まず、容量結合型 PECVD 法を用いた a-C:H 膜において放電電極に基板を置いたカソードカップリングが、接地電極に基板を置いたアノードカップリングよりも、高密度 a-C:H 膜の高速堆積に有利であることを実証した。次に、容量結合型 PECVD で生成した CNP サイズのガス流速依存性を明らかにした。上記の知見を基に、2つのプラズマ源を備えた PECVD 装置を用いて3層ミルフィーユ構造の CNP コンポジット a-C:H 膜を作製した。ナノ粒子堆積のない a-C:H 膜（密度 1.88 g/cm³、膜厚 300 nm）の圧縮応力は 1.59 GPa であるのに対して、CNP カバレッジ 8.9%では 1.02 GPa（35.8%減少）と大きく減少した。この結果は、大面積・高速製膜に適した PECVD でも CNP コンポジット a-C:H 膜により応力低減が可能であることを示すものである。

本研究では a-C:H 膜への CNP の挿入により圧縮応力の 35.8%減少を実現した。本研究により見出した CNP 挿入による a-C:H 膜の応力低減法は、異種原子を使用していないことに加えて、a-C:H 膜へ挿入する CNP のサイズや堆積量の制御に優れた手法であり、広い分野での応用が期待できる。