

氏 名	染 野 義 博
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 5 年 2 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 54 年 3 月 東京理科大学理工学部機械工学科卒業
学 位 論 文 題 目	マイクロ波プラズマ CVD 法による Al-Si-C-O-N 系 薄膜の合成に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 藤森 啓安 東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 坪内 和夫

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 諸 論

セラミックスの薄膜は、高硬度で耐酸化性に優れていることから、保護膜として各方面で応用されている。近年デバイスの小型化、高精度化が進み、GaAs 系のデバイスや超精密加工が施された超硬工具表面に保護膜を被覆する要求が高まっている。

保護膜として必要な性質は、①高硬度、②表面の平滑性と酸化耐性（加熱酸化に対する表面平滑性の維持）、③基板との膨張係数の整合性である。さらに、デバイスや超精密加工面の熱的変性を防止するために、保護膜合成時の基板温度を可能な限り低くする必要がある。

六方晶系のウルツ鉱型構造を有する AlN は、①耐酸化性に優れている、② GaAs や超合金と膨張係数が近似している、③熱伝導性に優れている等の特長から、保護膜として有望である。しかし、AlN は硬度が比較的 low (マイクロピッカーズ硬度：12GPa (荷重：1.98N))、超硬工具等への保護膜としての応用には問題がある。

AlN への酸素、炭素および珪素の添加は、AlN の硬度を改善する方法として有望であるばかりでなく、より新しい特性の賦与が期待できることから、新素材開発の観点からも重要な方向である。AlN に、酸素、炭素、珪素を添加した場合、添加元素の固溶状態や添加量によって AlN と同一のウルツ鉱型構造を有する結晶質 Al-Si-C-O-N 系のセラミックスが形成されることが知られている。これらの結晶質 Al-Si-C-O-N 系セラミックスは、焼結法で合成された成形体についてその特性が調べられており、高硬度、耐熱材料として優れた特性を有していることが報告されている。これらの結果から、結晶質 Al-Si-C-O-N 系セラミックスの薄膜が合成出来れば、高硬度、耐熱保護膜として

有望と思われる。しかし、その合成方法や特性に関してはほとんど知られていない。

本論文は、マイクロ波プラズマCVD法による結晶質 Al-Si-C-O-N 系薄膜の合成方法およびその特性について調べた結果を述べたものである。まず結晶質 AlN 薄膜が比較的低い基板温度で合成可能な条件を明らかにし、続いて AlN 薄膜に酸素、炭素、珪素を添加した Al-Si-C-O-N 系薄膜の合成に関する結果を述べている。さらに合成された薄膜のマイクロビッカース硬度および大気雰囲気中加熱による薄膜表面組織の安定性について評価した結果を述べている。

第2章 AlN 薄膜の合成

本章では、 $\text{AlBr}_3\text{-H}_2\text{-N}_2$ ガス系を用いたマイクロ波プラズマCVD法により AlN 薄膜の合成を試みた結果について述べている。パラメータとして、①マイクロ波出力制御による基板温度、②炉内全ガス圧力、③各ガスの供給量を選定し、AlN 薄膜の組成、結晶性、組織および表面粗さにおよぼす基板温度とガス組成との関係を調べた。 N_2/AlBr_3 供給量が17の条件では、基板温度が520～560℃の範囲において、AlN 結晶の c 軸が基板に対して垂直方向に強く配向（ロットゲーリング法を用いて計算した c 軸配向度：1.0、(002) のロックンゲカーブの半値幅； $\Delta\theta_{s_0}=2.1$ ）し、Br、C 等の不純物を含まない高い結晶配向性を有する AlN 薄膜が得られることを示した。また、基板温度が590℃以上では、基板温度の上昇に伴い堆積速度および c 軸配向度は減少し、薄膜の表面組織はコーン状組織からファセット状組織に変化することを示した。

これらの基板温度上昇にともなう、堆積速度および表面組織の変化は、反応の律速段階が変化していることを示唆しており、成膜反応に関わるプラズマ中のラジカルが基板表面に吸着する効率の低下および、基板表面に吸着したラジカルの基板表面での移動度の上昇にともなう結晶成長方向の変化に依ると説明した。

さらに、高 c 軸配向 AlN 薄膜が得られる合成条件に固定して、原料ガスへの Ar ガス添加効果について調べ、全ガス流量に対する Ar ガス供給量比が66%において基板（特に GaAs）や発光素子等の熱変性が避けられる十分に低い温度（380℃）で強い c 軸配向性を有する結晶質 AlN 薄膜の合成が可能であることを明らかにした。また、プラズマの発光分光分析を同時に行い、Ar ガス添加と AlN 薄膜生成メカニズムの関係についても考察し、低温生成の主な要因は、励起された Ar が AlN 薄膜生成に必要な N_2^+ イオン種や Al ラジカル種の解離を促進する効果にあると説明した。

第3章 Al-O-N 系薄膜の合成

本章では、酸素原料に N_2O を用いて、AlN 薄膜に酸素を添加することによる、Al-O-N 系薄膜の合成を試みた結果について述べている。まず、合成された Al-O-N 系薄膜の結晶性におよぼす N_2O ガス供給量および基板温度の影響について調べ、Al-O-N 系薄膜の構成相は薄膜中の酸素濃度および基板温度に依存して、①高 c 軸配向 AlN、②低 c 軸配向 AlN、③非晶質、④非晶質 + $\beta\text{-NH}_4\text{Br}$ の4つの領域に分類されることを示した。次に、基板温度を430℃に固定して、 N_2O ガス供給量が合成された Al-O-N 系薄膜の結晶性、組成、構造および微細組織におよぼす影響について調べた結果を述べている。合成された Al-O-N 系薄膜が AlN と Al_2O_3 の混合相からなると仮定して、

薄膜の組成と屈折率の関係を計算した結果と測定値が一致したこと、および TEM による測定結果から、Al-O-N 系薄膜中の窒素濃度がおよそ14~30mol% (酸素濃度: 26~49mol%) の範囲では平均粒径が約50nmの AlN 微結晶をマトリックスとして Al₂O₃ の微結晶 (20~30nm) が分散した ナノコンポジット薄膜が得られることを明らかにした。また、このナノコンポジット薄膜は、紫外領域の短波長光に対しても優れた透光性を有しており、光学用の薄膜として有望であることも示した。

第 4 章 Al-C-O-N 系薄膜の合成

本章では、AlN 薄膜に酸素および炭素を添加して、Al-C-O-N 系薄膜の合成を試みた結果について述べている。基板温度を530°Cとして、N₂O ガス供給量および CH₄ ガス供給量と合成された薄膜の結晶性との関係について調べた。合成された Al-C-O-N 系薄膜の結晶相は薄膜中の炭素および酸素濃度に依存して、①高 c 軸配向 AlN, ②低 c 軸配向 AlN, ③非晶質からなる3つの領域に分かれた。また、N₂O ガス供給量を一定値に固定して、Al-C-O-N 系薄膜中の炭素濃度と薄膜の組成、微細組織および構造との関係について調べた。結晶質 Al-C-O-N 系薄膜のユニットセル体積は、薄膜中の炭素濃度の増加にともない増加 (炭素濃度が6.0mol%においておよそ0.7%増加) すること、薄膜の組成と格子定数の関係および赤外吸収分光法の結果から、①および②の領域で合成された結晶質 Al-C-O-N 系薄膜は、AlN の窒素の一部が炭素および酸素で置換されたウルツ鉱型構造を有することを明らかにした。

第 5 章 Al-Si-O-N 系薄膜の合成

本章では、AlN 薄膜に酸素および珪素を添加して、Al-Si-O-N 系薄膜の合成を試みた結果について述べている。基板温度が500°Cから770°Cにおいて、N₂O ガス供給量および SiH₄ ガス供給量と合成された薄膜の結晶性との関係について調べた。Al-Si-O-N 系薄膜の結晶相は、薄膜中の珪素および酸素濃度に依存して変化し、基板温度が530°Cの場合、①高 c 軸配向 AlN, ②低 c 軸配向 AlN, ③非晶質の3つの領域に分かれること、および、基板温度が500°C以下の領域では、③の領域が主となることを明らかにした。また、基板温度を770°Cまで高めた場合、より広い組成範囲において結晶質の Al-Si-O-N 系薄膜が得られることを示した。さらに、基板温度を770°C、N₂O ガス供給量を0.5sccm に固定して、合成された Al-Si-O-N 系薄膜の SiH₄ ガス供給量と組成、構造、微細組織および格子定数との関係を調べ、結晶のユニットセル体積は薄膜中の珪素濃度が25mol%において約4%減少することを示した。このことと、透過型電子顕微鏡および赤外吸収分光法による測定結果から、合成された結晶質 Al-Si-O-N 系薄膜は、AlN 格子中のアルミニウムの一部が珪素で、また窒素の一部が酸素でそれぞれ置換されたウルツ鉱型構造を有する薄膜であることを明らかにした。

第 6 章 Al-Si-C-O-N 系薄膜の諸特性

本章では、合成された Al-Si-C-O-N 系薄膜マイクロビッカース硬度および大気雰囲気中加熱による薄膜表面の安定性について調べた結果を述べている。

結晶質 AlN, AlN・Al₂O₃ ナノコンポジット, 非晶質 Al-O-N 系, 結晶質 Al-C-O-N 系, 結晶質 Al-Si-O-N 系および非晶質 Al-Si-O-N 系の各薄膜の組成とマイクロビッカース硬度 (加重: 0.25N) との関係について調べた結果を示した。各薄膜のマイクロビッカース硬度は, c 軸配向 AlN 薄膜では約 14GPa, AlN・Al₂O₃ ナノコンポジット薄膜では約 19GPa (酸素濃度: 30mol%), 結晶質 Al-C-O-N 系薄膜では約 25GPa (酸素濃度: 2 mol%, 炭素濃度: 4 mol%), 結晶質 Al-Si-O-N 系薄膜では約 34GPa (酸素濃度: 4 mol%, 珪素濃度: 25mol%) であった。

さらに, 大気雰囲気中における 1100°C までの加熱による, 各薄膜の表面組織の安定性について調べ, 以下のような結果を得た: c 軸配向 AlN 薄膜は, 900°C 以上で α -Al₂O₃ が析出し, 薄膜表面の平滑性は急激に失われた。AlN・Al₂O₃ ナノコンポジット薄膜は, 900°C の加熱温度では薄膜表面の一部に微少な亀裂および膨らみが見られたものの c 軸配向 AlN 薄膜の場合と比較して安定していた。しかし, 1000°C 以上まで加熱すると AlN・Al₂O₃ ナノコンポジット薄膜の表面に α -Al₂O₃ の生成が認められ, 薄膜表面の平滑性が劣化した。結晶質 Al-C-O-N 系薄膜は, 700°C 程度の加熱温度で表面に α -Al₂O₃ が析出して平滑性が失われた。一方, 結晶質 Al-Si-O-N 系薄膜は, 1000°C の加熱温度まで表面の平滑性が保たれ, 薄膜の構造にも変化がなかった。

第 7 章 総 括

本研究は, マイクロ波プラズマ CVD 法を用いて, AlN 薄膜に酸素, 炭素, 珪素を添加した Al-Si-C-O-N 系薄膜の合成を試み, 合成された薄膜の結晶性, 組成, 組織および構造を調べることによって, 結晶質 Al-Si-C-O-N 系薄膜が比較的低い温度で合成される条件と, 合成された結晶質薄膜の構造を明らかにした。さらに, Al-Si-C-O-N 系薄膜のマイクロビッカース硬度および大気雰囲気中加熱による薄膜表面の安定性について調べ, ウルツ鉾型構造を有する結晶質 Al-Si-O-N 系薄膜が, 硬度および加熱酸化に対する表面組織の安定性においても最も優れており, 超精密加工が施されたデバイスや超硬工具の保護膜として優れた特性を有していることを明らかにした。

以上のように本論文では, Al-Si-C-O-N 系薄膜の合成条件とその特性を調べ, 高い硬度と加熱酸化に対する優れた表面組織の安定性を有する薄膜の組成, 組織および構造について明らかにした。

審査結果の要旨

超高温酸化雰囲気などの極端環境下で使用可能な高硬度で耐食性に優れた保護膜の開発が期待されている。本論文は、マイクロ波（2450MHz）プラズマCVD法を用いて、AlN、Al-O-N系、Al-C-O-N系、Al-Si-O-N系の薄膜を合成し、合成条件と薄膜構造の関係を明らかにし、合成した薄膜のマイクロピッカース硬度および大気雰囲気中加熱による薄膜表面組織の安定性について調べた結果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は、緒論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、 $\text{AlBr}_3\text{-H}_2\text{-N}_2$ ガス系を原料として結晶質AlN薄膜の低温合成を試み、基板温度が520~560°Cの範囲でc軸配向したAlN薄膜が得られることを示し、さらにArガスを添加することによって、その基板温度範囲が380~540°Cに拡大することを見出している。これは基板温度の低温化に関して重要な知見である。

第3章では、 $\text{AlBr}_3\text{-H}_2\text{-N}_2\text{-N}_2\text{O-Ar}$ ガス系を原料としてAl-O-N系薄膜の合成を試み、Oの濃度が26~49mol%の薄膜は、平均粒径が約50nmのAlNと Al_2O_3 の微結晶からなるナノコンポジットであることを初めて明らかにしている。

第4章では、 $\text{AlBr}_3\text{-H}_2\text{-N}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2\text{O-Ar}$ ガス系を原料としてAl-C-O-N系薄膜の合成を試み、O濃度が2mol%では、C濃度が7mol%までの範囲で結晶質薄膜が得られ、AlNを基準とした単位格子体積は、C濃度の増加とともに増加することを見出している。

第5章では、 $\text{AlBr}_3\text{-SiH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2\text{-N}_2\text{O-Ar}$ ガス系を原料としてAl-Si-O-N系薄膜の合成を試み、O濃度が4mol%では、Si濃度が40mol%までの範囲で結晶質薄膜が得られ、AlNを基準とした単位格子体積は、Si濃度の増加にともない減少することを見出している。

これらの結果と透過型電子顕微鏡および赤外吸収分光分析の結果から、結晶質Al-C-O-N系薄膜は、AlN格子中のNの一部がCおよびOで置換されたウルツ鉱型構造で、また結晶質Al-Si-O-N系薄膜は、AlN格子中のAlの一部がSiで、またNの一部がOで置換されたウルツ鉱型構造であることを初めて明らかにしている。これらの構造解析結果は重要な知見である。

第6章では、合成された各種Al-Si-C-O-N系薄膜の性質として、マイクロピッカース硬度および600~1100°Cにおける大気雰囲気中加熱による薄膜表面組織の安定性について調べ、結晶質Al-Si-O-N系薄膜が最も優れていることを明らかにしている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、種々のAlN基多元系薄膜をマイクロ波プラズマCVD法を用いて合成し、それらの合成条件と構造および諸特性との関係を調べ、特に結晶質Al-Si-O-N系薄膜が高性能レンズ成形用金型の保護膜として有用であることを示したもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。