

アモルファス窒化炭素薄膜の作製と ULSI 用層間絶縁膜への検討

The preparation of amorphous carbon nitride thin films and
their application to the interlayer insulator
for ultra-large scale integrated circuits

学位論文：博士(工学)甲172

青野 祐美

Masami AONO

2002 年

岐阜大学 大学院 工学研究科

博士後期課程

電子情報システム工学専攻

目次

第1章 序論

1-1 本研究の背景 — 低誘電率化を目指した層間絶縁膜の現状 —	1
1-2 炭素-窒素系化合物とは	3
1-3 アモルファス窒化炭素薄膜	4
参考文献	

第2章 アモルファス窒化炭素薄膜の合成と基礎物性

2-1 はじめに	6
2-2 アモルファス窒化炭素薄膜の合成	6
2-2-1 スパッタ法の原理	6
2-2-2 スパッタ方式	7
2-2-3 アモルファス窒化炭素薄膜作製装置の概要	9
2-3 基礎物性評価方法	10
2-3-1 光透過法	10
2-3-2 赤外吸収分光法	11
2-3-3 分光偏光解析法	11
2-3-4 ラマン分光法	12
2-3-5 X線光電子分光法	12
2-3-6 原子間力顕微鏡	15
2-3-7 走査型電子顕微鏡	15
2-3-8 触針式膜厚測定法	15
2-4 アモルファス窒化炭素薄膜の基礎物性	16
2-4-1 電子状態モデル	17
2-4-2 屈折率	19
参考文献	

第3章 誘電特性

3-1 はじめに	21
3-2 誘電現象とは	21
3-2-1 分極の種類	21
3-2-2 交番電界中の誘電率	24
3-3 容量の測定方法	26
3-3-1 LCRメータによるインピーダンス測定の原理	26
3-3-2 試料の作製	27
3-3-3 金属電極の作成	28

3-4 a-CN _x 薄膜の誘電特性	28
3-4-1 周波数特性	28
3-4-2 窒素量依存性	29
3-5 誘電損失	31
3-5-1 誘電損失とは	31
3-5-2 a-CN _x 薄膜の誘電損失	31
3-5-3 誘電損失の周波数特性と印加電圧依存性	31
参考文献	

第4章 絶縁特性

4-1 絶縁体とは	36
4-2 絶縁体の抵抗率	36
4-2-1 絶縁抵抗とその測定方法	36
4-2-2 LCR メータを用いた a-CN _x の電気抵抗率測定	38
4-3 絶縁破壊	39
4-3-1 絶縁破壊現象	39
4-3-2 絶縁破壊の機構	39
4-3-3 a-CN _x の絶縁破壊	40
参考文献	

第5章 機械的性質

5-1 薄膜の機械的性質	43
5-2 内部応力	43
5-2-1 内部応力の発生原因	43
5-2-2 応力の測定方法と光てこ法の原理	45
5-2-3 測定系および試料ホルダーの作製	47
5-2-4 試料の作製	47
5-2-5 a-CN _x 薄膜の内部応力	48
5-2-6 基板による応力の違い	50
5-3 付着力	53
5-3-1 付着とは	53
5-3-2 耐水性実験	53
5-4 硬さ	55
5-4-1 微小硬さ測定装置	55
5-4-2 硬さ値の求め方	57
5-4-3 測定条件	57
5-4-4 a-CN _x の硬さ	58

参考文献

第6章 耐湿性と耐熱性

6-1 耐湿性	61
6-1-1 経時変化	61
6-1-2 浸水実験	62
6-2 耐熱性	63
6-2-1 アニールの方法	63
6-2-2 アニールによる物性変化	64

参考文献

第7章 アモルファス窒化炭素薄膜と金属界面

7-1 はじめに	70
7-2 評価方法	70
7-3 Al と $a\text{-CN}_x$ の界面	70
7-3-1 フォト・ルミネッセンス・スペクトル	70
7-3-2 表面の状態	72
7-4 Au と $a\text{-CN}_x$ の界面	76
7-5 アニールによるの界面状態の変化	78
7-6 Cu と $a\text{-CN}_x$ の界面	79

参考文献

第8章 低誘電率化

8-1 はじめに	83
8-2 水素プラズマ処理の効果	83
8-2-1 実験方法	84
8-2-2 基礎物性に対する効果	84
8-3 酸素プラズマ処理の効果	85
8-3-1 実験方法	85
8-3-2 基礎物性に対する効果	85
8-4 レイヤー・バイ・レイヤー法	87
8-5 レイヤー・バイ・レイヤー法で作製したアモルファス窒化炭素系薄膜の誘電特性	87
8-5-1 作製条件	88
8-5-2 誘電率	88
8-6 $LLa\text{-CN}_x$ の抵抗率	92
8-7 アモルファス窒化炭素系薄膜の絶縁破壊	94

8-8 LLa-CN _x 薄膜の内部応力	98
---------------------------------	----

8-9 アモルファス窒化炭素系薄膜の硬さ	101
----------------------	-----

参考文献

第9章 総括	103
--------	-----

謝辞	108
----	-----

業績リスト	109
-------	-----

著者略歴

付録

第1章 序論

1-1 本研究の背景 — 低誘電率化を目指した層間絶縁膜の現状 —

インターネットが普及し、携帯電話で写真や電子メールが送れる現代、シリコン超大規模集積回路 (ULSI : Ultra - Large Scale Integrated Circuits) は、社会におけるほとんどすべての知的情報処理機能の中樞を担っている。IT (Information Technology) に代表される 21 世紀の高度情報化社会においても、さらに増大する情報処理量や機能の複雑化に対応できる高速性能が ULSI には要求される。

ULSI の高集積化とデバイスの高性能化は、比例縮小則をもとに、基本素子である電界効果トランジスタ (MOSFET) の微細化により実現されてきた。その結果、ULSI の最小線幅は 2005 年以降にはサブ 0.1 μm の領域に到達すると予想されている [1, 2]。しかしながら、配線層数の増加や配線ピッチの縮小による配線間容量の増大および配線の断面積やコンタクト面積の縮小に伴う寄生抵抗の増加により ULSI 全体の速度が律速されつつある。この状況を打破する鍵は低誘電率絶縁物質と低抵抗金属を用いた多層配線技術が握っている。

多層配線による信号遅延を抑制するには低誘電率の層間絶縁膜が必要である。一般に絶縁膜の誘電率 ϵ は次式で与えられる。

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon_0 + P/E \quad (1-1)$$

ここで ϵ_r は比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 P は分極、 E は電界強度である。この式から誘電率を小さくするためには分極 P を小さくすればよいことがわかる。分極 P は物質中に誘起される双極子モーメントの総和である。分極には原子核の周りを回る電子雲の平均位置が電界によって変位することにより生じる電子分極 (electronic polarization : この分極に由来する比誘電率の成分を ϵ_e と表記する)、イオン化している原子または分子の平均位置が電界によって変位するイオン分極 (ionic polarization : この分極に由来する比誘電率の成分を ϵ_i と表記する)、極性をもった分子の永久双極子が電界方向へ配向する双極子分極 (orientation polarization : この分極に由来する比誘電率の成分を ϵ_o と表記する) に分類でき、C-V 測定で得られる誘電率はこれらの合計である。それぞれの分極はその起源により応答周波数領域が異なっている。電子分極はテラヘルツ (THz) 領域の光にまで応答するため、屈折率 n から求めることができ、次式の関係にある。

$$\epsilon_e = n^2 \quad (1-2)$$

イオン分極はギガヘルツ (GHz) 領域のマイクロ波および赤外領域まで応答する。双極子分極は高周波には応答できないため、通常の ULSI の動作周波数範囲であるメガヘルツ (MHz) 領域で支配的である。つまり、メガヘルツ領域での比誘電率 ϵ_r は、 $\epsilon_r = \epsilon_e + \epsilon_i + \epsilon_o$ となる。

ULSI で現在もっとも使用されている層間絶縁膜である SiO_2 の比誘電率 ϵ_r は約 4.0

表 1.1 分子の双極子モーメント [3]

分子の結合	分極率 (\AA^3)	結合エネルギー (kcal / mol)
C - C	0.531	83
C - F	0.555	116
C - O	0.584	84
C - H	0.652	99
O - H	0.706	102
C = O	1.020	176
C = C	1.643	146

で、屈折率が 1.4 程度であるから、電子分極による比誘電率 $\epsilon_s = 2.1$ 以外は、双極子分極またはイオン分極に起因すると考えられる。低誘電率化には双極子分極の成分を小さくする必要がある。表 1.1 に示すように、C-C 結合、C-F 結合は C-H 結合に比べて、分極率が小さいので無機炭素系材料は低誘電率材料として適していることがわかる。表 1.2 に層間絶縁膜の例を示す。

表 1.2 低誘電率層間絶縁膜 [4-6]

材料名	比誘電率	耐熱性	製法
シリコン酸化膜 (SiO_2)	4.0	> 450	PECVD
シリコン窒化膜 (Si_3N_4)	7.5	> 450	PECVD
FSG (Fluorinated Silicate Glass : $(\text{SiO}_2)_x(\text{SiO}_3\text{F}_2)_{1-x}$)	3.5 ~ 3.8	> 450	PECVD
HSQ (Hydrogen Silsesquioxane : $\text{SiO}_{1.5}\text{H}_{0.5}$)	2.7 ~ 3.1	> 450	塗布
Aerogel / Xerogel (SiO_2)	1.3 ~ 2.0	> 450	塗布
有機 SOG (SiO_2)	2.7 ~ 4.0	> 450	塗布
フッ素化アモルファスカーボン (a-C:F)	2.3	< 400	PECVD
パリレン N (Polyparaxylylene)	2.6 ~ 2.7	~ 425	LECVD
パリレン F (Polytetrafluoroparaxylylene)	2.2 ~ 2.6	~ 248	LECVD
ポリナフタレン (Polynaphthalene)	2.3 ~ 2.4	~ 590	LPCVD
PTFE (Polytetrafluoroethylene)	2.1 ~ 1.9	~ 320	塗布
テフロン (PTFE+2,2 bis-trifluoromethyl-4,5 difluoro-1,3 dioxole)	1.9	~ 300	塗布
ポリアリルエーテル (PAE : Polyarylether)	2.7 ~ 2.9	~ 290	塗布
フッ素化ポリアリルエーテル (Fluorinated Polyarylether)	2.4 ~ 2.5	~ 400	塗布
ポリイミド (Polyimide)	2.6 ~ 3.3	360 ~ 400	塗布
フッ素化ポリイミド (Fluorinated Polyimide)	2.3 ~ 2.6	400 ~ 425	塗布
ベンゾシクロブテン (BCB : Benzocyclobutene)	2.6	~ 350	塗布

低誘電率化のもう一つのアプローチは材料を真空の比誘電率 1.0 に近づけること、つまり材料の低密度化、多孔質化である。実効的な比誘電率 ϵ_{eff} は孔の割合を p ($0 \leq p \leq 1$)、元の材料の比誘電率を ϵ_s とすると、

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_s / (1 + p(\epsilon_s - 1)) \quad (1-3)$$

で表される。この例として、籠形の三次元構造をもつ水素化シロキサン (HSQ) 系材料や Aerogel、Xerogel とよばれる多孔質材料が提案され、さらにいろいろな構造も提案されている[6-8]。

しかし、有機系材料は熱的安定性が低く、多孔質材料は機械的強度が低いなどの問題点がある。低誘電率化と膜の機械的強度、熱伝導性、熱的安定性、エッチング特性を含む化学的安定性、吸湿性などはトレードオフの関係にあるため SiO_2 に代わる低誘電率絶縁材料はまだ発見されていない。誘電率、特に

電子分極は原子半径に依存するため、周期律表でシリコン Si の上にある炭素 C は Si より分極率が小さいことになる。現在、多くの研究グループが炭素を原料にした低誘電率媒質の研究に取り込んでおり、フッ化炭素 (a-C:F) などが有力視されている。Si は酸素 O と結合することで、分極率の少ない SiO_2 をつくることができる。C の場合は O と結合すると CO または CO_2 となり、これはよく知られているように気体となる。しかし、C に周期律表で隣の窒素 N が結合すると安定な固体となる。これから述べるアモルファス窒化炭素 (a- CN_x) は理論上は最も低誘電率に成りうる材料の1つである。

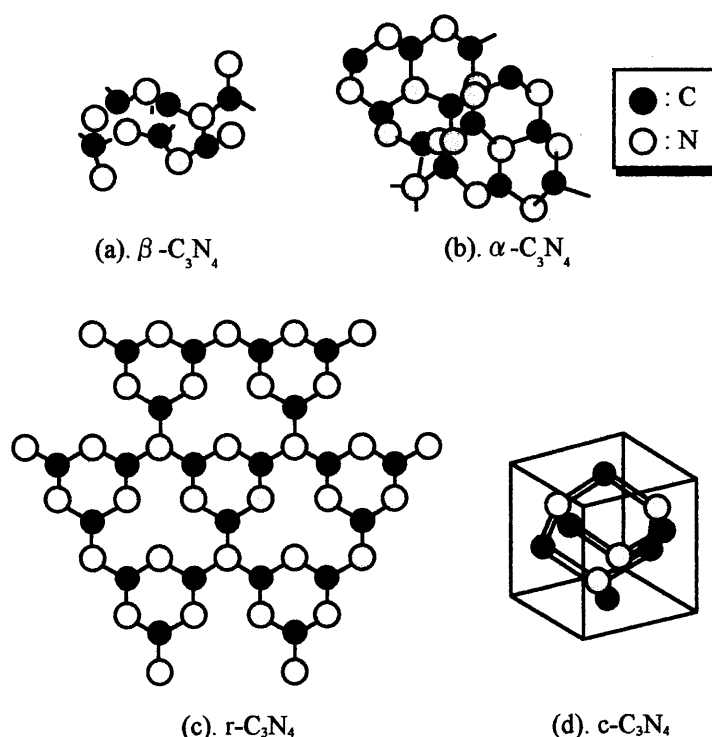
表 1.3 炭素を中心とする周期律表

H					He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar

1-2 炭素 - 窒素系化合物とは

炭素 C と窒素 N の化合物としては、シアン (CN)₂ が有名である。シアンは生体内で重要な働きをするとともに、シアン化水素 HCN、シアン化カリウム KCN などの毒性は近年起きた毒物混入事件等によく知られるところである。それらとは別に新たな超硬質材料として注目され、近年研究されるようになった固体状窒化炭素がある。

そのきっかけは、1989 年、Liu と Cohen [9-11] が第一原理擬ポテンシャル計算の結果 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の Si を C に置き換えた構造を提案したことにある。この六方晶型窒化炭素 ($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$) の C-N 結合距離は 0.147 nm、格子定数は $a=0.644$ nm、 $c=0.247$ nm であり、第一原理計算から体積弾性率を算出すると、その値は 427 GPa であった。この値はダイヤモンドの実測値 442 GPa に匹敵する高い値である。すなわち、この仮想物質は、ダイヤモンドと同程度か、もしくはダイヤモンドより硬い可能性をもっていることが示された。また、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ は準安定であることが示唆されている。この理論計算の結果が、これまで天然に存在しなかった固体状窒化炭素合成の引き金となった。図1.1にこれまで発表された窒化炭素

図 1.1 理論計算に基づく C_3N_4 構造 [12]

の構造モデルを示す [12]。最も有名な六方晶型窒化炭素 ($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$)、三方晶型窒化炭素 ($\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$)、閃亜鉛鉱型立方晶窒化炭素 ($c\text{-C}_3\text{N}_4$)、菱面体型窒化炭素 ($r\text{-C}_3\text{N}_4$) 構造である。

これまでに世界中で作製された窒化炭素は、微細結晶が点在している場合もあるが、全体的にアモルファス状態であり、作製方法によりその構造も異なる。特に N/C 比が 0.5 を下回る場合には、DLC (Diamond Like Carbon) 的な骨格を有しており、窒素原子が DLC の炭素原子および水素原子と置換した状態であり、硬度、電氣的性質も DLC に類似している[13]。DLC は、カミソリの刃や音楽の CD などのコーティング材として実用化され、電界電子放出素子として注目されている炭素材料である。

1-3 アモルファス窒化炭素薄膜

当研究室では、1996 年頃から窒化炭素薄膜の作製に取り組んできた。これまで明らかになったアモルファス窒化炭素薄膜の主な特徴は、

- ・光感受性が高い [14, 15]
- ・白色発光、紫外発光する[16, 17]
- ・抵抗率が高い[14, 15]

などが挙げられる。このアモルファス窒化炭素薄膜が低誘電率絶縁膜として応用できると考えたきっかけは、屈折率を分光エリブソメータで測定したことに始まる[18]。アモルファス窒化炭素薄膜の屈折率は、 SiO_2 と同程度に小さく、窒素量が増すとさらに屈折率は小さくなる。理想的な化学量論組成比 C_3N_4 ($x=1.33$) のとき、推定では SiO_2 の 1.45 より小さな屈折率を有する材料であることがわかった。屈折率 n と誘電率 ϵ の間には、式 (1-2) に示す関係があり、屈折率が小さければ、誘電率も小さい。このことから、抵抗率の高いアモルファス窒化炭素は絶縁膜として、ULSI 用層間絶縁膜への応用が可能ではないかと考えた。

層間絶縁材料が具備すべき条件にはつぎのようなものがある。

(a) 電氣的性質

- | | | |
|----------------|-----------------|--------------------|
| (1) 絶縁抵抗が大きいこと | (2) 表面漏洩が小さいこと | (3) 耐電圧が高いこと |
| (4) 誘電率が低いこと | (5) 誘電体力率が小さいこと | (6) 諸性質の温度係数が小さいこと |

(b) 物理的性質

- | | | |
|---------------|----------------|---------------|
| (1) 硬度が適当なこと | (2) 粘度が適当なこと | (3) 非吸湿性であること |
| (4) 熱伝導率がよいこと | (5) 膨張係数が小さいこと | (6) 比熱が大きいこと |

(c) 化学的性質

- | | |
|-----------------|------------------|
| (1) 化学的に安定であること | (2) 金属との反応性が無いこと |
|-----------------|------------------|

アモルファス窒化炭素系薄膜が層間絶縁膜に使用できるか否か判断するためには、これらの性質を備えているか否かを一つ一つ確かめる必要がある。これまでアモルファス窒化炭素薄膜を絶縁体として考えた研究者が皆無であったため、絶縁膜としての性質に関する研究報告がなかった。本研究は、アモルファス窒化炭素薄膜がULSI用層間絶縁膜として応用が可能であるかどうかの判断を行うため、上記の性

質のうち特に重要と思われる誘電特性、絶縁性についてその性質を明らかにした（第3章、第4章）。また、耐湿性、応力、硬さ、金属との反応についてもいくつかの基礎的な性質を明らかにした（第3章～第7章）。また、ULSI 層間絶縁膜を念頭に置いたアモルファス窒化炭素薄膜の低誘電率化にも挑戦した（第8章）。

【 参考文献 】

- [1]. S. Vaidya, E. N. Fuls and R. L. Johnston : IEEE Trans. Electron Devices ED-33, p. 1321 (1985).
- [2]. J. D. Meindl, Q. Chen, J. A. Davis : Science, Vol. 293, p. 2044 (2001).
- [3]. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 77th ED., (CRC Press, Boca Raton, 1996).
- [4]. N. Hacker: Mat. Res. Soc. Bulletin, Oct., p. 33 (Mat. Res. Soc., Pittsburg, 1997).
- [5]. T-M. Lu and J. Moore : Res. Soc. Bulletin, Oct., p. 28 (Mat. Res. Soc., Pittsburg, 1997).
- [6]. K. Endo and T. Tatsumi : J. Appl. Phys. Vol. 78, p. 1370 (1995).
- [7]. T. Aoki, Y. Shimizu and T. Kikkawa : "Low-Dielectric Constant Materials V", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 565, p. 41 (1999).
- [8]. E. S. Moyer, K. Chung, M. Spaulding, T. Deis, R. Boisvert, C. Saha and J. Bremmer : Proc. International Interconnect Technology Conf., p. 196 (IEEE, New York, 1999).
- [9]. A. Y. Liu and M. L. Cohen : Science, Vol. 245, p. 841 (1989).
- [10]. A. Y. Liu and M. L. Cohen : Phys. Rev. B, 41, p. 10727 (1990).
- [11]. J. L. Corkill and M. L. Cohen : Phys. Rev. B, 48, p. 17622 (1993).
- [12]. 高井治, 滝優介 : NEW DIAMOND, Vol. 3, No. 4, p. 4 (1997).
- [13]. H. Sjostrom, S. Stafstrom, M. Boman and J. -E. Sundgren : Phys. Rev. Lett., 75, p. 1336 (1995).
- [14]. N. Takada, K. Arai, S. Nitta and S. Nonomura : Applied Surface Science, Vol. 113/114, p. 274 (1997).
- [15]. S. Nitta, N. Takada, K. Sugiyama, T. Itoh and S. Nonomura : J. Non-Cryst. Solids, Vol. 227-230, p. 440 (1997).
- [16]. Toshimasa Iwasaki, Masami Aono, Shoji Nitta, Hitoie Habuchi, Takashi Itoh and Shuichi Nonomura: Diamond and Related Materials, Vol. 8, p. 440 (1999).
- [17]. T. Katsuno, S. Nitta, H. Habuchi, T. Iwasaki, T. Itoh and S. Nonomura : "Amorphous and Nanostructured Carbon", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 593, p. 499 (2000).
- [18]. Masami Aono, Shoji Nitta, Toshimasa Iwasaki, Hiromi Yokoi, Takashi Itoh and Shuichi Nonomura : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 565, p. 291 (2000).

第2章 アモルファス窒化炭素薄膜の合成と基礎物性

2-1 はじめに

固体の薄膜作製方法は液相法、気相法、その他（ゾル・ゲル法、Langmurer-Blodgett 法等）の方法に大別され、現在半導体関連の分野では気相法が主流になっている [1]。気相法はさらに物理的気相成長法（Physical Vapor Deposition : PVD）と化学的気相成長法（Chemical Vapor Deposition : CVD）に大別することができる。PVDは固体を気化させて基板上で再度固体化して薄膜を形成する方法であり、真空蒸着法、スパッタ法、レーザーアブレーション法等がこれにあたる。CVD はガスを用い、基板面における化学反応を利用して薄膜を形成する方法であり、熱CVD、プラズマエンハンスドCVDなどがある [2]。

本章ではアモルファス窒化炭素（ $a\text{-CN}_x$ ）薄膜の作製方法と、基礎物性評価に用いた装置の原理、 $a\text{-CN}_x$ の基礎物性について述べる。

2-2 アモルファス窒化炭素薄膜の合成

窒化炭素薄膜の作製法にはプラズマエンハンスド CVD 法、レーザーアブレーション法なども多く用いられているが、本研究では装置が簡便で作製が容易なスパッタ法により $a\text{-CN}_x$ 薄膜を作製した。通常、この方法でダイヤモンドや DLC (Diamond Like Carbon) といった炭素系薄膜を作製する場合、大きなエネルギーを必要とする。たとえば本研究で使用している装置で、アルゴンガスを用いてアモルファス炭素薄膜を作製する場合には、100 W 以上の投入電力が必要となる。窒化炭素薄膜作製においてはアルゴンガスと窒素ガスの混合ガスを使用するのが一般的であるが、この場合、投入電力を 100 W 以上に上げても、組成比 $N/C = 0.5$ の壁を超えることができない。他の方法でも $x > 0.5$ の窒化炭素薄膜を作製することは難しいとされている。しかし、本研究では窒素ガスだけを使用することによって投入電力 85 W において組成比 N/C が最高で 0.86 の試料を作製することができる。これは、プラズマにより生成した窒素ラジカルを使用し、化学的に炭素をスパッタするためである。

2-2-1 スパッタ法の原理 [3]

イオン化した原子がターゲットとなる固体物質に照射されると、イオンはターゲットの表面の構造原子、分子と弾性あるいは被弾性衝突する。その結果ターゲット表面の原子、分子は蒸発したり、あるいは照射イオンが物質内に入り込んだりする。前者をスパッタ蒸発、後者をイオン打ち込みという。この場合、スパッタ蒸発したターゲット物質を基板上に沈着させて薄膜を形成することをスパッタ蒸着と称している。

スパッタ法ではイオンの加速やスパッタ放出された原子や分子の活性化にプラズマを使用する。プラズマは

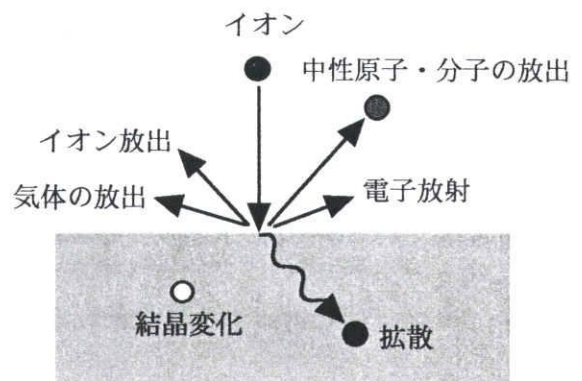


図 2.1 イオン衝突により起こる現象 [3]

「イオンと電子が混在し、全体として中性を保っている状態」と定義される。分子や原子のイオン、電子の存在する空間、つまりプラズマ中には、これらと中性分子との衝突などにより生成される励起された原子や分子、遊離原子（ラジカル）といった励起活性種が必ず存在する。励起活性種は化学的に極めて活性である [4]。

空間にプラズマを発生させるには、その空間で電子を走らせ、気体分子と衝突させてこれをイオン化したり励起することが基本となる。電子が気体と衝突すると、すべてがこれをイオン化するのではなく、ある確率でイオン化する。これをイオン化率という。この確率は電子のエネルギーによって変化する。イオン化しない衝突においては気体分子は励起され、励起原子や分子、ラジカルを作る。励起された原子や分子は極めて短時間の後、元の安定な状態に戻る。そのとき原子や分子独特の光を出す。これをグローと呼ぶ。

スパッタ装置では通常グロー放電における陰極スパッタを用いる。グロー放電特性は印加電圧の周波数や磁界の存在によって顕著に変化する。

2-2-2 スパッタ方式 [4]

スパッタ法は、衝撃イオン源であるイオン化ガスまたは放電プラズマの発生の仕方、印加電圧電源の種類、電極の構造などにより、いろいろな種類に分けられる。本研究は窒素ラジカルを用いた反応性高周波マグネトロンスパッタ法を採用している。この方法は、交流電源を用い、反応性スパッタリング、高周波スパッタリング、マグネトロンスパッタリングの三つの方法を組み合わせた作製方法である。次に各方法の簡単な原理を説明する。

(a) 反応性スパッタ

化合物薄膜を作製する際に、その化合物をターゲットに用いる方法と、スパッタガスとともにターゲット物質と反応しやすい気体を反応室に導入する方法がある。後者が反応性スパッタリングと呼ばれ、ターゲット物質と化合物膜を成膜したい場合、不活性なスパッタガスにターゲット物質と反応しやすい気体を混ぜて反応室に流し、ターゲット物質とプラズマ分解させたガス成分を化学反応させて化合物薄膜を作製する方法である。このときの反応させる気体のことを反応ガスという。この方法は活性スパッタともいい、窒化物薄膜および酸化物薄膜の作製では広く用いられている方法である。

反応性スパッタの特徴は、自然界には安定な固体として存在せず、他の方式では容易に作製できない特殊な薄膜物質を成膜できることにある。スパッタの諸条件（活性ガス流量、投入電力、基板温度等）を制御することによって反応膜の化学量（組成比）を制御できる。

(b) 高周波スパッタ法

直流グロー放電装置のターゲットに絶縁物を用いてスパッタさせようとしても、ターゲット表面が静電位に帯電し、陽極とターゲットの表面間の電位差が消失するから、スパッタ放電は持続しない。一方、直流グロー放電装置の直流電源を高周波電源に変えると、絶縁物ターゲットの表面にイオンと電子が交互に衝突し、ターゲット表面における正電位の帯電は見られない。このため、高周波電源を用いると絶縁物のターゲットにおいてもグロー放電が維持される。交流スパッタリングは、直流スパッタリングに比べ、ターゲット材料の選択面において制限を受けず、さまざまな薄膜の作製が可能である。

高周波スパッタ装置用の周波数は、通常、工業割り当ての13.56 MHz が用いられる。高周波放電では放電空間の電子は高周波電界により電極間を往復運動するため、直流放電に比べ、電子の衝突電離が効果的になる。

(c) マグネトロンスパッタ法

放電空間に磁界を重畳すると、放電空間にある電子は図 2.2 に示すように、磁力線の周りを mv/eB の半径で旋回運動をはじめめる。放電におよぼす磁界の効果は、磁力線と電極の位置との関係で大幅に変化するが、マグネトロンスパッタに関係が深いのは電場と磁場が直交する配置（直交電磁界配置）の場合である。

直交電磁界配置では、電極間の電子は磁界に垂直な面内で、 $\omega = eB/m$ の角速度で旋回運動しながら、その旋回中心は $\mathbf{E} \times \mathbf{B}/B^2$ の速度でドリフトし、その軌道は図 2.3 に示すようなサイクロイド形になる。このようなマグネトロン放電を利用したスパッタ法をマグネトロンスパッタ法という。

この場合、電子の電界方向への単位変化当たりの中性ガス分子との衝突回数が増加し、電子の衝突電離が増大する。このため、磁界の重畳により、火花電圧が下がるとともに、磁界がない場合には、グロー放電が持続しないような、 10^{-5} Torr 程度の低いガス圧でもグロー放電が持続する。

実際のマグネトロンスパッタでは、ターゲットの下部に永久磁石を配置し、ターゲット表面に電場と直交するような磁場を形成する。これにより、イオンの衝突によりターゲットから放出されるプラズマ中の電子が陽極に直行することなく電場と磁場の空間にとらえられ、気体分子と衝突する度に少しずつ陽極に近づき、プラズマを形成する。電子はターゲット表面付近でとらえられ、ターゲット近傍に高密度のプラズマが形成され、スパッタ率の向上に寄与する。

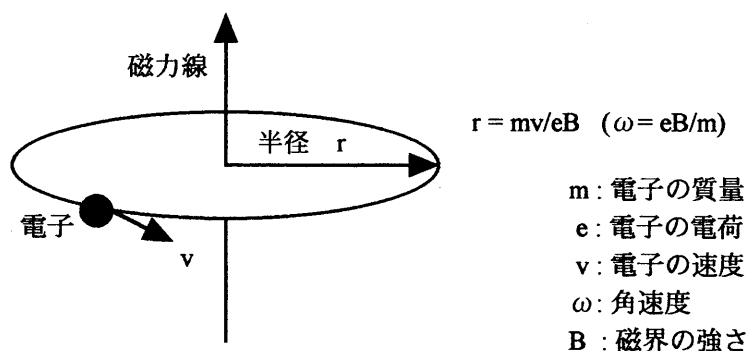


図 2.2 磁界中での電子の旋回運動 [4]

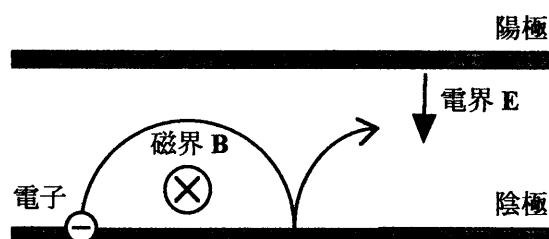


図 2.3 直交電磁界中の電子の軌道 [4]

2-2-3 アモルファス窒化炭素薄膜作製装置の概要

図2.4に本研究で使用した窒素ラジカル・スパッタ装置の概略を示す。この装置の磁石はサマリウム・コバルト磁石 [5] (磁力: 0.3 T) を使用している。

真空容器には、ガラス製のベルジャーを使用している。

電源には高周波電源 (NEVA 922 - 9502) を用い、電力を効率よく利用できるようにインピーダンス整合回路 (TOKYO HY-POWER 社製 HC-2K HF BAND MATCHING BOX) を電極と高周波電源の間に設置してある。

排気は、ロータリーポンプおよびターボ分子ポンプを使用して行う。また、真空計にはピラニーゲージと電離真空計を使用している。

ターゲットには純度 99.999 % のグラファイトを使用している。ターゲットは試料を取り出す際などに大気にさらされるため、表面に水蒸気、空気中の塵などの不純物が付着する可能性がある。そのため、試料作製前にプレスパッタを行い、不純物の除去を行う。その際、スパッタされた不純物が基板に付着するのを防ぐために、基板とターゲットの間にシャッターを設置している。放電している状態でシャッターを開けることにより、試料作製初期から安定した放電で成膜が行える。ターゲットと基板間の距離は 43 mm である。

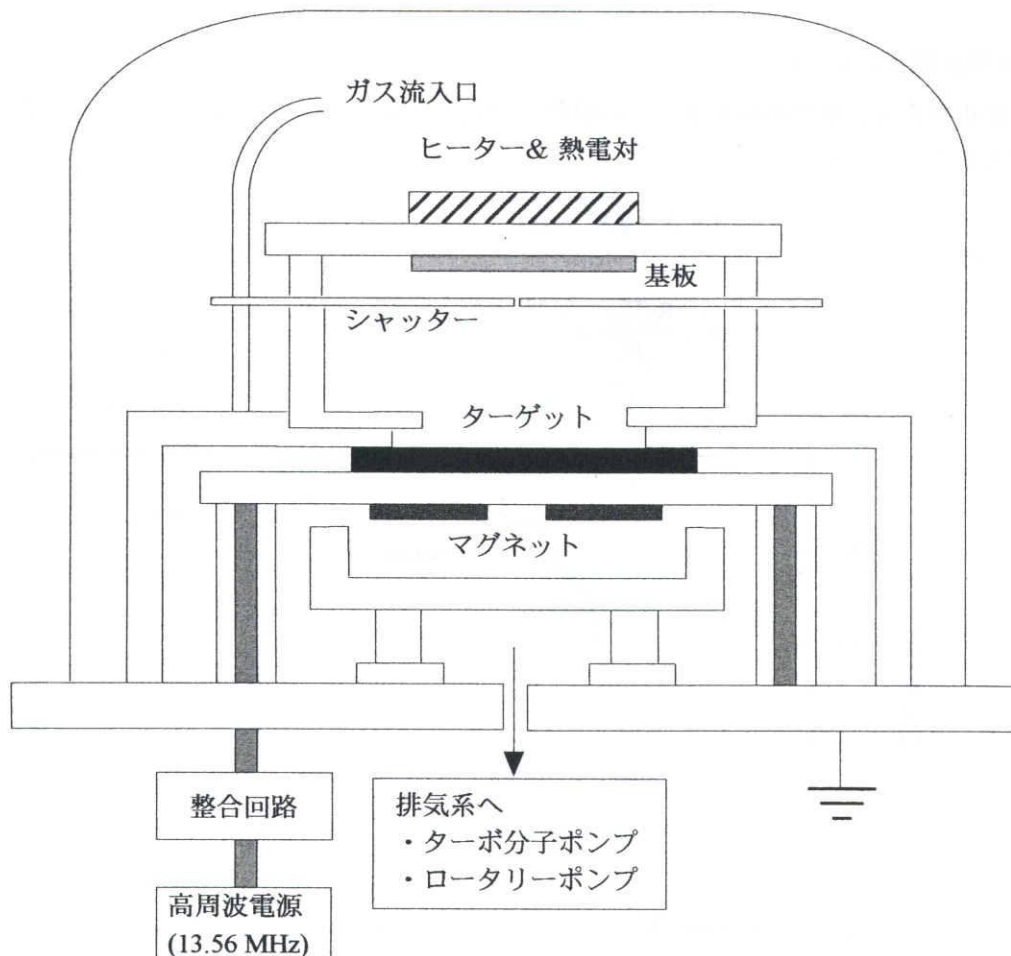


図 2.4 反応性高周波マグネトロンスパッタ装置

反応ガスには、窒素ガス（純度 99.999 %）のみを使用している。このスパッタ法では、窒素のグロー放電中の窒素ラジカルを用いてターゲットの炭素を化学的にスパッタする。

主な成膜条件は、窒素ガス圧 0.12 Torr、投入電力 85 W である。基板温度は最大 450 °C である。

2-3 基礎物性評価方法

ここでは、アモルファス窒化炭素薄膜の屈折率、膜厚、組成比などの、後の章すべてに渡り必要となる基礎物性の評価方法とその原理について簡単に述べる。

2-3-1 光透過法 (Ultraviolet-Visible Transmittance Spectroscopy) [6, 7]

試料に垂直に入射した光は単層薄膜内で屈折、反射を繰り返す、その結果薄膜を透過した光は干渉を起こす。この透過率スペクトルの干渉パターンから作製した試料のおよその膜厚と屈折率が推測できる。屈折率は波長によって変化するが、消衰係数の小さい波長領域ではほぼ一定であることから、波長 1500 nm 付近の透過率スペクトルから算出した。基板は、赤外から紫外領域に渡り光吸収の少ない石英基板（Corning 7059）を使用した。本研究で用いる測定装置は日立製作所製 U-4000S 型自記分光光度計、測定波長領域 250 ~ 2500 nm である。

(a) 屈折率の導出方法 [6, 7]

基板の屈折率を n_s 、媒質の屈折率（この場合は空気）を n_0 とすると、波長 λ における試料の屈折率 n は次式で表すことができる。

$$n = N + \sqrt{N^2 - n_0 n_s} \quad (2-1)$$

ここで、 N は

$$N = \frac{8n_s^2(n_0 + n_s)^3}{\sqrt{T_{\max} T_{\min}}} \quad (2-2)$$

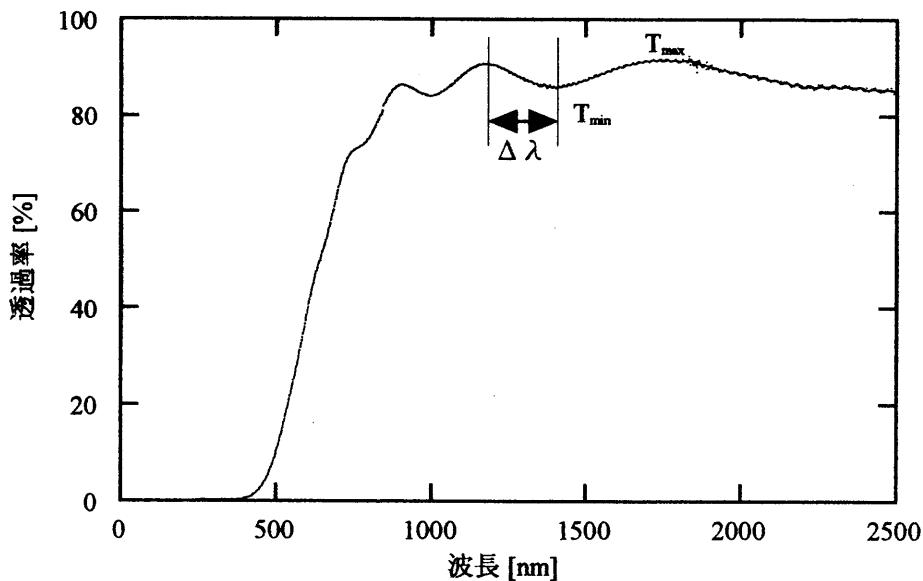


図 2.5 a-CN_x の透過率スペクトル

T_{\max} と T_{\min} はそれぞれ、透過率の最大、最小値である。

(b) 膜厚の導出方法

膜厚 d は、式 (2-1) から得られた屈折率 n と透過率スペクトルの干渉パターンからつぎの式を用いて算出した。

$$d = \frac{\Delta\lambda}{4\pi n} \quad (2-3)$$

ここで、 $\Delta\lambda$ は図 2.5 で示すように、干渉パターンの山と谷の間隔である。

2-3-2 赤外吸収分光法 (Infrared Absorption Spectroscopy) [8]

赤外吸収分光法では赤外吸収スペクトルを分析することによって化合物質の同定や結合状態に関する情報が得られる。

本研究で用いた測定装置は日本分光株式会社の A302 型赤外分光光度計と PERKINELMER 社製 JEX-FEIX フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) である。

分子には分子振動や分子全体の回転エネルギーに基づくエネルギー準位がある。分子に光が照射された場合、分子と電磁波との相互作用によって、エネルギー準位が変化する。量子論によれば、電磁波の振動数 ν が振動準位の差、 $E_m - E_n = h\nu_{mn}$ と一致する場合、分子はその電磁波を吸収して高いエネルギー順位に遷移する。つまり、分子に電磁波を照射したとき、電磁波の周期振動とある原子の周期振動とが一致する場合には、個々の原子はそれぞれの振動周期に応じてエネルギーを吸収する。その振動は基底状態から励起状態に変化するので、振動周期に相当する波長のところで電磁波の吸収となって現れ、吸収の位置 (波長) が特定の原子の存在を示すことになる。

2-3-3 分光偏光解析法 (Spectroscopic Ellipsometry) [9, 10]

現在の電子デバイスは、半導体集積回路に代表されるように半導体内部の性質よりも、ほとんど半導体表面層の性質や薄膜の性質を利用している。そのため、光の反射率、吸収率、消衰係数などの光学パラメータを正確に測定することや、酸化膜のように極薄膜の構造や性質を調べることは極めて重要である。このような要求に応えることができる光学的手段が偏光解析法 (ellipsometry) である。

偏光解析法は物体の表面で光が反射する際の偏光状態の変化を観測して、物体自身の光学定数、またはその表面に付着した薄膜の厚みや光学定数を測定する方法である。反射率の測定が光の強度を測定するのに対し、偏光解析法は光の位相差および振幅比 (強度比) を測定する。図 2.6 に偏光解析法における光の p, s 成分座標系を示す。このように入射光として直線偏光を試料表面に斜めに入射すると、その反射光は一般に楕円偏光に変わる。この反射楕円偏

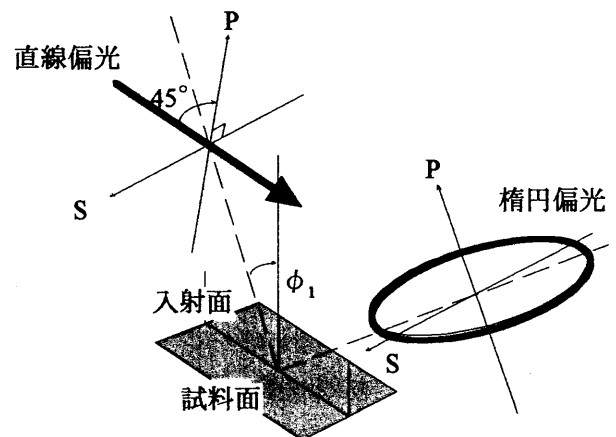


図 2.6 偏光の原理 [11]

光は入射光が試料表面で反射される際に、p 成分と s 成分でそれぞれ異なった振幅の変化と位相の跳びが生じたためにできる。この偏光楕円率の変化を測定することで、試料表面の光学定数や被膜物質の厚さを求めることができる。また、偏光解析法は、試料に対し非接触、非破壊で測定することができる。

本研究で使用する分光エリプソメータは、平成 9 年度に博士前期課程を修了した山本興輝氏により製作された [11]。光源にはキセノンランプを用い、測定波長は主に可視光領域である。

2-3-4 ラマン分光法 (Raman Spectroscopy) [12, 13]

ラマン分光とは、ラマン効果によって物質の評価を行う方法である。1928 年に Raman により発見されたラマン効果とは、物質に光を入射させたとき、その散乱光の中に物質固有の周波数だけシフトした成分が含まれる現象をいう。

試料に光を照射すると、試料中のフォノンにより非弾性散乱が起きる。この散乱光の中に含まれる入射光のエネルギーから、フォノンのエネルギー分だけずれた周波数を持つ成分がラマン散乱光と呼ばれる。ラマン効果を利用すれば、物質あるいはその中に含まれる原子間結合を同定することができる。

本研究で用いたラマン分光測定器は Renishaw 製 RAMASCOPE-2000 であり、励起光源には Ar^+ レーザー（波長 514.5 nm）を使用した。

ダイヤモンド、グラファイト、DLC (Diamond-like Carbon)、ガラス状炭素など、炭素系材料の構造解析にはラマン分光法は有用であり、本研究でも、炭素の sp^3 結合量の同定にラマンスペクトルを活用した。

これまで発表されてきたアモルファス窒化炭素薄膜のスペクトル形状は、作製方法を問わず、DLC 膜のものに類似している [14]。DLC は、 1570 cm^{-1} をピーク (G ピークと呼ばれる) とし、 1360 cm^{-1} に肩 (D ピークと呼ばれる。ディスオーダーバンド) をもった非対称でブロードなスペクトルを呈する。このスペクトル形状の起源は、 sp^2 炭素ドメイン (グラファイト結晶子) の微細化と sp^3 炭素原子が結合することによって引き起こされる sp^2 炭素原子間の結合角不整である。ただし、アモルファス窒化炭素薄膜のディスオーダーバンドの相対強度は DLC 膜の場合よりも強く、この理由について、イオンの衝撃による構造秩序の崩壊、アモルファスカーボンネットワークを構成する炭素原子サイトが窒素原子によって置き換わったために構造不整が増大した、あるいは C-N、C=N 振動モードの寄与によるなど諸説あり、統一的な見解はまだない。

当研究室で作製したアモルファス窒化炭素薄膜も他と同様に 1570 cm^{-1} と 1360 cm^{-1} に DLC によく似たピークをもつ。そのため、DLC 膜において sp^3 結合量を導出するために用いられている [15, 16] 関係式を、本研究でも用いた。炭素の sp^3 結合が膜中の炭素結合に占める割合は 1570 cm^{-1} 付近にある G ピークの位置 k_g と以下のような関係にあると言われている。

$$\text{sp}^3 \text{ の割合} = (1600 - k_g) / 127.3 \quad (2-4)$$

2-3-5 X 線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) [17, 18, 19]

XPS は $\text{MgK } \alpha$ 線などの軟 x 線を試料に照射し、飛び出てきた光電子の運動エネルギーを測定し、電子の結合エネルギーを求める分光法である。この測定により、測定試料を構成する原子の同定とその組成比を見積もることができる。原理を図 2.7 に示す。固体中の電子は、許容帯のうち低い準位から順に

占有している。それらの電子が原子核の拘束から解かれて自由になるために必要なエネルギー E_b は、その原子に固有な値であり、また内殻の電子ほどそのエネルギー値は大きくなる。しかし E_b より大きなエネルギーを吸収することができれば、その電子は光電子となって固体中から放出される。その際、電子は吸収したエネルギーと E_b との差分を運動エネルギー E_k として有することになる。XPSはこの E_k を測定することによって、電子の結合エネルギー E_b の分布を計測する。研究で用いた装置は島津製作所製 ESCA-850である。x線源にはMgK α 線(1253.6 eV)を使用した。

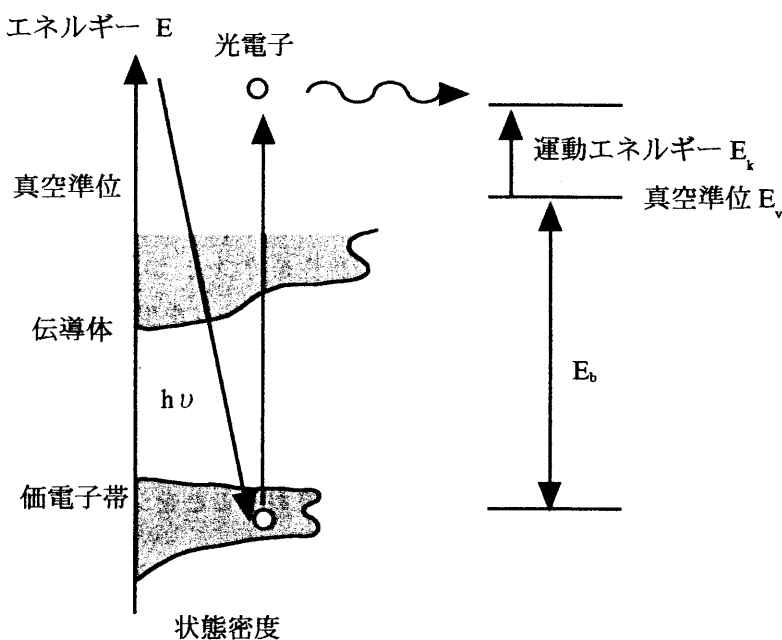


図 2.7 光電子分光の原理 [21]

(A) 化学シフト

XPS により分子（化合物）を測定すると、その光電子ピークが、化合物を構成する原子の化学結合状態の差を反映し、ずれる（シフト）。このようなピークのシフトを化学シフトと呼ぶ。通常、化学シフトは単体元素の束縛エネルギーを基準として、その元素の化合物を測定したときの束縛エネルギーのずれで表す。元素の結合エネルギーは、結合状態によって異なるため、このピークエネルギーのシフト量を測定することにより、どのような化合物になっているのかが明らかになる。このような XPS がもつ特徴のために、XPS は ESCA（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）とも呼ばれる。

単体元素 A を基準としてその化合物 B の化学シフト ΔE_{AB} は、次式で表される。

$$\Delta E_{AB} = K(q_A - q_B) + (V_A + V_B) \quad (2-5)$$

ここで

$$Kq_A = q_A / \gamma_{Av} \quad (2-6)$$

$$V_A = \sum (q_A / R) \quad (2-7)$$

ここで、 q は価電子電荷、 γ は価電子殻の平均半径、 K はカップリング定数で内殻電子と価電子との2電子積分である。したがって第1項は内殻電子と価電子電荷との電子-電子相互作用の差に相当する。 V はマードルンポテンシャル（Madelung potential）である。

光電子スペクトルは、酸化数、生成熱、配位子の電気陰性度等と密接な関係を持っており、その変化と化学シフトは直線関係で表されることが多い。

(B) サテライトピーク

XPSの分析において、通常観測される光電子スペクトルのほかに、つぎのようないろいろな原因によるサテライト（付随）ピークが現れる。

a) 多重項分裂 (交換相互作用)

多殻に不対電子が存在する場合、その価電子と光電子放出に伴って生じた不対電子との間で多重結合が生じ、ピークがいくつかの準位に分裂して現れる。

b) 配置間相互作用

エネルギー差が小さく、同じ対称性を持つ 2 つの電子配置があると、軌道間が大きく重なり合い、この電子配置は互いに混ざりあって新しいピークを生じる。

c) シェイクアップ

光電子放出に伴い内殻電子レベルがイオン化するとポテンシャルが変化する。これにより最外殻電子 (価電子) が上の電子レベルに励起されることをシェイクアップ、連続体に励起されることをシェイクダウンと呼ぶ。これによりピークが生じる。

d) オージェ効果

x 線の照射により内殻 (K 殻) にある電子が放出されるとそこに空準位ができる。そしてこの空準位を埋めようとして、上のレベル (L 殻) に存在する電子が落ちる。このとき、その準位間の差に相当するエネルギーを放出するのであるが、そのエネルギーの放出過程は 2 種類ある。1 つはこのレベル間のエネルギーに等しい光を特性 x 線として放出するというもので、もう 1 つは、他の L 殻電子に運動エネルギーという形で与え、その電子を原子外に放出させるというものである。このとき放出される電子をオージェ電子 (Auger electron) とよぶ。上の例では、K 殻の電子が放出された空準位を L 殻の電子が埋め、同じ L 殻の電子をオージェ電子として放出するので、KLL オージェ電子と呼ぶ。オージェ電子のエネルギーも元素固有の値であるので、これを用いた電子分光法 (オージェ電子分光法) もある。このような、オージェ電子の遷移に伴ってサテライトピークが生じる。

e) 非弾性散乱

光電子が物質内で非弾性散乱を受けると、そのエネルギーの一部が失われ、主ピークより光結合エネルギー側に幅の広いピークが現れる。表面およびバルクプラズモンによる損失ピークが含まれる。

f) 励起 x 線のサテライト

主ピークは $\text{AlK } \alpha_{1,2} = 1486.6 \text{ eV}$ や $\text{MgK } \alpha_{1,2} = 1253.6 \text{ eV}$ の照射によるものであるが、これらには $\text{K } \alpha_3$ 、 $\text{K } \alpha_4$ 線などが含まれるため、それによっても光電子ピークが現れる。これらのピークは、モノクロメータを用いて励起 x 線を単色化することにより除去できる。

g) チャージアップ

試料が絶縁体や半導体の場合、また半導体でも絶縁性の接着テープ上に保持された場合には光電子放出により表面に過剰の静電荷が生じる。これをチャージアップという。この効果による結合エネルギーの誤差は、数 eV から数 10 eV におよび、x 線の光量にも依存する。この問題を解決する方法の一つとして、電子シャワーを用いる方法がある。これは試料に低速電子を衝突させてチャージアップを打ち消すというものである。

2-3-6 原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope) [20, 21]

AFM は、試料に非常に小さなカンチレバーを近づけ、試料表面とレバーとの間に働く力（原子間力）を一定に保つことによって試料表面の形状を観察する装置である。表面観察の装置には探針と試料の間に流れるトンネル電流を用いた走査型トンネル顕微鏡（STM : Scanning tunnel microscopy）や走査型電子顕微鏡（SEM : Scanning electron microscopy）もある。しかし、STM や SEM では試料は導体もしくは低抵抗な半導体に限られるため、測定試料に制限がある。一方、AFM は原子間力さえ働けば、どのような試料でも測定が可能である。図 2.8 を用いて AFM の原理を説明する。図のようにレバーを試料表面に近づけていくと、原子間力によりレバーは実線のようにたわむ。その探針の背面にレーザーを照射し、反射光の位置をフォトダイオードによって検出する。測定では、この原子間力が一定になるよう試料との距離を制御しながら試料表面に沿って走査し、その制御量を試料表面像として画像化する。この観察によって試料表面の形状や表面粗さ等の情報を得ることができる。

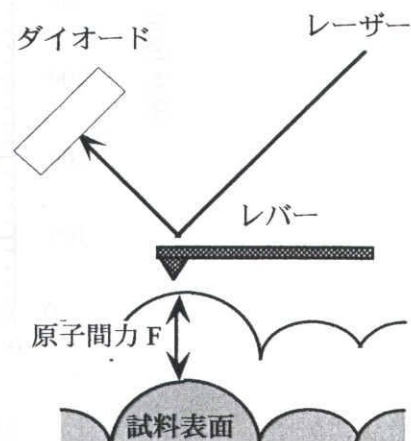


図 2.8 AFM の原理

本研究では、島津製作所製 SPM-9500 およびセイコーインスツルメンツ社製 SPI-3000 を用いた。

2-3-7 走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) [20, 22]

走査顕微鏡は端的に言えば、分解能が高く、試料の広い範囲に焦点が合い、肉眼でとらえることのできるものから数 nm の構造まで肉眼で観察したように見え、試料の大きさや種類に制約がなく試料作製が容易な顕微鏡である。また、対象物が真空中に置かれている点が AFM との大きな相違と言える。

入射波として平行電子線を用い、結像に電子レンズを用いる通常の電子顕微鏡に対して、集束された電子線を試料表面に走査して試料の各走査点から放出される電子を検出器に受けて増幅し、これを試料上の走査と同期させてブラウン管上に像を撮しだす。この装置は、試料の走査点から放出される二次電子のほか、反射電子、特性 x 線などを選別してとらえ、微小分析装置としても広く応用されている。本研究で用いた SEM は岐阜県警科学捜査研究所にある日本電子ハイテック社製 JSM-5900LV を使用した。

2-3-8 触針式膜厚測定法

試料表面に垂直に立てた触針の変位により試料の凹凸を検出する方法であり、触針の縦変位を電氣的に検出する。検出方式には大別してブリッジ式と起電力式がある[23]。試料表面に、ある荷重のもとで垂直に接触しながら触針が膜による段差を直角に横切る時、触針が膜厚分だけ縦変位する。その変位に比例した出力を増幅し、最終段の出力（電圧）値は標準試料の膜厚による値と比較され、実際の試料の膜厚値に変換される。触針はダイヤモンド製、先端は円錐形である。触針法は試料に対する前処理を要せず、大気中で簡単に測定が行えるのが特徴である。本研究では、日本真空技術株式会社製 Dektak 3 を用いた。図 2.9 に実際に測定した a-CN_x 薄膜の例を示す。

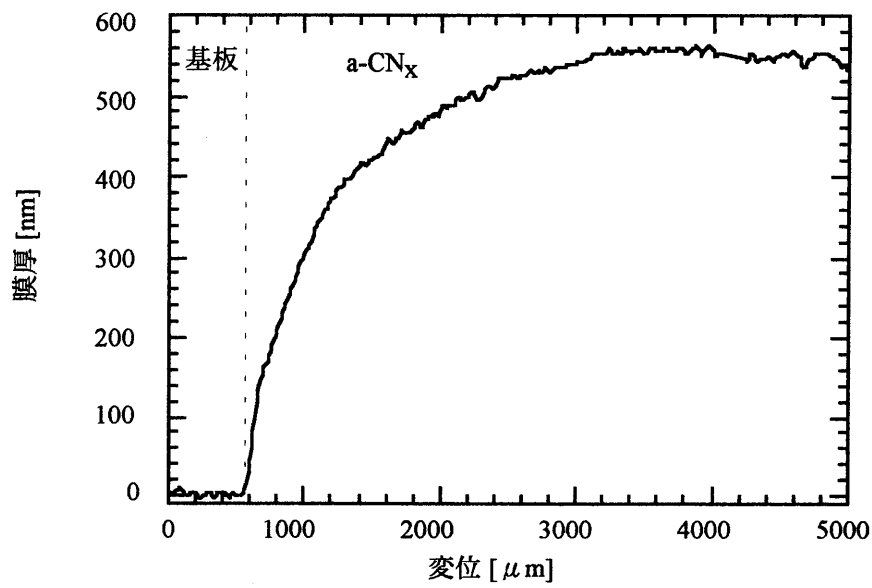


図 2.9 触針法による膜厚測定結果 (試料番号 #98/c-Si 基板)

2-4 アモルファス窒化炭素薄膜の基礎物性

作製したアモルファス窒化炭素薄膜が他の結晶窒化炭素もしくはダイヤモンド等をどのような関係にあるのかを図 2.10 に示す。窒素と炭素の比は XPS から、 sp^2 と sp^3 結合の割合はラマン分光法からそれ

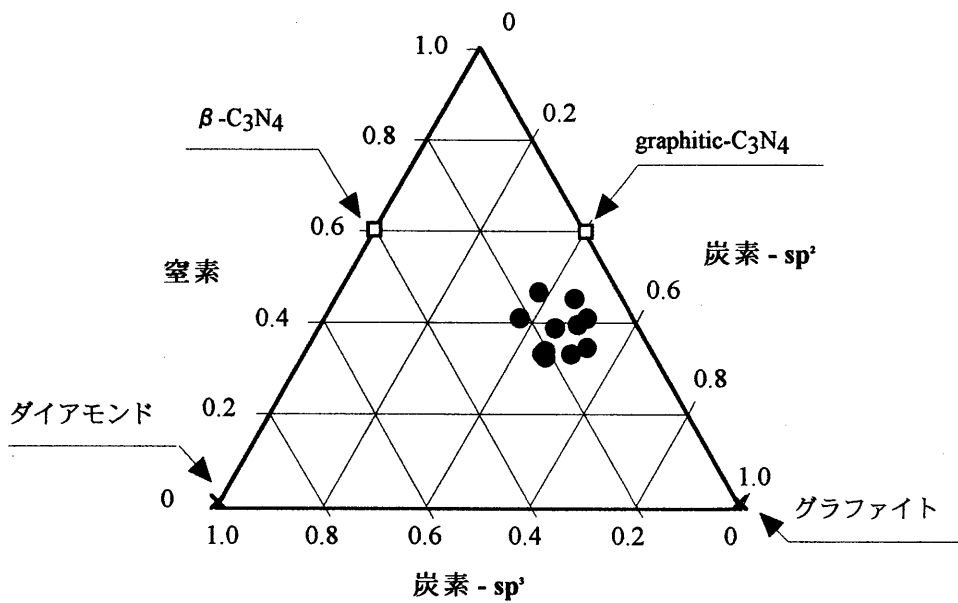


図 2.10 窒化炭素系材料の相図

ぞれ求めた。ダイヤモンドはすべての炭素が sp^3 結合を取っており、窒素はゼロ。有名な $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ は、炭素はすべて sp^3 結合を取っており、炭素：窒素が 3：4 の割合で結晶化している。同じ炭素：窒素が 3：4 の割合でも、炭素がグラファイトと同じ sp^2 結合を取った場合は graphitic- C_3N_4 となる。本研究室で作製したアモルファス窒化炭素薄膜を黒丸 (●) で表した。図 2.10 を sp^3 結合量と組成比 ($x=\text{N}/\text{C}$) のグラフとして表すと図 2.11 のようになる。本研究室で作製したアモルファス窒化炭素の組成比は最高が $x = 0.86$ であり、図 2.11 からわかるように sp^2 結合を多く含む、グラファイティックな構造であることがわかった。

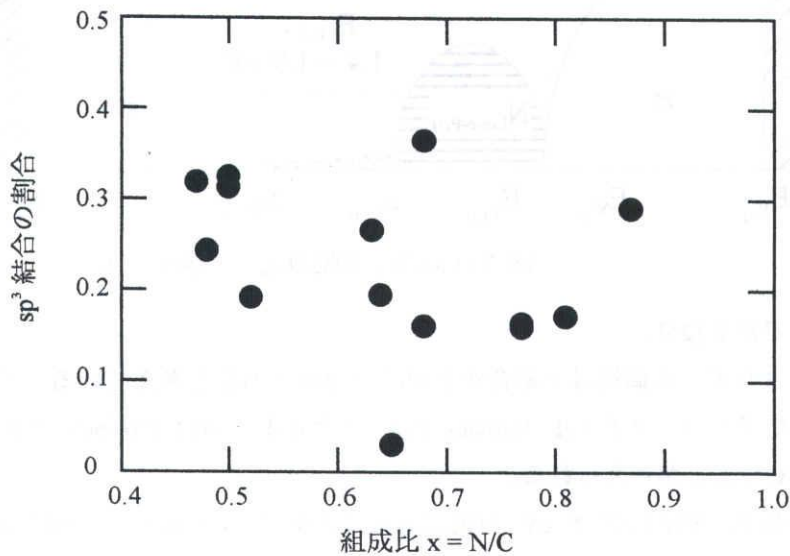


図 2.11 $a\text{-CN}_x$ の組成比と sp^3 結合量の関係

2-4-1 電子状態モデル

$a\text{-CN}_x$ 薄膜の赤外吸収スペクトルはブロードであることから、膜中の炭素は非常に多くの結合様式を取っていると考えられる。このような複雑な構造をもつ $a\text{-CN}_x$ 薄膜の電子状態のモデルを立てた。モデルを立てる際には DLC の電子状態モデル [24] を参考にした。

炭素原子はダイヤモンドに代表される 1 つの $2s$ 軌道と 3 つの $2p$ 軌道からなる sp^3 混成軌道、グラファイトに代表される 1 つの $2s$ 軌道と 2 つの $2p$ 軌道を組み合わせた sp^2 混成軌道をもつ。 sp^2 混成軌道は同一平面上で互いに 120° の角をなす 3 本の結合手をもつ。

残りの p 軌道は混成軌道面に垂直に伸びており、この方向の隣接炭素原子との間に π 結合をつくる (図 2.12)。

図 2.13 で一番外側の斜線の部分は炭素の σ 結合が支配的な領域である。ここはフォト・ルミネッセンス・スペクトルや XPS (C1s) の高エネルギー側ピークが示すような広い光学ギャップをもつ領域であると考えている。 $a\text{-CN}_x$ 薄膜のフォト・ルミネッセンスは紫外領域においても観測されることから、 $E_{g,\sigma}$ は 3.2 eV

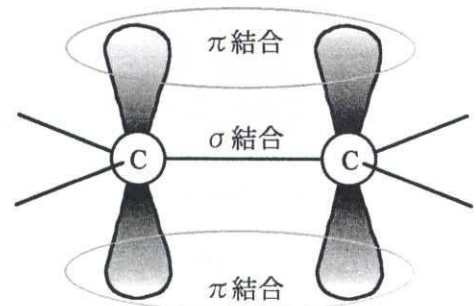
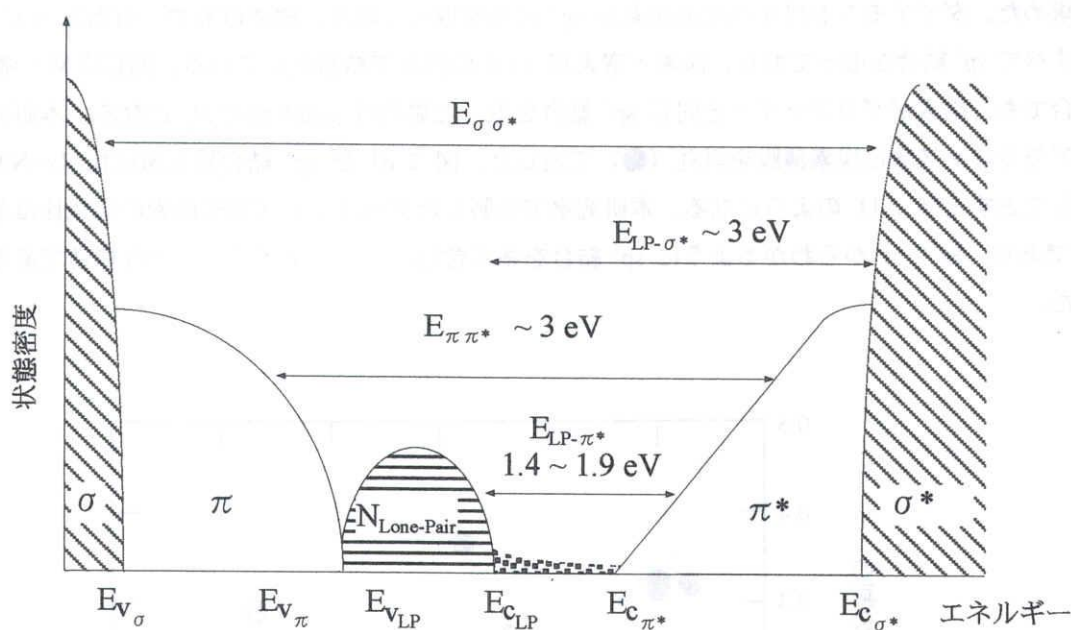


図 2.12 炭素原子の結合状態

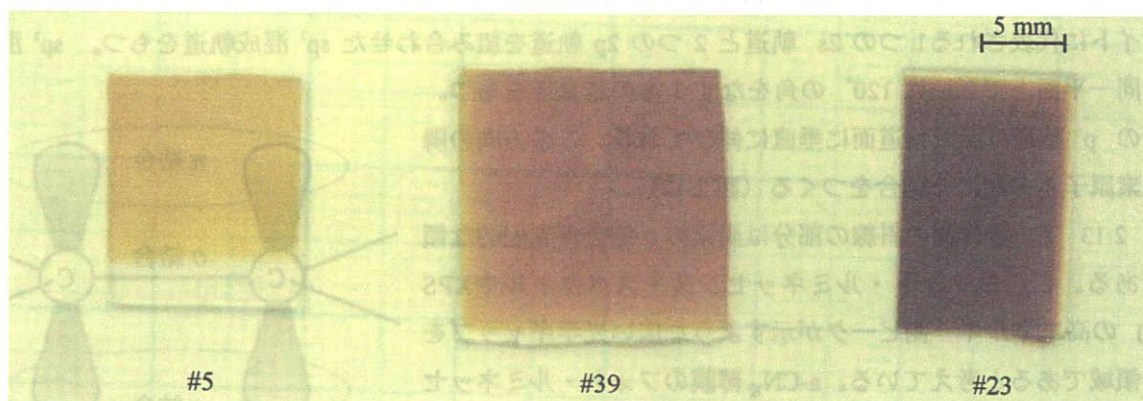
図 2.13 a-CN_x 薄膜の電子状態モデル

以上であると推測できる [25]。

σ領域より低エネルギーの領域はπ結合が支配的な領域であると考えている。この領域では光熱偏向分光法から得られたアーバックテイル (Urback Tail) エネルギーが約 150 meV であることから、π* は図のような傾きをもつことが考えられる。

窒化炭素中の窒素は、単結合が 5 eV 付近にあることが F. Alvarez らの研究結果からわかっている [26]。タウツプロットにより求められる a-CN_x の 1.4 ~ 1.9 eV の光学ギャップは、その大きさから窒素の単結合とπ*結合の間隔を表していると考えている。また、フォト・ルミネッセンスや XPS (C1s) のピークにある 3 eV 以下のエネルギー帯は、窒素の単結合とσ結合、π-π* 結合に相当すると考えている。

π* と窒素の単結合の間には、禁制帯中の深い位置での局在準位の存在が考えられる。これは、光熱偏向分光法から求めたアーバックエネルギーや電子スピン共鳴で観測されるスピン密度を考慮することで予測できる。本研究の a-CN_x 薄膜の色は透き通った黄色から茶色っぽいことから、π結合や局在準位が多く含まれていることが考えられる。

図 2.14 a-CN_x 薄膜のデジタルカメラ写真 (Corning 7059 ガラス基板)

2-4-2 屈折率

透過率スペクトルから得られた試料全体の屈折率の組成比 x (N/C) 依存性を図 2.15 に示す。図のように、窒素の比率が高くするにしたがい屈折率が減少する傾向が得られた。炭素原子で構成されるダイヤモンドの屈折率は 2.42 であるから [27]、立体的な 3 配位の窒素原子が空間をつくり、膜の密度が小さくなるために屈折率が小さくなると考えている。目指す SiO_2 の屈折率は 1.45 程度である。

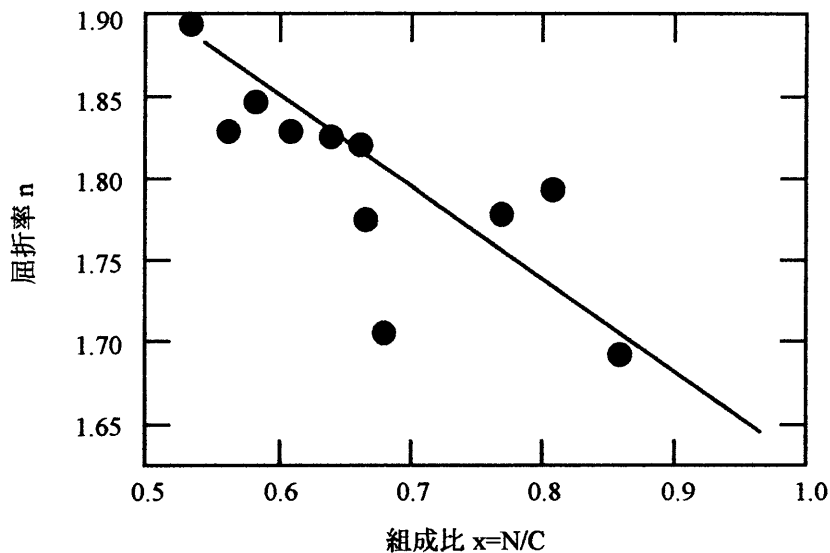


図 2.15 屈折率の組成比依存性

【 参考文献 】

- [1]. 吉田貞史, 矢嶋弘義: "薄膜・光デバイス", (東京大学出版会, 1994).
- [2]. 小林春洋, 細川直吉: "薄膜技術入門", p.12, (総合電子出版社, 1992).
- [3]. 早川茂, 和佐清孝: "薄膜化技術", (共立出版社, 1992).
- [4]. 和佐清孝, 早川茂: "スパッタ技術", (共立出版社, 1988).
- [5]. 林剛士: "水素化アモルファス窒化ゲルマニウム薄膜半導体の作製とその物性評価", 平成 9 年度 学位論文, (岐阜大学, 1998).
- [6]. 村田和美: "光学", (サイエンス社, 1993).
- [7]. M. Aono, Y. Naruse, S. Nitta and T. Katsuno: *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, p. 1147 (2001).
- [8]. 錦田晃一, 岩本令吉: "赤外法による材料分析", 第六刷 (講談社, 1993).
- [9]. 溝尻光学工業所: "偏光解析-エリプソメトリ技術", 応用物理, 第 46 巻, 第 9 号 技術ノート別冊, p.887 (1997).
- [10]. 田幸敏治 他: "光測定ハンドブック", (朝倉書店, 1994).
- [11]. 山本興輝: "分光エリプソメータのハードおよびソフトの設計・試作とそれを用いた光物性に関する研究", 平成 9 年度学位論文, (岐阜大学, 1998).

- [12]. 河東田隆 : "レーザラマン分光法による半導体の評価", p. 11 (東京大学出版会, 1988).
- [13]. RENISHAW 社 "RAMAN Technology ULTRO VIOLET MICROSCOPE SYSTEMS" カタログ (1997).
- [14]. 高井治、瀧優介 : NEW DIAMOND, Vol. 13, No. 4 (1997).
- [15]. A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W. I. Milne, V. Stojolan, L. M. Brown, A. LiBassi, B. K. Tanner : J. Non-Cryst. Solids, Vol. 266-269, p. 765 (2000).
- [16]. A. C. Ferrari and J. Robertson : Phys. Rev. B, **61**, p. 14095 (2000).
- [17]. 島津製作所 : ESCA-850 取り扱い説明書.
- [18]. 大西孝治 : "固体表面分析 I" (講談社, 1995).
- [19]. 二瓶好正 : "固体表面を測る", 日本分光光学測定法シリーズ (学会出版センター, 1997).
- [20]. 応用物理学会 編 : "応用物理学事典" (培風館, 1984).
- [21]. 島津製作所 : SPM-9500 取扱説明書.
- [22]. 日本電子ハイテック : 走査顕微鏡講習会テキスト.
- [23]. 権田俊一 監修 : "薄膜作製応用ハンドブック", (エヌ・ディー・エス, 1995).
- [24]. J. Robertson and W. Milne : J. Non-Cryst. Solids, 227-230, p. 558 (1998).
- [25]. T. Iwasaki, M. Aono, S. Nitta, H. Habuchi, T. Itoh and S. Nonomura : Diamond and Related Materials, Vol. 8, p. 440 (1999).
- [26]. F. Alvarez and M. C. dos Santos : J. Non-Cryst. Solids, Vol. 266-269, p. 808 (2000).
- [27]. 国立天文台 編 : "理科年表", (丸善, 1995).

第3章 誘電特性

3-1 はじめに

序論でも述べたが、アモルファス窒化炭素薄膜は、構成元素の点から考えると SiO_2 の比誘電率を下回る可能性を秘めている。にもかかわらずこれまで窒化炭素が絶縁体として検討されなかったのは、先入観によるところが大きい。 SiO_2 と薄膜トランジスタ (TFT: Thin Film Transistor) などの絶縁体に用いられる Si_3N_4 を比較すると、 SiO_2 の方が比誘電率が小さい。それを根拠に、窒化物より酸化物の方が比誘電率が小さいという考え方があった。しかし、炭素 C は Si と異なり、 sp^3 や sp^2 と多様な結合形態を取るため、一概に CN_x の比誘電率は SiO_2 より大きくなるとは言えない。これまで炭素 - 窒素系材料は、その硬度についてばかり議論されがちであったが、本研究はアモルファス窒化炭素 (a-CN_x) 薄膜の絶縁性という新しい一面について議論する。この章では、 a-CN_x 薄膜が低誘電率層間絶縁膜となりうるかどうかを決定する最も重要な要素である、誘電率について、原理、測定方法とともに実験の結果を示す。

3-2 誘電現象とは [1-4]

絶縁体に電界を加えたとき、その絶縁体を構成する原子や分子、イオンなどの構成単位中のプラスの電荷とマイナスの電荷の中心がずれ、電気双極子が発生する。このように物質が電界を加えられて電界方向に双極子モーメントを発生することを電気分極 (electric polarization) といい、電気分極の起こる現象のことを誘電現象という。図 3.1 に電気分極の様子を示す。電気分極は、分極を起こす構成単位によりいくつかに分類することができる。

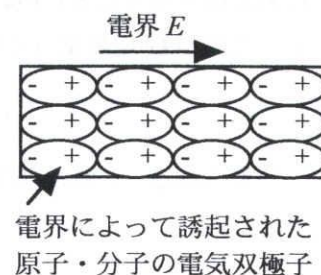


図 3.1 電気分極 [3]

3-2-1 分極の種類

分極の種類はミクロには次のような種類がある [3]。

(a) 電子分極 (electronic polarization)

原子は、ふつうの状態では図 3.2 (a) のように、中心に $+Ze$ の電荷をもつ原子核があり、その周囲を Z 個の電子群が回転している。この場合には、プラスの電荷の中心とマイナスの電荷の中心は一致してい

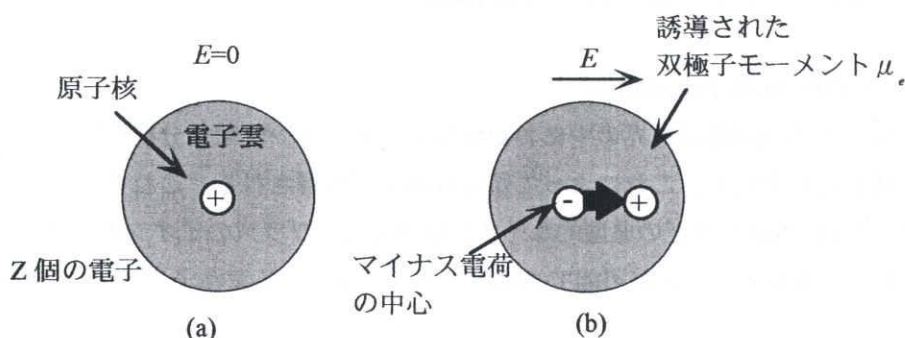


図 3.2 電子分極 [3]

るから、双極子モーメントを持たない。しかしながら、これが一様な静電界 E の中に置かれると、核と電子雲には互いに反対方向の力が作用する。そのために、図 3.2 (b) のように、軽い電子雲は変位して、その中心がわずかにずれる。一方、電子雲と核の間には静電的は復元力が作用して分極を消滅させようとする。これらの間に平行が成り立ち、結果、原子は有限の双極子となる。このように電子の変位によって発生する分極を電子分極と呼ぶ。このとき誘導される双極子モーメント μ_e は外部電界 E に比例し、つぎの式で表される。

$$\mu_e = \alpha_e E \quad (3-1)$$

ここで、 α_e は問題としている原子の構造から決まる定数であって、電子分極により単位電界あたりに生ずる分極の割合を示しているので、電子分極率という。式 (3-1) の関係および α_e の大きさは、図 3.3 のような模型から求めることができる。原子はプラスの電荷 Ze をもつ原子核と、これを取りまくマイナスの電荷が一様な密度で半径 r の球をつくっているものとする。外部から電界 E によって電子雲が d だけ変位したとして、プラスの電荷 Ze に働く力の釣り合いを考える。ガウスの定理によれば、 O にある Ze に電子が作用する力は、 O より内部の球にあるマイナスの電荷が O' に集中したと考えるとき、 O' が O におよぼす引力に等しい。 O' を中心とした半径 d の中のマイナスの電荷は $-Ze(d/r)^3$ である。したがって、これが O' に集まって生ずる引力の大きさは、クーロンの法則によって

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 d^2} \times Ze \times Ze \left(\frac{d}{r}\right)^3 = \frac{Z^2 e^2 d}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (3-2)$$

で与えられる。これが外部からの電界によって Ze に作用する力 ZeE に等しいときに釣り合う。したがって

$$\frac{Z^2 e^2 d}{4\pi\epsilon_0 r^3} = ZeE \quad (3-3)$$

なる関係が成り立つ。一般に電気双極子のもつ電荷を $\pm q$ 、電荷間の微小距離を δ とすれば、双極子モーメント μ は $\mu = q\delta$ で定義されているから、この場合には、 $\mu_e = (Ze) d$ となる。この式に (3-3) 式の関係代入すれば、

$$\mu_e = Zed = 4\pi\epsilon_0 r^3 E \quad (3-4)$$

となる。この式から α_e として

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad (3-5)$$

が得られる。式 (3-5) によれば α_e は原子半径の三乗、言い換えれば、電子雲の堆積に比例する。原子(イオン)半径が大きくなるにつれて分極率は増加する。

(b) イオン分極 (ionic polarization)

イオン結合を持つ固体が電界の中におかれると、各イオンは電子分極のほかに、プラスとマイナスのイオンも相対的に変位し、これによって電気双極子が誘導される。これをイオン分極または原子分極という。たとえば、NaCl などの典型的なイオン結晶では、プラスのイオンの全格子がマイナスのイオンの全格子に対して変位することが可能である。イオン分極による双極子モーメント μ_i は電子分極の場合と同じように

$$\mu_i = \alpha_i E \quad (3-6)$$

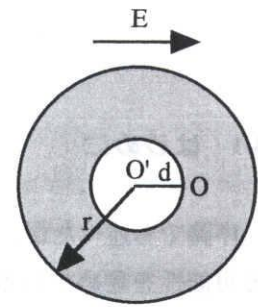


図 3.3 原子雲のモデル図

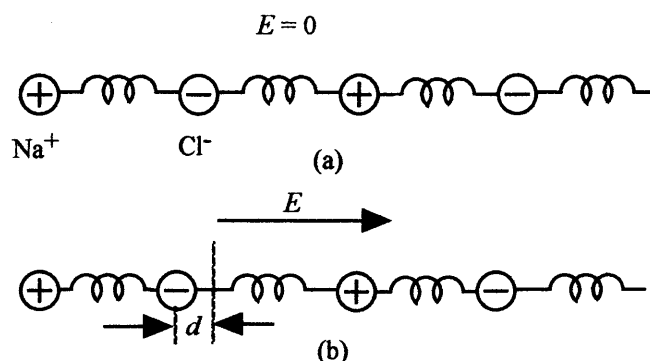


図 3.4 イオン分極 [3]

で表される。ここで、比例定数 α_i はイオン分極率と呼ばれる。

式 (3-6) および α_i はつぎのようにして求められる。例として NaCl 結晶の一次元モデルを考え、 Na^+ イオンおよび Cl^- イオンが図 3.4 のように並んでいるとする。各イオンの間には原子間力が働くので、イオンはちょうどバネ定数 b のバネで結ばれた質点と同じように平衡点を中心として微小な熱振動をしている。電界のないときには (a) のようにイオンは平均として平衡の位置にあるため、全体として双極子モーメントは存在しない。しかしながら、電界 E が加われば (b) のように相対的に d だけずれる。 Cl^- イオンに着目すれば、 d だけずれるために、これをもとに戻そうとするバネの力 f_1 は $f_1 = bd$ であり、これは電界によって Cl^- イオンに作用する力、すなわち $f_2 = eE$ と釣り合うはずである。したがって、

$$eE = bd \quad (3-7)$$

が成り立つ。この場合、変位は d であり、電荷の大きさは e であるから、イオン分極によって生ずる双極子モーメント μ_i は、

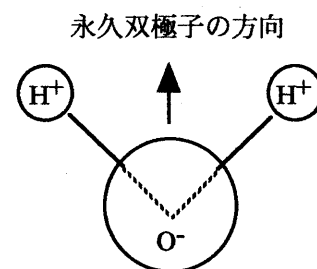
$$\mu_i = ed = \frac{e^2}{b} E \quad \therefore \alpha_i = \frac{e^2}{b} \quad (3-8)$$

となる。したがって、双極子モーメントと電界との比例関係が成り立ち、また分極率はバネ定数に相当する結合力の強さに反比例することがわかる。

(c) 双極子分極 (orientation polarization)

分子の中には、形態が対照的でなく、プラスの電荷とマイナスの電荷の中心が一致していないために、電荷を加えなくてもはじめてから双極子になっているものがある。これを有極性分子という。これに対して、はじめからは双極子をもたない分子を無極性分子と呼ぶ。

永久双極子モーメント μ_p をもつ分子からできた固体を考える。固体のなかでは双極子の方向は数個の特定な方向の一つを占めている。外部から電界を加えていない状態では、双極子の向きをバラバラにしようとする熱エネルギーの作用によって、方向の偏りはないため、図 3.6 (a) のように分極は平均すると 0 である。ところが外部から電界を加えると、双極子はそのモーメントを電界方向に回転させようとする力を受けるので、回転を妨げようとする熱エネルギーの作用に抵抗して

図 3.5 有極性分子 (H_2O 分子)

電界方向に向くものが多くなる。平均すると電界の方向に分極が現れる（図 3.6 (b)）このような有極性分子の配向によって生ずる分極を双極子分極という。

以上のようにこの分極は熱エネルギーの作用と電界の作用との兼ね合いによって生ずるものであるから、分極の値は温度の上昇とともに減少する。温度が高くなると双極子の方向をバラバラにしようとする熱エネルギーが大きくなるので、電界方向への配向が妨げられるからである。

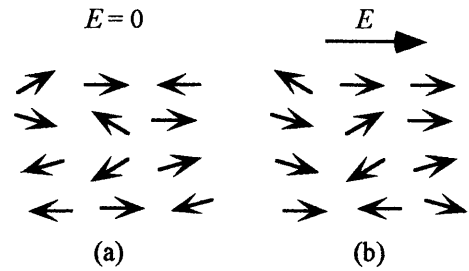


図 3.6 永久双極子の回転 [3]

以上に述べた3種類の分極のほかに、空間電荷の移動によって生ずる分極（空間電荷分極：space charge polarization）や、種類の異なる誘電体の界面に電荷が流れ込んで発生する界面分極（interfacial polarization）などがある。これらの分極の影響は静電界ではかなり大きく、比誘電率を増加させている場合もよくあるが、交番電界では低周波領域ですでに消滅しているので一般的にはあまり重要視されない。

3-2-2 交番電界中の誘電率

§3-2-1 では静電界での電子または分子の分極について考えたが、ここでは交番電界中の分極について述べる。

分極による電気変位を D とすると、

$$D = \epsilon E \quad (3-9)$$

の関係がある。誘電率 ϵ は単位体積当たりの分極を P とすれば、

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon E \quad (3-10)$$

となり、 ϵ は

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{P}{E} \quad (3-11)$$

が得られる。ここで ϵ_0 は真空中の誘電率で $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ [F/m] である。よって分極 P を電場 E の関数として見積もることによって、誘電率を求めることができる。

物質は振動電場に対する応答という点では、上記のような様々な固有振動数を持つ電気双極子の集まりと見なすことができる。原子や分子の分極率を α とすれば、結晶の単位体積当たりの分極 P は、

$$P = \sum_j N_j \alpha_j E_l \quad (3-12)$$

で与えられる。ここで、 N_j は分極率 α_j を持つ原子あるいは分子の単位体積当たりの個数である。電気双極子に働く電場 E_l が外から加えられた電場 E に等しいとすれば、(3-11), (3-12) 式より誘電率は、

$$\epsilon = \epsilon_0 + \sum_j N_j \alpha_j \quad (3-13)$$

で与えられる。

1つの電気双極子をフックの法則に従うバネで束縛された電荷と見なして、速度に比例する摩擦力を受けながら振動する調和振動子と見なせば、その分極率 α は、

$$\alpha = \frac{q^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma)} \quad (3-14)$$

で与えられる。ここで、 $\omega_0 = \sqrt{\xi/m}$ は固有振動数であり、 m, q は振動子の質量と電荷、 ξ, Γ はバネ定数と振動の減衰の速度定数である。単位体積当たりの原子数を N とすれば、誘電率は (3-13) 式より

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{Nq^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (3-15)$$

で与えられる。実際には、いろいろの振動数を持つ振動子があるので、

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \sum_j \frac{Nq_j^2}{m} \cdot \frac{f_j}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (3-16)$$

となる。ここで、 f_j は固有振動数が ω_j の振動子の割合で、振動子強度と呼ぶ。図 3.7 に誘電率の実数部 ε_1 、虚数部 ε_2 を ω の関数として模式的に示した。誘電率は

十分に高い周波数では真空の誘電率 ε_0 に等しいが、 ω を小さくしていくと、固有振動数の近傍で大きく変化し、それを過ぎる度に ε_1 の値が大きくなることを示している。これは、固有振動数 ω_j の振動子は ω_j 以上の振動には追従しないが、 ω_j 以下の振動には追従して応答することを表している。 ε_2 は各固有振動数でピークを示す。

図 3.8 に各分極と周波数の関係を示す。分極の周波数に対する変化は比誘電率の変化に等しい。一般に、双極子の回転に際して移動しなければならない部分の質量が大きくて回転を妨げる抵抗の大きいものや、熱運動のために生ずる復元力の大きいものから早くなる。すなわち、まず最初に界面分極および空間電荷分極が低周波領域で消え、つぎにマイクロ波領域に至って双極子分極が消える。イオン分極および電子分極はまだ残っているが周波数が高くなると、まずイオンの動きが不完全になって赤外領域で消滅し、電子分極だけになる。周波数をもっと高くすれば紫外領域でこれもついに消えて分極現象はなくなってしまう。図 3.8 で紫外部および赤外部において分散現象が見られる。イオン分極および電

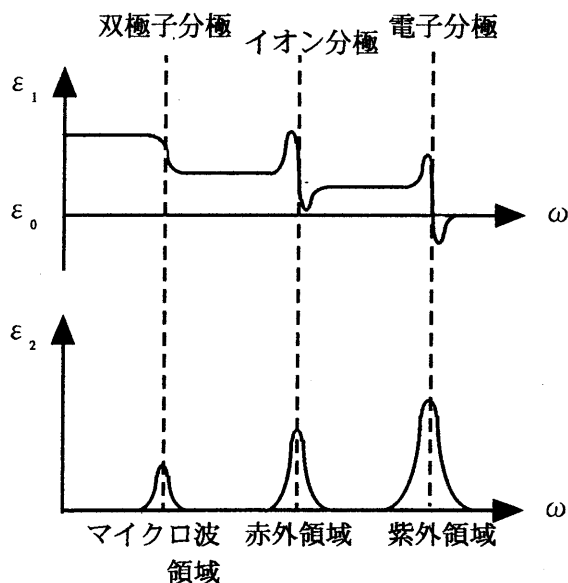


図 3.7 誘電率 ε の振動数依存性 [4]

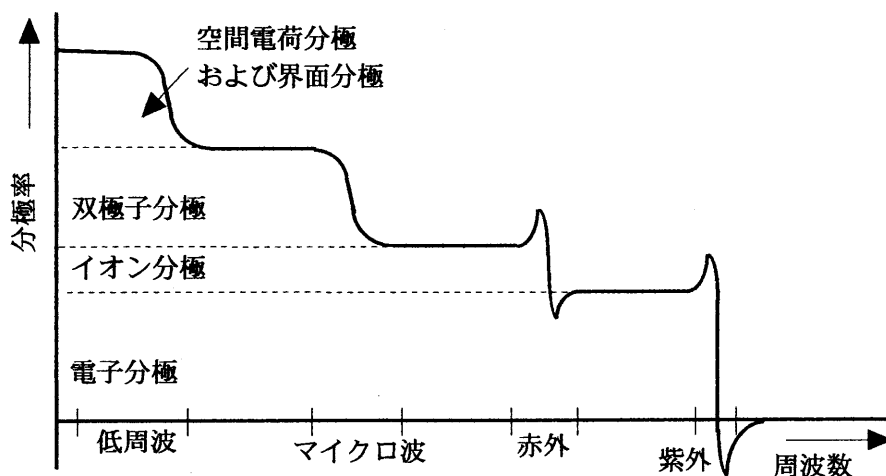


図 3.8 分極（率）の周波数特性 [3]

子分極の双極子は一種の調和振動子であると考えることができる。その固有振動数（共振周波数）がこのあたりにあって、外部電界と共鳴が起こり、共鳴吸収が発生するからである。

3-3 容量の測定方法

比誘電率 ϵ_s （場合によっては k で表されることもある）を直接求めることはできないから、図 3.9 のように金属電極で試料を挟んだ、サンドウィッチ構造のコンデンサを作製し、コンデンサの容量から、間接的に ϵ_s を求めた。電極の面積を S 、電極間隔つまり絶縁体の厚さを d をしたときのコンデンサの容量 C は、

$$C = q/V = \epsilon_s \epsilon_0 S/d \quad (3-17)$$

で表される。ここで ϵ_0 は真空中の誘電率 8.854×10^{-12} F/m である。つぎに容量 C を求める方法について述べる。

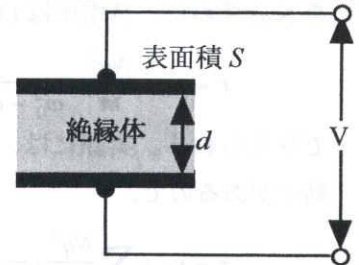


図 3.9 平行板コンデンサ

3-3-1 LCR メータによるインピーダンス測定の方法 [5-6]

コンデンサの容量を求めるには、LCR メータを使用する。この装置は、容量の他にインダクタンス、抵抗、損失係数などを求めることができる。

試料のインピーダンススペクトルは、

$$Z = R + jX \quad (3-18)$$

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$$

のように抵抗分 R と、それと $\pi/2$ 向きの異なるリアクタンス分 X から成り立っていると考えることができる。同期整流の技術を用いて、その一方の成分だけを取り出すのが LCR メータである。

図 3.10 に回路構成を示す。増幅器の入力インピーダンスが十分大きいとすると、被測定回路 R_s, C_s に流れる電流 i は、発振器の電圧を e とすれば、

$$i = \frac{e}{R_L + R_s + \frac{1}{j\omega C_s}} = \frac{e}{R_L} \quad (3-19)$$

ただし、ここで $R_L \gg R_s, R_L \ll \omega C_s$ となるように R と C の値が選ばれていると仮定する。被測定回路の両端の電圧 e_s は、

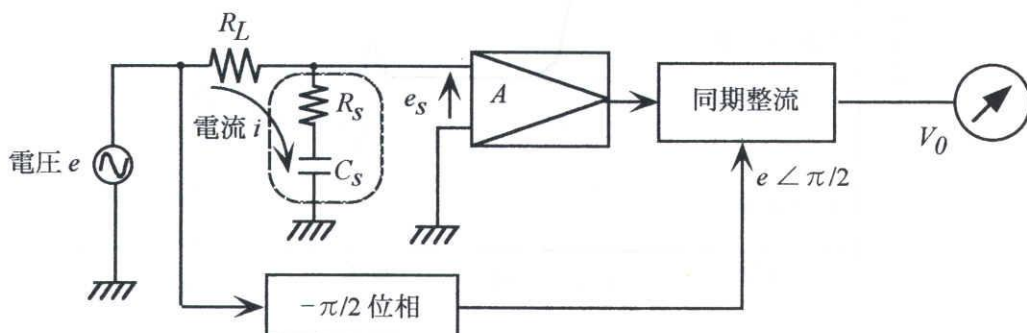


図 3.10 LCR メータの回路構成（キャパシタンスの場合） [6]

$$e_s = i \left(R_s + \frac{1}{j\omega C_s} \right) = \frac{e}{R_L} \left(R_s + \frac{1}{j\omega C_s} \right) \quad (3-20)$$

となる。これを増幅器で A 倍した後、発信器の電圧 e と $-\pi/2$ 位相の異なった電圧成分、すなわち A 倍された (3-20) 式の第2項だけを同期整流によって取り出す。この電圧を V_0 とすると

$$V_0 = \frac{eA}{R_L} \cdot \frac{1}{\omega C_s} \quad (3-21)$$

したがって

$$C_s = \frac{R_L}{eA} \cdot V_0 \quad (3-22)$$

となり、 R_L, e, A, ω を一定に保てば C_s の値を得ることができる。

本研究で使用した LCR メータは HEWLETT PACKARD 社製 HP 4285A である。測定可能な周波数領域は 75 kHz~30 MHz、信号レベルは 5 mV~2 V rms, 200 μ A~20 mA rmsである。容量を測定するにあたり温度、湿度は重要なパラメータではあるが、適当な真空装置がないことから本装置は大気中で測定を行った。

3-3-2 試料の作製

a-CN_x を容量が測定しやすい形にしなければならない。LCR メータの性質上、サンドウィッチ型のコンデンサに作製することが望ましいため、図 3.11 のような作製行程で a-CN_x を絶縁層とするコンデンサを作製した。基板には Corning 7059 ガラスを用い、電極の金属はアルミニウム (Al)、金 (Au)、銅 (Cu) などを用いたが、ことわりがない限り本章では上下とも Al 電極の試料について議論する。Au、Cu 電極の試料については第7章で述べる。絶縁破壊の可能性を考慮して、上部電極は1つの試料につき3~8個程度作製した。上部電極の直径は、2.5 mm とした。

	行程 1	行程 2	行程 3	行程 4
	下部電極の作製	a-CN _x の作製	上部電極の作製	金線の接着
上部				
側部				
	金属 ガラス基板	a-CN _x	D: 上部電極の直径	

図 3.11 a-CN_x を誘電層に用いた電界コンデンサの作製行程

3-3-3 金属電極の作成

a-CN_xの電気的特性を測定するためには、試料に電極を取り付けなければならない。試料は薄膜であるから、電極も薄膜状に作製するのが望ましい。本研究では主に真空蒸着法により、金属電極の作製を行った。

真空蒸着とは真空中で物質を蒸発させ、これのある物質の表面上に吸着させて薄膜をつくる方法である。蒸着用のボードにはタングステンを

を用いた。表 3.1 に使用した金属およびタングステンの融点と沸点を示す [7]。ただし Cu は蒸着法ではなくスパッタ法（スパッタガス：アルゴン）で成膜を行った。

下部電極の Al の膜厚は約 85 ～ 100 nm、上部電極は 30 ～ 50 nm である。下部電極の Cu は投入電力 50 W、成膜時間 4 時間、Ar ガス圧 0.12 Torr のとき、膜厚 30 nm であった。膜厚は触針法により測定した。

表 3.1 電極金属の融点と沸点 [7]

金属	融点 [K]	沸点 [K]
Al	933.5	2740
Cu	1356.6	2840
Au	1337.5	3080
W	3680.0	5930

3-4 a-CN_x 薄膜の誘電特性

3-4-1 周波数特性

図 3.12 に a-CN_x 薄膜の容量 C の周波数依存性を示す。図 3.12 に見られる、10 MHz 以上の周波数領域で C が急激に増加しているのは、異常分散の立ち上がり部分である。40 MHz まで測定を行った結果、30 MHz 付近を境に分散のピークが見られた。

以降、本研究では実際の ULSI 動作で使用される周波数領域の中で、装置等の信頼性を考慮し、1 MHz から 10 MHz の比誘電率 ϵ_r について議論する。この領域では、容量 C （または比誘電率）は、周波数に

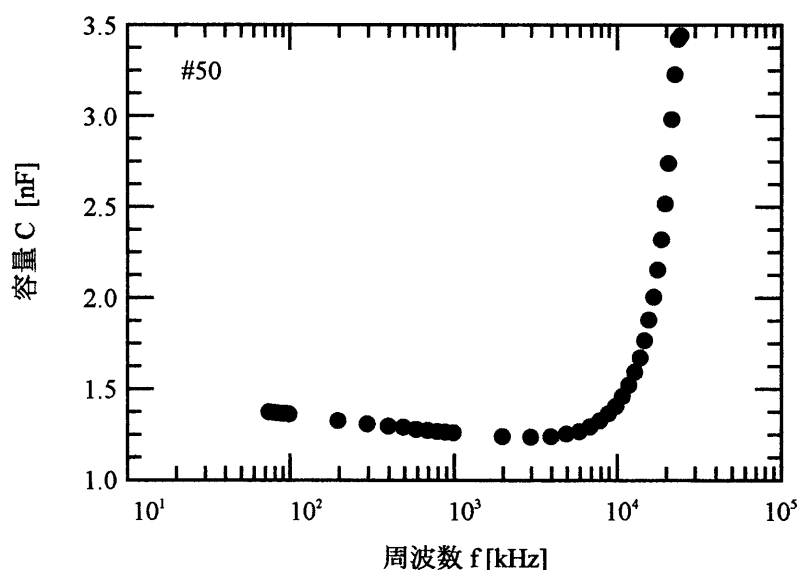


図 3.12 容量の周波数分散

よる多少の変動はあるが、その変化分 ($C_{\max} - C_{\min} / 1 \text{ MHz 時の } C$) は 1 % 以内とわずかで、無視できる程度である。

3-4-2 窒素量依存性

電子分極に由来する比誘電率 ϵ_e 、つまり光学的に光透過率から求めた屈折率 n の二乗 ($\epsilon_e = n^2$) を組成比に対してグラフに表してみると図 3.13 のようになる。ここで以上の結果をもとに、理想的な化学量論組成である $x = 1.33$ (C_3N_4) のときの ϵ_e を推測すると図中の白丸 (○) で示すように、その値は 1.85 である。よって $a\text{-}C_3N_4$ は、無機炭素系材料で最も小さな ϵ_e をもつことが期待できる。

つぎに周波数 1 MHz での比誘電率を図 3.14 に示す。作製時の基板温度を変えることで、組成比の異なる試料を作製した。組成比と基板温度の関係は参考文献 [8] による。膜中の窒素含有率が多くなると、比誘電率 ϵ_e は減少する。図 3.13 と 3.14 から $a\text{-}CN_x$ の低誘電率化の鍵は膜に占める窒素の割合にあるといえる。

では、なぜ窒素が増えると比誘電率が小さくなるのか。これについては以下のように考えられる。含有窒素量が増加すると、それに伴い XPS の C-N 結合を表すピークが大きくなる (図 3.15)。窒化炭素は窒素が 20 % 以上含まれると、それまでのグラファイテックな平面構造から、立体構造を取ることが知られている [9]。立体構造を取ることで、空間が増し、密度が下がる。

また、アモルファスである $a\text{-}CN_x$ 中にはサッカーボール状の C_{60} やゼオライトのように一方向に孔が空いたような構造をとる $\beta\text{-}C_3N_4$ のような、空間を多く持った構造が存在しており、これらは多孔質膜と同様の働きをしている。炭素は、比誘電率 ϵ_e が低い試料の方が sp^3 結合量が多い。これも平面的な sp^2 より立体的な sp^3 の方が密度を下げることを考えると、よく一致している。

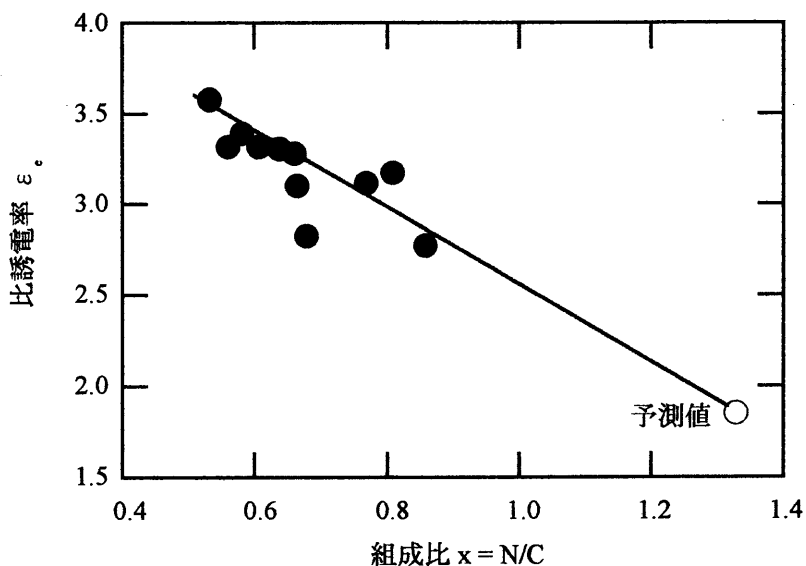


図 3.13 比誘電率 ϵ_e と組成比の関係

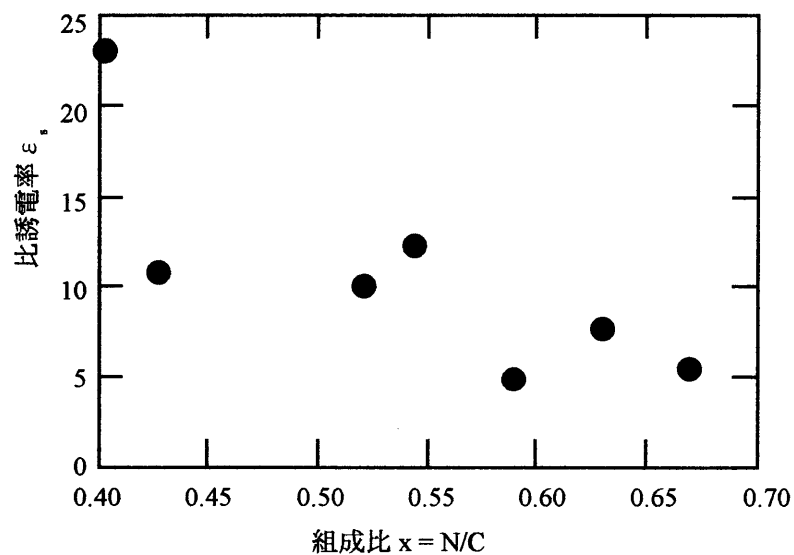


図 3.14 1 MHz 時の比誘電率 ϵ_s

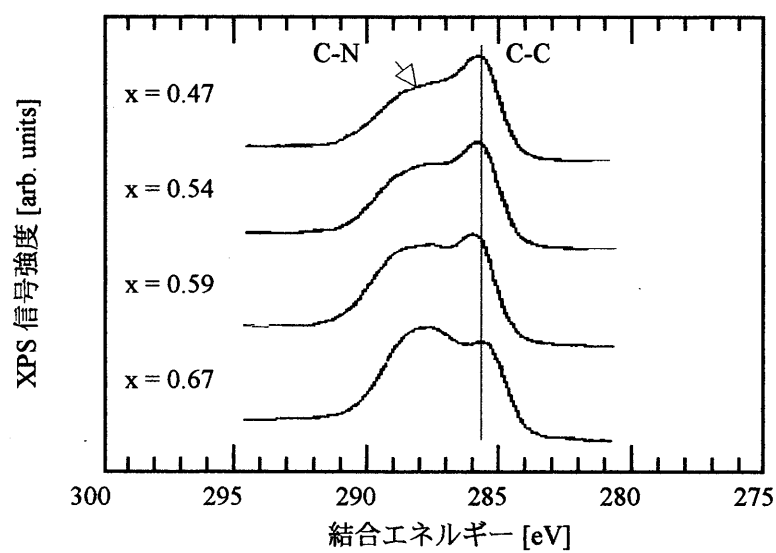


図 3.15 C1s 光電子スペクトルの窒素量依存

3-5 誘電損失

3-5-1 誘電損失とは [16, 17]

誘電体によって満たされたコンデンサ C に交番電圧 E を印加した場合、このコンデンサがもし理想的なコンデンサであったならば、電圧 E と電流 I_0 との位相差は完全に 90° でなければならない。しかし、一般の誘電体では電圧と電流との位相差 θ は 90° ではなく、 90° よりも小さい値を示すことが多い。すなわち電圧と同相の電流成分 I_R が流れ、この誘電体の中に電力が消費されることになる。この場合の I_R の大きさは誘電体の性質によって異なる。このように誘電体に交番電圧が印加された場合に、誘電体内に生ずる電力消費の現象を誘電体損失 (dielectric loss) と呼ぶ。誘電体損失によって消費されたエネルギーは、結局誘電体を加熱する結果となるので、その程度が大ならば絶縁性が保たれなくなったり、機械的に破壊することがある。よって、高周波または高電圧の電界にさらされる誘電体は、なるべく誘電体損失の少ないものでなければならない。また、温度、湿度によっても損失は変化する。本研究では LCR メータに付属の機能を用い、誘電損失の測定を行った。測定は大気中でおこなった。

3-5-2 a-CN_x 薄膜の誘電損失

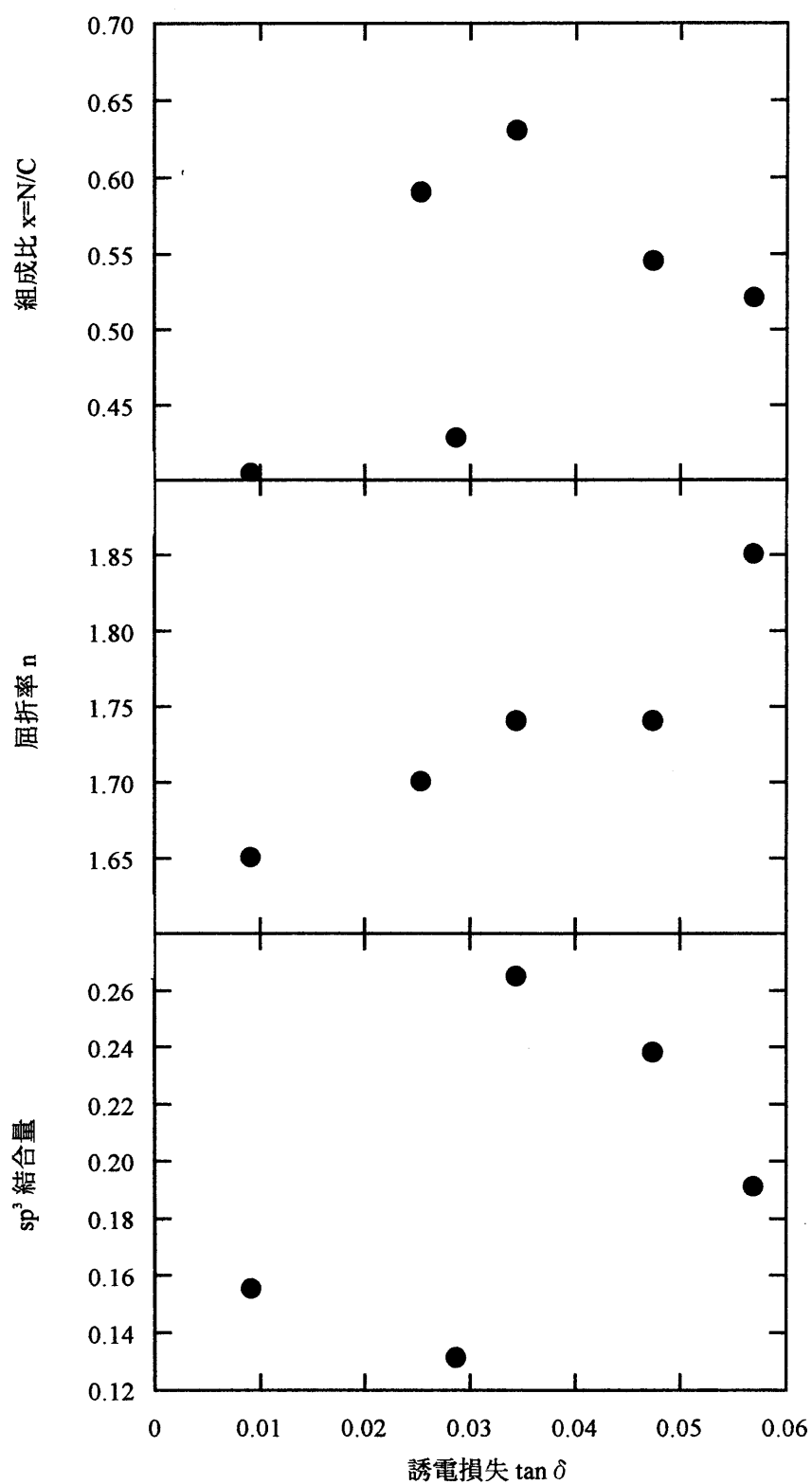
図 3.16 に a-CN_x の誘電損失 $\tan \delta$ (測定周波数 1 MHz、印可電圧 10 mV) と組成比、屈折率、sp³ 結合量との関係を示す。炭素系材料で誘電率が非常に小さなテフロン (poly-tetrafluoroethylene、比誘電率 2) の $\tan \delta$ は 0.02 前後であり、a-CN_x は 0.01~0.06 である。この値は SiO₂ にくらべ、二桁程度大きい。また $\tan \delta$ は屈折率に比例して増加していることから、電子分極が大きく関わっていることが推測できる。

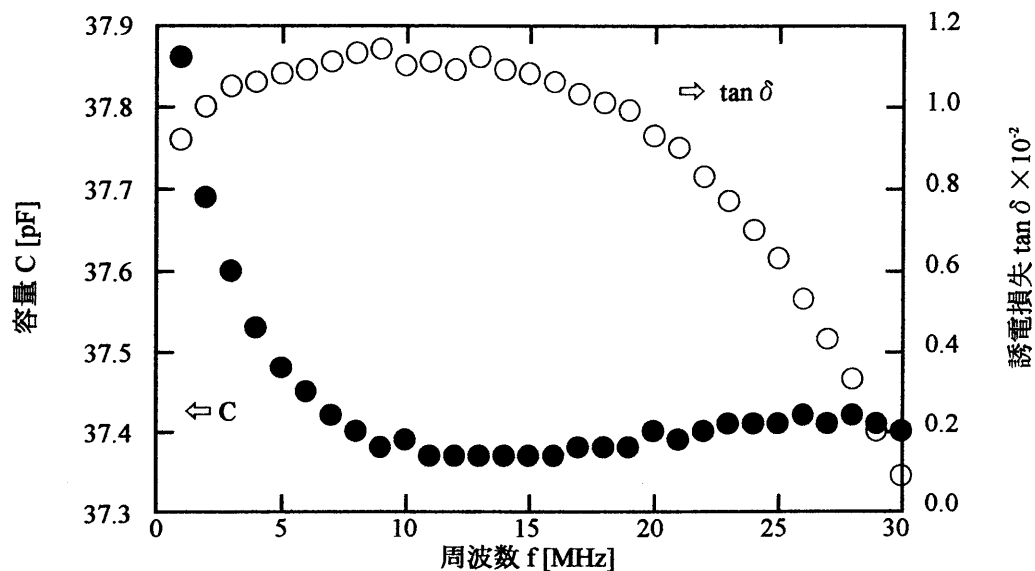
3-5-3 誘電損失の周波数特性と印加電圧依存性

誘電体損失角 $\tan \delta$ の周波数による変化は、比較的低周波で急激に減少し、のち徐々に減少するものと、高周波域で山形に増加するものがある。前者は主としてイオン分極によるもの、後者は主として双極子分極によるものと考えられている。

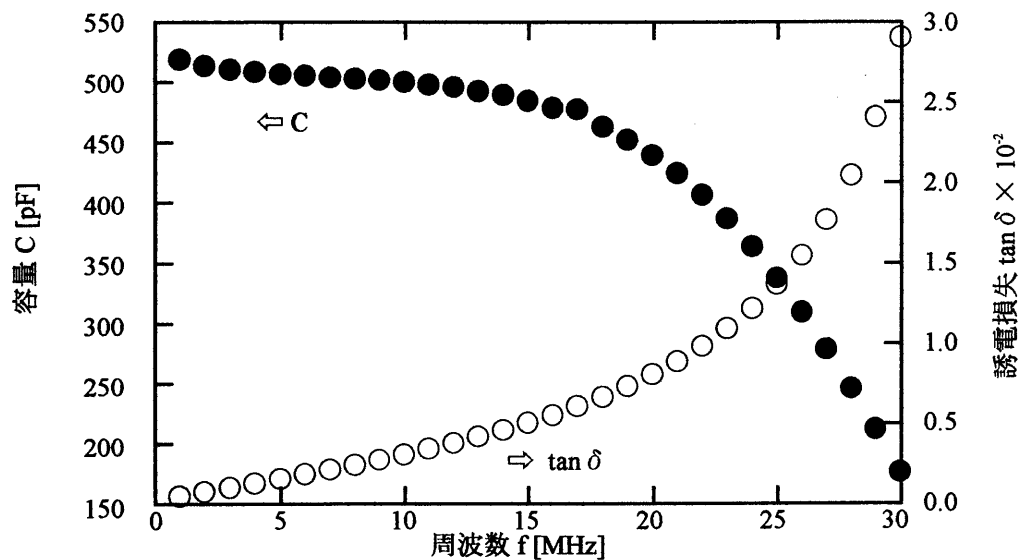
a-CN_x における、誘電損失の周波数依存性を図 3.17 に示す。図 3.17 は、それぞれ、基板温度が (a) 室温、(b) 200 °C、(c) 450 °C で作製した a-CN_x の容量 (●) と誘電損失 (○) の周波数による変化を表している。容量の急激な周波数変化は、異常分散によるものであるが、異常分散の原因はまだよくわかっていない。 $\tan \delta$ は試料によって、傾向が異なった。この原因についても、全くわかっていない。

図 3.18 に、誘電損失の印加電圧依存性を示す。印加電圧依存性は周波数依存性よりさらに変化幅が小さく、(a) 以外は、傾向とノイズとの区別が付きにくい。

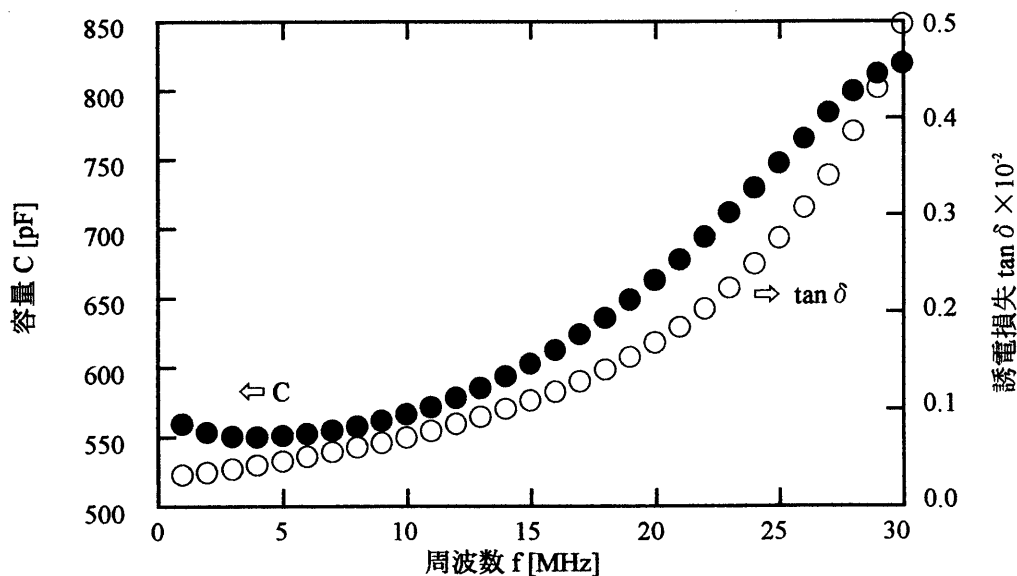
図 3.16 a-CN_x の誘電損失と諸特性



(a). 基板温度：室温 (#97)

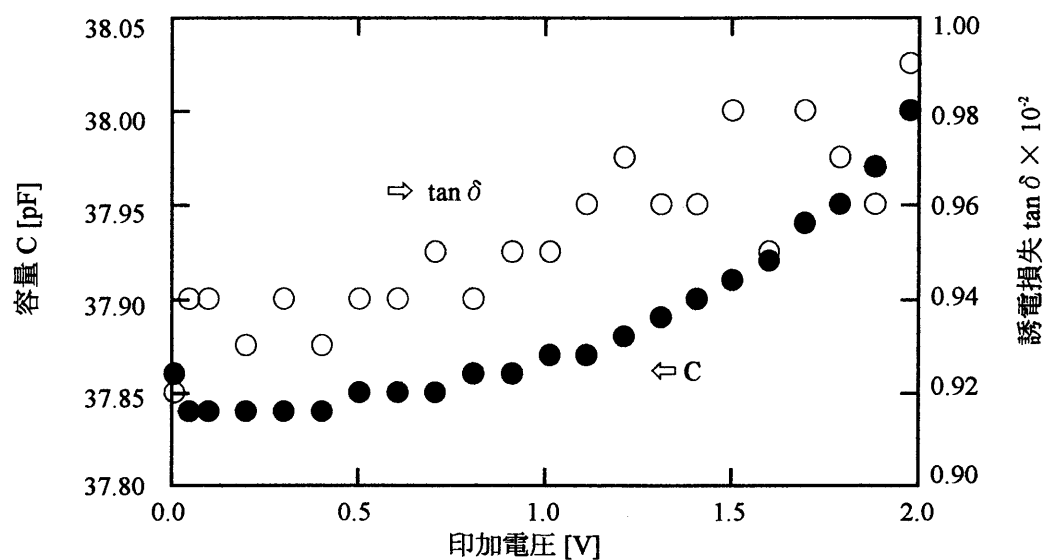


(b). 基板温度：200 °C (#99)

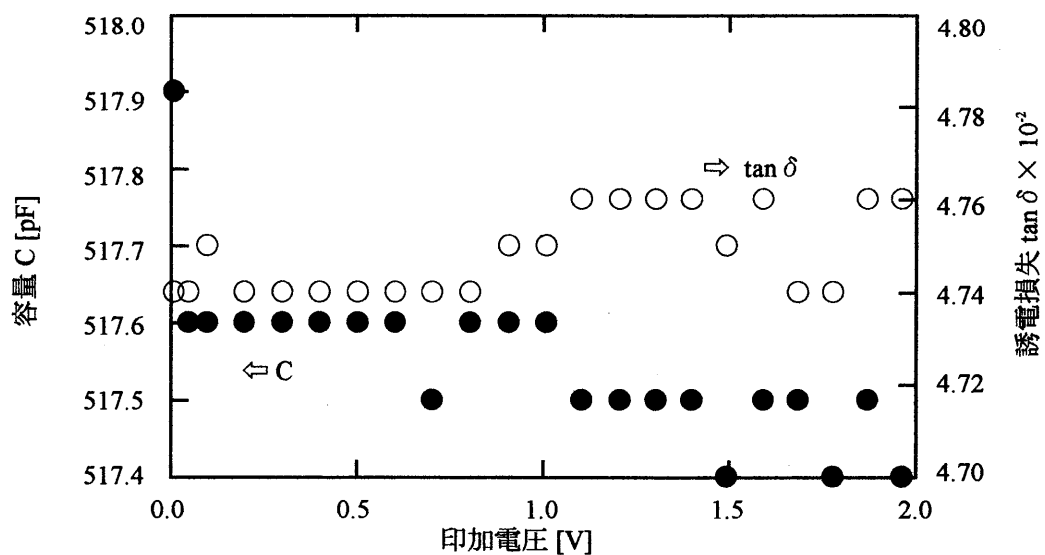


(c). 基板温度：450 °C (#50)

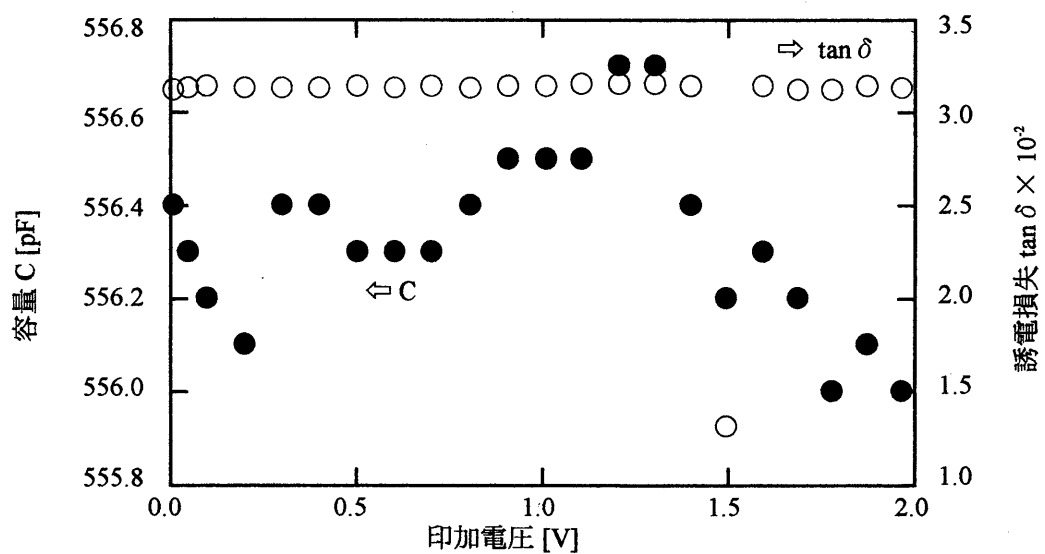
図 3.17 誘電損失の周波数依存性



(a). 基板温度：室温 (#97)



(b). 基板温度：200 °C (#99)



(c). 基板温度：450 °C (#50)

図 3.18 誘電損失の印加電圧依存性

【 参考文献 】

- [1]. B. K. P. Scaife, "Principles of Dielectrics", (Oxford Science Publications, 1998).
- [2]. H. Ibach and H. Luth : "Solid-State Physics (邦題：固体物理学)", (シュプリンガー・フェアラーク東京, 1998).
- [3]. 犬石嘉雄, 下村武 : "電子物性の基礎とその応用", p.213-229 (コロナ社, 1992).
- [4]. 山口茂雄 : "屈折率", (共立出版社, 1981).
- [5]. 森崎重夫, 江村稔, 西山明彦 : "改訂 電気計測", p. 67 (コロナ社, 1990).
- [6]. HEWLETT PACKARD 社 : "LCR メーター HP 4285A" 取扱説明書 (1990).
- [7]. 株式会社ニラコ, 研究用基礎材料カタログ, No. 27 (1999).
- [8]. 岩崎俊雅 : "アモルファス窒化炭素 ($a\text{-CN}_x$) 半導体薄膜に関する研究", 学位論文, (岐阜大学, 1998).
- [9]. F. Alvarez and M. C. dos Santos, J. Non-Cryst. Solids, Vol.269-299, p. 808 (2000).
- [10]. 田中一宜 編 : "アモルファス半導体の基礎", (オーム社, 1982).
- [11]. 高田尚幸 : "反応性スパッタ法によるアモルファス窒化カーボン $a\text{-CN}_x$ 半導体薄膜の作製とその基礎物性に関する研究", 学位論文, (岐阜大学, 1996).
- [12]. K. Ogata, J. F. D. Chubaci and F. Fujimoto : J. Appl. Phys., Vol. 76, No. 6, p. 3791 (1994).
- [13]. S. Bhattacharyya, J. Hong and G. Turban : J. Appl. Phys., Vol. 83, No. 7, p. 3917 (1998).
- [14]. Y-A. Li, S. Xu, H-S. Li and W-Y. Luo : J. Mat. Sci. Lett., Vol. 17, p. 31 (1998).
- [15]. K. Endo, K. Shinoda, T. Tatsumi, Y. Matsubara, M. Iguchi and T. Horiuchi : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 511, p. 365 (1998).
- [16]. 鳳誠三郎 : "電気材料", (共立出版社, 1961).
- [17]. 矢部明, 谷口彬雄, 増原宏, 松田宏雄 : "有機超薄膜入門", (培風館, 1989).

第4章 絶縁特性

4-1 絶縁体とは

あらゆる固体は電気を通すか通さないかによって導体と絶縁体に分けられる。それらのどちらにも属さない中間的なものが半導体である。いろいろな物質について常温でその抵抗率を測定してみると図 4.1 のような系列が得られる。このうち一般的には抵抗率が $10^6 \Omega \cdot m$ 以下のものは導体、 $10^8 \Omega \cdot m$ 以上のものを絶縁体、その中間の抵抗率のものが半導体とされている。この分類は大雑把なものであり、バンド状態から半導体と絶縁体を区別することもできる。よく用いられるのは、バンドギャップエネルギー E_g が $0 \sim 3 \text{ eV}$ が半導体、 0 以下が金属、 E_g が 3 eV 以上を絶縁体と分類する方法である [1]。

絶縁体と誘電体は大体の範囲において同じものを異なる二つの立場から名付けた名称であるが、ここでは絶縁性について論ずるため、絶縁体と呼ぶことにする。

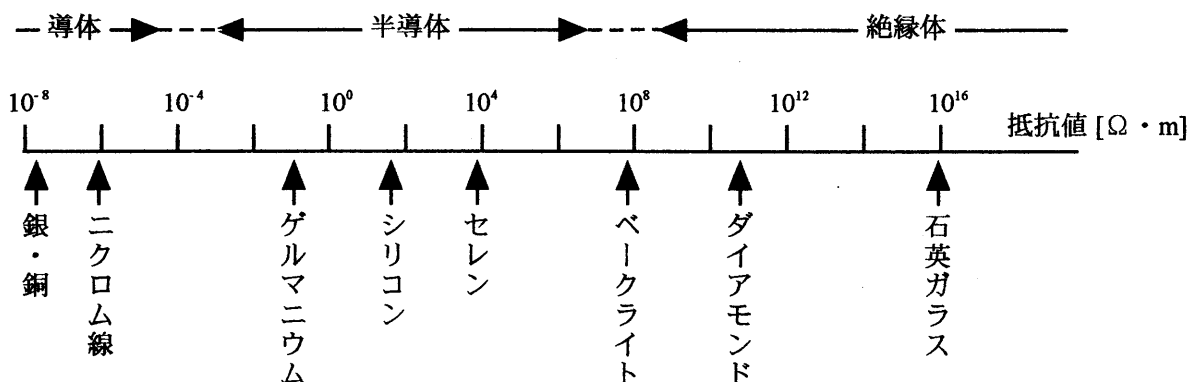


図 4.1 いろいろな物質の固有抵抗 [1]

4-2 絶縁体の抵抗率

4-2-1 絶縁抵抗とその測定方法

電気をよく通す導体に対して、電気を通さない物質を一般的に絶縁体という。しかしながら、これは理想的な場合であり、実在の絶縁体では図 4.2 のような測定系で微量な電流を見出すことができる。これを漏れ電流 (leakage current) という。一般に

$$R = V/I \quad (4-1)$$

で表される比 R は抵抗であるが、この場合には相手が絶縁体であるので絶縁抵抗 (insulation resistance) と呼ぶ。いま絶縁体が電極と接触している面積を S 、絶縁体の厚さを d とすれば抵抗率 ρ は

$$\rho = RS/d \quad (4-2)$$

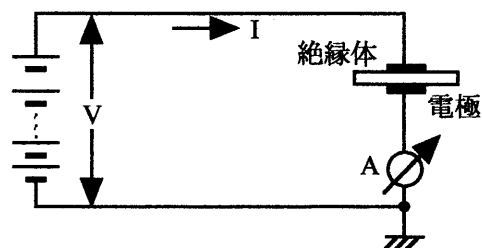


図 4.2 漏れ電流の測定 [1]

で表される。絶縁体としてはなるべく絶縁抵抗の大きい方が良く、理想絶縁体は $\rho = \infty$ にあたる。一般に ρ が $10^8 \Omega \cdot \text{m}$ 以上のものを絶縁体と呼んでいる。

このように絶縁体でも微量の漏れ電流が発生するが、この電流を運ぶキャリアとしては絶縁体中にわずかに存在する自由電子および自由イオンが考えられる。

a-CN_x 薄膜の抵抗値を電気伝導度（暗状態）から求めた結果が図 4.3 (a)である。電気伝導度の測定は1997年修士修了、高田尚幸氏により行われた[3]。抵抗率（測定結果：図中●）は窒素量に比例して増加し、理想的な化学量論組成 C₃N₄ (x=1.33) のとき（図中○）抵抗率は $10^{18} \Omega \cdot \text{m}$ になると推測できる。これは SiO₂ の $\sim 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ よりも高い値である。

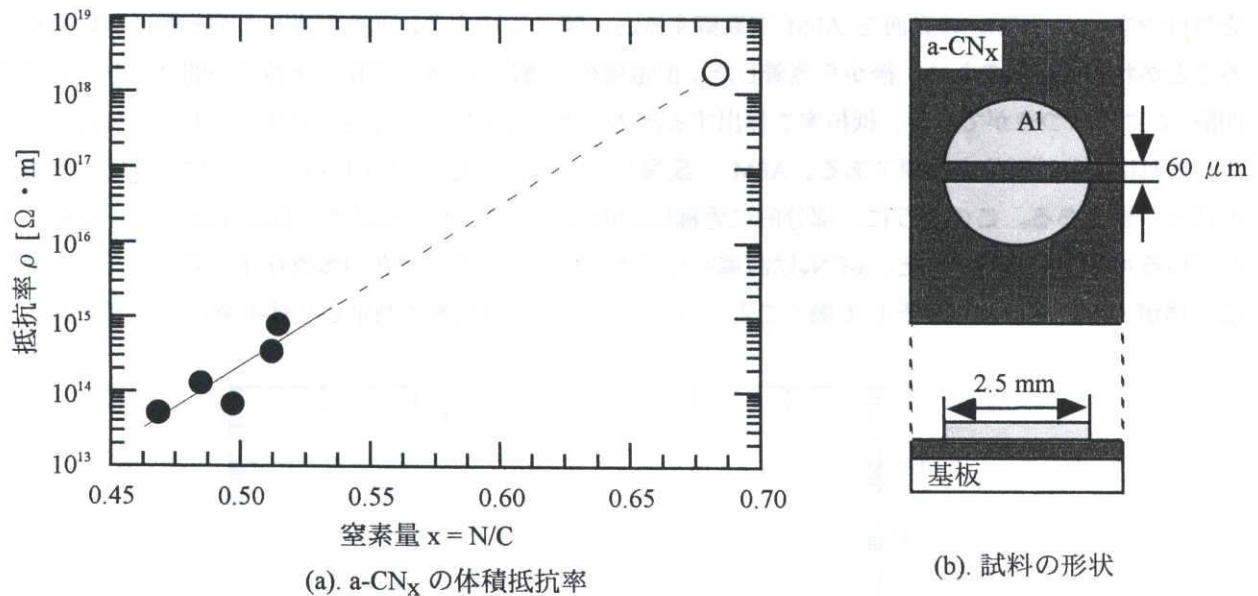


図 4.3 暗電気伝導測定から求めた抵抗率

4-2-2 LCR メータを用いた a-CN_x の電気抵抗測定

本研究では、電気伝導度の実験は非常に測定に時間がかかるため、LCR メータを用いた電気容量測定時に得られる抵抗値から式 (4-2) を用いて抵抗率を算出を試みた。LCR メータで抵抗を測定する場合には図 4.4 に示すような回路になる[4]。ここで注意しなければならない点は、a-CN_x のような小容量はリアクタンスが大きくなるため、並列抵抗 R_p の影響は直列抵抗 R_s の影響よりも大きくなることである。

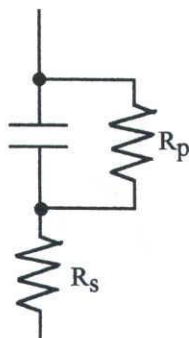


図 4.4 容量測定時の試料の等価回路 [4]

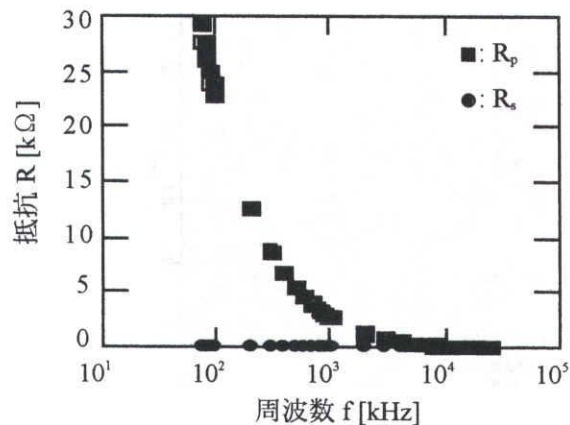


図 4.5 測定モードによる a-CN_x の抵抗値の違い

R_s の抵抗値が小さければ、その影響は容量性リアクタンスと比較して無視することができるので、この場合は並列回路モードを使用する。 $a\text{-CN}_x$ は静電容量が pF オーダーであり、図 4.5 からわかるように、 R_s の影響は R_p に比べ、無視できるほどに小さい。そのため、測定は並列モードで行った。

図 4.6 に LCR メータから求めた $a\text{-CN}_x$ 薄膜の抵抗率と窒素含有率の関係を示す。LCR メータを用いて得られた抵抗率 (図 4.6) は、電気伝導測定から得られた抵抗率 (図 4.3) にくらべ、小さな値を示した。これは電気伝導測定で使用した電極がコプラナー型のギャップ電極 (図 4.3 (b)) であるのに対し、LCRメータはサンドウィッチ型電極であることが大きな原因であると考えられる。ギャップ電極 (ギャップ間隔 $60\mu\text{m}$) にくらべ $a\text{-CN}_x$ を Al で挟んだサンドウィッチ型電極は、 $a\text{-CN}_x$ の表面の影響を受けやすい。 $a\text{-CN}_x$ の表面を AFM で観察すると、図 4.7 のように凹凸が激しく部分的に深い凹があることがわかる。そのため、後から蒸着した上部電極の金属は $a\text{-CN}_x$ の粒子と粒子の間に入り込み電極間隔 d にばらつきができる。抵抗率を算出するために用いる膜厚は、光透過率スペクトルから得ているが、これはいわば平均の膜厚である。AFM で観察したように、実際には図 4.8 のように場所による膜厚のばらつきがある。このように、部分的に電極間隔の狭いところがあるため、抵抗率が小さく見積もられている可能性がある。また、 $a\text{-CN}_x$ は誘電率などの結果から内部に空孔が多数存在しているため、膜中に金属が入り、ドーパントとして働くこともサンドウィッチ型電極で測定した抵抗率が低い理由の一つ

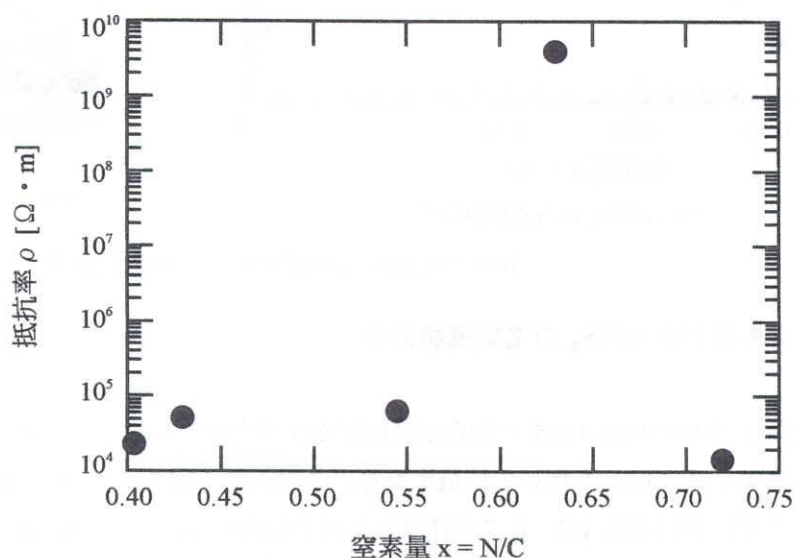


図 4.6 LCR メータから求めた $a\text{-CN}_x$ の抵抗率

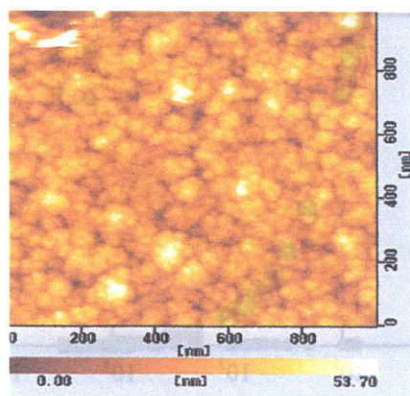


図 4.7 $a\text{-CN}_x$ の表面 AFM 像

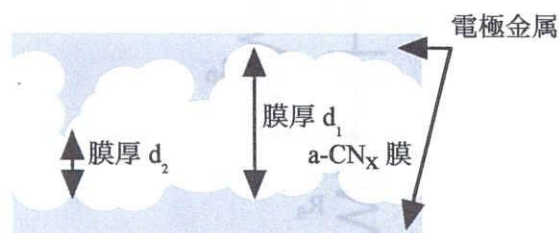


図 4.8 ナノオーダーで考えた場合の $a\text{-CN}_x$ コンデンサの断面モデル図

である。膜が多孔質であることから、膜内部吸着している H_2O などが伝導に寄与していることも考えられる。

4-3 絶縁破壊

4-3-1 絶縁破壊現象

固体絶縁体を挟んだ二つの電極間に電圧を加え、これをしだいに上昇させると、はじめのうちは漏れ電流が流れるだけであるが、電圧が非常に高くなると、電流は急激に増加し、電圧と電流の関係はオームの法則に従わなくなる。さらに電圧を増すと、ある臨界値に至って絶縁体内を通じて放電が起こり、絶縁体は破壊して絶縁性がなくなってしまう。この現象を絶縁破壊 (dielectric breakdown) という。また、絶縁破壊の起こった電圧の臨界値を破壊電圧 (breakdown voltage) と呼ぶ。この値は絶縁体の厚さによって異なるため、破壊電圧 V_b を絶縁体の厚さ d で割った値をもちいる。すなわち破壊電界の強さ (breakdown field) E_b は

$$E_b = V_b/d \quad (4-3)$$

となり、その絶縁体の絶縁破壊強度を表す。

絶縁破壊現象は非常に複雑であり、その破壊電界強度は絶縁体の種類や温度に依存するだけでなく、電極の形、印可電圧の種類、電圧上昇速度および印加時間、周囲の媒質などによって大きく変化する。

4-3-2 絶縁破壊の機構 [1, 2]

絶縁破壊の機構には、純粋な電氣的破壊と熱的破壊の二つの機構が考えられている。

(a) 電氣的破壊

気体の放電現象と同様に、電子による衝突イオン化によって電子なだれが発生し、これによって破壊が引き起こされるという考え方である。いま、なんらかの原因で絶縁体中にわずかな電子があるとすると、これに電界をかけると、電界の低い間は電子が電界によって加速されて得るエネルギーは小さいから、格子に衝突すれば、そのエネルギーを失ってしまう。しかし、電界が強くなれば、電界から得るエネルギーが大きくなるので、ついには格子に衝突して自由電子と正孔の対を作り出すのに十分なエネルギーに達する。このエネルギーに達すると、この衝突イオン化の過程によって電子の数は2倍になる。電界が十分強いときには、この過程が次々に起こり、自由電子がねずみ算式に増えて電子なだれの発生が引き起こされる。この形式の破壊では、電圧が加えられてから破壊に至るまでの時間が非常に短く、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 秒程度またはそれ以下である。また、温度の上昇とともに破壊電界が上昇するか、あるいはほとんど変化しない。

しかし磁器あるいはガラスなどのアモルファスに直流電圧を加えて破壊電圧を調べると、ある温度以上で破壊強度が著しく温度に依存し、温度の上昇とともに破壊強度が低下する。これは温度の高い領域で別の破壊機構が存在していることを示している。これがつぎに説明する熱的破壊である。

(b) 熱的破壊

絶縁体に電界が加えられると、電子およびイオンの移動によって電流が流れ、絶縁体中にジュール熱が発生し温度が上昇する。一方、温度の上昇とともに表面から拡散される熱も増えるので、普通これらが一定の温度で平衡し、熱的破壊は起こらない。しかし、この平衡が崩れ、ジュール熱によって温度が上昇すれば、導電率が大きくなるので、電流が増え、そのために、さらにジュール熱の発生が激しくなる連鎖作用によって加熱が進み、ついには熱的に破壊されてしまう。この破壊は一般にゆっくり起こるため、冷却効果をよくすることによって防ぐことができる。

4-3-3 a-CN_x の絶縁破壊

絶縁破壊電界強度は試料の置かれている環境により異なる。しかし、当研究室には絶縁破壊実験に使用できる適当な真空装置がないことから、大気中にて破壊実験を行った。大気中ではあるが、同じ日時に測定したため、比較検討は十分できると考えている。絶縁破壊を行った系も図 4.9 に示すように、いたって簡単なものである。電極の形状は針電極とした。電圧源にはスライダックを用い、針電極には洋裁用の針を使用した。下部電極にあたる Al 薄膜と金線は銀ペーストで接着してある。使用した金線の直径は 60 μm である。絶縁破壊の基準は、パチッという音がした時点とし、そのときの印加電圧をテスターで測定した。

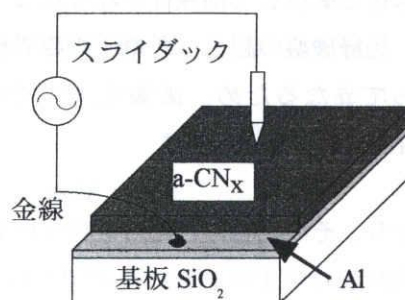
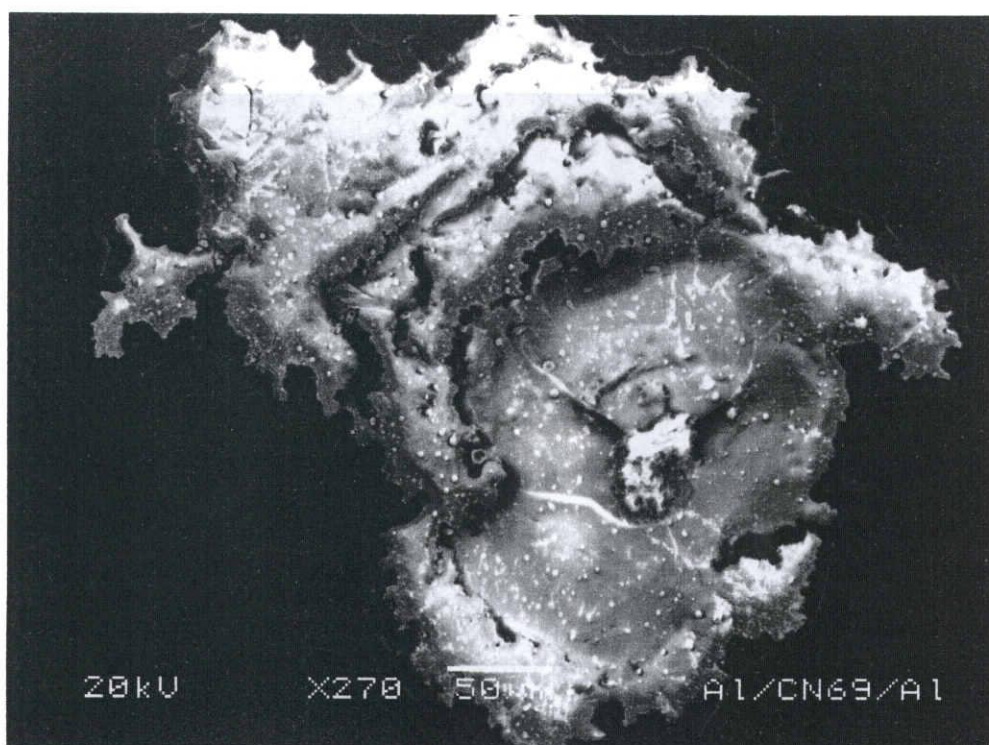
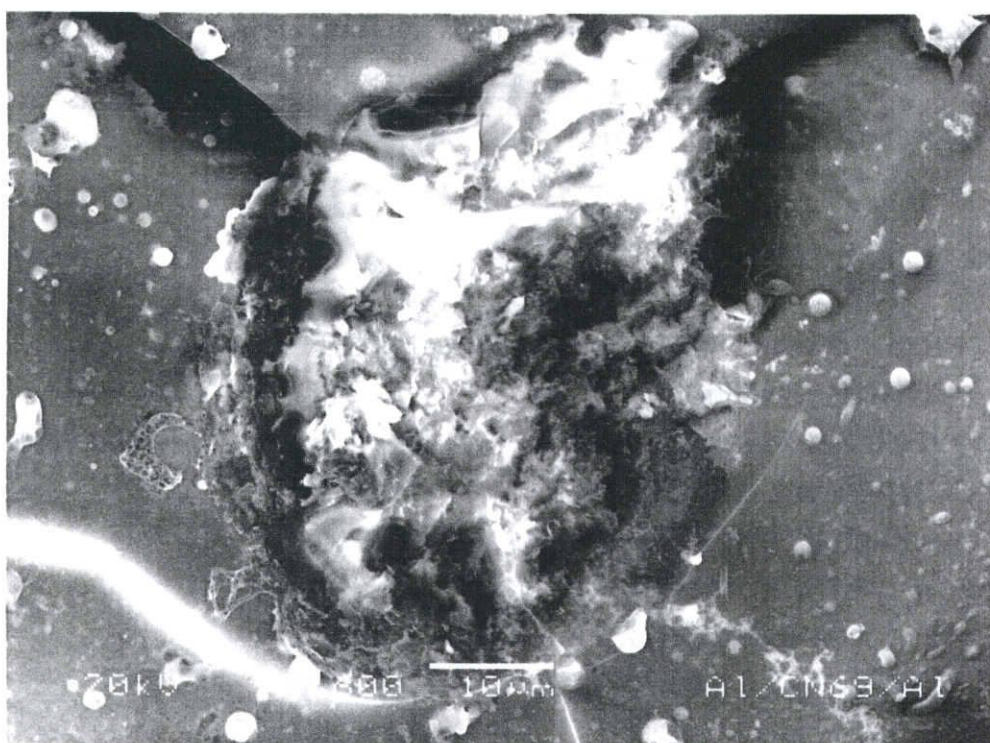


図 4.9 針電極による絶縁破壊実験系

図 4.10 に SEM により撮影した a-CN_x 薄膜（試料番号 69）の絶縁破壊痕を示す。破壊電界強度は 40~60 kV/mm 程度であり、バルクの SiO₂ より高い値であった [5]。実験後の測定箇所は放射状に膜が破壊されていることがわかる。図 (b) は破壊の中心部である。中心のギザギザになっている部分の組成分析を行った結果、基板の SiO₂ であった。端の部分では、a-CN_x 薄膜がめくれあがっていた。図中の白い粒子状の物質は Al である。図 4.11 に拡大した SEM 像を示す。Al は下部電極に使用されているが、絶縁破壊の際の放電エネルギーにより溶け、再び固まったため図のような球形をしている。絶縁破壊はスライダックで行ったので、印加電圧の微調整ができず、Al 電極とその下にある基板の SiO₂ まで放電の影響を受けたと考えられる。なお組成分析は、SEM に付属の成分分析装置を用いて行った [6,7]。



(a). 全体



(b). 中心部分

図 4.10 SEM による a-CN_x (試料番号 69) の絶縁破壊痕

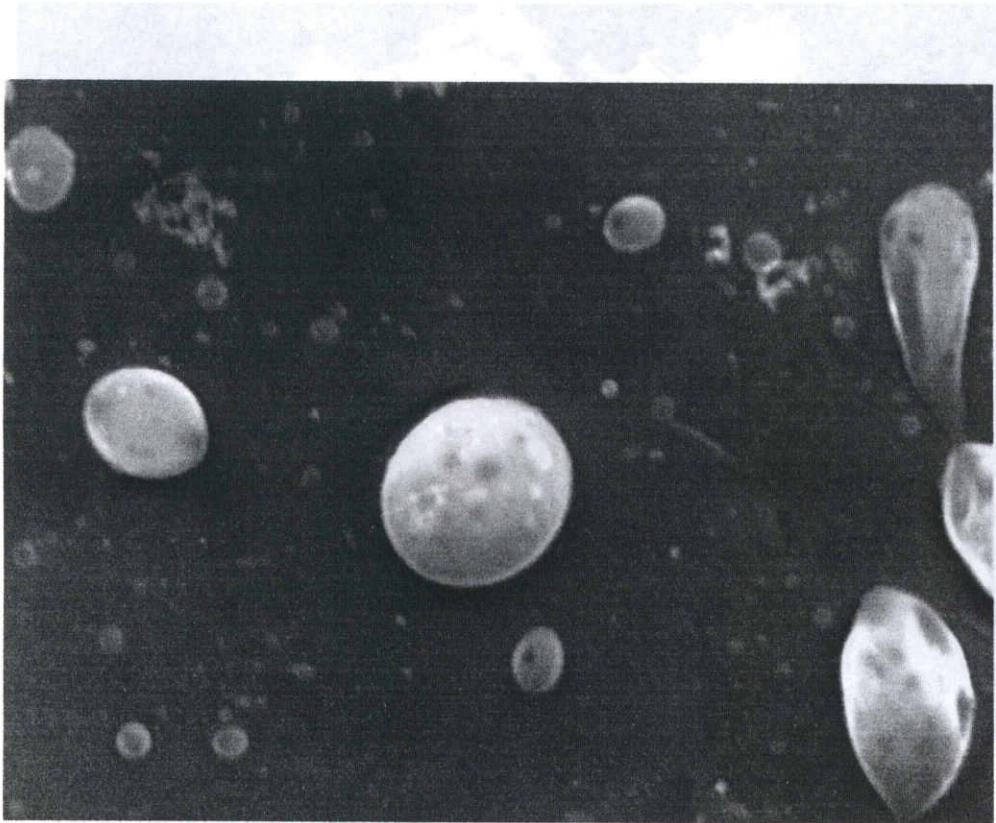


図 4.11 絶縁破壊のエネルギーによって溶け、再び固まった Al の SEM 写真

【 参考文献 】

- [1]. 犬石嘉夫, 下村武: "電子物性の基礎とその応用", p. 82 (コロナ社, 1992).
- [2]. 鳳誠三郎: "電気材料" (共立出版社, 1961).
- [3]. 高田尚幸: "反応性スパッタ法によるアモルファス窒化カーボン $a\text{-CN}_x$ 半導体薄膜の作製とその基礎的性質に関する研究", 学位論文 (岐阜大学, 1997).
- [4]. HEWLETT PACKARD 社: LCR メーター HP 4285 A 取扱説明書 (1990).
- [5]. 国立天文台 編: "理科年表", 第 68 冊 (1995).
- [6]. 日本電子ハイテック: 走査顕微鏡講習会テキスト.
- [7]. 二瓶好正: "固体表面を測る", 日本分光光学測定法シリーズ (学会出版センター, 1997).

第5章 機械的性質

5-1 薄膜の機械的性質

薄膜の機械的性質は薄膜そのものの安定性に影響するため、薄膜を利用するすべての分野において非常に重要である。膜中の内部応力や基板への不十分な付着力は膜中の亀裂やゆがみ、または基板からの剥離を引き起こす。さらに、薄膜のさまざまな性質における多くの変化は内部応力によってもたらされる。内部応力が小さいほど亀裂や歪みが生じなくなり、厚い膜を形成できることになる。これは、配線の多層化を容易にし、高速動作素子にとっては必須のことである。

ここで述べる機械的性質は主に膜構造により決定され、膜の構造は成膜方法により決定される。

5-2 内部応力 [1]

薄膜の内部応力とは、基板上に形成された薄膜の内部に任意の断面を考えたとき、断面の一方の側が他方の側に及ぼしている単位面積あたりの力のことである。記号は σ を用い、単位は Pa、N/m²、dyn/cm²で表す。

内部応力は、真空蒸着、スパッタ、気相成長等で作製した薄膜中には多かれ少なかれ必ず存在すると言ってよい。その値は最大10⁹ N/m² に達する。薄膜、基板の材質、薄膜形成の条件によってこの値は変わる。

測定上の制約があるため、任意の断面における内部応力の値は求め難く、実際は基板面に垂直な断面のみを考える。さらに、膜厚方向に内部応力の分布があることが推定される場合があるが、実際にそれが求められた例はほとんどない。また測定法も確立されていない。以後、内部応力というときは、膜厚方向の分布は無視し、平均した値をいう。

内部応力 σ に膜厚 d を乗じた値 S を全応力という。すなわち

$$S = \sigma d \quad (5-1)$$

である。 S は薄膜を一つのまとまった表面層とみなしたとき、それが生じさせる表面張力に相当する量である。 S の単位は N/m、J/m²、dyn/cm、erg/cm² などである。

内部応力には、2つの状態がある。基板面に垂直な単位断面積を通して薄膜が基板に及ぼす力が引っ張る方向である状態を引っ張り (tension) 状態と言い、その時の内部応力を引っ張り応力 (tensile stress)、押す方向である状態を圧縮 (compression) 状態と言い、その時の内部応力を圧縮応力 (compressive stress) と言う。簡単に言えば、膜が縮まろうとしているときに引っ張り、広がろうとしているときに圧縮状態である。

一般的に有機系の絶縁膜では、内部応力が ~ 40 MPa、無機系絶縁膜では ~ 200 MPa (どちらも圧縮性応力) と言われている。

5-2-1 内部応力の発生原因

内部応力の発生原因について、今までいくつかの仮説が出されてきた。その一つ一つはそれぞれ一応

の妥当性をもってはいるが、その中のどれか一つによってあらゆる場合が説明できるというわけでもない。内部応力現象はいくつかの原因が重なって現れるものと考えられている。

これまでに提案されてきたモデルを大別すると、「体積変化」と「表面（または界面）効果」の二つに整理できる。以下に、主な仮説を述べる。

(a) 熱収縮 [2]

熱収縮は、Wilman と Murbach によってもっとも古くから提唱されてきたモデルである。薄膜形成の過程で蒸着原子が運んでくるエネルギーや蒸着源からの熱放射のため、薄膜だけが温度が上昇していると考えられる。薄膜を構成する原子は、薄膜の温度が周囲温度まで冷却する過程で、しだいに動きにくくなる。薄膜内部の原子が流動的かどうかの境目の目安を再結晶温度とすると、再結晶温度以下での熱収縮が応力の発生原因となる。金属の再結晶温度は 200 °C 程度のものが多いが、蒸着中の薄膜の温度上昇が再結晶温度を超えるかどうかは議論が分かれている。

(b) 相転移 [3, 4]

薄膜の形成過程で相転移が起きることが考えられる。確実に起こっている相転移は気相から固体相への転移である。蒸着物質によっては、気相→液相→固体相、気相→固体相→別の固体相というような過程をとるものもある。この相転移では体積変化が生ずるのが普通であり、これが応力の発生原因になることが確かめられている。Ga は液相から固体相の転移で体積膨張が生ずるが、内部応力はそれに対応して圧縮応力となる。Sb は、常温ではアモルファス状態で薄膜が形成されるが、厚さがある臨界値を超えると結晶化が起きる。このとき体積の収縮で引っ張り応力が発生する。

(c) 空孔消滅 [5]

薄膜中には非常に多くの格子欠陥が含まれている。そのうち、空孔がアニールによって表面に拡散して消滅するときは、体積が収縮する。薄膜形成の過程で、このアニールが自然に生じていると考えられるので、そのために、多くの物質中に引っ張り応力が発生する。

(d) 表面張力（表面エネルギー）・表面層 [7~9]

固体の表面張力（表面エネルギー）は、 $10^2 \sim 10^3$ dyn/cm である。内部応力の一部をこの表面張力に帰することができる。しかし、多くの場合に全応力は 10^4 dyn/cm になり、このときには内部応力を表面張力そのものとすることはできない。また、内部応力の複雑な膜厚変化も説明できない。

薄膜の表面に薄い特別な層ができているという見方もある。例えば、銅表面を酸素に触れさせて酸化層を形成させると圧縮応力が発生する。特に積極的に薄膜の表面を酸化させなくても、通常の真空条件で表面が酸化される可能性はあり、応力発生の一因となりうる。

(e) 表面張力・結晶粒界緩和 [4~6]

薄膜形成の初期で不連続な構造を持つ薄膜は、孤立した島あるいは結晶粒から成る。その結晶粒は基板の付着力で動きを拘束され、しかも表面張力で圧縮されているので、外へ広がろうとして圧縮性を示す。結晶粒が成長し、結晶粒の間隔が減少し、格子定数 a 程度になると結晶粒表面の原子と隣の結晶粒表面の原子との相互作用で引力がおよぼされ、二つの結晶粒の相対する二つの表面が合体して一つの結

晶粒界となる。すなわち、表面エネルギー γ_f が無くなり、粒界エネルギー γ_g が生ずるが、さらに結晶粒内部にもひずみエネルギーを与える。このひずみエネルギーは目安として

$$2\gamma_f - \gamma_g \approx \frac{5}{3}\gamma_f \quad (5-2)$$

で与えられる。この結晶粒が接合し、表面エネルギーによる圧縮が緩和され、結晶粒界が形成されるとき、結晶粒に生じた結晶粒の伸びを Δ と置く。 Δ は結晶粒間の相互ポテンシャル $v(x)$ から求められる。ただし x は結晶粒間の距離である。 $v(x) \div 0 : x > 2a$, $v(x) = (5/3)\gamma_f : x = a$, $v(x) = \infty : x = r$ (イオン半径) となるような適当な関数を仮定すると

$$\Delta = \frac{\sigma r - (r^2/2)}{2a - r} \quad (5-3)$$

と置くことができる。このとき結晶粒に生じている応力は

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{\Delta}{D} \quad (5-4)$$

ここで、 D は結晶粒の大きさである。

(f) 界面不一致 [11, 12]

基板の結晶構造と異なる結晶構造を持つ物質の薄膜が基板上に生成されるとき、薄膜と基板の間の相互作用が大きいと、その相互作用によって薄膜の結晶構造が基板の結晶構造に近くなる（擬似構造）。そのため薄膜内に大きなひずみを生じて内部応力を生じる。この考えはある意味では当然であるが、不一致転移の導入で擬似構造が消滅してひずみが緩和されてもなお内部応力が残ること、擬似構造をとらない薄膜内部にも内部応力があることなど、これだけで説明できないことも多い。

(g) 不純物効果 [10, 12~18]

薄膜を形成するときの雰囲気ガスが応力に影響することはよく知られている。一般に残留ガスの効果は圧縮応力の発生に関係する。残留ガスが不純物として薄膜中に取り込まれる程度が大きいほど、大きな圧縮応力が発生するといわれている。また、粒界拡散によって低温でも不純物拡散が生じるが、これも圧縮応力の発生に結びつく。

(h) 原子・イオンの打ち込み効果 [13, 19~21]

スパッタ法によって薄膜を形成するとき、しばしば薄膜中に圧縮応力が発生する。この応力はスパッタに固有のものとして説明されている。スパッタにおける薄膜形成の過程は真空蒸着に比べると複雑である。スパッタで飛来してくる薄膜原子のエネルギーはほぼ 10 eV のオーダーである。これは蒸着のときのエネルギーより 1 ~ 2 桁大きく、薄膜形成の過程で結晶内部に空孔や格子間原子を作ることが可能で、結果的に薄膜の体積増加をもたらす。また、スパッタのための放電ガス中の加速イオンまたは中性化された加速原子 ($10^2 \sim 10^4$ eV) が常に薄膜をたたいている。これらのイオンや原子は自ら薄膜中に不純物として捕獲されるとともに、薄膜の表面原子を内部にたたき込む。これもまた体積増加をもたらす。

5-2-2 応力の測定方法と光てこ法の原理

測定法を大別すると次の二種類になる [1]。

(a) 結晶格子のひずみ測定

(b) 基板の曲がり測定

(a) は薄膜結晶の格子定数あるいは面間隔を測定し、正常値とのずれからひずみを決め、内部応力を求める方法である。(b) はその名の通り、薄膜を形成した基板と、形成する前の基板の変位から応力を求める方法である。本研究では簡単な測定系で測定を行うことのできる (b) を行ったのでその原理について説明する。

基板上に薄膜が蒸着されたとする。基板は、その形と弾性定数および薄膜中の応力の大きさによって決まる曲がりを出す。曲がりが検出される大きさになれば、原理的には、曲がりの測定から応力を知ることができる。ただし、曲がりが複雑だと実際の解析は困難になる。曲がりの検出の感度を上げ、かつ応力の計算を容易にするため、薄い単純な形の基板が用いられる。主に円形基板と短冊形基板が用いられている。本研究では短冊形基板を用いる。なお、応力は膜面内で一様である必要がある。これは、普通の薄膜製法で適当な大きさ以下の試料ならば実現されているとする。

(A) 短冊形基板の曲がりから応力を求める

基板が薄い短冊形であるときは、基板の片面に堆積した試料の内部応力により基板に曲がりが生じる。その変化分は一端を固定した場合、図 5.1 に示すような先端の変位としてあらわれる。変形した基板の断面の形状を円弧とみなせば、先端の変位 δ を測定することにより内部応力が計算できる。

この計算式は初め Stoney [22] , Brenner と Senderoff [23] らにより導かれた。さらに Finegan と Hoffman [24] は基板のポアソン比の項を導入した。現在、通称 Stoney の式として知られている内部応力 σ の計算式は、ポアソン比が考慮されているもので、薄膜の厚さが基板の厚さに対して十分小さいとき、次式で表される。

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2 \tan(\theta/2)}{3(1-\nu_s) t_f a^2} \quad (5-5)$$

ここに、 a : 基板の長さ、 E_s : 基板のヤング率、 t_f : 基板の厚さ、 ν_s : 基板のポアソン比、 t_s : 薄膜の厚さである。本研究ではこの式を用いて薄膜の応力を算出している。式を用いた内部応力の算出方法は § 5-2-3 で述べる。

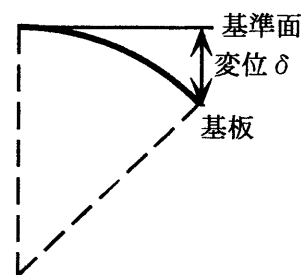


図 5.1 内部応力による
基板先端の変位 δ [1]

(B) 短冊形基板の曲がりを測定する [25]

先に述べたように、基板の先端の変位を測定する方法が多い。その場合、振動を拾いやすいのでノイズ対策などの注意する必要がある。光てこ法は、試料先端の位置を光てこを用いて測定する方法である。図 5.2 に示すように平行光線を基板の先端に照射し、反射光の方向の変化から基板の変位を決定する。この方法は外的影響を受けにくく、極めて高感度である。

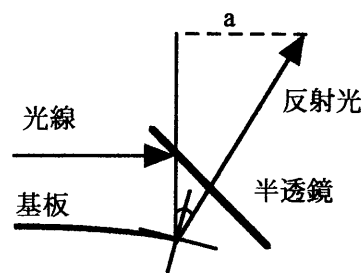


図 5.2 光てこ法の原理 [1]

5-2-3 測定系および試料ホルダーの作製

本研究で使用した測定系を図 5.3 に示す。プローブ光には He-Ne レーザー（波長 632 nm）、位置検出には方眼紙を用いた。

測定方法

- ① 薄膜作製前の基板をホルダーに取り付け、その時のレーザー光の反射位置を記録する（図 5.3 の点線）。
- ② 片面に薄膜を作製した試料を、前と同様にホルダーに取り付け、その時のレーザー光の反射位置を記録する。
- ③ ①と②のレーザー光の位置の差を z とする。試料から方眼紙までの距離を L としたとき、曲率角 θ は

$$\theta = \tan^{-1} \frac{z}{2L} \quad (5-6)$$

となり、 θ と式 (5-5) から内部応力 σ を求めることができる。

従来の測定系においては、基板を支える基板ホルダーは支柱にねじ止め式となっていたため、基準となる基板から試料に差し替える際にレーザー光のあたる位置および角度がずれる可能性を含んでいた。

そのずれは、ほんのわずかな量であっても数 m 先の位置検出器上には大きな差となって現れる。そのため、基板ホルダーが常に同じ位置に設置できるように、支柱に直接ホルダーをはめ込む形にした。このホルダーは、上下方向の自由度が無いが、上下左右ともにずれることなく、レーザー光が常に同じ基板位置にあたるようになった。設計図を付録に記載する。

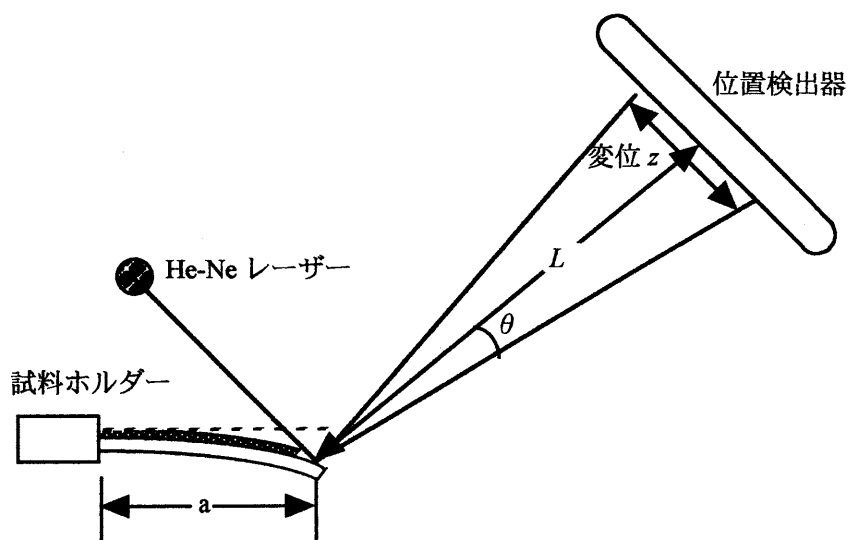


図 5.3 応力の測定系概略

5-2-4 試料の作製

用いた基板の形状は厚さ $d_s = 50 \mu\text{m}$ 、縦×横は $2 \times 20 \text{ mm}$ 、基板の材質は熔融石英ガラスおよび結晶シリコン (Si) である。基板を厚さ $50 \mu\text{m}$ にするためには、通常の厚い基板を研磨によって希望の厚さとする。本研究で使用した極薄基板は株式会社アトックに依頼して製作していただいた。表 5.1 に基板のヤング率とポアソン比を示す。基板と方眼紙の間の距離 L は 105.5 cm である。

a-CN_x 薄膜の作製条件を表 5.2 に示す。投入電力は 85 W 、窒素ガス圧は 0.12 Torr 、成膜時間は約 3 時間である。

表 5.1 基板のヤング率およびポアソン比 [26]

	ヤング率 [Pa]	ポアソン比
結晶 Si (100)	1.3×10^{11}	0.28
熔融石英ガラス	7.31×10^{10}	0.17

表 5.2 試料の作製条件

試料番号	基板温度 [°C]	膜厚 [nm]	組成比 N/C
95	300	722.47	0.62
97	室温 (17)	1151.06	0.40
98	200	934.12	0.52
99	110	1037.46	0.55

5-2-5 a-CN_x の内部応力

絶縁膜の内部応力は作製方法、膜厚、その他諸条件によって異なるが、PECVD 法で作成した SiO₂ の内部応力は 0.15 ~ 0.38 GPa（引っ張り応力）、スパッタ法で作成した SiO₂ は 0.15 GPa（圧縮応力）程度である [26]。一般に有機系絶縁膜で ~40 MPa、無機系絶縁膜で ~200 MPa といわれている [27]。

a-CN_x 薄膜の場合、圧縮性の応力（図 5.3 の場合、試料を上にとすると凸にそる状態）が存在することがわかった。a-CN_x 薄膜の内部応力と基板温度の関係を図 5.4 に示す。なお、この図では圧縮性応力を正とした。一般に薄膜の圧縮応力の原因としては「イオン衝撃」「表面張力・結晶粒界緩和の複合作用」「不純物効果」などが挙げられる。a-CN_x の場合、作製方法がスパッタ法であることから、イオンまたは原子の打ち込みが圧縮応力の原因であると考えられる。また、室温で蒸着された炭素（真空度：10⁻⁴ Pa、基板温度：室温、膜厚：0.5 μm）の内部応力は 300 ~ 1000 MPa の圧縮性であり [28]、炭素を含め IV 族元素は圧縮性の内部応力が存在するといわれている。

基板の温度上昇に伴い内部応力が増加する原因としては、熱応力が最も寄与しているのではないかと考えている。a-CN_x の熱膨張係数は現在のところ明らかにされていないため、基板との熱膨張係数の差が原因で発生する熱応力がどの程度、a-CN_x の内部応力に寄与しているかは現在のところ不明である。

基板温度以外にも内部応力に関与している性質がいくつかある。図 5.4 では窒素の量が多くなると屈折率が低くなり、内部応力は小さくなる傾向が見られる。可視光領域における屈折率は $n = \sqrt{\epsilon_r}$ （ ϵ_r は比誘電率）で表され、膜の密度と関係がある。また、窒素量の増加は平均配位数の低下につながるため、膜全体の拘束が緩和される。密度が小さくなりマイクロボイドのような空間が多く存在する場合には、応力は緩和される。ラマンスペクトルの G ピークの位置は応力と強い相関があることが伺える。G ピー

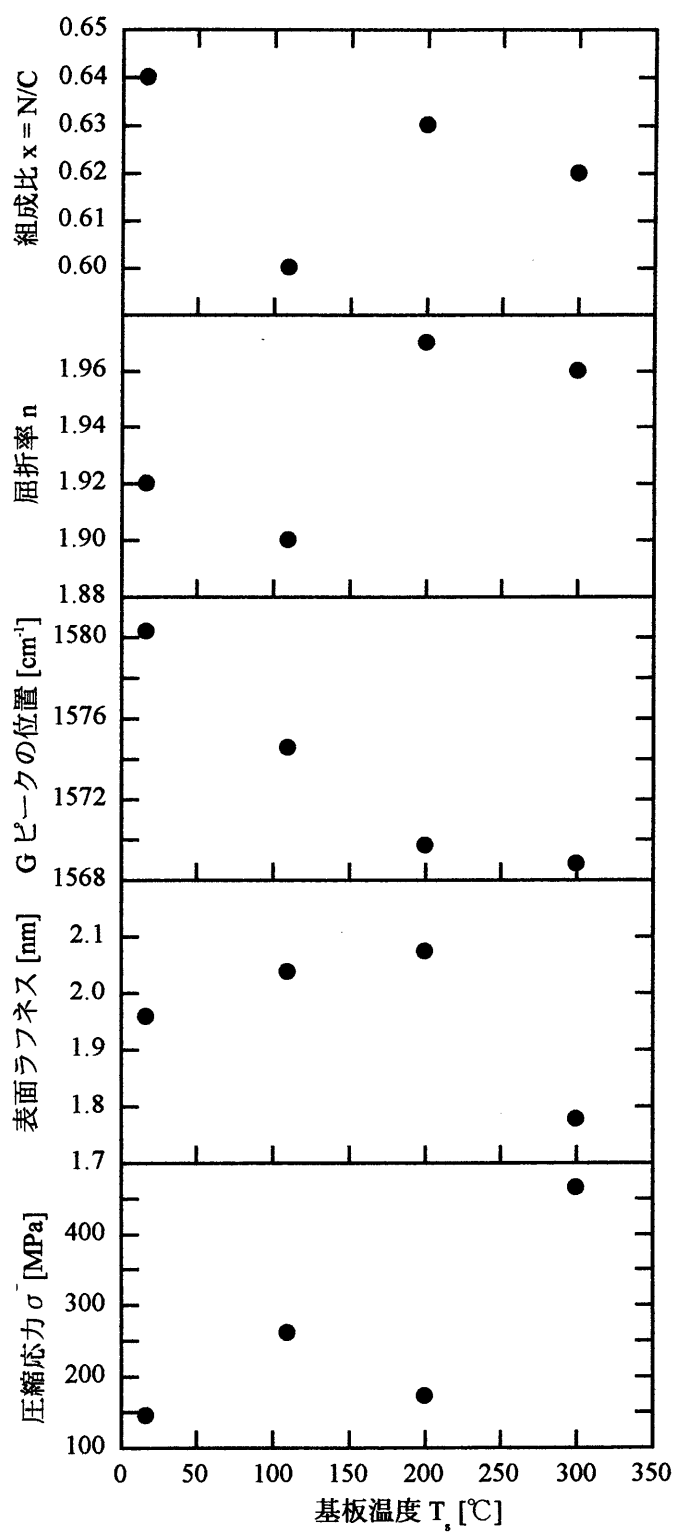


図 5.4 種々な物性の作製基板温度依存性（結晶 Si 基板）

クの位置は §2-3-4 で述べたように DLC において炭素の sp^3 結合量と相関があると言われており、 sp^3 が増えると応力が増えることになる。 sp^3 はその結合形態から、 sp^2 に比べ、柔軟性に欠けるために歪みが生じて応力が大きくなった可能性がある。

薄膜材料の表面ラフネスはその成長過程の痕跡を表している点が非常に興味深い。成長後の表面状態は、成長がどのように進んだかを類推させてくれる。表面ラフネスの測定は原子間力顕微鏡を用いた。この表面ラフネスを考慮して内部応力の原因を考察する。先程も述べたように、圧縮応力の発生モデルとして表面張力・粒界の複合作用が考えられる。薄膜形成の初期で、不連続な構造をもつ薄膜は、孤立した島あるいは粒から成る。その粒は基板の付着力で動きを拘束され、しかも表面の表面張力で圧縮されているので、外へ広がろうとして圧縮応力を示す。粒が成長し、その間隔が減少し、格子定数程度になると粒表面の原子と隣接の粒表面の原子との相互作用で引力がおよぼされ、2つの結晶粒の相対する2つの表面が合体して1つの粒界となる。そのとき応力は式(5-4)で表され、粒のサイズの逆数に比例する。つまり表面ラフネスの値が大きいほど圧縮応力は小さいわけであるが、この考えに基づけば、応力と表面ラフネスの関係はよい一致を示す。

5-2-6 基板による応力の違い

内部応力は基板との界面不一致でも発生することは先に述べた。本研究では $a\text{-CN}_x$ 薄膜の層間絶縁膜への応用を検討しているため、集積回路の基板である Si および絶縁膜 SiO_2 との界面状態は重要であると考え、Si と SiO_2 基板における $a\text{-CN}_x$ 薄膜の内部応力の比較を行った。図 5.5 に示すように、同時に作製した基板の異なる2つの試料において、内部応力が異なることがわかった。式(5-5)は、基板のポアソン比およびヤング率を含んだ式であるから、この式から求められる値は純粋に $a\text{-CN}_x$ 膜の応力を表していると考えられるが、実験結果には基板による影響が見られる。この原因として、 $a\text{-CN}_x$ の構造が基板の影響を受けていること、基板との界面不一致による応力の発生、基板の熱膨張係数が異なることなどが考えられる。界面不一致の主な原因に基板と薄膜の平均配位数の不一致がある。

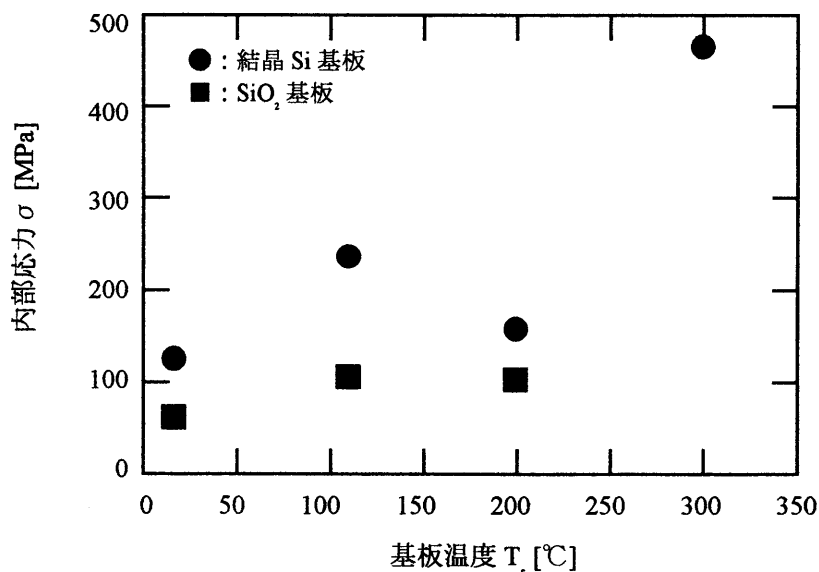


図 5.5 内部応力の基板温度依存性

平均配位数は、つぎのような方法で求められる。短距離結合相互作用をもつ多元系 ($A_{x_1}, B_{x_2}, C_{x_3}, \dots$, ただし $x_1 + x_2 + x_3 + \dots = 1$) を考え、それぞれの種類の原子の最隣接配位数を、 $N_{CN}(A)$, $N_{CN}(B)$, $N_{CN}(C)$, \dots とするとき、平均の最隣接配位数 m は

$$m = x_1 N_{CN}(A) + x_2 N_{CN}(B) + x_3 N_{CN}(C) + \dots \quad (5-7)$$

で与えられる。J. C. Phillips によると、3次元での理想的共有結合の連続ランダム格子網の平均配位数 m_c は、 $m_c = 6^{1/2} = 2.45$ である[29]。平均配位数が 2.45 より大きい場合には拘束が強すぎて歪みが大きくなる。また小さいと結晶化しやすくなったり、液体状になりやすくなる。平均配位数 m によって共有結合によるアモルファスを分類すると図 5.6 のようになる[30]。カルコゲナイドガラスの場合平均配位数が 2 から 3 でアモルファス物質に成りやすい。ところがダイヤモンドのように炭素が sp^3 混成軌道を取る場合は配位数が 4 であり、歪みが大きい。この歪みを緩和させるためには配位数の少ない原子を導入する必要がある。 sp^2 混成軌道をとる炭素原子や窒素原子は実質的には 3 配位であるので、アモルファスネットワークの歪みを緩和する方向となる。歪みの力を内部に抱えているのが内部応力であると考えられることもできる。

次に平均配位数の不一致からひずみが起きるという考え方で基板による応力の違いを考えてみることにする。平均配位数のかけ離れた物質同士が接している場合、その界面に発生する応力は、平均配位数が近い物質同士より大きくなる。炭素と窒素の結合状態と炭素同士の結合状態（ラマンスペクトルから求めた sp^2 と sp^3 結合量の割合）から予想される $a-CN_x$ の平均配位数は約 3 ～ 3.2 である。それに対して Si の平均配位数は 4、 SiO_2 は約 2.7 である。このことから、 $a-CN_x$ 薄膜の平均配位数に近い熔融石英 (SiO_2) 上に作製した試料の方が界面歪みが小さく、初期内部応力が小さくなったものと考えている。また、 $a-CN_x$ の平均配位数は炭素と窒素の組成比によっても変化し、窒素量が多くなると平均配位数は小さくなり、同時に内部応力も小さくなる（図 5.7）。表面ラフネスは熔融石英に比べ Si 基板の試料の方が全体的に小さい値を示した。原子間力顕微鏡に付属する解析プログラムを用いて、試料の平均粒径を求めた結果も Si 基板の方が粒径が小さかった（図 5.8）。先程も述べたが、圧縮応力は粒径サイズに反比例する。熔融石英の方が大きな粒径の $a-CN_x$ 膜ができているということは、 $a-CN_x$ のもつ圧縮性の応力も小さいと言える。このことは図 5.4 の実験結果とも一致している。

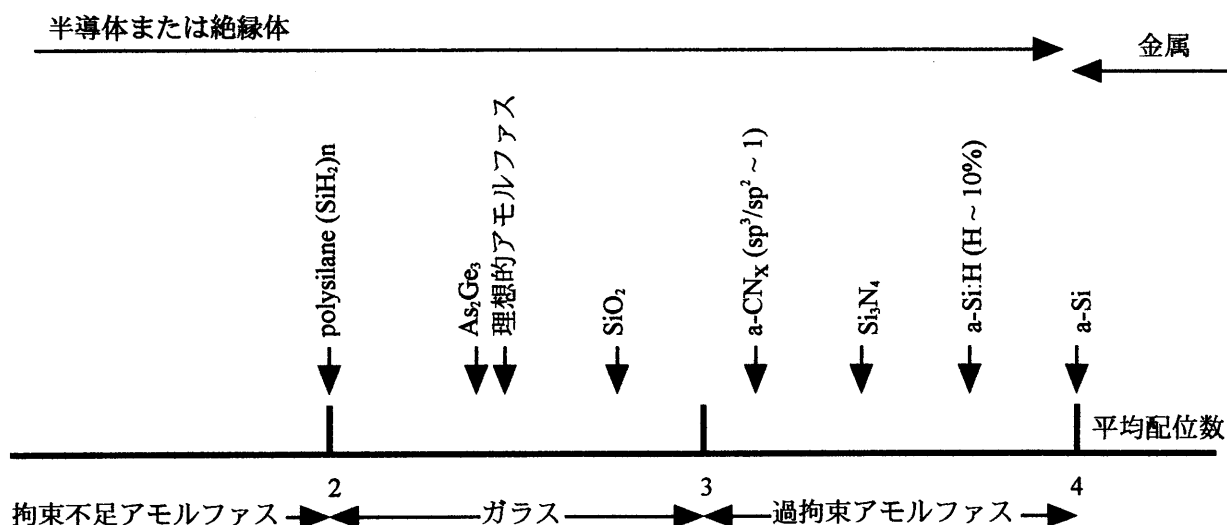


図 5.6 主なアモルファス材料の平均配位数 [30]

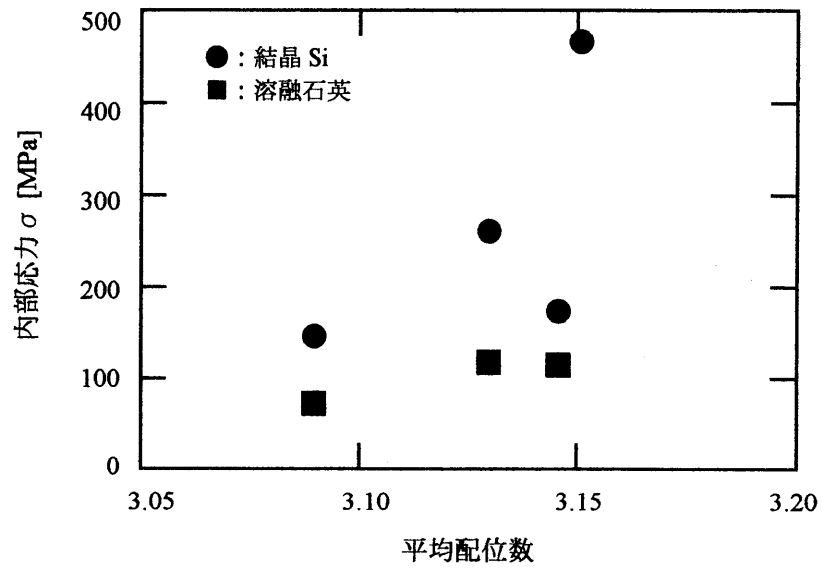


図 5.7 a-CN_x の平均配位数と初期内部応力

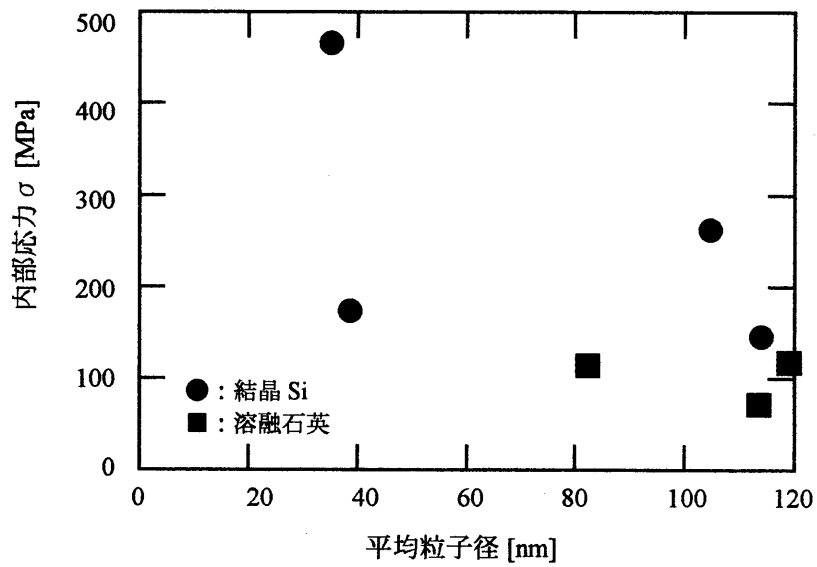


図 5.8 a-CN_x の平均粒子径と初期内部応力

5-3 付着力

5-3-1 付着とは

薄膜と基板の原子同士が相互作用を及ぼしあっている状態を付着と呼ぶ。付着の中には二つの物理概念が含まれる。単位面積当たり薄膜を基板から準静的に剥がすのに必要な力が付着（応）力、エネルギーが付着エネルギーである。

薄膜原子－基板原子間の相互作用の中で最も一般的に存在しているものはファン・デル・ワールス（van der Waals）力である。実際に用いられる薄膜・基板の組み合わせでは、有極性分子または誘導双極子間の相互作用を考慮しなくてはならない場合は少なく、多くは分散力だけを考えればよい。

炭素系の膜は密着性が悪いことが大きな欠点である。通常の低誘電率有機ポリマーはスピンコートし、加熱して脱水重合させるもので、多層構造にして密着性を向上させることも難しい [31]。その点、 $a\text{-CN}_x$ は基板である Corning 7059 ガラス、熔融石英ガラス、結晶 Si、サファイア Al_2O_3 とは相性が良く、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ 前後では自然な状態で剥がれるようなことはない。また、 $a\text{-Si:H}$ のように、ピンセットでつついて剥がれるようなこともない。これは基板との応力が小さいからである。しかし、つぎのような実験において、 $a\text{-CN}_x$ が基板から剥がれることがわかった。

5-3-2 耐水性実験

$a\text{-CN}_x$ の耐水性について調べるため、試料を蒸留水の中に浸したり、試料の上から水滴を垂らした。ほとんどの試料は肉眼で観察できるような変化は現れなかったが、なかには図 5.9 のように膜が変形する試料もあった。また、蒸留水に入れた時点で剥がれる試料もあり、基板から剥離した膜は蒸留水に浮かんだ（図 5.10）。剥離しなかった試料は、2ヶ月間蒸留水に漬けたままにしておいても剥離しなかった。

剥離した試料についてははじめ、基板がすべて 結晶 Si であったことから、結晶 Si と $a\text{-CN}_x$ 膜の相性を疑った。しかし数多くの試料で実験を行った結果、剥離は基板の材質に関係なく、また、作製条件、作製時の基板の位置にも関連はなかった。同時に作製した試料においても剥がれるものと剥がれないものがあった。

つぎに蒸留水はどこから侵入するかという点であるが、膜の端からというのが最も有力だと考えられる。しかし、剥離しない試料の端に傷を付けて再び蒸留水に浸したところ、膜は剥離しなかった。もし付着力が弱いのであれば、傷がついた部分から液体の侵入は十分あり得る。過拘束な $a\text{-Si:H}$ などは傷が付いたところから自発的にめくれ上がることがわかっている。それ以外の侵入経路では、成膜前に基板に付着した埃や不十分な洗浄による油膜などが挙げられる。CCD カメラや SEM による観察では所々に炭素などを原料とする大きな固まりが見られ、これらの部分から水が浸透することも考えられる。

つまり剥離の原因は、LSIの製造工程において問題となっている、作製前の不十分な基板洗浄による油膜やクリーンルームでない成膜環境による基板表面の付着物（とくに埃）によって膜が剥がれやすくなっていると考えられる。

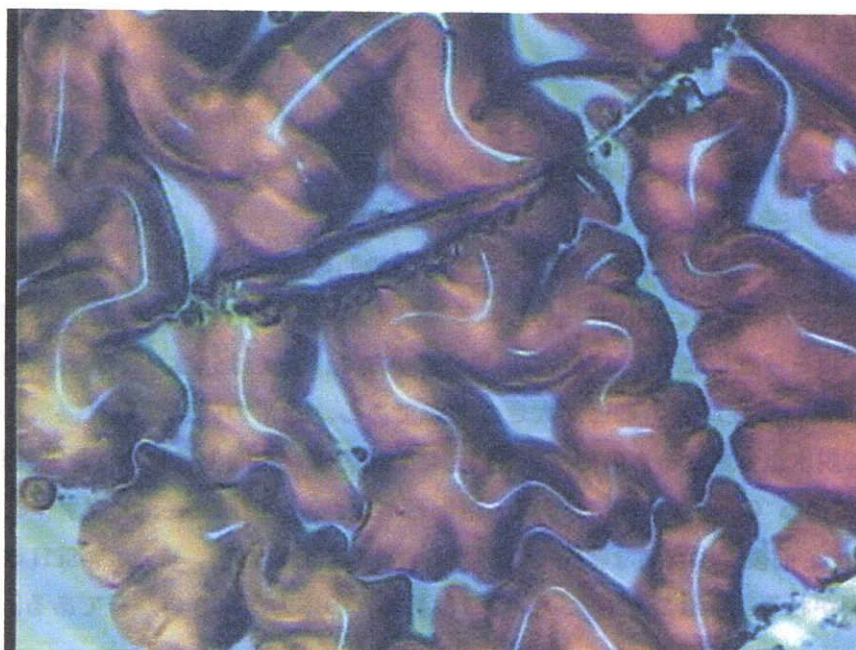


図 5.9 試料（#27:基板 Corning 7059）を蒸留水に浸した後、引き上げて CCD カメラで撮影した。浸していた時間は 1 時間 35 分。赤色に見えるところは水が浸透して膜が基板から浮き上がった部分。

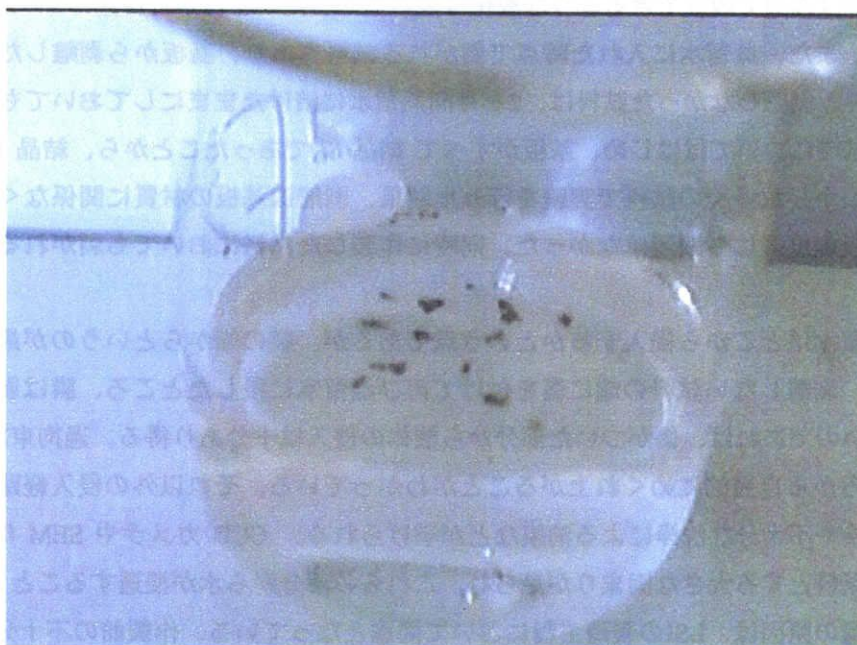


図 5.10 蒸留水に浮かぶ $\alpha\text{-CN}_x$ 。基板から完全に剥離した $\alpha\text{-CN}_x$ 膜は蒸留水の表面に浮かぶ。

5-4 硬さ

低誘電率層間絶縁膜としての重要な要求特性のひとつに、機械的強度が高く、金属電極と絶縁膜を幾重にも重ねた配線構造においてクラックが発生しないことがあげられる。そこで本研究では、薄膜の硬さを測定するに適した微小硬さ測定装置を用いて、 $a\text{-CN}_x$ 薄膜の硬さを測定した。

5-4-1 微小硬さ測定装置

押し込み硬さ試験の中で、特に小さい試験荷重によって硬さ測定を行うものを微小硬さ試験 [1] という。薄膜測定においては、ごく小さい部分を測定するため、試験対象の大きさに応じた荷重の適切な選択が要求される。したがって、荷重の大きさあるいはくぼみの大きさに関わらず、同じ試験片に対しては同じ値が得られることが望ましい。圧子の形状にはビッカース (Vickers)、ヌープ (knoop)、バーコビッチ (Berkovich)、二重円錐などがあるが、先端まで尖った角錐や円錐形の圧子は、圧痕周辺の応力分布が同じであることから、試験荷重の大きさに関わらず、純粋な試料の硬さが得られるという利点がある。本研究では、圧子の先端が一点の理想的に尖ったものが作成できるという長所があるバーコビッチ型圧子 (三角錐型) を用いて、硬さ測定を行った。使用した装置は CSIRO 社製 UMIS-2000 微小硬さ測定装置である。図 5.11 に圧子の形状を、図 5.12 に装置の概略を示す。ここで、LVDT とは Linear Variable Differential Transformer の略である。

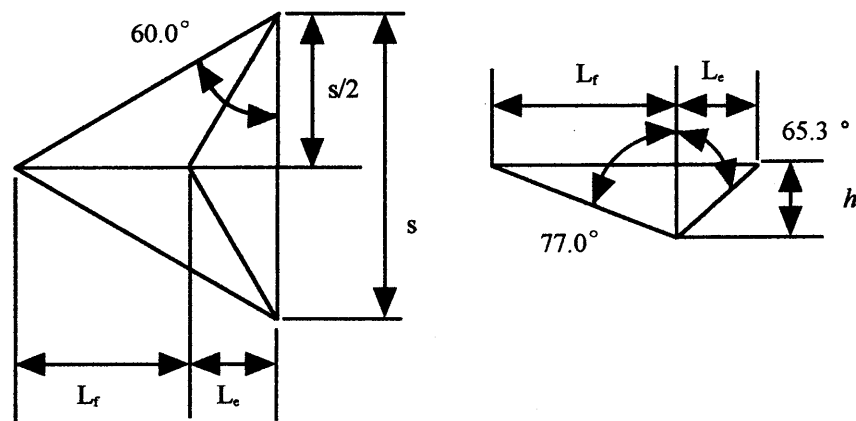


図 5.11 バーコビッチ型圧子の形状 [32]

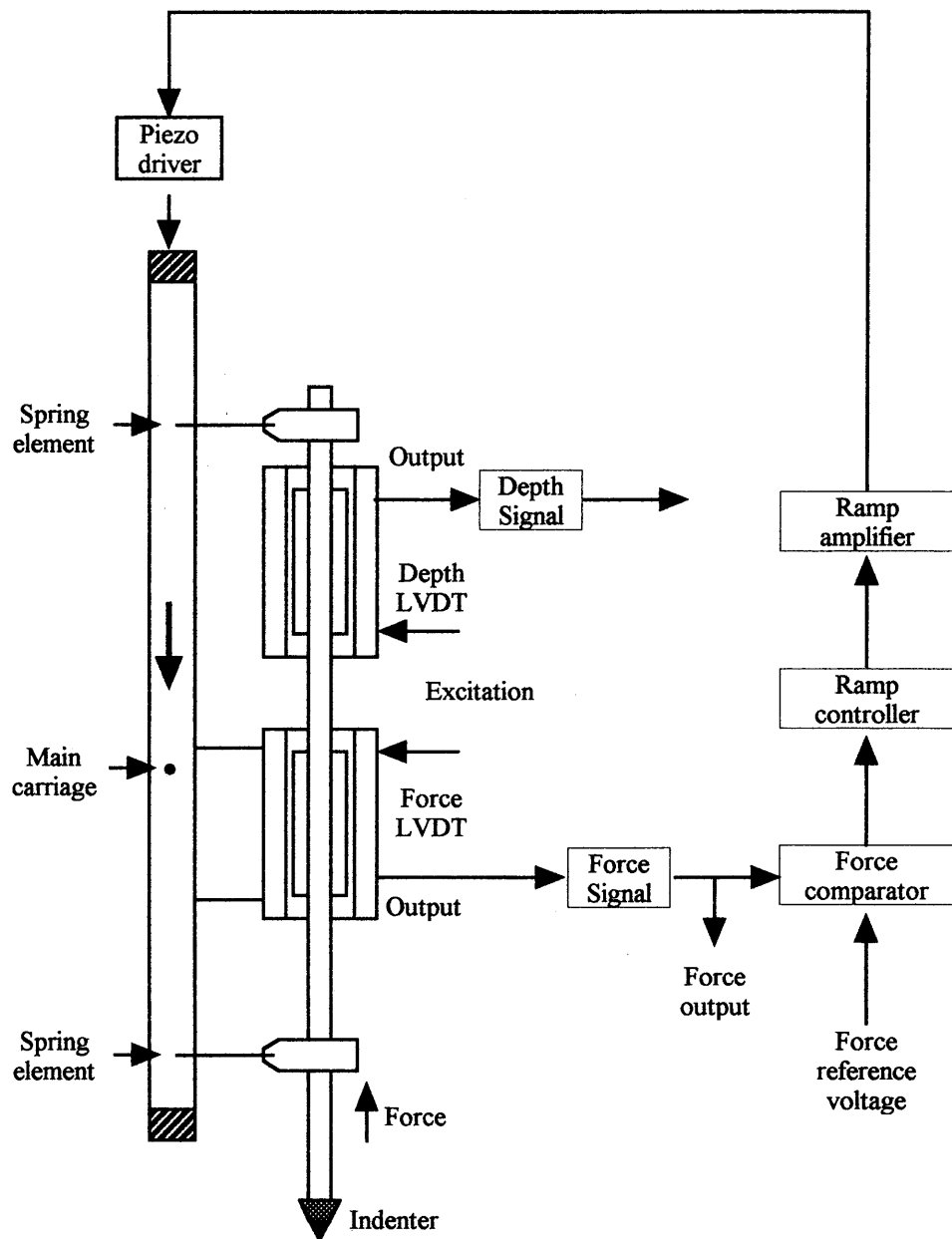


図 5.12 微小硬さ測定装置 UMIS 2000 の概略 [32]

5-4-2 硬さ値の求め方 [32]

ビッカースやバーコピッチ型圧子を用いた測定では、硬さ H は、負荷荷重を F 、圧子の表面積を A とすると

$$H = \frac{F}{A} \quad (5-7)$$

の関係で表される。

バーコピッチ型圧子の場合の表面積 A を求める式を次に示す。

圧子の押し込み深さを h とすると図 5.12 から、

$$s = 2h(\tan 65.3^\circ)/(\tan 30.0^\circ) \quad (5-8)$$

圧子の面積 A は

$$A = 1/2 \times s \times l \quad (5-9)$$

ここで

$$l = L_f + L_e$$

であるから

$$A = 1/2 \times (2h(\tan 65.3^\circ)/(\tan 30.0^\circ)) \times (\tan 77.0^\circ + \tan 65.3^\circ) = 24.5h^2 \quad (5-10)$$

となる。

実際の測定においては、試料に圧子が押し込まれた深さから、圧子の表面積を式 (5-10) を用いて算出し、負荷荷重 F から式 (5-7) を用いて硬さを求めている。

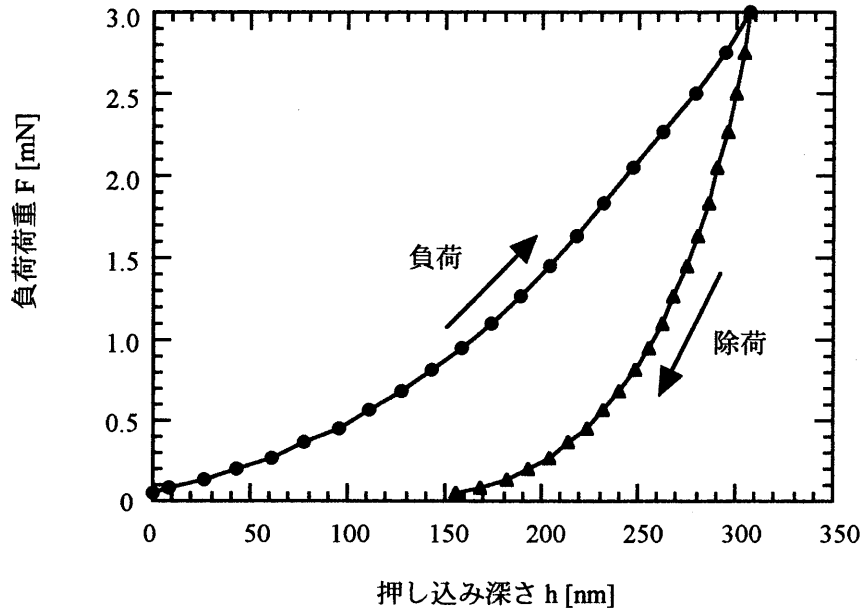
5-4-3 測定条件

ステンレスの台（直径 3.5 cm、高さ 1.6 cm）に、ワックスを用いて試料を固定する。電気ヒーターで試料台を加熱し、ワックスを溶かし、試料を接着する。ワックスの融点は 60 ~ 80 °C である。室温まで徐々に温度を下げ、ワックスが完全に乾くまで、室温で 24 時間程度放置し、その後測定を行った。

測定条件は、圧子はダイヤモンド製バーコピッチ型圧子、最大負荷加重 3 mN、測定点間隔（圧痕と圧痕の間隔）50 μm、一点測定してから次の測定を開始するまでの時間間隔を 120 秒とした。測定において、3 mN の負荷を 20 回に分けて加圧しているため、図 5.13 のような負荷曲線が得られる。測定に用いた基板は Corning 7059 ガラスと c-Si (100) である。試料と同条件で基板の硬度を測定した値を表 5.3 に示す。

表 5.3 基板の硬さ

	硬さ [GPa]	Vickers 硬さ HV	弾性回復率 [nm/mN]
Corning 7059	7.24	664	20.5
c-Si (100)	73.31	1222	11.9

図 5.13 a-CN_x #97 の負荷曲線

5-4-4 a-CN_x の硬さ

投入電力 85 W、窒素ガス圧 0.12 Torr で基板温度を変化させて作成した a-CN_x の硬さを図 5.14 に示す。基板は Corning 7059 ガラスを使用した。窒素量が増加すると膜は軟らかくなることがわかる。 β -C₃N₄ の硬さが理論的にダイヤモンドより硬いと言われており、その理論を a-CN_x に適用すると、窒素量が増すと硬くなると予想されるが、実験値は逆の傾向を示している。炭素の sp³ 結合量に対する硬さの変化は、図 5.15 に示すとおり、sp³ 結合の割合が増加するに従い、軟らかくなる傾向を示している。これらの結果から、炭素の sp³ 結合や窒素が増加することによって、空間が多く生まれ、軟らかくなっていることが考えられる。

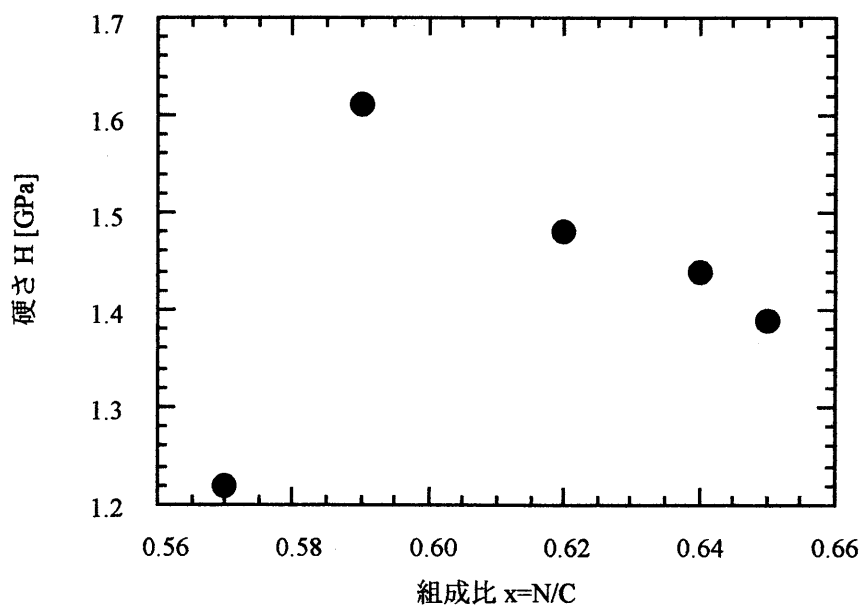


図 5.14 硬さの窒素量依存性

図 5.16 に、§ 5-2 で求めた a-CN_x の内部応力と硬さの関係を示す。図から内部応力と硬さが比例関係にあることがわかる。

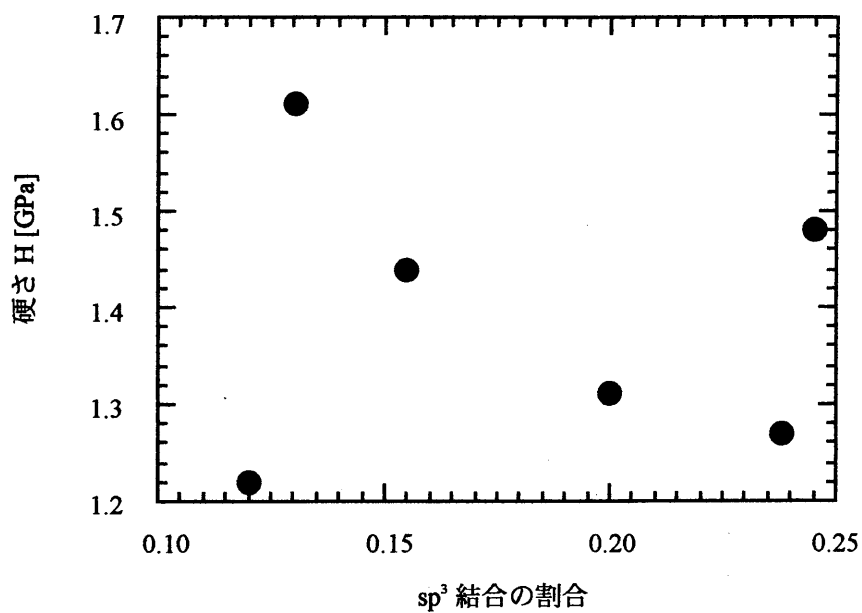


図 5.15 硬さと炭素の sp³ 結合との関係

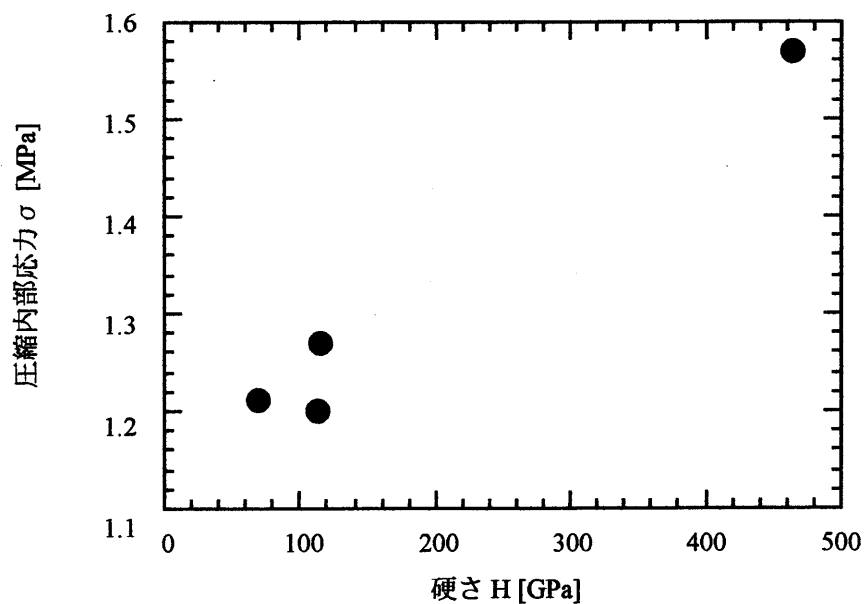


図 5.16 応力と硬さの関係 (Si 基板)

【 参考文献 】

- [1]. 日本学術振興会薄膜第131委員会 編: "薄膜ハンドブック", (オーム社, 1983).
- [2]. H. P. Murbach and H. Wilman : Proc. Phys. Soc. B66, p. 905 (1953).
- [3]. H. Horikoshi and N. Tamura : Japan. J. Appl. Phys., Vol. 2, p. 328 (1963).
- [4]. G. Gunther and W. Buckle : "Basic Problems in Thin Film Physics", eds. by R. Nierdermayer and H. Mayer, p. 223 (Vandenhoeck & Ruprecht, Gottingen, 1966).
- [5]. H. S. Story and R. W. Hoffman : Proc. Phys. Soc. B70, p. 950 (1957).
- [6]. D. O. Smith, M. S. Cohen and G. P. Weiss : J. Appl. Phys., Vol. 31, p. 1755 (1960).
- [7]. K. Kinoshita, H. Kondo and I. Sawamura : J. Phys. Soc. Japan, Vol. 15, p. 942 (1960).
- [8]. K. Kinoshita, K. Maki, K. Nakamizo and K. Takeuchi : Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, p. 42 (1967).
- [9]. R. Abermann, R. Kramer and J. Maser : Thin Solid Films, Vol. 52, p. 215 (1978).
- [10]. M. Laugier : Thin Solid Films, Vol. 79, p. 15 (1981).
- [11]. J. W. Matthews : Phil. Mag., Vol. 6, p. 1347 (1961).
- [12]. J. H. van der Merwe : Phil. Mag. Vol. 7, p. 1433 (1962).
- [13]. J. A. Thornton, J. Tabock and D. W. Hoffman : Thin Solid Films, Vol. 64, p. 111 (1979).
- [14]. V. Orlinov and G. Sarov : Thin Solid Films, Vol. 68, p. 333 (1980).
- [15]. A. Pan and J. E. Green : Thin Solid Films, Vol. 78, p. 25 (1981).
- [16]. P. V. Plunkett, R. M. Johnson and C. D. Wiseman : Thin Solid Films, Vol. 64, p. 121 (1979).
- [17]. A. G. Blachman : J. Vac. Sci. Technol., Vol. 10, p. 299 (1973).
- [18]. P. M. Alexander and R. W. Hoffman : J. Vac. Sci. Technol., Vol. 13, p. 96 (1976).
- [19]. J. A. Thornton and D. W. Hoffman : J. Vac. Sci. Technol., Vol. 14, p. 164 (1977).
- [20]. C. T. Wu : Thin Solid Films, 64, 103 (1979).
- [21]. K. Kuwahara, T. Sumomogi and M. Kondo : Thin Solid Films, Vol. 78, p. 41 (1981).
- [22]. G. G. Stoney : Proc. Roy. Soc. A 82, p. 172 (1908).
- [23]. A. Brenner and Senderoff : J. Res. Natl Bur. Stand., Vol. 42, p. 105 (1949).
- [24]. J. D. Finegan and R. W. Hoffman : AEC Tech. Rep. No.15 (Case Inst. Technol., Cleveland, 1961).
- [25]. T. Gotoh, S. Nonomura, M. Nishio, S. Nitta, M. Kondo and A. Matsuda : Appl. Phys. Lett. 72, No. 23, p. 2978 (1998).
- [26]. Milton Ohring : " Reliability and Failure of Electronic Materials and Devices ", p. 134 (Academic press, 1998).
- [27]. 矢部明, 谷口彬雄, 増原宏, 松田宏雄 : "有機超薄膜入門", (培風館, 1989).
- [28]. 応用物理学会 編: "応用物理データブック", (丸善, 1994).
- [29]. J. C. Phillips : J. Non-Cryst. Solids, Vol. 34, p. 153 (1979).
- [30]. H. Fritzsche : "*Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors*", ed. by F. Yonezawa, (Springer series in Solid State Sciences Vol. 26, (Springer-Verlag, 1981).
- [31]. 辰巳徹 : 電子材料 5 月号, p. 43 (1998).
- [32]. UMIS 2000 Operating Manual (CSIRO 社, 1997).

第6章 耐湿性と耐熱性

6-1 耐湿性

湿気、とくに OH 基が絶縁材料に付着すると、絶縁抵抗や絶縁耐力の低下、比誘電率の上昇、場合によっては膜質の劣化を招く[1-3]。そのためLSIにおいて、空気との接地面積が大きい多孔質膜はキャップ層を作製するか、表面修飾により細孔内を疎水性にする工夫がされている[1]。本章では $\alpha\text{-CN}_x$ の耐湿性について議論する。

6-1-1 経時変化

耐湿性を調べる最も簡単な測定方法は赤外吸収スペクトルに現れる O-H の振動モードを測定することである。作製直後の赤外吸収スペクトルとそれを常温常圧下で保持した場合の赤外吸収スペクトルを比較することで、通常の状態では膜中にどれだけ水分が吸収、または表面に吸着したのかを調べた。

図 6.1 に、成膜時の基板温度が室温の試料と 200 °C の試料の赤外吸収スペクトルを示す。基板温度以外の成膜条件は同一である（投入電力 85 W、窒素ガス圧 0.12 Torr、成膜時間 3 時間）。図中のグレーの帯は O-H の振動モードを表している。3000 ~ 3700 cm^{-1} に現れるのが O-H の伸縮振動モード、1200 ~ 1450 cm^{-1} が O-H の変角振動モードである。また、1350 ~ 1600 cm^{-1} 付近にかけては赤外活性化した C-C のモードが見られる。OH 基であるが、 $\alpha\text{-CN}_x$ は C と N が多様な結合状態を示すため、赤外吸収スペクトルは極めて複雑であり、純粋な OH 基のスペクトルが分離しにくく、測定の度に測定点が微妙に異なるため、ピーク分離は行わなかった。図 6.1 の (a) と (b) を比較すると室温で作製した試料は、OH 基に

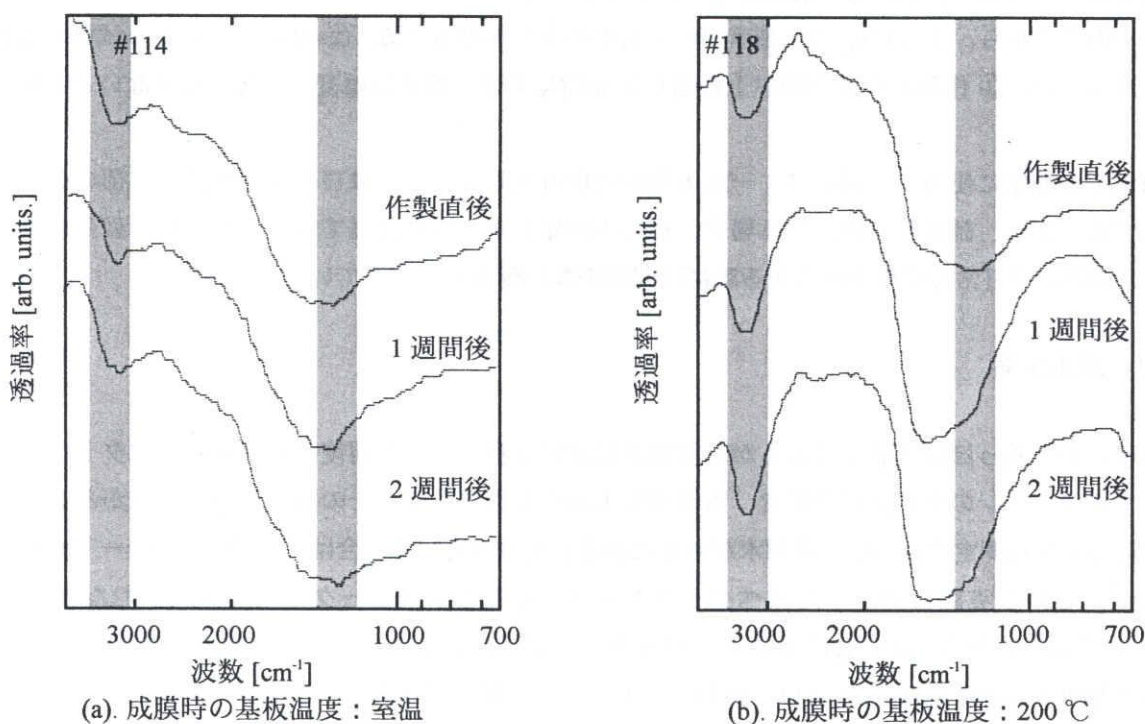


図 6.1 赤外吸収スペクトルの経時変化 I

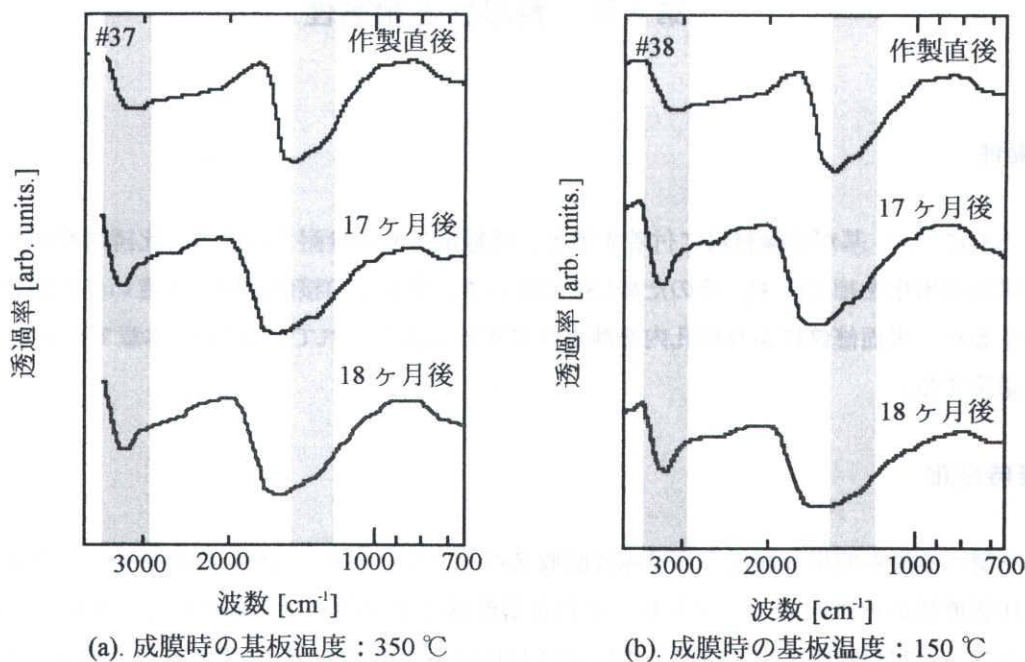


図 6.2 赤外吸収スペクトルの経時変化 II

起因するピークがほとんど変化していない。200 °C で作製した試料は $3000 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が、日が続くに連れて多くなっていることが伺える。

つぎに、試料作製時から 18 ヶ月経過したときの a-CN_x の赤外吸収スペクトルを図 6.2 に示す。(a) が基板温度 350 °C で作製した試料、(b) が基板温度 150 °C で作製した試料である。その他の成膜条件は同じである（投入電力 80 W、窒素ガス圧 0.12 Torr）。(a)、(b) とともに試料作製からある程度の時間が経過した後では、それ以上の OH 基の増加はないことがわかる。

以上のことから、① a-CN_x は作製直後に大気中の水分を吸着する、② 基板温度が高い試料の方が水分吸着量は多い、③ 作製から 2 週間以上経過した a-CN_x の水分吸着量は変化がほとんどないことがわかった。

誘電率の測定に使用する試料は、一度大気中に取り出してから、数日～数週間後、上部の金属電極を作製する。また、誘電率を測定する場合、初めの測定日から数週間経て測定しても値に変化が無いことから、 a-CN_x を日常の環境で使用する際には問題のない耐湿性を備えていると言える。

6-1-2 浸水実験

つぎに少々荒っぽい実験ではあるが、蒸留水に試料を浸し、その前後の赤外吸収スペクトルを比較した。まずシャーレの中に試料を置き、蒸留水を上から数滴垂らす。その後、表面の水滴がある程度乾くまで待ってから測定を行った。蒸留水が内部に浸透して残っている場合は、O-H の振動モードが現れると考えた。しかし実際に測定したスペクトルからは、O-H を示すピークの増加は見られなかった（図 6.3）。このことから、 a-CN_x は水による浸食を受けにくいという結果が得られた。実際、シャーレに入った蒸留水の中に試料を 2 ヶ月以上放置しても、肉眼で観察できるような膜質の変化は無く、赤外吸収スペクトルも変化がなかった。

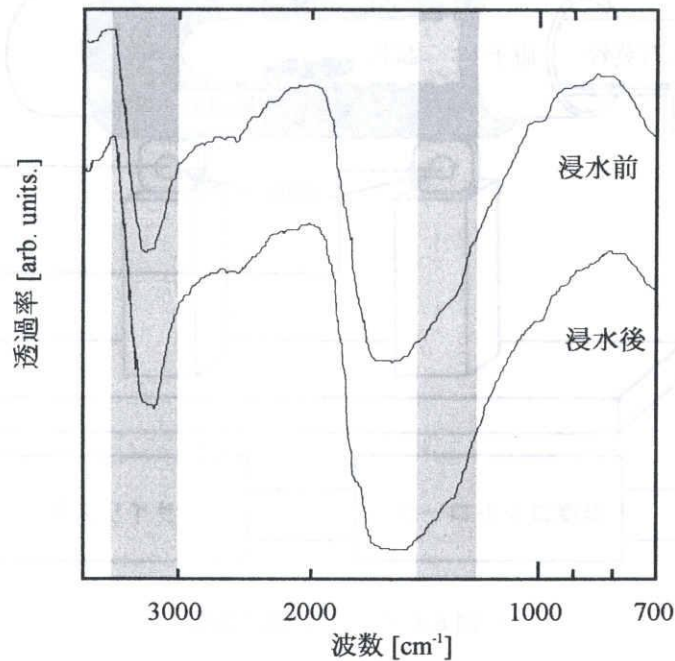


図 6.3 浸水前後の赤外吸収スペクトル

6-2 耐熱性

LSI を製造するプロセスでは 400 ℃ 以上のアニールが必須である。SiO₂ に代表される無機絶縁物の耐熱温度は 1000 ~ 1700 ℃ であり、炭素と水素から成る有機絶縁膜は 500 ℃ 程度である。a-CN_x は無機炭素系絶縁膜であり、基板温度 450 ℃ で作製できていることから、熱に対しては強い性質を持つものと思われる。実際、高温で作製した試料の方が窒素量が多くなるなど、良質な膜が得られている。

一度成膜した試料をアニールした場合の基礎物性の変化については高田氏の論文[4]に詳しいので、ここでは主にアニールによる構造の変化について述べる。

6-2-1 アニールの方法

使用した試料の作製条件を表 6.1 に示す。電力と窒素ガス圧は一定にし、基板温度の異なる a-CN_x を作製した。用いた基板は Corning 7059 ガラスである。基板の熱膨張係数等は付録に示す。

アニールの装置を図 6.4 に示す。

表 6.1 耐熱性実験用試料の成膜条件

試料番号	投入電力 [W]	窒素ガス圧 [Torr]	基板温度 [℃]
97	85	0.12	室温
98	85	0.12	100
99	85	0.12	200

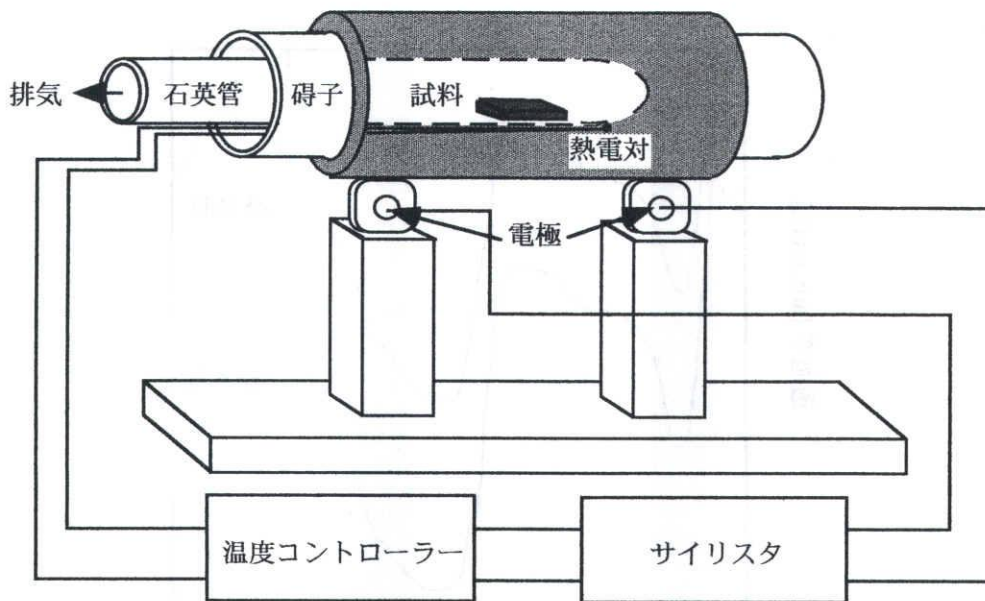


図 6.4 アニール装置概略

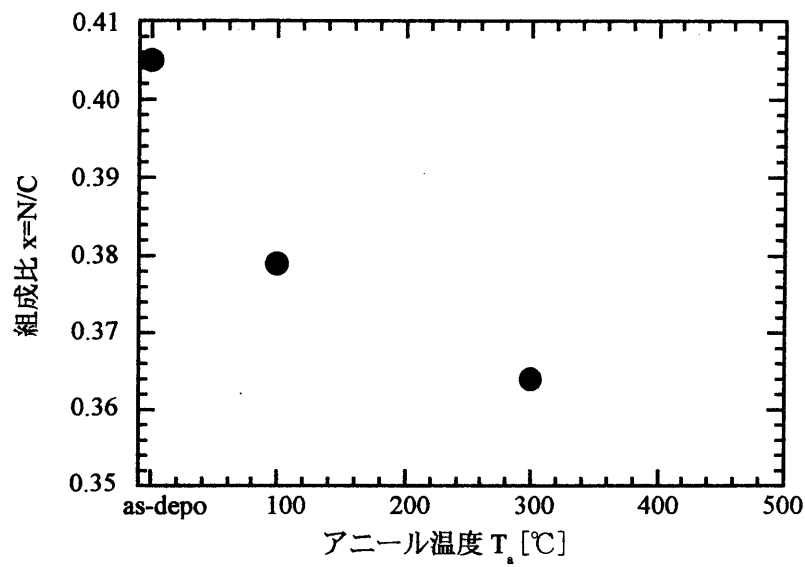
ヒーターは、炉心管として石英管を用い、これにニクロム線（融点：約 1400℃、直径：0.5 mm、巻き数：27）を巻いたものを使用した。試料は、 $a\text{-CN}_x$ を上にして、石英管（直径 12 mm、厚さ 1 mm）内に納め、石英管内を真空にした後、ヒーターによって加熱した。真空ポンプは、ロータリーポンプと油拡散ポンプを使用しており、実験時の石英管内の真空度は約 10^{-6} Torr である。

本研究では、昇温率、降温率ともに毎分 2℃とし、アニールの時間は 30 分とした。試料の大きさは 7×7 mm である。

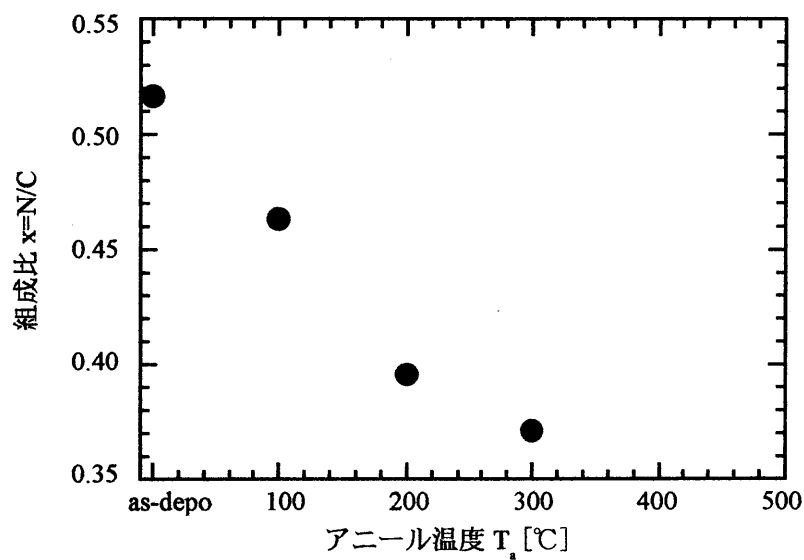
6-2-2 アニールによる物性変化

図 6.5 にアニールによる組成比の変化を示す。作製時の基板温度が高い試料ほど、アニールによる窒素の放出が多い。この理由として、試料は作成後大気にさらされているが、そのとき表面に吸着した H_2O や O_2 がアニールによって内部に拡散し、C や N と結合し、 C=O 、 N=O などの形で放出する可能性が高い。アニールは ULSI 製造工程で欠かすことのできない工程の一つであるため、 $a\text{-CN}_x$ を絶縁体として用いる際には、アニールによる劣化を防ぐ必要がある。成膜直後、大気にさらす前に $a\text{-CN}_x$ を耐湿性のよい膜でコーティングすることなどによって劣化は防げる。図 6.6 にアニール温度と膜厚、図 6.7 にアニール温度と粒子径の関係を示す。図 6.5、6.6、6.7 から、アニールにより窒素が放出することによって、粒子径が小さく、膜厚が減少したことが考えられる。

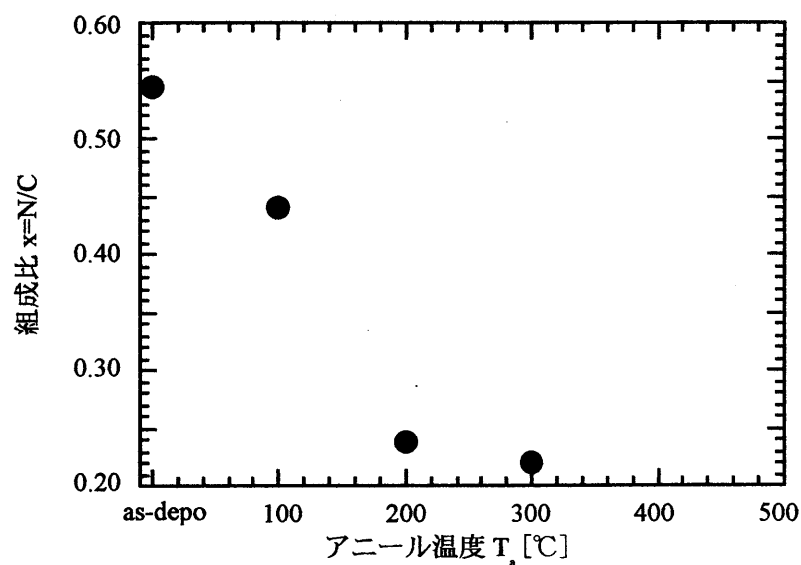
また、室温で作製した試料（#97）を 200℃、300℃、400℃でアニールした場合には、図 6.8 の様な亀裂が AFM により観察できた。この亀裂は基板温度が 100℃、200℃で作製した試料を 400℃でアニールした場合には発生しないこと、図 6.9 に示すようにアニールにより内部応力が増加することから、亀裂は内部応力を緩和するために発生したと考えられる。なお、図 6.8 の亀裂は深さ 400 nm 前後、幅約 1000 nm であり試料全体にある。粒子径が小さくなると応力が増加するという、第 5 章の式 (5-4) ととも一致する。



(a). #97 基板温度：室温



(b). #98 基板温度：100 °C



(c). #99 基板温度：200 °C

図 6.5 アニールによる組成比の変化

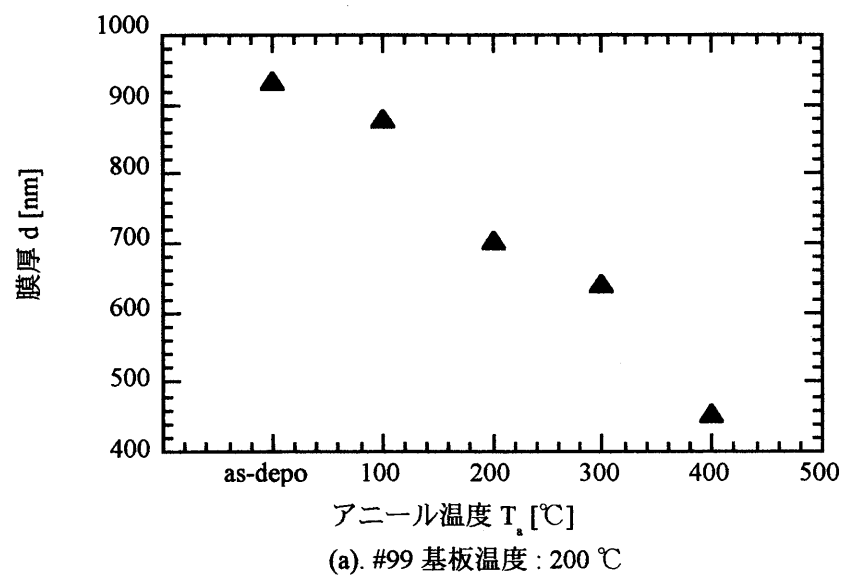
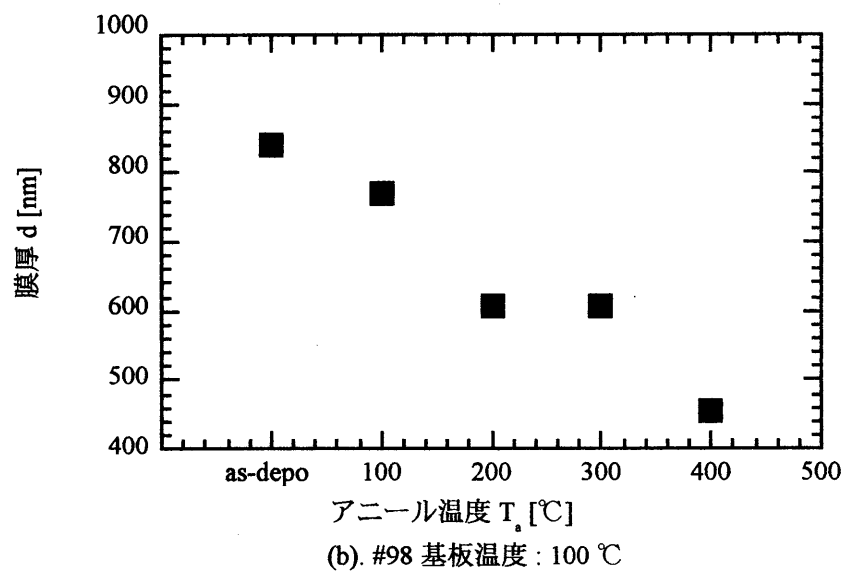
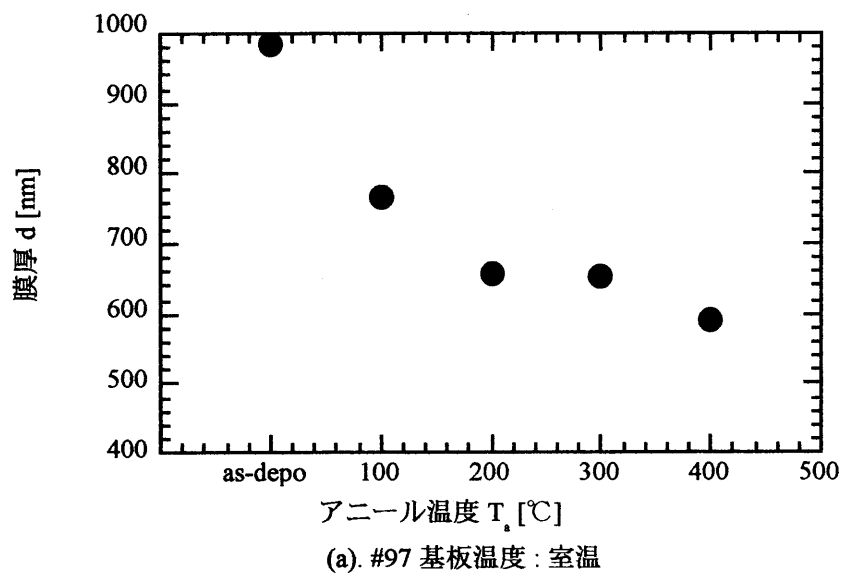


図 6.6 アニール温度と膜厚

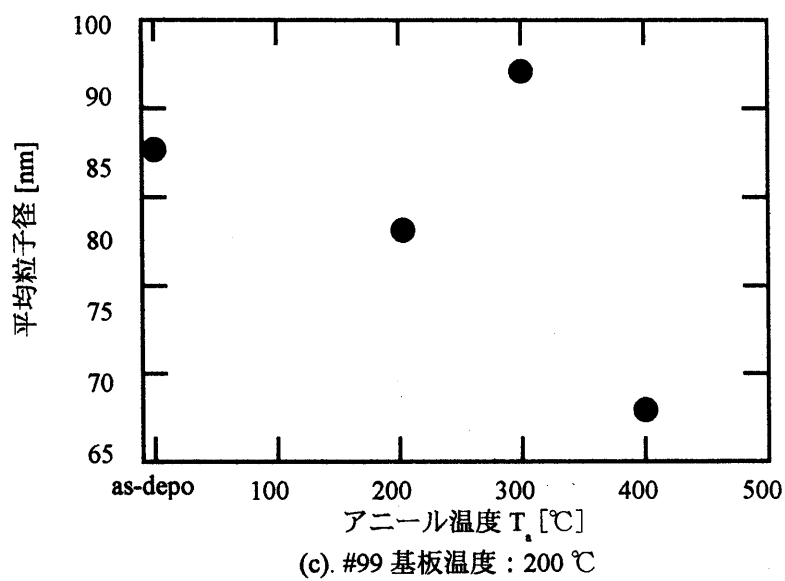
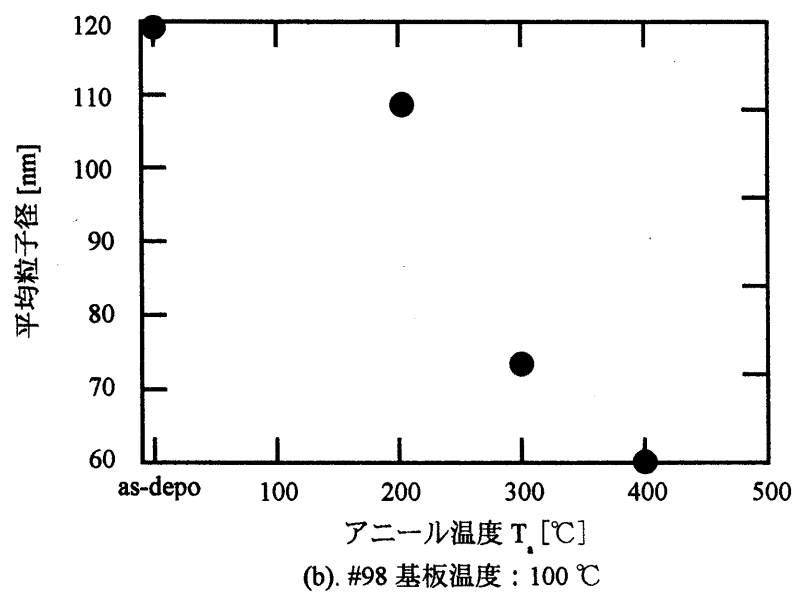
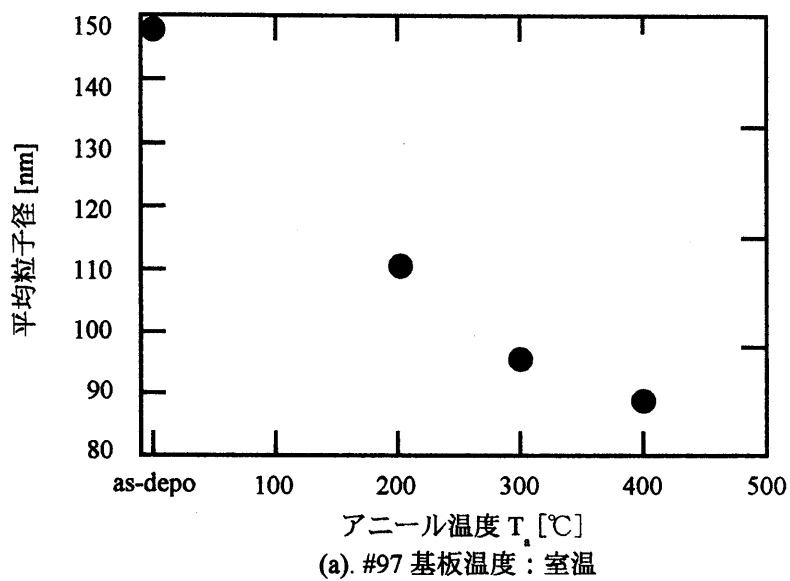


図 6.7 アニールによる粒子径の変化

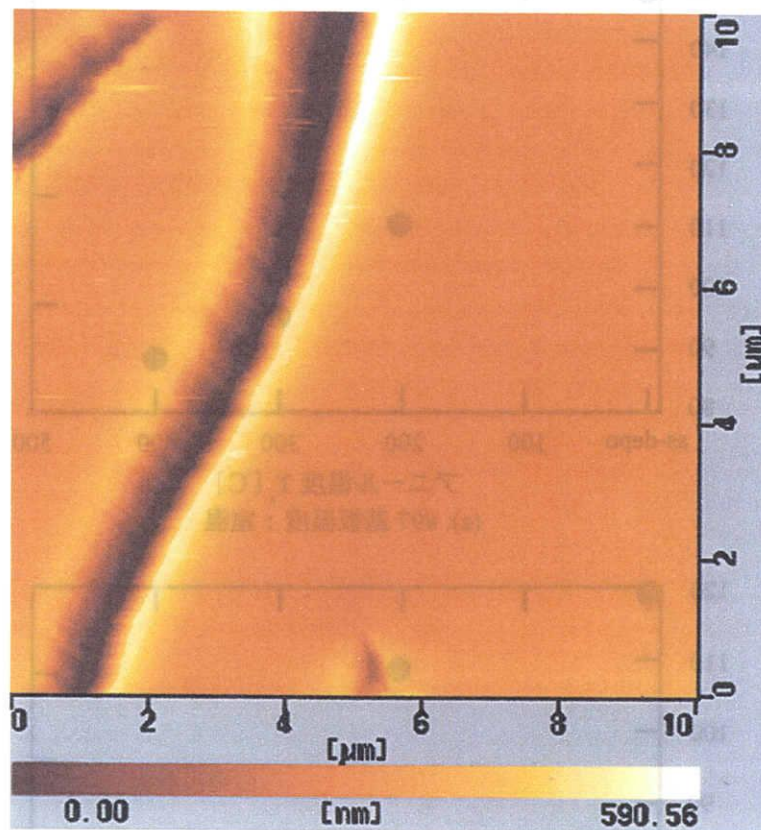


図 6.8 アニールによって発生した試料表面の亀裂 (#97, $T_a = 400^\circ\text{C}$)

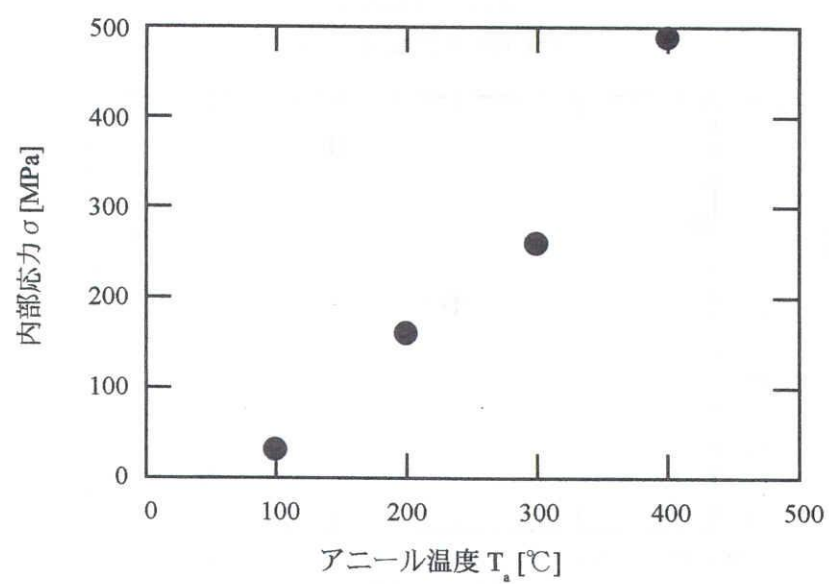


図 6.9 アニールによる内部応力の変化 (#97 T_s : 室温)

【 参考文献 】

- [1]. 青井信雄 : "応用物理", Vol. 68, No. 11, p. 1263 (1999).
- [2]. L. W. Hrubesh and S. R. Buckley : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 476, p. 99 (1997).
- [3]. S. Lee, Jae-Y. Yoo and Jong-W. Park : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 443, p. 119 (1997).
- [4]. 高田尚幸 : "反応性スパッタ法によるアモルファス窒化カーボン $a-CN_x$ 半導体薄膜の作製とその基礎的性質に関する研究", 学位論文, (岐阜大学, 1996).
- [5]. 吉田茂 : "ガス放出スペクトルを用いたアモルファス窒化炭素 ($a-CN_x$) 薄膜の構造とフラーレン C_{60} におけるインターカレーションに関する研究", 学位論文, (岐阜大学, 1997).

第7章 アモルファス窒化炭素薄膜と金属界面

7-1 はじめに

ULSI の層間絶縁膜は、配線の金属との化学的な反応が無いことが望ましい。金属が拡散する場合に、絶縁膜と金属の間に Si_3N_4 などの反応の少ない材料を挟むことで、この問題を解決している [1, 2]。最もよく使われる配線材料は Al であるが、近年、抵抗率の小さい Cu を用いた LSI が開発されている [2]。国際会議等でも、Cu と低誘電率絶縁材料の相性について盛んに発表されている。この章では電極金属である Al、Cu、Au と a-CN_x 薄膜の界面相互作用について述べる。

7-2 評価方法

R. J. Nemanich らの実験 [3] を参考に、a-CN_x 薄膜と金属の界面に関するつぎのような実験を行った。ガラス基板上に作製した a-CN_x 薄膜のラマン散乱スペクトルを測定する。つぎに測定した a-CN_x 薄膜上に金属の極薄膜をそれぞれ蒸着し、表面のラマン散乱

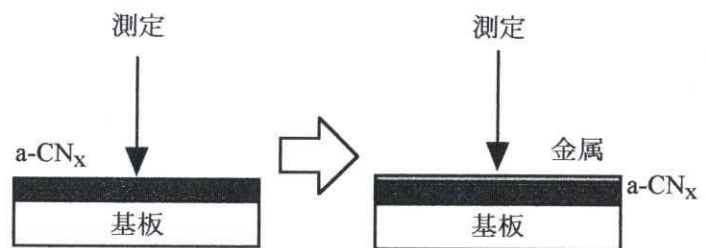


図 7.1 実験方法

スペクトルおよびフォト・ルミネッセンス・

スペクトルを測定する。実験では、金属蒸着後、ラマン散乱スペクトルの測定をすぐに行った。これは、a-CN_x 内部に金属が拡散するのをなるべく防ぐためである。Si に Au 薄膜を蒸着した場合は、そのまま放置するだけで一日程度で Au が Si 内部に拡散することが知られている。a-CN_x においてはそのようなことがあるかどうか不明であるため、蒸着後すぐに試料の測定をおこなった。その間、約 20 分である。蒸着した Al の膜厚は 38.9 nm である。

7-3 Al と a-CN_x の界面

7-3-1 フォト・ルミネッセンス・スペクトル

図 7.3 に Al を蒸着した a-CN_x 薄膜のフォト・ルミネッセンス・スペクトルを示す。(a) が Al 蒸着前の a-CN_x 薄膜、(b) が Al 蒸着した上から測定した a-CN_x 薄膜のフォト・ルミネッセンス・スペクトルである。Al を蒸着することによって 4000 cm⁻¹ 付近のピークが鋭くなり、6000 cm⁻¹ 付近にある肩が顕著に現れている。図 7.4 が Al の散乱によるスペクトルであるが、図 7.3 と比較してわかるように、6000 cm⁻¹ のショルダーは Al の散乱光が a-CN_x のスペクトルに重なったものではない。参考までにピーク分離の結果を図 7.4 右に示す。a-CN_x のフォト・ルミネッセンス・スペクトルに関しては、ほとんど研究が行われておらず、どのようなピークがあるのかわかっ

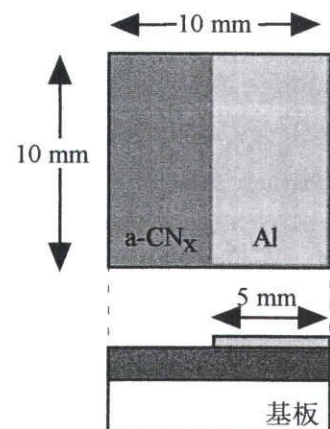


図 7.2 試料の形状

ていない。そのため、本研究ではピーク数を3とし、Al 蒸着 a-CN_x と a-CN_x のピーク数を同数としたところ、6000 cm⁻¹ 付近の高波数側のピークが、Al 蒸着によって小さくなっていることがわかった。

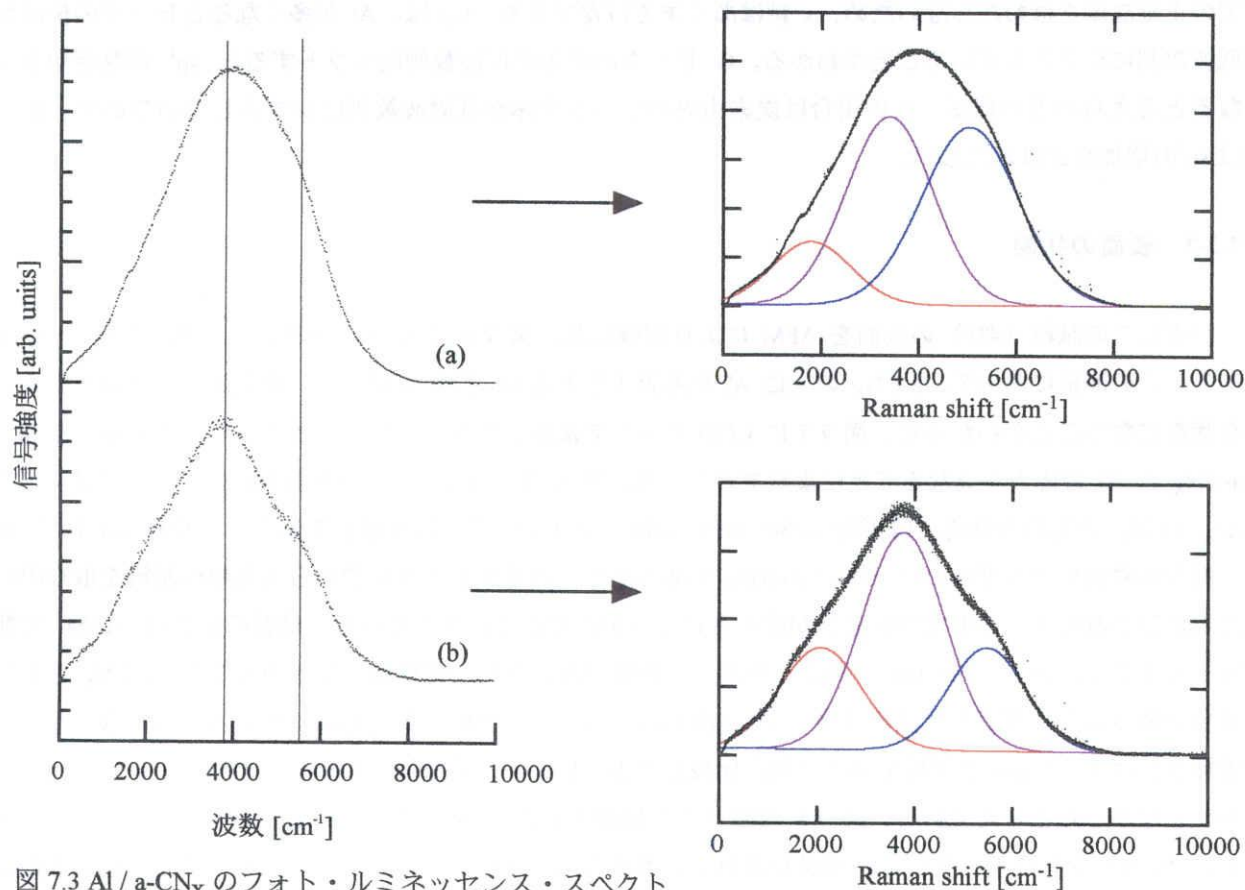


図 7.3 Al / a-CN_x のフォト・ルミネッセンス・スペクトル (a) は a-CN_x、(b) は a-CN_x 上の極薄Al

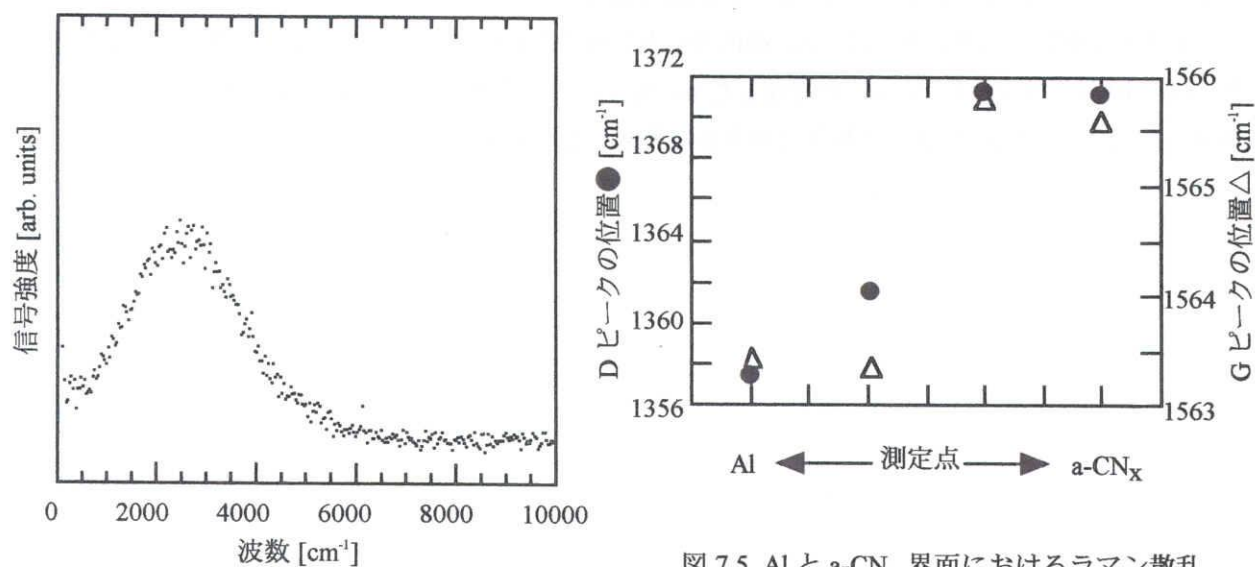


図 7.4 Al (蒸着源) の散乱スペクトル

図 7.5 Al と a-CN_x 界面におけるラマン散乱スペクトルのピーク位置

ラマン散乱スペクトルにおける炭素特有の 1350 cm^{-1} と 1570 cm^{-1} のピークの変化についても図 7.5 に示す。これは、1 つの試料で Al の厚さが違うところのスペクトルを測定した。図 7.5 (a) はそれぞれのピーク位置の変化、(b) はピークの全面積に占める D ピークの割合を示す。x 軸は、測定した部分を示しており、右側が a-CN_x のみのデータで左になるにしたがい Al の厚い部分を示している。Al の各測定点での正確な厚さはわからないため、x 軸はあくまで目安である。(a) は、Al が多くなるとピークの位置が低波数側にシフトしていることがわかる。G ピークの位置が低波数側にシフトすると sp^3 の割合が多くなると考えられるのだが、この場合は炭素由来のピーク全体が低波数側にシフトしているので一概には sp^3 の増加だとは言えない。

7-3-2 表面の状態

つぎにこの試料 (#36) の表面を AFM により観察した。図 7.6 は a-CN_x とその上に蒸着された Al である。この測定において、 a-CN_x の上に Al を蒸着すると応力の緩和が起こり、膜表面がひび割れたような状態になることがわかった。図 7.7 に CCD カメラで撮影したひび割れの様子を示す。このような亀裂は a-CN_x と Al の応力が異なることによりできる。先の第 6 章で a-CN_x の初期内部応力については述べたが、 a-CN_x の初期内部応力は平均 -250 MPa 程度（マイナス記号は圧縮性を示す）、それに対して Al（真空蒸着法）の内部応力は $-50 \sim 120\text{ MPa}$ であるため、蒸着もしくは真空から大気中へ試料を取り出した際にひび割れという形で内部応力が緩和されて亀裂ができたと考えている。亀裂の深さは AFM で測定したところ、 $150 \sim 200\text{ nm}$ である。ただし、亀裂が観察された試料は、現在のところ、 a-CN_x の半分程度を覆うように蒸着した試料（図 7.2）に限られ、コンデンサの上部電極には亀裂は見られなかった。電極は直径 $1 \sim 5\text{ mm}$ と試料全体の面積と比較して小さいため、膜全体にかかる応力は小さいので、亀裂が生じなかったと考えている。図 7.8 は図 7.7 と同様の試料 (#36) の SEM 像である。このように、細かい Al 片が全体を覆っている。画像が乱れている部分は、試料が帯電しているためである。試料表面の Al と試料台はカーボンテープで導通を取っているが、実際測定したところ、導通が取れていなかったため、試料が帯電した。これは膜表面の細かい Al の破片が互いに接していないためである。

Al の上に a-CN_x を作製した場合はひび割れは生じない（図 7.9）。これは Al の応力に比べ a-CN_x の応力の方が圧倒的に大きいため、Al の内部応力を押さえ込んでしまっているためだと考えている。また、図 7.10 に示すように Al の上に堆積した a-CN_x は Al の影響を受け、逆の場合（ a-CN_x の上に Al を蒸着した場合：図 7.6）に比べて粒子径が全体に大きくなる傾向が見られた。

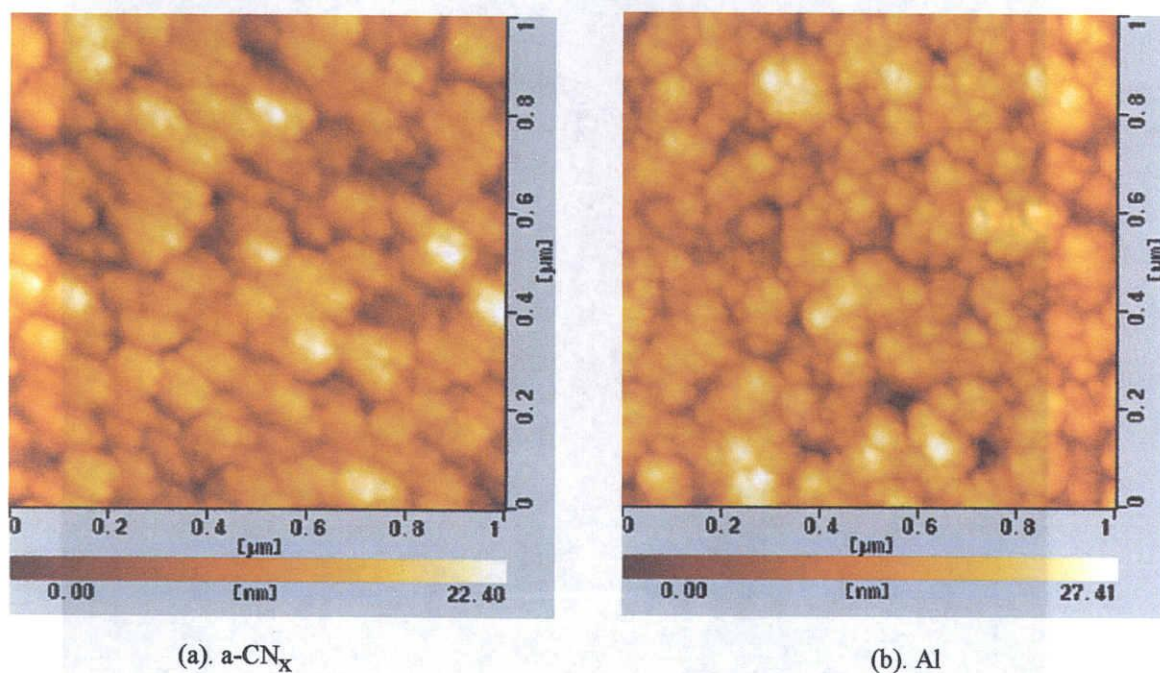


図 7.6 a-CN_x の上に Al を蒸着した試料(#36)の AFM 像

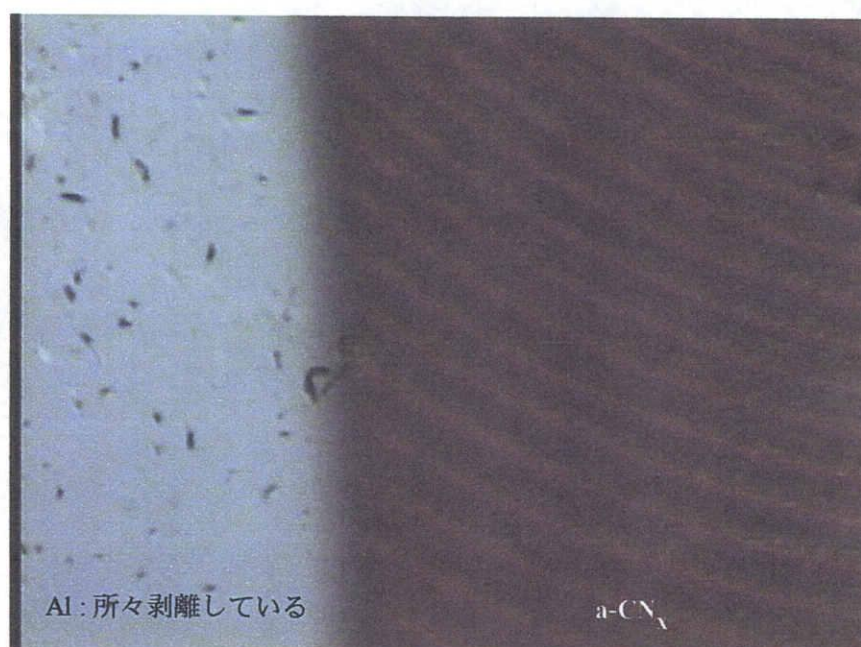
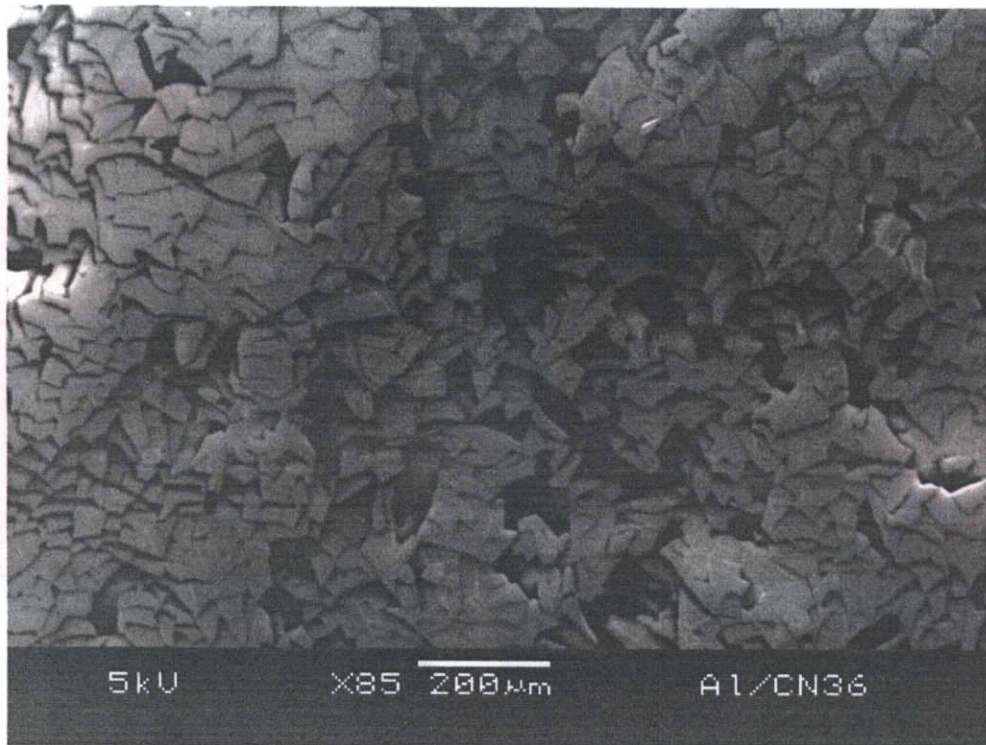
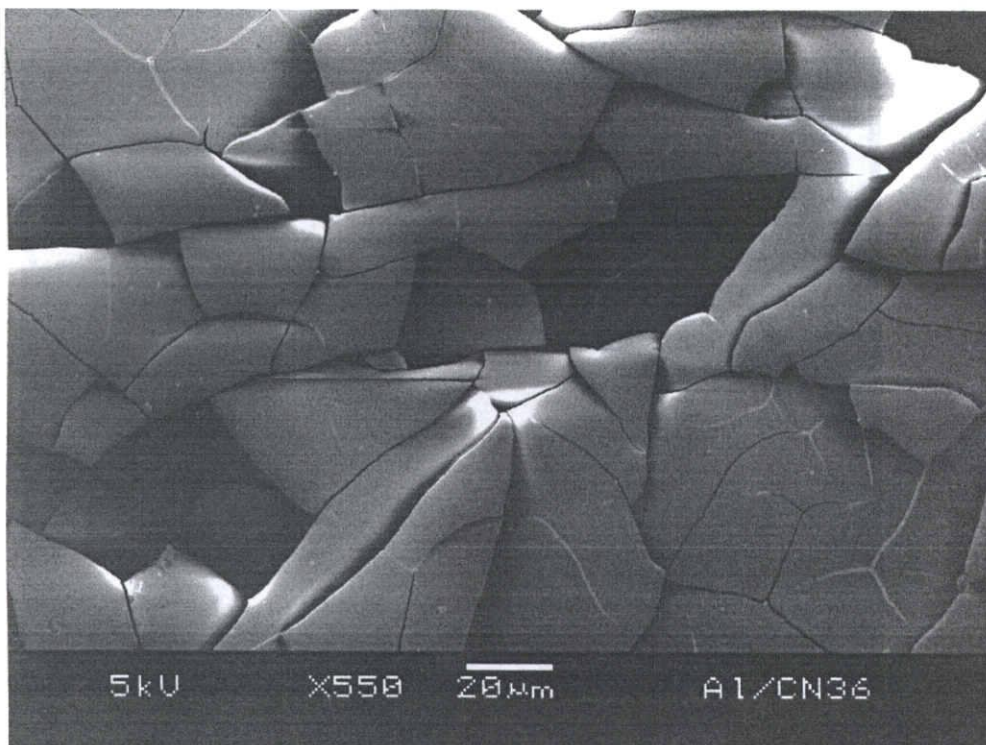


図 7.7 a-CN_x とその上に蒸着した Al 薄膜



(a)



(b)

図 7.8 a-CN_x に蒸着した Al 薄膜表面の SEM 像

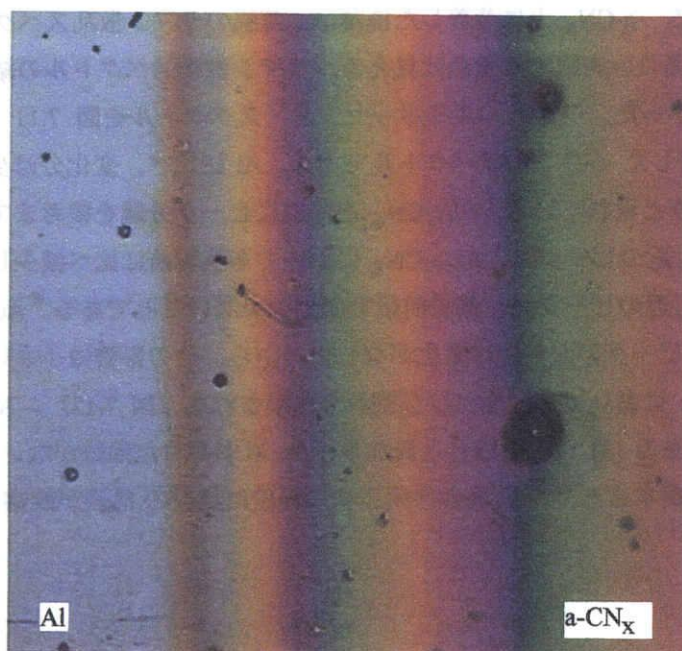
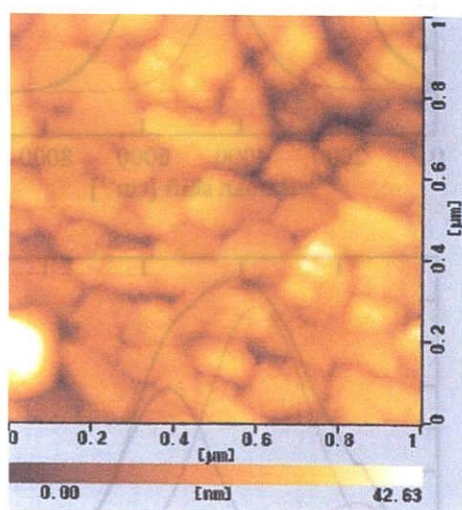
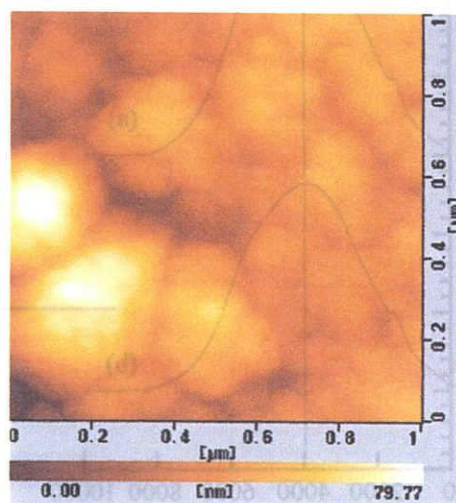


図 7.9 Al 蒸着した基板とその上に作製した $a\text{-CN}_x$ 薄膜の CCD カメラの画像



(a). Al



(b). $a\text{-CN}_x$

図 7.10 Al 蒸着した基板とその上に作製した $a\text{-CN}_x$ 薄膜の AFM 像

7-4 Au と a-CN_x の界面

§ 7-3 と同様の方法で、a-CN_x 上に蒸着した極薄 Au 薄膜のラマン散乱スペクトルを測定した。Au 薄膜の厚さは 49.4 nm であり、肉眼では青色に見える。ラマン散乱スペクトルの結果では、C-C の D ピークの変化はほとんど無かった。フォト・ルミネッセンス・スペクトルを図 7.11 に示す。(a) が下地の a-CN_x、(b) が Au を蒸着した a-CN_x のスペクトルである。Al に比べ、変化分は少ないが、6000 cm⁻¹ 付近にある肩がややはっきりと現れている。Al/a-CN_x と同様にピーク分離を参考までに行った。Al/a-CN_x でも観測した 6000 cm⁻¹ 付近のピークは、Au/a-CN_x においても蒸着前に比べ減少している。Al の場合と異なる点は、2000 cm⁻¹ 付近のピークが、蒸着前後で変化が少ないことである。Au の散乱光のスペクトルが 2000 cm⁻¹ にあるが、ピークの大きさに変化がないことから、その影響は小さいことがわかる。

Al の場合と同様、Au においても表面にひび割れが観察された(図 7.12)。Au の内部応力は 50 ~ 70 MPa の引っ張り応力である [3]。Al の場合と異なり、Au は剥がれた形跡がないがこれは Al より薄いためである。SEM 像を観察すると、Al の場合と同じく、表面に無数の亀裂が観察できた(図 7.13)。

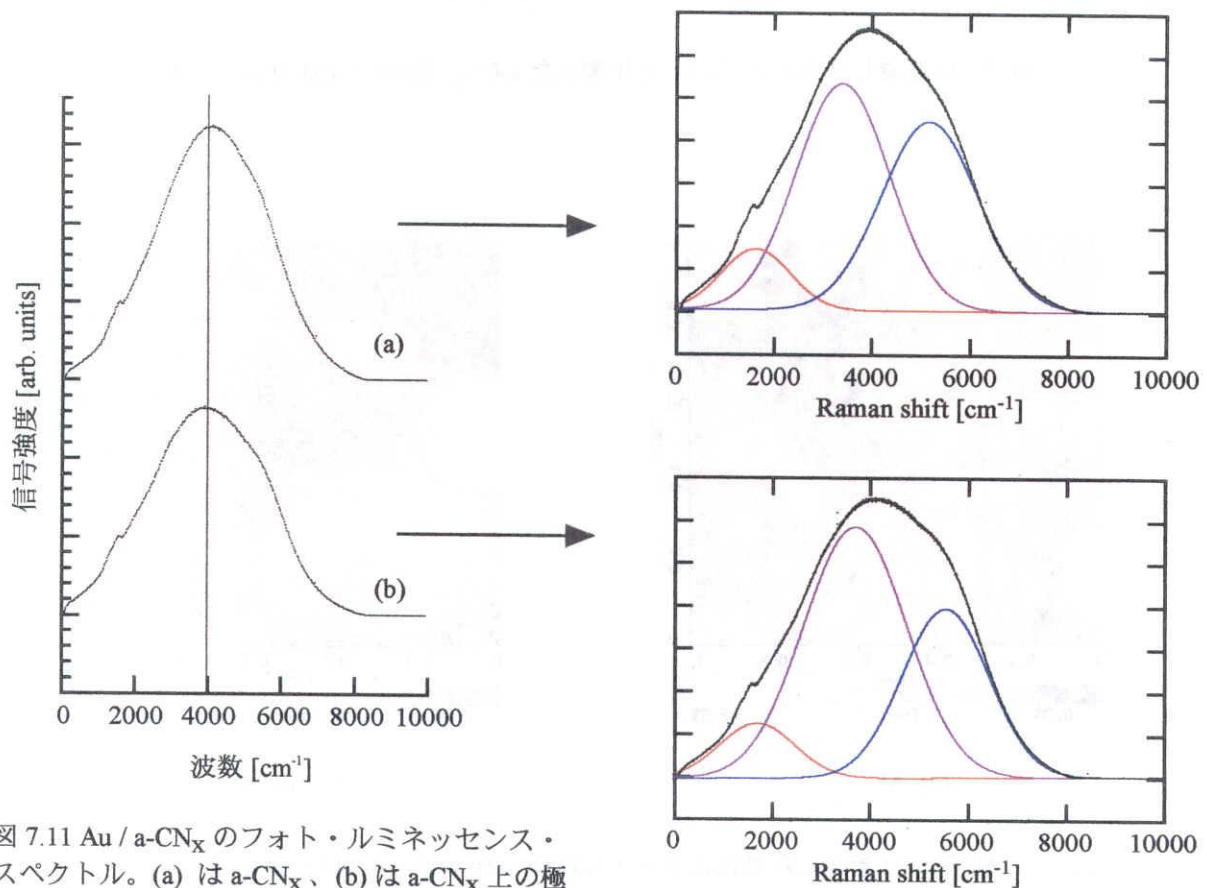


図 7.11 Au / a-CN_x のフォト・ルミネッセンス・スペクトル。(a) は a-CN_x、(b) は a-CN_x 上の極薄 Au 膜

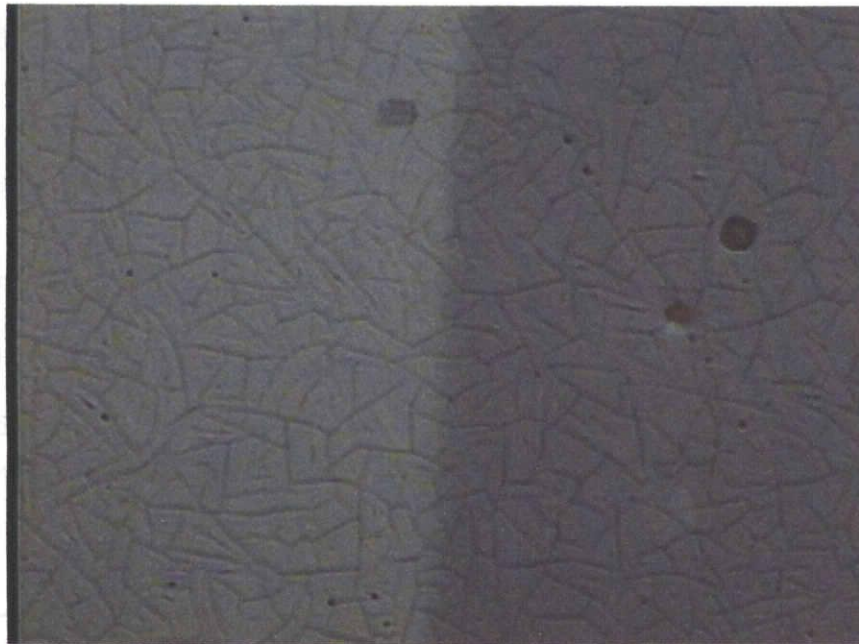


図 7.12 a-CN_x に蒸着した Au 薄膜の CCD 画像

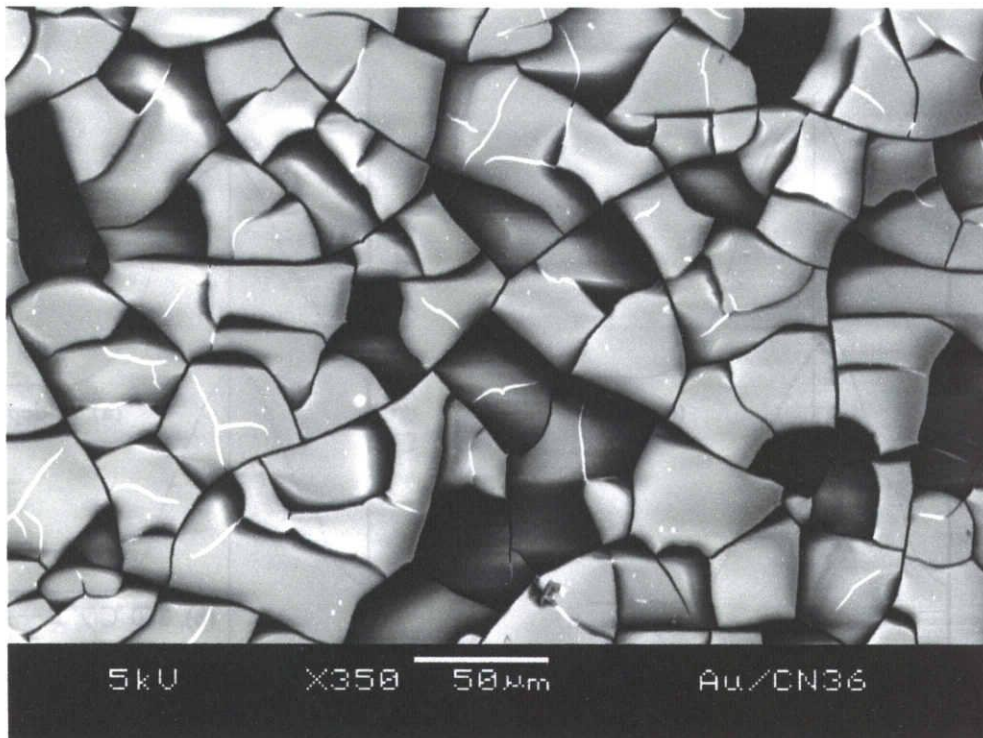


図 7.13 a-CN_x に蒸着した Au 薄膜の SEM 像

7-5 アニールによる界面状態の変化

Si と Pd を重ね合わせた試料をアニールすると、ラマン散乱スペクトルがアニール前と比べて明らかに変化することが知られている [3]。また、Si と Au を重ね合わせた試料を 200 °C でアニールすると Si の上に Au の花が咲いたような模様が現れる [5]。Si と Ni では、500 °C でアニールすると、 NiSi_2 が部分的にできる [6]。ULSI の製造過程ではアニールが必須である。そのため、 a-CN_x と Al および Au の界面がアニールすることによりどのように変化するか調べた。

装置は § 6-2 で使用したものと同様である。アニールの温度は 200 °C (昇温率 2 °C/min、降温率 2 °C/min) 真空中である。評価方法は、ラマン分光法と SEM を用いた。しかし SEM は試料の絶縁性が高すぎて測定には至らなかったため、ここではラマン分光法の結果について述べる。

ラマン散乱スペクトルで測定できる 1570 cm^{-1} 付近のピークから得られる sp^3 結合量をアニール前後で比較すると表 7.1 のようになった。薄い Al を蒸着した a-CN_x はアニールすると sp^3 結合量が増加し、Au を蒸着した a-CN_x はほとんど変化がなかった。

図 7.14, 7.15 にアニール前後のフォト・ルミネッセンス・スペクトルを示す。Al/ a-CN_x の試料は Al が極薄い a-CN_x と Al の境界部分の Al 部分を測定した。Au/ a-CN_x の試料は、Au が大変薄いため (肉眼で青色に見える) 蒸着部分の中央を測定した。図 7.14 の Al/ a-CN_x 、図 7.15 の Au/ a-CN_x とともに一番大きなピークがアニールによって左側にシフトし、 6000 cm^{-1} にあるピークが小さくなっている。

表 7.1 アニールによる sp^3 結合量の変化 (試料番号 36)

金属の種類	アニール前	アニール後
Al	0.23	0.30
Au	0.28	0.27

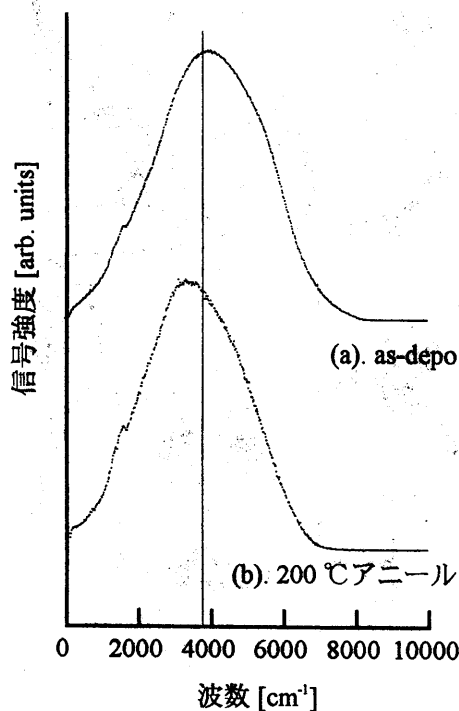


図 7.14 アニールした Al/ a-CN_x の
フォト・ルミネッセンス・スペクトル

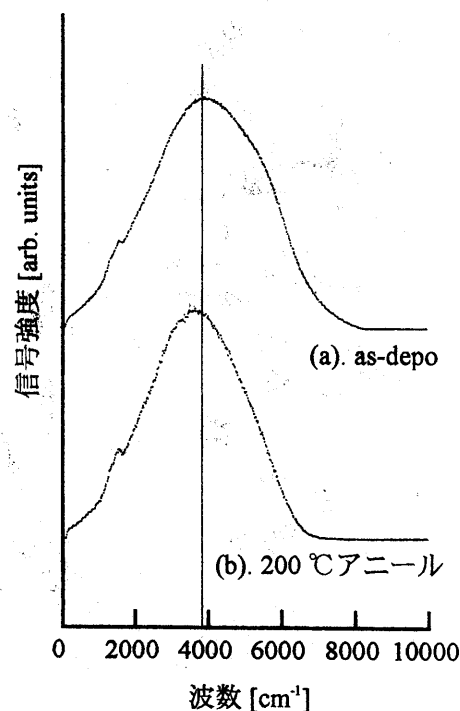


図 7.15 アニールした Au/ a-CN_x の
フォト・ルミネッセンス・スペクトル

7-6 Cu と a-CN_x の界面

近年、Si デバイスに対する Cu 配線材料の適用が注目を集めている [2, 7-12]。Cu は、従来配線材料として用いられてきた Al に比べ低抵抗であり、Al 配線で問題となっている微細化による配線抵抗値の増大に対して有利である。しかし Cu 配線材料を Si デバイスに応用するには、Cu 原子の Si 基板あるいは層間絶縁膜への拡散が障害となる。Cu は Si 中で深い準位をとるため、わずかな Cu 原子の拡散によってもリーク電流の増加など、デバイス性能の著しい劣化を招く [2, 11]。このため、Cu 配線の実用化には Cu の拡散を防止するバリア層を Cu と Si あるいは層間絶縁膜との間に挿入する必要がある。

a-CN_x に対する Cu の振る舞いは、解明されていない。本研究では、その一端を明らかにする。

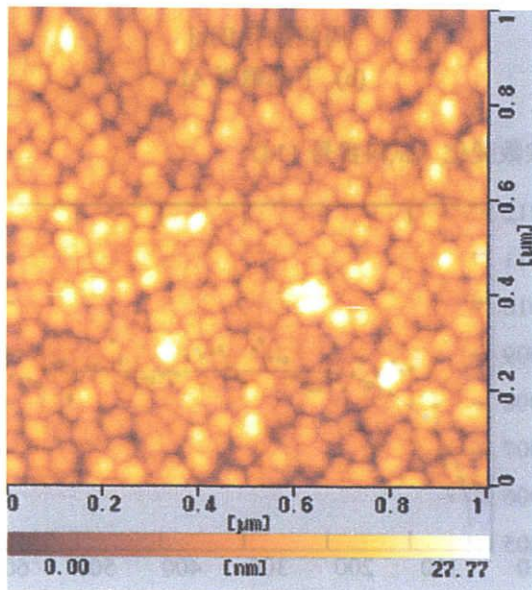
評価方法は、誘電率の測定である。電極により比誘電率にどのような違いが現れるのか調べた。

Cu は Al などに比べて融点が高いため、蒸着法ではなくスパッタ法を用いて薄膜を作製した。ターゲットに純度 99.99 % の Cu、スパッタガスは Ar である。成膜条件を表 7.2 に示す。スパッタ装置の構造上、下部電極を Cu、円形の上部電極に Al を用いた、コンデンサを作製した。比較する試料は、上下とも Al 電極である。Al 薄膜は蒸着法により室温で作製した。

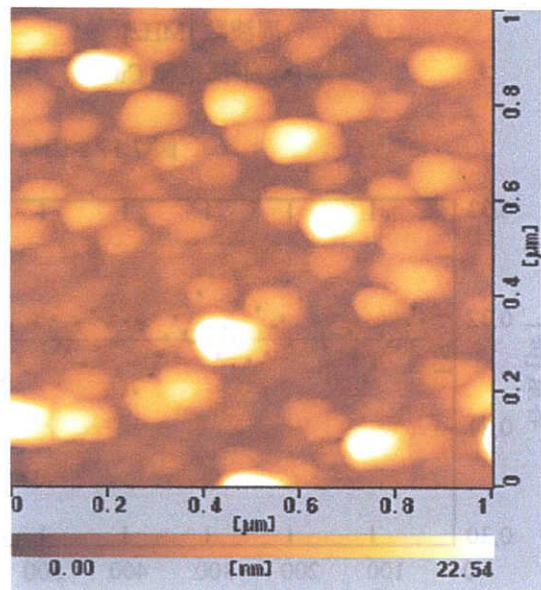
図 7.16 は、蒸着法で作製した Al と、スパッタ法で作製した Cu 薄膜の AFM 像である。平均粒子径は Cu の方が小さいかった。平均粒子径は、Cu が 58.85 nm、Al が 88.71 nm であった。

表 7.2 Cu 成膜条件

投入電力 [W]	Ar ガス圧 [Torr]	基板温度 [°C]	成膜時間 [hour]
50	0.12	室温	2



(a). Cu



(b). Al

図 7.16 スパッタ法で作成した Cu 薄膜と蒸着法で作成した Al 薄膜の AFM 像

図 7.17 は、Al、Cu を電極としたときの、 $a\text{-CN}_x$ の容量の周波数依存性である。(a) が下部電極が Cu の試料、(b) が下部電極が Al の試料である。 $a\text{-CN}_x$ は同時に成膜した同じ試料であるが、膜厚が異なるため、(a) と (b) では容量の値が異なる。周波数依存性を調べると、下部電極が Cu の試料は周波数が高くなるにしたがい、容量が小さくなり、下部電極が Al の試料は大きくなる傾向が見られた。これまで測定した上下ともに Al 電極の $a\text{-CN}_x$ は、どれも周波数が高くなるにしたがい、容量が大きくなる傾向が見られた。

また、上下 Al 電極の試料は試料設置から容量の安定までに数 10 秒の時間を要することが経験的にわかっている。図 7.18 は、容量の経時変化を示している。下部電極が Cu の試料は、容量の変動は大きいものの、時間による変化はなかった。Al が下部電極の場合、測定開始直後は容量が大きく、測定から 100 秒が経過したところから容量が一定になった。上下 Al の $a\text{-CN}_x$ は、ほとんどの場合、図 7.18 (b) のように、測定開始からしばらくは容量が小さくなり、ある時間経過すると、狭い範囲で周期的に増減を繰り返す。

抵抗値は図 7.19 に示すような時間的変化があった。(a) の下部電極が Cu の場合は抵抗値はほとんど変化しなかったが、(b) の Al の場合は、時間が経つにしたがい抵抗値が大きくなった。これらの原因とし

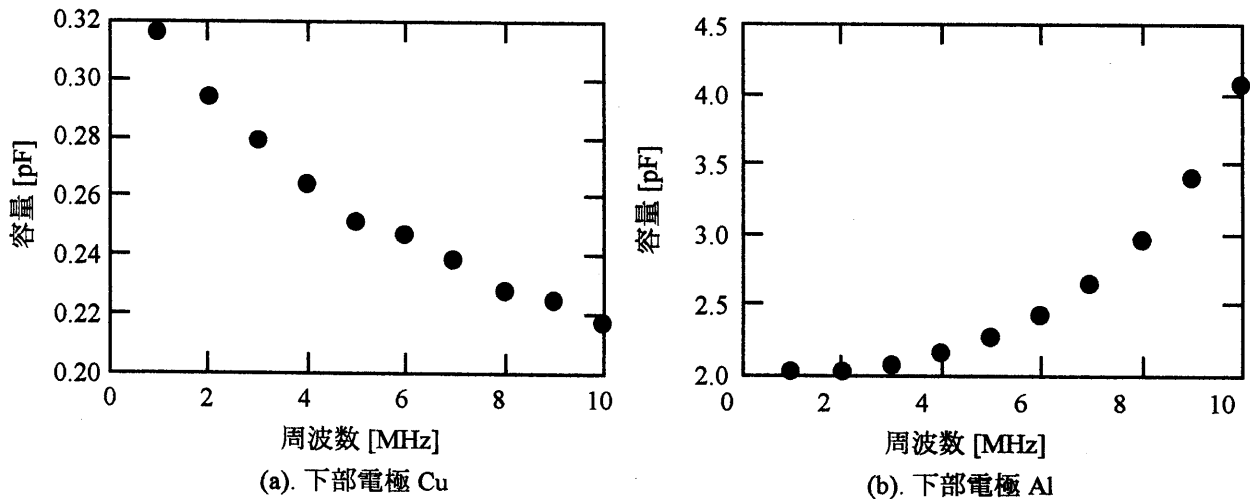


図 7.17 $a\text{-CN}_x$ の容量の周波数変化 (試料番号 114)

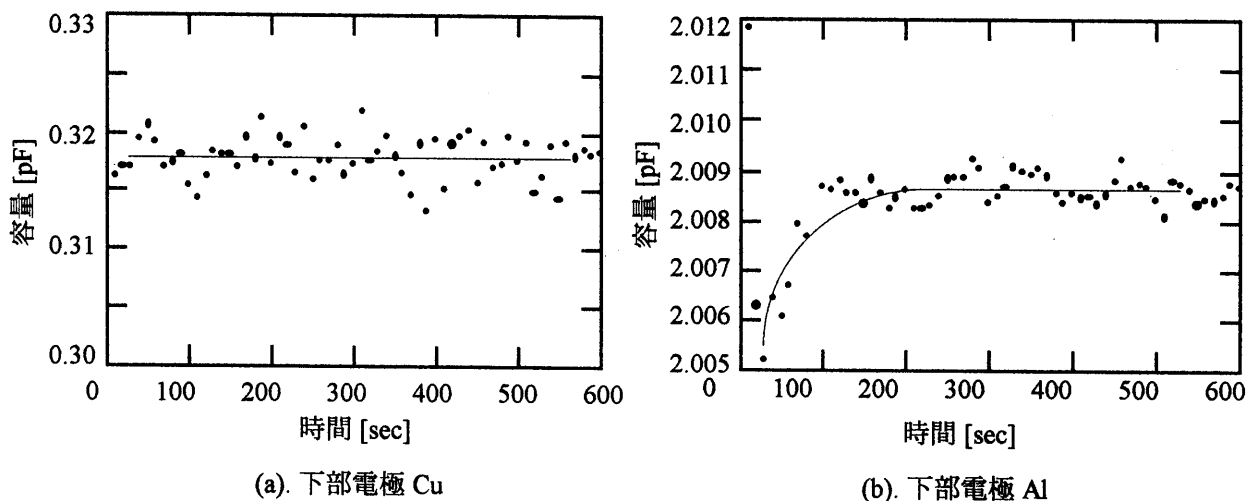
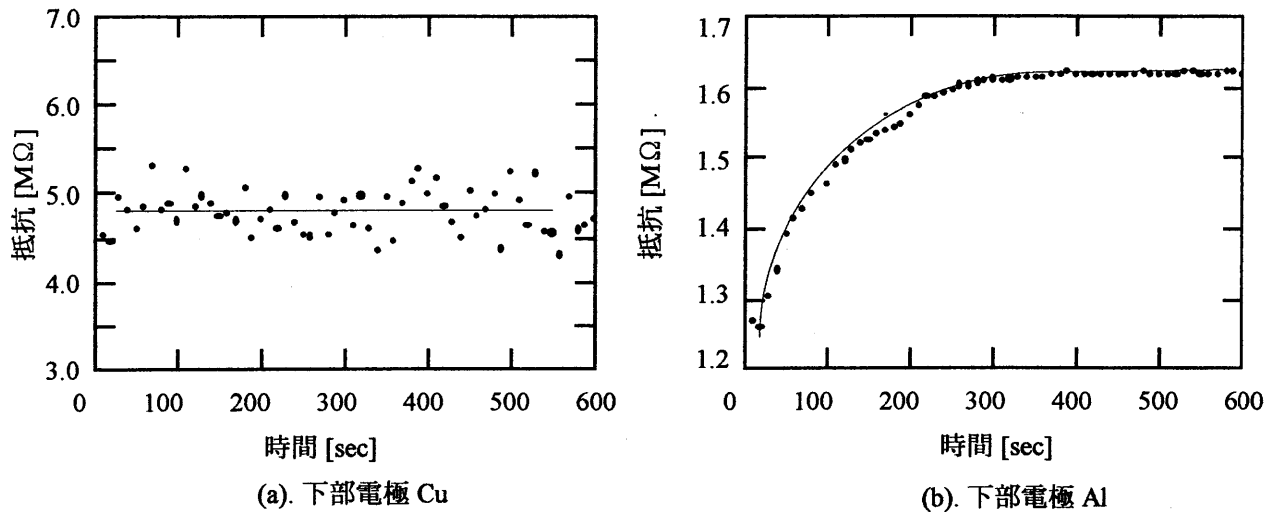


図 7.18 $a\text{-CN}_x$ の容量の経時変化 (測定周波数 1 MHz、試料番号 114)


 図 7.19 a-CN_x の絶縁抵抗 (LCR メータで測定) の経時変化 (試料番号 114)

て、a-CN_xと電極金属間の界面状態が、時間とともに変化することが考えられる。容量や抵抗値は、時間を経て再度測定した場合には元の値に戻るから、この界面状態の変化は、再現性があり、構造変化とは考えにくい。よってこの原因の1つとして以下の点が考えられる。

金属と絶縁体が接触すると、図 7.20 に示すように界面に電荷が溜まる。これはフェルミ準位が金属より絶縁体の方が高いため、絶縁体の接触面付近の電子が金属側に流れ込むために起きる [7]。a-CN_x コンデンサに電界を加えると、この電荷が移動し、ある時間で移動が止まるまたは安定するために、図 7.18 や図 7.19 の (b) のような現象が起きるのではないかと、現在のところ考えている。

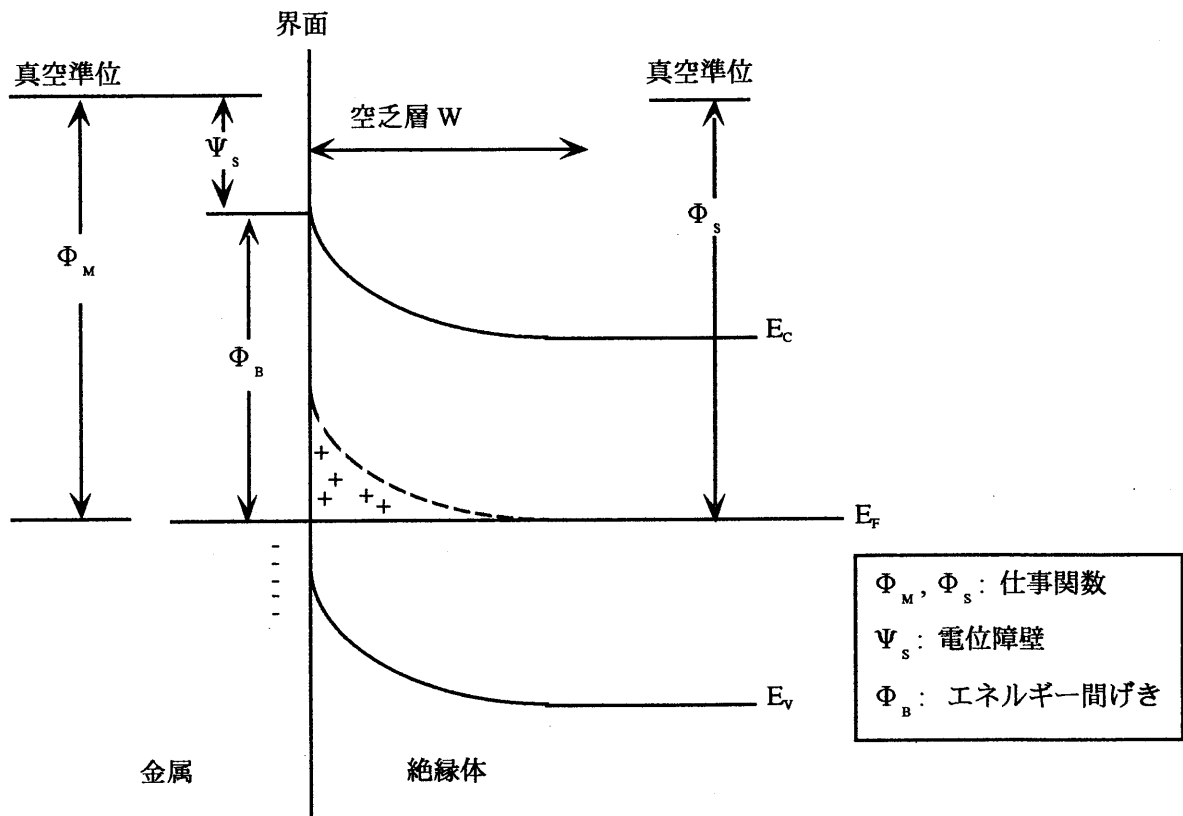


図 7.20 絶縁体と金属の界面のバンドモデル図 [7]

【 参考文献 】

- [1]. 中野正 : 電子材料, 7 月号, p. 28 (1999).
- [2]. 吉川公麿 : 応用物理, Vol. 68, No. 11, p. 1215 (1999) .
- [3]. R. J. Nemanich C. C. Tsai, M. J. Thompson and T. W. Sigmon : J. Vac. Sci. Technol., 19, p. 685 (1981).
- [4]. C. C. Tsai, R. J. Nemanich and M. J. Thompson : J. Vac. Sci. Technol., Vol. 21, p. 632 (1982).
- [5]. 応用物理学会編 : "応用物理データブック", p. 319 (丸善, 1994).
- [6]. M. Izmajlomcz and W. I. Milne : Electronic Devices and Materials Group Research Activities 2000, (Univ. Cambridg, 2000).
- [7]. C. Y. Chang and S. M. Sze eds.: "ULSI Technology", (McGraw-Hill international editions, 1996).
- [8]. D. Martini, R. Sutcliffe and J. Kelber : " Low-Dielectric Constant Materials III", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 476, p. 61 (1997) .
- [9]. E. Kondoh and T. P. Nguyen : " Low-Dielectric Constant Materials III", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 476, p. 81 (1997) .
- [10]. C-K. Hu : " Low-Dielectric constant materials IV", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 511, p. 305 (1998) .
- [11]. 守山美希、村上正紀 : 応用物理, Vol. 68, No. 11, p. 1247 (1999).
- [12]. S. S. Wong, A. L. S. Loke, J. T. Wetzel, P. H. Townsend, R. N. Vrtis and M. P. Zussman : " Low-Dielectric constant materials IV", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 511, p. 217 (1998).
- [13]. T. Iwasaki, M. Aono, S. Nitta, H. Habuchi, T. Itoh and S. Nonomura : Diamond and Rerated Materials, Vol. 8, p. 440 (1999).

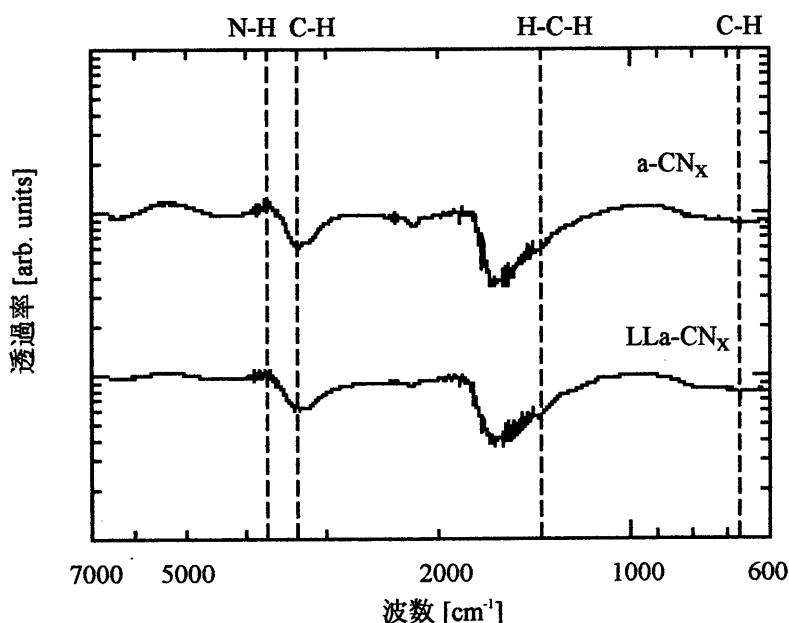
第8章 低誘電率化

8-1 はじめに

第3章で、 $a\text{-CN}_x$ の誘電率は窒素量に依存することを述べた。窒素の量を増やすには基板温度を高くする必要がある [1]。本研究で用いた製膜装置では、基板温度 450°C で作製した窒素量 ($x=\text{N/C}$) 0.86 の $a\text{-CN}_x$ が、窒素量の最高値である。しかし、窒素量を増加させるために基板温度を高温にすることは、低温成膜が望まれる LSI 工程に適した方法とは言えない。 $a\text{-C}_3\text{N}_4$ ($x=1.33$) の作製が技術的にも困難であることから、窒素量以外の他の方法による低誘電率化を考えなくてはならない。そこで着目したのが、水素ラジカルによる分極率の高い結合のエッチングと多孔質化を目的とした $a\text{-CN}_x$ の酸化である。

8-2 水素プラズマ処理の効果

水素による表面プラズマ処理は、もともと、 $a\text{-Si}$ 薄膜に比べ欠陥密度の多い $a\text{-CN}_x$ 薄膜のダングリングボンド（未結合手）を水素終端するために考えられた。 $a\text{-Si}$ では水素化することで欠陥の少ない良質な $a\text{-Si:H}$ 膜が作製できることはよく知られている [2]。 $a\text{-CN}_x$ の場合、原料ガスに水素ガスを用いた場合には、フォトルミネッセンス、電気抵抗等で良質な膜が得られないことから、スパッタ法により窒素ガスのみで成膜した $a\text{-CN}_x$ 薄膜を水素プラズマ中に保持して、水素の内部拡散、欠陥減少を狙った。しかしこの場合水素原子は内部に拡散せず、水素プラズマの主な働きは $a\text{-CN}_x$ の化学エッチングであった。最表面だけをエッチングすることから、成膜とエッチングを繰り返すことによって（この方法を本研究ではレイヤー・バイ・レイヤー法と呼ぶ）試料（ LLa-CN_x と表記する）を作製したところ、通常の方法で作成した $a\text{-CN}_x$ に比べ、抵抗率が一桁程度高かった [3]。水素プラズマ処理を $a\text{-CN}_x$ に施すことは、絶縁性を高める働きがあることが伺える。ここでは水素プラズマ処理により $a\text{-CN}_x$ の結合形態の変化や sp^3 結合量の変化など、基礎物性に関する水素プラズマ処理の効果について述べる。図 8.1 に同条件で成膜した $a\text{-CN}_x$ と LLa-CN_x の赤外吸収スペクトルと水素との主な結合を示す。

図 8.1 $a\text{-CN}_x$ と LLa-CN_x の赤外吸収スペクトル

8-2-1 実験方法

初めに $a\text{-CN}_x$ 薄膜を作製する。基板は Corning 7059 ガラス、投入電力 85 W、窒素ガス圧 0.12 Torrである。基板温度は室温（試料番号 102）と 200 °C（試料番号 107）の二種類作製した。

水素プラズマ処理の装置は $a\text{-CN}_x$ と同じスパッタ装置を用いる。プラズマ発生も同様の手順で行い、2 時間のプレスパッタの後、シャッターを開け、10 分間、 $a\text{-CN}_x$ 薄膜に水素プラズマ処理を施す。投入電力（85 W）、基板温度（室温、200 °C）は $a\text{-CN}_x$ 薄膜の作製条件と同様である。水素のガス圧は 0.5 Torr とした。

水素プラズマ処理中、グラファイトターゲットは所定の位置に置いたままにしてある。これは、後述するレイヤー・バイ・レイヤー法で試料を作製する時と同様の条件にするためである。水素プラズマ処理時にだけ挿入したガラス基板には膜が堆積しなかったことから、ターゲットが内部に入っていても成膜は行われないことを確認した。

8-2-2 基礎物性に対する効果

水素プラズマ処理を行うことによって膜厚が減少することから、水素プラズマ処理の主な効果はエッチングであることがわかった。水素ラジカルのエッチング効果は強く、エッチングレートは投入電力、基板温度によっても異なるが、毎分 10 ~ 70 Å 程度であった。

エッチングによる結合状態の変化を XPS を用いて測定した。水素プラズマ処理前後の C1s XPS スペクトルを図 8.2 に示す。図 8.2 の (a) は基板温度が室温で作製した試料（#102）、(b) は 200 °C で作製した試料（#107）のスペクトルである。どちらの試料においても水素プラズマ処理によって 285 ~ 287 eV にかけて現れる炭素と窒素の結合（C-N、C=N、C≡N）[4-6] が小さくなっている。表 8.1 に示すように窒素量もそれに伴い減少した。

sp^3 結合量は水素プラズマ処理を行うことによって増えるという傾向があった。室温で作製した試料（#102）の表面のラマンスペクトルを測定したところ、プラズマ処理前の sp^3 結合量が 0.12、水素プラズマ処理後が 0.15 と、水素エッチングにより若干 sp^3 結合量が増加した。

以上のことから、水素ラジカルは膜中の弱い結合を選択的にエッチングするか、または sp^2 結合から sp^3 結合へと構造を変化させる効果があるといえる。

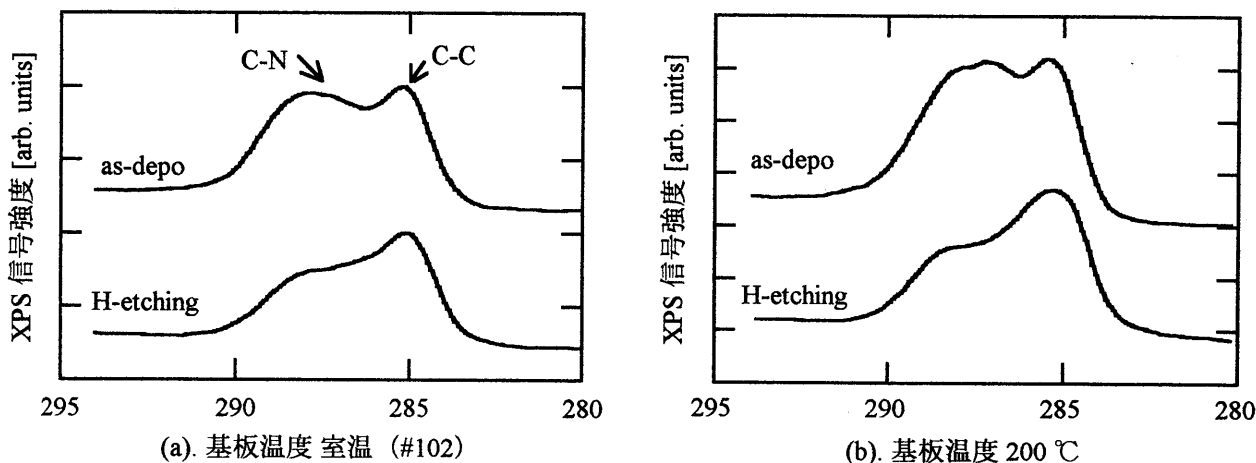


図 8.2 水素プラズマ処理による C1s XPS スペクトルの変化

表 8.1 水素プラズマ処理による組成比 N/C の変化

基板温度 \ プラズマ処理	前	後
室温	0.57	0.44
200℃	0.59	0.36

表 8.2 水素プラズマ処理による屈折率の変化

基板温度 \ プラズマ処理	前	後
室温	1.57	1.66
200℃	1.70	—

8-3 酸素プラズマ処理の効果

水素ガスとは別に、酸素ガスを用いたプラズマ処理も行った。

低誘電率化の方法は、主に密度を下げるものと分極率を減らすことにある。そこで炭素、窒素、酸素による成膜を試みた。窒素と酸素 (NO_x)、炭素と酸素 (CO_x) は常温常圧下では気体であるため、三者の化合物は最も気体に近い材料といえる。初めに行った実験ではスパッタガスに窒素と酸素の混合ガスを用いたが、基板に膜が作製できなかった。これは $\text{a-CN}_x\text{O}_y$ 薄膜を生成する以前に、 NO_x 、 CO_x などのガスが生成し、排気されてしまうためだと思われる。そこで作成方法を窒素ガス、酸素ガスそれぞれを交互に反応室に導入するレイヤー・パイ・レイヤー法にすることで、 NO_x の生成を押さえ、成膜が行われるようにした。この方法では、 a-CN_x を作製した後、その表面を酸素プラズマ処理する。 a-CN_x の最表面を酸素プラズマ処理した場合の物性変化をここで簡単に述べる。

8-3-1 実験方法

水素プラズマ処理の場合と同様であるが、酸素ガスの圧力は 0.12 Torr である。元となる a-CN_x は水素プラズマ処理を行った試料と同じ #102、#107 を用いている。

8-3-2 基礎物性に対する効果

酸素プラズマ処理を行った a-CN_x の膜厚は、減少する場合と増加する場合があることがわかった（本研究で用いた 2 つの試料は、どちらも膜厚は減少した）。同条件であっても、膜厚は減少する場合と増加する場合があり、どのような要因で、エッチングの（または成膜の）効果が強く現れるのかについて

は現在のところ明らかになっていない。

酸素プラズマ処理前後の C1s XPS スペクトルを図 8.3 に示す。図 8.3 の (a) は基板温度が室温で作製した試料 (#102)、(b) は 200 °C で作製した試料 (#107) のスペクトルである。どちらの試料においても 285 ~ 287 eV に見られる炭素と窒素に関係したピークが酸素プラズマ処理によって小さくなり、C-O に起因すると言われる 288 eV 付近の高エネルギー側のピーク [4-6] が大きくなっている。窒素量の変化はプラズマ処理前の窒素量と比較すると表 8.3 に示すように、減少した。酸素は反対に、増える傾向にあった。炭素に対する窒素と酸素の混合比 (N+O)/C は、約 1 となる。

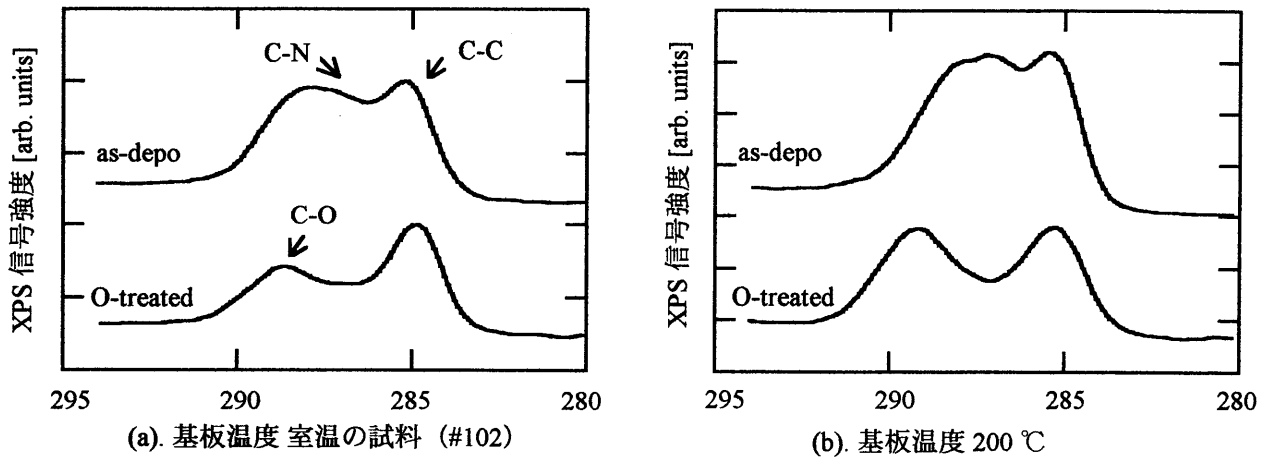


図 8.3 酸素プラズマ処理による C1s XPS スペクトルの変化

表 8.3 酸素プラズマ処理による組成比の変化

プラズマ処理 基板温度	N/C		O/C	
	前	後	前	後
室温	0.57	0.37	0.20	0.43
200°C	0.59	0.54	0.14	0.36

表 8.4 酸素プラズマ処理による屈折率の変化

プラズマ処理 基板温度	前	後
室温	1.57	1.71
200°C	1.70	1.76

屈折率は #102、#107 とともに増加した。

ラマン分光法によって得られた炭素の sp^3 結合の割合は、プラズマ処理前が 0.12 であったのに対し、酸素プラズマ処理後が 0.14 となった。酸素プラズマ処理は、水素の場合と同様、弱い結合を選択的にエッチングまたは強い結合に組み替える効果があると考えられる。

8-4 レイヤー・バイ・レイヤー法

前節までで、水素と酸素によるプラズマ処理の目的と効果について述べたが、これらはいずれも、最表面に限ってその効果が発揮される。誘電率を測定するためには、第3章でも述べたように、サンドウィッチ型電極にする必要があり、各プラズマ処理を表面だけに行ったのでは、プラズマ処理の効果が小さい。そこで、試料全体に各プラズマ処理の効果を行き渡らせるためにレイヤー・バイ・レイヤー法と呼ばれる方法で試料を作製した。

レイヤー・バイ・レイヤー法とは、違う性質の薄膜を層状に積み重ねて試料を作成する方法である。本研究では $a-CN_x$ 薄膜の作製途中に別種のガス（本研究では水素ガスまたは酸素ガス）でプラズマ処理することを意味する。まず初めに、窒素ガスを反応室内に導入して、数 10 nm という極薄い $a-CN_x$ を成膜する。その後窒素ガスを完全に排気したのち水素ガスまたは酸素ガスを反応室内に導入し、数秒間プラズマ処理を行う。その後、水素ガスまたは酸素ガスを排気して、再度窒素ガスを導入し $a-CN_x$ を成膜する。その行程を数 10 回繰り返すことで試料を作製する。この方法で作成した試料はレイヤー・バイ・レイヤー法で作製したという意味で、レイヤー・バイ・レイヤー (Layer-by-Layer) の頭文字を取って LLa- CN_x などと表す。なお、試料の最表面は図 8.4 に示すように $a-CN_x$ 層である。

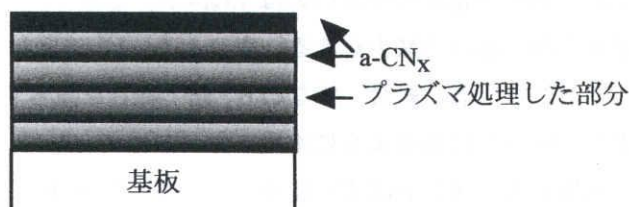


図 8.4 レイヤー・バイ・レイヤー法によって作製した試料

8-5 レイヤー・バイ・レイヤー法で作製したアモルファス窒化炭素系薄膜の誘電特性

つぎに、誘電特性に対する水素と酸素プラズマ処理の影響を調べるため、水素、酸素それぞれのレイヤー・バイ・レイヤー法で作製した試料と $a-CN_x$ の誘電特性を比較検討した。

ここで、それぞれの試料の略称についてまとめる。

- ⇒ $a-CN_x$: 窒素ガスだけを原料ガスとして作製した試料。
- ⇒ LLa- CN_x : 窒素ガスと水素ガスを交互に反応室に導入して作製した試料。成膜途中で水素エッチングを行うが、膜中に水素は残留しない。レイヤー・バイ・レイヤー法で作製する $a-CN_x$ という意味で $a-CN_x$ の前に LL をつけて $a-CN_x$ と区別する。
- ⇒ LLa- CN_xO_y : 作製方法は LLa- CN_x と同じレイヤー・バイ・レイヤー法であり、水素ガスの変

わりに酸素ガスを導入する。この試料は酸素プラズマ処理した部分に酸素が残っているため、 $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ と表現する。

8-5-1 作製条件

a-CN_x 、 LLa-CN_x 、 $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ の 3 種類の試料について誘電率を比較する。成膜条件は、どの試料も投入電力 85 W、窒素ガス圧 0.12 Torr、基板温度 200 °C、基板の材質 Corning 7059 ガラスである。 LLa-CN_x は水素ガス圧が 0.5 Torr、 $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ は酸素ガス圧が 0.12 Torr、プラズマ処理時間は各40秒、レイヤー数は LLa-CN_x が 25 回、 $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ が 40 回である。

8-5-2 誘電率

図 8.5 は三種の共通項である基板温度 200 °C で作製した試料の 1 MHz 時の比誘電率であり、電子分極由来の ϵ_e を分離してある。つまり図中の白い部分が屈折率の二乗、斜線の部分が 1 MHz のときの比誘電率から屈折率の二乗を引いた残りとなる。斜線の部分は双極子分極 ϵ_o とイオン分極による比誘電率 ϵ_i の和である。双極子分極由来の誘電率は赤外吸収スペクトルとクラマース・クローニッヒ解析から得られるが、そのためには全周波数帯域におけるスペクトルが必要である。現在のところすべての周波数帯域でスペクトルを測定することはできないため、本論文では分離を行っていない。参考までに、同じ無機炭素系アモルファスである a-C:F の誘電率は、双極子分極 ϵ_o や電子分極 ϵ_e に比べイオン分極 ϵ_i がしめる割合は大変小さいことがわかっている [7]。

図 8.5 からわかるとおり、最も誘電率の小さいのは LLa-CN_x である。この原因として、水素エッチングによる sp^3 結合量の増加と弱い結合の減少がある。表 1.1 (p. 1) に示したように C-C 結合は C=C 結合に比べ分極率が小さいことから、弱い結合、すなわち sp^2 結合を減らすことによって、分極率を減少させることができる。また、図 8.2 にあるように水素プラズマは C-N より C=N や C≡N 結合がより削られやすい。これらの双極子モーメントは C-N が 0.22、C=N が 0.9、C≡N が 3.5 であるから、双

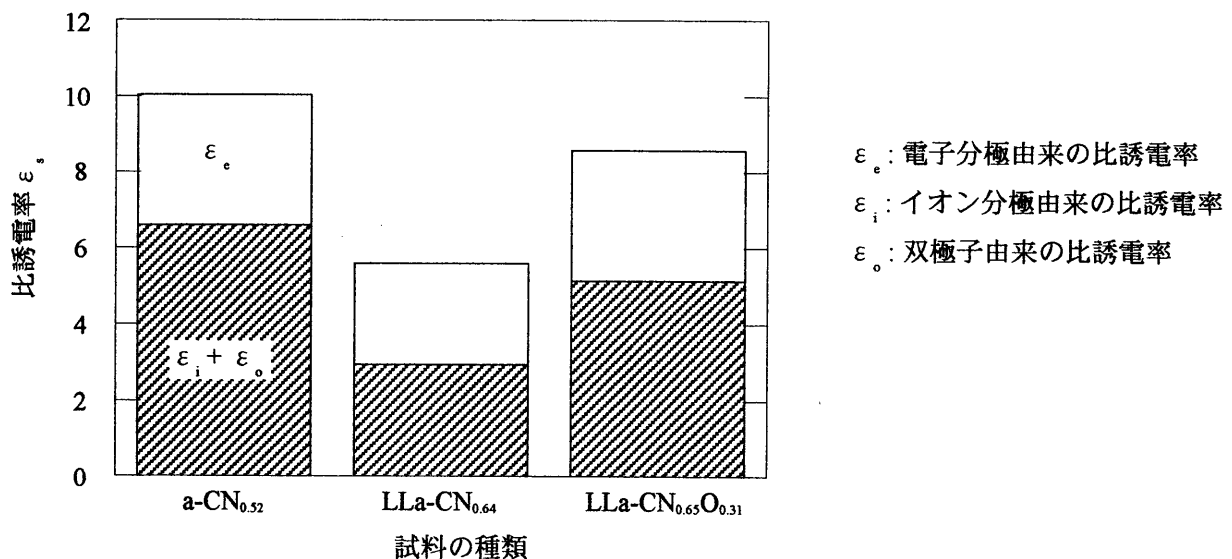


図 8.5 基板温度 200 °C で作製した試料の比誘電率にしめる各分極の割合

極子モーメントの大きな結合が水素プラズマによって削られることにより、誘電率全体が $a\text{-CN}_x$ より小さくなったと考えている。水素による低誘電率化の例として、窒素ガス雰囲気中、400℃でアニールした $a\text{-C:F}$ より水素ガス中でアニールした $a\text{-C:F}$ の方が双極子分極が大変小さくなる事が報告されている[7]。この場合も水素ラジカルが存在が誘電率の低下に関与していることが示されている。

$\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ は、酸素を原料に加えることによる密度の低下を期待したが、 $\epsilon_i + \epsilon_o$ が $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ より大きくなった。分子の永久双極子モーメントの分極率は C-C が 0.531 \AA^3 であるのに対し、C-O は 0.584 \AA^3 、C=O は 1.020 \AA^3 である。膜中の O は O-C または O=C の状態で存在しており、 $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ は LLa-CN_x より分極率の大きな結合を多数含むため、 $\epsilon_i + \epsilon_o$ が大きくなったのではないかと考えている。この $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ は絶縁破壊が容易に起きるため、測定できた試料が 5 個中 1 つしかない。酸素は成膜、エッチングどちらにも働き、現在のところ、成膜条件とそれらの働きとの間に相関は見られず、正確なことはわからないが、測定できなかった試料では、絶縁破壊しやすいことから、 $a\text{-CN}_x$ や LLa-CN_x に比べ多孔質な膜ができている可能性がある。多孔質なため上部の Al 電極作製時に Al が内部まで拡散して、導通してしまうのではないかと。測定できた試料は、空間があっても少ないか、狭く、酸素による分極率の増加が顕著に現れた例ではないかと考えている。膜を多孔質にすることは、低誘電率化への近道でもあるため、 $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ の表面を金属が拡散しないように SiO_2 などで覆うことで、低い誘電率が得られる可能性もある。いずれにしても、酸素プラズマ処理による低誘電率化は、今後の検討が必要である。

つぎに組成比と比誘電率の関係を図 8.6 に示す。 $a\text{-CN}_x$ と LLa-CN_x は窒素量が増すにしたがい比誘電率が小さくなる。

LLa-CN_x の場合、屈折率 n と比誘電率 ϵ_r は図 8.7 のような関係にある。屈折率が小さくなると、比誘電率も小さくなる場合、主な原因は電子分極が減ったことにある。 $a\text{-CN}_x$ の場合は、窒素量が増加することによって、屈折率が小さくなり、それに伴って比誘電率も小さくなった。 LLa-CN_x の場合、屈折率が

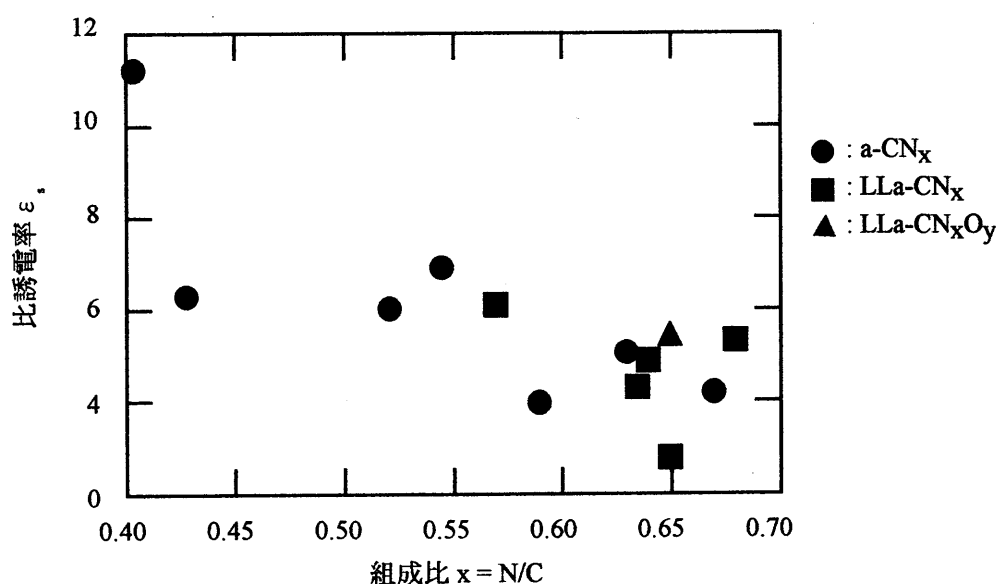


図 8.6 レイヤー・バイ・レイヤー法で作製した試料の比誘電率と組成比の関係

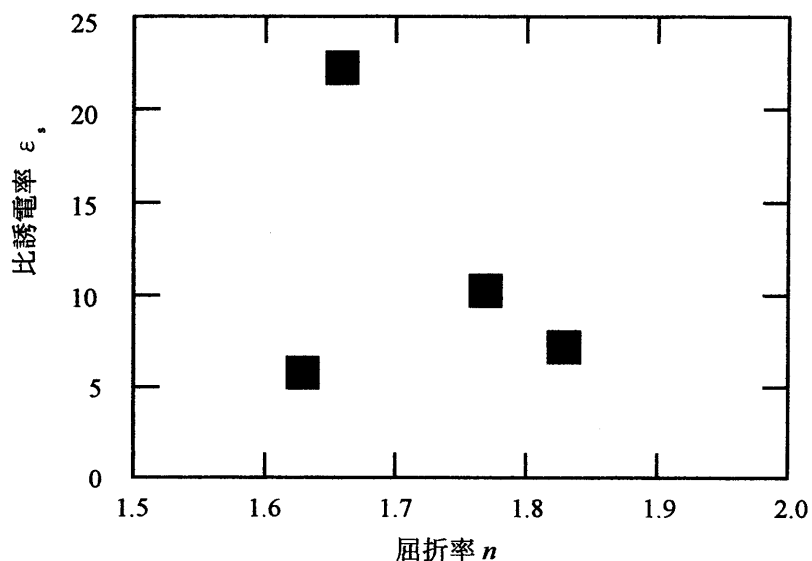
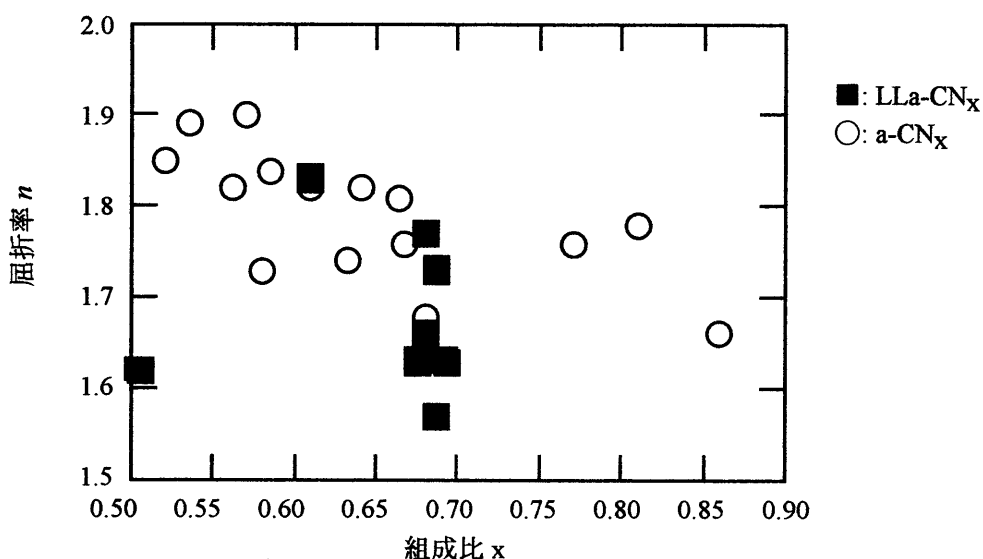
図 8.7 LLa-CN_x の比誘電率と屈折率図 8.8 LLa-CN_x の透過率スペクトルから求めた屈折率

図 8.8 に見られるように、組成比によらず減少する。図 8.7 では屈折率が小さくなると比誘電率が増加する部分があり、この 2 点から窒素量以外の要因で比誘電率が減少していることが考えられる。

そこで、エッチングの回数と比誘電率の関係を図 8.9 に表した。x 軸は、全体の膜厚を水素エッチングの回数で割ったもので、水素エッチングとつぎの水素エッチングのあいだに成膜された a-CN_x の膜厚を表している。水素エッチングは、a-CN_x の最表面だけに効果をおよぼすことから、膜全体にその効果を期待するためには、水素エッチングの間隔を短くする必要がある。図 8.9 の x 軸は、左側に行くにしたがい水素エッチングの効果が膜全体に現れることを示している。一回あたりの水素エッチング時間はすべて 40 秒である。の水素エッチングを頻繁に行うことによって、比誘電率は小さくなることがわかった。

では、水素エッチングは比誘電率において電子分極、イオン分極、双極子分極のうち、どの分極を減

らす効果があるのか。電子分極は屈折率から、イオン分極は赤外吸収スペクトルから、双極子分極は LCR メータの結果からそれぞれ、各分極の比誘電率を求めた。図 8.10 に結果を示す。水素エッチングの間隔が狭いほど（図左側）イオン分極および双極子分極が大きく減少していることがわかる。このことから、水素エッチングにより弱い結合が減少するため、分極が減ることを見いだした。ULSI 用低誘電率材料では ULSI の動作周波数である MHz 領域で支配的な双極子分極を小さくする必要があるため、水素プラズマ処理は $a\text{-CN}_x$ にとって有効な手段であることがわかった。得られた最も低い誘電率は 1.9 ($d_f=3.7$) である。この値は、現在研究されている無機系絶縁膜では大変低い部類に入り、フッ素などで多孔質化させない薄膜としては最も低い値である [8]。

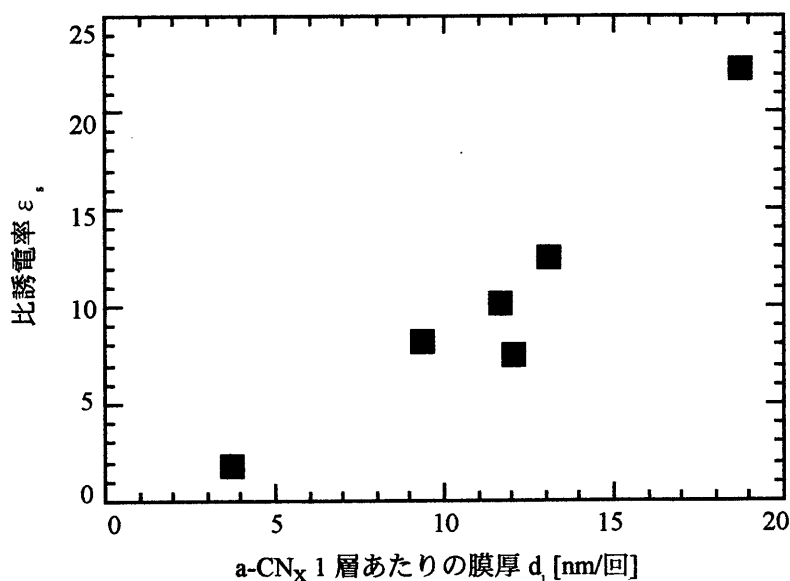


図 8.9 LLa-CN_x におけるレイヤー数と比誘電率の関係（基板温度：室温）

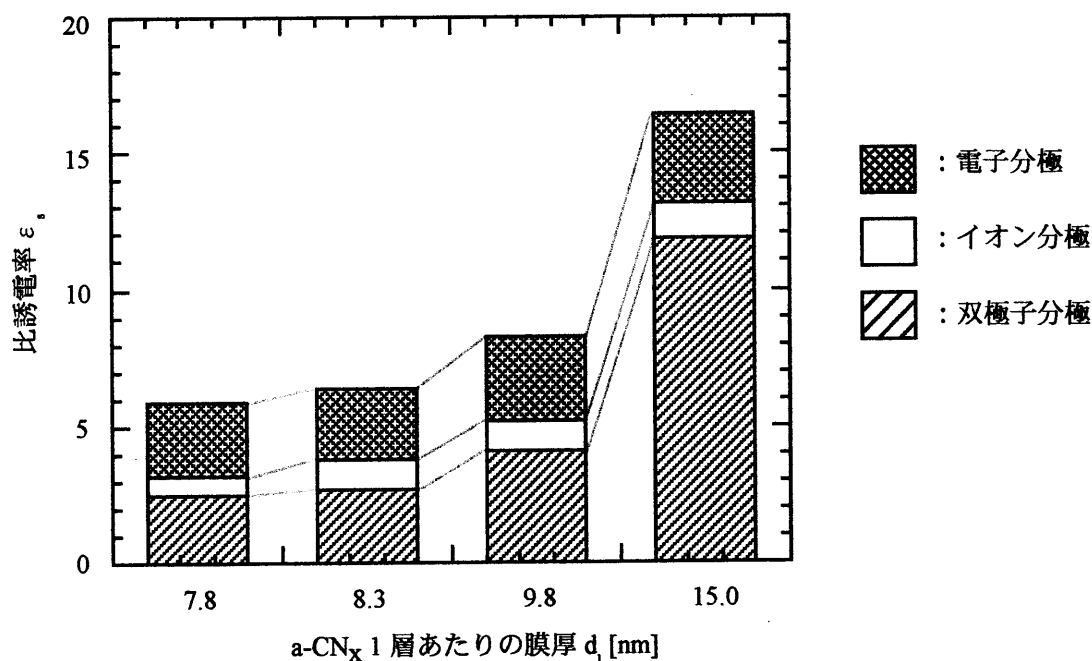


図 8.10 比誘電率に占める各分極の割合と水素エッチング

8-6 LLa-CN_xの抵抗率

LLa-CN_xの電気伝導から得られた抵抗率は図 8.11 に見られるように、同じ組成比が同じ場合 a-CN_x のそれより大きい。

LCR メータで測定した抵抗率は図 8.12 のようになった。抵抗率が図 8.11 より小さいのは § 4-2-2 で述べた、電極間隔のばらつきのためであると考えられる。

1層当たりの膜厚に対する抵抗率は、膜厚が厚いほど抵抗率が小さくなった。水素エッチングにより、sp³ 結合が相対的に増えることは先に述べたが、sp³ が増えたという事は sp² 結合が減ったと言い換えることができる。sp² 結合は伝導性をもつため、絶縁体として応用する場合の a-CN_x においては少ない方がよい。sp² 結合を減少させる水素エッチングは、抵抗率を向上させる効果もあることがわかった。水素エッチングを膜全体に施すことは容易ではないが、レイヤー・バイ・レイヤー法において、水素エッチングの回数を増やすことで、水素エッチングの効果を膜全体におよぼすことができる。図 8.13 で、同じ膜厚で考えたときレイヤー数の多い試料、つまり水素エッチングを行う間隔が短い試料（1 層当たりの a-CN_x が厚い）ほど抵抗率が高いのは、sp² の量が膜全体で減ったためである。それを模式的に表したのが図 8.14 である。図 8.14 (a) はレイヤー数 3、(b) は 5 の LLa-CN_x で、試料全体の膜厚は同じとする。レイヤー数の少ない (a) は水素エッチングの効果が部分的で、膜全体でも sp² 結合量が多い。(a) に対して (b) は水素エッチングによって sp² の減った領域が全体に行き渡っていて多い。そのため、(a) より (b) の方が膜全体で抵抗率が高くなったと考えられる。

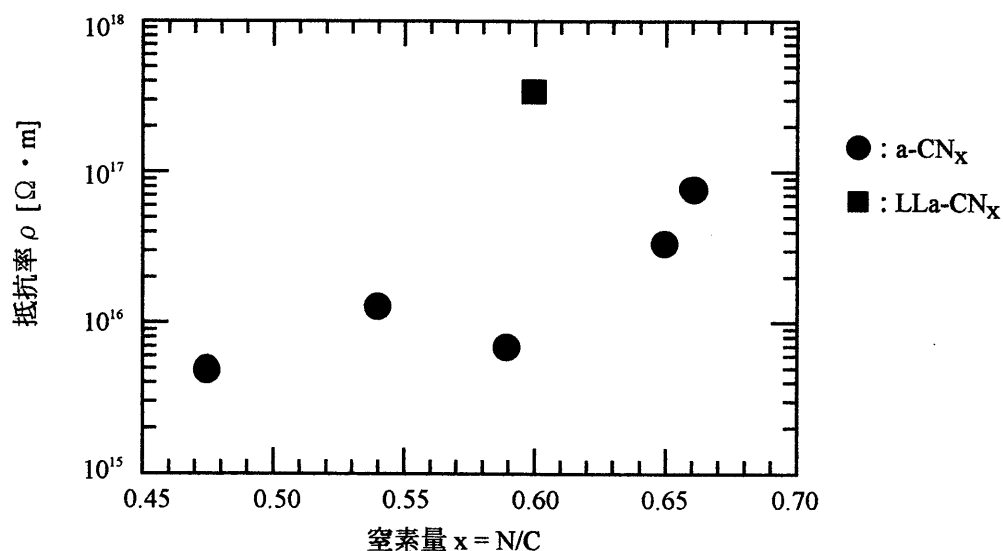


図 8.11 電気伝導から求めた a-CN_x と LLa-CN_x の抵抗率の比較

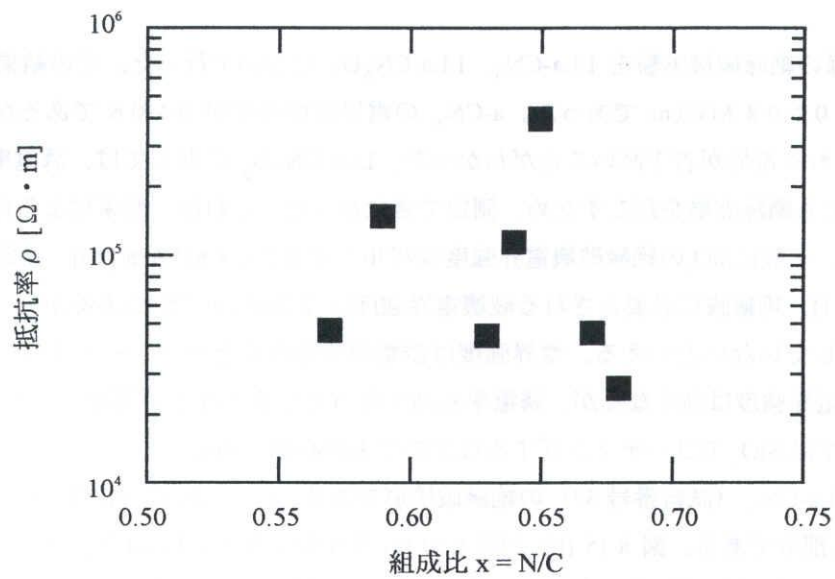


図 8.12 LCR メータから得られた LLa-CN_x の抵抗率

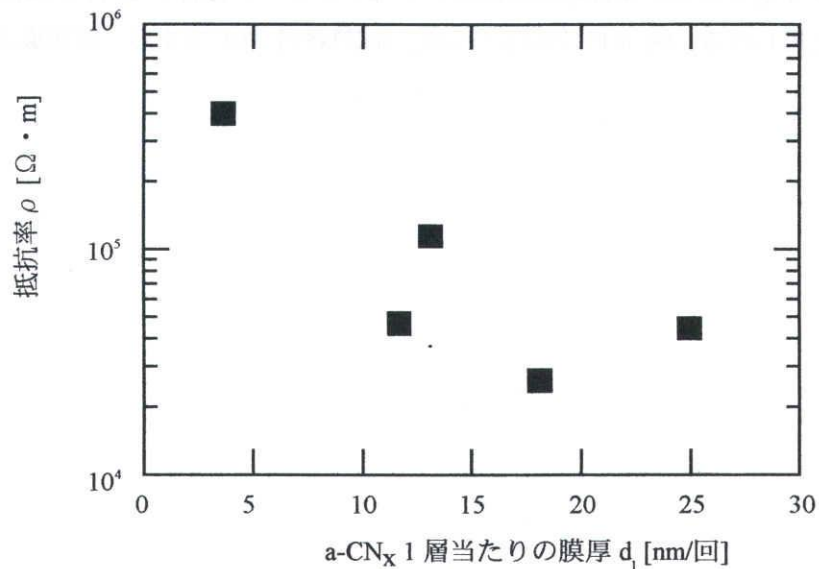


図 8.13 水素プラズマ処理の回数と a-CN_x の抵抗率 (LCRメータより)

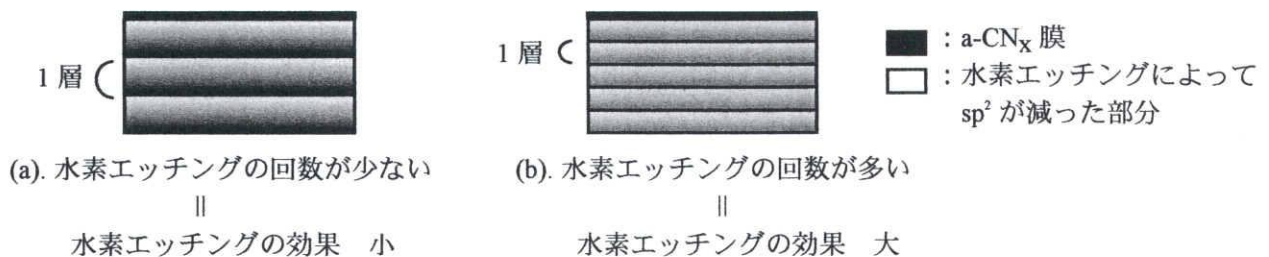
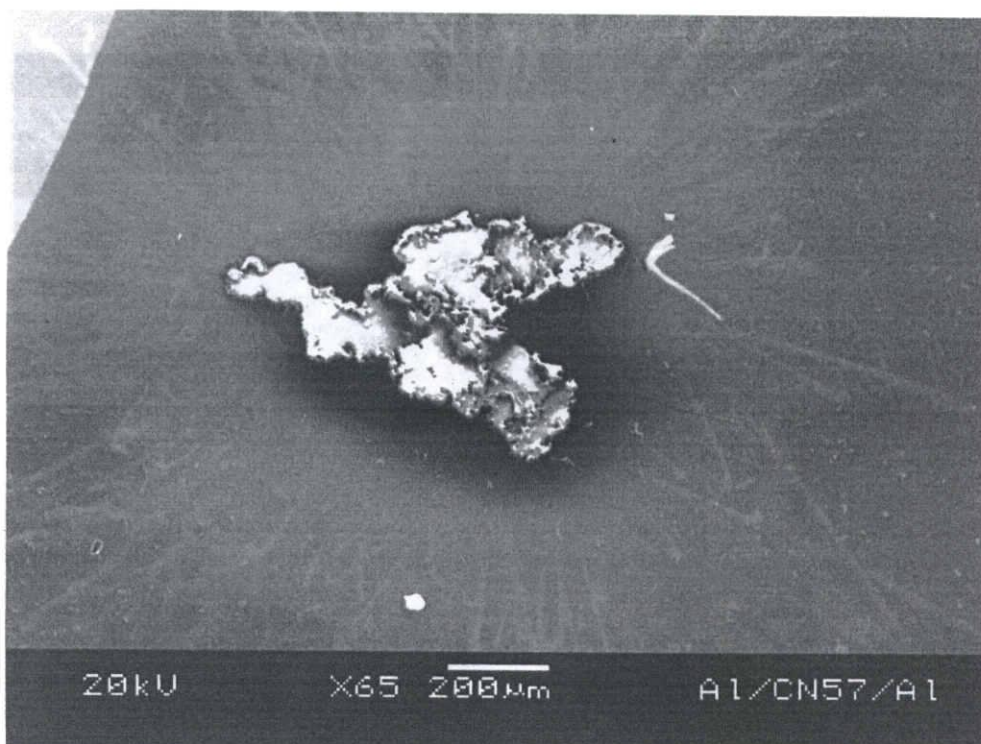


図 8.14 レイヤー数と水素エッチングの効果

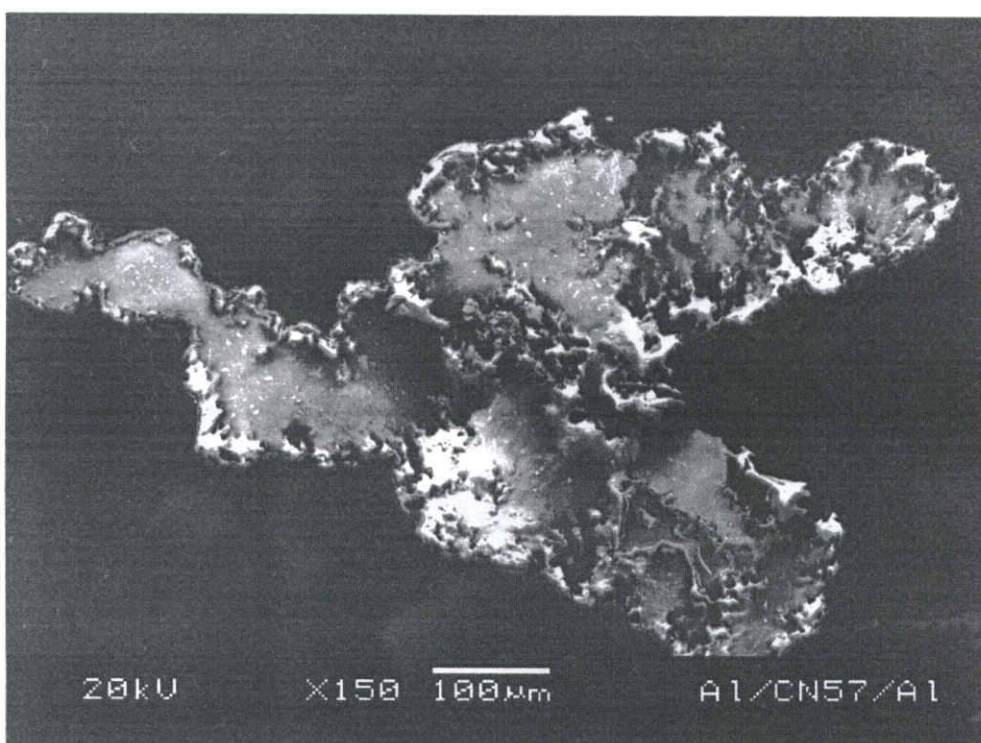
8-7 アモルファス窒化炭素系薄膜の絶縁破壊

§4-3-3 と同様の絶縁破壊実験を LLa-CN_x 、 $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ について行った。その結果、 LLa-CN_x の絶縁破壊電界強度は $0.2\sim0.8\text{ MV/cm}$ であった。 a-CN_x の電界破壊強度が $0.4\sim0.6$ であるから、 LL-CN_x は a-CN_x より耐えられる電界が若干高いことがわかった。 $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ に関しては、誘電率の測定における数 V の電圧においても絶縁破壊を起こすため、測定できなかった。これは、酸素による低密度化が原因であると考えている。一般に SiO_2 の絶縁破壊電界強度はバルクで $0.2\sim0.4\text{ MV/cm}$ [10]、薄膜で $4\sim11\text{ MV/cm}$ と言われており [11]、絶縁膜に必要とされる破壊電界強度は 2 MV/cm で [12] あるから、各試料とも電界強度の要求を満たしていないといえる。電界強度は誘電率や密度などとトレードオフの関係にあるため、密度を上げると電界強度は高くなるが、誘電率も高くなってしまうなどの問題点があり、 a-CN_x 系薄膜の電界強度については SiO_2 でコーティングするなどの工夫が必要である。

図 8.15 は、 LLa-CN_x (試料番号 57) の絶縁破壊痕である。(a)、(b) は全体像、(c) は (b) を 45° 傾けた像、(d) は中心部分である。図 8.15 (b) と図 4.10 (a) を比較すると、 LLa-CN_x の方 (図 8.15) が絶縁破壊の痕がある方向に長く伸びた形になっている。これは、試料番号 78 の LLa-CN_x でも同様である (図 8.16)。スパッタ法によって作製している試料であるから、ミクロに考えた場合、場所によって性質が若干異なることが予想できる。絶縁破壊の際に弱い部分がとくに影響を受けたため、図のような縦長のかたちになったと思われる。図 8.17 は $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ (試料番号 90) である。破壊痕は LLa-CN_x と似ている。

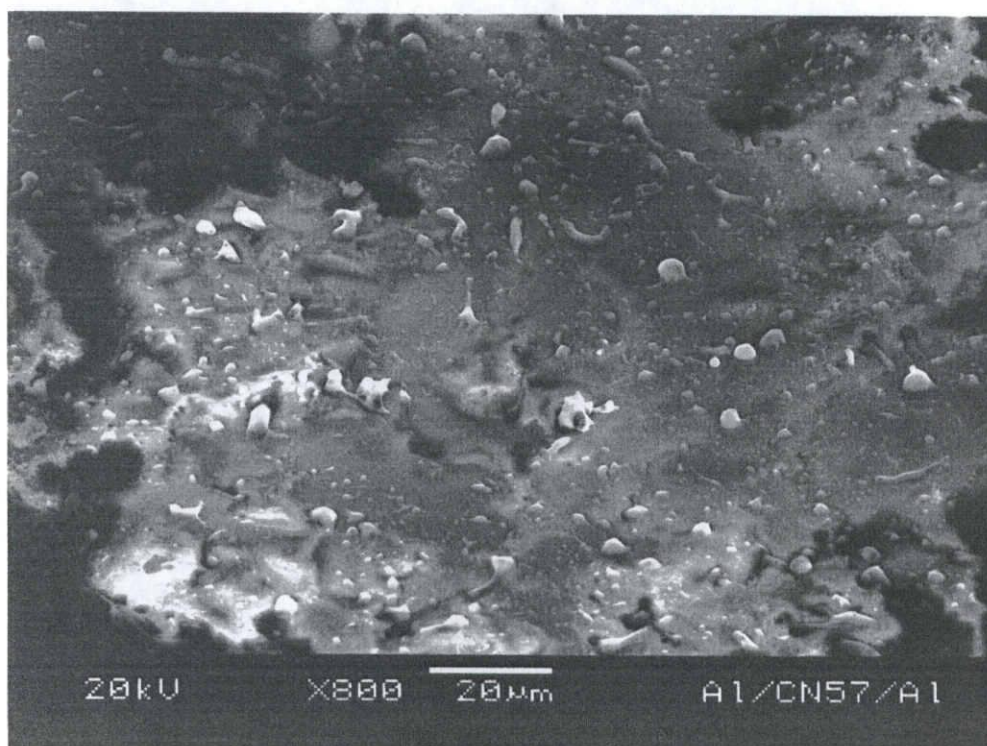


(a). 全体

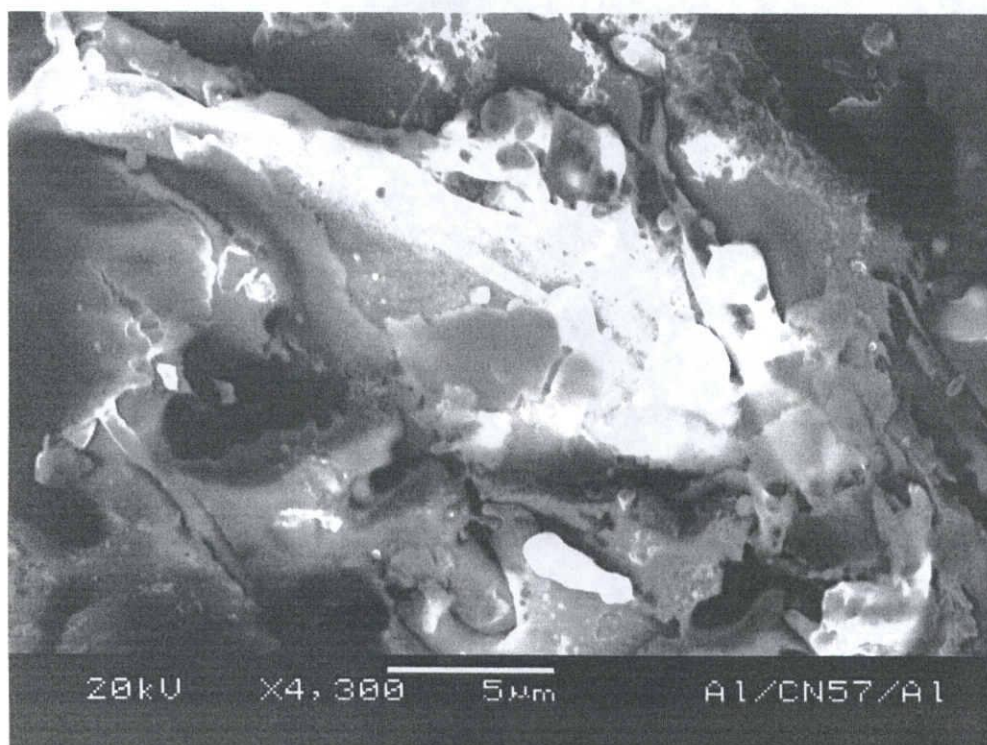


(b). (a) の拡大

図 8.15 LLa-CN_x (試料番号 57) の絶縁破壊痕



(c). (b) を 45 ° 傾けて撮影



(d). 中心部分

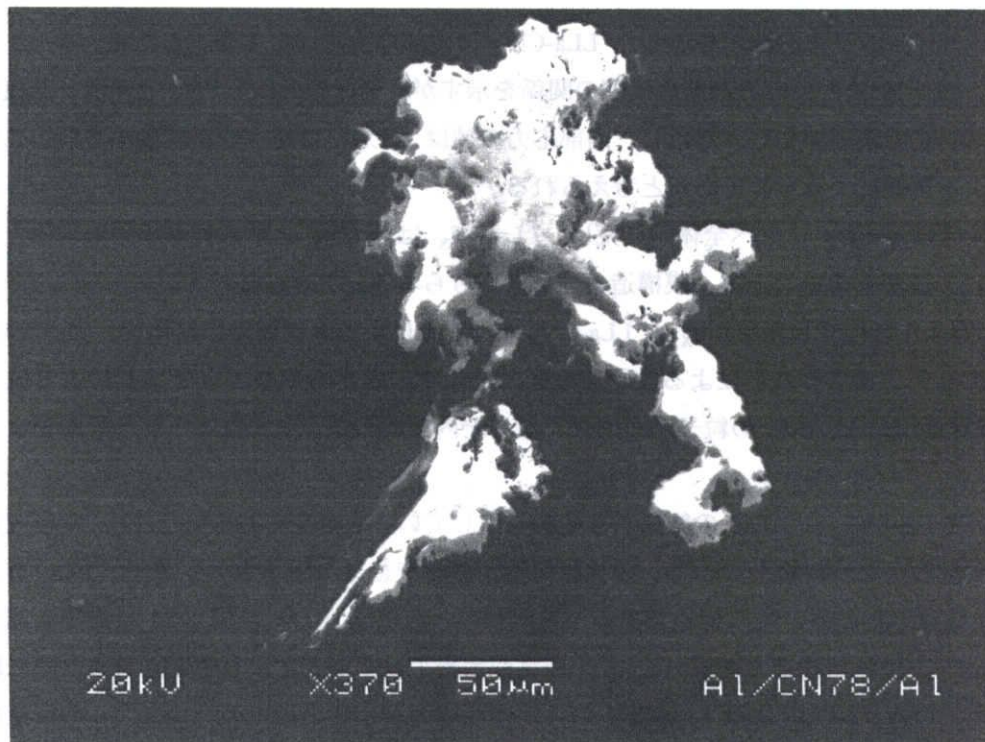


図 8.16 LLa-CN_x (試料番号 78) の絶縁破壊痕

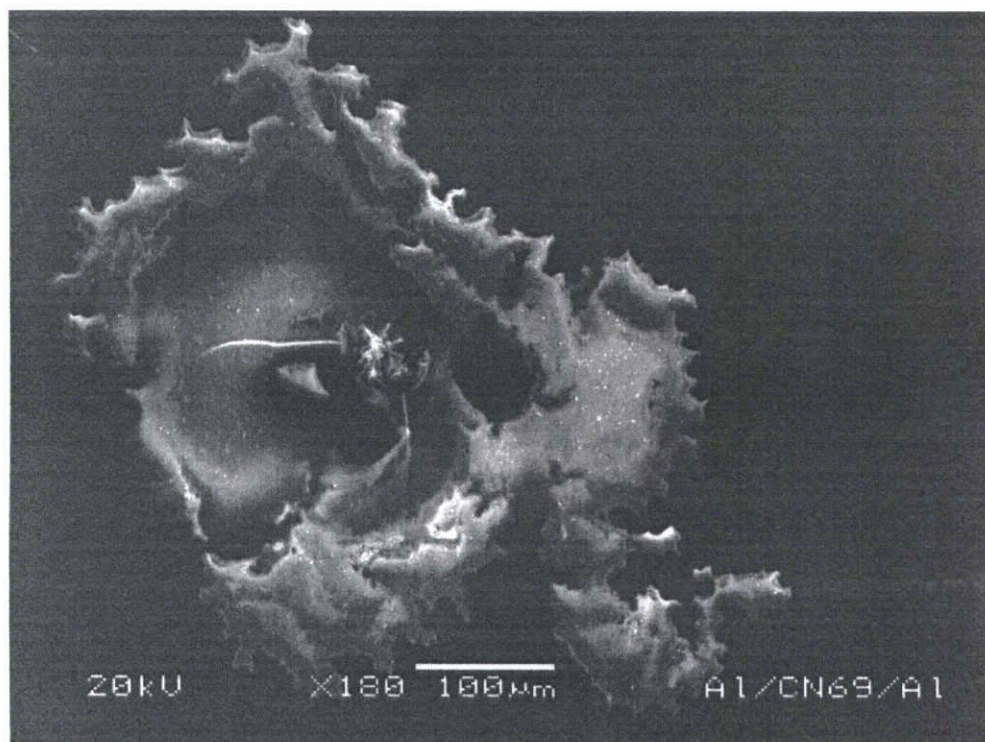


図 8.17 LLa-CN_xO_y (試料番号 90) の絶縁破壊痕

8-8 LLa-CN_x 薄膜の内部応力

レイヤー・バイ・レイヤー法で作製した LLa-CN_x の内部応力について調べるため、§5-2 と同様の実験を行った。図 8.18 に内部応力と基板温度の関係を示すが、その傾向は a-CN_x と同様、基板温度が高くなるにしたがい応力が増加した。ただし、内部応力の値は a-CN_x に比べ一桁程度小さい。これは、水素ラジカルによる影響によるものであると考えられる。

表面ラフネスは a-CN_x に比べ全体的に荒い。LLa-CN_x は a-CN_x より応力が小さい理由として、LLa-CN_x の方が粒子径が大きいことと、膜構造の違いが挙げられる。

図 8.19 に同条件で作成した a-CN_x と LLa-CN_x の AFM による表面観察の結果を、表 8.5 に a-CN_x の表面を水素エッチングすることによる粒子径の変化を示す。表から水素エッチングにより粒子径が大きくなることがわかる。式 (5.4) の粒子径が大きくなると内部応力が小さくなるという理論とよく一致している。

構造について、a-CN_x は AFM の結果から柱状構造していると考えられていた [9]。本研究において断面 SEM 観察をおこなった結果、a-CN_x の柱状構造が確認できた (図 8.20)。また、LLa-CN_x の断面を同じく SEM 観察した結果、粒状構造であることがわかった (図 8.21)。図 8.22 に簡単な成長モデルを示すが、LLa-CN_x は柱状構造である a-CN_x の成長が水素エッチングにより中断されるために粒状構造になったと考えている。a-CN_x より LLa-CN_x の方が内部応力が小さい理由の一つに、この構造の違いが考えられる。

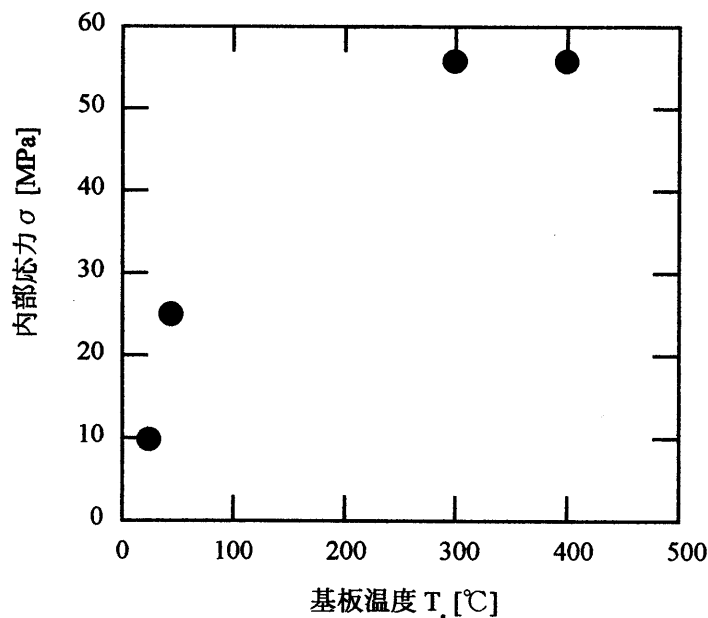
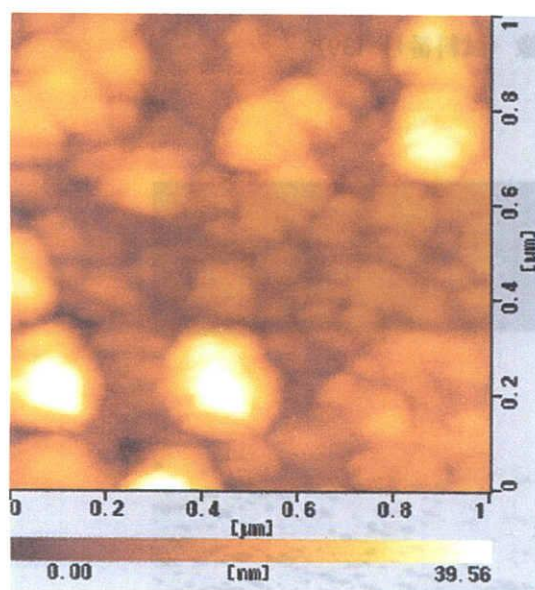


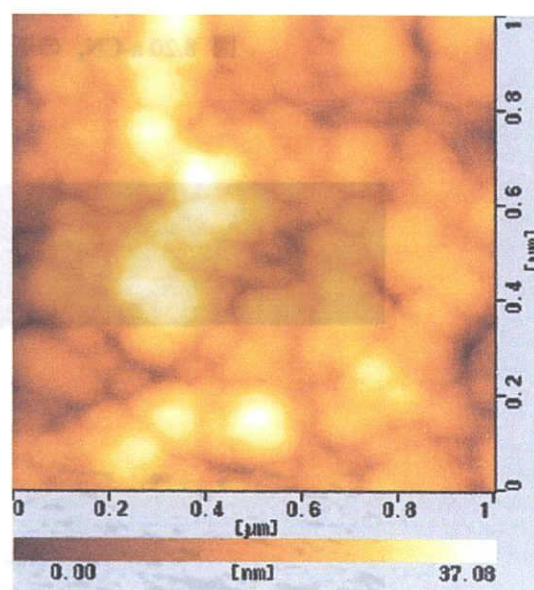
図 8.18 LLa-CN_x の内部応力

表 8.5 水素プラズマ処理による平均粒子径の変化

基板温度 \ プラズマ処理	前	後
室温	8.98 nm	9.17 nm
200℃	5.13 nm	11.95 nm



(a). a-CN_x (#69)



(b). LLa-CN_x (#57)

図 8.19 基板温度 200℃で作成した a-CN_x と LLa-CN_x の表面 AFM 像

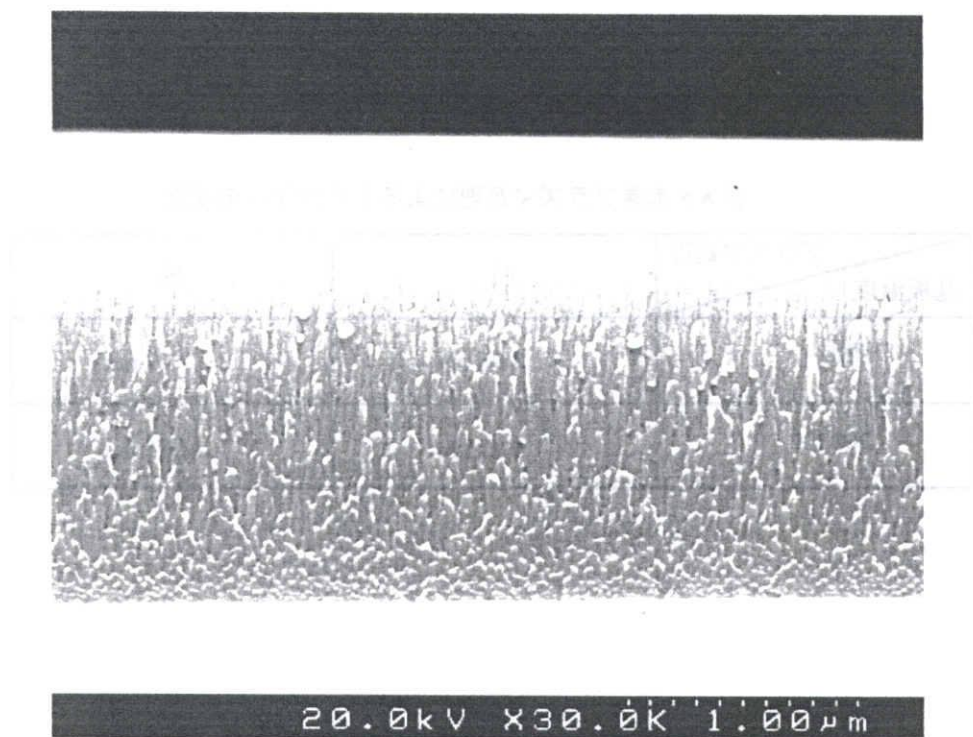


図 8.20 a-CN_x の断面 SEM 像 (試料番号 139)

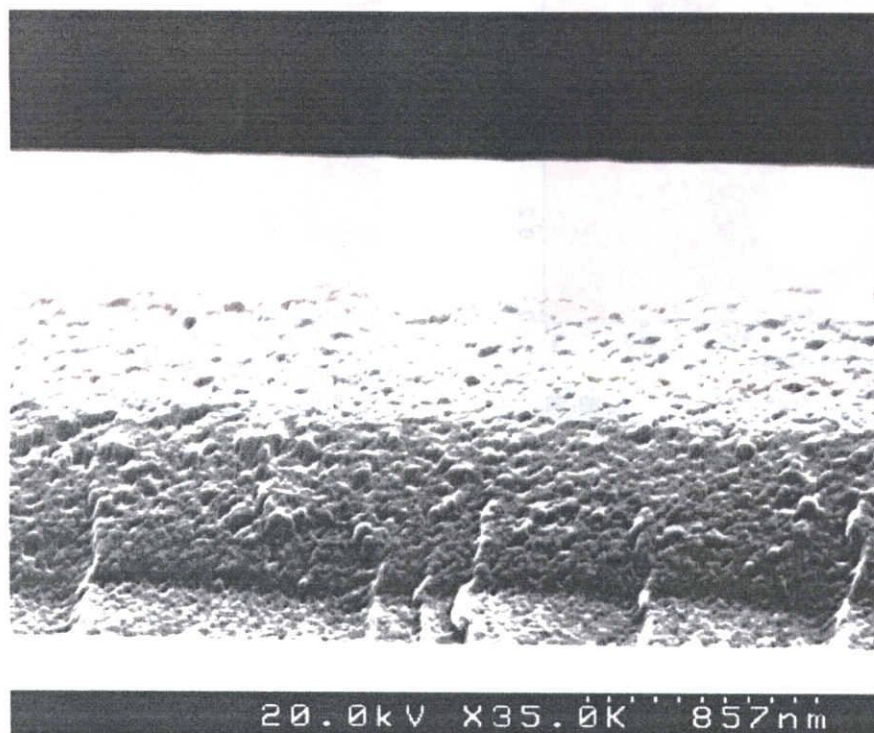
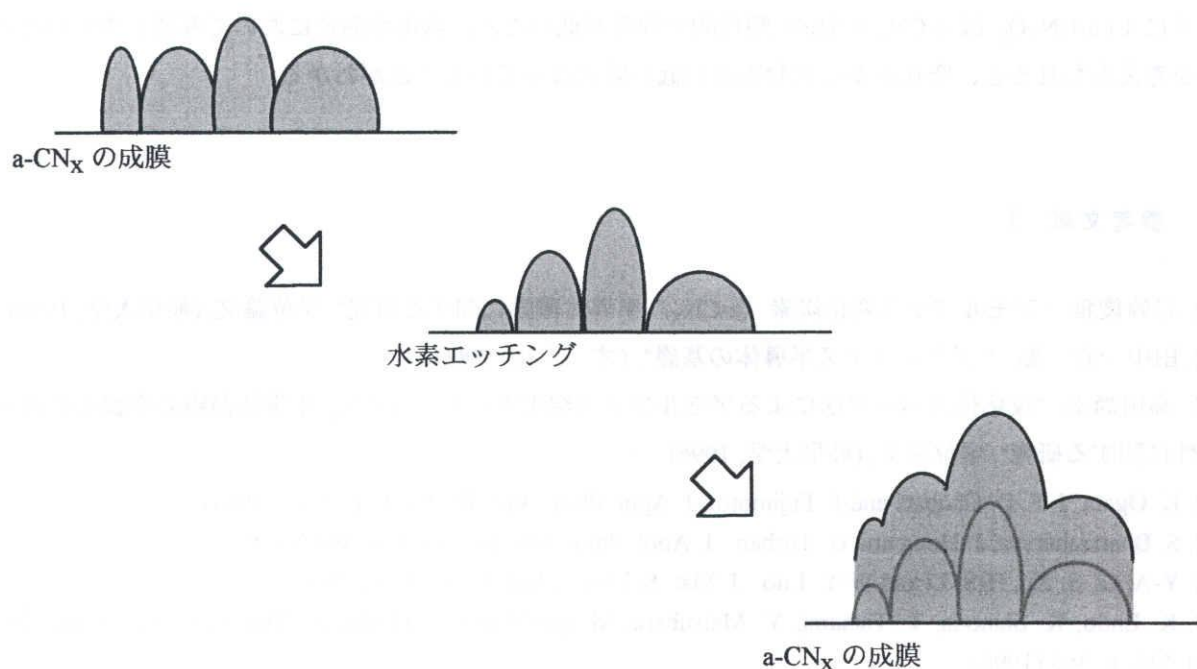


図 8.21 LLa-CN_x の断面 SEM 像 (試料番号 142)

図 8.22 LLa-CN_x 成長モデル

8-9 アモルファス窒化炭素系薄膜の硬さ

LLa-CN_x および LLa-CN_xO_y の硬さを表 8.6 に示す。比較のため CVD 法で作製した SiO₂ 薄膜の硬さを表記した。測定条件は § 5-4-3 と同様である。a-CN_x、LLa-CN_x、LLa-CN_xO_y は成膜方法が異なり、それぞれ屈折率や光学ギャップ、組成比などの値が比較できないため、同条件（基板温度 300 ℃、窒素ガス圧 0.12 Torr、投入電力 85 W）で作成した試料の結果を示す。基板はすべて Corning 7059 ガラスを使用した。Corning 7059 ガラスの測定結果は p.57 表 5.3 に示す。a-CN_x 系薄膜はどれも SiO₂ より軟らかいことがわかった。

硬さは a-CN_x > LLa-CN_x > LLa-CN_xO_y となった。これは、水素プラズマや酸素プラズマによる密度の低下、構造の違い（a-CN_x は柱状、LLa-CN_x は粒状構造をとる）などが影響を及ぼしているためである。

表 8.6 窒化炭素系薄膜の硬さ

	硬さ [GPa]	降伏強度 [MPa]	$E / (1-\nu^2)$	弾性回復率 [nm/mN]
a-CN _x (#95)	1.48	600	32.4	19.2
LLa-CN _x (#103)	0.95	351	26.4	18.7
LLa-CN _x O _y (#112)	0.66	220	27.5	15.0
SiO ₂ (#109)	6.44	3941	62.6	21.3

（成膜条件：投入電力 85 W、基板温度 300 ℃、窒素ガス圧 0.12 Torr）

とくに $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ は a-CN_x に比べ 塑性的で強度が低いこと、誘電率測定において導通しやすいことなどを考えあわせると、空孔を多く含む密度の低い膜となっていることがわかる。

【 参考文献 】

- [1]. 岩崎俊雅: "アモルファス窒化炭素 (a-CN_x) 半導体薄膜に関する研究", 学位論文, (岐阜大学, 1998).
- [2]. 田中一宜 編: "アモルファス半導体の基礎", (オーム社, 1982).
- [3]. 高田尚幸: "反応性スパッタ法によるアモルファス窒化カーボン a-CN_x 半導体薄膜の作製とその基礎物性に関する研究", 学位論文, (岐阜大学, 1996).
- [4]. K. Ogata, J. F. D. Chubaci and F. Fujimoto: J. Appl. Phys., Vol. 76, No. 6, p. 3791 (1994).
- [5]. S. Bhattacharyya, J. Hong and G. Turban: J. Appl. Phys., Vol. 83, No. 7, p. 3917 (1998).
- [6]. Y-A. Li, S. Xu, H-S. Li and W-Y. Luo: J. Mat. Sci. Lett., Vol. 17, p. 31 (1998).
- [7]. K. Endo, K. Shinoda, T. Tatsumi, Y. Matsubara, M. Iguchi and T. Horiuchi: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 511, p. 365 (1998).
- [8]. たとえば、Materials Research Society Symposium Proceedings, "Low-Dielectric Constant Materials I, II, III, IV, V", Vol. 381 (1995), 443 (1996), 476 (1997), 511 (1998), 565 (1999).
- [9]. 井内武、仁田昌二、棚橋保徳、勝野高志、伊藤貴司、野々村修一: 第60回秋期応用物理学会学術講演会予稿集 No. 2, p. 791 (1999).
- [10]. 国立天文台 編: "理科年表", 第 68 冊 (1995).
- [11]. D. L. Smith: "Thin- Film Deposition", (McGraw-Hill, Inc., 1995).
- [12]. R. D. Miller: Science, Vol. 286, p. 421 (1999).

第9章 総括

本論文は、窒素と炭素を主な材料とするアモルファス窒化炭素薄膜の絶縁体的性質に注目し、その誘電率を世界で初めて明らかにした。アモルファス窒化炭素薄膜は、半導体的性質を有する無機炭素系材料でありながら、高い抵抗率をもち、次世代の大規模集積回路に熱望される低誘電率絶縁膜になりうる可能性を秘めた材料である。初めに得られたアモルファス窒化炭素薄膜の比誘電率は 10（周波数 1 MHz 時）と SiO_2 の 2 倍という高い値であったが、窒素量の増加、酸素や水素のプラズマ処理を行うことにより、さらに低い誘電率を得ることに成功した。さらに、水素ガスを用いたレイヤー・バイ・レイヤー法で作製した試料は、1 MHz 時の比誘電率が 1.87 を示した。これは、 SiO_2 をはるかに下回り、無機炭素系材料としては最も低い誘電率をもつ絶縁材料のひとつとなった。

本研究では、 a-CN_x の低誘電率化と平行して、層間絶縁膜として必要とされる性能を a-CN_x がどの程度備えているのかを明らかにした。主な項目を下記に示す。

- | | |
|---------------|-------|
| 1. 誘電損失 | ⇒ 第3章 |
| 2. 電氣的絶縁性 | ⇒ 第4章 |
| 3. 内部応力 | ⇒ 第5章 |
| 4. 硬さ | ⇒ 第5章 |
| 5. 耐熱性 | ⇒ 第6章 |
| 6. 耐湿性および耐水性 | ⇒ 第6章 |
| 7. 電極金属との界面反応 | ⇒ 第7章 |

本研究で得られた上記の項目に関する結果を、各章ごとに、ここにまとめる。

本研究では 3 種類のアモルファス窒化炭素系薄膜を作製した。混乱を防ぐため、ここでもう一度それぞれの試料の略称についてまとめておく。

- ⇒ a-CN_x : 窒素ガスだけを原料ガスとして作製した試料。
- ⇒ LLa-CN_x : 窒素ガスと水素ガスを交互に反応室に導入して作製した試料。成膜途中で水素プラズマ処理を行うが、膜中に水素は残留しない。レイヤー・バイ・レイヤー (Layer-by-Layer) 法で作製する a-CN_x という意味で a-CN_x の前に LL をつけて a-CN_x と区別する。
- ⇒ $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$: 作製方法は LLa-CN_x と同じレイヤー・バイ・レイヤー法であるが、水素ガスの代わりに酸素ガスを使用する。この試料は酸素プラズマ処理した部分に酸素が残っているため、 $\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ と表現する。
- ⇒ $\text{a-CN}_x\text{O}_y$: a-CN_x の表面を酸素プラズマ処理した試料。酸素プラズマ中に a-CN_x を保持した場合、表面に C-O 結合ができるとともに、酸素が a-CN_x 内部に拡散する。

第2章 アモルファス窒化炭素薄膜の合成と基礎物性

アモルファス窒化炭素系薄膜の作製方法である、高周波マグネトロンスパッタ法の原理と作製した試料の基礎的な物性の評価方法、またそれらの評価法をもちいて得られた a-CN_x 薄膜の光学的性質について述べた。

a-CN_xの屈折率は、窒素量が増加するにしたがい、減少する傾向にあり、理想的な化学量論組成比 C:N = 3:4 のとき、SiO₂ より小さな屈折率をもつことがわかった。屈折率の二乗は、電子分極由来の比誘電率であるから、a-CN_x は、可視光領域で SiO₂ より小さい誘電率をもつ可能性がある。このことにより a-CN_x を低誘電率層間絶縁膜として応用することを考えた。

第3章 誘電特性

大規模集積回路の層間絶縁膜への応用を視野に入れ、周波数 1 MHz 時の a-CN_x の比誘電率を測定した。その結果、屈折率 n と同様、窒素量 $x=N/C$ の増加にしたがい比誘電率は減少した。その値は $x=0.52$ のとき $n=3.6$ 、 $x=0.86$ のとき $n=2.8$ である。窒素が 20 % 以上含まれた a-CN_x は立体構造を取ることが知られており、本研究の a-CN_x が窒素量に比例して比誘電率が減少する理由として、立体構造となることで密度が小さくなり、比誘電率が小さくなったと考えている。また、炭素の結合状態のうち、立体的な sp³ 結合の割合が増えると、比誘電率が小さくなった。本研究で得られた a-CN_x の比誘電率の最小値は 4.86 ($x=0.59$) である。

第4章 絶縁特性

a-CN_x の抵抗率は、電気伝導から求めると 10¹⁵ Ω・m と SiO₂ と比べても大きく、窒素量に比例して高くなる。LCR メータから得られた抵抗率は 10⁹ Ω・m 程度であった。電気伝導から求めた抵抗率 ρ_s と LCR メータから得られた抵抗率 ρ_p が大きく異なる。 ρ_s はギャップ電極、 ρ_p はサンドウィッチ型電極であることから、 ρ_s の測定では、① 電極金属の蒸着時に a-CN_x の空孔内部に金属が拡散し、見た目の電極間距離より実質の電極間距離の方が短くなっている、② a-CN_x 内部に拡散した金属がドーパントとして働く、③ a-CN_x は多数の空孔を持つことが考えられるが、その空孔内部に H₂O や OH などが吸着し、伝導に寄与している（イオン伝導）等の原因が考えられる。

絶縁破壊電界強度を求めるため、針電極とスライダックを用いた絶縁破壊実験を行った。その結果、a-CN_x の絶縁破壊電界強度は約 40~60 kV/mm とバルクの SiO₂ より高いことがわかった。

第5章 機械的性質

内部応力や硬さというものは基板との付着、膜の安定性など、ULSI の性能に関わる重要な項目であるため、a-CN_x に関してそれらの物性を評価した。

a-CN_x 薄膜を極薄い熔融石英もしくは結晶 Si 基板の上に作製し、a-CN_x 薄膜の初期内部応力を測定し

た。その結果、 $a\text{-CN}_x$ 薄膜の初期内部応力は溶融石英基板の試料で 70 ~ 120 MPa と水素化アモルファスシリコン ($a\text{-Si:H}$) に比べ桁程度小さな圧縮性応力であり、その値は有機系絶縁膜と無機系絶縁膜の中間に位置する。また、作製時の基板温度が低いものほど内部応力も小さかった。内部応力の主な発生原因としては、作製方法がスパッタ法であるから、イオンの打ち込みなどが考えられる。炭素の sp^3 結合量が多くなると、内部応力が増加するため、炭素の結合状態も応力発生の一因であることがわかった。

超微小硬度測定を行った結果 $a\text{-CN}_x$ の硬さは、1.2~1.6 GPa 程度と、 SiO_2 薄膜（作製方法：CVD法）に比べ5分の1程度の硬さであった。

第6章 耐湿性と耐熱性

湿気による絶縁性の低下は重大な問題であり、絶縁膜は一般に耐湿性に優れていることが要求される。

$a\text{-CN}_x$ の作製時から1週間毎に赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、室温で作製した試料は O-H のピークが2週間経ってもほとんど変化しなかったのに対し、基板温度 200 °C で作製した試料は、時間を経るにつれ、O-H のピークが若干大きくなった。

$a\text{-CN}_x$ 薄膜を蒸留水に浸け、その前後の赤外吸収スペクトルを測定した結果、前後のスペクトルに変化は見られなかった。また、1年程度蒸留水に浸けた試料は、その前後で膜厚がほとんどかわらなかったことから、 $a\text{-CN}_x$ は H_2O による浸食がほとんどないことがわかった。

アニールすることによって、 $a\text{-CN}_x$ は粒子径が小さくなった。また、室温で作製した試料は 200 °C 以上の温度でアニールリングした試料には、表面に無数の亀裂がみられた。また、アニール温度が高い試料ほど亀裂場細かく、膜全体におよぶことがわかった。この亀裂は、200°C で窒素が放出することから、窒素の放出による膜の構造変化が原因と考えられる。アニールによる膜質変化の原因は、膜表面に付着している H_2O や O_2 などが、加熱により膜内部に拡散し、 $a\text{-CN}_x$ が酸化することが考えられる。酸化することによって $a\text{-CN}_x$ を構成する C や N が C=O や N=O などのかたちで放出し、組成比の変化や膜厚の減少につながった可能性が高い。これらの対策として、 $a\text{-CN}_x$ 表面に H_2O などが吸着しないよう、成膜直後に SiO_2 などでコーティングすることなどが考えられる。

第7章 アモルファス窒化炭素薄膜と金属界面

次世代の ULSI は、従来の Al 配線から Cu 配線に移行しつつある。層間絶縁膜には、これらの配線金属との反応が無いことが望まれる。

電極となる金属と $a\text{-CN}_x$ 薄膜の界面の状態を調べた。用いた金属と作製方法は、Al、Auは蒸着法、Cuはスパッタ法である。

金属配線として最もよく用いられている Al は、 $a\text{-CN}_x$ の上に極薄く蒸着すると、試料全体に無数の亀裂が発生する。これは、応力の緩和が原因の一つである。これは、逆の場合、つまり Al の上に $a\text{-CN}_x$ を作製した場合には起こらない。また、極薄金属膜を蒸着した $a\text{-CN}_x$ のラマン散乱測定から得られるフォト・ルミネッセンス・スペクトルの形状が変化する。 $a\text{-CN}_x$ と Al の界面で新たな結合ができている可

能性がある。上下 Al 電極の a-CN_x を絶縁体としたコンデンサを作製し、静電容量を測定すると、測定開始から数十秒間、静電容量が減少し、その後一定となる。これは、Al と a-CN_x の界面に溜まった電荷が原因だと考えられる。

Au と a-CN_x も、Al の時と同じようにフォト・ルミネッセンス・スペクトルが変化した。

次世代の配線用金属として注目を集める Cu と a-CN_x 界面に関する基礎実験をおこなった。a-CN_x 薄膜の下部分を Cu、上部を Al で挟んだサンドウィッチ型コンデンサの静電容量および抵抗値は、上下が Al 電極の場合とは異なり、時間による変化はなかった。

第8章 低誘電率化

第3章で、窒素量の増加により、a-CN_x の低誘電率化が可能であることを示唆したが、a-CN_x の窒素量は、基板温度を高くしなければならない。しかし、ULSI の製造過程においては低温プロセスが望ましい。また装置の限界温度を考えると、窒素量の増加以外の方法で a-CN_x の低誘電率化を計らなければならない。そこで考えたのが、以前から当研究室で行われていた LLa-CN_x である。

a-CN_x を水素エッチングすると、炭素の sp³ 結合が増える。また、光電子分光法から、水素エッチングにより分極率の高い結合が選択的にエッチングされることがわかった。水素エッチングの効果は a-CN_x 最表面だけであるが、エッチングの間隔を細かくすることによって、試料全体の誘電率を低下させることができた。図 9.1 はエッチングの間隔と比誘電率の関係を示している。水素エッチングにより、双極子分極を効果的に減少させることができた。LLa-CN_x の比誘電率の最小値は 1.87 ~ 2.06 と、SiO₂ をはるかに下回り、無機炭素系材料としては最も小さな値が得られた。

LLa-CN_x の抵抗率は a-CN_x より、約一桁程度大きい。これは、水素原子が導電性のあるグラファイテックな構造を選択的にエッチングしたためと考えている。絶縁破壊の実験を行った結果、a-CN_x は 40 kV/mm ~ 60 kV/mm であるのに対し LLa-CN_x は、~ 80 kV/mm であった。

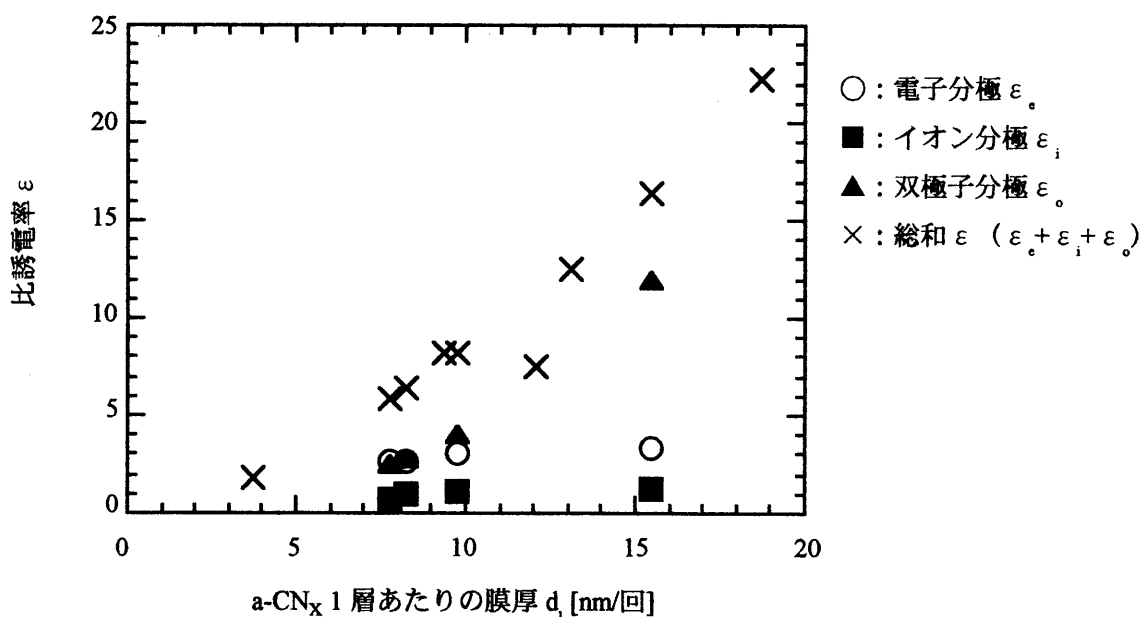


図 9.1 LLa-CN_x の比誘電率

つぎに、酸素ガスを用いた低誘電率化を試みた。炭素、窒素、酸素の無機化合物を作製することで、組成比の点で空気に最も近い固体をつくることが目的である。酸素ガスと窒素ガスを同時に用いた成膜方法では酸素と窒素は炭素と反応する前に NO_x となり、試料が作製できなかったため、レイヤー・バイ・レイヤー法で試料の作製を行った。

$\text{LLa-CN}_x\text{O}_y$ は、大変絶縁破壊しやすく、誘電率や抵抗率の傾向を調べるまでには至らなかった。

以上の結果、 LLa-CN_x を含め a-CN_x は、新しい低誘電率層間絶縁膜に求められる低い誘電率を有することがわかった。また、内部応力が小さく耐湿性に優れていることも絶縁膜としては重要な要素である。研究の中で明らかになった克服すべき点は、熱安定性と Al や Cu に対する安定性である。とくに熱安定性は、ULSI 製作工程で使用される 450°C 程度に耐えられるものでなくてはならない。低誘電率化と膜の機械的強度、熱伝導性、熱的安定性、化学的安定性、吸湿性などはトレードオフの関係にあるため、 a-CN_x が 0.15 nm という極薄い絶縁膜として実用化されるまでにはまだ満たすべき条件が多い。

最後に、今後の展望を記す。

本研究では、 LLa-CN_x の比誘電率が 2 以下を示すことができたが、さらに比誘電率を小さくするためには a-CN_x (または LLa-CN_x) を多孔質にすることが必要である。そのためには、① 窒素量の増加 (究極は $\text{a-C}_3\text{N}_4$ の実現)、② LLa-CN_x において a-CN_x 層をより薄くする、③ $\text{a-CN}_x\text{O}_y$ の y を増加させることが考えられる。とくに $\text{a-CN}_x\text{O}_y$ は大変絶縁破壊しやすい。言い換えれば、酸素の影響で多孔質膜になっている可能性もあり、低誘電率材料として期待がもてる。

謝辞

本研究は、岐阜大学工学部 仁田昌二教授の御指導のもとに遂行されたものであり、その間、仁田先生におかれましては、各種の学会、国際会議へ参加され、大変御多忙な中、御指導と御鞭撻を賜り、心より感謝の意を表します。

4年間の研究生生活において、多大なる助言、御指導を頂きました、野々村修一教授、伊藤貴司助教授に深く感謝の意を表します。

本論文の作製に当たり、細部に渡り有益な助言を賜りました、岐阜大学工学部 清水宏晏教授、安田直彦教授、岐阜工業高等専門学校 羽淵仁恵先生に深く感謝いたします。

研究生生活における様々な助言を頂きました、吉田憲充助教授に深く感謝いたします。

装置等の作製では、再現のない私の加工要請に大変親切に応えてくださいました、機械工場の多賀祐兼氏に深く感謝いたします。

学外実習の場を提供してくださいました岐阜県警察本部科学捜査研究所の皆様、御多忙な中、SEM の測定方法を懇切丁寧に御指導くださいました主任研究員の竹内繁樹博士に深く感謝いたします。

防衛大学校において、研究の場をご提供ください、また丁寧なご指導を賜りました防衛大学校機能材料工学科の渡邊芳久教授、北沢信章講師に深く感謝の意を表します。

硬度測定においてご指導くださいました、防衛大学校の宮部修一氏に御礼申し上げます。

試料の作製や測定において様々な面で助け、力となってくださった、岩崎俊雅氏（現、NHK）、勝野高志氏、横井紘美氏（現、富士通 VLSI 株式会社）、成瀬陽子氏、井内武氏（現、東洋航空電子株式会社）に深く感謝いたします。とくに、勝野氏には、試料の作成において、事ある毎に親切丁寧な御指導を賜りましたこと、ここに御礼申し上げます。そして、研究生生活をともに過ごした研究室の方々の御親切に感謝いたします。

この研究は、日本学術振興会のアモルファス・ナノ材料第 147 委員会：未来開拓プロジェクト「ナノクリスタル半導体の基礎物性と新機能デバイスの研究開発」研究費の一部を使って行いました。

業績リスト

[主論文]

1. Masami Aono, Shoji Nitta, Toshimasa Iwasaki, Hiromi Yokoi, Takashi Itoh and Shuichi Nonomura
" Amorphous carbon nitride films as a candidate for low dielectric constant materials"
in 「Low-Dielectric Constant Materials V」, edited by J. Hummel, K. Endo, W. W. Lee, M. Mills and S. Q. Wang, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 565, pp. 291-296 (2000).
2. Masami Aono, Shoji Nitta, Takashi Katsuno, Takashi Itoh and Shuichi Nonomura
" Characterization of low dielectric constant amorphous carbon nitride films "
Applied Surface Science, Vol. 159-160, pp. 341-344 (2000).
3. Masami Aono, Shoji Nitta, Takashi Katsuno, Takashi Itoh and Shuichi Nonomura
" Dielectric properties of amorphous carbon nitride films",
in 「Amorphous and Nanostructured Carbon」, edited by J. P. Sullivan, J. Robertson, O. Zhou, T. B. Allen and B. F. Coll, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 593, pp. 493-498 (Pennsylvania, 2000).
4. Masami Aono, Shoji Nitta, Takashi Katsuno and Takeshi Iuchi
" The internal stress of amorphous carbon nitride films"
Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 18, No. 3, pp. 1773-1775 (2000).
5. Masami Aono, Yohko Naruse, Shoji Nitta and Takashi Katsuno
" The effect of hydrogen- and oxygen-plasma treatments on dielectric properties of amorphous carbon nitride films"
Diamond and Related Materials, Vol. 10, pp. 1147-1151 (2001).
6. Masami Aono and Shoji Nitta
" High resistivity and low dielectric constant amorphous carbon nitride films —Application to low-k materials for ULSI—"
Diamond and Related Materials, in print.

[参考論文]

1. Toshimasa Iwasaki, Masami Aono, Shoji Nitta, Hitoie Habuchi, Takashi Itoh and Shuichi Nonomura
" Structural and electronic properties of highly photoconductive amorphous carbon nitride"
Diamond and Related Materials, Vol. 8, pp. 440-445 (1999).
2. Takashi Itoh, Masami Aono, Shigeru Yoshida, Satoshi Hattori, Takashi Katsuno, Shoji Nitta and Shuichi Nonomura
" Structural stability for UV irradiation and dielectric properties of a-CN_x films"
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 266-269, pp. 825-829 (2000).
3. 横山清子、青野祐美、小関修、高田和之
" 生体信号解析支援システムの設計 "
電気学会論文誌 C (電子・情報・システム部門誌) , Vol. 120-C, No. 2, pp. 304-305 (2000).

[著書]

1. Amorphous carbon nitride films a-CN_x for ULSI, in " Amorphous Carbon", (英国電気学会 ; IEE).
invited and inprint

[国際会議発表]

1. Masami Aono, Shoji Nitta, Toshimasa Iwasaki, Hiromi Yokoi, Takashi Itoh and Shuichi Nonomura
" Amorphous carbon nitride films as a candidate for low dielectric constant materials"
Materials Research Society 1999 Spring Meeting, San Francisco, California (USA), April 5-9, 1999.
~ Oral presentation ~
2. Takashi Itoh, Masami Aono, Shigeru Yoshida, Satoshi Hattori, Takashi Katsuno and Shoji Nitta and Shuichi Nonomura
" Structural stability for UV irradiation and dielectric properties of a-CN_x films"
18th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors, Snowbird, UT (USA),
August 22-27, 1999. ~ Oral presentation ~
3. Masami Aono, Shoji Nitta, Takashi Katsuno, Takashi Itoh and Shuichi Nonomura
" Characterization of low dielectric constant amorphous carbon nitride films "
Third International Symposium on Control of Semiconductor Interface, Karuizawa, Nagano, (Japan), October 25-29, 1999. ~ Poster presentation ~
4. Masami Aono, Shoji Nitta, Takashi Itoh and Shuichi Nonomura
" Dielectric properties of amorphous carbon nitride films"
Materials Research Society 1999 Fall Meeting, Boston, Massachusetts (USA), November 29 - December 3, 1999. ~ Poster presentation ~

5. Masami Aono, Shoji Nitta, Takashi Katsuno and Takeshi Iuchi
 " The internal stress of amorphous carbon nitride films"
 International Conference on Silicon Dielectric Interfaces, Raleigh, North Carolina (USA), February 26-27, 2000.
 ~ Oral presentation ~
6. Masami Aono and Shoji Nitta
 " The effect of hydrogen- and oxygen-plasma etching for dielectric properties of amorphous carbon nitride films"
 11th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Porto (Portugal), September 3-8, 2000. ~ Poster presentation ~
7. Masami Aono and Shoji Nitta
 " High resistivity and low dielectric constant amorphous carbon nitride films - Application to low-k materials for ULSI - "
 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Budapest (Hungary), September 2-7, 2001. ~ Poster presentation ~
8. Shoji Nitta, Masami Aono, Takashi Katsuno and Yohko Naruse
 " Preparation, properties and application of amorphous carbon nitride a-CN_x films by a nitrogen radical sputter method "
 International Symposium on Advanced Materials 2002, Tzukuba (Japan), March , 2002. ~ invited presentation ~

[国内の学会発表]

1. 青野祐美、吉岡貴芳、渡辺興作、横山清子、茂吉雅典、高田和之
 「生体信号処理のためのエキスパートシステムの設計」
 電気関連学会東海支部連合大会講演論文集 p. 342、名城大学（愛知）、1995年9月.
2. 後藤民浩、近藤道雄、西尾基、青野祐美、野々村修一、伊藤貴司、松田彰久、仁田昌二
 「光熱ベンディング分光法による a-Si:H の光誘起構造変化の評価」
 第58回秋期応用物理学会学術講演会予稿集 No. 2、p. 895、秋田大学（秋田）、1997年10月.
3. 西尾基、後藤民浩、青野祐美、榊井直継、伊藤貴司、野々村修一、仁田昌二
 「光熱ベンディング分光法による a-Si:H の光誘起構造変化の観察」
 第58回秋期応用物理学会学術講演会予稿集 No. 2、p. 895、秋田大学（秋田）、1997年10月.
4. 後藤民浩、近藤道雄、西尾基、青野祐美、野々村修一、伊藤貴司、松田彰久、仁田昌二
 「a-Si:H の光誘起体積変化 - μ c-Si:H を含む水素希釈率依存性- 」
 第45回春期応用物理学会学術講演会予稿集 No. 2、p. 900、東京工科大学（東京）、1998年3月.
5. 西尾基、後藤民浩、青野祐美、伊藤貴司、野々村修一、仁田昌二
 「AC ベンディング法による a-Si:H の光誘起構造現象の評価」

第45回春期応用物理学会学術講演会予稿集 No. 2, p. 900、東京工科大学（東京）、1998年3月.

6. 青野祐美、後藤民浩、西尾基、野々村修一、伊藤貴司、仁田昌二

「光熱ベンディング分光法による光吸収の高感度測定」

第45回春期応用物理学会学術講演会予稿集 No. 1, p. 447、東京工科大学（東京）、1998年3月.

7. 青野祐美、横井紘美、仁田昌二、岩崎俊雅、伊藤貴司、野々村修一

「光伝導性アモルファス窒化カーボン $a\text{-CN}_x$ の分光エリプソメータによる研究」

第59回秋期応用物理学会学術講演会予稿集 No. 2, p. 826、広島大学（広島）、1998年9月.

8. 青野祐美、横井紘美、仁田昌二、岩崎俊雅、伊藤貴司、野々村修一

「アモルファス窒化カーボンの低誘電率絶縁薄膜への可能性」

第46回春季応用物理学会学術講演会予稿集 No. 2, p. 998、東京理科大学（千葉）、1999年3月.

9. 青野祐美、仁田昌二、勝野高志、伊藤貴司、野々村修一

「アモルファス窒化カーボンの剥離現象」

第60回秋期応用物理学会学術講演会予稿集 No. 2, p. 791、甲南大学（兵庫）、1999年9月.

10. 青野祐美、仁田昌二、勝野高志、伊藤貴司

「スパッタ法により作製したアモルファス窒化カーボンの内部応力」

第47回春期応用物理学会学術講演会予稿集 No. 2, p. 573、青山学院大学（東京）、2000年3月.

11. 青野祐美、勝野高志、仁田昌二

「低誘電率アモルファス窒化カーボン絶縁薄膜」

第48回春期応用物理学会学術講演会予稿集 No. 2, p. 877、明治大学（東京）、2001年3月.

12. 青野祐美、仁田昌二

「スパッタ法により作成したアモルファス窒化炭素絶縁薄膜の硬度」

第62回秋期応用物理学会学術講演会予稿集 No. 2, p. 433、愛知工業大学（愛知）、2001年9月.

13. 仁田昌二、青野祐美

「超低誘電率アモルファス材料 — C+N+O —」

第28回アモルファス物質の物性と応用セミナー（兵庫）、2001年12月.

著者略歴

あおの まさみ

青野 祐美

昭和 50 年 8 月 29 日生

〔 学 歴 〕

平成 8 年 3 月	国立	豊田工業高等専門学校	電気工学科	卒業
平成 8 年 4 月	国立	岐阜大学	工学部 電子情報工学科	3 年次編入学
平成 10 年 3 月	国立	岐阜大学	工学部 電子情報工学科	卒業
平成 10 年 4 月	国立	岐阜大学大学院	工学研究科 博士前期課程 電子情報工学専攻	入学
平成 11 年 3 月	国立	岐阜大学大学院	工学研究科 博士前期課程 電子情報工学専攻	卒業
平成 11 年 4 月	国立	岐阜大学大学院	工学研究科 博士後期課程 電子情報システム工学専攻	入学

〔 学 会 〕

平成 10 年 3 月～	応用物理学会	会員
平成 11 年 3 月～	Materials Research Society	会員

〔 研究歴 〕

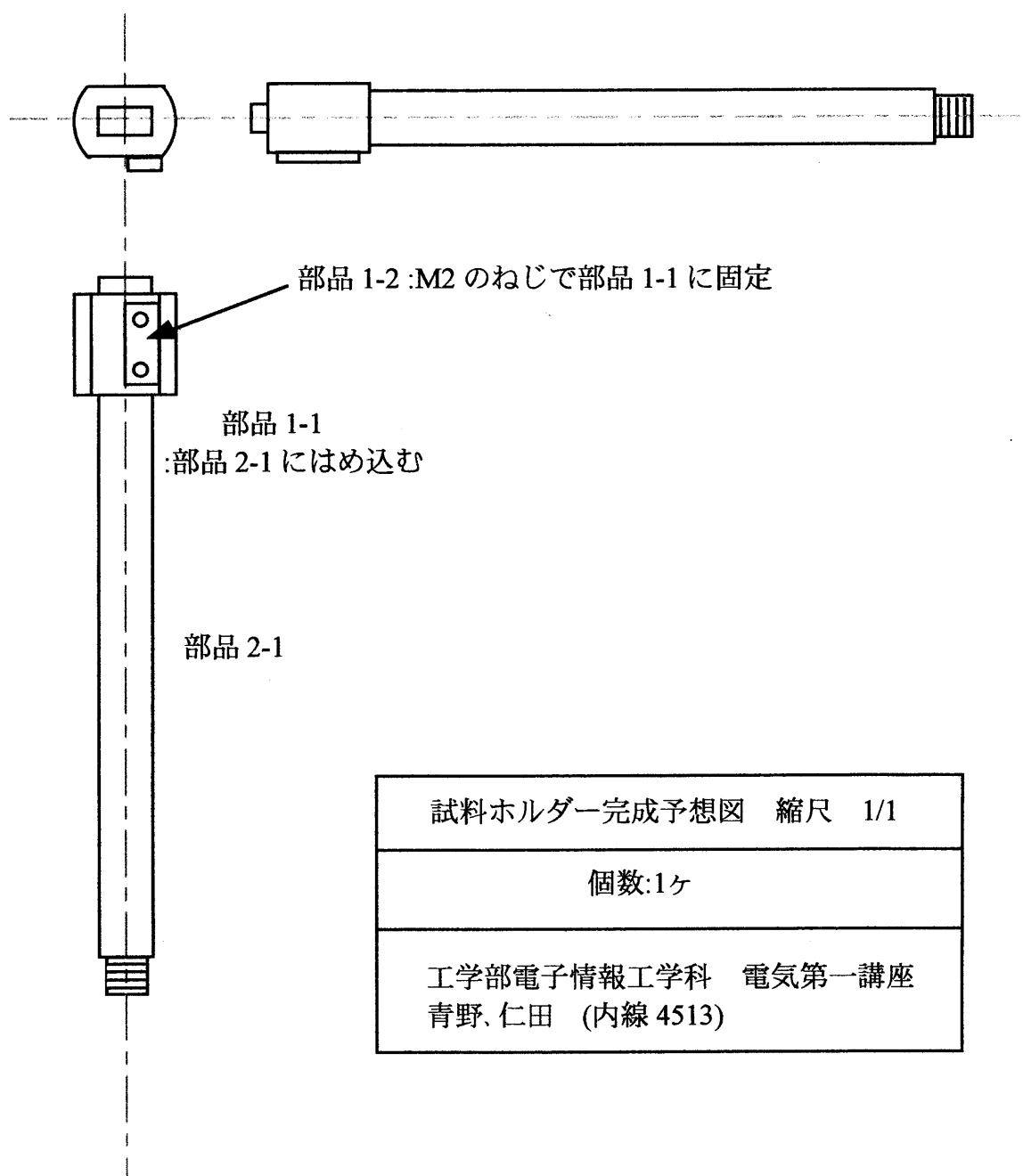
平成 7 年 4 月～ 8 年 3 月	生体信号処理のためのエキスパートシステムの開発
平成 9 年 4 月～ 10 年 3 月	真空中、温度可変光熱ベンディング分光法の開発
平成 10 年 4 月～ 11 年 3 月	偏光解析法によるアモルファス半導体の光学的評価と新しい低誘電率物質 a-CN _x の研究
平成 11 年 4 月～	アモルファス窒化炭素薄膜の作製と ULSI 用層間絶縁膜への検討

〔 その他 〕

平成 11 年 4 月～ 12 年 3 月	岐阜大学 工学部	リサーチアシスタント ティーチングアシスタント
平成 12 年 4 月～ 13 年 3 月	岐阜大学 工学部	ティーチングアシスタント
平成 12 年 5 月～ 13 年 3 月	岐阜大学 工学部	リサーチアシスタント

付録

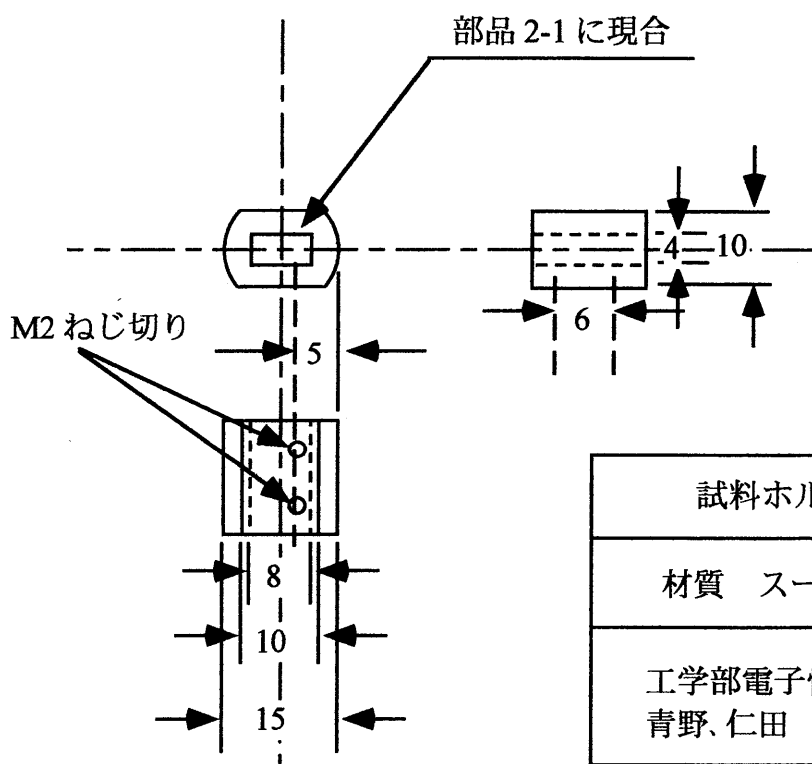
- ・ 内部応力測定用サンプルホルダーの設計図
- ・ Corning 7059 基板の物性値



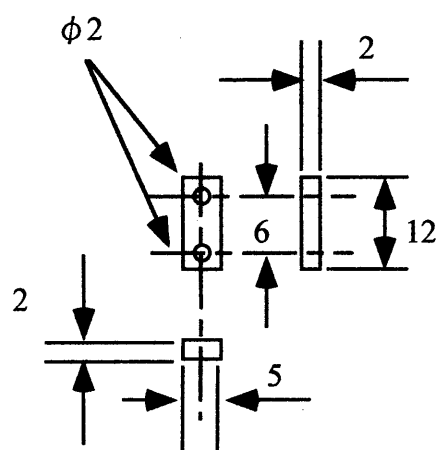
試料ホルダー完成予想図 縮尺 1/1

個数:1ヶ

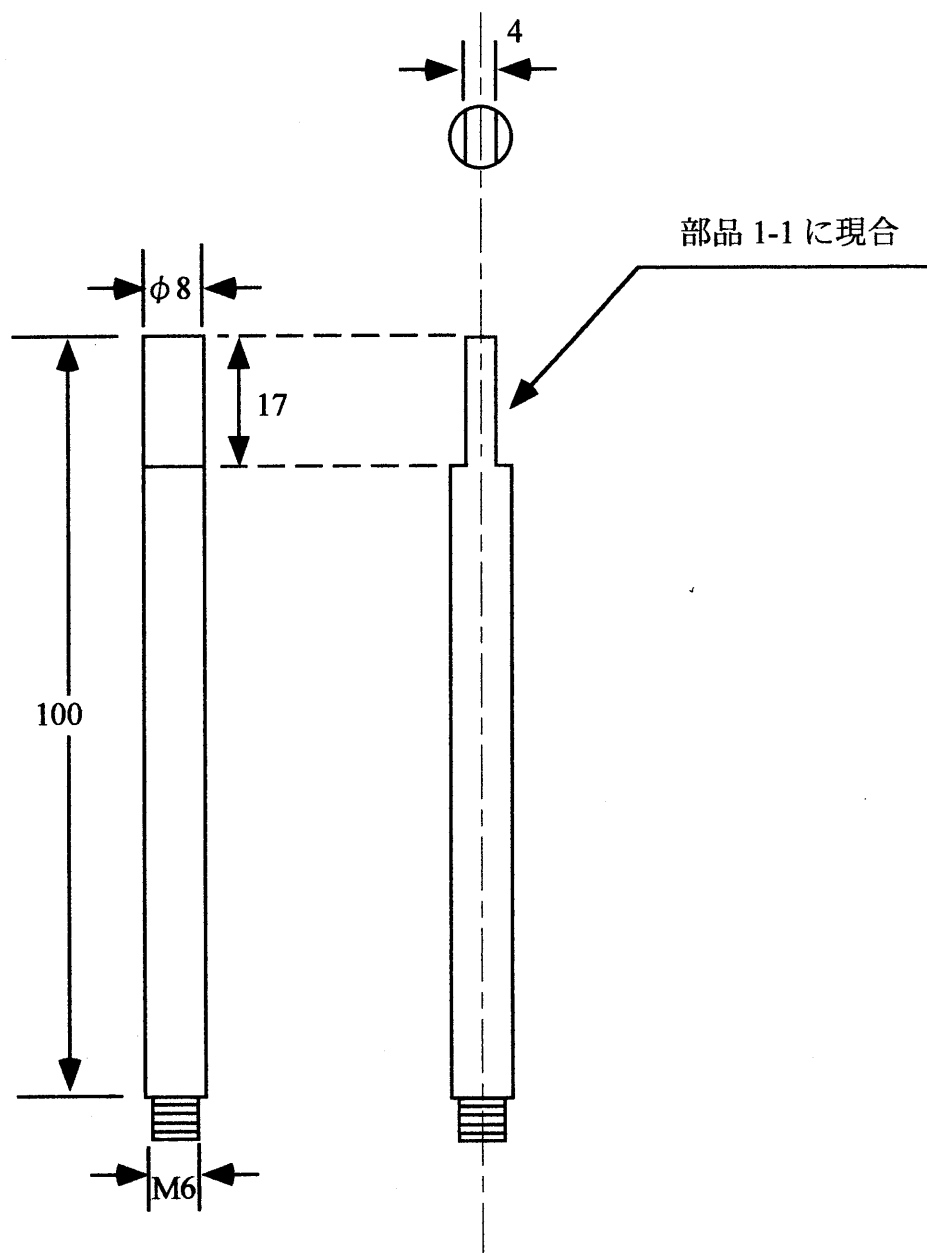
工学部電子情報工学科 電気第一講座
青野、仁田 (内線 4513)



試料ホルダー 1-1 縮尺 1/1
材質 スーパーインバー 個数:1ヶ
工学部電子情報工学科 電気第一講座 青野、仁田 (内線 4513)



試料ホルダー 1-2 縮尺 1/1
材質 スーパーインバー 個数:1ヶ
工学部電子情報工学科 電気第一講座 青野、仁田 (内線 4513)



試料ホルダー 2-1 縮尺 1/1
材質 ステンレス 個数:1ヶ
工学部電子情報工学科 電気第一講座 青野、仁田 (内線 4513)

Corning 社製 7059 ガラスの熱的物性に関するデータ (株式会社アトック)

ガラスの種類	バリウムボロンシリケート
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	46.7
歪点 ($^{\circ}\text{C}$)	593
徐冷点 ($^{\circ}\text{C}$)	640
軟化点 ($^{\circ}\text{C}$)	841
密度 (g/cm^3 at 20°C)	2.755
ヤング率 ($\times 10^6$ psi)	9.8 (1psi = 6890 pa)
ポアソン比	0.28
熱伝導率 ($\text{cal} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^{\circ}\text{C}$)	0.00195 at 25°C
比熱 ($\text{cal}/\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}$)	0.163 at 25°C
熱拡散係数 (cm^2/sec)	0.00433 at 25°C