

アクリロニトリルを用いて液相堆積した窒化炭素膜の 組成における堆積パラメータの影響

東幹晃* 清田英夫** 黒須楯生*** 千葉雅史****

Effect of Deposition Parameters on the Composition of Carbon Nitride Films Grown by Liquid Phase Deposition Using Acrylonitrile

by

Mikiteru Higashi, Hideo Kiyota, Tateki Kurosu, Masafumi Chiba

(Received: September 2010, Accepted: February 2011)

Abstract

The composition of carbon nitride (CN_x) films grown by liquid phase deposition (LPD) is studied by X-ray photoelectron spectroscopy. CN_x films are deposited by applying a DC bias voltage to Si substrates immersed in liquid acrylonitrile. Continuous, uniform films containing mostly carbon and nitrogen are grown on the substrates by applying either a positive or a negative bias. Considerable amounts of oxygen and sodium are also detected in samples deposited under negative bias. The composition of the CN_x films is found to vary when the same electrolyte is reused for LPD, particularly for those formed under negative bias. The sodium concentration in the CN_x films decreases rapidly with repeated deposition using the same electrolyte. These results suggest that pre-deposition treatment of acrylonitrile by applying a bias voltage will be effective at preventing the incorporation of ionic impurities into CN_x films.

1. はじめに

Liu と Cohen が窒素と炭素からなる化合物である $\beta-C_3N_4$ の存在を理論的に予測して以来¹⁾, 高周波マグネトロンスパッタ, シールドアークイオンプレーティング, 電子サイクロトロン共鳴化学気相堆積 (CVD), およびイオンビーム堆積等による窒化炭素の作製が試みられてきた^{2,5)}. これらの堆積技術によって得られた窒化炭素膜はほとんどがアモルファス構造で, かつ不定比の CN_x 相から構成されている. これら $\alpha-CN_x$ 相は, $\beta-C_3N_4$ において予想される物性よりは劣るものの, 高硬度, 高い抵抗率, そして低誘電率等の優れた性質を示すことが報告されている⁶⁾. それゆえに, 窒化炭素は, 機械工具, 応用化学,

そして先端エレクトロニクス等の様々な分野において応用が期待されている.

アモルファスカーボンや窒化炭素の作製では, これまでにスパッタや CVD 等の気相合成技術が用いられてきたが, 最近になって様々な溶液中での電気化学プロセスを利用した液相堆積法 (Liquid Phase Deposition) が試みられている^{7,23)}. アモルファスカーボンの作製では炭素を含むアルコールのような有機溶液が用いられているが, 炭素だけでなく窒素を含む液体を用いることで窒化炭素の堆積も可能と考えられる. 液相堆積法は, 装置が簡便で安価であり, 堆積温度が低い, 大面積基板へ堆積可能といった優れた特徴を有する. 特に, 液相堆積は 100 °C 以下の低い温度で実行されるため, プラスチック箔のような低融点の材料を基板として使用することも可能である.

Namba がアモルファスカーボンの液相堆積を初めて報告して以来⁷⁾, エタノール^{7,8)}, メタノール^{9,11)}, アセチレ

*産業工学部 機械システム工学科 研究生

**産業工学部 機械システム工学科 准教授

***情報理工学部 コンピュータ応用工学科 名誉教授

****開発工学部 物質化学科 教授

ンとアンモニアの混合溶液¹²⁾, N,N-ジメチルホルムアミド¹³⁾, アセトニトリル¹⁴⁾, 酢酸と水の混合溶液¹⁵⁾, ギ酸と水の混合溶液¹⁶⁾, アセトニトリルと水の混合溶液¹⁷⁾, およびジメチルスルホキシド¹⁸⁾, といった様々な反応溶液を用いたアモルファスカーボンの堆積が報告されている。他方, 窒化炭素の液相堆積もアセトニトリルやアクリロニトリル等を用いて行われている¹⁹⁻²²⁾。これらは, 窒素を含む反応液体を用いることで, 窒化炭素膜が得られる可能性を示している。

我々は, アクリロニトリルを用いて堆積した窒化炭素の表面モルフォロジー, 組成, および結合状態等の基本的な物性を既に報告している²³⁾。しかしながら, 堆積時のパラメータが膜の性質に及ぼす影響は明らかになっていない。特に, 液相堆積で使用する反応溶液はバイアス電圧の印加によって変質することが予想され, さらに酸素やイオン性金属等の不純物が溶液中に存在し, それが堆積した膜の特性に影響を及ぼすことも予想される。

本研究では, 液相堆積により得られた窒化炭素の組成が, バイアス電圧の極性や印加時間等にもどのように影響されるか調べた。窒化炭素膜はアクリロニトリル中に浸された n-Si (100) 基板に直流電圧を印加することにより堆積した。堆積した膜の組成は X 線光電子分光分析 (XPS) の測定結果から決定された。

2. 実験方法

アクリロニトリルに浸された n-Si (100) 基板に直流電圧を印加することにより, 窒化炭素が基板上に堆積される。堆積装置の概略を図 1 に示す。この装置は, ガラス容器, Ti 電極, 温度計, ジムロート冷却器, および直流電源から構成されている。Si 基板には 40×10 mm および 40×20 mm の二種類のサイズを用い, 2 つの Ti 電極に 10 mm の距離で設置した。この Si 基板間に 1~5 kV の直流バイアスを印加することで窒化炭素の堆積を試みた。主な堆積条件はバイアス電圧 3 kV, 電流密度 1 mA/cm², 溶液温度 70 °C, および堆積時間 60 min である。窒化炭素の堆積前に, 希釈したフッ化水素酸 (HF) で Si 基板を処理し, 表面に形成された自然酸化膜を取り除いた。その後超純水でリンスし, 最後にメタノール中で超音波洗浄を行った。

本研究で用いた液相堆積装置において, 使用されたアクリロニトリルのほとんどは揮発することなくガラス容器中に保持される。溶液中でのバイアス電圧の印加時間が堆積した膜の組成に及ぼす影響を調べるために, 同一のアクリロニトリルを繰り返し使用して堆積実験を行った。

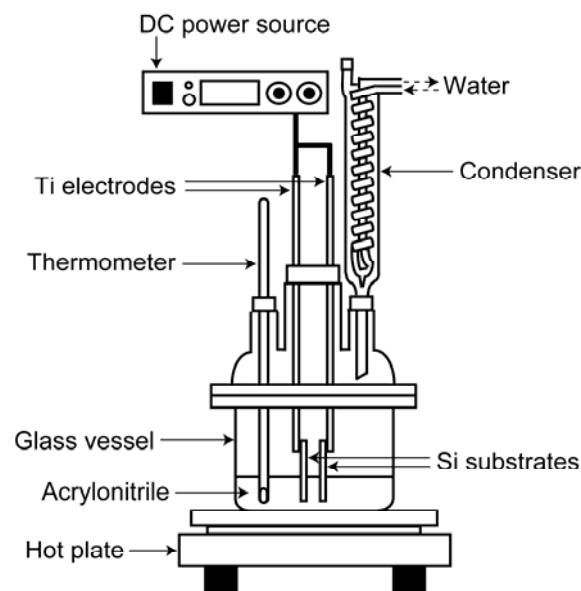


図 1 液相堆積装置の概略

堆積した膜の組成と結合状態は XPS (ULVAC-PHI Quantum 2000) により測定された。光電子は Al K α 線を用いて励起された。ワイドスペクトルの測定では, X 線は堆積した膜の表面上に直径 100 μ m で照射された。XPS 測定は, as-grown 状態だけでなく, 表面汚染の影響を減少させるために Ar イオンを照射して表面をエッチングした後にも行っている。検出された元素の原子濃度は, 直径 50 μ m の X 線ビームを用いて測定されたナロースペクトルから算出した。

3. 結果および考察

我々が過去に報告したように²³⁾, 正バイアスと負バイアスのいずれを印加した場合においても, 連続で均一な膜が Si 基板上に堆積した。負バイアスを印加して堆積した膜の厚さは, 正バイアスにより堆積した膜のそれよりも小さくなる傾向がある。堆積した膜の組成を評価する

ために XPS 測定が実行された。

図 2 (a) および (b) は、それぞれ正バイアスおよび負バイアスを印加して Si 基板へ堆積した膜の XPS スペクトルである。さらに、測定結果をもとに算出した膜の組成比を表 1 に示す。これより as-grown 状態における炭素に対する窒素の割合 (N/C 比) は 0.2~0.3 程度の値になり、一般的な気相堆積技術で作製した試料と近い値が得られている¹¹⁻¹²⁾。

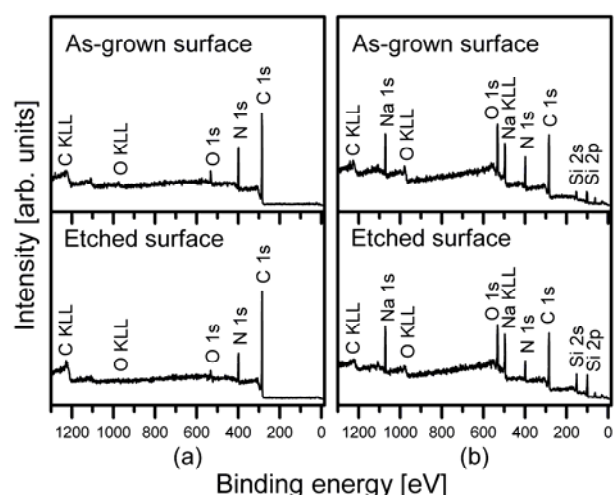


図 2 (a) 正バイアスおよび (b) 負バイアスを印加して Si 基板 (40×10 mm) に堆積した膜の XPS スペクトル

表 1 堆積した膜の組成比

バイアス 極性		各元素の濃度 [%]				
		C	N	O	Na	Si
正	as-grown	71.4	20.6	8.0	0	0
	etched	85.4	11.6	3.0	0	0
負	as-grown	47.2	11.6	24.8	6.7	9.7
	etched	38.0	7.9	23.2	9.9	21.0

正バイアスを印加して堆積した膜において、as-grown 試料の XPS スペクトルは 286, 399, および 533 eV にピークを示す。これらはそれぞれ C 1s, N 1s, および O 1s の各軌道に起因する。表面汚染の影響を減少させるために 試料を Ar イオンを照射してエッチングした後に XPS 測定を行ったところ、酸素濃度はエッチングによって 8.0

から 3.0%に減少し、O 1s から放出された光電子のほとんどは大気中へ試料が曝されたことによる表面汚染に起因することが明らかになった。よって、XPS スペクトルは、正バイアスを印加して堆積した膜の主成分が C と N であることを証明する結果となった。

負バイアスを印加して堆積した膜において、as-grown 試料の XPS スペクトルは C, N, および O が膜の主成分であることを示している。正バイアスの印加により堆積した膜とは対照的に、表面を Ar イオンでエッチングした後も多量の酸素が検出されている。さらに、Si 2p, Si 2s, Na KLL そして Na 1 等のピークが、それぞれ 100, 151, 497, および 1072 eV に検出されている。

一般的に、Na や他のアルカリ金属のような可動イオン性の不純物は、高い電界で動作する半導体デバイスの劣化を引き起こす。それゆえに、窒化炭素膜中への不純物の混入を妨げることは、液相堆積をデバイス作製プロセスとして使用する上で不可欠である。Na の存在は、明らかにアクリロニトリル中に溶解したイオン性不純物に起因する。液相堆積のプロセスにおいて、Na のようなイオン性不純物はバイアス電圧により電極側に引き寄せられ、堆積と同時に膜中に取り込まれると考えられる。

次に、同じアクリロニトリルを繰り返し使用して窒化炭素膜の堆積を行い、XPS により堆積した膜の組成評価を行った。図 3 (a) および (b) に、それぞれ正バイアスおよび負バイアスを印加して、同じアクリロニトリルを繰り返し使用して堆積した膜の XPS スペクトルの変化を示す。正バイアスを印加して堆積した窒化炭素膜では、同一溶液中で堆積を繰り返しても XPS スペクトルはほとんど変化しなかった。一方、負バイアスを印加して堆積した窒化炭素膜では、アクリロニトリル中で堆積を繰り返すことで XPS スペクトルに急激な変化が現れた。すなわち、堆積を繰り返すにつれて Na のピークは減少し、特にバイアス電圧の印加時間が 180 min 以上になると Na のピークはほとんど検出されていない。さらに、同じアクリロニトリル中で堆積を繰り返すことで、O 1s に起因するピークも大幅に減少した。これらの結果から、高い直流電圧の印加が、使用したアクリロニトリルの性質を変化させ、特に負バイアスを印加して堆積した膜の組成に

大きな影響を及ぼすことがわかった。

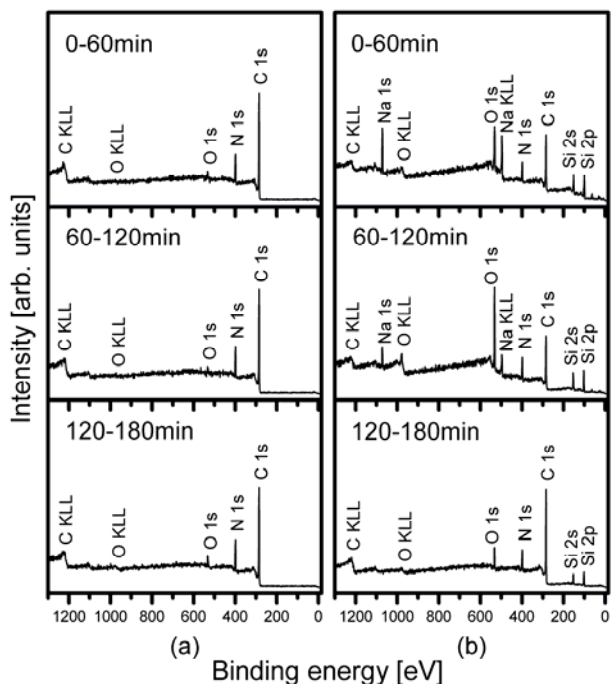


図3 (a) 正バイアスおよび (b) 負バイアスを印加し、同一溶液中で堆積を繰り返した場合の XPS の変化

図4 (a) および (b) は、それぞれ正バイアスおよび負バイアスを印加して堆積した膜において、同一溶液中で堆積を繰り返した場合の N/C 比の変化を示す。as-grown 試料では、正バイアスと負バイアスのいずれにおいても、堆積の繰り返しに対して N/C 比はほとんど変化しない。Ar イオンエッチングした試料においては、同じアクリロニトリルを用いて堆積を繰り返すと、正バイアスを印加して堆積した窒化炭素膜の N/C 比は徐々に増加するのに対して、負バイアスを印加して堆積した膜では N/C 比は 0.24 から 0.12 へと大幅に減少した。

図5 (a) および (b) は、それぞれ正バイアスおよび負バイアスを印加して堆積した膜において、同一溶液中で堆積を繰り返した場合の酸素濃度の変化を示す。正バイアスを印加して堆積した膜においては、as-grown とエッチングした試料のいずれにおいても、堆積を繰り返すにつれて酸素濃度はわずかに増加する。

一方、負バイアスを印加して堆積した膜では、同一溶

液中で堆積を繰り返すことで、酸素は急激に減少することがわかる。180 min 使用されたアクリロニトリルを用いて堆積した窒化炭素膜においては、印加電圧の極性による酸素濃度の差はほとんどない。酸素はアクリロニトリル

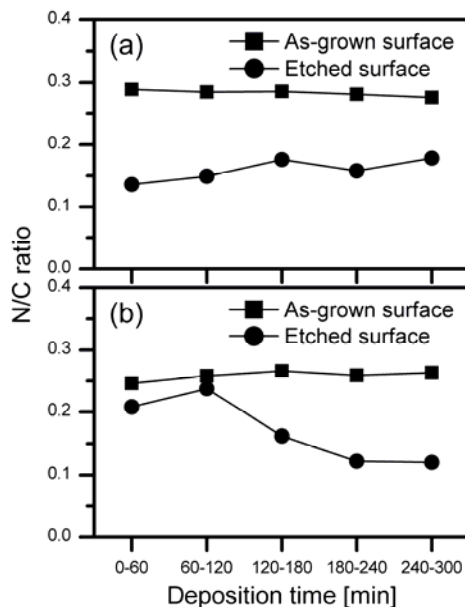


図4 (a) 正バイアス および (b) 負バイアスを印加し、同一溶液中で堆積を繰り返した場合の N/C 比の変化

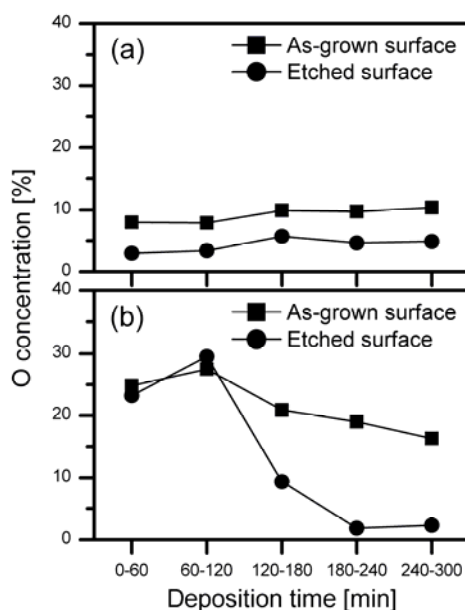


図5 (a) 正バイアス および (b) 負バイアスを印加し、同一溶液中で堆積を繰り返した場合の酸素濃度の変化

の構成要素ではないため、窒化炭素膜に混入した酸素はもともとアクリロニトリル中に溶存する水や酸素分子に起因することは明らかである。このような堆積プロセスにおける不純物の混入は、膜が成長する際の窒素の取り込みを抑制し、窒素濃度が高い窒化炭素の作製を妨げると考えられる。

図6は負バイアスを印加して堆積した膜において、同一溶液中で繰り返した堆積した場合のNa濃度の変化を示す。同一のアクリロニトリルを用いて堆積を繰り返すにつれて、窒化炭素膜中のNa濃度は急激に減少することがわかる。特に、電圧の印加時間が180 min以上になると、膜中からNaはほとんど検出されない。上述したように、アクリロニトリル中に溶けたNa⁺は直流電圧により陰極側の膜中に取り込まれると考えられる。それゆえ、堆積を繰り返すことでNaがアクリロニトリル中から取り除かれ、結果として膜中に取り込まれるNa濃度が減少することになる。これらの結果は、アクリロニトリルに電圧を印加する前処理が、窒化炭素膜の液相堆積においてNaのようなイオン化不純物の混入を妨げるために効果的であるということを示している。

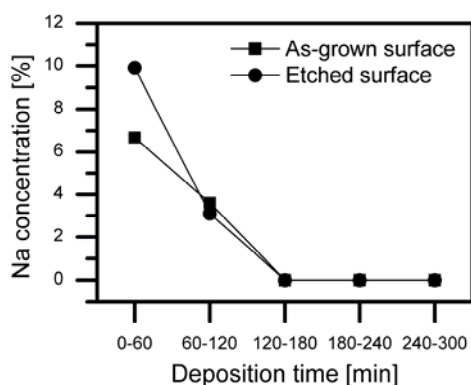


図6 負バイアスを印加し、同一溶液で堆積を繰り返した場合のNa濃度の変化

これを確認するために、Si基板の面積を2倍にして同様な実験を行った。図7に負バイアスを印加して堆積した試料のXPSスペクトルを示す。堆積時間が60 min以上になると、堆積された試料からNaに起因したピークがほ

とんど検出されないことがわかる。これは大面積基板を用いることにより、時間あたりにアクリロニトリルから取り除かれるイオン性不純物が増加し、効果的に不純物の除去ができることを証明している。

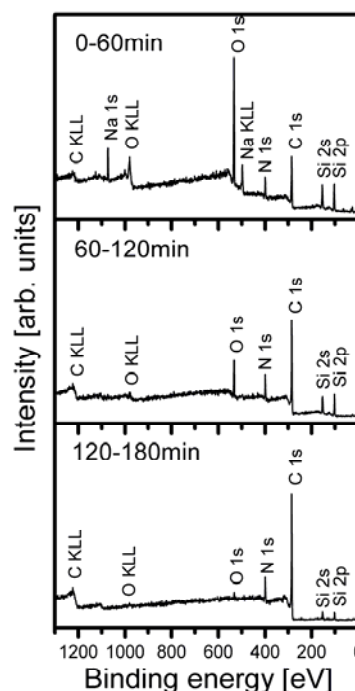


図7 負バイアスを印加して大面積のSi基板(40×20 mm)に堆積した膜のXPSスペクトル

以上の結果から、液相堆積により得られた窒化炭素膜の組成が堆積パラメータによって大きく変化することが明らかになった。これらの変化は、堆積時のバイアス電圧の印加によりアクリロニトリルの物性が変化することにより引き起こされる。特に、負バイアスにおいては電圧の印加時間に対して、堆積した膜中のC, N, O, およびNa等の元素濃度が大きく変化した。他方、正バイアスを印加して堆積した膜では、電圧の印加時間に対してわずかな組成の変化が確認された。さらに、正バイアスを印加して堆積した膜では、負バイアスを印加して堆積した試料に比べてわずかな不純物しか含まれなかった。これより、正バイアスを印加して堆積した窒化炭素膜の方が、電気電子材料等への応用において適した材料であるとみなすことができる。

4. まとめ

アクリロニトリル中に浸された Si 基板間に直流バイアス電圧を印加することにより、窒化炭素膜の液相堆積を行った。正バイアスおよび負バイアスのいずれを印加した場合でも、連続で均一な膜が Si 基板に堆積した。XPS 測定は、正バイアスを印加して堆積した膜を構成する主な元素が C および N であることを明らかにした。負バイアスを印加して堆積した膜では、as-grown 試料の XPS スペクトルは、膜を構成する主な元素として C, N, および O の存在を示した。また、Na に起因した強いピークも検出された。

さらに、アクリロニトリルへの電圧印加が堆積した膜の組成におよぼす影響を明らかにするため、同じアクリロニトリルを用いて繰り返し窒化炭素膜の液相堆積を行った。正バイアスを印加して堆積した窒化炭素膜では、同じ反応溶液中で繰り返し堆積を行っても、膜の XPS スペクトルはほとんど変化しないことがわかった。これとは対照的に、負バイアスを印加して堆積した窒化炭素膜では、同じ溶液中で堆積を繰り返すことで XPS スペクトルに大きな変化が表れた。特に、アクリロニトリル中でバイアス電圧を印加する時間が長くなるにつれて、堆積した膜中の Na 濃度が急激に減少した。このような反応溶液への電圧印加による前処理は、液相中で堆積した窒化炭素膜の純度を向上できることを示している。

参考文献

- 1) A. Y. Liu and M. L. Cohen: *Science* **245** (1989) 841.
- 2) K. Roh, B. K. Na, S. K. Choi, J. H. Kim, D. J. Seong, and J. W. Kim: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 8530.
- 3) N. Tajima, H. Saze, H. Sugimura, and O. Takai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L1131.
- 4) X. W. Liu, C. H. Tseng, J. H. Lin, L. T. Chao, and H. C. Shih: *Surf. Coat. Technol.* **135** (2001) 184.
- 5) H. Ohta, A. Matsumuro, and Y. Takahashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 7455.
- 6) M. Aono and S. Nitta: *Diamond Relat. Mater.* **11** (2002) 1219.
- 7) Y. Namba: *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 3368.
- 8) T. Watanabe, H. Wang, Y. Yamakawa, and M. Yoshimura: *Carbon* **44** (2006) 799.
- 9) H. Wang, M. R. Shen, Z. Y. Ning, C. Ye, C. B. Cao, H. Y. Dang, and H. S. Zhu: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1074.
- 10) H. Kiyota, H. Araki, H. Kobayashi, T. Shiga, K. Kitaguchi, M. Iida, H. Wang, T. Miyo, T. Takida, T. Kurosu, K. Inoue, I. Saito, M. Nishitani-Gamo, I. Sakaguchi, and T. Ando: *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2331.
- 11) H. Kiyota, M. Higashi, T. Kurosu, and M. Iida: *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 094903.
- 12) A. M. Chen, C. Pingsuthiwong, and T. D. Golden: *J. Mater. Res.* **18** (2003) 1561.
- 13) Y. Yasumori, T. Okada, H. Kimura, I. Choe, T. Kurosu, and M. Iida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1133.
- 14) D. Guo, K. Cai, L. T. Li, and H. S. Zhu: *Chem. Phys. Lett.* **325** (2000) 499.
- 15) R. K. Roy, S. Gupta, B. Deb, and A. K. Pal: *Vacuum* **70** (2003) 543.
- 16) S. Gupta, M. Pal Chowdhury, and A. K. Pal: *Diamond Relat. Mater.* **13** (2004) 1680.
- 17) J. Zhang, L. Huang, L. Yu, and P. Zhang: *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 3896.
- 18) H. Q. Jiang, L. N. Huang, Z. J. Zhang, T. Xu, and W. M. Liu: *Chem. Lett.* **33** (2004) 378.
- 19) J. Sun, Y. Zhang, X. He, W. Liu, C. S. Lee, and S. T. Lee: *Mater. Lett.* **38** (1999) 98.
- 20) Q. Fu, J. T. Jiu, H. Wang, C. B. Cao, and H. S. Zhu: *Chem. Phys. Lett.* **301** (1999) 87.
- 21) Q. Fu, J. T. Jiu, K. Cai, H. Wang, C. B. Cao, and H. S. Zhu: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1693.
- 22) H. Wang, H. Kiyota, T. Miyo, K. Kitaguchi, T. Shiga, T. Kurosu, H. S. Zhu, and M. Iida: *Diamond Relat. Mater.* **9** (2000) 1307.
- 23) H. Kiyota, H. Gamo, M. Nishitani-Gamo, and T. Ando: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 1050.