

# 炭窒化物系薄膜の作製と物性評価

山本 和弘\* 山田 雄也\* 川口 和弘\* 田中 喜樹\*  
YAMAMOTO Kazuhiro YAMADA Yuya KAWAGUCHI Kazuhiro TANAKA Yoshiki

**要旨** ケイ素をベースとした炭窒化物 (Si-C-N 系) の薄膜をスパッタ法により作製を行い、ガスバリア性、機械特性 (摩擦性、摺動性、硬さ、など)、構造 (成分組成、結晶性、膜厚) を評価し、材料設計の方針を検討する。今年度は基板にシリコンウエハー、ターゲットに炭化ケイ素、窒化ケイ素を用いてガス種、投入電力などの成膜条件を調査し、膜の成分分析などについての検討を主に行った。

## 1 はじめに

脱炭素化を経済成長へつなげ、CO<sub>2</sub> ネットゼロ社会を実現するためにクリーンエネルギーの活用は不可欠であり、水素や再生可能エネルギーの利活用は重要となっている。また、世界的な水素需要の高まりもあり、滋賀県でも昨年「滋賀らしい「水素社会づくり」の推進に向けた方向性」を示しており、そのなかで本県は特に二次産業構成比率が高いことおよび交通の要衝であることが水素利活用への高いポテンシャルを有していると指摘している<sup>(1)</sup>。さらに県内においては、水素産業関連の部材や製品を扱う企業も多く立地しており、川上から川下までの製造にかかわる連携に対する優位性が活用できること、将来的な水素ステーションなど整備によってインフラが充実することで内陸地域における水素の地産地消の推進へ貢献できることなど、社会的な要請への応えられる可能性を秘めている。

水素利活用に向けた課題として関連部材の耐久性が挙げられる。特に金属部材やシール材の機械特性やガスバリア性については改善が求められており、長期間の摺動に対する耐久性、水素脆化に対する耐久性の向上が求められている。これらの課題に対するひとつのアプローチとしてコーティング被膜を施すことが一般的に行われている<sup>(2)</sup>。汎用的なファインセラミックス系のコーティングとして SiC や Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> などがあるが、SiC についてはビッカース硬度が 20 GPa 以上あり、耐摩耗性、耐熱性に優れた特長を有している。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> については、セラミックスのなかでも特に優れた耐熱衝撃性を有し、SiC と同様に耐摩耗性、耐薬品

性にも優れている<sup>(3)</sup>。これらの両特性をバランスよく混成することができれば、SiCN としての活用の幅が広がると考えられる。さらに SiCN は組成比によって電気的、光学的な特性を制御できるとの報告がされており注目されている<sup>(4)</sup>。様々な優れた特長を有している SiCN であるが、水素バリア性についての評価は報告が見受けられず、このような分野での活用を視野に入れた場合、材料設計の指針となるよう各種物性データの収集や薄膜作製条件の検討などが必要となる。

本研究では、炭窒化薄膜 (SiCN 薄膜) をスパッタリング法により作製し、各種耐久性が高い水準で要求される水素インフラ向け部材への機能性コーティング膜としての応用を検討する。また、材料開発推進の一助となるよう、成膜技術を基礎とした先導的な技術開発のための基礎データを蓄積する。

本年度は、薄膜作製条件のなかで主に成膜にかかわる各種のパラメーターについて検討を行った。基板にはシリコンウエハー、ターゲットには炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭素をそれぞれ用いて成膜を行い、その膜成分について調査した。

## 2 実験方法

### 2.1 薄膜作製方法

本研究で作製した薄膜はすべてスパッタ法を用いて、Si ウエハー基板上に成膜した。成膜にはマグネトロンスパッタリング装置 (日本真空技術㈱製、MPS-2000-HC3) を使用した。ターゲットには窒化ケイ素、炭化ケイ素、炭素を用い、ガス種は Ar、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> を用いた (ガス流量: 4~10 sccm)。ターゲットへの投入電力は交流 50~150W、基板温度は室温で実験を行った。以上の条件を表 1 にまとめた。

\* 無機材料係

表1 成膜時の各種条件

ターゲット	窒化ケイ、炭化ケイ素、炭素
基板	Si ウエハー (2 inch)
投入電力	50、100、150W (RF)
ガス種	Ar、CH <sub>4</sub> 、N <sub>2</sub> の組み合わせ
ガス流量	4~10 sccm
成膜時間	60min、120min

## 2.2 薄膜の評価方法

作製した膜について、X線光電子分光法(XPS)により膜状態の分析を行った。XPS測定にはX線光電子分光分析装置(アルバック・ファイナ製、PHI5000 VersaProbe)を用いた。線源はAl K $\alpha$ 線(1486.6 eV)、分析面積は $\phi$ 100  $\mu$ m、電子銃とAr<sup>+</sup>による帯電中和機構を使用した。また、Ar<sup>+</sup>イオン銃にエッチングによりデプスプロファイル測定を行い、膜表面から深さ方向に対する成分変化を調査した。

## 3 結果と考察

図1にターゲットに窒化ケイ素を用いて成膜した試料のXPS測定から得られたデプスプロファイルの一例を示す。成膜の条件は投入電力:100 W、ガス:Ar(6 sccm)およびCH<sub>4</sub>(3 sccm)、成膜時間:120 minである。図1においてCH<sub>4</sub>を導入ガスに用いるこ

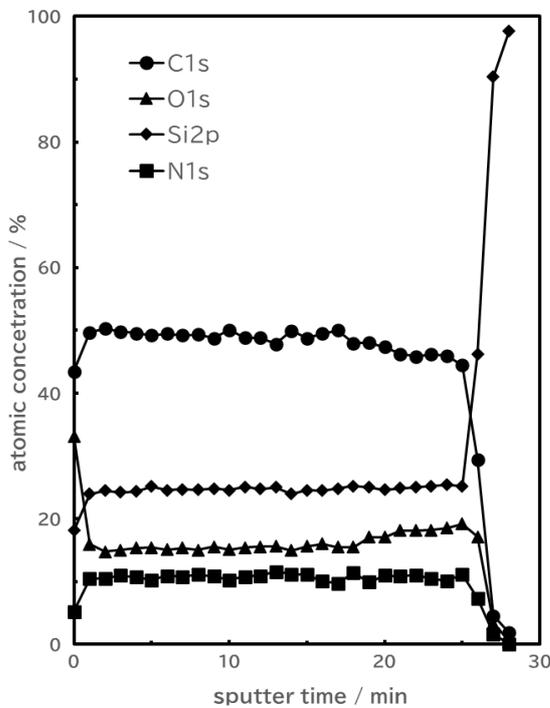


図1 窒化ケイ素ターゲットを用いて作製した薄膜のXPSデプスプロファイル(Ar/CH<sub>4</sub>=6 sccm / 3 sccm)

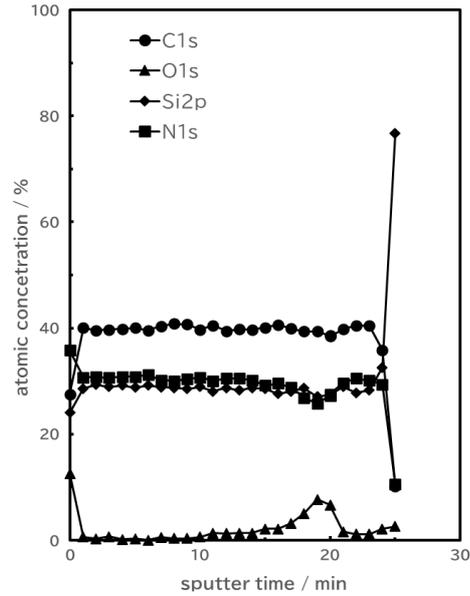


図2 炭化ケイ素ターゲットを用いて作製した薄膜のXPSデプスプロファイル(Ar/N<sub>2</sub>=4 sccm / 4 sccm)

とで炭素が膜中に均一に導入できていることが確認できる。スパッタ時間が25分以降にSi成分が立上っているのは基板由来の成分である。図2にはターゲットに炭化ケイ素を用いて成膜した試料のXPS測定から得られたデプスプロファイルの一例を示す。成膜の条件は投入電力:100 W、ガス:Ar(4 sccm)およびCH<sub>4</sub>(4 sccm)、成膜時間:120 minである。こちらも図1と同様にN<sub>2</sub>を導入ガスに用いることで膜中に窒素が導入できており、どちらのターゲット、ガス種を用いた場合でもSiCN膜が生成できていると考えられる。しかし、窒化ケイ素をターゲットに用いた場合、酸素成分が膜中の全域に混入しており、ターゲット由来のものまたはガスからの混入と考えられる。仮にターゲット由来となった場合は、ターゲットの高純度化などで対応できると考えられる。炭化ケイ素をターゲットにした場合はスパッタ時間19分付近に酸素の立ち上がりが観測されているが、膜中全域にわたっていないことからガスによる影響と考えられる。

図3に窒化ケイ素、炭化ケイ素ターゲットを使用し、固定ガス流量(Ar:8 sccm)で投入電力に対する膜厚(XPS測定によるスパッタ時間換算)の関係、および固定投入電力(100 W)に対するガス流量と膜厚の関係を示す。ガス流量を固定した場合(図3(a)、(b))、窒化ケイ素、炭化ケイ素どちらのターゲットを使用しても投入電力に対して150 Wまではほぼ線形に膜厚が増加していることが確認できた。このことから一定のガス流量に対して膜厚は電力で制御可能であると考えられる。一方、図3(c)ではArガス流量に対して8 sccmまでは膜厚がほぼ線形に増加している傾向にあるが、それ以上になると膜厚が減少する方

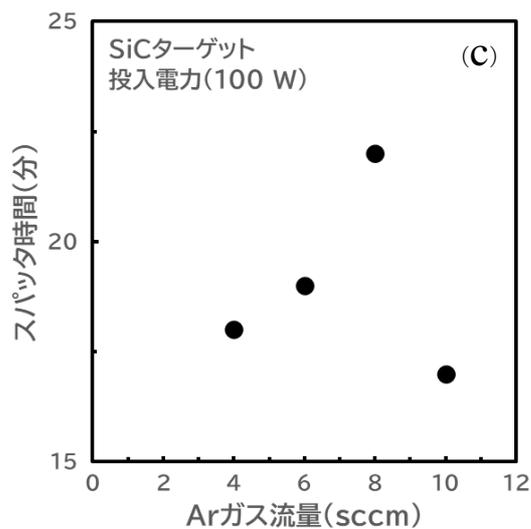
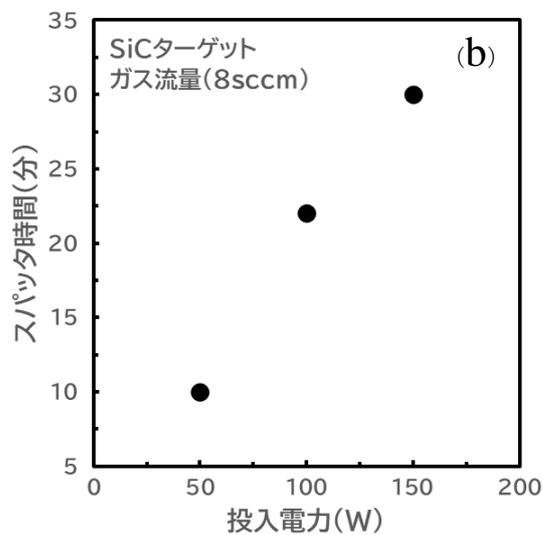
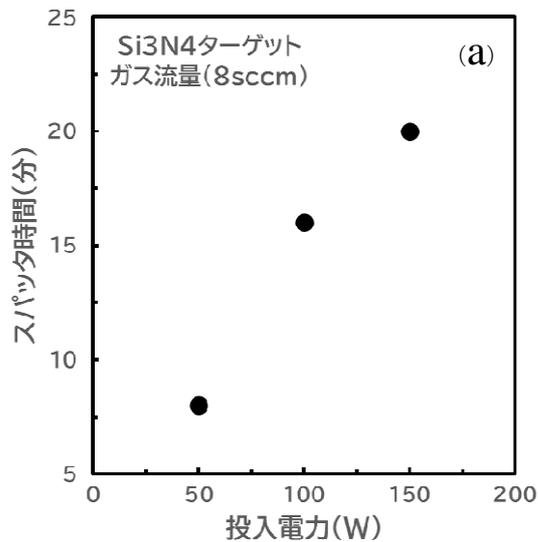


図3 各種ターゲットにおける固定ガス流量に対する投入電力と膜厚（スパッタ時間換算）の関係（(a)、(b)）および固定投入電力に対するガス流量と膜厚の関係(c)

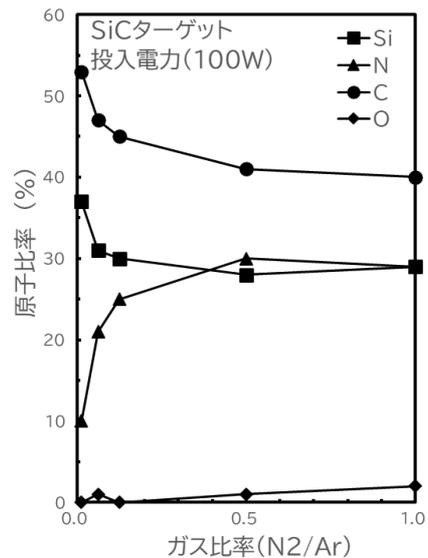


図4 SiCターゲットを用いた場合のArガスとN<sub>2</sub>ガスの導入量比率に対するXPS測定結果から求めた膜の構成原子比率

向に転じている。このことから今回の実験系においては8 sccm前後が最も成膜レートが高く設定できると考えられる。

図4に成膜時のArガスとN<sub>2</sub>ガスの導入量比を横軸として、縦軸にXPS測定から求めた原子比率をプロットしたものを示す。N<sub>2</sub>/Ar = 0.125 (N<sub>2</sub>:Ar = 1:8 (sccm))までは窒素原子の割合が増加するが、0.5以上の比率ではSi:N:C = 3:3:4で一定の値を示している。SiCターゲットを用いた場合に窒素導入量を制御するには、N<sub>2</sub>/Ar = 0.125以下が有効であり、その際の窒素導入量の限界は30atm%であることがわかった。

## 4 まとめ

本報告では基板にシリコンウエハー、ターゲットに炭化ケイ素、窒化ケイ素を用いてガス種、投入電力などの成膜条件を調査した。主に炭化ケイ素について条件を検討できた。今後は窒化ケイ素および二元同時スパッタでの検討や基板温度についての検討を行い、膜作製に関するパラメーターの最適化を行い、膜成分の制御を目指す。膜厚、成分組成に関する分析を中心に実施するなかで、化学構造については今後の検討課題となる。

## 参考文献

- 1) 滋賀県：滋賀らしい「水素社会づくり」の推進に向けた方向性 (2023)
- 2) 伊藤義康：セラミック 50 479-484 (2015)
- 3) 三浦正之 他：セラミック 58 142-145 (2023)
- 4) K. Yamamoto, et al : Diamond and Related Materials, 10, 1921-1926 (2001)