

論文の内容の要旨

論文題目 High rate deposition of SiC coatings by thermal plasma PVD
(和訳 熱プラズマ PVD による SiC 厚膜の高速堆積)

氏名 王 新華

SiCは機械特性、熱的・化学的安定性を併せ持つ等の優れた材料特性から、近年注目を集めてきた物質である。これらの特性から SiC は研磨材や切削工具保護コーティング等の硬質材料としての応用や、その高い電子移動度、ワイドバンドギャップを生かした高周波、高出力デバイス、高温動作デバイスとしての応用が期待されている。それゆえ、SiC のコーティングや薄膜堆積プロセスが精力的に研究されてきている。しかし、既存の合成手法を生産プロセスに転用するには幾多の制約があり、今もってその特性に見合う応用への道が開けていないのが現状である。

本論文ではこうした SiC 研究の経緯に基づき、熱プラズマ PVD(Thermal Plasma physical vapor deposition: TPPVD)を用いた高品位 SiC コーティングプロセス開発の成果についてまとめ、得られた知見を様々な角度から検討した。研究において特に注力したのは熱プラズマ PVD における SiC 厚膜高速堆積プロセスの最適化であり、結果として熱電素子としての特性をプロセスパラメータの制御により飛躍的に増大することを示し得た。これら一連の研究により熱プラズマ PVD がナノ構造を制御した厚膜形成に適した手法であることを提示した。

研究対象とした堆積プロセスは以下の 3 つに分類できる。すなわち、

- (1) 大面積均質膜の形成に有利な回転基板上における SiC コーティングとそのナノ構造形成
- (2) プラズマからの直接加熱により高い基板温度が得られるグラファイト固定基板上への厚膜成長過程
- (3) ノズルを付けフレーム線速をあげたハイブリッドプラズマトーチを用いた堆積

である。以下にその 3 方向の研究により得られた結果を述べる。

1, 回転基板を用いた SiC ナノ構造厚膜形成

堆積条件の制御により、アモルファス SiC 構造から 3~15nm の結晶粒径を有す

る 3C-SiC ナノ構造に至る広範な組織を有する厚膜堆積が可能であることを見出した。ナノ構造 SiC 厚膜の最大堆積速度は 250nm/s にも達した。条件により堆積厚膜のモルホロジーは緻密な場合と成長方向に大きな異方性を有する柱状構造まで、又組成の制御も可能であることを示した。例えばプラズマ中への CH₄ ガスの注入により Si リッチ膜から Si:C=1:1, さらに C リッチ膜まで幅広い組成の厚膜を再現性良く制御することが可能であった。このことは第三成分の導入によるドーピングを堆積パラメータによって制御しうる可能性を示し、ワイドバンドギャップ半導体としての応用にとっても非常に興味深い。得られた厚膜の微視的硬度はナノインデンテーション法により、打ち込み深さ 50nm で 37GPa を示した。

2, 固定基板を用いた SiC 厚膜の超高速堆積

固定基板への堆積では最大で 400nm/s もの高速堆積に成功し、360 μ m 程度の厚膜を得た。表面モルホロジーはファセット構造を示した。冷却効果が期待できる回転基板上の堆積と異なり、固定基板では Si リッチ膜の形成は困難であった。これは 1400~1700 $^{\circ}$ C 基板上での高温化学反応、及び水素プラズマによるエッチングにより説明された。

本プロセスで堆積された厚膜は自立膜の形成が可能であり、熱電特性を正確に測定することが可能となった。結果として、組成とドーパントに対する熱電特性の変化が見出され、特性改善のための指針を立てることが出来た。すなわち、ドーピングしない厚膜はプロセスによらず n 型伝導を示し、そのパワーファクターは C/Si 比に対して単調に減少することが見出された。パワーファクターが最も高くなる堆積条件で、ゼーベック係数は -480 μ V/K に達した。一方、プロセス中への窒素ガス導入により N ドーピングが可能であることが熱電測定から示され、パワーファクターを 10^{-4} から $10^{-3}\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ へと飛躍的に増大させることに成功した。この値は現在実用化されている熱電材料と同レベルである。さらに、ボロンおよび B₄C 粒子によって p 型ドーピングが可能であることを示し、パワーファクターを $6.4 \times 10^{-4}\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ まで向上させることに成功した。

3, ノズル付きハイブリッドプラズマトーチを用いた堆積

ノズルを付けたトーチによって得られる膜は、緻密な構造か、もしくはカリフラワー状の構造を有していることが観察された。しかし、水素プラズマ内の H 原子によるエッチング効果により緻密な膜が形成される堆積速度はノズル無しの場合に比べて低下した。

これらの結果から SiC 堆積について以下のような成長プロセスを提案した。

(1) プラズマにより原子状に分解された化学種の基板直上の境界層における $\text{SiC}_2, \text{Si}_2\text{C}, \text{H}_2, \text{SiH}_x$ 及び炭化水素化合物 $\text{CH}_x, \text{C}_2\text{H}_2$ の形成と $\text{Si}_x\text{C}_y, \text{C}, \text{Si}$ クラスターの発生。(2) SiC 前駆体の堆積と H_2 、炭化水素化合物、 SiH_x の離脱、さらには一部炭化水素化合物による表面反応。(3) コーティングの形成と水素プラズマによるエッチング、堆積膜の部分的な再蒸発。

上述の過程において堆積 C ソースの脱離、表面反応と水素プラズマエッチングは表面モルホロジー、堆積速度、組成に強く影響することが確かめられ、それらはプロセスにより制御可能であることが示された。