

論文の内容の要旨

Growth mechanism of cubic boron nitride thin films in plasma chemical vapor deposition process

(和訳 化学気相成長法における立方晶窒化ホウ素薄膜の堆積機構)

楊杭生 (Hangsheng Yang)

cBN (cubic boron nitride:立方晶窒化ホウ素) はダイヤモンドに次ぐ硬度、熱伝導度、高温における化学的安定性、鉄系との低反応性等の稀な性質を有している。一方、電気物性的に見ても III-V 族半導体として、広いバンドギャップを有し、p, n 両タイプのドーピングが容易であること等から、高温動作電子デバイスとしての応用が期待されている。

近年になり、cBN 薄膜は物理気相堆積(PVD)、および化学気相堆積(CVD)において比較的容易に作製することが可能となった。しかしながらこれら気相堆積においては、たとえ CVD 法であっても立方晶の生成にとって基板面へのイオン衝撃が必須であるという特徴から、極少数の例外を除いて純粋な cBN 堆積は不可能で、常に堆積薄膜は三層からなる構造を有している。すなわち、基板界面に生じるアモルファス層、それに続く tBN (turbostratic boron nitride : 乱層構造 BN)、さらに cubic BN 層からなる自発構造である。基板との間に生じるこれら sp^2 結合層、さらには膜自身の高い圧縮応力が高品位 cBN 薄膜の形成への障害となっている。最近、プラズマジェット CVD、高エネルギーイオン入射を含む PVD 法などのアプローチにより、1 μm を超える厚い薄膜が得られるようになってきたが、大面積にわたり高い付着力を有するより高品位薄膜を高速、低コストで形成するプロセス開発が求められているのが cBN を巡る研究の現状である。高硬度コーティング材料の他に、cBN の応用において期待される分野の一つは、その優れた電子物性を生かした高温動作デバイスである。それゆえ、cBN 薄膜の合成指針として、その厚さだけでなく、純度の結晶性の高さが重要となってくるのである。この sp^2 結合層は堆積法、基板には依存せず、特に CVD 法においてはしばしば厚い初期層が生成することが報告されている。現状においてプロセスパラメータの自由度において優れているはずの CVD 法は、基板へのイオン衝撃が不可欠であるという cBN 堆積に特有な堆積条件の制限により PVD 法に若干の遅れを取っている事を認めざるを得ない。他方、この特異な cBN 核生成、成長については、選択性スパッタリング、応力誘起、サーマルスパイク、サブインプランテーション等のモデルが提唱されているものの、決定的なメカニズムは、未だ明らかにされておらず、高品質 cBN 薄膜の堆積指針となるモデルの出現が待たれている。

以上を背景として、その場計測が可能なイオンエネルギー・質量分析器、高分解能 TEM、EDS、EELS、XPS、FTIR による多様な分析により、低圧 ICP-CVD 法による、高品位 cBN 薄膜の堆積機構を解明し、もって新たな堆積法を確立することを本研究の目的とした。具体的には圧縮応力を低減し、より厚く、高純度で、付着

力の高い膜を堆積するための指針導出のための成長機構解明と、それに基づく新規プロセス開発である。より詳細には、

- 1、 その場計測によるプロセスパラメータの定量化。
- 2、 初期層の構造組成に及ぼす基板前処理の系統的検討。
- 3、 初期層厚みの低減法の系統的検討。
- 4、 堆積膜の硬度、表面のモルホロジー、付着性の評価とプロセス条件の対応検討。

である。

以下に本研究で得られた主な結果について概説する。

- 1、 その場 QMS 測定によりプラズマ中で N_2 はごくわずか(約 5%)しかイオン化していないにも関わらず、ジボラン(B_2H_6)は分解し、ほぼ完全にイオン化されていることが判明した。中性粒子としての N_2, N_2^* (励起状態), H, H_2, H_2^* が存在することは cBN の生成には極めて不利であり、Ar の導入により N_2, N_2^* と成長表面の反応を低減させることで cBN 成長が効果的に進むことを見出した。
- 2、 EDS, EELS 分析により、初期アモルファス層が 10-20%の酸素を含む、ホウ素及びシリコンの酸化物からなっていることを明らかにした。水素雰囲気における 1200 K の熱処理、もしくは基板正バイアス状態での水素プラズマ、窒素プラズマ連続処理を前処理として、TDBT (Time dependent bias technique) による堆積によりアモルファス層を除去することに成功した。アモルファス層の除去は世界でも全く報告されていない革新的な成果であり、理想的な cBN 堆積に大きく近づくプロセス開発となった。
- 3、 本プロセスにおいて成長した膜においては tBN の(0002)面は成長段階によって異なる方向分布を有することを見出した。すなわち、ランダム(等方)状態から異方状態へ遷移し、さらに等方状態へと再び戻る過程である。このことは従来の機械研磨、イオン研磨によって作成した TEM 試料だけでなく、極めて薄い堆積基板を用いた、堆積そのままの状態での試料に対しても観察された。これらの成長の方向性を定量的に評価し、tBN の c 軸の約 64%が基板表面と $\pm 10^\circ$ 内で平行になれば核生成が始まることを見出した。さらに成長の方位の分布関数はおおよそ cosine の 6 乗に合致することが定量的に示された。これらの結晶方向遷移層においては菱面体晶、六方晶構造、さらには転位による菱面体晶・六方晶転移が生じていた。両結晶構造は cBN 核生成及び成長の前駆体と考えられた。上述のアモルファス層の除去とは逆に、プロセスの制御により初期 tBN 層を除去し、アモルファス上に cBN を生成することが可能であることも HRTEM 観察によって示された。これら、反応を制御するガス混合率の最適化と TDBT によりイオンフラックスをの関数として制御することで初期 sp^2 遷移層を 3nm 以下にし、体積分率 98% 以上の cubic 層を有する超高品位な薄膜が堆積可能となった。この方法では厚さ 400nm 以上の厚い膜が形成可能で、堆積後半年間においても剥離現象は見られていない。
- 4、 AFM 観察により、表面荒さの二乗平均値は 0.12 nm という極めて平坦な膜であることが示された。さらにこれらの薄膜に対してナノインデンター

シオン、ナノスクラッチを行い、この薄膜の摩擦係数は 0.1 程度、硬度は約 50Gpa にも達し、硬質コーティング材料として優れた特性を有することを明らかにした。薄膜表面は完全な cubic 相からなり、ARHVEM によって B,N 原子を識別することが可能であった。上述の無損傷 TEM 試料に対する観察により tBN 及び cBN 核生成に必要な最小基板幅が数十 nm 程度であり、極めて小さな堆積領域に cBN を堆積することが可能であることを示した。これは電子放出材料や抵摩擦微小カンチレバー等の応用を考える上で重要な知見である。更に、極めて薄い堆積基板に堆積した tBN ナノアレイ(BNNA)が非常に柔軟で復元力に富むことを、高真空中での微細曲げ試験によって見出した。作製した BNNA は最小曲率半径で 0.3nm まで屈曲させても元の状態に復元し、変化は可逆的であった。