

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 楊 杭生 (Yang, Hangsheng)

本論文は「Growth mechanism of cubic boron nitride thin films in plasma chemical vapor deposition process (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)」と題し、立方晶窒化ホウ素 (cBN) の化学気相堆積における成長過程のモデル構築と、それに基づく高品位 cBN 薄膜の大面積、高速堆積プロセスの開発研究に関する。特に、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM), エネルギー分散 X 線分光 (EDS), 電子エネルギー損失分光 (EELS), X 線光電子分光分析 (XPS), フーリエ変換赤外分光 (FTIR), 原子間力顕微鏡 (AFM), エネルギー・四重極質量分析 (EA&QMA) 等による様々な分析結果に基づき新たな cBN 成長モデルを提案し、本申請者が開発した Time dependent biasing technique (TDBT) による核生成と成長過程を明確に分離した堆積手法と表面の化学結合状態を考慮に入れた基板前処理により初期 tBN 層もしくはアモルファス BN 層を除去した cBN 薄膜堆積を可能とした研究成果をまとめたものである。論文は五章から成っている。

第一章では、cBN 及び六方晶窒化ホウ素 (hBN) の属性とその薄膜研究の進展が時系列にまとめられている。また、従来の cBN 薄膜堆積における諸問題を提示し、それに対比する形で本研究の動機を述べ、cBN 薄膜堆積における初期層の除去を目指したプロセス開発と実際のプロセスに還元される cBN 成長モデル構築が目的であるとしている。

第二章では、新規プロセス開発の根幹となる、装置開発、堆積条件、堆積した膜の分析評価と TDBT 法、および成長メカニズム分析に用いた EA&QMA 装置について詳細に解説されている。

第三章では、様々なガス条件における EA および QMA によるプラズマ診断と基板への飛来粒子種の分析における基本的なパラメータの最適化手法、および cBN 薄膜堆積に見られる三層構造の成長過程についてまとめられている。主な結果として、 N_2 - B_2H_6 プラズマ系では、窒素原子・分子のイオン化率は 5%程度であるのに対し B_2H_6 はすべて解離イオン化していること、H や N_2 などの中性粒子は cBN 堆積を阻害することから Ar の導入により N_2 のイオン化率を劇的に向上させ中性粒子の成長表面における反応を抑制することが cBN 成長要件であることを見いだしている。また、EDS, EELS による詳細な界面組成分析により、初期アモルファス層は 10~20% の酸素を含むホウ素およびシリコンの酸化物からなっていることを明らかにし基板処理の重要性を指摘し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処理と TDBT による堆積によりアモルファス層を除去しうることを見いだして

いる。アモルファス層の除去は世界的に見ても過去に報告例がなく、エピタキシャル cBN 堆積に一步近づく画期的成果であると言える。さらに、極めて薄い特殊な基板への堆積により無損傷 TEM 試料を作製し、その成長過程において無秩序状態から配向状態へ、その後再度配向性が乱れる過程を明示し、c 軸の約 64%が基板表面と±10%内で平行になれば核生成が生じると結論付けている。これらの結晶方向遷移層においては菱面体晶と六方晶構造、さらに転位による両結晶構造転移が観察され、それらが cBN 核生成の前駆体であることが述べられている。以上により、3nm 以下の初期 sp²-bonded 遷移層を介して、100%に近い cubic 相からなる表面あらかさ 0.12nm の超平滑性を有し 50GPa の硬度を示す 300nm 程度の cBN 薄膜を堆積可能としている。更に、無損傷 TEM 試料の開発途上で発見された tBN ナノアレイ(BNNA)に対して高真空中で微小曲げ試験が行われ、最小曲率半径で 0.3nm 程度までの変形を可逆的に生じさせることが可能であるとの興味深い結果も記載されている。

第四章では、上記結果から導かれる amorphous、turbostratic、cubic 三層それぞれの成長原理を分析し、これまでに報告された多数の報告とも統合し、実験結果を矛盾無く説明しうる表面での cBN 堆積メカニズムが提唱されている。

第五章では総括であり、本論文全体の成果がまとめられている。

以上を要約すると、本論文は申請者独自に開発した手法および様々な測定法に基づいて cBN 薄膜の堆積メカニズムを提案するとともに、初期層 tBN もしくはアモルファス層を除去させる画期的な cBN 薄膜堆積プロセスを開発した研究成果についてまとめられたものであり、本成果はその特異な特性から多様な応用が期待される cBN の薄膜堆積のみならず、プラズマ CVD プロセッシング全般に多大な寄与をするものであり、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認められる。