

論文の内容の要旨

論文題目 : Deposition processing and electrical characterization of nano-crystalline cubic boron nitride thin films

(ナノ結晶 cBN 薄膜の堆積プロセッシングと電気物性評価)

氏名 : 野瀬 健二

立方晶窒化ホウ素(cubic boron nitride: cBN)は閃亜鉛構造を有するBN同素体であり、強い原子間結合力により、高い硬度と高温での化学的安定性を併せ持つ。これらの特性を生かし、切削工具等の耐磨耗・高硬度コーティングとしての応用を狙った薄膜堆積が試みられ、90年台前半までに各種の非平衡気相プロセスによるcBN合成が実現されるに至った。その一方で、高温高圧法と呼ばれる平衡プロセスにより得られる数mm程度の単結晶を用いた基礎物性の測定から、6.3 eVにも及び広いバンドギャップや、 p - n 両タイプへの良好なドーパビリティ等が報告され、高品質な薄膜堆積が可能となれば、SiCやGaN、ダイヤモンドをはるかに凌駕するワイドギャップ半導体デバイスが作成可能であることが多くの研究者の共通認識となった。すなわちcBNは基礎的な合成手法探求の段階を終え、発光・受光の短波長化、高出力・高温動作を目指すIII族窒化物と炭素系材料に共通する次世代の技術的照準となると同時に、安定なナノ結晶が示す特異的な性質の解明という学術的な興味の対象へと転化したと言える。このような背景の下、本研究では位相制御二極RFバイアスパッタ法及び誘導結合型プラズマCVD法を用いた薄膜堆積においてin-situのプラズマ診断と堆積薄膜の評価を行い、cBN形成の駆動力であるイオン運動量輸送とB、Nフラックスを制御することで意図した構造と結合状態を形成し、それにより初めてcBN薄膜における電気伝導性の評価を行った。これらの結果に基づき、新規のin-situドーピング手法を開発することで原子状の亜鉛(Zn)をcBN薄膜中に添加し、高い電気伝導性を有するcBN薄膜を得るに至った。これらの手法、物理的背景を論じた本論文は以下のように要約される。

1、電子デバイス級cBN薄膜堆積のためのプロセッシング

cBNは軽元素であるがゆえに、他のIII-V属半導体において相の同定と結晶性の定量化に必須のX線回折法の適用が難しく、長距離の結晶周期性を有する高品質薄膜形成のためのプロセスの最適化が困難であるとされてきた。それゆえ、BN薄膜は主にSi、金属基板上での機械特性や自発的な二層構造の起源が議論されるのみで、電子・光物性を評価可能な高品質薄膜の堆積は一顧だにされていなかった。こうした現状において、本研究ではICP-CVD、スパッタの両手法において、超高潔浄雰囲気での薄膜堆積装置を立ち上げ、基板負バイアスの時間変調を行うことでcBN薄膜プロセッシングの高度化を計り、意図した構造と結合状態を有する薄膜堆積を試みた。基板バイアスと等電位のRFが印可された質量・エネルギー分析器によるイオンエネルギー分布(Ion Energy Distribution:IED)の計測とダブルプローブ法によるプラズマ密度、電子温度の計測により、cubic相の核生成のための基板負バイアス(s.Vdc)閾値付近において、運動量輸送の総和が大幅に増大することが確かめられた。さらに、quartz基板への運動量輸送がSiと比較して1/5程度であることが見出された。他方、堆積膜を含む基板の最表面の状態が基板面への運動量輸送へ与える影響を評価するため、動的なIED測定が行われた。プラズマ-表面相互作用に関する議論にも影響を与えるこの実験においては、quartz基板において堆積直後の明確な運動量フラックスの減少が確認され、印可されたs.Vdcとは独立して、表面状態の変化が運動量フラックスに影響を与えることが

見出された。以上の結果を基に、動的なバイアス制御を行うことで、絶縁性基板への cBN 薄膜堆積が実現された。これらは、これまで適応例の少なかった XPS における B1s 結合エネルギーのピークシフトと π プラスモンピークの有無により評価された。他方、組成と結合状態に関しては B、N フラックス制御により、7 %程度のBリッチから2 %程度のNリッチ状態まで BN 化学量論比が制御可能であることが示された。以上の結果は、不純物密度、化学量論比、堆積相という BN の電子デバイス応用において最も重要となるパラメーターを制御しうることを示すものであり、以下に示す電子物性の測定とプロトタイプデバイスの実現にとって必須のプロセス技術となった、

2、As-deposited 薄膜の電気伝導性評価

上述のように、cBN 薄膜の堆積にはイオン衝撃を伴う強い非平衡状態が必要とされ、薄膜での結晶粒径は数十 nm 程度に限られる。短距離周期のみを有するこうしたナノ結晶においては、弱いながらも原子間結合にイオン性を有する BN は intrinsic な状態で非常に高い電気抵抗値を示し、cBN の電気的特性に関する実験的報告を極めて限定的なものとしていた。本研究では、自発形成される初期 tBN 層と、上述の薄膜合成プロセスにより可能となった高純度の cBN が二層構造を形成していると捉え、初期層を制御して厚くするというアプローチにより、膜厚方向の電流-電圧特性から cBN、tBN 両相の伝導特性を分離することに成功した。具体的には、cBN は tBN に対して十分に大きな伝導度を有し、二層構造においては tBN 薄膜中の不連続な欠陥準位を介した Frenkel-Poole (FP) emission による伝導が発現しうるが見出された。逆に、tBN 層の膜厚を 20 nm 程度以下にまで抑制することで、n-Si 基板と cBN 薄膜からなる異種接合における整流特性が発現し、正負の伝導度の違いは $\pm 3V$ で 4 桁以上にもおよぶことが見出された。この特性は cBN 中の正孔から見た 0.3 eV 程度のエネルギー障壁が正負のバイアス下で逆の挙動を示すという、既存の半導体異種接合の理論と、tBN 層が強い電界強度依存を持つことにより説明可能であった。他方、F.P.を示す tBN の伝導特性を室温から 300°C までの温度域で評価することにより、電荷キャリアのトラップサイト深さが 0.3 から 0.8 eV 程度に存在することが確認された。また、これらがアンチサイト B、格子間 B といった B-B 結合を形成する格子欠陥と直接の関係性を有することが見出された。さらに、過剰な窒素イオンを含む堆積条件において、これらの結合を X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) の検出限界以下にまで抑制することで、F.P.伝導が完全に消失し、温度依存、電界強度依存を全く示さない、真に intrinsic と呼ぶうる tBN 薄膜が実現された。これらの結果は次章で議論するドーピングによる伝導性制御においても必須の知見となった。

3、In-situ ドーピング手法の開発による高伝導性薄膜の実現

上述の電子デバイス級薄膜の堆積と intrinsic 薄膜の伝導性評価に基づき、半導体デバイス作成において最も根本的な技術となるドーピングによる伝導性制御を目指した実験を行った。添加不純物元素を原子状に分解し、その濃度を制御するため、細線の形状を有する固体不純物元素(ドーパントロッド)をプラズマ中に挿入し、それに直流負バイアスを印可することでスパッタ効果を促進する手法を開発した。本手法において形成される膜面内の濃度分布は、プラズマ中での不純物原子種の自由散乱をモデルとする Monte-Carlo 法により理論予想可能であり、ドーパントロッドの位置制御により膜中の不純物濃度を制御することに成功した。不純物元素として選択された Si においては有効な伝導度変化は見出されなかったものの、添加 Si が cBN 核生成と成長に与える影響の大きさが異なることが見出された。すなわち、0.1 %程度以下の不純物濃度において核生成が抑制されるのに対し、一度 cBN 層が形成されると数%程度の高い濃度においても cubic 相の成長が継続されることが観察され、核生成後のドーピングの開始により cBN 相のみの伝導性制御と評価が可能であることが示

された。他方、p型伝導の実現を目的に行われた Zn ドーピングにより、顕著な電気伝導度の向上が実現された。膜中の Zn 濃度を最大 2%程度までの領域で制御することにより、薄膜の電気伝導率は 10^{-8} から 10^{-2} S/cm まで 6 桁もの向上が実現された。電気伝導度の温度依存性はドーピング濃度に伴って減少し、無ドーピング薄膜でおよそ 0.3、Zn=2% で 0.1 eV 程度の活性化エネルギーを示した。ホール測定ではキャリアタイプの判別は困難であったが、ゼーバック測定により明確な p 型伝導が確認された。これらは cBN 薄膜において初めてとなる高電気伝導性半導体薄膜の実現を示す結果である。

以上の結果をまとめた本論文は、プラズマプロセッシングによる電子デバイス級薄膜の堆積という新たな観点から cBN を捉えたものである。これにより実現された as-deposited 状態での cBN、tBN 両相における電気伝導性の評価、それに伴う cBN/Si 異種接合ダイオードの動作実証、tBN の欠陥に由来するキャリア輸送の解明は cBN 薄膜の電気物性研究を先導するものである。これらを基に最終的に成し遂げられた Zn ドーピングによる大幅な電気伝導度の向上は、工学的な意味は元より本分野の一つの大きな到達点を示すものである。