

RF マグネトロンスパッタ法による立方晶窒化ホウ素膜の作成  
 Synthesis of cubic boron nitride films by RF magnetron sputtering

石神龍哉\*<sup>1</sup>  
 Ryoya ISHIGAMI

Abstract

Cubic boron nitride (cBN) films are synthesized by radio frequency magnetron sputtering. At first, the condition on that hexagonal BN (hBN) changes into cBN formed on silicon substrates are sought by changing a bias voltage of the substrates. It is found that the boundary condition exists between -200 V and -225 V. The cBN films deposited directly on the Si substrates have poor adhesion and delaminate. A cBN film with the composition of almost B:N=1:1 is formed on an interlayer of a  $CN_x$  film deposited on a Si substrate, though the thickness of the film is small (about 700 Å) and many cracks appear on the film. A cBN film without cracks and with Vickers hardness of 35 GPa is formed on an interlayer of B. The composition of the cBN film is almost B:N=1:1, too.

要約

RF マグネトロンスパッタ法により、立方晶窒化ホウ素(cBN)膜を作成する実験を行った。最初に、成膜基板のバイアス電圧を変化させて成膜を行い、形成される膜が六方晶窒化ホウ素(hBN)からcBNに変わる条件を探した。その結果、hBNとcBNの境界は-200 V～-225 Vであることが分かった。しかし形成されたcBNはSi基板との密着性が悪くほとんどが剥離した。cBN膜がSiから剥離しないように、 $CN_x$ 膜を中間層とした場合には、ひび割れが多く厚さも700Åと薄い、BとNの組成比がほぼ1:1のcBNと考えられる膜を作成することができた。B単体の膜を中間層とした場合には、平坦でピッカース硬さが約35 GPaの膜が作成できた。この膜もBとNの組成比がほぼ1:1であった。

I. 緒言

立方晶窒化ホウ素(cBN)はピッカース硬さがダイヤモンドのほぼ半分の約50GPaであり、大気中での耐酸化性に優れ、摩擦係数が小さく<sup>1)</sup>、鉄族金属との反応性が低い<sup>2)</sup>ため、それらの金属の加工用工具材料として非常に優れており、また様々な材料のコーティング材として期待されている。一方、cBNは - 族化合物半導体の中で最大のバンドギャップを持ち、熱的・化学的に安定な高温耐環境半導体材料であり、これまでに微結晶を使ったp-n接合ダイオードが作成されている。

窒化ホウ素には立方晶の他に六方晶(hBN)、ウルツ鉱型(wBN)、アモルファス(aBN)など様々な結晶型がある。cBN膜を作成するには、単位時間当たりにB原子が成膜基板へ供給される量に対するイオンのエネルギーと照射密度に条件がある<sup>2,3)</sup>。その条件を図1に示す。図1から、照射密度が低すぎるとhBNが生成され、高すぎるとスパッタが起こり膜が形成されないことが分かる。一方、cBN膜中にはイオン照射により生じた圧縮応力が残留し、成膜基板から剥離する原因となっている。剥離が生じないようにcBN膜を作成するため様々な工夫が行われており、例えば格子定数が近いダイヤモンド上にcBNを成膜させた報告がある<sup>4,5)</sup>。しかしダイヤモンドは絶縁体であるため、電子材料として使用可能なcBN結晶が作成できたとしても基板側に電極を作成することができないという欠点がある。電子素子を作り込んだり表面保護膜に利用するには数μmの厚さが必要であるが、C、Oなどの不純物を含まない約1 μmの厚さのcBN膜を成膜したという報告は、Bを中間層とした場合だけである<sup>6)</sup>。

\*<sup>1</sup> 研究開発部エネルギー材料グループ

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが福井県の受託研究として実施した。

B は真空装置のゲッターとして用いられているので他の原子を吸着しやすいと考えられ、また B リッチの傾斜層の形成により応力が分散できるので中間層として優れた性質を持っていると考えられる。また、窒化炭素 (CN<sub>x</sub>) 膜は導電性があり、ピッカース硬さが大きく弾性変形しやすいため中間層としての性質が優れていると考えられるが、中間層として使用したという報告はない。本研究では、中間層としての特性を調べるため、これらの膜を Si 上に成膜し、その上に cBN 膜を成膜する実験を行った。成膜には、炭素、窒化ホウ素などの高融点材料でも容易に成膜できるマグネトロンスパッタ装置を用いた。

## II. 実験

成膜基板には、フッ化水素水溶液で表面の酸化層を取り除いた 40 mm × 40 mm × 0.5 mm の大きさの Si ウェハを用いた。Si ウェハは片面が鏡面研磨されている。

図 2 に実験装置の概略図を示す。真空チェンバーの基底真空度は  $3 \times 10^{-5}$  Pa である。この真空チェンバーの隣には試料導入室が設置されており、成膜基板は試料台に固定した上で、試料導入室に入れることができる。ロードロック装置により、真空チェンバーの真空を破らずに試料台を試料台ホルダーに固定することができる。真空チェンバーには、放電用ガスとして Ar と N<sub>2</sub> を導入できるようになっている。ガスの流量は、1 分間あたりに流れたガスの量を 0.1 気圧の状態にしたときの体積を cm<sup>3</sup> の単位で表した値 (sccm) で制御されており、流量精度は 1 sccm である。試料台ホルダーにはセラミックヒーターと熱電対が取り付けられており、100 から 900 の範囲で温度が制御できるようになっている。また、電気的にチェンバーから絶縁されており、外部に電源を取り付けることで基板の電位を制御できる。マグネトロンスパッタ装置のスパッターターゲットには 50.8 mm × 3 mm の hBN 板、B 板 (どちらも純度 99% 以上)、及び 50 mm × 1 mm の C 板 (純度 99.98%) を用いた。

膜の組成分析にはラザフォード後方散乱 (RBS) 法、又はエネルギー分散 X 線分光 (EDX) 法を用いた。膜の形状及び厚さ測定には、触針式表面形状測定機を用いた。

## III. 実験結果

### 1. cBN が生成される条件

cBN を作成するには図 1 に示されている条件を満たさなければならない。そのため、ガスの流量、基板温度などの条件は変化させずに基板電位のみを負の方向へ変化させていき、生成される膜の状態を観察した。スパッターターゲットは hBN 板、成膜温度は 600 °C、Ar 及び N<sub>2</sub> の流量はそれぞれ 20 sccm 及び 5 sccm、RF の入力電力は 450 W、成膜時間は 2 時間とした。その結果を表 1 に示す。膜が形成されない場合があるため正確には分からないが、基板の電位を負側に大きくする、つまり入射するイオンのエネルギーを大きくしていくと -200 V ~ -225

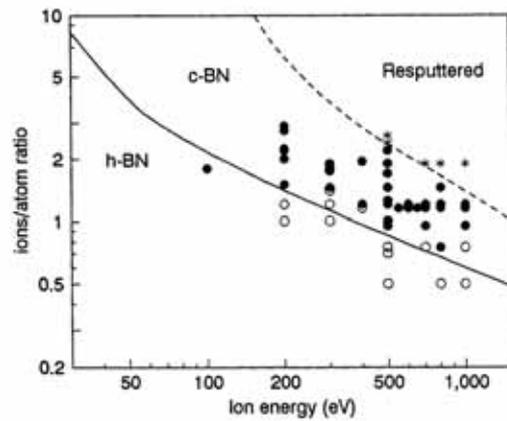


図 1 cBN 膜が生成される条件を示したグラフ。ホウ素原子 1 個が基板に到達するときに必要な照射イオンの数とエネルギーを表している<sup>2,3)</sup>。

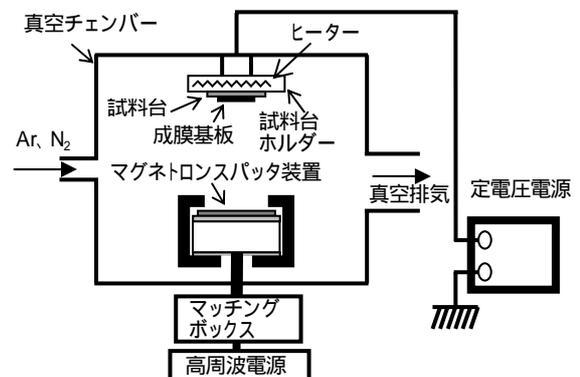


図 2 cBN 膜の作成に使用した実験装置の概略図

V で膜の状態が大きく変化した。そのため、図 1 から hBN と cBN の境界はその付近であると推測される。

## 2. 中間層による密着性の向上

CN<sub>x</sub>及びBを中間層としてcBN膜を作成した条件を表2にまとめた。RFの入力電力はすべて450Wとした。Bをスパッターターゲットとした場合には、基板電位を-350VにしてもhBNと考えられる膜が形成されたので、基板電位を-550Vとした。CN<sub>x</sub>膜の硬さは測定していないが、昨年度に同様の条件で作成したCN<sub>x</sub>膜のビッカース硬さは約20GPaであった。CN<sub>x</sub>を成膜にしたSi基板は一度大気中に取り出して、cBNを成膜するときに再び真空中に入れた。

CN<sub>x</sub>を中間層にして得られたcBN膜の表面の走査型電子顕微鏡写真を図3に示す。図3から、非常にひび割れが多いが粉状に剥離することなく、膜として付着していることが分かる。膜の形状を測定した結果、凹凸が激しいが、厚さの平均は約700nmであった。また、RBS測定で元素の深さ方向分布を測定した結果を図4に示す。図4から、Si上にCN<sub>x</sub>層が存在し、その上にBとNの化合物が付着していることが分かる。ここで、すべての深さで原子密度は黒鉛と同じ、 $1.138 \times 10^{23}$  atoms/cm<sup>3</sup>として横軸を表示した。この結果から、測定誤差を考慮するとほぼ1:1の膜が形成されたことが分かる。これらの結果から、CN<sub>x</sub>膜は改良の余地はあるがcBN膜を作成するときの中間層として使用できる可能性があることが分かった。

Bを中間層としてcBNを成膜した場合には、2層合わせて250nmの厚さの膜が得られた。この膜をエネルギー分散X線分光法により組成分析した結果を図5に示す。比較のため、hBNの粉末を測定した結果を重ねて示す。cBN膜を測定したときには成膜基板であるSiからの信号が非常に強く現れている。これをノイズとしてNからの信号の位置における強度を外挿で求めた値を破線で示す。エネルギー分解能が悪くBとNの信号を分離できなかったため、それぞれのピークの中心及びその左右のチャンネル(X線エネルギーに対応)における値の和を信号強度とした。Nからの信号の強度に対するBからの信号の強度は、cBN膜で0.88、hBN粉末で0.80であった。cBN膜の場合には中間層としてBが存在するため、cBN膜の通過により強度が落ちるとしてもBからのX線が強くと予想され、またBとcBNの成膜では放電ガスが異なるので同じ成膜時間でも膜厚が異なると思われる。そのため正確な評価にはならないが信号強度が成膜時間に比例すると仮定すると、cBN膜のみからの信号の強度の比は $0.88 \times 100 / (100 + 20) = 0.73$ となるため、hBN粉末の場合とほぼ同じ組成であると考えられる。また、この膜の押し込み硬さを測定して得られたグラフを図6に示す。このグラフから、ビッカース硬さは35GPaと求められた。cBNの焼結体の硬さは28~45GPaであるので<sup>7)</sup>、作成された膜がcBNであることが確認された。

これらの結果から、B膜はcBN膜作成のための中間層として優れた性質を持っていることが分かった。ただし、得られた膜の硬さが35GPaと、バルクのcBNの50GPaと比較して低かったため剥離しなかった可能性がある。今後は、cBN膜をより厚くし膜質の改良を行って残留応力が増加しても剥離しないことを確認し、剥離が生じる場合には膜の改良を行う必要がある。

基板電位	膜の状態
-150 V	ほぼ一様に成膜。数日後に部分的に粉状になって剥離。
-200 V	ほぼ一様に成膜。数日後にほとんど粉状になって剥離。
-225 V	成膜中に剥離が観察された。
-250 V	ほとんど膜が付着しない。
-300 V	ほとんど膜が付着しない。

表 1 基板電位を変えて作成されたBN膜の状態

表 2 Si基板上にCN<sub>x</sub>膜及びB膜を中間層としてcBN膜を作成したときの条件

膜の構成	作成する膜	基板電位	スパッターターゲット	Ar 流量	N <sub>2</sub> 流量	基板温度	成膜時間
CN <sub>x</sub> /cBN	CN <sub>x</sub>	+70 V	C	20 sccm	5 sccm	150	45 分
	cBN	-250 V	hBN	20 sccm	5 sccm	400	120 分
B/cBN	B	-550 V	B	22sccm	0 sccm	500	20 分
	cBN	-550 V	B	21 sccm	2.5 sccm	500	100 分

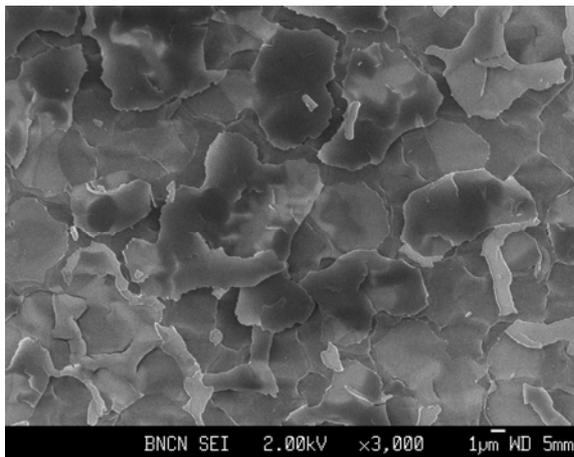


図 3  $CN_x$ 膜を中間層にして作成した cBN 膜の走査型電子顕微鏡写真

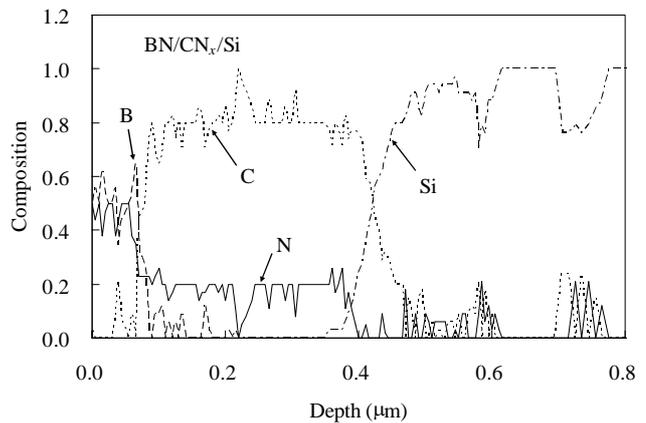


図 4  $CN_x$ 膜を中間層にして作成した cBN 膜を RBS 測定して得られた元素の深さ方向分布

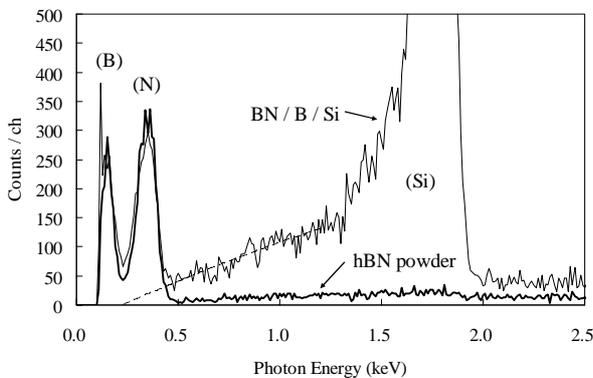


図 5 B 膜を中間層にして作成した cBN 膜の EDX 法により測定して得られたスペクトル

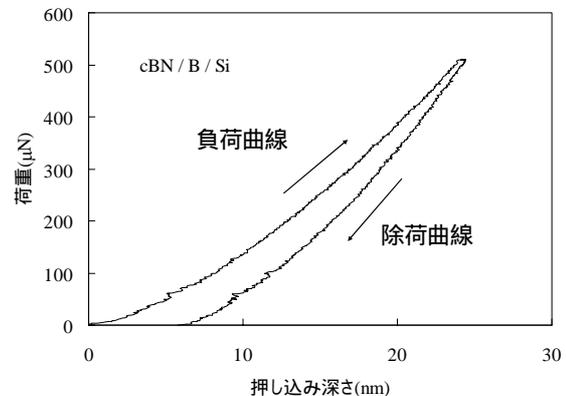


図 6 B 膜を中間層にして作成した cBN 膜のピッカース硬さを測定して得られたグラフ。用いられた圧子は稜間角  $115^\circ$  の三角錐である。右上向き矢印は圧子を押し込むときの、左下向き矢印は圧子を離していくときの曲線である。

#### IV. 結語

RF マグネトロンスパッタ法により、Si 基板上に cBN 膜を作成する実験を行った。cBN 膜が Si から剥離しないように、 $CN_x$ 膜を中間層とした場合には、ひび割れが多く厚さも  $700\text{\AA}$  と薄いが、B と N の組成比がほぼ 1:1 の cBN と考えられる膜を作成することができた。また、B 単体の膜を中間層とした場合には、平坦で B と N の組成比はほぼ 1:1 でピッカース硬さが約 35 GPa の膜が作成できた。

#### 参考文献

- 1) M. Kumagai, M. Suzuki et al., Nucl. Instr. Meth. B127/128 (1997) 977.
- 2) J. Robertson, Diamond and Related Materials 5 (1996) 519.
- 3) S. Reinke, M. Kuhr et al., Diamond and Related Materials 4 (1995) 272-283.
- 4) Y. M. Chong, K. M. Leung et al., Diamond and Related Materials 15 (2006) 1155.
- 5) I. Bello, C. Y. Chan et al., Diamond and Related Materials 14 (2005) 1154.
- 6) M. Kumagai, M. Suzuki et al., Nucl. Instr. Meth. B127/128 (1997) 977.
- 7) 一ノ瀬昇、桑原秀行、ナイトライドセラミックス、日刊工業新聞社(1998), p. 155.