BN 膜の形成におよぼす原子状水素の影響

斎藤 秀俊* 弘津 禎彦** 一ノ瀬幸雄**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 5 (1990), pp. 562-567

Influence of Atomic Hydrogen on the Formation of Boron Nitride Film

Hidetoshi Saitoh*, Yoshihiko Hirotsu** and Yukio Ichinose**

Formation and deposition processes of boron nitride (BN) films are discussed. BN films were synthesized from boron-ammonia (BH_3NH_3) with a 4-coordinated structure by RF plasma CVD with tungsten filament heating. The deposited BN films are structurally cubic (four-coordinated) or turbostratic (three-coordinated), which strongly depends on the tungsten filament temperature, total gas pressure and RF power. That is, BH_3NH_3 can be changed to both cubic and turbostratic structures.

The etching rate of turbostratic BN (t-BN) increases with increasing emission intensity $I(\text{H}\alpha)$ in the gas plasma, where $I(\text{H}\alpha)$ is the spectral intensity at the wavelength of 656 nm corresponding to the emission from the atomic hydrogen by plasma excitement and filament heating. The atomic hydrogen causes the preferential chemical etching of t-BN, thus contributing greatly to the growth of cBN in the films.

(Received November 20, 1989)

Keywords: cubic boron nitride film, boron-ammonia, plasma chemical vapor deposition, tungsten filament heating, infrared absorption, plasma optical emission spectroscopy

I. 緒 言

立方晶窒化ほう素(cBN)を各種の機能性材料に応用するためには、比較的厚いcBN単相膜が思うままに形成できる程度の技術を確立する必要がある。そのためにはcBN膜の生成過程の解明が不可欠となる。生成過程の基礎的解明が比較的先行しているCVD法によるダイヤモンド膜合成においては、重要な2段階の反応過程が考えられている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。そのひとつはダイヤモンド結晶と同様な4配位構造をもった活性基(メチルラジカル $\text{CH}_3\cdot$ 、メチルイオン CH_3^+)の生成、さらにダイヤモンドと共析するグラファイトやアモルファスカーボンの原子状水素によるエッチング除去である。われわれが先に報告したジボラン・アンモニア・水素($\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$)系原料ガスを用いた成膜過程でも、中間生成物として4配位構造のヘキサヒドロボラゾール($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_{12}$)の生成が確認され、高周波励起プラズマならびにフィラメント加熱を行なった水素中では、乱層構造BN(t-BN)はエッチングされ、cBNはほとんどエッチングされないことが確認されている⁽⁴⁾。すなわち、CVD法によるcBN膜の生成過程はダイヤモンドのそれによく類似していると推測できる。ダイヤモンド合成に関して重要視されている4配位構造の活性基の生成がcBN合成に関しても同様に重要であるとすると、出発原料から

4配位構造を有するボランアンモニア(BH_3NH_3)などの化合物を利用し、cBN生成量を調べる方法は有効と考えられる。また、t-BNのエッチングが原子状水素の作用であることを確認するには、原子状水素の生成とエッチング速度の量的関係を同時に調べる必要がある。

このような理由から本研究では、①($\text{BH}_3\text{NH}_3 + \text{H}_2$)を原料としたBN膜の作成、②水素励起種の生成とt-BNエッチングの関係を調べBN膜の堆積過程について考察する。

II. $\text{BH}_3\text{NH}_3 + \text{H}_2$ を原料とした BN 膜の作成

前報⁽⁵⁾では気体原料($\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$)からcBNを合成した実験結果について述べた。そのとき、4配位構造の固体物質($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_{12}$)が中間生成物として形成されることを確認した。ここでは、この固体物質と類似の4配位構造物質である BH_3NH_3 を出発原料としてcBNの合成実験を試みた。

1. 実験

Fig. 1に成膜装置を示す。これは前報⁽⁵⁾で用いた熱活性型RFプラズマCVD装置の反応管を横形にして固体原料用に改造したものである。BN膜の作成は次の手順で行なった。 BH_3NH_3 粉末(0.1 g)を入れた原料ポートを反応

* 長岡技術科学大学大学院生 (Graduate Student, Nagaoka University of Technology, Nagaoka)

** 長岡技術科学大学 (Nagaoka University of Technology, Nagaoka)

Fig. 1 Schematic diagram of the thermally assisted RF plasma CVD apparatus.

管内の所定の位置に置いた後、油拡散ポンプシステムを用いてチャンパー内を 1.3 mPa に排気する。電気炉により基板温度を 1073 K に設定し、水素ガスを所定のガス圧まで導入する。その後、13.56 MHz の高周波電力で水素のグロー放電プラズマを発生させ、さらにタングステンフィラメントを所定の温度まで加熱する。BH₃NH₃ はこの時点において水素雰囲気中で蒸発する。基板には (110) 面方位の 10 mm × 15 mm の単結晶 Si を用いた。

cBN の生成条件を調べるために、フィラメント温度、水素ガス圧、高周波電力をパラメータとして BN 膜の作成を行なった。これらの成膜時間は 3.6 ks 一定とした。

作成した膜の構造評価は、(株)日立製作所製 260-2S 型赤外分光光度計による赤外線吸収スペクトルの測定と日本電子製(株)JEM200CX 型透過型電子顕微鏡(TEM)による観察および電子線回折により行なった。また、作成した膜の厚さは、(株)東京精密製サーフコム 200B 型表面粗さ計で測定した。

2. 結果および考察

ガス圧を 70 Pa、高周波電力 100 W 一定として、フィラメント温度 1373 K ~ 1973 K で作成した膜の赤外線吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。1373 K および 1773 K の成

Fig. 2 IR absorption spectra of films deposited at various filament temperatures.

膜条件では、膜は膜厚約 20 nm で堆積した。これらの膜は、BN 六角網面構造が崩壊したときに観測される 1600 ~ 900 cm⁻¹ にかけてのブロードで微弱な吸収を示していることから、アモルファス BN であると考えられる。一方、1973 K で作成した膜は 400 nm の膜厚で、1380 cm⁻¹ と 805 cm⁻¹ に t-BN の吸収によく対応する吸収を、また 1080 cm⁻¹ に cBN の吸収に対応する吸収を示した。フィラメント温度 1973 K で作成した膜の TEM 観察を行なった結果、この膜はふたつの異なった領域からなることがわかった。ひとつは膜の全体にわたって広がっている領域で、t-BN であることがわかった。そのなかに、1 μm 程度の大きさの島状構造が全体の 30% 程度の占有率で点在していた。この領域の電顕像と電子線回折図形を Fig. 3(a), (b) に示す。格子像から、これは大きさ数十 nm の単結晶粒の集合体であることがわかった。また、電子線回折図形は格子定数 $a_0 = 0.362$ nm の閃亜鉛鉱構造で指数付

Fig. 3 (a) TEM image of aggregate of crystalline particles in a film deposited at the tungsten filament temperature of 1973 K. (b) Electron diffraction pattern of the film.

けされ cBN であると確認された。従ってこの膜は t-BN と cBN の混在した膜と同定された。

フィラメント温度 1973 K, ガス圧 70 Pa 一定として, 高周波電力を変化して作成した BN 膜の t-BN (1380 cm^{-1}) と cBN (1080 cm^{-1}) の赤外線吸収強度を Fig. 4 に示す。プラズマ発光の不安定な 60 W 以下では t-BN 膜は生成するが, cBN は生成しない。80 W 以上で始めて cBN が生成し, 膜は t-BN との混在膜となった。高周波電力の増加にしたがって, cBN の生成量は増加し t-BN は減少する。それらは 150 W 以上ではほぼ一定となる。このことから, プラズマ発光しない条件では, cBN は形成しないと考えられる。

フィラメント温度 1973 K, 高周波電力 100 W 一定として, ガス圧を変化して作成した膜の赤外線吸収強度を Fig. 5 に示す。ガス圧 70 Pa 以上で BN 膜は堆積した。cBN の生成には最適な圧力条件があり, ガス圧 70~500 Pa の範囲で生成した。この範囲でプラズマ発光は観測されたが, 600 Pa 以上ではみられなかった。一方で, t-BN の吸収強度はガス圧に従い増加した。

今回の実験において, 4 配位構造を有する BH_3NH_3 を出発原料として cBN の合成を試みたが, その反応過程で cBN のみならず t-BN も多量に生成された。このことから, $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$ 系初期反応過程において見いだされ

る 4 配位構造が, cBN 生成に対してかならずしも十分条件とはならないと考えられる。

cBN はプラズマ発光が認められる条件で得られることから, プラズマ発光分光により励起種の検出を試みたが, 強力な水素分子ラジカルの発光が検出されただけであった。cBN の生成に必要な励起種を同定するためには, B_xH_y や NH_x の検出を行なわなければならない。これが今後の課題となる。

III. 水素励起種の生成と t-BN エッチングの関係

Fig. 2 にみられたように, cBN の形成はフィラメント温度に強く依存し, それが 1973 K で支配的となる。このことは, 前報の結果⁵⁾でも同様であった。そこで, ここではフィラメントがどのような役割を果たすか, ここに水素励起種と t-BN のエッチングについて検討することとした。

1. 実験

エッチング量を測定するための t-BN 膜は, $\text{BH}_3\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 系原料を用い高周波電力 100 W, 水素ガス圧 400 Pa で 900 s 間成膜した。作成した t-BN 膜のうち, 膜厚 $700 \pm 20\text{ nm}$, 赤外線透過率(波数 1380 cm^{-1}) $25 \pm 5\%$ の膜をエッチング試料として用いた。この膜の赤外線吸収スペクトルを予め測定した後, 熱活性型 RF プラズマ CVD 装置の基板ホルダーに装着し, BN 膜の作成と同様な手順で励起した水素ガス中で 1.8 ks の時間処理する。その後, 再度赤外線吸収スペクトルを測定して処理前後の吸収強度(波数 1380 cm^{-1} の強度)を比較し, 吸収強度の減少とエッチング時間からエッチング速度を算出する。このような方法でフィラメント温度, 水素ガス圧, 高周波電力をパラメータとしてエッチング実験を行なった。また, 基板ホルダーの間近に直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のオリフィスを設け, これを通じてエッチングにより生成したガスを日本真空技術(株)製 MQS-150A 型四重極質量分析計に導入し, 同定した。プラズマ分光分析は CVD 装置に付属した測光分光システムで行なった。フィラメントからの直接光を遮断するために, ピンホールを備えた炭素製のつぼでフィラメントを囲い, ピンホールから噴射する水素プラズマを波長 $400 \sim 680\text{ nm}$ の範囲で分光測光した。このときの水素の励起条件はエッチング条件のそれに合せてある。

2. 結果および考察

処理前後の膜の赤外線吸収スペクトルの例を Fig. 6 に示す。ここに, 処理条件は(a) 1.3 mPa の真空中でフィラメント温度 1873 K, (b) ガス圧 93 Pa の水素雰囲気中, (c) 93 Pa 水素雰囲気中でフィラメント温度 1873 K で, それぞれ基板温度 1073 K, 処理時間 3.6 ks である。この結果によれば, 原子状水素の発生が予想される条件(c)におい

Fig. 4 IR absorption intensities of cBN (1080 cm^{-1}) to t-BN (1380 cm^{-1}) in films deposited at various RF powers.

Fig. 5 IR absorption intensities of t-BN and cBN in films deposited at various gas pressures.

Fig. 6 IR absorption spectra of the films treated under conditions as follows: (a) pressure=1.3 mPa, filament temperature=1873 K, (b) H_2 gas pressure=93 Pa, (c) H_2 gas pressure=93 Pa, filament temperature=1873 K.

て吸収強度の顕著な減少がみられ、エッチングされることがわかった。また、t-BN と cBN の混在膜を(c)の条件で処理したところ (Fig. 7), t-BN の吸収強度は減少したが、cBN のそれは減少しなかった。このことから、エッチングは t-BN に対して選択的に起こるものと考えられる。

高周波電力 100 W, フィラメント温度 1923 K, ガス圧 70 Pa の水素雰囲気中で処理した膜の赤外線吸収スペクトルの吸収 (1380 cm^{-1}) 強度から算出した膜厚を Fig. 8 に示す。膜厚は水素エッチング処理時間とともに直線的に減

Fig. 7 IR absorption spectra of (a) the as-deposited film and (b) the film treated in the condition of H_2 gas pressure=93 Pa and filament temperature=1973 K.

Fig. 8 Film thickness of t-BN as a function of etching time.

少しており、これらの結果からエッチング速度は 0.1 nm/s と求められた。一方、 $B_2H_6 + NH_3 + H_2$ 系や $BH_3NH_3 + H_2$ 系原料で作成した BN 膜の堆積速度は $0.03 \sim 0.7\text{ nm/s}$ であり⁽⁵⁾、ここで求めた t-BN エッチング速度は BN 膜の堆積速度に大きく影響すると思われる。

グラファイトやアモルファスカーボンが原子状水素によりエッチングされる⁽⁶⁾ことはすでによく知られたことであり、類似した構造をもつ t-BN も原子状水素によりエッチングされると予想される。そこで、エッチング雰囲気中の活性種、特に水素分子 (602 nm) および原子状水素 (656 nm) に注目してプラズマ分光分析を行なった。

高周波電力 100 W, ガス圧 70 Pa 一定として得られたフィラメント温度に対するエッチング速度と水素分子ラジカルおよび原子状水素の発光強度 $I(H_2^+)$, $I(H\alpha)$ をそれぞれ Fig. 9(a), (b) に示す。エッチング速度はフィラメント

Fig. 9 The effect of filament heating on (a) etching rate of t-BN and (b) photoemission intensities of $H\alpha$ and H_2 as a function of filament temperature.

温度 1700 K 付近を境に急激に増加し、2000 K 付近で 0.12 nm/s 程度で飽和傾向を示す。一方、1700 K 以下ではエッチング速度は 0.01~0.03 nm/s 程度の範囲内にあり、フィラメント加熱なし、すなわち高周波励起プラズマのみのエッチング速度は 0.02 nm/s である。この事実は、フィラメント加熱は高周波励起プラズマのエッチング速度の数倍も効果があることを示している。また、フィラメント温度に対する原子状水素の発光強度 $I(\text{Ha})$ はエッチング速度のそれと同様な傾向を示した。

以下に、 $I(\text{Ha})$ とエッチング速度の関係について考察する。Fig. 9(b)において、高周波プラズマ励起による原子状水素の発光 $I(\text{Ha}_0)$ は 33 mV で、1700 K 以上における急激な $I(\text{Ha})$ の増加は、フィラメント加熱による効果と考えられる。従って、フィラメント加熱により増加した原子状水素による発光強度 I_H は次式により与えられる。

$$I_H = I(\text{Ha}) - I(\text{Ha}_0) \quad (1)$$

Langmuir⁽⁷⁾⁽⁸⁾によれば、フィラメント加熱により水素分子から原子状水素へ解離するとき、フィラメント近傍における解離率 x は

$$x = \frac{-\frac{k}{p} + \sqrt{\left(\frac{k}{p}\right)^2 + \frac{4k}{p}}}{2} \quad (2)$$

で示される。なお、 p は全ガス圧 (Torr)、また k (Torr) は解離定数と呼ばれ、

$$\log k = 7.77 - 19700/T \quad (3)$$

で示されるフィラメント表面温度 T の関数である。したがって、 x はとくに低解離率領域 ($x \leq 0.1$) では近似的に

$$\log x \approx -\frac{19700}{2T} + \frac{7.77 - \log p}{2} \quad (4)$$

となり、 $\log x$ は T^{-1} の線形関数に近似することができる。

水素ガス圧を 70 Pa として式 (2) を用いて計算した解離率 x と、Fig. 9(b) の結果から式 (1) を用いて計算した原子状水素の発光強度 I_H を Fig. 10 に示したが、両者の傾きはよい一致を示した。これより原子状水素からの発光強度は水素分子が解離するときの解離率に比例すると言える。

以上のことから、Fig. 9(a) はフィラメント加熱により発生した原子状水素によってエッチングされた結果を示すと考えられる。このエッチング反応について四重極質量分析計によりガス分析を行ない追跡した。水素ガス圧 55 Pa でプラズマ励起せず、フィラメント温度だけを変化して t-BN をエッチングし、そのとき発生したガスの分析結果を Fig. 11 に示す。フィラメント温度に従って増加したイオンは BH^+ 、 BH_2^+ ならびに NH^+ 、 NH_2^+ で、特に BH^+ や NH_2^+ が他に比べて顕著であった。 BN^+ 、 BNH^+ および BNH_2^+ は観測されなかった。すなわち、エッチングは t-BN 表面上の B や N のダングリングボンドに原子状水素が結合することにより、主に BH や NH_2 などの分子とし

Fig. 10 Arrhenius plot of the intensity I_H and the dissociation rate x calculated by the Langmuir's formula.

Fig. 11 Mass spectra intensities as a function of filament temperature.

て気相中に放出される現象と考えられる。

IV. 結 言

$\text{BH}_3\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 系原料を用いた熱活性型 RF プラズマ CVD 法で BN 膜を作成し、cBN の生成、BN 膜の堆積過程について検討を行ない、次の結果を得た。

(1) 4 配位構造の BH_3NH_3 は、すべてが cBN に変化する

るものではなく、t-BN にも変化することがわかった。cBN の生成には、4 配位構造が重要と思われるが、それがかならずしも十分条件とはならないと考えられる。

(2) 水素分子はフィラメント加熱，本実験条件下における高周波グロー放電プラズマ励起により原子状水素に解離する。その解離率はフィラメント温度に依存し、Langmuir の解離式に一致する。水素分子の解離に対し、フィラメント加熱と高周波励起を比較すると前者が後者より数倍の効果があることがわかった。

(3) 生成した原子状水素は t-BN を選択的にエッチングすることがわかった。そのエッチング速度は、フィラメント温度 1973 K，ガス圧 70 Pa および高周波電力 100 W の条件で 0.12 nm/s である。エッチングは主に B や N が BH や NH₂ などの分子として気相中に放出される現象と考えられる。

この研究は昭和62年度文部省科学研究費補助金(一般研究(B), No. 62460193)の助成により行なわれた。

文 献

- (1) M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa: J. Am. Chem. Soc., **108**(1986), 5780.
- (2) 広瀬洋一，寺沢雄貴，高橋勝巳，岩崎一也，手塚和男：応用物理，**56**(1987)，247.
- (3) F. G. Celii and J. E. Butler: Appl. Phys. Lett., **54**(1989)，1031.
- (4) Y. Ichinose, H. Saitoh and T. Ishiguro: Proc. 11th Symp. on ISIAT' 87 Tokyo, (1987), 2440.
- (5) 斎藤秀俊，一ノ瀬幸雄：日本金属学会誌，**54**(1990) 186.
- (6) R. K. Gould: J. Chem. Phys., **63**(1975)，1825.
- (7) I. Langmuir and G. M. J. Mackay: J. Am. Chem. Soc., **36**(1914)，1708.
- (8) I. Langmuir: J. Am. Chem. Soc., **37**(1915)，417.