研 究

イオンプレーティング法による BN 膜の生成条件

兵庫県立工業技術センター 上月 秀徳, 山田 和俊,
山岸 憲史, 奥野 泰生

Hidenori Kohzuki, Kazutoshi Yamada, Kenji Yamagishi and Yasuo Okuno : Conditions for Formation of BN Film by Ion Plating Method.

An investigation was carried out to synthesize cBN film on a Si wafer by means of a reactive ion plating process assisted hot cathode plasma discharged within a parallel magnetic field. The BN films prepared under various depositing conditions were analyzed by IR spectroscopy and microprobe chemical state analysis. It was found that the deposited BN films were composed of cBN and hBN, and the cBN content in the film ranged from 0% to a maximum of 82%. The cBN content was dependent on the ionization electrode current, RF power applied to a substrate and EB power (evaporation rate of Boron), and increased with increasing values of their parameters. But the BN film could not be deposited under excessive RF power because of sputtering predominantly caused by ions impinging on a substrate.

The cBN content was increased remarkably by introducing Ar gas with N₂ gas into the evaporation chamber. Therefore, it was assumed that thermal spikes caused by Ar ions impinging on the growing BN film play a significant role for the formation of cBN film.

(Received January 29, 1991)

I 緒 言

ダイヤモンド膜と同様、最近種々の PVD・CVD 法による cBN 膜の低圧気相合成に関する研究が数多くなされているが、得られている cBN 膜の多くは hBN あるいは tBN などとの混合膜である。そのうちアークライクプラズマイオンプレーティング法⁽¹⁾、HCD-AR E 法⁽²⁾、磁界中での熱陰極放電を利用したイオンプレーティング法⁽³⁾などの DC プラズマを利用した反応性イオンプレーティング法により、cBN 単独膜が得られたとの報告がある。

DC プラズマを利用した反応性イオンプレーティング法により BN 膜を作製する場合、成膜時におけるプラズマの安定性、すなわちイオン化部の電極に絶縁性被膜が形成されることによりプラズマの維持が困難という問題が生じる。さらには B 蒸発の安定性（突沸を起こしやすい）、スパッタリングによる成膜の不能などの問題も発生する。

今回は、成膜時のプラズマを安定化させるためにイオン化部に磁界を付加したイオンプレーティング法による cBN 膜生成条件の把握を目的として、基板に印加した RF 出力、B 溶解用電子ビーム出力（B 蒸発速度、以下 EB 出力と略記）、Ar/N₂ 流量比、イオン化電流などの因子を変えて BN 膜を作製し、得られた BN 膜について IR 分析および EPM による X 線状態分析法⁽⁴⁾で cBN 含有量を測定し、cBN 含有量に及ぼすこれらの因子の影響を検討した。

II 実験方法

II-1 イオンプレーティング装置

使用したイオンプレーティング装置（神港精機製）は、Fig. 1 に示したようにイオン化電極（4）と熱陰極（W フィラメント 5）間での直流放電を利用したイオン化方式のものである。Fig. 1 a のように B 蒸発源近傍にイオン化部を配置した場合、 $6 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ Pa の圧力範囲（N₂ または N₂ + Ar 雰囲気）では、最大 2 A 程度のイオン化電流しか得られない。しかも、B 蒸発によりイオン化電極に絶縁性の被膜が形成されるため、成膜の進行とともにイオン化電流は急速に低下し、イオン化の持続が不可能となる。この問題を解決するため、電子の飛行距離を長くし衝突頻度を高める目的で一对のマグネット（9）によりイオン化部の電界に平行な磁界を与えた（Fig. 1 b）。その結果、イオン化電流は著しく増大し、最大 15 A 程度のイオン化電流が得られた。Fig. 2 にイオン化電流とイオン化電圧、W フィラメント出力との関係を示す。この方式の場合、イオン化電流が 7 A 以上であればイオン化電極への絶縁性被膜の形成が防止でき、成膜中安定したイオン化の持続が可能である。このため実験はすべてこの改良した方式で行った。なおイオン化部に付加した磁界が B 溶解用の電子ビームに影響を与えないよう、イオン化部は B 蒸発源から遠ざけた。

II-2 BN 膜の作製

蒸発源には B（純度 99.9%）を用い、電子ビーム

Fig.1 Schematic diagram of the hot cathode plasma ion plating system.
(a) Before modification (no magnet). (b) After modification (aiding magnet).

Table 1 Experimental conditions for the deposition of BN films.

Substrate	Si wafer
Temperature	> 573 K
EB power	1.4 ~ 2.0 kW
EB evaporant	99.9 % boron
Ionization voltage	60 V
Ionization current	5 ~ 14 A
W filament power	215 ~ 410 W
RF power	0 ~ 150 W (13.56 MHz)
Pressure	$6 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ Pa
Ar / N ₂ ratio	1 ~ 1.3

(加速電圧10 kV一定)により溶解蒸発させた。雰囲気はN₂+Arとし、圧力は $6 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$ Paの範囲で成膜した。基板には鏡面仕上のSiウェハを用い、前処理としてArイオンによるイオンボンバードを300 s施した。イオン化電圧60 V以上でイオン化電流は飽和する傾向があるため (Fig. 2), イオン化電圧60 V一定とし、Wフィラメント出力を変えることでイオン化電流を変化させた。得られるBN膜は絶縁体であるため、基板にはRF (13.56 MHz)を印加することにより、マイナスのセルフバイアス電圧を生じさ

Fig.2 Relation between the ionization electrode voltage and current at various W filament powers.

せた。基板加熱は特に行わなかったが、1.2 ks成膜直後に基板ホルダー裏面の温度を測定した結果523 Kであったので、Wフィラメント、プラズマ、蒸発源からの輻射熱を直接受ける基板の温度は、基板ホルダー裏面との温度差を考えると573 K以上と推測される。イオンプレーティング条件をまとめてTable 1に示す。

得られたBN膜については、主としてIRおよびEPMAによるX線状態分析で調べた。

III 結果および考察

III-1 BN膜の分析

BNには、一般にcBN（立方晶）、wBN（ウルツ鉱型）、hBN（六方晶）の3種の結晶構造が存在する。さらに作製方法によっては、rBN（菱面体構造）⁽⁵⁾、tBN（乱層構造をもったもの）⁽⁶⁾、aBN（アモルファス構造）⁽⁷⁾などの存在も知られている。

種々のPVD・CVD法で作製されたBN膜は、今のところ1 μ m以下と薄いうえ軽元素からできていることなどのため、結晶構造の確認方法として信頼性の高いX線回折法ではピークが1〜2本しか得られず、BN膜の分析にX線回折法を適用するのは困難な状況である。このため、BN膜の分析には主としてIRおよび電子線回折法が適用されている。⁽¹⁾⁽²⁾

種々のBN（標準粉末試料）から得られたIR吸収スペクトルをFig. 3に示す。cBN（高温高压合成試料）は1100 cm^{-1} 付近にのみ吸収ピークを持つのに対し他のBNには1380 cm^{-1} 付近と800 cm^{-1} 付近の2本の吸収ピークがある。

今回イオンプレーティング法で作製したBN膜のIR分析結果の1例をFig. 4に示す。大部分のBN膜の吸収スペクトルには1380、1050および800 cm^{-1} 付近に吸収ピークがあり、cBNとhBN（rBN、t

BN、aBNの可能性もある）の混在膜である。高温高压合成したcBNの吸収ピークは1100 cm^{-1} であるのに対してBN膜中のcBNは1050 cm^{-1} とわずかに吸収ピーク位置が異なるが、これは他の低圧気相合成したcBN膜においても観察されている。⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾

1380 cm^{-1} と1050 cm^{-1} の吸収ピーク強度比からBN膜中のcBN含有量を求めた。⁽²⁾ その結果、cBN含有量は0%から最大82%であった。

さらに、試料調整の容易性、分析領域の大きさなどで電子線回折法よりすぐれていると考えられるEPMAによるX線状態分析法でもBN膜の分析を行った。

Fig. 5にEPMAにより得られたBおよび種々のBN（標準粉末試料）のB K X線スペクトルを示す。Bの場合主ピーク位置は6.76 nmであるが、Bが窒化物となることにより主ピーク位置は長波長側にシフトし、cBNでは6.81 nm、他のBNでは6.86 nmとなり、しかも主ピークの両サイドにサテライトピークが認められる。したがって、EPMAによるX線状態分析法でcBN、Bと他のBNとは識別可能である。しかし、hBN、rBN、aBN、tBNを区別することは困難である（Fig. 5には示していないが、tBNのスペクトルもhBNとほぼ同じである）。

Fig. 6にイオンプレーティングで作製したBN膜のX線状態分析結果を示す。同時に示したcBN含有量はI

Fig.3 IR absorption spectra of the standard samples.

Fig.4 IR absorption spectra of the BN films deposited by the ion plating method.

R分析から求めたものである。cBN含有量が減少するにつれBK X線スペクトルの主ピーク位置は長波長側にシフトし、cBN含有量0%のときhBN (rBN, tBN, aBNである可能性もある)の主ピーク位置と一致する。

この主ピーク位置のシフトはcBNとhBNのピークの重なりによるもので、主ピーク位置からcBN含有量を求めることができ、IR分析値とはほぼ一致した。

Fig. 5 BK X-ray spectra of the standard samples analyzed by EPMA.

III-2 cBN含有量に及ぼすイオンプレーティング因子

N₂雰囲気のみではイオン化電圧、RF出力等の種々の因子を変化させてもBN膜中にはほとんどcBNは認められなかった。このため多くのイオンプレーティング法によるcBN膜作製で行われているArの添加を試みた。(1)(2)(3)

Ar/N₂流量比を1.3以上にした場合 1×10^{-1} Pa以上の圧力となり、B溶解用電子銃の動作が不安定となるため、今回はAr/N₂流量比1~1.3(流量比1以下では流量制御が困難)の範囲で行ったが、この範囲内ではcBN生成量に顕著な差は認められなかった。

得られたBN膜中のcBN含有量に及ぼすイオン化電流の影響をFig. 7に示す。基板に印加したRF出力によってcBN含有量の増加傾向は異なるが、いずれもイオン化電流の増大とともにcBN含有量は増大し、イオン化電流1.4 A(本方式で安定して得られる最大イオン化電流)のとき最大値を示した。このため、以後はすべてイオン化電流1.4 Aで行った。

つぎにcBN含有量に及ぼすRF出力の影響を調べた。

Fig. 6 BK X-ray spectra of the BN films deposited by the ion plating method, analyzed by EPMA.

Fig. 7 Effect of the ionization electrode current on cBN content of the BN film deposited by the ion plating method.

その1例をFig. 8に示す。RF出力80 W以下ではcBNは膜中に生成せず、それ以上ではRF出力の増大とともにcBN含有量は急激に増大する。しかし、RF出力が大きくなりすぎると基板へのイオン衝撃による逆スパッタリングが優勢となり、成膜できなくなる。この成膜不能となるRF出力値およびcBNが生成しないRF出力値は、EB出力(B蒸発速度を求めることができなかつたので、その代用値として使用した)によって異なる。そこで、EB出力、RF出力とcBN含有量との関係を示したのがFig. 9である。

Fig. 8 Effect of RF power on cBN content of the BN film deposited by the ion plating method.

c BN含有量はRF出力, EB出力の両者に影響され, スパッタリングにより成膜不能となるRF出力値はEB出力の低下とともに小さくなり, またc BN含有量0%となるRF出力値もEB出力が小さいほど低下する傾向が認められるが, EB出力が大きいほど高含有量c BN領域は広い。c BN含有量が60%以上となる領域はEB, RFとも高出力領域にあり, しかもより高いc BN含有量の膜を得るためには, スパッタリングによる成膜不能域と成膜可能域との境界領域となるイオンプレーティング条件で成膜する必要がある。Fig. 9からEB出力2.0 kW以上で高含有量c BN膜の得られる可能性が予測されるが, 頻繁な突沸により安定したB蒸発が得られないため, これ以上のEB出力域では行わなかった。

N₂のみの雰囲気ではほとんどc BNは生成せず, Ar添加によりc BN生成量の顕著な増大が認められ, しかもRF出力が大きいほどc BN生成量が多いことなどから, Arイオンのイオンボンバードメントによるサーマルスパイク効果⁽¹⁾⁽⁸⁾がc BNの生成に重要な関係があると考えられる。100% c BN膜を得るためには, このサーマルスパイク効果に関係すると考えられるセルフバイアス電圧(RF出力), Arイオン量などの影響を今後詳細に検討する必要がある。

IV 結 言

成膜時のプラズマを安定化させるためにイオン化部に磁界を付加したイオンプレーティング法により, c BN膜生成条件について検討した。得られた主な結果を以下に要約する。

(1)イオン化部の電界に平行な磁界を加えることによりイオン化電流を著しく増大でき, イオン化電流7 A以上

Fig. 9 Effects of RF and EB power on cBN content of the BN film deposited by the ion plating method.

で成膜中安定した放電が得られた。

(2)IR分析だけでなくEPMAによるX線状態分析でも薄膜中のc BNを分析することが可能である。両者による分析の結果, 得られたBN膜はc BNとh BNの混在膜であり, c BN含有量は最大82%であった。

(3)イオン化電流, RF出力が大きいほど膜中のc BN含有量は高くなる。しかし, RF出力が大きすぎると逆スパッタリングが優勢となり, 成膜不能となる。

(4)高含有量c BN膜を得るためには成膜不能領域と可能領域の境界付近でのイオンプレーティング条件で成膜する必要がある。

(5)EB出力(B蒸発速度)が大きいほど高含有量c BN領域は広がる傾向がある。

(6)c BN膜の生成にはAr添加の効果が大きく, サーマルスパイク効果が関係していると考えられる。

文 献

- (1) 池田孜, 川手剛雄, 平井洋: 真空, 31(1988) 968.
- (2) K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohson, K. Saitoh and A. Itoh: Proc. 10th Sympo. on ISIAT'86 Tokyo, (1986) 381.
- (3) 村川正夫, 渡辺修一, 杉本安次郎: 粉体および粉末冶金, 37(1990) 283.
- (4) 上月秀徳, 元山宗之: 第27回X線分析討論会講演要旨集, (1990) 1.
- (5) T. Sato: Proc. Japan Acad., 61, Ser. B (1985) 459.
- (6) B. E. Warren: Phys. Rev., 59(1941) 693.
- (7) H. Sumiya, T. Iseki and A. Onodera: Mat. Res. Bull., 18(1983) 1203.
- (8) C. Weissmantel: Thin Solid Films, 92(1982) 55.