

高周波スパッタ法による c-BN 薄膜成長に及ぼすスパッタガス種の影響

兵庫県大工 清水電設工業* ○山口直朗, 新部正人, 藤井清利*, 吉木啓介, 生津資大, 井上尚三

Effect of working gas on c-BN film growth using rf magnetron sputtering

Univ. Hyogo, Shimizu Densetsu Kogyo* N. Yamaguchi, M. Niibe, K. Fujii*, K. Yoshiki, T. Namazu and S. Inoue

We have been trying to grow c-BN films using rf magnetron sputtering of a pyrolytic BN target. Systematical investigations showed that the working gas strongly affected the sputtering conditions for growing films containing c-BN phase. In this paper, we are going to discuss the effect of working gas on the c-BN film growth.

1. はじめに

窒化ホウ素 (BN) は天然には存在しない III-V 族化合物で、常圧相の h-BN と高圧相の c-BN がよく知られている。h-BN は熱伝導性、電気絶縁性、潤滑性に優れ、固体潤滑剤、ヒートシンク材などとして利用されるのに対し、c-BN は高い硬度を持ち高温下で Fe と反応しないことから切削工具などに利用されている。現在、c-BN を工業利用する場合、高圧合成された粉末の焼結体を用いられているが、薄膜化することができれば応用範囲が広がることが期待できる。

c-BN 薄膜の作製は、高周波スパッタリング法、イオンアシスト蒸着などの PVD 法や CVD 法によって多くの研究者によって試みられてきている。それらの結果を総合すると、c-BN 相の成長には薄膜の組成が重要であり¹⁾、スパッタリングではスパッタガスとして Ar+N₂ 混合ガスを用いるのが一般的になっている。これに対し、我々は純 Ar ガスを用いたスパッタリングにおいても c-BN 相を成長させることができることを昨年の秋季大会において報告した²⁾。しかし、ガス種によって c-BN 相の生成条件にどのような違いがあるかについては、詳細な検討を行えていなかった。そこで、本研究では、純 Ar 及び Ar+N₂ 混合ガス(Ar:N₂ = 1:1) をスパッタガスとした系統的な実験を実施し、ガスの種類による c-BN 薄膜の成長条件について検討することを目的とした。

2. 実験方法

本研究では、直径 38 mm の熱分解 h-BN ターゲットを純 Ar 及び Ar+N₂ 混合ガスで高周波スパッタリングして、主として (001) Si ウェハ上に BN 薄膜を成長させた。スパッタ電極は非平衡磁場を有するマグネトロン (AJA 社製, A315) であり、13.56 MHz の高周波電源 (Advanced Energy 社製, RFX-500) を用いて駆動した。一方、ターゲットから 60 mm 離して設置された基板ホルダーには 20 kHz でパルス化した直流電源 (Advanced Energy 社製, Spark-le 20 および MDX-1k) が接続されており、負のバイアス電圧を印加できるようになっている。装置の主排気ポンプはターボ分子ポンプで、到達真空度は 1×10^{-4} Pa である。本研究では、投入電力、基板温度及び成膜時間はそれぞれ 200 W、600°C 及び 30 min で一定とし、スパッタガス圧と基板バイアス電圧を系統的に変化させて、それらの条件が c-BN 相生成に及ぼす影響を調査した。

作製した薄膜の B-N 結合状態は、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) によって評価した。FT-IR スペクトルでは、h-BN と c-BN は明らかに異なる位置に吸収ピークを持っており、薄膜中の c-BN

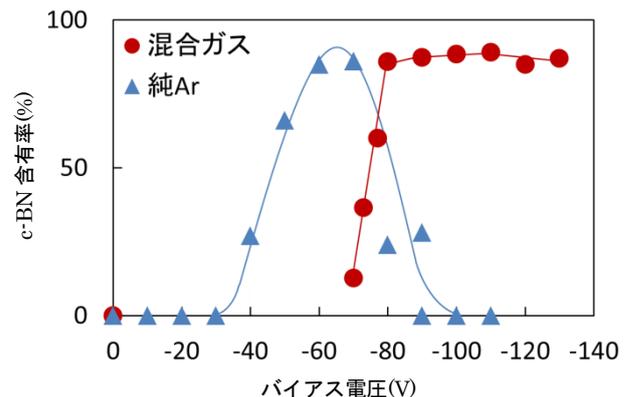


図1 c-BN 量と基板バイアスの関係

相の含有率は、FT-IR スペクトル中のピーク強度を用いて c-BN 強度/(c-BN 強度+h-BN 強度)の式で求めることができる³⁾。なお、X 線吸収分光法(NEXAFS)による B-N 結合状態の評価も補助的に実施した。

3. 実験結果および考察

基板に印加するバイアス電圧が薄膜中の B-N 結合状態に及ぼす影響を調査するため、スパッタガス圧は 0.4 Pa で一定として基板バイアスを 0~-130 V の範囲で変化させて薄膜を作製し、各条件での c-BN 含有率を調査した。図 1 に純 Ar 及び混合ガスで成長させた薄膜の c-BN 含有率をバイアス電圧に対してプロットした結果を示す。純 Ar ガスをスパッタガスとした場合 (図中▲)、基板バイアス電圧を -40 V 付近まで大きくすることで成長した薄膜中に c-BN が混在するようになることがわかる。これは薄膜中に c-BN 構造を形成するための基板バイアス電圧のしきい値が -40 V 付近であることを示している。さらに基板へのバイアス電圧を大きくしていくと、-70 V までは薄膜中の c-BN 含有率が増加しており、最大 86% の c-BN 相を含有する c-BN 単相に近い薄膜が得られることがわかる。しかし、それ以上にバイアス電圧を大きくすると c-BN 相を全く含まない薄膜が成長するようになっており、過大な基板バイアス電圧は c-BN 構造の薄膜成長に有害であることが示唆される。このように、純 Ar ガスをスパッタガスとした場合には c-BN 相を含む薄膜は -40~-80 V という限られた基板バイアスの範囲でしか成長しないことが明らかとなった。一方、Ar+N₂ 混合ガスをスパッタガスとした場合 (図中●)、c-BN 相を形成するためのバイアス電圧のしきい値は -70 V 付近であり、純

表 1 各スパッタガス種による薄膜中の c-BN 含有量に及ぼすスパッタガス圧とバイアス電圧の影響

(a) 純 Ar

| | | バイアス電圧 (V) | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|----------|
| | | 0 | -10 | -20 | -30 | -40 | -50 | -60 | -70 | -80 | -90 | -100 | -110 | -120 | -130 |
| Arガス圧 (Pa) | 0.2 | 0% | | 0% | | 0% | 5% | 87% | 90% | 75% | 89% | 92% | 93% | | too thin |
| | 0.4 | 0% | 0% | 0% | 0% | 27% | 66% | 85% | 86% | 24% | 28% | 0% | 0% | | too thin |
| | 0.6 | | 0% | | 0% | 7% | 63% | 75% | 76% | 33% | 0% | | 0% | | |
| | 0.8 | | | | 0% | 0% | 0% | 80% | 41% | 0% | 0% | 0% | | | |
| | 1.0 | | | | | | 0% | 32% | 33% | 48% | 0% | 0% | | | |
| | 1.2 | | | | | | | 0% | 0% | 86% | 0% | | | | |

(b) Ar+N₂ 混合ガス

| | | バイアス電圧 (V) | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|-----|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| | | 0 | -10 | -20 | -30 | -40 | -50 | -60 | -70 | -80 | -90 | -100 | -110 | -120 | -130 |
| 混合ガス (Pa) | 0.2 | | | | | | | 0% | 0% | 73% | 27% | 68% | 20% | | |
| | 0.4 | 0% | | | | | 0% | 0% | 13% | 86% | 87% | 88% | 89% | 85% | 87% |
| | 0.6 | | | | | | | | 18% | 27% | 90% | | 91% | | |
| | 0.8 | | | | | | | | | 19% | 85% | | | | |
| | 1.0 | | | | | | 0% | 0% | | 12% | 67% | | 87% | | |

Ar ガスの場合に比べて高いことがわかる。また、薄膜中の c-BN 量はバイアス電圧-80 V 以上では 85%程度で一定となっており、高いバイアス電圧で c-BN 相が成長しなくなる領域は見られなかった。

AES や NEXAFS を用いた分析によると、Ar+N₂ 混合ガスをスパッタガスとして作製した薄膜は化学量論組成に近いのに対し、純 Ar ガスをスパッタガスとして作製した薄膜は c-BN 相を多く含むものであっても幾分 B-rich であり、過剰な B は金属状態で薄膜中に存在していることがわかっている。

表 1 (a)及び(b)に本研究で作製した全ての薄膜について、その c-BN 含有率を作製時のバイアス電圧とガス圧で整理した。この表では、背景色が濃くなるほど c-BN を多く含んでいる薄膜が成長する条件であることを示している。純 Ar をスパッタガスとした場合 (表(a)), ガス圧によって c-BN 相が成長し始めるバイアス電圧のしきい値は幾分異なるが、基板バイアスを高くすると c-BN 含有率は増加していき-60~-80 V 付近で最大値をとった後減少に転じ、再び c-BN が成長しなくなることがわかる。さらに、c-BN が成長する基板バイアス電圧の範囲がガス圧の増加とともに狭くなっていく様子がうかがえる。一方、Ar+N₂ 混合ガスをスパッタガスとした場合 (表(b)), どのガス圧においてもバイアス電圧が-60V 以下では c-BN 相を含む薄膜は成長しておらず、高バイアス電圧側に純 Ar で見られた c-BN が成長しなくなる領域が存在しないことがわかる。Fritsche ら⁴⁾は純 Ar, 純 N₂ および混合ガスによる BN 薄膜のスパッタリング時のプラズマ診断を行っており、同じ圧力であれば純 Ar と比較して混合ガスを用いた方がプラズマ中のイオン密度、プラズマ電位、電子温度が低いことを示している。本研究においても、混合ガスを用いるとイオン密度やプラ

ズマ電位などが低くなり、c-BN 相を生成するのに必要なイオンのエネルギーが純 Ar の場合より高くなったものと考えられる。

4. おわりに

本研究では、BN ターゲットを高周波スパッタして BN 薄膜を作製する際のスパッタガスの種類が薄膜成長に及ぼす影響を系統的に評価した。得られた結果を以下に列挙する。

- (1) 純 Ar ガスをスパッタガスとして用いた場合でも、B-rich ではあるが c-BN 相を多く含む薄膜を成長させることが可能である。ただし、c-BN 相が成長する条件は限定的であった。
- (2) Ar+N₂ 混合ガスをスパッタガスとした場合、c-BN 相を含む薄膜を成長させるためには純 Ar ガスの場合より高いバイアス電圧が必要であることがわかった。
- (3) スパッタガス種に伴って c-BN 薄膜の成長条件が変化するのは、プラズマ中のイオン密度やプラズマ電位が関係しているものと推察される。

参考文献

- 1) J.M. Méndez et al.: *Diamond Relat. Mater.*, **7**, 1184 (1998).
- 2) 神宮司敏他: 精密工学会 2014 年度秋季学術講演会講演論文集, pp.405-406 (2014).
- 3) P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty and D. L. Medlin: *Mater. Sci. Eng., R*, **21**, 47 (1997).
- 4) B. Fritsche, T. Chevolleau, J. Kourtev, A. Kolitsch, W. Moller: *Vacuum*, **69**, 139 (2003).