

平成 30 年 5 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04159

研究課題名(和文)イオンエネルギー確率分布関数制御型プラズマによる窒化ホウ素薄膜の組成制御の研究

研究課題名(英文) Study of structure modification of boron nitride films by plasma exposure - the effect of ion energy distribution function

研究代表者

江利口 浩二 (Eriguchi, Koji)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：70419448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：窒化ホウ素膜(BN膜)は、sp³軌道やsp²軌道からなるネットワーク構造をとりうる特異な材料である。本研究では、その混相系の組成制御技術の確立を目指し、プラズマ曝露によるBN膜構造変化を解析する。BN膜にプラズマ処理を施し、その表面構造・組成をナノスケールで解析した結果、入射するイオンのエネルギーに依存し押し込み硬さなどの物性値が変化することを観測した。また、分子動力学法によるシミュレーションコードを開発し、その構造変化過程を予測した結果、表面数ナノの領域でのAr原子の入射エネルギーに依存した表面構造変化を確認した。イオンエネルギー制御によるBN膜最適構造設計が可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Boron nitride films have attracted much attention recently due to the unique structures such as sp²- and sp³-bonded phases. In this study, the structure modification induced by plasma exposure was investigated in detail. It was found that the change in the indentation hardness strongly depends on the energy of incident ions from plasma. Molecular dynamics simulations predicted that the transition from sp³-bonded to sp²-bonded phases was observed in the surface region of the prepared structures. Moreover, the observed phase change was confirmed to be a function of the energy of incident ions. The present findings imply that the ion-energy control during plasma exposure was key to the structure optimization of BN films in future.

研究分野：プラズマ応用工学

キーワード：プラズマ 結晶・組成制御 ナノ材料 材料加工・処理

1. 研究開始当初の背景

窒化ホウ素膜 (BN 膜) は、 sp^3 軌道からなる立方晶 c-BN、 sp^2 軌道系の六方晶 h-BN、混晶系の t-BN、アモルファス構造 a-BN など、様々な形態をとりうる特異な材料である。特に c-BN は、ダイヤモンドに次ぐ超高硬度、高耐酸化性など力学的特性に優れるため、ここ 20 年間、超高硬度工具などへの応用を目指し、精力的に研究されてきた。しかしながら、(1) 界面歪み・耐酸化性が最適化された安定した BN 膜界面構造の実現、(2) BN 膜中の各形態を自由に制御できる科学的に理解されたプロセス技術の構築、が確立されていないため、未だ実用化には至っていない。c-BN 膜の剥離 (Samantaray ら, *Int. Mater. Rev.* 50, 313, 2005.) 対策をはじめとする過去の研究を振り返ると、さらに以下の 2 つの問題点が考えられる。1 つは、当時 (約 20 年前) は最先端ナノテクノロジーの導入が不可能であったため、BN 薄膜の優れた力学的特性に対して、界面構造の電子状態まで踏み込んだ理解が不十分であった点である。つまり、(A) 超高硬度を決定づける原子レベルの力学的特徴、(B) 誘電率を決定づけるバルク・界面電子状態 (誘電関数) などの物理パラメータに対する科学的理解が不十分であった点である。もう 1 つは、例えば成膜プラズマプロセスでの入射するイオンエネルギー (E_{ion}) を所望の値に設定してボトムアップアプローチにより基板材上に直接形成するという、界面制御においては自由度の低いコンセプトで研究が進められた点である。そのため、プロセス最適化は基板材との整合性に注力され、薄膜構造制御に対する大局的アプローチが不十分であったと考えられる。

一方、近年、医療デバイス・新機能材料をはじめとする将来の基幹デバイスの材料研究開発では、最先端ナノテクノロジーの積極的な導入が進められている。ナノテクノロジーを支える超微細加工プラズマプロセスにおいては、 E_{ion} の確率分布関数の制御が精力的に研究され、大規模集積回路 (ULSI) 中の数十億のデバイス表面では、3nm スケールで表面界面での反応過程制御が実現されている。例えば ULSI で広く採用されている二酸化シリコン酸化膜 (SiO_2 膜) では、その界面特性 (力学的歪み、電子構造欠陥) が窒素原子導入により改善され、現在の高信頼性が確保されている。窒素原子導入はプラズマを利用した技術により実現され、そこでは入射する窒素原子の運動エネルギーを制御している。つまり、これら蓄積された技術発展を鑑みると、上記 BN 膜の種々の課題に対して、ナノテクノロジーを基盤とする技術を応用展開する段階に至っていると考えられる。

安定した BN 構造の実現にはプロセス中での組成・界面反応層 (数 nm) 制御が重要である。我々はこれまで、BN 膜のナノスケール

解析から、BN 層の c-BN 相安定性ならびに BN 膜表面の組成 (粘弾性領域) が E_{ion} で決定づけられることを見出した (Noma ら, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 03DB02, 2014.)。粘弾性には原子レベルの表面界面解析手法、誘電関数にはナノデバイス解析手法、安定した界面構造及び組成再制御には E_{ion} 制御機構を備えたプラズマプロセス技術を応用し融合すれば、これまで実現できなかった新しい BN 構造を構築 (組織・組成制御) できると考えられる。安定な BN 構造を形成した上で、 E_{ion} を最適化し成膜後の BN 膜の組織・組成制御法を確立するという、「フィードバック型組成制御手法」は有効である。将来の BN 構造の実現には、プラズマ曝露による表面構造変化のナノスケール解析と E_{ion} 制御による BN 構造最適化が重要である。

2. 研究の目的

本研究課題では、これまで我々が実現してきた安定した Si 基板上的 BN 膜に着目する。プラズマからの入射イオンのエネルギー (E_{ion}) を最適化し、BN 膜構造・組成制御する手法の確立を目指す。イオンエネルギー確率分布関数 (IEDF: Ion Energy Distribution Function) 制御技術を、BN 膜の構造・組成制御に応用展開する。構造・組成解析には、原子スケール粘弾性解析技術を応用する。ナノ領域でのプラズマ界面反設計には、分子動力学法をはじめとする計算科学を適用する。また、IEDF 制御については、異なるプラズマ源を用い入射イオンエネルギーとともにフラックスを制御し、構造・組成を変化させる。最終的には、粘弾性・誘電関数に着目した表面組成・組織最適化による新しい BN 形成技術を確立する。「フィードバック型組成制御手法」によって、BN 多層薄膜の潜在的な力学的・電気的特徴を応用した新機能創成に注力し、極限環境対応の新機能材料の実現を目指す。

3. 研究の方法

既存の反応性プラズマ支援成膜 (RePAC: Reactive Plasma-Assisted Coating) システムのコンセプトにより、新たな BN 膜成膜システムを構築する。RePAC プラズマからのイオンフラックスと入射イオンエネルギーが、Si 基板上への安定した BN 膜形成の決定要因であることを新規 BN 膜成膜システムで実証する。RePAC システムのコンセプトを図 1 に示す (Noma ら, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 03DB02, 2014.)。RePAC システムでは、印加する磁場配位、熱フィラメントとアノード電極からなる直流放電、基板ステージに印加する高周波電力が主な要素である。

平成 27 年度より装置製作に着手する。特に磁場配位設計およびプラズマからの Ar、N 投入と電子ビーム蒸発源側からの B 導入の相対的位置設計に注力する。新規 BN 膜成膜システムでは、成膜チャンバーと B 蒸発チャンバ

ーを分離し、プラズマ源の性能解析が個別に実施できるような構成とする。IEDF・フラックス量を制御する機能を導入し、BN性能を決定付ける表面界面の粘弾性・誘電関数を詳細に解析する。(なお、本研究対象であるBN膜は、 sp^2 結合からなるBN相の中に sp^3 結合を有するBN相が混在した異相混合系である。)並行して既存のRePACシステムで形成したBN/Si構造サンプルに対して、ナノスケールでの誘電率変化を電気容量解析法で、機械特性変化をAFMシステムによってそれぞれ明らかにする。一方で、分子動力学法を中心とする計算科学を有効活用し、粘弾性・誘電関数のIEDF依存性をモデル化する。

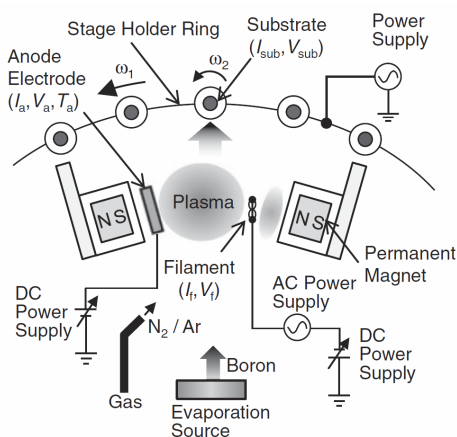


図1 RePACシステムの概念図 (Noma ら, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 03DB02, 2014.より)

平成28年度以降は、 E_{ion} (IEDF) 制御によるBN組成制御を試みる。プラズマ曝露には、直流プラズマシステム($E_{ion} = \text{一定}$)と誘導結合型プラズマシステムを主に用いる。プラズマ曝露によるBN膜の表面構造は主に原子間力顕微鏡 (AFM) また表面近傍数 nm 領域での機械特性変化はナノインデンテーション法により解析する。また、BN膜の電気特性および誘電関数 (誘電率) は、電極を必要としない水銀プローブを用いて解析する。結果との相関を確認し、平成28年度以降はBN膜組成のフィードバック型制御手法の設計に必要な誘電率 (電気容量) や粘弾性 (機械特性) のデータベースを構築する。

また、プラズマ曝露によるSi基板構造変化を予測する古典的分子動力学 (MD: Molecular Dynamics) コードを、BN膜の反応機構解析に応用する。BN系システムに対しては、Stillinger-Weber型ポテンシャルに加え、 Tersoff型ポテンシャルの適用も鑑み、ポテンシャルモデルの最適化を行う。MDによりプラズマ曝露によるBN膜のナノスケール構造・組成変化を解析する。

4. 研究成果

<新規BN膜成膜システム>

Arガスにより形成したプラズマを用いてSi

基板を曝露した結果、既存の誘導結合型プラズマによる曝露よりも、RePACでのSi基板のスパッタ量が約7倍大きいことが判明した。すなわち、直流放電および磁場印加による高密度プラズマ形成が実現されていると言える。また、図2にBN膜を4インチSi基板上に成膜したサンプル写真を載せる。成膜後、1年以上経過しているが、従来問題視された剥離の現象は観測されていない。本BN膜成膜システムにおいても、Si基板上への安定したBN膜形成が実現され、イオンフラックスと入射イオンエネルギーが安定したBN膜形成の決定要因であることが実証された。(なお、新規BN膜成膜システムは、B粒子が要因と考えられる排気系トラブルのため、本システムで形成したBN膜の構造・組成変化解析がやむを得ず一時停止となった。以下の報告では、既存のRePACシステムで成膜したBN膜を中心に議論する。)

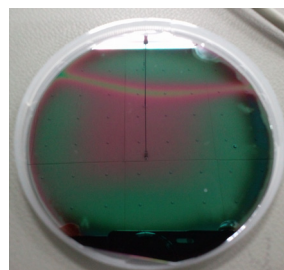


図2 新規BN膜成膜システムで形成したSi基板上のBN膜 (成膜後1年経過後の様子)

<BN膜の電気特性>

既存のRePACシステムにより形成したBN薄膜構造について、水銀プローブを用いて電気特性解析を実施した。図3に成膜時の自己直流バイアス電圧 (基板電圧: V_{sub} ~ 平均入射イオンエネルギー) に対するトンネル電流解析の結果を示す。図からBN/Si構造における電気伝導は概ねFrenkel-Poole型であると言える。なお、 $V_{sub} = -120$ Vでの特異な振舞については、現在検討中である。また、図4に電気容量と機械的硬度 (ヌーブ硬さ) との関係を示す。電気容量計測は変調周波数 100 kHz で実施し、バイアス電圧が0 V 近傍の微分容量から算出した。図から V_{sub} に対してヌーブ硬さは概ね2つの領域に分けられることがわかる。一方で、電気容量とヌーブ硬さとの明確な相関は観測されない。つまり電気容量は V_{sub} には強く依存しないと言える。また、一般にBN膜は、摩擦係数が小さく安定していることが知られている。図5にRePACシステムで作製したBN膜の真空中での摩擦係数を示す (国立研究開発法人物質・材料研究機構 土佐正弘博士、笠原章博士の協力を得た)。図からわかるようにAlCrN膜に比べ、摩擦係数が安定していることがわかる。このことは、表面構造が不活性で安定構造を有していることを示唆している。ただし、BN組成を最適化しない場合は、真空中で摩擦係数が大きく変化することが判明している。

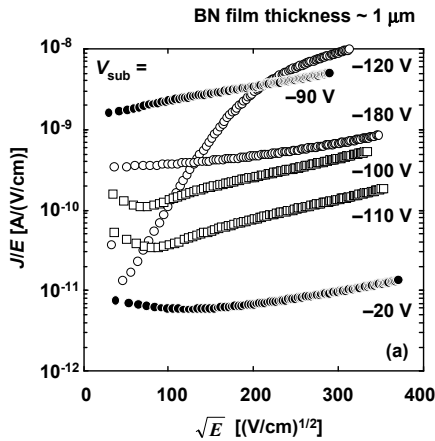


図3 BN/Si 構造の電気伝導特性

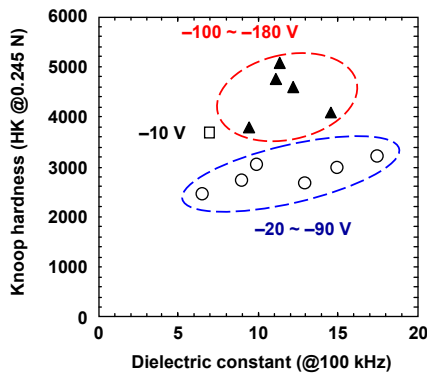


図4 種々の V_{sub} に対する BN/Si 構造のヌーブ硬さと電気容量の関係

< プラズマ曝露による BN 膜の構造変化 >

上記の安定した表面構造を有する BN 膜を種々のプラズマに曝露した。図6にその一例を示す。図は RePAC システム中心条件で作製した厚さ約 $1 \mu\text{m}$ の BN 膜を、Ar ガスからなる直流放電プラズマに1時間曝露した後の AFM ならびに SEM (電子顕微鏡観察) による観察結果である。入射するイオンエネルギー ($\sim E_{ion}$) を、約 $400 \sim 800 \text{ eV}$ の範囲で変化させた結果である。なお、プラズマ曝露前の平均二乗粗さは、 400 eV と同程度であり、図からわかるように、 E_{ion} に依存して (特に高エネルギー領域で) 表面構造が変化していることがわかる。後でも述べるように、表面構造変化は、「結果として」機械強度変化を誘発する。つまり、プラズマ曝露により BN 膜の表面構造・組成を変化させることが可能であることを示唆している。

さらに、誘導結合型プラズマ曝露 (バイアス周波数 400 kHz) を施した BN 膜最表面を、ナノインデンテーション法により解析した結果を図7に示す。図は、押し込み硬さの入射イオンエネルギー (E_{ion}) 依存性である。横軸の V_{dc} は、自己直流バイアス電圧であり、プラズマ電位 ($\sim 10 \text{ eV}$) を加えた値が入射イオンエネルギーの平均値に対応する。また、SEM による断面構造の変化 (400 eV で 25 分 曝露した結果) をあわせて載せている。プラ

ズマ曝露により表面領域がスパッタされ、膜厚が減少している。一方で、押し込み硬さは、 V_{dc} に依存し、特徴的な変化を示している。構造変化が生じている領域が、ナノインデンテーション法では表面から約 30 nm に影響することが判明した。つまり、図7で示す押し込み硬さ変化は、プラズマからのイオン衝突によって生じたもので、図6と同様、プラズマ曝露を用いた BN 膜の表面構造・組成制御の可能性を示唆している。例えば、 200 V 近傍と 400 V 以上の領域では押し込み硬さ変化の違いが見られることから、機械特性をプラズマ曝露により制御できると言える。なお、ヤング率については、顕著な V_{dc} 依存性は観測されなかった。また、現時点では、電気容量 (誘電率) の顕著な変化を観測することができなかった。

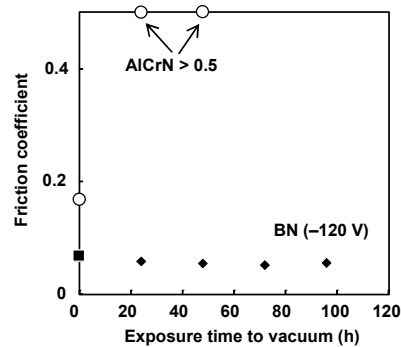


図5 真空中での BN/Si 構造の摩擦係数

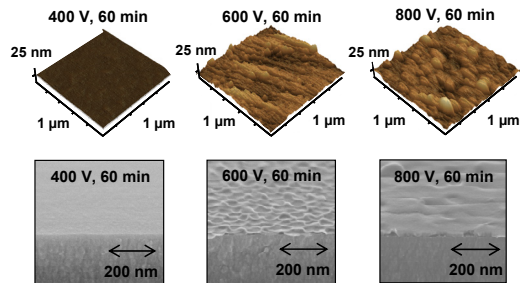


図6 直流放電 Ar プラズマ曝露後の表面構造変化の入射イオンエネルギー依存性

< 分子動力学法による BN 構造変化予測 >

従来の超高硬度 BN 形成プロセス設計は、パラメータ最適化が主であり原子レベルの反応系設計ではなかった。図8にプラズマ曝露を想定した古典的分子動力学法 (MD) による計算結果を示す。MD に用いるポテンシャルとして、Stillinger-Weber 型を検討したが、イオン入射による構造安定性を鑑みた結果、Terstoff 型ポテンシャルを採用することとした (K. Albe and W. Moller, Computational Materials Science 10, 111 (1998))。計算は、BN 膜の成膜を想定し、予め h-BN 構造を準備し、Ar、N、B 原子を各 1000 個入射させた。BN 膜を成膜した後の構造を図8の左上に示す。その後、図6、7のプラズマ曝露を想定し、Ar 原子を入射させた。図8の右上に示す sp^2

結合からなる領域と sp^3 結合からなる領域との混在比変化を、入射させる Ar 原子数に対して調べた。その結果が図 8 に示されている。図から、200 eV の場合に比べ、600 eV の Ar 入射の場合の方が、より多くの sp^3 結合が減少 (sp^2 結合に変化) していることがわかる。我々はこの構造変化が、図 7 で見られる押し込み硬さの変化に対応していると考えている。

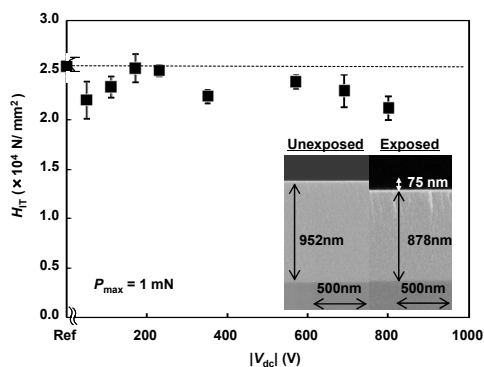


図 7 誘導結合型 Ar プラズマ曝露後の押し込み硬さの V_{dc} 依存性

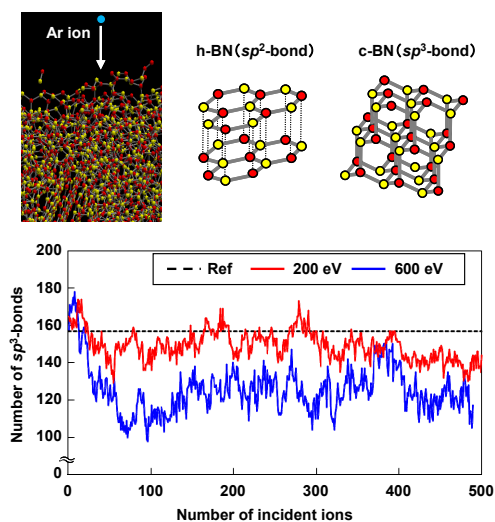


図 8 古典的分子動力学法を用いたプラズマ曝露による BN 構造変化の様子

これまでの検討から、BN 膜をプラズマ曝露することで、その表面粗さや押し込み硬さが変化することが実験、計算から確認できた。BN 膜のナノスケール領域での構造変化は、プラズマから入射するイオンエネルギーに依存していることが判明した。つまり、イオンエネルギー（分布関数）を制御することで、BN 膜の物性（特に機械特性）を設計できることを意味する。本研究では誘電率に代表される電気特性の顕著な変化は観測されなかったが、表面構造変化を同定できるデバイスを利用するなど、今後、プラズマ曝露による物性変化を詳細に解析し、BN 膜の「フィードバック型組成制御手法」の確立を目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文](計 6 件)

K. Shinohara, K. Nishida, K. Ono, and K. Eriguchi, "Time-dependent dielectric breakdown characterizations of interlayer dielectric damage induced during plasma processing", Jpn. J. Appl. Phys., 56, 06HD03 (2017).

K. Nishida, K. Ono, and K. Eriguchi, "Optical model for spectroscopic ellipsometry analysis of plasma-induced damage to SiOC films", Jpn. J. Appl. Phys., 56, 06HD01 (2017).

K. Eriguchi, "Defect generation in electronic devices under plasma exposure: Plasma-induced damage", Jpn. J. Appl. Phys., 56, 06HA01 (2017).

K. Eriguchi, "Modeling of defect generation during plasma etching and its impact on electronic device performance—plasma-induced damage", J. Physics D: Appl. Phys., 50, 333001 (2017).

K. Eriguchi and Y. Okada, "Electrical characterization of carrier trapping behavior of defects created by plasma exposures", J. Phys. D: Appl. Phys., 50, 26LT01 (2017).

K. Nishida, Y. Okada, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono, "Evaluation technique for plasma-induced SiOC dielectric damage by capacitance–voltage hysteresis monitoring", Jpn. J. Appl. Phys., 55, 06HB04 (2016).

[学会発表](計 14 件)

濱野誉, 中久保義則, 江利口浩二:「プラズマ誘起欠陥を含むシリコン基板の C-V 特性予測シミュレーション」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 17 日~20 日, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 19p-C204-14.

吉川侑汰, 江利口浩二:「プラズマ誘起ダメージを受けた局所構造の第一原理計算による解析」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 17 日~20 日, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 19p-C204-15.

(招待講演)江利口浩二,「プラズマプロセスにおける欠陥形成過程のモデリングと予測」, 第 206 回応用物理学会シリコンテクノロジー分科会研究会(主催:応用物理学会シリコンテクノロジー分科会), 2018 年 2 月 9 日, 東京大学浅野キャンパス.

樋口智哉, 野間正男, 山下満, 長谷川繁彦, 江利口浩二,「プラズマ曝露による窒化ホウ素膜機械特性変化のナノインデントレーション法による解析」, 第 54 回日本航空宇宙学会 関西・中部支部合同秋季大会, 2017 年 11 月 11 日, 京都大学桂キャンパス.

久山智弘(M), 吉川侑汰, 篠原健吾, 江利口浩二「高エネルギーイオン照射による窒化シリコン薄膜中の欠陥形成とその診断に関する研究」, 第54回日本航空宇宙学会関西・中部支部合同秋期大会, 2017年11月11日, 京都大学桂キャンパス.

T. Kuyama and K. Eriguchi, "Characterization technique of silicon nitride film damaged by plasma exposure", 39th International Symposium on Dry Process: DPS2017, (Japan, Nov. 16-17, 2017).

(招待講演) M. Noma, K. Eriguchi, M. Yamashita, and S. Hasegawa, "Coatings of Boron Nitride Films for Vacuum Tribology by Reactive Plasma Assisted Coating (RePAC) Technology —Friction coefficient lowering under vacuum—", 7th Tsukuba International Coating Symposium (TICS7), pp. 26-27 (Japan, Dec. 8th, 2016).

M. Noma, M. Yamashita, K. Eriguchi, and S. Hasegawa, "Formation of superhard c-BN films on the body and edge of cutting tools by reactive plasma-assisted coating (RePAC)", The 16th International Conference on Precision Engineering (Japan, P41-8147, 2016).

K. Nishida, K. Ono, and K. Eriguchi, "An optical model for in-line analysis of plasma-induced interlayer dielectric damage", 38th International Symposium on Dry Process: DPS2016, (Japan, Nov. 21-22, 2016).

K. Shinohara, K. Nishida, K. Ono, and K. Eriguchi, "Effects of plasma exposure on leakage and reliability parameters of dielectric film: New measures of damage?", 38th International Symposium on Dry Process: DPS2016, (Japan, Nov. 21-22, 2016).

M. Noma, K. Eriguchi, M. Yamashita, and S. Hasegawa, "Friction Coefficient Lowering in High-hardness Boron Nitride Films Under Ultra-high Vacuum", AVS 63rd International Symposium & Exhibition (Nashville, TN, USA), TR+BI+SE+TF-ThA8 (2016).

K. Nishida, Y. Okada, Y. Takao, K. Eriguchi, and K. Ono, "A new evaluation method to characterize low-k dielectric damage during plasma processing", 37th International Symposium on Dry Process: DPS2015, (Japan, Nov. 5-6, 2015).

(招待講演)野間正男, 山下満, 江利口浩二, 長谷川繁彦:「反応性プラズマ支援コーティング(RePAC/MEP-IP)法による高機能窒化ホウ素薄膜の形成(2Cp11)」, 2017年真空・表面科学合同講演会, 2017年8月18日, 横浜市立大学金沢八景キャンパス.

長谷川繁彦, 野間正男, 山下満, 江利口

浩二:「反応性プラズマ支援成膜法により形成したBN膜の構造と化学結合状態分析」, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月13日~16日, 名古屋国際会議場, 15a-1D-2.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

<受賞>

応用物理学会関西支部 平成29年度第3回講演会 ポスター賞(最優秀賞)

久山智弘, 江利口浩二, 「光学的および電気的手法を用いたシリコン窒化膜中のプラズマ誘起欠陥の構造解析手法」, 2018年2月23日, 大阪大学中之島センター, P-23.

応用物理学会関西支部 平成29年度第3回講演会 ポスター賞(優秀賞)

吉川侑汰, 江利口浩二, 「プラズマ曝露を受けたSi基板及びSiN膜の電子状態解析」, 応用物理学会関西支部 平成29年度第3回講演会, 2018年2月23日, 大阪大学中之島センター, P-24).

第54回日本航空宇宙学会 関西・中部支部合同秋季大会 関西支部学生賞

樋口智哉, 野間正男, 山下満, 長谷川繁彦, 江利口浩二, 「プラズマ曝露による窒化ホウ素膜機械特性変化のナノインデンテーション法による解析」, 第54回日本航空宇宙学会 関西・中部支部合同秋期大会, 2017年11月11日, 京都大学桂キャンパス)

ホームページ等

<http://www.propulsion.kuaero.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江利口 浩二 (ERIGUCHI KOJI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70419448

(2) 研究分担者

長谷川 繁彦 (HASEGAWA SHIGEHICO)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号: 50189528

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

野間 正男 (NOMA MASAO)

神港精機株式会社・主任