

平成 21 年 5 月 31 日現在

研究種目:基盤研究(S)

研究期間:2004～2008

課題番号:16106009

研究課題名(和文)高温耐環境 cBN 薄膜デバイス創製

研究課題名(英文)Development of High-temperature cBN Thin Film Devices

For Severe Environments

研究代表者

吉田 豊信 (YOSHIDA TOYONOBU)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号:00111477

研究成果の概要:

アルミニウムが軟化するほどの高温や強い紫外・粒子線に晒される原子炉近傍などの過酷な環境下でも動作する立方晶窒化ホウ素(cBN)の薄膜を使った半導体デバイス創製基盤確立を目指し、二種の異なるプラズマプロセスを適用して、ガス・イオンエネルギー動的制御機構と不純物添加法を新規に開発し、cBN 薄膜で初めてとなる伝導度制御を実現すると共に、Si 表面原子ステップへの部分的なエピタキシャル成長核を見出した。

交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	30,800,000	9,240,000	40,040,000
2005年度	18,200,000	5,460,000	23,660,000
2006年度	14,000,000	4,200,000	18,200,000
2007年度	16,700,000	5,010,000	21,710,000
2008年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
総計	87,300,000	26,190,000	113,490,000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:材料工学・材料加工・処理

キーワード:高温耐環境デバイス、cBN 薄膜、プラズマプロセス、ドーピング

1. 研究開始当初の背景

立方晶窒化ホウ素(cubic boron nitride、cBN)薄膜の気相堆積は過去15年間に様々なプロセスにより可能となった。研究代表者らは本分野において、その揺籃期より先駆的研究成果を発表し続けてきたと自負するものであり、特異な成長モードや機械的特性を明らかにするのみならず、ナノ結晶cBN薄膜においても整流特性が300nmまで発現することを世界に先駆けて示すなどの牽引的役割を果たして来た。cBNは半導体の中でも最大

の6.4 eV以上のバンドギャップを持ち、高熱伝導率、優れた熱的・化学的安定性、p、nドーピングが可能な点を併せ持つ究極の高温耐環境半導体材料である。事実、高圧法により作製された粒状cBN単結晶を使ったpn接合ダイオードにより、650nmにおいて、紫外域の発光機能が報告されていた。しかし、気相堆積cBN薄膜は、その単相化が困難であったため機械的特性の研究に重点を置かざるを得なかった。研究開始当初、ナノ多結晶ではあるが単相cBN膜堆積が可能となり、半導体物性についての評価・研究を基にデバイ

す化への展開を図るべき時期が到来しつつあった。

2. 研究の目的

上述の背景の下、本研究では cBN 薄膜の高温デバイス化への展開を期し、(1)500 以上で作動する cBN 薄膜デバイスに必須となる新規ドーピング手法の開発、並びに電極コンタクトに関する諸現象の解明、(2)単結晶 cBN 薄膜堆積を目指した、バイアス・ガス組成変調を駆使したヘテロエピタキシー成長法の工学的基礎確立、及び(3)それらを含む cBN 薄膜を用いた高温デバイス創製の基礎を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 超高清浄プロセス装置および堆積手法の開発

本研究では、スパッタ堆積およびプラズマ CVD により cBN 薄膜堆積を検討し、両手法で得られた知見を止揚することによって所期の目的を達成することを特徴としている。特に、半導体特性を目指す以上、超高清浄プロセス装置が必要不可欠であり、前者においては既存装置を改良し、また後者においては新たな ICP CVD 装置を設計・試作した。更に、ドーピング効果を検討するためスパッタドーピング用治具及びその制御回路を自製し設置するとともに、イオンエネルギー及びガス分圧を動的に制御するため、バイアス印加及びガス流量も自作装置により PC で自動制御化し堆積条件の再現性を飛躍的に向上させ、ドーピング効果の評価しうる高純度の cBN 堆積を可能とした。

(2) cBN 薄膜微細構造に及ぼすプロセスパラメータの系統的検討

cBN 核生成に関しては主として ICP CVD により検討した。Si 基板では、適切な前処理と動的バイアス効果により(111)-(100)ステップ近傍において Si とエピタキシャル関係を有する数 nm の cBN 核の存在を初めて確認した。これを受け、表面の前処理効果と堆積膜構造の関連を系統的に検討した。

しかし、本研究では電子物性評価に重点を置く必要から、その基礎技術として必須であるがその困難さのため過去に殆ど報告例のない絶縁性基板を用いた cBN 堆積を中心に検討した。具体的にはサファイヤや石英ガラスへの堆積を試みるとともに、Si、Zn、Mg、S の“その場”ドーピングによる負の効果、即ち cBN 生成阻害及び付着特性劣化等の克服を探索した。これらの克服は当初の予想を遥かに超える困難性を有し、特に S ドーピング時の障害克服には最も時間を要する結果となった。本成果は上記した基板バイアスを全自動

で時間変調させる制御系の開発によるものであり、薄膜最上層が完全な cBN であることは、断面 TEM 観察のみならず薄膜 X 線法により確認した。特にこれまで放射光 X 線強度が必要とされてきた 100 nm オーダーの BN 薄膜による回折が膜質向上により実験室レベルの回折装置により可能であることを見だし、石英や金属等 IR 透過吸収法が使えない相の同定を可能としたことは特記される。

(3) 堆積膜の物性評価

薄膜としての機械的物性に関しては主としてナノインデントにより評価したが、ナノ領域での力学特性に関しては微小配列構造を作製し、TEM によるその場観察によりダイナミックな変形現象を評価した。

他方、電気的物性評価に関しては、抵抗値が非常に高いため膜面内での評価において基板との界面効果を避けることが困難であったことから、無ドーピングあるいはドーピング Si 基板上に cBN を堆積した積層膜に関しては膜厚方向の I-V 特性によりデバイスとしてのドーピング効果の評価した。また、絶縁性基板に堆積した一部の膜に関してはゼーベック効果あるいは Hall 効果を検討し、膜の電気伝導物性を評価した。

4. 研究成果

本研究における成果は以下の四点にまとめられる。

(1) 新規不純物添加手法の開発

スパッタドーピング法と命名した固体ドーパントを用いる新規の不純物添加手法を開発した。本手法により簡便かつ、有機金属ガス種を用いない安全な方法で cBN 薄膜中に金属元素を添加し、その濃度を数桁の広い範囲で制御可能であることを実証した(図 1 参照)。また、*in situ* のプラズマ状態計測により固体ドーパントの表面状態を明らかにし、*ex situ* の不純物定量化手法により濃度制御性を確認した。

(2) バイアス・ガス組成変調手法の開発

物性の異なる二つの物質からなる急峻な界面を実現するため、動的に変化するプラズマ/基板状況に合わせた堆積環境を実現する手法として、基板負バイアスとガス組成を 0.1 sec 間隔で自動制御する機構を開発した。PC based のソフトウェアにより任意の時間関数を有するバイアス及びガス組成が 0.1 % 以下の誤差範囲で再現性良く実現するシステムを実現した。

(3) 伝導や電極接触に関する諸現象の解明

Zn、Mg ドーパントにより薄膜で初となる伝導性制御を実現した。従来の研究においては

II 族元素がホウ素置換することにより p 型伝導が発現するとの理論的予想が立てられていたが、本研究では窒素置換においても同様の結果が得られる可能性を示した。また、気相合成 cBN 薄膜に対する金属電極の接触比抵抗を初めて定量的に評価した。更に、Si、S のドーピングについても検討したが、p、n 両特性を示すなど現象が複雑で、今後の検討課題とした。

(4) Si 表面原子ステップにおけるヘテロエピタキシーの実現

上述のバイアス・ガス変調手法と、透過型電子顕微鏡像の解析により、Si 表面に存在する原子状ステップにおいて部分的ではあるが、cBN/Si のエピタキシャル核成長を確認し、20 年前誤謬とされた問題に決着をつけた。

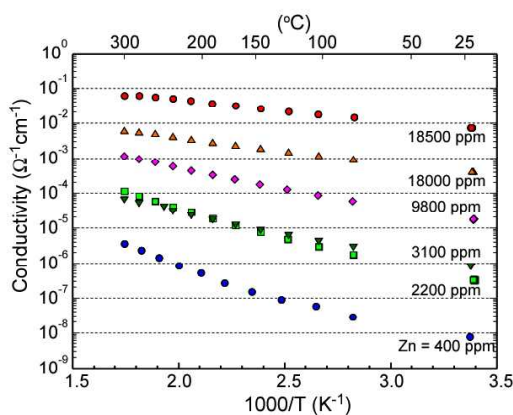


図 1: スパッタドーピング手法により初めて実現された伝導度の制御を示す結果。不純物濃度を制御し、それに応じて半導体的な伝導度が変化している。

<成果の国内外における位置づけとインパクト>

本研究課題を遂行しうる研究グループは、現時点においても、欧米を含め高々 3 ~ 4 グループしかなく、直ぐさま多くの研究者が追従しうる状況にはない。その意味で、本研究成果の真の意義は本分野の将来展開によって評価されるべきものである。

上述の研究成果を順を追ってまとめると、(1)は実験室的手法の段階であるが、プラズマプロセスの大半に適用可能であり、低コストで高い安全性を有する産業用の手法として応用が広がるものと期待されている。(2)のガス変調機構は時を同じくして数社の装置メーカーから販売が開始された。バイアス変調機構は新規に開発したものであり、イオン衝撃を伴う非平衡プロセスの制御において今後欠かすことが出来ない手法になると推測される。(3)は従来の理論的説明に欠落していた II 族元素の窒素置換を実験及び理論の両面で示した本研究のコアとなる成果

であると言える。議論の決着には時間を要するが、cBN において置換サイトを陽に考慮する必要があることを世界で初めて示した成果である。(4)については 2004 年に初めて報告されたダイヤモンド上でのヘテロエピタキシャルに続く成果であり、安価な Si 基板上でも工学的手法によりエピタキシャル成長が可能であることを示唆した画期的な成果となった。特に(3)、(4)の成果については、国際・国内学会において多数の質問を受けるなど本分野の研究者に大きなインパクトを与えていると確信される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 9 件)

1. K. Kojima, K. Nose, M. Kambara, T. Yoshida, Effects of magnesium doping on growth and electric conductivity of nanocrystalline cubic boron nitride thin films, *J. Phys. D-Applied physics*, **42** [5] (2009) 055304. 査読有り
2. K. Nose and T. Yoshida, Semiconducting properties of zinc-doped cubic boron nitride thin films, *J. Appl. Phys.*, **102** (2007) 063711. 査読有り
3. H.S. Yang, C. Iwamoto, T. Yoshida, Direct nucleation of cubic boron nitride on silicon substrate, *Diamond Related Mater.*, **16**[3], (2007) 642. 査読有り
4. H. Oba, K. Nose and T. Yoshida, Effects of Si impurity on the nucleation and growth of cubic boron nitride thin films, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 5502. 査読有り
5. K. Nose, H. Oba, T. Yoshida, Electric conductivity of boron nitride thin films enhanced by in situ doping of zinc, *Appl. Phys. Lett.* **89**[11] (2006) 112124. 査読有り
6. K. Nose, HS. Yang, H. Oba, and T. Yoshida, Defect-induced electronic conduction of tBN thin films, *Diamond Related Mater.* **14**[11-12] (2005) 1960-1963. 査読有り
7. H.S. Yang and T. Yoshida, Mechanical properties of boron nitride films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Surf. Coat. Technol.* **200** [1-4] (2005) 984-987. 査読有り
8. K. Nose, HS. Yang, and T. Yoshida, Electrical characterization of p-type cubic boron nitride/n-type silicon heterojunction diodes, *Diamond Related Mater.*, **14** [8] (2005) 1297-1301. 査読有り

9. H. Yang, C. Iwamoto, and T. Yoshida, Peculiar deformation characteristics of turbostratic boron nitride thin film, *Thin Solid Films*, **483 (1-2)** (2005) 218-221. 査読有り

〔学会発表〕(計 25 件)

<招待講演>

1. T. Yoshida, Plasma processing of nano-crystalline semiconductive cBN thin films, 3rd Int. School of Advanced Plasma Tech., Varenna, Italy, July 30, 2008 (invited)
2. T. Yoshida, Some issues of the plasma processing and characterization of nanocrystalline BN thin film, HTPP-10, Patras, Greece, July 7-11, 2008 (invited)
3. T. Yoshida, Processing and Characterization of nano-crystalline cBN films, 台湾薄膜科学技術会議 2007 年会, Taipei, Dec 22, 2007 (Plenary)
4. T. Yoshida, Some issues on the plasma surface engineering for the last 20 years, International workshop on adv. thin films and surface tech. Shawwan, Nov 13 2007 (Plenary)
5. T. Yoshida, Toward a new era of plasma surface engineering, AEPSE 2007, Nagasaki Sept 24-29, 2007 (plenary)
6. T. Yoshida, Vapor phase deposition of cBN thin films, Iketani-Conference, Tokyo, Oct. 2006 (Invited)
7. T. Yoshida, Processing and Characterization of nano-crystalline cBN films, Doyama Symposium, Tokyo, Sept 6, 2007 (Invited)
8. T. Yoshida, cBN films, UT Forum, Beijing, China, 26-28, April 2005 (invited)

<国際学会における発表>

9. K. Nakamura, S. Hirano, K. Inaba, K. Nose, T. Yoshida, X-Ray Diffraction Study of Cubic- and Hexagonal-Boron-Nitride Thin Films Grown by Inductively-Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, 18th Int. Symposium on Plasma Chem., Kyoto, Aug 27, 2007
10. K. Nose, T. Yoshida, Semiconducting cubic boron nitride thin films prepared by in-situ sputter-doping, 18th Int. Symposium on Plasma Chem., Kyoto,

Aug 30, 2007

11. K. Nose, T. Yoshida, Preparation of High Conductive Cubic Boron Nitride Thin Films by in-situ Zinc Doping, Materials Research Society Fall meeting, 0955-I11-01, Nov 29, 2006
12. K. Nose, H. Oba, T. Yoshida, Zinc-doped nano-crystalline boron nitride thin films with semiconducting properties, The 3rd International symposium on Frontier of Nanochemistry and Nanomaterials, Tokyo, Oct 1, 2005
13. K. Nose, T. Yoshida, Gallium Nitride in Court, Boron Nitride in Lab, Tinsghua University- University of Tokyo Student Forum 2005, Tokyo, Sep 26, 2005
14. H. Oba, K. Nose and T. Yoshida, Effects of Si impurity on the growth and nucleation of cubic boron nitride thin films, The 5th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, ThP509, China, Sep 12-16, 2005
15. K. Nakamura and T. Yoshida, Boron ion implantation for direct cBN nucleation on Si, The 5th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, WeP509, China, Sep 12-16 2005
16. K. Nose, H. Oba, T. Yoshida, Non-ohmic conduction up to 770 K in BN thin films deposited by phase-regulated RF bias sputtering in an ultra-high vacuum ambient, The 10th International Conference on New Diamond Science and Technology, 16-2, Tsukuba, Apr 13, 2005
17. H. Oba, K. Nose, T. Yoshida, The fabrication of n-type cBN thin films with sputter-doping of Si, The 7th Asian-Pacific conference on Plasma Science Technology, 30P-9, Fukuoka, Jun 30, 2004.
18. Zarzar Matsushita, K. Nose, T. Yoshida, Plasma Surface Engineering, Garmisch, Germany, Sept 13-17, 2004
19. Y.S. Yang, T. Yoshida, Plasma Surface Engineering, Garmisch, Germany, Sept 13-17, 2004
20. K. Nose, H. Oba and T. Yoshida, Electronic conduction in as-deposited nano-crystalline boron nitride thin films, International conference of new diamond science and technology ICNDST-9, Tokyo Mar 26, 2004.

<国内学会、その他の発表>

21. 十倉祐紀、神原淳、吉田豊信、ICP-CVD

法によるhBN薄膜堆積における結晶構造制御応物学会/春季、27a-S-4 東京 2008年3月27日

22. 野瀬健二, 吉田豊信, ZnドーピングcBN薄膜の電気伝導性に与えるB/N組成比の影響、第54回応用物理学会, I-498, 27-p-M-12 東京 2007年3月27日
23. 野瀬健二, 吉田豊信, 位相制御RFバイアススパッタリングによる立方晶窒化ホウ素薄膜の堆積と電気伝導性制御, ニューダイヤモンドフォーラム、東京、2007年6月29日
24. 野瀬健二, 吉田豊信, 時間依存バイアス法によるcBN核生成制御、応物学会/春季、22p-zp-13 東京、2006年3月22日
25. 野瀬健二, 十倉祐紀, 中村圭輔, 吉田豊信, ICP-CVD法によるcBN核生成・成長に及ぼす動的ガス組成費の影響、応物学会/秋季29p-X-9 滋賀、2006年8月29日
26. 野瀬健二, 吉田豊信, スパッタおよびCVDによるcBN薄膜堆積と電気伝導特性評価、応物学会/秋季シンポジウム講演、No9132,8p-N-8 徳島、2005年9月8日

〔図書〕(計 1 件)

K. Nose and T. Yoshida, "Plasma processing of nano crystalline semiconductive cubic boron nitride thin films" in "New Industrial Plasma Technology" edited by Y. Kawai, Wiley-VCH 社 (2009.12 出版予定)

.....

〔その他〕

1. 研究紹介ウェブページ
<http://www.plasma.t.u-tokyo.ac.jp/>
2. 「宇宙のプラズマをもっと身近なものに~プラズマを利用した新しいマテリアル(材料)を開発」と題した一般向け研究紹介を東京大学・工学部ウェブページにて公開。
http://www.t.u-tokyo.ac.jp/faculty/t_meibo/pdf/85087821.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

・吉田 豊信 (YOSHIDA TOYONOBU)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：00111477

(3) 連携研究者 (2004 -2007)

・幾原 雄一 (IKUHARA YUICHI)
東京大学・工学系研究科総合研究機構・教授
研究者番号：70192474

・近藤 高志 (KONDO TAKASHI)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：60205557