

平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

◆ 記入に当たっては、「平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書記入要領」を参照してください。

ローマ字	YOSHIDA TOYONOBU					
①研究代表者氏名	吉田 豊信			②所属研究機関・部局・職	東京大学・大学院工学系研究科・教授	
③研究課題名	和文	高温耐環境 cBN 薄膜デバイス創製				
	英文	Development of High-temperature cBN Thin Film Devices for Severe Environments				
④研究経費	平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度	平成20年度	総合計
18年度以降は内約額 金額単位：千円	30,800	18,200	14,000	16,700	7,600	87,300
⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者） *平成18年3月31日現在						
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）			
吉田 豊信	東京大学・大学院工学系研究科・教授	プラズマ材料工学	研究総括・研究計画・プロセス開発			
幾原 雄一	東京大学・工学部附属総合研究機構・教授	結晶界面工学	薄膜及びデバイスのナノ構造解析			
近藤 高志	東京大学・大学院工学系研究科・助教授	半導体物性学	電子物性の系統的評価			
⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）						
<p>立方晶窒化ホウ素(cBN)薄膜の気相堆積は過去十数年間に様々なプロセスにより可能となり、今まさに高温耐環境デバイス創製に向けた研究段階に突入しようとしている。申請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様々な特性を明らかにするのみならず、整流特性発現を世界に先駆けて発表するなど本分野の牽引的役割を果たして来た。周知のようにcBNは半導体の中でも最大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、<i>p</i>、<i>n</i>両タイプへのドーピングが可能な点を合わせ持つ究極の高温耐環境半導体材料である。事実、高压法により作製された粒状cBN単結晶を使った<i>p-n</i>接合ダイオードにより紫外域の発光機能が報告されている。これまで気相堆積cBN薄膜は、その单相化が困難であったため機械的特性に重点を置かざるを得なかったが、ナノ多結晶ではあるが单相cBN膜堆積の可能性が現実味を帯び始めた今こそデバイス化への展開をはかるべき時期が到来したと確信する。そこで本研究では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) それらを含むナノ結晶单相cBN薄膜、可能となれば単結晶cBN薄膜を用いた高温デバイスを創製する。cBN分野においてこのような本格的デバイス化を指向した基礎研究は世界的にも類がなく本研究が最初の試みである。（なお、耐環境の意味は大気中1000℃においても、cBNが耐酸化特性を有することを明示するために用いた。）</p>						

⑦これまでの研究経過 (研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。)

本研究 5 年計画の平成 16-17 年度の前期 2 年間では、1) 超高清浄プロセス装置および堆積手法の開発に重点を置き、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、および 3) 堆積膜の機械物性・電子物性評価を実施した。具体的な成果は以下のようにまとめられる。

1) 超高清浄プロセス装置および堆積手法の開発

申請時にも述べたように、本研究では、過去 15 年の成果を踏まえ、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(図 1)、また後者においては新たなICP-CVD装置(図 2)を設計・試作した。何れも、前室-堆積容器からなる 2 槽式仕様で堆積部の背圧は 10^{-8} Torrを維持可能である。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を自作し両装置に設置するとともに、イオンエネルギー及びガス分圧を 0.1 秒単位で時間制御するため、バイアス印加及びガス流量も自作により 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、Siのみならずサファイヤ等の絶縁体各種基板上へのcBN堆積を可能とした。



図 1: 超高真空スパッタ装置

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(投稿中)、Si上においても異相を含まないcBNの直接堆積要件に関する知見を得た。他方、電子物性評価の基礎技術として必須であるが過去に報告例のない絶縁性基板を用いたcBN堆積も検討した。具体的には(0001)面サファイヤへの堆積を試み、非常に狭いながらも堆積可能条件を見いだした。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、XPS分析と断面TEM観察により確認した(投稿中)。更に、膜構造に及ぼすSi, Zn のin-situドーピング効果を検討した。本法は薄膜堆積中に負バイアスを印加したドーパントの棒状体をプラズマ中に挿入し、基板からの位置とDCバイアス強度により添加不純物濃度を制御する簡便な手法であるが、ドーピング層の急峻なプロファイル形成が可能であることを確認するとともにsp³-sp²遷移と核生成抑制を生じさせる不純物量を明確に制御しうることも確認した。



図 2: ICP-CVD 装置

3) 堆積膜の電子物性評価

n-Si 基板上に上記両手法において無ドーピング cBN を堆積した膜に関して I-V 特性を評価し、室温において 4 桁の整流比を確認するとともに 300 °Cにおいても 1 桁以上の整流比が保たれることを見出し、I-V 特性の温度依存から本特性は cBN 薄膜中の正孔に対するエネルギー障壁高さが、順・逆方向バイアス下での挙動が異なることによるものであり、無ドーピング cBN は窒素空孔に起因して p 型挙動を示すことが判明した。最後にこれまでに得られた最大の成果として、II 族 Zn のドーピングにより電気伝導度が最大で 6 桁向上することを見だし明確なドーピング効果が得られたことを挙げておく(図 3)。更に、ゼーバック効果測定により p 型伝導を明示することも確認し、cBN 薄膜において世界初となる p 型伝導度制御が実現するに至った(図 3)。他方、n 型形成に関しては、Si ドーピングでは両極元素として作用する可能性が高く、S ドーピングは現在鋭意検討中である。

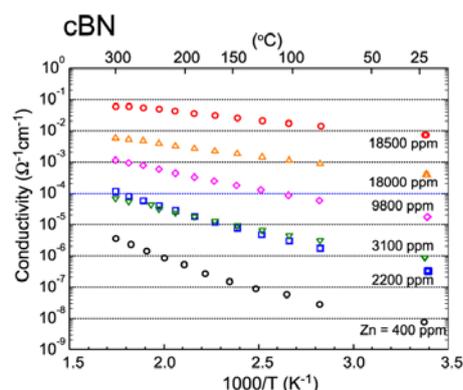


図 3: Zn 添加 cBN 薄の伝導度

⑧特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

1) 電気伝導性 cBN 薄膜の実現

本研究の主題である、cBN薄膜デバイス化の要件となる伝導度制御に関する研究において特筆すべき成果として、cBN薄膜においては世界初となる高伝導度薄膜の実現が挙げられる。cBNに関しては2 mm程度の単結晶粒を用いた研究からMgがp型ドーパントとして振舞うことは報告されていたが、薄膜へのドーピング実験においては、これまで伝導度制御に関する信頼に足る明確な結果は皆無であり、また、他の多くの不純物添加法においては第三元素のドーピング量増加に伴いsp³-sp²の遷移が生じるにもかかわらず、cBNとtBN薄膜を明確に区別した報告例は皆無である。

本研究では、蒸気圧が高いためにセルからの蒸発やガス混入と言った手法により薄膜への混入が困難であるZnに着目し、簡便な棒状ターゲットを用いたスパッタドーピング手法の開発によりBN薄膜中のZn濃度を制御することに成功した。これはスパッタされた高エネルギーZn原子のみならずプラズマ中で生成されたイオンが基板負バイアスにより加速されるため薄膜中へ効率よく取り込まれることによるものと考えられる。得られた薄膜の電気伝導度はZn濃度に応じて上昇することが確認され、Zn=400 ppmから20000 ppmにおいて $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ から $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ まで6桁にわたって制御可能であることが示された。Hall効果測定では微結晶に起因すると思われるノイズ的起電圧により伝導のタイプは未だ明確なデータを得るまでには至っていないが、ゼーベック効果測定により明確にp型伝導であることが確認され、伝導度の温度依存性が正であることも合わせて、伝導度を制御した半導体cBN薄膜が実現されたことを示すに至った。

cBN 薄膜デバイス化における一つのマイルストーンとも呼べるドーピング技術に目処をつけた本成果は、今後様々なドーパント効果の検討を効率化するものであり、cBN 薄膜デバイス化研究に大きなインパクトを持つものと確信する。

2) 配向性 tBN の特異なナノ機械物性

本課題の主題ではないが、本研究の過程の中で見いだされた tBN の特異なナノ機械物性を次に挙げておきたい。

tBNの基底面を基板面に対して垂直にそろえた異方性tBN薄膜及びその上層に生成するcBN層に対して、微細構造に極めて敏感なナノインデンテーション法により評価した。高純度cBN薄膜の硬度は50 GPaにも及び、この値がsp²結合を有するtBN相の混入により劇的に減少することが確かめられた。この実験過程において、既存のセラミックス体における変形理論では説明が不可能である室温でのクリープ挙動を含む粘弾性的な挙動が、負荷-除荷曲線の時間変化として観察された。定量化された最大変形量は膜厚の20%にも及び、回復に要する時間は数十秒程度であり、有機物ポリマーにも類似する特異な粘弾性挙動が、BNナノ構造において具現化することが確認された。

さらに、微小配列構造(ナノアレイ)をICP-CVD法で合成し、そのナノ領域での力学特性を透過型電子顕微鏡による”その場”観察によりダイナミックな現象として捉えることに成功した。この実験によりナノアレイはその基底面と垂直の方向に驚異的ではあるが曲率半径0.3 nmまでの曲げが可能であり、この変形は弾性的に生ずるなどtBNが微小領域では非常に柔軟なポリマーに類似した変形挙動を示すことを見出すに至った。このことはNEMSにおけるショックアブソーバー等への応用が考えられるだけでなく、ナノ領域の材料変形理論にも影響を与える結果であり、学術的に大きな興味の対象と考えられる。

ごく最近 Nano Electro Mechanical System(NEMS)に代表される微細な構造を用いて機械制御-電気制御を融合し動作させる素子が、従来の半導体技術に基盤を置いた実現可能性の高い新規デバイスとして提案され注目を集めている。そうした分野においても応用可能性が考えられ、一連の研究による特異的な機械特性の発見は、BN というユニークな物質を独自の手法で扱ってきた我々の独創性を改めて示したものであると言え、将来 NEMS に各種 BN 薄膜が寄与する可能性もあると考える。

⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

本研究前期2年間では、プロセス装置の充実に主眼をおいてきたため、それらによる実質的成果発表は本年度以降にならざるを得ない。以下は、旧来の装置、あるいは予備実験によって得られた成果をまとめたものであり、本研究の萌芽的成果である。

<学術誌に発表した論文>

1. H. Oba, K. Nose and T. Yoshida
Effects of Si impurity on the nucleation and growth of cubic boron nitride thin films
SURFACE & COATING TECHNOLOGY (in press) 2006
- ② K. Nose, HS. Yang, H. Oba, and T. Yoshida
Defect-induced electronic conduction of tBN thin films
DIAMOND AND RELATED MATERIALS, 14 (11-12): 1960-1963 2005
3. HS. Yang and T. Yoshida
Mechanical properties of boron nitride films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition
SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 200 (1-4): 984-987 2005
- ④ K. Nose, HS. Yang, and T. Yoshida
Electrical characterization of p-type cubic boron nitride/n-type silicon heterojunction diodes
DIAMOND AND RELATED MATERIALS, 14 (8): 1297-1301 2005
- ⑤ H. Yang, C. Iwamoto, and T. Yoshida
Peculiar deformation characteristics of turbostratic boron nitride thin film
THIN SOLID FILMS, 483 (1-2): 218-221 2005

<国際会議における発表状況>

1. 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 2005
2. 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 2005
3. K. Nose, O. Hironao, 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, 00054, Tsukuba, April 2005
4. K. Nose, O. Hironao, 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 2004