

# プラズマ MOCVD 法による窒化ホウ素 (BN) 膜の作製

安井治之\* 粟津薫\*\* 池永訓昭\*\*\* 作道訓之\*\*\*

## 研究の背景

窒化ホウ素(BN)膜は、ダイヤモンドに次ぐ硬度と優れた摺動特性をもつことから、トライボロジー部材への適用が期待されている膜であるが、未だ実用化されていないのが現状である。本研究では、液体有機金属であるトリメチルボレート为原料として、プラズマ MOCVD 法により新たな構造の BN 膜を作製を試みた。作製した BN 膜の評価は、膜の構造評価として赤外分光法(FT-IR)、ラマン分光法、X線回折法、硬度評価をナノインデンテーション法により測定を行った。その結果、作製した BN 膜は、hBN + ホウ酸の複合構造の BN 膜であることがわかった。

## 研究内容

実験に用いた装置は、図1に示すように真空容器(350mm×L400mm)、パルス・プラズマ発生用の高周波電源(RF:13.56MHz)とマイクロ波発生装置(MW:2.45GHz)、負の高電圧パルス電源部から構成されている。成膜は、ボンバード用のArガスと成膜用のトリメチルボレート(TMB)とN<sub>2</sub>ガスを用い、Siウエーハ基板と超硬合金(WC)基板上にBN膜を作製した。

BN成膜は、TMB流量を一定(1Sccm)のまま、同時にN<sub>2</sub>ガスを350から750Sccmまで変化させて成膜した。成膜時の圧力は40Paであり、その時の温度は最高500であった。

作製したBN膜の膜構造は、赤外吸収(FT-IR)(堀場製作所:FT-730)、ラマン分光分析(堀場製作所:RabRam)およびX線回折(XRD)(マックサイエンス:XMP-18X)により評価を行った。機械的特性は、ナノインデンテーション試験機(hysitron)を用いて硬度測定を行った。

BN膜のFT-IR測定は、赤外領域で透明であるSiウエーハ基板上に成膜したBN膜を用い透過法で測定した。測定結果を図2に示す。その結果、800,921,1193,1380,1450,3220cm<sup>-1</sup>の5カ所に特徴的なピークが現れた。我々のBN膜は、cBNのピークは得られていないが、800cm<sup>-1</sup>と1380cm<sup>-1</sup>にhBNのピークが現れている。1380cm<sup>-1</sup>のピークは1450cm<sup>-1</sup>のBON結晶のピークに隠れているが、若干1380cm<sup>-1</sup>付近にショルダーが観察される。その他のピークは、B-O-Siのピークが921cm<sup>-1</sup>に、B-Oのピークが1193cm<sup>-1</sup>に、BONのピークが1450cm<sup>-1</sup>に、さらにB-OHのピークが3220cm<sup>-1</sup>に現れている。hBN結晶のピーク以外は、酸素とホウ素および酸素と基板のSiとの結合のピークであることから、hBNの結晶と酸化物の混合膜であることが推察される。

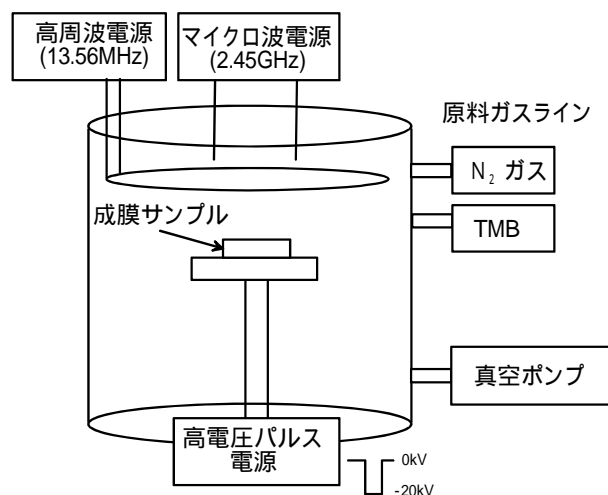


図1 BN成膜装置の概略

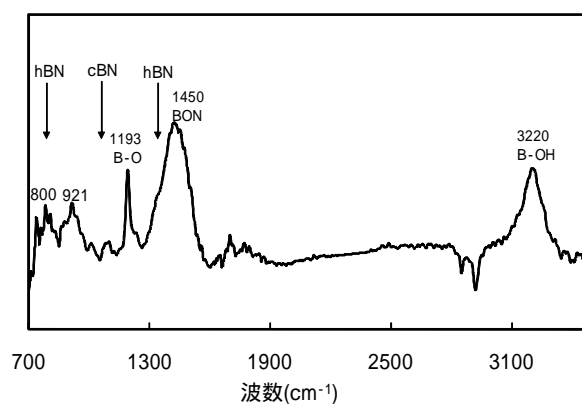


図2 FT-IR測定結果

\*機械金属部 \*\*企画指導部 \*\*\*金沢工業大学

BN 膜のラマン測定は、514.5nm の Ar レーザを用いてレーザー出力 10mW、スポット径 50  $\mu\text{m}$  にて測定した。測定結果を図 3 に示す。その結果、208,500,880,1167,1384 $\text{cm}^{-1}$  の 5 カ所に特徴的な鋭いピークが現れている。BN 膜のラマンスペクトルは、cBN が 1057 と 1306 $\text{cm}^{-1}$  付近に、hBN が 1380 $\text{cm}^{-1}$  付近にピークが得られる。図 3 より 1384 $\text{cm}^{-1}$  は hBN のピークであり、cBN のピークは得られていないことがわかった。また、ホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ピークである 880 $\text{cm}^{-1}$  に半価幅の小さい鋭く大きなピークが得られており、本研究で作製した BN 膜は、hBN 構造をベースとしてホウ酸が混じっている混合膜であると考えられる。

次に、XRD測定結果を図4に示す。XRD測定は、 $2\theta$  法により X 線管電圧 50kV、電流 100mA で測定した。その結果、 $2\theta = 70^\circ$  に Si ウェーハ基板からの強いピーク Si(400) および  $33^\circ$  に Si(200) のピークが観察され、その他に  $28^\circ$  に hBN(002) のピークが観察された。今回膜構造を測定した 3 手法すべてから hBN の結晶構造が観察されたことから、本研究で作製した BN 膜は hBN 構造を有した膜であることがわかった。

さらに、膜の硬度測定した結果を図 5 に示す。測定した結果、硬さ値 19GPa、除荷曲線から求めた弾性率 163GPa が得られた。hBN 単体の硬さは、最大でも 10GPa 程度であり、今回の測定結果である硬さ値 19GPa は非常に硬い値を示している。

## 研究成果

液体有機金属のトリメチルボレート为原料として、硬質の BN 膜を MOCVD 法により作製した。その結果、hBN 膜にホウ酸を混合した複合 BN 膜が得られた。得られた BN 膜の特性は以下のとおりである。

- (1) BN 膜の赤外分光測定を行った結果、hBN のピークと酸化物のピークが得られた。
- (2) BN 膜のラマン分光測定を行った結果、hBN とホウ酸のピークが得られたことから、本 BN 膜は hBN とホウ酸との複合構造の膜である。
- (3) BN 膜の X 線回折測定の結果、hBN(002) のシャープなピークが得られた。

- (4) BN 膜のナノインデンテーション硬さ測定の結果、hBN、ホウ酸単体の硬さの値よりもはるかに高い 19GPa の硬さ値が得られた。これは、複合化したことによる相乗効果によるものである。

## 論文投稿

Vacuum Vol.83, 2003 p.582-584.

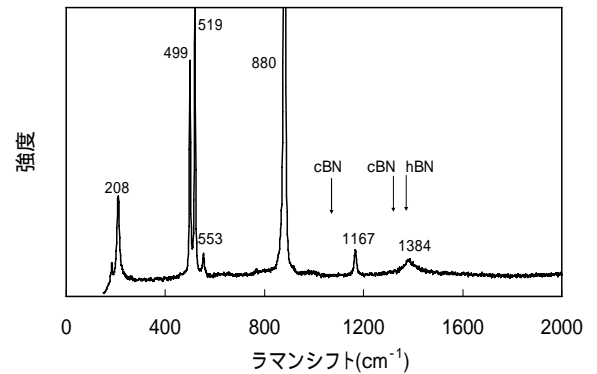


図 3 ラマン分光測定結果

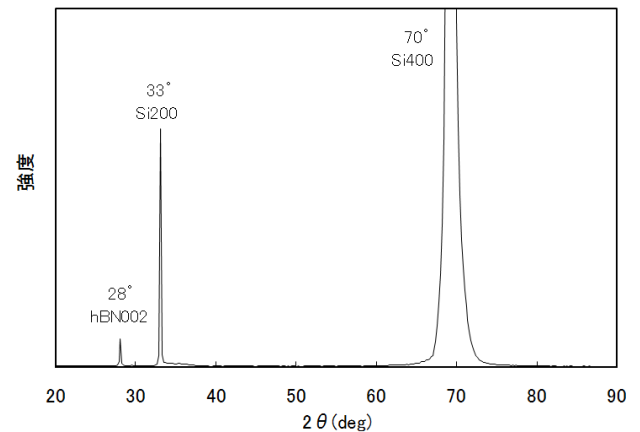


図 4 XRD 測定結果

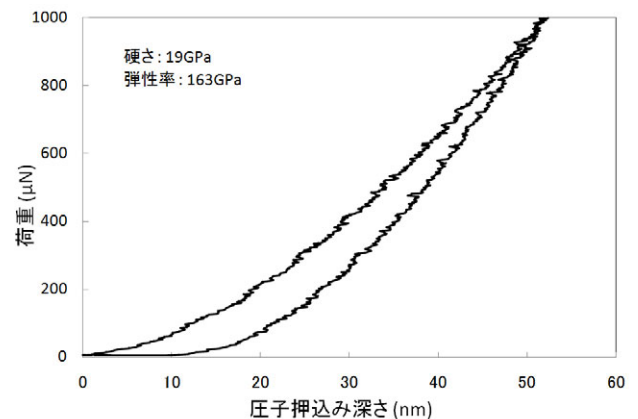


図 5 硬度測定結果