



窒化ホウ素膜のX線回折実験

野々山 芳明

名古屋産業振興公社プラズマ技術産業応用センター

1. 測定実施日

27年2月5日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL8S1

2. 概要

プラズマ CVD により、立方晶窒化ホウ素(c-BN)薄膜の成膜を行っている。しかし、窒化ホウ素は、立方晶の他に、ウルツ型、六方晶等様々な構造を有しており、とくに、立方晶とウルツ型の識別が非常に困難となっている。

そこで、シンクロトロン光によるX線回折による識別を試みた。

3. 背景と研究目的

プラズマ CVD による、立方晶窒化ホウ素(c-BN)の成長過程は、アモルファス(a-BN)、六方晶(h-BN)、ウルツ型(w-BN)を経て、立方晶(c-BN)が生成されると言われている¹⁾。それらの識別に、FT-IR、ラマン分光、X線回折等が用いられるが、どれも、c-BN と w-BN の識別は非常に難しい。

実際に我々も、その識別のため、ラボ用のX線回折装置: Rigaku SmartLab(リガク)を用いて実験を行った。c-BN の 111 反射、w-BN の 002 反射の回折角は、それぞれ 43.3° 、 42.8° ($\text{CuK}\alpha$) であるが、得られた結果は、ブロードなピークであり、はっきりと識別することが出来なかった。ラボ用の装置では分解能が足りなかったこと、c-BN は、膜の最表面付近で生成されていることにより、識別出来なかったと考えている。

そこで、高輝度のシンクロトロン光を用い、ソーラースリットを細かくして分解能を上げ、さらに、入射角を浅くし最表面だけ狙って、c-BN と w-BN を識別することを試みた。

4. 実験内容

サンプルとして、Si ウエハ基板上に、約 300nm の窒化ホウ素膜を成膜した。測定は、BL8S1 の X 線回折計を用い、検知器: シンチレーションカウンター、ソーラースリット: 0.500° 、波長: 1.353 Å で、入射角 0.300° 、 0.215° 、 0.200°

とし、検出器を ϕ 方向に $8.7^\circ \sim 77.0^\circ$ に振る In-Plane 法で行った。それぞれの入射角における計算上の X 線の侵入深さは、表面から 3660、200、70 である。

さらに、c-BN と w-BN を識別したい回折角付近にて、それぞれの入射角で、ソーラースリットを 0.500° から 0.114° に変更し、詳細な測定を行った。

5. 結果および考察

まず、ラボ用の装置で行った X 線回折実験結果を Fig.1 に示す。c-BN の 111 反射と w-BN の 002 反射の回折角は、 43.3° 、 42.8° ($\text{CuK}\alpha$)²⁾であるが、その付近は、ブロードとなっており、はっきりと識別出来ないことが分かる。

次に、今回行った実験結果を Fig.2 に示す。ラボ用の装置では得られなかった c-BN と思われる鋭いピーク(37.6°)が得られた。しかも、その右肩にもう一つのピーク(41.0°)が得られ、そのピークは、侵入深さを浅くするに従い、小さくなっており、膜の堆積過程で 2 種類の結晶構造を持っていることが示唆される。

本実験に用いたシンクロトロン光波長：1.353 に換算した回折角は、c-BN の 111 反射が 37.7° ³⁾、w-BN の 002 反射と 101 反射がそれぞれ 37.4° 、 40.4° ⁴⁾であり、右肩のピークは、w-BN の 101 反射であると推測される。一方、 37.6° のピークは、c-BN と w-BN の反射が混在していると考えられる。そこで、この 37.6° 付近について、ソーラースリットを 0.500° から 0.114° に変え、詳細な測定を行った(Fig.3)。しかし、ピークは分離することが出来ず、c-BN と w-BN をはっきりと識別することが出来なかった。

今後は、意図的に c-BN を途中まで生成(w-BN を生成)するか、最表面の c-BN 部のみ削ることで、w-BN を表面に出したサンプルと今回の結果を比較することで、c-BN と w-BN を識別することを試みたいと考えている。

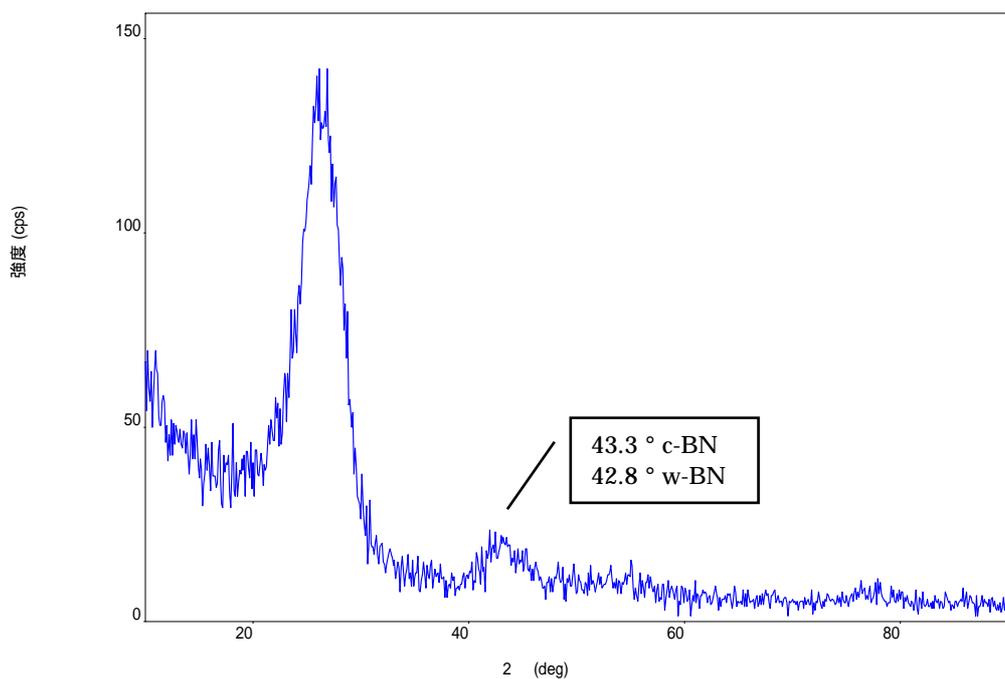


Fig.1 ラボ用装置での窒化ホウ素膜の X 線回折実験結果(CuK)

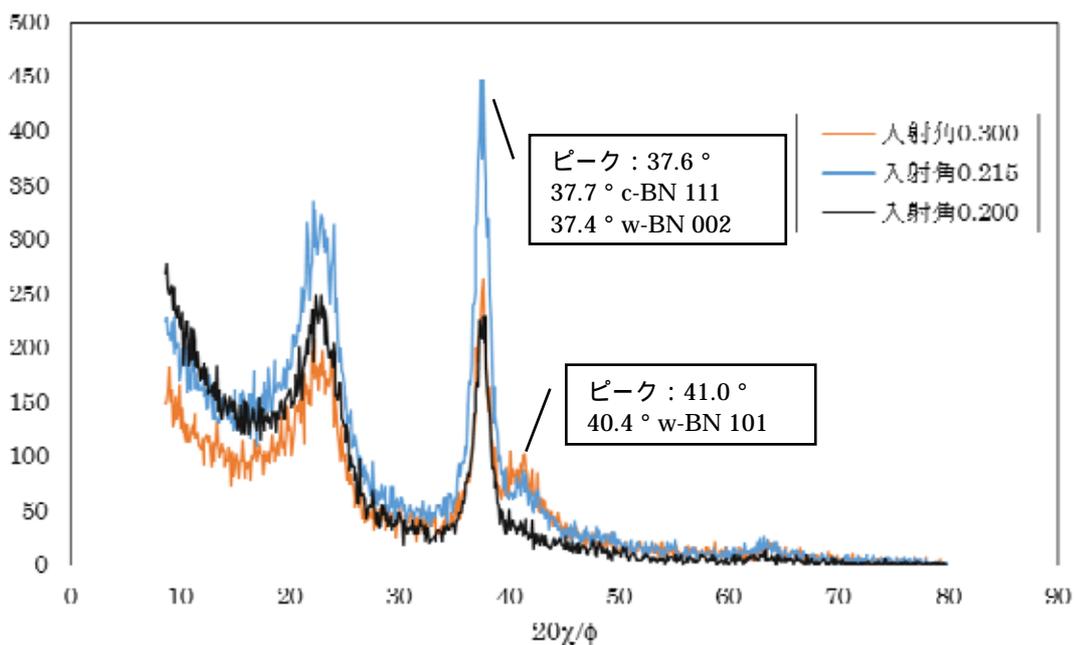


Fig.2 今回の窒化ホウ素膜の X 線回折実験結果
($\lambda = 1.353$ 、ソーラースリット : 0.500°)

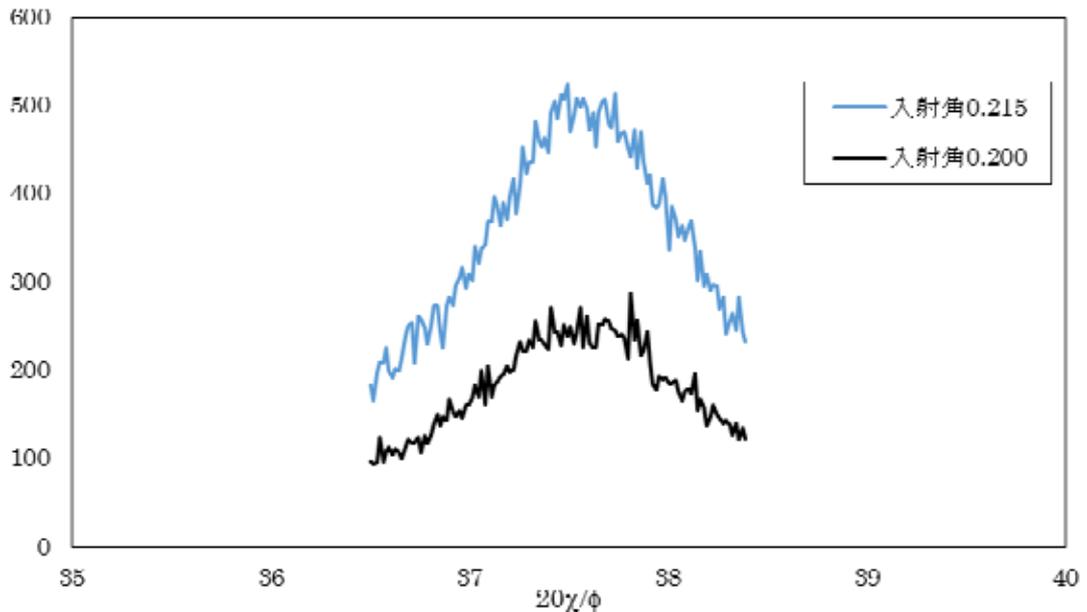


Fig.3 37.6° 付近の詳細な測定を行ったX線回折実験結果
 ($d = 1.353$ 、ソーラースリット : 0.114°)

6. 今後の課題

c-BN 生成過程のサンプル又は、最表面の c-BN 部を削ったサンプルを用意し、w-BN とと思われる回折結果と比較することで c-BN と w-BN の識別を試みる。そして、シンクロトロン光による X 線回折で、c-BN と w-BN が識別できることを確認し、最終的には、プラズマ CVD における c-BN 生成条件を見極めていきたいと考えている。

7. 参考文献

- 1) P.B.Mirkarimi, etc Mar. Sci. Eng. R21(1997)47-100
- 2) Masao Noma, etc Japanese Journal of Applied Physics 53, 03DB02 (2014)
- 3) PDF カード : 00-071-5052
- 4) PDF カード : 00-049-1327