

# 窒化ホウ素薄膜の新しい応用を目指して



研究ノート

杉野 隆\*

For application of boron nitride films to new devices

**Key Words :** boron nitride, low dielectric constant ULSI, field emitter, plasma-assist chemical vapor deposition

## 1. はじめに

電子システムや機械システムをはじめ、様々な新しいシステムの実現および高性能化には新しい構造、方式といったソフトウェアの研究開発と新しい機能を有するデバイスや材料の研究開発を両輪として進められることは言うまでもなく、両者のハーモニーによる更なる技術革新が期待される。電子デバイスおよび光学デバイス分野においては超高速、超高出力、超高集積といった性能や技術が要求され、また、紫外光領域に対応できる特性が強く望まれている。材料研究はそれらを具現化する最も重要な役割を担う一つであり、様々な機能の発現を目指した研究が多岐にわたって活発に推し進められている。ここでは窒化ホウ素薄膜を取り上げ、その電子、光学デバイスへの応用について考え、近年得られた成果の一端を紹介する。

窒化ホウ素については、六方晶、立方晶そしてウルツ構造といった結晶構造を取ることが知られており、既に耐熱性、化学的安定性を生かしてルツボやヒータが作製され、実用化が図られている。更に、立方晶窒化ホウ素において高い硬度が得られることから、特に鉄を対象とした切削工具への応用を目指した立方晶薄膜の合成がこれまで活発に行われてきた。イオンプレーティング法<sup>1)</sup>やイオン衝撃を用い

た化学気相合成法<sup>2)</sup>により立方晶多結晶薄膜の作製が行われ、最近、厚膜作製の可能性が報告された<sup>3)</sup>。しかし、立方晶薄膜のコーティングによる切削工具への実用には未だ解決すべき課題が残されている。窒化ホウ素は優れた熱的・化学的安定性や機械的強度に加え、高い電気抵抗率を持つ絶縁体材料であると共に、不純物添加による電気抵抗率の低減が可能で半導体としての特性が期待できる。また6eV以上の広い禁止帯幅を持つ事も知られている。これらの電気的・光学的特性を持つ窒化ホウ素は高温領域で動作する電子デバイスや紫外光領域での光検知器や光学フィルターといった光学デバイス用材料として一般に考えられるが、未だ実用には至っていない。これは単結晶薄膜の作製が困難であり、また、薄膜特性の制御技術が成熟していないためと思われる。我々は窒化ホウ素の新しいデバイス分野への応用を目指して多結晶薄膜の合成および評価に関する研究を進めている。

## 2. 低誘電率窒化ホウ素薄膜のULSIへの応用

次世代シリコン大規模集積回路素子(ULSI)の集積度を向上させるため、トランジスタを中心として集積素子の微細化が進み、ロードマップ上では2002年に最小線幅0.13 $\mu\text{m}$ を持つULSIが実現されようとしている(表1)。これまで、この集積技術の向上でトランジスタゲート長の減少と共にトランジスタ

\* Takashi SUGINO  
 1949年6月15日生  
 1974年大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了  
 現在、大阪大学・大学院工学研究科・電気工学専攻、助教授、工学博士、半導体工学  
 TEL 06-6879-7698  
 FAX 06-6879-7774  
 E-Mail sugino@pwr.eng.osaka-u.ac.jp

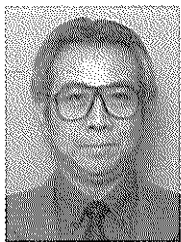


表1 ULSIのロードマップ

	1999	2002	2005	2008
設計レベル( $\mu\text{m}$ )	0.18	0.13	0.1	0.07
層間絶縁膜の比誘電率	2.5-4.1	2.0-2.5	1.5-2.0	1.5以下

(日経マイクロデバイス)

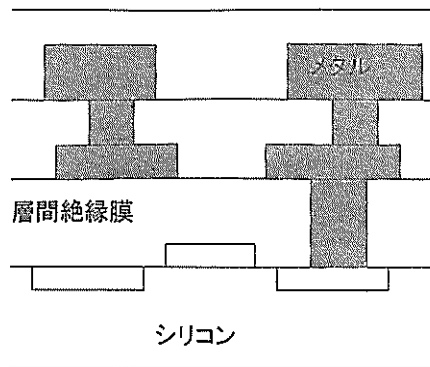


図1 ULSI多層配線構造概略図

の動作特性が向上してきたが、集積度と共に素子間の配線量も増し、図1に示すような多層配線構造が取られ、ULSIが作製されている。このため配線抵抗と多層配線間の容量による配線遅延が重大な問題になろうとしている。配線遅延を回避するためには配線抵抗の減少と配線層間絶縁膜の誘電率の低減が不可欠であり、配線材料としては既にこれまでのAlからCu配線に変更されつつある。従来、配線層間絶縁体薄膜としては $\text{SiO}_2$  ( $\kappa \sim 4$ ) および  $\text{SiN}$  ( $\kappa \sim 7$ ) が用いられてきたが、次世代には  $\kappa < 2.5$  の低誘電率を有する絶縁体薄膜が強く要望されている。更に2005年には  $\kappa \sim 1.5$  程度の材料が必要とされている。この低誘電率絶縁体薄膜を得るため、現在、 $\text{SiO}_2$  の多孔質化や有機薄膜材料の研究が進められているが、薄膜の機械強度や熱的安定性といった課題が残されている。

六方晶窒化ホウ素薄膜の誘電率は3~6と異方性を含んだ値として示されており、比較的低誘電率材料として知られている。しかし、この状態では上記の低誘電率絶縁体薄膜として応用する事はできない。窒素原子が高い電気陰性度を持つ事を考慮すると、六方晶窒化ホウ素結晶における原子のオーダリングを乱す事により電子分極が抑制され、その結果、誘電率の低減が起こると考えられる。このことから、ナノサイズの六方晶窒化ホウ素結晶を有する薄膜を作製し、電気的特性の評価より低誘電率化を示唆する結果を得た。

窒化ホウ素薄膜の合成をプラズマアシスト化学気相合成法を用いて行った<sup>4)</sup>。成長装置の概略図を図2に示す。材料ガスとして $\text{BCl}_3$ と $\text{N}_2$ を用いた。基板を保持した位置より上流でコイルにRF電力(13.56MHz, 40W)を供給して $\text{N}_2$ プラズマを生成し、

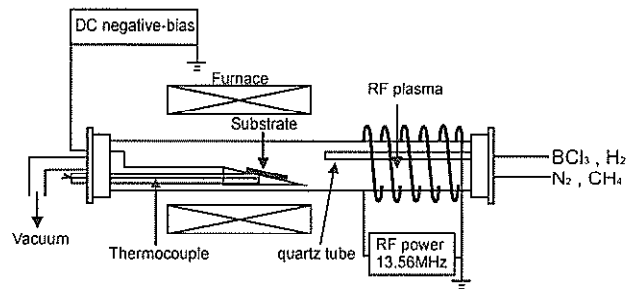


図2 合成装置概略図

$\text{BCl}_3$ は $\text{N}_2$ ガスと混ぜる事なく基板付近に導いた。基板は外部の電気炉で昇温し、負バイアス(0~200V)を印加した。成長時のガス圧力は0.6~1Torr、基板温度は390~650℃に設定された。また、メタンガスの導入による炭素の取り込み効果についても検討された。基板としてp型Si(100)面を用い、その上に50~100nmのBN薄膜を堆積して諸特性が評価された。

まず、透過電子顕微鏡観察により数nmの領域に格子像が認められ、また、透過電子線回折リングが観測されることから、ナノサイズの多結晶薄膜である事が見出された。更に、FTIR赤外吸収スペクトルの測定により六方晶窒化ホウ素の存在を示す $1380\text{ cm}^{-1}$ と $800\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収バンドが観測された。基板温度650℃で作製した六方晶多結晶薄膜表面にAu電極を形成した後、1MHzで容量-電圧特性を測定し、蓄積領域の容量と膜厚から誘電率を求めた。炭素原子の取り込み量の異なる試料について誘電率を評価した結果を図3に示す。炭素組成の増加で誘電率が低下する事が見出され、 $\kappa = 2.2$ の低誘電率

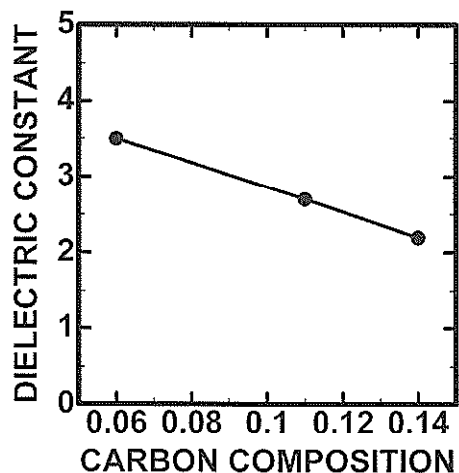


図3 炭素組成変化に対するBN薄膜の比誘電率

が達成された<sup>5)</sup>。この窒化ホウ素薄膜で得られた  $\kappa=2.2$  の値は多孔質効果を含まない無機材料薄膜において最も低い値であると考えられる。

ULSI作製プロセスに絶縁体薄膜堆積プロセスを導入するためにはプロセス温度を400℃以下にする事が望まれる。本研究においても390℃で作製した試料において  $\kappa=2.4$  の誘電率が得られ、成長条件の最適化を行うことにより、更なる低誘電率化が期待できる。

### 3. 窒化ホウ素薄膜のコーティングによる冷陰極の高性能化

シリコンやモリブデンを用いて尖塔形状を有するスピント型冷陰極が作製され、その性能向上に関する研究が進められている。近年、窒化ホウ素薄膜表面に負性電子親和力が現れることが見い出され<sup>6,7)</sup>、10V/μm程度の低電界で電子放出が観測されている<sup>4)</sup>。このため窒化ホウ素による平板型冷陰極の作製が期待できるが、更に、均一薄膜の作製が可能であるという特徴を生かし、従来のスピント型冷陰極を窒化ホウ素薄膜でコーティングすることにより、その性能向上を図った。図4は窒化ホウ素薄膜コーティング前後のシリコンチップ冷陰極を示す。これらの冷陰極の電子放出特性を測定し、コーティングの効果を評価した。図5に示すように電子放出に必要な電界強度がコーティングによって20V/μmから6V/μmまで低減することが示された<sup>8)</sup>。電子放出特性の改善だけでなく、冷陰極の信頼性向上にもつながると期待できる。

### 4. おわりに

プラズマアシスト化学気相成長法を用いて六方晶多結晶窒化ホウ素薄膜を作製し、その応用分野を見出した。窒化ホウ素への炭素原子の添加により誘電率の低下が認められ、 $\kappa=2.2$  の低誘電率が達成された。更なる誘電率の低減が期待でき、ULSIの多層配線層間絶縁体薄膜として用いられる考えられる。また、負性電子親和力を有する窒化ホウ素薄膜を冷陰極表面にコーティングすることにより性能向上を図ることができることが示された。

### 参考文献

- 1) M.Murakawa, S.Watanabe and S.Miyake, Thin Solid Films, 226 (1993) 82.

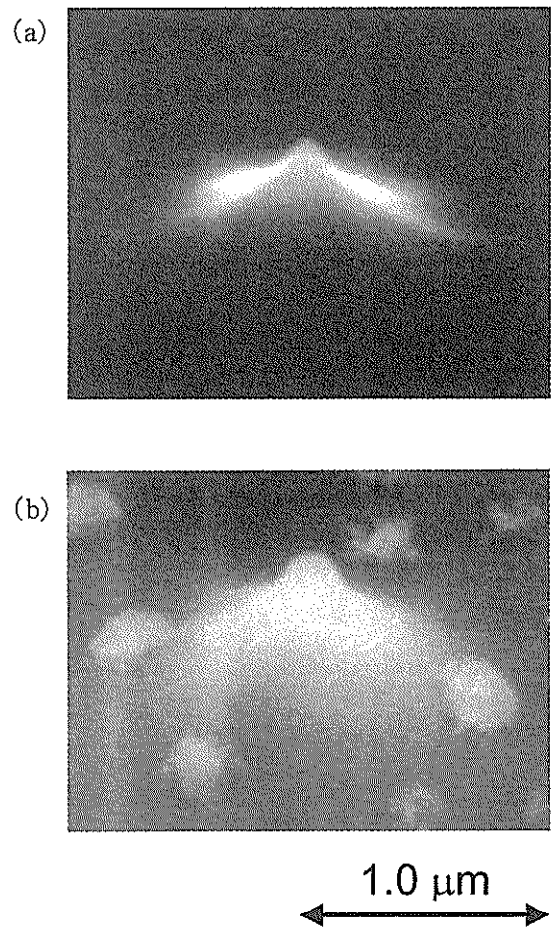


図4 (a)シリコンチップ構造、(b)窒化ホウ素薄膜でコーティングされたシリコンチップ構造

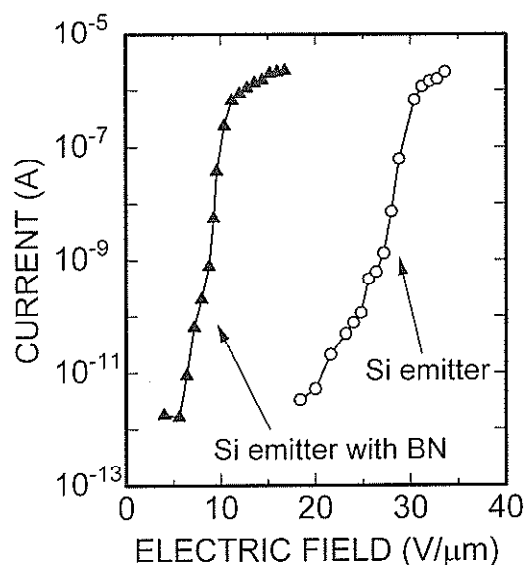


図5 電子放出特性

- 2) T. Ichiki and T. Yoshida, Appl. Phys. Lett., 64 (1994) 851.
- 3) S. Matsumoto and W. Zhang, Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) L442.
- 4) T. Sugino, K. Tanioka, S. Kawasaki and J. Shirafuji, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) L463.
- 5) T. Sugino and T. Tai, Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) L1101.
- 6) M. J. Powers, M. C. Benjamin, L. M. Porter, R. J. Nemanich, R. F. Davis, J. J. Cuomo, G. L. Doll and S. J. Harris, Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 3912.
- 7) K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. Nishitani Gamo, S. Tagawa, T. Sugino and T. Ando, Appl. Phys. Lett., 74 (1999) 28.
- 8) T. Sugino, S. Kawasaki, K. Tanioka and J. Shirafuji, Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 2704.

