

逆向型ラジカル源を用いた薄膜化技術 に関する研究

(平成3～6年度 無機材質特別研究)

1 9 9 5

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第85号

目 次

1. 研究の概要	1
1.1 CVD 研究のフロンティア	1
1.2 ターゲット物質としての cBN	2
1.3 研究構成員及び執筆分担	3
1.4 謝辞	3
2. cBN 表面の特異性	4
2.1 水素化された cBN (100) 表面の構造安定性	4
2.1.1 要 旨	4
2.1.2 動 機	4
2.1.3 方 法	5
2.1.4 結果と考察	5
2.2 水素により不動体化された cBN (100) N 面の光化学的賦活	9
2.2.1 要 旨	9
2.2.2 結果と考察	9
3. 実 験	12
3.1 レーザーアシステドプラズマ CVD による cBN の成長	12
3.1.1 実験方法	12
3.1.2 結果と考察	12
4. 研究成果	16
4.1 論 文 等	16
4.2 特 許	17

1. 研究の概要

1.1 CVD 研究のフロンティア

化学的気相成長法 (chemical vapor deposition/以下 CVD と略記する) とは、目的とする物質の水素化物・ハロゲン化物などの原料ガスを加熱した基板に導入し、薄膜などの形状に析出させる技術を云う。ここではセラミックスなどの融点の高い物質を比較的低いプロセス温度で薄膜化できる点に特色のひとつがある。熱 CVD の場合、原料ガス分子が気相中・または表面において熱的に解離 (kracking) され、表面反応の前駆体としてのラジカルが生成される。従って、特殊な原料ガスを用いない限り、600~1000°C 以上の高温が要求される場合が多い。一方、プラズマを利用したプラズマ CVD プロセスでは、数~10eV の電子衝撃により反結合性の電子状態に励起された分子が解離し、ラジカルを生成する。このとき、比較的低い圧力の (非平衡) プラズマを用いることにより、プラズマ中の重い粒子の運動エネルギーは抑えられ、電子の温度を選択的に上げることができるため、プロセス自体の温度を低く押さえることが可能になり、室温での CVD も原理的には可能になる。

CVD による結晶 (あるいは非晶質) 薄膜の成長過程は、このように観ていくと、(1)前駆体ラジカルの生成過程と、(2)表面における成長素過程に大きく分けるべきであることに気付かされる。しかし依然として、旧来のプラズマ CVD プロセスにおいては、各種表面素過程は熱的に励起されていることに変わりはない。前駆体ラジカルの表面拡散、反応性サイトの生成、成長反応などの表面素過程を光化学的に選択的に励起することができれば、薄膜の成長の高度な制御が可能になると思われる。この際、熱的励起の場合とは異なる反応経路を経ることで、今までとは異なる結果 (組織、構造、物性など) も期待できよう。有効な結果を得るには、これらの過程に固有の励起エネルギーを知ることが前提になる。すなわち表面拡散種、吸着種、あるいは吸着・再配列などを含めた表面状態そのものの、望ましい変化に対する固有励起エネルギーを知ること、CVD 過程そのものの深い理解と、掌握が、可能になるはずである。

また、CVD 過程をこのようにラジカルの生成と表面素過程に二分して把握する立場からは、必然的にラジ

カル源は表面プロセスからは実験の上でも分離しておきたいという欲求が生ずる。出来れば各種前駆体ラジカルを別々に発生させ、それらが表面上においてのみ出会うのが理想である。これは必要なラジカルの種類に対応した数のラジカル源を用意し、分子流条件下で実験を行えば原理的に可能である。これにより、ラジカル間の気相中での相互作用・反応を避けることが出来、プロセスの解析が容易になり、研究者はより原理的な問題 (表面での反応等) に集中できる。しかし、本プロジェクトの予算規模、限られた時間のなかで、この可能性を追求することは出来なかった。ところが、思いもかけぬことに、本研究の中盤から始まったスーパーダイヤモンドプロジェクトのなかで、この理想の追求が実現されつつある。一方、本プロジェクトは主題の重なるスーパーダイヤモンドプロジェクトに発展的に吸収される形で、当初の予定よりも短い四年間で終了することになった。言い方を換えれば、本プロジェクトによって明らかになった問題意識がスーパーダイヤモンドプロジェクトにおける筆者の担当部分 (光ケミカルビームエピタキシー装置による cBN 気相成長の研究) を用意したとも云える。

本研究におけるラジカル源としては、逆向型ラジカル源を用いた。これは本プロジェクトに先行するホウ素のプラズマ CVD に関する研究においてその祖型が開発されたもので、誘導結合型プラズマ反応炉において、従来型がプラズマトーチを反応炉上部に置き、プラズマ流が下方に噴射されるのに対して、プラズマトーチが反応炉の底部に位置し、プラズマ流が上方に噴出される構造をもっている。これにより、対流と噴射流の相互作用による turbulence が大幅に軽減され、従来プラズマプロセスにおいて問題の多かった実験的再現性を大きく高めることが出来た。また、本プロジェクトの期間中に明確な成果を見ることはなかったものの、プラズマ流のパルス化、超音速化などの試行的実験は、幅広い応用性を備えた実用的なプラズマ反応炉として、逆向型ラジカル源の将来への潜在的な展望を残した。

CVD による薄膜の成長における各種表面素過程の研究には、本プロジェクトに先行するホウ素のプラズマ CVD の研究においては、古典的、速度論的アプローチが採用された。そこでは各種実験的パラメーターの関

数として測定された薄膜の成長速度を基に、薄膜の成長機構が推測され、論じられる。これは、CVDの研究手法としては、過去数十年に亘って、有効に作用してきたものである。CVD環境下における表面の構造や実際に有効に働いている前駆体ラジカルを特定することが非常に困難であった以上、いわば認識の限界のなかで、為しうるギリギリの作業であったとも云えよう。しかし、それだけでは原子・分子の世界まで踏み込めない限界が存在したのは確かであり、また、速度論的な成長モデルには仮定と約束事が多過ぎるように感じられるものである。

このような古典的な速度論的アプローチによるCVD研究は、主に主導体材料としてのシリコンのプロセッシングのために発展してきた歴史的経緯をもつ。一方、近年になり、より斬新なCVD研究へのアプローチが数多く見られるようになってきたが、その多くが、新材料としてのダイヤモンド薄膜のプロセッシングに関わるものであることは特筆すべきであろう。ダイヤモンドのCVD研究は、本研究所がその手法を学会に明らかにしたことで世界的なブームを惹き起こしたとも云えるが、参入してきた研究者の多くが従来からのCVD研究者ではなかったために、むしろ方法的に斬新なものが見られ、より直截的に原子・分子レベルでの理解を求める傾向があるように思える。なかでも、表面科学の進歩と、計算化学の実用化の寄与が大きいと思われる。超高真空が誰にでも手の届くものになり、表面構造の実験的解析手段が飛躍的に進歩したことと、計算機の高速度・それに伴う計算機資源の特異的な増大が分子軌道法などによる信頼性の高い理論的な予測を可能にしたことは、CVDのように複雑な現象を理解する上で、現在、大きな力をもたらしている。

本プロジェクトでは、予算的・時間的・研究資源的制約等により、表面の問題に関しては、計算化学的アプローチに徹した。しかし、本プロジェクトが前述のスーパーダイヤモンドプロジェクトに円滑に接続できた結果、これらの理論的な予測が直接実験的に検討できる体制が整いつつある。

以上を要約すると、本研究の三本の柱として、(1)表面過程の光励起、(2)逆向型ラジカル源、(3)表面過程への計算化学的アプローチが建てられた。光励起の問題を実験的に展開する上では、当然光源のカバーする波長範囲がある程度の広がりをもつことが望ましいが、本プロジェクトにおいては、193nmの単波長の実験しかカバーできなかった。しかし、この点も、スーパーダイヤモンドプロジェクトにおいて240~940nmという

広い範囲をカバーできる設備が整ったため、これからの研究に円滑に接続され、より十全な実験的研究が進められることになった。

CVD研究のフロンティアをめざして発足した本プロジェクトは、以上のように、理想と現実的な限界の間で努力を重ねることになったが、実に幸運なことに、スーパーダイヤモンドプロジェクトにおいて、その理想に現在望みうる最良の形で近づきつつある。繰り返しになるが、本プロジェクトにはスーパーダイヤモンドプロジェクトの(光ケミカルビームエピタキシー装置によるcBN気相成長の研究)を準備したという意義もあった。それは、上に述べた新しい装置の考え方に関する部分だけではなく、ダイヤモンドに次ぐ新物質として注目されている立方晶窒化ホウ素(cBN)のCVDの特異性を明確に予測し得たという側面があった。

1.2 ターゲット物質としてのcBN

CVD研究が目指す実際の合成の対象としては、シリコンとダイヤモンドについて既に言及した。CVD研究の最終的な目的地がたとえ一般的な「CVD論」であるとしても、そこに実験が開わる限り、どの物質をターゲットに選ぶかは重要な問題である。本プロジェクトにおいては、主要な合成の対象としてcBNを取り上げることにした。cBNは天然には存在しない物質であり、超高圧/高温を用いた人造ダイヤモンドの合成の成功(1955年)を踏まえて、同様の方法を用いて合成され、初めて世に出た(1957年)。(この新物質は筆者と全く同世代であることに今気が付いた)。ダイヤモンドにおける炭素原子を窒素とホウ素に置き換えた構造(閃亜鉛鉱型)は、ダイヤモンドと電子的に等価(isoelectric)になっている。このため物性的にはダイヤモンドに似ている点が多い。この物質のもつ潜在的な力については、三島等の成書が既に存在する*のでここでは多言を費やすことは慎み、先を急ぎたい。ダイヤモンドに勝るcBNの性格としては、p-type, n-type双方のドーピングが既に可能であることと、化学的な安定性を挙げるにとどめたい。

*O. Mishima, "Cubic BN technology" in *Introduction to CVD diamond, diamond-like carbon, and cubic boron nitride technologies* by Y. Tzeng, A. Grill and O. Mishima (Kluwer Academic Publishers, MA, 1995).

cBNのsenior brotherにあたるダイヤモンドのCVDは、今や確立された技術として、例えばその最高の熱伝導性を利用して放熱基板等への応用が現実化してい

る一方で、cBN の気相合成は1979年の Sokolowski 等の論文以来、ダイヤモンドに大きく水をあけられている。ここ二十数年ばかりの cBN の気相合成に関する論文を見る限り、ある種の限界を突破できないでいることは確かなようである。すなわち、結晶学的に紛れもない cBN が気相から合成されたという報告は筆者の知る限り未だ存在しないのではないかと思われる。つまり、結晶粒の大きさに限界があるようで、X 線回折、ラマン散乱分光などによる明快な同定がなされ、かつその組成が明らかな報告というものは筆者は未見である。最近の cBN 気相合成の報告例は、多くを薄膜の解析技術の進歩に負っていると云っても良いかも知れない。(ちなみに、簡便な cBN の同定法として、赤外吸収スペクトルを用いることがいつの間にか慣例化してしまったが、問題の 1100cm^{-1} 付近に吸収をもつ物質が気相合成プロセスにおいて副次的に生成される場合も多く、それだけでは信頼性は低いと云わざるを得ない)。しかも、ここ二十数年の間に世界中の研究者がさまざまな手法を用いて試みた結果がそうなのである。研究課題としての挑戦性の高さは極めつけであるといえる。

このように困難な課題に取り組むための戦略としては、まずその困難の本質をとらえることが先決であろう。具体的には、cBN の表面の特性にそのカギがあるのではないかと考えられた。この点を探求するには、前節でも述べたように年次計画的には後期にあたる計算法学的手法を用いた。一方で、年次計画的に先行した実験は、試行錯誤の段階に長く留まり、これらの理論的予測と協調した実験がデザインされ、実現される以前にプロジェクトは終了を迎えた。しかし、再三繰り返すように、スーパーダイヤモンドプロジェクトへの移行が理想的な形で実現し、理論と実験の歯車がうまく同期した研究が可能な状況が整いつつある。

1.3 研究構成員及び執筆分担

研究構成員

小松正二郎, 岡田勝行, 石垣隆正, 松本精一郎。

執筆分担

第一章 (小松正二郎)

第二章 (小松正二郎)

第三章 (小松正二郎)

1.4 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々の御世話になった。佐藤忠夫総合研究官, 三島修主任研究官には、cBN の特性に関して、多くのご教示をいただいた。谷口尚主任研究官には、赤外吸収分析の貴重なスタンダードデータをいただいた。守吉佑介現法政大学教授, 板東義雄主任研究官には、電子顕微鏡による試料の観察をしていただいた。田中順三総合研究官, 三重野正寛, 末次寧両研究員には、表面分析に際してたいへん御世話になった。又、研究支援室の北見喜三, 和田壽璋, 堤正幸, 小須田幸介, 佐藤晃, 倉嶋敬次の各氏には、電子線, X 線による試料の解析に関してたいへん御世話になった。退官された小倉, 今野両氏, 増田安次, 高橋弘光の各氏には、実験装置の作成に関して、無理な注文を聴いていただいた。山本昭二, 赤羽隆史両主任研究官には、計算機の使用に関して助けていただくことが多かった。ここに御世話になった皆様にあらためて謝意を記させていただきます。

又、筆者が滞米中、cBN の気相成長に関して、有益な御教示をいただいた, Pennsylvania State University の W. Yarborough, A. Badzian, R. Roy, R. Messier 各教授にも、この場を借りて、お礼申し上げます。又、現 University of California at Berkeley の M. Frenklach 教授には、計算の実際に関して御教示をいただいたことに対して、謝意を記させていただきます。

2. cBN 表面の特異性

2.1 水素化された cBN (100) 表面の構造安定性

2.1.1 要 旨

ここでは、ダイヤモンドとの比較において、 $(1 \times 1) : 2\text{H}$ didydrate 構造と、 $(2 \times 1) : \text{H}$ monohydrate 構造の二者の間の相変化の観点から、半経験的分子軌道法を用いて cBN の水素化された (100) 表面の安定構造を調べた。 $\text{B}_{52}\text{N}_{50}\text{H}_{84-2n}^{(2-)}$ 、 $\text{N}_{52}\text{B}_{50}\text{H}_{84-2n}^{(2+)}$ 、 $\text{C}_{102}\text{H}_{84-2n}$ なる互いに等電子的な (isoelectric) クラスタをそれぞれ cBN の (100) B、(100) N、およびダイヤモンドの (100) のモデルとして用いた。ここで、 $n = 0, 1, 2, 3$ であり、 n は形成された monohydrate dimer の数である。これらのクラスタは $\{111\}$ で囲まれたナノメートル・サイズの結晶子である。

cBN の (100) N は、 $(1 \times 1) : 2\text{H}$ didydrate 構造によって安定化する点でユニークである。これは、再配列せずに表面で切断されたバルクの構造を維持しており、化学的に非常に不活性であることが特徴である。この水素により不動体化 (passivation) された (100) N が、結晶子の成長を妨げ、cBN の気相成長を難しくしているひとつの原因であると考えられる。

一方、cBN の (100) B は、ダイヤモンドの (100) と同様に、 $(2 \times 1) : \text{H}$ monohydrate 構造によって、大きく変化する。

一般的に、didydrate 構造は、表面の水素原子間の立体障害 (steric repulsion) によって、結晶表面に引っ張り応力を生ぜしめるが、一方、monohydrate 構造は、逆に、dimer の形成によって、結晶表面に圧縮応力を行使する。(100) B および、ダイヤモンドの (100) では、monohydrate 構造をとることで、dihydrate 構造による立体障害からの応力を緩和し、安定化するのに対して、(100) N では、monohydrate dimer の及ぼす応力の方が、表面水素の立体障害よりも強いために、このような事態が生じることがわかる。これは、dimer のふたつの窒素原子の結合が強く、結合距離が短いのである。

2.1.2 動 機

シリコン、ゲルマニウム、ガリウム砒素などの、 sp^3 混成結合をもつ共有結合性物質の (100) 表面が、その再配列構造において、共通の特徴を示すことが知られ

ている。すなわち、これらの物質を (100) が現れるように切断すると、露出した表面の一原子あたりに二個のダングリング・ボンドが残っている。このエネルギー的に不安定な状況を解決する方法は二通りある。

ひとつは、これらのダングリング・ボンドを他の原子で終端することである。われわれに興味があるのは、水素による終端であり、これは、didydrate 構造をもたらす。ダイヤモンド、シリコン、及びゲルマニウムがこの構造を示すことが知られていて、理想的には、 (1×1) 構造をとる。ここでは、この構造を $(1 \times 1) : 2\text{H}$ didydrate 構造と表そう。

表面ダイマーを形成して再配列するのがダングリングボンドを解消し、表面エネルギーを低下させる第二の方法である。この場合、monohydrate dimer と、パイ・ボンディング (清浄表面の場合) の二通りがある。この再配列構造は、多く、 (2×1) 構造をとることが、ダイヤモンド、シリコン、ゲルマニウムなどで知られている。これは、表面のユニットセル内に、ただひとつのダイマー・ペアが存在することを意味する。ここでは、 (2×1) 対称性をもつ monohydrate 相を、 $(2 \times 1) : \text{H}$ monohydrate 構造と表すことにする。

ガリウム砒素においても monohydrate 構造は重要であるが、多くの場合、 (2×1) よりも高次の対称性を示すことが知られている。これは、表面の砒素が水素との相互作用により容易に離脱し、表面の組成が崩れることに原因がある。

シリコン、ゲルマニウム、ダイヤモンド、そしてガリウム砒素などの (100) 表面の安定構造が、monohydrate/dihydrate 再配列の観点から理解できることを見てきたので、ここでいよいよ本題に入って、cBN について考えてみよう。cBN が、ダイヤモンドと等電子的で、物性的にも共通点が多いことは既に述べた。結合の強さもダイヤモンドに近いことが、そのダイヤモンドに次ぐ硬度から云えよう。 sp^3 混成軌道による立方晶の共有結合性物質という、ここで述べた物質の仲間として、またダイヤモンドとの結合性の近さから見て、cBN においても、(100) 表面の安定構造を monohydrate/dihydrate 相変化の観点から検討する妥当性は十分にあるといえよう。また、cBN の場合、その強い結合から判断して、ガリウム砒素の場合のような選択的

な水素による引き抜き反応が表面の組成を stoichiometry から崩すという事態は考えなくても良いと思われる。この場合、(100)は、ホウ素が露出した面と、窒素が露出した面の二通りがある。前者を(100) B、後者を(100) N と表すことにする。この両方で性格が異なることがまず予測され、興味深い。

2.1.3 方法

水素化された cBN 及びダイヤモンドの (100) 表面のエネルギー的に最適化された構造を求めるために、restricted Hartree-Fock (RHF)/AM1または、RHF/PM3近似による分子軌道法の計算を行った。図2.1(a)~(d)に示す $C_{102}H_{84-2n}$ クラスタ ($n=0, 1, 2, 3$) ダイヤモンドの計算に用いた。図2.2に示す $C_{102}H_{80}$ クラスタが、ここで用いられた nanocrystalites の結晶学的特徴を良く示す。八つの{111}のすべての dangling bond は、水素で終端されており、ここでは稜線に沿って、ふたつの monohydride dimer が形成されている。この nanocrystalite の形状は、dimer のふたつの炭素原子のボンドの方向における dimer や hidride 間の相互作用を再現することを目的として選ばれた。計算機資源の制約（すなわち系のなかの許される基底関数の数の限界）のなかで、この目的のために最良の形状だと考えられたということである。また、 $B_{52}N_{50}H_{84-2n}^{(2-)}$ 、 $N_{52}B_{50}H_{84-2n}^{(2+)}$ クラスタ ($n=0, 1, 2, 3$) を図2.3(a)~(d)、図2.4(a)~(d)にそれぞれ示す。

また、分子軌道法の性格上、SCF (self consistent field) に収束し易くするために、特に形状に幾何学的拘束を設けなくて、一重項基底状態において構造最適化した。また、有限な大きさの cBN クラスタにおいては、ホウ素原子の数と窒素原子の数の違いが、対応するダイヤモンドクラスタと筆電子的になることを妨げる。ここでは、この問題を解決する策として、必要な電荷をもつ負イオンクラスタ、または正イオンクラスタを用いた。

2.1.4 結果と考察

ダイヤモンドの実際の結晶における C-C 結合長は 1.5444 \AA 、実際の cBN 結晶における B-N 結合長は、 1.5657 \AA である。初めにこれらを計算結果と比べてみよう。図2.5に示すようなボンドに注目する。

ダイヤモンドクラスタ $C_{102}H_{84}$ を検討してみよう。これは、ダイヤモンド $(1 \times 1) : 2H$ 構造を表す。稜線に直行する方向の periodic bond chain (PBC), a, b, c は、実測値より 0.17% 大きい。一方、PBC を形成

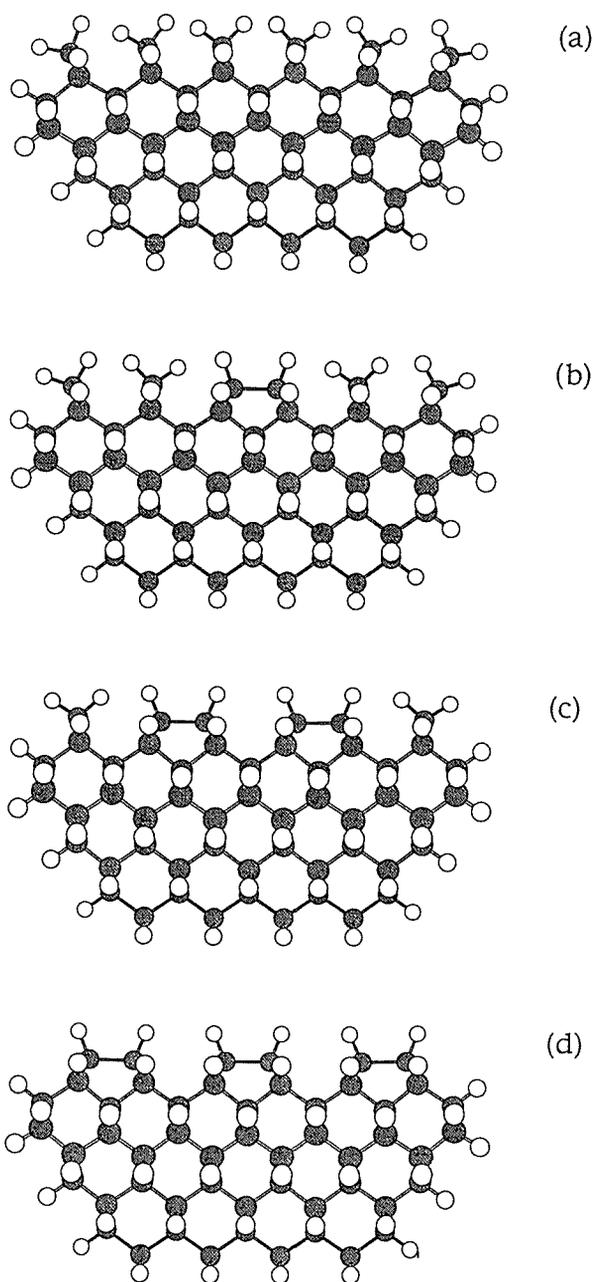


図2.1 $C_{102}H_{84-2n}$ クラスタ ($n=0, 1, 2, 3$) を(a), (b), (c), (d)にそれぞれ示す。構造最適化を RHF/PM3半経験的分子軌道法によって行い、dihydride/monohydride 再配列の観点から、ダイヤモンドの水素化された (100) 表面の安定構造を調べた。白丸が水素、黒丸が炭素原子を示す。

している d, e, f, g, h においては、実験値を $0.56 \sim 0.82\%$ 上回っている。これは、dihydride 構造の表面水素間の steric repulsion を反映した値と云える。

$B_{52}N_{50}H_{84}^{(2-)}$ クラスタは cBN の (100) B の $(1 \times 1) : 2H$ 構造を表す。ここで、a, b, c は実験値よりも、 $0.17 \sim 0.88\%$ 小さい。一方、d, e, f, g は、実験値を $0.47 \sim 6.66\%$ 上回っている。この大きな結合の伸びは、この表面において、B-H 結合距離が長いために表面水素間の steric repulsion が大きいことを示す。

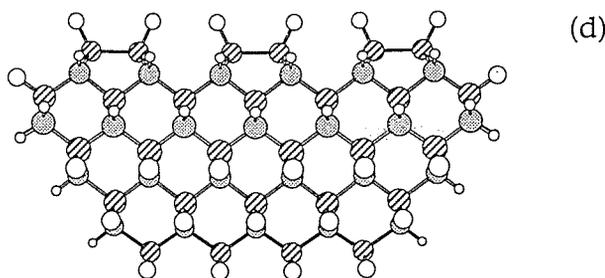
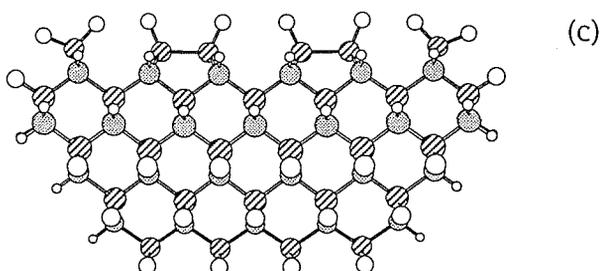
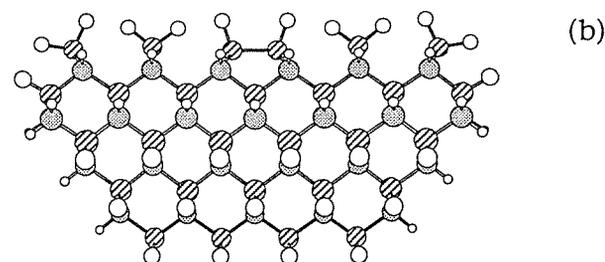
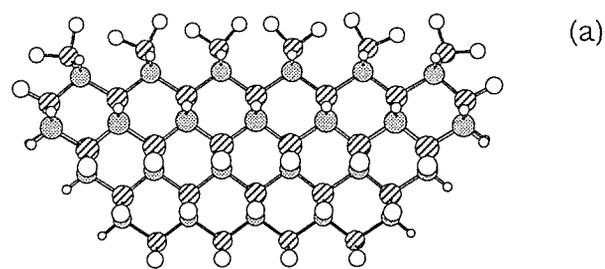
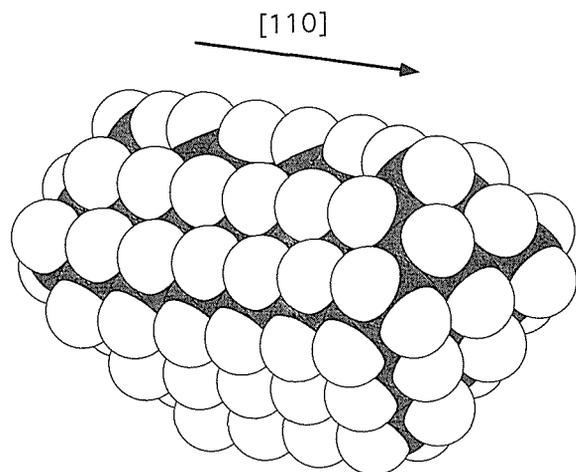


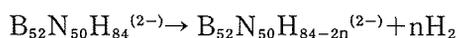
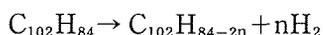
図2.3 $B_{52}N_{50}H_{84-2n}^{(2-n)}$ クラスタ ($n=0, 1, 2, 3$) をそれぞれ(a), (b), (c), (d)に示す。構造最適化をRHF/AM1半経験的分子軌道法によって行い, dihydride/monohydride再配列の観点から, cBNの水素化された(100) B表面の安定構造を調べた。白丸が水素, 斜線を施したものが, ホウ素, 黒丸が窒素原子をそれぞれ示す。

図2.2 ここで使用されたクラスターに共通する結晶学的特徴を示すために, $C_{102}H_{80}$ 結晶子(これは図2.1(c)と同じもの)の“空間充填図”を示す。これは {111} によって囲まれ, 稜線上にふたつの monohydride dimer が [110] 方向に沿って形成されている。計算機資源の制約のなかで, この形状が steric repulsion と dimerization stress を再現するために選ばれた。

$N_{52}B_{50}H_{84}^{(2+)}$ クラスタは, cBN の (100) N の (1 × 1) : 2H 構造を表す。ここで, a, b, c の実験値との違いは, +0.27 ~ -0.43% である。一方, d, e, f, g, h の実験値との違いは, +0.47 ~ 6.53% であった。この大きな結合の伸びは, 短い N-H 結合をもつ dihydride 構造の (100) N においても, 表面水素間の steric repulsion が大きいことを示している。図2.5に示す位置 i における $N_{52}B_{50}H_{84}^{(2+)}$ クラスタの N-H 結合距離は, 0.989 Å であり, $B_{52}N_{50}H_{84}^{(2-)}$ クラスタにおける対応する B-H 距離は, 1.211 Å である。

以上をまとめると, 計算によって再現された結合距離は, (100) 稜線に垂直な方向の PBC では, 1% 以下であり, 満足すべき値であるといえよう。一方, 稜線方向の PBC においては, その実験値からのずれは, 最大で 6% に達し, 表面の dihydride 間の steric repulsion を視覚化していると云える。このずれがもっとも大きいのは, (100) B であり, 次いで, (100) N, もっとも小さいのがダイヤモンドであった。

さて, ここで本題の dihydride/monohydride 相変化の観点からの構造の安定性の問題に移ろう。図2.6は, 水素分子を放出して monohydride dimer が形成される際のエンタルピー変化を示す。これらの反応は, ダイヤモンド, (100) N, (100) B に対してそれぞれ以下のように表せる。



($n=1, 2, 3$)

このエンタルピー変化を形成された monohydride dimer 一個当たり換算した結果を図2.7に示す。

形成される monohydride dimer の数が増すにつれて, noanocrystal が稜線方向に際立って変形する。図2.5に示す角 ABC の180度からのずれを monohydride dimer の数の関数としてプロットしたものが, 図2.8である。monohydride dimer がひとつかふたつ形成されると, このずれが符号を変えることに注意しよう。-3.2

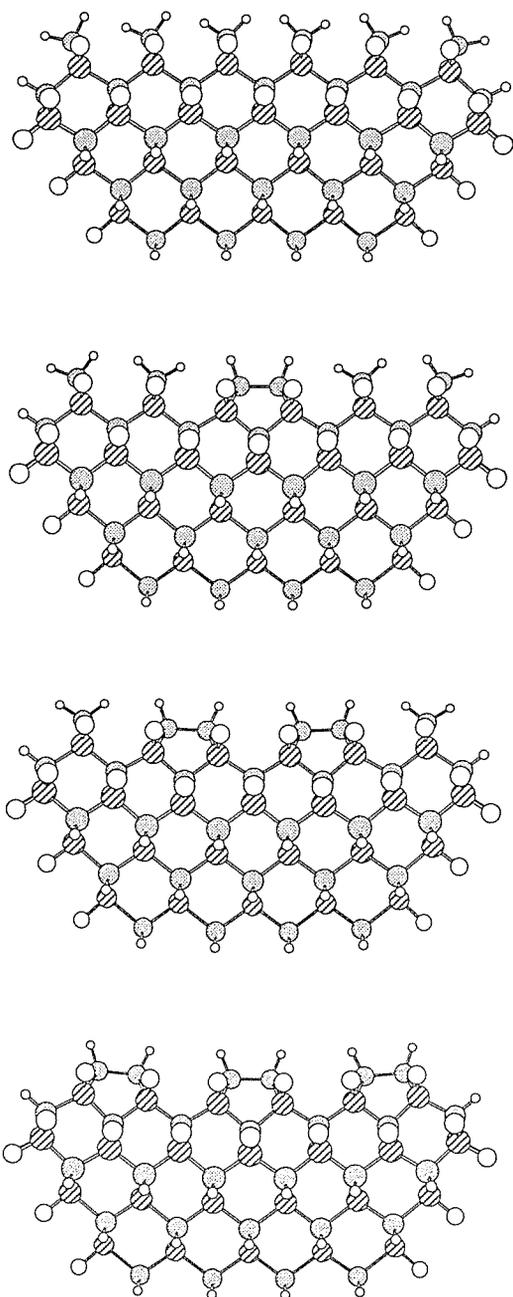


図2.4 $N_{52}B_{50}H_{84-2n}^{(2+)}$ クラスター ($n=0, 1, 2$ and 3) をそれぞれ(a), (b), (c), (d)に示す。構造最適化をRHF/AM1半経験的分子軌道法によって行い, dihydride/monohydride再配列の観点から, cBNの水素化された(100)N表面の安定構造を調べた。

～5度にあたる変形が(1×1):2H dihydride phase ($n=0$)において見られる(図2.8)。これは、この表面構造が、結晶に対して、引っ張り応力を行使することを示し、先に示した結合長の伸長に対応している。しかし、monohydride dimerがひとつ形成されると、ダイヤモンド及びcBNの(100)Bにおいて、それぞれ59ないし76kcal/molという大きな安定化が生ずる(図2.6)。この際、変形角も0度に近くなる(図2.8)。

ところが、cBNの(100)N面では、monohydride

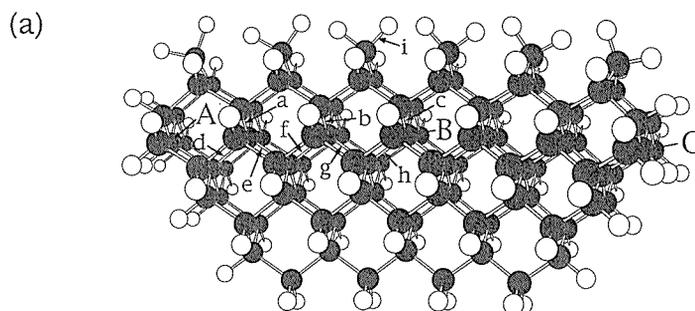


図2.5 “ball and stick”像により $C_{102}H_{84}$ 結晶子の各ボンド, 原子の位置などを示す。この命名方を各クラスターで共通に用いる。

(b)
(c)
(d)

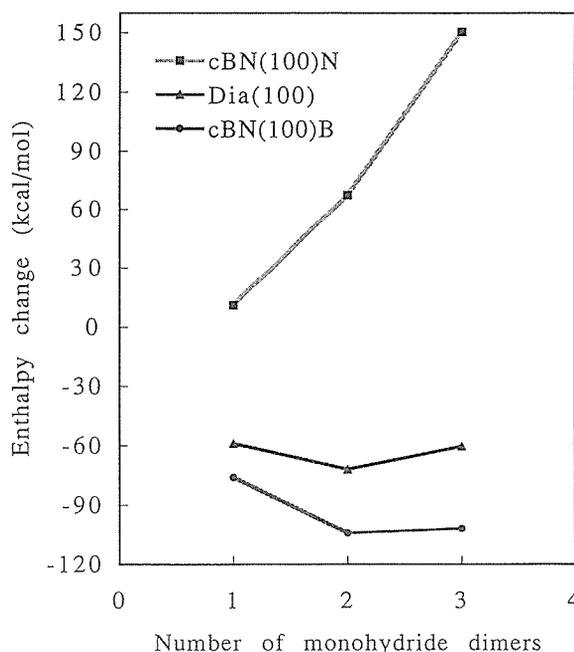


図2.6 ダイヤモンド及びcBN (100) dihydride 面において, monohydride dimerが形成される際のエンタルピー変化を示す。ここでは, 以下の反応を用いた。 $N_{52}B_{50}H_{84}^{(+2)} > N_{52}B_{50}H_{84-2n}^{(+2)} + nH_2$, $C_{102}H_{84} > C_{102}H_{84-2n} + nH_2$, $B_{52}N_{50}H_{84}^{(2-)} > B_{52}N_{50}H_{84-2n}^{(2-)} + nH_2$, n (the number of monohydride dimers formed) = 1, 2 and 3.

dimerがひとつ生ずると, 11kcal/molの不安定化が見られ, dimerのさらなる形成は, 構造をよりいっそうエネルギー的に不安定化する(図2.6)。monohydride dimerの形成は, (100)N面では, 全くエネルギー的な安定化に寄与しないことがわかる。

図2.8より, monohydride dimerの形成は, 常に, 変形角の増大を伴うことがわかる。これは, monohydride dimerの形成が常に, バルク結晶に対して圧縮応力を行使することを意味する。

cBNの(100)Nにおけるmonohydride dimer形成時の顕著な変形の大きさは, これによって生ずる圧縮応力がここで扱った3種類の表面のなかで, もっとも

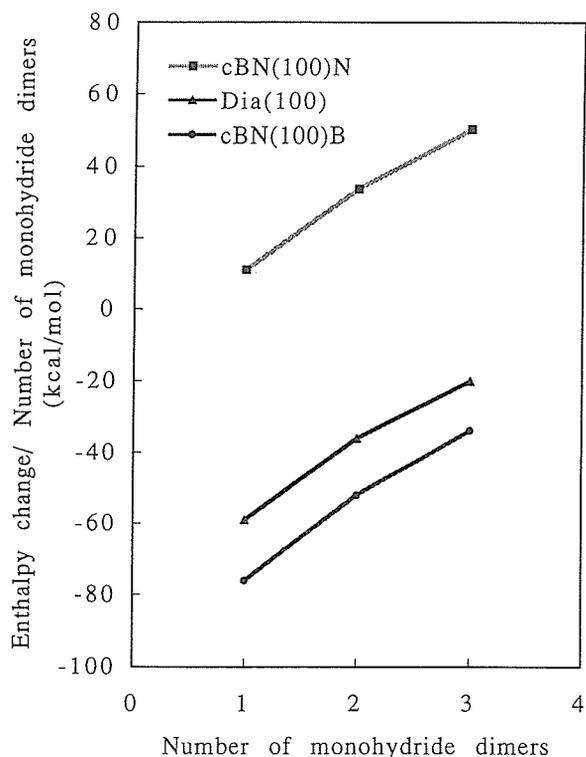


図2.7 図2.6に示されたエンタルピー変化を形成された monohydride dimer 一個当たりに換算した結果。

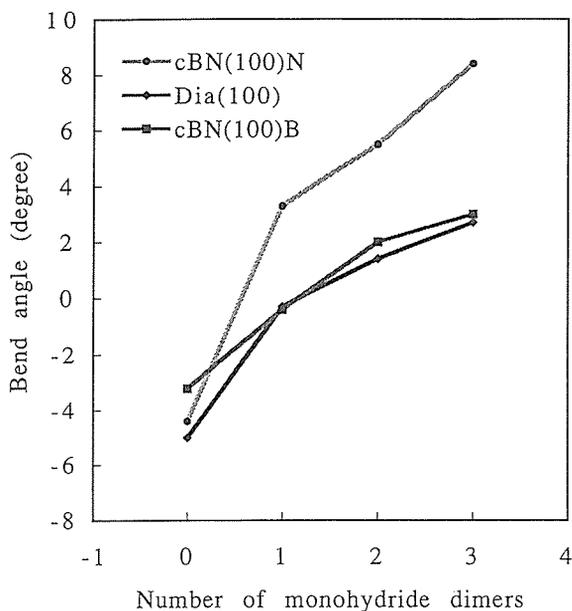


図2.8 monohydride dimer の形成に伴う結晶子の変形。図2.5の角度 ABC の180度からのずれとして示す。

大きいことを示す。これが、この表面が dihydride 構造で安定化する主要な原因であると考えられる。この点を理解するために、稜線方向における dimer bond length d と対応するバルク結晶中の長さ D (図2.9参照)の比を比べてみよう。 d/D は、(100)B, ダイヤモンド(100), (100)N に対してそれぞれ0.665 (=1.709/

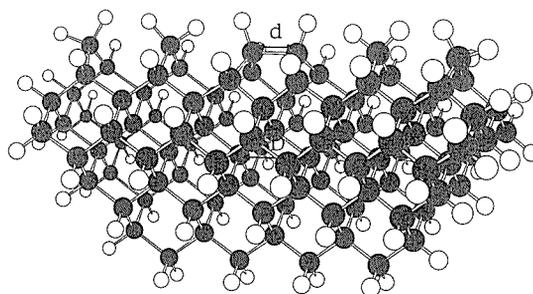


図2.9 dimer bond d とバルク結晶内の bond D の位置を $C_{102}H_2$ 結晶子の“ball and stick”像で示す。

2.570), 0.630 (1.597/2.537), 0.5486 (1.433/2.612) となり、この説が裏付けられる。この種の dimerization-induced stress に関しては、Appelbaum & Hamann が、シリコン、ダイヤモンド、ゲルマニウムの (100) 清浄面の再配列に関して理論的に論じており、また、LEED の kinematic analysis による裏付けが、シリコンに関して報告されている。

ダイヤモンドと (100)B において $n=1$ type のクラスターが最大の安定性を見せたことは、もう一つ別の解釈も示唆する。すなわち、これらが、 $(1 \times 3) : 1.33H$ 再配列構造の安定性を示すとするものである。この場合、表面単位胞内にひとつの monohydride dimer とひとつの dihydride が存在する。シリコンの(100)が、ある種の条件の下でこの再配列構造をとることが知られている。

表2.1は、図2.7のデータである。Table IIは、 $(1 \times 1) : 2H$ 構造が、完璧に $(2 \times 1) : H$ に相変化したと

表2.1 (100) dihydride 表面での monohydride dimer の生成に伴うエンタルピー変化 (Kcal/mol) を、形成された monohydride dimer 一個当たりに換算したもの (図2.7に対応する)。

Number of monohydride dimers formed	1	2	3
cBN (100) N	11.0	33.7	50.1
Diamond (100)	-59.0	-36.1	-20.2
cBN (100) B	-76.2	-52.1	-34.0

表2.2 $(1 \times 1) : 2H$ dihydride 相が完全に $(2 \times 1) : H$ monohydride 相に変換されたときのエンタルピー変化 (Kcal/cm²)。負号は、安定化を示す。

Number of monohydride dimers	1	2	3
cBN (100) N	0.144	0.439	0.654
Diamond (100)	-0.771	-0.471	-0.263
cBN (100) B	-0.994	-0.680	-0.443

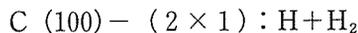
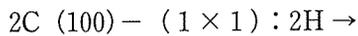
表2.3 (1×1):2H dihydride 相が完全に (1×3):1.33 H 相に変換された場合のエンタルピー変化を n=1 タイプのモデルクラスターを基に、求めたもの。

Number of monohydride dimers	1
cBN (100) N	0.096
Diamond (100)	-0.514
cBN (100) B	-0.663

きのエンタルピー変化を見積もったものである。cBN の (100) B は、ダイヤモンドの (100) よりも、この相変化による安定化が model cluster に依らず常に大きいことがわかる。Table III は、1×1):2H 構造が、完璧に (1×3):1.33H 構造に再配列した際のエンタルピー変化を求めたものである。このとき、n=1 type のクラスターを採用した。これを見ると、ダイヤモンドと (100) B では、(2×1):H に相変化した場合と、ほとんど変わらないと云う結果になり、この可能性も否定できないことになる。

さいごに、研究の進んでいるダイヤモンドに関して、既往の報告と、われわれの結果を照応させてみたい。

ダイヤモンドの (100) では、full hydride 構造が水素を脱離して、full monohydride 構造に再配列する変化は、以下のように記述できる。



temperature-programmed desorption (TDP) によって求められたこの反応の活性化エネルギーと frequency factor は、Yang 等によれば、79.5kcal/mol, 10^{13} /sec, それ以前の Hamza 等によれば、37kcal/mol と 10^5 /sec である。またこの反応は両者とも一次反応であった。理論的な予測も多くあるが、方法により値のばらつきが大きい。

安定化エネルギーに関しては、分子力学法 (MM3) による dimer 一個の形成の理論値、49.2kcal/mol が、対応するわれわれの値、59kcal/mol に比較的近いと云える。

又、CVD ダイヤモンドの (100) の安定構造に関しては、(2×1)再配列構造を支持する実験結果が多く得られており、HREELS によりこの種の表面の水素終端も確認された現在、C(100)-(2×1):Hmonohydride 構造の安定性が認められつつあると思う。これは、われわれの結果と一致する。

2.2 水素により不動体化された cBN (100) N 面の光化学的賦活

2.2.1 要 旨

前節において、cBN の (100) N 面の水素による不動体化 (passivation) が示唆され、これが cBN の CVD を困難にする要因のひとつであると考えられた。 $B_{30}N_{32}H_{64}^{(2+)}$ および $B_{30}N_{32}H_{62}(2BH_3)$ という、大きい cBN クラスターを用いた分子軌道法による計算の結果、表面状態に相当するこのクラスターの LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) の反結合性から、光化学的にこの表面を賦活する方法が示唆された。

2.2.2 結果と考察

図2.10(a)および(b)にクラスター $B_{30}N_{32}H_{64}^{(2+)}$ および

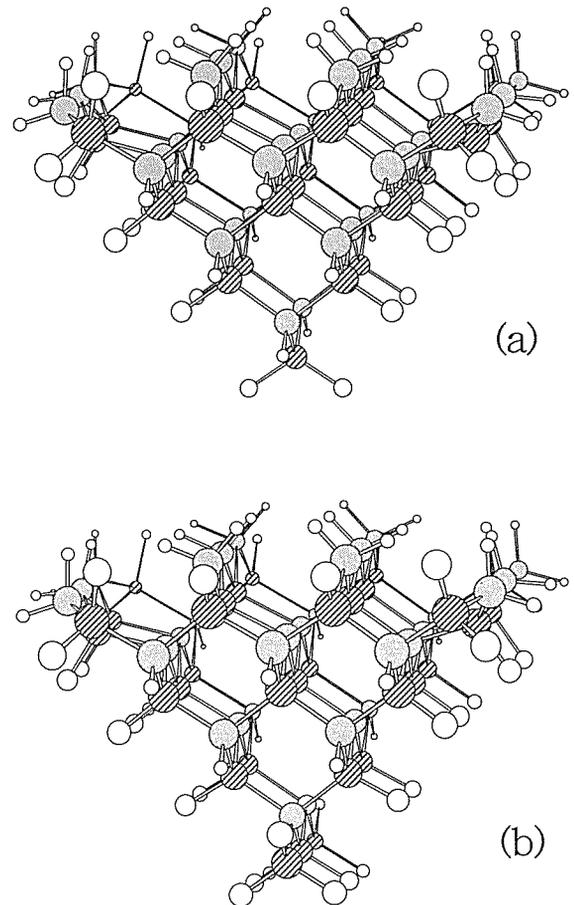


図2.10 (a)と(b)は RHF/AM1半経験的分子軌道法により構造最適化された $B_{30}N_{32}H_{64}^{(2+)}$, $B_{30}N_{32}H_{62}(2BH_3)$ クラスターを示す。これらは cBN の (100) N 表面をシミュレートするためのもので、それぞれ $C_{62}H_{64}$ と $C_{64}H_{68}$ ダイヤモンドクラスターと等電的 (isoelectric) になるように選んである。これは、 sp^3 混成軌道による構造の電子的構造を再現するための努力の一環である。これらのクラスターは、四つの (111) 面と、ひとつの (100) N 面からなるピラミッド型をしている。白丸が水素、斜線を施したものがホウ素、黒丸が窒素原子をそれぞれ表す。

表2.4 cBN クラスターを用いた制限的 Hartree-Fock 計算の結果

Cluster	surface element	symmetry	SCF	HOMO energy (kcal/mol)	LUMO energy (kcal/mol)	HOMO LUMO gap (eV)	H. O. F. (kcal/mol)	number of basis functions
B ₃₀ N ₃₂ H ₆₄ (2+)	N	C _{2v}	AM1	-301.5521	-126.9216	7.57276	-1227.16084	312
B ₃₀ N ₃₂ H ₆₂ (2BH ₃)	N	C _{2v}	AM1	-145.4031	-17.5422	5.54462	-1402.14393	324

B₃₀N₃₂H₆₂ (2BH₃) をそれぞれ示す。これらは、四つの (111) 面と、ひとつの (100) N 面で囲まれたピラミッド型の結晶子である。クラスター(a), (b)は、sp³混成軌道による電子構造をうまく再現するために、それぞれ C₆₂H₆₄ および C₆₂H₆₂ (2CH₃) ダイヤモンドクラスターと等電子的 (isoelectric) になるように選んだ。ここでは、restricted Hartree-Fock レベルでの AM1 近似による半経験的分子軌道計算を行った。結果を表 2.4 に示す。

図2.11に B₃₀N₃₂H₆₂ (2BH₃) クラスターの LUMO の空間的分布を示す。B₃₀N₃₂H₆₄⁽²⁺⁾ クラスターも強度が多少異なるが同様なパターンを示した。図2.11は LUMO の総体的な反結合性を良く示している。

図2.12に図2.11の拡大部分を示す。実際の無限に広がる表面の特質を再現し得ているのは、図2.12に示された中央の部分であると考えられる。図2.12において、中央の表面の水素と窒素が反結合的であり、一方、隣り合う水素どうしが結合的になっていることに気が付く。又、図2.11より LUMO の主要な部分が、表面上に局在化している松存も分かる。計算された HOMO-LUMO gap は、表2.4に示すように、B₃₀N₃₂H₆₄⁽²⁺⁾ クラスターと B₃₀N₃₂H₆₂ (2BH₃) クラスターでそれぞれ、7.6eV, 5.5eV である。minimum band gap の実験値は、Chrenko によると、6.4±0.5eV であり、Miyata 等によると、6.1±0.2eV である。また理論値は、6.3±0.2eV である。ここで、分子軌道法的描像の HOMO をバンド理論的描像の valence band edge と対応づけられるので、われわれはここで計算された LUMO の valence band edge に対する高さとして、5.5eV の方を採用する (より正確な値を求めるには配置間相互作用を考慮した計算が為されるべきである)。すると、この LUMO を、図2.12で特徴づけられるような表面状態とみなすことが出来る。

valence electron をこの表面状態へ励起することが出来れば、N-H 結合は弱まるとともに、H-H 結合が強まるので、表面の水素が、水素分子として脱離すると考えられる。これは、この固有励起エネルギー (われわれの計算値では5.5eV) をもつ紫外線を照射すること

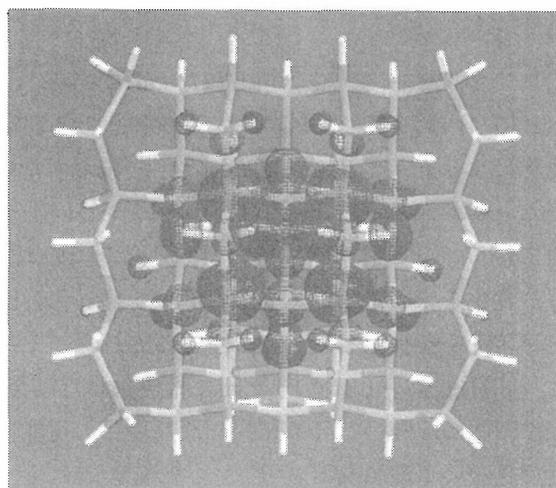


図2.11 最低非占軌道 (LUMO) の分布を示す。符号の違いを塗りの濃さの違いで示す。

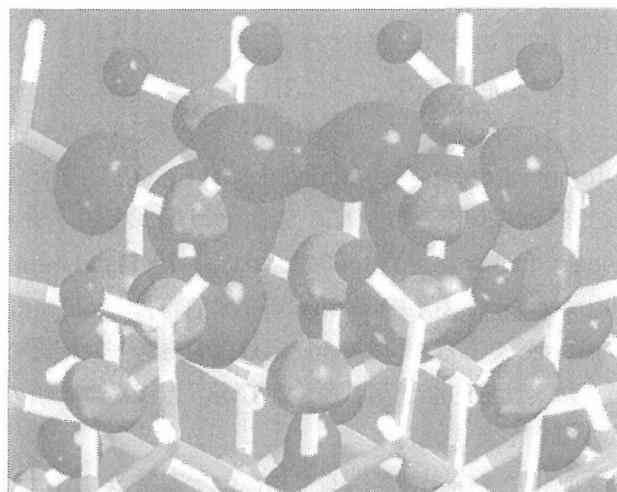


図2.12 図2.11の拡大部分

で、可能になると思われる。一方、表2.4において、LUMO の固有エネルギーの値が、クラスターの選択に関わりなく、負になっていることに注意しなければならない。Koopmans の定理によれば、virtual LUMO energy は、真空準位に対する値とみなせる。従って、負の LUMO energy は、励起された電子が、未だ表面から真空中に飛び出さずに、クラスターの territory 内に存在することを示し、当然のことだが、われわれの解釈と矛盾しない。

後の章で示すように、われわれの実験結果は、193nm (6.4eV)の紫外レーザーの照射が、プラズマ CVD において cBN (ならびに wBN) の結晶化に寄与する結果を示している。このような表面状態は、伝導バンド

の底に非常に近いと仮定すれば、ここで提示した仮説が生きていることになる。その際、CVD による cBN のバンドギャップが不純物や欠陥の影響により、単結晶 cBN の値からずれている可能性も考えて良いと思われる。

3. 実 験

3.1 レーザアシストプラズマ CVD による cBN の成長

3.1.1 実験方法

図3.1に実験装置を示す。水冷されたステンレスチャンバの低部に位置するプラズマソースに5SLMのArガスをシースガスとして導入し、発生した13.56MHzの誘導結合型プラズマ流をメカニカルブースタポンプを含む排気系によってチャンバ側に引き出す。これにより柱状に形成されたプラズマをラジカル発生のために使用した、窒素源としてのNH₃ (10SCCM) はシースガスのArとともに導入し、ホウ素源のBCl₃ (10SCCM) はチャンバの中心軸に沿った別の配管から導入している。また、水素 (30SCCM) を導入する場合もシースガスに混入させた。基板の設置位置は図のA, Bの2通りが可能であるが、ここではAを用いている。基板には、Si (100) を用いた。PIDコントローラを用い、基板温度はプラズマの条件とは独立に制御した。図に示すように、チャンバ側面の石英窓よりArFエキシマレーザ (193.3nm, 25Hz, 10ns) を導入し、形成中の薄膜表面を同時に照射した。ここで、レーザパルスのエネルギー密度は18~24mJ/cm²で、反応時間は1時間

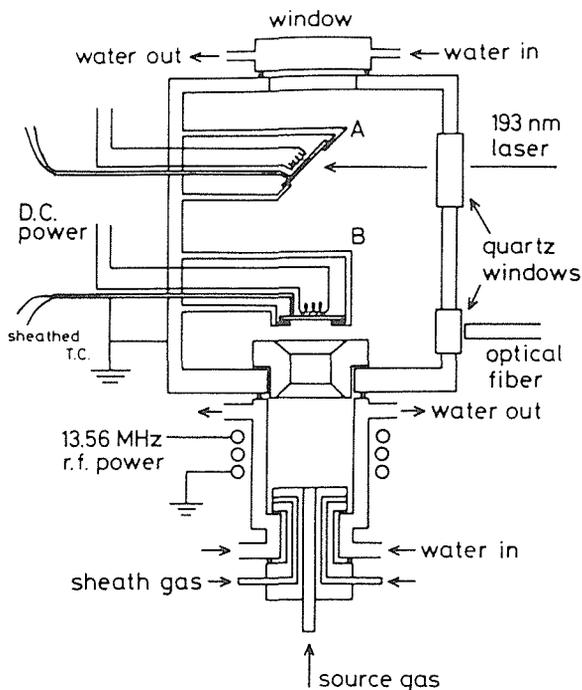


図3.1 装置の概念図

であった。得られた試料を透過電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM), オージェ電子分光 (AES), フーリエ変換赤外拡散反射分光 (FTIR-DRS), RAMAN 散乱などによって調べた。

3.1.2 結果と考察

図3.2に、以上の試料の測定の結果得られたその構成の概念図をあらかじめ示しておく。試料は、① sp²結合により構成された約10nm程度の微細結晶子からなる厚さ300nmほどの薄膜部分と、②この薄膜組織に埋もれた立方晶窒化ホウ素またはウルツ鉱型窒化ホウ素 (wBN) の多結晶部分、および、③直径数μmに及ぶ薄膜部の厚さよりもずっと大きな結晶子部分からなる。①の微細結晶子のsp²結合によるネットワークの積層構造にはSiCのようなpolytypismを予想しているが、詳しい解析は今後の課題である。②、③については、以下にデータを示す。また、③の大きな結晶子はレーザの照射なしで行った対照実験では観察されず、後述するように紫外光照射の効果であると考えられる。以下、図3.3から図3.6までの試料はすべて水素を添加したレーザアシストプラズマ CVD によって得られたものである。

図3.3に基板温度900°C, プラズマ入力2 kWにおいて得られた試料の多結晶部分の(a)透過電子線回折パターン、(b)対応する明視野像を示す。表3.1に図3.3(a)より得られた面間隔および格子定数の標準データとの比較を示す。これらの測定は0.1mm目盛のガラススケールおよび拡大鏡を用いて行われ、有効数字は3桁である。ここに示すように、面間隔・格子定数はcBNの標準データとよく一致している。また、ネガ上に(100)禁制反射による二つのスポットが認められたが、これは試料の厚みによる二重回折と考えられる。類似した条件

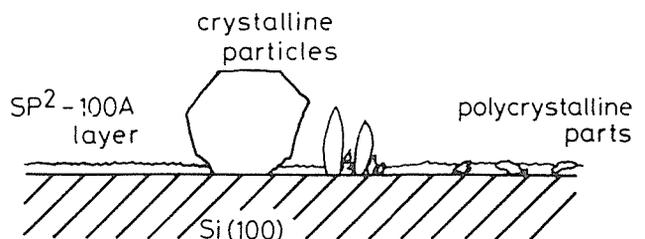


図3.2 BN 薄膜の組織の概念図

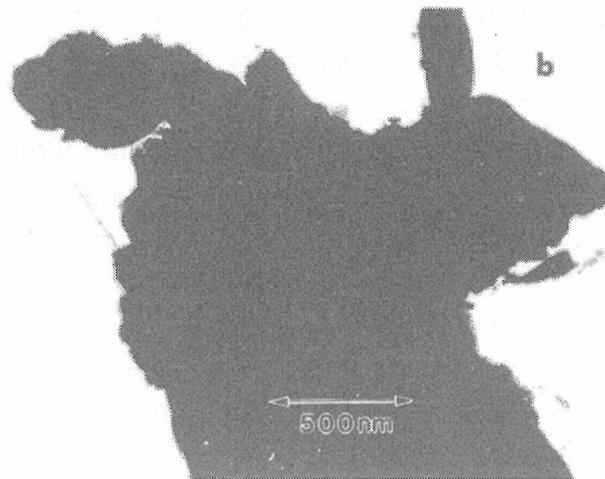
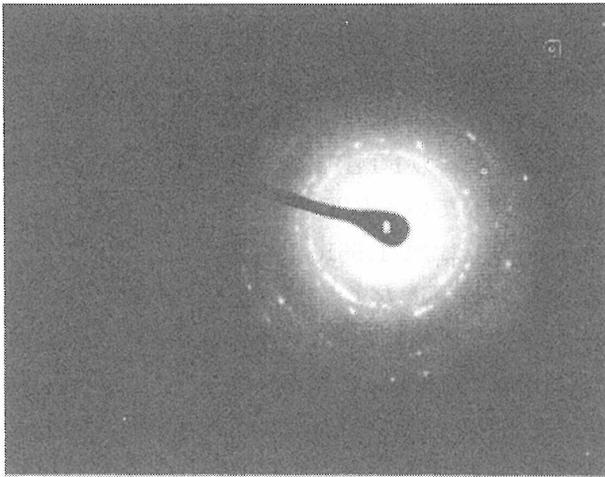


図3.3 (a)透過電子線回折パターン
(b)試料の(a)に対応する部分の TEM 像

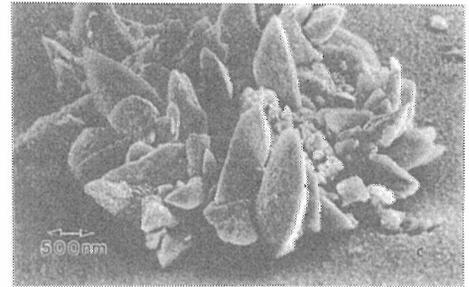
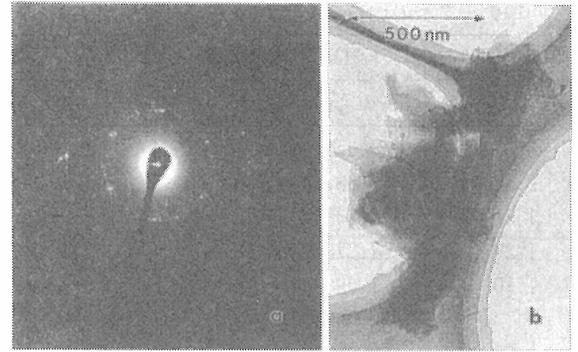


図3.5 (a)透過電子線回折パターン
(b) TEM 像
(c) SEM 像

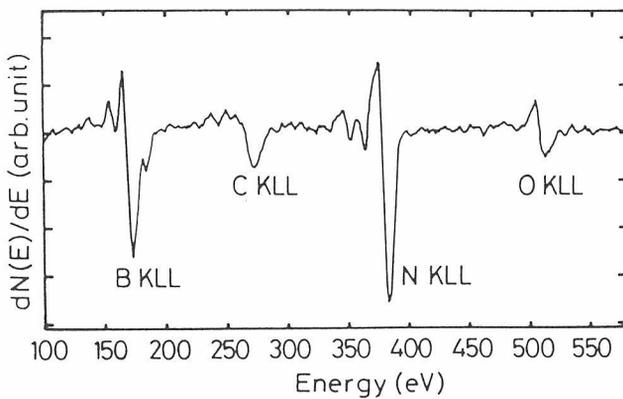


図3.4 試料のホージェスペクトル

で得られた試料においても、このタイプの回折パターンが見られた。

試料の組成を調べる目的で、いくつかの試料のオージェスペクトルを測定した。図3.4にプラズマ入力2 kW、基板温度500°Cにおいて作成された試料のオージェスペクトルを示す。数%の炭素、酸素の不純物の混入が認められるが、B/Nの組成比はほぼ1：1になっている

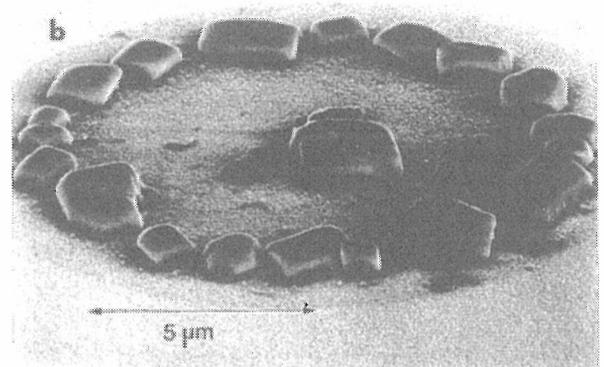
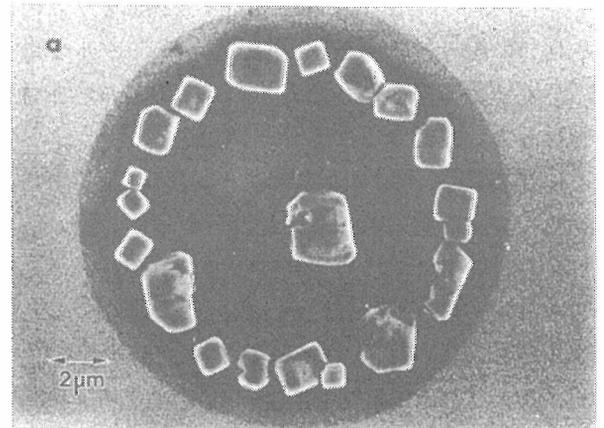


図3.6 (a) SEM 像 (上から見たところ)
(b) SEM 像 (斜めからのながめ)

表3.1 図3.3(a)より得られた面間隔および格子定数のcBNの標準データとの比較

実測値	JCPDS-ICDD		No.35-1365
d [Å]	d [Å]	int.	hkl
3.63			(1 0 0)
2.08	2.0872	100	(1 1 1)
1.81	1.8081	5	(2 0 0)
1.29	1.2786	24	(2 2 0)
1.10	1.0900	8	(3 1 1)
	0.9039	2	(4 0 0)
0.82	0.8296	3	(3 3 1)
α [Å]	α [Å]		
3.62	3.6158		

ことを示す。

図3.5にプラズマ入力2 kW, 基板温度800°Cにおいて作成した試料の(a)透過電子線回折パターン, (b)対応する明視野像, (c) SEM像を示す。表3.2に示すように, 図3.5(a)から得られた面間隔および格子定数 a , c はウルツ鉱型 BN の標準データとよく一致している。明視野像(b)は多結晶部分を示しているが, SEM像(c)には数 μm の結晶子が観察される。まだこのような大きい結晶子は分布が乏しいため, これを wBN と即断することは許されないが, sp^3 結合をもつ六方晶であるウルツ鉱型結晶子の c 軸方向に伸びた姿としてこのモルフォロジーを見ることができると考えている。

図3.6にプラズマ入力3 kW, 基板温度500°Cで得られた試料において観察された結晶部分を示す。この場合, 核生成が円周上に沿う形で発生しているが, 同様のモルフォロジーをもついくつかの孤立した結晶子が基板温度600°Cにおいて得られている。ここではまた核生成頻度が低く, このモルフォロジーを示す結晶子を直接メッシュ上の電子顕微鏡試料として見いだすことはで

表3.2 図3.5(a)から得られた面間隔および格子定数 a , c とウルツ鉱型 BN の標準データとの比較

実測値	JCPDS No.26-0773 wBN		
d [Å]	d [Å]	int.	hkl
2.22	2.211	100	(1 0 0)
2.12	2.114	70	(0 0 2)
2.01	1.959	45	(1 0 1)
……	1.528	18	(1 0 2)
1.27	1.277	25	(1 1 0)
1.19	1.188	16	(1 0 3)
1.10	1.093	12	(1 1 2)
$a=2.55$	2.553		
$c=4.24$	4.228		

きていないため直接的な断定はできないが, 以前論じたように, これを (100) 面の発達した cBN 結晶子とみなしている⁵⁾。

水素添加したレーザアシストプラズマ CVD によって得られた試料の FTIRDRS によるスペクトルの特徴はほぼ共通しているが⁶⁾, 図3.6の試料の場合, 818, 1,105, 1,319, および1,561 cm^{-1} に主な吸光が見られた⁷⁾。これは図3.6に示したような sp^2 成分(薄膜部分)と sp^3 成分(多結晶部分および大きな結晶子部分)が混在した試料の組織を反映し, 両者からの吸光の重ね合わせであって, 818および1,319 cm^{-1} を sp^2 成分に, 1,105 cm^{-1} を sp^3 成分に帰することができると思われる⁵⁾。1,561 cm^{-1} の吸光に関しては, sp^2 成分の微細結晶子の周縁のダングリングボンドを終結させている水素の振動の可能性を現在調べている。

ダイヤモンドの CVD 機構の研究は理論的にも実験的にも盛んであるが, cBN の気相成長機構の研究はまだほとんど進んでいないといってよい。また, cBN の表面状態に関しても, 実験的な情報は乏しいようである。「なぜ cBN の気相からの結晶成長がダイヤモンドのそれよりも難しいのか」を探るために, 適当なクラスターモデルを仮定したダイヤモンドおよび cBN の表面反応の半経験的分子軌道法によるシミュレーションを現在進めており, その概略を紹介する。ここでは MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) 法を用いた。

初めに立方晶ダイヤモンドおよび cBN の低指数面 {100}, {110}, {111}における素表面 (plain surface), ステップ, キンクそれぞれにおける反応サイトを分類した。ここで {100}における 2×1 再配列構造および cBN における極性を考慮し, さらに水素によるダングリングボンドの終結を考慮したうえで, Kossel 機構による成長を仮定すると, {110} がキンクサイトの密度が最大で, 成長に大きく寄与すると予測される一方⁸⁾, {100}

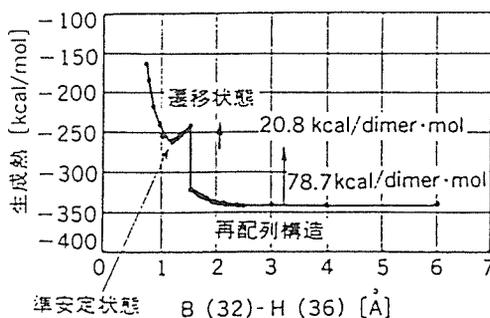


図3.7 cBN の {100} 面からの水素分子の離脱のポテンシャルエネルギー表面

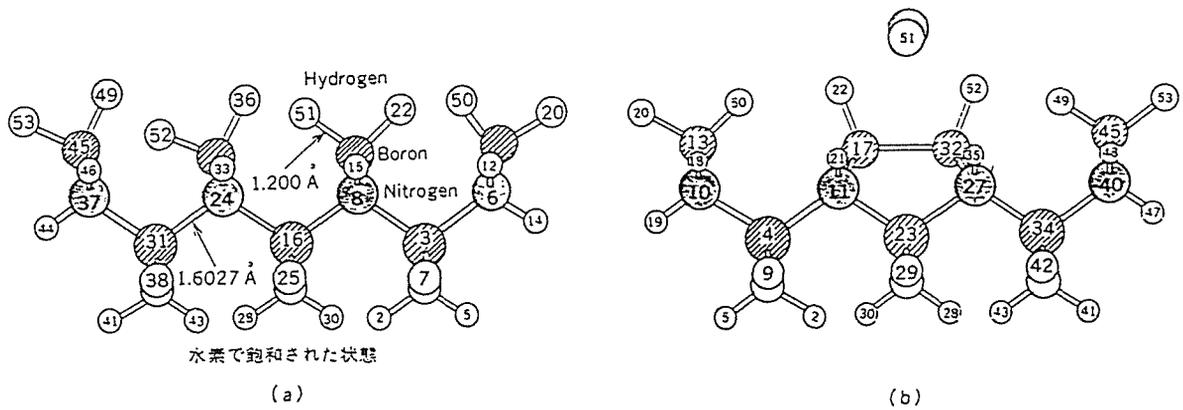


図3.8 cBNの $\{100\}_s$ からの水素分子の離脱反応

の反応性(安定性)も重要である。すなわち $\{100\}$ 晶癖を示すcBN粒は、 $\{100\}$ の安定性(非反応性、成長過程の遅さ)を実験的に示している。

実際、計算の結果は、ダイヤモンドの $\{100\}$ 面では水素に飽和された面において脱水素反応に容易に進行し、安定な monohydride dimer 構造が出現するが、Garrison ら⁹⁾によれば、この monohydride dimer 構造においてはラジカル付加反応が容易に進行する。すなわち反応性が高い。cBN の $\{100\}_s$ 面においても、同様の反応が容易に進行し、ダイヤモンドと相似な再配列構造が出現することが予言された(図3.7, 図3.8), この再配列された $\{100\}_s$ 面はダイヤモンドと同じように反応性が高いと考えられる。一方、 $\{100\}_N$ 面においては、水素に飽和された構造が非常に安定であり、反応性の高い再配列構造には熱的には転移し得ないことが見いだされている。図3.6において観察されるような $\{100\}$ 晶癖は、以上の理由から $\{100\}_N$ 面である可能性が高いと考えている。

ダイヤモンド $\{100\}$ における Kossel 機構による成長は、 $[0.0. -1]$ ステップに付随するキックにおいて $[1.0.0]$ 方向に進行する。ここでの律速反応は脱水素反応と考えられ、得られた活性化エネルギーは、53kcal/dimer \cdot molであった。一方、cBN において対応する反応は73kcal/dimer \cdot molを要する。これらを熱的に活性化する場合、典型的な実験条件である800°C程度の基板温度において、両者の値の差がきいてくる可能性がある。すなわち、ダイヤモンドの場合、かろうじて熱的に許容な反応であるのに対して、cBN の場合は、熱的

に禁制になってしまう可能性を現在検討している。

以上より、1) ダイヤモンドの場合 $\{100\}$ 面が水素終結により不動態化する可能性は低いこと、一方、cBN の場合、水素終結により不動態化した $\{100\}_N$ 面の出現の可能性があることが示唆された。また、2) 予測されるキックサイトの密度が最大なためにその成長速度が最も大きいと考えられる $\{110\}$ キック位置での脱水素反応は、ダイヤモンドの場合熱的に進行可能であるのに対し、cBN の場合熱的には進行し得ないことが示唆された。193nm の紫外光照射の効果として、これらの熱的に禁制な反応を光化学的に活性化し、cBN やウルツ鉱型 BN の成長を可能にすることが考えられる。この点に関しては、現在詳しい解析を進めている。

参考文献

- 1) 例えば、小松正二郎：BN 膜，白崎・牧島編，スーパーファインセラミックス制御技術ハンドブック，サイエンスフォーラム (1990)
- 2) 小松正二郎：NEW DIAMOND, No. 21, p. 2 (1991)
- 3) S. Komatsu, M. Kasamatsu, K. Yamada and Y. Moriyoshi : Appl. Phys. Lett., 59, p. 608 (1991)
- 4) S. Komatsu, M. Kasamatsu, K. Yamada and Y. Moriyoshi : J. Appl. Phys., 71, p. 5654 (1992)
- 5) S. Komatsu, Y. Moriyoshi, M. Kasamatsu and K. Yamada : J. Phys. D : Appl. Phys., 24, p. 1687 (1991)
- 6) S. Komatsu, Y. Moriyoshi, M. Kasamatsu and K. Yamada : J. Appl. Phys., 70, p. 7078 (1991)
- 7) L. E. Murr : Electron Optical Applications in Materials Science, p. 291 McGraw-Hill : New York (1970)
- 8) S. Komatsu and W. A. Yarbrough. in preparation.

4. 研究成果

4.1 論文等

- “Growth mechanism and morphology of boron films in plasma-enhanced chemical vapor deposition from $B_2H_6 + He (+H_2)$ ”, S. Komatsu and Y. Moriyoshi in “Advances in Low-Temperature Plasma Chemistry, Technology, Applications vol. 3” edited by H. V. Boenig, 149-194 (1991, TECHNOMIC, Lancaster, PA).
- “Effects of plasma and/or 193nm excimer laser irradiation on the surface in chemical vapor deposition of boron films from $B_2H_6 + He$ ”, S. Komatsu, M. Kasamatsu, K. Yamada and Y. Moriyoshi, Appl. Phys. Lett. 59 [5], 608-610 (1991).
- “High-pressure phases of boron nitride grown by laser-assisted plasma chemical vapor deposition from $BCl_3 + NH_3 + H_2 + Ar$ ”, S. Komatsu, Y. Moriyoshi, M. Kasamatsu and K. Yamada, J. Appl. Phys. 70 [11], 7078-7084 (1991).
- “Cubic boron nitride crystallites grown by laser-enhanced plasma chemical vapour deposition”, S. Komatsu, Y. Moriyoshi, M. Kasamatsu and K. Yamada, J. Phys. D : Appl. Phys. 24, 1687-1690 (1991).
- “Growth forms of β -rhombohedral boron whiskers and platelets prepared in a low-pressure $B_2H_6 + He$ plasma in terms of periodic bond chain method”, S. Komatsu and Y. Moriyoshi, J. Crystal Growth 108, 63-72 (1991).
- “ラジカルからの結晶成長—ホウ素薄膜のCVDを例として”, 小松正二郎, New Diamond 7 [2], 2-7 (1991).
- “Structural defects of a diamond film”, Y. Moriyoshi, S. Komatsu, K. Okada, T. Ishigaki and N. Setaka, Solid State Ionics 49, 175-181 (1991).
- “Growth steps and each pits appearing on {100} planes of diamonds prepared by combustion-flame deposition method”, K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto and Y. Moriyoshi, J. Crystal Growth 108, 416-420 (1991).
- “Morphology of diamonds prepared in a combustion flame”, K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto and Y. Moriyoshi, J. Materials Sci. 26, 3081-3085 (1991).
- “Effects of plasma and/or 193 nm excimer-laser irradiation in chemical-vapor deposition of boron films from $B_2H_6 + He$ ”, S. Komatsu, M. Kasamatsu, K. Yamada and Y. Moriyoshi, J. Appl. Phys. 71[11], 5654-5664 (1992).
- “Evaluation of the surface structure of diamond films prepared in a combustion flame by surface-enhanced Raman scattering”, K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto and Y. Moriyoshi, Appl. Phys. Lett. 60 [8], 959-961 (1992).
- “Surface and step reconstructions on {100} and {111} planes of diamonds prepared by combustion-flame deposition”, K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto and Y. Moriyoshi, J. Appl. Phys. 71 [10], 4920-4924 (1992).
- “Combustion-flame deposition of diamond”, K. Okada, S. Komatsu and Y. Moriyoshi, J. Chemical Vapor Deposition 1, 157-180 (1992).
- “Spontaneous growth of whiskers from and interlayer of Mo_2C beneath a diamond particle deposited in a combustion-flame”, K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto and Y. Moriyoshi, J. Crystal Growth 116, 307-313 (1992).
- “Novel etching method for MgO {100} by using a combustion-flame”, K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto and Y. Moriyoshi, J. Crystal Growth 121, 250-253 (1992).
- “レーザーアシステッドプラズマCVDによるcBNの成長”, 小松正二郎, New Diamond, 9 [1], 32-34 (1993).
- “Structural stability of hydrogenated (100) surface of cubic boron nitride in comparison with diamond”, S. Komatsu, W. Yarbrough and Y. Moriyoshi, submitted.
- “Photochemical depassivation of hydrogenated (100) N surface of cBN”, S. Komatsu, submitted.

“A stable anionic site on hydrogenated (111) surface of diamond resultant from a hydrogen atom removal under CVD conditions”, S. Komatsu, submitted.

“A stable anionic site on hydrogenated (111) surface of cubic boron nitride resultant from a hydrogen atom removal under CVD conditions”, S. Komatsu, submitted.

4.2 特 許

[1] United States Patent No. 5, 286, 533. Feb. 15, 1994 “Method of making hard boron nitride by a plasma CVD method employing beam irradiation” S. Komatsu, M. Kasamatsu, K. Yamada and Y. Moriyoshi

[2] 特許第1888313号「強制対流型プラズマ反応炉」平成6年12月7日小松正二郎, 守吉佑介

無機材質研究所研究報告書第85号
逆向型ラジカル源を用いた薄膜化技術に関する研究

発行日 平成7年11月13日

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番
電話 0298-51-3351
FAX 0298-52-7449
