グラファイトターゲットのレーザーアブレーションによる CN_x薄膜の作製

正員 青木 振一 (熊本工業大学)
正員 池上 知顯 (熊本大学)
正員 蛭原 健治 (熊本大学)

Preparation of CN_x Thin Films Using Graphite Target Pulsed Laser Ablation

Shin-ichi Aoqui, Member (Kumamoto Institute of Technology)
Tomoaki Ikegami, Kenji Ebihara, Member (Kumamoto University)

Carbon nitride (CN_x) thin films have been synthesized by a pulsed laser deposition system. The graphite carbon target is ablated in mixture of nitrogen and hydrogen ambient gas and the CN_x films were deposited on Si(100) and fused quartz glass. We investigated the effect of the substrate temperature (Ts) and the substrate negative bias voltage (Vs) on the infrared (IR) absorption characteristics. The IR absorption spectra show two characteristic absorptions as 1600 cm⁻¹ (C=N, C=C) and 2120 cm⁻¹ (C≡N). An optimum CN_x thin film deposition condition of Ts=150°C and Vs=-150V was obtained.

キーワード：レーザーアブレーション, パルスレーザーデポジション, CN_x薄膜, 赤外吸収特性

1. まえがき

カーボンナイトライド (CN_x) は高硬度の複合材料であり, LiuとCohenらによると β -C₃N₄の構造でダイヤモンドを越える硬度が予想されている⁽¹⁾。さらに高い化学的安定性や電界電子放出の特徴から強い関心が持たれている。現在までに多くのCN_x薄膜の作製法が提案されているが, 多くの方法で, 薄膜中への窒素取り込みを充分多くすることが難しく, 成膜法の開発が望まれている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。特に理論的に超高硬度が予想される, β -C₃N₄に関しては単結晶化薄膜の報告はほとんど見られない。

本研究においてはパルスレーザーデポジション法 (Pulsed Laser Deposition: PLD法) を用いてCN_x薄膜作製を行った⁽⁵⁾⁽⁶⁾。雰囲気ガス, レーザフルエンスなどの堆積条件を変化させ, CN_x薄膜のほかグラファイト薄膜, ダイヤモンドライク・カーボン (DLC) 薄膜の膜形成プロセスと膜質特性を調べている。グラファイトターゲットのアブレーションにより放出される粒子 (C, C⁺, C₂⁺, 電子など) は雰囲気ガス (N₂, H₂) との衝突励起・電離などにより気相反応を行い, 基板上にCN_x膜を堆積する。また, 薄膜中での炭素と窒素の結合状態はCN_x薄膜特性を支配する要因であり, 炭素と窒素の結合状態は, 分子の伸縮や偏角に基づく固有の赤外波数域の吸収を示す。ここでは炭素, 窒素の結合において特徴的な2重結合, 3重結合, その他に単結合, D-band (sp³-C結

合状態つまりDLC的結合に窒素が結合した構造による吸収, 波数域1230-1410cm⁻¹), G-band (sp²-C結合状態, つまりグラファイト的構造に窒素が結合した構造による吸収, 波数域1520-1590cm⁻¹) について検討を行い, 薄膜中のCN_xが成膜時の基板温度, 基板バイアスとどのような関連があるかを調べた⁽⁷⁾⁽⁸⁾。さらに窒素ガスと水素ガス中でのプラズマブルームの特性と, CN_x薄膜の光学ギャップ特性の検討を行った。炭素原子のダングリングボンドの水素原子終端効果を, CN_x薄膜とDLC成膜時について比較検討を行った。

2. 実験装置

図1に本研究に用いたPLD装置の概略を示す。真空容器はステンレス製でターボ分子ポンプにより基底真空度1.0×10⁻⁶Torrまで排気され, 高純度ガス (窒素, 水素) をマスフローメータにより導入する。ターゲットは30mm径のグラファイト・カーボン (高純度化学製: 純度99.999%) を回転機構を備えてたターゲットホルダーに取り付けた。光源としてKrFエキシマレーザ (Lambda Physik Model LPX305icc, 最大エネルギー850mJ, λ=248nm, パルス幅25ns) を用いた。レーザ光はレンズで集光された後, グラファイトターゲットに対し, 45°の角度で入射した。ターゲット面で1.8×2.8mm²のスポットサイズで, 最大レーザフルエンスは8J/cm²である。基板には赤外吸収測定用にSi(100), 可視紫外透過特性測定用

に石英基板を用いた。基板は、IRランプにより加熱し、温度測定は、基板ホルダーに取り付けた熱電対により行った。また、基板はステンレス製基板ホルダーにマウントされ直流負バイアス(0~250V DC)を印加した。

赤外吸収特性の測定にはフーリエ変換型赤外分光光度計

(島津FTIR 8200A)を用いた。実験に用いたSi基板は赤外透過率が低いため、FTIRには反射測定ユニットを搭載し反射計測を行った。光学ギャップの測定には可視紫外分光光度計(島津UV-160)を用いた。

成膜時の条件を表.1に示す。

図1 CN_x薄膜作製に用いたPLD装置

Fig.1. Schematic of PLD system for CN_x film preparation

表 1 CN_x 薄膜成膜条件

Table.1. Deposition condition of CN_x thin film preparation

	CN _x thin films	
Ambient gas	N ₂	N ₂ + H ₂
Gas pressure	100mTorr	N ₂ partial pressure 100mTorr with H ₂ gas 3~50%
Target	Graphite target (purity 99.999%)	
Fluence	4~8 J/cm ²	
Number of laser pulses	9,000~36,000	
Target-Substrate distance	40mm	
Base pressure	~1.0x10 ⁻⁶ Torr	
Substrate temperature	Room temperature~250℃	Room temperature
Substrate negative bias voltage	0~-250V	-150V
Substrate	Fused quartz, Si(100)	

3. 実験結果及び検討

<3・1> CN_x薄膜成膜の赤外吸収特性

窒素ガスを導入し圧力100mTorrの条件で、基板温度、基板バイアス電圧を変化させて、CN_x薄膜の成膜を行った。レーザフルエンスは6J/cm²である。膜厚は約600nmである。基板はSi(100)でFTIRによって赤外吸収特性を測定した。図2(a)に基板負バイアス一定(-150V)、図2(b)に基板温度一定(150℃)の条件におけるCN_x薄膜の赤外吸収特性を示す。殆どの薄膜で2120cm⁻¹付近にC≡Nの結合が確認された。また1600cm⁻¹近傍に大きな幅広い吸収を観測した。これはC=N 2重結合伸縮、C=C 2重結合伸縮の両方の成分と考えられるが、水素を背景ガスとした場合及び超高真空中でDLC成膜の場合には、1600cm⁻¹近傍の吸収はほとんど観測されないことより、C=N 2重結合の割合が多いと考えられる。

図2の特性において、C=N 2重、C≡N 3重結合の吸収スペクトルは、Y.SudaらのNd:YAG(λ=532nm)のCN_x作製膜の結果とほぼ一致している⁶⁾。さらに、R.SotoらがArFエキシマレーザ(λ=193nm)を用いた実験では背景ガスにアンモニアを用いてCN_x膜を作製し基板温度が100℃、150℃では我々の結果と同様にC=N 2重、C≡N 3重結合の大きな吸収を示している⁶⁾。Z.M.Renらの実験ではNd:YAG λ=532nmとλ=355nmにおいて、FTIRの吸収特性にレーザ波長依存性を観測し、短波長のλ=355nmの成膜は、良好な膜質が得られないと結論づけている⁶⁾。Z.M.Renらは窒素源としてイオン源を用いて、シリコン基板に直接窒素イオンを打ち込んでいる。この場合、気相における炭素と窒素の反応を生じないため、我々やY.SudaらおよびR.Sotoらの結果と異なったものと考えられる。これらの炭素と窒素の気相反応が成膜に依存する場合は、532nmの可視レーザから193nmの紫外レーザによる、CN_x薄膜の赤外吸収特性は、強い波長依存性を示さない。

図2 CN_x薄膜の赤外吸収特性 (a): 基板負バイアス電圧一定 (b) 基板温度一定

Fig.2. IR spectra of CN_x films (a): Constant substrate negative bias voltage (-150V) (b): Constant substrate temperature (150℃)

基板温度一定で、負バイアスを0Vから-250Vまで変化させた場合の赤外吸収特性は、-150Vにおいて 2120cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 近傍の吸収がいずれも最大になっている。また、負バイアスを一定にして、基板温度を変化させた場合は、 150°C で 2120cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 近傍の吸収がいずれも最大になっているが、 250°C 以上の条件では、 2120cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 近傍の吸収がいずれも小さくなっている。また、 150°C 以上では室温成膜では観測されない 1230cm^{-1} に吸収が現れてくる。これは sp^3C 結合に窒素が結合したD-band (1250cm^{-1} 近傍)と考えられる。さらに 300°C の場合にはグラファイト層 (sp^2C)に窒素が結合したG-band ($1520\sim 1590\text{cm}^{-1}$)の大きな吸収が見られる。

この-150V、 150°C における 1600cm^{-1} 近傍の吸収は、最大吸収を示した後で波数の小さい方向にブロードに広がっていく。これは、 $\text{C}=\text{N}$ 2重結合の 1600cm^{-1} 付近の吸収に加えG-band、D-bandの吸収が大きく現れてくるためである。以上については、炭素、窒素の結合の伸縮モードの吸収について述べたが、グラファイト相の偏角モード (700cm^{-1})の吸収も観測され、基板温度の上昇に伴い、吸収が増大している。以上より、基板温度は 150°C を越えると、伸縮、偏角モードの吸収が増加し、グラファイト化が進み、良好な膜質が得られない。

基板負バイアス電圧の印加効果は、気相中の電離成分 (C^+ および N^+ 、 N_2^+)を基板面へ加速するが、反面レーザープラズマが、基板電位の影響を受け、プラズマの状態を変化させる可能性がある。したがって、電圧に対する依存性が現れてくる。また、電圧を上昇させると背景ガス圧力を 100mTorr で成膜しているため、定常な窒素気体放電を起こしやすくなってくる。本実験においても、 -300V 以上では窒素定常放電になってしまい、ピンホール等が出来るなど良質の成膜はできなかった。窒素イオンを負バイアス

により加速して薄膜へ注入する効果を高めるには直流高電圧は不適であり、圧力を大幅に下げ、かつ高速パルス電圧を印加する方法が開発されている。以上より、本研究の実験では 100mTorr のCNx成膜条件では、基板温度 150°C 、負バイアス-150Vが最適成膜条件であることがわかった。

<3・2> 窒素、水素混合ガス中のCNx薄膜

成膜と可視、紫外特性及び赤外吸収特性

窒素ガスのみ導入時のCNx薄膜は可視・紫外透過特性は非常に低く、不透明に近い。成膜時に水素ガスを混合することにより、DLCの成膜時における水素原子の炭素原子終端効果と同様に、光学特性は改善可能と考えられる。基板として石英とSi(100)を用いた。図.3に N_2 ガス中への H_2 ガス添加量を変化させた時のCNx膜の可視・紫外透過特性を示す。50% (分圧 100mTorr)の水素添加の場合は、薄膜特性は透明性が高くDLCに近いものになる。しかし、水素3% (分圧 3.09mTorr)の添加においても、十分な可視透明性が得られた。図.3の水素100%の透過特性が示すDLCの成膜の場合、大幅な可視・紫外透過特性の改善が図れるが、この場合の水素圧力は 800mTorr であり、 100mTorr 以下のガス圧力では、十分な透過特性が得られない。しかし、窒素ガスに水素ガスを添加の場合はわずかな水素量で、窒素のみの時と比較し大幅な透過特性が改善する事がわかった。図.3のTauc Plotを図.4に示す。3%~50%の水素添加により $1.4\sim 1.9\text{eV}$ の光学ギャップが得られた。わずかな水素添加で改善が図れる理由は、成膜に適性な N_2 背景ガス圧力が存在するからである。たとえば、反応性の無いヘリウムガスを導入してDLC成膜を行った場合でも、適正なHeガス圧力により、可視・紫外光学特性は向上する。

図.3 CNx薄膜の可視・紫外透過特性 (水素ガス添加)
Fig.3. Optical transparency characteristics of the CNx thin films

図.4 図.3のTauc PlotによるCNx薄膜の光学ギャップ特性
Fig.4. Tauc plots of the Fig.3.

図5 CN_x薄膜の赤外吸収特性 (窒素と水素の混合ガス)
Fig.5. IR spectra of CN_x thin films (Mixture of N₂ and H₂)

次に炭素と水素の結合が、どの程度薄膜中に存在するかを調べた。赤外吸収特性を図5に示す。炭素と窒素の結合に関しては2120cm⁻¹近傍にC≡Nの結合と1600cm⁻¹近傍にC=N 2重結合伸縮、C=C 2重結合伸縮の両方の大きな吸収を観測した。しかし、水素100%におけるDLC成膜では大きく観測されるsp³CH₂ (2925cm⁻¹), CH₃ (2870cm⁻¹)の吸収は観測されなかった⁹⁾。水素添加量の影響に関しては、20%を越えると2120cm⁻¹の吸収ピークは非常に小さくなり、それ以上では確認できなくなった。薄膜がCN_xからDLCに近くなっているためと考えられる。しかし、1600cm⁻¹近傍の吸収は水素100%でも大きな値は観測されないため、C=Cの成分はそれほど多くなく、C=Nの成分が薄膜中にかなり多いことがわかる。このことは水素ガス分圧が低いことによる当然の結果である。したがって、10%程度以下の水素添加量の場合は、薄膜の大部分は窒素ガスのみの成膜と同様に、CN_x薄膜を形成していると考えてよい。

グラファイトのアブレーションによりCN_x薄膜を作製する場合、CN分子が気相中に存在する事すでに多くの報告がある¹⁰⁾。我々もレーザーブルームの発光分光により確認をしている。したがって、薄膜が堆積していく条件では、CN分子として基板に到達するものと、薄膜表面反応によるものと両方があると考えられる。この表面反応によるCN形成は、基板バイアスおよび基板温度の調整により制御可能である。さらに水素ガスを導入すると、気相ではCHの分子も生成される⁹⁾。これが、光学特性を大幅に改善させる要因であるが、水素添加量は非常に低くても、十分であること

が示された。たとえば、DLC成膜で水素ガスの使用を極力減らし、酸化物薄膜との積層膜を作製したい場合、低い水素分圧で硬度を確保したうえで、透明性の改善が出来る可能性も考えられ、混合ガスのCN_x成膜はさらに詳しい研究が望まれる。

4. むすび

本論文では、KrFエキシマレーザを用いてグラファイトターゲットを窒素ガスおよび窒素、水素混合ガス中でアブレーションをおこない、CN_x薄膜の成膜を行った。本論文の結論を以下に示す。

(1) シリコン基板上へのCN_x薄膜の作製においては、基板加熱、基板負バイアスにより、薄膜特性が大きく変わる。C=N 2重結合の結合に注目した場合、基板温度150℃、負バイアス-150Vの時が最適条件となった。

(2) 窒素ガスと水素ガスを混合して作製したCN_x薄膜の赤外吸収特性から、C=N (1600cm⁻¹付近) 結合の吸収は水素ガスの混合量には敏感でないことが示された。また、可視紫外の透過特性はわずかな水素の添加でも、2eV程度の光学ギャップが得られた。これより可視域における光学的透明性をそなえた、CN_x薄膜の作製の可能性が示された。最後に本研究を遂行するにあたり、薄膜分析に御協力いただいた、九州東海大学松本敏之助教授に感謝します。

(平成10年10月5日受付, 平成11年1月20日再受付)

文献

- (1) A.Y.Liu. and M.L.Cohen., Science, 245,841 (1989).
- (2) M.Y.Chen, X.Lin, V.P.David, Y.W.Chung, M.S.Wong and W.D.Sproul : "Growth and characterization of C-N thin films", Surface and Coatings Technology, 54/55, 360 (1992).
- (3) F.Fujimoto and K.Ogata : "Formation of carbon nitride films by means of ion assisted dynamic mixing (IVD) method", Jpn.J.Appl.Phys. Vol.32, L420 (1993).
- (4) N.Nakayama, Y.Tsuchiya, S.Tamada, K.Kosuge, S.Nagata, K.Takahiro and S.Yamaguchi : "Structural properties of amorphous carbon nitride films prepared by reactive RF-Magnetron sputtering", Jpn.J.Appl.Phys. Vol.32, L1465 (1993).
- (5) Y.Suda, T.Nakazono, K.Ebihara, K.Bada and S.Aoqui : "Pulsed laser deposition of carbon nitride thin films from graphite targets", Carbon Vol.36, No.5-6, 771 (1998).
- (6) R.Soto, P.Gonzalez, X.Redondas, F.G.Parada, J.Pou, B.Leon, M.Perez-Amor, M.F.da Silva and J.C.Souares : "Growth and characterization of carbon nitride thin films prepared by laser ablation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 136-138, 236 (1998).
- (7) S.Kobayashi, S.Nozaki, S.Fukui, S.Masaki, : "Carbon nitride thin films deposited by the reactive ion beam sputtering technique", Thin Solid Films 281-282, 289 (1996).
- (8) D.Li, Y.Chung, S.Yang, M.Wong, F.Adibi, W.D.Sproul, : "Infrared absorption and nucleare magnetic resonance studies of carbon nitride thin films prepaed by reactive magnetron sputtering", J.Vac.Sci.Technol.A12(4),1470 (1994)
- (9) Z.M.Ren, P.N.Wang, Y.C.Du, Z.F.Ying and F.M.Li , : "Optical studies on the deposition of carbon nitride films by laser ablation", Appl.Phys. A. 65, 407 (1997).
- (10) S.Aoqui, T.Ikegami, Y.Yamagata, K.Ebihara, : "Optical emission study of the laser plasma plume produced during diamondlike carbon thin films preparation", Thin Solid Films Vol.316, 40 (1998).
- (11) E.Aldea, A.Paola, G.Dinescu, A.Luches & A.Perrone, : "Optical emission diagnostic of laser-induced plasma during CNx film deposition", Jpn.J.Appl.Phys. Vol.36, 4686 (1997).

青木 振一

(正員) 1957年3月28日生まれ。83年3月筑波大学大学院理工学研究科修士課程修了。85年2月沼津工業校等専門学校電気工学科助手, 87年同講師, 93年同助教授, 97年4月熊本工業大学工学部電気工学科助教授, 現在に至る。プラズマレーザによる高硬度薄膜作製プロセスの開発に関する研究に従事。応用物理学会, 日本物理学会, 情報処理学会, 応用数学会員。

池上 知顯

(正員) 1955年9月1日生まれ。80年3月九州大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月同大学工学部電気工学科助手, 88年4月熊本大学工学部電気情報工学科助手, 90年2月同助教授, 96年7月より1年間ミシガン州立大学客員助教授, 現在に至る。レーザ誘導放電, レーザによる酸化物超伝導体薄膜作製プロセスの開発, 太陽光発電などに関する研究に従事。工学博士。応用物理学会, プラズマ・核融合学会, IEEE会員。

蛭原 健治

(正員) 1941年10月27日生まれ。67年3月九州大学大学院修士課程修了。同年大阪市立大学理学部助手, 69年山口大学工学部講師, 75年熊本大学工学部助教授, 84年2月同教授, 現在に至る。高温超伝導薄膜作製プロセスの開発と超伝導の応用, プラズマプロセス工学に関する研究に従事。工学博士。電子情報通信学会, 応用物理学会, 静電気学会, 日本物理学会, MRS学会会員。