グラファイト/炭化ホウ素複合ターゲットを用いた 反応性スパッタ法による B-N-C 薄膜の作製*

柴田 薫**・吉田 久良**

(受付1991年11月8日, 掲載決定1992年2月8日)

Preparation of B-N-C Films by Reactive Sputtering of Graphite/Boron Carbide Composite Target

Kaoru SHIBATA and Hisayoshi YOSHIDA

(Government Industrial Research Institute, Kyushu, Shuku, Tosu 841)

(Received November 8, 1991, Accepted February 8, 1992)

B-N-C films were prepared by reactive sputtering of a graphite/boron carbide composite target in N_2 atmosphere. The films prepared with various deposition parameters, such as position of the substrate, sputtering pressure, and N_2 partial pressure of the sputtering gas, were studied using X-ray photoelectron spectroscopy and IR transmission spectroscopy. The carbon concentration of the films decreased with decreasing N_2 partial pressure, while boron concentration increased with decreasing N_2 partial pressure. By contrast, nitrogen and oxygen concentrations of the films were independent of N_2 partial pressure. Based on the binding energies of 1s electrons for C, B, and N and IR spectra, the chemical bonds were discussed, and the formation of B-N and C-N bonds was confirmed.

1. はじめに

BNC は, 窒化ホウ素よりすぐれた熱的・化学的安定性や高温における電気絶縁性を有していることが報告され¹⁾, 新しいタイプの高温用エンジニアリングセラミックス材料として注目されはじめている。また, アモルファス BNC 薄膜はすぐれた光透過率や適度の引っ張り応力を有していることが報告され²⁾, X 線リソグラフィのマスクメンブレンへの応用も検討されはじめており, BNC の薄膜化に関する研究の発展が強く望まれている。しかしながら, BNC の合成法や特性評価に関する研究は緒についたばかりで, BNC 薄膜の研究報告例³⁾は少なく, しかもそれらのほとんどが CVD 法により作製されるために生成薄膜は水素を含んでいる。

著者らはこれまでに, グラファイトと窒化ホウ素から

なる複合ターゲットを用いた高周波マグネトロンスパッタ法により, 水素を含まない B-N-C 薄膜の作製を試み, その膜特性を報告した⁴⁾が, B-N と炭素との化学結合を確認することが出来なかった。本論文では, グラファイトと炭化ホウ素からなる複合ターゲットを用いた窒素による反応性スパッタ法により薄膜を作製し, それらの膜特性について報告する。生成薄膜のキャラクタリゼーションは, 光電子スペクトルや赤外吸収スペクトルを測定することにより行なった。

2. 実験方法

使用したスパッタ装置は, 日電アネルパ(株)製の高周波マグネトロントイプ SPF-210H である。装置の電極配置を Fig. 1 に示す。ターゲットには, 直径 4 インチの半円盤状のグラファイトと炭化ホウ素を接合したものを使用した。ターゲットと基板の距離は 40 mm である。基板には, 縦横 10 mm 厚さ 1 mm のガラス板または直

* 平成 3 年 3 月 29 日第 38 回応用物理学関係連合講演会で講演

** 工業技術院九州工業技術試験所 (〒841 鳥栖市宿町)

Fig. 1 Electrode configuration of the r.f. sputtering system.

Table 1 Sputtering conditions

RF Power (13.56 MHz)	400 W
Working Gas Pressure	0.5~1.5 Pa
Target-Substrate Distance	40 mm
N ₂ /(N ₂ +Ar)	10~100%
Deposition Rate	30~66 nm/min
Substrate Temperature	~80°C

径10 mm 厚さ約1 mmの臭化カリウムペレットを使用し、Fig. 1に示すように4個を基板ホルダー上に20 mm等間隔にセットして、同時に成膜を行なった。以下、Fig. 1に示される各基板を基板1, 2, 3, 4と呼ぶ。成膜中の基板温度は、熱電対による測定から約80°Cと推定される。

薄膜の作製手順は以下のとおりである。まず、スパッタ装置のスパッタ室を 10^{-5} Pa台まで排気した後にアルゴンガスを1 Paまで導入し、基板前面をシャッターで覆い高周波電力400 Wで1時間のプレスパッタを行ないターゲット表面を清浄化した後、再びスパッタ室を排気して所定の条件で本スパッタを行なった。Table 1に本スパッタの条件を示す。スパッタガスには窒素（純度99.99%）を使用した。その希釈にはアルゴン（純度99.999%）を使用した。

生成した薄膜の厚さは、(株)東京精密製の表面粗さ計サーフコムで測定した。

光電子スペクトルは、縦横10 mmのガラス基板上に堆積させた試料を、180°半球型静電アナライザーを備えた理学電機工業(株)製のXPS-7000により測定した。本装置のX線源はMgK α 線で、測定はすべて8 kV, 20 mAで行なった。測定条件は、アナライザーの入出射スリッ

Fig. 2 Thickness profiles of BNC films prepared by reactive sputtering of graphite/boron carbide composite target at various sputtering pressures. The sputtering conditions were 400 W (r.f. power) and 15 min (deposition time).

ト径5 mm, ステップエネルギー0.1 eV, パスエネルギー25 eV, サンプリング時間0.1 sec/ch, 繰り返し回数10に設定した。光電子スペクトルの測定は、試料面に対して垂直方向からカウフマンタイプのイオン銃で加速電圧300 V, 1分間のアルゴンイオンエッチングを行ない、試料表面の汚れを除去した後に行なった。測定中の真空中は 2×10^{-7} Pa以下であった。

赤外吸収スペクトルは、直径10 mm 厚さ約1 mmの臭化カリウムペレット上に、約2000Åの厚さに堆積させた試料を、日本分光工業(株)製のIR-810により測定した。本装置はダブルビーム分散型分光器で、その分解能は 2.7 cm^{-1} (1000 cm^{-1} にて)である。測定はすべて透過率モードで行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 膜厚分布と析出速度

高周波電力400 Wのもとで、15分間成膜した時の各基板における膜厚の、窒素スパッタ圧力をパラメーターにした基板位置依存性をFig. 2に示す。また、高周波電力400 W, スパッタ圧力1 Paのもとで、15分間成膜した時の各基板における膜厚の、窒素分圧をパラメーターにした基板位置依存性をFig. 3に示す。

Fig. 2において、グラファイト側の基板上の析出速度の方が炭化ホウ素側のものよりも相対的に速い結果が得られたのは、窒素イオンによる炭素のスパッタ率が、炭化ホウ素のそれよりも大きいことを示す。また、窒素スパッタ圧力が大きくなるとともに析出速度も速くなる結果も得られた。

Fig. 3に示されるように、スパッタ圧力一定のもとで窒素分圧が大きくなった時、グラファイト側の基板上の

Fig. 3 Thickness profiles of the films prepared by reactive sputtering of the composite target at various N_2 partial pressures. The sputtering conditions were 400 W (r.f. power), 1 Pa (total sputtering pressure) and 15 min (deposition time).

析出速度が大きくなる結果が得られたのは、窒素イオンによる炭素のスパッタ率が、アルゴンイオンによる場合よりもかなり大きいとと考えられる。

3.2 光電子スペクトル

測定された光電子スペクトルから、薄膜を構成する元素は炭素、ホウ素、窒素、酸素、およびアルゴンであることが確認されたが、アルゴンは成膜中やエッチング中に薄膜の中に混入したと考えられ、しかも化学的に不活性であり C-B-N 化合に関与しないと考えられることから、薄膜中のアルゴンを考察の対象から除外した。また、アルゴンイオンエッチングによる表面層除去後は、深さ方向に組成が一定であると仮定して以下の考察を行った。

高周波電力400 Wのもとで、スパッタ圧力を変えて各基板上に堆積させた試料から得られた各元素の1 s ピークの積分強度から、薄膜の組成割合を求めた。それらを Fig. 4, 5, および 6 に示す。ただし、ピークの積分強度は光電離断面積と平均自由行程で補正した。また、酸素は最大で4%程度含まれているが、スパッタ圧力にはほとんど依存しないため図には示していない。

炭素とホウ素の組成割合は、基板の位置に対してそれぞれ逆の方向に増加、あるいは減少する。これは、ターゲットであるグラファイトと炭化ホウ素の相対的位置から当然と考えられる。また同一基板上での炭素とホウ素の組成割合は、スパッタ圧力が0.5~1.5 Paの間ではあまり変化しないが、スパッタ圧力一定のもとで窒素分圧が小さくなれば炭素は減少し、ホウ素は増加する。これは、Fig. 3 に示されるようにスパッタ圧力一定のもとで、窒素分圧が小さくなった時の析出速度の減少の程度

Fig. 4 Carbon concentration profiles of the films prepared by reactive sputtering of the composite target. The r.f. power was 400 W. The total gas pressure in the cases marked with * was 1.0 Pa.

Fig. 5 Boron concentration profiles of the films prepared by reactive sputtering of the composite target. The sputtering conditions were the same as in Fig. 4.

Fig. 6 Nitrogen concentration profiles of the films prepared by reactive sputtering of the composite target. The sputtering conditions were the same as in Fig. 4.

Table 2 Binding energies of 1s core electrons

Carbon	283.8~285.3 eV
Boron	190.2~190.7 eV
Nitrogen	398.5~399.5 eV

が、炭化ホウ素側よりグラファイト側の方が大きいために相対的に炭素の組成割合が減少し、ホウ素のそれは逆に増加すると考えられる。

窒素の組成割合は、基板の位置に対してホウ素と同じ傾向を示す。このことは、窒素とホウ素との化合性が窒素と炭素とのそれよりも大きいためと考えられる。また同一基板上では、窒素分圧が0.1 Pa の場合以外ほとんど同じ値を示すことから、窒素の組成割合はスパッタ圧力にあまり影響を受けないと考えられる。

次にホウ素、炭素、および窒素の1sピークの結合エネルギーの値を求めた。それらをTable 2に、また各元素の結合エネルギーの最大値および最小値を示す1sピークの線形をFig. 7に示す。ただし、各ピークに対してアルゴンの $2p_{3/2}$ ピーク(242.3 eV)⁵⁾を基準とした帯電補正を行なった。炭素の1sピークは、薄膜中の窒素の組成割合がホウ素の組成割合より多ければ相対的に大きな値を示し、逆にホウ素の組成割合の方が窒素の組成割合より多ければ小さな値を示した。これは、先ずホウ素と窒素が隣接して化学結合を形成し、過剰な窒素あるいはホウ素が炭素と隣接する。窒素の方がホウ素より電気陰性度が大きいので、窒素と隣接した炭素の1sピークの方が、ホウ素と隣接したものより大きな値を示したと思われる。ホウ素の1sピークは、窒化ホウ素のホウ素の1sピークの文献値(190.2 eV)⁶⁾に近い値を示し、薄膜中のホウ素の組成割合が窒素の組成割合より多くなると、わずかに低エネルギー側へシフトした。これは、過剰になったホウ素が窒素より小さい電気陰性度をもつ炭素と隣接するようになったためと思われる。炭化ホウ素のホウ素の1sピークの値(186.7 eV)⁶⁾が窒化ホウ素のそれよりも小さいことから妥当と思われる。窒素の1sピークは、ホウ素を多く含む膜ほど小さな値を示し、最小値は窒化ホウ素の窒素の1sピークの文献値(398.2 eV)⁷⁾に近い値を示した。また、薄膜中のホウ素の組成割合が減少し炭素の組成割合が増加してくるとピークは高エネルギー側へシフトした。これも、ホウ素より大きい電気陰性度をもつ炭素が窒素に隣接するようになったためと思われる。これら1sピークのシフトは、炭素、ホウ素、および窒素が原子のレベルで互いに近接しているために生じていると考えられ、生成薄膜が窒化

Fig. 7 Photoelectron spectra of the films prepared by reactive sputtering of the composite target. The carbon 1s spectra are shown in Fig. 7a, boron 1s in Fig. 7b, and nitrogen 1s in Fig. 7c. In Fig. 7a the film indicated by the solid line contains 20% nitrogen and 10% boron, and the film indicated by the dotted line contains 22% nitrogen and 42% boron. In Fig. 7b the film indicated by the solid line contains 30% nitrogen and 30% boron, and the film indicated by the dotted line contains 15% nitrogen and 20% boron. In Fig. 7c the film indicated by the solid line contains 68% carbon and 10% boron, and the film indicated by the dotted line contains 33% carbon and 42% boron.

Fig. 8 IR transmission spectra of the films prepared by reactive sputtering of the composite target in N_2 -Ar gas mixtures.

ホウ素と炭素の単なる混合物ではないことを示唆する。このことは、Kanerら⁸⁾がCVD法により作製したBNC薄膜のESCAスペクトルから、生成薄膜がBNと炭素の単なる混合物ではないと報告したことと一致する。

3.3 赤外吸収スペクトル

高周波電力400 W、スパッタ圧力1 Paのもとで、種々の窒素分圧で基板3の位置の臭化カリウムベレット上に堆積させた試料の赤外吸収スペクトルをFig. 8に示す。

生成薄膜のスペクトルは、 2200 cm^{-1} 付近、 1300 cm^{-1} 付近、および 750 cm^{-1} 付近の三つの吸収帯から成っている。これらの吸収帯がかなりブロードであることは、生成薄膜の結晶性がかなり悪いことを示す。

Fig. 5および6に示されるように同一基板上で窒素分圧が小さくなればホウ素の組成割合は増加し窒素のそれは窒素分圧が0.2 Paまではほとんど変わらないことから、窒素分圧が小さくなれば窒素と隣接するホウ素は減少し、炭素と隣接するホウ素は増加することがわかる。また、B-N結合の伸縮振動(1383 cm^{-1})⁹⁾、変角振動(819 cm^{-1})⁹⁾、およびB-C結合の伸縮振動(1085 cm^{-1})⁹⁾がすでに報告されていることなどから、 1300 cm^{-1} 付近と 750 cm^{-1} 付近の吸収帯は、B-N結合の伸縮振動と変角振動が炭素と隣接するホウ素の増加と共に低波数側へシフトしたのと考えられる。

2200 cm^{-1} 付近の吸収帯は、その強度が窒素分圧と共に大きくなることや、この付近にC-N多重結合の伸縮振動¹⁰⁾が報告されていることから、C-N多重結合によるものと思われる。

4. ま と め

半円盤状のグラファイトと炭化ホウ素を接合した複合ターゲットを用いた窒素による反応性スパッタ法により、室温でBNC薄膜の作製を試みた。基板の位置、スパッタ圧力、およびスパッタガスの窒素分圧を変えて作製した薄膜の光電子スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定して、それらの特性を調べた結果、以下のことを結論とした。

(1) $0.5\sim 1.5\text{ Pa}$ の範囲であるが、スパッタ圧力が大きくなると薄膜の析出速度は増加する。増加の程度は、グラファイト側の方が炭化ホウ素側より大きい。これは、窒素イオンによる炭素のスパッタ率が、炭化ホウ素のそれよりも大きいことによる。

(2) 生成薄膜を構成する元素は炭素、ホウ素、窒素および酸素である。これらのうち炭素とホウ素の組成割合は、基板の位置に依存するのは当然であるが、基板の位置が同じでもスパッタガスの窒素分圧にも依存して変化する。これは、窒素イオンによる炭素のスパッタ率が、アルゴンイオンによる場合よりもかなり大きいことによる。窒素の組成割合は、スパッタガスの窒素分圧が0.2 Pa以上ではほとんど変化せず、酸素の組成割合はスパッタガスにほとんど依存しない。

(3) 生成薄膜中の炭素、ホウ素、および窒素の1sピークに、わずかではあるが隣接原子の違いによると思われるシフトが観測された。またC-N結合と、隣接する炭素原子の影響を受けたB-N結合も確認された。これらのことは、生成薄膜が化合物としてのBNCではないが、ホウ素と窒素と炭素が原子のレベルで互いに近接し合ったB-N-C系物質であることを示唆する。

謝 辞

光電子スペクトル測定の便宜をはかって頂いた、同所材料開発部主任研究官萩尾剛氏に深く感謝する。

【文 献】

- 1) T. V. Dubovik and T. V. Andreeva: J. Less-Common Met. **117** (1986) 265.
- 2) 例えば以下のものがある。
 - ①川井哲郎，佐久間昭正：第49回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (1988)，5a-T-4.
 - ②中石雅文，山田雅雄，中川健二，杉島賢次，川島憲一，伴 保隆：第48回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (1987)，19-F-1.
 - ③C. R. アイヤ，森田慎三，服部秀三：第48回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (1987)，19-F-2.
- 3) 例えば以下のものがある。
 - ①A. W. Moor, S. L. Strong, G. L. Doll, M. S.

- Dresselhaus, I. L. Spain, C. W. Bowers, U. P. Issi, and L. Piraux: *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 5109.
- ②K. Montasser, S. Hattori, and S. Morita: *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 3185.
- 4) 柴田 薫, 吉田久良: *真空*, **34** (1991) 253.
- 5) S. Kohiki, T. Ohmura, and K. Kusao: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **28** (1983) 229.
- 6) D. N. Hendrickson, J. M. Hollander, and W. L. Jolly: *Inorg. Chem.* **9** (1970) 612.
- 7) T. A. Carlson: *Photoelectron and Augerelectron Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1975) p. 350.
- 8) R. B. Kaner, J. Kouvetakis, C. E. Warble, M. L. Sattler and N. Bartlett: *Mat. Res. Bull.* **22** (1987) 399.
- 9) 神森大彦, 佐藤公隆, 黒沢文夫: *分析化学*, **17** (1968) 1270.
- 10) 中西香爾: *赤外線吸収スペクトル—定性と演習—*, 南江堂 (1968) 34.