パルスレーザー堆積法による B-C-N 系薄膜の合成*

青井 芳史*¹・上條 栄治*¹

(受理2001年11月26日, 掲載決定2002年2月2日)

Synthesis of B-C-N Thin Films by Pulsed Laser Deposition

Yoshifumi AOI and Eiji KAMIJO

Faculty of Science and Technology, Ryukoku University, Seta, Otsu 520-2194, Japan

(Received November 26, 2001, Accepted February 2, 2002)

B-C-N thin films were deposited onto Si(100) substrates by pulsed laser deposition (PLD) using B_4C target under nitrogen radical beam irradiation. The deposited films were characterized by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The compositions of the films were almost $B_{45}C_{25}N_{30}$. FT-IR and XPS spectra indicate existence of B-C and C-N bonds as well as that of B-N and C-C bond within the films deposited at room temperature. Phase separation into graphite and h-BN was observed in the film deposited at high temperatures.

1. 緒 言

周期表上で互いに隣り合う軽元素である炭素, 窒素, ホウ素から構成される炭窒化ホウ素 (BC_xN_y) は, 炭素 (C) と窒化ホウ素 (BN) のハイブリッド化合物として注目されている新素材である¹⁾.

炭素と窒化ホウ素は, 共有結合性の強い物質であり, 構造も含め両者は互いによく似た性質を有している. 炭素の高温・高圧相はダイヤモンドであり, もっとも硬い材料である. 同様に, 窒化ホウ素の高温・高圧相は, 立方晶窒化ホウ素 (c-BN) で高硬度材料として利用されている. 一方, 常温・常圧相は, それぞれグラファイトと六方晶窒化ホウ素 (h-BN) がある. 両者とも層状構造を有する物質で, 層間がファンデルワールスカにより弱く結合しているため固体潤滑剤等に利用されている. このように, 力学的性質に関しては両者は互いによく似た性質を示すが, 電気・光学的物性に関しては非常に異なった性質を示す. 例えば, グラファイトは電気良導体であり, またその層間に種々の化学種を取り込む (イン

ターカレーション) 能力を有しているが, h-BN は絶縁体であり, 非常に強い酸としか反応せずインターカレーション化合物を形成することはない. このような特性を有する BCN 系化合物は, 両者の長所を合わせ持ち, 欠点を補う特性を有するとの期待が大きい新素材であり, 熱的性質, 化学的安定性, 絶縁体から半導体にいたる電気的性質等が, 組成比により広範かつ連続的に制御することが可能であると考えられており, 将来の高温エンジンアリング材料, 耐熱性・耐食性保護コーティング膜, 電子・光機能材料等への応用が期待されている²⁾.

本研究では, 炭化ホウ素 (B_4C) をターゲットとして用いたパルスレーザー堆積 (PLD) 法により BCN 系化合物薄膜等の作製を試み, 得られた薄膜について組成・構造について検討した.

2. 実験方法

本研究で用いた PLD 装置の概略図を Fig. 1 に示す. レーザーには, 波長 248 nm の KrF エキシマレーザーを用い, このレーザー光をターゲットに照射することによりターゲットをアブレーションし, ターゲットと対向に配置した基板上に薄膜を堆積した. ターゲットには, 炭化ホウ素 (B_4C) を用い, 基板には Si(100) を用いた.

* 平成13年10月18日 第42回真空に関する連合講演会で発表

¹⁾ 龍谷大学理工学部物質化学科 (〒520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町横谷 1-5)

Fig. 1 Schematic diagram of the PLD apparatus.

ターゲット上でのレーザーフルエンスは $3.02 \sim 8.89 \text{ J cm}^{-2}$ の範囲で変化させ成膜した。レーザーフルエンスを変化させての成膜は、基板を特に加熱することなく室温で行った。また、基板温度を室温から 600°C 間で変化させての成膜においてはレーザーフルエンスは 8.89 J cm^{-2} とした。成膜時に、 13.56 MHz のrfラジカルビーム源を用いて活性窒素種を薄膜成長表面に照射した。ラジカルビーム源は、PLDチャンバー内の窒素ガス圧 1.3 Pa 、rf電力 400 W で作動させた。

得られた薄膜の組成分析および構成元素の化学結合状態についてはX線光電子分光法(XPS)による検討を行った。XPSによる測定に先立ち Ar^+ イオンにより表面汚染層の除去を行った。ラマン分光(Raman)測定においては、励起光として波長 514.5 nm のアルゴンイオンレーザーを用いた。また、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)による評価、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察を行った。

3. 結果と考察

SEMによる観察より、得られた薄膜の表面は非常に平滑であることが明らかとなった。また、膜厚はいずれの薄膜も約 200 nm であった。

得られた薄膜中の構成元素の組成に関してはXPSより求めた。いずれの薄膜においても、酸素が数at%含まれていた。Fig. 2には、B, C, Nの各元素の組成とレーザーフルエンスの関係を示す。Fig. 2より明らかにように、レーザーフルエンスの違いによる組成の変化は小さく、レーザーフルエンスの高い条件で作製した薄膜において、若干の窒素の減少、炭素の増加が見られた。得られた薄膜の組成式は、それぞれ以下のようになった。 $\text{B}_{44}\text{C}_{22}\text{N}_{34}$ (3.02 J cm^{-2})、 $\text{B}_{45}\text{C}_{22}\text{N}_{33}$ (5.82 J cm^{-2})、 $\text{B}_{45}\text{C}_{27}\text{N}_{28}$ (7.19 J cm^{-2})、 $\text{B}_{44}\text{C}_{27}\text{N}_{29}$ (8.89 J cm^{-2})。

Fig. 2 Compositions of the films deposited at various laser fluence.

Fig. 3 FT-IR spectra of the films deposited at various laser fluence.

薄膜中の各元素の結合状態に関して、マクロな構造に関してはIRとRamanスペクトルより、ミクロな結合状態に関してはXPSスペクトルより検討した。Fig. 3には、得られた薄膜のIRスペクトルを示す。いずれのスペクトルにも 1300 cm^{-1} 付近と 750 cm^{-1} 付近にブロードな吸収バンドが見られた。これらの吸収バンドは六方晶構造のB-N面内伸縮振動とB-N-B面外変角振動に

Fig. 4 Raman spectra of the films deposited at various laser fluence.

基づくものと考えられ³⁾, B と N が結合を有していることが確認された. h-BN において, B-N 面内伸縮振動と B-N-B 面外変角振動はそれぞれ 1380 cm^{-1} および 810 cm^{-1} 付近に観察されるが, 本研究で得られた薄膜においてはいずれも低波数側へシフトしており, h-BN の基本構造が大きく乱れていることを示している. これは, h-BN 構造中の B あるいは N が C と置換されているためであると考えられた⁴⁾.

Fig. 4 には Raman スペクトルを示す. 1000 cm^{-1} 付近のピークと $1100\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ にブロードな散乱が見られた. 1000 cm^{-1} 付近のピークは基板の Si からの散乱であり, 514.5 nm の励起光が基板にまで到達していることを示しており, 薄膜が可視光に対して比較的透明であることを示している. ブロードな散乱はアモルファス炭素薄膜で見られる不規則黒鉛構造からの散乱に帰属されるものである. この不規則黒鉛構造からの散乱は, 成膜時のレーザーフルエンスが低くなるに従い強度が強くなっており, 低レーザーフルエンスで作製した薄膜は高レーザーフルエンスで作製した薄膜に比べて不規則黒鉛構造が発達していることが示唆された.

薄膜構成元素の結合状態に関しては XPS スペクトルより検討した. レーザーフルエンスを変えて作製した薄膜の B, C, N のそれぞれの元素の XPS スペクトルも C (グラファイト), B_4C および BN のスペクトルに比較してブロードであり, B-N, B-C, C-N 等の複数の結合様

Fig. 5 FT-IR spectra of the films deposited at various substrate temperatures.

Fig. 6 Raman spectra of the films deposited at various substrate temperatures.

式が薄膜中に存在していることが示唆された^{5,6)}. レーザーフルエンスの違いによるスペクトルの形状の変化はほとんど見られず, いずれのスペクトルもほぼ同様であ

った。

次に、レーザーフルエンス 8.89 J cm^{-2} で基板温度を室温から 600°C の範囲で変化させ成膜した。薄膜の組成は、基板温度の上昇により若干の炭素の減少が見られ、基板温度 600°C で合成した薄膜で $\text{B}_{46}\text{C}_{18}\text{N}_{36}$ であった。薄膜の IR スペクトルを Fig. 5 に示す。Fig. 5 より明らかなように、基板温度の上昇に伴い B-N 面内伸縮振動に帰属されるピークの高波数側へのシフトが観察され、基板温度 600°C で成膜した薄膜では h-BN において観察されるピーク位置 1380 cm^{-1} に一致した。また同時にピークのシャープ化も見られ、基板温度の上昇に伴い薄膜中の h-BN 構造の秩序性が向上することが明らかとなった。

Fig. 6 には基板温度を変化させ成膜した薄膜の Raman スペクトルを示す。基板温度の上昇と共に $1100 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ のブロードな散乱バンドの強度の上昇が見られた。このことは薄膜中の不規則黒鉛構造が基板温度の上昇に伴い発達していることを示している。

これら IR および Raman の結果より、基板加熱下で成膜した薄膜においては薄膜中で h-BN と炭素との分相が進むことが示唆された。

4. ま と め

窒素ラジカルビーム照射を併用したパルスレーザー堆積法により、ターゲットに炭化ホウ素 (B_4C) を用い B-C-N 系薄膜の合成を試みた。得られた薄膜の組成は、ほぼ $\text{B}_{45}\text{C}_{25}\text{N}_{30}$ の組成式で表され、成膜時のレーザーフルエンスの変化による組成の変化はそれほど見られな

かった。得られた薄膜の IR 測定より、薄膜中には h-BN 構造中の B あるいは N が C と置換された構造が存在していることが示唆された。また、XPS 測定より、B-N, B-C, C-N 等の複数の結合様式が薄膜中に存在していることが示唆された。基板温度を上昇させて薄膜を合成した場合、h-BN 構造の秩序性の向上、不規則黒鉛構造の発達が見られ、h-BN と炭素との分相が起きていることが示唆された。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金（奨励研究（A）No. 12750744）および、文部科学省ハイテクリサーチセンター整備事業の援助を受けて行った。Raman スペクトル測定にご協力いただいた滋賀県工業技術総合センターの佐々木宗夫氏に感謝申し上げます。

〔文 献〕

- 1) 「炭窒化ホウ素に関する研究」無機材質研究所研究報告書第89号，科学技術庁（1996）。
- 2) 佐々木孝義：セラミックス，32（1997）114。
- 3) S. Ulrich, J. Schere, J. Schwan, I. Barzen, K. Jung, M. Scheib and H. Ehrardt: Appl. Phys. Lett., 68（1996）96。
- 4) J. Yu, E. G. Wang, J. Ahn, S. F. Yoon, Q. Zhang, J. Cui and M. B. Yu: J. Appl. Phys., 87（2000）4022。
- 5) M. O. Watanabe, S. Itoh, K. Mizushima and T. Sasaki: Appl. Phys. Lett., 68（1996）2962。
- 6) C. W. Ong, K. F. Chan, X. A. Zhao and C. L. Choy: Surf. Coat. Technol., 115（1999）145。