



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



反応性RFイオンプレーティング法によるBN皮膜の形成

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-05-25 キーワード (Ja): キーワード (En): boron nitride films, RF ion plating 作成者: 佐藤, 忠夫, 若柳, 俊一, 渡邊, 孝幸, 酒井, 彰 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/105

反応性RFイオンプレーティング法によるBN皮膜の形成

その他（別言語等）のタイトル	Preparation of BN Films by Ractive RF Ion Plating Method
著者	佐藤 忠夫, 若柳 俊一, 渡邊 孝幸, 酒井 彰
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	52
ページ	149-154
発行年	2002-11-30
URL	http://hdl.handle.net/10258/105

反応性RFイオンプレーティング法による BN皮膜の形成

佐藤 忠夫*¹, 若柳 俊一*², 渡邊 孝幸*², 酒井 彰*³

Preparation of BN Films by Reactive RF Ion Plating Method

Tadao SATO, Shun-ichi WAKAYANAGI
Takayuki WATANEBE and Akira SAKAI

(原稿受付日 平成14年5月7日 論文受理日 平成14年8月30日)

Abstract

The sp^2 -bonded BN thin films were prepared onto the silicon substrate by RF ion plating under the conditions of supplied RF power of 18-110 W, substrate bias potential of -0.5 kV, boron evaporation rate of $1.3 \times 10^{-4} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, vacuum chamber pressure of $p_{\text{N}_2} + p_{\text{Ar}} = 6.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, and 21.7 cm distance between substrate and vapor source. N/B atomic ratio of the film increased with increases in $p_{\text{N}_2} / (p_{\text{N}_2} + p_{\text{Ar}})$ ratio and supplied RF power. The maximum ratio of the film obtained in this work was 0.95, when the film was prepared under the condition of supplied RF power of 110 W and $p_{\text{N}_2} = 6.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$.

Key words : Boron Nitride Films, RF Ion Plating

1 緒 言

近年, PVD や CVD による窒化ホウ素(BN)膜作成の試みが数多く報告されている。(1)-(18)しかし, 現時点では得られる薄膜のほとんどが立方晶 BN(以下 c-BN)と六方晶 BN(以下 h-BN)あるいはウルツ鉱型 BN(以下 w-BN)の混相状態であり, 基板との密着性も乏しく, (19) 未だ実用的に有効な作成法は確立していない。高周波励起反応性イオンプレーティング法はその装置構成は単純であり, 金属窒化物薄膜形成手段の一つとして用いられているが, 何故か BN 膜の報告は見あたらない。そこで, 本研究では同法による BN 皮膜の作

成を試み, 窒素ガス分圧, ホウ素蒸発速度, 高周波投入電力等の皮膜生成に影響を与える主要因子について検討した。ところで, c-BN は超高硬度, 高熱伝導等の特性を有し, h-BN は耐熱性, 耐食性, 潤滑性, 高電気絶縁性を有している。本研究では熔融金属、熔融フッ化物に対する耐熱・耐食を狙って h-BN の形成を目指した。

2 実験方法

2.1 装置

真空槽内部の構成図を Fig.1 に示す。この装置は, 油回転ポンプ, 油拡散ポンプ, 偏角型電子銃(最大 5 kW)と水冷銅るつぼ(4連, 各容量 $2.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$), 基板加熱用ヒータ, 基板バイアス電源(最大 -5 kV), 高周

*1 材料物性工学科

*2 材料物性専攻 大学院生

*3 電気電子工学科

波発振機 (13.56 MHz, 最大出力 500 W) およびアンテナコイルから構成されている。また, 電離真空計, 反応ガス流量を調整するガス混合器が設置されている。なお, 基板と蒸発源間距離は 21.7 cm と一定にした。

2.2 基板および前処理

基板は, 単結晶 Si ウェハ ((100)面, 厚さ 0.725 mm, 70 mm×70 mm, 片側のみ鏡面研磨) を用い, 蒸留水, アセトン中で超音波洗浄を施した。また, 皮膜形成に先立ち, 一度, 真空槽内を 6.6×10^{-3} Pa まで排気後, アルゴンガスによるイオンボンバード (アルゴン分圧 2.6×10^{-2} Pa, 時間 20 min, RF 電力 20 W, DC バイアス電圧 -0.5 kV) による表面洗浄を行った。

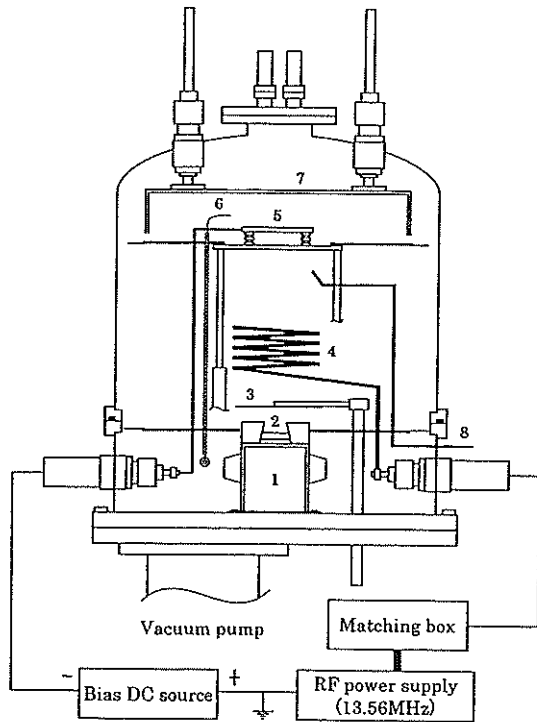


Fig. 1 Schematic diagram of the ion plating apparatus.

1: E.B. gun, 2: Crucible, 3: Shutter, 4: RF antenna, 5: Substrate, 6: Thermocouple, 7: Heater, 8: Gas inlet.

2.3 ホウ素および窒素ガス

蒸発材には, 結晶質ホウ素 (純度 99.5 %, 1 cm^3 以下の塊状) を使用した。ホウ素は真空槽内圧力 6.6×10^{-3} Pa にて, 電子ビーム加

熱溶融し, 形状を整えて皮膜作成に供した。反応物の窒素ガス (純度 99.9999 %) と希釈用のアルゴンガス (純度 99.9999 %) は, 流量比を調整した後, 蒸発源直上に設けたガス導入管から基板に向けて流出させた。本研究における真空槽内圧力は, 電子ビームの安定動作圧力限界値を目安にしてガス供給量を調節しながら 6.6×10^{-2} Pa と一定にした。

2.4 電子ビーム出力

予備試験により 0.3 kW ではホウ素の溶融および蒸着膜の形成が確認されず, 0.5 kW ~ 1.5 kW の電子ビーム出力範囲以内ではホウ素の蒸発速度 (るつぼ内のホウ素の減少量からの計算値) は $1.3 \times 10^{-4} \sim 1.36 \times 10^{-3} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ であった。本成膜装置では電子ビームの安定動作圧力限界値の関係上, 真空槽内圧力 (窒素分圧) を高くできないため, ホウ素の蒸発速度を抑制せざるを得なかった。イオンプレーティングなどの蒸着法により皮膜を得る場合, $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ の範囲の蒸発速度が必要²⁰⁾といわれていることを参考に電子ビーム出力値を最低限の 0.5 kW に設定した。このときの, ホウ素の蒸着速度 (蒸発速度と蒸発源の有効蒸発角からの計算値) は約 $5 \times 10^{-7} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ であった。

2.5 バイアス電圧, 高周波出力, 成膜時間

基板バイアス電圧は -0.5 V とした (BN は絶縁性物質であるので, チャージアップにより原則的に負のバイアス電界の効果は期待できないとも考えられるが, 高周波の交番電界によりチャージアップが解消されることや発生したプラズマにより基板表面の電子濃度が高くなるため成膜が可能となると考えられる)。高周波投入電力は 0 ~ 110 W の間で, 蒸着時間 2, 3 または 6 時間とした。

2.6 基板温度

基板の加熱は特に行わなかったが, イオン衝撃および蒸発源からの輻射熱により最大で 160°C まで基板温度の上昇が見られた。

2.7 皮膜作成手順

1) 基板の前処理 → 真空槽内を 6.6×10^{-3} Pa まで排気 → 反応ガス導入 → ステンレス製コ

イル型アンテナから高周波放射（赤紫色の励起発光色プラズマが真空槽内全域に広がる）。2) 基板に -0.5 kV のバイアス電圧を印加（基板付近にも負グローが発生）→真空槽内圧力を 6.6×10^{-2} Pa に設定。3) ホウ素を電子ビーム加熱溶解→蒸発源直上のシャッターを開→成膜。4 真空槽内を室温まで冷却→アルゴンガス導入→大気圧に戻す。5) 試料の取り出し→皮膜の評価。

2.8 皮膜評価

生成皮膜に対し次の評価を行った。

- 1) フーリエ変換赤外分光分析による生成皮膜の同定：基板は赤外域で透明な Si であるので、透過法によって測定した。その際、Si 基板のスペクトルを同時に測定し、試料スペクトルから引きさることにより 1050 cm^{-1} 付近に現れる Si-O による吸収、その他を除外した。
- 2) EPMA による生成皮膜の定量分析：h-BN 粉末試料（99.5 %）を標準試料として分析値を検定した。
- 3) X線回折法による生成皮膜の同定
- 4) 走査電子顕微鏡による皮膜表面形態の観察：BN 皮膜は、本来、絶縁物質であるため皮膜表面に対し電導性物質のコーティングなどの観察前処理が必要と思われたが、未処理のものでも比較的明瞭な像が得る事ができたので本研究では特に観察前処理を行わず、作成したままの皮膜表面について観察した。

3 結果と考察

3.1 皮膜組成に及ぼす窒素分圧の影響

高周波投入電力を 90 W, 6 時間と一定にして、窒素分圧、実際には窒素混合比 ($\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{Ar})$) を変化して皮膜作成を行った。得られた皮膜のフーリエ変換赤外分光分析結果を Fig.2 に示す。すべてのスペクトル図に共通して、 1360 cm^{-1} 付近（メインピーク）および 760 cm^{-1} 付近（サブピーク）に BN の sp^2 結合による吸収が認められた。（ 1360 cm^{-1} 付近のピークが飽和しているが、これは 760 cm^{-1} 付近のピークを明確にするために膜厚を厚くしたために起こったものであ

る。）この sp^2 結合は六方晶（h-BN）、非晶質 BN（a-BN）およびそれらの中間的構造である乱層構造 BN（t-BN）においてとられる共有結合様式であり、この図では、 $1050 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ に現れる sp^3 結合による吸収(c-BN)は認められなかった。

EPMA による定量分析結果を Fig.3 に示す。分析値は 3 測定個所の平均値である。得られ

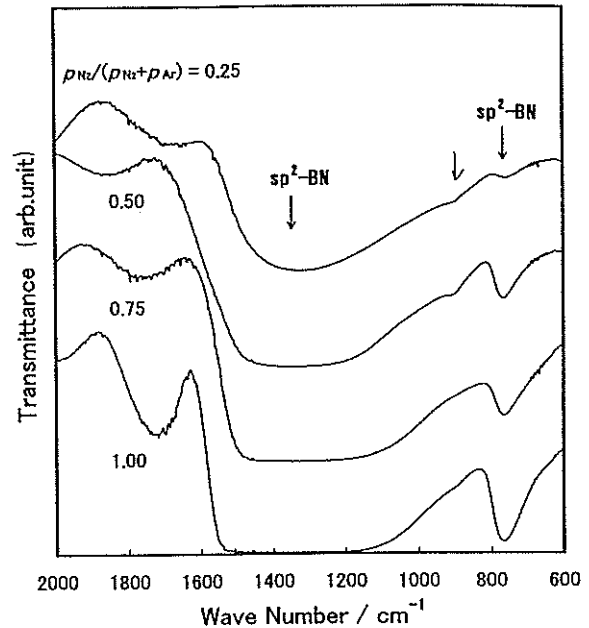


Fig. 2 FTIR spectra of the films prepared under various nitrogen pressure ratios. $p_{\text{N}_2}+p_{\text{Ar}}=6.6 \times 10^{-2}$ Pa, RF power = 90 W.

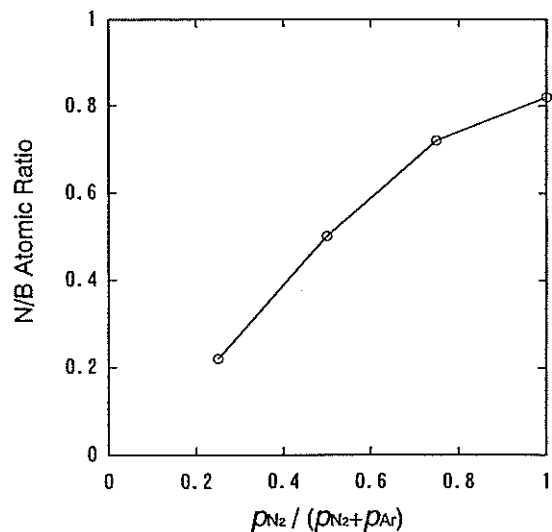


Fig. 3 Relationship between nitrogen pressure ratio and chemical composition determined by EPMA for the films shown in fig. 2.

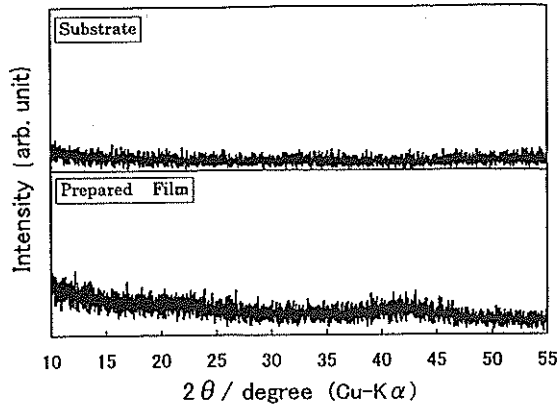


Fig. 4 XRD patterns of Si substrate and the film prepared at $p_{N_2} = 6.6 \times 10^{-2}$ Pa, RF power = 90 W.

た皮膜中の N/B 原子比は 0.22~0.82 となり、ホウ素が過剰であり、窒素混合比 ($N_2/(N_2+Ar)$) の増加とともに N/B 原子比が 1 に近づくことが確認される。このことから、本法による窒化ホウ素膜作成には十分な量の窒素を供給する必要があることが推測されるが、Fig.3 の実験範囲では化学量論比を満たした窒化ホウ素膜を得るには至らなかった。

また、この状態の薄膜の XRD パターンを Fig.4 に示す。図の上段は、基板である Si のパターンで、下段は窒素混合比 1.0 で作成した皮膜のパターンである。 $2\theta = 23^\circ$ と 42° 付近にブロードなピークが認められる。これらの角度は BN, B, $B_{25}N$ 等の回折ピーク位置とは全く合わない。また、他の窒素混合比で作成した皮膜も同様のパターンを示した。ブロードなピークで、(hkl)面からの明確な回折ピークが得られなかったことから、生成皮膜は、六方晶の basal plain の積層に不整のある乱層構造 BN あるいは非晶質 BN にホウ素が過剰に混在する状態であると推定される。(乱層構造 BN および非晶質 BN を以下 sp^2 -BN と表現する。) FT-IR 分析, EPMA 分析の N/B 比の結果と総合すると長範囲の結晶秩序を持たない sp^2 -BN であると推定できる。

なお、皮膜の厚さは特に系統的には測定しなかったが、一例として、窒素混合比 0.5 下で作成した皮膜の場合は、 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ (破面の SEM 像より推定) であった。また、赤外吸収スペクトルに現れた干渉縞の間隔から、窒

素混合比 $N_2/(N_2+Ar) = 1.0$ の条件下で作成した皮膜の厚さは 窒素混合比 0.25 で作成した皮膜の約 1.4 倍と推定され、窒素混合比の増加とともに膜厚が厚くなる傾向が認められた。

3.2 皮膜組成に及ぼす高周波電力の影響

窒素の反応性は低く、窒素雰囲気中でホウ素蒸着を行っても窒素は膜中にほとんど取り込まれないことは確認している。本法では蒸着物質のイオン化を高周波プラズマによって行っているため、イオン化率は高周波投入電力に依存するので、その影響について検討した。高周波投入電力 18 W および、45 W で作成した場合は皮膜形成時間を 3 時間、90 W および 110 W で作成した場合は 2 時間とした。

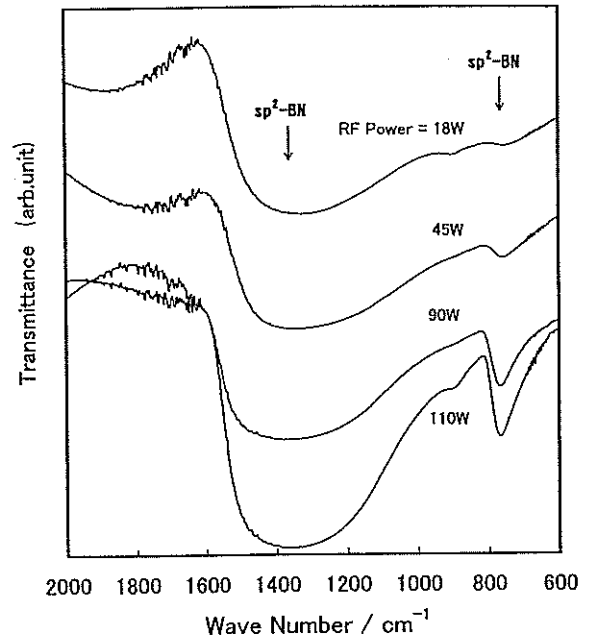


Fig. 5 FTIR spectra of the films prepared under various RF powers. $p_{N_2} = 6.6 \times 10^{-2}$ Pa.

得られた皮膜の FT-IR スペクトルを Fig.5 に示す。すべてのスペクトル図に共通して、BN の sp^2 結合による吸収のみが得られ、 sp^3 結合による吸収(c-BN)は認められなかった。また、EPMA による定量分析の結果を Fig.6 に示す。この図から、皮膜の N/B 原子比は高周波電力値に対し直線的に増加することが認められる。高周波電力値 110 W で作成した皮膜では N/B 原子比が 0.95 となり化学量論

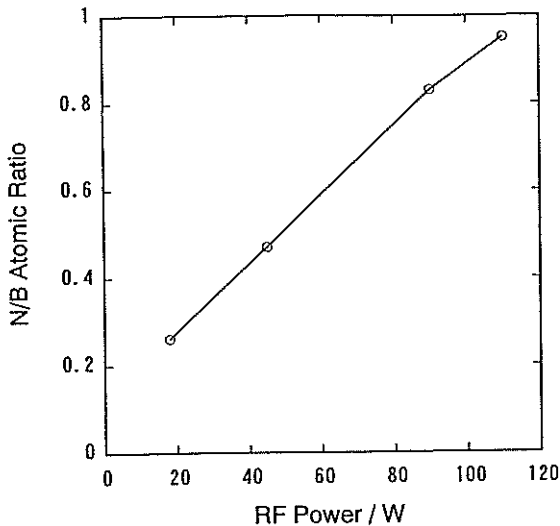


Fig. 6 Relationship between RF power and chemical composition determined by EPMA for the films shown in fig. 5.

比 1 に近い BN が形成されたが、18~90 W の条件下で作成した皮膜は、よりホウ素過剰な sp^2 -BN であると推測される。ホウ素が過剰な皮膜は、基本的に B-N 結合を形成しているが、窒素分圧の不足により反応に関与する N の供給が十分ではなく、その結果、結合にあずかれなかったホウ素原子が、B-B 結合をとらざるを得なくなると考えられる。本研究で得られた皮膜の分析の結果、すべてのスペクトル図において、 sp^2 -BN の特徴的なピークが現れた。他の報告例と比較するとメインピーク、サブピークともに 20 cm^{-1} あまり低波数側へずれている。この波数のずれの原因としては B-N 原子間距離のずれによる振動子間の力の定数変化が推測される。この過剰に含まれるボロン原子が B-N 結合を分断することで長範囲の結晶秩序をもたない sp^2 -BN を形成していると考えられる。

高周波励起イオンプレーティング法では蒸発原子のイオン化率は小さく高々数%といわれているが、⁽²¹⁾ 同法により TiN⁽²²⁾ や CrN⁽²³⁾ の薄膜を高周波電力 100~600W で作成した例が多数報告されている。本装置においても同様の手法で、高周波電力 20 W で CrN の成膜を行った場合は、クロムの青色の励起発光色が確認されたが、BN の場合はホウ素の励起発光色が確認されなかった。このことは、20 W の電力でも Ti や Cr のイオン化には十分であったが B には有効でなかったことを示している。これはチタン、クロム

の第 1 イオン化ポテンシャル⁽²⁴⁾ がそれぞれ、6.82 eV、6.764 eV であるのに対して、ホウ素のそれが 8.296 eV と高い値であることを反映している。このことから、本研究の場合、高周波電界印加の効果は窒素のイオン化が主であると考えられる。高周波電力と生成皮膜の組成の関係についてのさらなる検討が必要であるが本装置においては 110 W より大の高周波電力を真空槽内に投入した場合、放電プラズマが安定せず、これが限界であった。一方では、高周波励起法による InN 作成⁽²⁵⁾ において、高周波出力を 100 W で成膜を行っており、200 W ではコイルのなどのスパッタ現象が起こることが報告されており、生成皮膜に対する高周波電力の検討には注意が必要と思われる。

4 結 言

- 1) 窒素圧 6.6×10^{-2} Pa, ホウ素蒸発速度 1.3×10^{-4} kg / (m²·s), 基板バイアス電圧 -0.5 kV, 基板-蒸発源間距離 21.7 cm, 高周波電力 110 W (13.56 MHz) の条件下で作成した高周波イオンプレーティング BN 皮膜は N/B 原子比が 0.95 の sp^2 -BN であった。90 W 以下の条件で得られた皮膜はさらにホウ素過剰な長範囲の結晶秩序を持たない sp^2 -BN であった。
- 2) 窒素分圧の低下につれて皮膜中の N/B 原子比も低下した。
- 3) 本装置では電子ビーム出力、窒素分圧、高周波電力の条件を選択することにより任意の B/N (≤ 0.95) 組成の BN 膜の作成は可能であった。

文献

- (1) M. Sokolowski; *J. Cryst. Growth*, 46, 136 (1979)
- (2) C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H. J. Erler, H.-J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick and G. Reisse; *Thin Solid Films*, 72, 19 (1980)
- (3) 毛利 敏男, 飯島 修, 難波 義捷; 真空, 29, 164 (1986)
- (4) K. L. Chopra, V. Agarwal, V. D. Vankar, C. V. Deshpandey and R. F. Bunshah; *Thin Solid Films*, 126, 307 (1985)

- (5) K. Inagawa, K. Watanabe, I. Tanaka, K. Saitoh and A. Itoh; Proc.9th Symp. on ISIAT'85 Tokyo, p.299(イオン工学懇談会, 1985)
- (6) M. Satou, K. Yamaguchi, Y. Andou, Y. Suzuki, M. Matsuda and F. Fujimoto; Nucl. Instr. and Meth, B7/8, 910 (1985)
- (7) 木幡 護, 峰田 進栄, 池田 正幸, 古田 雄司; 第1回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, p.29 (1986)
- (8) F. Shimokawa, H. Kuwano and K. Nagai; Proc.9th Symp. on ISIAT'85 Tokyo, p.467 (イオン工学懇談会, 1985)
- (9) 三重野 正寛, 吉田 豊信, 明石 和夫; 日本金属学会秋期大会一般講演概要, p.191 (1986)
- (10) W. Halverson and D. T. Quinto; *J. Vac. Sci. Technol.*, A3, 2141 (1985)
- (11) J. Szmidski and A. Jakubowski; *Thin Solid Films*, 110, 7 (1983)
- (12) S. Komatsu, T. Yoshida and K. Akashi; Proc.9th Symp. on ISIAT'85 Tokyo, p.421 (イオン工学懇談会, 1985)
- (13) 斉藤 秀俊, 石黒 孝, 一ノ瀬幸雄; *New Diamond*, 3, (1), 35 (1987)
- (14) 茶谷原 昭義, 増田 敦彦, 横山 春樹, 井村 健, 大坂 之雄, 市原 正樹; 第34回応用物理学関係連合講演会予稿集第2分冊, p.307 (1987)
- (15) 斉藤 秀俊, 弘津 禎彦, 一ノ瀬幸雄; 日本金属学会誌, 54, 186 (1990)
- (16) S. Matsumoto, N. Nishida, K. Akashi, K. Sugai; *J. Materials Science*, 31, 713 (1996)
- (17) 難波義捷; 精密工学会誌, 53, 1523 (1987)
- (18) 瀧 優介, 賀曾利 裕, 伊藤 滋, 明石 和夫; 表面技術, 46, 351 (1995)
- (19) 伊藤 滋; 表面技術, 50, 907 (1999)
- (20) ジークフリート・シラー, ウルリッヒ・ハイジッヒ; 日本真空技術株式会社訳; 真空蒸着, p.13 (アグネ, 1977)
- (21) 岡田 雅年; 金属表面技術, 35, 2 (1984)
- (22) 西田 典秀, 川崎 仁士, 本田 和男, 細川 智生; 金属表面技術, 37, 346 (1986)
- (23) 森谷 茂, 菅沼 栄一, 佐藤 昇; 表面技術, 45, 786 (1994)
- (24) 日本化学会; 化学便覧基礎編II, p1124 (丸善, 1966)
- (25) 高井 治; 金属表面技術, 35, 71 (1984)

CONTENTS

Invited Papers

Special Issue : The Science for Self-Understanding

The Science for Self-Understanding : Introduction.....	Kunihiko HASHIMOTO	1
'Self' Viewing from Psychology.....	Jun MAEDA and Toshiharu MATSUMOTO	3
A Guide to Husserl's Philosophy.....	Kohtaroh NINOMIYA	13
The Self-Understanding in Body Metaphors.....	Kunihiko HASHIMOTO	23
The Self in Language.....	Go HIKITA and Toru SHIONOYA	33
P300 Evoked by Recognition of Speaker's Speech Sounds	Takeshi SHIMADA and Takahiro FUKUMORI	43
The Self-Understanding in Exercise Physiology.....	Hironobu KAMIMURA	53
Self-Understanding Through Natural History, Society and 'Meme'.....	WAKANA Hiroshi	61

Papers

Husserls Philosophie der Mathematik 6 —Spezialisierung des Axiomen-System—	Kohtaroh NINOMIYA	69
Husserls Philosophie der Mathematik 7 —Frage des “Imaginären” —.....	Kohtaroh NINOMIYA	81
Psychological Clinic in General Hospitals —Case Study as Liaison Situation (2) ; Myasthenia Gravis Case—	Jun Maeda and Minami KANOH	93
Two Types of Numerical Sentences in Hawaiian.....	Toru SHIONOYA	105
The Instrumental in Mongolian.....	Kunihiko HASHIMOTO	111
Separate Estimation of External and Internal Damping Coefficients on Bending Vibration of Flexible Beams	Ken-ichi SAITO, Kohshi NISHIDA and Hisa-aki WATANABE	127
Thermoelectric Properties of Sm and Ce Based Filled Skutterudite Compounds	Ram GIRI, Norimasa YANASE, Chihiro SEKINE, Ichimin SHIROTANI, Atsushi YAMAMOTO and Chul-Ho LEE	133
Strain Measurement Using FBG Sensors by Neural Networks —Numerical Simulation by Back Propagation Method—	Daisuke SAITO, Shinya SATO and Masaaki IMAI	141
Preparation of BN Films by Reactive RF Ion Plating Method	Tadao SATO, Shun-ichi WAKAYANAGI, Takayuki WATANABE and Akira SAKAI	149