

X線光電子分光装置を用いた *c*BN 薄膜分析

工学系研究科金属工学専攻

高村 由起子, 吉田 豊信

1. 初めに

*c*BN (cubic boron nitride, sp^3 -bonded) は、ダイヤモンドに次ぐ硬さ、熱伝導率などの優れた特性を有する材料である。ダイヤモンドがCの高温高压相であるように、*c*BNはBNの高温高压相であり、BNでグラファイトに相当する常温常圧相が、*h*BN (hexagonal BN, sp^2 -bonded) である。当研究室では、イオン衝撃を積極的に利用して、高温高压相である *c*BN 薄膜の気相からの合成に成功している。*c*BN 薄膜の同定の際に重要な要素の一つとして stoichiometry があり、これを調べるのに本研究室では主に X線光電子分光法 (XPS) を使用している。XPS は、薄膜表面 (数 nm) の組成だけでなく、結合状態を調べるのにも有効であり、試料の傾斜やイオンエッチングを併用すれば、極表面 (サブ nm) から薄膜内部の深さ方向の分析なども可能である。以下に XPS を利用して *c*BN 薄膜を分析した結果について報告する。

2. XPSによるBNの相同定

X線光電子分光装置 (XPS-7000, 理学) を用いて、バイアススパッタ法により合成したBN薄膜表面の結合状態を調べた。X線源にはMgの $K\alpha$ 特性X線 (1253.6 eV) を出力10kV, 25mA (narrow scan時) で使用した。結合エネルギーの補正には、Cl1s (284.6 eV) を用いた。アナライザーの pass energy は 15 eV とし、その分解能はおおよそ 1.2 eV であった。赤外吸収分光法で分析し、それぞれ (a) *c*BN を含まない *h*BN 膜、(b) *c*BN を含む膜、と同定されたBN薄膜についての B1s

付近の XPS スペクトルを図1に示す。(a)のスペクトルには、 π 電子に由来する π plasmon loss peak が core level peak より 9 eV 程度高い結合エネルギー側 [1] に現われており、この試料の表面には sp^2 結合を持つBN相が存在することが明らかである。一方、(b)のスペクトルにはそのようなピークは認められず、また bulk plasmon loss peak の形も明らかに異なることから、こちらの試料表面は、 sp^3 結合を持つ *c*BN に完全に覆われていると考えられる。このように XPS は BN 薄膜表面の sp^2 結合相の有無を調べる目的に使用でき、薄膜の深さ方向全体を分析対象とする赤外吸収分光とは異なる情報が得られるため、特に *c*BN 薄膜のように、堆積初期に sp^2 結合相の初期層が数十 nm 成長してから *c*BN が生成・成長するという堆積過程のために二層構造を有する薄膜においては、両者を併用することは非常に有益である。

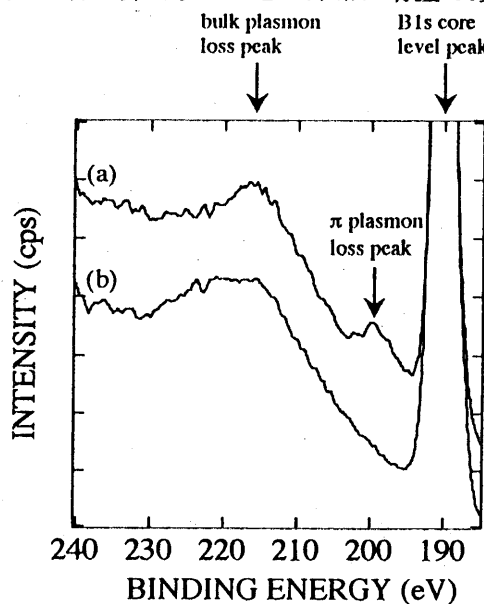


図1. B1s 近傍の XPS スペクトル

(a) *h*BN 薄膜 (b) *c*BN 薄膜

3. イオン衝撃による $sp^3 \rightarrow sp^2$ 変化

XPS 装置に設置されたイオンビーム銃をXPS 測定と併用すれば、深さ方向の組成分布分析の他に、表面構造のイオン衝撃に対する変化を調べることができる。図2に c BN 薄膜のスペクトルとその c BN 薄膜にアルゴンイオンビーム（加速電圧200V，ビームカレント70 μ A）を90°（試料表面とビーム軸の角度）で30秒照射した後のスペクトルを示す。イオンビームによる照射を受けた膜のスペクトルは、 π plasmon loss peak を示しており、bulk plasmon loss peakにも明らかな形状の変化が認められることから、 sp^3 結合が壊れて sp^2 結合に変化したと考えられる。

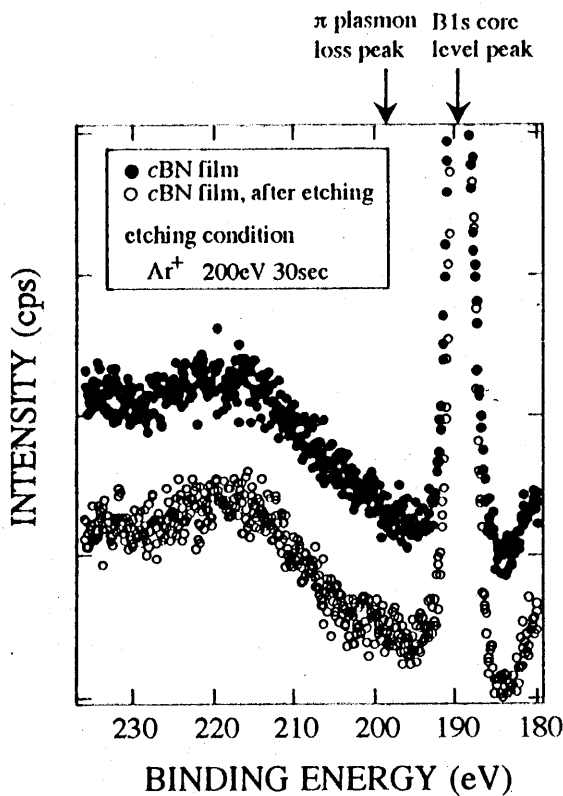


図2. イオンビームエッチングによる c BN 薄膜表面上での $sp^3 \rightarrow sp^2$ 変化

4. c BN 成長表面の分析

c BN 中での電子の非弾性平均自由行程は、電子のエネルギーを1000eVとすると、Tanumaらの式[2]から約2.1nm，同じく h BNでは、約1.6nmである。2.での測定結果から、 c BN 薄膜

の表面からおよそ2nmまでは、ほとんど sp^2 結合相を含まず、 c BN であると考えられる。 c BN は sp^2 結合相の上に生成したのち、単相成長するので、 c BN 薄膜の成長を調べる上で、表面の極近傍に sp^2 結合相が存在するか否かは興味もたれる。実際に、 c BN 薄膜表面の1から2nm程度は sp^2 結合相であるという報告も存在する。その点を調べるために、試料ステージを傾斜させてアナライザーへの光電子入射角度を変化させながら表面極近傍の情報のみを測定した。表面が c BN で覆われている膜と、参照試料である pyrolytic BN (p BN, sp^2 -bonded)のB1s ピーク近傍のXPS スペクトルを図3に示す。図中に示されている角度は、試料表面に垂直な方向とアナライザーのなす角度である。通常の状態が0°で、角度が大きくなるほど浅い領域からの情報を見ていることになる。角度の増大に伴い、スペクトルのピーク強度が減少するので、測定時のパスエネルギーは25eVとし、図中の各スペクトル強度は、B1sのcore level peakの強度が0°の試料のものと等しくなるように規格化してある。 p BNでは、すべてのスペクトルに sp^2 結合のBNに起因する π plasmon loss peak が現われているが、 c BN 薄膜では、角度を70°まで増大させてもそのピークは現われなかった。この結果から、バイアスパッタ法で作製した c BN 薄膜表面にたとえ sp^2 結合相が存在していたとしても、その層の厚さは0.7nmと比べて非常に小さいと考えられる。

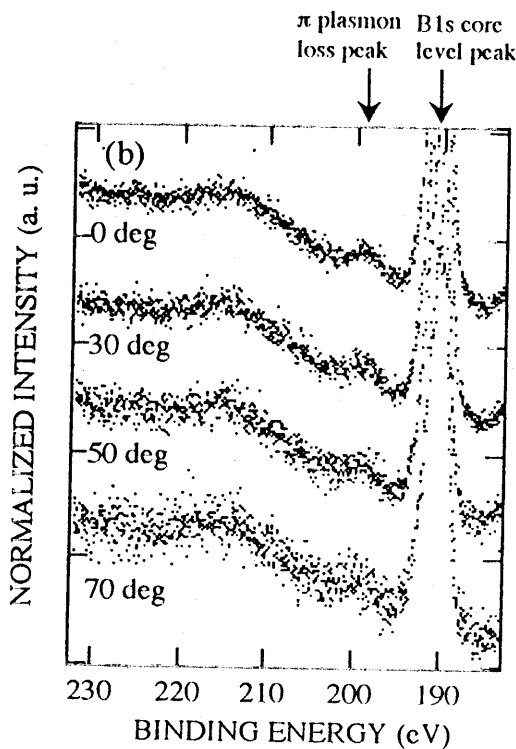
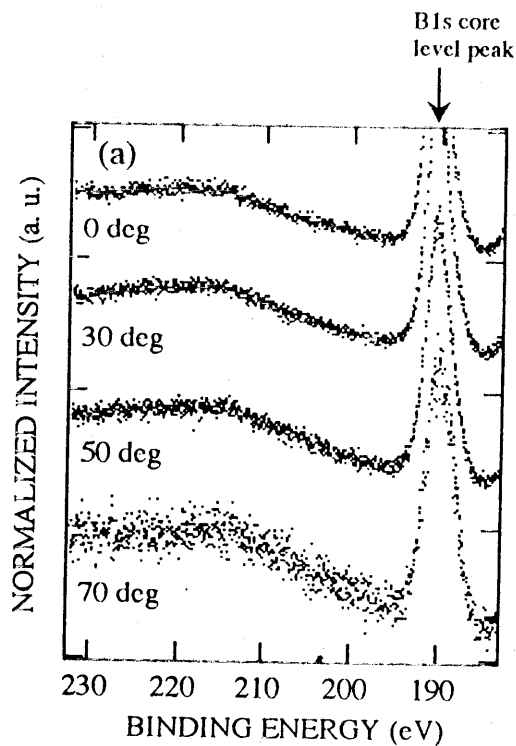


図3. 試料ステージを傾斜させて測定したXPSスペクトル。各スペクトルの強度は、B 1sのmain peakの強度が0°の試料のものと等しくなるように規格化してある。

(a) cBN薄膜 (b) pBN板

5. おわりに

バイアスパッタ法を用いて cBN 薄膜を合成する際には、薄膜成長表面に約 200 eV 以上のエネルギーを持つアルゴンイオン（他の元素でも可）の衝撃が必要であり、プラズマと基板間の電位差で加速されたイオンが堆積中常に表面に衝撃を与えている。しかしながら、2.や3.のような結果が得られるのは、膜成長中にイオン衝撃を受けているため、実質の打込み量が異なることによる。ビームカレントと照射時間を制御して打込み量を変化させ、傾斜 XPS 測定を行うことで打込み深さを調べるなどすれば、イオンと BN 表面の相互作用に関する情報が得られ、成長過程を調べる上で重要な知見をもたらすと期待される。

参考文献

- [1] R. Trehan, Y. Lifshitz and J.W. Rabalais, J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) pp. 4026 - 4032
- [2] S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn, Surface and Interface Analysis 20(1993) pp. 77 - 89