

反応性プラズマ支援成膜法により形成した BN 膜の構造と化学結合状態分析

Chemical bonding state analysis for BN films prepared by reactive plasma-assisted coating

○長谷川 繁彦¹, 野間 正男², 山下 満³, 江利口 浩二⁴

(1. 阪大産研, 2. 神港精機, 3. 兵庫県立工業技術センター, 4. 京大院工)

○Shigehiko Hasegawa¹, Masao Noma², Michiru Yamashita³, Koji Eriguchi⁴

(1.ISIR Osaka Univ., 2.SHINKO SEIKI, 3.Hyogo Pref. Inst. Technol., 4.Kyoto Univ.)

E-mail: hasegawa@sanken.osaka-u.ac.jp

窒化ホウ素は多形であり、閃亜鉛鉱型構造(c-BN)、ウルツ鉱型構造(w-BN)、六方最密充填構造(h-BN)、菱面体晶相(r-BN)など多様な結晶構造の存在が知られている。この結晶多形は、B-N 間の化学結合状態として sp² 結合状態と sp³ 結合状態を取り得ることを反映したものと考えられる。この化学結合状態の違いは結晶の示す各種物性値に大きく関わっている。例えば、c-BN はダイヤモンドに次ぐ硬さ(~4500 HK)を持つものに対して、h-BN のそれは 100 HK 程度とグラファイトと同等の柔らかさを示す。我々は、反応性プラズマ支援成膜(RePAC)法により形成した BN 薄膜の構造と機械特性を調べ、BN ナノクラスターからなること、sp² と sp³ 結合状態が混在していること、ある成膜条件下では 4000~5000 HK の硬さを示すこと、基板との密着性にも優れていることなどを報告してきた。[1, 2] これらの結果は、異なる化学結合状態を持つ BN ナノクラスターを混在させたネットワーク膜形成により、単相の結晶膜と同等もしくは凌駕する特性が得られるとともに、他の結晶相の特性をも合わせ持たせることが可能なことを示唆している。今回、RePAC 成膜条件を変えて、sp² と sp³ 結合状態 BN ナノクラスター混在比の異なる薄膜の形成を各種基板上に試み、その構造と化学結合状態ならびに機械特性などの評価を行った。

RePAC 法による BN 成膜条件として、アノード電流 I_a 、プロセスガス Ar/N₂ の流量とその混合比、B 供給量、ならびに基板電圧 V_{sub} [BN 成膜時に基板に入射する N イオンと Ar イオンのエネルギーを制御]を変化させ、sp² と sp³ 結合状態 BN ナノクラスター混在比の異なる BN 薄膜を Si、サファイアならびにガラス基板上に形成した。成膜した BN 膜は、X 線回折と透過顕微鏡による構造評価、X 線光電子分光法(XPS)による化学結合状態分析を主として行った。また、sp² と sp³ 結合状態の標準試料として、pBN ならびに cBN 焼結体をそれぞれ用いた。

Fig.1 に、sp² と sp³ 結合状態 BN ナノクラスター混在比の異なる BN 薄膜の B1s XPS スペクトルを (a)~(c)に示す。束縛エネルギーは N1s のそれを 398.0 eV として較正した。(a)は、sp² 結合状態、つまり、h-BN を主成分とする薄膜であることが分かる。h-BN に特有の π プラズモン励起に起因する損失ピークが 199.5 eV 付近に現れており、pBN のスペクトル形状に類似していることもそのことを支持している。一方、薄膜(b)と(c)では、187~190 eV 付近にもピークが観測されており、sp² 以外の結合状態成分を含んでいることが分かる。また、薄膜(c)では、sp² とそれ以外の結合状態成分の比は 2:1 と見積もられた。薄膜(c)の硬さを測定したところ 5560 HK であった。薄膜(c)は sp² 結合状態成分を多く含んでいるにも拘わらず、その硬さは c-BN の硬さと同程度であることを示している。このことは、異なる結合状態 BN ナノクラスターの混在したネットワーク膜形成を反映した結果と推察される。

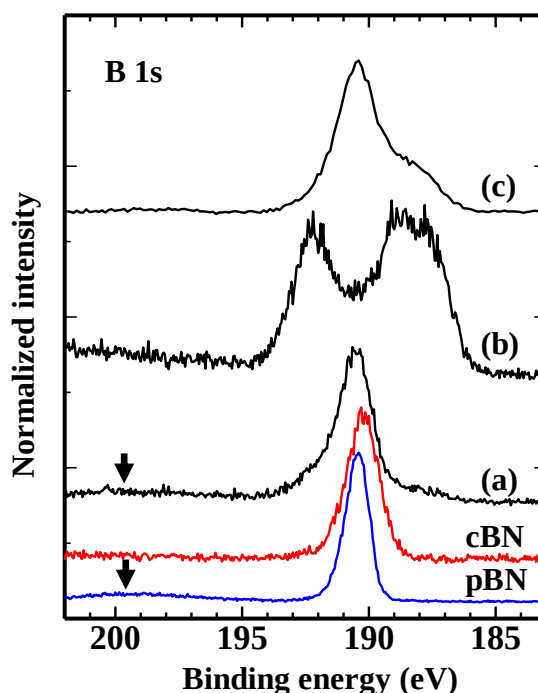


Fig. 1 B-1s photoemission spectra for BN films prepared by RePAC under different coating conditions.

[1] 野間ら: 2014 年応用物理学会春季大会 18p-E13-1; 2014 年応用物理学会秋季大会 17a-C5-3; 2015 年応用物理学会春季大会 12p-P16-19.

[2] M. Noma *et al.*, Proc. 36th International Symposium on Dry Process (DPS), pp. 51-52 (2014).