

ダイヤモンド類似構造を有するホウ素/炭素系薄膜の作製

Preparation of Boron/Carbon Films with
The Diamond-like Structure

川口 雅之*, 辻合 賢記*, 平井 智博*, 木本 雄大*, 大野 宣人*, 榎本 博行*, 村松 康司**

Masayuki Kawaguchi*, Yoshiki Tsujiai*, Tomohiro Hirai*, Takahiro Kimoto*,
Nobuhito Ohno*, Hiroyuki Enomoto*, Yasuji Muramatsu**

Abstract

Boron/carbon (B/C) films having the diamond-like structure were prepared by the hot-filament chemical vapor deposition method using methane, boron trichloride, and hydrogen as starting materials. ESCA measurement indicated that boron contents on the surface of the B/C films were more than 50 at%, which were larger than the amount of impurity in the usual semiconductor. ESCA, Raman and XAS spectroscopic analyses suggested that the B/C films had the diamond-like structure which was consisted with sp^3 hybridized orbitals.

1. はじめに

ダイヤモンドは高い屈折率、透明性、硬度、電気絶縁性、熱伝導性、などの性質を示すため、装飾品、研磨剤、放熱基板などに利用されている[1]。また、広いバンドギャップ (5.5 eV) を有するため、そのバンドギャップを制御した半導体や発光材料などの機能性材料としての応用が期待されている[2]。これまでに、ダイヤモンドにホウ素や窒素といった原子半径の近い元素を不純物濃度 (1%未満) 程度にドーピングし、p 型や n 型半導体を作製する研究が盛んに行われていた。しかし、ダイヤモンドを構成する炭素の一部をホウ素や窒素によって高濃度 (%オーダー) に置換した材料の研究例は少ない。ダイヤモンドのバンドギャップ自体を制御できれば、光の吸収・発光波長を変化させた発光材料への応用が期待でき、そのための一つの方法として、炭素に置き換える元素の濃度制御が考えられる。

本研究では、ダイヤモンド類似構造を有し、主に炭素原子から構成されるが、不純物濃度以上 (%オーダー) のホウ素を含む薄膜の作製を行った。この薄膜の作製時には積極的に化学反応を利用するため、熱フィラメント化学気相蒸着 (HFCVD) 法を用いた。本研究では、当初、一般に使われているタングステンやタンタルのフィラメントを用いたが、反応性の高い塩化物とこれらのフィラメントが反応したため、フィラメント自体の反応性が低く高温を保持できるカーボンフィラメントを用いることに成功した。ダイヤモンド類似構造のホウ素含有炭素薄膜の作製と共に、カーボンフィラメントの利用が本研究の大きな特徴である。

2. 実験

2.1 HFCVD 法による B/C 薄膜の作製

* 大阪電気通信大学 大学院工学研究科 先端理工学専攻

** 兵庫県立大学 大学院工学研究科 物質系工学専攻

HFCVD 法は高温低圧下で気体を原料に用いて行う方法である。Fig.1 に HFCVD 装置（オーナルテック(株)製、特型）の概略を示す。ダイヤモンド薄膜を作製する際には、水素とメタンを原料に用い、減圧状態の反応炉に導入し、加熱したフィラメントで炭化水素ラジカルや水素ラジカル等の反応性のある生成物をつくることにより基板上にダイヤモンドを成長させることができる。

ダイヤモンド薄膜を作製するために種々の基板が用いられているが、本研究では一般的に用いられており比較的安価な Si(100)基板を用いた。これを $5 \times 5 \text{ mm}$ の大きさに切断し、1 回の作製時に数枚用いた。作製前の処理として、傷つけ処理と種付け処理を行った。傷つけ処理は人工ダイヤモンドを用いて基板に小さな傷をつける。この処理を施すことにより基板上にできた傷の内部にダイヤモンド核が生成され基板表面にダイヤモンドの薄膜の成長を促進させる効果がある。次に、傷つけ処理を行った基板を、エタノール中に 1.0 wt% のクラスターダイヤモンドを分散した溶液に入れ、超音波洗浄機を用いて種付け処理を行った。この処理により、気相でダイヤモンド核が生成する以外に、付着させたクラスターダイヤモンド上にダイヤモンドを成長させ薄膜の生成を促進させることができる。

以上の処理を行った $5 \times 5 \text{ mm}$ の Si(100)基板数枚を Fig.1 の反応炉内に設置し真空排気した後、水素を約 30 kPa まで導入し、再度真空排気した。この反応炉内に水素 2.0 L/min を流入し、圧力を一定にした後にフィラメントに電流を流し、基板とフィラメントを徐々に升温し約 2570 K で保持した。温度測定には二色温度計を用いた。30 分後に水素 2.0 L/min を流入したままで、メタン 20 mL/min および三塩化ホウ素 3.0 mL/min を流入して薄膜作製を開始した。反応炉内の圧力を 6.6 kPa になるように排気側でコントロールし、4 時間保持した。また、作製時には基板に薄膜が均等に成長するように、回転機構を用いて基板の位置を 15 分ごとに 90 度ずつ回転させた。薄膜作製終了時は、原料ガスの供給を止め、反応炉内部を真空排気し、フィラメントの温度を徐々に下げて窒素ガスを導入し試料を取り出した。

2.2 薄膜の解析

作製した薄膜に対し、まず X 線光電子分光装置（島津製作所製 ESCA-3400）で薄膜の形成状況の把握と化学結合状態を調べた。作製した薄膜を上にして、Si(100)基板の裏にカーボンテープを用いてホルダーに固定して測定装置内に導入した。X 線源として Mg K α (1253.6 eV) を用いた。1 回

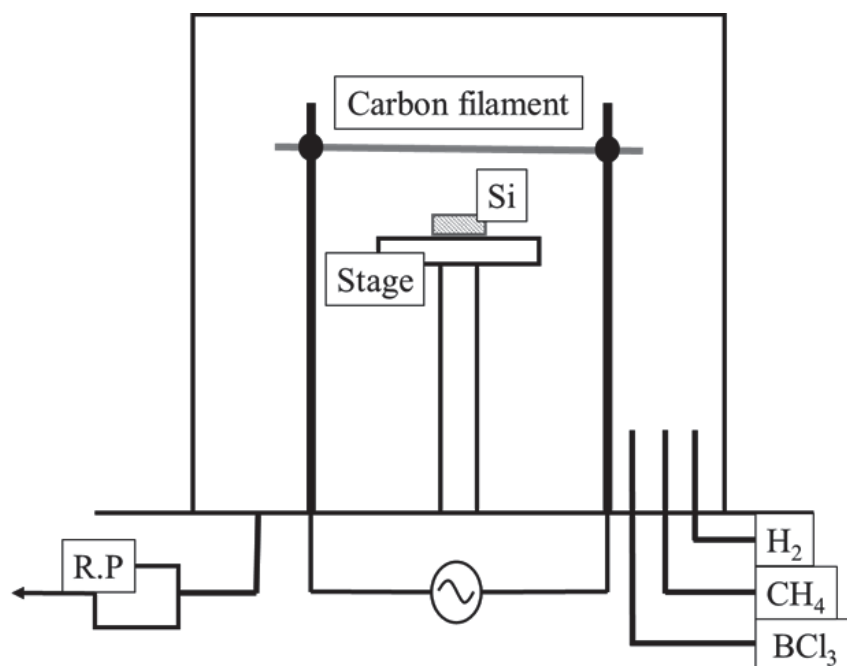


Figure 1 Preparation apparatus of boron/carbon (B/C) film by hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD) method.

目の測定後に、試料に金蒸着を行い、 $\text{Au } 4f_{7/2} = 84.0 \text{ eV}$ を内部標準として補正を行った。また、ホウ素と炭素の組成比についてデータ解析ソフト XPSPEAK41 を用いて求めた。この際、本ソフトで各元素に対するスペクトルのピーク面積を求め、それらを装置の相対感度係数 ($\text{RSF : B1s ; 0.49, C1s ; 1.00}$) で割ることにより組成を求めた。ただし、炭素の場合 ESCA 装置内部の汚染炭素の影響を除くため以下のような補正を行った：元の $\text{Si}(100)$ 基板に対して 5 分間の Ar^+ イオンエッチングを 5 回行いできるだけ表面の炭素を除去した後、 C1s のスペクトルを測定し、このピーク面積を ESCA 装置内の汚染炭素（どうしても残ってしまう汚染炭素）の値と考えた。作製した薄膜に対して測定した C1s スペクトルのピーク面積から、ベースライン強度も考慮して上記汚染炭素のピーク面積を引いた値を C1s スペクトルのピーク面積の補正值とした。

次に顕微ラマン分光装置により、生成した薄膜の化学結合状態の観察を行った。光源として Ar レーザー (514.5 nm , 30 A , 1.6 W) を使用した。本装置の分光系は SPEX 社製の差分散型ダブル分光器とシングル分光器を組み合わせたトリプルポリクロメーターを用いた。ダイヤモンドやグラファイトなどのピークが検出できる範囲を測定するために 1480 cm^{-1} を中心に 1360 cm^{-1} ($800 \sim 2160 \text{ cm}^{-1}$) の範囲の測定を行った。また、測定の際に縦軸の上限 65535 count を超えないように測定時間を $1 \sim 200$ 秒の間で調整した。

さらに得られた薄膜に対し X 線吸収分光 (XAS) 測定を行い、薄膜を形成している炭素とホウ素の結合に関する混成軌道について調べた。XAS 測定については、米国カリフォルニア大・バークレーの Lawrence Berkeley National Laboratory の第 3 世代放射光施設 Advanced Light Source (ALS) で行った。ALS のリング周長は 197 m で電子エネルギーは 1.9 GeV である。最大ビームライン (BL) 数は 50 本であり、本測定には BL-6.3.2 を用いた。サンプルは自立膜ではなく、X 線を透過するほどの薄さではないため、本来の吸収を測定するのではなく以下の全電子収量 (TEY) 法を用いた：サンプルに放射光を照射した際に内殻の電子が伝導帯に励起されるが、その内殻に電子が供給される量を電流として測定し、これを TEY とした。ガラスサンプルホルダーの上にインジウム細線を貼り、この上にサンプルと共に、標準サンプルの金、高配向性熱分解黒鉛 (HOPG)、六方晶窒化ホウ素 (h-BN)、ダイヤモンド粉末を載せて同時に測定した。縦軸の補正には金を用い、金の吸収を I_0 とし、サンプルの吸収 I として I/I_0 を縦軸の強度とした。横軸の補正は HOPG の CK スペクトルの π^* ピークを 285.5 eV 、h-BN の BK スペクトルの π^* ピークを 191.8 eV として行った。XAS 測定の分解能 $E/\Delta E$ について、回折格子 600 lines/mm 、スリット 50 mm を使用した場合、CK では 2000 と見積もった。

3. 結果と考察

3.1 B/C 薄膜のみかけの状態

成膜後の $\text{Si}(100)$ 基板は、元の基板の色は観察されるものの、その上に光の干渉により虹色に見える薄膜が得られた。正確な膜厚は測定できていないが、上記のような光の干渉を示すことから、 $1 \mu\text{m}$ 以下で可視光波長領域の数百 nm 程度の膜厚であると推定される。当初はフィラメントとして一般に使われるタンタルを使用した。今回ホウ素源に用いた三塩化ホウ素を使用するとフィラメント自体が反応し、得られる薄膜に目的の炭素やホウ素と共にタンタルや塩素を含有する結果となった。本研究ではカーボンフィラメントを用いることによって、三塩化ホウ素との反応を防ぎ、不要な不純物の混入を防ぐことができたのは予想以上の成果であった。また、タンタルなどは 1 回しか使用できないが、カーボンフィラメントであれば数回～10 回程度使用が可能であることも判明した。

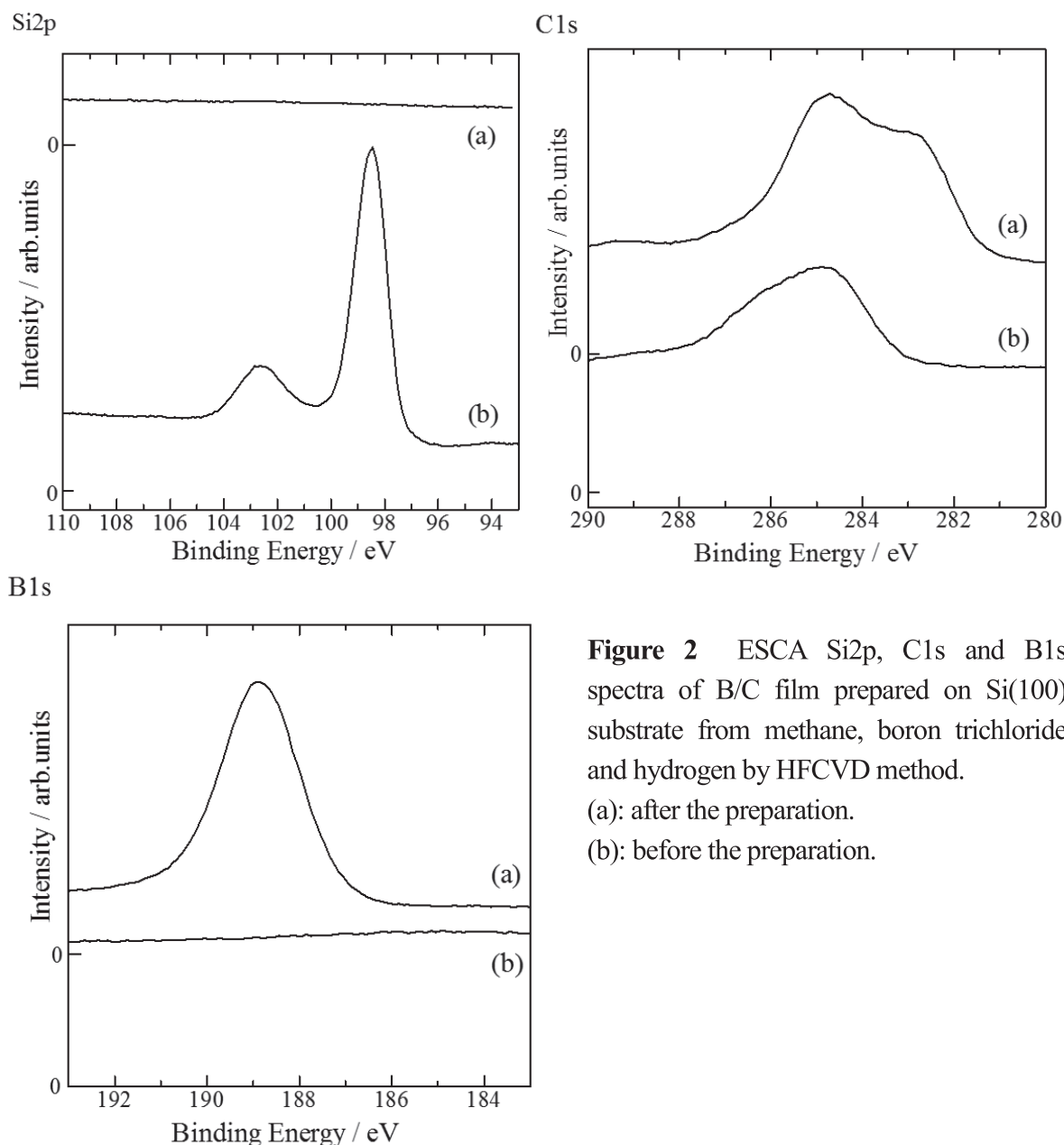


Figure 2 ESCA Si2p, C1s and B1s spectra of B/C film prepared on Si(100) substrate from methane, boron trichloride and hydrogen by HFCVD method.
 (a): after the preparation.
 (b): before the preparation.

3.2 B/C 薄膜の化学結合および組成

得られた薄膜の成膜状態や化学結合状態、および組成分析を行うため ESCA スペクトルを測定し解析した。Fig.2 に反応前後の ESCA スペクトルを示す。Si2p スペクトルのピークが成膜後に小さくなっていることから、薄膜が成長し Si 基板表面を覆ったことが推定される。また、C1s スペクトルのピークが大きくなったこと、および B1s スペクトルにピークが現れたことから B/C 系薄膜が生成したことがわかる。C1s のスペクトルで 282.9 eV 付近に C-C とは異なるピークが見られ、これは B/C 系薄膜内の C-B 結合に由来するものと考えられる。すなわち、電気陰性度の低いホウ素との結合により炭素内の電子の束縛エネルギーが低いピークが現れたと考えられる。B1s スペクトルにおいても、188.5 eV 付近にピークが観察され、これは h-BN の B-N 結合に起因する 190.1 eV よりも

低い位置にあり、窒素よりも電気陰性度の小さい炭素とホウ素の結合である B-C 結合の形成が示唆される。組成分析の結果、ホウ素含有量は 50 at%以上と推定されたが、少なくとも不純物濃度以上で、当初目的とした 10 at%以上のホウ素を含む薄膜であることが分かった。

3. 3 B/C 薄膜を構成する混成軌道

次にグラファイトやダイヤモンドの化学結合状態を調べるために有益な知見が得られるラマンスペクトルを測定し解析した。Fig.3 に B/C 薄膜のラマンスペクトルと共に、ホウ素を添加せずに得られたダイヤモンド薄膜、および HOPG のスペクトルを示す。

グラファイトの sp^2 混成軌道由来の G バンドは 1580 cm^{-1} 付近に、結晶性が低下すると現れる D バンドは 1360 cm^{-1} に現れる[3]。ホウ素を添加せずに得られたダイヤモンド薄膜には 1329 cm^{-1} にシャープなピークが観察された。ダイヤモンドの sp^3 混成軌道由来のバンドは 1330 cm^{-1} 付近に現れると報告[3]されているが、この膜には $1450\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ の範囲にブロードなラマンバンドも観察され、 sp^3 と sp^2 混成軌道が混在したダイヤモンド類似構造も含まれている可能性が示唆された。一方、B/C 薄膜のラマンスペクトルには 1300 cm^{-1} 付近に小さなバンドが観察された。上記の 1329 cm^{-1} の sp^3 混成軌道由来のラマンバンドの位置よりかなり低波数側に現れているが、これは C-C だけではない B-C 結合による影響が出ている可能性がある。実際にホウ素を高濃度にドーピングさせたダイヤモンド薄膜には $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ と $1150\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の範囲にブロードなラマンバンドが観察されると報告されている[4-6]。本研究で得られた薄膜でもホウ素を高濃度に含んでいるため、ダイヤモンドの 1330 cm^{-1} 付近のラマンバンドが低波数側に現れた可能性がある。

上述した ESCA およびラマンスペクトルから、薄膜の形成と B-C 結合の形成が確認されたが、さらに XAS 測定により sp^2 と sp^3 混成軌道の比率について調べた。Fig.4 に B/C 薄膜の XAS (CK) スペクトルと共に、ホウ素を添加せずに得られたダイヤモンド薄膜、HOPG、および低結晶性カーボンのスペクトルを示す。HOPG のスペクトルには $CK\pi^*$ (sp^2 に相当) に起因する 285.5 eV のピークと $CK\sigma^*$ (sp^3) に起因する 291.9 eV のピークが観察された。低結晶性カーボンでは $CK\pi^*$ の 285.6 eV のピークはややブロードであったことがわかる。一方、ホウ素を添加せずに得られたダイヤモンドのスペクトルでは $CK\sigma^*$ の 289.9 eV のピーク強度が大きく、 $CK\pi^*$ のピークはほとんど観察され

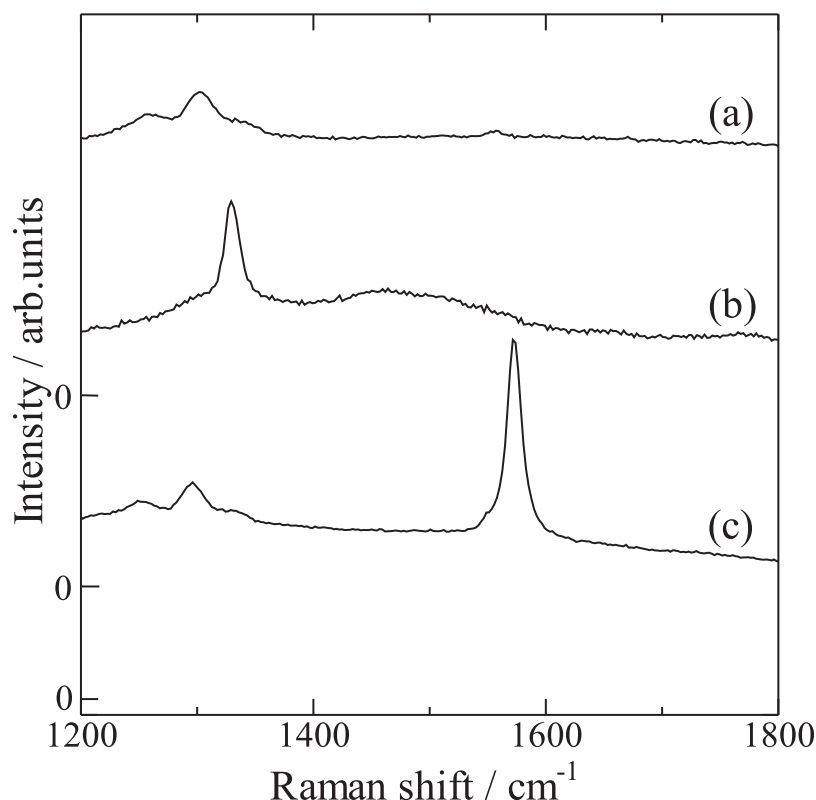


Figure 3 Raman spectra of (a) B/C film, (b) diamond, and (c) highly oriented pyrolytic graphite (HOPG).

なかった。B/C 薄膜のスペクトルはダイヤモンドのスペクトルに類似しているが、 $CK\sigma^*$ すなわち sp^3 混成軌道に相当する 289.9 eV よりも低エネルギー側 (287.9 eV) にピークが観察された。このようなピークシフトはホウ素を不純物濃度以上 (7 at%) 含有するダイヤモンド類似薄膜でも観察されており[7]、不純物濃度以上にホウ素を含んだ場合、炭素原子位置へのホウ素の置換だけでなく、結晶内にホウ素原子同士のクラスターを形成している可能性がある。次に、Fig.5 に B/C 薄膜の XAS (BK) スペクトルと共に、立方晶窒化ホウ素 (c-BN)、h-BN、および酸化ホウ素 (B_2O_3) のスペクトルを示す。h-BN の 191.8 eV に観察されるシャープなピークは $BK\pi^*$ (sp^2 に相当) に起因し、197.9 eV より高エネルギー側に観察されるブロードなピークは $BK\sigma^*$ (sp^3) に起因することが知られている。c-BN では 193 eV 付近から高エネルギー側に立ち上がり 197.4 eV に極大値を示す $BK\sigma^*$ (sp^3) に起因するピークが観察された。これに対し、B/C 薄膜では 188 eV 付近から高エネルギー側に立ち上がるブロードなバンドを示した。ピークの立ち上がりが h-BN の $BK\pi^*$ や c-BN の $BK\sigma^*$ より低エネルギー側から観察されることはホウ素を不純物濃度以上 (7 at%) 含むダイヤモンド類似薄膜でも見られ[7]、今回得られた B/C 薄膜についても同様のスペクトルが観察されたと考えられる。

以上の ESCA、ラマン、および XAS 測定の結果より、本研究で得

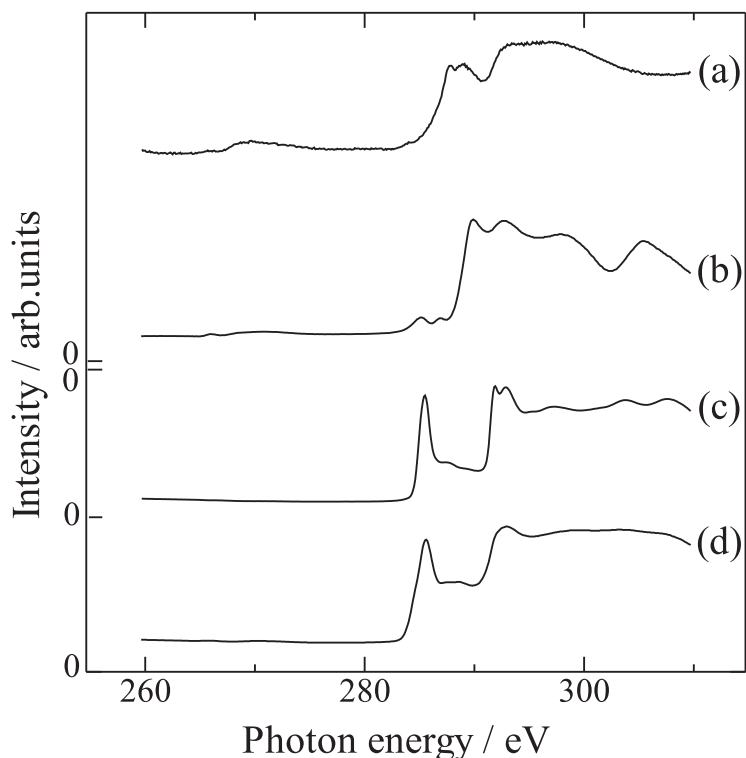


Figure 4 TEY-XAS CK spectra of (a) B/C film, (b) diamond, (c) highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), and (d) non-crystalline carbon.

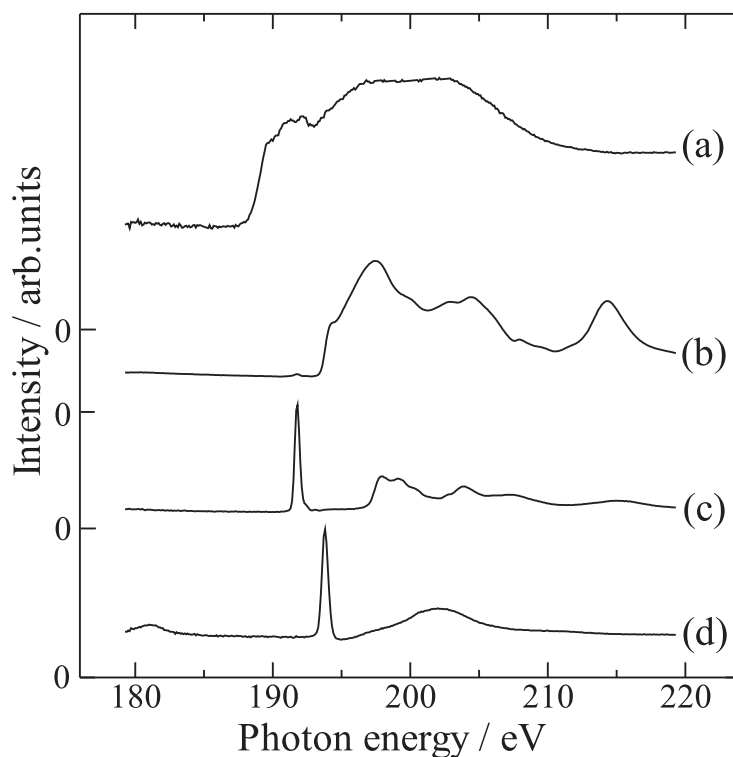


Figure 5 TEY-XAS BK spectra of (a) B/C film, (b) c-BN, (c) h-BN, and (d) B_2O_3 .

られた B/C 薄膜はダイヤモンド類似構造を有し、その表面近傍にはホウ素を 50 at%以上含有していることが明らかとなった。

4. まとめ

熱フィラメント化学気相蒸着法を用い、原料としてメタン、水素、および三塩化ホウ素を用いることにより、Si(100)基板上にホウ素と炭素からなる B/C 薄膜を作製した。ESCA 測定から求めた B/C 薄膜の表面近傍のホウ素含有量は 50 at%以上であり、不純物濃度以上のホウ素を含む薄膜であることが確認できた。ESCA、ラマン、および XAS 測定により、この B/C 薄膜が主に sp³ 混成軌道から成るダイヤモンド類似構造を有することがわかった。

謝辞

本研究は大阪電気通信大学大学院共同研究費 B の助成を受けて実施された。特に熱フィラメント CVD 装置・特型の作製はこの助成によって実現した。ここに感謝する。

参考文献

- [1] 安田榮一、小林和夫編集、“カーボン用語辞典”、アグネ承風社、p.203 (2000).
- [2] ダイヤモンド工業協会編、“ダイヤモンド技術総覧”、エヌジーティー、p.4, p.665 (2007).
- [3] 長田実、垣花真人、“ラマン分光法による炭素材料の評価 ―最近の測定技術とナノカーボンへの応用―”、炭素、No.228, pp.174 -184 (2007).
- [4] E. Gheeraert, P. Gonon, A. Deneuve, L. Abello, G. Lucazeau, “Effect of boron incorporation on the ‘quality’ of MPCVD diamond films”, Diamond and Related Mater., 2, pp.742-745 (1993).
- [5] K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-gamo, Y. Sato, H. Kanda, “Boron concentration dependence of Raman spectra on {100} and {111} facets of B-doped CVD diamond”, Diamond and Related Mater., 7, 1719-1722 (1998).
- [6] F. Pruvost, E. Bustarret, A. Deneuve, “Characteristics of homoepitaxial heavily boron-doped diamond films from their Raman spectra”, Diamond and Related Mater., 9, pp.295-299 (2000).
- [7] Y. Muramatsu, Y. Yamamoto, “Local structure analysis of heavily boron-doped diamond by soft x-ray spectroscopy”, Diamond and Related Mater., 39, pp.53-57 (2013).

