



Title	イオンビーム照射による窒化硼素の相転移：低压相から高压相へ
Author(s)	節原, 裕一; 鈴木, 常生; 三宅, 正司
Citation	大阪大学低温センターだより. 1996, 96, p. 14-18
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/6496">https://hdl.handle.net/11094/6496</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# イオンビーム照射による窒化硼素の相変換： 低圧相から高温高压相へ

接合科学研究所 節原裕一、鈴木常生、三宅正司（内線8661）  
E-mail: setuhara@jwri.osaka-u.ac.jp

## 1はじめに

III-V属の化合物である窒化硼素(BN)の結晶構造は、炭素と類似の多形を有することが知られている。六方晶窒化硼素(h-BN)は、窒素原子と硼素原子が交互に配列した2次元の6員環構造( $sp^2$ 結合)が、各層の窒素原子と硼素原子に対し交互に積み重なったグラファイトと同様の構造をしており、低圧平衡相<sup>1)</sup>である。配向性の整ったh-BNと $sp^2$ 結合を有するアモルファス状態のBNの中間として、乱層構造窒化硼素(t-BN)<sup>2,3)</sup>が存在する。t-BN相では、h-BNに比べ6員環構造をした基底面の両間隔が広がっている(～15%)こと、ならびに格子が大きく湾曲していることが特徴としてあげられる。

この $sp^2$ 結合BNは、熱平衡状態では～10GPa程度の高圧状態において $sp^3$ 結合に相変換する。高压低温側の平衡相であるウルツ鉱型窒化硼素(w-BN)<sup>2)</sup>は、 $sp^3$ 結合をした六方晶系の結晶構造をしており、六方晶ダイヤモンドに対応している。w-BNは12GPa以上での高圧下で200～3000℃の温度範囲で形成される<sup>4)</sup>。高圧状態でw-BNよりもさらに高温状態における平衡相である立方晶窒化硼素(c-BN)<sup>5)</sup>は、 $sp^3$ 結合をした閃亜鉛鉱型(Zincblend)構造をしており、ダイヤモンドに類似した特性を示す。

これらの内でc-BNは、ダイヤモンドに次ぐ硬度ならびに熱伝導性<sup>6)</sup>を示し、さらにダイヤモンドに比べて優れた化学的安定性を示す<sup>7)</sup>ことから、各種の産業応用が期待されている。これまでに、低温・低圧における薄膜合成が、各種の物理蒸着法ならびにプラズマCVD法を用いて試みられてきたが、 $sp^3$ 結合c-BN相の合成には負の基板バイアス等によるイオン衝撃効果の重要性について多くの報告がなされている。これらの薄膜合成過程におけるc-BN相形成プロセスは、B-N間の結合状態に着目すると、イオン固体間相互作用による準安定状態への相変換機構が存在することを意味している。

イオン衝撃によるc-BNの形成モデルについては、照射損傷の蓄積効果<sup>8)</sup>、イオンビームからの運動量移行<sup>9)</sup>、あるいはイオン照射により薄膜内部に誘起される圧縮応力<sup>10)</sup>等から説明が試みられているが、未だ完全に解明されたとは言い難いのが現状である。実験的立場からは、イオン衝撃下の薄膜合成における準安定相形成プロセスが薄膜成長過程と同時に進行することに起因する複雑系であることが、これらの現象解明を困難にしている一因となっている。そこで本研究では、より単純な系として「 $sp^2$ 結合BN薄膜へのイオンビーム照射」を行うことにより、上記の相変換機構を実験的に調べることを目的とする。

## 2 実験方法

$sp^2$ 結合BN薄膜に窒素イオンビームを照射し、その微視的構造変化を制限視野電子線回折により評価を行った。本研究では、イオンビーム照射に伴うBN薄膜の微視的構造変化を調べることを目的としているため、窒素イオンビーム照射後の試料にイオンミリング等の薄片化に要する処理を透過電子顕微鏡(TEM)観察の直前に施すことに伴う構造変化が懸念され、実験結果に不確定要素を付加することになりかねない。このため、ディンブル処理等のTEM観察に不可欠な基板加工を、 $sp^2$ 結合BN薄膜の成膜前に行った。この電子線透過Si基板は、TEM試料ホルダーの大きさに切り出したSi(111)

基板にディンブル処理を施した後、エッチング処理を施すことにより作製した。この様にして予め準備した基板上で、 $sp^2$ 結合を有するほぼ化学量論組成のBN薄膜をイオンビーム支援蒸着法(真空蒸着と同時にイオン照射を行うことにより薄膜を形成する技術)により成膜した(図1)。ここで、成膜したBN薄膜の厚さ(600~700Å)は、BN膜中の窒素イオンビーム(20KeV)の飛程と、TEM観察に用いた電子線のエネルギー(200KeV)を考慮して定めた。本研究において用いた成膜装置<sup>11)</sup>は、無電極放電型ECRバケットイオン源、電子ビーム蒸着源、基板ホルダー(水冷)、膜厚モニター、イオン電流測定用ファラデーカップおよび磁場偏向型質量分析器から構成されている。

電子線透過Si基板上にBN薄膜を成膜した後、成膜に用いた真空チャンバー内において、エネルギー20keVの窒素イオンビームを $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18}$ ions/m<sup>2</sup>の範囲で照射した。イオンビームは、電子サイクロトロン共鳴(ECR)バケット型イオン源から多孔電極により引き出され、加速電圧は20kVである。基板上におけるイオンビーム電流密度は $\sim 100 \mu A/cm^2$ であり、原子イオンN<sup>+</sup>と分子イオンN<sub>2</sub><sup>+</sup>の割合はほぼ1:2であった。装置の真空排気は1500l/sの排気速度を有するクライオポンプを行い、到達真空間度は $9 \times 10^{-5}$ Paであった。イオン源動作中におけるN<sub>2</sub>の圧力は $2 \sim 3 \times 10^{-3}$ Paであった。また、基板ホルダーは水冷を行い基板温度を250°C以下に保って成膜ならびに窒素イオンビーム照射を行った。

成膜後に窒素イオンビーム照射を行った試料のPlan-view観察を、HITACHI H800透過型電子顕微鏡(200kV)にて行った。また、窒素イオンビーム照射前のBN薄膜の組成ならびに化学結合状態は、上記TEM試料と同一条件でSi(111)基板上に成膜したBN薄膜において、X線光電子分光法(XPS)ならびにフーリエ変換赤外吸収分光法(FTIR)により評価を行った。

## 3 実験結果・考察

窒素イオンビーム照射前のBN試料に対する電子線回折像を図2に示す。基板であるSiによる回折像はネットパターンを形成しているのに対し、BN膜からの回折は0次附近における広がりに見られるのみである。さらに、同条件でSi(111)基板上で成膜した、厚さが5000ÅのBN薄膜についてFTIRによ

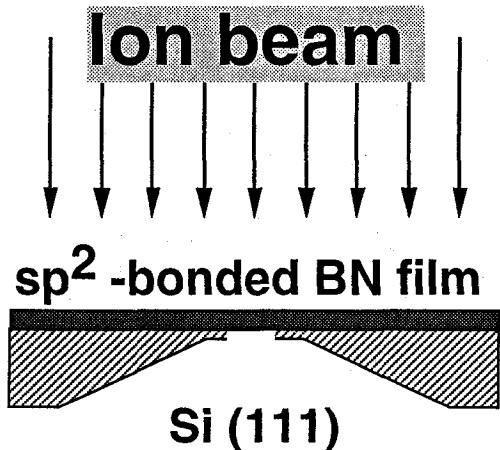
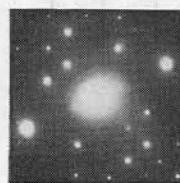


図1 イオンビーム照射による微視的構造変化の観察に用いた実験配置ならびにTEM試料



Virgin sample prepared by IBAD

Composition : B/N ~ 1

1E16 ions / cm<sup>2</sup>



1E17 ions / cm<sup>2</sup>



SAED		h - BN (JCPDS : 34-421)	
d(Å)	hkl	d(Å)	hkl
3.6-3.7	002	3.328	002
2.17	10	2.169	100

SAED		h - BN (JCPDS : 34-421)	
d(Å)	hkl	d(Å)	hkl
3.33	002	3.328	002
2.17	10	2.169	100

図2 窒素イオン照射前のBN薄膜の電子線回折像  
図3 窒素イオンを1x10<sup>16</sup>～1x10<sup>17</sup>ions/cm<sup>2</sup>照射したBN薄膜の電子線回折像

り計測した赤外吸収スペクトルは、800cm<sup>-1</sup>の付近と1400cm<sup>-1</sup>の付近にピークがあり、膜中のBとNがsp<sup>2</sup>結合を形成していることを示唆している。これらの結果より、窒素イオン照射前のBN薄膜は、BとNがsp<sup>2</sup>結合しているものの、結晶性に乏しい構造となっていることを示している。また、図2の試料と同一条件で成膜したBN薄膜に対するXPSによる組成分析から、膜中の元素組成はB/N=1.1であった。

エネルギー20keVの窒素イオンビームをこのBN薄膜に照射した後の電子線回折像を、図3-5に示す。窒素イオンの照射量が1x10<sup>16</sup>～1x10<sup>17</sup>ions/cm<sup>2</sup>の範囲（図3）では、低次の回折リングが観測されている。h-BNの粉末回折標準データ（JCPDS:34-421）と比較すると、1x10<sup>16</sup>ions/cm<sup>2</sup>の照射量では基底面の面間隔が10%程度広がったt-BN構造であるのに対し、照射量の増大に伴って基底面の面間隔も標準データに近くなるとともに（110）面の回折リングも観測されている。これらの結果は、1x10<sup>16</sup>～1x10<sup>17</sup>ions/cm<sup>2</sup>の範囲では窒素イオン照射によりsp<sup>2</sup>結合をしたBNの微結晶化が進行していることを示唆している。さらに1x10<sup>18</sup>ions/cm<sup>2</sup>まで窒素イオンの照射量を増加することにより（図4）、高圧低温側平衡相であるw-BNに良く一致した回折像が現れ、この照射量においてsp<sup>2</sup>結合BNからsp<sup>3</sup>結合BNへと相変換が生じていることが分かる。ここで観測されたw-BN相は、平衡状態では静圧による圧縮ならびに衝撃波による圧縮により、h-BN結晶相からの直接相変換として観測されていたものである<sup>12)</sup>。しかしながら、イオン衝撃を伴う成膜プロセスで得られていたsp<sup>3</sup>結合相はc-BN相のみであり<sup>13)</sup>、薄膜中におけるsp<sup>2</sup>結合BN相からw-BNへのイオン衝撃に伴う相変換は、これまであまり報告されてはいなかつたものである。

さらに、5x10<sup>18</sup>ions/cm<sup>2</sup>の照射量では高圧高温側平衡相であるc-BN相の結晶化が見られる（図5）。図5においてc-BN以外の回折リングは、常温常圧下におけるh-BNに対する粉末回折標準データ（JCPDS34-421）と比較してa軸長を8%、c軸長を28.5%ともに圧縮した場合における回折パターンと良く一致し、照射試料薄膜中での圧縮応力の存在を示唆するものと考えられる。本研究で用いたTEM観察における幾何学的配置では、これら軸長の変位はイオン照射された薄膜の面内方向の歪みを計測していることに相当する。h-BNのa軸方向ならびにc軸方向の弾性係数から、膜中の圧縮応力の値として各々1.8-7.0GPaならびに2.0GPaが得られ、概ね2GPa以上の圧縮応力が存在することが推察

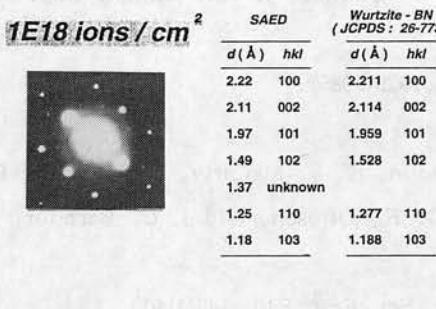


図4 窒素イオンを $1 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup>照射したBN  
薄膜の電子線回折像

**5E18 ions/cm<sup>2</sup>**

SAED		Cubic - BN (JCPDS : 35-1265)		h - BN $a = 0.46\text{nm}, c = 0.285\text{nm}$	
d(Å)	hkl	d(Å)	hkl	d(Å)	hkl
2.38		2.38	002		
2.08		2.087	111		
2.02				2.00	100
1.81		1.808	200	1.84	101
1.47				1.53	102
1.27		1.279	220	1.24	103
1.17				1.19 / 1.15	004/110
1.09		1.090	311		
1.03				1.02 / 1.04	104/112
0.91		0.904	400		

図5 窒素イオンを $5 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup>照射したBN  
薄膜の電子線回折像

される。この圧縮応力の値は、BermanとSimonによるh-BNからc-BNへの相変換に関する熱力学的計算<sup>14)</sup>における、250°C付近での圧縮応力の閾値ともほぼ一致している。また、イオンビーム支援蒸着法を用いて成膜したc-BN薄膜において、我々が計測した圧縮応力の値～2.5GPaとも一致している。さらに、この圧縮応力に伴い、c-BN相の格子定数は理論上0.25%程度圧縮されることが見積もられるが、本実験での測定精度では観測不可能となっていることを付記しておく。

#### 4 まとめ

sp<sup>2</sup>結合、アモルファス様の構造を有するBN薄膜に、エネルギー20keVの窒素イオンビーム照射を行い、薄膜の構造変化を電子線回折を用いて観察した。

1. 窒素イオンを $1 \times 10^{16}$ ～ $5 \times 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup>照射したBN薄膜では、未照射試料におけるアモルファス様の構造からt-BN (sp<sup>2</sup>結合) の微結晶へ構造変化する。
2.  $1 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup>まで窒素イオンの照射量を増加することにより、高圧低温側平衡相であるw-BN (sp<sup>3</sup>結合) へ相変換。
3. さらに、 $5 \times 10^{18}$ ions/cm<sup>2</sup>の照射量では高圧高温側平衡相であるc-BN相 (sp<sup>3</sup>結合) へ相変換。

以上の結果は、sp<sup>2</sup>結合相からsp<sup>3</sup>結合相への相変換が単位面積当たりのイオン照射量に依存することを示している。このことは、BNにおける相変換が、単なる個々のイオン-固体相互作用における運動エネルギーあるいは運動量の付与のみによってもたらされているというよりも、むしろそれに加えて、イオン照射により生成する圧縮応力の存在が重要な因子として働いていることを強く示唆するものと考えられる。また、c-BN薄膜の実用化の観点からは、c-BN相を高い割合で含有する薄膜を合成した際に同時に存在するこの巨大な圧縮応力のために、薄膜の剥離あるいは破碎が問題となっている。このため我々は、応力緩和手法の開発と応用についても、精力的に研究を推進しているところである。

#### 参考文献

- 1) R. S. Pease, Acta Crystallogr. 5, 356(1952).
- 2) F. P. Bundy and R. H. Wentrof, Jr. Chem. Phys. 38, 1144(1963).

- 3) J. Thomas, Jr., N. E. Weston, and T. E. O' Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4619(1963).
- 4) R. R. Willis, *Inst. J. High Technol. Ceram.* **1**, 1939(1985).
- 5) R. H. Wentrof, Jr., *J. Ceram. Phys.* **26**, 956(1957).
- 6) T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, D. L. Midlin, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. R. Boeheme, H. A. Johnson, M. J. Mills, D. K. Ottesen, and J. C. Barbour, *J. Appl. Phys.* **76**, 3088(1994).
- 7) L. Vel, G. Demazeau, and J. Etourneau, *Mater. Sci. Eng.* **B10**, 149(1991).
- 8) M. Nastasi and J. W. Mayer, *Mat. Sci. Rep.* **6**, 1(1991).
- 9) D. J. Kester and R. Mesier, *J. Appl. Phys.* **72**, 504(1992).
- 10) D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis and R. E. Collins, *Diamond Related Mater.* **2**, 970(1993).
- 11) S. Miyake, K. Honda, T. Kohno, Y. Setsuhara, Y. Chayahara, and M. Satou, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 3253(1992).
- 12) F. R. Corrigan and F. P. Bundy, *J. Chem. Phys.* **63**, 3812(1975).
- 13) D. L. Medlin, T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, M. J. Mills and K. F. McCarty, *Phys. Rev. B* **50**, 7884(1994).
- 14) R. Berman and F. Simon, *Z. Electrochem.* **59**, 333(1955).