



JAEA-Research

2006-021



JP0650402

JAEA  
- Research

## 芳香族分子を用いたイオンビーム蒸着法による B-C-Nハイブリッド薄膜の合成

The Synthesis of B-C-N Hybrid by Ion Beam Deposition  
with Aromatic Molecules

下山 巖 重住 和也\* 馬場 祐治 関口 哲弘  
平尾 法恵 永野 正光\*

Iwao SHIMOYAMA, Kazuya SHIGEZUMI\*, Yuji BABA, Tetsuhiro SEKIGUCHI  
Norie HIRAO and Masamitsu NAGANO\*

量子ビーム応用研究部門  
放射光表面・薄膜創製研究グループ

Surface Chemistry Research Group  
Quantum Beam Science Directorate

June 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に刊行している研究開発報告書です。  
本レポートの全部または一部を複写・複製・転載する場合は下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4  
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
Tel.029-282-6387, Fax.029-282-5920

This report is issued by Japan Atomic Energy Agency irregularly.  
Inquiries about the copyright and reproduction should be addressed to :  
Intellectual Resources Section,  
Intellectual Resources Department  
2-4, Shirakata-shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, JAPAN  
Tel. 81 29 282 6387, Fax. 81 29 282 5920

©日本原子力研究開発機構, Japan Atomic Energy Agency, 2006

## 芳香族分子を用いたイオンビーム蒸着法による B-C-N ハイブリッド薄膜の合成

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット

下山 巍、重住 和也\*、馬場 祐治、関口 哲弘、平尾 法恵、永野 正光\*

(2006 年 2 月 1 日受理)

ホウ素、炭素、窒素からなる二次元薄膜 (B-C-N ハイブリッド薄膜) は新奇半導体超薄膜材料として注目されているが、その合成方法はまだ十分確立されていない。我々は極低エネルギーイオンビーム蒸着法 (IBD) を用いて B-C-N ハイブリッド薄膜合成を試みた。イオンビームの前駆体としてボラジン ( $B_3N_3H_6$ )、トリアジン ( $C_3N_3H_6$ )、ベンゼン ( $C_6H_6$ ) の 3 つの芳香族分子を用い、これらの分子の比率を変えたいいくつかの混合ガスにより作成した薄膜のキャラクタリゼーションを X 線光電子分光法 (XPS) により行った。B1s、C1s、N1s 光電子ピークの解析により薄膜の組成、及び結合状態は混合ガスの成分に大きく依存することが明らかにされ、ボラジンとベンゼンの混合ガスを用いた場合 B、C、及び N がそれぞれ結合を形成したのに対し、トリアジンが含まれた他の混合ガスでは B と C の結合があまり形成されないことがわかった。この結果は各分子のトリアジンとボラジンの粘性率の違いにより薄膜が層状構造をとることによると考えられる。これにより我々は上記の分子による混合ガスではボラジンとベンゼンの混合ガスを用いた IBD が B-C-N ハイブリッド合成に最も適していると結論した。

---

原子力科学研究所（駐在）：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

\* 佐賀大学理工学部機能物質化学科

## The Synthesis of B-C-N Hybrid by Ion Beam Deposition with Aromatic Molecules

Iwao SHIMOYAMA, Kazuya SHIGEZUMI\*, Yuji BABA, Tetsuhiro SEKIGUCHI, Norie HIRAO,  
and Masamitsu NAGANO\*

Synchrotron Radiation Research Unit, Quantum Beam Science Directorate,  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken  
(Received February 1, 2006)

Extreme low-energy ion beam deposition (IBD) method is devoted to synthesize boron carbon nitride (B-C-N) hybrid thin film. Several combinations of source gases, *i.e.*, borazine ( $B_3N_3H_6$ ), triazine ( $C_3N_3H_3$ ), and benzene ( $C_6H_6$ ), are used as precursor for the method in order to study the precursor effect. The characterization of the thin films is done by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The precursor effect is observed at three points, (1) composition ratio (2) bond formation and (3) layered structure. XPS spectra show the composition ratio basically reflects the element ratio of each precursor. The existence of various kinds of bonds is observed in the B, C, and N 1s photoelectron peaks of the films and the formation of the bonds depends on the combination of source gas. The mixture of borazine and benzene precursor derives C-C, C-N, B-C, and B-N bonds formation. On the other hand, other gases scarcely derive B-C bond formation. We propose that this is caused by a layered structure caused by the viscosity difference of the precursor molecules. Finally, we conclude that the mixture of borazine and benzene is the most preferable for B-C-N synthesis by the IBD method among the precursor gases.

Keywords: Ion Beam Deposition, B-C-N Hybrid, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Precursor, Borazine, Boron Nitride, Carbon Nitride

---

\* Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saga University

## 目次

1. はじめに -----	1
2. 実験 -----	3
3. 結果と考察 -----	4
3.1 膜厚評価 -----	4
3.2 組成評価 -----	6
3.3 前駆体ガスの QMS スペクトル -----	8
3.4 薄膜の XPS スペクトル -----	12
3.4.1 試料 1 (ボラジン+トリアジン) -----	12
3.4.2 試料 2 (トリアジン) -----	15
3.4.3 試料 3 (ボラジン+トリアジン) -----	18
3.4.4 試料 4 (ボラジン+ベンゼン) -----	21
3.4.5 試料 5 (ボラジン) -----	24
3.5 B-C-N ハイブリッド薄膜生成における前駆体効果 -----	26
3.5.1 N1s XPS スペクトルの比較 -----	26
3.5.2 B1s XPS スペクトルの比較 -----	28
3.5.3 C1s XPS スペクトルの比較 -----	31
4. まとめ -----	33
参考文献 -----	34

## Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	3
3. Results and discussion	4
3.1 Thickness estimation	4
3.2 Composition ratio estimation	6
3.3 QMS spectra of precursor gases	8
3.4 XPS spectra of thin films	12
3.4.1 Sample 1 (borazine + triazine)	12
3.4.2 Sample 2 (triazine)	15
3.4.3 Sample 3 (borazine + triazine)	18
3.4.4 Sample 4 (borazine + benzene)	21
3.4.5 Sample 5 (borazine)	24
3.5 Precursor effect on B-C-N thin film synthesis	26
3.5.1 Comparison of N 1s XPS spectra	26
3.5.2 Comparison of B 1s XPS spectra	28
3.5.3 Comparison of C 1s XPS spectra	31
4. Summary	33
References	34

## 本報告書に用いた略称一覧

BN	窒化ホウ素
h-BN	六方晶窒化ホウ素
E <sub>g</sub>	バンドギャップ
CVD	化学気相蒸着
XPS	X線光電子分光法
FT-IR	フーリエ変換赤外分光法
IBD	イオンビーム蒸着法
QMS	四重極質量分析装置
PIG	ペニングイオングージ
HOPG	高配向熱分解グラファイト
E <sub>B</sub>	結合エネルギー
CN <sub>x</sub>	窒化炭素化合物

## List of Abbreviations

BN	boron nitride
h-BN	hexagonal boron nitride
E <sub>g</sub>	band gap
CVD	chemical vapor deposition
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy
FT-IR	Fourier transfer infrared spectroscopy
IBD	ion beam deposition
QMS	quadrupole mass spectrometer
HOPG	highly oriented pyrolytic graphite
PIG	penning ion gauge
E <sub>B</sub>	binding energy
CN <sub>x</sub>	carbon nitride compounds

List of Table

Table 1 各試料の合成条件と膜厚、組成比

List of Figures

- Fig. 1 イオンビームの供給ガス（前駆体）に用いた分子の構造  
Fig. 2 膜生成までの過程  
Fig. 3 試料 1（ボラジン：トリアジン=1：1）の QMS スペクトル（開始時）  
Fig. 4 試料 1（ボラジン：トリアジン=1：1）の QMS スペクトル（再開時）  
Fig. 5 試料 2（トリアジン）の QMS スペクトル  
Fig. 6 試料 3（ボラジン：トリアジン=3：1）の QMS スペクトル  
Fig. 7 試料 4 の反応ガス（ボラジン：ベンゼン=1：1）の QMS スペクトル  
Fig. 8 試料 5 の反応ガス（ボラジン）QMS スペクトル  
Fig. 9 ベンゼンの QMS スペクトル  
Fig. 10 試料 1 の semi-wide 領域 XPS スペクトル  
Fig. 11 試料 1 の N1s 領域 XPS スペクトル  
Fig. 12 試料 1 の C1s 領域 XPS スペクトル  
Fig. 13 試料 1 の B1s 領域 XPS スペクトル  
Fig. 14 試料 2 の semi-wide 領域 XPS スペクトル  
Fig. 15 試料 2 の N1s 領域 XPS スペクトル  
Fig. 16 試料 2 の C1s 領域 XPS スペクトル  
Fig. 17 試料 3 の semi-wide 領域 XPS スペクトル  
Fig. 18 試料 3 の N1s 領域 XPS スペクトル  
Fig. 19 試料 3 の C1s 領域 XPS スペクトル  
Fig. 20 試料 3 の B1s 領域 XPS スペクトル  
Fig. 21 試料 4 の semi-wide 領域 XPS スペクトル  
Fig. 22 試料 4 の N1s 領域 XPS スペクトル  
Fig. 23 試料 4 の C1s 領域 XPS スペクトル  
Fig. 24 試料 4 の B1s 領域 XPS スペクトル

- Fig. 25 ボラジンを用いて作成した膜の wide 領域 XPS スペクトル
- Fig. 26 ボラジンを用いて作成した膜の N1s 領域 XPS
- Fig. 27 ボラジンを用いて作成した膜の B1s 領域 XPS 測定結果
- Fig. 28 試料 2、5、バルク h-BN、CN<sub>x</sub>化合物の N1sXPS スペクトルの比較
- Fig. 29 試料 1,2,3,4 の N1sXPS スペクトルの比較
- Fig. 30 試料 1, 5 及びバルク h-BN の B1sXPS スペクトルの比較
- Fig. 31 試料 3, 4, 5 の B1sXPS スペクトルの比較
- Fig. 32 試料 3 の予想概略図
- Fig. 33 試料 3 及び HOPG の C1s 領域 XPS スペクトルの比較
- Fig. 34 試料 1—4 の C1s 領域 XPS スペクトルの比較

List of Table and Figures

List of Table

Table 1 Synthesis condition, thickness, and composition of thin films.

List of Figures

- Fig. 1 Molecular structures of precursors used for ion beam deposition.
- Fig. 2 Experimental sequence for this study.
- Fig. 3 QMS spectrum of the precursor for the sample 1 at the start of deposition. The pressure at the measurement is shown in the upper right of the figure.
- Fig. 4 QMS spectrum of the precursor for the sample 1 at the restart of deposition. The pressure at the measurement is shown in the upper right of the figure.
- Fig. 5 QMS spectrum of the precursor (triazine) for the sample 2 at the start of deposition. The pressure at the measurement is shown in the upper right of the figure.
- Fig. 6 QMS spectrum of the precursor for the sample 3 at the start of deposition. The pressure at the measurement is shown in the upper right of the figure.
- Fig. 7 QMS spectrum of the precursor for the sample 4 at the start of deposition. The pressure at the measurement is shown in the upper left of the figure.
- Fig. 8 QMS spectrum of the precursor for the sample 5 at the start of deposition. The pressure at the measurement is shown in the upper left of the figure.
- Fig. 9 QMS spectrum of benzene. The pressure at the measurement is shown in the upper left of the figure.
- Fig. 10 Semi-wide XPS spectrum of the sample 1.
- Fig. 11 N 1s XPS spectrum of the sample 1. The sold bar shows N1s  $E_B$  of bulk h-BN as a reference.
- Fig. 12 C 1s XPS spectrum of the sample 1. The sold bar shows C1s  $E_B$  of HOPG as a reference.
- Fig. 13 B 1s XPS spectrum of the sample 1. The sold bar shows B1s  $E_B$  of bulk h-BN as a reference.
- Fig. 14 Semi-wide XPS spectrum of the sample 2.
- Fig. 15 N 1s XPS spectrum of the sample 2. The sold bar shows N1s  $E_B$  of bulk h-BN as a reference.

- Fig. 16 C 1s XPS spectrum of the sample 2. The sold bar shows C1s  $E_B$  of HOPG as a reference.
- Fig. 17 Semi-wide XPS spectrum of the sample 3.
- Fig. 18 N 1s XPS spectrum of the sample 3. The sold bar shows N1s  $E_B$  of bulk h-BN as a reference.
- Fig. 19 C 1s XPS spectrum of the sample 3. The sold bar shows C1s  $E_B$  of HOPG as a reference.
- Fig. 20 B 1s XPS spectrum of the sample 3. The sold bar shows B1s  $E_B$  of bulk h-BN as a reference.
- Fig. 21 Semi-wide XPS spectrum of the sample 4.
- Fig. 22 N 1s XPS spectrum of the sample 4. The sold bar shows N1s  $E_B$  of bulk h-BN as a reference.
- Fig. 23 C 1s XPS spectrum of the sample 4. The sold bar shows C1s  $E_B$  of HOPG as a reference.
- Fig. 24 B 1s XPS spectrum of the sample 4. The sold bar shows B1s  $E_B$  of bulk h-BN as a reference.
- Fig. 25 Semi-wide XPS spectrum of the sample 5.
- Fig. 26 N 1s XPS spectrum of the sample 5. The sold bar shows N1s  $E_B$  of bulk h-BN as a reference.
- Fig. 27 B 1s XPS spectrum of the sample 5. The sold bar shows B1s  $E_B$  of bulk h-BN as a reference.
- Fig. 28 Comparison of N1s XPS spectra. The results of samples 2 and 5 are shown by solid and broken lines, respectively. Two referential spectra of h-BN and CN<sub>x</sub> are also shown in the figure by dotted and chain lines, respectively.
- Fig. 29 Comparison of N1s XPS spectra. Solid, broken, chain, and dotted lines show the results for the samples 1, 2, 3, and 4, respectively.
- Fig. 30 Comparison of B1s XPS spectra. Solid, chain, and broken lines show the results for the samples 5, 1, and h-BN, respectively. The solid bars show B1s  $E_B$  of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BN-O bond.
- Fig. 31 Comparison of B1s XPS spectra. Broken, solid, and dotted lines show the results for the samples 3, 4, and 5, respectively. The solid bars show B1s  $E_B$  of BC<sub>3</sub> and B<sub>4</sub>C.
- Fig. 32 Schematic picture of layered structure in the thin film of sample 3.
- Fig. 33 Comparison of C1s XPS spectra. Dotted, solid, and broken lines show the results for an intact HOPG, the sample 4, and damaged HOPG, respectively. The solid bar show

C1s  $E_B$  of B<sub>4</sub>C.

Fig. 34 Comparison of C1s XPS spectra. Broken, dotted, solid, and chain lines show the results for the samples 1, 2, 3, and 4, respectively. The referential energy positions of C1s  $E_B$  are shown for triazine, triethylamine, pyridine, HOPG, and B<sub>4</sub>C by solid bars.

## 1. はじめに

グラファイトと六方晶窒化ホウ素 (h-BN) の結晶構造はともに蜂の巣構造の 2 次元的な異方性を持つ。両者は  $a$  軸方向の格子定数が僅か 1.6% しか変わらない類似化合物としてよく知られているが、その電気的性質は全く異なる。グラファイトのエネルギー-band構造は価電子帯と伝導帯が  $\Gamma$  点で接するため半金属と呼ばれる導電性の性質を持ち、h-BN はワイドバンドギャップ材料を形成するⅢ-V 族化合物の中でも特に大きいバンドギャップ ( $E_g=5\sim6\text{eV}$ ) を持つ絶縁体である。このため両者の中間の組成を持ったハイブリッド材料は半導体となる期待がもたれている[1]。Liu ら[2]は BC<sub>2</sub>N の組成を想定して第一原理計算を行い、B-C-N ハイブリッド材料の電子構造が原子配置に大きく依存して金属～半導体と変わり得ることを報告している。この結果は B-C-N ハイブリッドが組成と原子配置をうまく制御すれば電子構造を任意にデザインできる可能性を示唆している。またグラファイト構造 B-C-N ハイブリッドは完全な 2 次元的異方性により 1 原子層ごとの薄膜堆積が原理的に可能であること、 $sp^2$  立体配置により界面での欠陥の少ない超薄膜半導体材料になる可能性など興味深い性質を有している。

B-C-N ハイブリッドの合成はこれまでにも化学気相蒸着法(CVD)[3]、レーザーアブレーション蒸着法[4]、マグネットロンスパッタリング蒸着[5]、イオンビームアシスト蒸着法[6]などの様々な方法で試みられてきた。しかしながら発展途上にあるのが現状である。B-C-N ハイブリッド合成の大きな問題点の一つとして BN とグラファイトの相分離の問題がある。光電子分光法(XPS) や Fourier 变換赤外分光法(FT-IR) などのキャラクタリゼーションでは BN やグラファイトが常に観測されており、場合によっては主な生成物であることがある。Nazaki ら[7]のハートリーフォック法による凝集エネルギー計算によればグラファイト構造の B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> 化合物中のうち最も安定なのは h-BN であり、グラファイトがそれに準じる。従って熱力学的には h-BN とグラファイトへの相分離が生じやすい。現在までのところ h-BN やグラファイトの混在しない B-C-N ハイブリッドに成功した例は無い。もう一つの問題としては様々な化学結合状態を含んだ化合物が同時に形成されることが挙げられる。この事は B-C-N ハイブリッドが組成・原子配置において多くのバリエーションを持っていることを示しているとも言えるが、それゆえに構造を明らかにするのに困難が伴う。以上のことから単一成分 B-C-N ハイブリッド合成が要求されている。

我々はこれまで加熱したグラファイトにボラジン (Fig.1) のイオン化によって生じたプラズマを 1 ~ 3 keV の低エネルギーでイオン注入する方法により、B-C-N ハイブリッドが優先的に形成されることを明らかにした[8]。この方法では注入されたイオンが数~数 10 Å の表面下で格子原子の変位を引き起こし、結果としてグラファイトの C とボラジンプラズマ中の B, N と結合を形成する。しかし最終的にはボラジンプラズマの堆積により BN 薄膜がグラファイト基板上に形成されるため、B-C-N 化合物はグラファイトと BN 薄膜の層間でのみ形成されるにとどまった。そこで我々は次の段階として均質な組成で任意の膜厚を持った B-C-N 薄膜を得るために数~数 10 eV の極めて低いエネルギーをもったイオンビーム蒸着法(IBD)を用いる。この方法ではイオン源の供給ガスとして B, C, N を含む分子(前駆体)を選択し、基板上に同時に蒸着することによって B-C-N 化合物を形成する方法である。前述のように BN とグラファイトの相分離が容易に生じるため、これを避けるために前駆体の選択は重要である。そこで本報告においては低エネルギーイ

オンビーム蒸着法における前駆体の検討を主眼として取り扱う。

我々は前駆体の一つとして Fig.1 に示したボラジン ( $B_3N_3H_6$ ) を選択した。ボラジンは無機ベンゼンと呼ばれる 6員環を持つ分子で B-C-N ハイブリッド合成に関するいくつかの有利な点を持つ。一つには分子中に B-N 結合を持つことである。B-N 結合と C-C 結合は等電子構造を持つためグラファイト構造中で置換可能であり、それゆえ B、C、N それぞれの原子によるばらばらの組み合わせよりも B-N 結合と C-C 結合の組み合わせの方が蜂の巣構造のネットワークを構築しやすい。また、分子中の B、N 元素組成比が大きく H の組成比が少ないとから H の影響を他の分子よりも小さくすることが出来る。炭素源としてはトリアジン ( $C_3N_3H_6$ ) とベンゼン ( $C_6H_6$ ) の 2種類の分子を用いた (Fig.1)。ピリジンは C-N 結合を含み、ベンゼンは C-C 結合のみを含む。これによりボラジンからの B-N 結合と異なる化学結合を形成する可能性が期待される。

本報告書は 4 章からなる。1 章 (本章) では B-C-N ハイブリッドの特徴と合成にかかる問題点を述べ、本研究の目的を明らかにした。2 章では薄膜合成に用いた IBD の条件とキャラクタリゼーションに用いた XPS の解析方法について述べる。3 章では前駆体の特徴と薄膜の組成の関連について、4 章で B、C、N 各元素の結合状態に対する比較を行う。

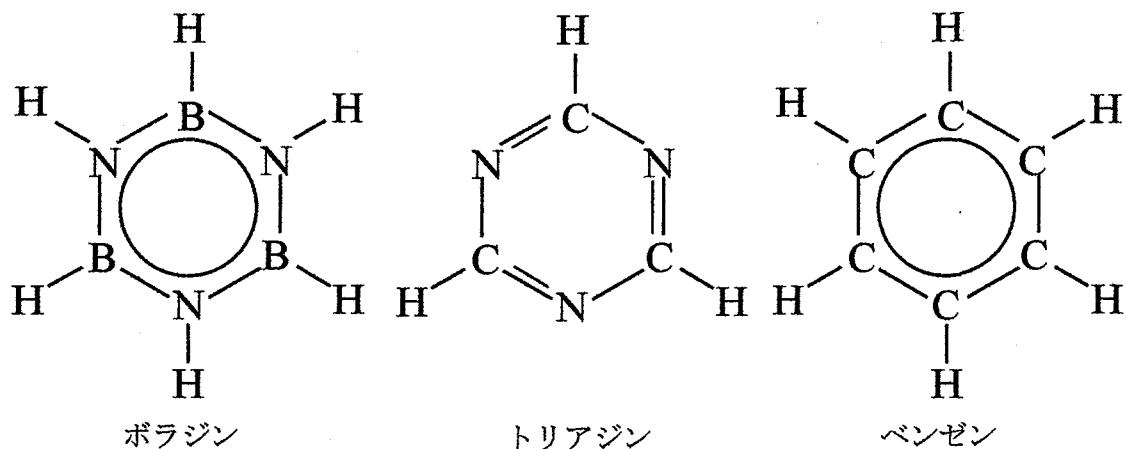


Fig.1: イオンビームの供給ガス (前駆体) に用いた分子の構造

## 2. 実験

Si(111)基板をダイヤモンドカッターで  $1 \times 2\text{ cm}$  の長方形の形に切り取り、アセトンによる超音波洗浄を 30 分程度行ない基板表面の汚れを除去した。処理を施した基板を装置内に設置し、様々な反応ガスを用いて IBD により膜の作成を行った(Fig. 2)。前駆体である反応ガスの選択に関しては Table 1 に示すように 5 つの組み合わせを用いた。反応ガスの混合比は反応ガス導入用のガスライン中にてピラニーゲージの分圧比を用いて決定した。Table 1 内の圧力はイオンビーム照射中の真空チャンバーの圧力を示す。混合ガスの不純物及び比率の確認は真空チャンバーに設置し 4 重極質量分析器 (QMS) を用いて行った。QMS の測定はファラデーカップを検出器として用い、イオン化に用いた電子のエネルギーは主に 70eV であった。

合成はペニンゲイオンゲージ (PIG) 型イオン銃を用いて行った。薄膜合成時におけるイオンビーム照射の条件は、加速電圧 : 0kV、放電電圧 : 100V であった。この方法ではダイナミックミキシングにより薄膜中へシリコンが入り込みシリコンとの結合を形成することを避けるため加速電圧を非常に小さい値に設定した。しかし、実際は放電電圧により運動エネルギーを加算されるため実際のエネルギーは 0eV ではなく数十 eV のエネルギーを持って照射される。ダイナミックミキシングで用いられるイオンのエネルギーは 100eV~40keV であり、これに比べると十分小さい。照射は全て室温で行った。また、イオンビームの照射時間は、全イオンフルエンスがほぼ同じ値になるように設定した。イオンフルエンスについてはイオン照射中の試料電流より求めた。照射条件の詳細は Table 1 に示す。

作成した膜のキャラクタリゼーションは XPS により行った。測定は VG 社製 CLAM 2 電子分光器を用いた。X 線源としては MgKa 線を用いた。semi-wide scan ではパスエネルギー 50eV、そして各光電子ピークの測定ではパスエネルギー 20eV を用いた。装置の仕事関数  $\phi$  については Au4f 光電子ピークエネルギー (結合エネルギー  $E_B = 84.0\text{ eV}$ ) を用いて 4.4eV と決定した。さらに我々は標準試料としてグラファイト (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) と h-BN (pyrolytic BN,  $p$ -BN) についても同じ条件で測定を行った。h-BN は絶縁体であるためチャージアップが生じたが、B1s 及び N1s 結合エネルギーの絶対値については[9]を参照した。

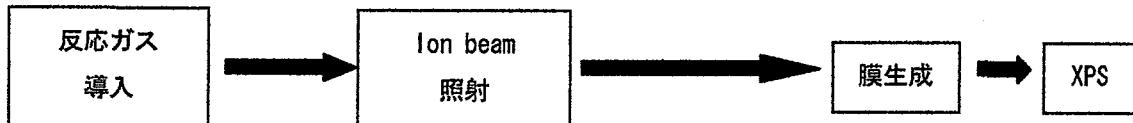


Fig. 2 : 膜生成までの過程

### 3. 結果と考察

#### 3.1 膜厚評価

試料の法線方向での光電子の脱出深さが変化することを利用して深さ方向分析を行った。B-C-N 系薄膜/Si(111)基板の二層構造を想定し薄膜及び基板それぞれからの光電子強度  $I_N$ 、 $I_{Si}$  は次式により表される[10]。

$$I_{Si2s} = N \cdot \sigma_{Si2s} \cdot n_{Si} \cdot \lambda_{Si2s} \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Si2s} \cdot \cos\theta}\right) \eta \cdot k \quad (1)$$

$$I_{N1s} = N \cdot \sigma_{N1s} \cdot n_N \cdot \lambda_{N1s} \cdot [1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{N1s} \cdot \cos\theta}\right)] \eta \cdot k \quad (2)$$

ここで、それぞれの記号は

$I$  : 光電子強度

$d$  : 膜厚 (Å)

$N$  : 入射 X 線のフォトン数(個)

$\theta$  : 試料法線基準での光電子の検出角度 (= 0)

$\sigma$  : イオン化断面積( $\text{cm}^2$ )

$\eta$  : 検出効率

$n$  : 原子数密度( $\text{cm}^{-3}$ )

$k$  : 表面ポテンシャル脱出確率

$\lambda_{N1s}$  : 薄膜中における N1s 光電子の平均自由行程(Å)

$\lambda_{Si2s}$  : 薄膜中における Si2s 光電子の平均自由行程(Å)

を表す。

光電子強度比は、 $N$  : 入射 X 線のフォトン数(個)、 $\eta$  : 検出効率、 $k$  : 表面ポテンシャル脱出効率を相殺することによって

$$\frac{I_{N1s}}{I_{Si2s}} = \frac{\sigma_{N1s} \cdot n_{N1s} \cdot \lambda_{N1s} \cdot [1 - \exp(-d/\lambda_{N1s})]}{\sigma_{Si2s} \cdot n_{Si2s} \cdot \lambda_{Si2s} \cdot \exp(-d/\lambda_{Si2s})} \quad (3)$$

と表される。

薄膜中の平均自由行程  $\lambda$  は TPP-2M(Tanuma-Powell-Penn)式[ref]で与えられる。

$$\lambda = \frac{E}{Ep^2 \cdot [B \cdot \ln(\gamma \cdot E) - C/E + D/E^2]} \quad (4)$$

ここで、

$E$ : 運動エネルギー(eV)	$\rho$ : 密度(g/cm <sup>3</sup> )
$Ep$ : プラズモンエネルギー(eV)	$C$ : 1.97-0.91U
$Eg$ : バンドギャップエネルギー(eV) ( $Eg=5.5$ eV h-BN のバンドギャップの数値を使用)	$D$ : 53.4-20.8U
$B$ : $-0.10+0.944(Ep^2+Eg^2)-1/2+0.069\rho$ 0.1	$U$ : $Nvp/M=Ep^2/829.4$
$\gamma$ : $0.191\rho-0.50$	

である。

それぞれの数値を求めると、以下のようになる。

《イオン化断面積 :  $\sigma$  》 [11]参照

$\sigma_{Si2s}=0.13 \times 10^{-1} Mb$  (X線源: AlK $\alpha$ 線)

$\sigma_{Si2s}=0.18 \times 10^{-1} Mb$  (X線源: MgK $\alpha$ 線)

$\sigma_{N1s}=0.24 \times 10^{-1} Mb$  (X線源: AlK $\alpha$ 線)

$\sigma_{N1s}=0.39 \times 10^{-1} Mb$  (X線源: MgK $\alpha$ 線)

(Mb=10<sup>6</sup>barn)

#### 《原子密度数 : n 》

$n_{Si2s}=5.53 \times 10^{22}$  (個/mol)

$n_{N1s}=5.62 \times 10^{23}$  (個/mol)

※ $n_{N1s}$ の数値は、BCNの密度が不明な為、既知のBNの密度を用いて算出

#### 《平均自由行程 : $\lambda$ 》

##### 【Si2sの場合】

MgK $\alpha$ を用いた場合の運動エネルギー :  $E=1098.0$ eV  
 プラズモンエネルギー :  $Ep=25.5$ eV  
 バンドギャップエネルギー :  $Eg=5.5$ eV  
 それぞれの数値を(4)式に代入して、  
 $\lambda_{Si2s}=28.46$  (Å)

##### 【N1sの場合】

MgK $\alpha$ を用いた場合の運動エネルギー :  $E=851.0$ eV  
 プラズモンエネルギー :  $Ep=25.5$ eV  
 バンドギャップエネルギー :  $Eg=5.5$ eV  
 それぞれの数値を(4)式に代入して、  
 $\lambda_{N1s}=25.64$  (Å)

以上の数値を（3）式に代入して、

$$\frac{I_N}{I_{Si}} = \frac{5.620 \times 10^{23} \cdot [1 - \exp(-d/25.64)]}{2.833 \times 10^{22} \cdot \exp(-d/28.46)} \quad (5)$$

X線源：MgK $\alpha$ 線使用時

ここで、強度比  $I_{N1s}/I_{Si2s}$  に光電子ピークの面積比を代入し、膜厚  $d$  について解いて膜厚を計算した。結果については Table1 に示す。

### 3.2 組成評価

組成比は、原子感度係数（Atomic sensitivity factor, ASF）を用いた次式を用いて求めた。

$$\frac{[N]}{[B]} = \frac{Asf_{B1s}}{Asf_{N1s}} \times \frac{I_{N1s}}{I_{B1s}} \quad (6)$$

$$\frac{[N]}{[C]} = \frac{Asf_{C1s}}{Asf_{N1s}} \times \frac{I_{N1s}}{I_{C1s}} \quad (7)$$

( $Asf_{N1s}=0.42$      $Asf_{B1s}=0.13$      $Asf_{C1s}=0.25$ ) [12]

結果については Table1 に示す。

Table 1. 各試料の合成条件と膜厚、組成比

条件	試料	1	2	3	4	5
ガス混合比	ボラジン	1	×	4	1	1
	トリアジン	1	1	1	×	×
	ベンゼン	×	×	×	1	×
ガス圧 (Torr)		$5 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-6}$	$5.5 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$	$4 \sim 6 \times 10^{-6}$
試料電流 ( $\mu A$ )		6.3~7.7	7.0	6	4.2	3~3.6
堆積時間 (min)		30	30	30	50	63
膜厚 (Å)		34	36	47	75	unknown
組成比 (%)	[B]	20	0	8	21	45
	[C]	40	50	51	60	0
	[N]	40	50	41	19	55

### 3.3 前駆体ガスの QMS スペクトル

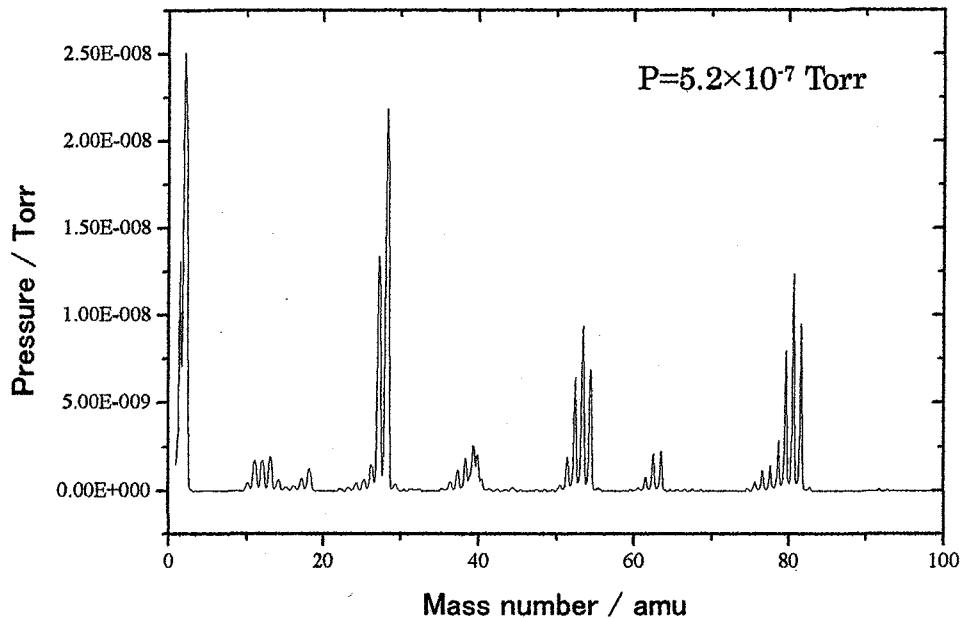


Fig. 3 : 試料 1 (ボラジン : トリアジン = 1 : 1) の QMS スペクトル  
(開始時)

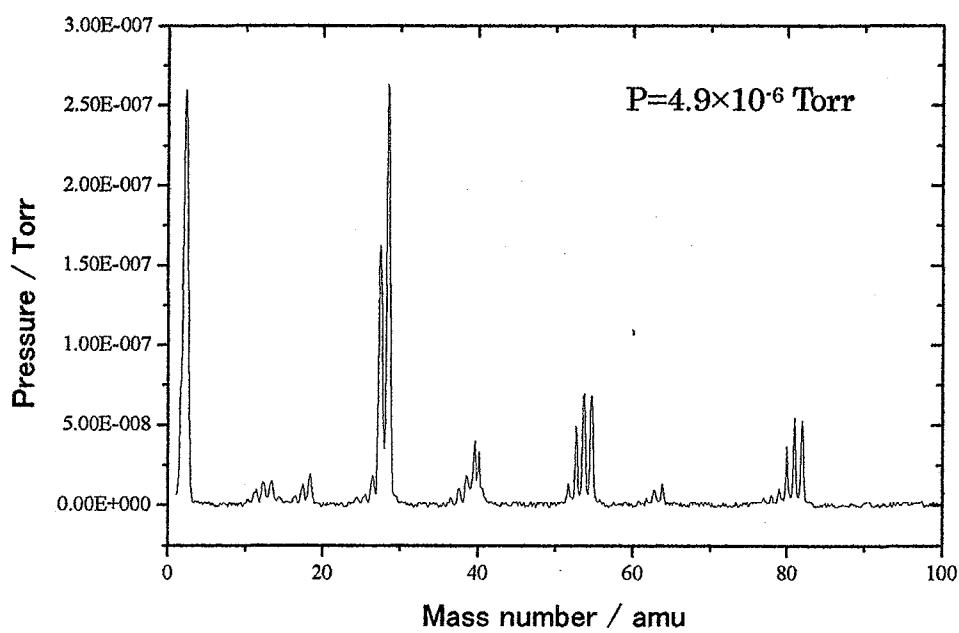


Fig. 4 : 試料 1 (ボラジン : トリアジン = 1 : 1) の QMS スペクトル  
(再開時)

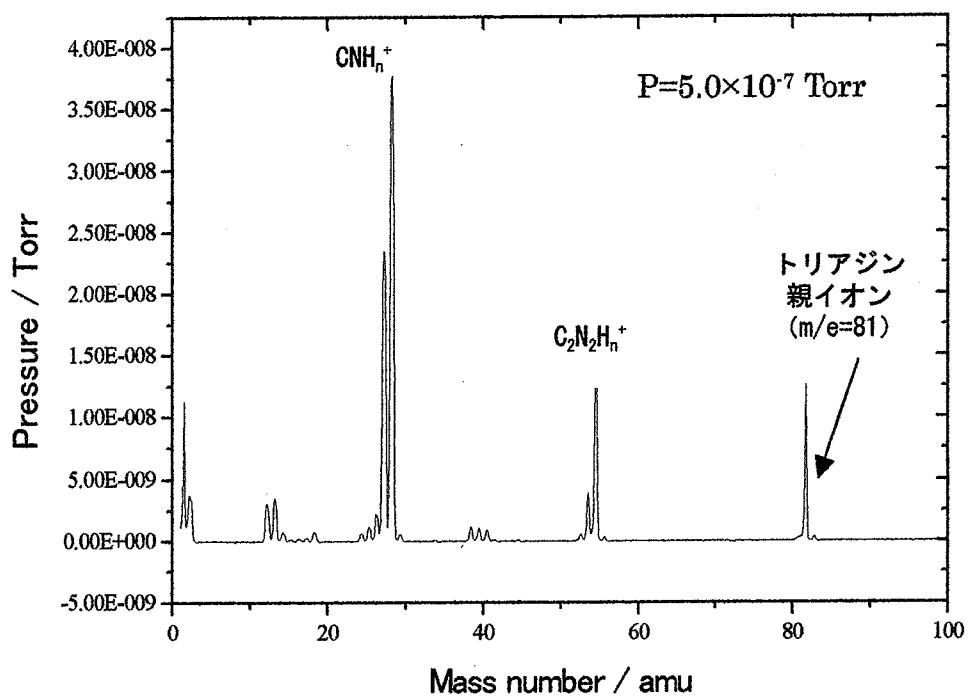


Fig. 5 : 試料 2 (トリアジン) の QMS スペクトル

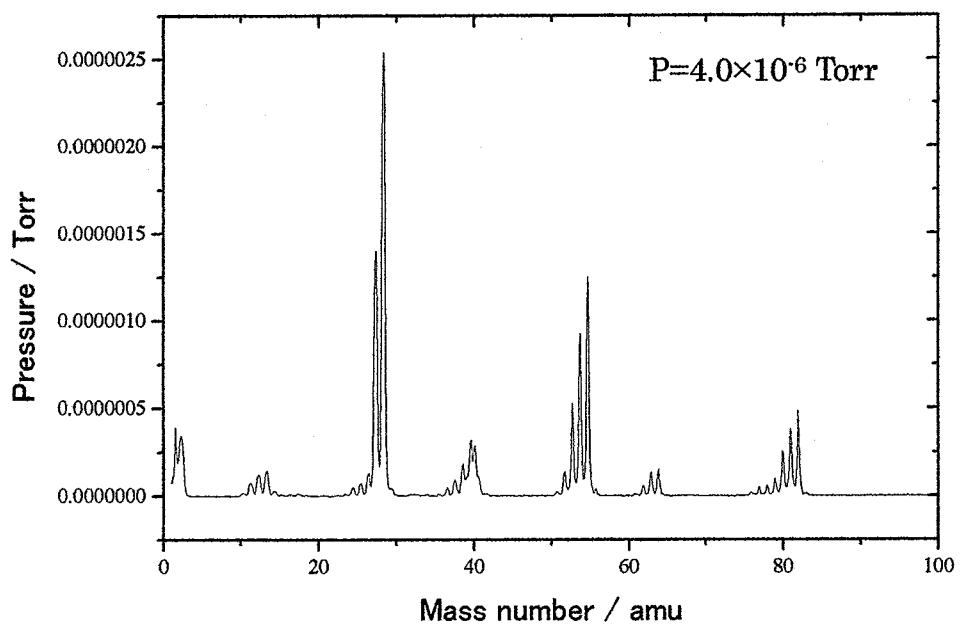


Fig. 6 : 試料 3 (ボラジン : トリアジン=3 : 1) の QMS スペクトル

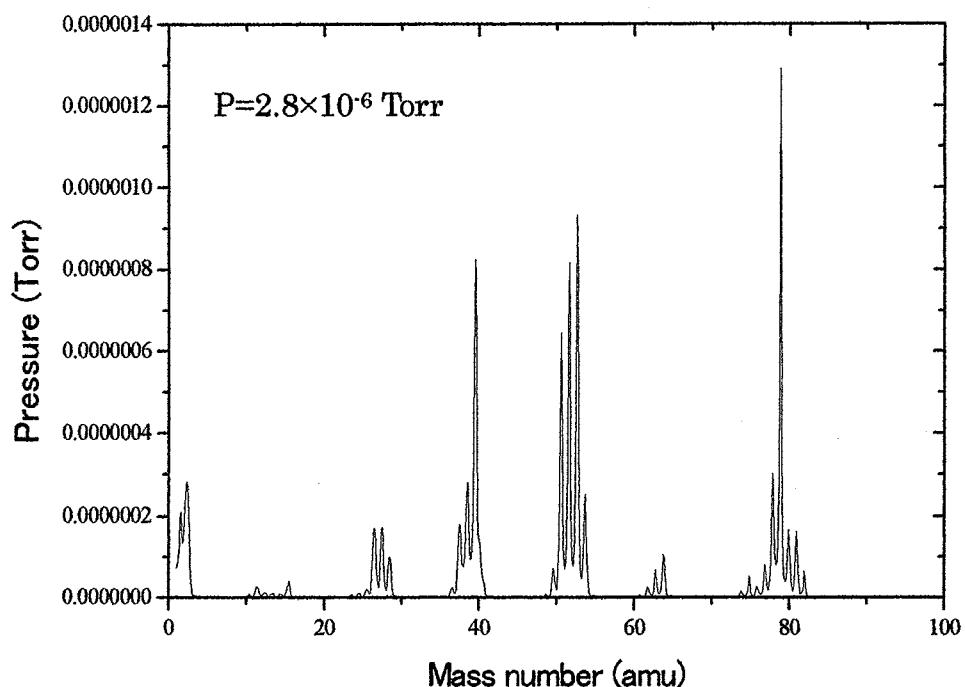


Fig. 7 : 試料 4 の反応ガス (ボラジン : ベンゼン = 1 : 1) の QMS スペクトル

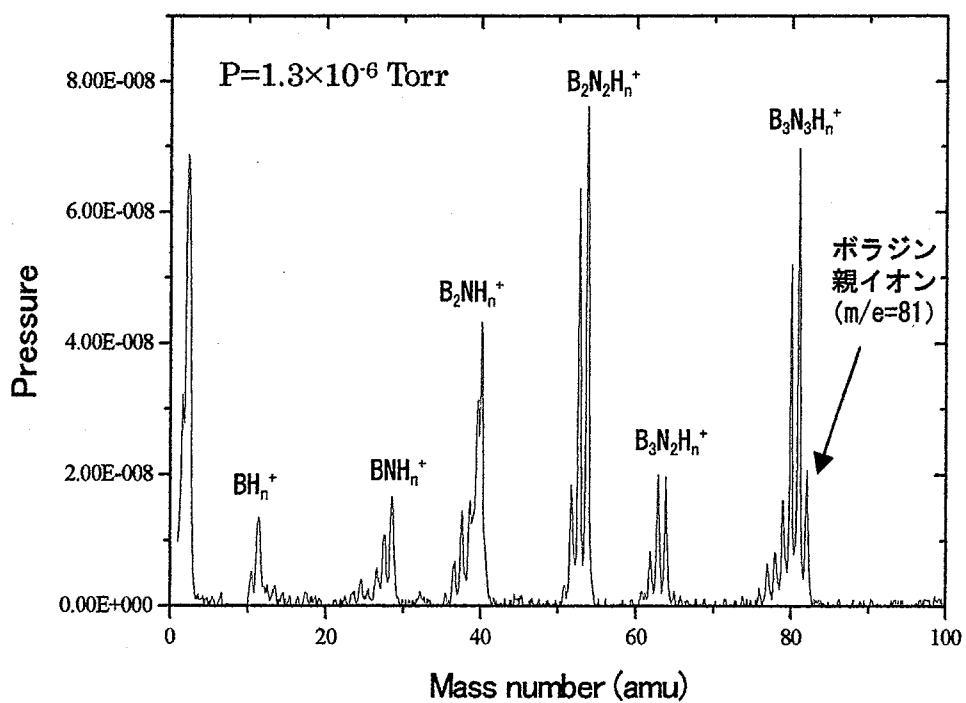


Fig. 8 : 試料 5 の反応ガス (ボラジン) QMS スペクトル

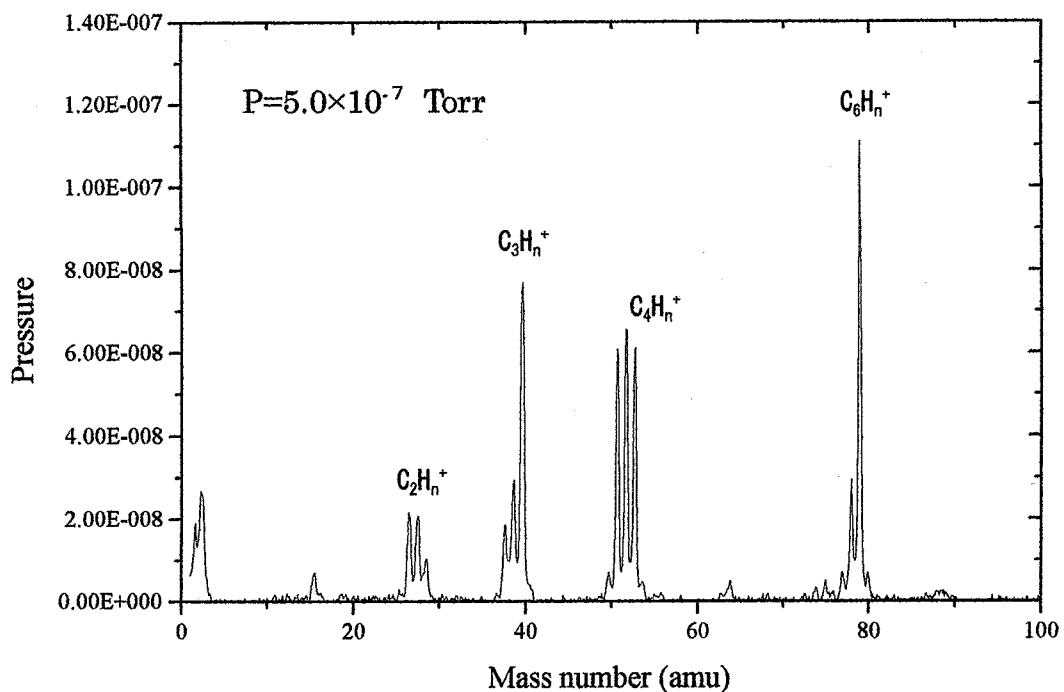


Fig. 9: ベンゼンの QMS スペクトル

Fig. 3～9 に前駆体として用いた反応ガスの QMS スペクトルを示した。各スペクトル上に挿入された値はコールドカソードゲージによって測定した真空チェンバー中のガスの圧力を示す。トリアジン、ボラジン、ベンゼンはそれぞれ Fig.5、Fig.8、Fig.9 に示すように固有のクラッキングパターンを示し、混合ガスのスペクトルはそれらの和として表される。上記の QMS スペクトルは全て 70eV の電子励起によって得られたが、100eV の電子を用いてもスペクトルに大きな変化はなかった。今回合成に用いたイオンビーム堆積法で用いたペニギングイオン銃では放電電圧を 100V に設定したので、イオン銃内で上記のクラッキングパターンで示されたような様々なイオン種が生成され基板上に堆積することによって薄膜が形成されたと考えられる。

混合ガスの QMS スペクトルは 30～60 分間のイオン照射時間で変化した。トリアジン+ボラジンの混合ガスの場合、ガス導入開始時はボラジン特有のピークがはっきりと観測されるが、時間とともにトリアジン特有のピークが支配的になった。ボラジン+ベンゼンの混合ガスにおいてもこの傾向が観測されたが、前者ほどの変化はなかった。これらの結果はトリアジン、ボラジン、ベンゼンそれぞれのガスライン中での粘性度の違いによってもたらされると考えられる。ガスラインで混合したガスは一定の比率を持つが、粘性度の低いガスは早くガスラインを伝わって真空チェンバーに放出され粘性度の高いガスが残るため、時間とともにそれらのガスのスペクトルが支配的になる。従ってイオンビーム照射の開始時と終了時ではイオン種に変化が生じることが予測される。これによる薄膜の変化については 3-5 章で論じる。

### 3.4 薄膜のXPSスペクトル

#### 3.4.1 試料1(ボラジン+トリアジン)

Fig.10~13に試料1のXPSスペクトルを示す。

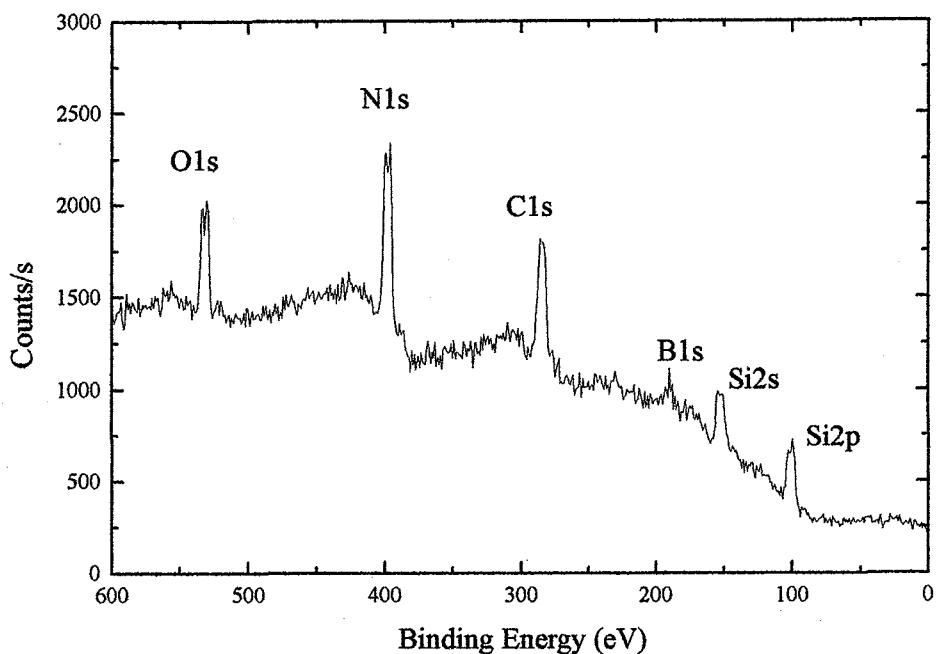


Fig. 10 : 試料1のsemi-wide領域XPSスペクトル

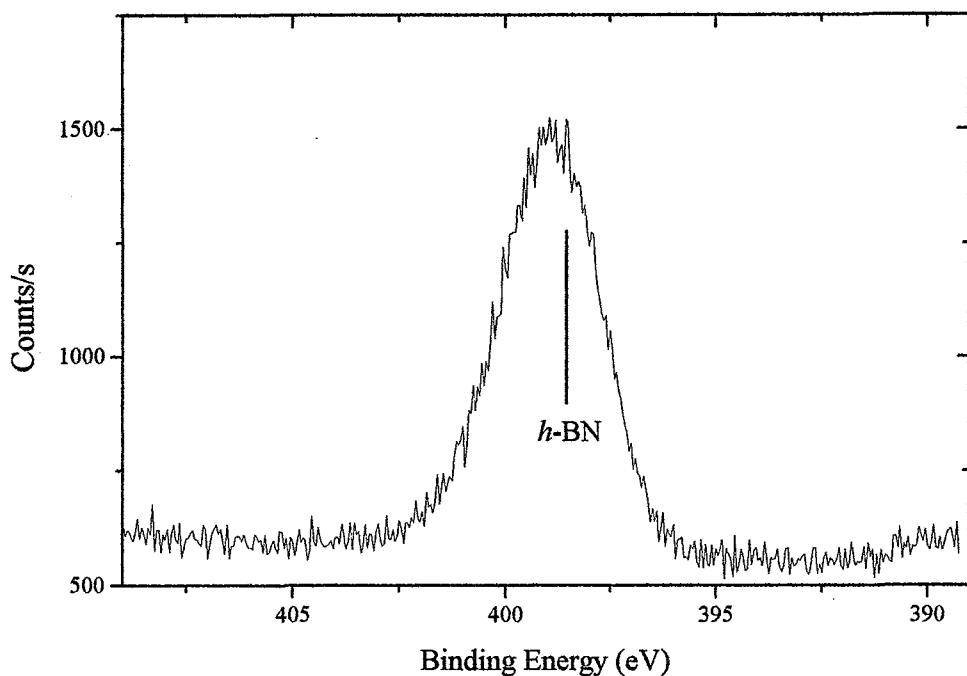


Fig. 11 : 試料1のN1s領域XPSスペクトル

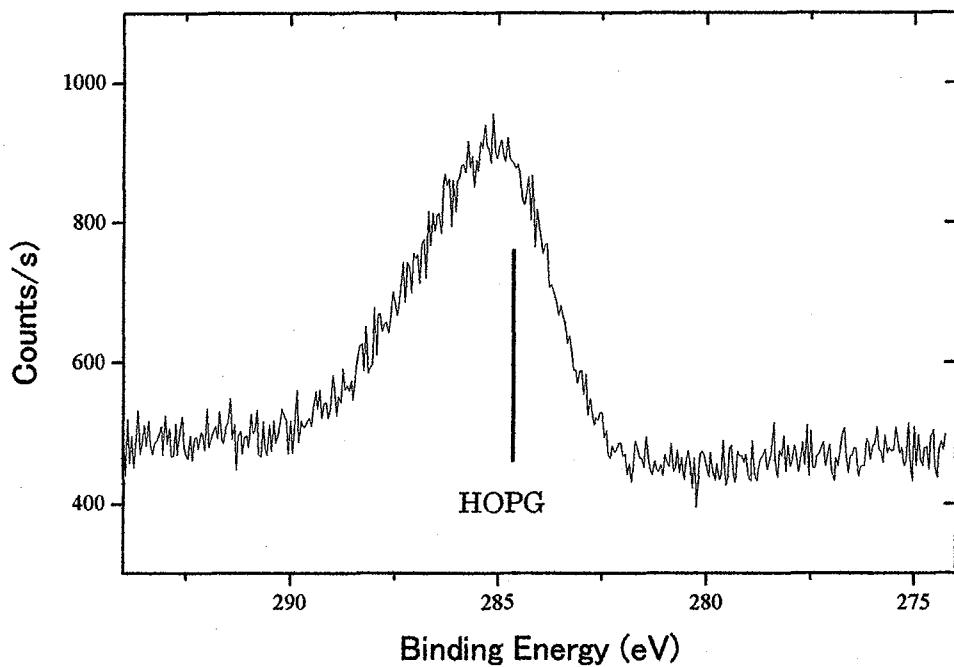


Fig. 12 : 試料 1 の C1s 領域 XPS スペクトル

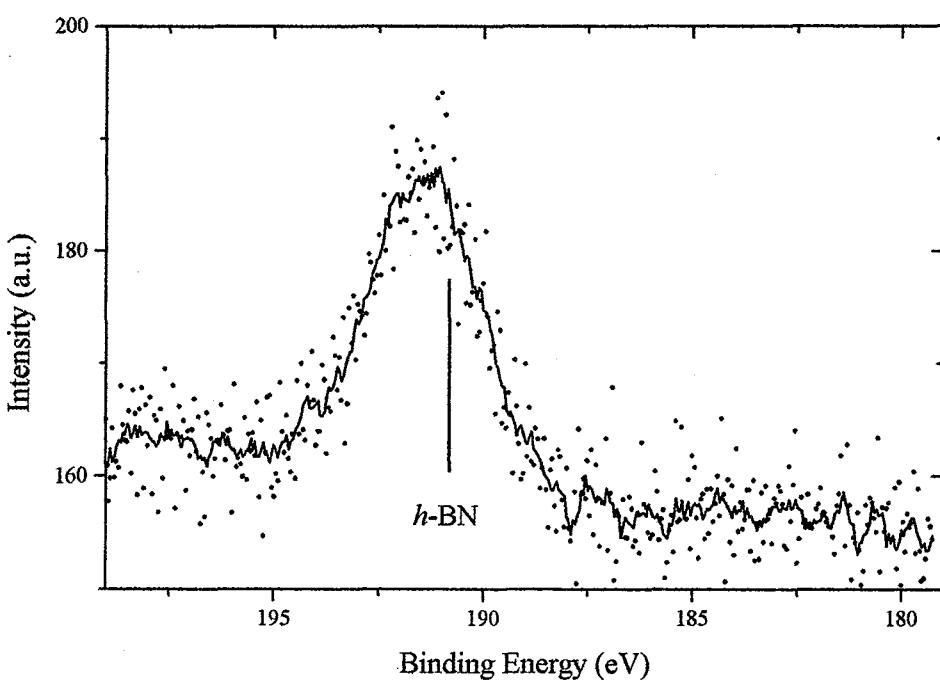


Fig. 13 : 試料 1 の B1s 領域 XPS スペクトル

試料 1 に関しては Fig.10 に示すように酸素が検出された。これはトリアジン中に含まれた不純物である水に起因したと考えられる。Fig.3、4において観測された  $\text{H}_2\text{O}^+$  イオン ( $m/e=18$ ) のピークはトリアジンを氷水で脱気することによって Fig.5、6 のスペクトルのように減少した。この結果は次に示す試料 2 の XPS スペクトルにおいても確かめられた。2 章で示したようにこの薄膜の膜厚は約 34 Å、組成比は  $[\text{N}]:[\text{B}]:[\text{C}] = 1:0.46:1.06$  ( $[\text{N}]:[\text{B}]:[\text{C}] \approx 2:1:2$ ) であった。酸素不純物が含まれていることと Si 基板との化合物形成について十分検討していないためこの値は薄膜自体の組成を厳密に反映したものではないが、ボラジンとトリアジンの混合ガス自体の元素比は  $\text{N}:\text{B}:\text{C}=2:1:1$  であり、C が若干少ない点を除けば前駆体の元素比をある程度反映しているといえる。

$\text{B}1\text{s}, \text{C}1\text{s}, \text{N}1\text{s}$  全てのピークの解釈に関しては主に 3-5 章で論じるがピーク幅が大きく様々な化学状態を含むことを示している。標準物質として HOPG グラファイト ( $\text{C}1\text{s} E_B = 284.7\text{eV}$ ) と h-BN ( $\text{B}1\text{s} E_B = 190.8\text{eV}, \text{N}1\text{s} E_B = 398.5\text{eV}$ ) をそれぞれのスペクトル上に示した。

### 3.4.2 試料2（トリアジン）

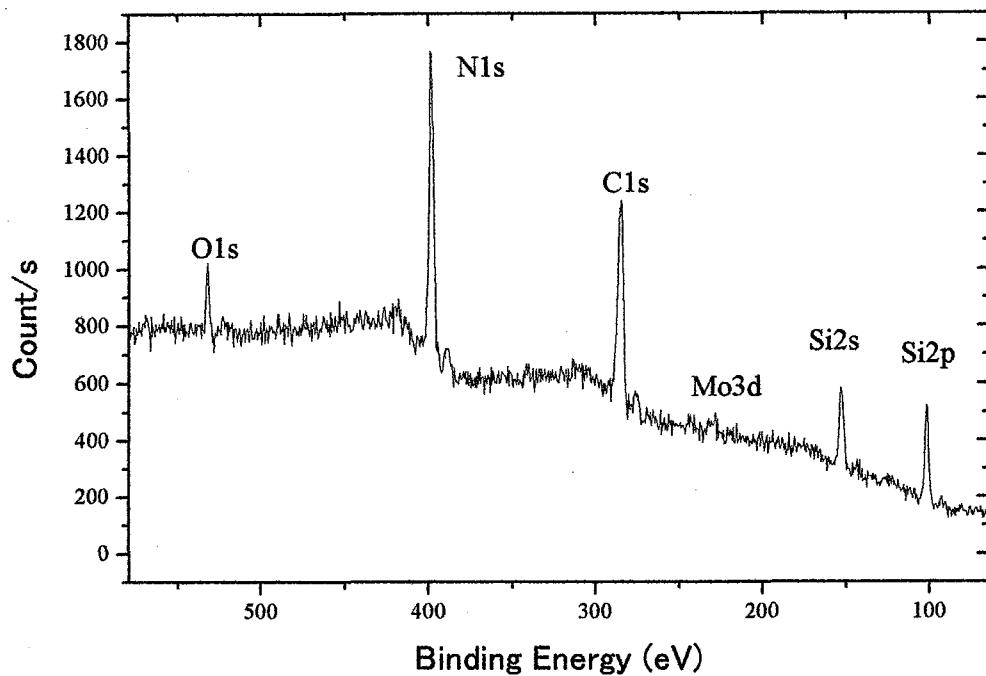


Fig. 14 : 試料 2 の semi-wide 領域 XPS スペクトル

Fig.14～16 に試料 2 の XPS スペクトルを示す。トリアジンの脱気を行ったため Fig.14 では Fig.10 と比較して O1s のピーク強度が減少した。Mo3d のピークは試料ホルダーからの光電子が観測されたことによる。リファレンス試料として合成した試料 2 では膜厚 36Å、[C] : [N] の組成比は約 1 : 1 で前駆体の組成比をほぼ反映している。このことは前駆体として用いたガス中の元素比により薄膜の組成比を制御できることを示している。

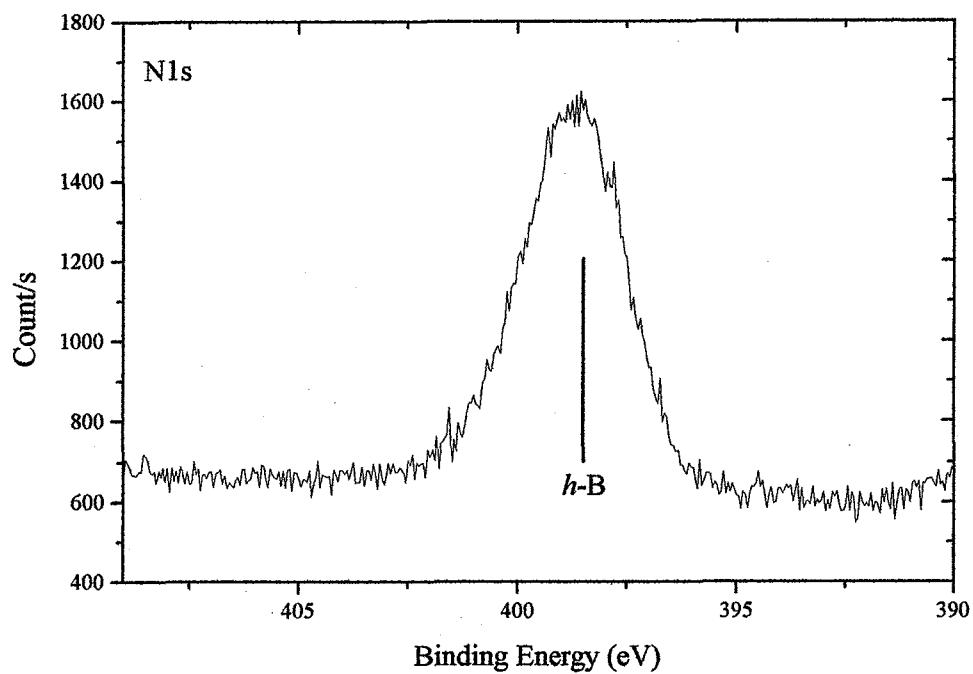


Fig. 15 : 試料 2 の N1s 領域 XPS スペクトル

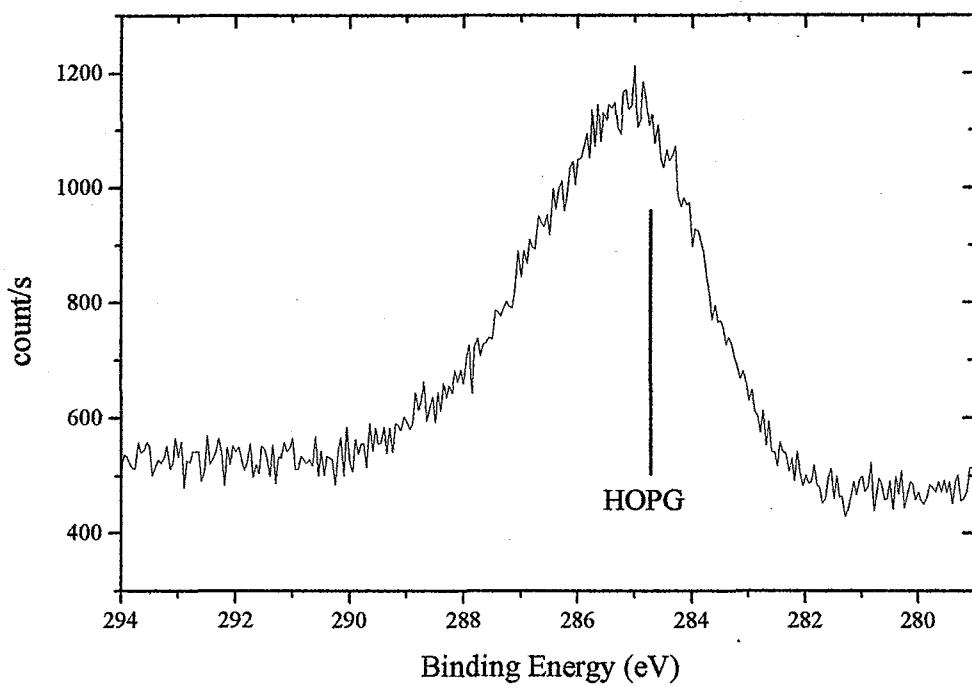


Fig. 16 : 試料 2 の C1s 領域 XPS スペクトル

N1s のピークエネルギーは h-BN の N1s  $E_B$  に近いがこの薄膜にはホウ素が含まれないのでこの成分は BN には帰属されない。一方 C1s のピークエネルギーは HOPG の C1s  $E_B$  よりも 0.3eV ほど高く、高エネルギー側に裾を引いている。C と N 原子の電気陰性度の違いによる化学シフトを考慮すると C-C 結合の C1s  $E_B$  よりも C-N 結合の C1s  $E_B$  の方が大きな値を持つため高エネルギー側の成分は何らかの窒化炭素化合物 ( $CN_x$ ) に帰属されるであろう。薄膜ごとの比較は 3-5 章で行う。

### 3.4.3 試料3（ボラジン+トリアジン）

Fig.17~20に試料3のXPSスペクトルを示す。

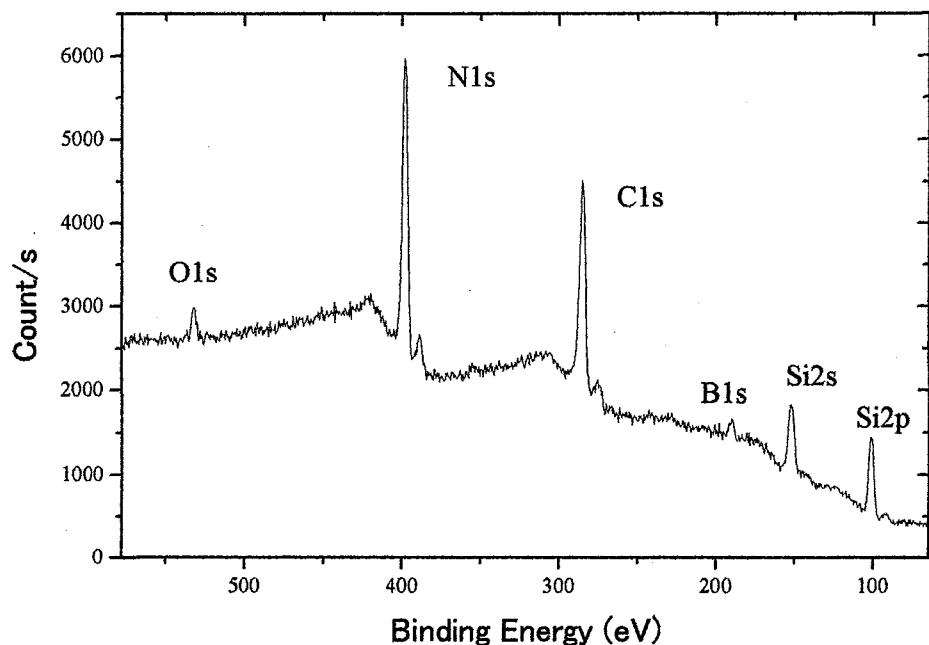


Fig. 17 : 試料3のsemi-wide領域XPSスペクトル

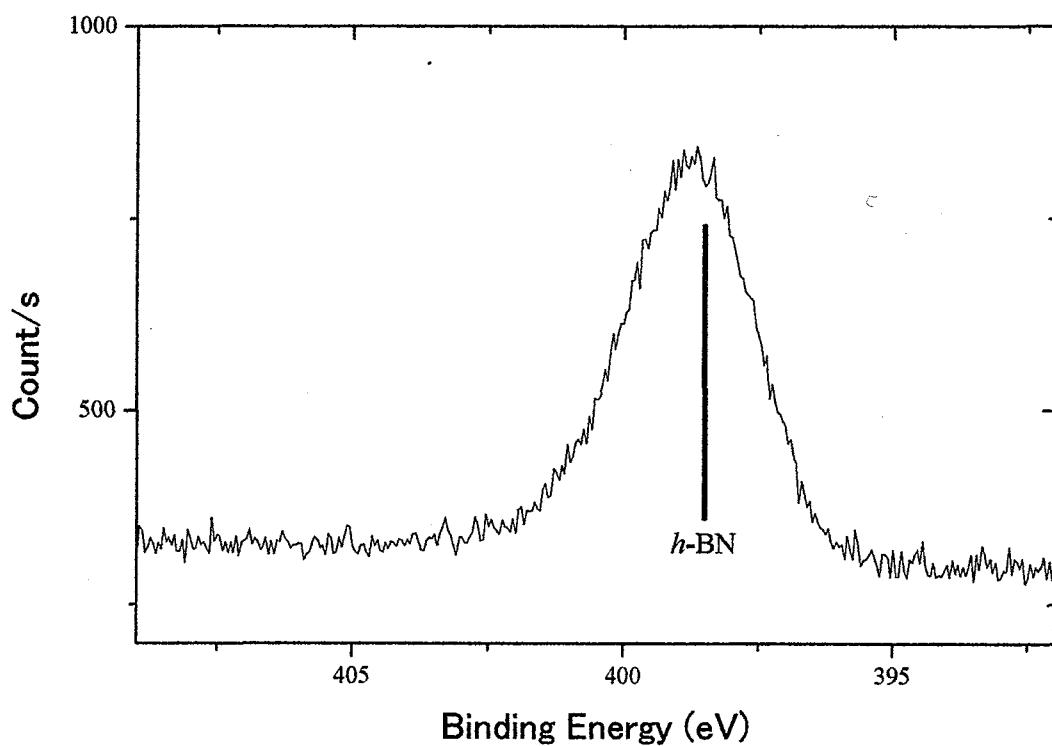


Fig. 18 : 試料3のN1s領域XPSスペクトル

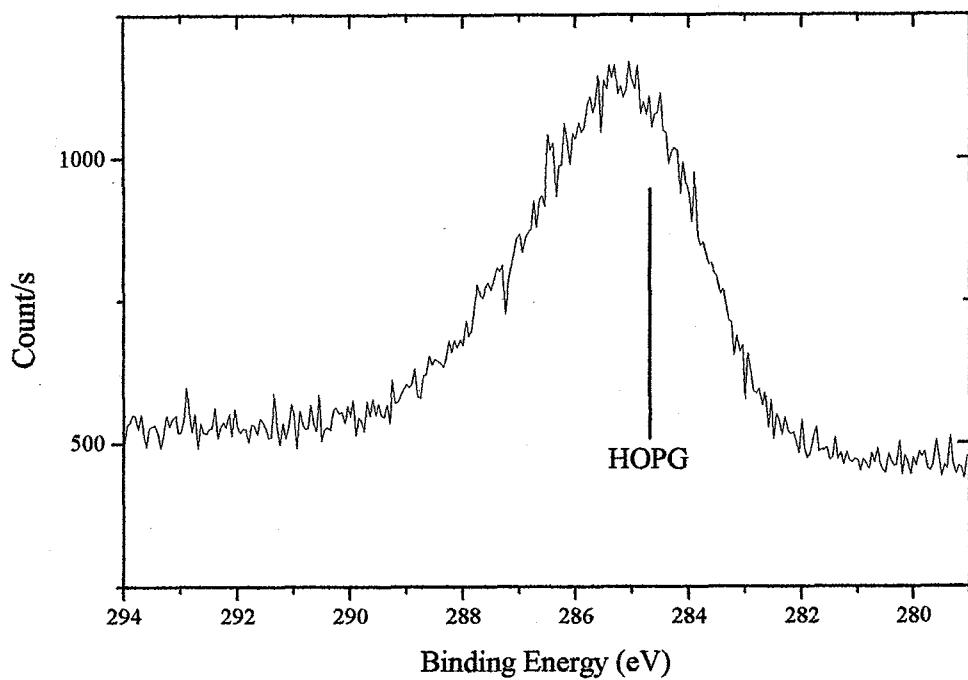


Fig. 19 : 試料 3 の C1s 領域 XPS スペクトル

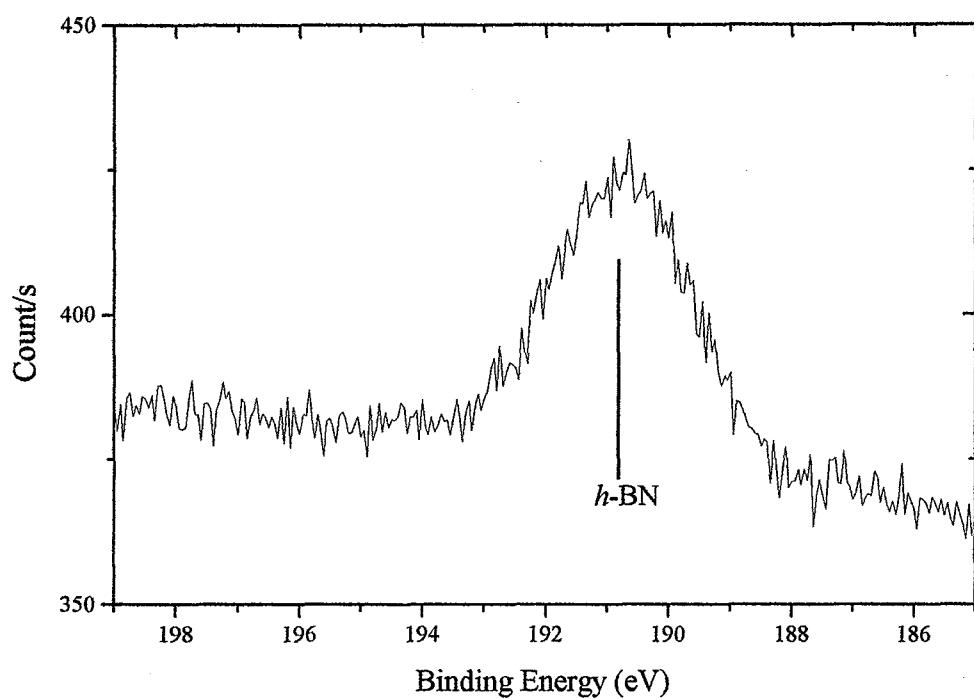


Fig. 20 : 試料 3 の B1s 領域 XPS スペクトル

試料3の膜厚は約47Å、組成比は[N] : [B] : [C] : [O]≈5 : 1 : 6 : 0.3であった。合成前にトリアジンの試料交換後再度脱気を行ったためFig.17において不純物であるO1sピーク強度が大きく減少した。この影響はFig.6のQMSスペクトルでm/e=18のピークが小さいことにも表れている。ガス混合時に用いたピラニーゲージの測定誤差により、ボラジン：トリアジン混合ガス比が1 : 4に近い値になり、それを反映して [N] : [B] : [C] = 5 : 1 : 4 となった。厳密なガスの混合比はQMSスペクトルを解析することによって得られるが現状では行っていない。トリアジン/ボラジンの混合比が異なる試料3と試料1では異なる組成比を示し、ガスの元素比をある程度反映している。しかし薄膜のN濃度がC濃度よりも少ない事は混合ガスの元素比では説明できない。よってこの組成比は形成された化合物の安定性に起因したものかもしれない。

N、C、B の元素における化学状態に関してはピーク幅が大きく、この試料も様々な化学結合状態が含まれていることがわかった。

### 3.4.4 試料4（ポラジン+ベンゼン）

Fig.21～24に試料4のXPSスペクトルを示す。

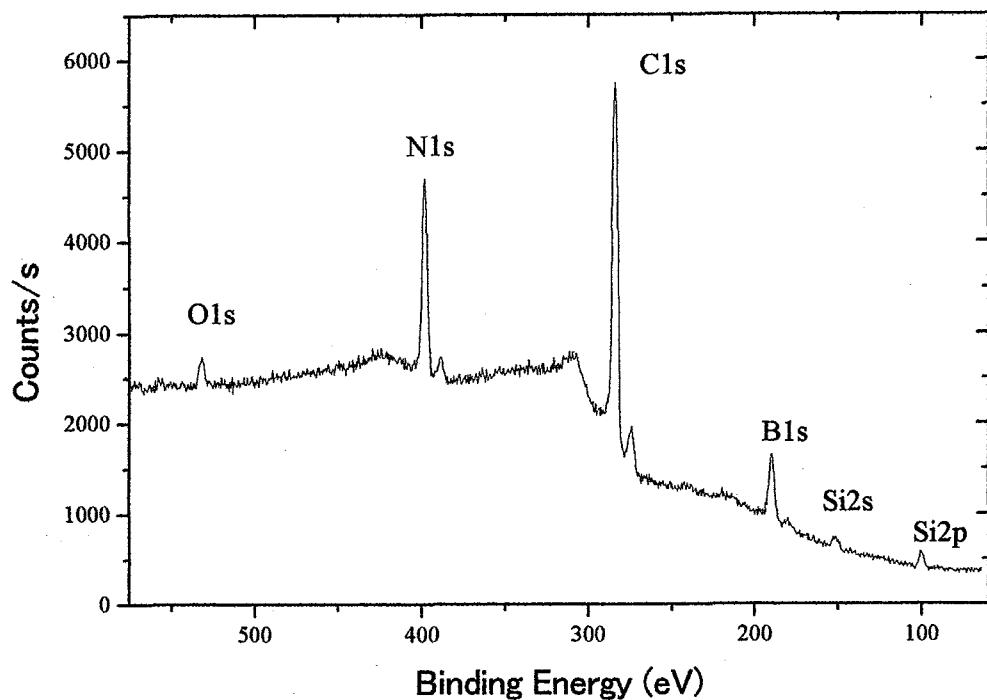


Fig. 21 : 試料4のsemi-wide領域XPSスペクトル

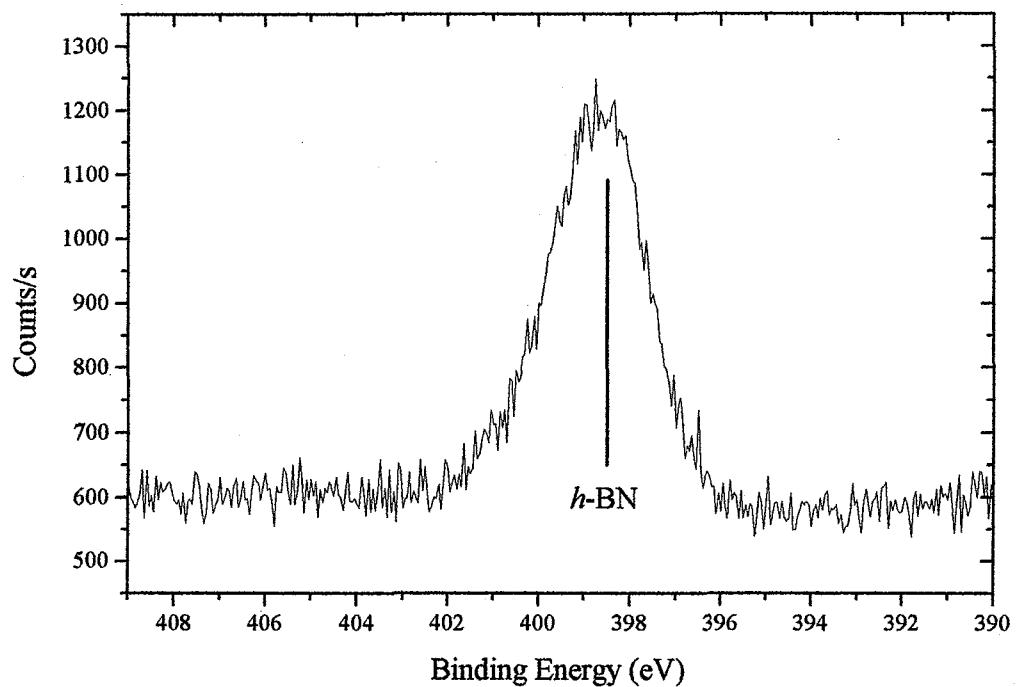


Fig. 22: 試料 4 の N1s 領域 XPS スペクトル

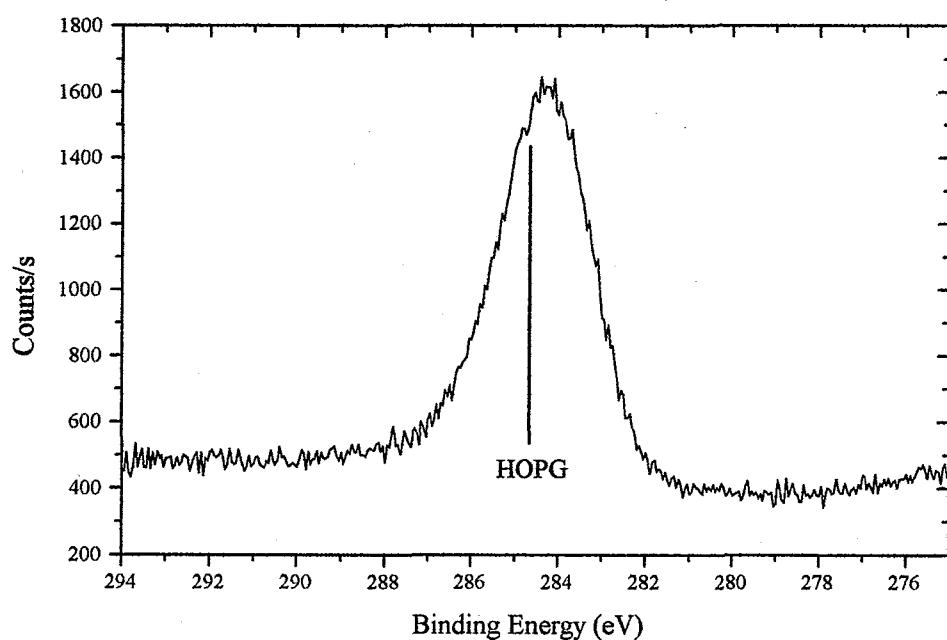


Fig. 23 : 試料 4 の C1s 領域 XPS スペクトル

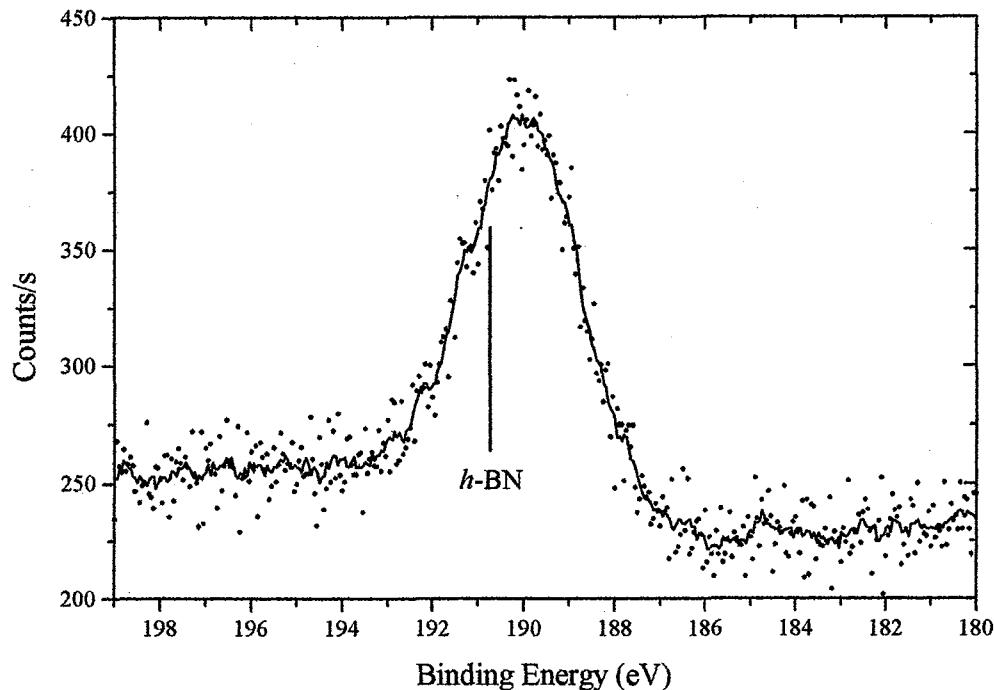


Fig. 24 : 試料 4 の B1s 領域 XPS スペクトル

試料 4 の膜厚は約 74Å、組成比は  $[N] : [B] : [C] \approx 1 : 1.1 : 3.2$  であった。トリアジンとボラジンの混合ガスを用いた場合は試料 1、3 どちらにおいても窒素濃度がホウ素濃度よりも大きかったが、ボラジンとベンゼンの混合ガスの場合は  $[N]/[B]$  比がほぼ 1 でボラジンの組成比を反映していることがわかる。混合ガスの元素比率は  $[N] : [B] : [C] = 1 : 1 : 2$  であり、薄膜の組成比とは炭素濃度が異なるがピラニーゲージの測定誤差を考慮すればほぼ前駆体の元素比率を反映していると考えられる。この薄膜の組成比は理論的に提案されている  $BC_2N$  に近いが、各光電子ピークのピーク幅が大きいことから様々な化学状態を含む試料が合成され、単一な  $BC_2N$  が形成されてはいないと考えるのが妥当である。詳細は 3-5 章で論じる。

### 3.4.5 試料5（ボラジン）

Fig.25～27に試料5のXPSスペクトルを示す。

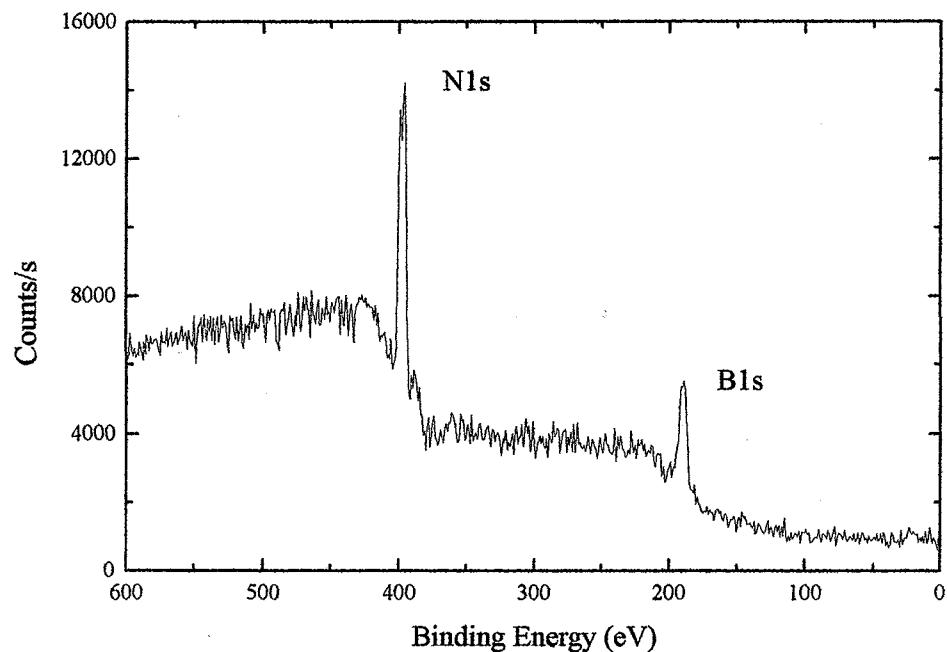


Fig. 25 : ボラジンを用いて作成した膜の wide 領域 XPS スペクトル

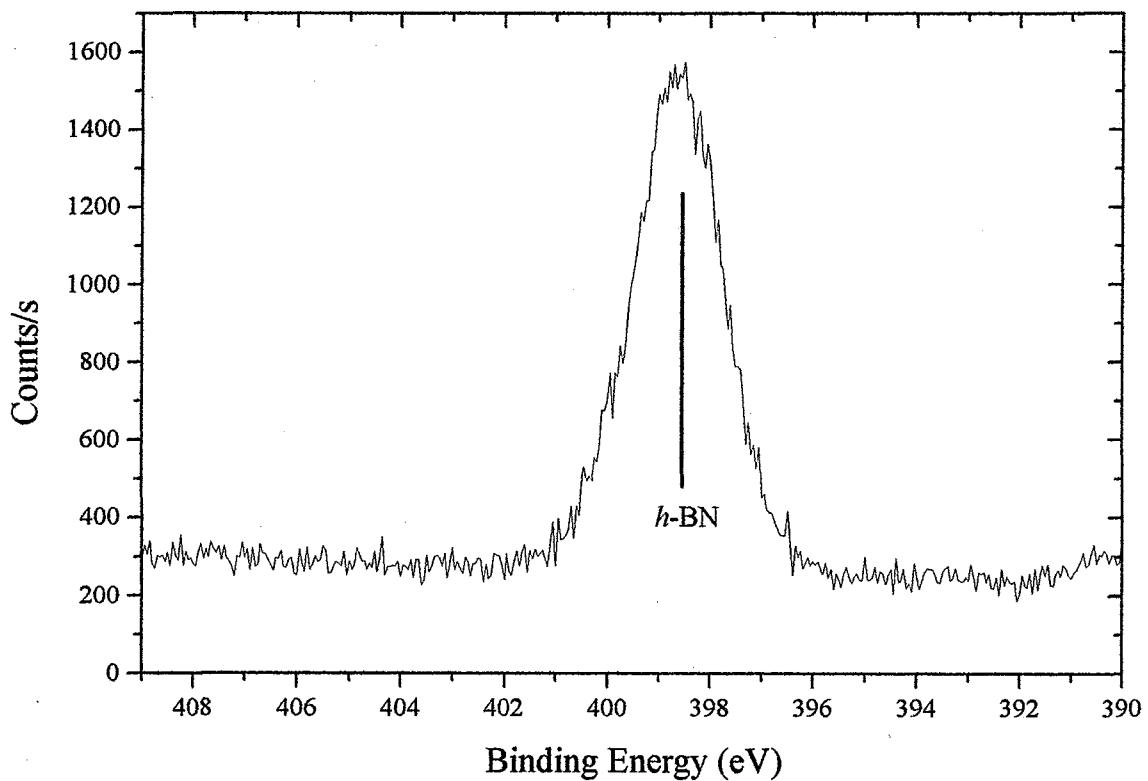


Fig. 26 : ボラジンを用いて作成した膜の N1s 領域 XPS

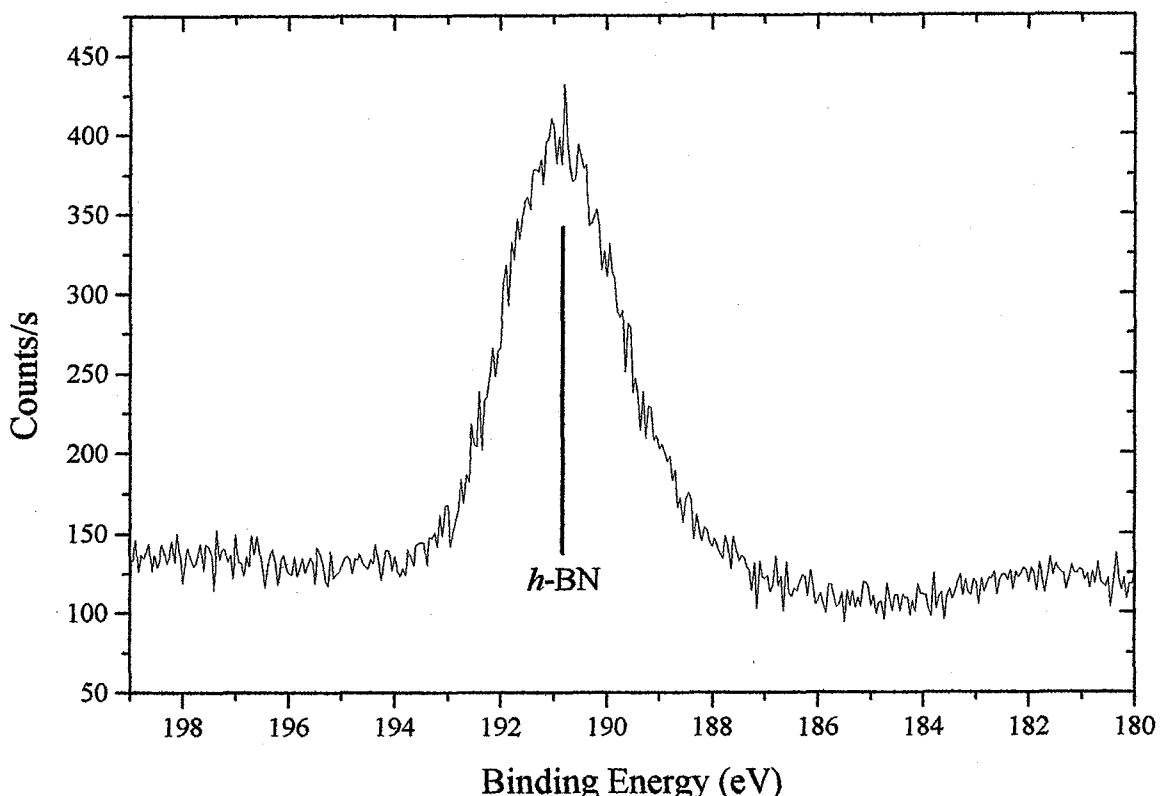


Fig. 27 : ボラジンを用いて作成した膜の B1s 領域 XPS 測定結果

リファレンス試料5はボラジンのみを前駆体として合成した。Fig.25に示すようにSi光電子ピークが観測されなかつたため膜厚は不明だが、AlK $\alpha$ 線を用いた測定でもSiのピークは観測されなかつたため試料4の膜厚(74Å)よりも十分厚いと推察される。また、この結果から加速エネルギー0eVの極低エネルギーIBDでは基板から薄膜中へのSiの拡散は生じないと結論した。組成は[N] : [B] ≈ 1 : 0.8であり化学量論的なBNからわずかに外れているが、Fig.26, 27に示されているようにピークエネルギーはhBNのそれとほぼ一致しており、試料5において主な生成物はBNであると考えられる。この結果は以前の報告[9]とよく一致している。

### 3.5 B-C-N ハイブリッド薄膜生成における前駆体効果

#### 3.5.1 N 1s XPS スペクトルの比較

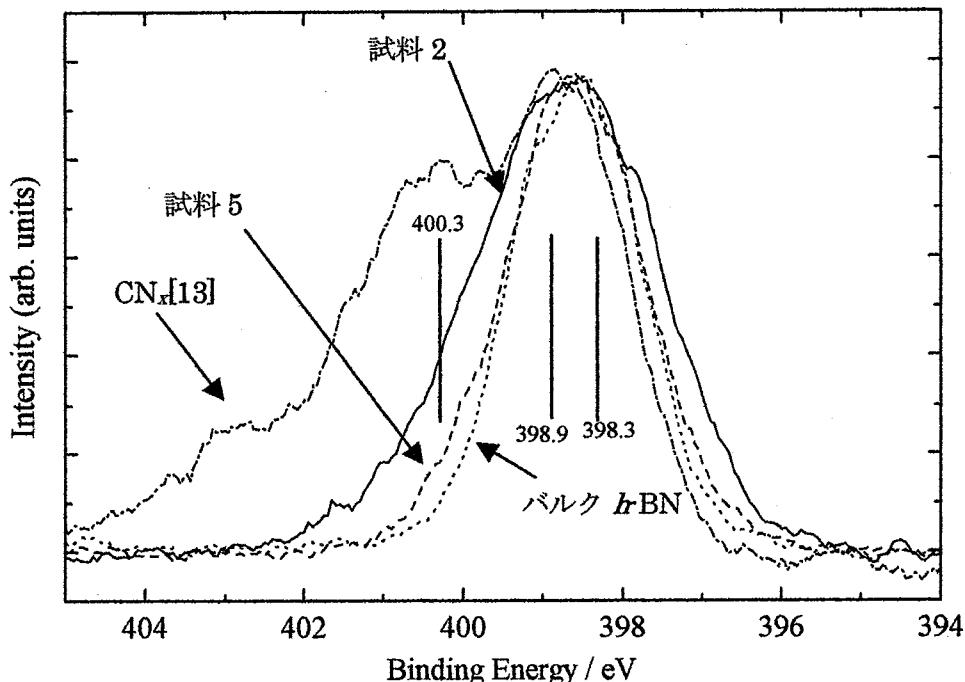


Fig. 28 : 試料 2、5、バルク h-BN、 $\text{CN}_x$ 化合物の N1sXPS スペクトルの比較

Fig.28 にリファレンス試料として合成した試料 2、5 とバルク h-BN、及びグラファイトに窒素イオン注入して合成した  $\text{CN}_x$  の N1s 光電子スペクトル[13]を示す。試料 5 のスペクトルはバルク h-BN のものに近く、形成された薄膜がほぼ BN であることを示しているのに対し、試料 2 のピーク幅は大きくバルク h-BN のピークの両側に広がった成分が観測された。これらの成分の帰属のために  $\text{CN}_x$  のスペクトルの解釈[13]を参考にする。398.3eV、400.3eV の成分はそれぞれ 2 重結合  $\text{C}=\text{N}-\text{C}$  をもったピリジン構造、グラファイトの C を N で置換したグラファイト構造に帰属される。Zheng ら[14]はさらにこれら二つの成分間の 398.9eV に 3 重結合- $\text{C}\equiv\text{N}$  をもつシアノ構造が存在することを高分解能 XPS 測定により報告している。従ってトリアジンを前駆体に用いた試料 2 ではピリジン構造、シアノ構造が主に形成されていると考えられ、N 置換型グラファイト構造はマイナーな成分であると解釈できる。この結果は Fig.5 のトリアジンの QMS スペクトルを考慮すると理解しやすい。トリアジンが 100eV の電子でイオン化されると  $\text{CNH}_n^+$  イオン種が最も強く形成される。このうち  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}$  は 2 重結合を持つが、 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  は 3 重結合を持つためトリアジンプラズマが基板上に堆積する際にピリジン構造、シアノ構造を優先的に形成すると考えられる。これはトリアジンを選択することによる前駆体効果といえよう。一方、低エネルギー側の成分 ( $E_B \approx 397\text{eV}$ ) の帰属は現在のところ不明である。 $\text{CN}_x$  薄膜と決定的に異なるのは Si 基板と H の影響であり、いずれかがこの成分に寄与しているのかもしれない。

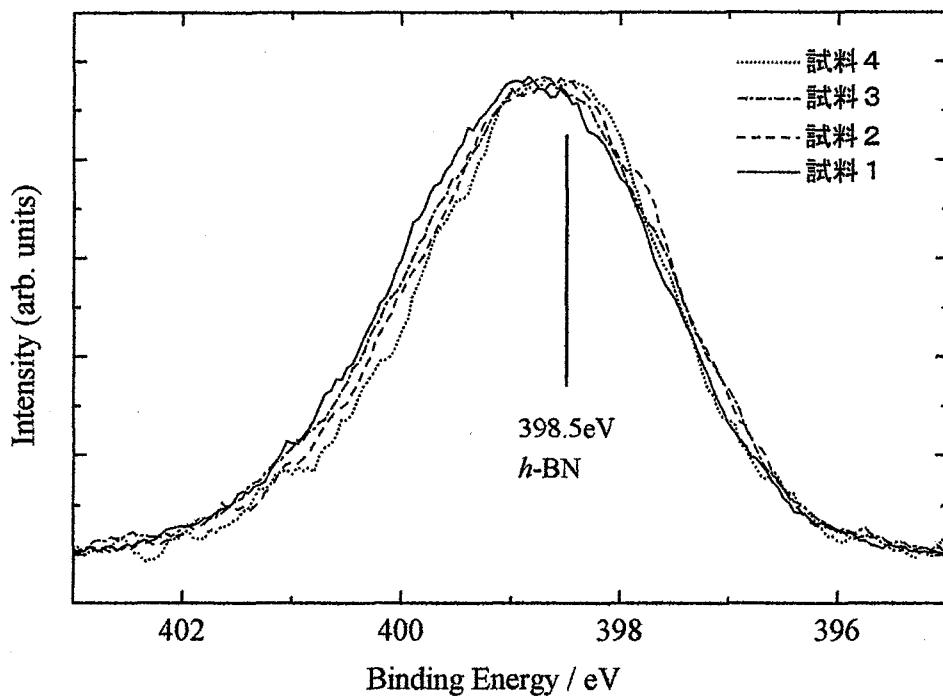


Fig. 29 : 試料 1, 2, 3, 4 の N1sXPS スペクトルの比較

次に試料 1~4 を比較する (Fig.29)。試料 1, 3 はボラジン+トリアジン、試料 4 はボラジン+ベンゼンを前駆体として用いているが、Fig.32 が示すように全てのスペクトルは良く似ており、大きな違いは観測されなかった。Fig.31 で示したように B-N 結合を持つ  $N1sE_B$  と C-N 結合を持つ  $N1sE_B$  は結合状態によって近い値をとりうるため  $N1s$  光電子のスペクトル上では違いが現れにくいという面はあるが、ピークエネルギーは BN の結合エネルギーよりも高エネルギー側にシフトしており、Fig.31 と比較してわかるように高エネルギー成分にピークが大きく裾を引いていることから N-B 結合だけでなく N-C 結合も形成されたと結論付けられる。

### 3.5.2 B 1s XPS スペクトルの比較

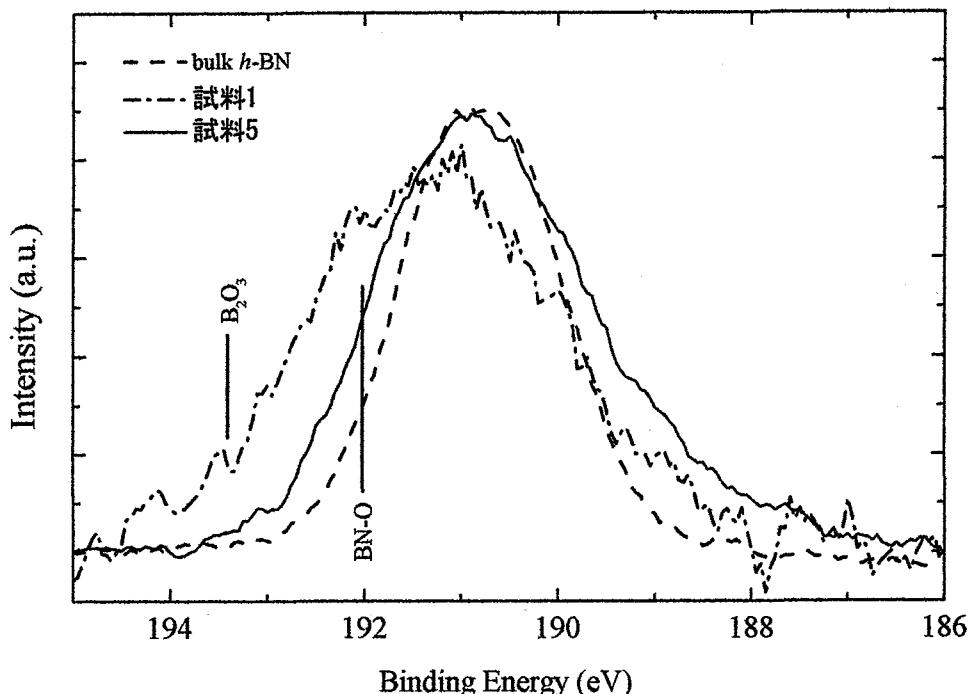


Fig. 30 : 試料 1, 5 及びバルク h-BN の B1sXPS スペクトルの比較

Fig.30 に試料 1,5, 及びバルク h-BN の B1s スペクトルの比較を示した。試料 5 に関してはピークエネルギーがバルク h-BN の値とほぼ同じで主な生成物が BN であることを示しており、N1s のスペクトルで得られた結論を裏付ける。N1s の結果と異なるのはピーク幅がバルク BN と比べて大きく、両側に広がっている点である。今回の試料は室温で合成したことにより(1)薄膜中の H の結合(2)ダンギングボンド等の欠陥サイト生成が B1s の化学シフトに大きく寄与していると可能性が大きい。実際 800°C の高温イオンビーム堆積を行った結果[9]ではピーク幅が減少しバルク h-BN のそれと同程度になった。高温でイオンビーム堆積を行えば(1)薄膜中の H の脱離(2)欠陥の回復が生じると考えられるためこの解釈を支持するが、N1s のスペクトルで観測されないピーク幅の広がりが B1s スペクトルで明瞭に観測される点については現在のところ不明である。

試料 1 は試料 5 よりも 0.5~1eV ほど高い  $E_B$  を示し、全体に高  $E_B$  の成分を示す。元素間の電気陰性度の違いによる化学シフトを考慮するとバルク h-BN よりも高い結合エネルギーを示すことからこの成分は B-C 結合に起因したものとは考えにくい。Fig.10 の wide XPS スペクトルが示すように試料 1 には多くの不純物酸素が含まれておりこの高結合エネルギー成分が B-O 結合に起因したものであると考えられる。Klotzbücher ら[15]によれば BN の部分酸化により生じる BN-O 結合は 192eV 付近に B1s  $E_B$  を持ち、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の B1s  $E_B$  は 193.5eV 付近であることからこの解釈は妥当であると考えられる。

この考え方を裏付けるのが Fig.31 に示された試料 3 の結果である。試料 1 と試料 3 は共にボラジン+トリアジン混合ガスの前駆体を用いているにもかかわらず試料 3 には不純物である酸素が少ないと (Fig.17) ため、試料 3 のスペクトルは高  $E_B$  成分が減少し、低  $E_B$  成分に広がっている。このことは Fig.30 で観測された 192-193eV 付近の成分が B-O 結合に起因した成分に帰属するという解釈を支持する。

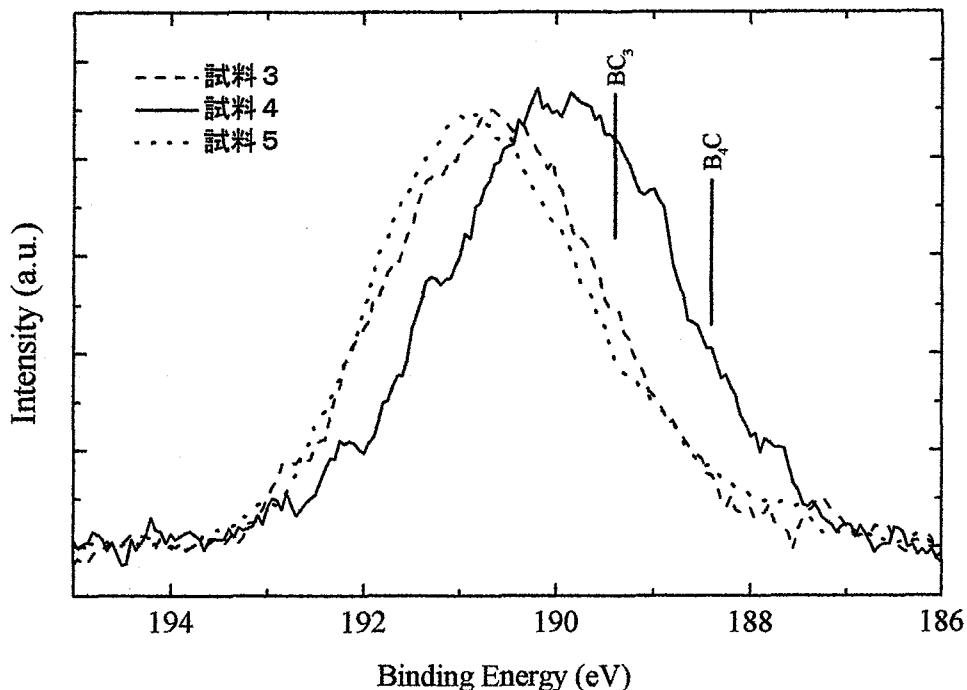


Fig. 31 : 試料 3, 4, 5 の B1sXPS スペクトルの比較

試料 4 は 190eV 付近にピークを持ち、全ての試料の中で最も低エネルギー側に位置した。試料 4 の前駆体はボラジン+ベンゼンであるため、電気陰性度を考慮して B-C 結合に起因した成分がこのピークシフトに寄与したと考えられる。B<sub>4</sub>C の B1s  $E_B=184.3\text{eV}$ [16] BC<sub>3</sub> の B1s  $E_B=189.4\text{eV}$ [16] と報告されており、この解釈を支持する。

一方、試料 3 は試料 5 のピークよりもわずかに低エネルギー側にシフトしたもののはほぼそれと似たスペクトルを示し、試料 4 ほど明瞭な B-C 結合に起因した成分 ( $E_B \approx 189\text{eV}$ ) を持たず、主に B-N 結合に起因した成分 ( $E_B \approx 191\text{eV}$ ) が観測された。試料 3 の前駆体（ボラジン+トリアジン）中の C が B との結合にあまり寄与しない原因として我々は次のように考えた。3-1 章で述べたように、ボラジンとトリアジンでは大きく粘性率が異なるためにイオンビーム照射開始時にはボラジンのイオンフラグメントが主に基板上に堆積する。しかし照射終了時にはトリアジンのイオンフラグメント（主に CNH<sub>2</sub><sup>+</sup>, CNH<sup>+</sup>）が支配的になって基板上に堆積するため、形成された薄膜は Fig.32 のように深

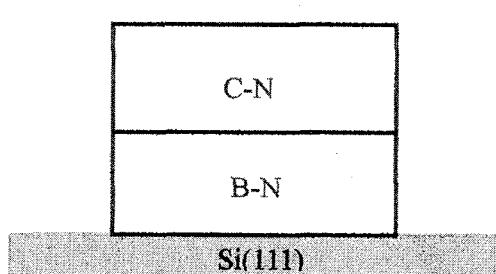


Fig. 32 : 試料 3 の予想概略図

さ方向に分離した構造を持つ。このためホウ素は主にボラジン起因の B-N 結合しか持たないので対し、窒素は N-B、N-C 両方の結合を持つため Fig.31 では試料 3 に N-C 結合が観測されたと考えられる。逆に考えれば混合ガスのボラジン/トリアジン比率が変化しないように制御しながら照射を行えば Fig.32 のような層状構造は形成されないため B1s のスペクトルにも変化が生じる可能性がある。試料 4 の場合、ボラジンとベンゼンの粘性率の差がボラジンとトリアジンの差ほど無いため照射の開始時と終了時でガスの質に大きな違いが無く、試料 3 のような層状構造は現れなかつたと考えられる。

ここまでをまとめると、

試料 1：トリアジン中に混入していた H<sub>2</sub>O により酸素汚染が生じ、それが主にホウ素と結合を形成。

試料 2：トリアジンのクラッキングパターンを反映して C=N<sub>2</sub> 重結合と C≡N<sub>3</sub> 重結合が主な薄膜を形成。窒素置換型グラファイト構造はあまり形成されなかった。

試料 3：酸素汚染は試料 1 よりも小さく、C-N、B-N 結合が形成された。B-C 結合があまり形成されなかつた原因については BN 膜と CN 膜の層状構造を形成したことによると考えられる。CN 膜の構造は試料 2 の構造に準じていると予想される。

試料 4：C-N、B-N、B-C 結合が形成され、B, C, N それぞれの元素が互いに結合することによって化合物を形成しているという点では今回の試料の中で最も B-C-N ハイブリッドに近い材料といえる。しかしピーク幅はバルク BN よりもかなり大きく様々な化学結合が混在している。構造に関しては不明。

試料 5：BN が主な生成物であり、それに付随して H が結合したサイト、ダングリングボンドのあるサイトが存在していると考えられる。

### 3.5.3 C 1s XPS スペクトルの比較

Fig.33 に試料4とグラファイトのC1sXPSスペクトルの比較を示した。グラファイトのスペクトルは照射損傷によるダングリングボンド生成あるいはC=C 2重結合生成によりピークが広がるため、比較のため3keVのAr<sup>+</sup>イオンビームを照射したHOPG試料（損傷HOPG）のスペクトルもあわせて示した。このときのAr<sup>+</sup>イオン照射フルエンスは約8×10<sup>16</sup> [ions/cm<sup>2</sup>]であった。このスペクトルはこれ以上の照射によってほとんど変化しなかったため、フルエンス依存性はほぼ無いものと仮定する。

Fig.33 に示すように試料4のスペクトルはHOPGのピークの低エネルギー側に広がった構造を持ち、この成分は損傷HOPGのスペクトルにおいて表れないことからC-C結合の欠陥や配位数、立体配置の違いなどに起因したものではない化学シフトが存在していることを示唆している。C-C結合のC1sE<sub>B</sub>よりも小さな値を示すことからこれはC-B結合に起因した成分であると考えられる。実際、B<sub>4</sub>CのC1sE<sub>B</sub>は283.3eV[17]と報告されておりこの解釈を支持する。ピーク幅が広くグラファイトのC1sE<sub>B</sub>領域をカバーしていることからC-C結合も含まれていると考えられるが、この試料ではそれが支配的な生成物というわけではなく、BNとグラファイトの相分離をある程度抑えることができている。

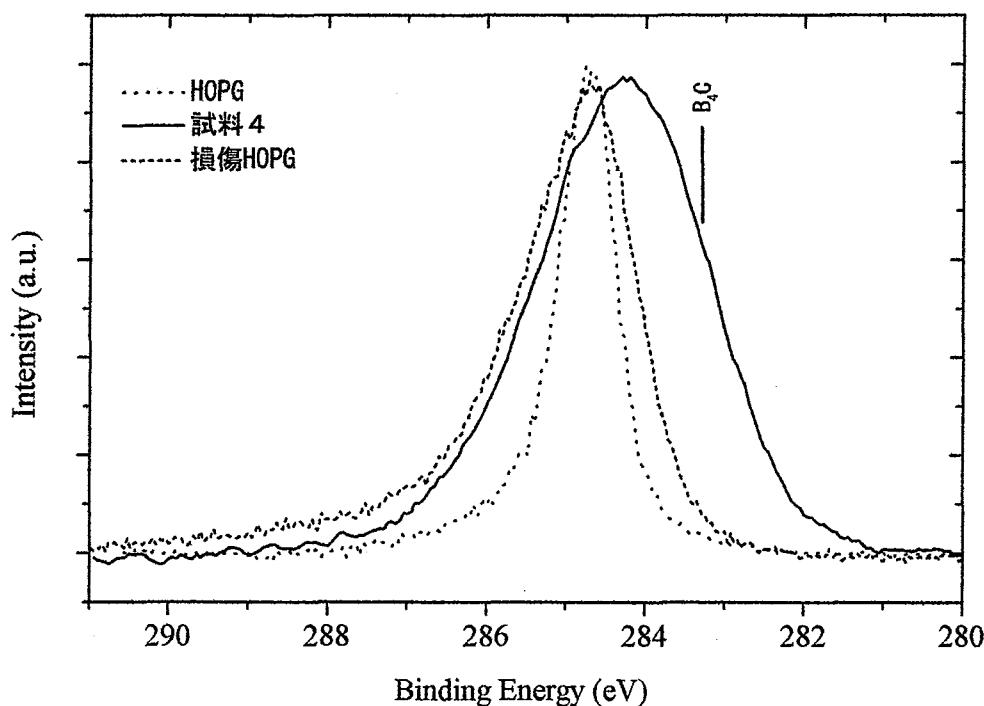


Fig. 33 : 試料 3 及び HOPG の C1s 領域 XPS スペクトルの比較

次に試料1～4の比較をFig.34に示す。試料1～3のスペクトルは類似しており、高エネルギー側（286～288eV）付近に広がった成分を持つ。様々なC-N結合を含む標準試料トリアジン

(287.7eV [18])、トリエチルアミン(86.9eV [18])、ピリジン(286.6eV[19])凝縮相の C1sEBはこの領域に対応しており、高エネルギー側のピークの裾は何らかの C-N 結合に起因した成分に帰属される。試料 1, 3 はトリアジンのみを前駆体とした試料 2 の結果とあまりかわらないことから、B-C 結合を含まないと考えられる。これは Fig.34 の結果から得られた解釈を支持している。

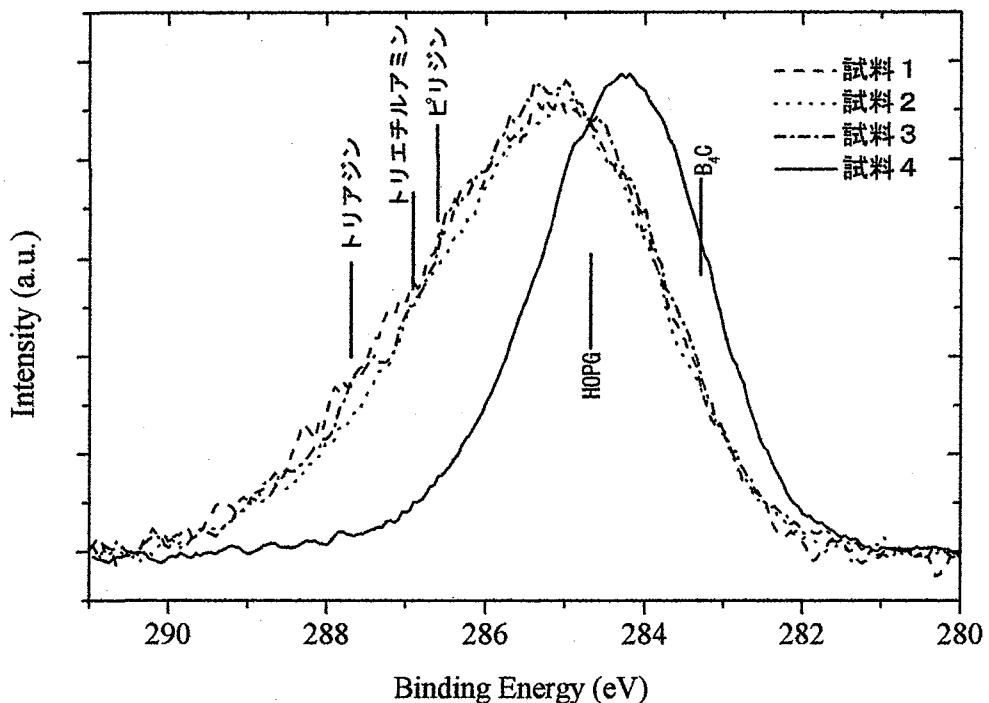


Fig. 34 : 試料 1- 4 の C1s 領域 XPS スペクトルの比較

これらの結果から試料 1 - 5 の中では試料 4 が最も提案されている B-C-N ハイブリッドを形成している可能性が高い。よって今回の実験で試みた前駆体の選択ではボラジンとベンゼンの組み合わせが有利であると結論した。

#### 4. まとめ

合成に用いた前駆体ボラジン、トリアジン、ベンゼンのうち、ボラジン：ベンゼン=1：1の混合ガスが理論的に予測されている組成  $BC_2N$  に最も近い値をとり、B、C、N 各元素がお互いに結合していることが XPS を用いたキャラクタリゼーションによりわかった。一方ボラジン+トリアジンを前駆体に採用した試料では  $C=N2$  重結合と  $C\equiv N3$  重結合が優先的に形成され、B-C 結合が形成されなかった。これはトリアジンのイオン化によって生じたクラッキングパターンを反映していると考えられる。今回の薄膜合成ではボラジンとトリアジンの粘性率の違いにより BN 膜と  $CN_x$  膜の層状に分離した薄膜が形成されたと考えられるが、この原因がボラジン+トリアジン混合ガスの比率の変化に起因したものか  $C=N2$  重結合と  $C\equiv N3$  重結合がボラジン起因の B-N 結合とネットワークを形成するのに本質的に適していないかについては今回の報告では結論を出せなかった。ボラジン+トリアジン混合ガスの比率を一定に保って蒸着を行った場合にも B-C-N の結合が形成されない場合、トリアジンは前駆体として不適当であるとの結論を出すことができる。

最後に今後の課題について述べる。今回の薄膜合成は室温で行ったため、全ての試料において様々な化学状態が観測された。これには欠陥サイトの影響もあるがもう一つは薄膜中に含まれた水素の影響である。今回の XPS の解釈には H の影響を無視しているが、全ての前駆体には大量に H が含まれており、これが B-C-N の結合状態に影響を与えていることは十分に考えられる。ただし水素の結合に関しては試料の昇温脱離によりその影響を排除でき、様々な化学状態の B-C-N についても高温で IBD を行うことによって特定の安定な B-C-N 構造のみが形成される可能性がある。従ってボラジン+ベンゼンの前駆体を用いて高温 IBD を行い、そのキャラクタリゼーションを行うことが次のステップとして興味深いと考えている。

## 参考文献

- [1] M. Kawaguchi, *Adv. Mater.* 9, 615 (1997).
- [2] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 39, 1760 (1989).
- [3] R. Gago, I. Jiménez, J. M. Albella, *Thin Solid Films*, 373, 277 (2000); R. Gago, I. Jiménez, T. Sajavaara, E. Rauhala, and J. M. Albella, *Diam. Rel. Mater.*, 10, 1165 (2001).
- [4] Z-M Ren, Y-C Du, Z-F Ying, F-M Li, J. Lin, Y-Z Ren, and X-F Zong, *Mater. Chem. Phys.*, 50, 98 (1997).
- [5] V. Linssa,b, N. Schwarzena, T. Chudobab, M. Karniychuka, F. Richtera, *Surf. Coat. Techn.*, 195, 287 (2005).
- [6] R. Gago, I. Jiménez, I. García, and J. M. Albella, *Vacuum*, 64, 199 (2002).
- [7] H. Nazaki and S. Itoh, *J. Phys. Chem. Solids* 57, 41 (1996).
- [8] Md. N. Uddin, I. Shimoyama, Y. Baba, T. Sekiguchi, M. Nagano, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23, 497 (2005).
- [9] I. Shimoyama, Y. Baba, K. G. Nath, M. Sasaki, and K. Okuno, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21, 1843 (2003).
- [10] 日本表面科学会編 “X線光電子分光法” 丸善株式会社 (1998) .
- [11] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Tables*, 32, 1 (1985).
- [12] C.D.Wagner,L.E.Davis,M.V.Zeller,J.A.Taylor,R.M.Raymond and L.H.Gale,*Surf. Interface Anal.*, 3, 211 (1981)
- [13] 下山巖, 放射光, 15, 12 (2002).
- [14] W. T. Zheng, K. Z. Xing, N. Hellgren, M. Löglund, Å. Johansson, U. Gelius, W. R. Salaneck, and J. -E. Sundgren, *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom.* 87, 45 (1997).
- [15] T. Klotzbücher, W. Pfleging, D.A. Wesner, M. Mergens, and E.W. Kreutz, *Diamond Relat. Mater.*, 5, 525 (1996).
- [16] Z.F. Zhou, I.Bello, M.K. Lei, K.Y. Li, C.S. Lee, and S.T. Lee, *Surf. Coat. Technol.* 128-129, 334 (2000).
- [17] N. Laidani, M. Anderle, R. Canteri, L. Elia, A. Liches, M. Martino, V. Micheli, and G. Speranza, *Appl. Surf. Sci.* 157, 135 (2000).
- [18] I. Shimoyama, T. Sekiguchi, and Y. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, Pt. 1, 4541 (2000).
- [19] A. Mansour and D. Ugolini: *Phys. Rev. B* 47, 10201 (1993).

# 国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	$m^2$
体積	立方メートル	$m^3$
速度	メートル毎秒	$m/s$
加速度	メートル毎秒毎秒	$m/s^2$
波数	メートル	$m^{-1}$
密度(質量密度)	キログラム每立方メートル	$kg/m^3$
質量体積(比体積)	立法メートル毎キログラム	$m^3/kg$
電流密度	アンペア每平方メートル	$A/m^2$
磁界の強さ	アンペア每メートル	$A/m$
(物質量)濃度	モル每立方メートル	$mol/m^3$
輝度	カンデラ每平方メートル	$cd/m^2$
屈折率	(数の)1	1

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
$10^{24}$	ヨタ	Y	$10^{-1}$	デシ	d
$10^{21}$	ゼタ	Z	$10^{-2}$	センチ	c
$10^{18}$	エクサ	E	$10^{-3}$	ミリ	m
$10^{15}$	ペタ	P	$10^{-6}$	マイクロ	μ
$10^{12}$	テラ	T	$10^{-9}$	ナノ	n
$10^9$	ギガ	G	$10^{-12}$	ピコ	p
$10^6$	メガ	M	$10^{-15}$	フェムト	f
$10^3$	キロ	k	$10^{-18}$	アトト	a
$10^2$	ヘクト	h	$10^{-21}$	ゼット	z
$10^1$	デカ	da	$10^{-24}$	ヨクト	y

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン <sup>(a)</sup>	rad	$m \cdot m^{-1} = 1^{(b)}$
立体角	ステラジアン <sup>(a)</sup>	sr <sup>(c)</sup>	$m^2 \cdot m^{-2} = 1^{(b)}$
周波数	ヘルツ	Hz	$s^{-1}$
圧力、応力	パスカル	Pa	$N/m^2$
エネルギー、仕事、熱量	ジユール	J	$N \cdot m$
功率、放射束	ワット	W	$J/s$
電荷、電気量	クーロン	C	$s \cdot A$
電位差(電圧)、起電力	ボルト	V	$W/A$
静電容量	ファラード	F	$C/V$
電気抵抗	オーム	Ω	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^2$
コンダクタンス	ジemens	S	$V/A$
磁束密度	テスラ	T	$V \cdot s$
インダクタンス	ヘンリイ	H	$Wb/m^2$
光束度	セルシウス度	°C	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
(放射性核種)放射能	ベクレル	Bq	$Wb/A$
吸収線量、質量エネルギー一分与、カーマ	グレイ	Gy	$J/kg$
線量当量、周辺線量当量、方向性線量当量、個人線量当量	シーベルト	Sv	$J/kg$

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なる性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表4に示されている。

(b) 実際にには、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。

(c) 制光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。

(d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	$Pa \cdot s$	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$
力のモーメント	ニュートンメートル	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
表面張力	ニュートンメートル	N/m	$kg \cdot s^{-1}$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} = s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s <sup>2</sup>	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度、放射照度	ワット每平方メートル	$W/m^2$	$kg \cdot s^{-3}$
熱容量、エンタルピー	ジュール每ケルビン	J/K	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量熱容量(比熱容量)	ジュール每キログラム	J/(kg · K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量エンタルピー	毎ケルビン		
質量エネルギー(比エネルギー)	ジュール每キログラム	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
熱伝導率	ワット每メートル毎ケルビン	$W/(m \cdot K)$	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール每立方メートル	$J/m^3$	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
電界の強さ	ボルト每メートル	V/m	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
体積電荷	クーロン每立方メートル	$C/m^3$	$m^{-3} \cdot s \cdot A$
電気変位	クーロン每平方メートル	$C/m^2$	$m^{-2} \cdot s \cdot A$
誘電率	ファラード每メートル	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
透磁率	ヘンリー每メートル	H/m	$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
モルエネルギー	ジユール每モル	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
モルエンタルピー	ジユール每モル每ケルビン	J/(mol · K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン每キログラム	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$
吸収線量	グレイ	Gy/s	$m^2 \cdot s^{-3}$
放射強度	ワット每ステラジアン	W/sr	$m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
放射輝度	ワット每平方メートル每ステラジアン	$W/(m^2 \cdot sr)$	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = kg \cdot s^{-3}$

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	$1^\circ = (\pi/180) \text{ rad}$
分	'	$1' = (1/60)^\circ = (\pi/10800) \text{ rad}$
秒	"	$1'' = (1/60)' = (\pi/648000) \text{ rad}$
リットル	L	$1L=1 dm^3=10^{-3} m^3$
トン	t	$1t=10^3 \text{ kg}$
ネーバ	Np	$1Np=1$
ベル	B	$1B=(1/2) \ln 10 (Np)$

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	$1eV=1.60217733(49) \times 10^{-19} J$
統一原子質量単位	u	$1u=1.6605402(10) \times 10^{-27} kg$
天文単位	ua	$1ua=1.49597870691(30) \times 10^{11} m$

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	里	1 海里=1852m
ノット	ト	1ノット=1 海里毎時=(1852/3600)m/s
アーチル	a	$1a=1 dm^2=10^{-2} m^2$
ヘクタール	ha	$1ha=1 hm^2=10^4 m^2$
バル	bar	1 bar=0.1 MPa=100kPa=100hPa=10 <sup>5</sup> Pa
オングストローム	Å	$1 Å=0.1 nm=10^{-10} m$
バーン	b	$1 b=100 fm^2=10^{-28} m^2$

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	$1 erg=10^{-7} J$
ダイナ	dyn	$1 dyn=10^{-5} N$
ポア	ズ	$1 P=1 dyn \cdot s/cm^2=0.1 Pa \cdot s$
ストークス	St	$1 St=1 cm^2/s=10^{-4} m^2/s$
ガウス	G	$1 G=10^{-4} T$
エルステッド	Oe	$1 Oe=(1000/4\pi) A/m$
マクスウェル	Mx	$1 Mx=10^{-8} Wb$
スチルブ	sb	$1 sb=1 cd/cm^2=10^4 cd/m^2$
ボルト	ph	$1 ph=10^4 lx$
ガル	Gal	$1 Gal=1 cm/s^2=10^{-2} m/s^2$

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリ	Ci	$1 Ci=3.7 \times 10^{10} Bq$
レントゲン	R	$1 R=2.58 \times 10^{-4} C/kg$
ラド	rad	$1 rad=1 cGy=10^{-2} Gy$
レム	rem	$1 rem=1 cSv=10^{-2} Sv$
X線単位		$1X unit=1.002 \times 10^{-4} mm$
ガンマ	γ	$1 \gamma=1 nT=10^{-9} T$
ジャニスキー	Jy	$1 Jy=10^{-26} W \cdot m^{-2} \cdot Hz^{-1}$
フェルミ	fm	$1 fermi=1 fm=10^{-15} m$
メートル系カラット	Torr	$1 metric carat=200 mg=2 \times 10^{-4} kg$
標準大気圧	atm	$1 atm=101325 Pa$
カラリ	cal	$1 atm=101325 Pa$
ミクロ	μ	$1 \mu=1 pm=10^{-6} m$