

イオンプレーティング法によるチタン硼化物膜の作製

増井 孝実*

The Formation of Titanium Boride Films by Arc Ion Plating

by Takami MASUI

[要旨]

Ti と B の組成を変化させた TiB_2 薄膜をイオンプレーティング法により作製した。X線回折の結果 B67 ~ 90at%の広い組成で TiB_2 の結晶の析出が観られた。それらの組成に於いて電気抵抗率を測定したところ残留抵抗率はバルクの TiB_2 や Ti に近い値であった。温度に対する抵抗率の変化は半導体的な挙動を示し、B の組成の高いものに 200K 以下の温度で電気抵抗率が一定になる傾向が観られたが、その理由について解明にいたらなかった。

1. 緒言

TiB_2 は超硬性，耐熱性，耐食性，電気伝導性等，優れた特性を持っている化合物である。この TiB_2 を薄膜化することにより切削工具や電極材料等に広い用途が見込まれる。また組成を変えることにより電子密度，結合構造等が変化し，電気的特性が変化することが知られている 1)。静水圧をかけて作製した $TiB_{1.6}$ が常温超伝導の性質を示した 2)との報告もある。本研究では，密着性に優れ，高真空での蒸着が可能なアーク放電型イオンプレーティング法にて Ti と B の組成比を変化させた TiB_2 薄膜の作製を行った。作製された膜の結晶性，電気伝導度特性を測定し，膜組成との関係について考察をおこなった。

2. 実験方法

本研究ではアーク放電型イオンプレーティング装置（図 1）にてシリコン基板上に組成の異なる Ti-B 薄膜を作製した。作製および評価は以下の手順でおこなった。

2.1 前処理

ベルジャー内で基板加熱(673K)をおこないながら 2×10^{-3} Pa まで排気したのち，Ar ガスを 5×10^{-1} Pa ま

で導入し，熱電子とイオン化電圧によってプラズマを発生させた後，基板にバイアス電圧を印加して洗浄のためのイオン bombard を 600sec おこなった。

2.2 製膜

電子ビームにて蒸発源の Ti(純度 99.9mass%) と B (純度 99.5mass%) を同時に加熱し，イオン化電圧 (40V, 5 ~ 30A)，基板バイアス電圧(-500KV, 0.1A) を印加し，プラズマ中の正イオンを加速させてシリコン基板上に組成の異なる TiB_2 薄膜を蒸着した。

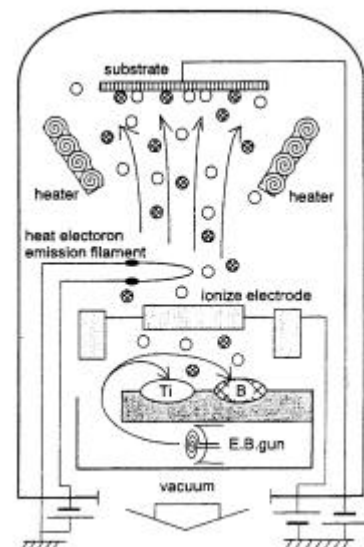


図 1 . アーク放電型イオンプレーティング装置

* 機械電子グループ

2.3 評価

作製された膜についてその組成，結晶構造を E P M A，X線回折で，また電気伝導率については四端子法で試料温度を室温から 30K まで冷却しながら測定をおこなった。

3. 結果と考察

X線回折の結果(図2)より B:67% ~ 90% の広い範囲の組成の薄膜で TiB_2 の結晶の析出が観察された。 TiB_2 相は B の組成が増加するに従って結晶性は高くなり，B:79at% 以上の組成の領域では C 軸方向に配向性が強くなる傾向が観られた。また B:85.8at% の薄膜では c 軸の格子定数の低下が観察された。これは Ti の格子欠損により起こるものと考えられる。TEM 観察によるとボロン 79% の試料で 5 ~ 20nm 程度の結晶粒が分散しているのが確認された。

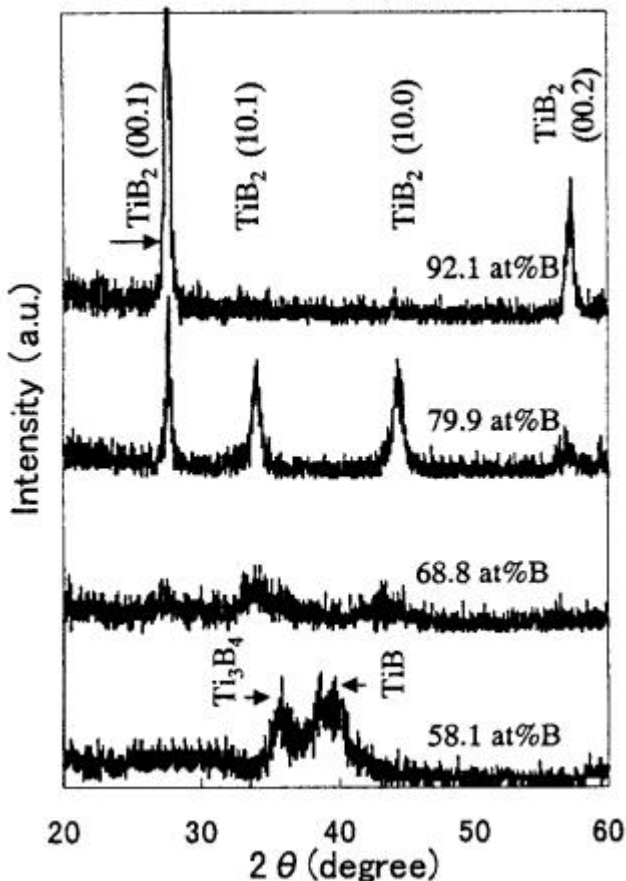


図2. X線回折結果

電気抵抗率測定の結果，B:56 ~ 93at% の組成の膜の残留抵抗率は $6.5 \sim 70.0 \mu \text{ cm}$ の範囲であった。その値はバルクの TiB_2 の $15.2 \mu \text{ cm}$ や，Ti の $46.2 \mu \text{ cm}$ に近い値である。抵抗率 - 温度の関係は大きく分けると以下の3つのパターンがみられた。(図3)

・温度が下がるに従って抵抗率が下がり金属的な性質を示すもの。組成が B 62.1, 58.1at% の膜がこれに当てはまる。これらの組成の膜は回折の結果から TiB ， TiB_4 の結晶の析出がみられるものである。

・温度が下がるに従って抵抗率が上がり半導体的な性質を示すもの。

・室温から 200 K までは二次関数的に上がりその温度以下の範囲では抵抗率が一定となり，不純物半導体的性質を示すもの。

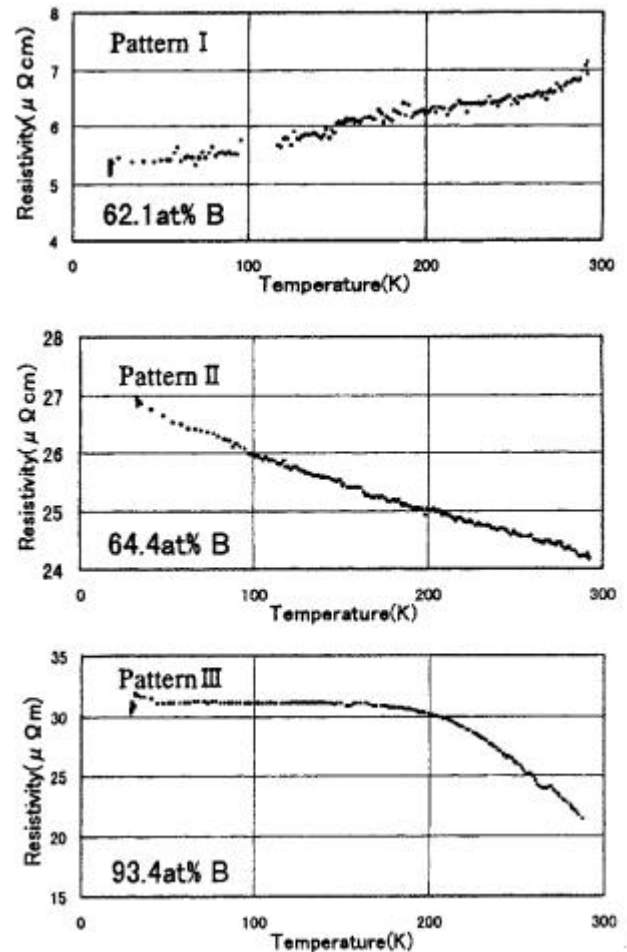


図3 電気抵抗率 - 温度特性

・のパターンは TiB_2 の結晶の析出がある B:67 ~ 93at% の組成のものにみられ，の波形は其中でも C 軸方向に配向している B:80 ~ 93% のものに見られた。これら電気伝導度の温度に対する傾きが負になるものについて，バンドギャップエネルギー (E_g) を計算により求めた。半導体的性質を示すのパターンの E_g は $5.5 \times 10^{-4} \text{ eV}$ であり，同様にの室温から 200K の範囲についての E_g は $3.2 \times 10^{-2} \text{ eV}$ であった。いずれの E_g の値も一般的な半導体が 1 eV 前後であ

るのに比べると非常に小さい。このことからこれらの組成ではフェルミ面の電子密度が小さく、荷電子帯と伝導体が僅かに重なった半金属のような電気特性を示していると考えられる。また TiB_2 は硼素がグラファイト的な六角平面格子で層状をなしているので Ti 原子から B 原子へ電子の移動があれば半導体的な性質を示すとも考えられる。このパターンは 200K 以下の範囲で抵抗率が一定になる理由については分からなかった。

4. まとめ

イオンプレーティング装置によって作製されたチタン硼化物膜は、B が 65 ~ 95at% の広い組成で TiB_2 の結晶が観察され、ボロンの組成が増えるに従い c 軸方向の配向性が強くなることが分かった。またそれらの電気抵抗特性は半導体的な性質を示しバンドギャップエネルギーは非常に小さく半金属的であった。

謝辞

本研究の実施に当たりご指導いただいた三重大学工学部妹尾允史教授、鈴木泰之助教授、小竹茂雄助手に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) C.Y.Tay and I.R.Harris, J. Electron Matter. 16(1987) 107
- 2) Chem. And Eng, Sept. 8(1980) p.36