

真空アーク蒸着法による立方晶窒化ホウ素膜の合成技術の開発

地方独立行政法人大阪産業技術研究所

金属表面処理研究部 主任研究員 上田 侑正

金属表面処理研究部 主任研究員 小島 淳平

応用材料化学研究部 主任研究員 園村 浩介

経営企画部 部長 三浦 健一

(2018年度 奨励研究助成(若手研究者) AF-2018046-C2)

キーワード：真空アーク蒸着法，立方晶窒化ホウ素膜，膜組成

1. 研究の背景と目的

立方晶窒化ホウ素(以下、c-BN)は、ダイヤモンドに次ぐ硬さ、ダイヤモンドライクカーボン(以下、DLC)を越える耐酸化特性と DLC と同等の潤滑性に加えて、鉄との不親和性に優れるといった特性を有している。このため、c-BN をコーティング膜として塑性加工金型に適用することができれば、高張力鋼板のプレス成形時における焼付きや摩耗といった課題の解決だけでなく、加工のドライ化にも寄与することが期待される。

これまでに CVD 法やスパッタリング法による c-BN 膜の合成は報告されているが、実用化には至っていない。これは c-BN 膜が抱える課題、具体的には厚膜化の実現と優れた密着性の確保だけでなく、研究されてきた成膜方法にも問題があると考えられる。例えば、CVD 法では基材を高温(850 °C)に加熱する必要があるため¹⁾、基材の寸法精度に悪影響を与える可能性がある。また、スパッタリング法では成膜速度が遅い(200 nm/hr)ため²⁾、生産性が良くない。これまで検討されてきた成膜方法は、基材品質と生産性の観点で課題を抱えているといえる。

このような背景のもと、我々は c-BN 膜を合成する手法として真空アーク蒸着(以下、CVA)法に着目した。CVA 法は比較的低温での膜形成が可能で、成膜速度が速いことから、特に高い生産性が求められ、熱損傷を嫌う金型等へのコーティング膜形成法として普及している。そのため、CVA 法は c-BN 膜の塑性加工金型への適用に適した成膜方法と考えられるが、c-BN 膜を合成できるターゲット材料が存在しないという大きな課題があった。しかし、当研究所では、ホウ素(B)と炭素繊維(CF)を材料とした B+CF 焼結体ターゲット(蒸発源)材料を開発し、その課題を解決した^{3,4)}。

一般的に、c-BN 膜を合成するためには、①イオン/原子フラックス比や②イオンエネルギーを適切に制御する必要があると言われて⁵⁾。また、c-BN 膜は、c-BN 層と基材との間に六方晶窒化ホウ素(以下、h-BN)が存在するという特徴的な膜構造を有している⁵⁾。そのため、c-BN 膜を安定して成長させるためには、中間層となる h-BN 膜を形成する技術を確認することが重要である。本研究では、c-BN 膜を合成するために必要な h-BN 膜を得るための成膜条件を確認し、次に c-BN 膜を合成する成膜条件を導き出すことを目指して、膜特性(組成、構造および硬さ・弾性率)

に及ぼす成膜パラメータ(アーク電流、基板バイアス電圧およびガス雰囲気)の影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 成膜実験

成膜実験には、株式会社 神戸製鋼所製の UBMS202 と UBMS503 を用いた。ターゲットは当所が開発した B+CF 焼結体ターゲットである。いずれの成膜装置においても、ファインカソード蒸発源に作製したターゲットを装着して成膜実験を行った。基板には、厚さ 1mm の Si(001)ウエハを用いた。

主要な成膜パラメータとして、アーク電流、基板バイアス電圧および雰囲気ガスの3つを取り上げ、膜特性への影響を調べた。アーク電流は、成膜速度に影響を与える。基板バイアス電圧は、基材に到達するイオンのエネルギーを増大させ、皮膜の緻密化や密着性に影響を与えるほか、膜の構造にも影響を与える。雰囲気ガスは、窒化物薄膜を合成するため N₂ ガスを用いるが、N₂ ガスのみではアーク放電が不安定になることから、N₂+Ar 混合ガスを用いた。N₂+Ar 混合ガスの N₂ ガス分率は、膜組成に影響を与える可能性がある。

成膜パラメータとは別に、ドロップレットと呼ばれる数 μm の微粒子が膜に付着することを避けるため、図 1 に示すように、ターゲットと基板の間に直径 100 mm のステンレス製のシールドを設置する実験も行った。また、絶縁膜である h-BN 膜および c-BN 膜に高いエネルギーのイオンを衝突させるために、パルス基板バイアス電圧を印加する実験も行った。パルス基板バイアスとは、周期的に正のバイアス電圧を印加する基板バイアス方法で、本研究では 24 μs 間の負の基板バイアス電圧と 10 μs 間の正の基板バイアス電圧(負のバイアス電圧の 10%の大きさ)を交互に印加した。成膜実験前にはチャンバー内をヒーター温度 700 °C で 2 時間ベーキング処理し、圧力 1.3 Pa、基板バイアス電圧-500 V で 5 分間 Ar イオンボンバード処理を行い、基板表面を清浄化した。

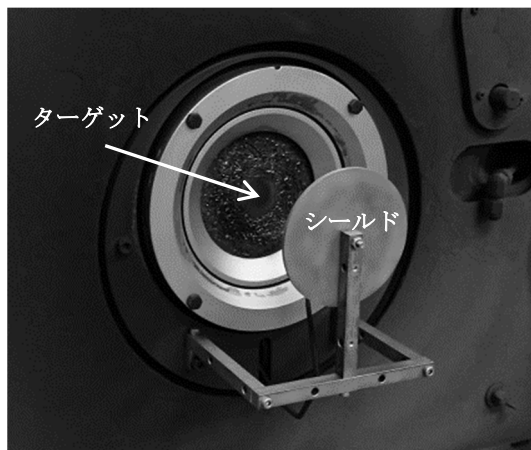


図1 シールドの外観(UBMS202)

2・2 膜の評価

2・2・1 組成

膜の組成は、FE-SEM(株式会社エリオニクス製 ERA8900-FE)に付属されたエネルギー分散型 X 線分光分析装置(EDX: アメテック株式会社製)を用いて調べた。B+CF 焼結体ターゲットを用いたため、ホウ素(B)、炭素(C)および窒素(N)のみを分析元素とし、ドロップレットを避けて 10 か所測定を行い、平均値を求めた。また、比較として、h-BN 焼結体(φ20 mm×t5 mm, 純度 99%以上: 株式会社 高純度化学研究所)の組成も同様の条件で分析した。

2・2・2 構造

BN 膜の構造は、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)で調べた。分析装置は、アジレント・テクノロジー株式会社製の Agilent Cary 640 で、透過法にて構造解析を行った。BN 膜では、h-BN と c-BN の IR 吸収位置が 1360 cm^{-1} (h-BN TO), 1050 cm^{-1} (c-BN) および 760 cm^{-1} (h-BN LO) と明瞭に区別でき、かつ非晶質薄膜においても比較的明瞭なピークを得ることができる。基板である Si の影響を除去するため、Si 基板のみで毎回バックグラウンド測定した直後に試料の測定を行った。

2・2・3 硬さ・弾性率

膜の硬さ・弾性率は、HYSITRON 社製の TI 950 TriboIndenter を用いて、ナノインデンテーション法で調べた。硬さ・弾性率測定に供した膜の厚さは、断面の FE-SEM 観察結果からおおよそ 200~300 nm であり、ナノインデンテーション法でダイヤモンド圧子を押し込んだ際の接触深さがその膜厚の 1/10 以下となるように最大荷重を調整した。ドロップレットが付着したままでは再現性のあるデータを取得するのは困難であるため、乾式研磨により膜表面に付着したドロップレットを除去した。乾式研磨装置は、株式会社ヤマシタワークスの AERO LAP (YT-100) で、研磨剤の番手は #3000、コンペアスピードは最低の 10、エアは OFF とした。さらに再現性のあるデータを取得するため、ダイヤモンド圧子で膜表面を軽い荷重 ($1.2\text{ }\mu\text{N}$) で走査して表面形状像を取得した後、平坦な領域を狙って硬

さ・弾性率を測定した。得られた 10 個以上のデータを用いて、平均値と標準偏差を算出した。

3. 実験結果

3・1 膜の組成、構造および硬さ・弾性率に及ぼす N_2 ガス分率の影響

膜組成に影響を与える成膜パラメータのうち、 N_2+Ar 混合ガスの N_2 ガス分率に着目した実験を行った。表 1 に示すように、アーク電流、 N_2+Ar 混合ガス流量および基板バイアス電圧などを固定し、 N_2 ガス分率を 0~0.35 の間で変化させて、成膜実験を行った。

表 1 ガス組成の影響に着目した成膜条件

成膜装置	UBMS503
シールド	有り
アーク電流 (A)	60
N_2+Ar 混合ガス流量 (ml/min)	300
N_2 ガス分率	0~0.35
全圧 (Pa)	約 1.0
基板バイアス電圧 (V)	-100
ヒーター温度 ($^{\circ}\text{C}$)	700
成膜時間 (min)	10

図 2 に膜の組成(B, C, N)に及ぼす N_2 ガス分率の影響を示す。また、図 2 には、h-BN 焼結体の組成分析結果を横軸水平に示す。h-BN 焼結体からは、B と N に加えて、理由は不明であるが C もわずかに検出された。 N_2 ガス分率の増大に伴い、膜中の B と C 濃度が減少し、それに対して N 濃度が増大する傾向が認められた。h-BN 焼結体と比較すると、今回得られた膜には N に対して B が過剰に含まれていると考えられる。

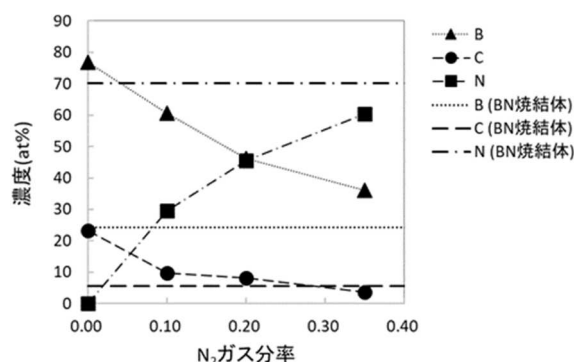


図 2 膜組成に及ぼす N_2 ガス分率の影響

図 3 に N_2 ガス分率の膜構造に及ぼす影響に関する赤外吸収スペクトルを示す。 N_2 ガス分率が 0 (Ar 雰囲気) の条件で成膜した膜の吸収スペクトルのピーク位置はおおよそ 1190 cm^{-1} であった。B-C 結合の赤外吸収スペクトルのピークは $1070\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ の範囲に位置し、C 濃度が増大する

と高波数側にシフトすると報告されている⁶⁾。今回、赤外吸収スペクトルのピークは 1190 cm^{-1} に位置するため、 B_4C (1100 cm^{-1})⁶⁾ よりも相対的に C 濃度が高い可能性がある。 N_2 ガス分率が增大すると、赤外吸収スペクトルのピーク位置(図3の◆)は高波数側にシフトする。N が関与する結合として、C-N 結合 ($1210, 1260\text{ cm}^{-1}$) と B-N 結合 ($1370\text{ cm}^{-1}, 760\text{ cm}^{-1}$) がある^{7, 8)}。 N_2 ガス分率の増大に伴って、赤外吸収スペクトルのピークが高波数側にシフトするのは、N が関与する結合(C-N 結合や B-N 結合)に B-C 結合が徐々に置き換わるためと考えられる。 N_2 ガス分率が 0.35 まで上昇しても、h-BN 構造に対応するピーク位置(h-BN TO; 1370 cm^{-1})までシフトせず、h-BN LO (760 cm^{-1})のピークも認められなかった。

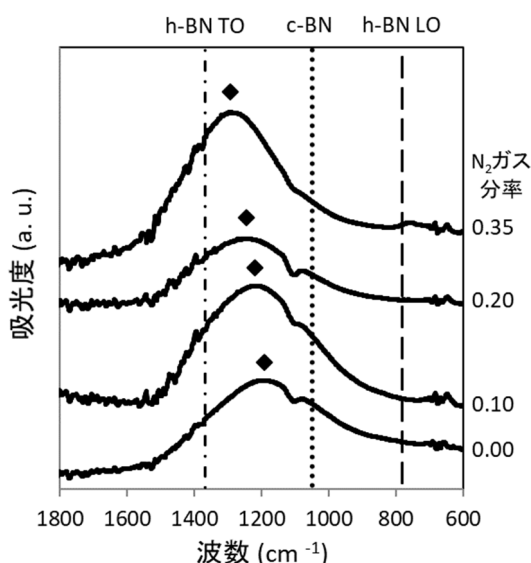


図3 N_2 ガス分率の膜構造に及ぼす影響に関する赤外吸収スペクトル (◆はピーク位置)

図4に膜の硬さ・弾性率に及ぼす N_2 ガス分率の影響を示す。 N_2 ガス分率の増大に伴い、硬さ・弾性率ともに減少する傾向が認められた。炭化ホウ素膜の硬さ・弾性率は文献によって異なるが、硬さは25~30 GPa、弾性率は200~250 GPaの範囲内にあることが多い⁸⁾。今回、 N_2 ガス分率が0(Ar 雰囲気)で成膜した膜の硬さ・弾性率は既報の炭化ホウ素の値とほぼ一致している。h-BN膜の硬さ・弾性率も文献によって異なるが、例えば、Kimらは硬さが8~10 GPa、弾性率が60~110 GPaと報告しており⁹⁾、今回 N_2 ガス分率0.35で成膜した膜の硬さ・弾性率とほぼ一致している。炭化ホウ素(B-C結合)膜に窒素が侵入し、B-N結合やC-N結合を含むBCN膜が形成されると、膜中N濃度の増大に伴って硬さ・弾性率が減少することが報告されている¹⁰⁾。本実験において、膜中N濃度の増大に伴って硬さ・弾性率が減少したのも、BCN膜が形成されたためと考えられる。

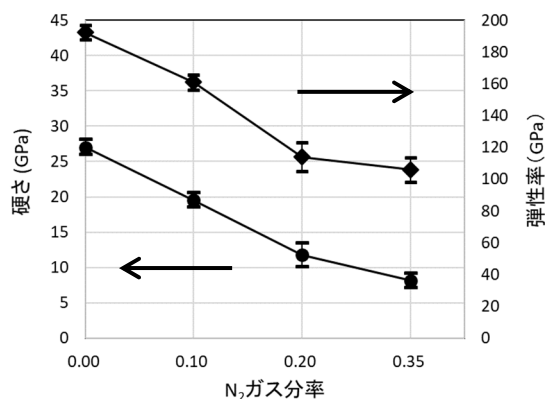


図4 硬さ・弾性率に及ぼす N_2 ガス分率の影響 (●:硬さ, ◆:弾性率)

以上の実験結果から、 N_2 ガス分率は膜の組成、構造および硬さ・弾性率に影響を及ぼすことが明らかとなった。 N_2 ガス分率0.35の条件で得られた膜の硬さ・弾性率の値は既報のh-BN膜の硬さ・弾性率と概ね一致していた。しかし、一般的にh-BN膜に同時に認められる2つの赤外吸収スペクトル(1360 cm^{-1} と 760 cm^{-1})が認められなかったことから、今回得られた膜はh-BNが主成分の膜ではなく、B-N結合やC-N結合が混在するBCN膜と考えられる⁶⁾¹⁰⁾。

膜の組成と構造に及ぼす N_2 ガス分率の影響調査結果から、 N_2 ガス分率をさらに増大すればh-BN膜を得られる可能性がある。しかし、 N_2 ガス分率をさらに増大させるとアーク放電が不安定になり、安定的な成膜プロセスを維持できないという課題に直面した。そのため、以下の実験では、 N_2 ガス分率を0.2に固定し、h-BN膜を得るための成膜条件をさらに検討した。

3.2 膜の組成に及ぼすアーク電流の影響

膜組成に影響を与える因子としては、ガス組成のほか、アーク電流が挙げられる。アーク電流はターゲットを構成している元素の蒸発量に影響を与えるため、ターゲット由来のイオンと雰囲気ガス由来のイオンの密度バランスにも影響を与える可能性がある。

表2に示すように、 N_2 +Ar混合ガス流量、 N_2 ガス分率、基板バイアス電圧などを固定し、種々のアーク電流で成膜実験を行った。なお以降の実験では、パルス基板バイアス電圧を印加した。

表2 アーク電流の影響に着目した成膜条件

成膜装置	UBMS202
シールド	無し
アーク電流 (A)	10~60
N_2 +Ar 混合ガス流量 (ml/min)	200
N_2 ガス分率	0.2
全圧 (Pa)	約 0.7
パルス基板バイアス電圧 (V)	-350
ヒーター温度 (°C)	700
成膜時間 (min)	5~20

図5に膜組成(B, C, N)に及ぼすアーク電流の影響を示す。また、図5にも、h-BN 焼結体の組成分析結果を横軸水平に示す。アーク電流の減少に伴い、ターゲット由来のBやCの濃度が減少するのに対して、ガス由来のNの濃度が増大する傾向が認められた。アーク電流が30 A以下になると、膜中B濃度がh-BN 焼結体のB濃度と同等になることがわかる。3・1節の実験結果との比較は容易にできないが、アーク電流60 AかつN₂ガス分率0.2である図2と図5のデータを参照すると図2のデータの方が、明らかにN濃度が高くC濃度が低い。一因として、シールド有無の影響が考えられるが、系統的な実験を行っていないため詳細は不明である。本実験結果から、アーク電流を30 A以下にすることによってh-BN 膜を得られる可能性が示唆された。

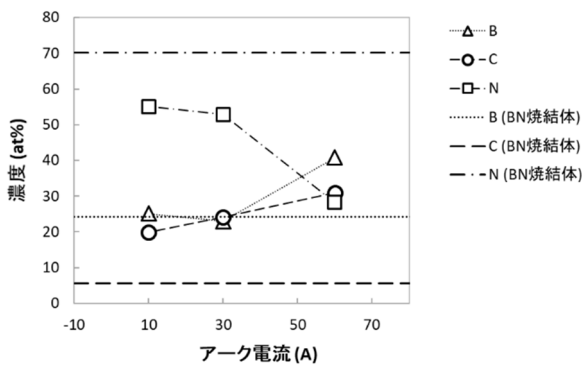


図5 膜組成に及ぼすアーク電流の影響

3・3 膜の組成および構造に及ぼす基板バイアス電圧の影響

以上の実験結果より、c-BN 膜を合成するのに必要な h-BN 膜を得るためには、高 N₂ ガス分率かつ低アーク電流とすることが有効である可能性が示唆された。また、c-BN 膜を合成するためには、高いエネルギーのイオンを膜に衝突させる必要がある⁵⁾、そのため高い負の基板バイアス電圧を印加することが有効であると考えられる。以上の仮説を検証するため、高 N₂ ガス分率かつ低アーク電流の条件で、基板バイアス電圧のみを変化させた表3に示す成膜実験を行った。なお本実験でも、パルス基板バイアス電圧を印加した。

表3 高 N₂ ガス分率かつ低アーク電流の成膜条件

成膜装置	UBMS202	
シールド	有り	
アーク電流 (A)	20	
N ₂ +Ar 混合ガス流量 (ml/min)	500	
N ₂ ガス分率	0.2	
全圧 (Pa)	約 1.5	
パルス基板バイアス電圧 (V)	-100	-300
ヒーター温度 (°C)	700	
成膜時間 (min)	10	22

図6に膜組成(B, C, N)の分析結果を示す。また、図6にも、h-BN 焼結体の組成分析結果を横軸水平に示す。いずれの膜も、h-BN 焼結体と比較して、BがNに対して過剰でないことを確認できる。図7に膜構造に及ぼす基板バイアス電圧の影響に関する赤外吸収スペクトルを示す。-100 Vのパルス基板バイアス電圧で成膜した膜においては、h-BN 構造に相当する 1360 cm⁻¹と 760 cm⁻¹の両方の位置にピークが認められた。このように、成膜パラメータを適切に設定すれば、h-BN 膜を得られることが確認された。さらに、c-BN 膜を得ることを意図して、高い負のパルス基板バイアス電圧(-300 V)を印加すると、メインのピーク位置が若干低波数側にシフトする結果が得られた。また、c-BN 構造に相当するピーク(1050 cm⁻¹)は認められたが、その強度は大きくなかった。そのため、この膜は、c-BN を含んでいたとしてもごく僅かであり、c-BN が主成分の膜とは言えないと判断した。c-BN 構造に相当するピーク強度を大きくするためには、さらに大きなエネルギーをイオンに付与する必要があると考えられる。

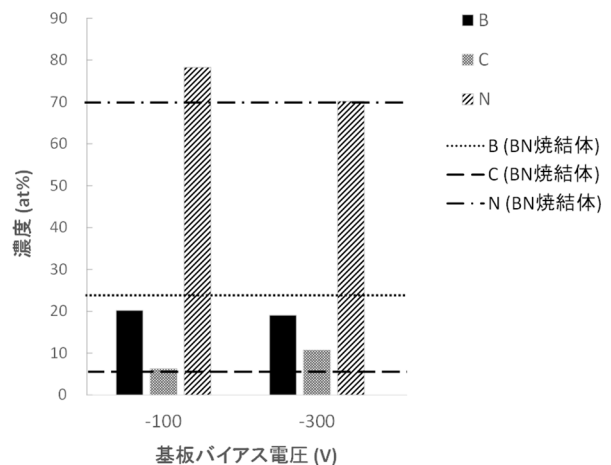


図6 膜組成に及ぼす基板バイアス電圧の影響

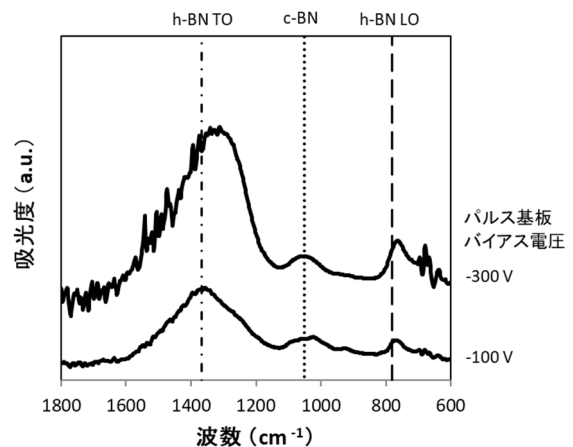


図7 膜構造に及ぼす基板バイアス電圧の影響に関する赤外吸収スペクトル

これまでの実験では、成膜パラメータ(アーク電流、基板バイアス電圧および雰囲気ガス組成)を変化させて成膜した膜の特性を評価してきた。しかしながら、アーク放電によって生成されるイオンの種類やその存在割合など、プラズマ状態は把握できていない。c-BN 膜を合成できる成膜条件を導出するためには、膜が形成される環境(プラズマ状態)を把握することも重要と考える。さらに、h-BN 膜を得られる成膜条件で、-300 V のパルスバイアス電圧を印加しても c-BN が主成分の膜を得られなかったことから、さらに高いエネルギーをイオンに付与する必要があると考えられる。c-BN 膜を得る成膜条件を導き出すためには、プラズマ状態の把握や基板バイアス方法についての検討が必要と考える。

4. 結言

B+CF 焼結体ターゲットを用いて、CVA 法による c-BN 膜の合成技術を開発するため、膜の組成、構造および硬さ・弾性率に及ぼす種々の成膜パラメータの影響を調査し、以下の知見を得た。

- 1) c-BN 膜の合成に必要な h-BN 膜を得るためには、 N_2 ガス分率を増大させ、アーク電流を減少させることが有効である。
- 2) c-BN 膜を得るために、h-BN 膜が得られる成膜条件で高い負のパルス基板バイアス電圧を印加したが、c-BN が主成分の膜は得られなかった。そのため、さらに高いエネルギーをイオンに付与する必要があると考えられる。

今後の課題は、h-BN から c-BN への構造変化を実現する技術を開発することであり、そのためにはプラズマ診断や基板バイアスの方法について検討する必要があると考えられる。

謝 辞

本研究開発は、公益財団法人天田財団 2018 年度奨励

研究助成(若手研究者)により行われたものであり、ここに深く感謝の意を表します。また、本研究の遂行にあたり、近畿高エネルギー加工技術研究所の藤井正氏、ならびに奈良県産業振興総合センターの森田陽亮氏から多大なるご指導を賜ったことに感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Teii and S. Matsumoto :Diamond and Related Materials, 19(11) (2010) 1415
- 2) M. Keunecke, K. Yamamoto and K. Bewilogua :Thin Solid Films, 398 (2001) 142
- 3) 三浦健一, 小島淳平, 園村浩介, 山東悠介, 渡辺義人, 垣辻篤; 公益財団法人天田財団平成 25 年度一般研究開発助成 AF-2013011.
- 4) 日研ツール株式会社 成田 宏一, 大阪産業技術研究所 三浦健一, 園村浩介, 小島淳平, 垣辻篤, 渡辺義人, 山東悠介; 特許 6778429
- 5) P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty and D. L. Medlin :Materials Science and Engineering. R: Reports, 21(2) (1997) 47
- 6) V. Linss, S. E. Rodil, P. Reinke, M. G. Garnier, P. Oelhafen, U. Kreissig and F. Richter :Thin Solid Films, 467(1) (2004) 76
- 7) M. Dinescu, A. Perrone, A. P. Caricato, L. Mirengi, C. Gerardi, C. Ghica and L. Frunza :Applied Surface Science, 127 (1998) 692
- 8) T. Tavsanoglu :Doctoral Thesis (2009)
- 9) J. Kim, S. Nakao, J. Choi and S. Miyake :Transactions of the Materials Research Society of Japan, 32(4) (2007) 869
- 10) V. Linss, J. Barzola-Quiquia, P. Häussler and F. Richter :Thin Solid Films, 467(1) (2004) 66