

千葉工業大学
博士学位論文

窒化炭素および窒化ホウ素非晶質薄膜の作製と
機械的特性に関する研究

平成 28 年 3 月
城谷 友保

Study on the preparation of Carbon Nitride and Boron Nitride amorphous films and their mechanical properties

Carbon Nitride and Boron Nitride amorphous films are excellent mechanical properties such as high hardness and low friction coefficient. Carbon Nitride and Boron Nitride amorphous films are capable of preparation by using of thin film deposition techniques both Physical Vapor Deposition (PVD) and Chemical Vapor Deposition (CVD) and expected to apply for mechanical parts. On the other hand, sputtering is one of the method prepared oxide and nitride easily by using of compound target or chemical reaction with the reactive gas and target materials. So, investigation was carried out preparation of CN_x and BN films and its mechanical properties.

CN_x films were prepared using RF reactive sputtering method by using Ar- N_2 gases. On the other hand, BN films were prepared using RF sputtering method by using Ar gas.

Deposition rate of CN_x films was increased by adding of N_2 to Ar sputtering gas and floating substrate holder potential. The peaks of C-C, C=O, N=O-, C-N, =C-N=C-, and $-C\equiv N$ bonds were observed in C1s and N1s spectra when using mixture of Ar and N_2 as sputtering gases. As mention above, the deposit contained nitrogen was obtained using the mixture of Ar- N_2 gases. The nitrogen content increased slightly up to 25 percent with the increasing of nitrogen gas in the sputtering gases. The hardness was decreased by using the mixture of Ar- N_2 gases and floating substrate holder potential. As results of ball on disk friction test, all deposits exhibited low friction coefficient, especially using of sputtering gas as Ar, Ar: N_2 =1:3, and Ar: N_2 =1:5.

The amorphous BN films were prepared using of RF power range of 200W to 700W. The quantities of turbostratic structure and hardness of films were increased by using high RF power range. The BN film with the highest oxidation resistance was prepared by using of RF power of 550W.

窒化炭素および窒化ホウ素非晶質薄膜の作製と機械的特性に関する研究

目次

	頁
第1章 序論	
1-1 緒言	1
1-2 B,C,Nで構成された機能性薄膜に関する研究	3
1-3 研究目的	15
参考文献	16
第2章 反応性RFスパッタリングによるCN _x 膜の作製に及ぼすスパッタガスの影響	
1-1 緒言	19
1-2 実験方法	20
1-3 実験結果および考察	
1-3-1 2端子法による体積抵抗率測定結果	23
1-3-2 走査型電子顕微鏡を用いた断面観察結果	25
1-3-3 原子間力顕微鏡を用いた表面形状観察結果	31
1-3-4 ラマン分光分析による質的評価結果	49
1-3-5 フーリエ変換赤外分光分析による構造および化学結合状態結果	52
1-3-6 X線光電子分光分析による化学結合状態分析結果	55
1-4 結言	66
参考文献	67
第3章 RFスパッタリングによるBN膜の作製に及ぼすRF電力の影響	
第1節 BN膜の膜構造に及ぼすRF電力の影響	
1-1 緒言	68
1-2 実験方法	69
1-3 実験結果および考察	
1-3-1 走査型電子顕微鏡を用いた断面観察結果	71
1-3-2 フーリエ変換赤外分光分析による構造および化学結合状態結果	77
1-3-3 ラマン分光分析による質的評価結果	79
1-3-4 X線光電子分光分析による化学結合状態分析結果	81
1-3-5 接触角計による接触角測定結果	87
1-4 結言	89

第2節 高電力領域で作製したBN膜の膜構造および耐酸化性評価	
2-1 緒言	90
2-2 実験方法	
2-2-1 BN膜の作製および膜構造評価	91
2-2-2 昇温試験による耐酸化性評価	93
2-3 実験結果および考察	
2-3-1 BN膜の作製および膜構造評価結果	
2-3-1-1 走査型電子顕微鏡による表面および断面観察結果	96
2-3-1-2 フーリエ変換赤外分光分析による構造および化学結合状態分析結果	99
2-3-1-3 ラマン分光分析による質的評価結果	100
2-3-1-4 X線光電子分光分析による化学結合状態分析結果	101
2-3-2 昇温試験による耐酸化性評価結果	
2-3-2-1 デジタルカメラによる外観観察結果	104
2-3-2-2 光学顕微鏡による表面観察結果	106
2-3-2-3 走査型電子顕微鏡による表面および断面観察結果	112
2-3-2-4 ラマン分光分析装置による酸化試験結果	116
2-4 結言	123
参考文献	124
第4章 CN _x およびBN膜の機械的特性	
1-1 緒言	125
1-2 実験方法	126
1-3 実験結果および考察	
1-3-1 ナノインデンテーション硬さ試験およびビッカース硬さ試験による硬さ測定結果	131
1-3-2 ボールオンディスク型摩擦試験機による摩擦特性評価結果	133
1-3-3 MTM試験による油中での摩擦特性評価結果	136
1-4 結言	138
参考文献	139
第5章 総括	140
謝辞	141
本論文に関して発表した研究論文	142
本論文に関する研究発表	143
その他に発表した研究論文	146

第1章 序論

1-1 緒言

近年、セラミックスコーティングとして、ダイヤモンドをはじめとした、DLC、窒化炭素(C_3N_4, CN_x)窒化ホウ素(c-BN, h-BN)、炭化ホウ素(B_4C)および窒化ホウ化炭素(BCN)が注目されている。これらの膜に共通しているのは周期律表の第2周期の3番目に位置する元素であるB(ホウ素)、4番目に位置するC(炭素)、5番目に位置するN(窒素)のいずれかで構成されていることである。

特に炭素は常温常圧で固体の元素であり、4個の結合に関与する価電子を持ち、電気陰性度は2.5とほぼ中間の値であるため、イオン結合を形成しにくく、主として共有結合を形成する。さらに、炭素の共有結合半径は0.0772nmと非常に小さいため、二重結合や三重結合を形成することが可能であり、三重結合時においても結合手が余るために、無限に近い多様な構造を形成することが可能である。このような特徴から、地球上には炭化水素や炭水化物などの炭素の化合物が無数に存在し、地球上の生物は炭素なしでは存在できないといってもよいほど、重要な元素となっている。また、有史以前より人類は炭素系材料を燃料、顔料、還元剤および宝石として利用しており、特にグラファイトをはじめとする炭素系材料は大気中で優れた潤滑性を示すため、固体潤滑剤として古くからトライボロジー材料として使用されている。さらに、炭素同士の結合エネルギーは非常に大きく、化学的に安定であり、熱的および力学的にも強い結合を形成する機会が多い。その代表が立方晶の結晶構造を有するダイヤモンドであり、最高の硬度と化学的安定性を有しているため、工業的には切削・研削工具や耐摩耗部品などに使用されている¹⁾。

さらに、周期律表で炭素の両隣に位置するホウ素と窒素も炭素と似た原子構造を持っている。このうち、窒素は地球上での存在比が多く、炭素同様に有機化合物などの多様な構造を形成する上で重要な役割を果たしているが、最外殻に4個以上の価電子が入るため、共有結合の形成に参加しない電子である非共有電子対が形成される。このため、実際に共有結合に参加する電子の数は3個となっているため、炭素と比較すると単体としての多様性には乏しく、単体では2分子で結合を完結した形が安定となるため、常温常圧で気体となる。一方、ホウ素は常温常圧で固体であり、窒素と同様に共有結合に参加できる価電子数は3であるが、非共有電子対を持たないために、単体においても複雑な構造を形成する能力は備わっている。そのため、単体では共有結合で結ばれた正十二面体状の B_{12} と、その周りをほかのB原子が取り囲んだ B_{84} を単位とする構造が熱力学的に安定であり、ダイヤモンドに匹敵する硬い結晶となる。

また、これらの3元素はお互いに化合物を形成することが可能である。B-C-N系超硬質材料を図1-1に示す。B-C-N系硬質材料としてはダイヤモンド、Diamond-Like Carbon ; DLC(ダイヤモンド状炭素)、 B_4C 、BCN、c-BN、h-BN、 C_3N_4 および CN_x が挙げられ、三角形内に分布する材

料は硬質だけでなく、化学的に安定であり、熱伝導率および電気抵抗率が高く、可視・赤外域において透明であるなどの特徴を有している。そして、この3元素から構成された材料であれば、たとえ非晶質であっても硬質であり、その典型がアモルファスカーボンの一種である、Diamond-Like Carbon ; DLC(ダイヤモンド状炭素)やCN_x(非晶質窒化炭素)である^{2)~4)}。

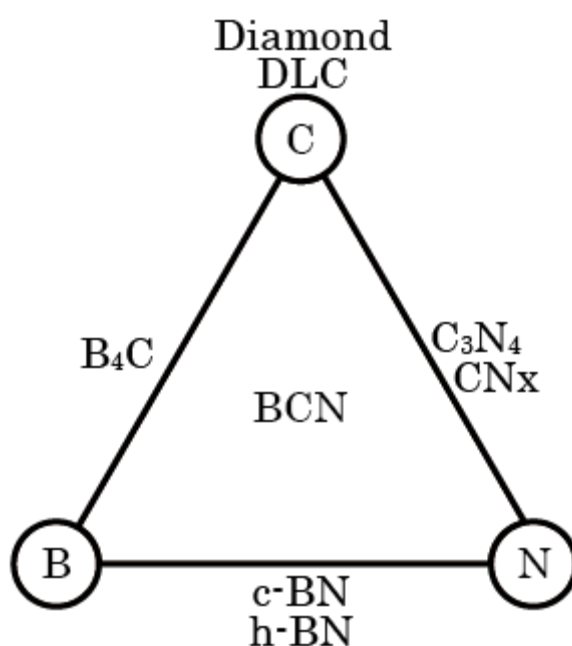


図 1-1 B-C-N 系超硬質材料²⁾

このような、優れた特性を持つ B-C-N 系材料は古くから高圧法や衝撃圧縮法などで結晶質の化合物が合成されてきたが、近年では PVD (物理気相成長) や CVD(化学気相成長) 法などの気相合成法による作製の報告が数多く上がっている。特に、気相合成法の中の PVD 法に分類されるスパッタリング法は、様々な基板材料上成膜することができ、スパッタガス中に反応ガスを混合したり、化合物ターゲットを使用することによって化合物膜の作製が比較的簡単に可能であることが利点である。

1-2 B,C,N で構成された機能性薄膜に関する研究

B-C-N 系の高機能材料としては、ダイヤモンドや c-BN などが有名であり、すでに多くの分野で実用的に使用されているが、B,C,N の組み合わせ、もしくは単体で構成される膜は、特に気相合成法においては、成膜条件によって膜構造や組成が大きく異なってしまうため、系統だった研究を行ない、知見を得ることは極めて重要である。以下に気相法における B-C-N 系薄膜の研究の歴史について述べる。

(1) C 系薄膜

C のみで気層合成された C 系薄膜としては、代表的なものとしてダイヤモンド、DLC などが挙げられる。

ダイヤモンドは地球上でもっとも硬い物質であり、高屈折率で透明であるため、宝石として古くから珍重されてきた。やがて、その硬度を工業的に砥粒や研磨剤として利用されるようになり、最近ではその特異な電氣的、化学的性質を利用して電極や電子デバイス等への応用が期待されている⁵⁾。ダイヤモンドを人工的に合成しようという試みは古くからおこなわれており、第 2 次世界大戦中、スウェーデンの ASEA 社とアメリカの General Electric 社はそれぞれ、ダイヤモンドを高温高压法による熱力学的安定領域での合成の研究を行っていたが、世界初の人工ダイヤモンド合成の報告は 1955 年に General Electric 社の Bundy らによって行われた⁶⁾。

一方、気相法によるダイヤモンドの準安定領域での合成の試みは 20 世紀初めから始められており、Von Bolton はエチレンを水銀蒸気中で分解⁷⁾し、Schmellenmeier はアセチレンをグロー放電によって分解⁸⁾することによって、ダイヤモンドの合成を試みている。特に Schmellenmeier の合成した炭素膜の X 線回折パターンにはダイヤモンドの回折線が確認されたが、結晶は非常に小さく、欠陥があるものであった。この時期には他にも、様々な方法でダイヤモンドの気相合成が試みられたが、どの方法もダイヤモンドと同時に大量の黒鉛の析出が起きてしまうため、工業用ダイヤモンドの合成法として、産業的に応用されることはなかった。しかし、1950~60 年代にモスクワの物理化学研究所と General Electric 社と Union Carbide 社で行われていた気相法におけるダイヤモンド合成に関する研究は、その後の工業的なダイヤモンド合成法に大きな影響を与えた。

1956 年にモスクワの物理化学研究所の Derjaguin はダイヤモンド基板上へ炭素源として CBr_4 を用いて、ダイヤモンドを気相合成する特許を出願した⁹⁾。その後、Union Carbide 社の William Eversole は低分子量の炭化水素ガスと CO を炭素源として、ダイヤモンド粉末上にダイヤモンドを合成し、1962 年に特許を取得した¹⁰⁾。さらに、Eversole は CO と CO_2 を炭素源として用いたダイヤモンドの気相合成において、CO と CO_2 の比を調整すること

によって、ダイヤモンドと黒鉛の析出を制御できることを発見し、それを熱力学的計算によって理論的に証明した¹¹⁾。この時期 General Electric 社では、高圧法によるダイヤモンド合成の研究と並行して、Guysuits らによる準安定領域での様々なダイヤモンド合成の研究も行なわれており、非公式ではあるが、CO, CH₄, CCl₄ そして CBr₄ を反応ガスに用いた低圧 CVD 法でのみダイヤモンドが合成可能であると述べている¹²⁾。これらの気相合成法では、ダイヤモンドと共に黒鉛成分の析出を防ぐ、簡便かつ具体的な方法が明記されていなかったが、1962年に Angus はダイヤモンドの合成装置および合成条件について具体的に報告している。Angus らは CH₄ を炭素源としてダイヤモンド粉末上へのダイヤモンドの気相合成を行う際に、黒鉛の析出がはじまったら析出を停止し、高温で加熱しながら H₂ ガスを流して黒鉛成分を除去し、その後ダイヤモンドの析出を行う一連のプロセスを繰り返すことによって、ダイヤモンド粉末上へのダイヤモンドの気相合成を行った¹³⁾。同年、Derjaguin らも同様の方法で実験を行い、ダイヤモンドの気相合成を報告しているが、黒鉛成分の除去には H₂ ではなく、空気中の O₂ を利用している¹⁴⁾。

このように、ダイヤモンド成膜時に発生する、黒鉛成分の析出を防ぐ方法が明らかとなり、気相合成によるダイヤモンドの合成法が確立された。これらの方法を土台として改良が進められ、様々な方法が開発されたが、どれも成膜速度が極端に遅く、世界の興味は依然として高圧合成で合成されたダイヤモンドに向けられていた。しかし、1980年代初期に日本の無機材質研究所の Matsumoto, Sato, Setaka および Kamo らの研究グループがダイヤモンドの $\mu\text{m/h}$ もの高速成長を発表してから、世界中から気相合成ダイヤモンドに注目が集まり、ダイヤモンドの気相合成に関する研究が活発に行われるようになった¹⁵⁾。この時期に開発された熱フィラメント CVD やマイクロ波プラズマ CVD は、高品質ダイヤモンドの高速成長が可能であり、現在、改良された方法が工具やヒートシンクなどのダイヤモンドコーティングに使用されるなど、気相合成ダイヤモンドの工業的応用が進んでいる。

一方、気相法によるダイヤモンドと並行して DLC (Diamond-Like Carbon) の成膜の研究も進められていた。DLC はダイヤモンドと異なり、気相法によってのみ合成可能である炭素膜である。炭素原子は結合に関与する価電子の数が 4 個もあり、他の元素よりも結合の多様性が非常に高く、炭素単体でも共有結合方式や結晶構造の違いにより、sp³ 結合のダイヤモンド、sp² 結合のグラファイト、グラフェン、フラーレンおよびカーボンナノチューブ、sp 結合のカルビン、非晶質構造のアモルファスカーボンなど、様々な同素体を形成する。このうち、アモルファスカーボンは炭素原子が 3 次元的に規則的な配列をとっていない、いわゆる非晶質の状態である。このような構造のアモルファスカーボンは、主として炭素の sp³ と sp² 混成軌道結合と水素(H)で構成されており、短距離秩序は持つが、長期的な秩

序は持っておらず、 sp^3 結合成分を多く含む場合は、ダイヤモンドのような非常に硬質の膜となる。このような硬質アモルファス炭素膜は、1950年代に Schmeltenmeier による合成の報告が世界初とされている。Schmeltenmeier はタングステン-コバルト合金を基材および陰極として、アセチレン雰囲気中で DC グロー放電を行うことによって、基材表面が黒色で非常に硬質の炭素膜で成膜されると報告している。さらに Schmeltenmeier は、「この硬質炭素膜には明確な構造が存在しない領域がある」、「X 線回折パターンはダイヤモンドのものと同一である」、「陽極上および放電電流が高すぎる場合には、成膜が起こらない」ことなども報告している¹⁶⁾。

この報告は、硬質アモルファス炭素膜の成膜に、プラズマ中に存在するイオンや電子などの荷電粒子が重要な役割を果たしていることを示唆している。Heisen は 1958 年に、ベンゼン雰囲気中で DC グロー放電を用いたアモルファス炭素膜の成膜において、陽極よりも陰極の方が成膜速度も早く高密度な膜が析出すると報告しており、これは、プラズマ中に存在する膜の前駆体となるガス分子が陽イオンと共に、陰極に取り込まれるためであると説明している¹⁷⁾。この時に、炭素源となる炭化水素ガスの種類と、陰極に入射するイオンのエネルギーで膜の物性が大きく変化してしまい、特にイオンが成膜に大きく関与していると考えられていたため、初期の頃はこうした合成されたアモルファス硬質炭素膜の事を i-カーボンとも呼んでいた。ここで、DLC (Diamond-Like Carbon) という名称は、Aisenberg と Chabot が 1971 年に発表した論文内で、イオンビーム蒸着法によって合成した非晶質硬質炭素膜を Diamond-Like Carbon と呼んだのが始まりであり¹⁸⁾、現在では DLC という名称は一般的となっている。その、硬度はダイヤモンドに及ばないものの非常に硬く、透明であり、摩擦摩耗特性相手材攻撃性および耐食性に優れていたため、工具をはじめとした様々な工業製品のコーティング膜として幅広く使用されている。

DLC の硬度、摩擦摩耗特性、電気的特性および光学特性などの物性は、 sp^3 と sp^2 混成軌道結合と水素の割合によって大きく変化し、細かく分類すると膨大な量になってしまう。そこで、 sp^3 と sp^2 結合成分と H を頂点に配置した三角形でアモルファスカーボンを分類しようという提案がされた。図 1-2 にアモルファスカーボンの分類図を示す。図 1-2 に示したようなアモルファスカーボンは、 sp^3 構造成分量が 50~90% であり、H 含有量 5% 以下の tetrahedral amorphous carbon ; ta-C、ta-C の H 含有量が 5~50% である hydrogenated tetrahedral amorphous carbon ; ta-C:H、 sp^3 構造成分量が 20~50% であり、H 含有量 5% 以下の amorphous carbon ; a-C、a-C の H 含有量が 5~50% である hydrogenated amorphous carbon ; a-C:H の 4 種類に分類されている^{19),20)}。

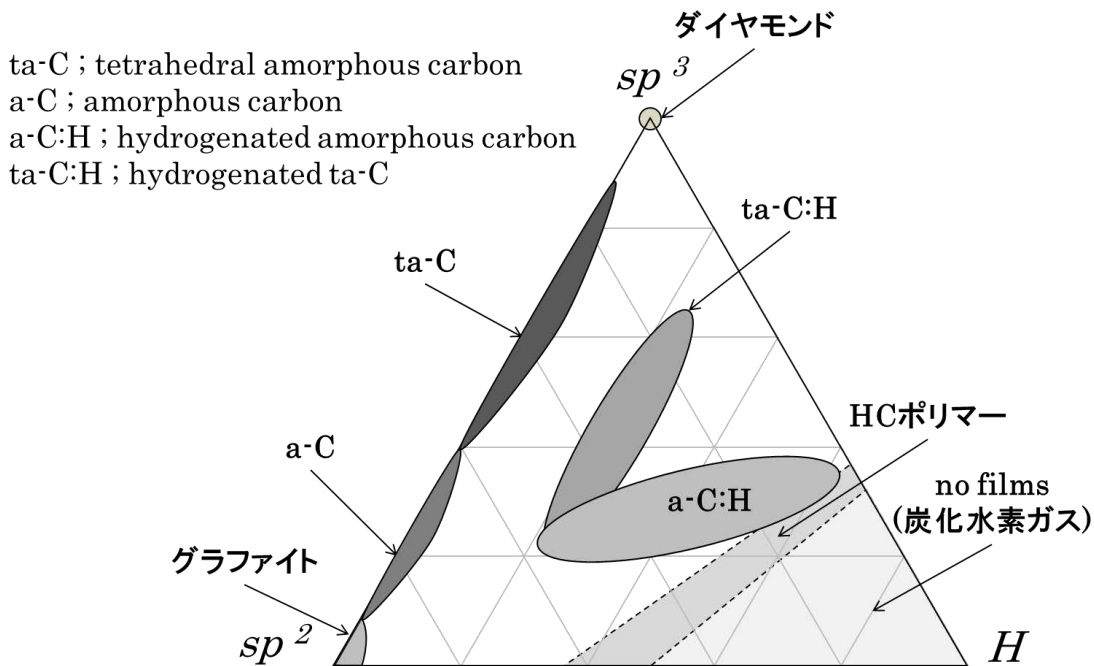


図 1-2 アモルファスカーボンの分類図^{19),20)}

現在では、上記のように分類されているアモルファスカーボンのなかで、特性がダイヤモンドに近いものを DLC と呼んでいるが、そこには明確な定義は存在せず、気相合成法などによって合成された、種々のアモルファス硬質炭素膜をすべて DLC と呼んでいるのが現状である。このため、近年 DLC の国際標準化がすすめられており、国内外で作製された様々な DLC に対して、上記のアモルファスカーボンの分類図よりも細かい分類が積極的に行われている。具体的には、上記の 4 種類以外に sp^3 構造成分量が 20%以下である Graphite-like carbon ; GLC、水素含有量が 50~70%である Polymer-like carbon ; PLC、などが追加され、GLC および PLC は DLC に含まれない。さらに sp^3 、 sp^2 および H 含有量だけではなく、密度、硬さ、摩擦摩耗特性、光学的特性および電気的特性などの各種の物性値を分析した上での分類も行われており、DLC の定義が次第に定まりつつある²¹⁾。

DLC コーティングの最大の特徴は PVD および CVD などの種々の気相薄膜形成法を用いて作製することが可能な点にある。特にダイヤモンドコーティングと比較すると、室温程度で成膜が可能で、大面積 3 次元形状への成膜も比較的容易であるため、様々な材料に安価で平滑な表面を得ることが可能である。さらに、DLC の物性および構造は前述のように、多岐にわたり、 sp^3 と sp^2 結合成分や含有水素量を調整することによって、使用者の求める

物性をある程度選択し、製品の表面に付与することが可能となっており、これは DLC コーティングの大きな優位性となっている。

しかし、DLC 膜は強い圧縮応力を持っている場合が多く、前処理、中間層成膜などを行わない場合は基材から容易に剥離してしまう。また、大気中での耐熱性に乏しく、特に工具のコーティングとして適用した際に、Fe, Ni および Co などの炭素に対して触媒作用を持つ金属の切削を行うと、固相反応によって表層の DLC が激しく摩耗してしまうなどの弱点も持っている。そこで、近年においては大気中での耐熱性, 基材との密着性および油中での潤滑性などの特性の向上を目的に B, N, Br, F, Ti, Si および Cr などの異種元素の添加が活発に行われており、添加元素制御することにより様々な材料特性の向上を図ることが可能であると考えられている²²⁾。

(2) CN 系薄膜

1989 年カリフォルニア大学の Liu と Cohen は、炭素系材料に窒素を含有させた材料である窒化炭素(CN)の理論計算による体積弾性率を計算した。その結果、C と N が β - Si_3N_4 の Si を C に置き換えた β - C_3N_4 型の結晶構造を形成した場合、体積弾性率は 427GPa となり、ダイヤモンドの体積弾性率の実測値である、442GPa に匹敵するほど高い値となることを導き出した^{23),24)}。このことから β - C_3N_4 はダイヤモンドと同程度、あるいはそれ以上の硬さを示す可能性が示唆された。この理論計算以来、多くの研究者がこれまでに天然に存在しなかった固体状窒化炭素の合成を試みている。しかし、今までに作製された窒化炭素の多くは、微結晶粒が点在している場合もあるが、全体的に非晶質であり、作製法によりその構造は大きく異なる。

この非晶質の窒化炭素は N 含有が少なく、特に N/C 比が 0.5 を下回る場合には DLC の様な骨格を有し、硬度および電気的特性も DLC と同程度²⁵⁾であることから、近年においては DLC 膜に N を添加した物質というイメージが強く、トライボロジー的応用の見地からも興味深い特性を示すことから非晶質の窒素含有炭素(CNx)も多くの研究者により研究が行われている。2000 年頃から UMEHARA らは、CNx 膜の摩擦摩耗特性についての基礎研究を開始しており、窒素雰囲気中で 0.01 程度の超低摩擦係数が得られたことを報告している²⁶⁾。

このような CNx の超低摩擦現象の発現について UMEHARA は、乾燥窒素雰囲気を作り出し、摩擦面の水分吸着を抑制するとともに²⁷⁾、相手材である窒化ケイ素の球の表面に形成される移着膜と CNx 膜の極表面から数 nm の範囲に含有されている窒素原子が窒素中摩擦に伴い減少し、グラファイトのような層を形成していることが重要であると報告している²⁸⁾。無潤滑摩擦において CNx が超低摩擦となるのは窒素雰囲気中という限定的なものであ

るが、2009年に TOKOROYAMA らは CN_x 膜と窒化ケイ素の摩擦試験をオレイン酸、リノール酸およびリノレイン酸などの不飽和脂肪酸中で行った結果、オレイン酸中において摩擦係数が 0.01 以下になることを報告しており、CN_x 膜の超低摩擦現象が潤滑油中にも適用される可能性を示唆している²⁹⁾。

表 1-1 に DLC と CN_x の特性を示す。

表 1-1 DLC と CN_x の特性^{22),26),30),34)}

	DLC	CN _x
ビッカース硬度[HV]	1000~3000	800~2000
摩擦係数	0.01~0.3	0.01~0.4
体積抵抗率[Ω・cm]	10 ⁸ ~10 ¹⁰	10 ¹³ ~10 ¹⁵
誘電率	8~12	1.9~2.3
屈折率	2.0~2.8	1.65~1.85
光学バンドギャップ[eV]	0.8~3.0	2.6

CN_x は DLC と同様に非晶質であるためにその表面は平滑であり低摩擦係数を示し、固体潤滑性にも優れているため、高温および高真空中など一般の潤滑油が使用できない場所で用いられる固体潤滑材として、期待されている材料のひとつである。さらに、高い硬度と弾性回復率を示すことが明らかになっている³¹⁾ことから、DLC に代わるハードディスク表面の保護膜への適用が期待されている^{32),33)}。

このように優れたトライボロジー特性を有している CN_x であるが、2002年に AONO らは CN_x 膜の電気的特性に注目しており、CN_x 膜は DLC よりも高い体積抵抗率を有しているにもかかわらず、非常に低い誘電率を有していることから、ULSI (Ultra Large Scale Integration) の層間絶縁膜や重粒子イオン検出器への応用も検討されている^{34),35)}、など幅広い分野において産業的応用が期待されている。このように CN_x は優れた物性を持つと報告されており、DLC と比較して硬度は劣るものの、トライボロジーや電気特性において優位性をもつ可能性を秘めている。

(3) BN 系薄膜

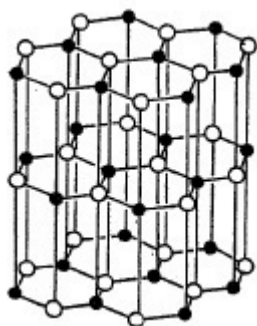
窒化ホウ素(Boron Nitride ; BN)は、天然には存在しない人工的に合成された物質であり、第IV族元素の炭素(C)の両側にあるホウ素(B)と窒素(N)からなる第III-V族化合物で C と非常に似た結合状態と構造を有している。BN の歴史はとても古く、1842 年に Balmain が酸化ホウ素とシアン化カリウムとの反応により、B と N で構成された六方網面積層構造を持つ結晶である(hexagonal-BN;h-BN)を合成したのが始まりとされている^{36),37)}。h-BN は黒鉛に類似した積層構造を持っており、層間はファン・デル・ワールス力による弱い力で結合しているだけなので、グラファイトと同様に固体潤滑性を有しており、白い黒鉛とも呼ばれている。しかし、黒鉛と h-BN の積層構造は異なっており、天然の黒鉛の多くは、第1層の六方網面の六角形の中心に第2層の網面の六角形の角部の C 原子が配置し、第3層が第1層の網面と重なるように第2層と異なる配置する、というような網面层が周期的にずれた積層している。しかし、h-BN は六角網面の六角形が第1層と2層の上下方向でずれることなく重なり、かつ B 原子と N 原子が上下で交互に重なって2層周期の積層構造を形成している³⁸⁾。h-BN は機械的性質は黒鉛とよく似ているが、化学的性質は大きく異なり、不活性雰囲気中では 2200°C まで、酸素を含む雰囲気中においても 900°C まで分解しないため、高温まで安定した固体潤滑性を有している。また、h-BN は $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ^{39),40)}以上の非常に高い体積抵抗率を示し、高周波領域においても優れた電気絶縁材料である。BN は Balmain による h-BN 合成の報告以来、様々な BN 化合物が合成され、その物性の研究が進められた。B-N 結合は C-C 結合と類似している点が多く、C が多彩な結合の多様性を持っているのと同様に、BN もまた多くの化合物を作る。このような C との類似点と物性の相違点から注目され、新材料および機能性材料として多くの関心を集めた。

1955 年の GE 社での人工ダイヤモンドの合成の成功後、h-BN が黒鉛と類似した構造を持つことに注目した同グループの Wentorf らは、h-BN も炭素と同様に高圧相が存在し、ダイヤモンドと同様の構造を持つことが期待できると考え、1957年にh-BNを85000気圧、1800°Cの高温高圧下で処理することによって、世界で初めて立方晶窒化ホウ素(cubic-Boron Nitride;c-BN)の合成に成功した⁴¹⁾。c-BN はダイヤモンドに次ぐ硬度と熱伝導性を有し、バンドギャップにおいてはダイヤモンドを凌ぎ 6.4eV 以上である。これは、第III-V族および第IV族の半導体グループでは最大である。また、ダイヤモンドは切削工具として優れた性能を有するが、鉄系金属などの炭素に対する触媒性をもつ材料の切削を行った場合、相手材に炭素が拡散し固相反応によって黒鉛化が起きるため、ダイヤモンドが激しく摩耗してしまう。一方、c-BN は炭素を含まないため、このような問題が起きない。よって、c-BN は系鉄金属の加工に適しており、ダイヤモンドでは不可能であった鉄系金属の加工ができる

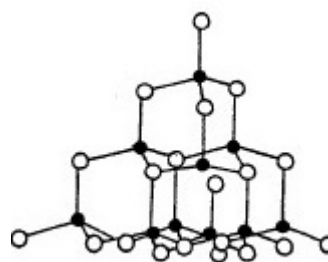
工具材料として利用されている。さらに、熱的安定性もダイヤモンドよりも優れており、大気中では 1000℃まで酸化が起こらないが、高温下では低圧安定相である h-BN に徐々に相転移する⁴²⁾。表 1-2 に h-BN および c-BN の特性の特性、図 1-3 に h-BN および c-BN の結晶構造を示す。

表 1-2 h-BN および c-BN の特性⁴³⁾

	h-BN	c-BN
結晶構造	六方晶黒鉛型	立方晶閃亜鉛鉱型
格子定数 (nm)	2.55	3.62
密度 (g/cm ³)	2.27	3.48
融点 (°C)	~3000	~3200
昇華点 (°C)	~3000	1550~1600
硬度 モース	1~2	9~10
弾性率 (GPa)	40	350~370
圧縮強度 (MPa)	50	4150~5330
熱伝導率 (W/mK)	34	1300



(a) h-BN



(b) c-BN

図 1-3 h-BN および c-BN の結晶構造³⁶⁾

上記のように炭素に似た結晶構造と優れた物性を持つ BN であるが、h-BN や c-BN 以外にもさまざまな種類のものが存在する。図 1-4 に BN の P-T 相図を示す⁴⁴⁾。低圧相の六方晶窒化ホウ素 (hexagonal-Boron Nitride ; h-BN) および菱面体晶(rhomb-Boron Nitride ; r-BN)、高圧相の閃亜鉛鉱型(wurtzitic-Boron Nitride ; w-BN)および立方晶窒化ホウ素 (cubic-Boron Nitride ; c-BN)の多型が知られており、h-BN は 2 層周期、r-BN は 3 層周期の層状結晶構造を有し、w-BN および c-BN は h-BN と r-BN の各原子が、そのまま層間の結合状態が変化したものと考えられる。このほかに h-BN の層の重なりが乱れた乱層構造の窒化ホウ素(turbostratic-Boron Nitride ; t-BN)、5 層周期の 5H-BN などが存在する⁴⁵⁾。

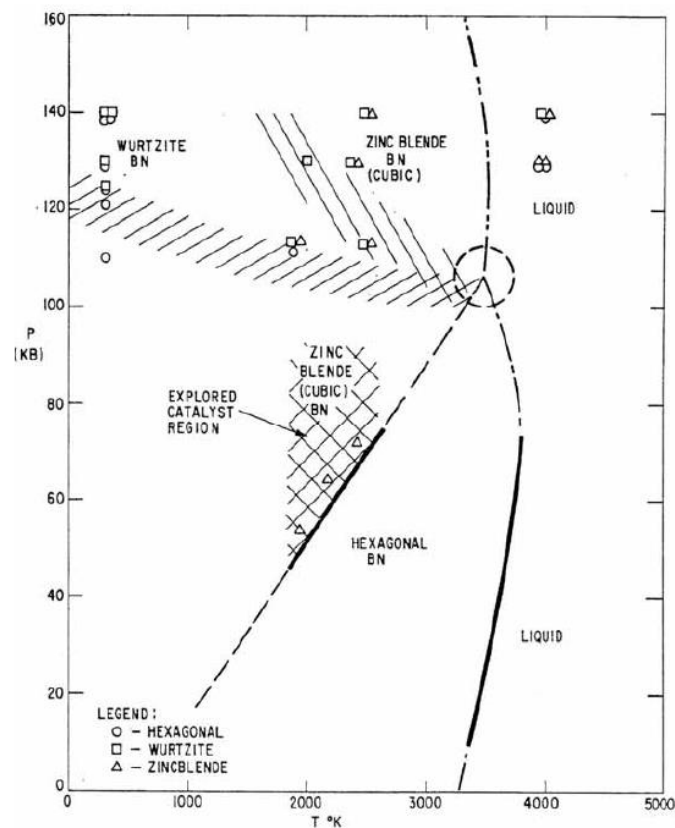


図 1-4 BN の P-T 相図⁴⁴⁾

BN膜の気相合成は1921年にMeyerらによる BCl_3 と NH_3 を反応ガスに用いた常圧熱CVD法による合成の報告が世界初である⁴⁶⁾。この報告の後、ハロゲン化ホウ素を用いた気相合成法の研究が活発になり、BNの気相合成による報告が数多くされた。しかし、1968年にRandとRobertsはホウ素源として B_2H_6 を使用した常圧熱CVD法によるBNの気相合成を報告した。この報告は、当時BNの合成に主として使用されていた BCl_3 よりも、比較的取扱いの安全な、 B_2H_6 を使用している点が非常に画期的であった⁴⁷⁾。その後1976年にHyderとYapらは B_2H_6 - NH_3 反応系にプラズマを使用した、プラズマCVDによってBN膜を作製し、その電気的特性を評価して報告している⁴⁸⁾。そして1980年代に入ると、プラズマCVDによる低温合成の研究が盛んになり、1981年Sokolowskiは反応性パルスプラズマCVD法によってc-BN膜の気相合成に成功したと報告している⁴⁹⁾。このように初期のBN膜の気相合成報告はCVD法が主であり、現在でもCVD法による報告が多い。表1-3にCVD法によるBN膜の作製法の一例を示す⁵⁰⁾。

表 1-3 CVD法によるBN膜の作製法⁵⁰⁾

成膜法	基板	原料	析出物
反応性パルスプラズマ法	Si	B_2H_6 , N_2 , H_2	立方晶と ウルツ鉱型
プラズマ化学輸送法	Si	B, N_2 , H_2	立方晶と ウルツ鉱型
熱電子放射型 RFプラズマCVD法	Si	B_2H_6 , NH_3 , H_2	立方晶
ECRプラズマCVD法	—	B_2H_6 , N_2	立方晶

合成に使用する反応ガスとして、窒素源には窒素(N_2)およびアンモニア(NH_3)、ホウ素源にはジボラン(B_2H_6)、ボラジン($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$)、ヘキサクロロボラジン($\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$)、3フッ化ホウ素(BF_3)および3塩化ホウ素(BCl_3)などが使用されている。

一方、PVD法によるBN膜の合成も試みられており、1977年、Puychevrievはスパッタリング法によってBN膜の作製が可能であると報告して⁵¹⁾おり、現在でもイオンプレーティング法、イオンビーム蒸着法、スパッタリング法などによるBN膜作製の研究が行なわれている。

(4) BC 膜

炭化ホウ素(B_4C)は、菱面体型の結晶構造を持ち、ダイヤモンドや c -BN に次ぐ高硬度や高強度・高弾性率を有し、中性子吸収能力が高いことから、耐摩耗部材や研磨剤、さらに種々の構造材や核分裂反応制御や中性子遮断材料として、広く使用されているセラミックス材料である⁴⁵⁾。

B_4C は金属ホウ素化物を製造する際の副産物として、1958年に Woehler によって見出され⁵²⁾、最初の合成は Moissan⁵³⁾と Joly⁵⁴⁾によって行われた。 B_4C 初期の頃は BCl_3 、 BN 、 H_3BO_3 などを原料として使用していたが、現在では B_2O_3 をホウ素源とし、電気アーク炉で炭素還元して製造する方法が主流である。

B_4C は砥粒としての需要が多く、気相合成の研究は他の $B-C-N$ 系材料と比べてあまり盛んではないが、CVD 法では、 BCl_3 もしくは $BBr_3-CH_4-H_2$ の混合ガスを用いたプラズマ CVD によって低温でも、非常に硬度の高い薄膜が得られるとの報告があり⁵⁵⁾、1992年に KOUMOTO らは、 $BCl_3-CH_4-H_2$ の混合気体を用いた熱 CVD によって合成した炭化ホウ素多結晶膜の微細構造が、熱電特性に大きく影響を与えることを報告している⁵⁶⁾。一方、PVD 法ではスパッタリング法による成膜の報告が多く、いずれも B_4C をターゲットに使用しており、成膜温度 $900^\circ C$ 以下では BC 膜は非晶質⁵⁷⁾になり、膜中に BC_{20} 面体の存在が確認されている⁵⁸⁾など、成膜条件が膜構造に及ぼす影響が明らかにされつつある。また、 B_4C 膜は基板との密着力が低いのが問題となっているが、KOHZAKI らはスパッタガスに H_2 ガスを添加することによって、基板との密着力を向上させることが可能であると報告しており⁵⁹⁾、 B_4C 薄膜の実用化に向けた研究が進んでいる。

(5) BCN 膜

上記のように、ダイヤモンドを筆頭とした $B-C-N$ 系材料は種々の優れた特性を有しており、様々な合成法が開発され、バルク材、砥粒および薄膜などの多種多様な形態で製品化されている。周期律表で炭素の両隣に位置するホウ素および窒素は、原子として炭素と似た構造を持っており、これらの元素で構成された材料は構造および性質において多くの共通点を持っている。その顕著な例がダイヤモンドと c -BN である。

しかし、 C 系と BN 系材料は異なっている性質もあり、たとえば、黒鉛と h -BN は酷似した層状構造をお互いに持っているが、黒鉛は黒色で導電性を有しているのに対し、 h -BN は白色の絶縁体である。同様にダイヤモンドと c -BN においても、硬度はダイヤモンドの方が2倍ほど高く、両者とも化学的に安定な物質であるが、ダイヤモンドは耐熱性および鉄との反応性で劣る。

この様な、B-C-N 系材料の類似点と相違点は、多くの材料科学者の興味を集め、B-N,B-C,C-N 系材料のように、高圧および低圧相における B-C-N 三元系の混晶や固溶体の探索が盛んになった。そして、1971 年に T. Ya. Kosolapova らによって最初の BCN の合成の報告が行われた⁶⁰⁾。Kosolapova らは N₂ 雰囲気中で B と C の粉末を焼成することによって、低圧相 BCN の化合物を合成した。その後も様々な方法で気相合成が試みられ、低圧相では BCN と BC₂N の 2 つの化合物が生成されるということが近年では明らかとなってきた。初期の気相合成法では、目的としている BCN 化合物である BCN と BC₂N が準安定相ということもあり、合成は容易ではなく、C 相と h-BN に相分離してしまうことが多かった。このような問題を SASAKI らは BCl₃ と CH₃CN を反応ガスに用いて、熱 CVD を行うことによって解決している。SASAKI はこのプロセスはあらかじめ炭素-窒素結合を持った分子(CH₃CN)をそれ自身が熱分解を起こさない温度領域である 900°C 以下で BCl₃ と反応させることによって、この系の熱力学的安定相であるグラファイトや h-BN の生成を抑制が可能であると考えた。合成された BCN 生成物の組成は均一で、ほぼ B:C:N=1:2:1 であり、結晶性に関しては、六方晶の対称性を示す 2 次元シートが積層しているが、層と層の積み重なり方の規則性が認められない、いわゆるターボストラティック構造であると報告している⁶¹⁾。

一方、高圧相の BCN の合成の研究報告は Kosolapova の報告は 1 年後に行われた。1972 年、Badzian らは、黒鉛と h-BN の比率を変えたいくつかの試料を、アンビルで 14GPa まで加圧し、さらに 3300K まで加熱を行い数十秒間保持した。そして X 線回折パターンを測定すると、生成物は c-BN とダイヤモンドの混合物であり、一部はダイヤモンドと c-BN の中間の値を示すものが存在していると判明した、このような実験結果から Badzian は高圧相 BCN 材料であるダイヤモンド-c-BN 固溶体が生成されたと報告している⁶²⁾。ほかにも、グラファイト構造の BCN や CN、BN、C 化合物に様々な高圧・高温処理を施して立方晶の BCN を合成する試みが試されたが、生成される大部分はダイヤモンドと c-BN の混合相であり、熱力学的安定相でない立方晶の BCN の単相の合成は不可能なように思えた。しかし、1996 年に KOMATSU らは、火薬の爆発的衝撃力を利用する動的加圧法によって立方晶 BCN 単一相の合成を試みた。これは、高圧・高温処理の持続時間を極端に短くすることによって熱力学的非平衡状態を作り出して相転移を起こさせることを狙ったものであり、X 線回折パターンによる分析ではグラファイト構造からダイヤモンド構造の転換が起きたと報告している⁶³⁾。以上のように BCN への関心は非常に高まっているが、現状はまだ、生成物の探索が行なわれている段階であり、応用開発はまだされていないため、統一的な合成法の開発が望まれている。

1-3 研究目的

種々の優れた特性を有していることが明らかとなっている DLC 膜は、幅広い分野において工学的応用が進んでいるが、同じ、B-C-N 系非晶質薄膜である非晶質窒化炭素(CN_x)膜および非晶質窒化ホウ素(BN)膜は、優れた特性を有していることが明らかになっているにもかかわらず、作製法や作製条件によって構造や機械的特性が大きく変化してしまうため、DLC 膜ほど工学的応用が進んでいないのが現状である。

本研究の目的は、簡便かつ膜構造および機械的特性の制御可能な薄膜作製法であるスパッタリング法を取り上げ、窒化炭素および窒化ホウ素非晶質薄膜合成時における成膜時のスパッタガス、試料台電位、放電電力などが膜の構造および機械的特性に及ぼす影響について検討を行い、その工学的応用に関して、下記の項目についての研究を行ない、工業的な指針を得ることである。

- (1) B-C-N 系材料の気相合成法の歴史からそれぞれの薄膜の研究動向について検証した。(第 1 章)
- (2) Ar-N₂系スパッタガスを使用した RF 反応性スパッタリングによる CN_x 膜の作製について、反応ガス中の N₂ 分圧と試料台電位が膜の構造に及ぼす影響について検討した。(第 2 章)
- (3) h-BN をターゲットに用いたスパッタリング法による BN 膜の作製時における RF 電力が膜構造に及ぼす影響について検討した。(第 3 章)
- (4) 第 2 章および第 3 章で作製した CN_x 膜および BN 膜に対して、硬度、無潤滑状態での摩擦係数および潤滑状態での摩擦係数測定を行い、機械的特性を評価した。(第 4 章)
- (5) 第 1 章から第 4 章までの総括を行い、CN_x 膜および BN 膜の適応先について言及した。(第 5 章)

参考文献

- 1) 大谷杉郎 ; 炭素・自問自答,p.29(裳華房,1997)
- 2) 滝雄介,高井治 ; 表面技術, 47, 7,407(1996)
- 3) 伊与田正彦;炭素の辞典,p.3(朝倉書店)
- 4) 若槻 雅夫;高圧力の科学と技術,4,4,200(1995)
- 5) 下村 光,坂本 幸弘 ; 表面技術協会第 127 回講演大会講演要旨集,p.72(2013)
- 6) F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, ; Nature,176,51(1955)
- 7) W. von Bolton ; Z.Elektrochem,17,971 (1911)
- 8) H.Z. Schmellenmeier ; Z.Phys Chem DDR 9, 205, 349 (1956)
- 9) B.V. Spitsyn and B.V. Derjaguin ; USSR Patent No. 339134(1956)
- 10) W.G. Eversole, US patents 3,030,187, 3,030,188, filed July 23, 1958, issued April 17,1962;
Canadian patent 628,567(1961)
- 11) G. William, Eversole, personal communication, circa(1965)
- 12) C.G. Suits, talk to American Chemical Society meeting, Rochester NY, November 3(1960)
- 13) Angus.J. c., Will, H. A. and Stanko, W. S. : J. Appl. Phys. 39 : 2915(1986).
- 14) Derjaguin, B. V. and Fedosee, D. V. : Diamond wrought by man, Mir Publisher Moscow(1980)
- 15) N. Setaka, S. Matsumoto, M. Kamo, Y. Sato, Ouyoh Butsuri, 52, 29(1983)
- 16) H. Schmellenmeier, Z. Phys. Chem.,205 ,349(1956)
- 17) A. Heisen, Ann. Phys. (Berlin) ,457 (1-2),23 (1958)
- 18) S. Aisenberg and R. Chabot ; J. Appl. Phys.,42 ,2953(1971)
- 19) W. Jacob. W. Muller. Appt. Phys.Lett., 63. 1771 (1993)
- 20) A. C. Ferrari and J. Robertson ; Physical Review, B61, 14095 (2000)
- 21) 斉藤秀俊,田中章治 ; NEW DIAMOND, 28, 3,6(2012)
- 22) 斉藤秀俊 ; DLC 膜ハンドブック ,p.17(NTN,2006)
- 23) A. Y. Liu and M. L. Cohen ; Science, 271, 53(1989)
- 24) A. Y. Liu and M. L. Cohen ; Phys. Rev, 53(1990)
- 25) 高井治, 滝雄介 ; NEW DIAMOND, 3, 4, 4(1997)
- 26) N. UMEHARA, et al. ; Proc. Int. Conf. Metallurgical Coat. Thin Films, 151 (1998)
- 27) K. ADACHI, et al. ; Proc. World Trib. Congress III, 64275 (2005)
- 28) 野老山, 他. ; 機械学会論文集(C 編), 69, 686, 2824 (2003)
- 29) 野老山貴行, 梅原徳次, 他. ; トライボロジスト, 54, 6, 406(2009)
- 30) 大竹 尚登 ; DLC 成膜とその応用, NTN TECHNICAL REVIEW No.77 (2009)
- 31) Wang et al. ; J. Appl. Phys., 101, 13501(2007)

- 32) Li et al ; Appl. Phys. Letts., 81, 1113(2002)
- 33) T. Ohana et al. ; Diamond and Related Materials,10, 1093 (2001)
- 34) 青野祐美,仁田昌二 ; アモルファス窒化炭素膜の作製と ULSI 用層間絶縁膜への検討,103(2002)
- 35) S. Nitta et al : Diamond and Related Materials,12 ,219 (2003)
- 36) W. H. Balmain, J. Prakt. Chem., 27, 422(1842)
- 37) W. H. Balmain, J. Prakt. Chem., 37, 494(1844)
- 38) R. S. Pease, Acta Cryst., 5, 356(1952)
- 39) L. G. Carpenter and P. J. Kirby, J. Phys. D, 15, 1143(1982)
- 40) H. P. R. Frederikse, A. H. Kahn, A. L. Dragoo and W. R. Hosler. J. Am. Ceram. Soc., 68, 131(1985)
- 41) R. H. Wentorf ; J. Chem. Phys., 26, 956(1957)
- 42) K.Watanabe, T.Taniguchi and H.Kanda ; Phys. Status. Solidi, A201, 2561(2004)
- 43) 長祥隆 ; セラミックス工学ハンドブック, p.118 (日本セラミックス協会, 1989)
- 44) F.R.Corrigan, F.P.Bundy ; J.Chem.Phys, 63, 3812(1975)
- 45) 中村勝光 ; ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用, p.123 (株式会社シーエムシー出版, 2008)
- 46) F. Meyer and R. Zappner ; Ber., 54, 560(1921)
- 47) M. J. Rand and J. F. Roberts ; J.Electrochem. Soc., 115, 426(1968)
- 48) S. B. Hyder and T. O. Yep ; J.Electrochem.Soc., 123, 1721 (1976)
- 49) M. Sokolowski, A. Sokolowska, a. Rusek, Z. Romanowski, B. Gokieli, M. Gajewska ; J.Cryst.Growth. 52, 165(1981)
- 50) 稲川幸之助 ; 真空, 31, 623(1988)
- 51) N. Puychevriier and M. Menoret ; Thin solid Films, 36, 141(1976)
- 52) Woehler et al. ; Ann. Chim. Phys., 3, 52, S, 63(1958)
- 53) Moissan ; C. r., 118, S, 556(1894)
- 54) Joly ; Compt. Rend, 97, S, 456(1883)
- 55) THEVENOT F (Ecole Nationale Supere' rieure des Mines, Saint - Etienne, FRA) ; NATO ASI Ser E ,185, 87(1990)
- 56) 河本邦仁他 ; Journal of the Ceramic Society of Japan, 100, 6, 853(1992)
- 57) V. Kulikovskiy et al. ; Diamond & Related Materials, 18, 27(2004)
- 58) Ruqiang Bao, Douglas B. Chrisey ; J Mater Sci, 46, 3952(2011)

- 59) 神崎昌郎他 ; 日本機械学会 2004 年度年次大会講演論文集(1), 487(2004)
- 60) T.Ya.Kosolapova et al. ; Sintered Materials and Components, Plenum Publ. Corp., New York, 22(1971)
- 61) J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K. M. Krishnan & Bartlet ; Synth. Met., 34, 1(1989)
- 62) A. R. Badzian ; Mater. Res. Bull., 16, 11, 1385(1981)
- 63) T. Komatsu, M. Nomura, Y. Kakudate & S. Fujiwara ; J. Mater. Chem., 6, 11, 1799(1996)

第2章 反応性RFスパッタリングによるCN_x膜の作製に及ぼすスパッタガスの影響

1-1 緒言

非晶質窒素含有炭素(CN_x)は種々の優れた物性を持つと報告されており DLC と比較して硬度は劣るものの、摩擦摩耗や電気特性において優位性をもつ可能性を秘めている。また、CN_x は DLC と同様に、物理気相法(PVD)および化学気相法(CVD)などの薄膜形成プロセスを用いることで、比較的容易に様々な材料に成膜が可能であり、幅広い分野において産業的応用が期待されている。

CN_x 膜は作製法および作製条件によって構造および物性は大きく変化し、これまでに報告されている中では CN_x の窒素含有量は最大で 45%程度で、C-C 結合, C-N 結合, C=N 結合および C≡N 結合など種々の結合状態¹⁾が報告されている。また、各々の作製法および作製条件により、構造は大きく変化し、統一的な見解は得られておらず、系統だった研究が必要である。また、CN_x は DLC と同じように添加元素を制御することにより、様々な材料特性の向上を図ることが可能である。また、反応性スパッタリング法は、スパッタ時に反応ガスを添加することにより化合物等の作製が可能であり、添加元素の制御が比較的容易である。本章では、RF 反応性スパッタリングによる CN_x の作製を目的とし、スパッタガスの N₂ 分圧および試料台電位が膜構造に及ぼす影響について検討した。

1-2 実験方法

RF 反応性スパッタリングによる CN_x 膜および比較のための DLC 膜の作製は、RF4 元マグネトロンスパッタリング装置(RFS-30W/真空機械株式会社)を用いて行った。RF4 元マグネトロンスパッタリング装置の図 2-1 に装置の概略図を示す。

本装置は、真空チャンバー、拡散ポンプ、油回転ポンプ、電離真空計、RF 電源およびチラーから構成されている。チラー起動後、試料をチャンバー内の試料台にのせ、真空ポンプで 2×10^{-3} Pa まで排気後 Ar および N₂ ガスを導入し、ニードル弁によりガス流量を調節する。その後バタフライバルブにより圧力を調整し、13.56MHz の高周波をターゲットに印加し、スパッタリングを行った。

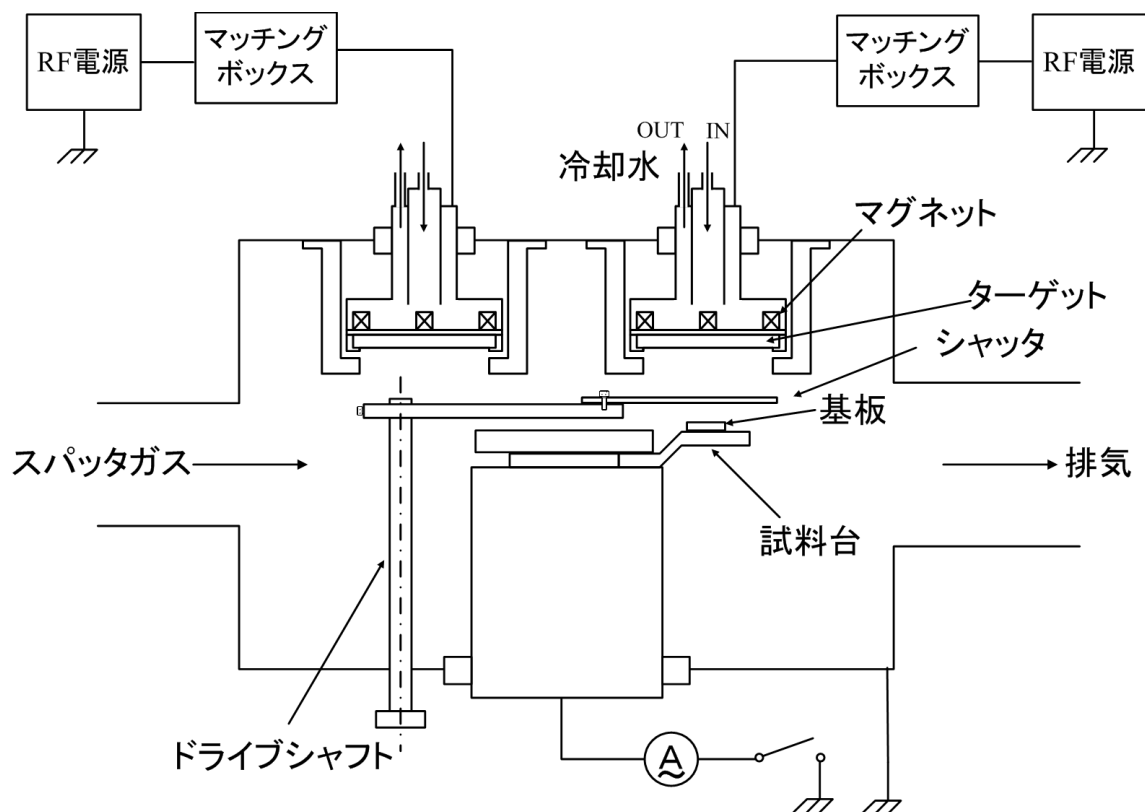


図 2-1 RF4 元マグネトロンスパッタリング装置の概略図

本実験では基板として Si 単結晶ウエハを使用した。基板の前処理として、バッファードフッ酸(100:1 SA 高純度バッファードフッ酸/ステラケミファ株式会社)による酸洗を行った。表 2-1 にバッファードフッ酸による前処理条件を示す。前処理はバッファードフッ酸

(NH₄HF₂)に 5 分間浸漬し、酸洗を行った後、純水により水洗を行い、最後にエタノールに一瞬浸漬し、脱水を行った。

本実験で用いたバッファードフッ酸は半導体製造プロセスで用いられる Si 基板やガラス基板のエッチングで用いられるものであり、これを用いて酸洗することで Si 表面の自然酸化層を除去²⁾し、基板の表面エネルギーを高めることにより、膜と基板の密着力を強くすることが可能である。

表 2-1 バッファードフッ酸による前処理条件

処理工程	組成	濃度 %	処理時間 min	温度 °C
酸洗	バッファードフッ酸 NH ₄ HF ₂	4	5	室温
脱水	エタノール C ₂ H ₅ OH	99	—	室温

表 2-2 に CN_x 膜および比較のための DLC 膜の成膜条件を示す。成膜条件はターゲットにグラファイト、基板には 10 分間アセトン(CH₃COCH₃)超音波洗浄による脱脂を行った後、バッファードフッ酸(100:1 SA 高純度バッファードフッ酸/ステラケミファ株式会社製)による酸洗を行った Si 単結晶ウエハを用い、圧力;0.4 Pa、RF 出力;200 W で一定とし、試料台電位はアースおよびフローティング、スパッタガスは DLC 膜の成膜には Ar、CN_x 膜の成膜には Ar:N₂=1:1, 1:3 および 1:5、成膜時間は 60 分間とした。

また、成膜前にターゲット表面のクリーニングのために、成膜時と同様の条件で 10 分間プレスパッタを行った。

表 2-2 CN_x 膜および DLC 膜の成膜条件

基板	Si
ターゲット	グラファイト
RF 出力	W
圧力	Pa
ターゲット-基板間距離	mm
スパッタガス	Ar,Ar:N ₂ =1:1,1:3,1:5
試料台電位	アース,フローティング
成膜時間	min
	60

生成物の評価は、絶縁抵抗計を用いた 2 端子法による体積抵抗率測定を行った。さらに、走査型電子顕微鏡：SEM(sm-300/株式会社トプコン)による断面観察および膜厚測定を行った。また、原子間力顕微鏡：AFM(JSPM-5200/日本電子株式会社)による表面形状観察を行った。表 2-3 に AFM の測定条件を示す。

生成物の質的評価にはラマン分光分析装置(LabRam/Dilor Jobin Yvon)を用いたラマン分光分析を行った。さらに、フーリエ変換赤外分光光度計(Nicolet NEXUS 670/サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社)を用いたフーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)による構造および化学結合状態分析、X 線光電子分光装置(JPS-90SX/日本電子株式会社)を用いた X 線光電子分光法(XPS)による化学結合状態分析を行った。

ラマン分光分析は、励起レーザーの波長に 488nm の Ar レーザーを用い、顕微ラマン法でスペクトルの測定を行った。フーリエ変換赤外分光分析は透過法で行い、測定エリアはφ 3mm の条件で測定を行った。X 線光電子分光分析は、X 線源として Mg を用い、管球電圧は 12kV、管球電流は 25mA、パスエネルギーは 50eV の条件、試料表面に吸着した炭化水素および水のピークにより帯電補正を行った。

表 2-3 AFM の測定条件

SPM 測定情報	
クロック	333.33[μs]
走査回転角度	0[°]
フィードバックフィルタ	1.00[Hz]
ループゲイン	8
イメージオフセット	0.000×0.000[nm]
カンチレバー発振設定	
発振周波数	155.812[kHz]
出力電圧	0.480[v]
位相制御	63.604[deg]
位相反転	OFF

1-3 結果および考察

1-3-1 2端子法による生成物の体積抵抗率測定結果

図 2-2 に生成物の体積抵抗率を示す。スパッタガスに Ar のみを使用して成膜した生成物はそれぞれ、アースの場合は $0.03 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、フローティングの場合は $0.04 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、の体積抵抗率を示したのに対し、スパッタガスに Ar と N_2 の混合ガスを使用して成膜した生成物は、スパッタガスに $\text{Ar}:\text{N}_2=1:1$ を使用した際に、アースの場合は $0.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、フローティングの場合は $0.5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、スパッタガスに $\text{Ar}:\text{N}_2=1:3$ を使用した際に、アースの場合は $1.5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、フローティングの場合は $0.1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、スパッタガスに $\text{Ar}:\text{N}_2=1:5$ を使用した際に、アースの場合は $2.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、フローティングの場合は $0.5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、の体積抵抗率を示し、スパッタガスに N_2 を添加することによって、生成物の体積抵抗率が 1 桁程度、高くなっていることが認められる。これはスパッタガスに N_2 を添加したことによって、生成物中に C-N 結合が導入されたため、生成物中にわずかに存在する、電流を流すキャリアである、自由電子や自由イオンが減少したためであると考えられる³⁾。

図 2-3 に成膜中に試料台へ流れる電流値を示す。スパッタガスに Ar のみを使用して成膜した場合は、成膜開始から成膜終了まで約 17 mA の電流が流れていることが認められる。しかし、スパッタガスに Ar と N_2 の混合ガスを使用して成膜した場合は、成膜時間の経過とともに流れる電流値が徐々に減少していることが認められる。これは図 2-2 に示したように、スパッタガスに Ar と N_2 の混合ガスを使用して成膜した生成物は、Ar のみを使用して作製した生成物よりも体積抵抗率が高いため、成膜初期に試料台に入射する電子やイオンなどの荷電粒子によって、チャージアップが起きて荷電粒子の入射を妨げているためであると考えられる。また、成膜終了時点の電流値はそれぞれ、スパッタガスが Ar の場合は 16.8 mA、スパッタガスが $\text{Ar}:\text{N}_2=1:1$ の場合は 6 mA、スパッタガスが $\text{Ar}:\text{N}_2=1:3$ の場合は 2.8mA、スパッタガスが $\text{Ar}:\text{N}_2=1:5$ の場合は 1.6 mA とスパッタガス中の N_2 分圧の増加に伴い、流れる電流値が減少する傾向が認められる。これは、図 2-2 の結果より、スパッタガス中の N_2 分圧の増加に伴い、生成物の体積抵抗率が増加が起きているため、膜のチャージアップがより強く起こり、荷電粒子の入射がより強く妨げられるためであると考えられる。

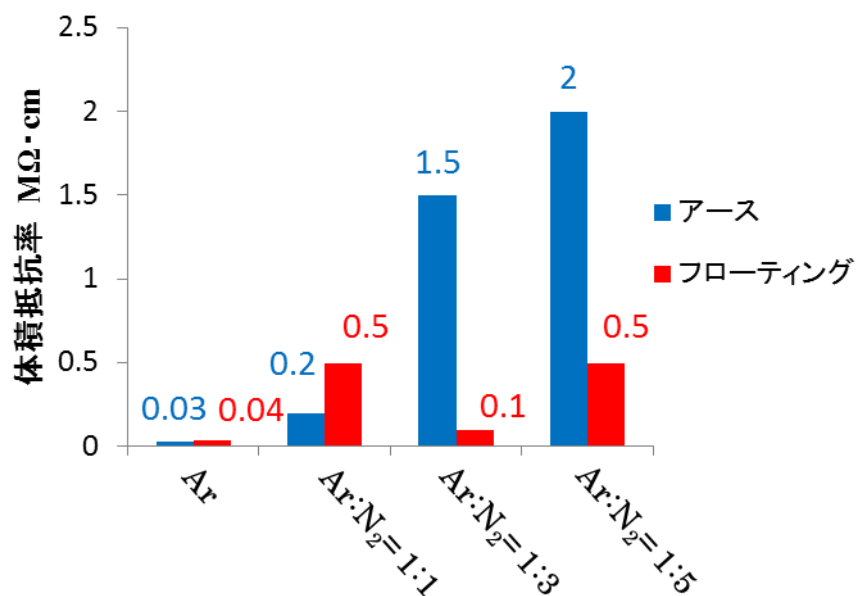


図 2-2 生成物の体積抵抗率

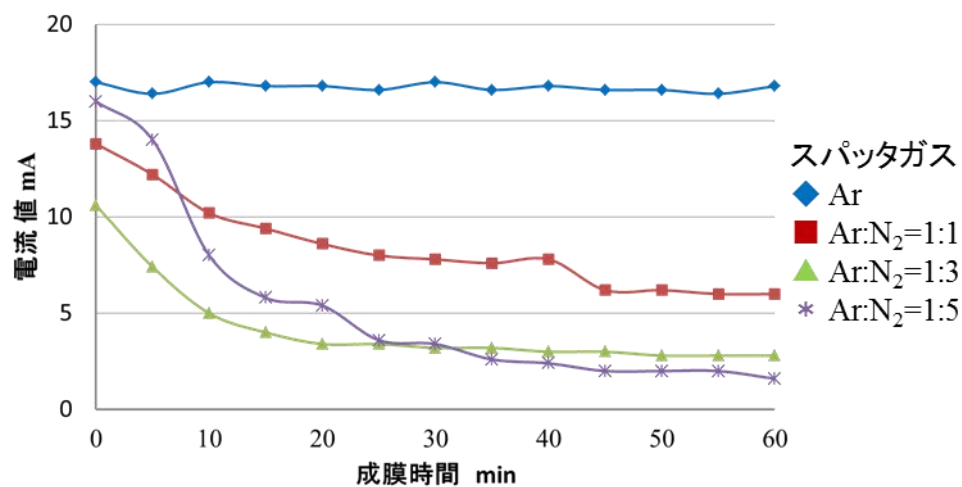


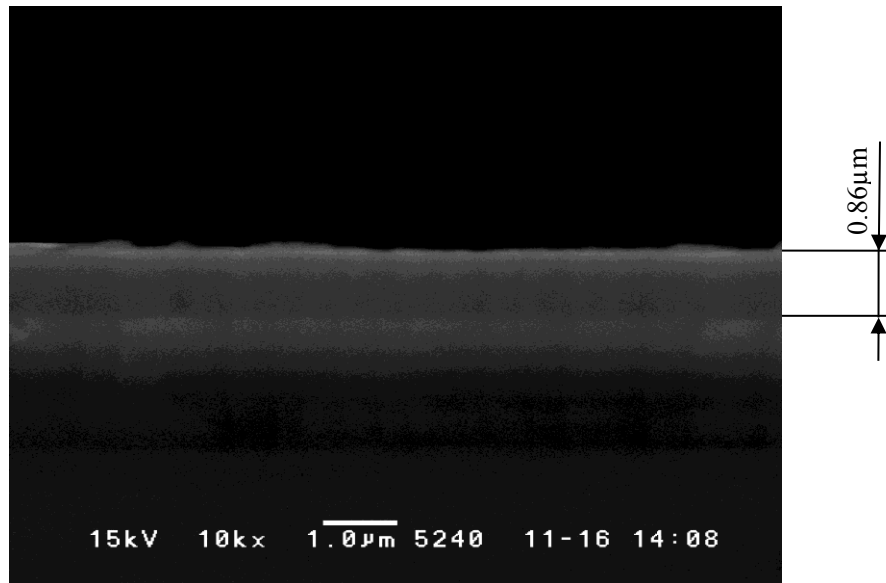
図 2-3 成膜中に試料台へ流れる電流値 [試料台電位アースの場合]

1-3-2 走査型電子顕微鏡を用いた断面観察結果

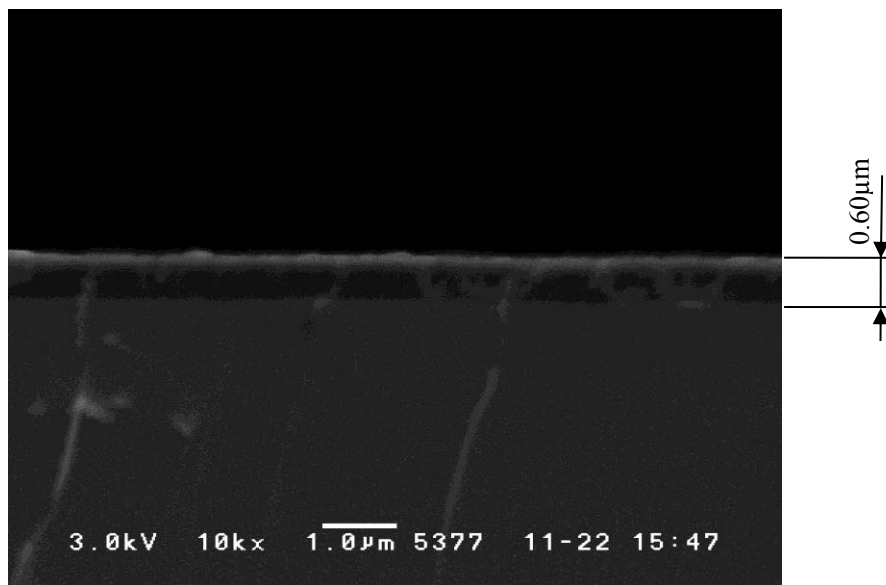
図 2-4 に生成物の断面 SEM 像(スパッタガス;Ar)を示す。生成物の膜厚は、(a)の試料台電位;アースの場合は $0.86 \mu\text{m}$ 、(b) の試料台電位;フローティングの場合は $0.60 \mu\text{m}$ であった。図 2-5 に、生成物の断面 SEM 像(スパッタガス;Ar:N₂=1:1)を示す。生成物の膜厚は、(a)の試料台電位;アースの場合は $1.36 \mu\text{m}$ 、(b) の試料台電位;フローティングの場合は $1.53 \mu\text{m}$ であった。図 2-6 に生成物の断面 SEM 像(スパッタガス;Ar:N₂=1:3)を示す。生成物の膜厚は、(a)の試料台電位;アースの場合は $1.72 \mu\text{m}$ 、(b) の試料台電位;フローティングの場合は $1.80 \mu\text{m}$ であった。図 2-7 にスパッタガスに Ar:N₂=1:5 を使用した生成物の断面 SEM 像を示す。(a)の試料台電位;アースの場合は $1.40 \mu\text{m}$ 、(b) の試料台電位;フローティングの場合は $2.79 \mu\text{m}$ であった。

スパッタガスに N₂ を添加して作製した生成物において、図 2-5(b)で示した生成物(スパッタガス;Ar:N₂=1:1, 試料台電位;フローティング)を除き、柱状構造が確認され、スパッタガス中の N₂ 分圧の増加に伴い、試料台電位をアースにして作製した生成物では柱状構造が微細化する傾向が認められる。これは、Ar に N₂ を添加したことによって、プラズマ中に N₂⁺ などのイオンが追加され、それらの量はガス中の N₂ 分圧に伴って増加する⁴⁾。したがって、試料台電位がアースの条件では、基板に発生するセルフバイアスによって、加速されたイオンによる膜のエッチングが促進されるためであると考えられる。一方、試料台電位をフローティングにして作製した場合は N₂ 分圧の増加に伴い、柱状構造が不明瞭になる傾向が認められる。これは、入射イオンによるチャージアップが起り、試料台上の基板のエッチングが妨げられたためであると考えられる。

図 2-8 に断面 SEM 像より算出した生成物の平均膜厚を示す。スパッタガスへの N₂ 添加により、膜厚が増大する傾向が確認される。これは、生成物中への N の含有により、密度および膜構造が変化したためであると考えられる。また、スパッタガスに N₂ を添加して作製した場合、試料台電位をフローティングにすることによって、さらに膜厚が増加する傾向が確認される。これは、高周波による試料台のイオンの入射状態がアースとフローティングの条件で異なるためであると考えられる。通常の高周波を利用したスパッタリングでは、試料台およびチャンバー壁面が接地されていた場合、入射するイオンで常にボンバードされている⁵⁾。しかし、フローティングの状態ではチャージアップが起り、イオンの入射が妨げられることによって、スパッタリングが起きにくくなり、堆積した粒子の再蒸発が抑えられたため、膜厚が厚くなったのであると考えられる。しかし、Ar ガスのみをスパッタガスに使用して作製した場合はアースの条件の方がフローティングよりも、膜厚が厚いことが認められる。これは、基板に入射する C⁺などのイオンがエッチングよりも堆積に働いたためであると考えられる。

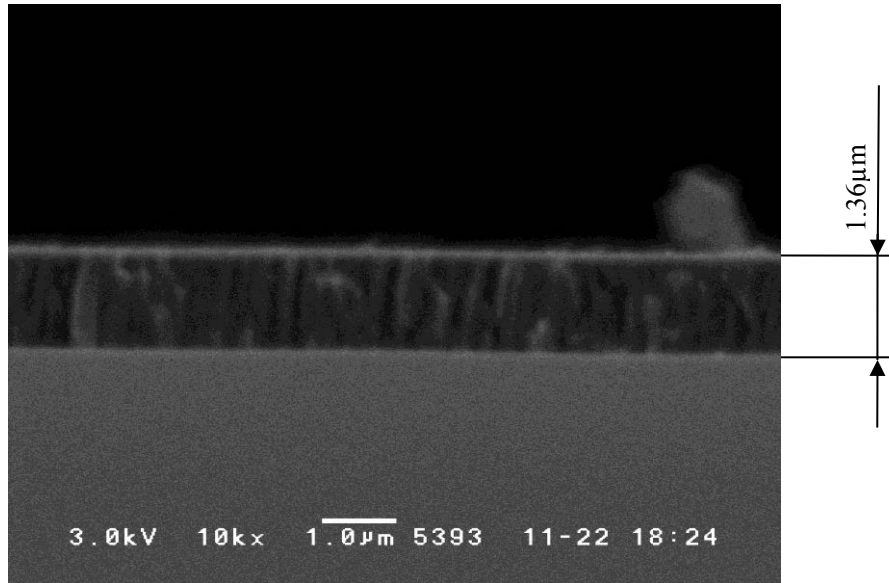


(a) 試料台電位;アース

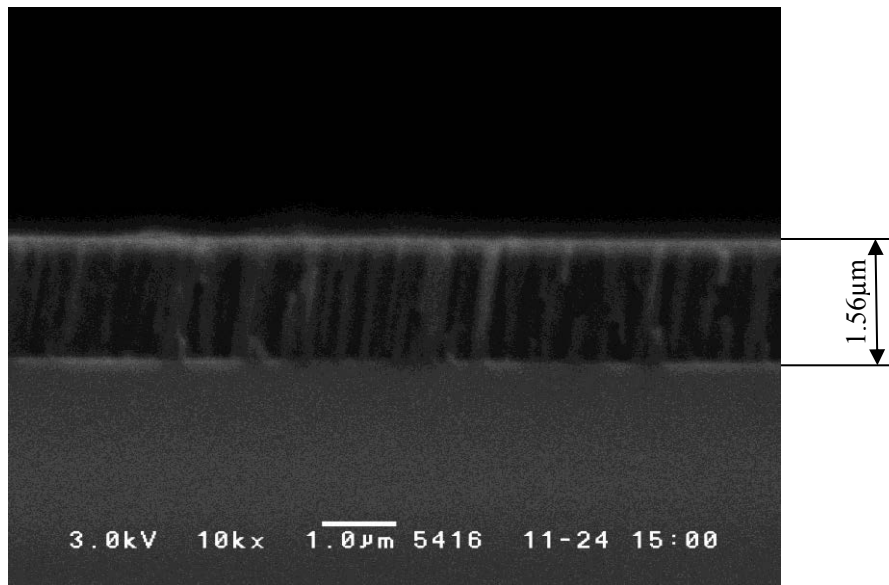


(b) 試料台電位;フローティング

図 2-4 生成物の断面 SEM 像(スパッタガス;Ar)

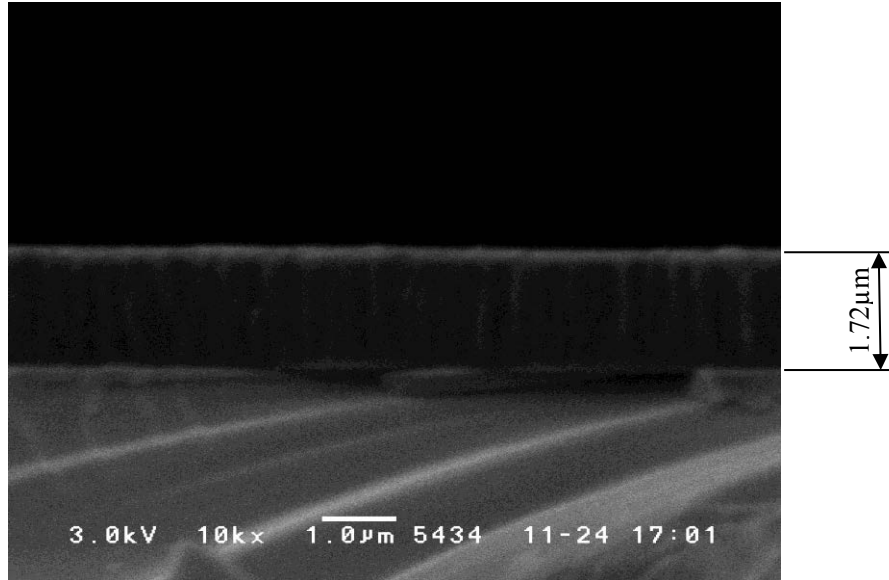


(a) 試料台電位;アース

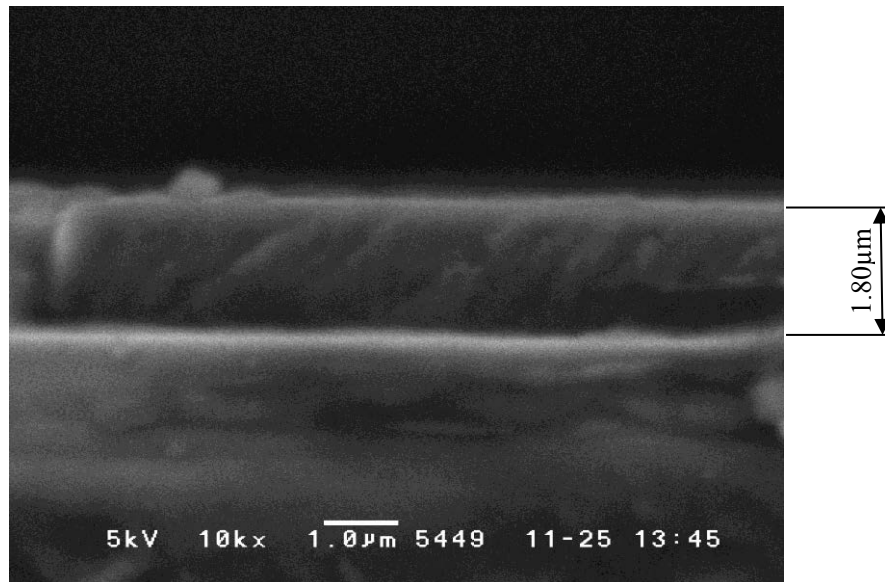


(b) 試料台電位;フローティング

図 2-5 生成物の断面 SEM 像(スパッタガス;Ar:N₂=1:1)

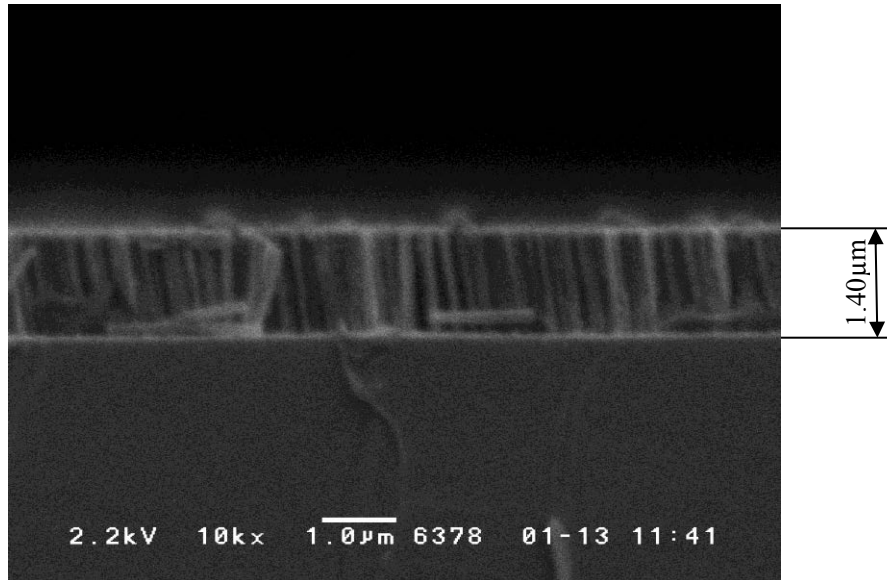


(a) 試料台電位;アース

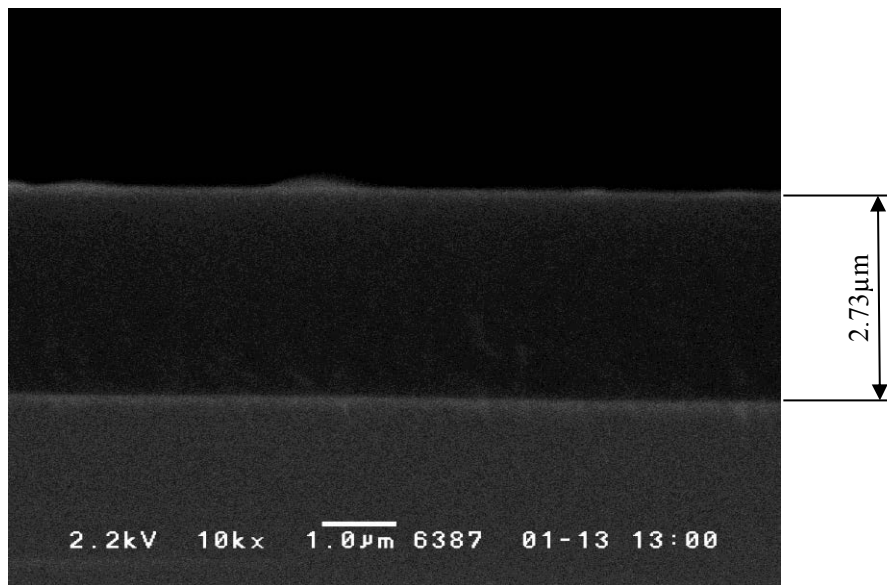


(b) 試料台電位;フローティング

図 2-6 生成物の断面 SEM 像(スパッタガス;Ar:N₂=1:3)



(a) 試料台電位;アース



(b) 試料台電位;フローティング

図 2-7 生成物の断面 SEM 像(スパッタガス;Ar:N₂=1:5)

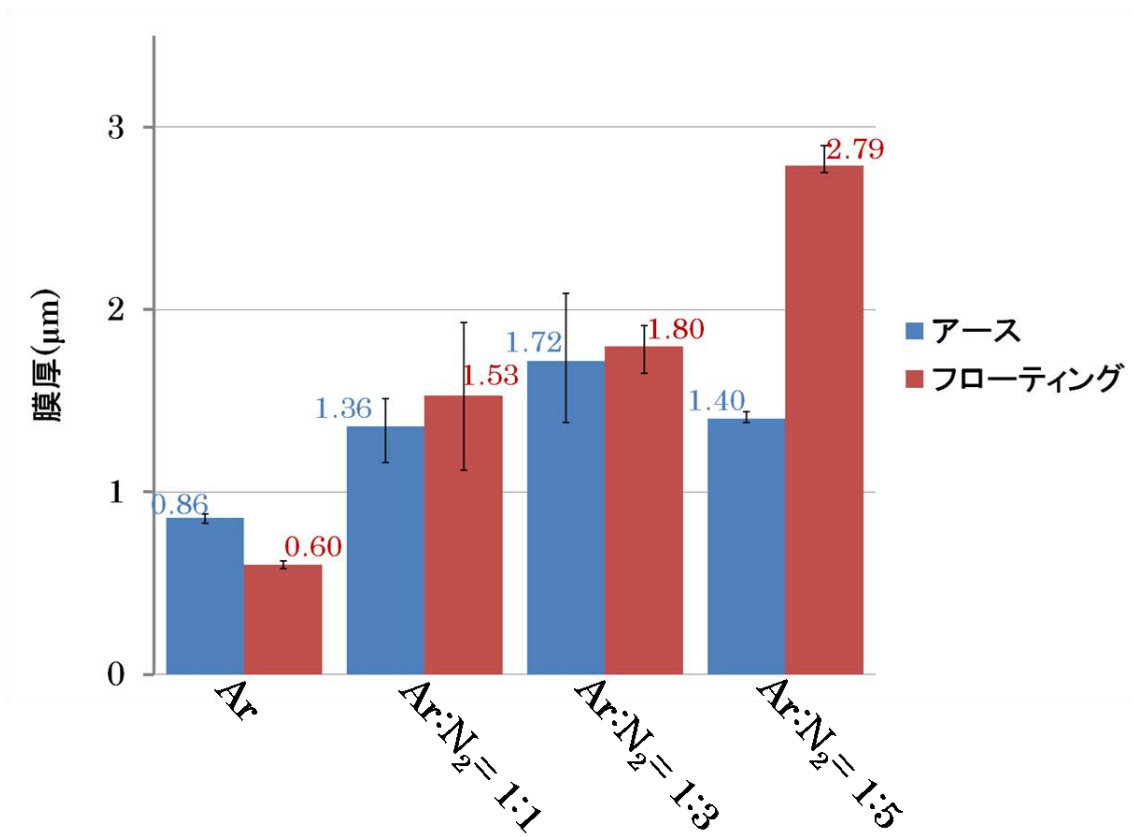


図 2-8 断面 SEM 像より算出した生成物の膜厚

1-3-3 原子間力顕微鏡を用いた表面形状観察結果

表 2-4 に AFM により測定した Si 基板および生成物の算術平均粗さを示す。成膜前の Si 基板は Ra 1.14 nm、成膜後の基板では Ra 3.01 nm~Ra 5.34 nm であり、成膜することにより、表面粗さが粗くなっていることが確認される。また、試料台電位;フローティングの場合、試料台電位;アースの場合と比較すると最大で 4.5 倍の表面粗さが確認される。これは、試料台電位;フローティングの場合、N₂ 分圧の増加に伴って、成膜中に基板へ入射するラジカルの量が増え、薄膜形成初期の核生成密度が変化したためと考えられる。

図 2-9 および図 2-10 に、生成物の表面 AFM 像(スパッタガス;Ar, 試料台電位;アース) および表面形状を示す。生成物(スパッタガス;Ar, 試料台電位;アース)の凸部の最大高さは 38.1 nm であることが認められる。図 2-11 および図 2-12 に、生成物の表面 AFM 像(スパッタガス;Ar, 試料台電位;フローティング)および表面形状を示す。生成物(スパッタガス;Ar, 試料台電位;フローティング)の凸部の最大高さは、57.4 nm であることが認められる。

図 2-13 および図 2-14 に、生成物の表面 AFM 像(スパッタガス;Ar:N₂=1:1, 試料台電位;アース)および表面形状を示す。生成物(スパッタガス;Ar:N₂=1:1, 試料台電位;アース)の凸部の最大高さは、75.6 nm であることが認められる。図 2-15 および図 2-16 に、生成物の表面 AFM 像(スパッタガス;Ar:N₂=1:1, 試料台電位;フローティング)および表面形状を示す。生成物(スパッタガス;Ar:N₂=1:1, 試料台電位;フローティング)の凸部の最大高さは、68.7 nm であることが認められる。

図 2-17 および図 2-18 に、生成物の表面 AFM 像(スパッタガス;Ar:N₂=1:3, 試料台電位;アース)および表面形状を示す。生成物(スパッタガス;Ar:N₂=1:3, 試料台電位;アース)の凸部の最大高さは、38.1 nm であることが認められる。図 2-19 および図 2-20 に、生成物の表面 AFM 像(スパッタガス;Ar:N₂=1:3, 試料台電位;フローティング)および表面形状を示す。生成物(スパッタガス;Ar:N₂=1:3, 試料台電位;フローティング)の凸部の最大高さは、104 nm であることが認められる。

図 2-20 および図 2-21 に、生成物(スパッタガス;Ar:N₂=1:5, 試料台電位;アース)の表面 AFM 像および表面形状を示す。生成物(スパッタガス;Ar:N₂=1:5, 試料台電位;アース)の凸部の最大高さは、78.8 nm であることが認められる。図 2-22 および図 2-23 に、生成物の表面 AFM 像(スパッタガス;Ar:N₂=1:5, 試料台電位;フローティング)および表面形状を示す。生成物(スパッタガス;Ar:N₂=1:5, 試料台電位;フローティング)の凸部の最大高さは、110 nm であることが認められる。

スパッタガスに N₂ を添加し、N₂ 分圧の増加および試料台電位をフローティングにすることで、生成物の凸部の最大高さが 2.88 倍に増加する傾向が認められ、試料台電位;アースで作製した生成物では凸部の先端が尖り、試料台電位;フローティングで作製した生成物

では、凸部の先端が丸くなる傾向が確認される。これは、試料台電位をアースにした場合ではプラズマと試料台間で電位差が生じるため、プラズマ中のイオンによるスパッタリングが促進されるためであると考えられる。

前述した図 2-4～図 2-7 の断面 SEM 像の結果より、柱状構造が確認された試料台電位;アースにして、スパッタガス;Ar:N₂=1:1, Ar:N₂=1:3, Ar:N₂=1:5 で作製した生成物および試料台電位;フローティングにして、スパッタガス;Ar:N₂=1:1 で作製した生成物では、表面に存在する凹凸の間隔が均等であることが確認される。これは、生成物が柱状構造を有しているためと考えられる。

表 2-4 生成物および Si 基板の算術平均粗さ Ra

	スパッタガス	算術平均粗さ Ra nm
成膜前の Si 基板	—	1.14
アース	Ar	3.52
	Ar:N ₂ =1:1	2.02
	Ar:N ₂ =1:3	3.01
	Ar:N ₂ =1:5	2.72
フローティング	Ar	3.03
	Ar:N ₂ =1:1	4.55
	Ar:N ₂ =1:3	3.05
	Ar:N ₂ =1:5	5.34

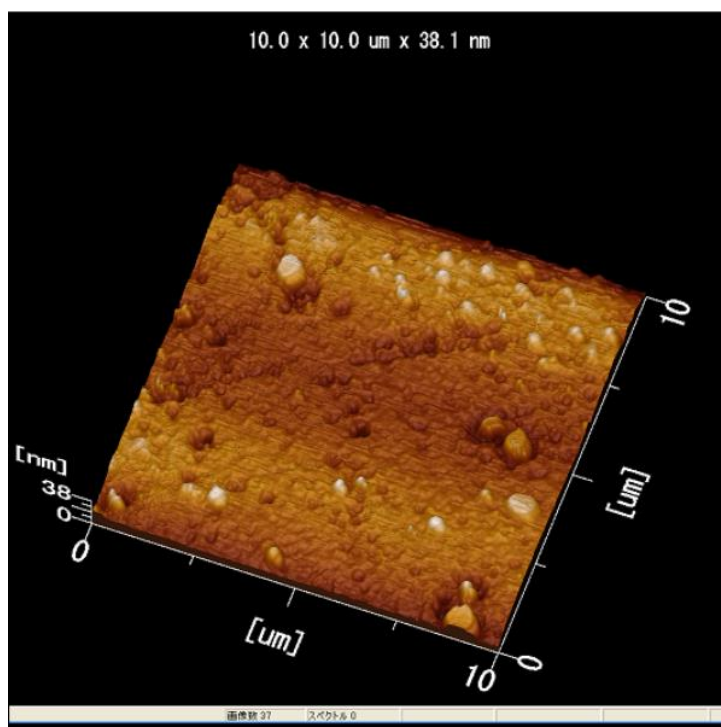
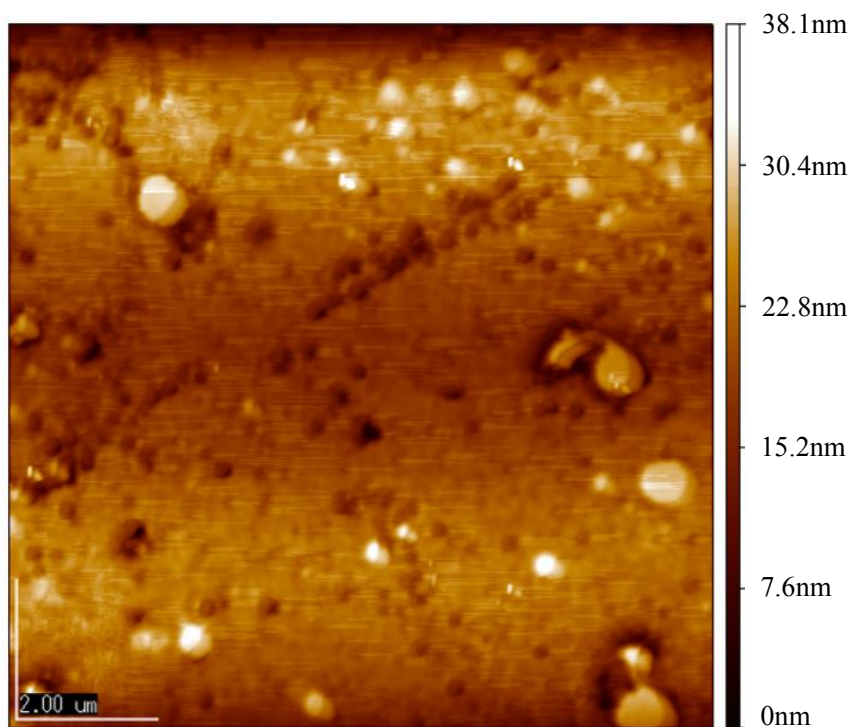


図 2-9 生成物の表面 AFM 像
(スパッタガス;Ar, 試料台電位;アース)

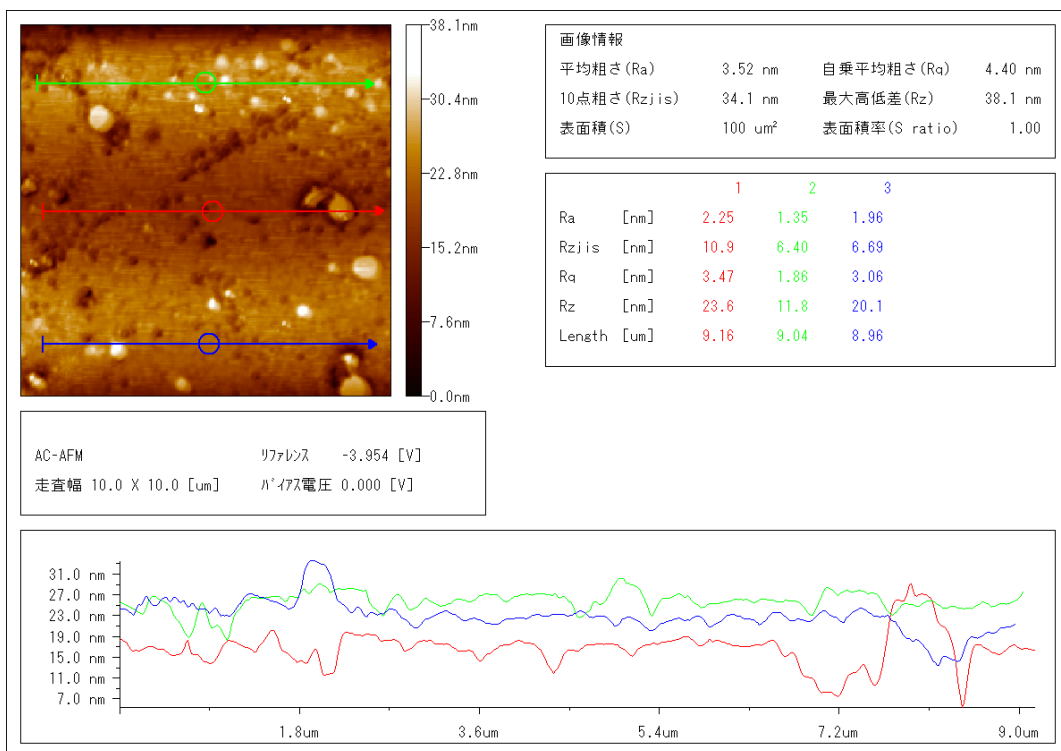
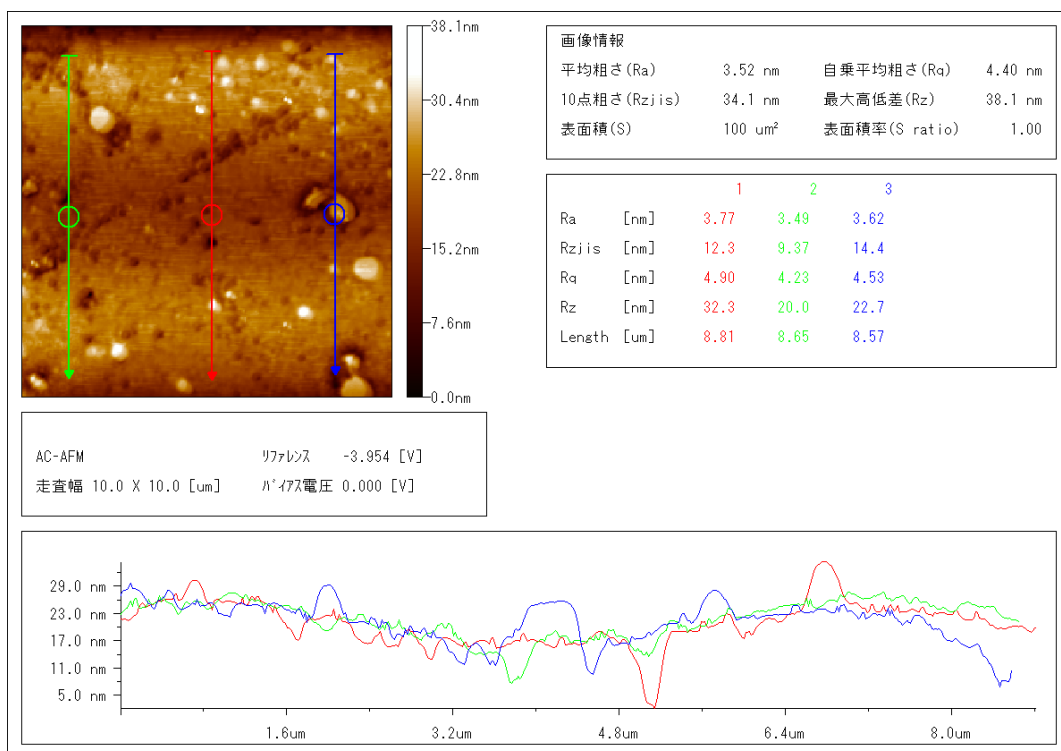


図 2-10 AFM により測定した生成物の表面形状
 (スパッタガス;Ar, 試料台電位;アース)

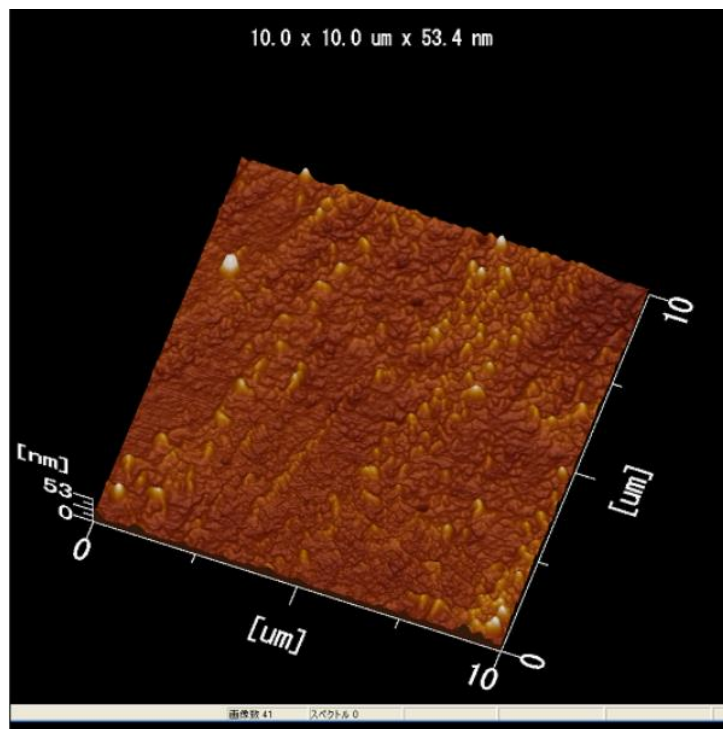
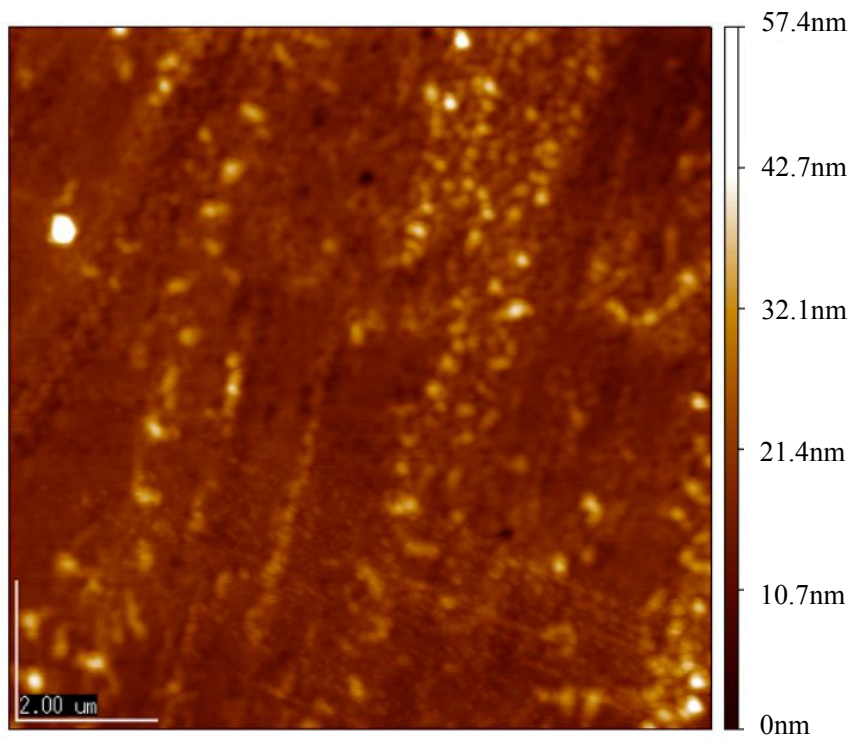


図 2-11 生成物の表面 AFM 像
(スパッタガス;Ar, 試料台電位;フローティング)

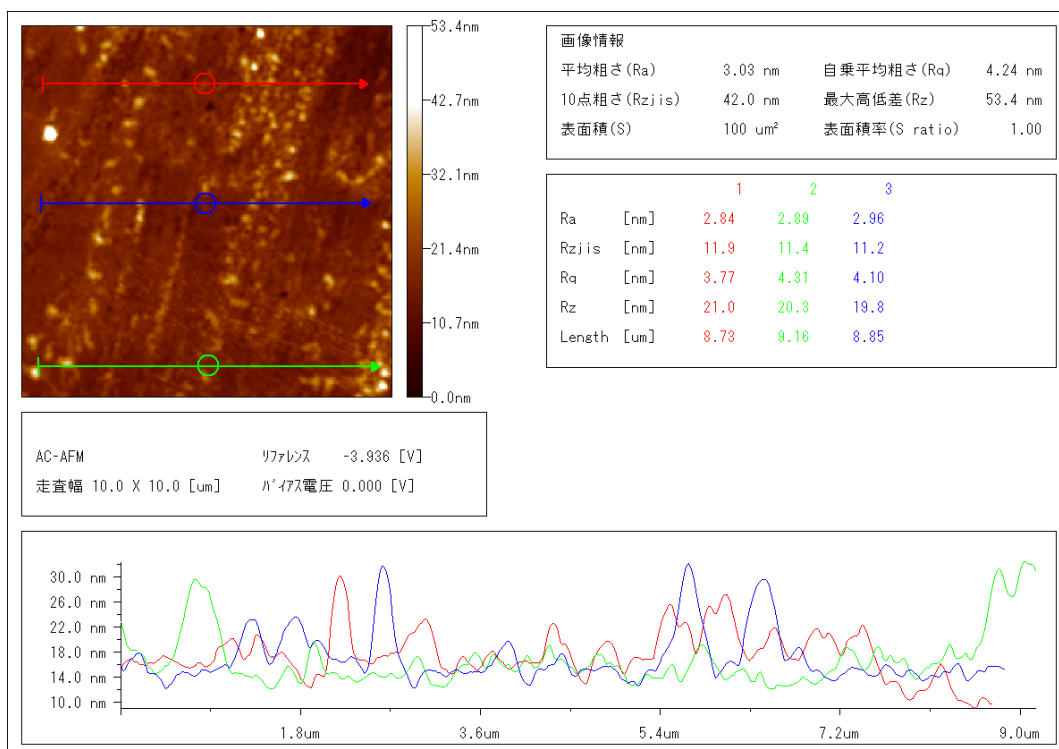
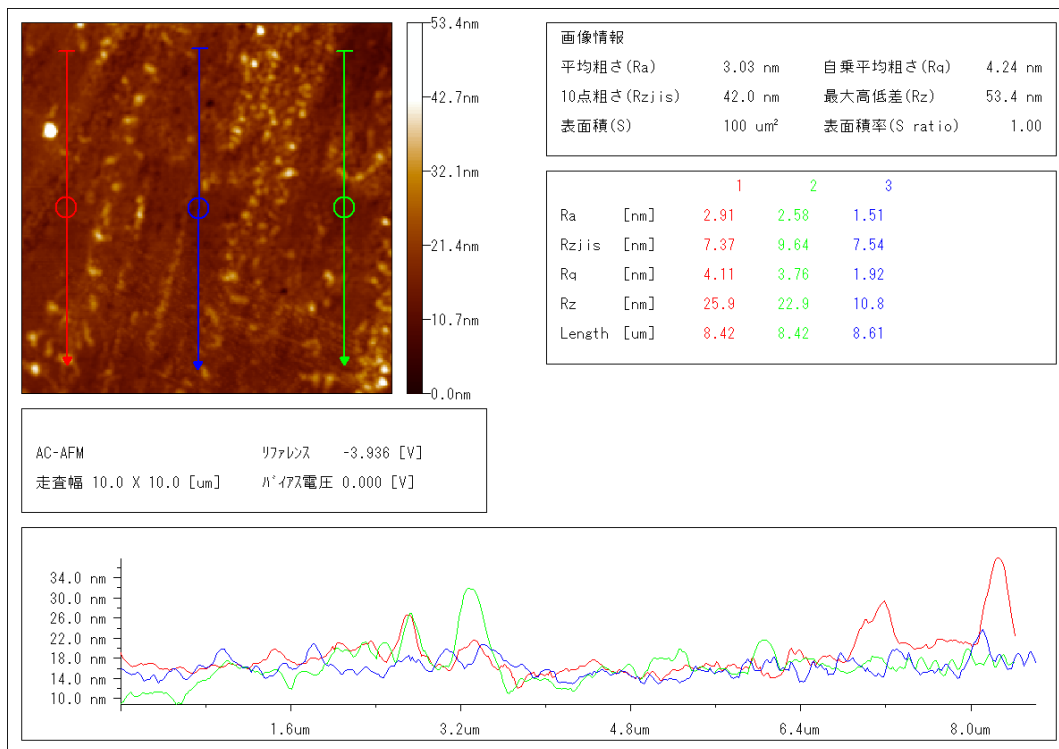


図 2-12 AFM により測定した生成物の表面形状
 (スパッタガス;Ar, 試料台電位;フローティング)

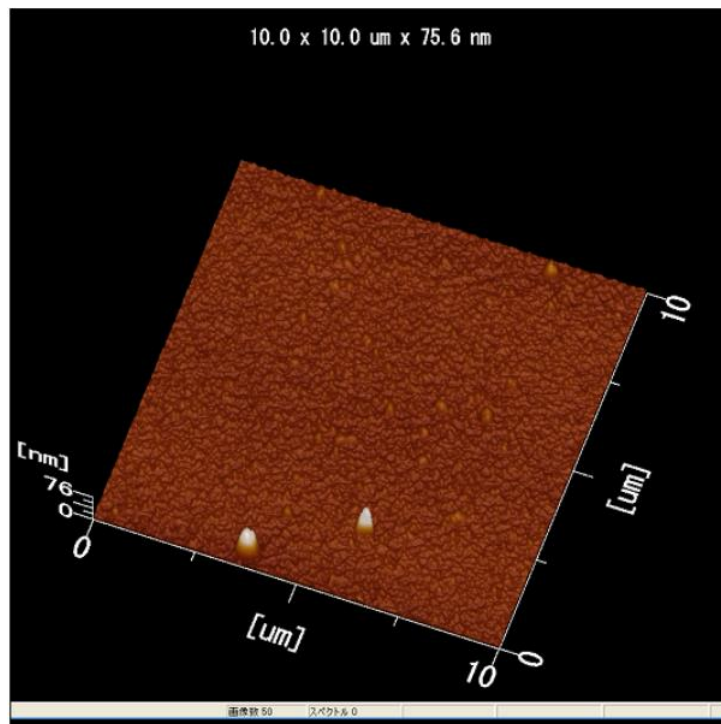
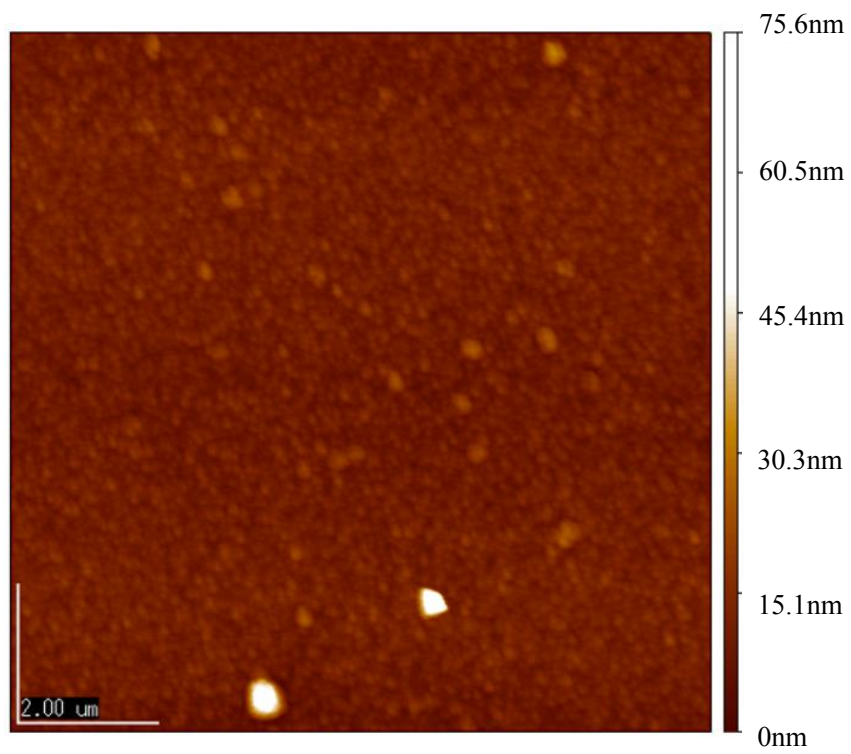


図 2-13 生成物の表面 AFM 像
(スパッタガス;Ar:N₂=1:1, 試料台電位;アース)

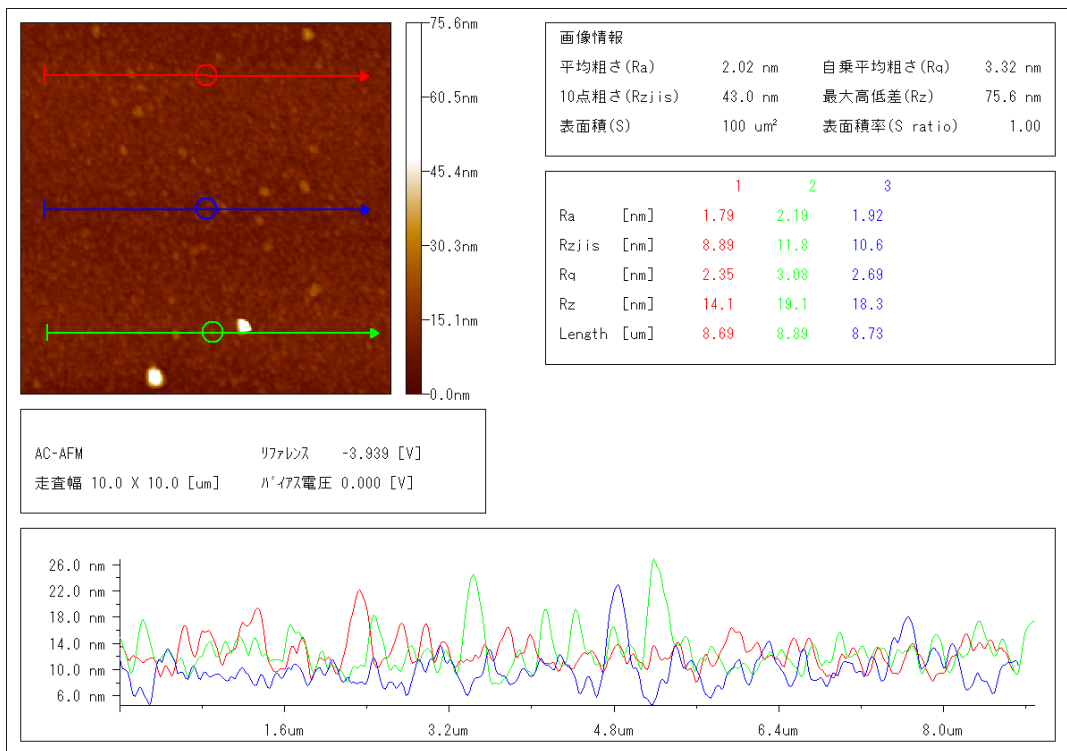
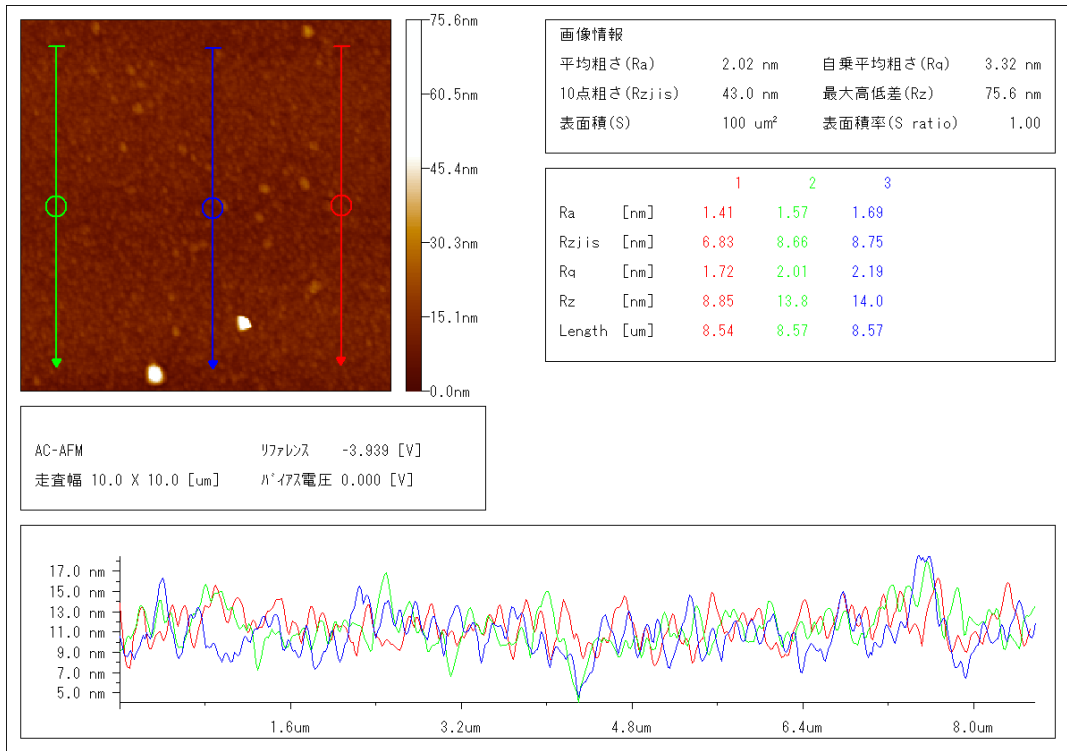


図 2-14 AFM により測定した生成物の表面形状
(スパッタガス;Ar:N₂=1:1, 試料台電位;アース)

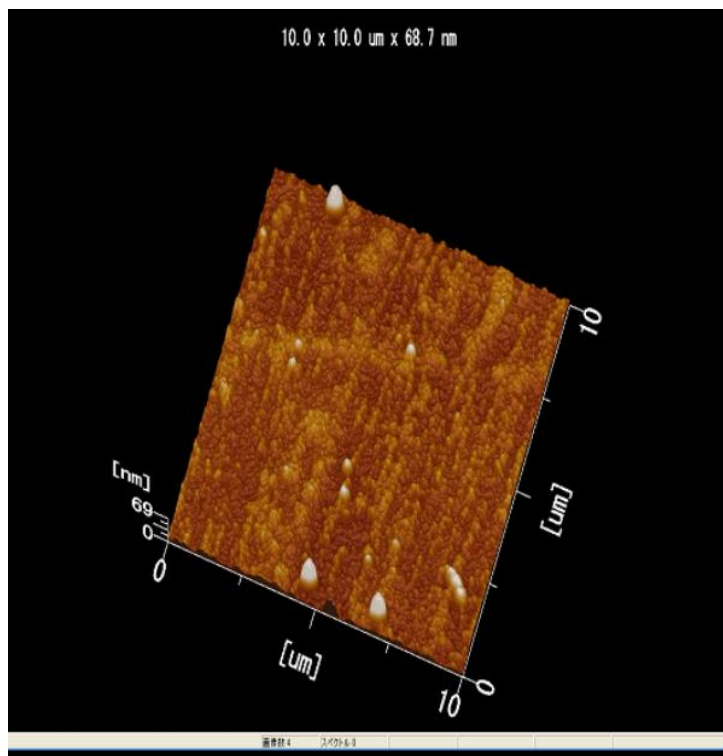
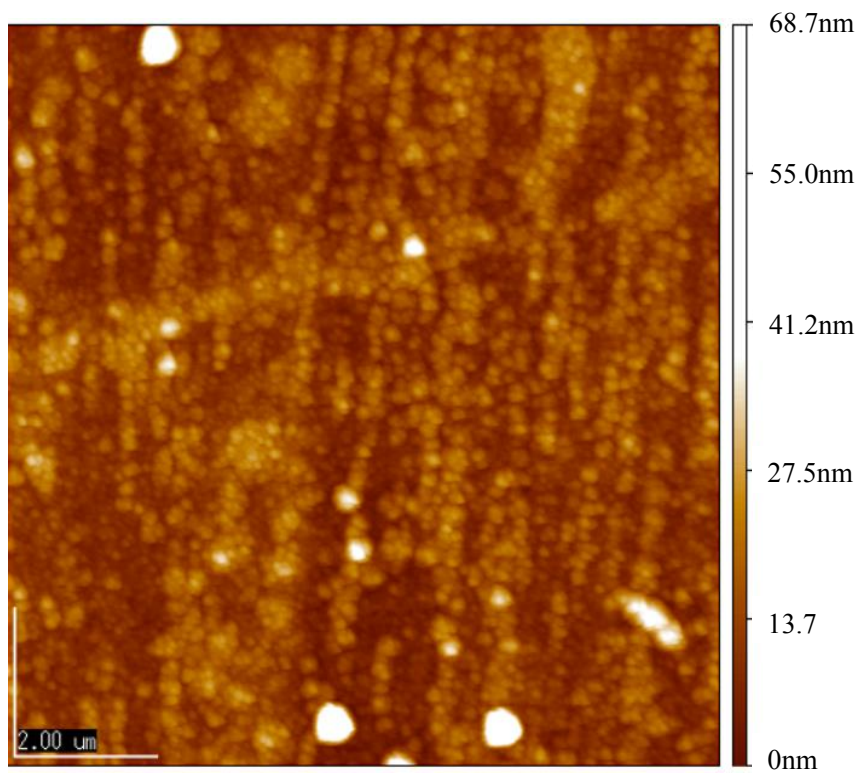


図 2-15 生成物の表面 AFM 像
(スパッタガス;Ar:N₂=1:1, 試料台電位;フローティング)

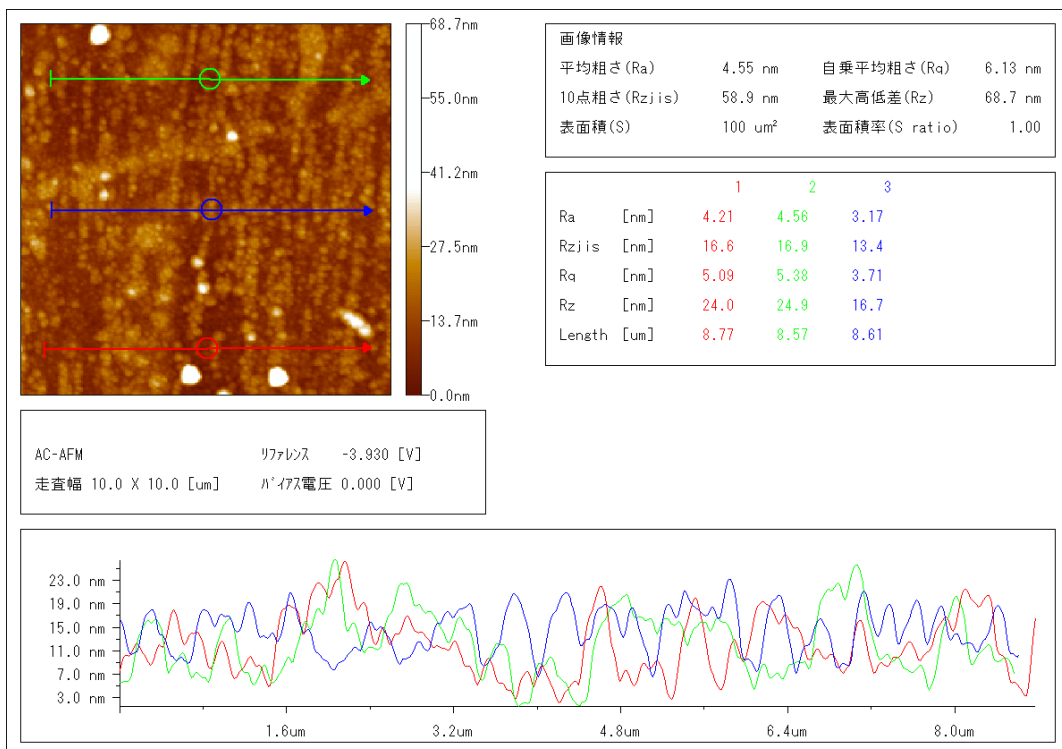
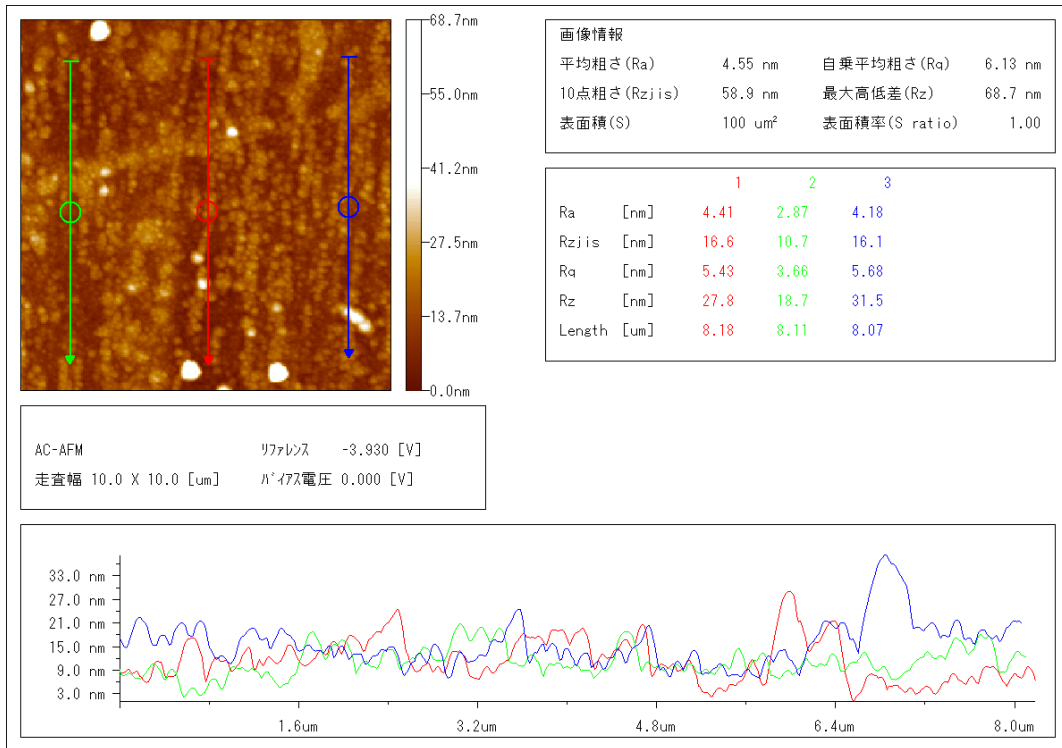


図 2-16 AFM により測定した生成物の表面形状
(スパッタガス;Ar:N₂=1:1, 試料台電位;フローティング)

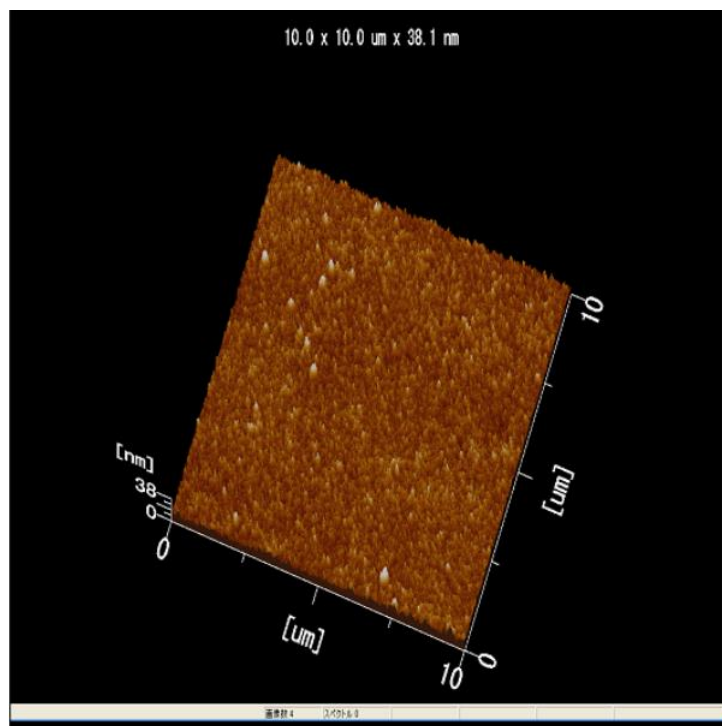
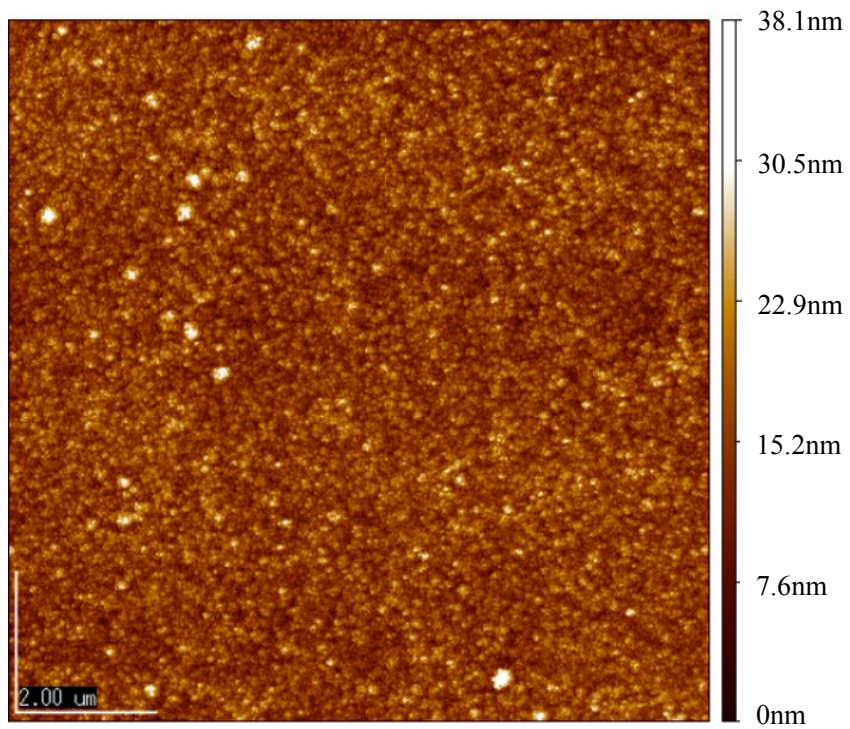


図 2-17 生成物の表面 AFM 像
(スパッタガス;Ar:N₂=1:3, 試料台電位;アース)

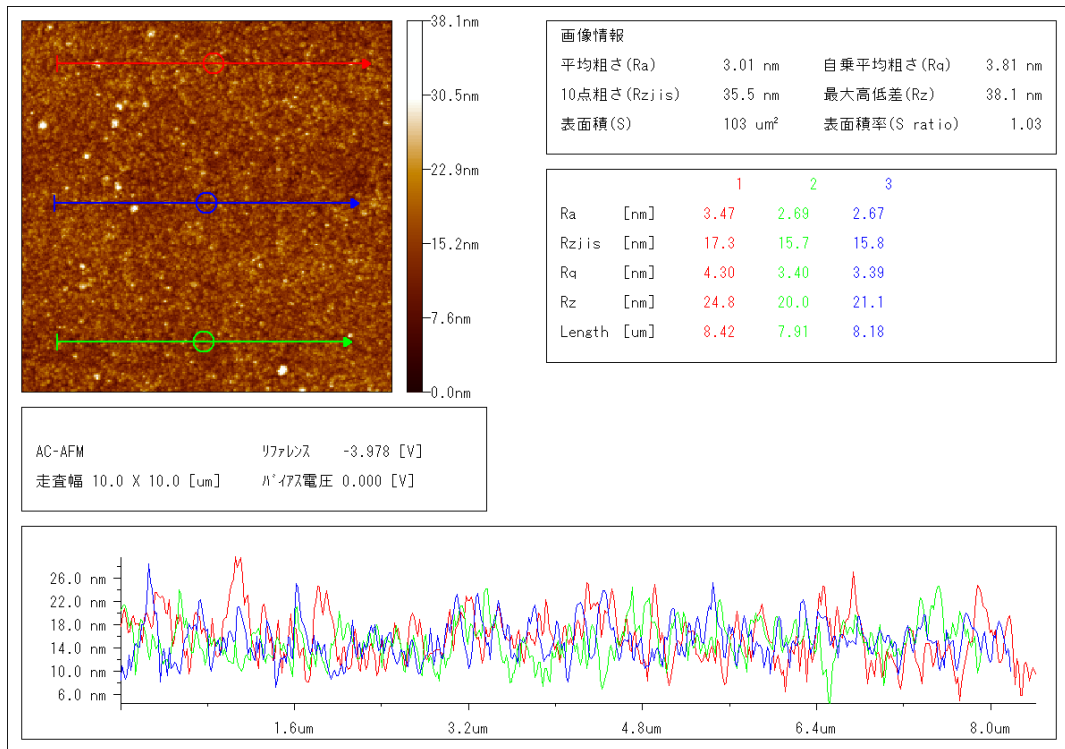
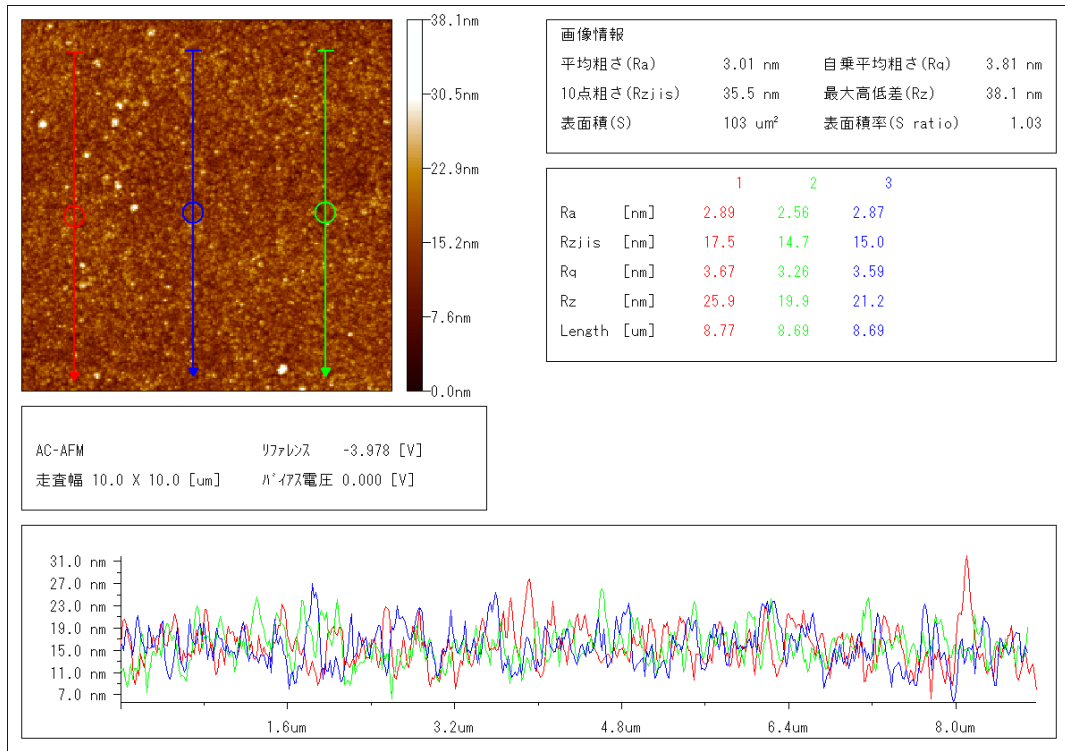


図 2-18 AFM により測定した生成物の表面形状
 (スパッタガス;Ar:N₂=1:3, 試料台電位;アース)

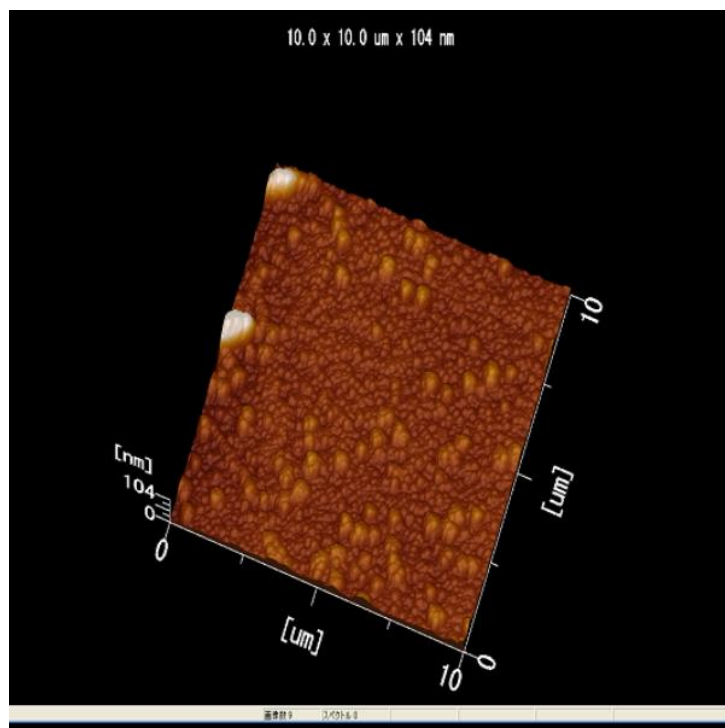
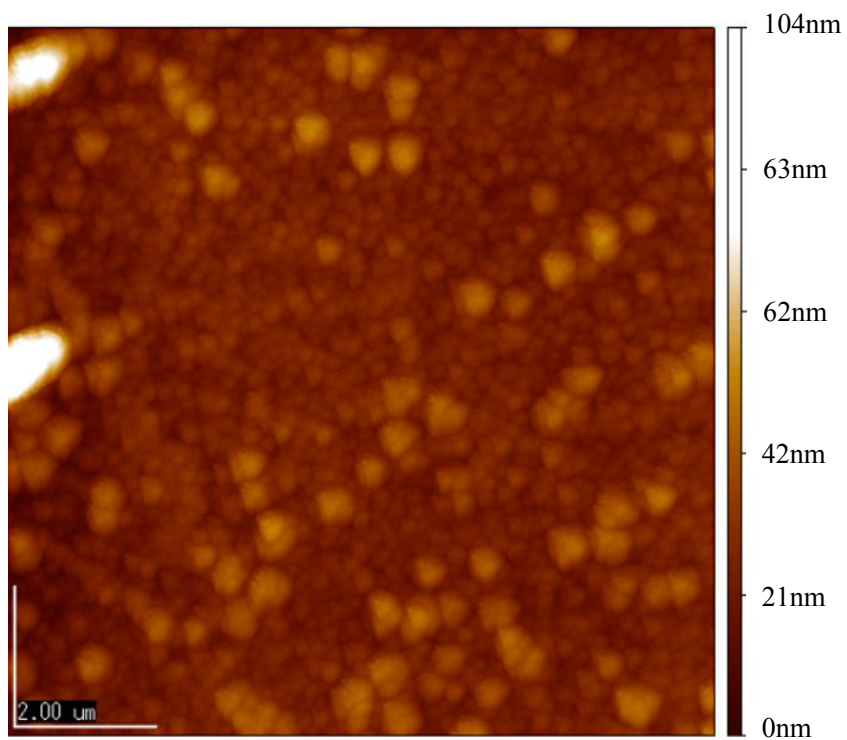


図 2-19 生成物の表面 AFM 像
(スパッタガス;Ar:N₂=1:3, 試料台電位;フローティング)

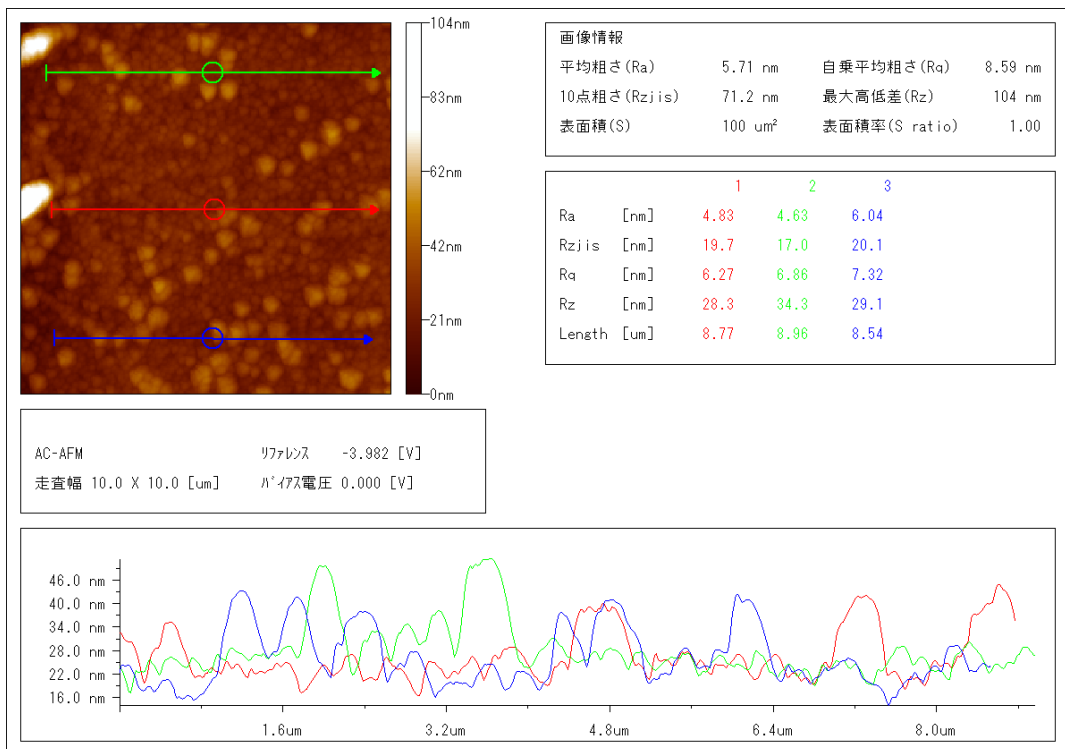
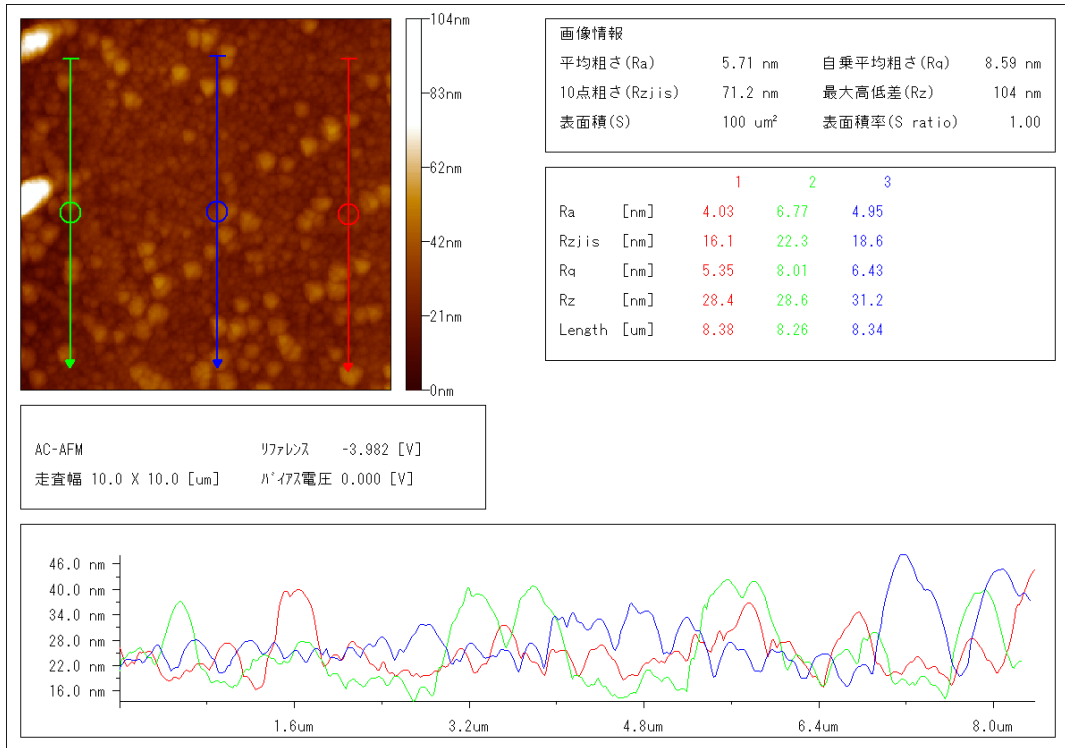


図 2-20 AFM により測定した生成物の表面形状
 (スパッタガス;Ar:N₂=1:3, 試料台電位;フローティング)

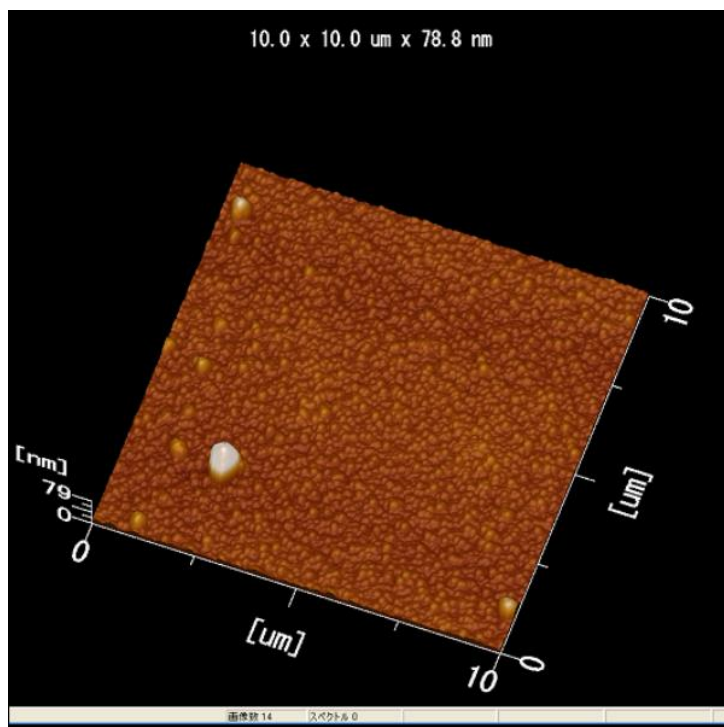
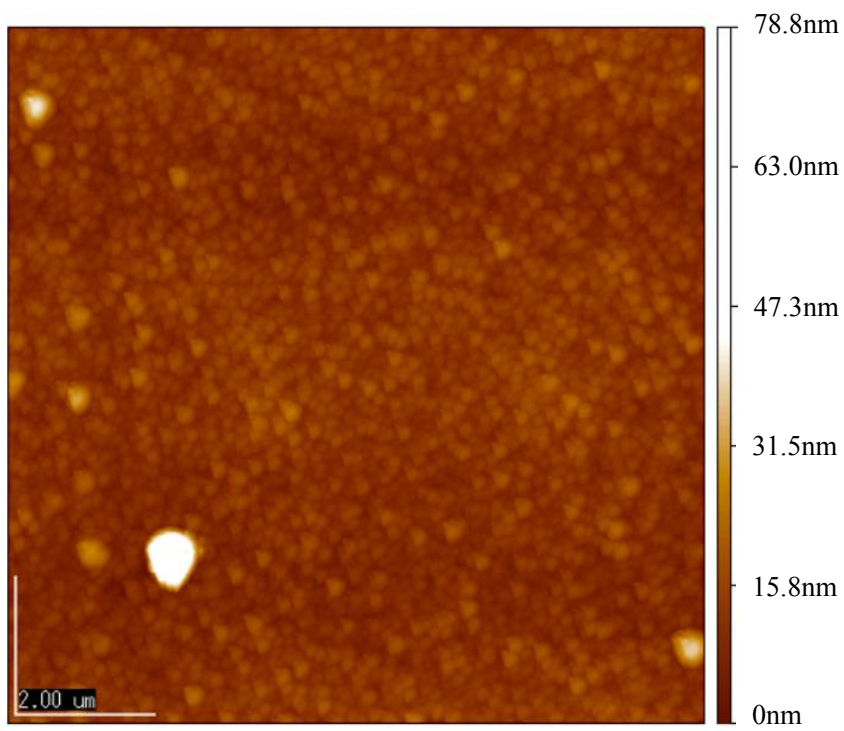


図 2-21 生成物の表面 AFM 像
 (スパッタガス;Ar:N₂=1:5, 試料台電位;アース)

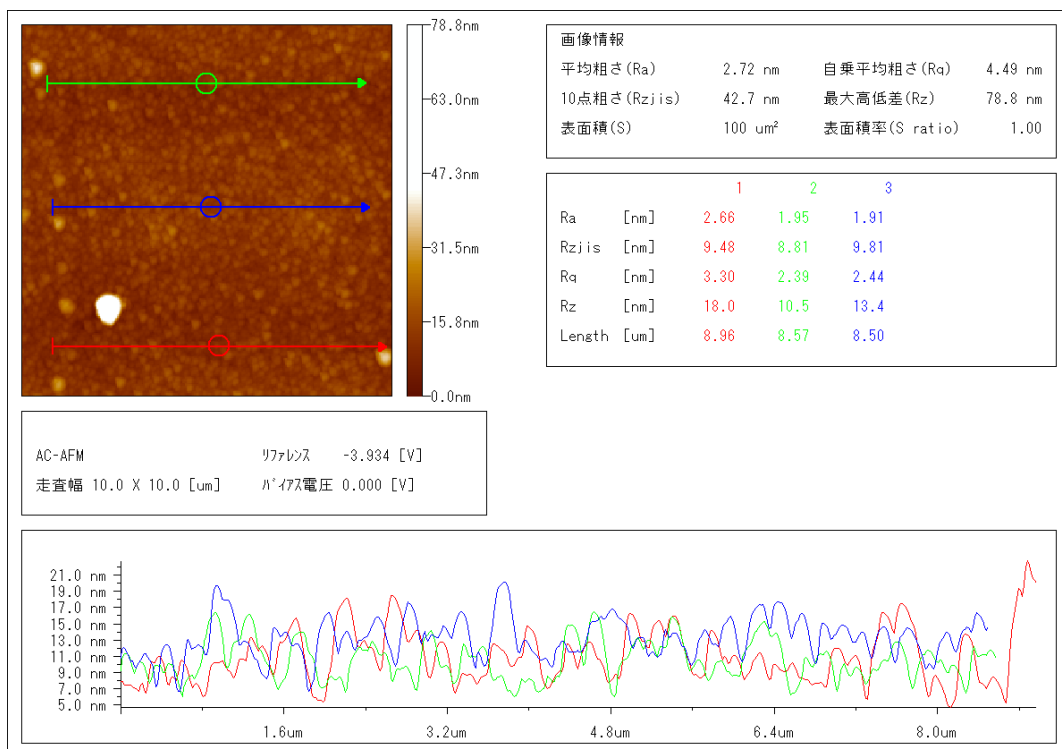
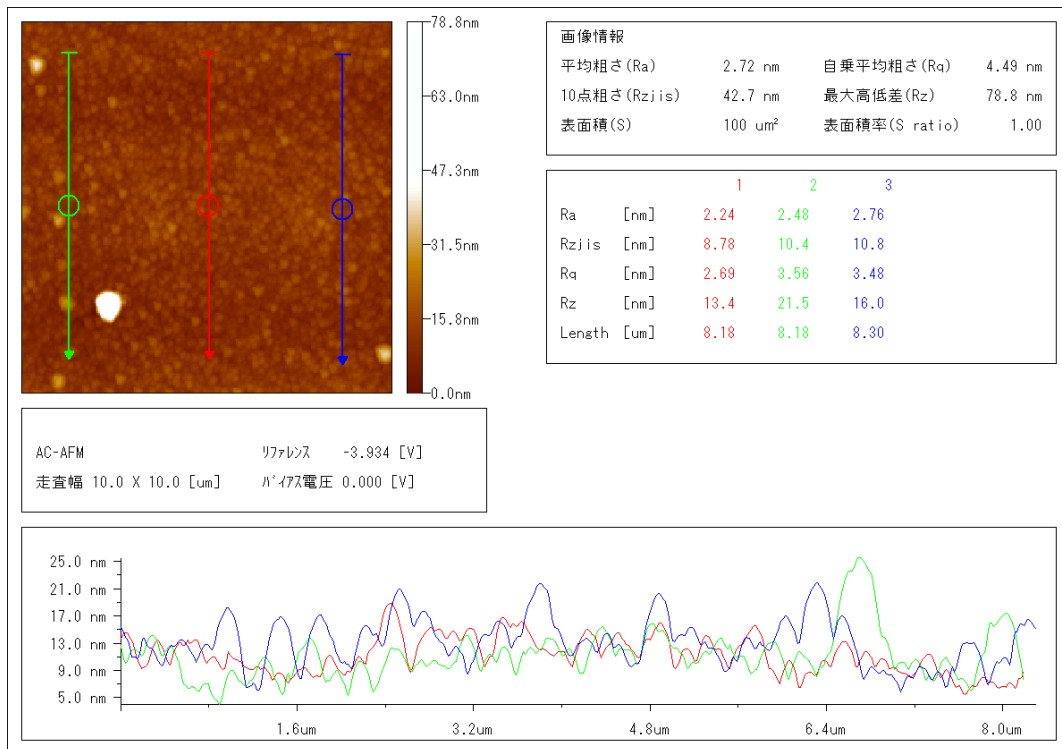


図 2-22 AFM により測定した生成物の表面形状
(スパッタガス;Ar:N₂=1:5, 試料台電位;アース)

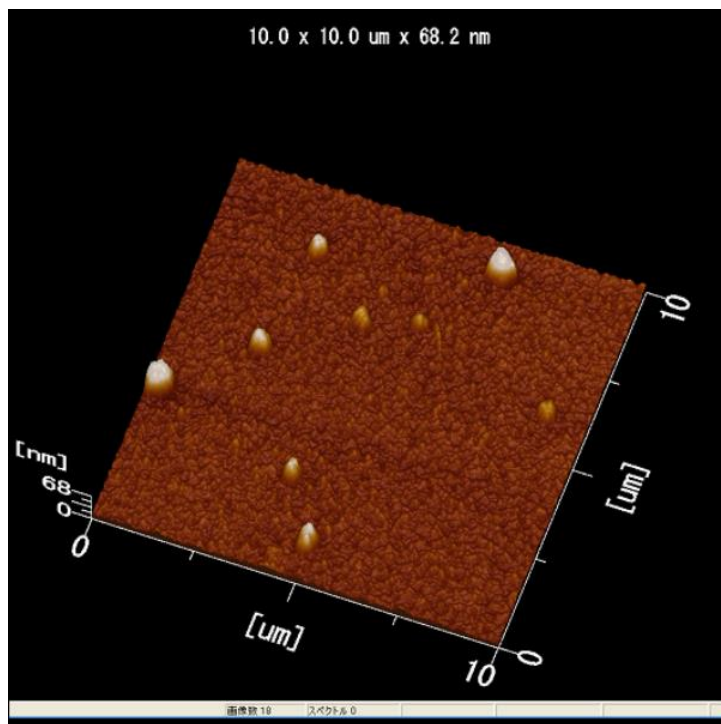
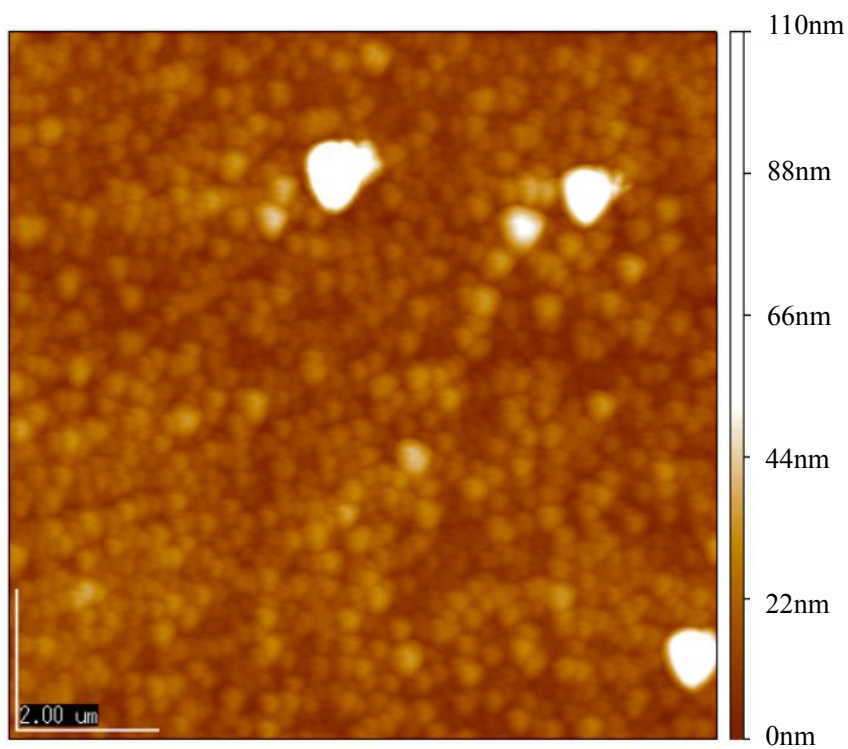


図 2-23 生成物の表面 AFM 像
(スパッタガス;Ar:N₂=1:5, 試料台電位;フローティング)

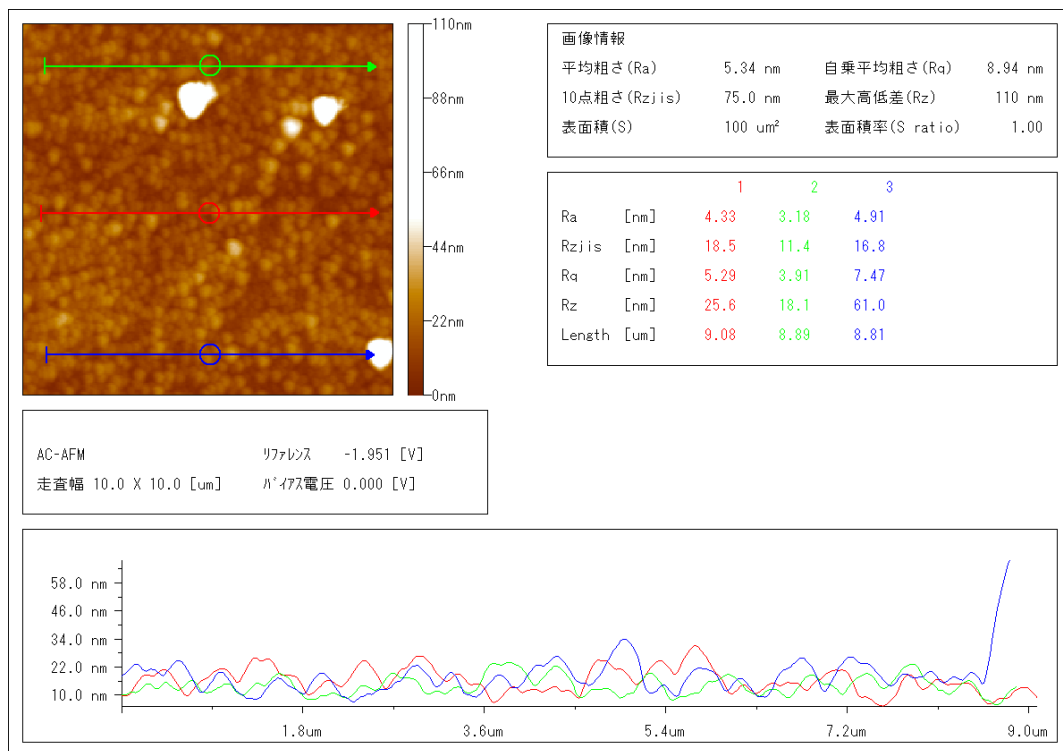
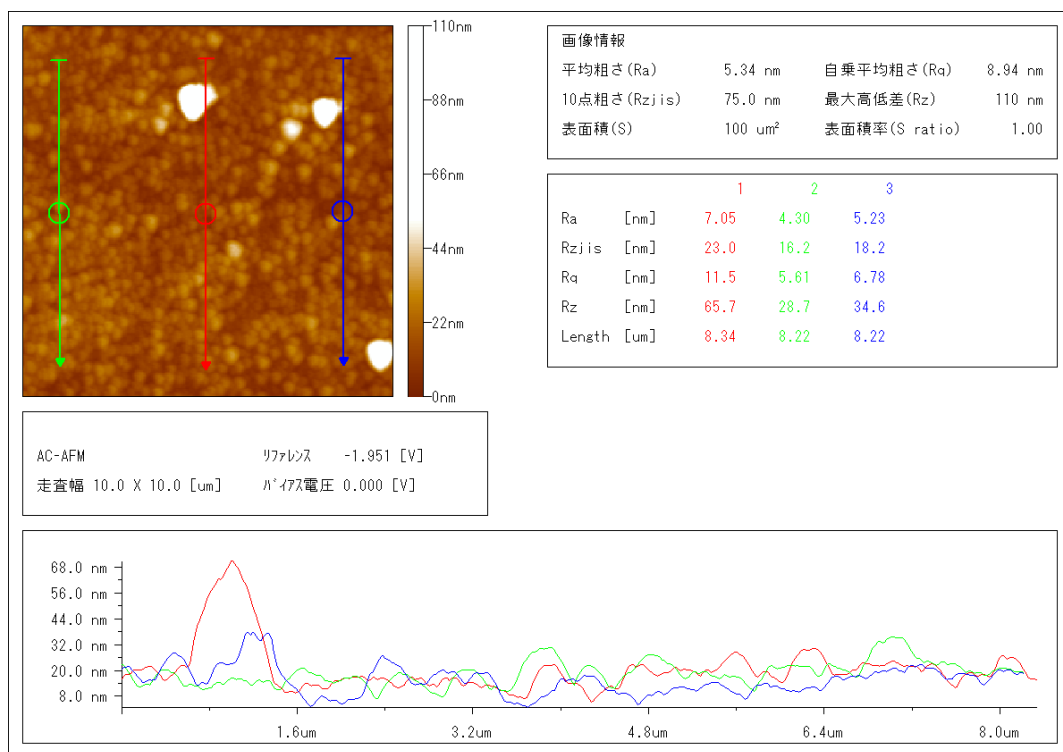


図 2-24 AFM により測定した生成物の表面形状
 (スパッタガス;Ar:N₂=1:5, 試料台電位;フローティング)

1-3-4 ラマン分光分析による質的評価結果

図 2-25 に生成物のラマンスペクトル(試料台電位;アース)、図 2-26 に生成物のラマンスペクトル(試料台電位;フローティング)を示す。ラマン分光分析の結果、アースおよびフローティングのいずれの生成物においても 1580 cm^{-1} 付近のグラファイト構造に起因する G バンドピーク、構造欠陥に起因する 1350 cm^{-1} 付近の D バンドピークが認められ、波形より DLC と同様の構造⁶⁾であると考えられる。また、これらのラマンスペクトルに対して波形分離を行い、各ピークの面積比を算出した。図 2-27 に算出したラマンスペクトルピークの強度比を示す。各スペクトルの面積比を算出した結果、アースの条件で作製した場合、スパッタガス中の N_2 分圧の増加に伴い、構造欠陥に起因する D バンドの比率が低くなることが確認される。一方、フローティングでは、いずれの生成物も G バンドと D バンドの比率はほとんど変化せず、一定であることが確認される。これは、前述の断面 SEM 像の結果と同様に、試料台電位がアースの状態では入射するイオンにより膜のエッチングが促進されるため、膜中の安定な構造が残り、構造が微細化したためであると考えられる。

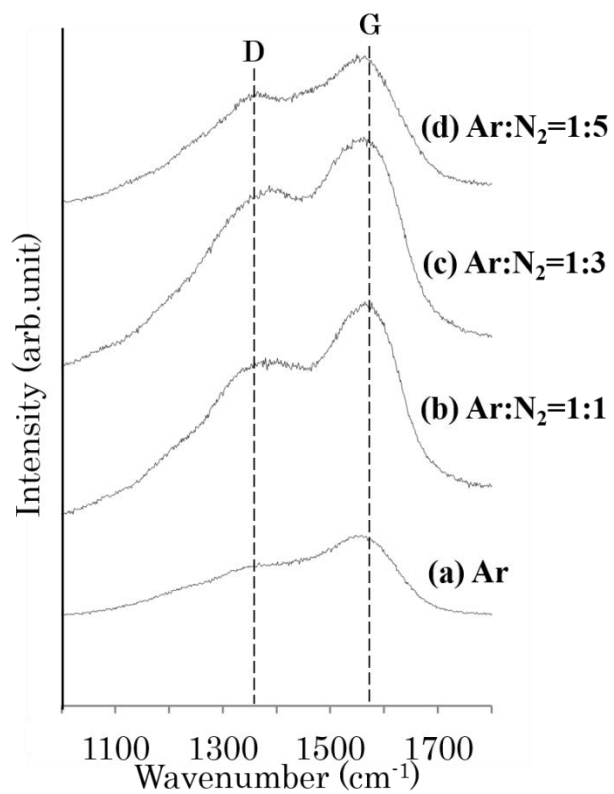


図 2-25 生成物のラマンスペクトル(試料台電位;アース)

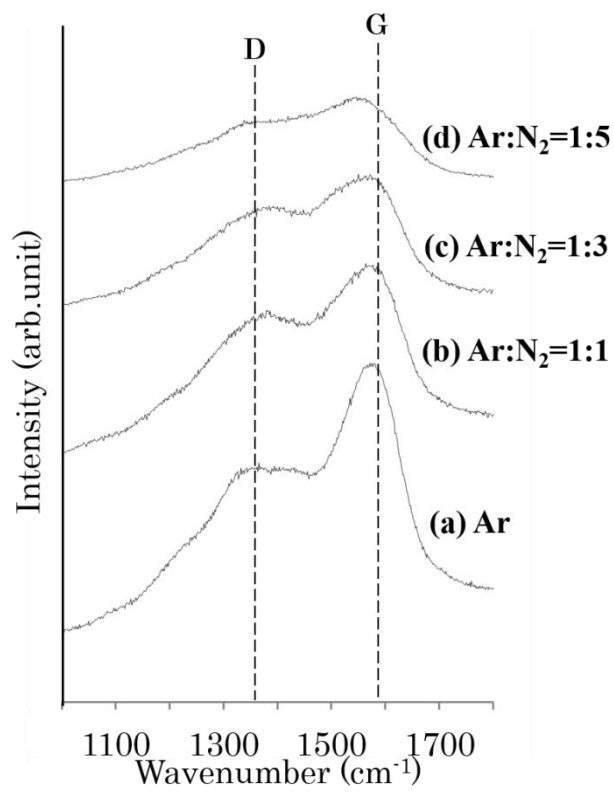
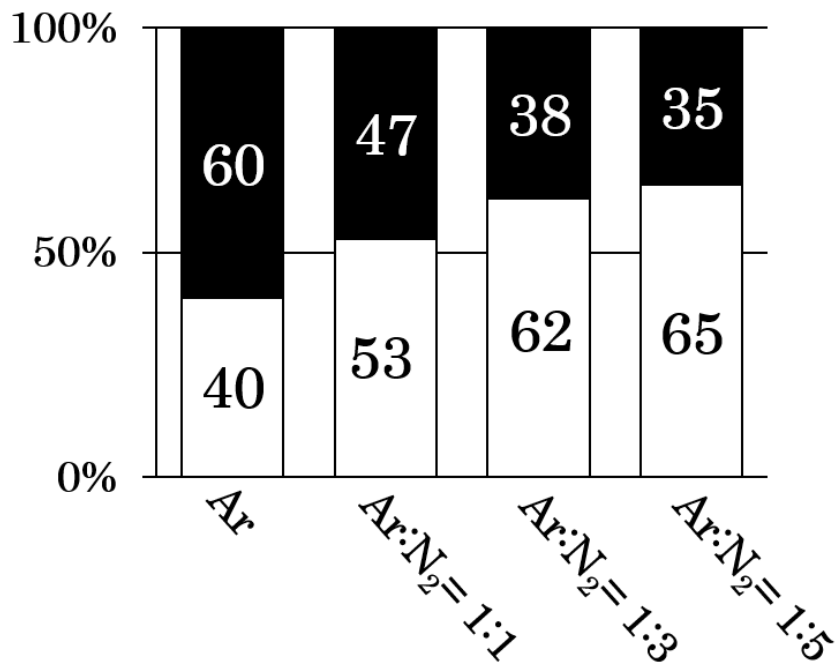
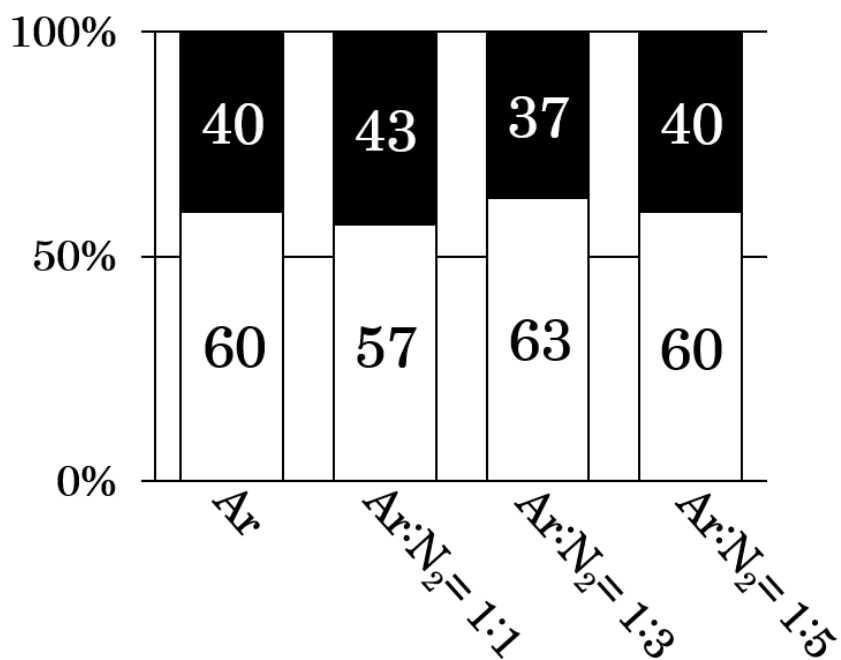


図 2-26 生成物のラマンスペクトル(試料台電位;フローティング)



(a) 試料台電位;アース



(b) 試料台電位;フローティング

□;Gバンド ■;Dバンド

図 2-27 ラマンスペクトルピークの強度比

1-3-5 フーリエ変換赤外分光分析による構造および化学結合状態 分析結果

図 2-28 に生成物の FT-IR スペクトル(試料台電位;アース)および図 2-29 生成物の FT-IR スペクトル(試料台電位;フローティング)を示す。

いずれの生成物においても、C-N, C-C, N=O, C=N, C=C, C=O, C≡N, C≡C, -O-H および-N-H 結合に由来するピークが認められ、アースの生成物では、スパッタガス中の N₂ 分圧の増加に伴い、C≡N および C≡C に起因するピークのピーク高さの増加が認められる。また、アースとフローティングの生成物を比べると、フローティングの条件で作製した生成物の方が C=N, C=C, C=O, C≡N, C≡C の割合が多くなっていることが認められる。これは、ラマンスペクトルの結果と同様に、アースの条件では成膜時におけるイオンの入射によって、不安定である結合が分断されるため、結果的により安定な結合である C-N や C=N が残るためであると考えられる。また、-O-H, -N-H については、試料を大気暴露した際の大気中の水分、もしくは成膜中のチャンバ内に残存していた水分によって、膜中もしくは表面にダングリングボンドに形成されたものであると考えられる。

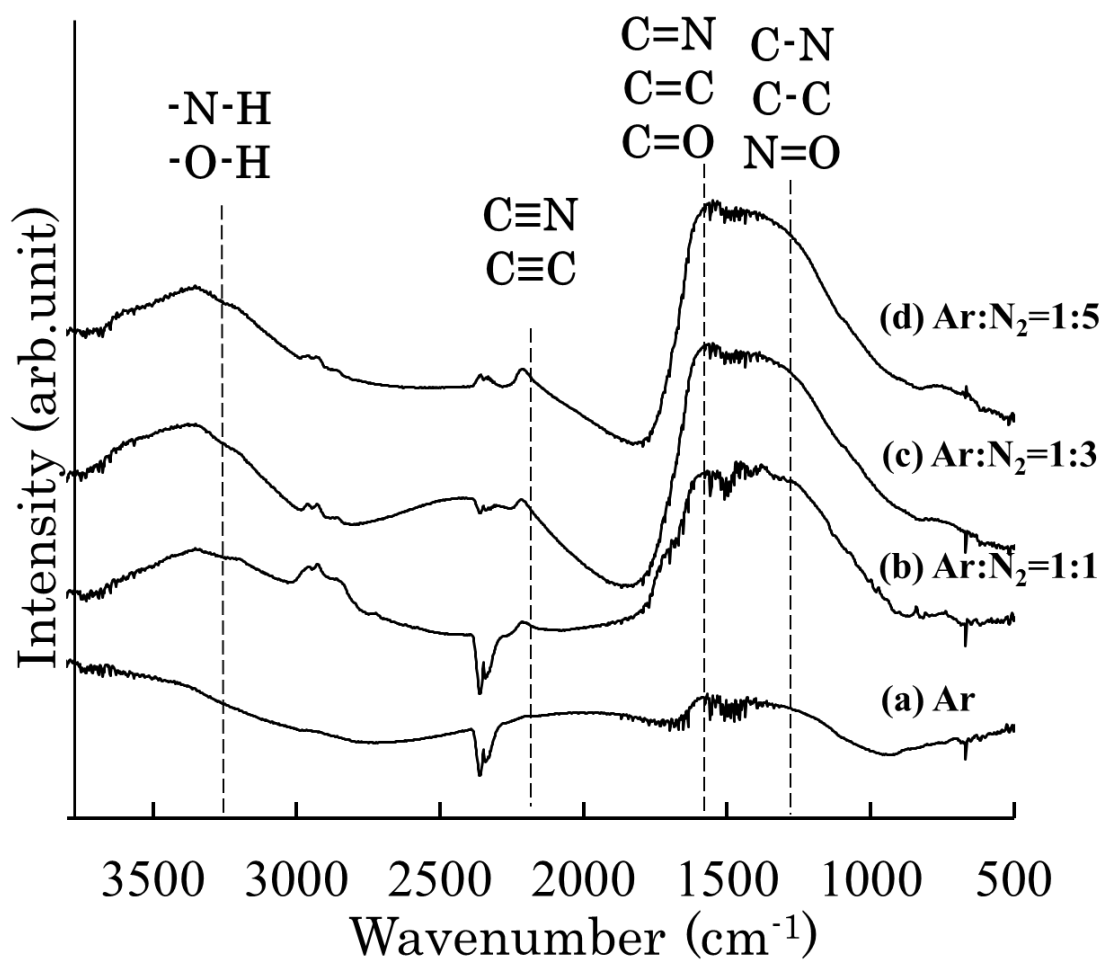


図 2-28 生成物の FT-IR スペクトル(試料台電位;アース)

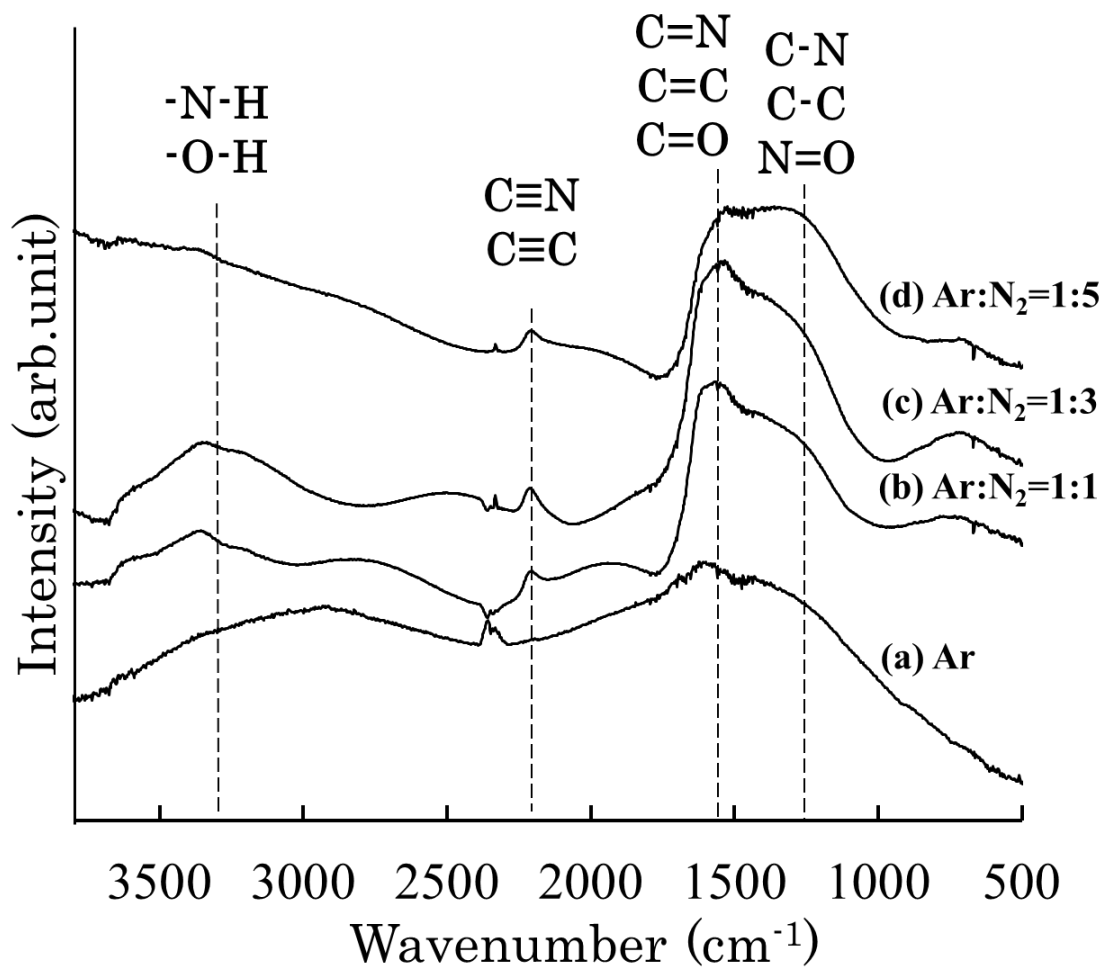


図 2-29 生成物の FT-IR スペクトル(試料台電位;フローティング)

1-3-6 X線光電子分光分析による化学結合状態分析結果

図 2-30 に生成物の C1s スペクトル(試料台電位;アース)、図 2-31 に生成物の C1s スペクトル(試料台電位;フローティング)を示す。スパッタガスに Ar を使用して作製した生成物では、C-C および C=O 結合に起因するピークが確認され、スパッタガスに N₂ を添加することによって C-C および C=O 結合に加え、C-N, =C-N=C- および C≡N 結合に起因するピークが確認された。このことから、スパッタガスに N₂ を添加することによって、生成物中に C-N 結合が導入されることが明らかとなった。

図 2-32 に生成物の N1s スペクトル(試料台電位;アース)、図 2-33 に生成物の N1s スペクトル(試料台電位;フローティング)を示す。図 2-30 および図 2-31 に示した C1s スペクトルと同様に、N₂ 添加時には C-N, =C-N=C-, C≡N および N=O-結合に起因するピークが確認され、スパッタガスの N₂ 分圧の増加に伴い=C-N=C- および C≡N 結合のピーク高さの増大が確認された。また、スパッタガス;Ar で作製した生成物においても、わずかに N のピークが確認されたが、これは生成物の表面に吸着した N₂ だと考えられる。以上の結果より、スパッタガスの N₂ 分圧の増加に伴い、C-N から=C-N=C- および C≡N 結合に結合状態が変化していると考えられる。

図 2-34 に生成物の O1s スペクトル(試料台電位;アース)、図 2-35 に生成物の O1s スペクトル(試料台電位;フローティング)を示す。スパッタガス ; Ar で作製した生成物では、H₂O 結合に起因するピークが確認され、N₂ 添加時には H₂O および N=O-結合に起因するピークが確認された。これらのピークはすべてブロードであり、前述した図 2-28 および図 2-29 の FT-IR スペクトルの結果-O-H および-N-H 結合のピークが確認されていることから、生成物表面に吸着した水分に起因していると考えられる。

図 2-36 に生成物のワイドスペクトル(試料台電位;アース)、図 2-37 に生成物のワイドスペクトル(試料台電位;フローティング)を示す。生成物表面からは C, N および O に由来するピークが認められた。

今回使用した XPS のデテクターの相対感度係数は C が 0.21、N が 0.38 および O が 0.54 である⁷⁾。XPS スペクトルに相対感度補正を行い、表面元素比の算出を行った。算出した表面元素比を図 2-38 に示す。生成物の N 含有率はスパッタガスに N₂ を添加して作製した時において、13%~26%であり、N₂ 分圧の増加により、わずかに N 含有率は増加するが、N 含有率は少ないことが明らかとなった。これは、前述した図 2-28, 図 2-29 の FT-IR および XPS;N1s スペクトルの結果と同様に、N₂ 分圧の増加に伴って生成物中の化学結合状態が C-N 結合から=C-N=C- および C≡N 結合に結合状態が変化しているためと考えられる。また、試料台電位がフローティングの条件において、基板のチャージアップによる N₂⁺等のイオンの入射が抑えられているにもかかわらず、スパッタガス中の N₂ ガス量の増加にともなって

Nの含有量が増加する傾向が認められる。これは、グラファイトを電極に用いた Ar-N₂ 雰囲気中の放電では、プラズマ中に電子やイオン等の荷電粒子のほかに、CN ラジカルなどの中性活性種が存在しており⁸⁾、それらの中性活性種は CN 膜の形成に働くため、結果的に N 含有量が増加したのであると考えられる。

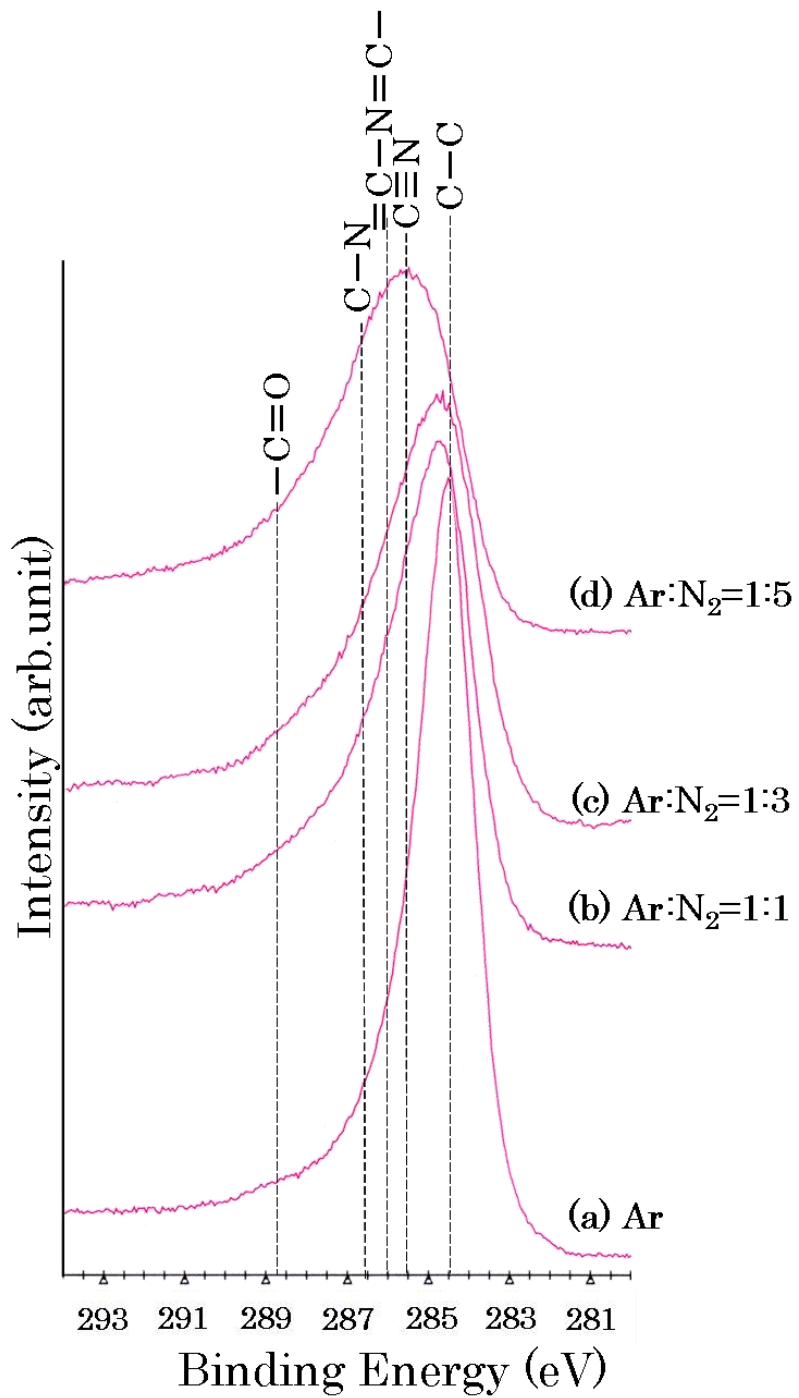


図 2-30 生成物の C1s スペクトル(試料台電位;アース)

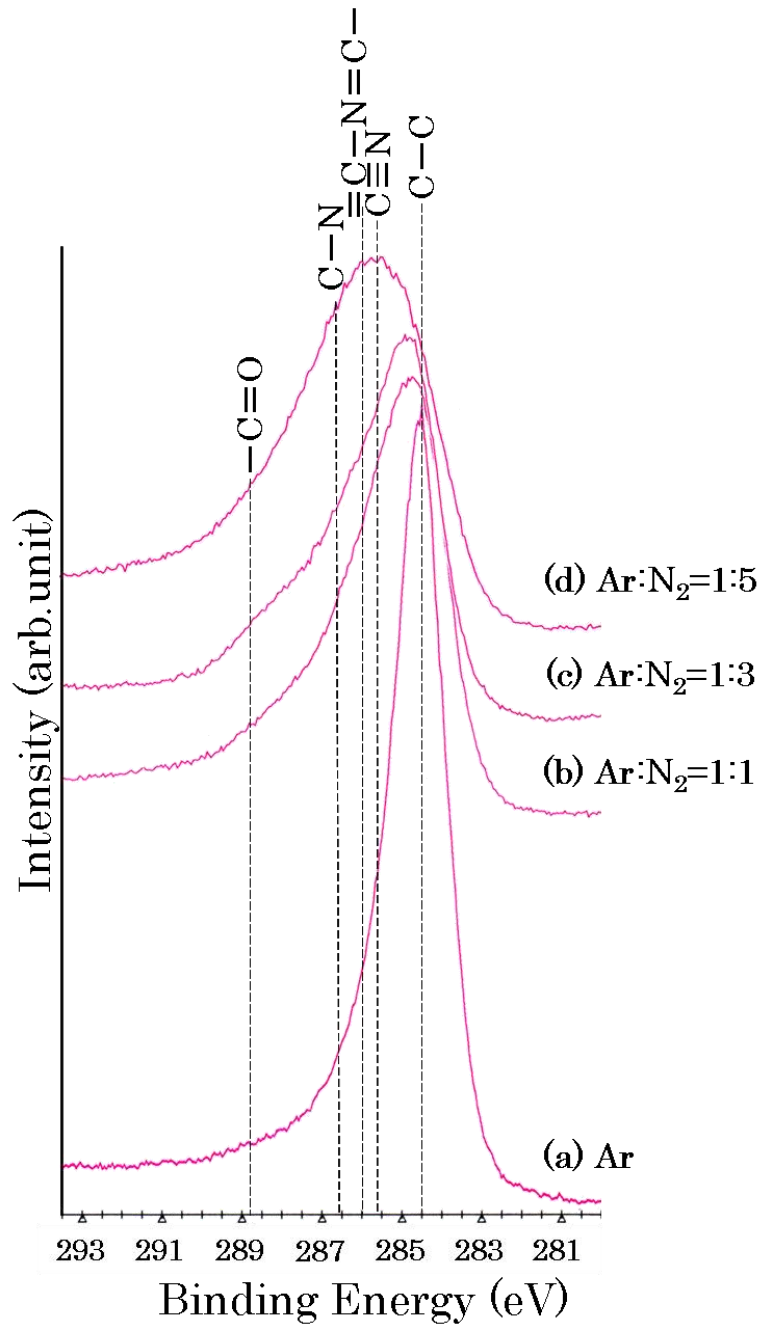


図 2-31 生成物の C1s スペクトル(試料台電位;フローティング)

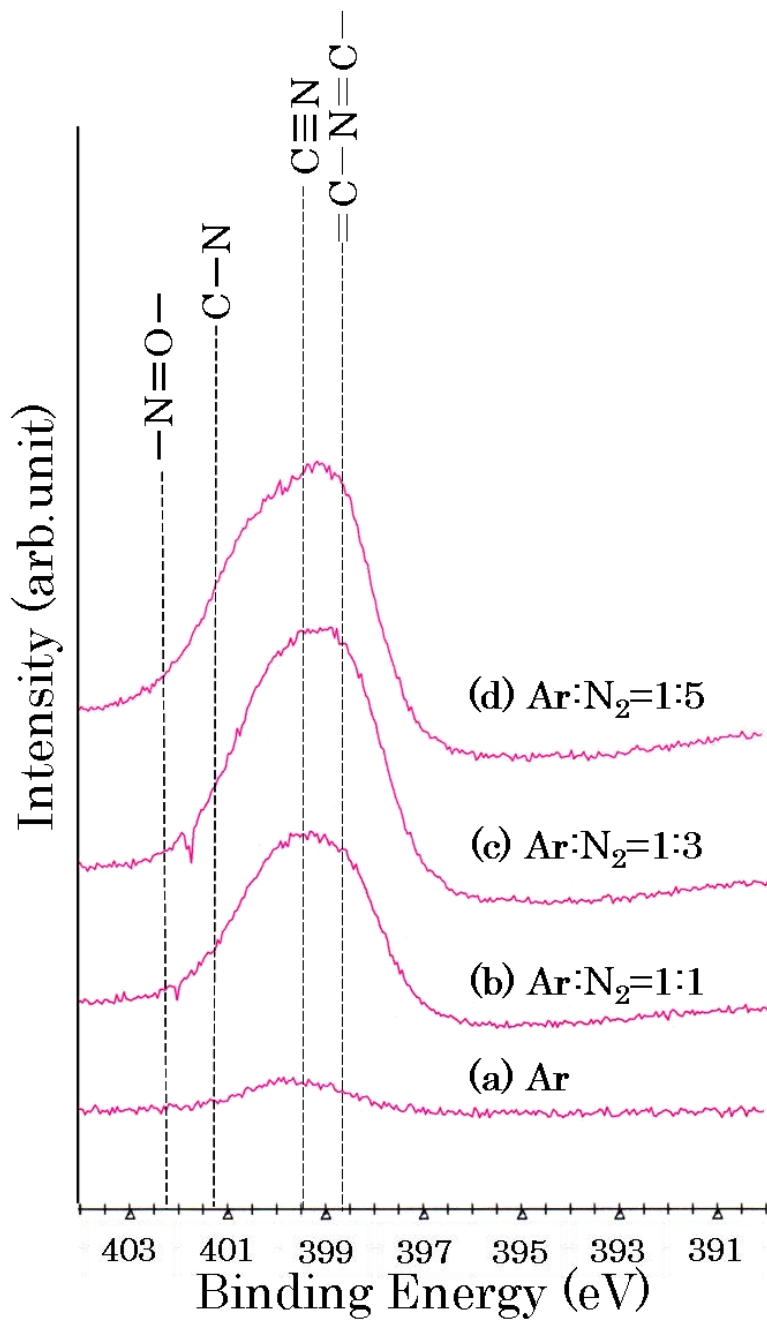


図 2-32 生成物の N1s スペクトル(試料台電位;アース)

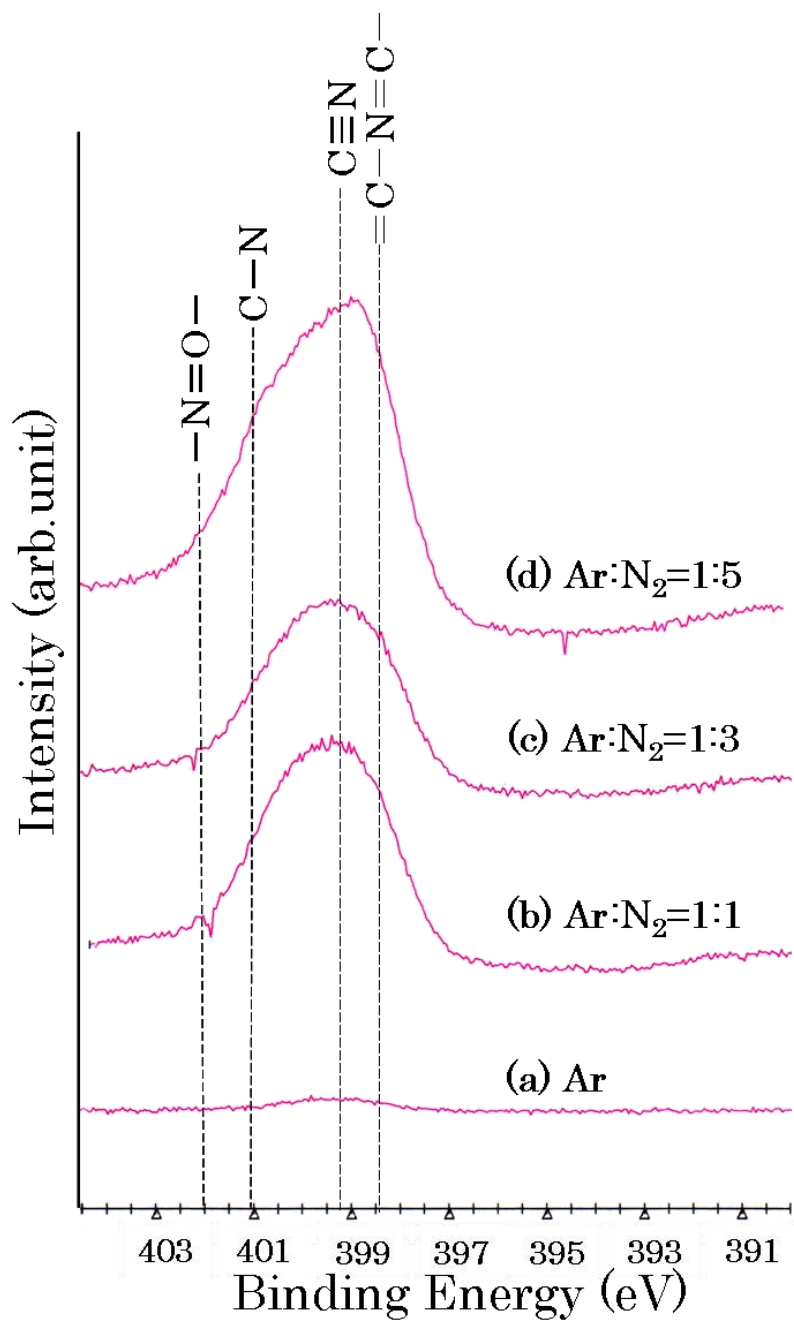


図 2-33 生成物の N1s スペクトル(試料台電位;フローティング)

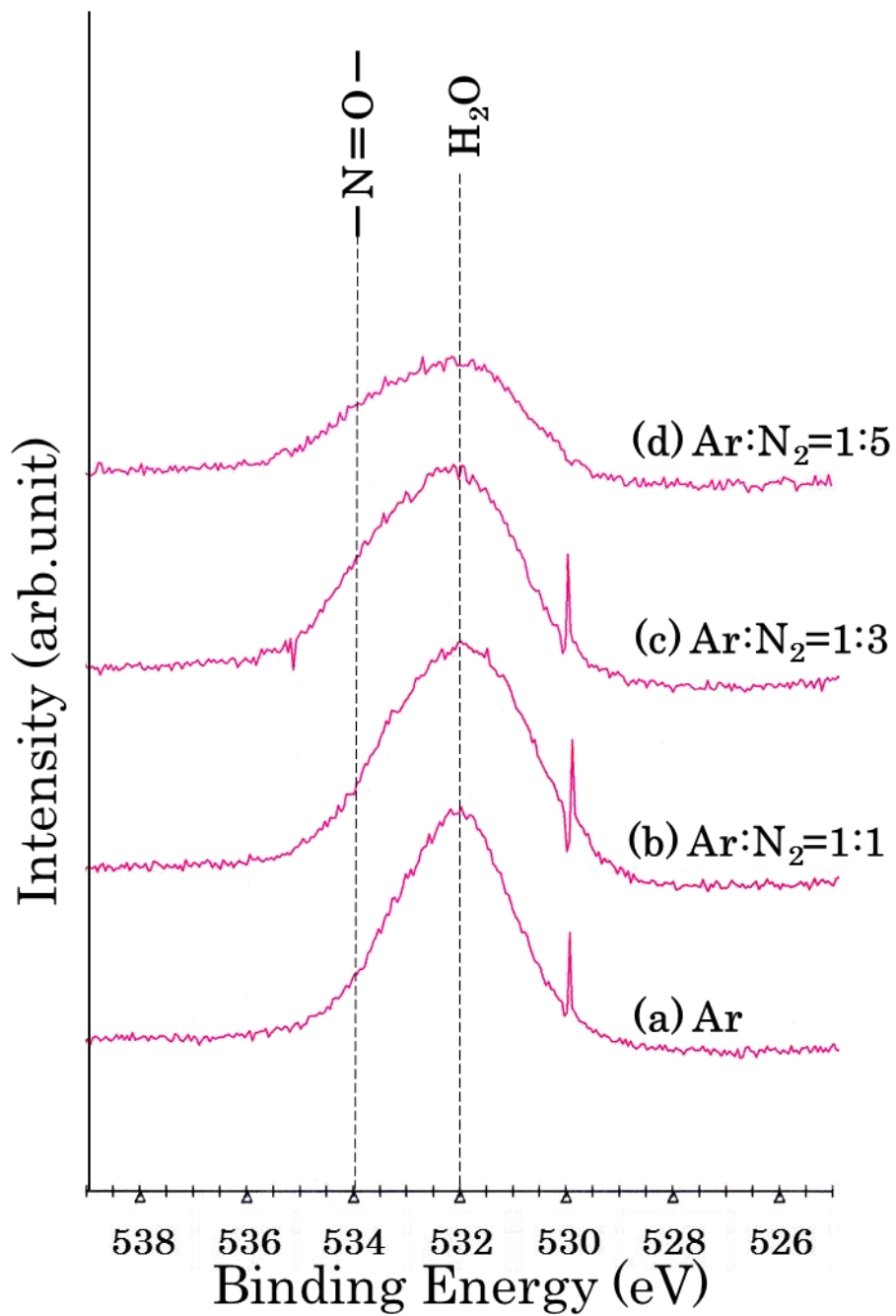


図 2-34 生成物の O1s スペクトル(試料台電位;アース)

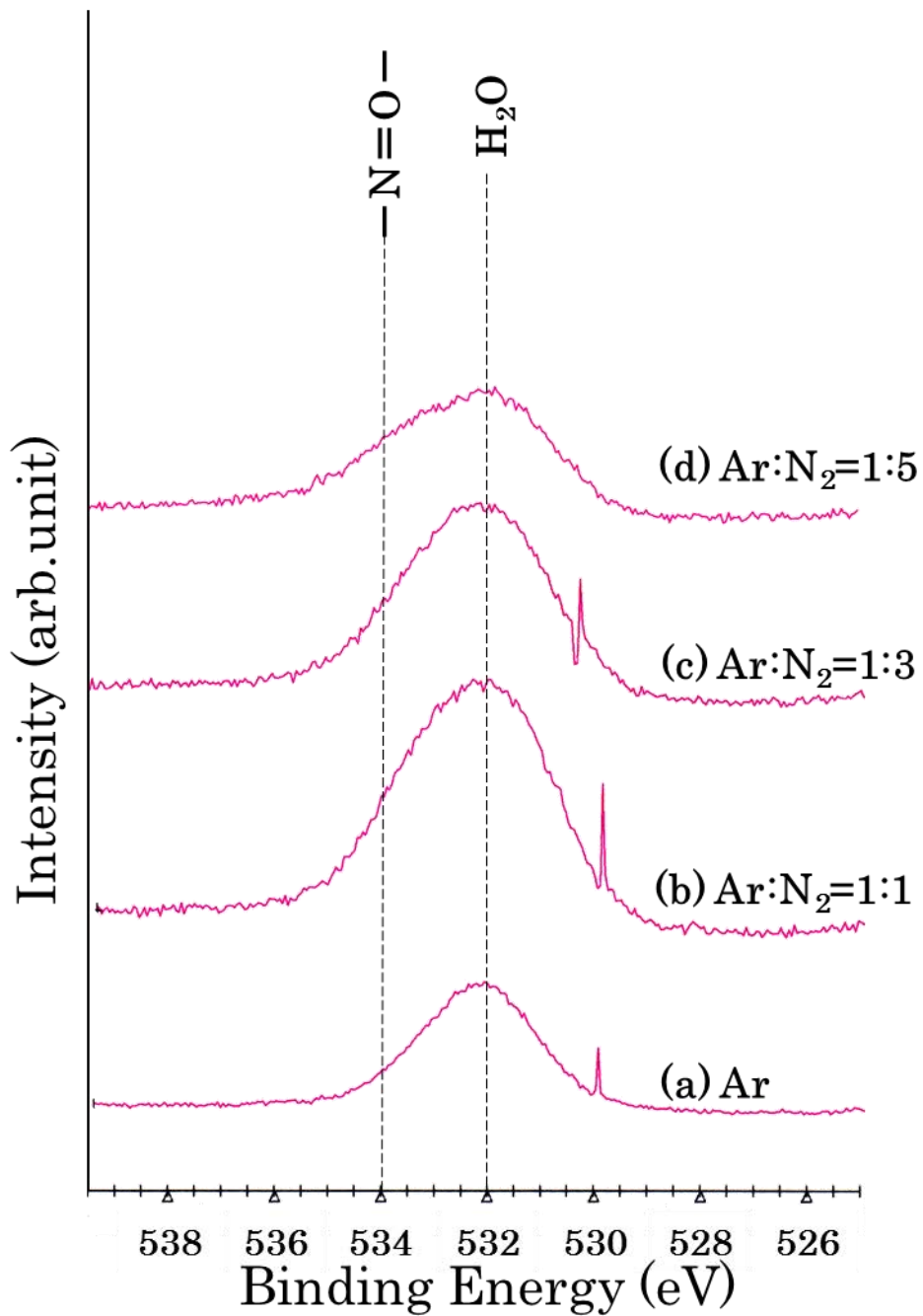


図 2-35 生成物の O1s スペクトル(試料台電位;フローティング)

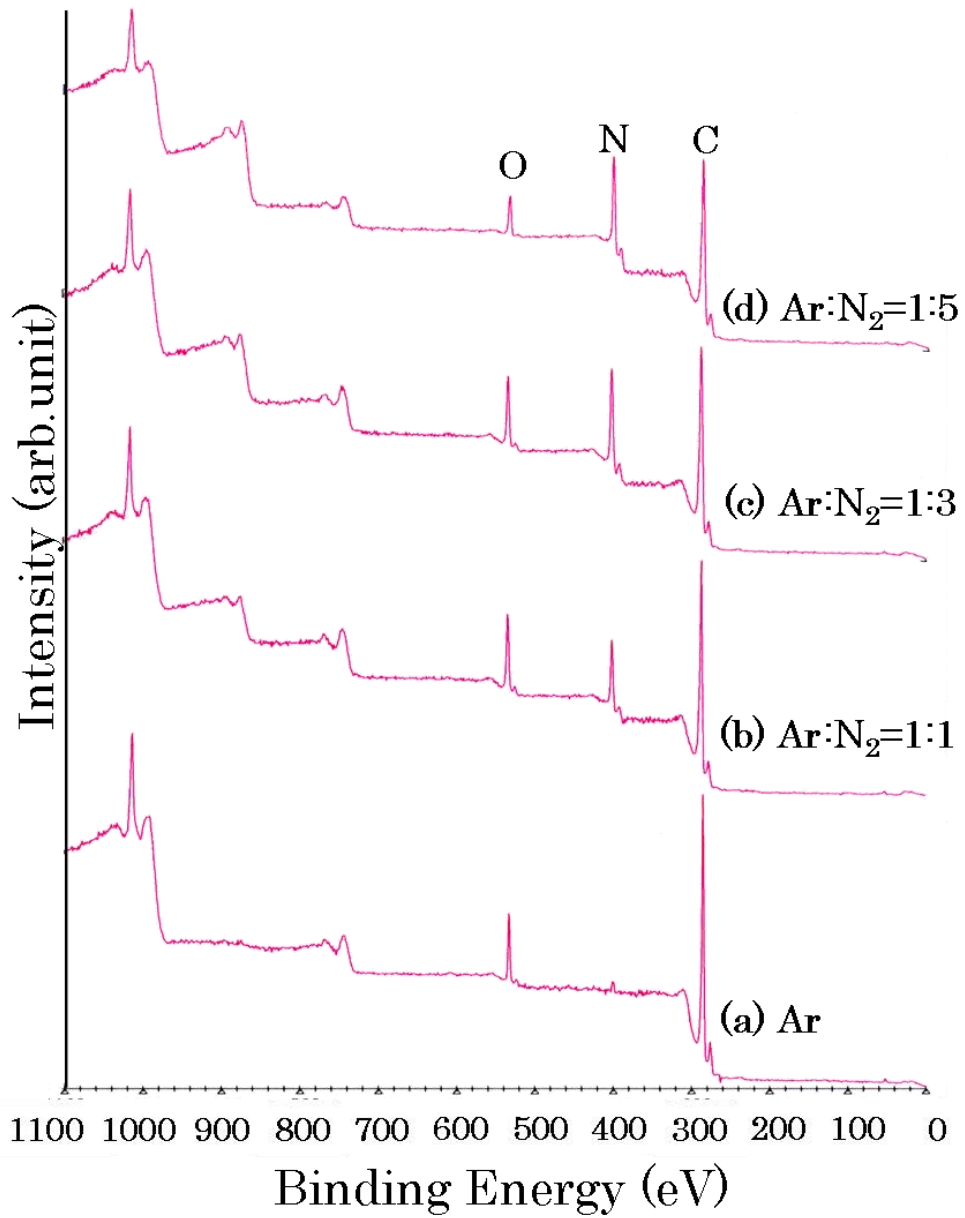


図 2-36 生成物の XPS ワイドスペクトル(試料台電位;アース)

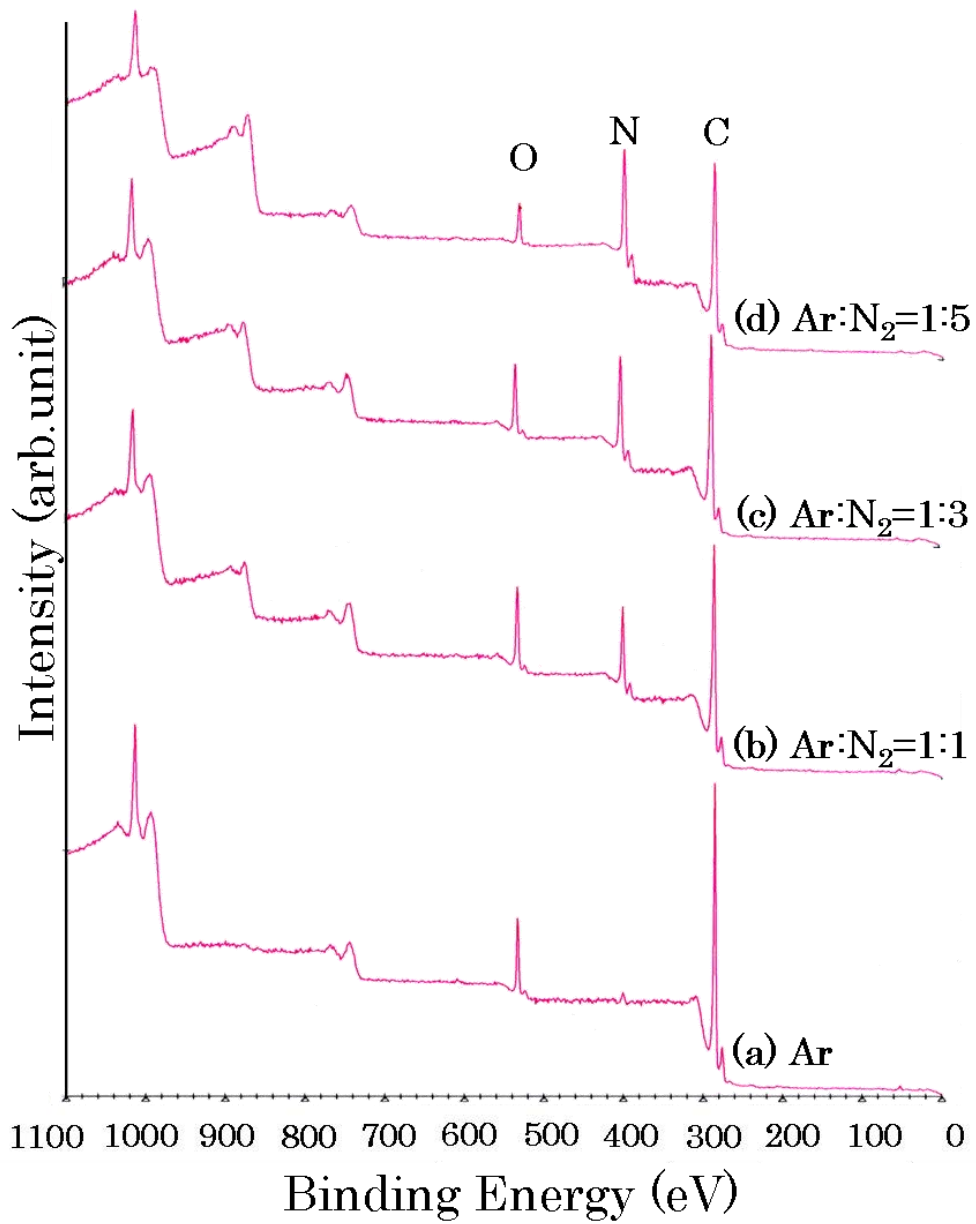


図 2-37 生成物の XPS ワイドスペクトル(試料台電位;フローティング)

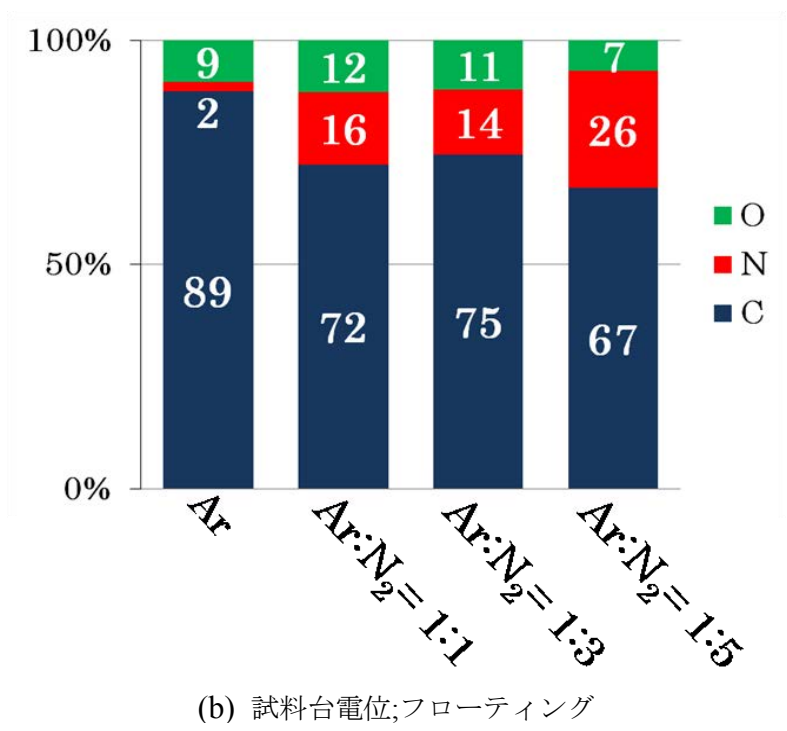
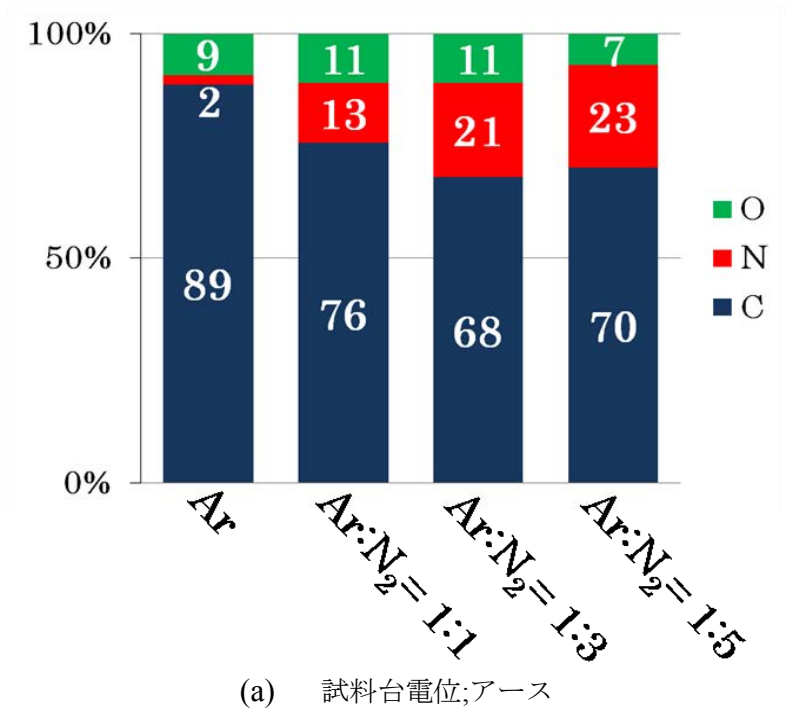


図 2-38 生成物の表面元素比

1-4 結言

RF反応性スパッタリングによるCN_xの作製においてスパッタガスのN₂分圧および試料台電位の変化が膜構造に及ぼす影響について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 生成物はいずれもDLCと同様の構造であり、Nの含有率は最大でも25%程度であることが明らかとなった。そして、試料台電位をアースにした条件で作製した場合は、N₂の添加とN₂分圧の増加に伴い、C=N, C≡Nやグラファイト成分が増加することが明らかとなった。
- (2) 試料台電位をフローティング作製した場合は、スパッタガスへのN₂の添加によって、成膜速度は急激に増加して、硬度は低下した。また、試料台電位をアースにした条件で作製した試料と比較すると、いずれも硬度は低く、スパッタガスにN₂を添加して作製した場合において、C=NおよびC≡N結合成分が多いことが明らかとなった。

以上より、適切なN₂分圧および試料台電位で成膜を行うことにより、CN_x膜の構造の制御の可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 太田理一郎, 李庚晃, 斎藤永宏, 井上泰志, 杉村博之, 高井治, : 表面技術, 54, 11, 272 (2003)
- 2) Kunii. Y, Nakanama. S, Maeda. M ; J Electrochem Soc, 142, 10, 3510(1995)
- 3) 青野祐美,仁田昌二 ; アモルファス窒化炭素膜の作製と ULSI 用層間絶縁膜への検討, 37(2002)
- 4) Qayym. A et al;Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer ,107,3,361(2007)
- 5) 小林春洋 : スパッタ薄膜,p.171(日刊工業新聞社,1998)
- 6) A. C. Ferrari and J. Robertson : Physical Review, B61, 14095(2000)
- 7) N.Ikeo et al ; Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy,p.179(JEOL,1991)

第3章 RFスパッタリングによるBN膜の作製に及ぼすRF電力の影響

第1節 BN膜の膜構造に及ぼすRF電力の影響

1-1 緒言

数々の優れた物性を有しているダイヤモンドやDLCは工具などの工業製品のコーティング膜として使用されているが、炭素(C)に対する触媒金属である、鉄系金属などの切削の際に、触媒反応により相手材に炭素が拡散し、固相反応によって黒鉛化が起きるため、激しい摩耗が起きる。また、これらのC系コーティング膜は、大気中での耐酸化性が乏しく、DLCは約150°C、ダイヤモンドは約600°Cで酸化が起こる。

一方、BNは熱的安定性および耐酸化性に優れており、鉄系金属との反応性が極めて低いため、鉄系金属の切削工具に適しており、気相法によるBNコーティングは材料の耐酸化性を高めることができると考えられる。

気相合成BN膜は、初期はCVD法による合成の報告が多かったが、1980年あたりからPVD法による作製報告が増えており、現在では、反応性スパッタリング法¹⁾、イオンプレーティング法²⁾、イオンビーム蒸着法³⁾およびレーザー蒸着法⁴⁾など、多岐にわたる。この中でも、スパッタリング法は金属膜や化合物薄膜を、様々な基板材料に簡単に作製可能であり、薄膜作製法の中でも産業的に数多く採用されている方式の一つである。

しかし、第2章で言及したように、スパッタリング法で作製された化合物薄膜成膜の成膜速度、組成、構造および機械的特性などは、成膜条件によって大きく変化してしまう。特にスパッタリング法によってBNを成膜する場合、h-BN⁵⁾などの化合物をターゲットとして用いるのが一般的であるが、この場合化合物中の揮発性成分が薄膜の形成過程で蒸発してしまい、ターゲット材との組成ずれが起きてしまうなどの問題が起きる⁶⁾可能性が高いため、成膜時に起こる現象を把握し、成膜条件を吟味することは極めて重要であると考えられる。

そこで、RFスパッタリングによるBN膜の作製に及ぼすRF電力の影響について検討した。

1-2 実験方法

BN 膜の成膜は 2 章で示した、RF4 元マグネトロンスパッタリング装置(RFS-30W/真空機械株式会社)を使用して行った。

表 3-1 に BN 膜の成膜条件を示す。成膜条件はターゲットに成型体 h-BN (NB-1000/電気化学工業株式会社製)、基板には 10 分間アセトン(CH₃COCH₃)の超音波洗浄による脱脂を行った Si 単結晶ウエハを用い、スパッタガスに Ar、圧力 0.66Pa で一定とし、RF 電力は 50, 100, 150, 200, 300, 400, 450, 500W の 8 種類、成膜時間は 60 分とした。

また、成膜前にターゲット表面のクリーニングのために、成膜に用いるスパッタガスで 10 分間プレスパッタを行い、試料取り出し時には大気曝露時の大気成分による膜の変質を抑えるために N₂ パージを行った。

表3-1 BN膜の成膜条件

ターゲット	h-BN
基板	Si
スパッタガス	Ar
圧力 Pa	0.67
ターゲット-基板間距離 mm	50
RF 電力 W	50,100,150,200, 300,400,450,500
成膜時間 h	1
試料台電位	アース

生成物の評価は、走査型電子顕微鏡：SEM(sm-300/株式会社トプコン)による断面観察、フーリエ変換赤外分光光度計(Nicolet NEXUS 670/サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社)を用いたフーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)による構造および化学結合状態分析、ラマン分光分析装置(LabRam/Dilor Jobin Yvon)を用いたラマン分光分析による質的評価、X 線光電子分光装置(JPS-90SX/日本電子株式会社)を用いた X 線光電子分光法(XPS)による化学結合状態分析、接触角計 (DM300/協和界面科学株式会社製) による接触角測定を行った。

ラマン分光分析は、励起レーザーの波長に 488nm の Ar レーザーを用い、顕微ラマン法でスペクトルの測定を行った。フーリエ変換赤外分光分析は透過法で行い、測定エリアはφ

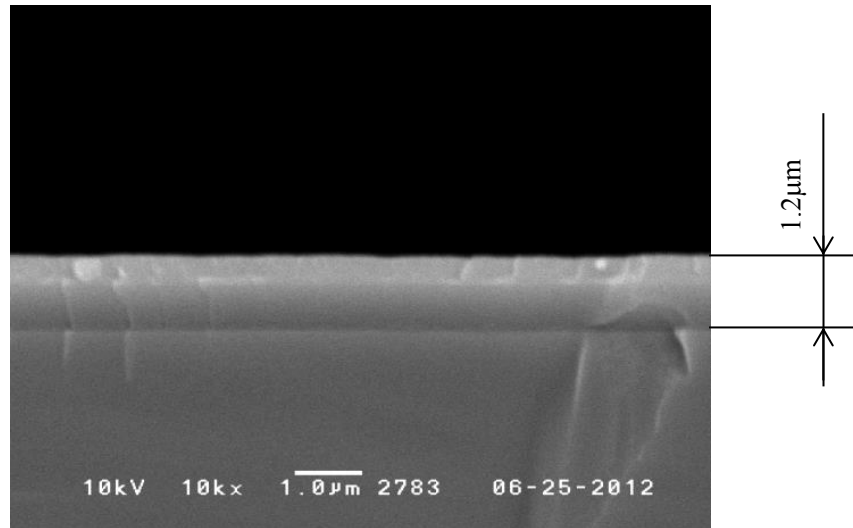
3mm の条件で測定を行った。X 線光電子分光分析は、X 線源として Mg を用い、管球電圧は 12kV、管球電流は 25mA、パスエネルギーは 50eV の条件、試料表面に吸着した炭化水素および水分のピークにより帯電補正を行った。

1-3 結果および考察

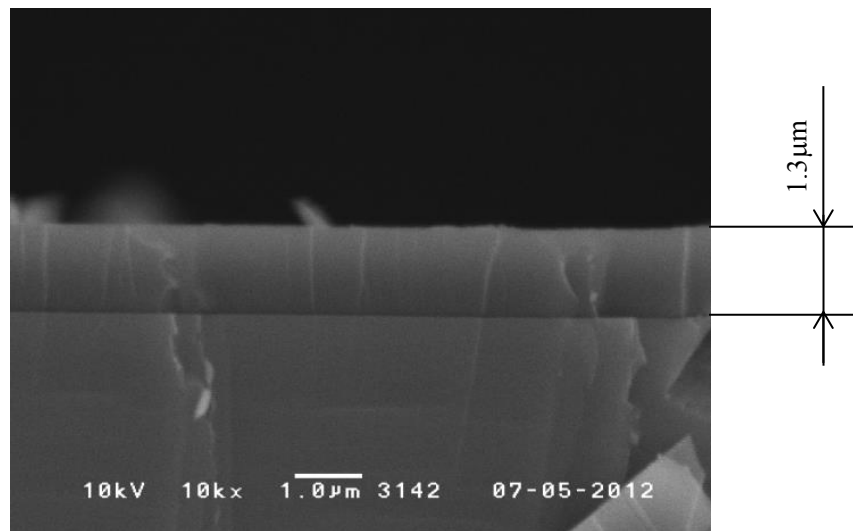
1-3-1 走査型電子顕微鏡を用いた断面観察結果

図 3-1～図 3-4 に異なる RF 電力で作製した生成物の断面 SEM 像を示す。生成物の膜厚は、RF 電力；50 W では 1.2 μm , RF 電力；100 W では 1.3 μm , RF 電力 150 W では 1.8 μm , RF 電力；200 W では 2.0 μm , RF 電力；300 W では 2.3 μm , RF 電力；400 W では 2.5 μm , RF 電力；450 W では 2.9 μm , RF 電力；500 W では 2.7 μm であった。

図 3-5 に断面 SEM 像より算出した生成物の成膜速度のグラフを示す。RF 電力の増加に伴い成膜速度が増加する傾向が認められた。これは、プラズマ密度が増加に伴い、ターゲットに入射するイオンのエネルギーが増加し、スパッタレートが高くなったためであると考えられる。

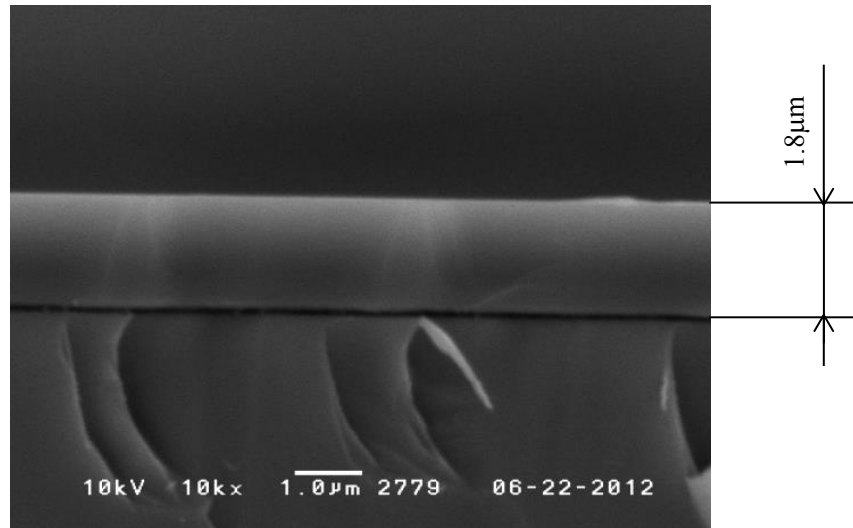


(a) 50 W

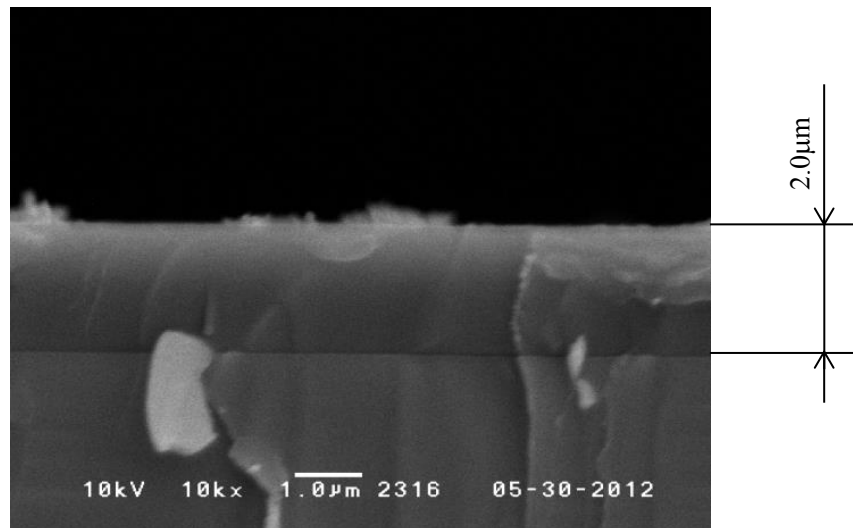


(b) 100 W

図 3-1 異なる RF 電力で作製した生成物の断面 SEM 像(RF 電力 ; 50W, 100W)

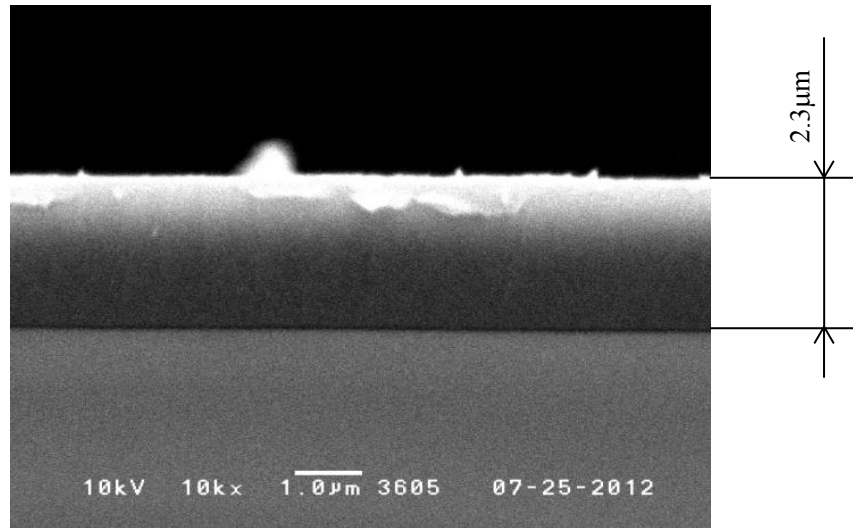


(c)150 W

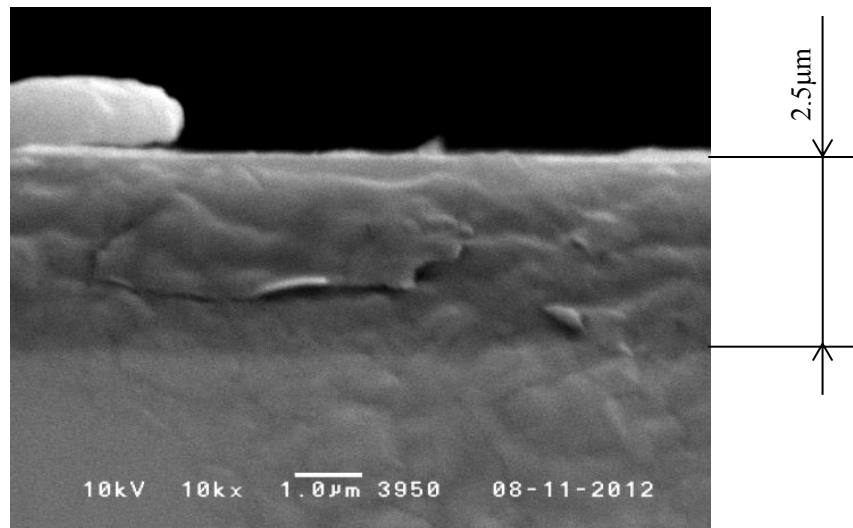


(d)200 W

図 3-2 異なる RF 電力で作製した生成物の断面 SEM 像(RF 電力 ; 150W, 200W)

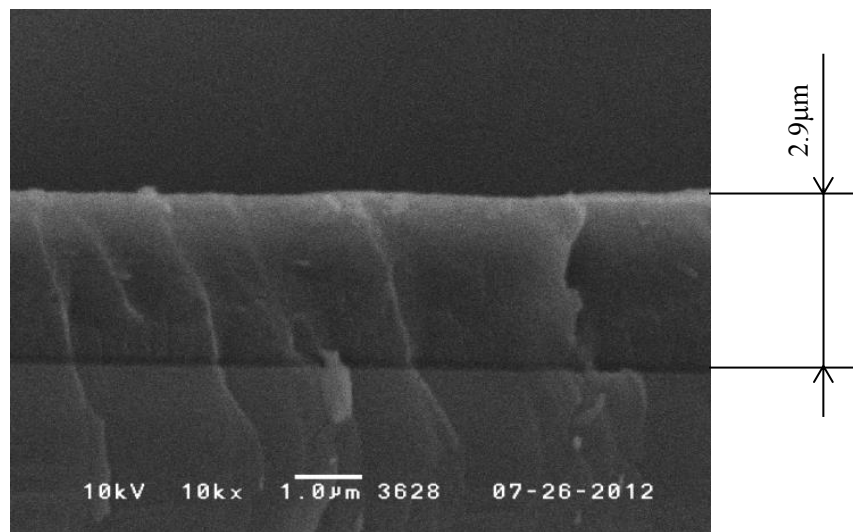


(d)300 W

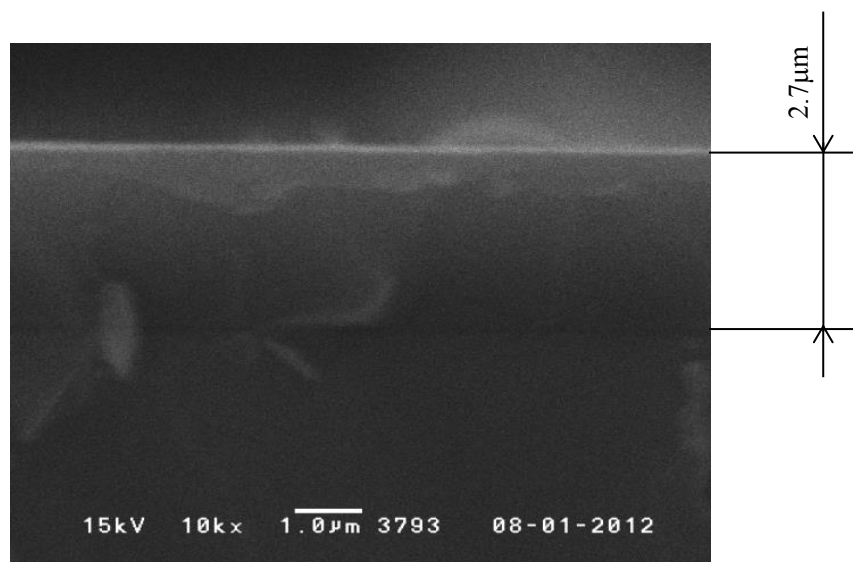


(e)400 W

図 3-3 異なる RF 電力で作製した生成物の断面 SEM 像(RF 電力 ; 300W, 400W)



(f) 450 W



(h) 500 W

図 3-4 異なる RF 電力で作製した生成物の断面 SEM 像(RF 電力 ; 450W, 500W)

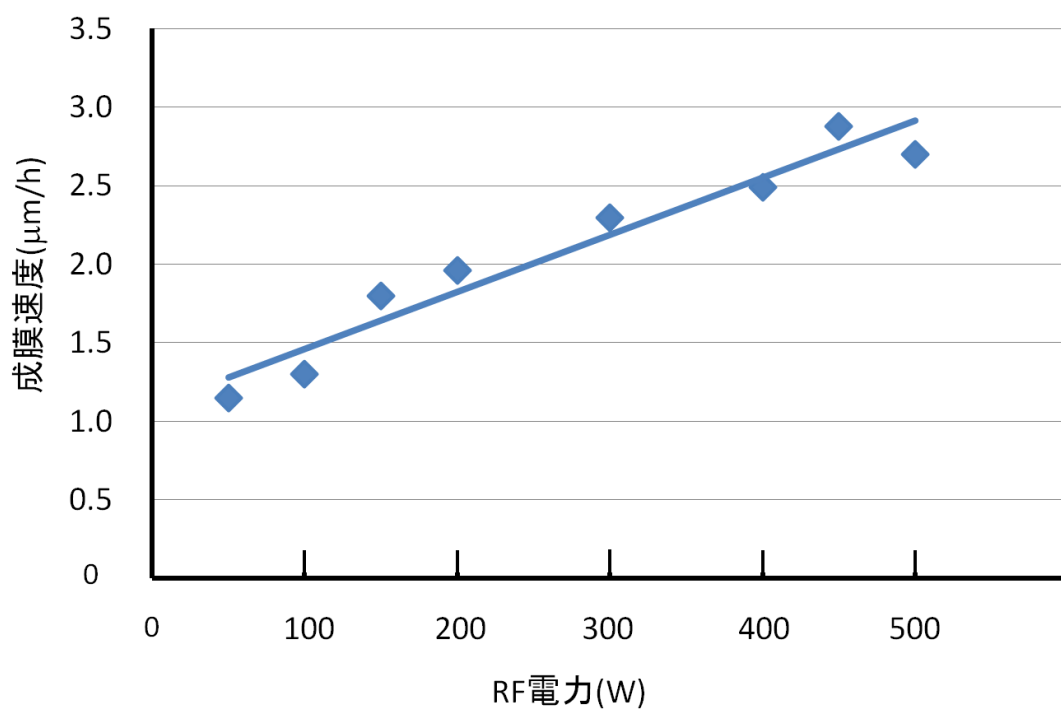


図 3-5 断面 SEM 像より算出した生成物の成膜速度

1-3-2 フーリエ変換赤外分光分析による構造および化学結合状態 分析結果

図 3-6 に異なる RF 電力で作製した生成物の FT-IR スペクトルを示す。いずれの条件においても 1260 cm^{-1} 付近に B-OH 結合に起因するブロードなピークおよび 1450 cm^{-1} 付近に B-O 結合に起因するブロードなピークが認められる。また、RF 電力 ; 50 W, 100 W および 150 W において 750 cm^{-1} 付近に B-OH 結合に起因するブロードなピークが認められ、RF 電力 ; 200 W, 300 W, 400 W, 450 W および 500 W においては、 780 cm^{-1} および 1380 cm^{-1} 付近に h-BN に起因するブロードなピークが認められる。また、RF 電力の増加に伴い 750 cm^{-1} および 1260 cm^{-1} 付近に B-OH 結合に起因するピーク高さの減少が確認でき、 780 cm^{-1} および 1380 cm^{-1} 付近に h-BN に起因するピーク高さの増加が認められる。ここで、B-OH および B-O 結合は、試料をチャンバーから取り出した際に、大気成分と反応して形成されたものであると考えられる。

以上より、RF 電力の増加に伴い B-OH 結合の減少および h-BN の増加が認められる。これは、RF 電力の増加に伴いターゲットに入射する Ar イオンのエネルギーが増加することにより、ターゲットから放出される粒子のエネルギーも増加する。そして、それらの高エネルギー粒子が基板に入射することにより、非 BN 成分等の不安定な結合成分が減少し、結果的に安定な BN 結合が析出したのでありとされる。このため、高電力領域(200 W, 300 W, 400 W, 450 W および 500 W)において BN 結合を有し、酸素混入の少ない BN 膜が形成されていると考えられる。

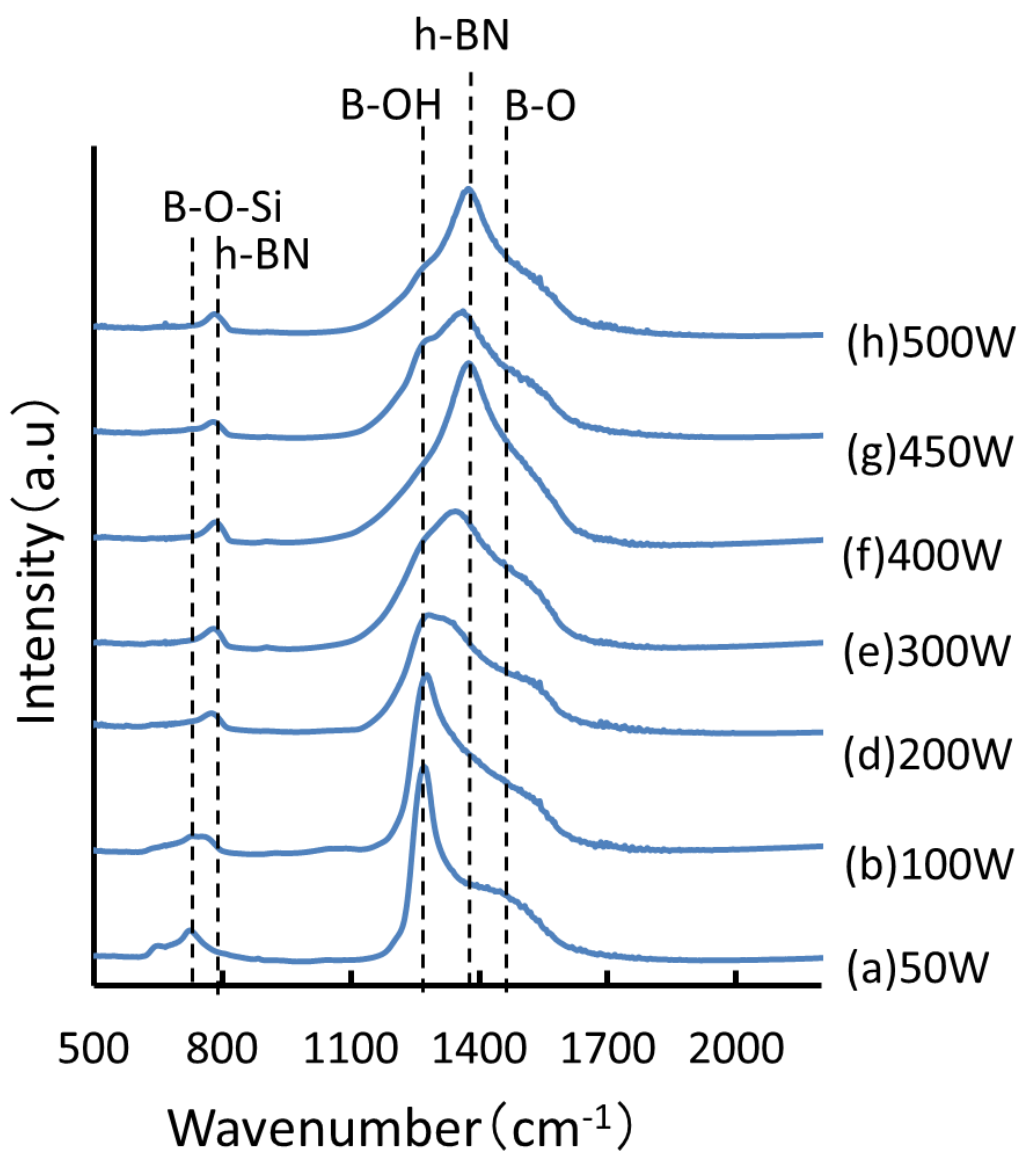


図 3-6 異なる RF 電力で作製した生成物の FT-IR スペクトル

1-3-3 ラマン分光分析による質的評価結果

図 3-7 に異なる RF 電力で作製した生成物のラマンスペクトルを示す。RF 電力 ; 50W において、 880cm^{-1} 付近に H_3BO_3 に起因するピークが認められる。RF 電力 ; 200W, 300W, 400W, 450W および 500W において 1350cm^{-1} および 1550cm^{-1} 付近にブロードなピークが認められ、これはアモルファス BN に起因するピークだと考えられる⁷⁾。RF 電力 ; 300W, 400W, 450W および 500W において 1366cm^{-1} 付近に h-BN に起因するブロードなピークが認められる。また、RF 電力の増加に伴い 1366cm^{-1} 付近の h-BN に起因するピーク高さの増加が認められる。これは 1-3-2 の FT-IR の結果と同様に、RF 電力の増加に伴って、ターゲットから BN 成膜に適した高エネルギー粒子が放出されるためであると考えられる。

以上の結果に加え、図 3-3-1 の FT-IR の結果からも高電力領域(RF 電力 ; 200W, 300W, 400W, 450W および 500W)において BN 結合が形成されていることから、高電力領域(RF 電力 ; 200W, 300W, 400W, 450W および 500W)においてアモルファス BN の作製が可能であることが明らかとなった。

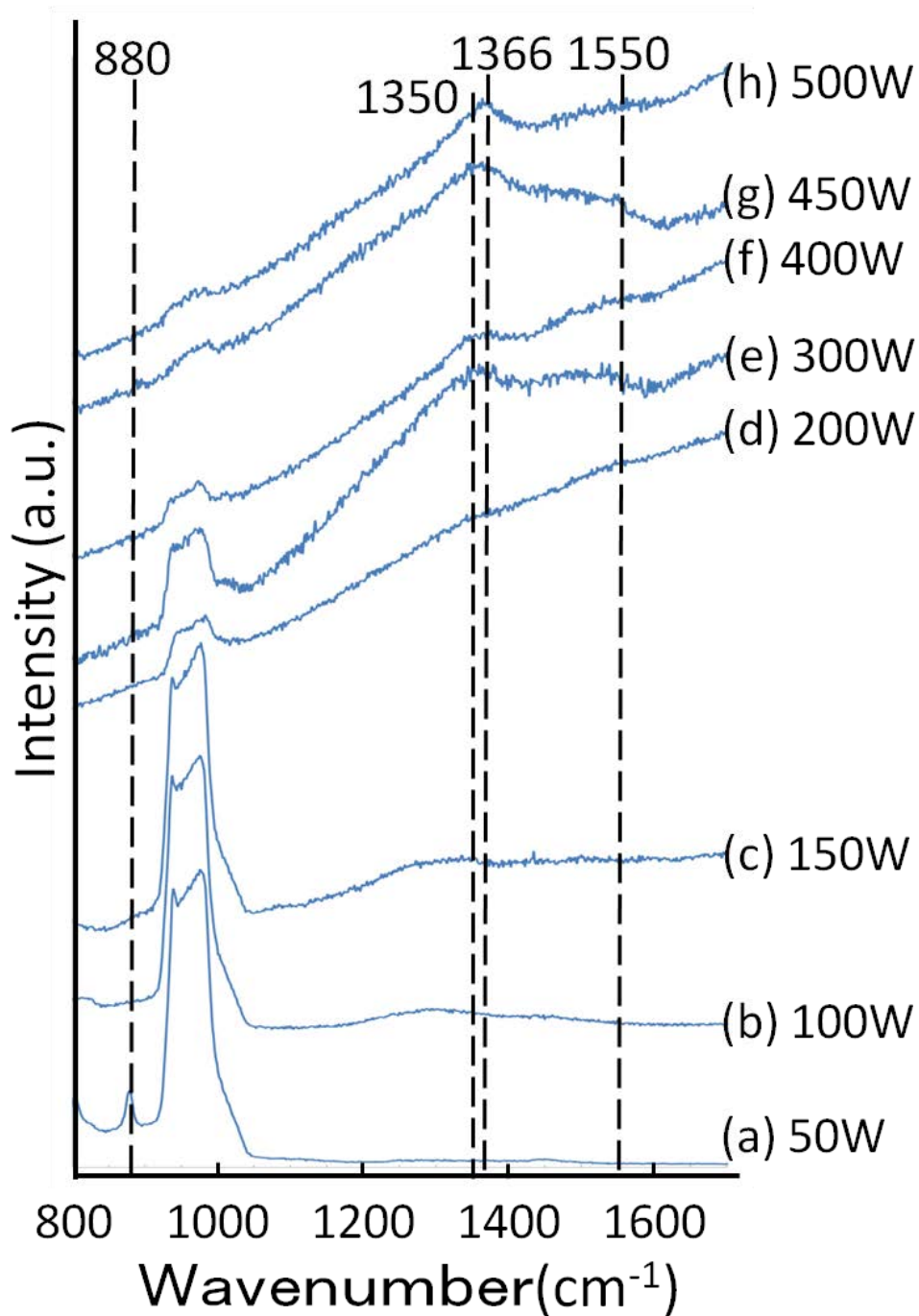


図3-7 異なるRF電力で作製した生成物のラマンスペクトル

1-3-4 X線光電子分光分析による化学結合状態分析結果

図 3-8 に異なる RF 電力で作製した生成物の B1s スペクトルを示す。いずれの条件においても BN 結合に起因するピークが認められ、RF 電力 ; 50W, 100W および 150W においては B_2O_3 および H_3BO_3 結合に起因するピークが認められる。また、RF 電力の増加に伴い、 B_2O_3 および H_3BO_3 結合に起因するピーク高さの減少が認められ、BN 結合に起因するピーク高さの増加が認められる。

図 3-9 に異なる RF 電力で作製した生成物の N1s スペクトルを示す。いずれの条件においても BN 結合に起因するピークが認められ、RF 電力の増加に伴い BN 結合に起因するピークの半値幅の減少およびピーク高さの増加が認められる。

図 3-10 に異なる RF 電力で作製した生成物の O1s スペクトルを示す。いずれの条件においても H_2O 結合に起因するピークが認められ、RF 電力の増加に伴い H_2O 結合に起因するピーク高さの減少が認められる。また、RF 電力 ; 50W, 100W, 150W, 200W および 300W においては B_2O_3 および H_3BO_3 結合に起因するピークが認められる。ここで、 B_2O_3 および H_3BO_3 結合は 1-3-2 の FT-IR の結果と同様に、試料をチャンバーから取り出した際に、大気成分と反応して形成されたものであると考えられ、 H_2O 結合については試料表面に吸着した水分に由来すると考えられる。

図 3-11 に異なる RF 電力で作製した生成物のワイドスペクトルを示す。生成物表面からは B、N および O に由来するピークが認められた。また、XPS スペクトルに相対感度補正を行い、表面元素比の算出を行った。算出した表面元素比を図 3-12 に示す。RF 電力の増加に伴い O 含有率の低下が認められ、B と N の化学量論比が 1 : 1 に近づいていることが認められる。また、RF 電力 ; 400W, 450W および 500W において、B と N の化学量論比がほぼ 1 : 1 となることが認められる。これは、図 3-6 の FT-IR および図 3-7 のラマン分光分析の結果と同様に、RF 電力の増加に伴い、安定な BN 結合成分が析出しているためであると考えられる。

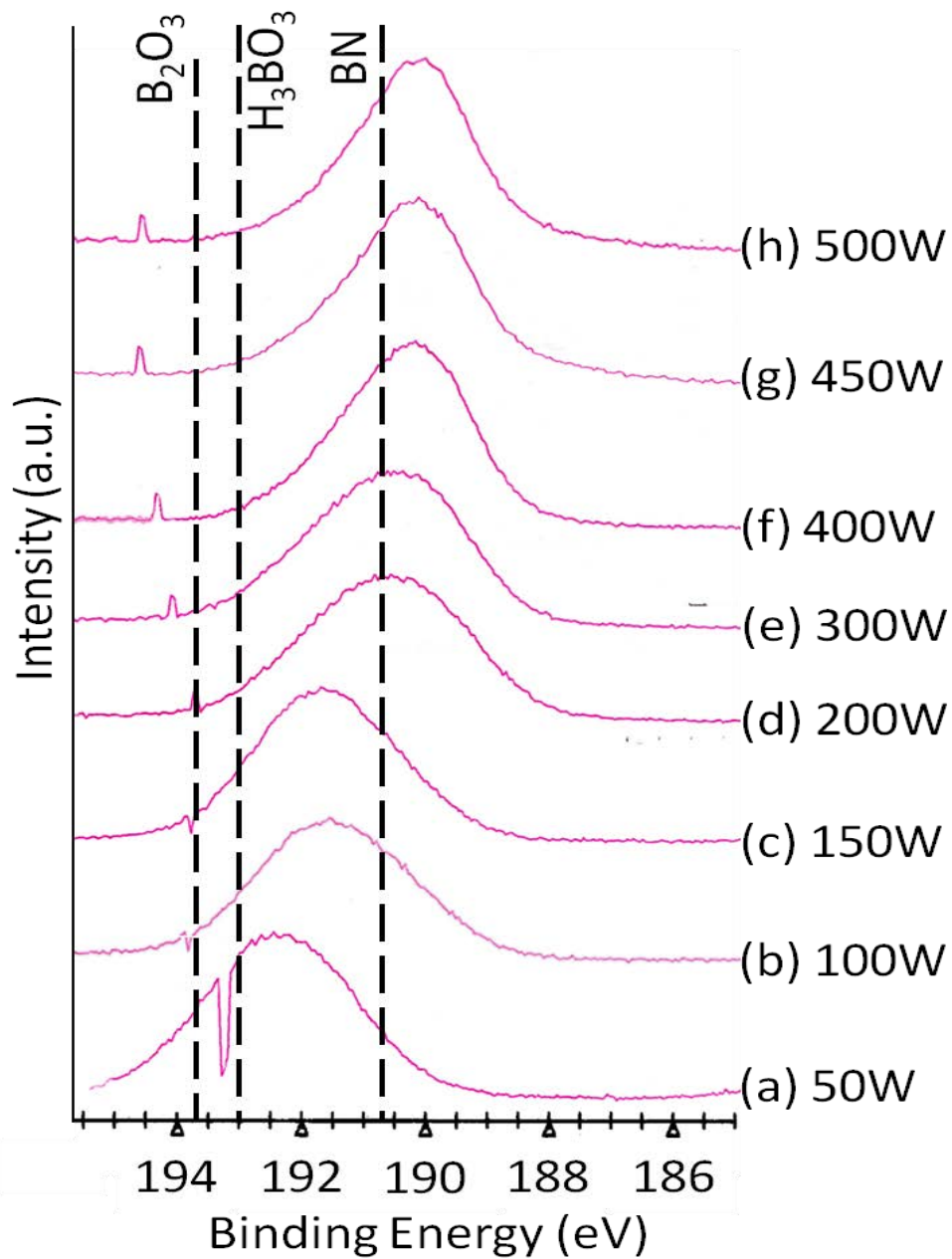


図 3-8 異なる RF 電力で作製した生成物の B1s スペクトル

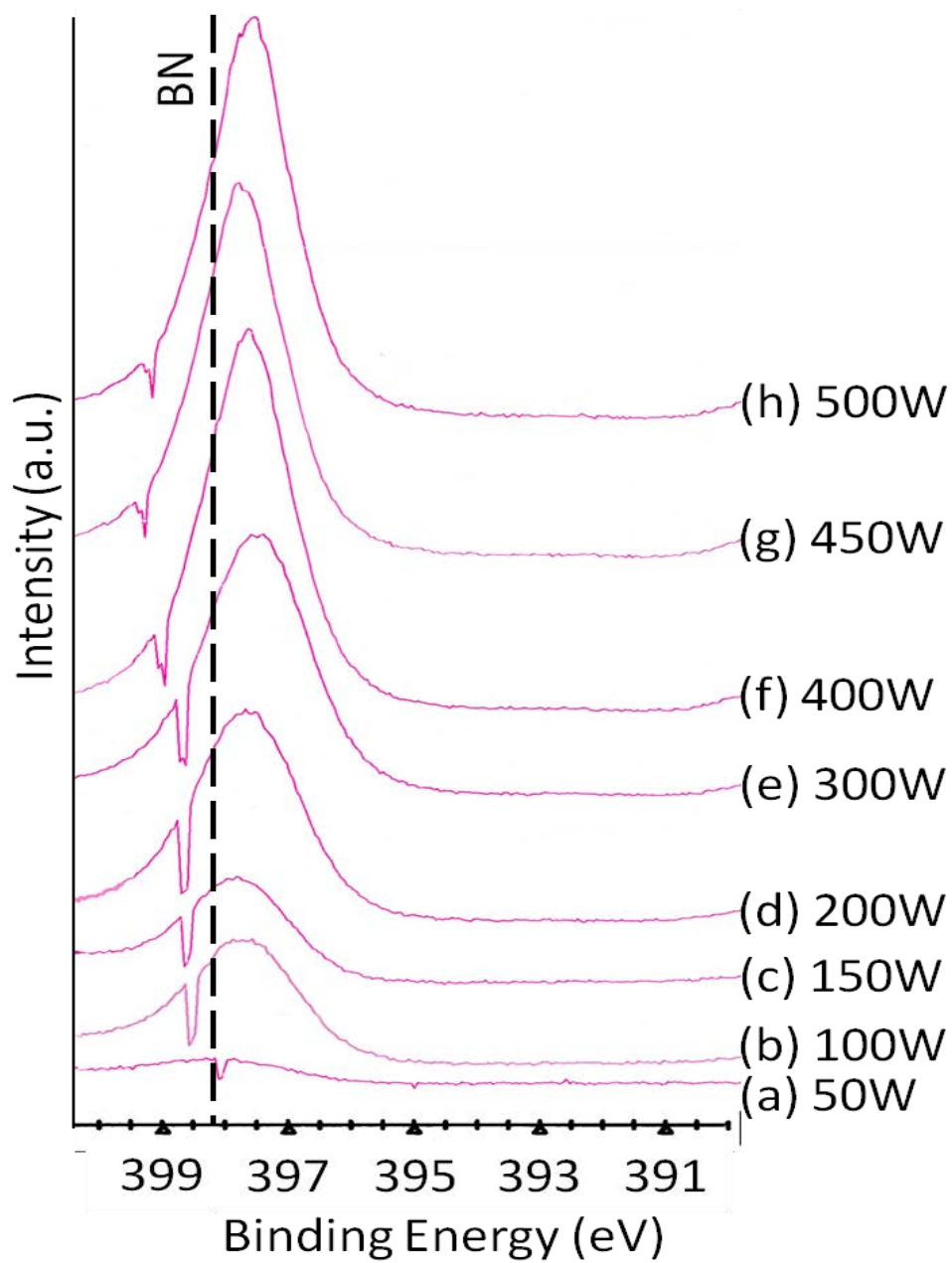


図 3-9 異なる RF 電力で作製した生成物の N1s スペクトル

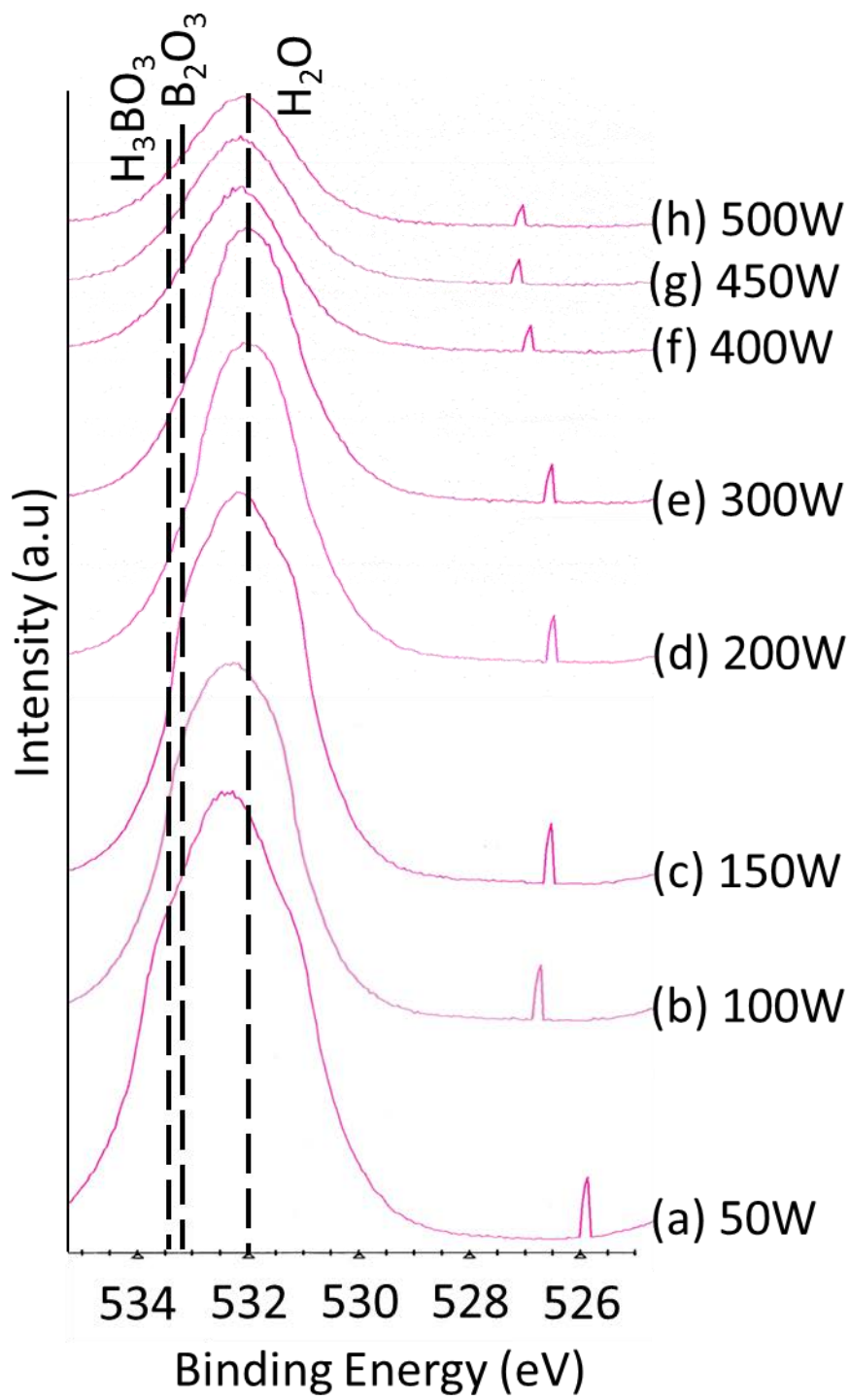


図 3-10 異なる RF 電力で作製した生成物の O1s スペクトル

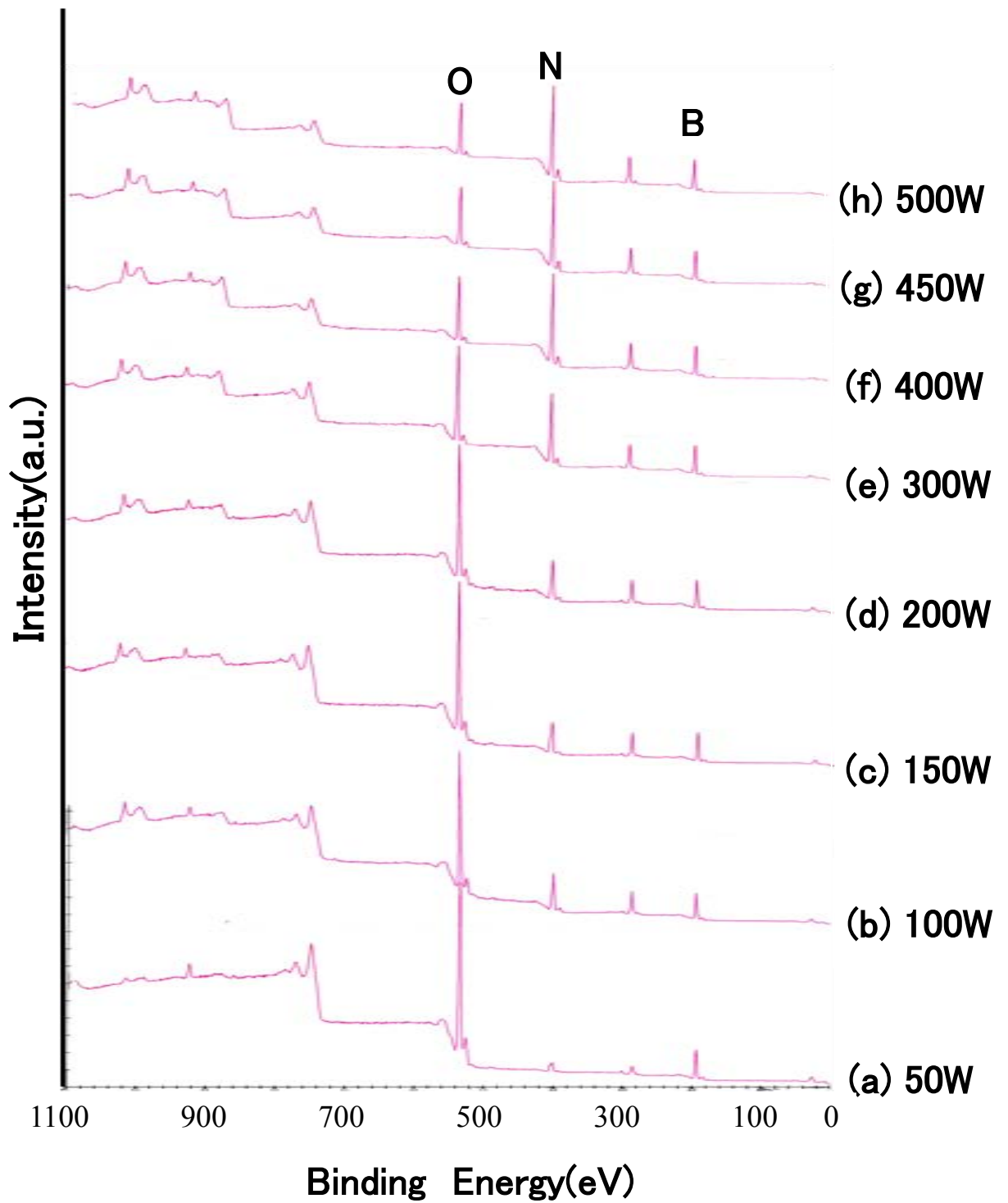


図 3-11 異なる RF 電力で作製した生成物のワイドスペクトル

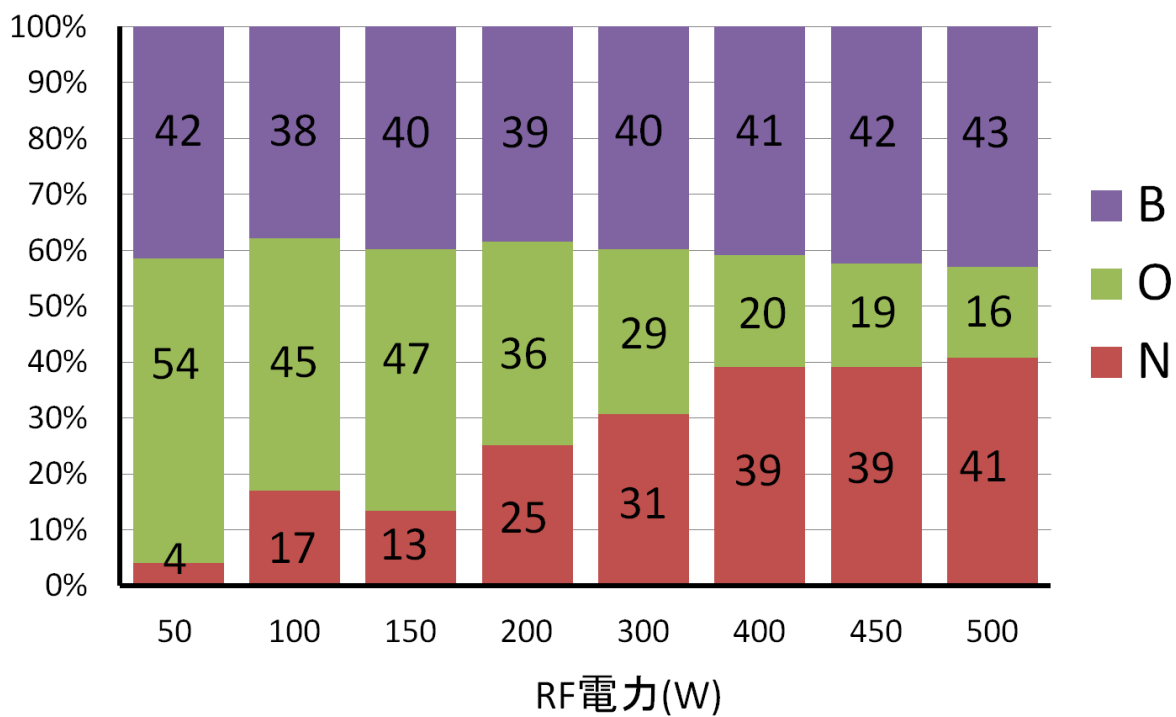


図 3-12 XPS スペクトルより算出した生成物の表面元素比

1-3-5 接触角計による接触角測定結果

図 3-13 に異なる RF 電力で作製した生成物の静的接触角を示す。また、接触角の測定は JIS R 3257 : 1999 に基づいて行った。異なる RF 電力で作製した生成物の静的接触角は、RF 電力 ; 50W では 78° , RF 電力 ; 100W では 15° , RF 電力 ; 150W では 5° , RF 電力 ; 200W では 38° , RF 電力 ; 300W では 50° , RF 電力 ; 400W では 53° , RF 電力 ; 450W では 39° , RF 電力 ; 500W では 38° であった。RF 電力を 50W から 150W に変化させた際に接触角は著しく低下する傾向があり、RF 電力を 200W から 500W に変化させた際には接触角の著しい変化は認められない。

低電力側(RF 電力 ; 50W, 100W および 150W)では、RF 電力の増加に伴い接触角の著しい変化が認められる。これは、図 3-6 の FT-IR の結果、図 3-7 のラマンスペクトル、図 3-8、図 3-9 の XPS の結果より、非 BN 成分等の不安定な結合成分が形成されているために、大気暴露した際の試料表面の参加によって、接触角の著しい低下が認められると考えられる。一方、高電力側(RF 電力 ; 200W, 300W, 400W, 450W および 500W)では接触角は 38~53° であり、低電力側の様な接触角の著しい変化は認められなかった。これは、図 3-6 の FT-IR、図 3-7 のラマンスペクトル、図 3-8、図 3-9 および図 3-10 の XPS の結果より、放電電力 200W 以上では、皮膜中の非 BN 成分がスパッタされて、安定な BN 結合が析出しているためであると考えられる。

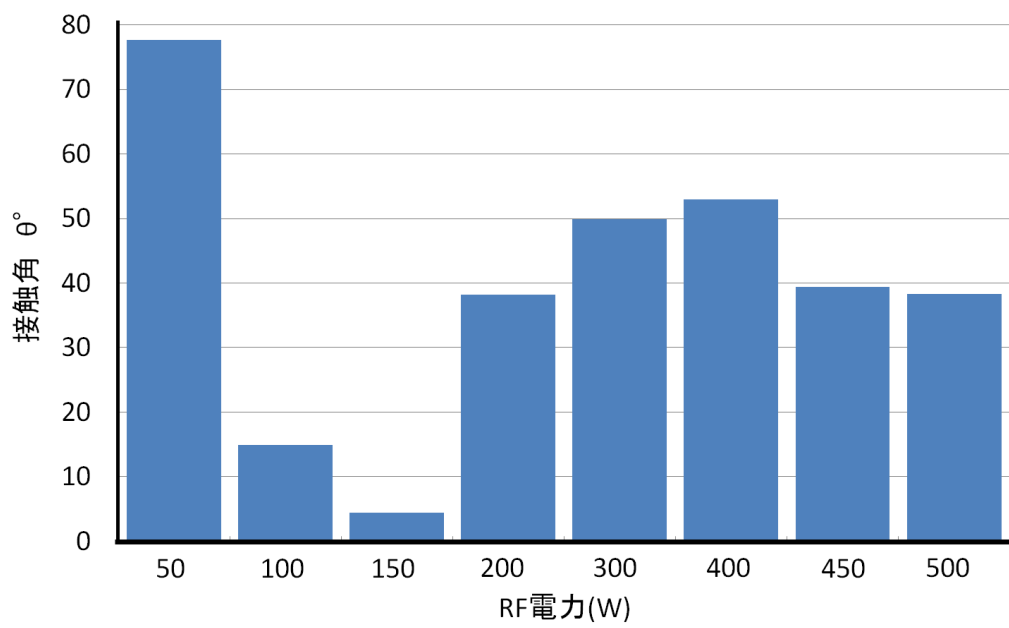


図 3-13 異なる RF 電力で作製した生成物の静的接触角

1-4 結言

RF スパッタリングによる BN 膜作製における RF 電力の影響について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) RF 電力の増加に伴い成膜速度が比例の関係で上昇していることが明らかとなった。
- 2) RF 電力が(RF 電力 ; 50, 100 および 150W)の低電力領域では、非 BN 成分等の不安定な結合成分が形成されており、BN 膜の形成は認められなかった。
- 3) RF 電力が(RF 電力 ; 200, 300, 400, 450 および 500W)の高電力領域では、アモルファス BN および h-BN の形成が認められ、RF 電力の増加に伴い h-BN 成分の増加が認められた。
- 4) RF 電力が(400, 450 および 500W)の領域において、B と N の化学量論比約 1 : 1 の良質な BN 膜を作製することが可能であった。

第 2 節 高出力帯で作製した BN 膜の膜構造および耐酸化性評価

2-1 緒言

h-BN ターゲットを使用した RF スパッタリング法による BN 膜の作製において、RF 電力が 400 W 以上の高出力電力でスパッタリングを行うことにより、スパッタガスが Ar のみであるにもかかわらず、B と N の化学量論比が 1 : 1 に近い良質な BN 膜を作製できることが明らかとなった。

本節では、RF スパッタリングによる BN 膜の作製において、前節よりもさらに高い RF 電力 ; 500 W 以上で作製された BN 膜の膜構造および大気中での耐酸化性について検討を行った。

2-2 実験方法

2-2-1 BN 膜の作製および膜構造評価

BN 膜の作製には 2 章および前節で示した。RF4 マグネトロンスパッタリング装置を使用した。

表 3-2 にプレスパッタリング条件および表 3-3 にスパッタリング条件を示す。基板にはアセトンによる超音波洗浄を施した Si、ターゲットに成形体 h-BN を使用し、スパッタガスとして Ar、RF 電力は 500, 550, 600, 650 および 700 W とし、成膜時間は成膜速度をあらかじめ算出し、膜厚が 2 μm になるように設定した。また、RF 電力の増加に伴い、成膜速度は増加する傾向が確認された。成膜開始前に 10 分間のプレスパッタを行い、成膜終了後 N_2 ガスを大気圧まで導入後 60 分間 N_2 雰囲気ですば冷却を行った。

表 3-2 プレスパッタリング条件

スパッタガス	Ar
ターゲット-基板間距離 mm	50
圧力 Pa	0.67
RF電力 W	200
プレスパッタ時間 min	10

表 3-3 スパッタリング条件

ターゲット	h-BN				
基板	Si				
スパッタガス	Ar				
ターゲット-基板間距離 mm	50				
試料台電位	アース				
圧力 Pa	0.67				
RF電力 W	500	550	600	650	700
成膜時間 min	46	42	37	34	28

生成物の評価は、走査型電子顕微鏡：SEM(sm-300/株式会社トプコン)による断面観察、フーリエ変換赤外分光光度計(Nicolet NEXUS 670/サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社)を用いたフーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)による構造および化学結合状態分析、ラマン分光分析装置(LabRam/Dilor Jobin Yvon)を用いたラマン分光分析による質的評価、X線光電子分光装置(JPS-90SX/日本電子株式会社)を用いたX線光電子分光法(XPS)による化学結合状態分析、接触角計による接触角測定を行った。

ラマン分光分析は、励起レーザーの波長に488nmのArレーザーを用い、顕微ラマン法でスペクトルの測定を行った。フーリエ変換赤外分光分析は透過法で行い、測定エリアはφ3mmの条件で測定を行った。X線光電子分光分析は、X線源としてMgを用い、管球電圧は12kV、管球電流は25mA、パスエネルギーは50eVの条件、試料表面に吸着した炭化水素および水分のピークにより帯電補正を行った。

2-2-2 昇温試験による耐酸化性評価

作製した生成物の耐酸化性評価のため、ラマン分光分析装置を用いた昇温試験を行った。試料の昇温には顕微ラマン用加熱ステージ(10042D/ジャパンハイテック株式会社製)を用いた。図 3-14 に昇温試験装置の外観および図 3-15 に顕微ラマン用加熱ステージの概略図を示す。

本装置は、プログラマー、パワーユニット、温度センサー、加熱ブロックおよび加熱ブロック加熱用ヒーターから構成されている。加熱ブロックに試料を設置し、加熱ブロック外部に設置させた温度センサーが熱を感知し、温度を表示する。装置上部には石英ガラスが取り付けられており、昇温試験中の外観観察およびラマン分光分析が可能となっている。また、本装置は昇温を行い、試料が酸化する場合、Ar 等の不活性ガスを導入することにより試料の酸化を防ぎ、ロータリーポンプを用いることにより真空中等の雰囲気制御が可能という特徴を有している。

表 3-4 に昇温試験条件および図 3-16 に昇温試験時のヒーター温度と昇温時間の関係を示す。試料は非晶質窒化ホウ素膜、圧力は大気圧、雰囲気は大気で行った。図 3-15 より、昇温速度；20 °C/min で 100 K ずつ上昇させ、表面および構造変化を観察するために 5 分間保持という工程を繰り返し、1273 K まで昇温を行い、冷却速度；100 K/min で室温まで冷却を行った。

耐酸化性評価は、デジタルカメラによる外観観察、ラマン分光分析装置に付属される光学顕微鏡による表面観察、走査型電子顕微鏡による表面および断面観察およびラマン分光分析装置による質的評価を行った。デジタルカメラによる外観観察および走査型電子顕微鏡による表面および断面観察は、昇温試験が終了し、室温まで試料冷却後に観察を行った。光学顕微鏡による表面観察およびラマン分光分析装置による質的評価はヒーター温度が 100K 上昇する際の 5 分間の温度保持時間中に評価を行った。



図 3-14 昇温試験装置の外観

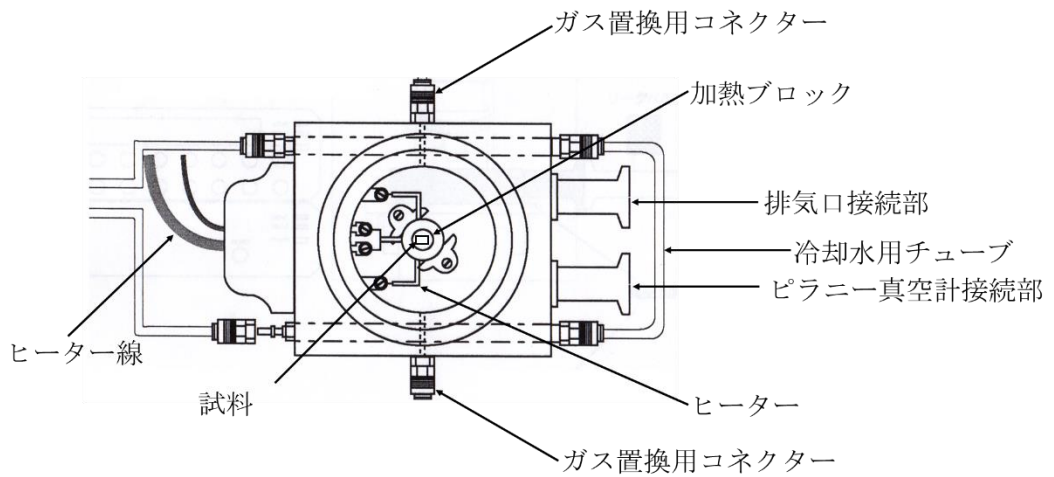


図 3-15 顕微ラマン用加熱ステージの概略図

表 3-4 昇温試験条件

試料		非晶質窒化ホウ素膜
圧力		大気圧
雰囲気		大気中
ヒーター温度	K	室温～1273
保持時間	min	5

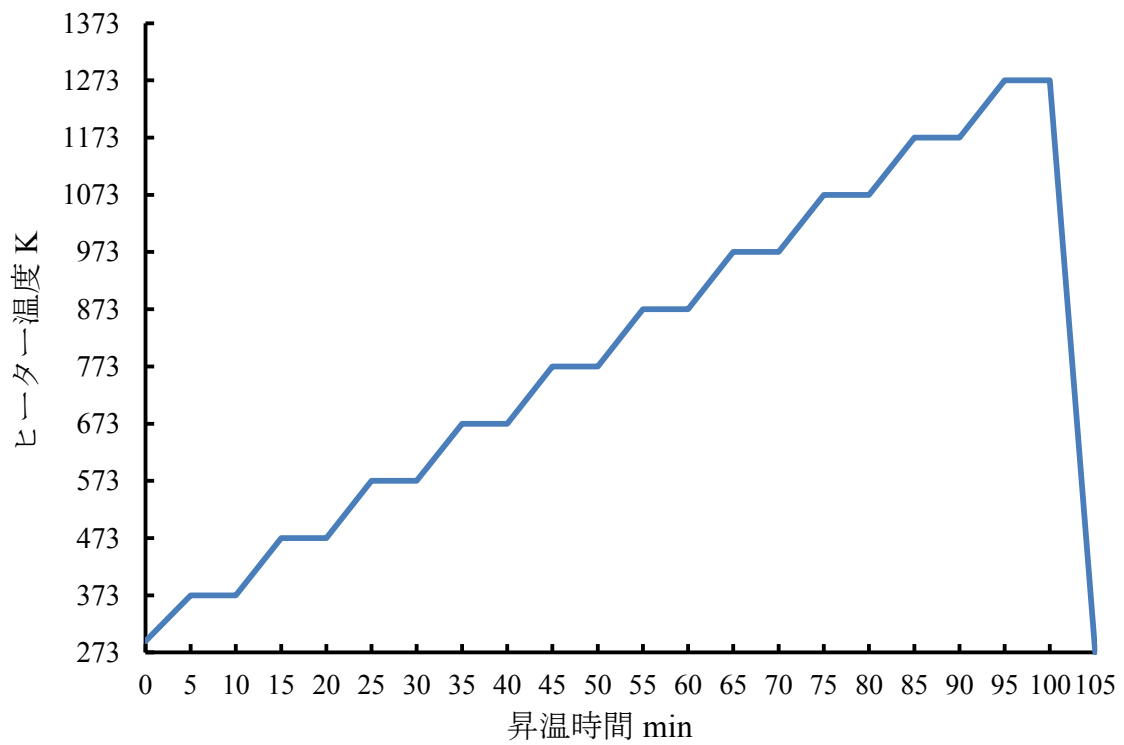


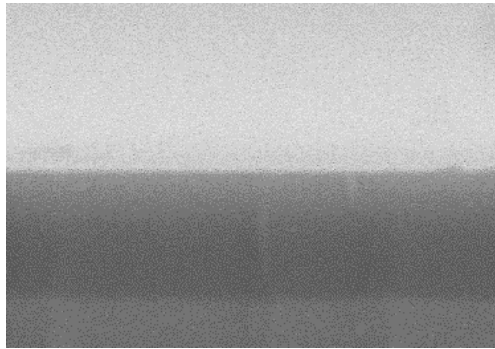
図 3-16 昇温試験時のヒーター温度と昇温時間の関係

2-3 結果および考察

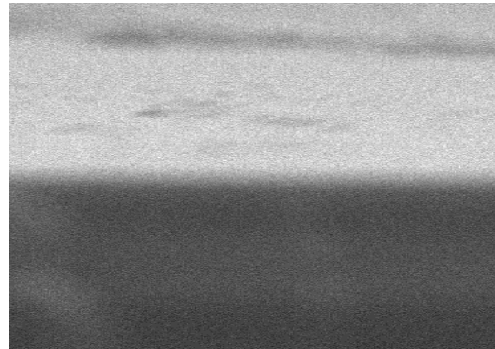
2-3-1 BN 膜の作製および膜構造評価結果

2-3-1-1 走査型電子顕微鏡による表面および断面観察結果

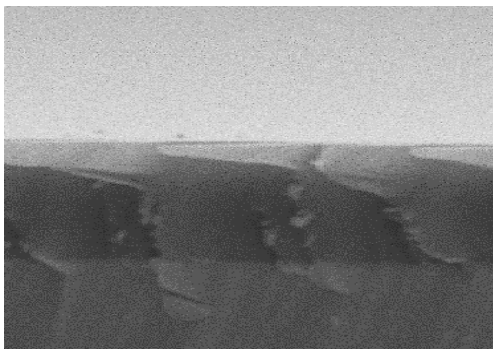
図 3-17 に異なる RF 電力で作製した生成物の表面および断面 SEM 像および図 3-18 に異なる RF 電力で作製した生成物の断面 SEM 像を示す。図 3-17 より、いずれの RF 電力で作製した生成物の表面は凹凸が少なく平滑な表面であることが認められる。また、RF 電力 ; 550W(b) および 700W(e) で作製した生成物表面は RF 電力 ; 500W(a), 600W(c) および 650W(d) で作製した生成物と比べ、僅かではあるが粒状の物体が認められ、これは基板を割った際に出た基板の微小な破片だと考えられる。図 3-18 より、RF 電力 ; 500W(a) で作製した生成物の膜厚は 2.0 μm 、RF 電力 ; 550W(b) で作製した生成物の膜厚は 2.2 μm 、RF 電力 ; 600W(c) で作製した生成物の膜厚は 2.2 μm 、RF 電力 ; 650W(d) で作製した生成物の膜厚は 1.9 μm 、RF 電力 ; 700W(e) で作製した生成物の膜厚は 1.9 μm であった。以上より、いずれの RF 電力で作製した生成物の膜厚も目標とした 2.0 μm に近いことが認められた。



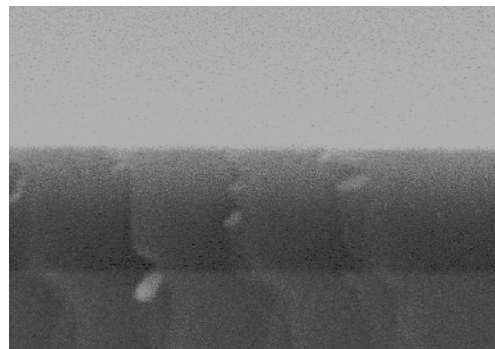
(a)RF 電力 ; 500W



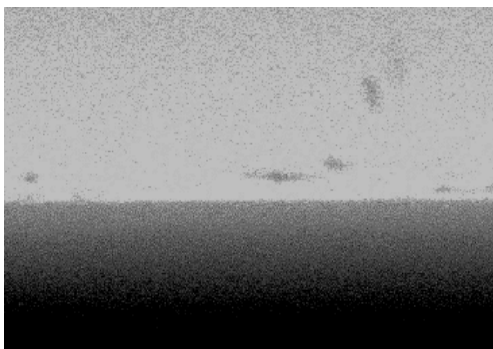
(b)RF 電力 ; 550W



(c)RF 電力 ; 600W



(d)RF 電力 ; 650W



(e)RF 電力 ; 700W

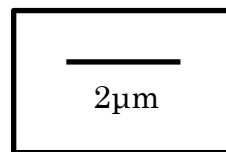


図 3-17 異なる RF 電力で作製した生成物の表面および断面 SEM 像

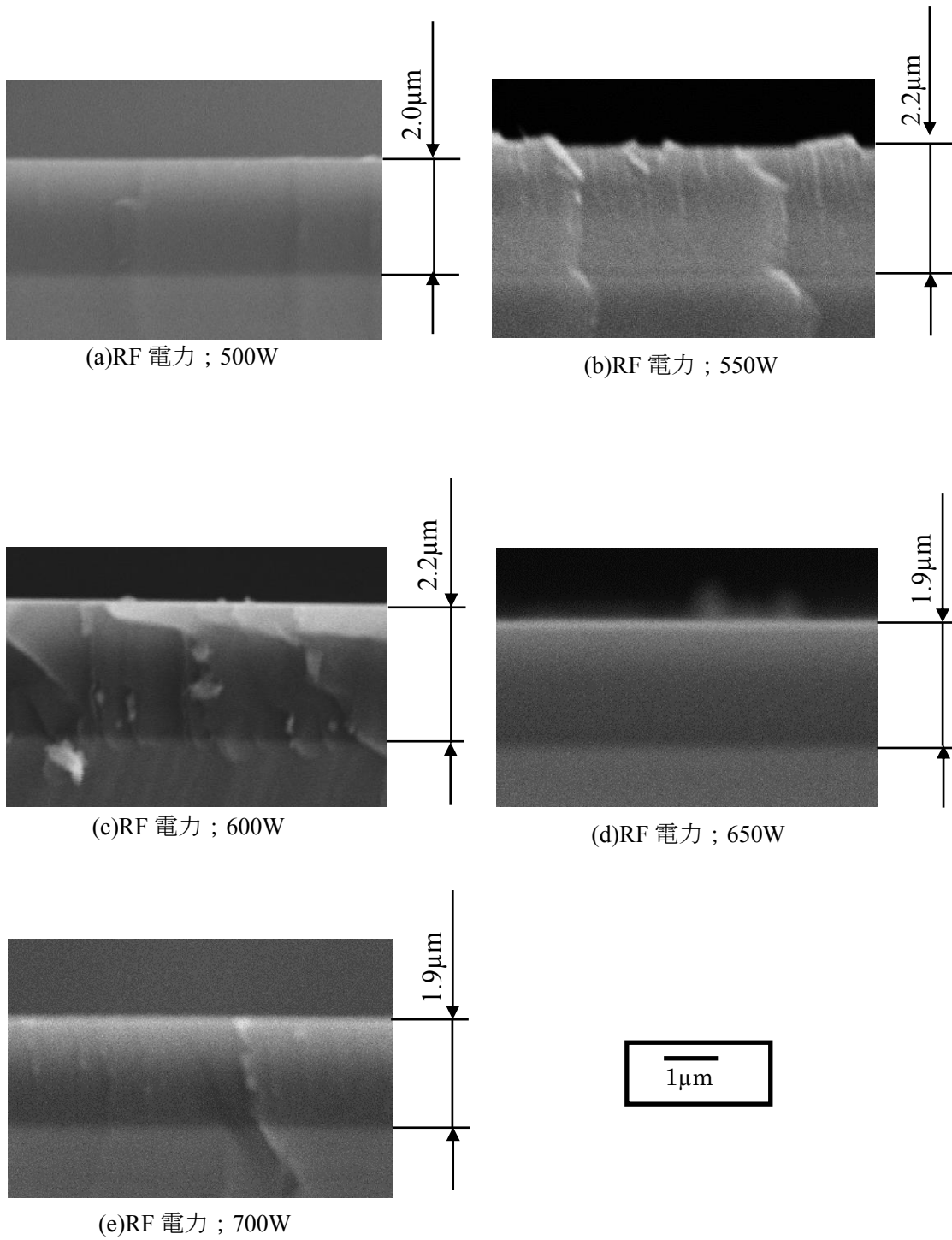


図 3-18 異なる RF 電力で作製した生成物の断面 SEM 像

2-3-1-2 フーリエ変換赤外分光分析による構造および化学結合状態 分析結果

図 3-19 に異なる RF 電力で作製した生成物の FT-IR スペクトルを示す。いずれの RF 電力で作製した生成物にも 800cm^{-1} および 1380cm^{-1} 付近に h-BN に起因するブロードなピーク、 1200cm^{-1} 付近の B-O に起因するピークおよび 1450cm^{-1} 付近の BON に起因するピークが認められた。また、いずれの RF 電力で作製した生成物もスペクトルに変化は認められなかった。

以上より、いずれの RF 電力でも、B-N 結合を有する BN 膜が形成されていると考えられる。

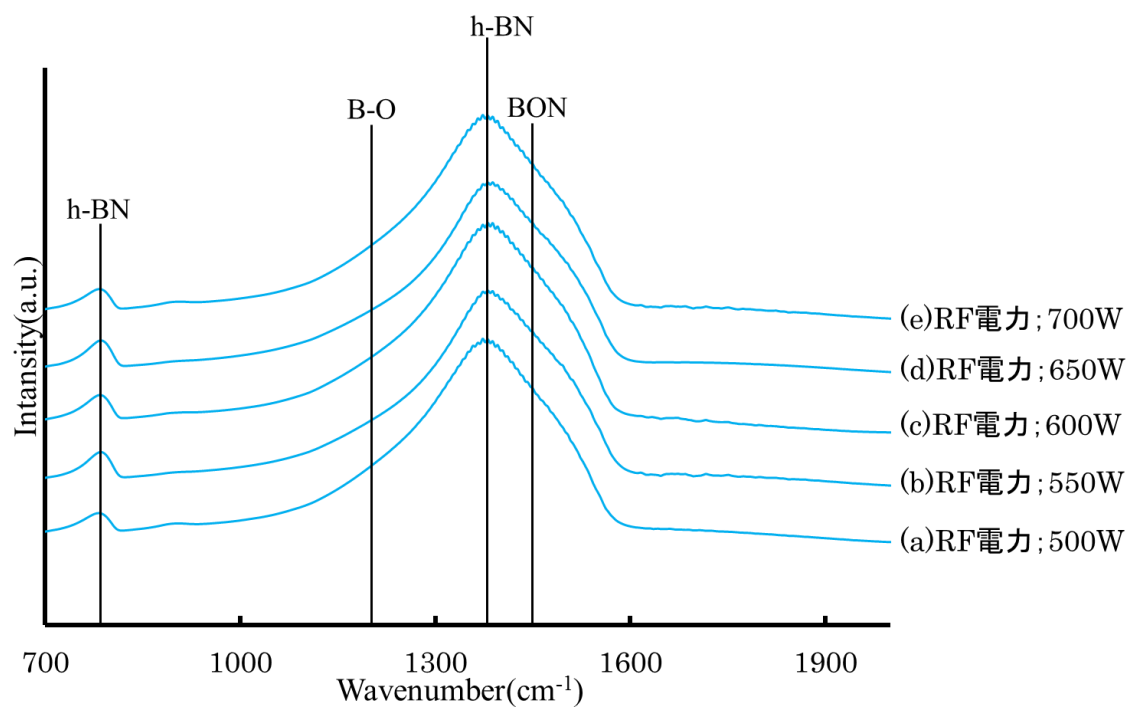


図 3-19 異なる RF 電力で作製した生成物の FT-IR スペクトル

2-3-1-3 ラマン分光分析による質的評価結果

図 3-20 に異なる RF 電力で作製した生成物のラマンスペクトルを示す。図 3-20 より、いずれの RF 電力で作製した生成物も、 1366cm^{-1} 付近の h-BN に起因するブロードなピーク、 1350cm^{-1} および 1550cm^{-1} 付近のアモルファス BN(a-BN)に起因すると考えられるブロードなピークが認められる。このことから、いずれの RF 電力で作製した生成物も h-BN と a-BN の混在した非晶質窒化ホウ素であると考えられる。また、RF 電力の上昇に伴い 1366cm^{-1} 付近の h-BN に起因するピークのピーク高さが減少し、ブロードになっていることが認められる。これは、RF 電力を増加させたことによって、ターゲットに入射するイオンのエネルギーが上昇し、それに伴って基板に入射する荷電粒子のエネルギーおよび量も増加する⁷⁾ため、イオンボンバード効果によって膜構造が乱れたためであると考えられる。

以上より、RF 電力 500W および 550W が、h-BN 成分を最も有する膜の生成する最適な領域であると考えられる。

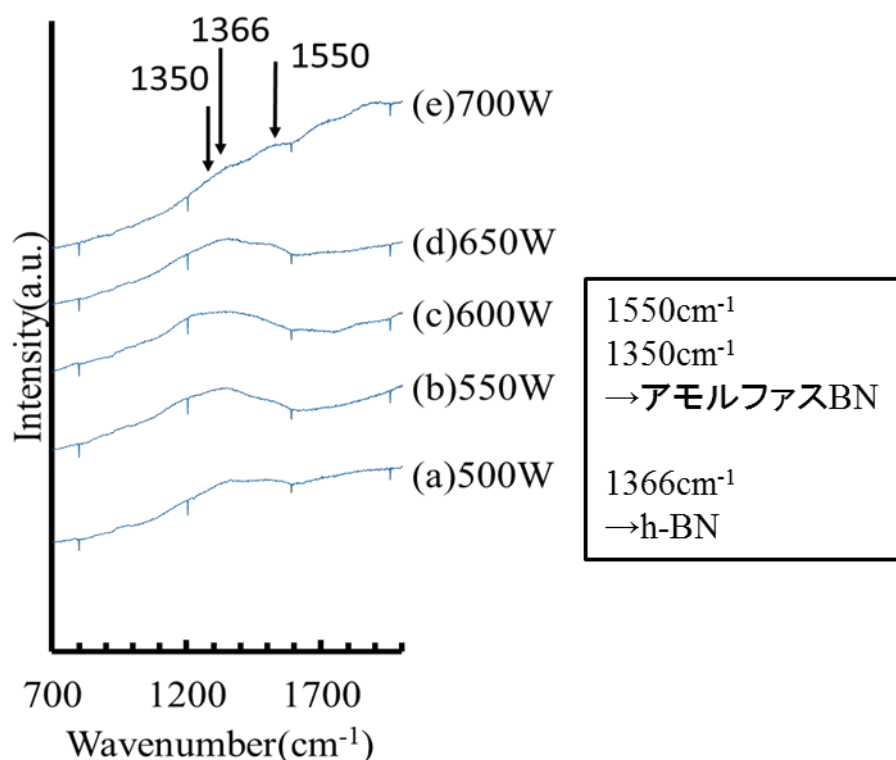


図 3-20 異なる RF 電力で作製した生成物のラマンスペクトル

2-3-1-4 X線光電子分光分析による化学結合状態分析結果

図 3-20 に異なる RF 電力で作製した生成物のワイドスペクトルを示す。図 3-20 より、いずれの RF 電力で作製した生成物表面から B, N および O に起因するピークが認められた。また、C に起因するピークも認められたが、大気暴露後の表面への吸着物に由来するピークと考えられるため B, N および O のみで結果を示す。

図 3-21 に異なる RF 電力で作製した生成物の XPS ワイドスペクトルより算出した表面元素比を示す。図 3-21 より、いずれの RF 電力で作製した生成物も O の含有率が 15% 以下と低く、BN の化学量論比である B:N=1:1 にほぼ近いことが認められた。これは、いずれの RF 電力で作製した生成物も最表面には自然酸化層が形成されているため、表面元素比に変化がないと考えられる。

図 3-22 に異なる RF 電力で作製した生成物の B1s, N1s および O1s スペクトルを示す。図 3-22 の B1s スペクトル(A)より、いずれの RF 電力で作製した生成物も BN および B₂O₃ に起因するピーク, N1s スペクトル(B)より BN に起因するピークが認められた。このことからいずれの RF 電力で作製した生成物も BN 結合が強固に形成されていることが認められた。また、RF 電力の上昇に伴うスペクトル形状の大きな変化は認められなかった。O1s スペクトル(C)より、H₂O に起因するピークが認められ、いずれの RF 電力で作製した生成物もスペクトルに大きな変化は認められなかった。このことから、いずれの RF 電力で作製を行っても化学結合状態に大きな差異はないと考えられる。

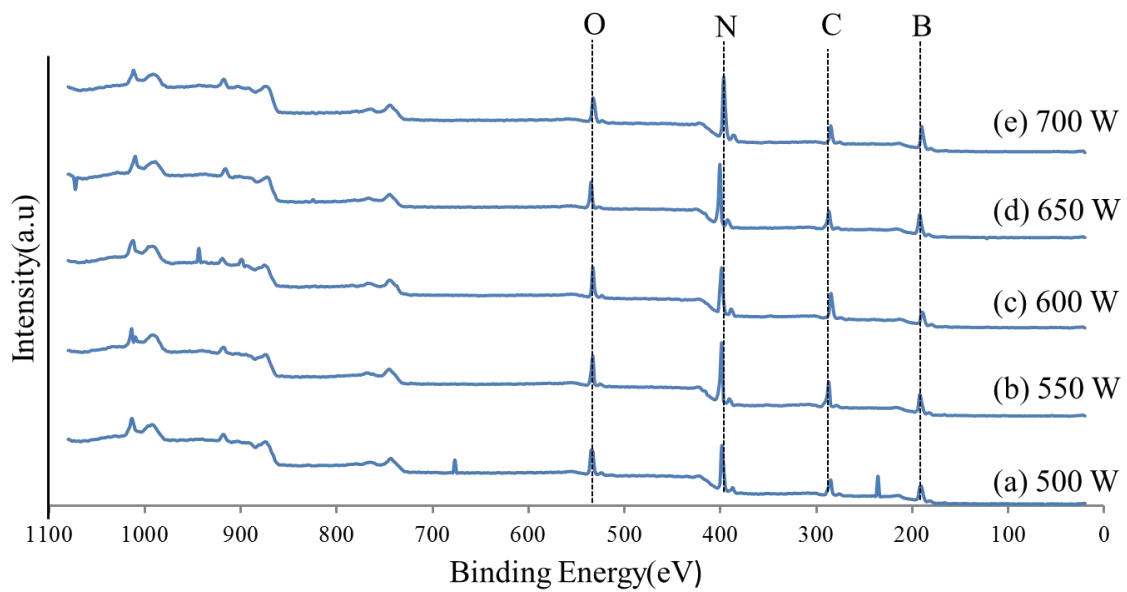


図 3-20 異なる RF 電力で作製した生成物のワイドスペクトル

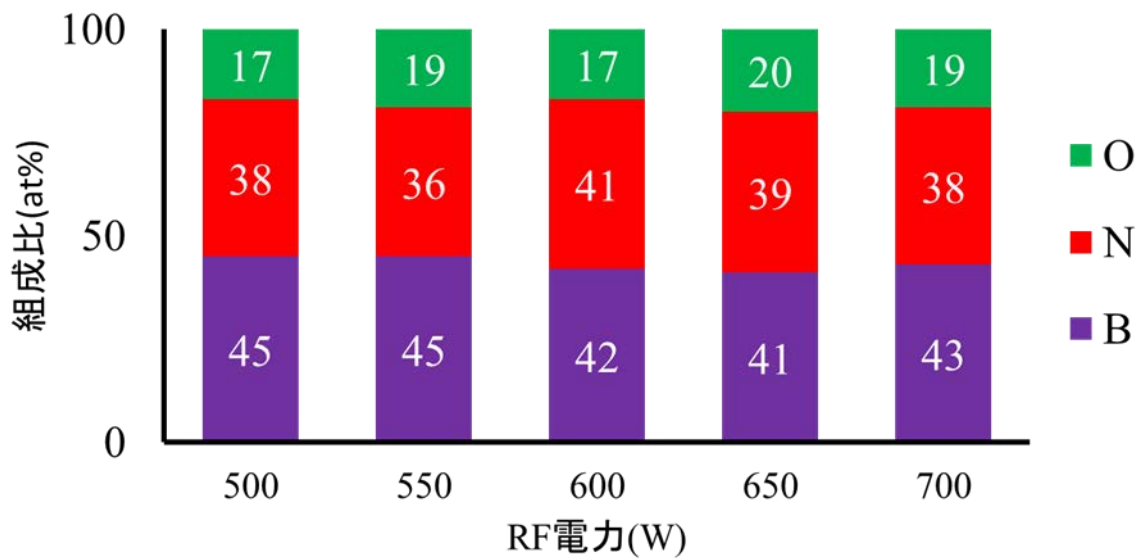
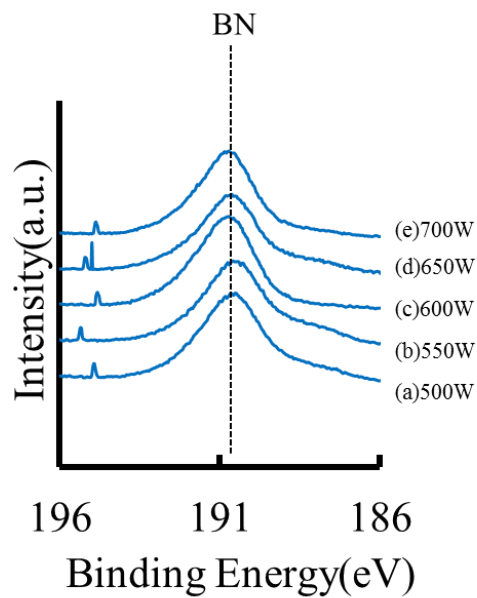
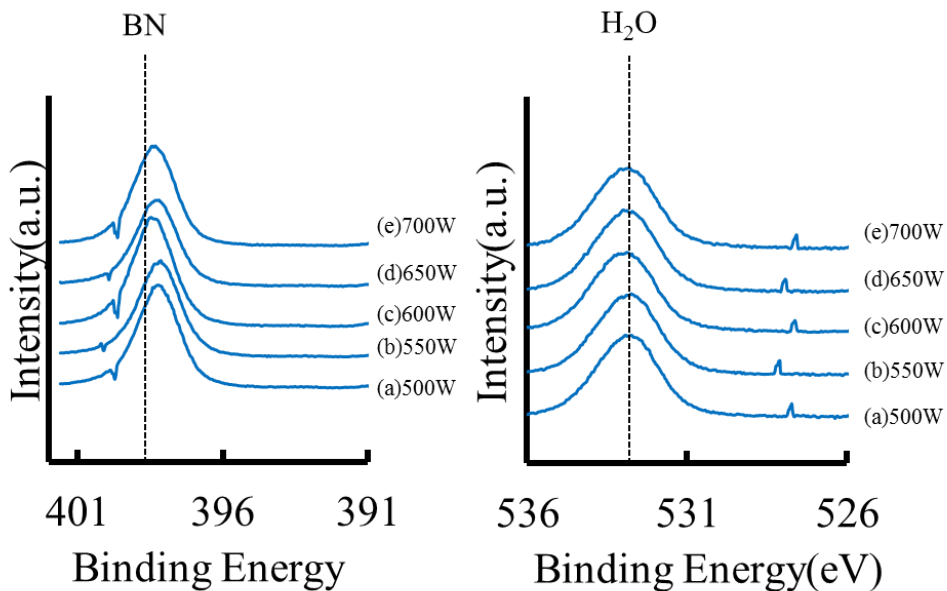


図 3-21 XPS ワイドスペクトルより算出した表面元素比



(A) B1s スペクトル



(B) N1s スペクトル

(C) O1s スペクトル

図 3-22 異なる RF 電力で作製した生成物の B1s, N1s および O1s スペクトル

2-3-2 昇温試験による耐酸化性評価結果

2-3-2-1 デジタルカメラによる外観観察結果

図 3-23 に異なる RF 電力で作製した生成物の昇温試験前の表面接写像および図 3-24 に異なる RF 電力で作製した生成物の昇温試験後の表面接写像を示す。図 3-24 より、RF 電力 ; 500W(a), 550W(b), 650W(d) および 700W(e) で作製した生成物の表面は、干渉色の一部が黄緑および赤紫色から褐色色に変化していることが認められた。また、RF 電力 ; 600W(c) および 700W(e) で作製した生成物の表面は、一部に Si 基板が露出していたことから、膜が剥離していると考えられる。

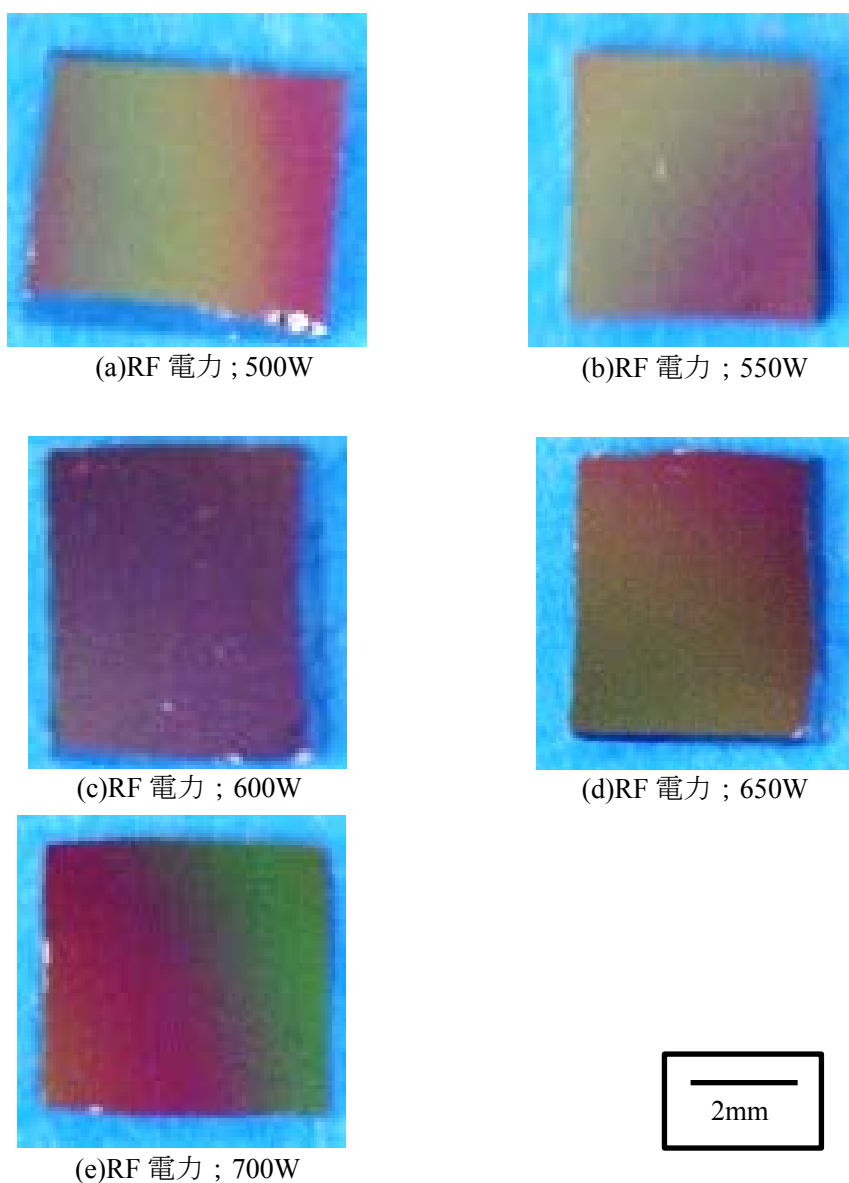
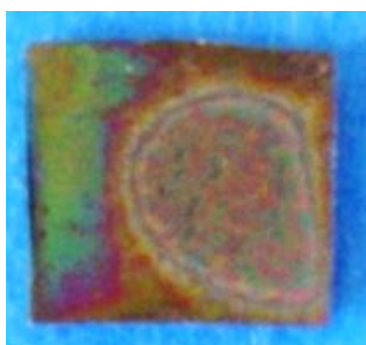
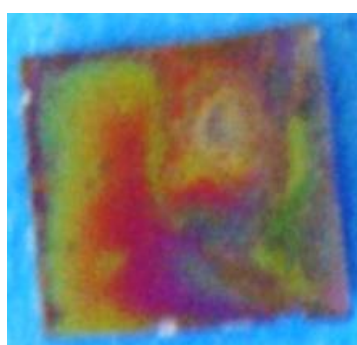


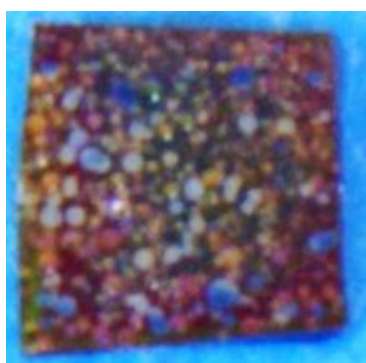
図 3-23 異なる RF 電力で作製した生成物の昇温試験前の表面接写像



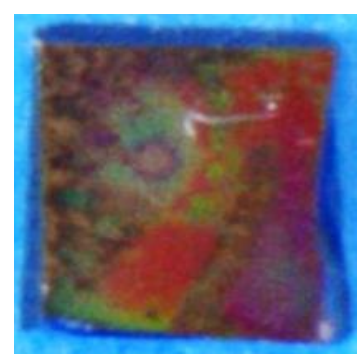
(a)RF 電力 ; 500W



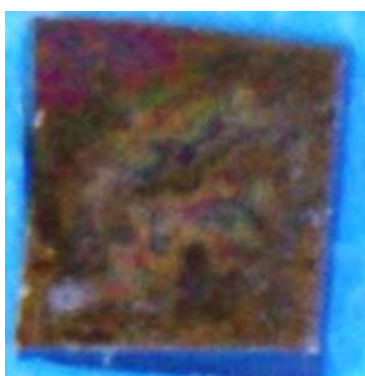
(b)RF 電力 ; 550W



(c)RF 電力 ; 600W



(d)RF 電力 ; 650W



(e)RF 電力 ; 700W

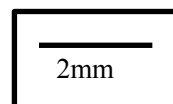


図 3-24 異なる RF 電力で作製した生成物の昇温試験後の表面接写像

2-3-2-2 光学顕微鏡による表面観察結果

図 3-25 に RF 電力 ; 500W で作製した生成物の昇温試験中の光学顕微鏡像, 図 3-26 に RF 電力 ; 550W で作製した生成物の昇温試験中の光学顕微鏡像, 図 3-27 に RF 電力 ; 600W で作製した生成物の昇温試験中の光学顕微鏡像, 図 3-28 に RF 電力 ; 650W で作製した生成物の昇温試験中の光学顕微鏡像および図 3-29 に RF 電力 ; 700W で作製した生成物の昇温試験中の光学顕微鏡像を示す。図 3-25, 図 3-27, 図 3-28 および図 3-29 より RF 電力 ; 600, 650 および 700W で作製した生成物表面は、昇温温度 ; 1173K を超えると膜表面に明確な色彩の変化が認められたが、RF 電力 ; 500W および 550W で作製した生成物に昇温試験を行っても膜表面に変化は認められなかった。色彩の変化は表面の BN 膜が剥がれ、基板である Si 基板の露出が原因であると考えられる。以上より、RF 電力が 600~700W の領域で作製した BN 膜は、昇温時に BN 膜の剥がれる面積が多くなる傾向が明らかとなった。

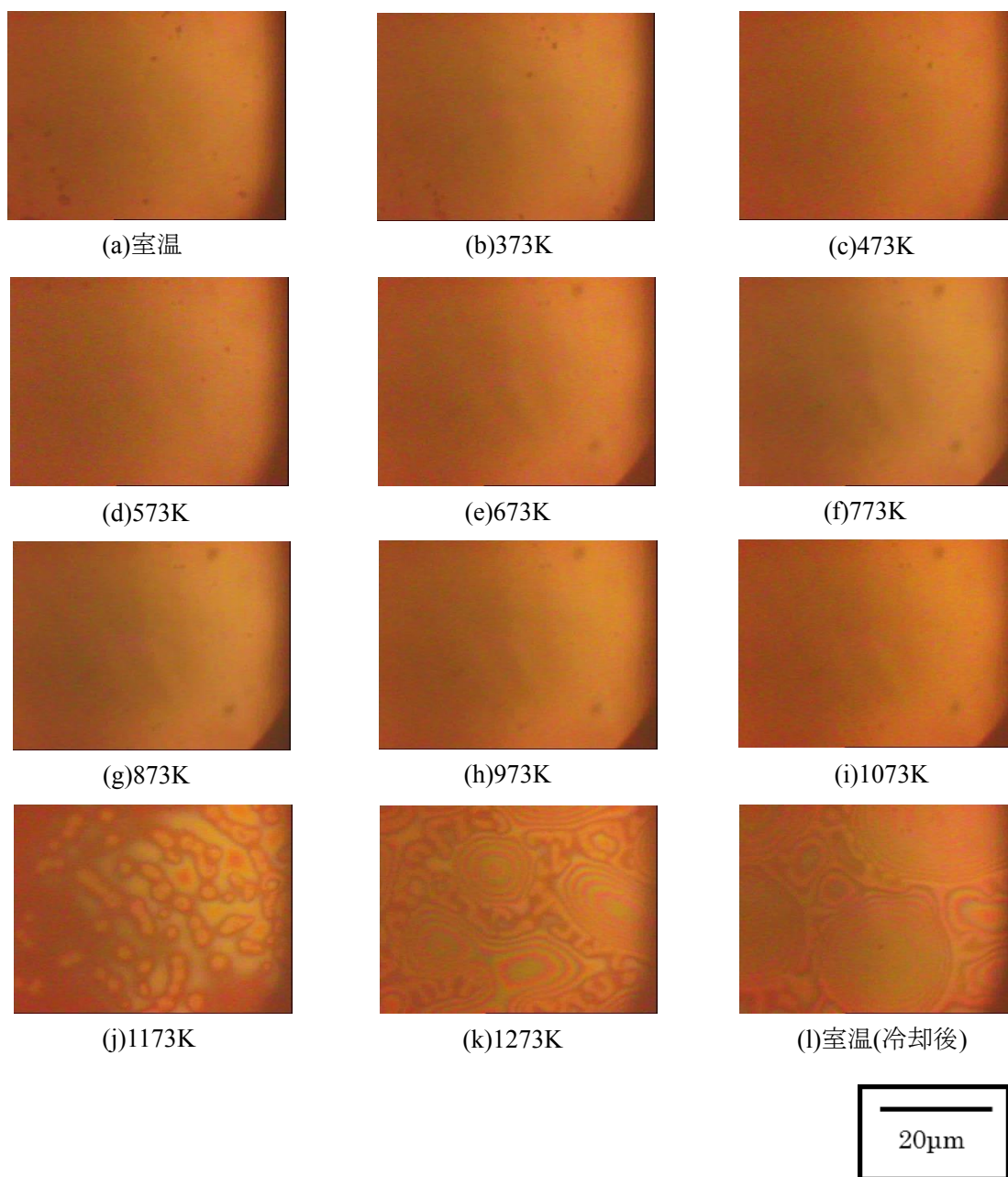


図 3-25 RF 電力 ; 500W で作製した生成物の昇温試験中の光学顕微鏡像

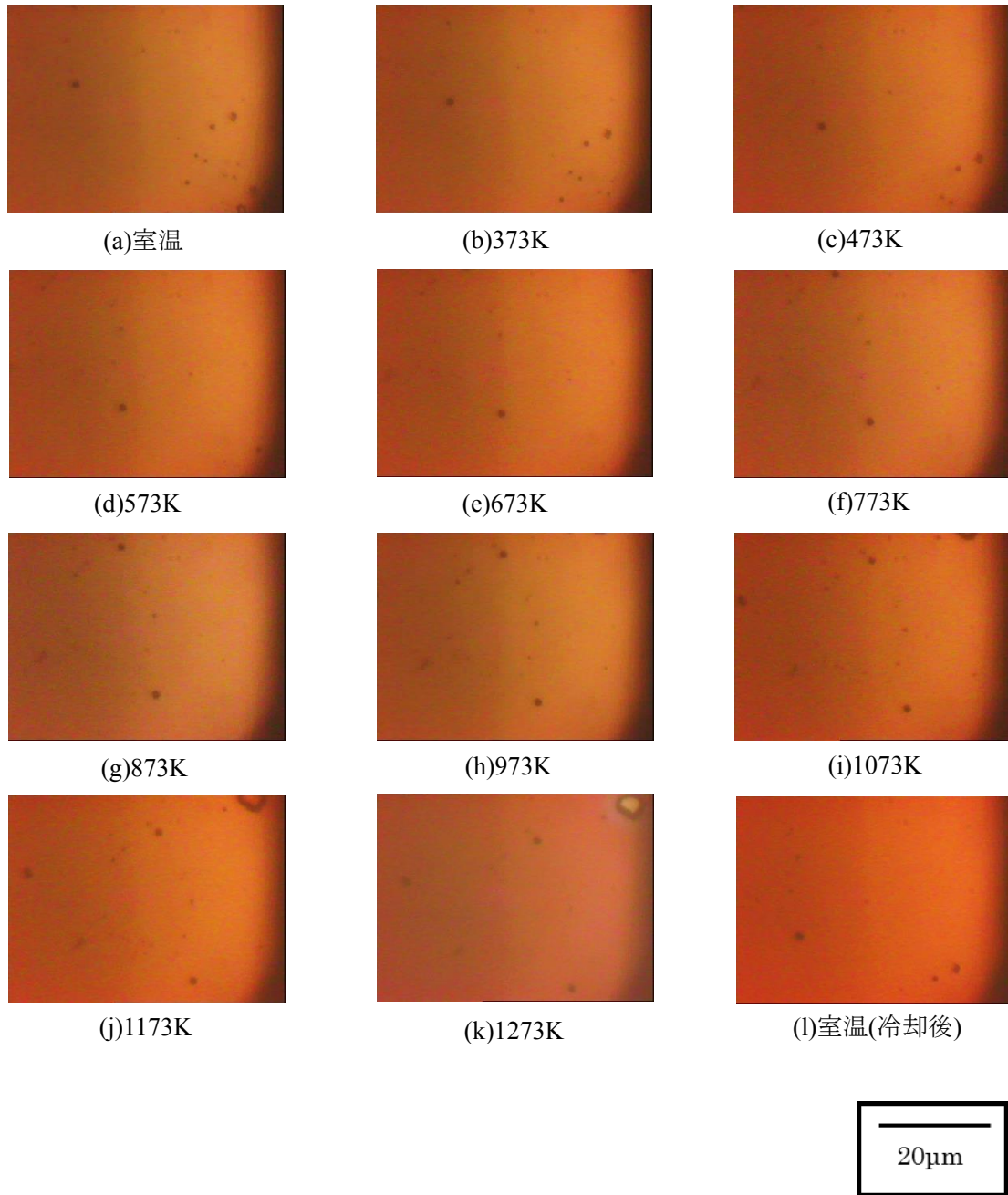


図 3-26 RF 電力 ; 550W で作製した生成物の昇温試験中の光学顕微鏡像

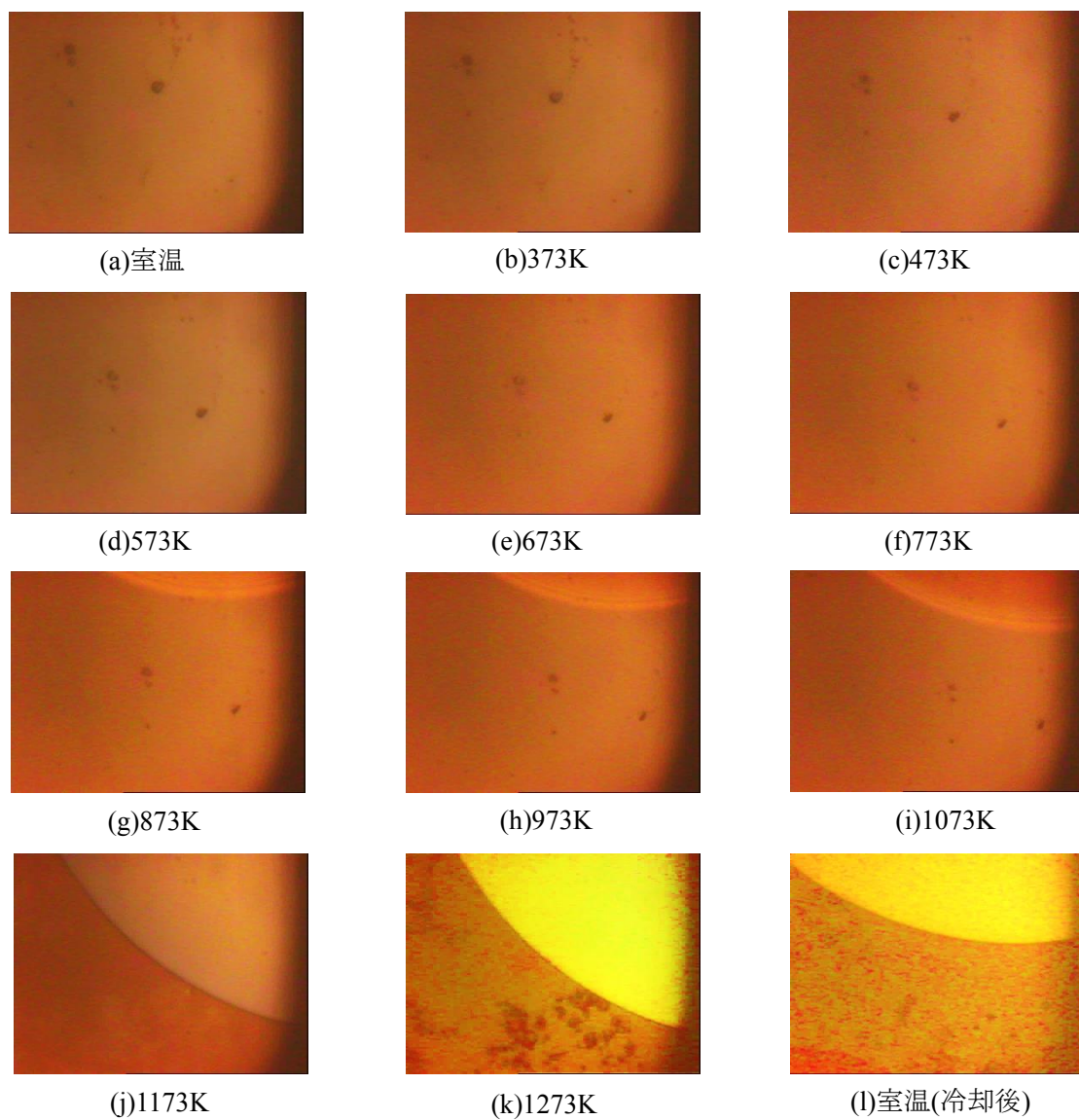


図 3-27 RF 電力 ; 600W で作製した生成物の昇温試験中の光学顕微鏡像

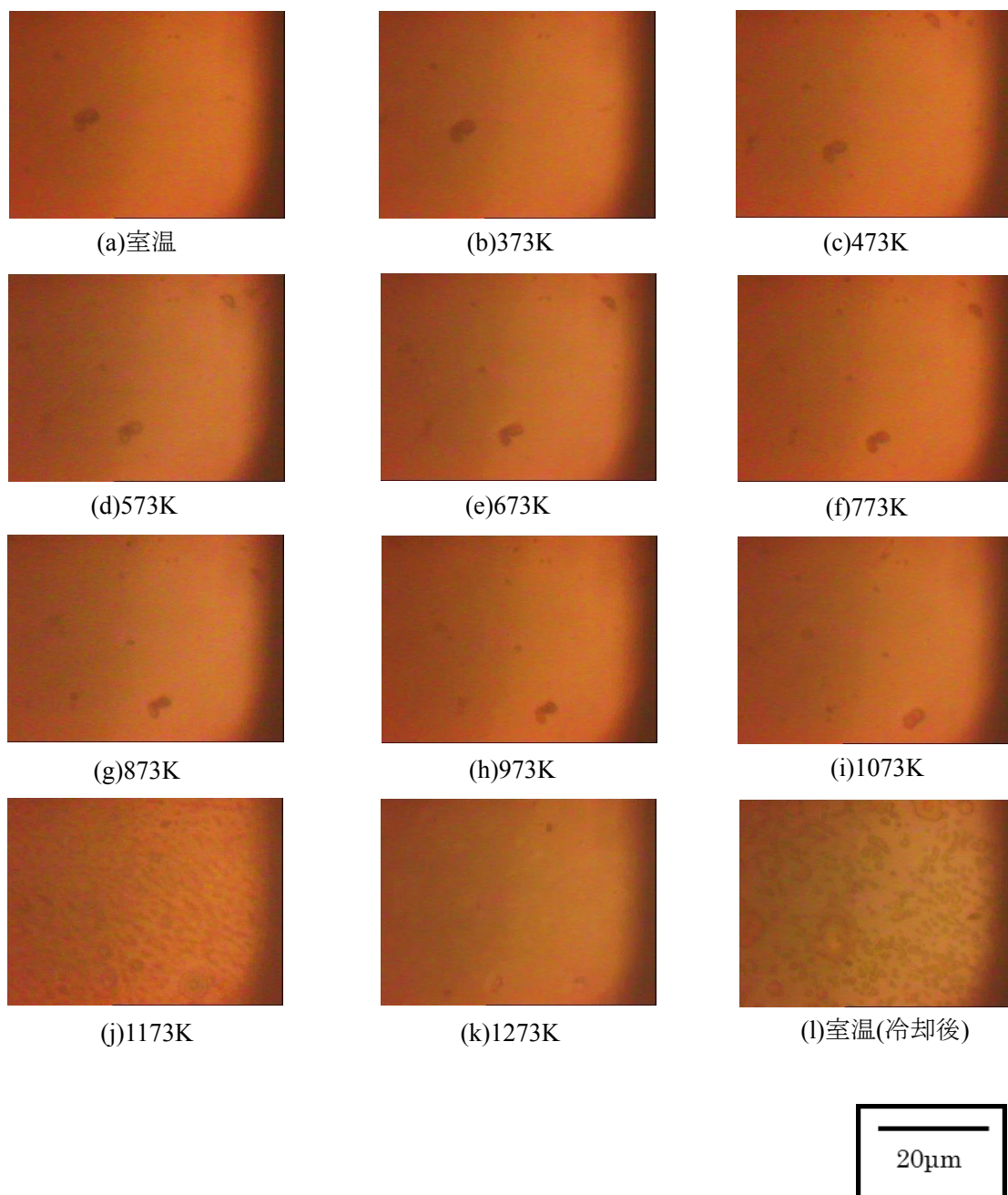


図 3-28 RF 電力 ; 650W で作製した生成物の昇温試験中の光学顕微鏡像

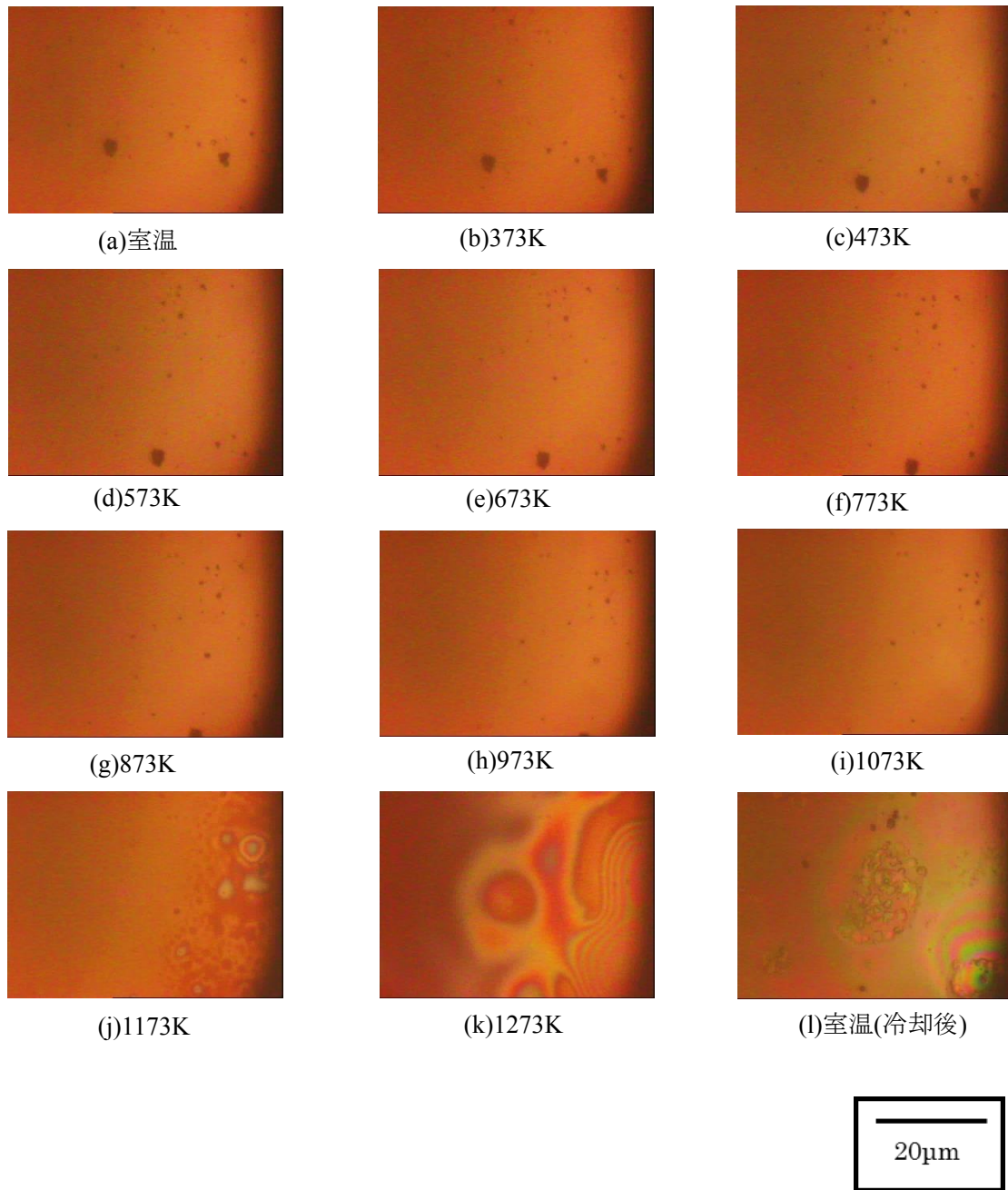


図 3-29 RF 電力 ; 700W で作製した生成物の昇温試験中の光学顕微鏡像

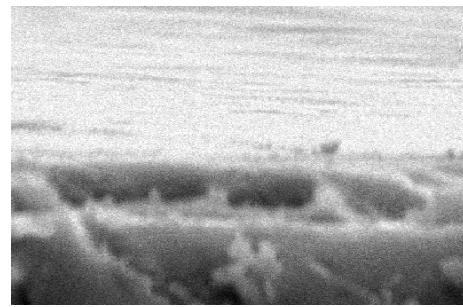
2-3-2-3 走査型電子顕微鏡による表面および断面観察結果

図 3-30 に異なる RF 電力で作製した生成物の昇温試験後の表面および断面 SEM 像, 図 3-31 に昇温試験後の断面 SEM 像および図 3-32 に異なる RF 電力で作製した生成物の減少した膜厚を示す。図 3-30 より、いずれの RF 電力で作製した生成物も昇温試験後は表面に凹凸が認められた。図 3-31 より、RF 電力 ; 500W(a) で作製した昇温試験後の生成物の膜厚は 1.3 μm , RF 電力 ; 550W(b) で作製した昇温試験後の生成物の膜厚は 1.6 μm , RF 電力 ; 600W(c) で作製した昇温試験後の膜厚は 1.2 μm , RF 電力 ; 650W(d) で作製した生成物の膜厚は 1.7 μm , RF 電力 ; 700W(e) で作製した昇温試験後の膜厚は 0.9 μm であった。このことから、いずれの RF 電力で作製した生成物も昇温試験前より膜厚が減少していることが認められる。図 3-32 より、RF 電力 ; 500W(a) で作製した生成物の膜厚は 0.7 μm の減少, RF 電力 ; 550W(b) で作製した生成物の膜厚は 1.6 μm の減少, RF 電力 ; 600W(c) で作製した生成物の膜厚は 1.0 μm の減少, RF 電力 650W(d) で作製した生成物の膜厚は 0.4 μm の減少および RF 電力 ; 700W(e) で作製した生成物の膜厚は 1.0 μm の減少が認められ、RF 電力 ; 700W(e) で作製した生成物の膜厚が最も減少し、RF 電力 ; 650W(d) で作製した生成物の膜厚は減少が最も少ないことが認められた。

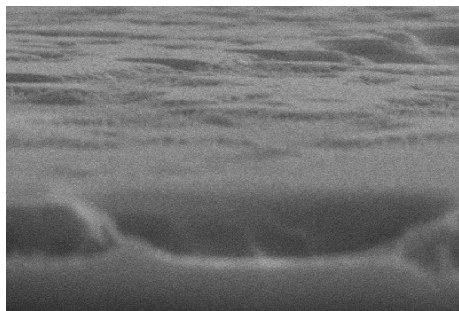
以上より、いずれの RF 電力で作製した生成物も、昇温試験を行うと膜厚の減少および表面に凹凸が現れることが認められた。膜厚の減少は、昇温試験を行うことにより BN が酸化したためだと考えられる。BN は酸化すると B_2O_3 および N に分解して、N は揮発成分なので B_2O_3 が残る。そして、残った B_2O_3 が大気中の H_2O と反応したため、膜厚が減少したと考えられる。また、減少した膜厚は RF 電力 ; 500W および 550W および 650W で作製した生成物よりも、RF 電力 ; 600W および 700W で作製した生成物の方が多いたことが明らかとなった。これは、これは 1-3-1-3 に示したラマン分光分析の結果より、RF 電力 ; 600W 以上で作製した生成物は、h-BN 成分が少なく、膜の構造が乱れているために、酸化が促進されたためであると考えられる。



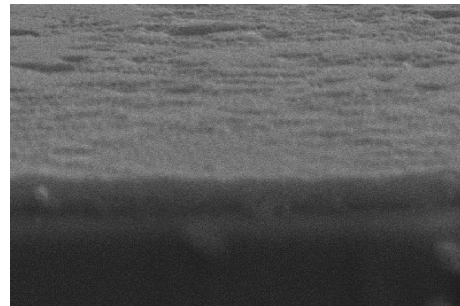
(a)RF 電力 ; 500W



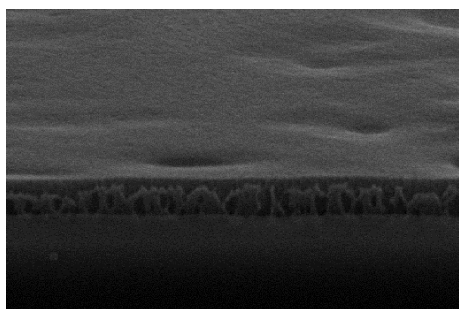
(b)RF 電力 ; 550W



(c)RF 電力 ; 600W



(d)RF 電力 ; 650W



(e)RF 電力 ; 700W

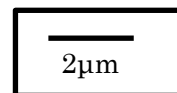


図 3-30 異なる RF 電力で作製した生成物の昇温試験後の表面および断面 SEM 像

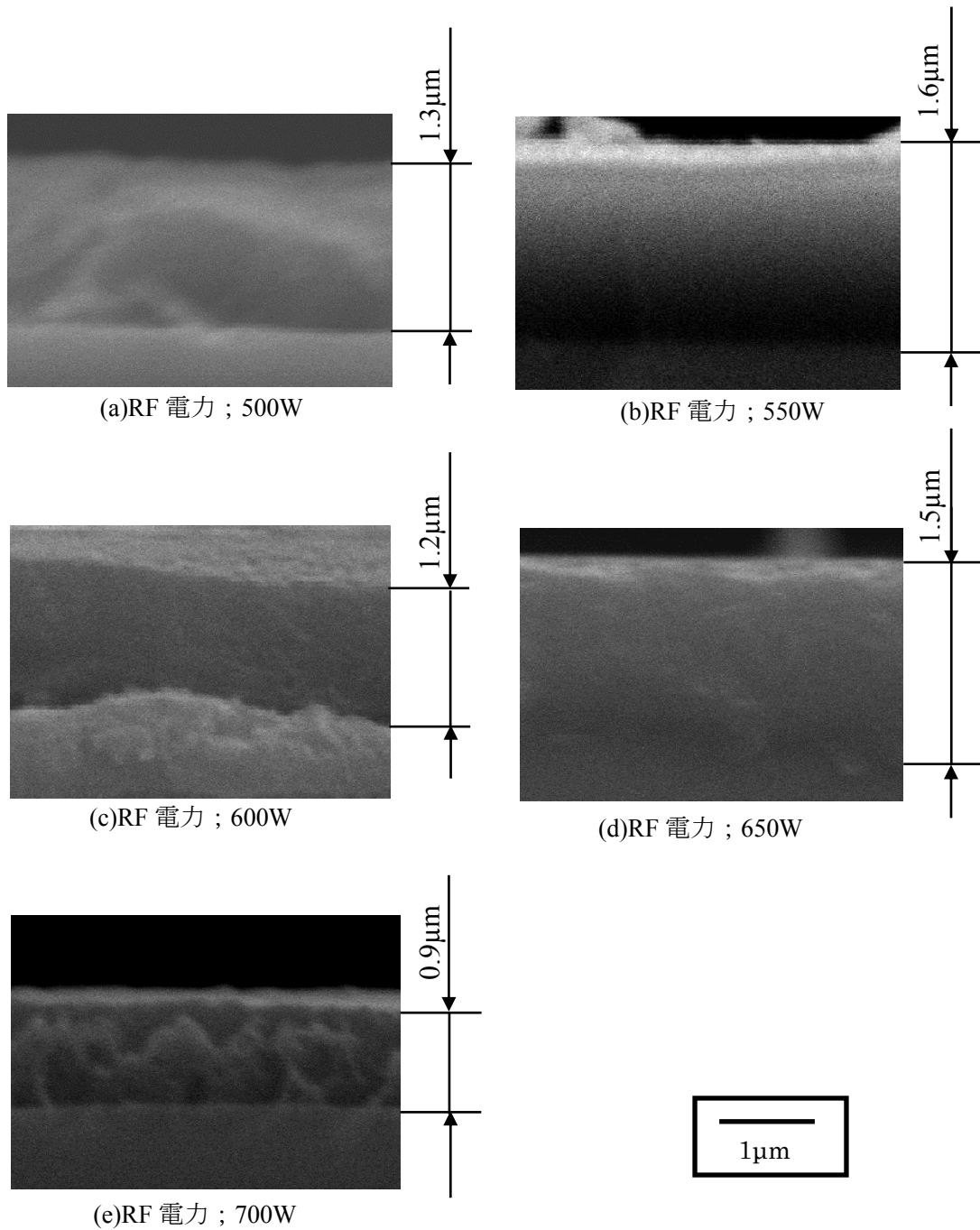


図 3-31 異なる RF 電力で作製した生成物の昇温試験後の断面 SEM 像

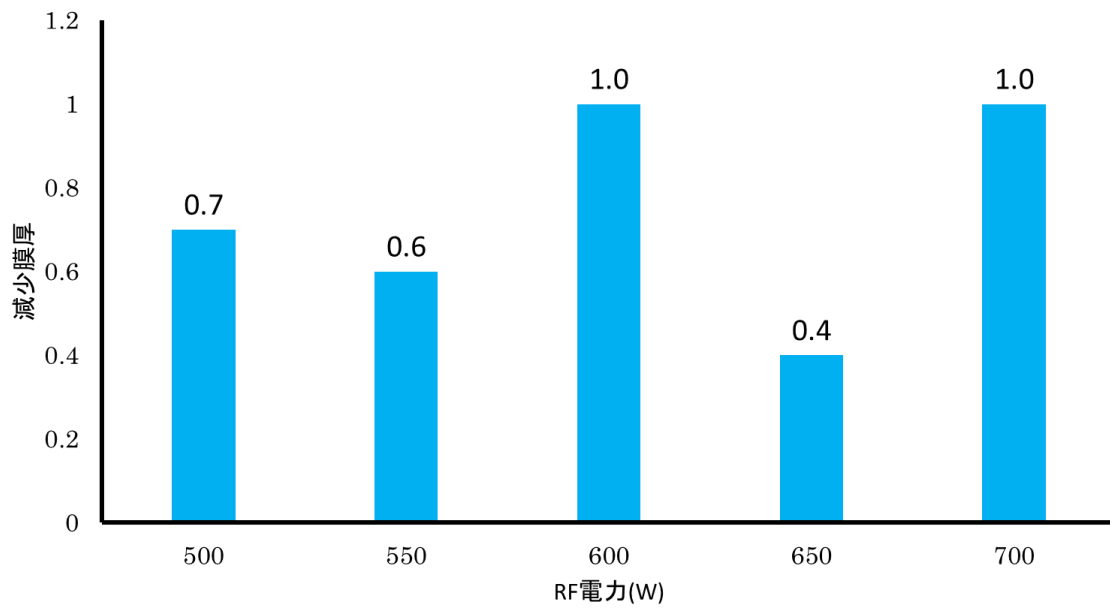


図 3-32 異なる RF 電力で作製した生成物の減少した膜厚

2-3-2-4 ラマン分光分析装置による酸化試験結果

図 3-33 に RF 電力 ; 500W で作製した生成物の昇温時のラマンスペクトル, 図 3-34 に RF 電力 ; 550W で作製した生成物の昇温時のラマンスペクトル, 図 3-35 に RF 電力 ; 600W で作製した生成物の昇温時のラマンスペクトル, 図 3-36 に RF 電力 ; 650W で作製した生成物の昇温時のラマンスペクトルおよび図 3-37 に RF 電力 ; 700W で作製した生成物の昇温時のラマンスペクトルを示す。

図 3-33 および図 3-34 の結果より、昇温温度 ; 973K(h)まではスペクトルに変化は認められないが、1073K(i)以上では 1366cm^{-1} 付近の h-BN に起因するピークのピーク高さの減少および 1550cm^{-1} 付近のアモルファス BN に起因すると考えられるピークのピーク高さの上昇が認められた。

図 3-35 図 3-36 および図 3-37 の結果より、昇温温度 ; 573K(d)まではスペクトルに大きな変化は認められないが、昇温温度 ; 673K(e)を超えると 1366cm^{-1} 付近の h-BN に起因するピークのピーク高さの減少および 1550cm^{-1} 付近のアモルファス BN に起因すると考えられるピークのピーク高さの上昇が認められる。

図 3-38 に異なる RF 電力で作製した生成物の酸化開始温度を示す。これは、昇温試験を行い、 1366cm^{-1} 付近の h-BN に起因するピークのピーク高さの減少および 1550cm^{-1} 付近の a-BN に起因すると考えられるピークのピーク高さの上昇が認められた温度を酸化開始温度と定義した。図 3-38 より、RF 電力の上昇に伴い、作製された非晶質窒化ホウ素膜の酸化開始温度が低くなることが認められた。

以上より、RF 電力の上昇に伴い h-BN に起因するピークのピーク高さの減少が認められ、500W および 550W で作製した生成物が 600W, 650W および 700W で作製した生成物より耐酸化性をしていることが明らかとなった。これは 2-3-1-3 の昇温前のラマン分光分析の結果より、RF 電力の増加に伴う生成物中の h-BN 成分の減少が原因であり、膜構造の乱れによって、不安定な B-N 結合が生成し、それらが酸化を促進させたのであると考えられる。

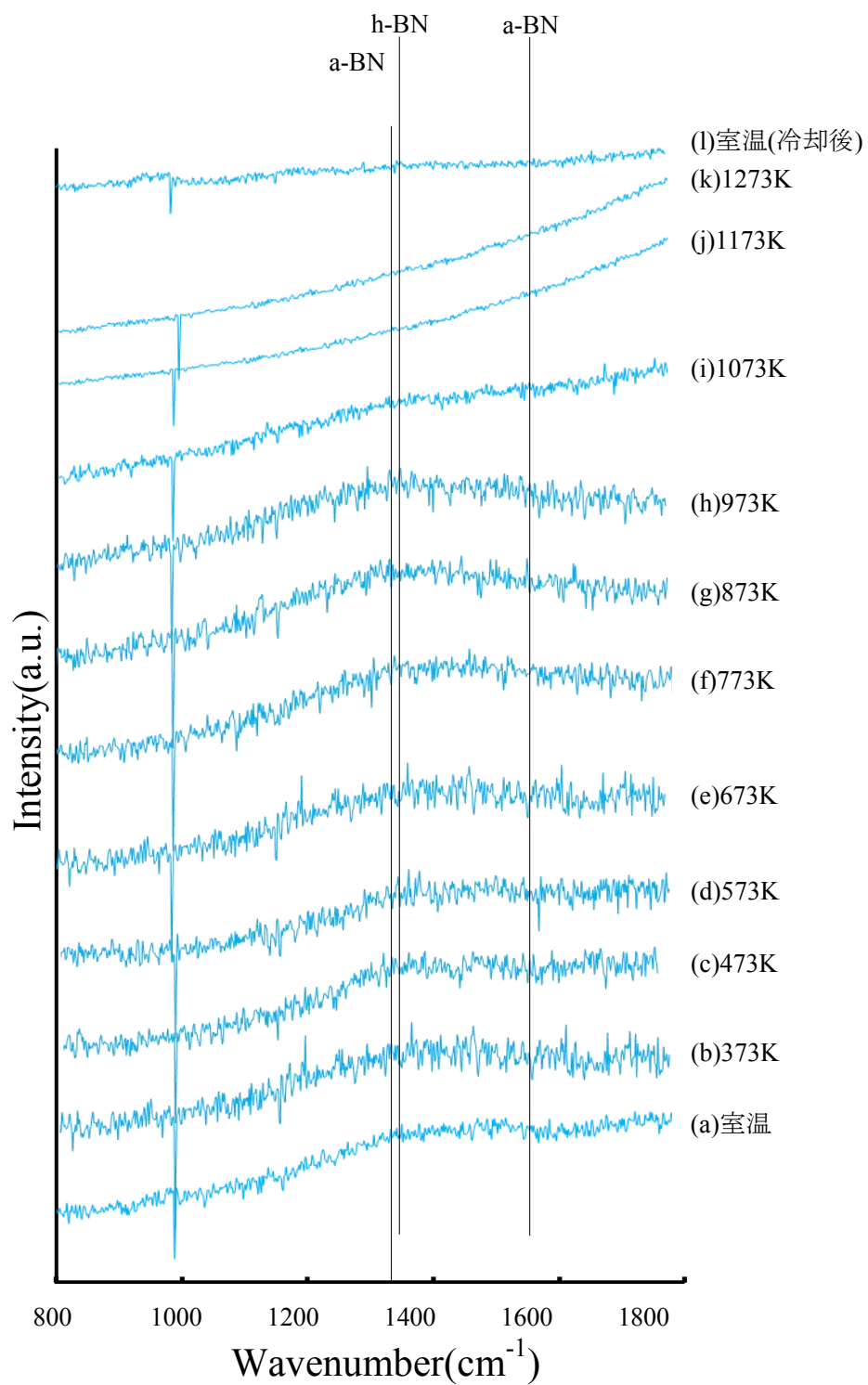


図 3-33 RF 電力 ; 500W で作製した生成物の昇温時のラマンスペクトル

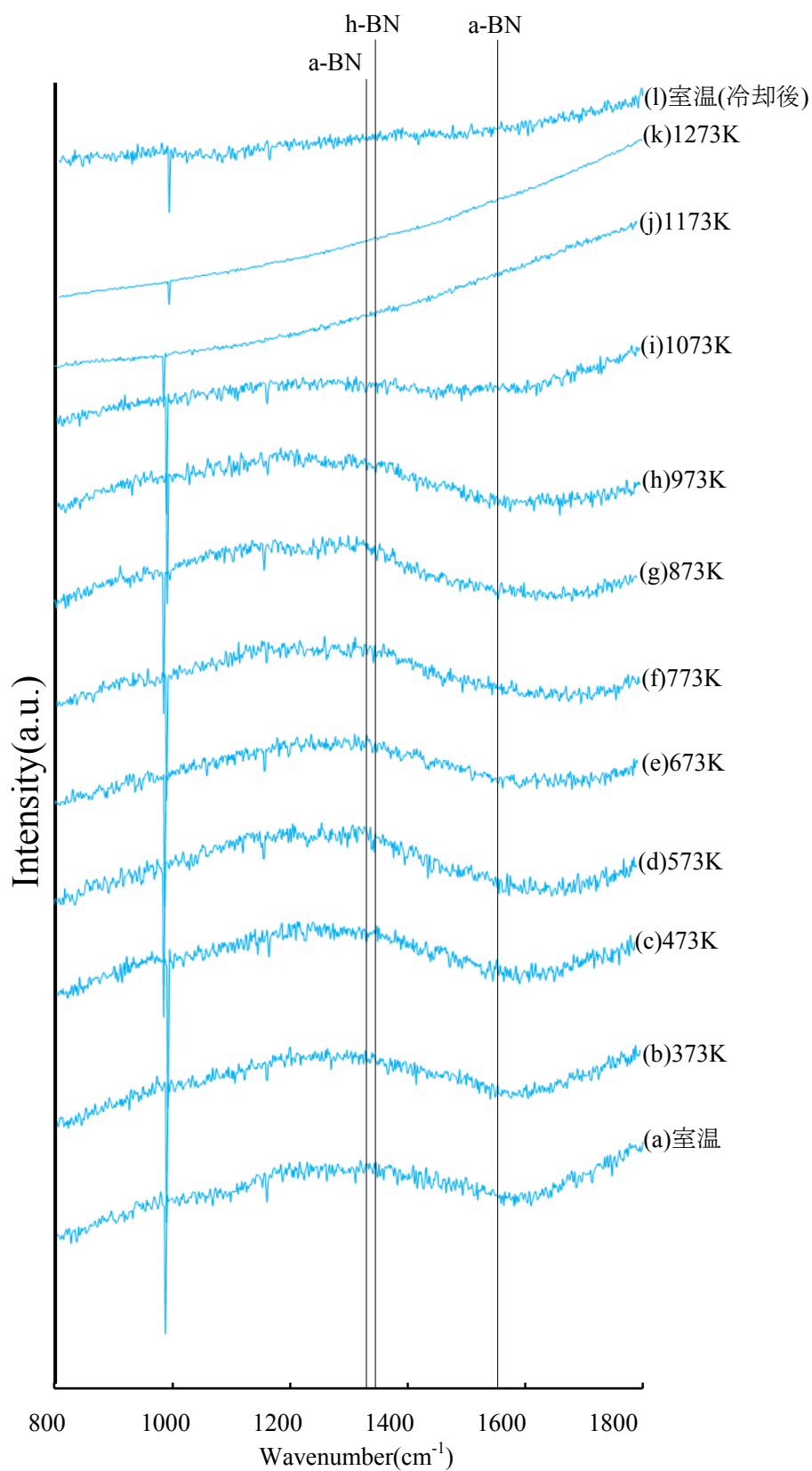


図 3-34 RF 電力 ; 550W で作製した生成物の昇温時のラマンスペクトル

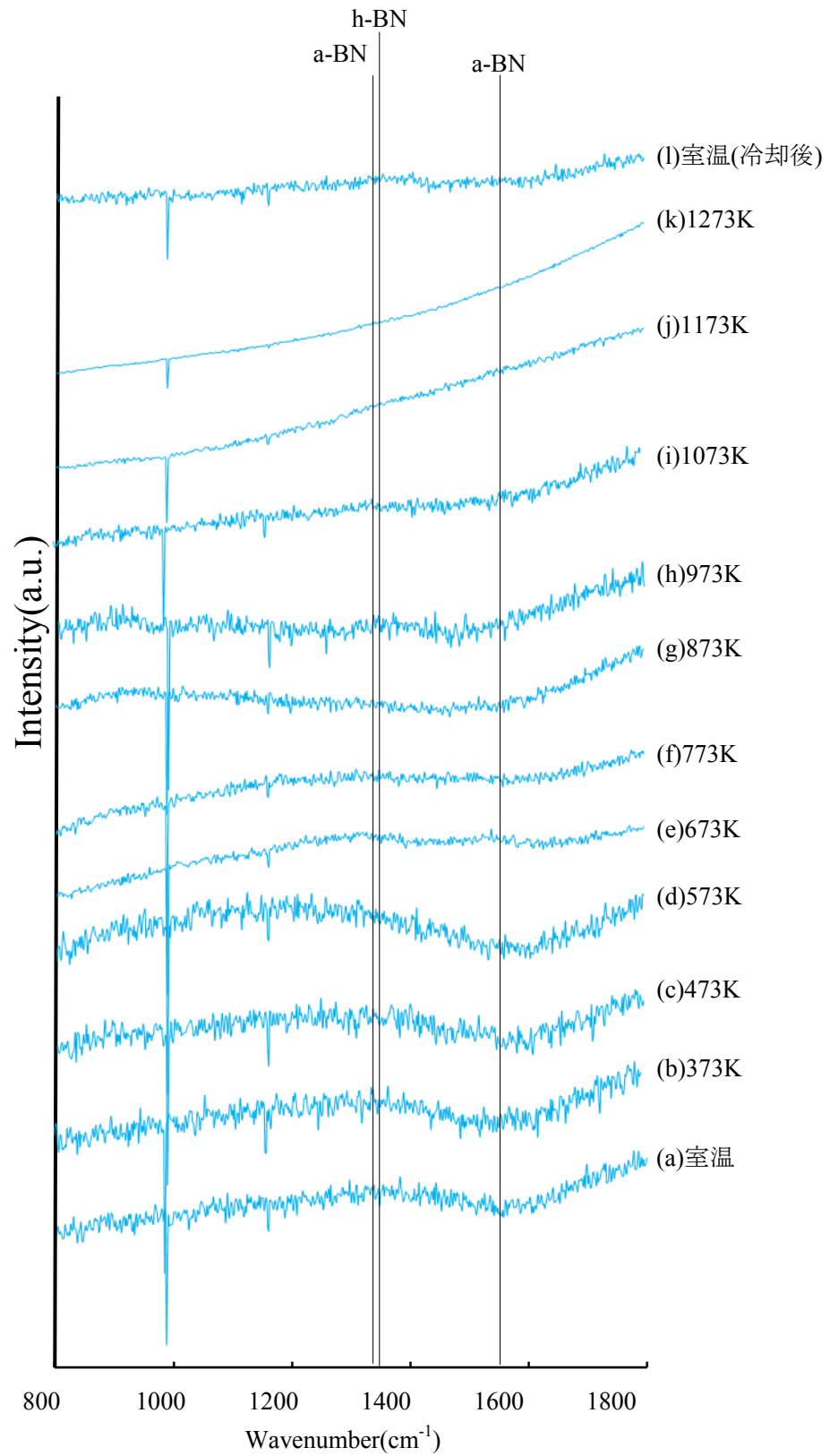


図 3-35 RF 電力 ; 600W で作製した生成物の昇温時のラマンスペクトル

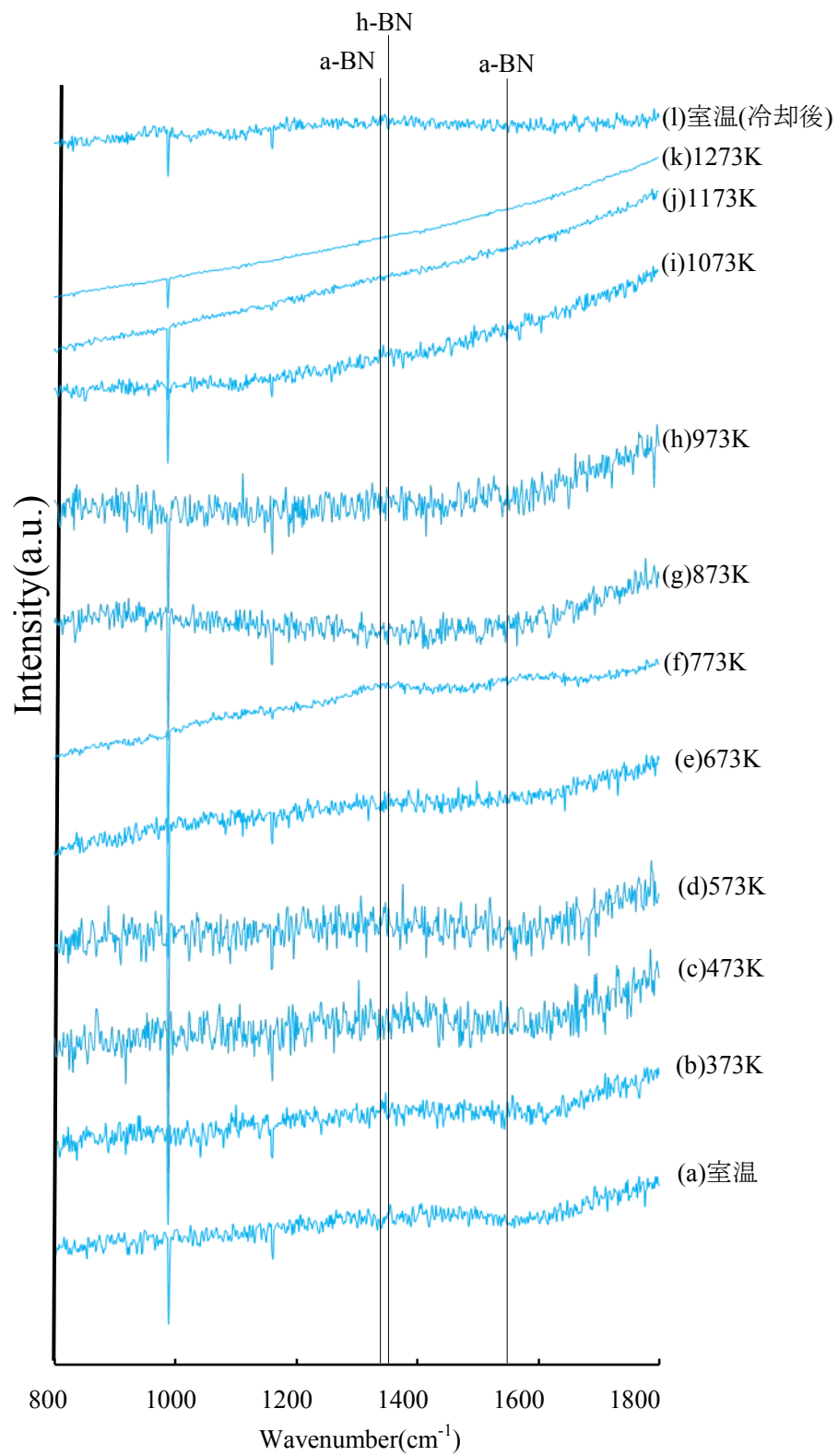


図 3-36 RF 電力 ; 650W で作製した生成物の昇温時のラマンスペクトル

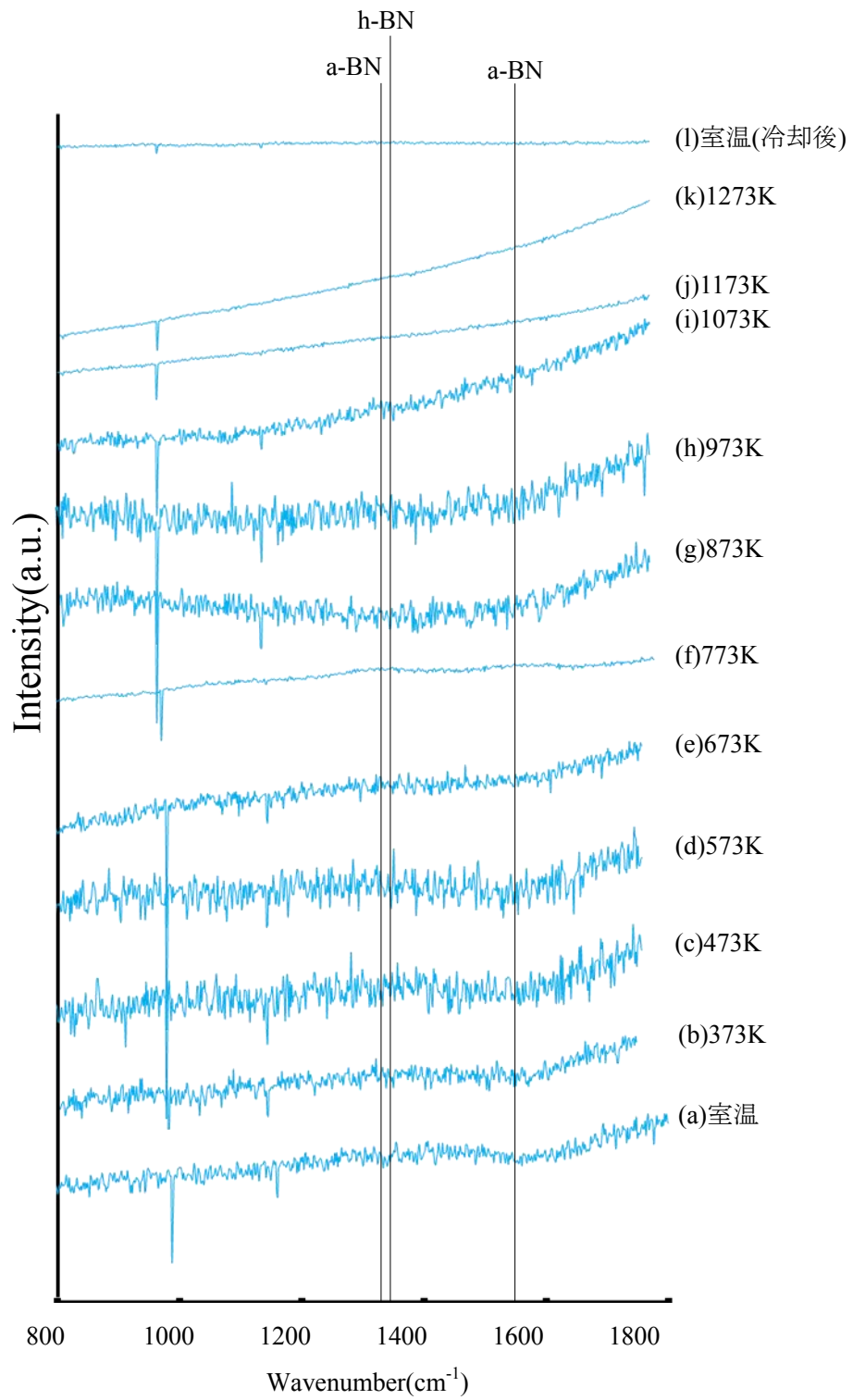


図 3-37 RF 電力 ; 700W で作製した生成物の昇温時のラマンスペクトル

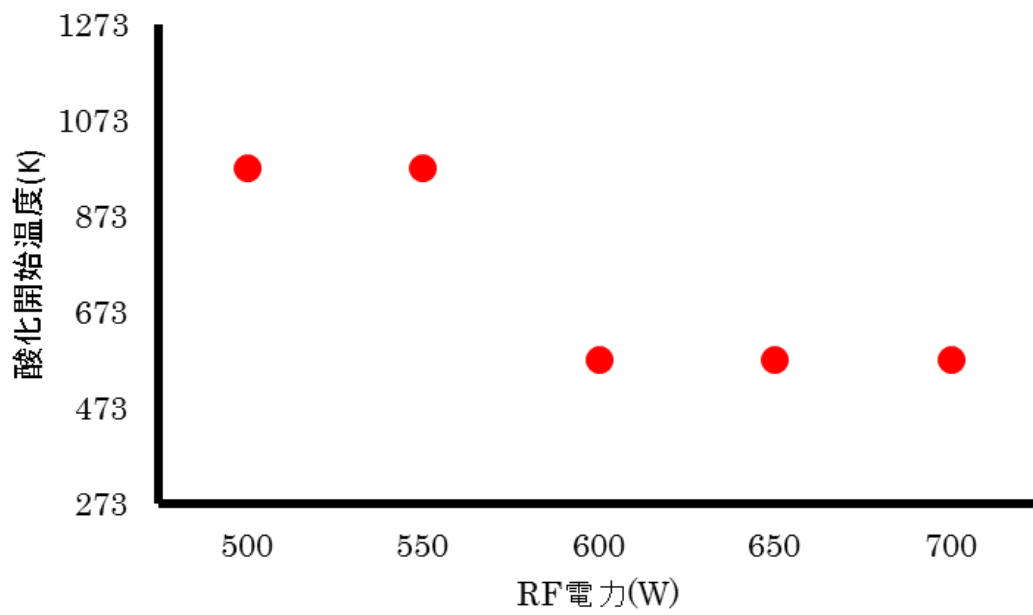


図 3-38 異なる RF 電力で作製した生成物の酸化開始温度

2-4 結言

スパッタガスとして Ar を用いた RF スパッタリングにより作製した非晶質窒化ホウ素膜の耐酸化性に及ぼす RF 電力の影響について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) RF 電力が 600W~700W の領域では h-BN 成分の減少が認められたが化学結合状態に変化は認められなかった。
- 2) RF 電力 ; 500W および 550W で作製した非晶質窒化ホウ素膜は RF 電力 ; 600W, 650 および 700W で作製した非晶質窒化ホウ素膜より耐酸化性に優れていた。

以上より、500W 程度の RF 出力で成膜を行うことによって、耐酸化性に優れた BN 膜を作製できることが明らかとなった。

参考文献

- 1) Y. N. Zhao, B. Wang, S. Yu, Y. C. Tao, Z. He, D. M. Li, G. T. Zou ; *Thin Solid Films*, 320, 220(1998)
- 2) 野間正男 ; *J.Vac. Soc. Jpn.*, 51, 7, 499(2008)
- 3) C.Y. Chan et al. ; *Diamond & Related Materials*, 15, 55(2006)
- 4) Xie et al. ; *J. Phys. Chem. C*, 114, 39, 16236(2010)
- 5) A. Anzai et al. ; *Materials Research Bulletin*, 46, 2230(2011)
- 6) 金原粲 ; *スパッタリング現象*, p.121(東京大学出版会,1991)
- 7) Michael A. Liberman, Allan J. Lichtenberg ; *principles of plasma discharges and materials processing 2nd edition*, p.309(丸善株式会社, 2010)

第4章 CN_x膜およびBN膜の機械的特性

1-1 緒言

第2章および第3章で、成膜条件によってCN_x膜とBN膜の膜構造が大きく変化することが明らかとなった。本章では作製された、DLC膜、非晶質CN_x膜およびBN膜に対して、硬度、無潤滑状態での摩擦係数測定および潤滑油中での摩擦係数測定を行い、これらの薄膜の機械的特性について検討した。

1-2 実験方法

DLC 膜,非晶質 CN_x 膜および BN 膜の成膜は 2 章および 3 章で示した、RF4 元マグネトロンスパッタリング装置(RFS-30W/真空機械株式会社)を使用して行った。表 4-1 に成膜条件を示す。

表4-1 成膜条件

膜種	DLC		CN _x		BN				
基板	Si		Si		Si				
ターゲット	グラファイト		グラファイト		h-BN				
圧力 Pa	0.4		0.4		0.67				
スパッタガス	Ar		Ar:N ₂ =1:1,1:3,1:5		Ar				
T-S間距離 mm	50		50		50				
試料台電位	アース フローティング		アース フローティング		アース				
RF出力 W	200		200		500	550	600	650	700
膜厚 μm	0.5		0.5		2.0				

作製した DLC 膜および CN_x 膜の硬度評価にはナノインデンテーション硬さ試験機(Nano Indenter SA2/MTS 社)を使用し、BN 膜の硬度測定には、マイクロビッカース硬さ試験機(MVK-H1/株式会社アカシ)を使用した。ナノインデンテーション硬度は、ダイヤモンドチップから成るバーコビッチ型(三角錐)の圧子を、試料表面に押し込み、その時の圧子にかかる荷重と圧子の下の射影面積から求めた。ビッカース硬さ試験は JIS Z 22441 に準拠し、試験荷重 ; 25g, 荷重保持時間 ; 10sec とした¹⁾。無潤滑状態の摩擦係数測定には、ボールオンディスク型摩擦試験機 (FRICTION PLAYER FPR-2000/株式会社レスカ) を使用した。表 4-2 に摩擦試験条件を示す。

表 4-2 摩擦試験条件

相手材		SUJ2
荷重	[N]	0.1
ボールの直径	[mm]	4.76
摩擦速度	[mm/s]	62
摩擦距離	[m]	35

CNx 膜および BN 膜の油中での摩擦特性評価のために MTM(Mini Traction Measurement)試験機(MTM 試験機/PCS 社)を用いた油中での摩擦試験を行った。図 4-1 に MTM 試験装置の概略を示す。

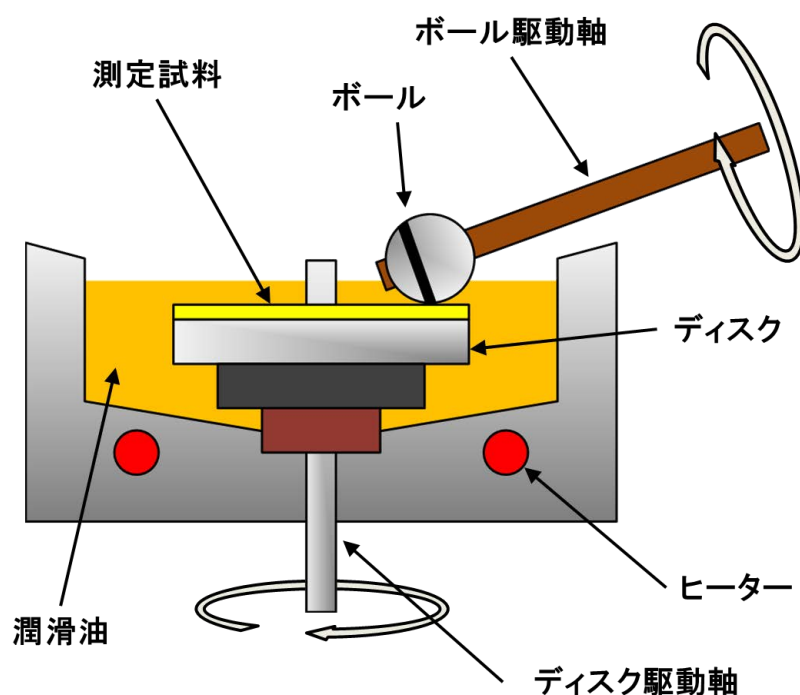


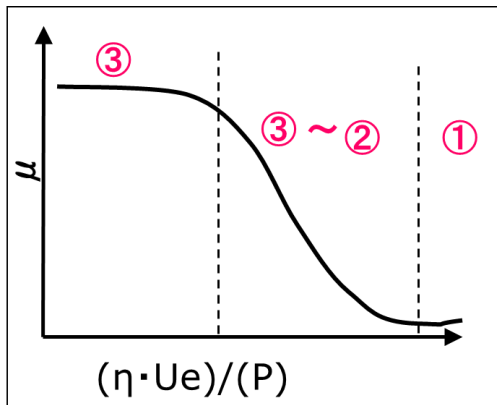
図 4-1 MTM 試験装置の概略

図 4-1 に示したように、MTM 試験はボールオンディスク試験と同様に、オイルバス内で試験片を回転ディスク上に固定し、ボール材を固定支持する軸より荷重をかけて接触させ、その際に発生する摩擦力をロードセルで測定して摩擦係数の算出を行う。MTM 試験が通常のボールオンディスク試験と異なる点は、ボール材にも回転駆動軸が存在し、ボールも回転させることができることである。

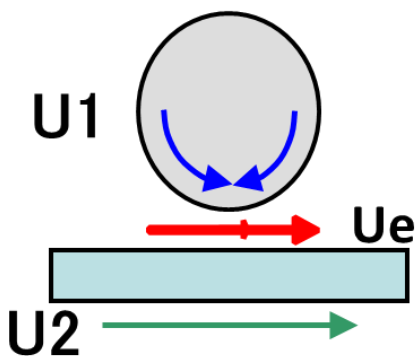
潤滑油中でのボールオンディスク試験においては、2面の接触が単純なヘルツ接触であるため、境界、混合および流体潤滑領域に至るまで摩擦摩耗現象の基礎試験として広範に使用されている。しかし接触面積が荷重によって変化してしまうため、混合・境界潤滑領域においては荷重一定で速度を下げて試験する必要があるため、摩擦特性のストライベック線図上での評価が困難であった。しかし、MTM 試験ではボールとディスクが独立して回転ができるため、潤滑油の引き込み速度と相対すべり速度を区別して評価することが可能であり、

さらに、ディスクとの接触部におけるボールの局部摩耗が回避することが可能となっている。図 4-2 に試験方法の概念を示す。

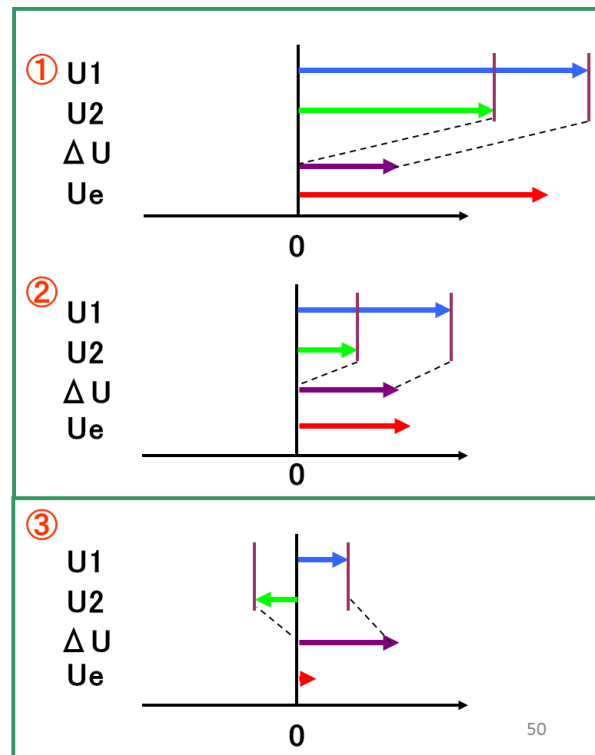
図 4-2(a)は試験で得られるストライベック線図であり、③の領域は境界潤滑、③～②の領域は混合潤滑、①の領域は流体潤滑状態の摩擦係数を表している。また、 η は油粘度、 U_e は油の引き込み速度、 P は荷重であり、試験中は U_e のみを変化させるため、横軸は省略して油の引き込み速度のみを記述する。(b)は試験時のボールとディスクの関係である。 U_1 はボールの回転速度、 U_2 はディスクの回転速度、 U_e は油の引き込み速度を表しており、 U_1 を U_2 と同じもしくは逆方向のベクトルにすることによって、 U_1 と U_2 との差である、



(a) 試験によって得られるストライベック線図



(b) 試験時のボールとディスクの関係



(c) 試験時のボールとディスクの相対すべり速度と引き込み速度の関係

U_1 : ボールの回転速度 U_2 : ディスクの回転速度
 ΔU : ボールとディスクの相対すべり速度 U_e : 潤滑油の引き込み速度

図 4-2 試験方法の概念

相対すべり速度 ΔU が一定条件のまま、油の引き込み速度 U_e を変化させることができる。(c)は試験時のボールとディスクの相対すべり速度と引き込み速度の関係であり、混合・境界・流体潤滑領域のボールとディスクの回転と油の引き込み速度の概念を表している。

混合・境界潤滑における摩耗は、ボール速度 U_1 とディスク速度 U_2 の相対すべり速度 $\Delta U (=U_1-U_2)$ の影響を受ける。ボール固定の状態 $\Delta U=U_2(U_1=0)$ で行う従来のボールオンディスク試験方法では、引き込み速度 $U_e=(U_1+U_2)/2$ を下げると ΔU が共に連動して小さくなり、それと同時に混合潤滑域で固体接触率すなわち固体接触の分担圧力 P_c が増加するが、 ΔU の低下で $P_c \cdot \Delta U$ 値も低下し、結果的になじみ特性や耐焼付性の評価が困難になる。一方、ボールとディスクを独立に回転制御できるMTM試験では、相対すべり速度 ΔU が一定条件のまま、油の引き込み速度 U_e を変化させることができるため、前述の問題を回避することができる。 ΔU が一定条件の時、引き込み速度が下がった場合は、 $P_c \cdot \Delta U$ 値は下がることがないため、混合潤滑域やさらには境界潤滑域の摩擦特性も評価することが可能となっている²⁾。

表4-3にMTM試験に使用したCNx膜およびBN膜の成膜条件、表4-4にMTM試験の条件を示す。

表4-3 MTM試験に使用したCNx膜およびBN膜の成膜条件

膜種		CNx	BN
基板		SPCC	SPCC
ターゲット		グラファイト	h-BN
圧力	Pa	0.4	0.67
スパッタガス		Ar:N ₂ =1:5	Ar
T-S間距離	mm	50	50
試料台電位		アース	アース
RF出力	W	200	500
膜厚	μm	0.5	0.5

表 4-4 MTM 試験の条件

ボール材		SUJ2
ボール材直径	mm	19.05
ディスク材		CNx, BN and DLC on SPCC, Al-Sn-Si
荷重	N	1
相対すべり速度	m/s	0.5
潤滑油		SAE #10
試験温度	K	333

表 4-3 に示したように、MTM 試験のディスク材には SPCC 上に第 2 章および第 3 章で示した 4 元 RF マグネトロンスパッタリング装置を使用して、CNx 膜および BN 膜を 0.5 μm 成膜したものを使用した。また、CNx 膜には密着層として SPCC 材との間に BN を成膜している。成膜した SPCC ディスクを表 4-4 に示した条件で MTM 試験を行った。ボール材には直径 19.5 mm の SUJ2 を使用し、荷重は 1 N、相対すべり速度は 0.5 m/s、試験温度を 333 K とし、潤滑油には添加剤の入っていない SAE#10 相当の粘度のものを使用した。また、比較のために水素含有 DLC 膜を成膜した SPCC およびディーゼルエンジン用の軸受材料として使用されている Al-Sn-Si ディスクの試験も行った。

1-3 結果および考察

1-3-1 ナノインデンテーション硬さ試験およびビッカース硬さ試験による硬さ測定結果

図 4-4 に DLC 膜および CN_x 膜のナノインデンテーション硬さを示す。試料台電位;アースを用いた場合、スパッタガス;Ar を用いて作製した DLC 膜の硬度は 12.94 Ga であるのに対し、スパッタガスに Ar:N₂=1:1 を用いて作製した CN_x 膜の硬度は 8.48 GPa であった。さらに、スパッタガスに Ar:N₂=1:3 を用いた場合は 7.79 GPa、スパッタガスに Ar:N₂=1:5 を用いた場合では 5.16 GPa と、スパッタガス中の N₂ 分圧の増加させることによって、CN_x 膜の硬度が低下する傾向が認められる。これは、第 2 章のラマンスペクトル結果の N₂ 分圧の増加による G バンド成分の増加と相関を示しており、FT-IR および XPS の結果からも、生成物中の=C-N=C-および C≡N 結合成分が増加しているためであると考えられる³⁾。

一方、試料台電位;フローティングを用いた場合、スパッタガスに Ar を用いて作製した DLC 膜では 9.97 GPa、スパッタガスに Ar:N₂=1:1 を用いて作製した CN_x 膜では 4.03 GPa、スパッタガスに Ar:N₂=1:3 を用いた場合では 4.29 GPa、スパッタガスに Ar:N₂=1:5 を用いた場合では 5.16 GPa と、スパッタガスに N₂ を添加して作製した CN_x 膜において、大幅な硬度の低下が確認され、ラマンスペクトルとの硬さの相関は得られなかった。これは、フローティングの条件の際には、基板へのイオンの代わりに入射する中性活性種が主として成膜に寄与しているためであると考えられる。また、スパッタガスに Ar:N₂=1:5 を用いた条件を除き、試料台電位がアースの条件で作製した CN_x 膜のほうが高い硬度を示した。これは、試料台電位がアースの条件では、フローティングの条件とは異なり、膜がイオン衝撃に曝されながら成長するため、構造が微細化し、膜中に応力や強固な結合が残りやすくなるためであると考えられる。

図 4-5 に Si 基板および異なる RF 電力で作製した試料のビッカース硬さを示す。図 4-5 より、RF 電力 ; 500 W で作製した BN 膜の硬さは 543 Hv0.025, RF 電力 ; 550 W で作製した試料の硬さは 545 Hv0.025, RF 電力 ; 600 W で作製した試料の硬さは 568 Hv0.025, RF 電力 ; 650 W で作製した試料の硬さは 585 Hv0.025, RF 電力 ; 700 W で作製した試料の硬さは 606 Hv0.025 であり、RF 電力の上昇に伴いビッカース硬さの増加が認められた。これは、第 3 章のラマン分光分析の結果より、RF 電力の上昇に伴い、膜構造の乱れが認められたことから、膜の構造が乱れると、ビッカース硬さが上昇すると考えられる。

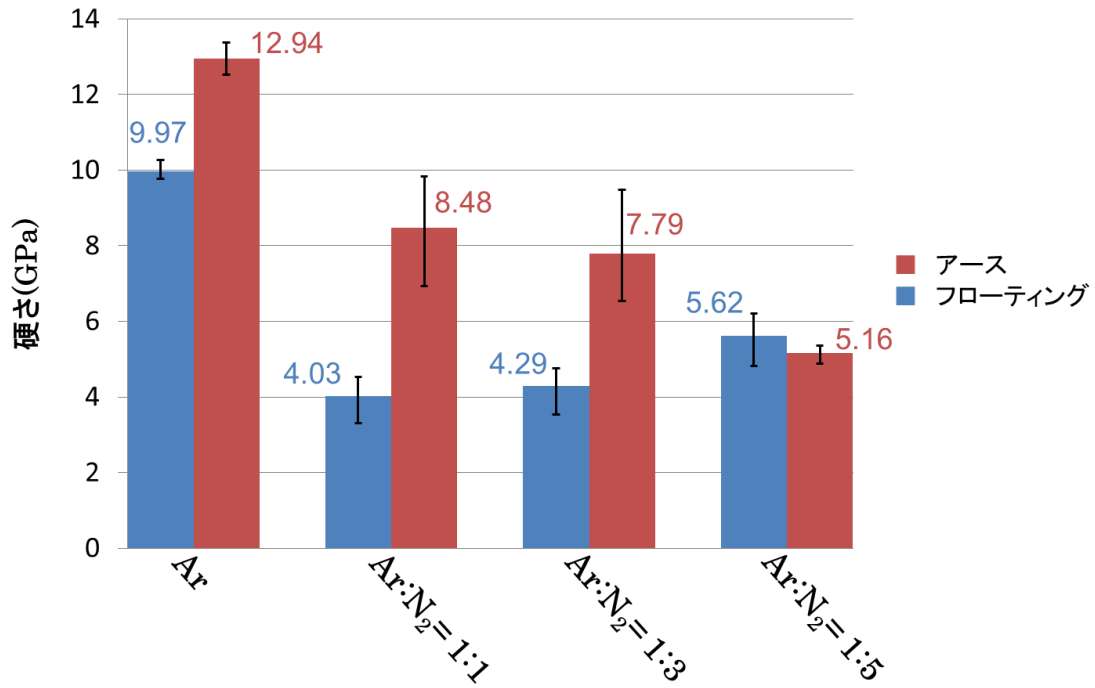


図 4-4 DLC 膜および CNx 膜のナノインデンテーション硬さ

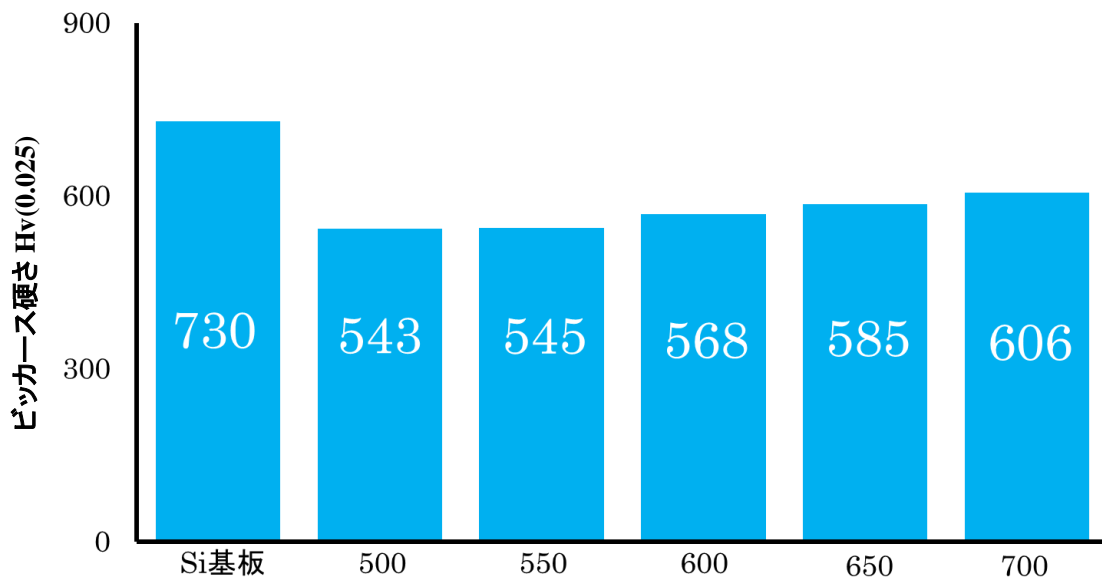


図 4-5 Si 基板および異なる RF 電力で作製した BN 膜のビッカース硬さ

1-3-2 ボールオンディスク型摩擦試験機による摩擦特性評価結果

図4-6にDLC膜およびCNx膜の平均摩擦係数を示す。スパッタガス;Ar, 試料台電位;アースで作製したDLC膜では0.11、スパッタガス;Ar, 試料台電位;フローティングで作製したDLC膜では0.07と、両条件とも0.1以下の非常に低い平均摩擦係数値を示した。

スパッタガス;Ar:N₂=1:1, 試料台電位;アースで作製したCNx膜では0.17、スパッタガス;Ar:N₂=1:1, 試料台電位;フローティングで作製したCNx膜では0.18とスパッタガス;Arを用いて作製した場合と比較して高い平均摩擦係数値を示した。

スパッタガス;Ar:N₂=1:3, 試料台電位;アースでは0.07、スパッタガス;Ar:N₂=1:3, 試料台電位;フローティングでは0.18と、スパッタガス;Arを用いて作製したDLC膜と比較して、スパッタガス;Ar:N₂=1:3, 試料台電位;アースを用いて作製した場合において、同等の平均摩擦係数値を示した。

スパッタガス;Ar:N₂=1:5, 試料台電位;アースで作製したCNx膜では0.15、スパッタガス;Ar:N₂=1:5, 試料台電位;フローティングで作製したCNx膜では0.08と、Arを用いて作製したDLC膜と比較して、スパッタガス;Ar:N₂=1:5, 試料台電位;フローティングを用いて作製したCNx膜において、同等の平均摩擦係数値を示した。

以上の結果より、スパッタガスにArのみを用いて作製したDLC膜では、0.1前後の非常に低い平均摩擦係数値を示し、スパッタガスにArとN₂の混合ガスを用いて作製したCNx膜では、スパッタガスにAr:N₂=1:3用いて、試料台電位がアースおよびスパッタガスにAr:N₂=1:5を用いて、試料台電位がフローティングの条件で作製した場合を除き、0.2前後の平均摩擦係数値を示した。これは、空気中でのCNx膜の典型的な摩擦係数値であり、他の研究グループでも同様の値が報告されている⁴⁾。しかし、スパッタガスにAr:N₂=1:1を用いて、試料台電位がアースおよびスパッタガスにAr:N₂=1:5用い、試料台電位がアースの条件で作製した生成物の最低摩擦係数値は、0.05付近の非常に低い値を示している。CNx膜の超低摩擦現象は窒素雰囲気中での摩擦試験時にのみ起こると報告されているが、今回の条件で作製した生成物は大気中での摩擦試験であるにも関わらず、非常に低い摩擦係数値が得られた。これは、CNx膜の超低摩擦現象が大気中でも起こる可能性があるということの意味しており、より細かな摩擦試験条件の検討などを行い、超低摩擦現象発現のメカニズム解析を行う必要があると考えられる。

図4-7にSi基板および異なるRF電力で作製したBN膜の摩擦係数を示す。Si基板の摩擦係数は0.42であるのに対し、いずれのRF電力で作製したBN膜も摩擦係数は、RF電力;500Wでは0.76, RF電力;550Wでは0.73, RF電力;600Wでは0.64, RF電力;650Wでは0.77, RF電力;700Wでは0.86と高い値が認められ、基板であるSiやDLC膜やCNx膜よりかなり高い値を示した。バルク状態のh-BNの結晶は鱗片状で層状に積み重なっており、

大気中の水分などの吸着物が層間の結合力を減少させ、層間剥離を起こすため摩擦係数が0.2前後と低い値を示すことが明らかとなっている⁵⁾が、第3章のラマン分光分析装置による質的評価結果より、いずれのRFで作製した生成物も非晶質構造であり、層間剥離による潤滑が起きず、さらに、ダングリングボンドが膜中に多く存在すると考えられるため、高い摩擦係数を示したのであると考えられる。

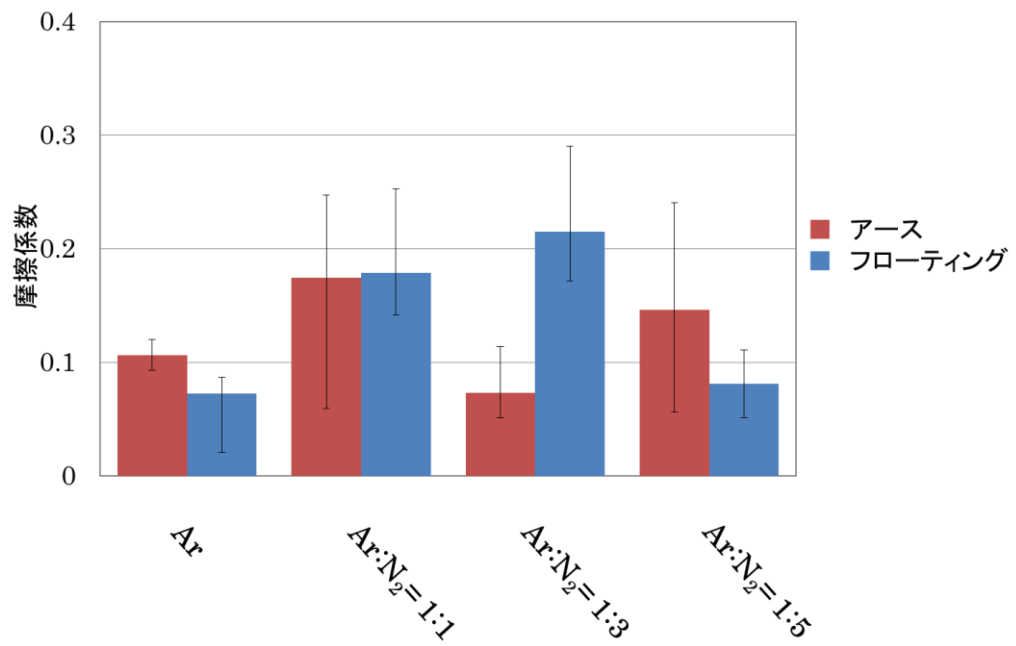


図 4-6 生成物の平均摩擦係数

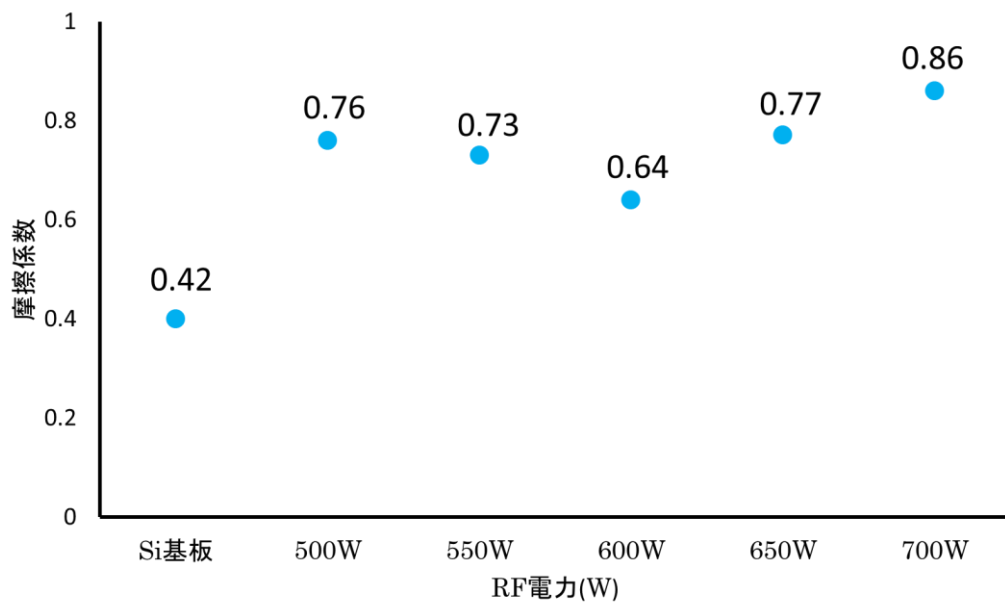


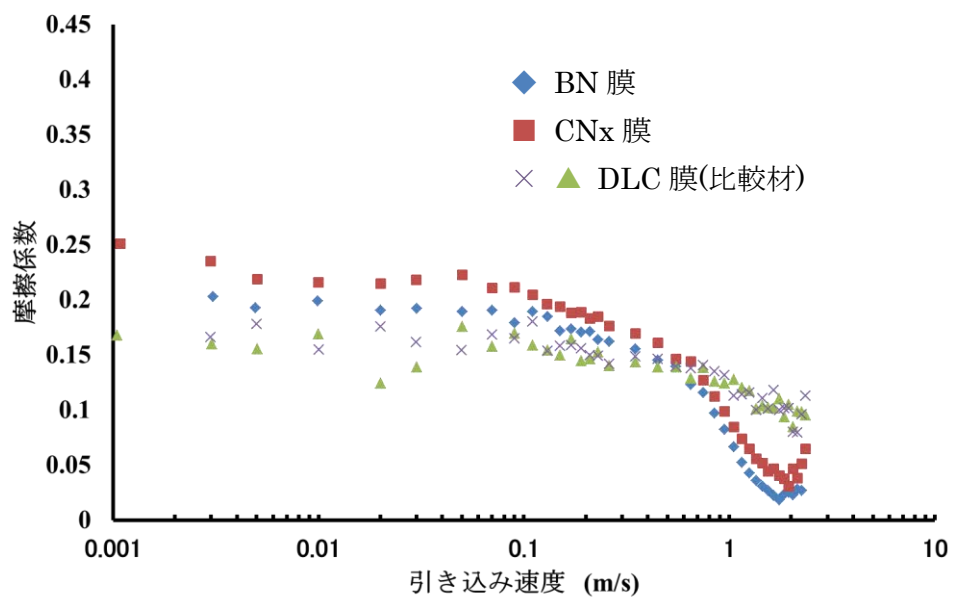
図 4-7 Si 基板および異なる RF 電力で作製した BN 膜の平均摩擦係数

1-3-3 MTM 試験による油中での摩擦特性評価結果

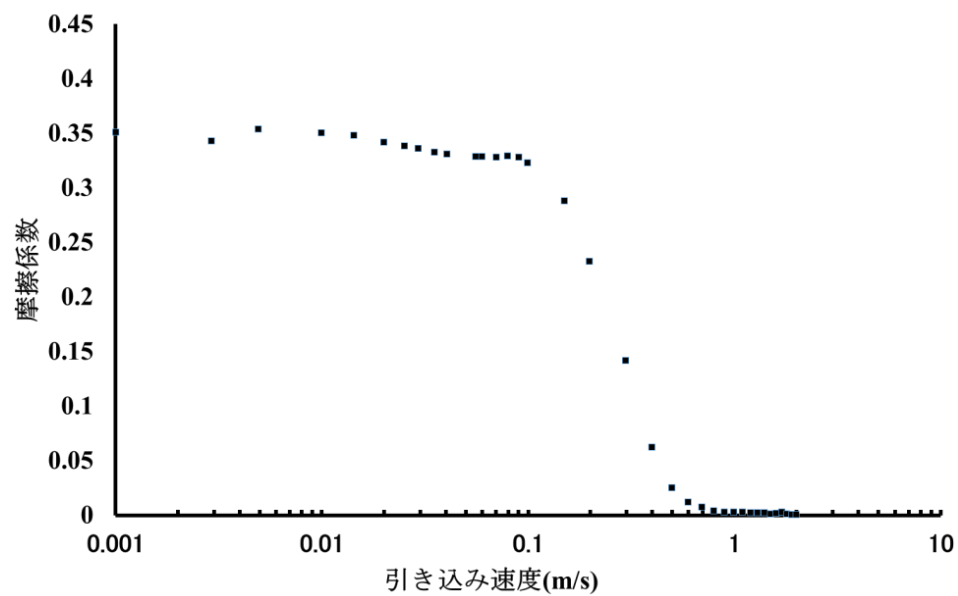
図 4-8 に MTM 試験結果を示す。(a)は CN_x 膜,BN 膜および DLC 膜の MTM 試験結果、(b)は Al-Sn-Si 材の MTM 試験結果である。まず比較のために測定した(b)のグラフより、Al-Sn-Si 材料の試験開始時の摩擦係数は 0.35 程度であり、潤滑油の引き込み速度の増加に伴って急激な摩擦係数の減少の減少が起こり、引き込み速度が 1 m/s に達した時には摩擦係数値はほぼ 0 になっていることが認められる。この場合は、油の引き込み速度が 0.1 m/s までが境界潤滑領域であり、0.1~1 m/s の領域は混合潤滑領域、1 m/s 以降が流体潤滑領域での摩擦状態であると考えられる。境界・混合潤滑領域で Al-Sn-Si 材の摩耗による油溝と油膜の形成が起こったため、急激な摩擦係数の減少が起こるのであると考えられる。

一方、(a)の CN_x 膜,BN 膜および DLC 膜 MTM 試験結果は、Al-Sn-Si 材と大きく異なり、CN_x 膜および BN 膜では実験開始直後の摩擦係数値が 0.25、DLC 膜では 0.15 と境界潤滑領域における摩擦係数値は Al-Sn-Si 材料よりも低い値を示した。これは金属材料である Al-Sn-Si と比較して、DLC 膜と CN_x 膜は固体潤滑性に優れるためであると考えられる。しかし、ボールオンディスク試験において無潤滑状態での摩擦係数値が 0.75 程度と非常に高かった BN 膜が、0.25 と低い摩擦係数値を示しているのに関しては、潤滑油がボール材と BN 膜との凝着を妨げているためであると考えられる。そして、CN_x 膜と BN 膜では油の引き込み速度が 0.1 から徐々に減少し始め、1 m/s 付近で 0.05 以下と、Al-Sn-Si 材と同様に急激な摩擦係数値の減少が起きた。これは Al-Sn-Si 材と同様の理由で油膜が形成されたためであると考えられる。しかし、DLC 膜では引き込み速度 1 m/s を超えても 0.1 程度と、緩やかな摩擦係数値の減少しか起こっていないことが認められる。これは DLC 膜の硬度が CN_x 膜や BN 膜と比較して高いため、摩耗による油溝の形成が起こらなかったことおよび DLC は CN_x や BN 膜と比較して潤滑油との濡れ性が悪く、油膜の形成が起こりにくいことが原因であると考えられる。

以上より、CN_x 膜および BN 膜を成膜した SPCC は油中での摩擦特性に優れていることが明らかとなった。



(a) CN_x 膜, BN 膜および DLC 膜の MTM 試験結果



(b) Al-Sn-Si 材の MTM 試験結果

図 4-8 MTM 試験結果

1-4 結言

スパッタリングによって作製した CN_x 膜および BN 膜の機械的特性について検討した結果以下のことが明らかとなった。

- 1) CN_x 膜および BN 膜の硬度は DLC と比較すると、作製条件に因らず低い値を示し、CN_x 膜の場合は作製時のスパッタガス中の N₂ 分圧の増加と試料台電位をフローティングにすることによって硬度はビッカース硬度換算で Hv1100 から Hv 500 程度までと大きく低下する。BN 膜は成膜時の RF 電力の増加と共にわずかに硬度の上昇が起こるが、Hv500~Hv600 程度とあまり変化しない。
- 2) CN_x 膜および DLC 膜の大気中無潤滑状態での摩擦係数は、いずれの条件で作製しても 0.2 前後と低いが、BN 膜は作製条件に因らず 0.7 程度と高い。
- 3) 油中での摩擦係数は DLC 膜では 0.1 程度の摩擦係数であるのに対して、CN_x 膜と BN 膜は 0.05 以下と優れた摩擦特性を示す。

以上より、CN_x 膜および BN 膜の機械的特性は膜の構造に大きく影響を受けて変化することが明らかとなり、第 2 章および第 3 章より、作製条件によって膜構造が変化することが明らかになった。CN_x 膜の場合はスパッタガスと試料台電位、BN 膜の場合は RF 電力が機械的特性に影響を与えることが明らかになった。また、CN_x 膜および BN 膜は油中での摩擦特性に優れていることが明らかになった。

参考文献

- 1) JIS Z 2244 : ビッカース硬さ試験－試験方法 (2009)
- 2) 香月広光, 小野晃, 水野吉一, 中原綱光 : 日本トライボロジー学会トライボロジー会議
予稿集, p.93(2007)
- 3) A. Champi et al.: Thin Solid Films,420, 200(2002)
- 4) Shinya SASAKI ; Handbook of diamond-like carbon films ,p.17(NTN,2006)
- 5) 宮崎俊行 ; スーパーコーティング, p.38(大河出版, 1992)

第5章 総括

本研究の目的は、簡便に膜構造および機械的特性の調節が可能である薄膜作製法であるスパッタリング法を取り上げ、窒化炭素および窒化ホウ素非晶質薄膜合成時における成膜時のスパッタガス、試料台電位、放電電力などが膜の構造および機械的特性に及ぼす影響について検討を行い、その工学的応用に関して、工業的な指針を得ることである。

第1章では、B-C-N系材料の気相合成法の歴史からそれぞれの薄膜の研究動向について示した。

第2章は、Ar-N₂系スパッタガスを使用したRF反応性スパッタリングによるCN_x膜の作製について、反応ガス中のN₂分圧と試料台電位が膜の構造に与える影響について検討した。

その結果、反応ガス中のN₂分圧によって膜の構造は大きく異なり、N₂分圧の増加により、乱層構造およびC≡N結合成分が増加し、試料台電位をフローティングにした場合、この傾向がより顕著に現れることを明らかにした。

第3章、第1節では、スパッタガスにArのみを使用したRFスパッタリングによるBN膜の作製の際のRF電力が膜質に与える影響について検討した。

その結果、低電力で作製した場合はBN膜は得られないが、高電力で作製した場合はアモルファスBN膜が作製可能であることを明らかにした。

第3章、第2節では、第1節よりもさらに高電力でBN膜を作製した場合の、RF電力が膜構造と特性について及ぼす影響について検討を行った。

その結果、RF電力の増加に伴い、膜中の乱層構造成分は増加し、RF電力が550Wまでは高い耐酸化性を有するが、より高いRF電力では、耐酸化性が極端に低下することを明らかにした。

第4章では、第2章および第3章で作製したCN_x膜およびBN膜の硬度、摩擦特性などの機械的特性評価を行った。その結果、CN_x膜の構造はC≡N結合成分の増加と共に硬度は減少するが、無潤滑下の摩擦係数は膜の構造に因らず、いずれも低い値を示すことを明らかにした。BN膜は作製時のRF電力の増加と共に硬度はわずかに増加するが、いずれも無潤滑下では高い摩擦係数を示すことが明らかにした。また、CN_x膜およびBN膜は油中での摩擦特性に優れており、潤滑油が介在する摩擦部材への適応の可能性が示唆された。

謝辞

本研究を進めるにあたり、千葉工業大学工学部機械サイエンス学科坂本幸弘教授の多大なる御指導と御鞭撻を戴きましたことに対し、ここに深く感謝の意を申し上げます。

本論文の執筆に対し多くのご助言を頂いた、本学工学部機械サイエンス学科の井上泰志教授、松井伸介教授、徳永剛准教授、関東学院大学大学院工学研究科の高井治教授に対して心より感謝の意を申し上げます。

DLC および CNx 膜の作製に関してご協力頂いた、日本コーティングセンター株式会社の斎藤邦夫氏、川名淳雄氏に対して、心より感謝の意を申し上げます。

BN 膜の作製に関してご協力頂いた、坂本研究室の当時学部 4 年生であった菅谷和真氏、現博士前期課程 1 年生の花井亮氏、現学部 4 年生の海宝有哉氏に対して、心より感謝の意を申し上げます。

機械的特性評価に関してご協力頂いた、大同メタル工業株式会社の羽根田成也氏、高柳聡氏、香月広光氏、Daido Metal Co., Ltd The European Technical Center の Colin McAleese 氏に対して、心より感謝の意を申し上げます。

日々の実験や分析において、多くの貴重な御助言と御協力を頂きました MPS の高橋義則氏、株式会社タツオカに加藤茂雄氏、愛宕技研株式会社の貝沼数敏氏、大亜真空株式会社の長嶋秀治氏、株式会社 SHUTECH の亀島匠氏により感謝の意を申し上げます。

最後に、研究活動を通じてご協力頂きました本学機械サイエンス学科高谷研究室、坂本研究室卒業生の皆様および在籍中の博士・修士・学士課程の皆様我心より感謝致します。

本研究に関して発表した研究論文

1) RF 反応性スパッタリングによる CN_x 膜形成

-膜構造および機械的特性に及ぼす試料台電位とスパッタガスの影響-

城谷友保, 坂本幸弘, 斎藤邦夫, 川名淳雄

砥粒加工学会誌第 58 巻 10 号(平成 26 年 10 月) P.644~P.651

2) RF 反応性スパッタリングによる CN_x 膜形成における摩擦特性に及ぼすスパッタガスの影響

城谷友保, 坂本幸弘, 斎藤邦夫, 川名淳雄

千葉工業大学研究報告第 62 号(平成 27 年) P.9~P.14

3) Preparation of CN_x Films by RF Reactive Sputtering

-Effects of Sputtering Gas on the Hardness and Friction Coefficient-

Tomoyasu, Shiroya and Yukihiro, Sakamoto

Materials Science and Technology of Japan (Accept)

本研究に関する研究発表

- 1) 城谷友保, 坂本幸弘;2010年度砥粒加工学会学術講演会,p.161(2010)
「RF反応性マグネトロンスパッタリングを用いたCN_x膜の作製におけるスパッタガスの影響」
- 2) 城谷友保, 坂本幸弘;第17回 材料若手討論会,p.17(2010)
「異なるスパッタガスを用いたRF反応性スパッタリングによるCN_x膜の作製」
- 3) 城谷友保, 坂本幸弘;第24回 ダイヤモンドシンポジウム,p.194(2010)
「反応性スパッタリングによるCN_x膜の作製」
- 4) 城谷友保, 坂本幸弘;表面技術協会 第123回講演大会,p.256(2011)
「反応性スパッタリングを用いたCN_x膜の作製におけるスパッタガスの影響」
- 5) 城谷友保, 坂本幸弘;日本材料科学会 平成23年度講演大会,p.33(2011)
「反応性スパッタリングを用いたCN_x膜の作製におけるスパッタガスの影響」
- 6) 城谷友保, 坂本幸弘;第18回 材料若手討論会,p.14(2011)
「異なるスパッタガスを用いた反応性スパッタリングによるCN_x膜形成」
- 7) 城谷友保, 坂本幸弘;第25回 ダイヤモンドシンポジウム,p.250(2011)
「RF反応性スパッタリングによるCN_x膜形成におけるスパッタガスの影響」
- 8) Tomoyasu Shiroya, Yukihiro Sakamoto;15th ICTF,p.248(2011)
「Effects of sputtering gas for the preparation of CN_x Films by Reactive Sputtering」
- 9) 城谷友保, 坂本幸弘;表面技術協会 第125回講演大会,p.103(2012)
「異なるスパッタガスを用いたRF反応性スパッタリングによるCN_x膜形成」
学術奨励講演賞受賞
- 10) T.S. Shiroya Y. Sakamoto;39th ICMCTF,p.24(2012)
「Effects of sputtering gas for the preparation of CN_x films by RF reactive sputtering」

- 11) 城谷友保, 田中一平, 坂本幸弘;日本材料科学会 平成 24 年度講演大会,p.73(2012)
「RF 反応性スパッタリングによる非晶質窒化炭素膜形成におけるスパッタガスの影響」
- 12) 城谷友保, 田中一平, 坂本幸弘;2012 年度砥粒加工学会学術講演会,p.x(2012)
「RF 反応性スパッタリングによる CN_x 膜形成
膜構造および機械的特性に及ぼすスパッタガスの影響」
- 13) 城谷友保, 田中一平, 坂本幸弘;表面技術協会 第 126 回講演大会,p.203(2012)
「RF 反応性スパッタリングによる CN_x 膜作製
—スパッタガスが膜構造および機械的特性に及ぼす影響について—」
- 13) 城谷友保, 坂本幸弘;第 26 回 ダイヤモンドシンポジウム,p.252(2012)
「反応性スパッタリングによる CN_x 膜の作製
—膜構造および機械的特性に及ぼすスパッタガスの影響—」
- 14) Tomoyasu Shiroya, Yukihiro Sakamoto ; The 8th Pacific Rim International Congress on
Advanced Materials and Processing, A CD-only volume(2013)
「Preparation of CN_x films by reactive sputtering-Effects of sputtering gas on the film
structure and mechanical properties-」
- 15) 城谷友保, 坂本幸弘 ; 日本材料科学会主催 第 20 回若手研究者討論会,p.19(2013)
「RF スパッタリングによる BN 膜作製における RF 出力の影響」
- 16) 城谷友保, 坂本幸弘 ; 第 27 回 ダイヤモンドシンポジウム,p.88(2013)
「RF 反応性スパッタリングによる CN_x 膜の作製—膜構造および機械的特性に及ぼ
すスパッタガスの影響—」
- 17) Tomoyasu Shiroya, Yukihiro Sakamoto ; The 1st International Conference on Surface
Engineering,p.293(2013)
「Effects of sputtering gas on the film structure and mechanical properties for the
preparation of CN_x films by reactive sputtering」

- 18) 城谷友保, 坂本幸弘 ; 第 23 回 日本 MRS 年次大会,CD-ROM(2013)
「Preparation of CNx films by RF reactive sputtering-Effects of sputtering gas on the film structure and mechanical properties-」
- 19) 城谷友保, 坂本幸弘 ; 第 129 回表面技術協会講演大会,p.185(2014)
「RF スパッタリングによる BCN 膜の作製」
- 20) 城谷友保, 坂本幸弘 ; 平成 26 年度日本材料科学会学術講演大会,p.9(2014)
「RF スパッタリングによる BCN 膜の作製におけるターゲット材組み合わせの影響」
- 21) 城谷友保, 花井亮, 坂本幸弘 ; 第 130 回表面技術協会講演大会,p.132(2014)
「RF スパッタリングによる BN 膜の作製-膜構造および機械的特性に及ぼす RF 出力の影響-」

その他に発表した研究論文

- 1) 高速度工具鋼に被覆した DLC 膜の密着性に及ぼす軟窒化処理の影響

菊池佑介 花井亮 城谷友保 坂本幸弘

材料の科学と工学 (査読中)

- 2) Duplex Coating of DLC on High-Speed Tool Steel Substrates Using Plasma Nitrocaburizing

Kikuchi, Yusuke and Hanai, Ryo and Tomoyasu, Shiroya and Yukihiro, Sakamoto

M(under review)