ARE (活性化反応性蒸着) 法によるcBN膜*

稲川幸之助** 渡辺一弘** 斉藤一也** 湯池祥之** 伊藤昭夫**

*cBN Film Prepared by the ARE (Activated Reactive Evaporation) Method /
Kōnosuke INAGAWA, Kazuhiro WATANABE, Kazuya SAITOH, Yoshiyuki YUCHI and
Akio ITOH*

Key words : cubic boron nitride, boron nitride film, activated reactive evaporation, gas activation nozzle, hollow cathode discharge, electron beam, physical vapor deposition

1. はじめに

BNには3つの結晶形態、すなわちcBN(立方晶系閃亜鉛鉱型)、wBN(六方晶系ウルツ鉱型)、hBN(六方晶系グラファイト型)があり、それぞれ炭素の構造に類似してダイヤモンド、六方晶ダイヤモンド、グラファイトに対応している。cBNはダイヤモンドに次ぐ硬さ、熱伝導率を有し、また鉄族合金に対して極めて化学的に安定であり、最近特に注目されている超硬質材料といえる。現在、鉄鋼製品の精密切削加工、研磨材料として広く用いられており、その使用量も年々増加の一途をたどっている。しかしcBNは天然には産出せず、人工ダイヤモンドと同様にして高温高压下で合成されている。すなわち、常圧下で生成されるhBNを特定の触媒物質と共存させ、1450°C以上、約5 GPaの高温高压下で処理することによりcBNに変換する¹⁾。このためには超高压発生装置を中心としたかなり大規模な設備が必要で、生産コストがかなり高いのが現状である。このような事情からcBNをより簡便な手段で合成する試みがなされるようになり、PVD(Physical Vapor Deposition: 物理蒸着)やCVD(Cheical Vapor Deposition: 化学蒸着)などいろいろな低圧気相合成法による被膜の生成が行われるようになってきた²⁾。

高密度相wBNやcBNの膜状合成に関する最初の報告はSokolowskiによってなされ³⁾、またほぼ同時にWeissmantelのi-カーボンに関する論文中でも

cBN膜についての記述がみられる⁴⁾。その後いろいろな手法が報告され多岐にわたっている。ここでは筆者のグループが進めている、PVDの一種である活性化ノズルを用いたARE(Activated Reactive Evaporation: 活性化反応性蒸着)法によるcBN膜の作製について紹介する^{5)~7)}。

2. 実験方法

ほう素の蒸発にはホローカソード放電(HCD)蒸発源と通常の電子ビーム(EB)蒸発源を用いた。装置の概念図を図1、図2に、実験条件を表1に示す。基板はおもにSiウエハを使用し、析出速度は蒸着中一定にした。析出膜の化学組成はX線マイクロアナライザ(EPMA)により決定し、また結晶構造は赤外線(IR)吸収スペクトルと透過電子線回折(TED)パターンにより固定した。硬さは微小ビッカース硬さ計(荷重10 gf)で測定した。

2.1 HCD蒸発源の場合

HCD銃より電子ビームを引き出してほう素を加熱し蒸発させ、同時に反応ガスとして窒素を導入する。このときガス導入ノズルには正電位を印加して放電を起こさせ、窒素を活性化する。このようなノズルを活性化ノズルとよんでいる。さらに基板には高周波電位を印加して自己バイアスが生じるようにし、それにより基板への入射種が加速される。

2.2 EB蒸発源の場合

EBのときには、活性化ノズルによる高密度プラズマを安定に維持するために、タングステンフィラメントのエミッタを利用した。そのほかはHCDの場合と

* 原稿受付 昭和62年8月19日

** 日本真空技術(株)(茨城県筑波郡豊里町東光台5-9-7)

図1 HCDによるARE装置の概念図

図2 EBによるARE装置の概念図

表1 AREによるBN膜の生成のための実験条件

項	目	HCD	EB
Ar 圧力 (>99.9%)	(Pa)	0.13	0.05~0.2
N ₂ 圧力 (>99.9%)	(Pa)	0.05~0.13	0.05~0.2
基板温度	(°C)	400	500
HCD 放電	(V, A)	-30, 150	—
EB 電力	(kW)	—	1.2~2
活性化ノズル電流	(A)	<7	<8
基板バイアス電圧 (rf 印加)	(V)	0~-400	0~-600
析出速度	(μm/min)	0.05	0.01~0.05
蒸発源-基板間距離	(cm)	25	25
ほう素	(%)	99.9	99.9

同じである。また HCD では電子銃でのホローカソード放電を持続させるために用いるアルゴンが系内に必然的に含まれるが、EB ではその必要がない。そのた

図3 ノズル電流と析出 BN 膜の組成比 N/B との関係

め EB ではアルゴンの導入の有無により、析出膜がどのように影響を受けるか容易に調べることができる。

3. 実験結果

3.1 析出膜の化学組成

TiC や TiN のような活性金属による化合物を作製する場合には、析出速度と反応ガス流量とを適切に調整することにより、比較的簡単に化学量論組成の被膜が得られる⁸⁾。しかし BN 膜については難しく、活性化ノズルを用いて窒素含有量の増加を図った。HCD のときの組成比 N/B とノズル電流との関係を図3に示す。1.6 A 以上のノズル電流ではほぼ化学量論組成が達成されている。EB のときも同様の関係が得られる。

3.2 IR による結晶構造解析

BN の構造の違いは IR スペクトルの違いに明確に表れるため、非常に簡便に同定できる。cBN では $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$ に吸収帯がみられ、一方 hBN では 1400 cm^{-1} 付近と 800 cm^{-1} 付近の2つに吸収帯がみられる。

HCD で形成した厚さ約 100 nm の BN 膜の代表的 IR スペクトルを図4に示す。A は約 1050 cm^{-1} に大きな吸収帯があり、ほぼ完全な cBN である。一方、C は約 1380 cm^{-1} および約 780 cm^{-1} に吸収帯がみられ hBN である。B は2相混在状態である。ノズル電流と基板バイアス電圧をいろいろ変えて作製した BN 膜について整理すると図5のようなマップになる。図中の数字は膜中の cBN の含有率 $R(c)$ を表す。 $R(c)$ は析出膜中の各相の IR 吸収強度、 1050 cm^{-1} での $I(c)$ と 1380 cm^{-1} での $I(h)$ から次式の定義に従って求めた。

$$R(c) = \frac{I(c)}{I(c) + I(h)} \times 100 \quad (\%)$$

斜線部は完全な hBN 相である。cBN 相はある決まったノズル電流と基板バイアス電圧の下で生成され、

図4 HCDを用いたAREによるBN膜のIRスペクトル

図5 HCDを用いたAREによるBN膜中のcBN相の含有率分布

図6 EBを用いたAREによるBN膜中の(アルゴン分圧/窒素分圧)に対するcBN相の含有率変化

hBN から cBN への移行は非常に急峻である。

EB 蒸発源を用いても同様に cBN 膜が容易に得られる。この場合には、窒素のみのときよりも(窒素+アルゴン)系の方が cBN の含有量が多いこともわかった。図6は窒素とアルゴンの全圧を 0.3 Pa で一定にし、分圧を変えていったときの $R(c)$ を表している。反応ガス窒素とアルゴンの共存により cBN の形成が助長されるのが明白である。HCD 蒸発源ではこ

図7 EBを用いたAREによるN₂および(N₂+Ar)系のBN膜のTEDパターン

のことが自然になされていることになる。

3.3 TEDによる結晶構造解析

BN 膜の結晶構造の同定は IR のほかに、TED による直接的な解析も行った。TED パターンより、図4のAは閃亜鉛鉱型構造に、またCはグラファイト型構造に指数づけがなされ、IRの結果と矛盾しないことがわかった。EBの場合も同様に指数づけがなされ、格子面間隔も ASTM カード(15-500, cBN)のそれと極めてよい一致を示した。TED パターンの例を図7に示しておく。N₂ は EB で窒素のみを用い、また(N₂+Ar)は同時にアルゴンを導入してBN膜を作製したもので、(N₂+Ar)はcBNのみの回折線から成っている。

3.4 被膜の密着性と硬さ

いろいろな基板、Si, Ti, Fe, Ni, Cu, SUS 304, TiC, WC-Co, AlN, TiN, Si₃N₄, Al₂O₃, SiO₂ 上に直接的に約 300 nm の cBN 膜を形成させたが、すべて大気中では時間の経過とともにき裂が入り損傷した。これを改善するため種々の中間層の挿入を試みた。その結果、SiN_x 層を中間層とし、続いて(SiN_x+BN)、さらにcBN とすることにより、密着性に優れた cBN 膜を析出させることが可能となった。

WC-Co 上に堆積させた BN 膜の微小ビッカース硬さを図8に示す。cBN 膜の厚さは約 1.5 μm で、硬さは 5 500 ~ 6 300 kgf/mm² であり、高温高圧合成の cBN のヌープ硬さ 4 600 ~ 6 600 kgf/mm²⁹⁾ と同等の硬さである。cBN 以外の膜厚はすべて約 2 μm である。hBN 膜の硬さは非常に小さい。また N/B=0 は純ほう素膜でかなり硬い。N/B=0.5, 0.9 の膜では hBN に相当するブロードな IR スペクトルが観測されたが、ほう素と hBN の混在膜とみられ、そのため

図8 AREで析出したBN膜の微小ビッカース硬さ

硬さが比較的大きな値を示していると思われる。

4. おわりに

ARE法によるcBN膜の生成とその評価について述べた。cBN膜の作製は本法以外でもいくつかの方法で成功しており、今後実用化試験の方向へと進んでいくであろう。またcBNは構造材料としてのみならず、機能材料としても期待でき（特定不純物ドーピングによりp型あるいはn型半導体特性を示す¹⁰⁾）、将来が楽しみな物質といえる。

文 献

- 1) 無機材質研究所，科学技術広報財団編：ファインセラミッ

- クス新素材，日刊工業新聞社（1985）164.
- 2) 伊藤昭夫，稲川幸之助：セラミックス微細コーティングと最近の話題，工業材料，**35**，9（1987）26.
- 3) M. Sokolowski: Deposition of Wurzite Type Boron Nitride Layers by Reactive Pulse Plasma Crystallization, J. Cryst. Growth, **46**, (1979) 136.
- 4) C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H.-J. Erler, H.-J. Hinnerberg, S. Klose, W. Nowick and G. Reisse: Structure and Properties of Quasi-Amorphous Films Prepared by Ion Beam Techniques, Thin Solid Films, **72**, (1980) 19.
- 5) K. Inagawa, K. Watanabe, I. Tanaka, K. Saitoh and A. Itoh: Cubic Boron Nitride Film Deposition by HCD-ARE Method, Proc. 9th Symp. on ISIAT '85 Tokyo, イオン工学懇談会（1985）299.
- 6) K. Inagawa, K. Watanabe, K. Ohson, K. Saitoh and A. Itoh: c-BN Films Prepared by ARE Method using the Electron Evaporation and Exited Gas Beam, Proc. 10th Symp. on ISIAT '86 Tokyo, イオン工学懇談会（1986）421.
- 7) K. Watanabe, K. Saitoh, Y. Yuchi, K. Sekino, K. Inagawa and A. Itoh: Influences of Added Elements on the Interface Structure and Adhesion of c-BN Films by ARE Method, Proc. 11th Symp. on ISIAT '87 Tokyo, イオン工学懇談会（1987）347.
- 8) K. Inagawa, K. Watanabe and A. Itoh: Preparation of TiC Film by Activated Reactive Evaporation using a Hollow Cathode Discharge, Proc. 7th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy, Tokyo, The Iron and Steel Institute of Japan, (1982) 118.
- 9) R. F. Corrigan and F. P. Bundy: Direct Transitions among the Allotropic Forms of Boron Nitride at High Pressures and Temperatures, J. Chem. Phys., **63**, (1975) 3812.
- 10) R. H. Wentorf, Jr.: Preparation of Semiconducting Cubic Boron Nitride, J. Chem. Phys., **36**, (1962) 1990.

●——精密工学会刊行図書のご案内

精機学会創立 50 周年記念出版委員会編「精密機械設計便覧」

本書は，設計の教育用としても実務用としても有用なことをねらいとして編集されています。そのために，設計の基礎知識や，精密機械の機能面からの設計手法の体系化を図り，製造技術との関連にも配慮しつつ，各企業から提供いただいた実際の生きた多数の事例を収集，整理しています。特に個々の設計事例について当該設計者のコメントを併載していますので，具体的な設計指針を得ることができます。

内 容	第 1 章 精密機械設計学	第 4 章 精密機械機能要素の設計事例
	第 2 章 精密機械部品の設計	第 5 章 精密機械および機械システムの設計
	第 3 章 精密機械要素の設計	

A 4 判，724 ページ＋資料編，定価 17 000 円，会員価格 13 600 円，送料 1 000 円