マグネトロンスパッタリング法による ホウ素含有薄膜の創成とその機械的特性の評価*

— 反応ガス添加の影響 —

神 崎 昌 郎**

Preparation of Boron Containing Thin Films by Magnetron Sputtering Method
and Evaluation of Their Mechanical Properties
- Influences of Reactive Gas Addition -

Masao KOHZAKI

Thin films containing boron have been prepared on silicon substrates by DC magnetron sputtering using a sintered boron carbide (B_4C) target. The influences of N_2 or H_2 addition as a reactive gas on chemical bonding states, nano-indentation hardness, adhesive strength to the substrate and the friction coefficient of the films are investigated. Nano-indentation studies show that N_2 addition in the film formation process leads to a lower hardness of the film. Absorption spectra in Fourier-transform infrared spectroscopy exhibit peaks corresponding to hexagonal boron nitride, and C 1s peaks and N 1s peak in X-ray photoelectron spectroscopy spectra indicate that nitrogen does not bond to carbon. The lack of a three-dimensional boron-carbon-nitrogen network in the films is thought to be a reason for the deterioration in the nano-indentation hardness of the films. On the other hand, the adhesive strength is increased significantly by N_2 or H_2 addition in the film formation process, although the frictional properties of the film against a steel ball in an ambient atmosphere are not improved in this study.

Key words: boron, B-C-N, mechanical property, magnetron sputtering, reactive gas

1. 緒 言

立方晶 BN や B_4C に代表されるホウ素含有材料およびその薄膜は、硬度が高く 1000°C を超える高温においても化学的に安定である等の優れた特性を有している。特に、これらの薄膜が鉄鋼材料の加工に使用可能であることは、ダイヤモンドをはじめとする炭素系硬質膜にはない優れた特徴である。この特徴を積極的に活用することにより、鉄鋼材料が使用されている各種摺動部品にも広く応用されていくと考えられる¹⁾²⁾。また、近年では立方晶 BN や B_4C に加え、ダイヤモンドと同等以上の硬度を有することが示唆されている β - C_3N_4 ³⁾⁴⁾ も新規硬質材料として注目されている。さらに、これら各種硬質材料の優れた特性を持ち合わせる可能性のあるものとして、B-C-N 三元系材料が大きな期待を集めるようになってきた。これらの材料は非常に硬度が高く脆性的であるということ、およびこれらの材料の主たる応用先が切削工具・摺動部品になるであろうことを考えた場合、バルク体として形成するよりも薄膜として創成する方が容易かつ適切と判断される。しかし、これまでに多くの研究が行われてきた立方晶 BN の成膜においても、限られた範囲のバイアス電圧を基板に印加した場合にのみ所望の結晶相が得られる等の困難が伴うだけではなく⁵⁾⁶⁾、 β - C_3N_4 や B-C-N 三元系材料の創成においては、成膜条件と得られた膜の構造、あるいは機械的特性との関係は必ずしも明らかになっていない⁷⁾⁸⁾。特に、切削工具や摺動部品に応用する際に必須である基板に対する高い密着力をどのようにして得るかは大きな課題であり、実用化を阻

害する要因となっている。

そこで本研究においては、B-C-N 三元系新規硬質材料の創成を念頭に置き、ホウ素含有薄膜形成時に反応ガスとして N_2 ガスあるいは H_2 ガスを添加することにより、組成および化学的結合状態がどのように変化するかを評価することとした。また、その化学的結合状態の変化がホウ素含有薄膜の機械的特性、特に密着力に及ぼす影響を調べ、切削工具や摺動部品に応用可能な新規硬質形成に関する知見を集積することを目指した。

2. 実験方法

2.1 ホウ素含有薄膜の形成

ホウ素含有薄膜の形成は、DC マグネトロンスパッタリング法により行った。本実験で用いた装置の概略を図 1 に示す。反応チャンバー上部にマグネロン陰極を配置し、ターゲットには

Fig.1 Schematic diagram of DC magnetron sputtering apparatus

* 原稿受付 平成 17 年 8 月 26 日

** 正 会 員 東海大学 (神奈川県平塚市北金目 1117)

純度 99%以上の B_4C 焼結体を用いた。また、基板として 20mm 口に切り出した厚さ 0.5mm の Si ウェハを用い、アセトン中で超音波洗浄し乾燥後、マグネトロン陰極に対向するように反応チャンパー内に装填した。なお、今回の実験では基板へのバイアス電圧印加は行っていない。基板ホルダーを加熱することにより成膜時の基板温度を 150℃、250℃に制御し、加熱しない場合の基板の温度は 50℃以下であることを確認した。ターボ分子ポンプを用いて反応チャンパー内を 1.0×10^{-3} Pa まで真空排気し、Ar ガスを導入した後、直流電圧を印加しプラズマを発生させた。本実験においては、成膜時の Ar ガス導入量を 25sccm に、投入電力を 250W に固定し、反応ガスとして N_2 ガスあるいは H_2 ガスを添加する場合は、その導入量を 10sccm、25sccm とした。なお、成膜に用いたガスの純度はいずれも 99.999%以上であり、反応ガスを導入することにより、スパッタリング時の圧力は 0.9 ~ 2.0 Pa の範囲で変動した。また、機械的特性の評価に十分な膜厚を得るために成膜時間を 60 分間とした。

2.2 ホウ素含有薄膜の評価

得られたホウ素含有薄膜 (B_4C 系薄膜) の化学結合状態の評価は、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) 法および X 線光電子分光分析 (XPS) 法により行った。FT-IR 吸収スペクトルは 400~1800 cm^{-1} の範囲で測定した。XPS 分析における B 1s, C 1s および N 1s の結合エネルギーの測定は、表面吸着物の影響を取り除くため 3keV の Ar イオンで 1 分間スパッタクリーニングをした後に行った。また、それぞれの元素の感度係数およびピークの面積を用いて、薄膜中の B, C および N の相対的比率を算出した。

なお、得られたホウ素含有薄膜の結晶化の有無を薄膜 X 線回折法により評価したが、今回の成膜条件では形成された全ての薄膜において回折ピークは観測されず、非晶質であることが確認された。

ホウ素含有薄膜の膜厚の測定は、成膜時のマスキング部に形成された段差を触針式表面形状測定器 DEKTA-K-IIA を用いて読み取るにより行った。また、超微小押し込み硬さ試験機 (エリオニクス社製 ENT-1100a) を用いたナノインデンテーション法により荷重-変位曲線を測定した。この曲線の除荷時部分において、最大押し込み荷重の 90%から 50%を直線近似し、その直線と横軸との交点から見積もった塑性変形量を基に微小硬度を求めた。微小硬度の算出には 5 回の測定により得られた荷重-変位曲線の平均値を用いた。圧子には三角錐上のダイヤモンド圧子 (Berkovich 圧子) を用い、最大押し込み荷重を 0.98mN とした。

密着力の測定は超薄膜スクラッチ試験機 (レスカ社製 CSR-02) を用いて行った。今回の測定では、先端径 5 μm のダイヤモンド圧子をバネ定数 108.4g/mm の弾性アームに取り付け、試料 (Si 基板上にホウ素含有薄膜を形成したもの) を設置するステージの傾斜角を 3 度とした。このステージを 10 $\mu m/s$ の速度で移動させ、ダイヤモンド圧子がホウ素含有薄膜に接触することにより生じる押し付け荷重を連続的に増加させた。薄膜の剥離に伴う摩擦力等の変化を電気信号の変化として検出し、剥離に至った荷重を臨界荷重としてホウ素含有薄膜の密着力を示す指標とした。

摩擦係数の測定は往復摺動式摩擦試験機を用いて室温・大気中・無潤滑下で行った。相手材として直径 5mm の SUJ2 ボールを用い、試験荷重を 0.5N、摩擦速度を 5mm/s、摩擦回数を 50 回として測定を行った。

Fig.2 FT-IR spectra obtained from B_4C films (a) prepared with N_2 introduction, (b) with H_2 introduction

3. 実験結果および考察

基板温度を 50℃以下および 150℃として形成した薄膜は、成膜直後から剥離を生じる場合があり、 N_2 ガスあるいは H_2 ガス導入による機械的特性の系統的变化を評価するに至らなかった。したがって、以下では成膜後に剥離することがなかった 250℃で形成した薄膜の評価結果について述べる。

3.1 ホウ素含有薄膜の化学結合状態

図 2 に反応ガス導入に伴うホウ素含有薄膜の FT-IR スペクトルの変化を示す。Ar プラズマのみ (N_2 : 0sccm, H_2 : 0sccm) で形成した薄膜の FT-IR スペクトルにおいては、1100~1200 cm^{-1} 付近にブロードなピークが観測された。これは非晶質の B_4C 系薄膜に特徴的なピークであり⁹⁾、非晶質であることが確認された前述の薄膜 X 線回折の結果と一致するものである。それに対し、 N_2 ガスを導入して形成した薄膜においては、1100~1200 cm^{-1} 付近のブロードなピークが 1380 cm^{-1} 付近まで高波数側にシフトするとともに、780 cm^{-1} 付近にピークが観測されるようになった (図 2(a)参照)。これらのピークは六方晶 BN (h-BN) に近い化学的結合が形成されていることを示すものであり¹⁰⁾、硬化化に有効である立方晶 BN のピーク (1080 cm^{-1} 近傍¹¹⁾) は観測されなかった。一方、 H_2 ガスを導入した場合には、新たな吸収ピークが観測されることはなく基本的には非晶質 B_4C 構造を維持していると考えられるが、1100~1200 cm^{-1} 付近のピークは水素含有に伴う B-C 構造の歪みに対応して高波数側にシフトした (図 2(b)参照)。

N_2 ガスおよび H_2 ガスの導入量を 25sccm として形成したホウ素含有薄膜の XPS B 1s および C 1s スペクトルを図 3 に示す。

Fig.3 XPS spectra of B_4C films, (a) B 1s spectra, (b) C 1s spectra

比較のために、Ar プラズマのみで形成した薄膜の XPS スペクトルを併せて図 3 に示した。反応ガスを導入せずに形成した薄膜の B 1s および C 1s スペクトルにおいては、それぞれ 188.2eV, 282.9eV を主成分とするピークが観測された。いずれも、 B_4C における B-C 結合に対応するものである¹²⁾。ただし、C 1s スペクトルにおいては、高エネルギー側に C-C 結合に対応する 284.5eV 付近をピークとする成分が含まれていた。したがって、この C-C 結合の生成に伴い、余剰のホウ素が形成する B-B 結合の成分が 188eV 付近の B 1s ピークに含まれると考えられる¹³⁾。一方、 N_2 ガスを導入して形成した薄膜においては、190eV 付近に B-N 結合を示す B 1s ピークが観測された¹⁴⁾。また、C 1s スペクトルにおいては、C-N 結合の存在を示す 286eV 近傍のピークは明確には観測されなかった。今回測定した N 1s スペクトルにおいて、398eV にホウ素との結合を示すシャープなシングルピークが存在したこと、および上述の FT-IR の結果を考え合わせると、添加した窒素はほとんどすべて h-BN に近い結合状態を有して存在していると判断される。また、 H_2 ガスを導入して形成した薄膜においては、B 1s および C 1s いずれのピークも低エネルギー側にシフトしており、水素との結合が影響して

Fig.4 Nano-indentation load vs. indentation depth curves obtained from Si substrate and B_4C films (a) prepared with N_2 introduction, (b) with H_2 introduction

いるものと推測される。

なお、XPS スペクトルから求めた B, C および N の相対的比率 (B : C : N) は、Ar プラズマのみで形成した薄膜および H_2 ガス導入量を 25sccm として形成した薄膜において、それぞれ 1.0 : 0.32 : 0.03, 1.0 : 0.36 : 0.09 であり、若干炭素量が多いものの B_4C 組成に近いものであった。それに対し、 N_2 ガス導入量を 25sccm とした場合の相対比率は 1.0 : 0.68 : 0.66 であり、 N_2 ガス導入に伴い膜中に取り込まれる炭素が増える傾向にあった。

3.2 ホウ素含有薄膜の微小硬度

ナノインデンテーション法により得られたホウ素含有薄膜上の荷重-変位曲線を図 4 に示す。また、その荷重-変位曲線を用いて算出した各薄膜の微小硬度を表 1 および図 5 に示す。Ar プラズマのみで形成した薄膜上の最大押し込み深さは 35nm, また、それを基に算出した微小硬度は 31GPa と比較的高硬度であった。それに対し、成膜時に N_2 ガスあるいは H_2 ガスを導入することにより、また、その導入量を増やすことにより、最大押し込み深さは増大し、微小硬度は低下した (表 1 および図 4 参照)。特に、 N_2 ガス導入量を 25sccm とした場合に得られた薄膜の最大押し込み深さは 70nm にも及び、他の条件で成膜した薄膜における最大押し込み深さの 2 倍程度であった (図 4(a)参照)。また、この条件で成膜した微小硬度は 8GPa であり、Si 基板の微小硬度 (13GPa) より小さい値であった。これは、先に述べたように今回の成膜条件においては、導入した窒素が立方晶 BN に近い構造の形成あるいは B-C-N 三次元構造の形成に

Table 1 Nano-indentation hardness of B₄C films

Additive amount of N ₂ or H ₂ gas	Film thickness	Nano-indentation hardness
0	450nm	31GPa
N ₂ 10sccm	450nm	21GPa
N ₂ 25sccm	300nm	8GPa
H ₂ 10sccm	400nm	25GPa
H ₂ 25sccm	400nm	21GPa
Si substrate		13GPa

 Fig.5 Nano-indentation hardness of B₄C films as a function of additive amount of N₂ or H₂ gas

寄与せず、二次元的層状構造である h-BN を構成していることに対応する結果と考えられる。それに対し、H₂ ガスを導入した場合には、その導入量を 25sccm として形成した薄膜においても微小硬度は 21GPa であり、硬度低下の割合は小さかった。これは、図 2(b) に示した FT-IR スペクトルに観られるように、膜中に水素が含まれ構造に歪が生じるものの、基本的には B₄C に近い化学的結合状態を維持しているためと推測される。

なお、今回形成した薄膜の厚さは 400nm 程度であり、N₂ ガス導入量を 25sccm として形成した薄膜を除けば、各薄膜における最大押し込み深さは膜厚のおよそ 10% であった。したがって、今回測定された微小硬度には Si 基板の影響はほとんどないと考えられる。

3.3 ホウ素含有薄膜の密着力

図 6 にホウ素含有薄膜のスクラッチ特性を示す。Ar プラズマのみで形成した薄膜においては、薄膜の剥離を示す臨界荷重は 20mN 程度であるのに対し、N₂ ガスを 25sccm 導入することにより臨界荷重は 120mN 以上と著しく大きくなった。この臨界荷重の反応ガス導入量依存性を示したのが図 7 である。N₂ ガスを導入した場合と同様、H₂ ガスを導入した場合も臨界荷重は増大した。程度の差はあるものの、図 5 に示したようにいずれの反応ガスを導入した場合も微小硬度は低下しており、この硬度低下に伴う膜中の内部応力の緩和が密着力（臨界荷重）増大の一因であると考えられる。ただし、H₂ ガスを導入した場合のホウ素含有薄膜の硬度低下は小さいにもかかわらず、N₂ ガスを導入した場合に近い密着力向上の効果が得られたことから、H₂ ガスの還元作用による基板表面の酸化物除去等も密着力向上の

 Fig.6 Scratch properties of B₄C films

 Fig.7 Critical loads for B₄C films in scratch tests as a function of additive amount of N₂ or H₂ gas

機構として作用していると推測される。

3.4 ホウ素含有薄膜の摩擦特性

図 8 に N₂ ガスあるいは H₂ ガスを導入して形成したホウ素含有薄膜の室温・大気中・無潤滑下での摩擦係数を示す。SUJ2 ボールと Si の摩擦係数は 1.0 程度であるのに対し、Ar プラズマでのみ形成した薄膜および N₂ ガスを 10sccm 導入して形成した薄膜の摩擦係数は 1.0 を大きく超えた値となった。先に述べたように、これらの薄膜は基板に対する密着力が低く、摩擦試験中に剥離し、その一部が摺動界面に存在したため摩擦特性が悪化したと考えられる。また、N₂ ガス導入量を 25sccm として形成した薄膜は硬度が低下したものの密着力が向上し、摩擦試験時の剥離は僅かであったが、摩擦係数は Si と同程度 1.0 程度であった（図 8(a) 参照）。N₂ ガスの導入量を 25sccm とすることにより、層状構造を有する h-BN に近い結合が形成されたが、その配向状態が必ずしも摩擦方向と一致していなかったため、低摩擦化の効果が得られなかったと考えられる。また、図 8(b) に示したように H₂ ガスを導入して形成した薄膜においても、摩擦係数低減の効果が観測されなかった。H₂ ガスを 10sccm 導入して形成した薄膜を同量の N₂ ガス導入により得られた薄膜と比較した場合、密着力はほぼ同程度であったが、硬度が 4GPa 大きかった（表 1 参照）。このため摩擦試験時の剥離の程度が抑制され、摩擦係数が増大することはなかったと考えられる。さらに H₂ ガス導入量を増やして形成した薄膜においては、高硬度特性を維持したまま密着力が大きく上昇したが、密着力自体はま

Fig.8 Friction coefficients of Si substrate and B₄C films (a) prepared with N₂ introduction, (b) with H₂ introduction

だ十分ではなく、摩擦試験時に一部剥離した。このことが、Siと同程度の摩擦特性を示した一因と推測される。また、剥離量が僅かな場合でも低摩擦を示さなかったことから、今回得られた薄膜は本質的にダイヤモンドライクカーボンのような低摩擦特性を有するものではないと考えられ、組成の制御を含めた低摩擦化の検討が今後必要である。

4. 結 言

B-C-N 三元系新規硬質材料の創成を念頭に置き、ホウ素含有薄膜形成時に反応ガスとして N₂ ガスあるいは H₂ ガスを添加した。この反応ガス添加による化学的結合状態の変化を調べ、その化学的結合状態の変化がホウ素含有薄膜の密着力を中心とした機械的特性に及ぼす影響を評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 今回の実験においては、いずれの条件で成膜したホウ素含有薄膜も非晶質であった。
- 2) 成膜時に N₂ ガスを導入することにより六方晶 BN に近い化学結合状態が形成され、高硬度化に有効である立方晶 BN 構造は創成されなかった。一方、H₂ ガスを導入した場合には B₄C 的な結合が維持された。
- 3) Ar ガスのみで形成した非晶質 B₄C 薄膜の微小硬度は 31GPa と高かった。それに対し、いずれの反応ガスを導入した場合もホウ素含有薄膜の微小硬度は低下したが、H₂ ガス導入においては硬度低下の程度が小さかった。
- 4) いずれの反応ガスを導入した場合も薄膜の密着力の指標となる臨界荷重は 5 倍以上向上した。
- 5) 反応ガス添加によるホウ素含有薄膜の摩擦特性改善の効果は得られなかった。

今後、薄膜中の水素含有量を正確に定量する必要があるが、今回の結果からは 250℃以下の低温成膜では、窒素添加に比べ水素添加の方がホウ素含有薄膜の機械的特性、特に高硬度特性を維持したまま密着力を向上させる効果が高いと考えられる。ただし、現時点のホウ素含有薄膜の密着力は、切削工具や摺動部品への応用を考えた場合、まだ十分なレベルには達していない。今後、結晶性ホウ素含有薄膜が得られる条件を見出すことにより、窒素添加および水素添加の効果が明確になり、より高硬度で高い密着力を有するホウ素含有薄膜が創成されるものと期待される。

謝 辞

本研究の一部は、大澤科学技術振興財団平成 16 年度研究助成を受けて行ったものである。

また、本研究を進めるに当たり、XPS 分析においては日新電機株式会社の、また、微小硬度測定においては株式会社エリオニクスのご多大なるご協力を得たことについて、ここに感謝の意を表し、深く御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) D. C. Reigada, R. Prioli, L. G. Jacobsohn and F. L. Freire Jr.: Boron carbide films deposited by a magnetron sputter-ion plating process: film composition and tribological properties, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, (2000)489.
- 2) M.-L. Wu, J. D. Kiely, T. Klemmer, Y.-T. Hsia and K. Howard: Process-property relationship of boron carbide thin films by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **449**, (2004)120.
- 3) A. Y. Liu and M. L. Cohen: Prediction of new low compressibility solids, *Science*, **245**, (1989)841.
- 4) A. Y. Liu and M. L. Cohen: Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β -Si₃N₄ and hypothetical β -C₃N₄, *Phys. Rev. B*, **41**, 15, (1990)10727.
- 5) J. Robertson: Deposition mechanism of cubic boron nitride, *Diamond Relat. Mater.*, **5**, (1996)519.
- 6) T. Yoshida: State-of-the-art vapor-phase deposition of cubic boron nitride, *Diamond Films and Technol.*, **7**, 2, (1997)87.
- 7) M. Kohzaki, A. Matsumuro, T. Hayashi, M. Muramatsu and K. Yamaguchi: Influence of deposition temperatures on bonding state and microstructure of carbon nitride thin films prepared by ion-beam-assisted deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 4A, (1997) 2313.
- 8) 神崎昌郎, 松室昭仁, 村松睦夫, 林敏行, 山口勝美: イオンビーム支援蒸着法による窒化炭素膜形成における Ar イオン添加の効果, *精密工学会誌*, **64**, 1, (1998)152.
- 9) A. Lousa, J. Esteve, S. Muhl, E. Martinez: BCN thin films near the B₄C composition deposited by radio frequency magnetron sputtering, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, (2000)502.
- 10) T.-S. Yang, T.-H. Tsai, C.-H. Lee, C.-L. Cheng, M.-S. Wong: Deposition carbon-containing cubic boron nitride films by pulsed-DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **398-399**, (2001)285.
- 11) P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, W. G. Wolfer, T. A. Friedmann, E. J. Klaus, G. F. Cardinale and D. G. Howitt: On the role of ions in the formation of cubic boron nitride films by ion-assisted deposition, *J. Mater. Res.*, **9**, 11, (1994)2925.
- 12) W. J. Pan, J. Sun, H. Ling, N. Xu, Z. F. Ying and J. D. Wu: Preparation of thin films of carbon-based compounds, *Appl. Surf. Sci.*, **218**, (2003)297.
- 13) E. Pascual, E. Martinez, J. Esteve and A. Lousa: Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate RF magnetron sputtering, *Diamond Relat. Mater.*, **8**, (1999)402.
- 14) M. Kawaguchi: B/C/N materials based on the graphite network, *Adv. Mater.*, **9**, 8, (1997)615.