窒化炭素/窒化ホウ素超格子積層膜の形成と
そのマイクロトライボロジー特性*三宅 正二郎^{*1}, 関 根 幸 男^{*2}, 渡 部 修 一^{*3}Deposition and Microtribology of Carbon Nitride
and Boron Nitride Super Lattice FilmsShojiro MIYAKE^{*4}, Yukio SEKINE and Shuichi WATANABE^{*4} Nippon Institute of Technology, Dept. of Systems Engineering,
4-1 Gakuendai, Miyashiro-machi, Saitama, 345 8501 Japan

Carbon nitride and boron nitride super lattice films were deposited by RF sputtering using two semicircular targets, and then Vickers, nanoindentation hardness and micro-wear resistance of these films were evaluated. (1) Super lattice films were deposited by control of the opposing time of substrate to each graphite and boron nitride semicircular targets respectively. Super lattice layered structure was observed by TEM (Transmittance Electron Microscope). (2) The Vickers and nanoindentation hardness of the multi layered films change with layer period. The hardness of multi layered film with 4 nm period is the highest. (3) Micro wear properties of multi layered and mixed films are evaluated by using AFM. Wear resistance showed a similar tendency as a nanoindentation hardness results. The wear depth of multi layered film of 4 nm period is the lowest. Proper period multi layered film has superior microwear resistance. (4) The multi layered film composed of same thickness of CN and BN layers is higher than that of the layered film composed of different thick CN and BN multi layers. (5) Hardness and micro wear properties dependence on the order of multi layered film were evaluated. The super lattice film which has the CN top surface layer is higher hardness and wear resistant than those of the film which has the BN top surface.

Key Words: Boron, Carbon, Nitrogen, Layered Film, Micro-Wear, Vickers Hardness, Nanoindentation

1. はじめに

磁気ディスク装置, マイクロマシンなどのマイクロトライボロジーに関する信頼性を確保するため, 極表層の表面改質技術が重要になっている^(1, 2). これら極表層の摩擦現象を改善する方法には, 表面を別の物質で被覆する方法と表面そのものを改善する方法とがあり⁽³⁾, 表面を被覆する方法として摩擦特性に優れた⁽⁴⁾ 耐摩耗性薄膜の適用が期待される⁽⁵⁾. この耐摩耗性薄膜としてダイヤモンド膜⁽⁶⁾, DLC (ダイヤモンドライクカーボン) 膜などのカーボン系薄膜⁽⁷⁾ならびにc-BN (立方晶窒化ホウ素) 膜などの超硬質膜が注目を集めている⁽⁸⁾. また, 最近ダイヤモンドよりも高い容積弾性率を有することが期待される β -C₃N₄⁽⁹⁾の形成をめざして窒化炭素についても盛んに研究が行われている^(10, 11, 12).

この超硬質膜に分類される膜の材料は, いずれも₅B, ₆C, ₇Nと周期律表で並んでいる三元素によって構成されている⁽¹³⁾. しかも, この三元素材料から構成される

化合物は, 例えばアモルファスであっても硬いものがあり, 硬いだけではなく優れた熱伝導特性や光学特性が期待できる. 今までにもB-C-N三元素からなる薄膜も形成されているが^(14, 15), その膜のトライボロジー特性はほとんど報告されていない.

一方, 超格子膜のトライボロジー分野への応用については, 積層方向の弾性率の増大を活用して固体潤滑超格子膜が提案されている⁽¹⁶⁾. 硬質膜についてもCN_x/TiN⁽¹⁷⁾, TiN/AlN⁽¹⁸⁾などの薄膜の研究が行われている. その結果, 一定の積層周期で硬さが最大値を示すなど超格子膜特有の特性が報告されている.

前報では, 半円ターゲットを用いた反応性スパッタリングで, B-C-N三元素系の混合膜を形成し, B-C-N三元素の混合膜の硬さ, マイクロ摩耗特性がB-N, C-Nに比べて優れていることを明らかにした⁽¹⁹⁾.

本報告ではRFスパッタ装置を用いて, CN膜およびBN膜の数nm厚さの積層膜を形成し, それらの硬さ, マイクロ摩耗特性を積層周期に着目して評価した結果を報告する.

2. 実験装置および方法

2.1 成膜方法 膜の形成には, 図1に示すター

* 原稿受付 1999年3月30日.

^{*1} 正員, 日本工業大学工学部(〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1).^{*2} 日本工業大学大学院.^{*3} 日本工業大学工学部.

ゲットならびに基板ホルダ両方に高周波電力を印加できるRFスパッタ装置を用いた。ターゲット形状を図2に示す。半円形状のグラファイトと窒化ホウ素焼結体を用いて、これらをターゲットホルダに固定し表1に示す条件で薄膜を基板上に形成した。膜形成の順序としてはBNを最初に形成し、CNを最上層とした。また、比較のためBNを最上層にした場合も取り上げた。ここで、試験片基板にはSiウェハを用いた。

基板を図2に示すように設置し、前処理として基板のArスパッタクリーニングを行った。その後、基板ホルダを回転させて、図3に示すようなCN膜とBN膜を交互に積層させた積層膜を形成した。このとき、基板ホルダを回転させ、基板がターゲットに対向する時間によって形成する膜厚を制御し、それぞれの膜厚比および積層周期を変化させた。また積層膜全体の膜厚は、約100～120 nmに設定した。

2.2 表面評価方法 膜の硬さをビッカース微小硬度計およびナノインデンテーション試験装置にて測定した。微小硬度計では、ビッカース圧子を押す荷重50 mN、荷重保持時間10 sで測定した。ナノインデンテーション試験では、押し付け荷重100, 1000 μ Nで測定し、その硬さは前報と同様にナノインデンテーション曲線から求めた。具体的には、除荷曲線の接線とX軸の交点から弾性回復を補正した塑性変形深さを求め、さらに幾何学的に塑性変形断面積 A_r を算出し、 $H = P_{max} / A_r$ 式より硬さを求めた⁽¹⁹⁾。

また、極表面部のマイクロ摩耗特性を明らかにするため、原子間力顕微鏡を用いて評価を行った。まず、 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の範囲に荷重10～50 μ Nでダイヤモンドチップを走査させることにより表面に摩耗を生じさせた。その摩耗形状は $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ の領域を荷重1 nN以下で走査し、三次元表面形状データとして取り込み評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 膜の積層状態とその組成 積層膜形成後の試料断面を、透過電子顕微鏡で観測した。その例として、一層の膜厚2 nm計62層(積層周期4 nm)の断面状態を図4に、一層の膜厚4 nm計32層(積層周期8 nm)の断面状態を図5に示す。膜厚に対応する積層構造が観測され、周期4 nmではそれ程明確でないが8 nm周期では各層が識別できる。これらの結果から、基板ホルダの回転機構により所定の膜厚周期の積層膜、すなわち異なった材料が数原子間隔で規則正しく配列している超格子膜が形成されていることが明らかである。

本研究で用いた条件は前報告で求めた硬さの高い膜が

Fig.1 Schematic illustration of RF sputtering

Table 1 Sputtering conditions

Pretreatment	RF power of sample side	100 W
	Pressure	8.0 Pa
	Gas	Ar
	Time	15 min
Sputter condition	Sample	Si(100)
	Semicircular Target	BN, C
	RF power of sample	100 W
	RF power of target	200, 300 W
	Ultimate pressure	Less than 2.0×10^{-3} Pa
	Gas	Ar + N ₂
	Gas flow Ar : N ₂	5 : 1
	Pressure	2.0, 8.0 Pa
	Time	60 min

Fig.2 Position of targets and sample

Fig.3 Super lattice layered film (CN/BN)_n layered film

形成される条件⁽¹⁹⁾であり、BN、CN膜それぞれ、FTIRによるピークおよびXPSでB-N、C-N結合が観測されている。

3・2 膜厚比依存性 BN、CN膜について膜形成速度を測定し、BN、Cターゲットに対向させる時間を調整してBN、CNの膜厚比を変化させた。図6に積層周期4 nm内で、各1層分の膜厚比をCN:BN=2:1, 1:1, 1:2と変化させた試料のビッカース硬さを示す。この結果では、CN膜とBN膜の膜厚を同一にすることにより硬さが向上する傾向を示した。次に、ナノインデンテーション装置で評価した。その時に得られたインデンテーション深さと荷重の関係を図7に、ナノインデンテーション硬さをビッカース硬さと合わせて図6に示す。ナノインデンテーションでもマイクロビッカース硬さと対応する結果が得られ、同一膜厚で形成した積層膜が著しく硬いことが明らかである。

図8に、各試料のマイクロ摩耗形状を示す。摩耗時の荷重は10 μ Nで、走査回数は1回である。この結果より摩耗深さは、硬さ同様BN、CN膜1層の膜厚が異なっている積層膜に比べBN、CN膜を同一にした積層膜の摩耗深さが著しく減少している。従って、CN、BNの積層膜では、それぞれの膜厚が同一になるよう形成することにより硬さ、マイクロ摩耗特性の優れた膜が得られる。

超格子膜の膜厚比1:1で最高の硬さを示したのは、超格子によるバンド構造エネルギーの異常が一定膜厚で生じていることから理解しやすい。

Fig.4 Section profile of layered film evaluated by TEM (layered period 4nm)

Fig.5 Section profile of layered film evaluated by TEM (layered period 8nm)

3・3 シャッターの影響およびガス圧依存性 成膜時に基板が対向しない側のターゲットをシャッターで覆った場合と、シャッターを使用しなかった場合のマイクロビッカース硬さを図9に示す。また、シャッターを用いなかった場合の成膜時のガス圧による変化も示す。この結果より、全体的にシャッターを使用しない場合の方が、硬さが増大している。これは、シャッターを設置することによるプラズマの乱れ、シャッターからスパッタされた不純物の影響が考えられる。そして、ガス圧による変化では、ガス圧2 Paの方が比較的高い硬さが得られている。また、膜厚比1:1、積層周期4 nm、ガス圧8 Paのナノインデンテーション硬さが4.3 GPaに対し、ガス圧2 Paでは9.8 GPaと硬さが著しく向上した。さらに、同一測定条件(荷重10 μ N, 走査回数1回)のマイクロ摩耗深さでは、ガス圧8 Paは4 nm深さの摩耗痕が検出されたのに対し、ガス圧2 Paは摩耗痕が検出されないほどマイクロ摩耗特性に優れている結果が得られた。低ガス圧で平均自由行程が長く、粒子の入射エネルギーが高い場合が優れている。

3・4 積層周期による変化 図9に示したように、積層周期によりビッカース硬さが変化し、ほぼ4 nm周期で最大の硬さを示した。しかし、これらのビッカース硬さは基板の影響を受けているので差は小さくなっている。ナノインデンテーション装置で評価したインデンテーション深さと荷重の関係を図10に、硬さを

Fig.6 Hardness dependence on thickness ratio of each layer (Layered period 4nm, Gas pressure 8Pa)

Fig.7 Nanoindentation curve dependence on thickness ratio of each layer (Layered period 4nm, Gas pressure 8Pa)

図11に示す。この試料はCNとBN膜の膜厚を同一にし、ガス圧は2 Paとした。また、図には比較対象として、同一条件で基板を回転させず形成したB-C-N三元素薄膜の硬さも示した。この結果でも、マイクロビッカース硬さと同じように積層周期により硬さが変化しており、周期4 nm付近が最も硬くなっている。しかも、この周期4 nmの積層膜は、混合膜よりも硬さが著しく改善されており、超格子構造を持つ積層膜形成による効果が明らかになった。

次に、同試料について原子間力顕微鏡で評価したマイクロ摩耗痕の断面形状を図12に示す。荷重が50 μ N、走査回数は1回である。また、走査回数を1, 5, 10回とした時の摩耗深さの摩擦回数依存性を図13に示す。この図より、摩耗深さは硬さに対応しており、積層周期が4 nm付近で摩耗深さが著しく減少している。特に4 nmの積層周期では、走査回数10回でも上層CN1層分しか摩耗しておらず、耐マイクロ摩耗特性が著しく向上している。また、B-C-N混合膜と比較しても、積層周期4, 8 nmの摩耗深さが浅くなっており、適切な周期を有する積層膜は耐マイクロ摩耗特性に優

れていることが明らかである。4 nm周期における優れた特性は超格子膜のバンド構造エネルギーの異常による弾性率、硬さの著しい増大に起因していると考えられる。

Fig.9 Vickers hardness dependence on layered period evaluated at 50 mN (CN:BN=1:1)

(a) B-C-N films

(b) Layered films

Fig.10 Nanoindentation curve of mixed and multilayered films

(a) CN:BN=2:1

(b) CN:BN=1:1

(c) CN:BN=1:2

Fig.8 Section profile of micro wear dependence on layered period of super lattice films (Layered period 4nm, Gas pressure 8Pa)

Fig.11 Nanoindentation hardness of mixed and multilayered films

Fig.12 Section profiles of micro wear dependence on layered period of super lattice films

Fig13. Micro wear properties dependence on layered period and scanning cycles

具体的には各層の界面のひずみエネルギーの増大、微視的結晶構造の変化、転移など欠陥の移動および増加の抑制などが影響していると思われる^(16, 18, 22).

3.5 膜の積層順序依存性 CN膜とBN膜の積層順序による特性の差を調べるために、上層部がCN膜である(CN/BN)_n膜とその逆であるBN膜を最上層とする(BN/CN)_n膜を形成した。

ナノインデンテーション装置により、求めた硬さの積層周期依存性を図14に示す。また、その時に得られた積層周期4nmのインデンテーション深さと荷重の関係を図15に示す。どの積層周期においても、上層部がBN膜よりもCN膜の積層膜が硬くなっている。また、積層させる順序が変化しても、積層周期4nm付近が最も硬くなる傾向を示した。

次に、マイクロ摩耗試験で得られた積層周期4nm、上層部がCN膜およびBN膜の表面形状を図16に示す。BN膜上層部の積層膜については、摩耗が著しく摩耗痕も正方形溝が得られず不規則な形状となっている。この時の上層部がBN膜およびCN膜の摩耗深さを図17に示す。マイクロ摩耗特性も、上層部がCN膜の方が耐摩耗性に優れている結果となり、硬さと同様の傾向を示した。またこの結果は図10(a)に示すようにBN、CNのみの場合の硬さに対応することを示している。硬度の低いBN膜が表面になると摩擦によって欠陥が生成され、大きな摩耗として生長し易いと考えられる。BN膜の形成では初期堆積層は六方晶(h-BN)

Fig.14 Nanoindentation hardness of (CN/BN)_n and (BN/CN)_n super lattice film

Fig.15 Nanoindentation curve of (CN/BN)_n and (BN/CN)_n super lattice film

構造を取りやすい。また、その場合、底面が基板に垂直に成長しやすく⁽²⁰⁾、h-BN膜のマイクロ摩耗が著しく大きい⁽²¹⁾結果からCN、BNの結晶構造の差に起因していることも考えられる。

4. まとめ

超硬質膜材料構成元素であるB-C-N三元素系の超硬質膜を形成するためBN、Cの半円分割ターゲットを用い窒素プラズマ状態で、基板を回転させることによりCN膜およびBN膜から成る積層膜を形成し、硬さ、マイクロ摩耗などの特性評価を行い以下の結果を得た。

(1) BN、Cの半円ターゲットを用い、基板を回転させ、ターゲットとの対向時間を制御することにより数nm周期の(CN/BN)_n超格子膜が形成できることを、TEM像で確認した。

(2) マイクロビッカース硬さ、ナノインデンテーション硬さ、マイクロ摩耗特性は著しい積層周期依存性を示し、周期4nmで最大の硬さ、マイクロ摩耗特性が得られた。

(3) 4nm周期の(CN/BN)_nの積層膜は、同一条件で形成したB-C-N混合膜と比べても著しく硬く、耐マイクロ摩耗特性も優れている。

(4) CN膜とBN膜の膜厚を同一にして積層膜を形成すると、硬さは増大し、またマイクロ摩耗特性は著しく改善された。

(5) 積層の順序としてCN層を最上層にすることにより、BN層を最上層とする場合に比べ硬さやマイクロ摩耗特性に優れた積層膜が得られた。

本研究の一部は科学技術庁振興調整費「極限環境のマイクロトライボロジー」によって助成された。

文 献

- (1) 榎本・三宅, 薄膜トライボロジー, 東京大学出版会(1994).
- (2) Miyake, S. and Kaneko, R., Thin Solid Films, 212 (1992), 256.
- (3) 渡部・三宅, トライボロジスト, 41, 11 (1996), 25.
- (4) 三宅正二郎, 精密工学会誌, 61, 2 (1995), 187.
- (5) 三宅正二郎, トライボロジスト, 37, 9 (1992), 715.
- (6) 三宅正二郎, 表面科学, 18, 6 (1997), 18.
- (7) Watanabe, S., Miyake, S. and Murakawa, M., Trans of ASME J. Trib, 117 (1995), 629.
- (8) 三宅正二郎, NEW DIAMOND, 8, 3 (1992), 13.
- (9) Liu, A. Y. and Cohen, M. L., Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 193 (1990), 95.
- (10) Miyake, S., ほか5名, Appl. Phys. Lett, 65, 25 (1994), 3206.
- (11) Miyake, S., ほか5名, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res, B122 (1997), 643.
- (12) 三宅・ほか3名, トライボロジスト, 43, 11 (1998), 65.
- (13) 三宅正二郎, トライボロジスト, 41, 9 (1996), 50.
- (14) Watanabe, O., ほか3名, Thin Solid Films, 281/282. (1996) 334.
- (15) Dekempeneer, E. H. A., ほか3名, Thin Solid Films, 281/282, pp. (1996) 331.
- (16) 平野・三宅, 特許 1930397号, 特公平6-62975 (1994)
- (17) Li, D., ほか6名, Appl. Phys. Lett, 67 (1995) 203.
- (18) 中山明, 日本機械学会会誌, 100, 943 (1997) 593.
- (19) 三宅・関根・渡部, 日本機械学会論文集, 65, 635 C編 (1999) 2892.
- (20) Watanabe, S., ほか5名, Appl. Phys. Lett, 66 (12) (1995) 1478.
- (21) Miyake, S., ほか4名, Thin Solid Films, 212 (1992) 262.
- (22) 物理学会編, 半導体超格子の物理と応用, (1992) 培風館.

Fig.16 Surface morphology of micro wear (Layered period 4nm, load 50 μ N, scanning cycles 1)

Fig.17 Micro wear properties of (CN/BN)_n and (BN/CN)_n super lattice films using by AFM