

マグネトロンスパッタリング法により形成した ホウ素含有薄膜の機械的特性

神崎昌郎*¹

Mechanical Properties of Boron Containing Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering Method

by

Masao KOHZAKI

(received on March 31, 2005 & accepted on June 2, 2005)

Abstract

Thin films containing boron have been prepared on silicon substrates by DC magnetron sputtering using a sintered B₄C target. The influences of N₂ or H₂ addition as a plasma gas on nanoindentation hardness, adhesive strength to the substrate and the friction coefficient of the films are investigated. Nanoindentation studies show that N₂ addition in the film formation process leads to a lower hardness of the film. The lack of a three-dimensional B-C-N network in the films is thought to be a reason for the deterioration in the nanoindentation hardness of the films. On the other hand, the adhesive strength is increased significantly by N₂ or H₂ 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.

Keywords: magnetron sputtering, thin film, boron, B-C-N, nanoindentation hardness, adhesive strength

1. 緒言

立方晶 BN や B₄C 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 程度をこ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硬質炭素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。また、近年では立方晶 BN や B₄C 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-C₃N₄¹⁾ 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や工具・摺動部品が主たる応用先であることを考えた場合、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のみ所望の結晶相が得られる等の困難が伴うだけでなく^{2,3)}、β-C₃N₄ 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明らかになっていない。特に、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 三元系材料の創成を念頭に置き、ホウ素含有薄膜形成時に N₂ ガスあるいは H₂ ガスを添加することにより化学的結合状態がどのように変化するか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、工具や摺動部品に応用可能な薄膜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

ホウ素含有薄膜の成膜は、ターゲットに純度 99% の B₄C 焼結体を用いた DC マグネトロンスパッタリング法により行った。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、成膜時の基板温度を 50°C 以下、150°C、250°C に制御した。ターボ分子ポンプを用いて反応チャンパー内を 1.0×10⁻³Pa 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、N₂ ガスあるいは H₂ 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 99.99% であり、添加ガスを導入することにより、スパッタリング時の圧力は 0.9~2.0Pa の範囲で変動した。また、成膜時間は 60 分間とした。

* 1 工学部機械工学科助教授

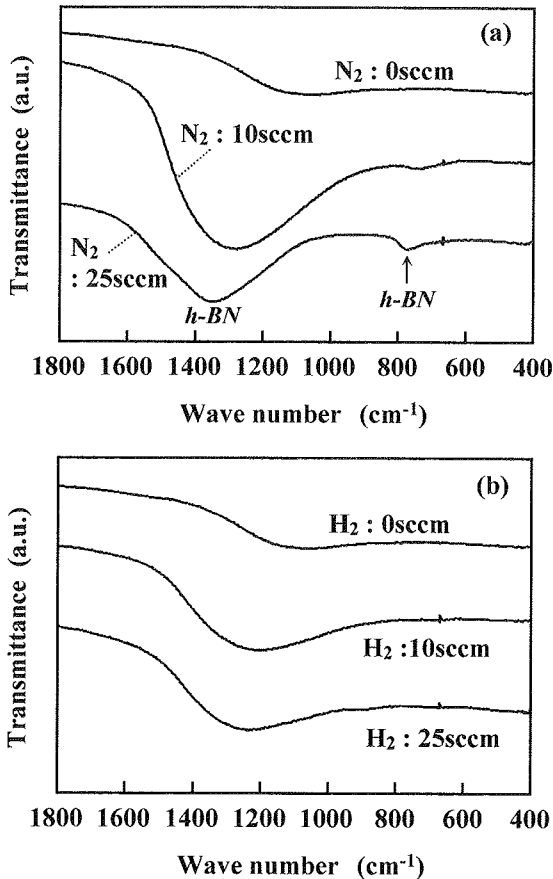


Fig.1 FT-IR spectra obtained from B₄C films (a) prepared with N₂ introduction, (b) with H₂ introduction.

2.2 ホウ素含有薄膜の評価

得られたホウ素含有薄膜 (B₄C 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 400~1800cm⁻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 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。

尚、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薄膜はすべて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 DEKTAK-IIA により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、押し込み深さおよび除荷時の曲線の傾きから微小硬度を求めた。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) を使い、最大押し込み荷重を 100mgf とした。

密着力の測定はレスカ社製超薄膜スクラッチ試験機 CSR-02 を用いて行った。今回の測定では、先端径 5μm 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

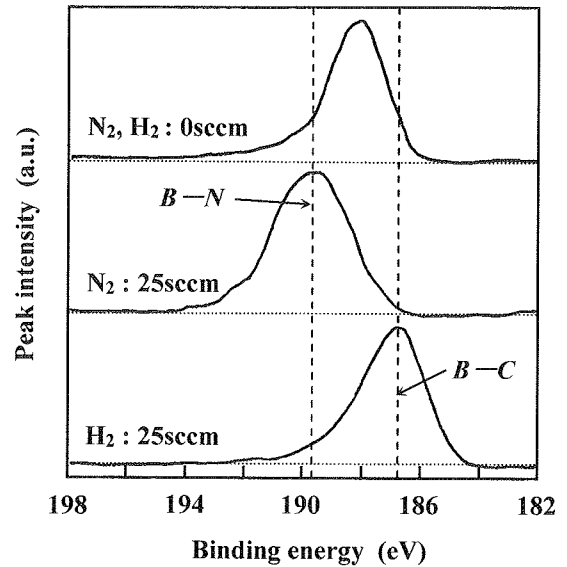


Fig.2 B 1s core level XPS spectra of B₄C films.

の傾斜角を 3 度とした。この試料を 10μm/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。

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多く、N₂ ガスあるいは H₂ 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

Fig.1 にホウ素含有薄膜の FT-IR スペクトルを示す。Ar プラズマのみ (N₂ : 0sccm, H₂ : 0sccm) で形成した薄膜の FT-IR スペクトルにおいては、1100~1200cm⁻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 B₄C 系薄膜に特徴的なピークであり⁴⁾、先述の薄膜 X 線回折の結果と調和するものである。それに対し、N₂ ガスを導入して形成した薄膜においては、1100~1200cm⁻¹ 付近のブロードなピークは 1380cm⁻¹ 付近まで高波数側にシフトするとともに、780cm⁻¹ 付近にピークが観測されるようになった (Fig.1(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る⁵⁾。H₂ 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かったが、1100~1200cm⁻¹ 付近のピークが B-C 構造の歪みに対応して高波数側にシフトした (Fig.1(b) 参照)。

N₂ ガスおよび H₂ 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 スペクトルを Fig.2 に示す。N₂ ガスを導

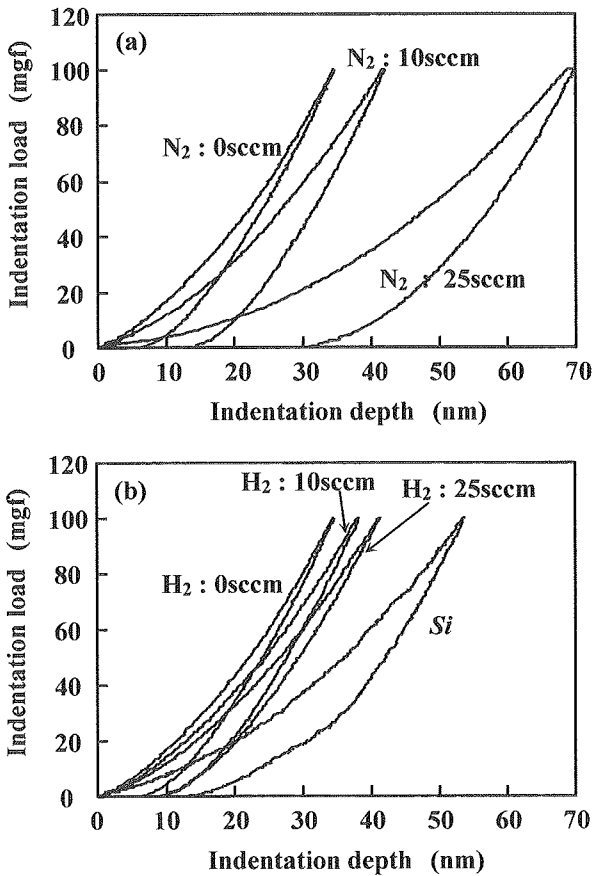


Fig.3 Nano-indentation load vs. indentation depth curves obtained from Si substrate and B₄C films (a) prepared with N₂ introduction, (b) with H₂ introduction.

入して形成した薄膜においては、190eV付近にB-N結合を示すピークが観測された。今回測定したN 1sスペクトルにおいては、398eVに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として存在していると判断される。また、H₂ガスを導入して形成した薄膜においては、B₄Cにおいて特徴的に観測されるピークが186.5eV付近に存在した。

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、N₂ガス導入量を25sccmとして形成した薄膜において1.0:0.68:0.66、H₂ガス導入量を25sccmとした場合に1.0:0.36:0.09であり、N₂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Fig.3に示す。また、その荷重-変位曲線から算出した各成膜条件で得られた薄膜の微小硬度をTable 1およびFig.4に示す。Arプラズマでのみ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が31GPaであるのに対し、N₂ガスあるいはH₂ガスを導入することにより、また、その導入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(Table 1およびFig.4参照)。特に、N₂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

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
		13GPa

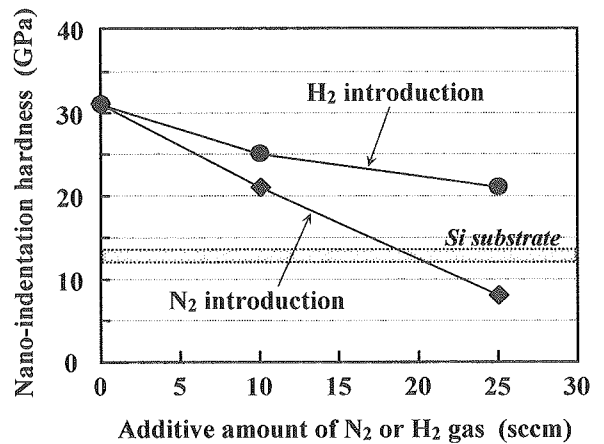


Fig.4 Nano-indentation hardness of B₄C films as a function of additive amount of N₂ or H₂ gas..

おける最大押し込み深さの2倍程度であった(Fig.3(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、上述したように今回の成膜条件においては導入した窒素がB-C-N三次元ネットワークの構成に寄与せず、二次元的層状構造であるh-BNを形成していることを示す結果と考えられる。それに対し、H₂ガスを導入した場合に硬度低下の度合いが小さかったのは、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、各薄膜における最大押し込み深さは膜厚のおよそ10%であることから、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

Fig.5にホウ素含有薄膜のスクラッチ特性を示す。Arプラズマでのみ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。この臨界荷重のガス導入量依存性を示したのがFig.6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、いずれのガスを導入した場合も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

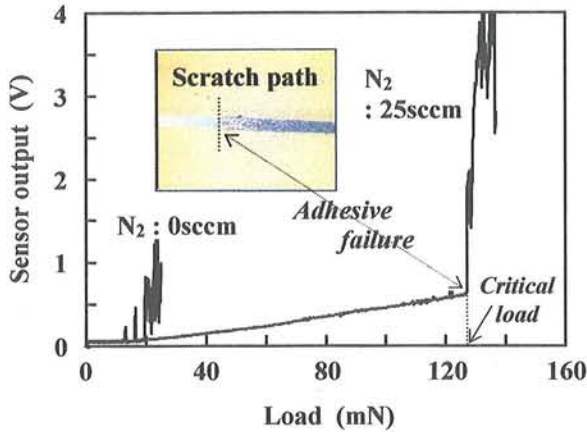


Fig.5 Scratch properties of B₄C films.

いことから、成膜時の基板表面の清浄化等も密着力向上の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

Fig.7 に 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 程度であり、Ar プラズマでのみ形成した薄膜および N₂ ガスを導入して形成した薄膜の摩擦係数もほぼ同程度であった。先に述べたように、N₂ ガスを導入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、Fig.7 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は観測されなかった。H₂ ガスを導入することにより、高硬度特性を維持したまま密着力が大きく上昇したが、密着力自体はまだ十分でなく、摩擦試験時に一部剥離したため、その摩擦係数は Si のそれとほぼ同程度であったと考えられる。

4. 結言

B-C-N 三元系材料の創成を念頭に置き、ホウ素含有薄膜形成時に N₂ ガスあるいは H₂ ガスを添加することによる化学的結合

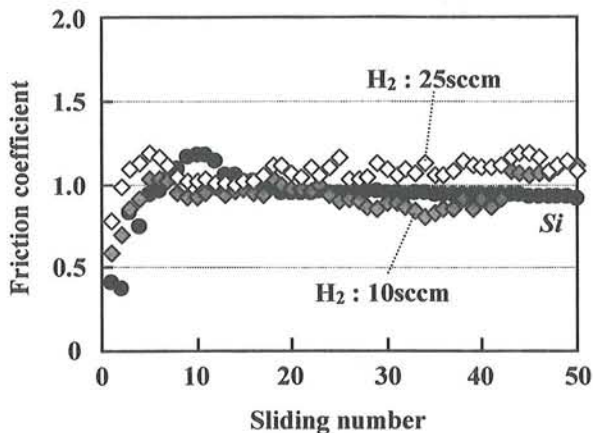


Fig.7 Friction coefficients of Si substrate and B₄C films in an ambient environment.

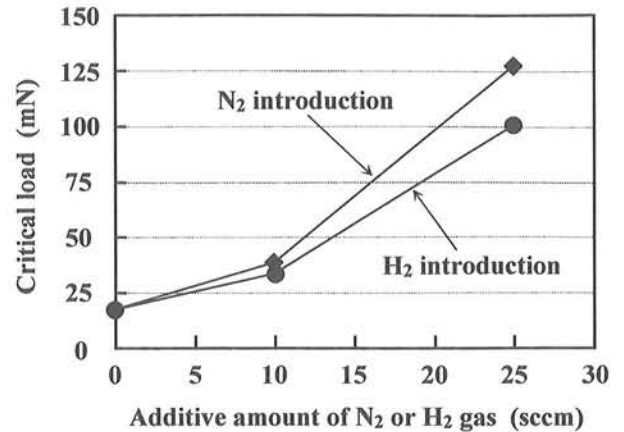


Fig.6 Critical load for B₄C films in scratch tests as a function of additive amount of N₂ or H₂ gas..

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) 成膜時に N₂ ガスを導入することにより h-BN に近い化学結合状態が形成されたのに対し、H₂ ガスを導入した場合には B₄C 的な結合が維持された。
- 2) いずれのガスを導入した場合も薄膜の硬度は低下したが、H₂ ガス導入においては硬度低下の程度が小さかった。
- 3) いずれのガスを導入した場合も薄膜の密着力は大きく向上した。
- 4) 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。

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、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で成膜することにより、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、微小硬度測定において(株) 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ます。

参考文献

- 1) A. Y. Liu and M. L. Cohen, Science, 245(1989)841.
- 2) D. J. Kester, K. S. Alley, D. J. Lichtenwalner, R. F. Davis, J. Vac. Sci. Technol., A12(1994)3074.
- 3) S. Reinke, M. Kuhr, W. Kuhlisch, R. Kassing, Diamond Relat. Mater., 4(1995)272.
- 4) A. Lousa, J. Esteve, S. Muhl, E. Martinez, Diamond Relat. Mater., 9(2000)502.
- 5) T-S. Yang, T-H. Tsai, C-H. Lee, C-L. Cheng, M-S. Wong, Thin Solid Films, 398-399(2001)285.