

B-C-N 系硬質膜の密着性向上の検討

神崎昌郎*

Improvements of adhesive strength of B-C-N hard coating

by

Masao KOHZAKI

1. 緒言

立方晶 BN や B₄C に代表されるホウ素含有材料は、硬度が高く 1000℃以上の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用コーティング材として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。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⁾や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 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はなく^{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、工具や摺動部品に应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、高密度性 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基板に対する密着力がどのように変化するか評価することとした。

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 250℃に制御した。ターボ分子ポンプを用いて反応チャンバー内を 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。

2.2 ホウ素含有薄膜の評価

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 により読み取ることにより行った。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）を用い、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）を設置するステージの傾斜角を 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。

3. 実験結果および考察

3.1 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ホウ素含有薄膜上の荷重-変位曲線を測定し、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 Fig.1 に示す。Ar プラズマでのみ形成した薄膜の微小硬度が 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、微小硬度は低下した（Fig.1 参照）。特に、N₂ ガス導入量を 25sccm とした場合に得られた薄膜における最大押し込み深さは 70nm にも及び、その微小硬度は Si 基板の微小硬度（13GPa）より小さい 8GPa であった。これは、今回の成膜条件

* 工学部機械工学科助教

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、得られた微小硬度には Si 基板の影響はほとんどないと考えられる。

3.2 ホウ素含有薄膜の密着力

Fig.2 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.3 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機構として作用していると推測される。

4. 結 言

高密着性 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密着力がどのように変化するかを評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 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。
- 2) 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。

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：本研究は、2004 年度東海大学工学部研究教育補助金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.

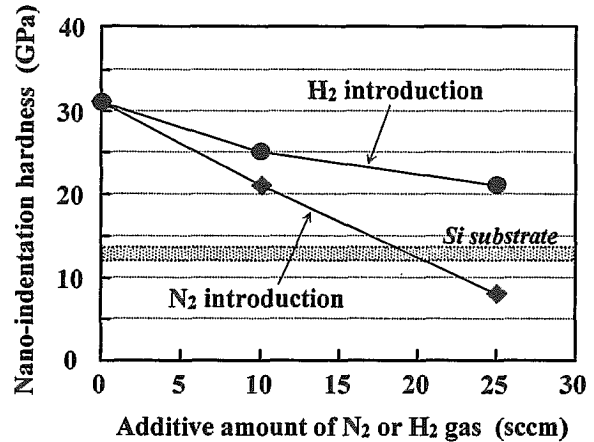


Fig.1 Nano-indentation hardness of B₄C films as a function of additive amount of N₂ or H₂ gas..

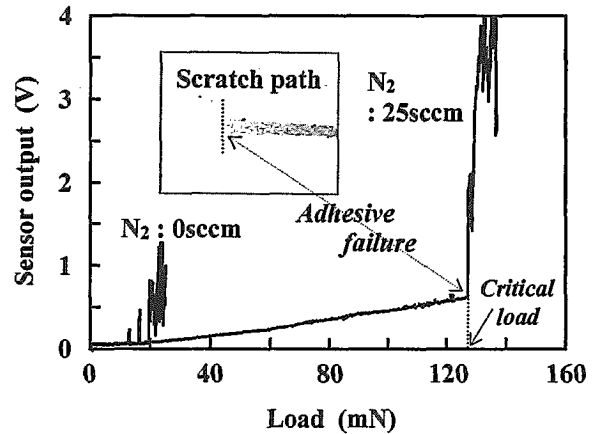


Fig.2 Scratch properties of B₄C films.

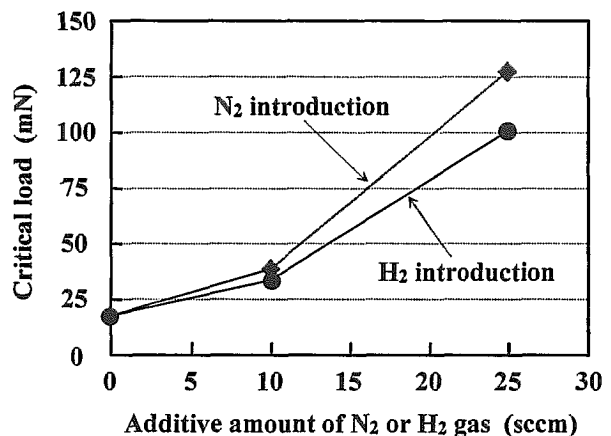


Fig.3 Critical load for B₄C films in scratch tests as a function of additive amount of N₂ or H₂ gas.