

金属元素が立方晶窒化ホウ素膜中の遷移層形成に及ぼす影響に関する研究

Influence of metallic impurities on the formation of transition layers in cubic boron nitride films

京大院工¹, 神港精機², 阪大産研³, 兵庫県立工技センター⁴,

○岡田 晟良¹, 朝本 雄也¹, 野間 正男², 長谷川 繁彦³, 山下 満⁴, 占部 継一郎¹, 江利口 浩二¹

Kyoto Univ.¹, SHINKO SEIKI Co., LTD.², Osaka Univ.³, Hyogo Pref. Inst. Technol.⁴

A. Okada¹, Y. Asamoto¹, M. Noma², S. Hasegawa³, M. Yamashita⁴, K. Urabe¹, and K. Eriguchi¹

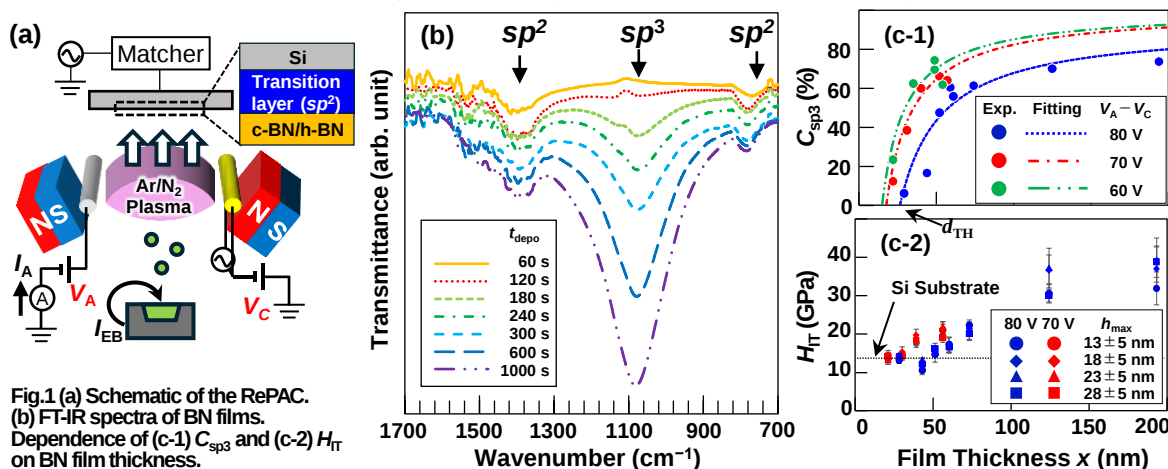
E-mail: okada.akira.88w@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】窒化ホウ素(BN)は多様な結合構造を持つ材料である。 sp^3 結合相窒化ホウ素(c-BN)はダイヤモンドに次ぐ硬度を有しており、ハードコーティング材として注目されている[1]。これまで c-BN の成膜手法として、イオン衝撃を利用した手法が数多く提案されてきた。このような手法では基板にまず sp^2 結合相窒化ホウ素(h-BN)遷移層が形成された後、その上に c-BN が形成されることがわかっている。遷移層膜厚は成膜手法に依存し、5-35nmの観測例が報告されている[2]-[5]。遷移層は、c-BN 膜の剥離や硬さに影響するため、c-BN 膜形成には(界面)遷移層の理解と制御が重要である。我々は、BN の成膜手法として、真空アーク放電型の反応性プラズマ支援成膜(RePAC)法を提案してきた[6]。この方式ではプラズマ源中のタングステン(W)熱フィラメントがスパッタされ、W が膜中に取り込まれる。これまで、BN 膜中の(金属)不純物が sp^3 結合の形成を阻害することを報告した[7]。しかし、BN 膜中の不純物が h-BN 遷移層形成やその上の c-BN 形成に及ぼす影響は明らかではない。本研究では W が c-BN 層/h-BN 遷移層構造の形成に与える影響を解析する。また、軟質膜である h-BN と硬質膜である c-BN からなる層構造と押し込み硬さの相関を議論する。

【実験】RePAC 法の概要を Fig. 1(a)に示す。B の電子ビーム蒸着と、真空アーク放電による Ar/N₂ プラズマ生成の組み合わせによって、基板への B や N ラジカル、各種イオンの供給が可能である。電子ビーム電流は 250 mA とした。ガス圧力は 0.03 Pa, Ar:N₂ 混合比は 1:1, プラズマ密度の指標となるアノード電流は 6.0 A, 直流自己バイアス V_d は 110 V とした。成膜時間は 60-1000 秒、系への W 導入量を支配する電極間電圧 $V_A - V_C$ は 60, 70, 80 V とした[7]。作製した BN 膜中の結合状態をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)により評価した。ナノインデンテーション試験において押し込み深さ h_{max} を変えながら、Si 基板上の BN 膜の押し込み硬さ H_T を複数点で解析した。なお、膜厚については走査型電子顕微鏡(SEM)観察から算出した。

【結果および考察】Fig. 1(b)に $V_A - V_C = 80$ V で成膜した BN 膜の FT-IR スペクトルを示す。成膜時間(=膜厚)増加に伴い、h-BN 層から c-BN/h-BN 混合層への遷移が確認された。Fig. 1(c-1)に各 $V_A - V_C$ (W 導入量)条件で作製した sp^3 結合割合 C_{sp^3} の膜厚依存性を示す。ここで、 $C_{sp^3} = I_{1080\text{cm}^{-1}} / (I_{1080\text{cm}^{-1}} + I_{1370\text{cm}^{-1}})$ と定義した[8]。全 BN 膜厚を x , 遷移層膜厚を d_{TH} , c-BN/h-BN 混合層の sp^3 結合割合を α とすると $C_{sp^3} = \alpha(1 - d_{TH}/x)$ と表せる。 $C_{sp^3} = 0$ すなわち横軸の切片が遷移層膜厚 d_{TH} である。 $V_A - V_C$ 増加(W 供給増加)に伴い、 d_{TH} が増加した。Fig. 1(c-2)に H_T の膜厚依存性を示す。 $V_A - V_C = 80$ V では、まず膜厚増加に伴い H_T は減少し、その後 50 nm 付近から H_T が増加した。一方、 $V_A - V_C = 70$ V では、膜厚の増加とともに、単調に H_T が増加した。これらの結果は、 $V_A - V_C = 80$ V では、 d_{TH} が $V_A - V_C = 70$ V に比べて大きいことを反映していると考えられる。我々は観測された W 割合増加に伴う d_{TH} 増加は W の存在により c-BN 核形成が阻害されるためと考えている。

【おわりに】RePAC 法において W 供給量の異なる条件で BN 膜を作製し、h-BN 遷移層厚さ、ナノインデンテーション硬さを解析した。その結果、W 混入量が h-BN 遷移層および c-BN 膜形成を支配するパラメータの 1 つであることが分かった。今後、h-BN 遷移層、c-BN 積層構造のより詳細な解析を進める。



謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 (22KJ2022, 23H01728) のサポートを受けたものである。

参考文献 [1] P. B. Mirkarimi *et al.*, J. Appl. Phys. **82**, 1617 (1997). [2] I. -H. Kim *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 2295 (1998). [3] D. V. Shtansky *et al.*, Acta Mater. **48**, 3745 (2000). [4] D. L. Medlin *et al.*, J. Appl. Phys. **76**, 295 (1994). [5] D. J. Kester *et al.*, Mater. Res. **8**, 1213 (1993). [6] T. Matsuda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, SI1014 (2022). [7] 朝本ら, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25p-61B-4. [8] T. Ichiki *et al.*, J. Appl. Phys. **75**, 1330 (1994).