

PVD 法により作製した BCN 膜の構造及び耐熱性評価 Structural and thermal properties of BCN film by PVD method

○吉井 寛太¹, 平田 祐樹², ◎赤坂 大樹¹, ◎大竹 尚登²

¹東京工業大学 工学院機械系, ²東京工業大学 科学技術創成研究院

アモルファス炭窒化ホウ素膜 (Amorphous-boron carbon nitride: *a*-BCN) 膜は優れた機械特性及び耐熱性を有する膜として期待されている。本研究ではアーク・スパッタリングハイブリッドプロセス (ASHP) を用いて作製した *a*-BCN 膜を大気環境下で加熱し、構造評価を行った。結果として、炭素含有比率を変更することにより 600 °C の加熱に耐えうる膜の作製に成功した。また、加熱時における膜構造の変化のメカニズムについて、ラマン分光法及び X 線光電子分光法を用いて考察した。

1. 緒言

アモルファス炭素 (Amorphous-carbon: *a*-C) 膜は炭素の sp^2 結合 sp^3 結合及び水素からなる硬質系非晶質膜である。低摩擦性、高耐摩耗性、平滑性や高硬度など優れたトライボロジー特性を示し、電気的・光学的性質や化学的安定性などに優れ、様々な分野で利用されている¹。しかしながら、鉄鋼材料への摺動特性が低いことや、耐熱温度が低いという問題点があり、膜特性の向上が望まれている。窒化ホウ素は、人工的に合成された物質で、ホウ素と窒素からなる III-V 族化合物である。σ 結合からなる立方晶窒化ホウ素 (cubic-Boron Nitride: *c*-BN) や、π 結合からなる六方晶窒化ホウ素 (hexagonal-Boron Nitride: *h*-BN)、あるいはそのアモルファス構造であるアモルファス窒化ホウ素 (Amorphous-boron nitride: *a*-BN) 膜はアモルファス炭素膜同様の優れた機械的特性、電気・光学的特性、化学的安定性に加え、高い熱安定性を有していることが知られている。そのため、ホウ素、炭素、窒素からなる非晶質膜であるアモルファス炭窒化ホウ素 (Amorphous-boron carbon nitride: *a*-BCN) 膜とすることで、*a*-C 膜と *a*-BN 膜両者の特性を併せ持つ機能性薄膜の合成が可能になると期待できる。そこで本研究では、マグネトロンスパッタリング法と真空アーク蒸着法を重畳適用したアーク・スパッタリングハイブリッドプロセス (ASHP)² により作製した *a*-BCN 膜に大気加熱を行う。加熱前後で構造分析を行い、膜中のホウ素、窒素及び炭素の組成比が大気雰囲気下における耐熱性にどのような効果を及ぼすのかを評価することを本研究の目的とする。

2. 実験方法

2.1. ASHP 法による BCN 膜の合成

ASHP 装置の概略図を Fig. 1 に示す。真空アーク蒸着法によって炭素を添加し、マグネトロンスパッタリング法によって窒素及びホウ素の添加を行った。本研究では Si 基板上に *a*-C 膜、炭素含有量が異なる *a*-BCN 膜 2 種、*a*-BN 膜の計 4 種類のサンプルを作製した。*a*-BCN 膜の炭素含有量はアークガンのショット回数と成膜時間を変更することで膜の組成を決定した。*a*-BCN 膜 2 種については、炭素含有量が約 80% の *a*-BCN サンプルを *a*-BCN(C80%)、炭素含有量が約 65% の *a*-BCN サンプルを *a*-BCN(C65%) と呼称することとする。

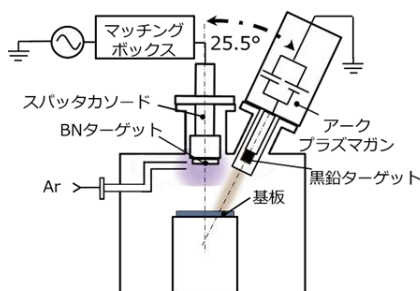


Fig. 1 ASHP 装置概略図

2.2. 加熱試験

本研究では、作製した膜の耐熱性を評価するために大気雰囲気下で加熱試験を行った。加熱にはマッフル炉 (デンケン, KDF-s70G) を用いた。サンプルを 400 °C、500 °C、600 °C の各温度で 15 分保持し、保持後は炉冷した。

2.3. 膜の評価方法

膜の表面及び断面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用した。各加熱温度における残存膜厚を測定し、膜厚の減少量を加熱時間 15 分で除することで膜厚減少速度を算出し、耐熱性評価のための基準とした。膜の組成と構造評価には X 線光電子分光法 (XPS) とラマン分光分析法をそれぞれ使用した。なお、XPS 測定ではアルゴンプラズマにより表面のコンタミネーションを除去した状態で測定を行っている。また、ラマン分光分析に使用したレーザーは 532 nm、0.34 mW であり、取得したスペクトルに対しガウシアン関数でフィッティングを行うことにより、各種ラマンパラメータを取得した。

3. 実験結果

3.1. 加熱前後における BCN 膜の断面及び表面観察結果

SEM を用い、表面及び断面の観察を行った。加熱前、600 °C での加熱後の膜の観察結果をそれぞれ Fig. 2 に示す。加熱前の 4 つのサンプルはいずれも 40~90 nm の範囲で成膜されていたが、600 °C での加熱後には膜厚が減少していた。特に *a*-C 膜、*a*-BCN(C80%) 膜はすべて消失してしまっていた。酸化により B-C-N 結合のネットワークが切断され、膜構造が破壊されたことが原因と考えられる。また、各サンプルについて、各加熱温度における膜厚減少速度をまとめた結果を Fig. 3 に示す。*a*-C 膜については、600 °C での膜減少速度を算出するために、アークガンの放電回数を 800 回にして成膜した厚膜サンプルに対し加熱試験を行い膜の減少速度を調べた。参考として CVD 法により作製した *a*-C:H 膜の膜減少速度も同時に示している。その結果、*a*-C:H 膜あるいは *a*-C 膜は 600 °C において膜厚減少速度が非常に大きく耐熱限界に達しているのに対し、膜中にホウ素及び窒素を導入することで膜厚減少速度を抑えることが出来た。*a*-BCN(C65%) 膜と *a*-BCN(C80%) 膜についても膜厚減少速度は加熱温度に対して正の相関があったが、いずれも *a*-C:H 膜あるいは *a*-C 膜に比べて非常に小さい傾向であり、耐熱性が大きく向上したといえる。

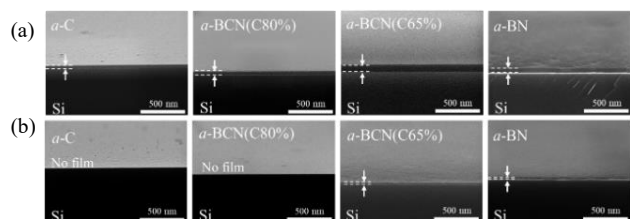


Fig. 2 断面 SEM 画像(a)加熱前, (b)加熱後

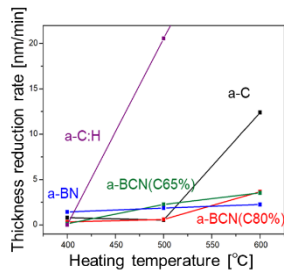
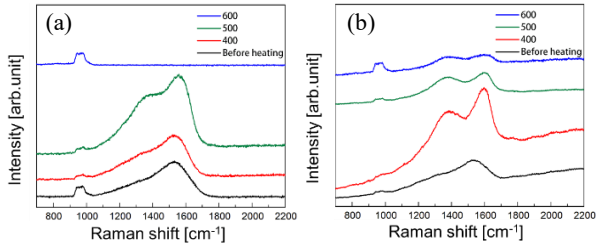


Fig. 3 膜厚減少速度

Fig. 4 ラマンスペクトル(a) *a*-BCN(C80%), (b) *a*-BCN(C65%)

3.2. 加熱前後における BCN 膜の構造変化

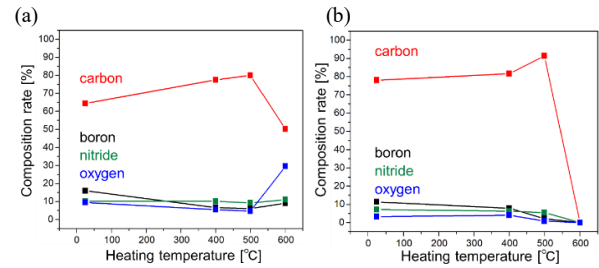
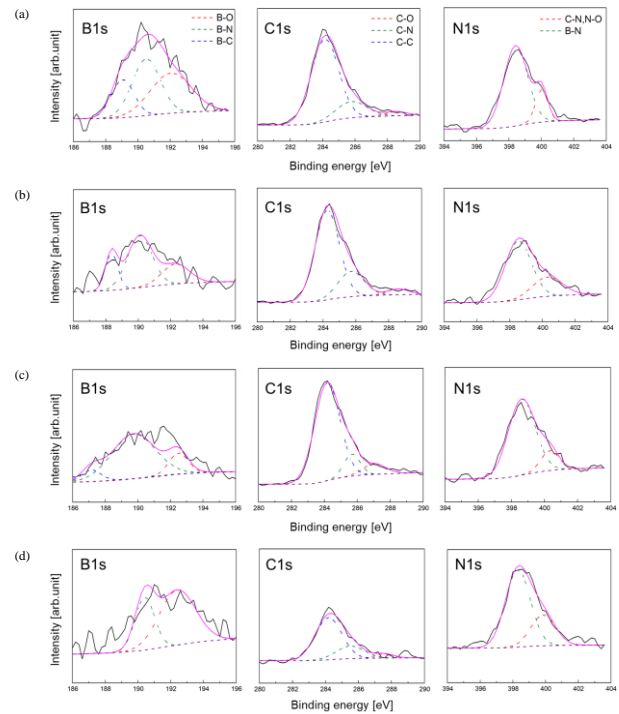
3.2.1 ラマン分光分析による構造評価

a-BCN 膜 2 種のラマンスペクトルを Fig. 4 に示す *a*-BCN(C80%) 膜、*a*-BCN(C65%) 膜についてはブロード状になっていた G ピーク及び D ピークが分離し、それぞれのピークが鋭くなっていく様子が見られた。*a*-BCN(C65%) 膜についてはスペクトルの傾斜成分が加熱に伴い小さくなっていることがわかる。ラマンスペクトル中の傾斜成分は、膜構造の欠陥に起因することが知られていることから、加熱に伴い膜内に存在する炭素のグラファイト化が進み、窒素及びホウ素由来の構造欠陥が少なくなったと考えられる。

3.2.2 XPS による組成及び結合状態評価

XPS によって *a*-BCN 膜 2 種の組成比及びナローズペクトルによる各元素の結合状態の評価を行った。組成比の加熱温度に対する変化挙動を Fig. 5 に示す。いずれの膜も加熱温度が上がるにつれてホウ素の組成比が減少し、炭素の組成比が増加する傾向が見られた。これはホウ素が酸化し、脱離が進むことによってホウ素の含有量が減少したことが考えられる。加熱温度が 600 °C に到達すると炭素組成比が大幅に減少し、一方で酸素の組成比が大幅に増加することが確認できた。500 °C から 600 °C にかけて炭素の酸化が急激に進むことを示唆しているといえる。なお、窒素の含有率については特に変化が見られなかった。

次に、*a*-BCN(C65%) 膜の各ナローズペクトル及びそのピークフィットの結果を Fig. 6 に示す。各元素のナローズペクトル強度は各加熱温度間でノーマライズした。加熱前のホウ素のナローズペクトルを確認すると、B-O 結合由来のピークが確認できる。ホウ素は酸化しやすい元素であるため、成膜後、大気中の酸素と結合したと考えられる。また、加熱温度が上がるにつれて、B-C 結合ピークが減少していく様子が確認できた。B-N 結合ピークの強度は減少量が小さいため、加熱による結合状態の変化も小さいと考えられる。また、加熱後の B-O 結合ピークは強度が増加していることを踏まえると、加熱によって B-C 結合から酸化が進んでいることがわかる。炭素のピークについては、500 °C まではスペクトル自体に大きな変化は見られなかったものの、600 °C で加熱した後では、C-C 結合ピークが大きく減少していた。対して、C-N 結合ピーク及び、C-O 結合ピークについて強度の変化はあまり見られなかった。500 °C 以上の加熱によって C-C 結合は酸化が進み、密着性が下がり脱離したために C-O 結合のピーク強度が増加しなかったと考えられる。窒素のナローズペクトルについては、どの加熱温度でも強度変化は見られなかった。

Fig. 5 膜の元素組成比(a) *a*-BCN(C80%), (b) *a*-BCN(C65%)Fig. 6 *a*-BCN(C65%) 膜の各ナローズペクトル^{3,4,5,6}
(a) 加熱前, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C

4. 結言

ASHP により作製した *a*-BCN 膜について、ホウ素、炭素、窒素の組成比を変更することにより大気雰囲気下で 600 °C の加熱に耐える膜の作製に成功した。炭素含有比が減少することにより、500 °C 以上での加熱の際に膜厚減少が抑制される。また、BCN 膜中の炭素は加熱によってグラファイト化が進み、*a*-C:H 膜と似た構造変化を起こすことが分かった。炭素は 500 °C 以降、ホウ素は温度によらず酸化が進むが、それぞれ窒素と結合している部分の酸化は起こりづらい。これらのことから、膜内に存在する窒素の結合を制御することで、より優れた耐熱性を有する BCN 膜の作製が期待できる。

参考文献

1. 大竹尚登, シーエムシー出版 (2007)
2. Yuki Hirata et al., *Materials*, **14** (2021)
3. Junshuang Zhou et al., *Scientific Reports*, **4** (2014)
4. Buhong Gao et al., *RSC adv.*, **7**, (2017)
5. Mustafa Fatih Genisel et al., *J. Appl. Phys.* **110**, (2011)
6. Xingbin Yan et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004)