

窒化ホウ素(BN)膜の作製技術とその特性

安井治之* 鷹合滋樹*

窒化ホウ素(BN)膜は、ダイヤモンドに次ぐ硬度と優れた摺動特性をもつことから、トライボロジー部材への適用が期待されている膜であるが、未だ実用化されていないのが現状である。本研究では、液体有機金属であるトリメチルボレート为原料として、プラズマ MOCVD 法により新たな構造の BN 膜を作製し、絞り金型への適用を検討した。作製した BN 膜の評価は、膜の構造評価として赤外分光法(FT-IR)、ラマン分光法、X線回折法、硬度評価をナノインデンテーション法により測定を行った。その結果、作製した BN 膜は、hBN + cBN + ホウ酸の複合構造の BN 膜であることがわかった。

キーワード: 窒化ホウ素(BN)膜, MOCVD 法, トリメチルボレート, 硬さ

Synthesis and characterization of BN thin films prepared by plasma MOCVD

Haruyuki YASUI and Shigeki TAKAGO

Boron nitride (BN) films are expected to be applied to tribological parts, since they are second only to diamonds in hardness, and have an excellent sliding property. However, they have not yet been put into practical use. In this study, we prepared trimethyl borate by plasma MOCVD with an organo-borate precursor, and investigated the mechanical properties and structure of BN films. BN films formed on specimens of silicon wafers and tungsten carbide (WC) substrates at low temperatures under 500°C. Hardness tests were carried out to evaluate the mechanical properties of BN films. The structure of BN films was investigated by means of XRD, Raman and FT-IR spectra. As a result, it was observed in all measurements using the above methods that the BN films produced in this study had a composite structure of hBN, cBN and boric acid.

Keywords : Boron Nitride (BN), MOCVD, Trimethyl Borate, Hardness

1. 緒 言

冷間鍛造や絞り加工に使用される金型(パンチ類)には、非常に大きな圧縮応力や剪断応力が作用する。そのため、金型表面には、密着性の高いとされる熱 CVD 法により、TiC 膜や TiN 膜等がコーティングされて用いられている。熱 CVD 法は、高温(約 1000)プロセスのため、処理後に母材の焼入処理が必要であり、寸法変化を嫌う精密金型では敬遠される傾向にある。

一方、耐熱性および摺動特性に優れた BN 膜は、プラズマプロセスによって熱 CVD 法より低温で作製が可能のため、寸法変化が少なく精密金型への応用も可能である。しかし、現状の BN 膜は密着力が弱く、金型等への実用化が実現しておらず、低温でも密着力の高い BN 膜コーティング技術の開発が望まれている。BN 膜は、六方晶層状構造(hBN)、立方晶遷延鉛鉛型(cBN)、六方晶ウルツ鉛型(wBN)など、それぞれ、黒

鉛、ダイヤモンド、六方晶ダイヤモンドに対応した炭素と似た構造の同素体をもっている。中でも、cBN は高圧合成法で作製して工具材料として工業化されている。

これまで cBN 膜は、基板に負バイアスを印加してイオン衝撃を高めるとともに高密度プラズマ CVD 法で得られおり、熱 CVD 法、大気圧 CVD 法では hBN 膜が得られている。一方、PVD 法では、イオンビームアシスト蒸着法、活性化反応蒸着法、イオンプレーティング法により hBN および cBN 膜が得られている。

本研究では、我々が研究開発してきた低温(500 以下)でも高密着性で高硬度の膜が得られる技術¹⁾を利用して、従来から実用化されている熱 CVD 法による TiC・TiN 膜に代わる、新たな膜質と構造の BN 膜を開発することが目的である。

また、従来の BN 膜の原料は、ジボラン(B₂H₆)やデカボラン(B₁₀H₁₄)、トリメチルボロン(B(CH₃)₃)など毒性、腐食性や爆発性を有するものが多く、実用化に

*機械金属部

際して障害となっている。そこで、本研究では、比較的安全で安価な液体有機金属であるトリメチルボレート (TMB: $B(OCH_3)_3$) を原料とした。液体有機金属を使用することから、BN 膜の作製には MOCVD (有機金属属相成長) 法を適用し、低温で密着性の良い BN 膜を作製し、絞り金型への BN 膜の実用化を検討した。

2. 実験内容

2.1 BN 膜の作製

実験に用いた装置は、図 1 に示すように真空容器 ($\phi 350\text{mm} \times L400\text{mm}$), パルス・プラズマ発生用の高周波電源 (RF:13.56MHz) とマイクロ波発生装置 (MW:2.45GHz), 負の高電圧パルス電源部から構成されている。成膜は、ボンバード用の Ar ガスと成膜用の TMB と N_2 ガスを用い、Si ウェーハ基板と超硬合金 (WC) 基板上に BN 膜を作製した。

試料表面のクリーニング処理は、真空容器内に Ar ガスを導入し、RF プラズマを生成した後、負のパルス電圧印加により、プラズマ中から Ar イオンを引き出し加速・衝突させ、試料表面の酸化膜などの除去処理を行った。次いで、TMB を流量一定 (1SCCM) として、配管をラバーヒータで加熱することにより、自然飽和による蒸気として真空容器中に導入し、負のパルス電圧印加による試料表面の三次元イオンミキシング処理を行い、その後に成膜する膜の密着性向上のための前処理とした。BN 成膜は、TMB 流量を一定 (1SCCM) のまま、同時に N_2 ガスを 350 から 750SCCM まで変化させて成膜した。成膜時の圧力は 40Pa であり、その時の温度は最高 500 であった。表 1 に前処理プロセスと成膜プロセスの条件の一例を示す。

2.2 BN 膜の特性評価

作製した BN 膜の膜構造は、赤外吸収 (FT-IR) (堀場製作所: FT-730), ラマン分光分析 (堀場製作所: RabRam) および X 線回折 (XRD) (マックサイエンス: XMP-18X) により評価を行った。

機械的特性は、ナノインデンテーション試験機 (hysitron) を用いて硬度測定を行った。今回作製した BN 膜は膜厚が $1\mu\text{m}$ と薄いため、通常のマイクロビッカース硬度計では、膜を貫通して基板まで到達してしまい、膜自身の硬さが得られない。そこで、ナノインデンテーション試験機を用い、試験荷重を $1000\mu\text{N}$ とし、三角錐 (バーコピッチ) 圧子を $200\mu\text{N/s}$ の負荷

表 1 BN 成膜条件

クリーニング処理	ミキシング処理	成膜
Arボンバード RF 80W high voltage -2kV 10min	TMBイオンミキシング RF 80W high voltage -8kV 15min	TMB + N_2 コーティング MW 0.5-1.5kW high voltage -2kV 30-60min

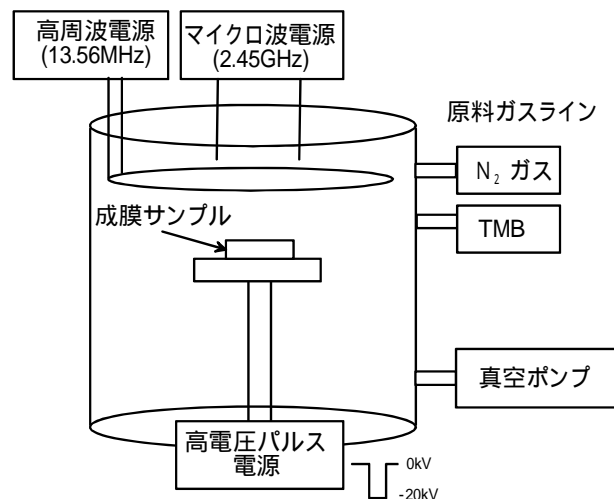


図 1 BN 成膜装置の概略

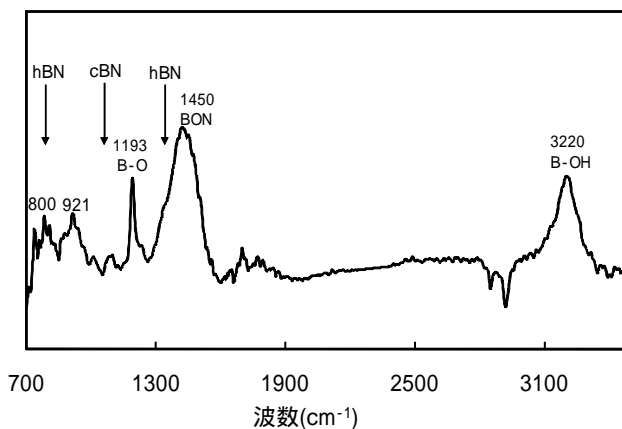


図 2 FT-IR 測定結果

速度で押し込み、圧子の最大押し込み深さから BN 膜本来の硬さを測定した。

3. 試験結果および考察

3.1 BN 膜の構造評価

BN 膜の FT-IR 測定は、赤外領域で透明である Si ウェーハ基板に成膜した BN 膜を用い透過法で測定した。測定結果を図 2 に示す。その結果、800, 921, 1193, 1380, 1450, 3220cm^{-1} の 5 カ所に特徴的なピークが現

れた。BN 膜の IR スペクトルは、hBN が 800 と 1380 cm^{-1} に、cBN は 1070 cm^{-1} にピークが得られる²⁾。作製した BN 膜は、1076 cm^{-1} に若干 cBN のピークが、800 と 1380 cm^{-1} に hBN のピークが現れている。1380 cm^{-1} のピークは 1450 cm^{-1} の BON 結晶のピークに隠れているが、1380 cm^{-1} 付近にショルダーが観察される。その他のピークは、B-O-Si のピークが 921 cm^{-1} に³⁾、B-O のピークが 1193 cm^{-1} に²⁾、さらに B-OH のピークが 1450 cm^{-1} に現れている。cBN と hBN 結晶のピーク以外は、酸素とホウ素および酸素と基板の Si との結合のピークであることから、cBN と hBN の結晶と酸化物の混合膜であることが推察される。

BN 膜のラマン測定は、514.5nm の Ar レーザを用いてレーザー出力 10mW、スポット径 50 μm にて測定した。測定結果を図 3 に示す。その結果、208,499,519,880,1048,1167,1384 cm^{-1} の 7 カ所に特徴的な鋭いピークが現れている。BN 膜のラマンスペクトルは、cBN が 1057 と 1306 cm^{-1} 付近に、hBN が 1380 cm^{-1} 付近にピークが得られる⁴⁾。図 3 より 1048 cm^{-1} は cBN のピークであり、1384 cm^{-1} は hBN のピークであることがわかる。Arenal ら⁵⁾は、ホウ酸(H_3BO_3)を原料として BN 膜を作製しており、そのラマンスペクトルは、880 cm^{-1} に半価幅の小さい鋭く大きなピークがあり、その他に 210,500,1166 cm^{-1} にピークが得られており、本研究で作製した BN 膜とピーク位置および強度比が酷似している。これらを総合して考えると、今回作製した BN 膜は、hBN 構造をベースとして cBN 微粒子が分散しており、さらにホウ酸が混じっている混合膜であると考えられる。

次に、XRD 測定結果を図 4 に示す。XRD 測定は、 θ - 2θ 法により X 線管電圧 50kV、電流 100mA で測定した。その結果、 $2\theta=70^\circ$ に Si ウェーハ基板からの強いピーク Si(400)および 33° に Si(200)のピークが観察され、その他に 28° に hBN(002)のピーク⁶⁾が観察されたが、cBN のピークは観察されなかった。今回膜構造を評価した 3 手法すべてから hBN の結晶構造が観察されたことから、本研究で作製した BN 膜は hBN 構造に若干の cBN 微粒子が混在した膜であることが推察される。

3.2 BN膜の硬度評価

BN 膜の硬度測定結果を図 5 に示す。硬度測定は、

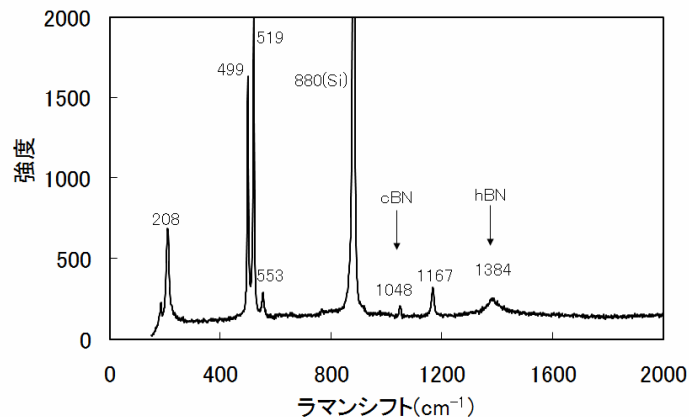


図 3 ラマン分光測定結果

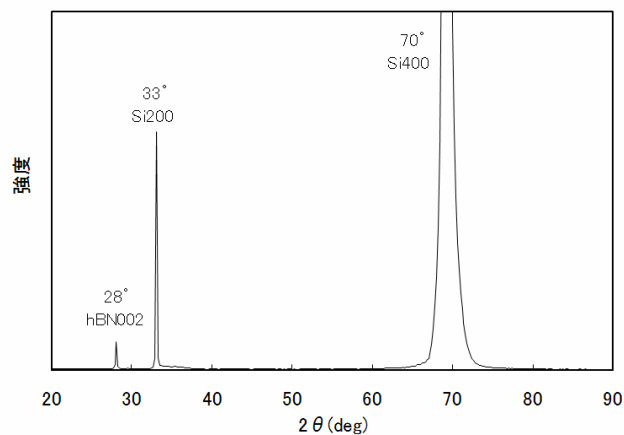


図 4 XRD 測定結果

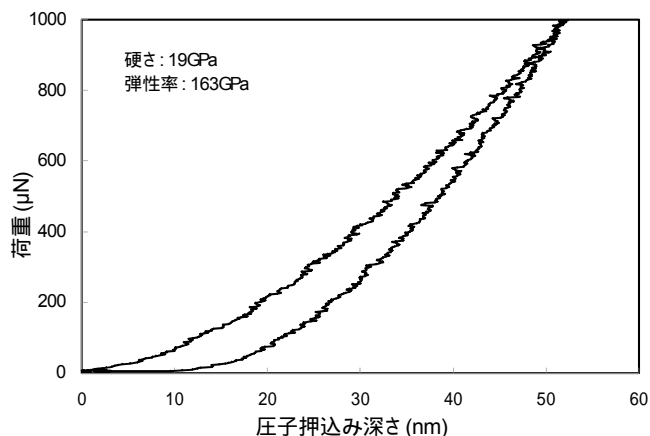


図 5 硬度測定結果

ナノインデンテーション試験機を用いており、今回作製した BN 膜の膜厚は約 1 μm であり、最大押し込み

深さ 52nm は、膜厚の 1/20 以上あるため、膜自身の硬さを測定している。測定した結果、硬さ値 19GPa、除荷曲線から求めた弾性率 163GPa が得られた。hBN 単体の硬さは、最大でも 10GPa 程度であり、今回の測定結果である硬さ値 19GPa は非常に高い値を示している。この理由としては、ラマン測定の考察でも述べたが、本 BN 膜は、hBN 構造だけではなく、hBN + cBN + ホウ酸の複合構造であり、硬度にも影響が出ているものと考えられる。特に膜の複合化を図ることで、それぞれ単体膜の硬度を凌駕する複合膜の報告も多く^{6,7)}、本膜も同じ理由によるものだと考えられる。

3.3 BN 膜の適用例

今回作製した BN 膜を図 6 に示す絞り金型へ適用した。絞り金型のメス型の内径部分 (φ50mm×深さ 15mm) にコーティングし、絞り部の R および内径まで均一に成膜が可能であることを確認した。

今回の絞り金型への BN 膜適用に関しては、密着性に課題を残しており、今後、中間層の適用等による密着性の改善を図りながら実用化を目指していく。

4. 結 言

液体有機金属のトリメチルボレート为原料として、金型への成膜を考慮した硬質の BN 膜を MOCVD 法により作製した。その結果、hBN 基底に cBN 微粒子とホウ酸を混合した硬度 19GPa の高硬度複合 BN 膜が得られた。得られた BN 膜の特性は以下のとおりである。

- (1) BN 膜の赤外分光測定を行った結果、hBN と cBN のピークおよび酸化物のピークが得られた。
- (2) BN 膜のラマン分光測定を行った結果、hBN と cBN のピークおよびホウ酸のピークが得られたことから、本 BN 膜は hBN 単体構造ではなく、cBN 微粒子とホウ酸との複合構造の膜であることがわかった。
- (3) BN 膜の X 線回折測定の結果、hBN(002)のシャープなピークが得られた。
- (4) BN 膜のナノインデンテーション硬さ測定の結果、hBN、ホウ酸単体の硬さの値よりもはるかに高い 19GPa の硬さ値が得られた。これは、BN 膜中に cBN 微粒子が存在しており、それらが複合化したことによる相乗効果によるものである。
- (5) 作製した複合 BN 膜を絞り金型へ適用した結果、絞り金型 R 部および内径部へ均一にコーティング

が可能であった。



図 6 BN 膜をコーティングした絞り金型

参考文献

- 1) 粟津薫,安井治之,作道訓之.“新しいコーティング技術の開発と応用”.機械と工具,2001, no. 8, p. 89-92.
- 2) Chan, C.Y.; Eyhusen, S.; Meng, X.M.; Bello, I.; Lee, S.T.; Ronning, C.; Hofsass H. “The effect of substrate surface roughness on the nucleation of cubic boron nitride films”, *Diamond Relat. Mater.*, 2006, Vol.15, p.55-60.
- 3) Chen, G.C.; Kim, M.C.; Han, J.G.; Lee, S.-B.; Boo, J.-H. “Synthesis and characterization of BON thin films using low frequency RF plasma enhanced MOCVD: effect of deposition parameters on film hardness”, *Surf. Coat. Technol.*, 2003, Vol.169-170, p.281-286.
- 4) Sachdev, H. “Influence of impurities on the morphology and Raman spectra of cubic boron nitride”, *Diamond Relat. Mater.*, 2003, Vol.12, p.1275-1286.
- 5) Arenal, R.; Ferrari, A.C.; Reich, S.; Wirtz, L.; Mevellec, J.-Y.; Lefrant, S.; Rubio A.; Loiseau, A. “Raman Spectroscopy of Single-Wall Boron Nitride Nanotubes”, *Nano Lett.*, 2006, Vol.6,p.1812-1816.
- 6) Chen, G. C.; Lee S. -B.; Boo, J. -H. “Growth of a New Ternary BON Crystal on Si(100) by Plasma-Assisted MOCVD and Study on the Effects of Fed Gas and Growth Temperature”, *Surf. Rev. Lett.*, 2003, Vol.10, p.629-634.
- 7) 粟津薫,安井治之,池永訓之,川畠丈志,長谷川祐史,作道訓之.“ハイブリッドナノダイヤモンド膜の形成とその特性”,*NEW DIAMOND*, 2005,Vol.21,no.1,p.28-29.