

機関番号：24506
研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2008～2010
課題番号：20560084
研究課題名（和文） イオンビーム援用超硬質 cBN 薄膜の作製と組成傾斜による内部応力緩和
研究課題名（英文） Ion-Beam-Assisted Deposition of Hard cBN Films and Internal Stress Relaxation by Laminated layer
研究代表者
内田 仁 (UCHIDA HITOSHI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30047633

研究成果の概要（和文）：真空蒸着とイオン照射を融合したイオンビーム援用蒸着法により窒化ホウ素（BN）薄膜を作製し、薄膜の内部応力に及ぼす成膜条件の影響を調べた。その結果、BN 薄膜に生じる圧縮の内部応力は、立方晶の BN 相が形成される成膜条件すなわち低加速電圧・高輸送比（B/N）側において硬度と共に増大し、両者には高い負の相関が認められる。特に中間層を稠密六方晶の BN 薄膜で積層化すると、硬度が低下しないで内部応力を緩和できる。

研究成果の概要（英文）：Boron nitride (BN) films were prepared by depositing B vapor under simultaneous irradiation of N ions, that is ion mixing and vapor deposition technique. The effects of processing parameters on the internal stress of films were investigated. As a result, compressive internal stress increases at low acceleration voltage and high transport ratio B/N, of which the conditions correspond to those for formation of cubic BN phase. The hardness also becomes high at these conditions and there is a high negative correlation between internal stress and hardness of BN films. Especially, relaxation of internal stress without degradation of high hardness can be achieved when the crystal structure of inner layer is hexagonal BN.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：機械材料，長寿命化，薄膜，イオンビーム，内部応力

1. 研究開始当初の背景

近年、機器・装置の高機能化、高寿命化、高負荷化への要求が高まるにつれ、例えば耐熱性、耐摩耗性、耐食性、絶縁性、電磁気特性、生体適合性や意匠性の改善など、材料表面の改質技術の重要性が著しく増大してきた。特に、イオンプレーティング法などの物理蒸着法では非平衡的性格が強く、状態図に本来存在しない物質、あるいは熱平衡状態では作製に高温・高圧を要する物質でも比較的容易に作製できるため、TiN 薄膜などのような超硬質のコーティングに威力を発揮してきた。しかしながら、過酷環境下における保護コーティング膜の実用化に際して最大の課題は、その安全・信頼性向上にあり、気相蒸着膜の特徴である柱状組織に起因する欠陥対策、あるいは膜の熱応力、残留応力を緩和する界面の組成・構造の制御や優れた中間層の開発などがある。とりわけ切削工具や金型などへの適用に対しては、耐食・耐酸化性はもとより密着性の問題が避けられないのが実情である。

ところで、III-V 属化合物の一つである窒化ホウ素 (BN) 薄膜には、低圧平衡相である六方晶型 (hBN)、準安定相としての閃亜鉛鉱型 (cBN)、菱面体型 (rBN)、ウルツ鉱型 (wBN) がそれぞれ存在し、いずれも絶縁体で B と N の間に高硬度の起因である配位結合が形成されている。これらの内、一般に材料の表面改質に使用されるのは cBN と hBN であり、前者は軟質で潤滑剤から化粧品まで幅広く応用されているが、後者についてはダイヤモンドに次ぐ超硬質薄膜で熱伝導性、電気絶縁性に優れ、化学的安定性や耐熱性がダイヤモンドより優れている。このような BN 薄膜について、電子ビーム蒸着により薄膜を堆積させながら同時にイオンビーム照射を行うイオンビーム援用蒸着法による作製例は少なく、特に超硬質 cBN 薄膜についてはその最適成膜条件が全く不明であるといっても過言ではない。また、この種の成膜法では基板と膜の界面にミキシング層が形成されるため優れた密着性が期待されるものの、超硬質膜特有の高い内部応力が起因して膜のき裂や剥離が生じる問題も内在しており、安全・信頼性向上の観点からも内部応力緩和を目指した膜設計が不可欠である。

2. 研究の目的

過酷環境下に対応し得る密着性に優れた超硬質保護コーティング膜の実用化を図る

ため、真空蒸着とイオン注入を融合したイオンビーム援用蒸着法により超硬質 cBN 薄膜を作製し、その最適成膜条件を基に内部応力緩和を目指した膜設計を行う。具体的には、以下の諸点を研究の目的とする。

①基板との密着性が極めて優れ、緻密で強力な薄膜形成が期待できるイオンビーム援用蒸着法によって種々の条件で cBN 薄膜を作製し、その最適成膜条件を探る。

②作製した超硬質 cBN 薄膜の形態、組成・構造や機械的・化学的性質を調べると共に、組成傾斜による内部応力緩和を目指した膜設計およびその評価を行い、最適成膜条件との関係を明らかにする。

③上述の特性評価結果を基に、過酷環境下に対応し得る超硬質保護コーティング膜として実用化に不可欠な安全・信頼性向上の設計基準を提案する。

3. 研究の方法

種々の条件で超硬質 cBN 薄膜の作製を作製し、各種特性評価を基に最適成膜条件を検討する。次いで、BN 薄膜に生じる内部応力の低減化を図るために積層膜を作製し、その応力緩和を数値解析的に実証する。

1) 基板

基板には(100)単結晶 Si ウェハ (50^Φ × 0.5^tmm) およびガラス (18^l × 18^w × 0.12^tmm) をそれぞれ用い、いずれも基板表面を鏡面に仕上げたものを超音波洗浄して成膜する。

2) 成膜法

成膜には、2種類のイオン源および電子ビーム蒸発源を備えた既設の表面改質専用「イオンビーム援用蒸着装置」を用いた。本装置は、電子ビーム蒸着とイオンビーム照射を同時に行うことができるため、次のような優れた特長を有する。

①薄膜と基板の界面にミキシング層を形成するため、密着性が著しく向上する。

②ビーム照射と蒸着を独立に制御できるため、結晶性や膜質の制御が可能である。

③イオン種や照射エネルギーを制御することにより、非熱平衡過程による化合物薄膜が低温で合成できる。

まず、基板を真空チャンバー内のホルダーに固定し、所定の真空度に達した後に N イオンビームによるスパッタクリーニングを行い、次のような条件で成膜する。

①基板を電子ビーム加熱より B 元素を蒸発させながら、同時に N のイオンビームを基板

表面に照射して B 含有量が異なる BN 薄膜を作製する。すなわち、蒸発金属原子数 B と基板に照射するイオン数 N の比である輸送比 B/N を 1~5 と変化させて成膜する。

②同一輸送比において、基板温度を常温（温度制御なし）から 600℃まで変化させて BN 薄膜を作製する。また、

③同一輸送比および基板温度において、イオンビームの加速エネルギーを 0.2~20keV と変化させながら超硬質 cBN 薄膜を作製するための最適成膜条件を調べる。

3) 評価法

種々の成膜パラメータで作製した BN 薄膜について、次のような手法を駆使して膜表面・断面観察、組成・構造解析や硬度測定を行う。

①膜表面・断面観察：電界放射型走査電子顕微鏡により BN 薄膜の表面および断面を高分解能に観察し、これらのモルフォロジーに及ぼす成膜パラメータの影響を調べる。

②組成・構造解析：オージェ電子分光法、X 線回折装置および X 線光電子分光法により BN 薄膜の化学組成および結合状態を調べる。また、フーリエ変換赤外分光法により結晶構造が hBN あるいは cBN のいずれの薄膜であるかを同定する。

③ガラス基板上的の単層膜および積層膜について干渉計を装備する光学顕微鏡を用いてニュートン・リング法により内部応力をそれぞれ測定し、成膜パラメータとの関係を詳しく調べる。

④BN 薄膜に生じる内部応力の低減化を図るために種々の条件で BN 中間層を第一層として堆積し、その上に cBN 薄膜を形成することにより積層膜の内部応力を調べる。

⑤BN 薄膜に生じる内部応力について、原子レベルの挙動を考慮できる準連続体力学と、連続体モデルを考慮できる有限要素法の連結手法により数値解析的に評価する。

4. 研究成果

本研究で用いたイオンビーム援用蒸着法は、イオンエネルギーが数十 eV から数十 keV までの広範囲に及び、薄膜と基板の界面にミキシング層を形成するため密着性が良く緻密で強力な薄膜形成が期待できる。その反面、超硬質膜特有の高い内部応力が起因して膜のき裂や剥離が生じる問題が内在し、切削工具や金型などへの応用に対しては大きな障壁となっている。そこで、過酷環境下に対応し得るイオンビーム援用超硬質 cBN 薄膜の最適成膜条件を基に、その実用化に不可欠な薄膜の密着性向上を図る観点から組成傾斜による内部応力緩和の膜設計を行った研究であり、得られた具体的な研究成果を纏めると

以下のようになる。

①作製した BN 薄膜は加速電圧の低下、輸送費の増加および基板温度の低下により結晶構造が hBN 単相から (hBN+cBN) 混合相へと変化した〔図 1 参照〕。

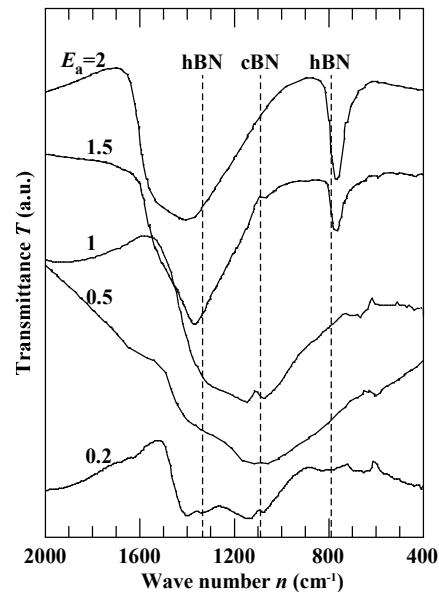


図 1. 加速電圧を変化させて成膜した BN 薄膜の赤外吸収スペクトル（輸送比 B/N=4, 膜厚 d=1μm）。

②BN 薄膜に生じる圧縮の内部応力は、(hBN+cBN) 混合相が形成される成膜条件において最大になり、BN 薄膜に生じる内部応力は硬度と高い負の相関がある〔図 2 参照〕。

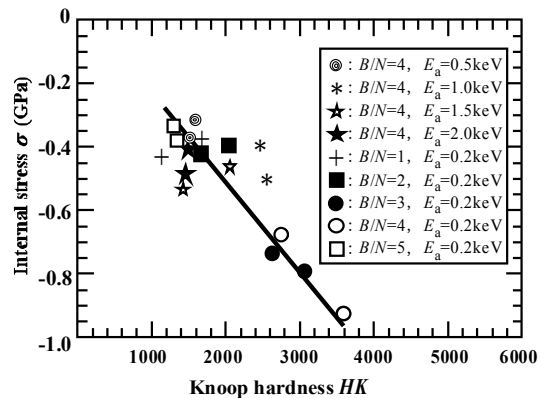


図 2. BN 薄膜の内部応力とヌープ硬さの関係（膜厚 d=1μm）。

③種々の条件で BN 中間層を挿入することによりその内部応力を低減することが可能である。特に、中間層が hBN の場合、硬度の低下も少なく、高い密着性と硬度を同時に実現できる。一方、中間層の B 単体の含有量を増加させると、内部応力が緩和することができるものの硬度は逆に低下する〔図 3 参照〕。

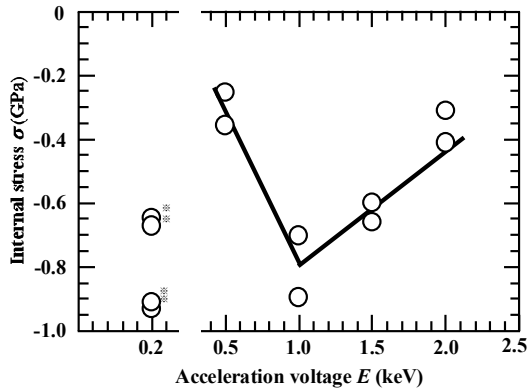


図 3. 積層化した BN 薄膜の内部応力と加速電圧の関係 (※単層膜, 輸送比 B/N=4, 膜厚 d=1.2μm).

④BN 薄膜に生じる内部応力の発生要因として、成膜過程における hBN から cBN への結晶構造の変化が考えられる。hBN の結晶構造に原子が侵入したモデルを対象に応力解析を実施した結果、hBN の連続体モデルの各要素に生じるひずみ成分のうち、hBN の [0001] 方向の垂直ひずみおよび剪断ひずみが大きな値を示した。この歪の増加により、薄膜の内部応力が発生したと考えられる [図 4 参照]。

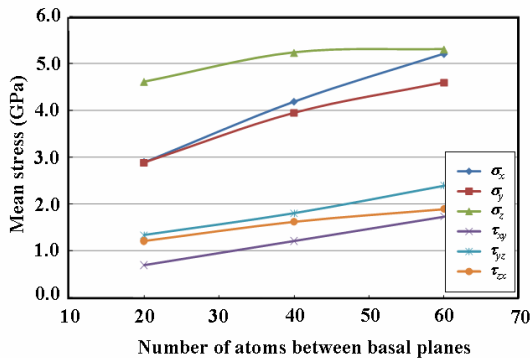


図 4. hBN 底面間に侵入した原子数と発生応力の関係。

⑤以上の研究成果より、基板上に hBN の中間層を積層させて超硬質 cBN 薄膜を作製すれば内部応力が緩和され、過酷環境下に対応し得る超硬質保護コーティング膜の実用化が期待できる。

以上のように、イオンビーム援用超硬質 cBN 薄膜の最適成膜条件を基に、薄膜の内部応力緩和の観点から膜の組成傾斜化を行った。特にイオンビーム照射による密着性向上は勿論のこと、切削工具や金型などのような過酷環境下に対応し得る超硬質保護コーティング膜として、その実用化に向けた設計基準の基礎データが得られたことは学術的かつ工学的にもその意義が極めて大きい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① S. Hanaki, B. Leng and H. Uchida: Effects of Processing Parameters on Internal Stress of BN Films Prepared by Ion Mixing and Vapor Deposition, New Trend in Applied Plasma Science and Technology, AIP Conf. Proc., Vol. 1282, pp. 103-106 (2010)
- ② S. Hanaki, K. Mukoyama and H. Uchida: Internal Stress of BN Films Prepared by Ion Mixing and Vapor Deposition Technique, Proc. 12th Int. Conf. on Multiscale Synthetic and Natural Systems with Self-Adaptive Capability, pp. 275-278 (2010)
- ③ K. Mukoyama, S. Hanaki and H. Uchida: Internal Stress Analysis of BN Films by Molecular Dynamics Simulation, Proc. 7th Int. Symp. on Applied Plasma Science (ISAPS'09), Hamburg, Germany, Vol. 7, pp. 155-158 (2009)
- ④ S. Hanaki, B. Leng and H. Uchida: Evaluation and Relaxation of Internal Stress of BN Films Prepared by Ion Mixing and Vapor Deposition, Proc. 7th Int. Symp. on Applied Plasma Science (ISAPS'09), Hamburg, Germany, Vol. 7, pp. 151-154 (2009)
- ⑤ B. Leng, S. Hanaki, M. Yamashita and H. Uchida: Effects of Processing Parameters on Internal Stress of BN Films Prepared by Ion Mixing and Vapor Deposition Technique, Frontier of Applied Plasma Technology (High Temperature Society of Japan), Vol. 1, pp. 85-86 (2008)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 植山広基, 花木 聡, 中谷正憲, 内田 仁: イオンビーム支援蒸着法により作製した BN 薄膜の機械的特性と内部応力緩和法の検討, 日本材料学会第 60 期学術講演会, 2011 年 5 月 25 日, 大阪大学
- ② H. Uchida, S. Hanaki and B. Leng: Preparation and Internal Stress Estimation of BN Films by Ion Mixing and Vapor Deposition Technique, The 15th Int. Conf. on the Strength of Materials (ICSMA 15), August 17, 2009, Dresden, Germany
- ③ 向山和孝, 花木 聡, 内田 仁: 分子動力学による BN 薄膜の内部応力発生機構の検討, プラズマ応用科学会第 16 回年会, 2009 年 3 月 6 日, 六甲山ホテル
- ④ 花木 聡, 冷波, 内田 仁: イオンミキシング蒸着法により作製した BN 薄膜の内部応力及ぼす成膜条件の影響 (続報), プラズマ応用科学会第 16 回年会, 2009 年 3 月 7

日，六甲山ホテル

⑤ 冷 波，花木 聡，山下正人，内田 仁：
イオンミキシング蒸着法により作製した BN
薄膜の内部応力に及ぼす成膜条件の影響，日
本材料学会第 57 期学術講演会，2008 年 5 月
25 日，鹿児島大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 仁 (UCHIDA HITOSHI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30047633

(2) 研究分担者 (計 0 名)

(3) 連携研究者 (計 3 名)

山下 正人 (YAMASHITA MASATO)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60291960
花木 聡 (HANAKI SATOSHI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20336829
中谷 正憲 (NAKATANI MASANORI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：80581553

(4) 研究協力者 (計 3 名)

冷 波 (LENG BO)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・院生
研究者番号：なし
向山 和孝 (MUKOYAMA KAZUTAKA)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・院生
研究者番号：なし
植山 広基 (UEYAMA HIRIKI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・院生
研究者番号：なし