

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289259

研究課題名(和文) 超高強度・耐摩耗性炭窒化ホウ素の気相合成法開発

研究課題名(英文) Development of deposition method of wear resistant BCN films

研究代表者

大竹 尚登(Ohtake, Naoto)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40213756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドとc-BNの中間の性質を持つと期待されるBCN系材料への注目が集まりつつある。本研究では、電磁気フィルタを用いて高エネルギーのイオンを抽出することのできるFiltered Cathodic Vacuum Arc (FCVA)装置を開発し、BとCの混合ターゲットと窒素ガスを用いてBCN系膜を合成し、その構造及び組成が機械的特性にどのような影響を及ぼすかを詳細に検討した。その結果、N量が2-7at.%の場合に、比較的高硬さで、トライボロジー特性に優れ、耐酸化性を有するBCNコーティングを実現出来ることを明らかにした。最高の膜硬さは、Nを含まないBC膜で得られ、67.1GPaに達した。

研究成果の概要(英文)：BCN films were deposited by using a Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA) apparatus developed, and its chemical compositions, structure and mechanical properties were evaluated. BCN films were deposited using carbon and boron mixture target filled with boron powder in a circular groove in nitrogen atmosphere. Nitrogen contents of BCN films increased from 0 at.% to 12 at.%, and boron contents of BCN films decreased from 0.8 at.% to 0.05 at.% with increasing the flow rate of N<sub>2</sub>. Hardness of BCN films decreased with increasing the content of nitrogen, and was as high as 67.1 GPa at N<sub>2</sub> flow rate was zero. Friction coefficient of the BCN films is  $\mu=0.5$  to  $0.6$ . Finally, heat-resisting property of the BCN films were evaluated. The BCN films (N<4 at.%) were totally disappeared at 550 °C; however, BCN films (N>7 at.%) were remained at 550 °C. These results led us to the conclusion that BCN film with N content of 2-7 at.% has high-hardness, high wear resistance and high heat resistance.

研究分野：材料工学

キーワード：材料加工・処理 薄膜プロセス アダマント薄膜 コーティング 炭窒化ホウ素

1. 研究開始当初の背景

(1) 東日本大震災に起因するエネルギー危機と、地球環境保全に対する科学技術の貢献が強く求められている現在、全世界で年に数十兆円にもものぼると言われている摺動による摩擦損失によって失われるエネルギーを低減することは非常に重要な課題である。摩擦係数の低減と究極の耐摩耗性を得るためには、表面を構成する材料として新たな材料を提案し、材料科学技術を直接ものつくりプロセスに転化させた真の新技术を開発する必要がある。

(2) 本研究は、究極アダマント系材料(原子同士の sp<sup>3</sup> 結合による強固な共有結合性を有する低元素結晶及びアモルファス材料)とされ、地球で最も硬いダイヤモンドとそれに次いで硬い c-BN(立方晶窒化ホウ素)の中間に位置する BCN 系の薄膜合成法の開発に挑戦する。申請者は、これまでに培ったダイヤモンド合成、BN 膜合成、アモルファス BCN 膜合成、DLC 膜合成の知識と経験を結集し、未だ実現されていない BCN 系薄膜の合成機構解明と同膜合成の実現・特性評価に取り組むことを企図した。

2. 研究の目的

(1) ダイヤモンドを凌駕する超耐摩耗性コーティングを実現することを目的とする。究極アダマント系材料とされ、ダイヤモンドと c-BN の中間に位置する BC<sub>2</sub>N 膜の気相からの生成過程は全く理解されておらず、ダイヤモンドに匹敵する特性を有する膜の合成報告もない。将来の機械的応用に資する BCN 膜を得るには、科学的アプローチにより生成過程を解明し、工学的アプローチから合成方法を見出すことが必須である。

(2) 本研究はこれに正面から取り組み、極短パルス電圧付与機構とイオンエネルギー制御型アーク銃からなる BCN 気相合成装置を開発し、BCN 膜の生成過程を明らかにする。その上で in-situ イオンモニタリングと電界印加により生成プロセスを制御し、超耐摩耗性膜合成を実現する。

3. 研究の方法

本研究は、炭窒化ホウ素膜の生成過程を理解してダイヤモンドを凌駕する超耐摩耗性コーティングを実現するもので、

- ・極短パルス電圧付与機構とイオンエネルギー制御型アーク銃からなる BCN 系気相合成装置を開発すること
- ・磁場の制御によりイオン種を、極短パルス電圧の特徴を生かしてイオンエネルギーを変化させて合成を行い、イオン照射状態が膜の化学結合と結晶学的・物理的特性にどのような影響を及ぼすかを検討しながら、BCN 系超硬質膜生成の基礎過程を理解すること
- ・合成実験を進めて機械的特性に優れたコー

ティングを実現するために、超硬質膜の硬さ、ヤング率を測定し、どの程度の耐摩耗特性を有しているかを明らかにする 3 段階から成り立っている。

4. 研究成果

(1) イオンエネルギー制御型アーク銃を擁する BCN 系薄膜気相合成装置を開発した。これはアーク放電により B、C の蒸気を生成させ、電磁気フィルターにより B<sup>+</sup>、C<sup>+</sup>のみを抽出し、基板にバイアスを印加することにより、イオンエネルギーを制御して薄膜を堆積するシステムである。炭素・ホウ素混合ターゲットを用い、さらに基板近傍に N<sub>2</sub> を導入することにより、BCN 膜を作製することが出来るようになってきている。

(2) 図 1 に気相合成装置の概略図を示す。本装置により、ターゲット表面から B と C のイオンを発生させるために、炭素焼結体の一部にホウ素系粉末を充填したターゲットを製作した。具体的には、炭素焼結体の中心部に外径 29 mm、内径 23 mm、深さ 15 mm の溝を掘り、粒径 0.5 μm の B<sub>4</sub>C 粉末を充填したターゲット A と、粒径 40 μm のホウ素粉末を充填したターゲット B、中心部に外径 29 mm、深さ 6 mm の穴を掘り、ホウ素粉末を充填したターゲット C を製作した。成形圧 80 MPa でプレスして圧入することでターゲットとした。ターゲット上面に占めるホウ素系粉末充填部の面積比率はターゲット A : 7 %、ターゲット B : 18 %である。

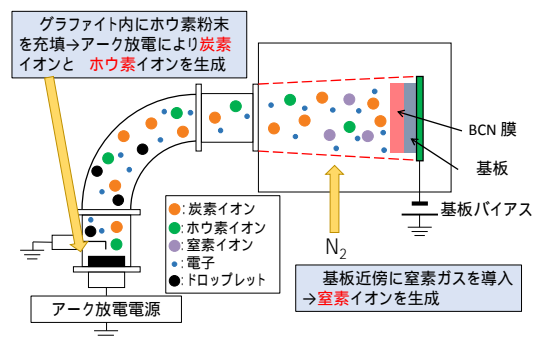


図 1 試作した BCN 系薄膜合成装置の概略図

(3) 基板にはすべて Si(100)を用いた。膜作製前の基板は蒸留水と界面活性剤の混合液を用いて 10 分間超音波洗浄し、界面活性剤を除去するために 10 分×4 回洗浄した後、エタノール(99.5%)で 10 分×2 回洗浄して水を除去し、最後にアセトン(99.5%)で 10 分×2 回洗浄した。洗浄した基板をチャンパー内に導入し、ターボ分子ポンプによって圧力を 4.0×10<sup>-4</sup>Pa 以下にした後、Ar による基板エッチングによるクリーニング処理を行った。その後、再度ターボ分子ポンプによって圧力を 4.0×10<sup>-4</sup>Pa 以下にした後、通常の DLC 膜作製時よりも基板バイアスが低い状態で作製し、高エネルギーのイオンを基板に打ち込

み、基板表面に数 nm 程度の厚さの Si, C, B の混合層を形成する処理を行った。混合層形成の条件を表 1 に示す。

表1 混合層形成条件

基板	Si
ターゲット	B+C
背圧 [Pa]	$4 \times 10^{-4}$
基板バイアス [V]	-500
アーク電流 [A]	38
時間 [min]	2

(4) この混合層の形成を行うことにより、BCN 膜と基板の密着力が向上できる。最後に、再度ターボ分子ポンプによって圧力を  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下にした後、アーク放電により C 及び B イオンを発生させ、電磁気フィルターにより高エネルギーのイオンのみを抽出し、バイアス電圧が印加された基板の上にそれらのイオンを到達させて BC 膜を作製した。混合層形成の条件を表 2 に示す。BCN 膜を作製する際は、作製開始と同時に基板近傍に  $N_2$  を導入して作製した。

表2 成膜条件

基板	Si
ターゲット	B+C
背圧 [Pa]	$4 \times 10^{-4}$
バイス電圧 [V]	-100
アーク電流 [A]	38
時間 [min]	60
膜厚 [nm]	120~160

(5) 作製した BCN 膜を構成する元素を調べるためにグロー放電発光 (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry : GD-OES) 分析を行った。スパッタリングガスに Ar, 電源に 13.56 MHz の高周波電源を用いて、カソード側に設置した試料をスパッタリングする。スパッタされた原子はプラズマ中の電子や  $Ar^+$  と衝突し、励起された後、原子が基底状態に戻る際に発光する。この発光波長は各原子固有で、その強度は原子の量に比例する。この光をポリクロメータにより連続的に分光し、薄膜の深さ方向の元素分布を測定できる。また、組成比のわかっている標準試料を用いて、検量線を作成することにより膜中の構成元素の組成比を求められる。

(6) 作製した BCN 膜の構造を調べるためにラマン分光分析を行った。レーザーラマン分光光度計 (日本分光製 : NRS-4100 型) を用い、励起レーザーは Nd : YVO4 レーザーで、波長は 532 nm (SHG), スリット径は 100  $\mu$ m, レーザー強度 12.5 mW, 露光時間 90 s, 積算回数 2 回の条件で測定した。

(7) 作製した BCN 膜の最近原子間の結合状態を調べるためにフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 分析を行った。本研究では、フーリエ変換赤外線吸収分光装置 (島津製作所製 :

IR Affinity-1) を用いた。バックグラウンドに基板として使用したシリコン基板 (100) を用い、分解能 4  $cm^{-1}$ , 積算回数 200 回の条件で測定した。

(8) また、原子間力顕微鏡を用いて表面形状を調べ、さらに BCN 膜の硬さを測定するため、ナノインデンテーション試験を行った。ピッカーズ押し込みチップ (正四角錐ダイヤモンド) を用いて、試料への押し込み深さに対する硬さ及びヤング率を測定した。摩擦係数と耐摩耗性は、ボールオンディスク試験により評価した。

(9) FCVA 法によって BCN 系膜の作製を行った。炭素焼結体およびターゲット A にホウ素粉末を詰めたものをターゲットとして用い、合成時に基板近傍に  $N_2$  を導入することにより、BCN 膜を作製し、その構造および組成を明らかにした上で、機械的特性を評価した。

(10)  $N_2$  不添加時と  $N_2$  導入時の基板近傍のプラズマの様子を調べた結果、 $N_2$  導入時の基板近傍のプラズマは不添加時と比べて赤く変化し、発光分光分析で N の発光が見られることから、 $N_2$  が基板近傍においてイオン化していることが明らかになった。これは、膜近傍に存在する  $N_2$  に高エネルギーの炭素イオンが衝突したことによって発生したものであると考えられる。

(11) 作製した BCN 膜の GD-OES スペクトルを分析した結果、作製した膜はホウ素、炭素、窒素を含んでいることが示され、 $N_2$  ガス流量の増加に従ってホウ素含有率が減少し、窒素含有率が上昇する傾向にあることから、 $N_2$  ガス流量によって膜中のホウ素、炭素と窒素の含有率が制御できることが示唆された。

(12) 作製した BCN 膜のラマンスペクトルには 1500  $cm^{-1}$  近傍に膜中の炭素の六員環構造に起因する G-Band, 1300  $cm^{-1}$  近傍に六員環構造の界面の乱雑さに起因する D-Band が確認された。得られたスペクトルをガウシアンフィッティングにより解析した結果、 $N_2$  の流量を大きくするにしたがって  $I_d/I_g$  が増加する傾向にあり、特に  $N_2$  流量を 10.0  $cm^3/min$  流した膜の  $I_d/I_g$  が大きく上昇していることから、窒素を膜中に含有させることにより膜中の六員環構造の界面の乱雑さが増大することが示された。

(13) 作製した BCN 膜の FT-IR スペクトルでは、BCN 膜の両方で  $N_2$  の流量が増加するにしたがって 1300  $cm^{-1}$  付近に C-N 結合に起因する吸収と、1410 ~ 1500  $cm^{-1}$  付近に六員環の炭素を窒素で置換したピリジルの環の伸縮に起因する吸収が増加した。これより BCN 膜が膜中に C-N および C=N 結合を有することが示された。また、B-C 結合に起因するピーク



は  $1200\text{ cm}^{-1}$  付近に現れるが、本膜からは確認されなかった。膜に含まれるホウ素量がわずかであると考えられる。

(14) BC ターゲットから無窒素添加で成膜された  $B=0.4\text{at.}\%$  の BC 膜は、ナノインデンテーション試験により膜の硬さ測定を行った結果、ターゲット A にホウ素粉末を詰めたものを用いて作製した膜が平均硬さ  $67.1\text{ GPa}$ 、平均ヤング率  $675.7\text{ GPa}$  と極めて高い硬さとヤング率を有することが明らかになった。

(15) そこで次に、 $B=0.4\text{at.}\%$  の BC 膜の条件で窒素を導入して作製した BCN 膜の機械的性質を調べた。これらの膜のナノインデンテーション硬さ、ヤング率をまとめたグラフを図 2 に示す。いずれの膜も硬さ  $40\text{ GPa}$  以上であり、機械部品などに適用するのに十分な硬さを有している。窒素量が  $4\text{at.}\%$  を超えると硬さが減少する傾向にある。

(16) 膜中に窒素が含まれていることによる膜質の変化のほかに、基板近傍の窒素をイオン化することによって基板に照射されるイオンのエネルギーが減少したことが硬さ減少の原因である。さらに、窒素量を  $2\text{at.}\%$  とすることで膜のヤング率が増加し、そこからさらに窒素量を増加すると逆に、膜のヤング率が減少した。

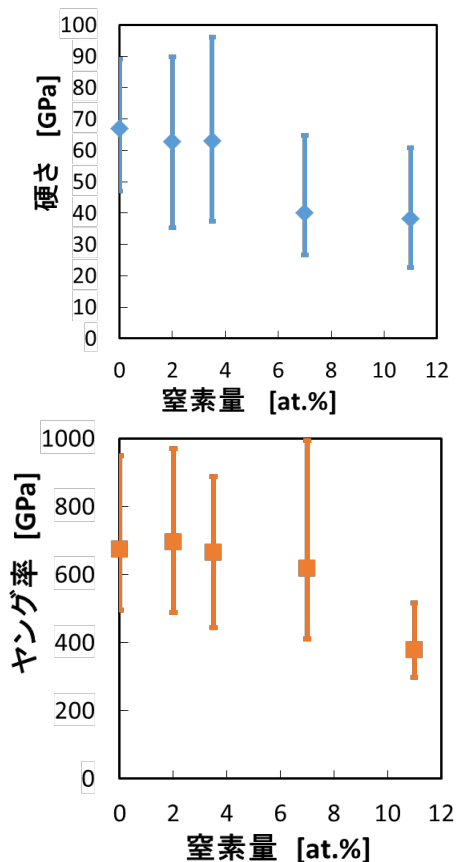


図 2 BC 膜のナノインデンテーション硬さ及びヤング率に及ぼす窒素量の影響

(17) BoD 試験により得られた BCN 膜の摩擦係数の経時変化を調べた DLC 膜の摩擦係数が約  $\mu=0.3$  と一番低く、 $\text{N}_2$  を導入した膜はおおよそ  $\mu=0.6$  の摩擦係数を示した。BCN 膜は、窒素含有量  $3.5\text{at.}\%$  とした BCN 膜の摩擦係数が約  $\mu=0.3$  と一番低い。更に窒素量を  $11\text{atm.}\%$  とした膜は、 $\mu=0.5$  と高いが、摩擦係数の値が安定していることが明らかになった。

(18) レーザー顕微鏡により得られた BCN 膜と SUJ2 ボールの比摩耗量を図 3 に示す。窒素含有量  $3.5\text{at.}\%$  とした時の膜の摩耗量はレーザー顕微鏡の分解能を下回っており、評価ができなかった。窒素含有量を  $2\text{at.}\%$  程度とすることで膜の比摩耗量が減少し、SUJ2 ボールの比摩耗量が増加することが示された。そこからさらに窒素増加すると逆に、膜の比摩耗量が増加し、SUJ2 ボールの比摩耗量が増加することが示された。これは膜のヤング率の傾向と一致しており、膜のヤング率が高いほど膜の比摩耗量は減り、SUJ2 ボールの比摩耗量が増えると考えられる。特に、窒素含有量  $3.5\text{at.}\%$  としたときの BCN 膜は、膜の比摩耗量、ボールの比摩耗量ともに低く、優れた摩擦摩耗特性を示した。

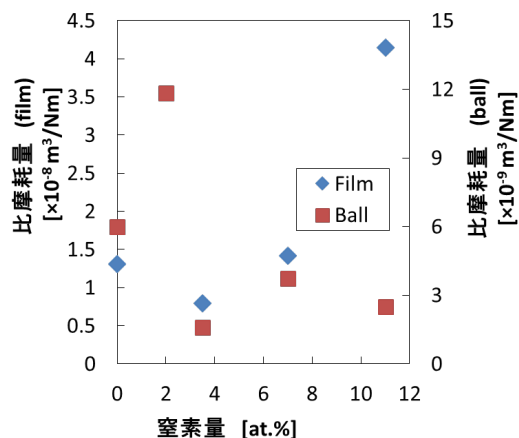


図 3 ボールオンディスク試験における BCN 膜及び SUJ2 ボールの比摩耗量と窒素含有率の関係

(19) 大気中での耐熱試験による膜の残存状態をまとめた結果を表 3 に示す。

- は目視で一部分にしか損傷が無い試料、
- △ は目視では全体的に損傷があり、ラマン分光分析においても強度の低下などの変化が認められた試料、
- × はラマン分光分析において基板である Si のピークしか確認できなかった試料を示している。

窒素含有量  $7.0\text{at.}\%$  以上とした場合の膜の耐熱温度は  $525$  から  $550$  の間にあり、窒素含有量の少ない膜に比べて上昇していた。

表3 BCN膜の耐熱性・耐酸化性試験結果

窒素量 [at.%]	0.0	2.0	3.5	7.0	11.0
400 °C	○	○	○	○	○
500 °C	△	△	△	○	○
525 °C	×	×	△	△	△
550 °C	×	×	×	△	△
600 °C	×	×	×	×	×

(20) 大気中の耐熱試験では、酸素が膜中の炭素や窒素を脱離し CO<sub>2</sub> や NO<sub>x</sub> が発生すると考えられる。BCN系膜はNの含有率が増加するにしたがって耐熱性が向上していた。これは膜中にC-N結合や六員環内部のC=N結合を有するためと考えられる。C-N結合やC=N結合は炭素と窒素の電気陰性度の関係から極性共有結合となる。つまり炭素がわずかに正、窒素がわずかに負に電氣的に偏る。膜表面で酸素による膜原子の脱離が発生するとき、酸素は解離しわずかに電氣的に負に偏っているため、負に偏っている窒素と反発する。この影響で脱離が低減し、耐熱性が向上したものであると考えられる。炭素六員環構造を持つベンゼンと六員環の炭素一つを窒素に置換した構造を持つピリジンの印加温度は-11 と 20 でありピリジンの方が大きい。この傾向は今回の考察と一致している。

(21) 以上ことから、N量が2~7at.%の場合に、比較的高硬さで、トライボロジー特性に優れ、耐酸化性を有するBCNコーティングを実現出来ることを明らかにした。最高の膜硬さは、Nを含まないBC膜で得られ、67.1GPaに達した。

(22) 本研究申請では研究計画の外であったが、少量のボロンをアモルファス炭素膜に添加することにより、抗血栓性に優れたコーティングを実現出来ることが発見され、今後の新たな展開に結びついている(学会発表)。ボロン量が少量すぎても、また多量すぎても効果は大きくない点で、化学的見地からの説明が求められる興味深い課題である。

#### 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3件)

S. Kondou, S. Kamis, N. Ohtake, H. Akasaka, M. Matsuo, Y. Iwamoto, Mechanical characterization of segment-structured hydrogen-free a-C films fabricated by filtered cathodic vacuum arc method, Surf. Coat. Technol., 査読有, Vol. 278, pp. 71-79, 2015.  
DOI:10.1016/j.surfcoat.2015.07.069

S. Kamis, N. Ohtake, H. Akasaka, J. Munoz Guijosa, Tribological and thermal

stability study of nanoporous amorphous boron carbide films prepared by pulsed plasma chemical vapor deposition, Sci. Technol. Advanced Mater. (STAM), 査読有, Vol. 16, pp. 35007-35019, 2015.  
DOI: 10.1088/1468-6996/16/3/035007

Shahira Liza, Hiroki Akasaka, Masayuki Nakano, Naoto Ohtake, Preparation and Mechanical Characterization of Amorphous BC Films, Advanced Materials Research, 査読有, vol.970, pp. 124-127, 2014.  
DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.970.124

[学会発表](計10件)

Naoto Ohtake, Deposition and Characterization of Segment-structured Tetrahedral Amorphous Carbon Films, Int. Conf. Mater. Processing Technol. 2016, May 29, 2016, Tokai Univ.

S. Kamis, N. Ohtake, H. Akasaka, J. Munozguijosa, Mechanical Properties and Tribological Behaviors of Boron-doped Diamond-like Carbon (DLC) Film, Int. Tribo. Conf. 2015, September 16-20, 2015, Tokyo University of Science.

S. Kamis, J. Hieda, M. Matsuo, Y. Iwamoto, Y. Tsutsumi, A. Nagai, T. Hanawa, H. Akasaka, N. Ohtake, パルスプラズマCVD法により作製したa-BC:H膜の血液適合性, 日本機械学会2015年度年次大会, 2015年9月13日~16日, 北海道大学

大竹尚登, DLC膜の現在と将来展望, 第62回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 招待講演, 2015年3月11日~14日, 東海大学.

近藤翔太, 岩本喜直, 松尾誠, 赤坂大樹, 大竹尚登, FCVA法によるセグメント構造DLC膜の作製, 第28回ダイヤモンドシンポジウム, 2014年11月19日~21日, 東京電機大学.

S. Kamis, H. Akasaka, N. Ohtake, Synthesis of Porous Amorphous Boron-Carbon-Nitride (a-CB:H) Film and Characterization of Their Behavior in Different Environments, 15<sup>th</sup> Int. Conf. Prec. Eng., July 23-25, 2014, Kanazawa.

R. Fujii, K. Saito, S. Kamis, H. Akasaka, N. Ohtake, Deposition of a-BCN Film by Reactive Magnetron Sputtering, ISPlasma 2015, May 26-31, 2015, Nagoya.

S. Kamis, N. Ohtake, H. Akasaka,

Tribological Study on Amorphous Boron Carbon Nitride (a-BCN:H) Films, IUMRS-ICA2014, August 24-30, 2014, Fukuoka.

S. Kamis, N. Ohtake, H. Akasaka, Preparation and Mechanical Characterization of Amorphous Boron Carbon Films, Int. Conf. Mater. Processing 2014, June 9-13, 2014, Cobo Center, Detroit, USA.

齋藤啓, 藤井瞭, 赤坂大樹, 大竹尚登, FCVA 法によるアモルファス炭化ボロン膜の合成と機械的・電気的特性の評価, 第 27 回ダイヤモンドシンポジウム, 2013 年 11 月 20 日 ~ 22 日, 日本工業大学.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等 なし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大竹 尚登 (OHTAKE, Naoto)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 4 0 2 1 3 7 5 6

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号:

##### (4) 研究協力者

赤坂 大樹 (AKASAKA, Hiroki)  
稗田 純子 (HIEDA, Junko)  
KAMIS, Shahira Binti  
MUNOZ GUIJOSA, Juan  
近藤 翔太 (KONDOU, Shota)  
埴 隆夫 (HANAWA, Takao)  
堤 祐介 (TSUTSUMI, Yusuke)