

反応性プラズマ支援成膜法により形成した BN 膜の構造と機械特性 —基板バイアス電圧依存性—

Structural and mechanical characterization of BN films prepared by Reactive Plasma-Assisted Coating (RePAC)—Substrate bias voltage dependence—

神港精機¹, 兵庫県立工業技術センター², 京大院工³, 阪大産研⁴

野間 正男¹, 山下 満², 江利口 浩二³, 長谷川 繁彦⁴

SHINKO SEIKI Co., LTD.¹, Hyogo Prefectural Institute of Technology²,

Kyoto University³, Osaka University⁴

°Masao Noma¹, Michiru Yamashita², Koji Eriguchi³, Shigehiko Hasegawa⁴

E-mail: m-noma@shinko-seiki.com

1. はじめに

窒化ホウ素は、立方晶(c-BN)、六方晶(h-BN)、アモルファス(a-BN)、乱層構造(t-BN)等の形態をとることが知られている¹⁾。PVD、PECVD 法による成膜プロセスでは、BN 膜中に形成される B-N 結合およびその結晶構造は、成膜時の基板バイアス電圧によって大きく変化することが報告されている²⁾。BN 成膜時の基板バイアス電圧は、基板に入射するイオンのエネルギーを制御するパラメータであり、また BN 成膜時の入射イオンエネルギーに依存して、a-BN、t-BN、c-BN などの構造が選択的に形成されることがわかっている³⁾。これまで我々は、反応性プラズマ支援成膜法(Reactive Plasma-Assisted Coating, RePAC)を提案し、生成プラズマの安定化と中間層 a-BN/t-BN の導入により BN 膜/基板界面の密着性を改善し、物性評価に耐えうる μm オーダーの c-BN 膜構造を実現してきた⁴⁻⁶⁾。今回我々は、BN 膜の構造、機械特性の入射イオンエネルギー (~RePAC プロセス時の基板バイアス電圧) 依存性を詳細に検討したので報告する。

2. アプローチ

RePAC による BN 膜生成の中心条件は、アノード電流(I_a)=30 A、プロセスガス Ar/N₂ = 60/55 sccm である。BN 成膜時の基板バイアス電圧(V_{sub})を変化させ、基板に入射する N イオン、Ar イオンのエネルギーを制御した。 V_{sub} は -10 ~ -180 V の範囲で制御した。作製した BN 膜構造は、図 1 に示すように BN 膜/B 膜/Si 基板である。成膜時間はすべての試料で統一し、B 層は 30 秒、BN 層は 270 秒である。我々は、これら試料について膜厚、硬さ、誘電率、摩擦係数を評価した。なお、各条件における膜構造の違いは赤外吸収分光、XRD により解析した。

3. 結果及び考察

図 2 に BN 膜厚の V_{sub} 依存性を示す。 V_{sub} が -10 V から -90 V へと変化すると、BN 膜厚が 0.7 μm から 1.2 μm に増加することがわかる。 $V_{\text{sub}} = -90\text{V}$ の時に、BN 膜厚は最大値 1.2 μm を示した。一方、 V_{sub} が -100 から -180 V に変化すると、BN 膜厚は 1.0 μm から 0.9 μm に減少することがわかる。図 3 に BN 膜硬さの V_{sub} 依存性を示す。この図より BN 膜は、 V_{sub} に応じて 2 種類の硬さをもつグループに分類できることがわかる—3000HK の硬さを持つグループ A ($V_{\text{sub}} = -20 \sim -90\text{V}$) および 4000HK 以上の硬さを持つグループ B ($V_{\text{sub}} = -100 \sim -180\text{V}$)。つまり $V_{\text{sub}} = -90\text{V}$ と -100 V の間に BN 膜硬さの不連続点が存在している。この不連続点は、BN 膜中に生成される微結晶構造の違いに関連していると考えられる。FT-IR などの解析から、 $V_{\text{sub}} = -10 \sim -90\text{V}$ では BN 膜中の主な微結晶構造は六方晶であることがわかった。また図 2 で示すこの領域での BN 膜厚の変化は、h-BN から t-BN への構造変化に伴うものと考えられる。一方、 $V_{\text{sub}} = -100 \sim -180\text{V}$ では BN 膜中の主な微結晶構造は c-BN であった。なお、図 2 で示すこの領域での BN 膜厚の成膜速度の減少は、成膜と同時に発生する"基板バイアス電圧増加に伴う BN 膜のエッチング"が原因と考えられる。

4. おわりに

RePAC プロセスでは、基板へ入射するイオンのエネルギー (V_{sub}) が BN 膜の構造、機械特性を決定づける重要なパラメータであり、また、超高硬度の BN 膜形成には、 V_{sub} の最適化が重要であることがわかった。

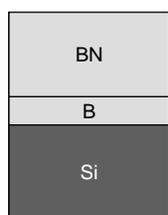


図1 膜構造

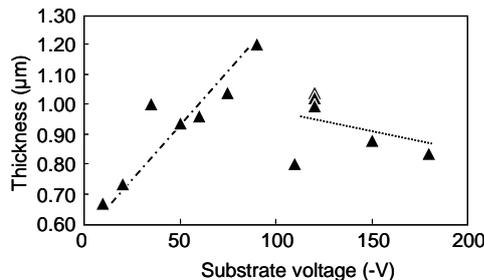


図2 基板電圧と膜厚の関係

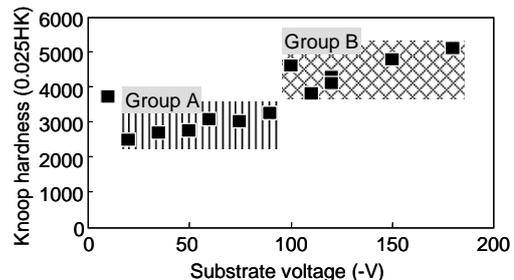


図3 基板電圧と硬さの関係

参考文献

- 1) C. B. Samantaray and R. N. Singh: Int. Mat. Rev. **50**,313 (2005).
- 2) T. Yoshida: Diamond Relat. Mater. **5** (1996) 501.
- 3) N. Tanabe et al.:Diamond and Relat. Mater. **1**(1992)883
- 4) 野間ら：2009 年応用物理学会秋季大会 9p-F-3.
- 5) M. Noma: J. Vac. Soc. Jpn. **53** (2010) 765.
- 6) M. Noma et al., Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 3S2 03DB02.(2014)