

反応性プラズマ支援成膜法により形成した BN 膜の粘弾性と密着性

Viscoelasticity and adhesion property of BN films prepared by Reactive Plasma-Assisted Coating (RePAC)

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 Univ.³, Osaka Univ.⁴

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

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

1. はじめに

機械特性が優れる窒化ホウ素は、 sp^3 結合を持つ立方晶(c-BN)、ウルツ鉱型(w-BN)が知られている¹⁾。PVD、PECVD 法による成膜プロセスで 3000HV 以上の硬さを持つ BN 膜は、基板から剥離しやすいことが知られている²⁾。我々は BN 膜の密着性を向上させるために、RePAC 法を用いた生成プラズマの安定化と中間層としてアモルファス BN 上への t-BN(turbostratic-BN)導入により、BN 膜/基板界面の密着性の改善を実現した³⁻⁵⁾。BN 膜の密着性を得るために用いる t-BN 層は、c 軸が基板表面に平行な方向に配向した結晶構造を持つ⁶⁾。今回、ある基板バイアス電圧の範囲で、弾性を示す膜上に粘性を示す領域がこの t-BN 層の最表面に形成されることがわかった。本講演では、その粘性領域形成過程の入射イオンエネルギー依存性について報告する。

2. t-BN 層の成膜法

RePAC 法を用いた BN 成膜条件は、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 成膜時に基板に入射する N イオン、Ar イオンのエネルギーは、基板電圧(V_{sub})により制御した。 V_{sub} の制御範囲は-10~-180 V である。成膜した膜構造は、BN/B/Si 基板である。成膜時間はすべてのプロセスで統一し、B 層は 30 秒、BN 層は 270 秒である。なお、RePAC において t-BN 膜が形成される基板電圧の範囲は、-35~-90 V であることがわかっている。BN 膜特性については、硬さと表面特性(XPS による状態分析, AFM 観察)解析を行った。

3. 結果及び考察

図 1 に、BN 膜を基板電圧条件-75 V、-120 V で形成した場合の XPS 測定結果の B1s ピークを示す。一般に BN 膜の場合、B1s ピークは、191.0 eV の sp^3 結合ピークと 190.2 eV の sp^2 結合ピークに分離できる。-120 V の試料では、 sp^3 結合の強度よりも sp^2 結合の強度が大きい。一方、-75 V の試料では、 sp^3 結合の強度よりも sp^2 結合の強度が小さい。この-75 V で成膜した BN 膜表面を AFM により観察した結果を図 2 に示す。スキャン回数により、トポ像で示す最表面の状態が変化し、3 回目のスキャン時に得られた島状の形状は、4~6 回目のスキャン時に生じる探針の影響により消失、または小さくなったと考えられる。この消失した島状の形状は、粘性像で粘性を示す部分と一致する。6 回スキャン後の弾性像は、全ての観測範囲で弾性体に変化した結果と考えられる。また、この部分を Ar ガスクラスタイオンビームでエッチングし XPS 解析を行うと、 sp^2 結合の強度が小さくなり、 sp^3 結合の強度が大きくなった。この結果より、-60~-90 V の範囲で成膜された BN 膜は、最表面に sp^2 構造を持つ粘性体が存在していると考えられる。

4. おわりに

RePAC で-60~-90 V の基板電圧により成膜された BN 膜は、最表面に粘性を持つ島状の領域を有することを確認した。この粘性をもつ島状の領域の BN 膜は、 sp^2 結合を持つ h-BN(hexagonal-BN)であった。この粘性体は、AFM 探針の影響によって変形・消失しやすく、また、この粘性体上の硬質 BN 膜の剥離の要因である可能性が高いと考えられる。

1) C. B. Samantaray and R. N. Singh, Int. Mat. Rev. **50** (2005) 313. 2) I-H. Kim *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. **A16** (1998) 2295. 3) M. Noma *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53** (2014) 03DB02. 4) 野間ら:2014 年応用物理学会春季大会 18p-E13-15. 5) 野間ら:2014 年応用物理学会秋季大会 17a-C5-3. 6) D. R. McKenzie *et al.*, Surf. Coat. Technol. **78** (1998) 255.

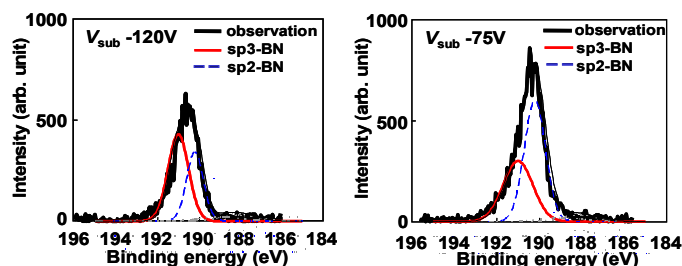


Fig.1 Bonding state of BN films prepared by V_{sub} of -75 V and -120 V.

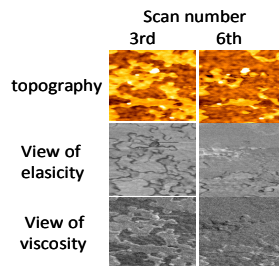


Fig.2 Viscoelasticity view of BN film with -75 V observed by AFM.