The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	イオンビーム支援蒸着法による準安定窒化物硬質薄膜の合成に関する研究
Author(s)	鈴木, 常生
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155727
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

イオンビーム支援蒸着法による
準安定窒化物硬質薄膜の合成に関する研究

1999年4月

鈴木　常生

論文内容の要旨

過酷な使用環境から母材を保護し、耐食性、耐磨耗性、耐熱性などの性質を飛躍的に向上させるための表面被膜(コーティング)法が急速に実用化されつつあるとともに、さらなる耐酸化性や硬度の向上などを求めた種々の新しい材料のコーティングが研究されつつある。これらの材料の中で、最近特に注目されているのが、新たな物質としての「準安定物質」である。

本研究では、耐酸化性に優れた$(Ti_{1-x},Al_x)N$と、硬度や化学的安定性に優れた立方晶窒化ホウ素(c-BN)に注目し、イオンビーム支援蒸着法(IBAD法)を使用して、これら2つの準安定物質を合成するとともに、その構造および特性を明らかにした。

第1章は序論として本研究の背景について述べた。

第2章では、本研究で使用したIBAD法の原理と特徴、および実験方法について述べた。

第3章では、IBAD法による$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の合成について述べた。Ti-Al-N系はイオンビームを照射することによって$(Ti_{1-x},Al_x)N$として準安定化し、TiNにAlNが固溶した構造となることを格子定数の変化から明らかにした。さらに、準安定状態でのTiNに対するAlNの最大固溶量を実験的に求め、電子論による予測値とよく一致することを示した。また、硬度や耐酸化性などの特性がTiNよりも優れていることを明らかにし、さらに、AlN含有率xが多い$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜は、スピノーダル分解による相分解の可能性があることを示した。

第4章では、六方晶窒化ホウ素(h-BN)薄膜にイオンビームが照射されることによってc-BNへ変換されることを実験的に示した。そしてIBAD法によるBN薄膜の合成では、照射するイオンビームが窒素イオンのみの場合はc-BNは合成できず、窒素・アルゴンの混合イオンを使用し、さらに基板を加熱することによって、c-BN相を多く含有した薄膜が合成されることを示した。

第5章では、第4章で得られたc-BN薄膜の基板との剥離現象を防止し、実用化への道を拓くために、ホウ素過剰のBN(ホウ素過剰層)を中間層としてc-BN薄膜に挿入する形で形成した。そして、ホウ素過剰層自身はアモルファス様であることが確認された。また、ホウ素過剰層つきのc-BN薄膜は、ハードコーティング材料として十分な硬度を有することが確認された。さらに、これにより薄膜の剥離が防止され、高硬度の薄膜でも密着性の高いc-BN薄膜が実現できることを示した。また、これはホウ素過剰層で密着性を担い、c-BN層で硬度を担っている結果であることを示した。

第6章は結論であり、本研究で得られた結果をまとめ、本論文の総括とした。

目　次

第１章　序論　1
1.1　はじめに　1
1.2　本研究の背景　1
1.3　イオンビーム支援蒸着法　3
1.4　本研究の目的　5
1.5　本論文の構成　6
＜参考文献＞　7

第２章　イオンビーム支援蒸着システムと実験方法　8
2.1　まえがき　8
2.2　イオンビーム支援蒸着法　8
2.3　イオンビーム支援蒸着装置の構成　9
2.4　蒸着速度とイオンビームの電流密度および輸送比　11
2.5　試料の前処理　12
2.6　透過型電子顕微鏡観察およびその試料作成方法　13
＜参考文献＞　15

第３章　$(Ti_{1-x},Al_x)N$ 薄膜の合成　16
3.1　はじめに　16
3.2　TiN、Ti-Al-N の平衡状態図　17
3.3　成膜および分析方法　19
3.3.1　成膜方法　19
3.3.2　分析方法　19
3.4　$(Ti_{1-x},Al_x)N$ 薄膜の結晶構造と組成　20
3.4.1　イオンビーム未照射時の薄膜の構造　20
3.4.2　イオンビーム照射時の薄膜の構造　22
3.4.3　格子定数の変化　25
3.5　$(Ti_{1-x},Al_x)N$ 薄膜合成でのイオンビーム照射効果　27
3.5.1　準安定物質の合成　27
3.5.2　原子のミキシング　28

3.6　バンドパラメーターによる相変化の予測の理論的検討　29
3.6.1　はじめに　29
3.6.2　バンドパラメーター　30
3.6.3　TiN-AlN 擬 2 元系窒化物の相変化の予測　32
3.7　特性評価　34
3.7.1　超微小硬度試験　34
3.7.2　AlN の強制固溶による硬化の考察　37
3.7.3　高温酸化試験　38
3.7.4　高温での相変化　40
3.8　スピノーダル分解と経時変化　41
3.9　まとめ　45
＜参考文献＞　46

第 4 章　窒化ホウ素薄膜の合成　49
4.1　はじめに　49
4.2　薄膜合成と構造評価　54
4.2.1　成膜方法　54
4.2.2　分析方法　55
4.3　h-BN への窒素イオン注入効果　57
4.3.1　まえがき　57
4.3.2　h-BN 試料の作成　58
4.3.3　窒素イオンの注入効果　60
4.4　IBAD 法での窒素イオン照射による BN 薄膜の合成　67
4.4.1　まえがき　67
4.4.2　化学結合性の輸送比およびイオンエネルギー依存性　67
4.4.3　硬度の輸送比およびイオンエネルギー依存性　70
4.5　IBAD 法での窒素･アルゴン混合イオンによる c-BN 薄膜の合成　71
4.5.1　成膜での基板温度の影響　72
4.5.2　照射イオン中のアルゴン含有率の効果　76
4.5.3　電子線回折による構造解析　78
4.6　まとめ　79
＜参考文献＞　80

第５章　立方晶窒化ホウ素薄膜の実用化のための密着性の向上　85
5.1　はじめに　85
5.2　中間層の特性評価　86
5.2.1　ホウ素過剰層の構造　86
5.2.2　ホウ素過剰層の硬度　89
5.3　ホウ素過剰層の挿入による c-BN 薄膜の圧縮応力の緩和　90
5.3.1　中間層形成の輸送比に対する内部応力の依存性　92
5.3.2　中間層の厚さに対する内部応力の依存性　93
5.4　中間層挿入 c-BN 薄膜の組成分布　94
5.5　中間層挿入 c-BN 薄膜の硬度評価　95
5.6　中間層挿入 c-BN 薄膜の密着性　96
5.7　まとめ　99
＜参考文献＞　100

第６章　総括　101

業績目録

謝辞

第1章　序論

1.1　はじめに

工業の発展とともに、機械要素である各部材には、高温、高速、高負荷あるいは腐食環境などの過酷な条件に耐え、しかも高い信頼性を有することが強く要求されている。このようなニーズに応えるためには、材料自身の特性を向上させることもさることながら、その材料の表面あるいは表層を改質させるという、いわゆる「表面改質技術」が重要となる。

表面改質技術と言っても、その種類は多岐にわたる。例えば、古くから使われているのが、焼入れ・焼戻し、焼きならしなどによって鉄鋼材料の金属組織を変化させる素材調質がある。また、高周波エネルギーやレーザーなどを使用した表面焼入れ、浸炭・窒化などの表面改質技術、あるいはそれらの複合技術も開発されてきた。

中でも、プラズマやイオンビームあるいはレーザーなどを使用した物理的蒸着法(PVD法)や化学的蒸着法(CVD法)に代表される蒸着技術は、諸材料の表面および表層を高精度に多機能化できるため、表面被膜(コーティング)法として急速に実用化されてきた。そのため、半導体材料、工作機械材料、原子炉材料、宇宙開発用材料、光学用材料、医療用材料あるいは化学プラント装置用材料などに広く使用されてきた。

このような蒸着技術による各種セラミックス材料のコーティング(ハードコーティング)は、過酷な使用環境から母材を保護し、耐食性、耐磨耗性、耐熱性などの性質を飛躍的に向上させることができる。特に、耐磨耗性や摺動性を主とする応用としては、金型、工具などへの機械部品に広く利用され、その優れた性質は広く認められるところである。

1.2　本研究の背景　―準安定窒化物の必要性―

一般的に、ハードコーティングが施される母材としては、時効などの熱処理をされた非鉄金属材料や、マルテンサイト変態や固溶強化、あるいは種々の熱

処理によって強靭化された鉄鋼材料、さらにはタングステンカーバイド(WC-Co)に代表される超硬合金などが一般的である。

そして例えば、ハードコーティングに最も重要視される「硬度」というものに限定して考えてみると、少なくともコーティングされる材料は、これらの母材よりもかなり高い硬度が要求されることになる。Table1-1 に代表的な物質のビッカース硬度を示す。

Table 1-1. Vickers hardness of various materials for cutting tools.

materials	diamond	c-BN	TiB_2	TiC	TiN	WC	hard alloy	hardening steel
Vickers hardness	8000	5000	3000	2800	2100	1800～1500	1000～800	900

1980 年代に入り、次々に実用化された種々の方法により最も一般的に利用されたのが、TiN、TiC、TiCN などの Ti 化合物のコーティングであった。これらの材料は、早くから工具の分野で実用化され、金型、機械部品などへの広い展開が進んできた。特に TiN は靭性にも優れ、また、金色をしているため、装飾品への適用も多く見られる。

だが、1990 年代に入り、科学技術や産業の進歩とともに、コーティングにもさらなる要求がされることになった。つまり、より過酷な使用環境にも耐え、さらなる耐酸化性や硬度の向上などが必要になった。

そこで注目されているのが、新たな物質としての「準安定物質」である。例えば、TiN を基本として擬2元系に拡張された$(Ti_{1-x},Al_x)N$ は、TiN に比べて AlN が含まれることによって耐酸化性に優れ、実用化も進みつつある新物質である。また、立方晶窒化ホウ素(c-BN)は、ダイヤモンドに次ぐ硬度と、鉄鋼材料と反応しないという化学的安定性を持ち、現在盛んに基礎研究がなされている。さらに1990年代に入ってから注目されている準安定物質に、窒化炭素(β-C_3N_4)がある。これはダイヤモンドよりも高硬度であることが予測され、数多くの研究者が合成に力を入れている。そして、これらはいずれも、次世代のハードコーティング材料として期待されているものである。

1.3　イオンビーム支援蒸着法　―その原理と特徴―

ところでPVD法の1つであるイオンビームプロセスは、利用する粒子エネルギーにより、Fig.1-1のように分類できる。代表的なものとしては、1~100eV程度のイオンを利用するイオンビーム蒸着法およびクラスターイオンビーム蒸着法、数keVまでのエネルギー範囲にあるイオンプレーティングやスパッタリング等のPVD法、100eV程度から数10keVのイオンを照射しながら成膜するイオンビーム支援蒸着法がある。さらに高いエネルギー領域では、100keV~MeV領域でのイオン注入により、半導体素子製造での不純物添加法あるいは各種母材料の表面改質技術として実用化されている。

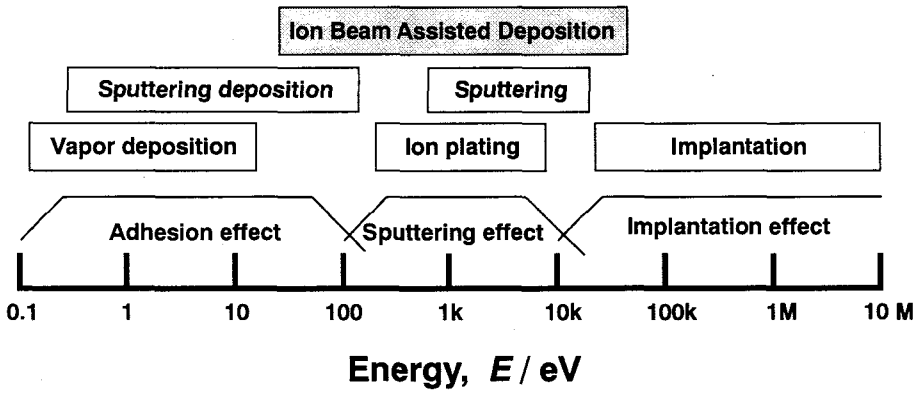


Fig.1-1. Ion-solid interaction and ion beam process.

これらの中で、Fig.1-2に模式的に示すように、真空蒸着と同時に100eV程度から数10keVのイオンビームを照射することにより薄膜が形成されるイオンビーム支援蒸着法(IBAD: Ion Beam Assisted Deposition)は、室温での薄膜形成でも、基板材料との密着性に優れた薄膜形成が可能である。これは、このエネルギー領域の入射イオンによる反跳注入や、衝突カスケードの結果生じるミキシング現象が顕著となり、基板と薄膜との境界部に混合層が形成されるためである。さらに照射イオンと蒸着粒子との衝突(弾性・非弾性)で生じる擬似的な高温・高圧状態により、室温下でも準安定物質の合成、ならびにその結晶化と、結晶方位あるいは相構造の制御が可能であるなど、機能性に有利な特徴を

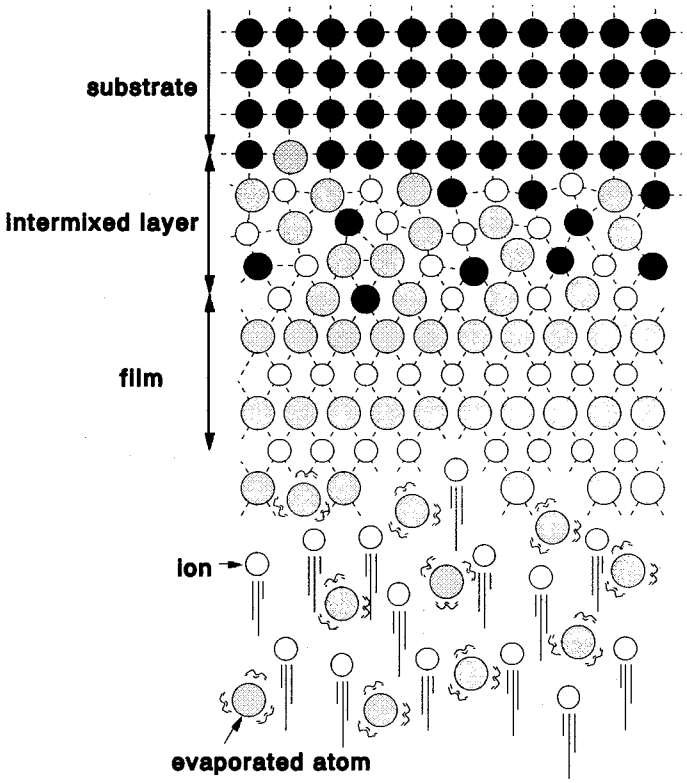


Fig.1-2. Schematic diagram of thin film formation by Ion-Beam-Assisted-Deposition.

持つ。このため、ポリマーなど成膜温度を低く抑えることが望まれる種々の基板に対しての機能性表面改質への応用から、新素材の創造にいたる広い分野にわたり期待が大きい。また、同等のエネルギー領域にあるイオンプレーティングなどのPVD法と比較して、イオンビーム支援蒸着法ではイオンエネルギーならびに蒸着速度に対するイオン照射量の比を広範囲にかつ高精度に制御可能である。

イオンビーム支援蒸着法を使用した薄膜合成としてはこれまで、TiN[1)]、AlN[2)]、c-BN[3~6)] などの窒化物や、ZrO_2[7)]、Al_2O_3[8)]、TiO_2[9)] などの酸化物が研究されている。耐磨耗性硬質薄膜の分野に注目するとTiNなどの窒化物が多い。

1.4　本研究の目的
—準安定化のためのイオンビームの必要性と実用化への模索—

先に述べた$(Ti_{1-x},Al_x)N$、c-BN、β-C_3N_4などの窒化物は、非平衡の準安定物質であるために、その形成は容易ではなく、特別な手法が要求される。実際の「薄膜形成」というプロセスを考えると、これらの物質の合成には「非平衡状態」を作り出す必要がある。

BNを例に挙げると、常温・常圧で合成できるのは六方晶窒化ホウ素(h-BN)で、立方晶窒化ホウ素(c-BN)の合成には、高温・高圧(2000℃, 12GPa)が必要になってくる。そこで、c-BNの構成元素であるBやNを高いエネルギー状態(非平衡状態)にするために、高エネルギーイオンやプラズマ、あるいはレーザーをはじめとする電磁波などが必要とされている。

中でもイオンを使用した薄膜形成法では、いずれも固体にイオンが照射されることにより、高いエネルギー状態を得て、イオン衝撃による、擬似的な高温・高圧状態を作り出すことができると共に、急速冷却による非平衡状態を得るものとしては、最も優れた方法の１つである。

本研究では、先のIBAD法により、現在注目されている準安定の硬質材料として、高温での耐酸化性に優れた$(Ti_{1-x},Al_x)N$と、化学的安定性・高硬度が特徴であるc-BNを合成した。その理由は、この２つの材料を薄膜化するには、いずれも高い非平衡状態の確立のためにイオン照射が不可欠であり、イオンビームを使用した薄膜合成法が最も有効であると考えたからである。

$(Ti_{1-x},Al_x)N$はTiNとAlNの固溶体であり、平衡状態ではお互いに固溶度を持たず、その合成には高い非平衡状態の確立が要求される。そこで本研究では、この$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の構造を明らかにするとともに、イオンビームの照射が薄膜形成に及ぼす役割を検討することを第１の目的とした。さらに、$(Ti_{1-x},Al_x)N$を材料学的に見た場合に、最良の硬度・耐酸化性を持つ薄膜を作成する上で重要な、AlNの固溶限を求めることを期待し、実験的にこの固溶限を求めるとともに理論的な予測とも比較した。また、非平衡相である$(Ti_{1-x},Al_x)N$の高温での相変化ならびに分解過程も調べた。

一方、c-BNは近年その合成に関しては、プラズマやイオンあるいはレーザーを使用した多くの報告があり、盛んに研究されている硬質材料である。しかし、c-BN薄膜の研究開発はその着手された日も浅く、完全かつ密着性の良いc-BN薄膜の形成は困難で、イオン照射によりc-BN相を形成できる条件が把握されつつある段階であり、低温・低圧合成法としての確立がますます望まれている。

本研究ではc-BN薄膜を形成し、BN薄膜の成長過程および微細構造に及ぼすイオンビーム照射効果について詳細に検討して、c-BN薄膜形成の基本プロセスを明らかにした。またそれと同時に、c-BNの工業的応用の観点から見て、実用化への壁となっている薄膜の基板からの剥離現象を防止し、密着性を向上させるための手法を検討し、実施した。

本研究で着眼した2つの準安定窒化物$(Ti_{1-x},Al_x)N$とc-BNは、数多くある準安定物質の中でも、ハードコーティング材料として、実用化の観点からも特に注目されているものであるが、同じ準安定窒化物とはいえ、その性格は全く異なるものであり、合成への材料的あるいはプロセス的な観点からの差異も大きい。そこで本研究では、この2つの準安定硬質窒化物の薄膜化を実現し、その微細構造および特性を明らかにするとともに、イオンビームの照射効果を検討し、非平衡状態の実現という観点から重要である基本パラメーターを描出した。

1.5 本論文の構成

本論文は全6章から構成されている。第2章はイオンビーム支援蒸着法の原理・特徴を述べる。第3章は$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の合成について述べる。第4章はc-BN薄膜の合成、第5章はc-BN薄膜の合成に関する応用について述べる。第6章に得られた結果をまとめ、総括とする。

なお本論文では、近年統一が図られているSI単位を原則として使用した。しかし薄膜の研究分野で現在もなお一般的・実用的に使用されている圧力(Torr)、温度(℃)、長さ(Å)などの単位は、あえてSI単位に変換せずにそのまま使用した。

<参考文献>

1) G.K.Wolf and W.Ensinger, "Ion bombardment during thin film deposition and its influence on mechanical and chemical surface properties", Nuclear Instrument and Methods in Physical Research, B59/60 (1991) 173.

2) R.Hubler, G.K.Wplf, W.H.Shreiner and I.J.J.R.Baumvol, "Ion beam mixing of Al-AlN multilayers for tribological and corrosion protection", Nuclear Instrument and Methods in Physical Research, B80/81 (1991) 1415.

3) T.A.Friedmann, P.B.Mirkarimi, D.L.Medlim, K.F.McCarty, E.J.Klaus, D.R.Boehme, H.A.Johnsen, M.J.Mills, D.K.Ottesen and J.C.Barbour, "Ion-assisted pulsed laser deposition of cubic boron nitride films", Journal of Applied Physics, 76 (1994) 3088.

4) D.Bouchier and W.Moller, "Boron nitride films synthesized by ion-beam-assisted deposition", Surface and Coatings Technology, 51 (1992) 190.

5) V.Stambouli, O.Burat, D.Bouchier and G.Gautherin, "Ion energy effects on the intrinsic stress in B_xN_y layers deposited by ion-beam assisted evaporation", Surface and Coatings Technology, 43/44 (1990) 137.

6) W.G.Sainty, P.J.Martin and R.P.Netterfield, "The structure and properties of ion-beam-synthesized boron nitride films", Journal of Applied Physics, 64 (1988) 64.

7) M.G.Krishna, K.N.Rao and S.Mohan, "Optical properties of ion assisted deposition zirconia thin films", Journal of Vacuum Science and Technology, A10 (1992) 3451.

8) H.Hasuyama, Y.Shima, N.Hayashi, I.Sakamoto, K.Baba and M.Motoyam, "Adhesion enhancement of metallized thin films on alumina ceramics by ion beam mixing", Nuclear Instrument and Methods in Physical Research, B80/81 (1993) 1304.

9) S.Miyake, K.Honda, T.Kohno and Y.Setsuhara, "Rutile-type TiO_2 formation by ion beam dynamic mixing", Journal of Vacuum Science and Technology, A10 (1992) 3253.

第２章　イオンビーム支援蒸着システムと実験方法

2.1　まえがき

近年、イオンビームを使用した表面改質や薄膜形成技術の研究が盛んになされており、各種金属･セラミックス材料の他、高分子材料など幅広い分野で成果があげられている。イオンビームを利用した薄膜形成法では、そのイオンの持つエネルギーを成膜に利用するが、基板表面に入射したイオンは基板表面および表層の原子と衝突し、それら原子とエネルギーを交換している。その結果、表層の原子には高い運動エネルギーが与えられ、「原子混合(ミキシング効果)」や「原子の励起による化学結合の促進」、「蒸着粒子の表面マイグレーション助長作用」など、準安定物質の合成や薄膜の密着力を促進するのに重要な効果が低温下で生み出されると言われている。

本研究では、金属原子の真空蒸着と、イオン源から引き出した各種イオンビームの基板への同時照射によって成膜する「イオンビーム支援蒸着法(IBAD法)」により準安定物質である$(Ti_{1-x},Al_x)N$と立方晶窒化ホウ素(c-BN)を合成した。そして、準安定物質の合成に対するイオンビームの照射効果ならびに薄膜の密着性の向上を検討したが、本章では、本研究で使用したイオンビーム支援蒸着装置の構成と、この方法の原理および実験方法について示す。

2.2　イオンビーム支援蒸着法

イオンビーム支援蒸着法は電子ビーム加熱あるいはスパッタリングなどにより基板上に金属を蒸着し、同時にイオンを照射して成膜する方法である。この際、照射するイオン種により窒化物、酸化物などの化合物薄膜を形成することができる。さらに、不活性ガスを使用することにより、イオンの持つエネルギーのみを補助的に薄膜形成に利用することもできる。このようにイオンのエネルギーを利用していることから、他の成膜方法に比べると、低温下で薄膜形成が可能である。

成膜時の基板温度と粒子のエネルギーの関係は、第1章に示したFig.1-1のように、各成膜方法ごとにまとめることができる。表面に入射した高エネルギーイオンは、基板・蒸着原子の「押し込み」、「はじき出し」あるいはイオン自体の注入効果により基板と薄膜の界面に、互いの原子による混合層を形成する。この混合層は、基板と薄膜の密着力を大幅に増加させることができる。例えば、Cu基板にAlの蒸着とArイオンの同時照射をすると、蒸着膜に比べて密着力を1桁以上改善することができる[1)]。

また、イオンビーム支援蒸着法は非熱平衡過程による薄膜形成法であり、準安定相の形成により、本来高温・高圧でのみ安定な物質を低温・低圧下でも薄膜化できる可能性がある。このほか、他のPVD法に比べて、蒸着原子とイオン照射を独立して制御できる特徴もある。このような特徴は優れた組成の制御性につながるばかりでなく、準安定化合物の薄膜形成に際しての、物理的な現象を詳しく観察するのにも大きく貢献する。

2.3 イオンビーム支援蒸着装置の構成

本研究で使用したイオンビーム支援蒸着装置[2)](日新電機製IVD 20/30・2/30M型)の概略図をFig.2-1に示す。当装置は2つのイオン源、2つの電子ビーム蒸発源、基板ホルダー、基板シャッター、および膜厚モニター(水晶振動子)から構成され、各々がステンレス鋼製の真空チャンバー内に設置されている。真空排気系は油回転ポンプ(900ℓ/min.)と、クライオポンプ(窒素ガス換算で2400ℓ/min.) で構成されている(到達真空度は10^{-7} Torr台)。

イオン源は、0.2~2.0keVの低エネルギー用のMP(マイクロ波プラズマ)カソード型イオン源と、2.0~20keVの高エネルギー用のフィラメント型イオン源の2種類である。

2つの蒸発源には、電気化学工業製の導電性のBNコンポジット(組成BN50%, $TiB_2$30%, AlN20%)のハースライナー(ルツボ)を使用し、BあるいはTi, Alを充填

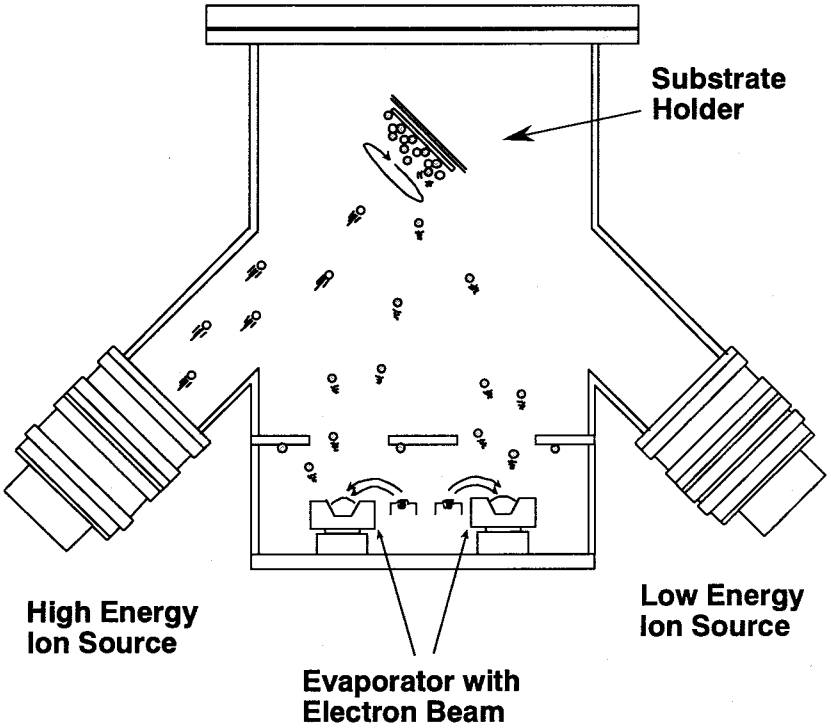


Fig.2-1. Schematic diagram of Ion-Beam-Assisted-Deposition system [2].

した。実験ではルツボ内の金属量を一定にし、かつ電子ビームをスキャンさせることにより金属元素の蒸発状態が常に一定になるようにした。

成膜に際し、油回転ポンプで6×10^{-2}Torrまで真空排気後、約4時間かけてクライオポンプで成膜室内の真空度が3×10^{-6}Torrに到達するまで排気した。基板ホルダーは直径60mmの円形ステンレス鋼製の板で構成され、加熱方式と水冷方式の2種類の基板ホルダーを使用した。いずれの基板ホルダーも回転速度10rpmの基板回転機構を有しており、成膜時の蒸着粒子の分布やイオンビームの均一性を高める工夫がなされている。単位時間あたりに基板へ到達する蒸着粒子の個数、いわゆる蒸着速度は、基板ホルダー近傍に設置した水晶振動式膜厚モニターにて計測した。

2つのイオン源からのイオンは上部に向かって45°の角度で放出される。基板ホルダー自身をイオン源に向けることにより、イオンビームの入射方向を垂直あるいは任意の角度に調整することができる(Fig.2-1は高エネルギーイオン源に垂直の図)。本研究ではイオンビームの基板への入射方向は垂直である。

2.4　蒸着速度とイオンビームの電流密度および輸送比

イオンビーム照射と蒸着との併用により化合物薄膜を合成するには、単位時間あたりに基板に到達する蒸着原子数と同数程度のイオンを供給する必要がある。この蒸着物質の供給量ϕ_{metal}とイオンの供給量ϕ_{ion}の比を輸送比(ϕ_{metal}/ϕ_{ion})といい、イオンビーム支援蒸着法で最も重要なパラメーターの１つである。

基板表面に到達する単位面積・単位時間あたりの蒸着物質の供給量ϕ_{metal} (atoms/cm^2·s)は、堆積した薄膜がバルクと同じ密度を持つものと仮定すると、(2.1)式で見積もることができる。

$$\begin{aligned}\phi_{metal} &= D\cdot\rho\cdot\frac{N_A}{A}\cdot\alpha \\ &= 6.02\times10^{14}\cdot D\cdot\frac{\rho}{A}\cdot\alpha\end{aligned} \tag{2.1}$$

D　：蒸着速度(Å/s)

ρ　：密度(g/cm^3)

N_A：アボガドロ数

A　：原子量

α　：膜厚モニター上での膜厚と基板上での膜厚との較正定数(ツーリングファクター)

αは、水晶振動式膜厚モニター上に蒸着された膜厚と、実際に基板上に蒸着された膜厚との比である。本研究では、Ti、Al、Bのそれぞれのαをあらかじめ決定しておいた。実際の実験では、基板ホルダー近傍に設置した水晶振動式膜厚モニターで膜厚を計測し、αによって換算して基板上の膜厚とした。

一方、イオンビームとして基板表面に単位時間・単位面積あたりに入射されるイオン数ϕ_{ion}(ions/cm^2·s)は、(2.2)式によって以下のように示される。

$$\begin{aligned}\phi_{ion} &= \frac{I}{S}\cdot\frac{1}{e} \\ &= 6.241\times10^{18}\cdot\frac{I}{\pi R^2}\cdot\cos\theta\end{aligned} \tag{2.2}$$

I ：ファラデーカップによる測定電流量(A)

S ：イオンビームの面積(cm^2)

e ：電子量 = 1.602×10^{-19}(c)

R ：イオンビームの半径(cm)

θ ：イオンビーム入射角度(通常0°)

イオンビーム電流Iは、使用する各加速エネルギーに対して、あらかじめ電流密度が約0.1mA/cm^2になるようにイオン源のパラメーターを調整し、得られたパラメーターで固定して実験した。また、窒素ガスの場合のイオン種は、イオン源の典型的な運転条件では、N_2^+:N^+= 6:4程度であるが、運転条件により若干比率が変化する。また、中性ビーム(分子・原子)あるいは2価および3価のイオンも若干含まれており、実際のイオン種は複雑である。本研究ではこれらをまとめて窒素イオンと呼ぶことにする。

このようにして求めたϕ_{metal}およびϕ_{ion}によって輸送比(ϕ_{metal}/ϕ_{ion})を決定した。なお本論文では、輸送比を、(Ti+Al)/N、B/N、B/(N+Ar)のように蒸着原子の供給量を分子、イオンの供給量を分母にして統一している(Fig.3-9(a),(b)を除く)。

2.5 試料の前処理

基板としては主にSiウェハーを使用し、一部に超硬合金(WC-Co)を使用した。Siウェハーは、回転引き上げ法(Czochralski法)で引き上げられた単結晶Siを切断し片面研磨したものである。切断面は(100)、(111)の2種類を使用した。抵抗率は10 Ω·cm程度である。

成膜のためのSi基板をホルダーにセットするに際しては、表面の自然酸化膜を除去するために0.1wt%のフッ化水素酸水溶液(HF)に10分ほど浸漬した後、純水で洗浄した。WC-Coは市販のものを使用し、アセトンとエタノールでそれぞれ数分間の超音波洗浄をした。蒸着物質としては、 Ti(純度99.9%)とAl(純度99.999%)、Ti-Al合金(Ti:Al=80:20)、ホウ素(純度99.5%)を使用した。蒸着に際し、蒸着物質の酸化物の混入をさけるために、電子ビームによる蒸発の初期には

基板ホルダー手前のシャッターを閉じた状態で数分間蒸発させた。

イオン発生には、高純度窒素ガス、あるいは高純度窒素・アルゴン混合ガスをイオン源に導入した。基板ホルダーは水冷と加熱の2種類を使用している。加熱は300~600℃の範囲で変化させた。加熱の場合は、基板の裏側からヒーターで加熱し、基板近傍付近に設けた熱電対で測温した。基板は、加熱あるいは水冷のいずれの場合も、薄膜の均一性を高めるために、10rpm で回転させた。

成膜に際し、基板表面の酸化物を除去する目的で、スパッタクリーニングをした。スパッタクリーニングは、2.0keV の窒素イオンを 10 分間基板に照射した。照射角度はスパッタ率を考慮して、基板に対して45°入射(Fig.2-1で基板が水平)とし、基板回転は成膜時と同様に 10rpm とした。

2.6　透過型電子顕微鏡観察およびその試料作成方法

本研究では、薄膜の構造解析をするために、多くの透過型電子顕微鏡(TEM)観察をしたが、試料の作成には独自の手法を採用した。

薄膜のTEM観察試料の作成は、通常成膜した基板をイオンミリングなどで薄膜部分を薄くしていく手法が取られる。しかしこの方法を使うと、成膜後に新たにイオンを照射することになり、特性の劣化ならびに微視的構造変化を生じる可能性が懸念され、イオンビーム支援蒸着法で作成した薄膜自身の構造を正確に観察できているかどうかが疑わしい。またこの方法は、膨大な時間と手間を要するので、多量の試料を観察するには不向きである。

そこで本研究では、Siウェハーの機械的研磨と化学的研磨を併用し、成膜後は一切の物理的・化学的作用を加えない新しい手法を使用した。

まずFig.2-2(a)ように、Si(111)ウェハーから直径3mmのTEM試料用基板を切り出す。次にFig.2-2(b)のように、試料片の断面が水平になるように固定し、研磨剤(ダイヤモンドペースト)を使用して、ディンプルグラインダー(GATAN製Model656/MK3)で凹(くぼみ)を作り、さらにその凹をアルミナ懸濁液でバフ研磨した。最後にエッチング液(HF : HNO_3 : CH_3COOH = 1 : 3 : 1)に浸漬し、Fig.2-2(c)

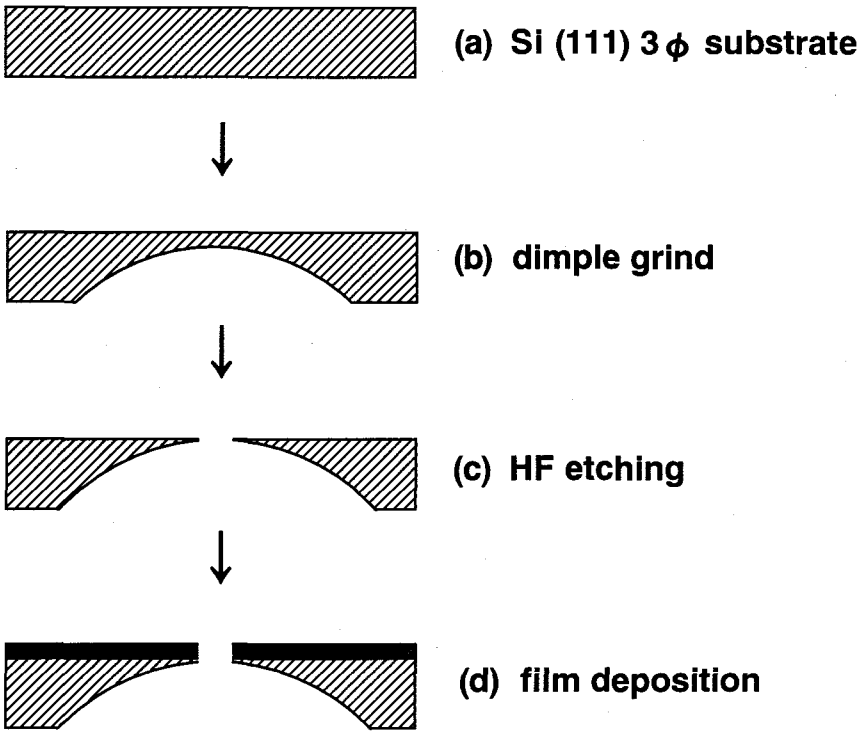


Fig.2-2. Schematic diagram of TEM sample preparation.

のように、中央にわずかな孔があくまでエッチングし、孔の周辺のSiを電子ビームが透過できる厚さにしておく。

この基板の上に、約500 Åの厚さまで成膜し(Fig.2-2(d))、電子ビームを孔の縁で基板と薄膜を共に透過させて、薄膜をTEM観察した。なお、このTEM観察用の試料に限り、制限視野電子線回折(SAD)でのSiのネットパターンを崩さないために、Siウェハー表面の酸化膜除去のためのスパッタクリーニングはしていない。

このように、本方法では成膜後は一切の処理を加えないため、実験結果に不確定要素を加えることなくミクロ観察ができる。この方法によって薄膜のTEM試料作りが簡便になり、より多くの試料を作成することが可能となった。

観察には3種類のTEMを使用した。高分解能の観察には、日立製H9000を加速電圧300kVで使用した。高分解能以外の観察には、日立製H800を加速電圧200kVで、また日本電子製JEM-2010FXを加速電圧200kVで使用した。

＜参考文献＞

1) Y.Andoh, Y.Suzuki, K.Matsuda, M.Satou and F.Fujimoto, "A new machine for film formation by ion and vapour deposition", Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, B6 (1985) 111.

2) K.Ogata, Y.Andoh and E.Kamijo, "Crystallization of carbon films by ion beam assist technology", Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, B33 (1988) 685.

第3章　$(Ti_{1-x},Al_x)N$ 薄膜の合成

3.1　はじめに

TiN、TiC、TiCNなどのTi系セラミックスは、現在実用化されているハードコーティング材料の中で最もよく知られた材料の1つである。これらはハードコーティング材料として適度な硬度と靭性を兼ね備えており、切削工具、金型、機械工具、機械部品など広範に使われている。また、美しい金色をしているので、装飾品としても多く利用されている。現在市販されている金色の切削工具のほとんどが、これらTi系セラミックスでコーティングされているといっても過言ではない。

だが、1990年代に入り、切削機械のNC化が急速に進み、高い作業効率が求められてきた。工具にとっては、切削速度が速くなるとともにより高温になるなど、さらに過酷な使用環境にも耐えることが必要になってきた。このために、ハードコーティング材料には、さらなる耐酸化性と硬度の向上が要求されることになってきた。

そこで現在注目されてきているのが、TiNを基本として擬2元系に拡張された$(Ti_{1-x},Al_x)N$である。Ti-Al-N 3元系窒化物による薄膜は、高硬度、耐磨耗性、高温での耐酸化性などで上述の材料より優れ、これまでイオン注入[1)]、イオンプレーティング[2~4)]、スパッタリング[5~8)]などによる成膜ならびに特性の研究がなされている。そして特にTiNの高温での酸化問題を解決する新しい薄膜材料として期待され、実用特性[9)]や耐酸化性も報告されている[10,11)]。

TiNは工具などの各種コーティングあるいはLSIでの拡散防止膜などにも応用されているが、500℃以上で急速に酸化してTiO_2を形成し工具の劣化をもたらす。これらの特性を改善するためにTiNにAlNを加えると、表面に安定なAl_2O_3層を形成することにより、酸素の拡散バリアとなることが期待される。そして、1000℃程度の高温でも更なる酸化が抑制され、安定であることが知られている[5,12)]。

しかし平衡状態のTi-Al-N系では、Al、Ti、NはそれぞれTiN、AlNおよびTiAlに対して相互溶解性を持たず、平衡相としてはTi_3AlN[13]、Ti_2AlN[14]、$Ti_3Al_2N_2$[13] のみが報告されている。

また、これまで準安定相の$(Ti_{1-x},Al_x)N$ の薄膜形成には主にマグネトロンスパッタリングやイオンプレーティングなどのプラズマを利用したPVD法が使用されてきたが、本研究では、薄膜の組成、イオンのエネルギー、またその入射角を別々に広範囲にわたって制御できるイオンビーム支援蒸着法を使用し、準安定相である$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜を作成した。そして、得られた薄膜の構造をより明確にし、硬度、耐酸化性を検討した。さらに強制固溶されるAlNの固溶限の実験値を、電子論的な予測と比較した。そのうえで準安定相である$(Ti_{1-x},Al_x)N$が平衡状態へ向かう過程についても考察した。

3.2 TiN、Ti-Al-N の平衡状態図

Fig.3-1 にTi-Nの平衡状態図[15] を示す。窒素濃度の上昇とともに、α-Ti(N)

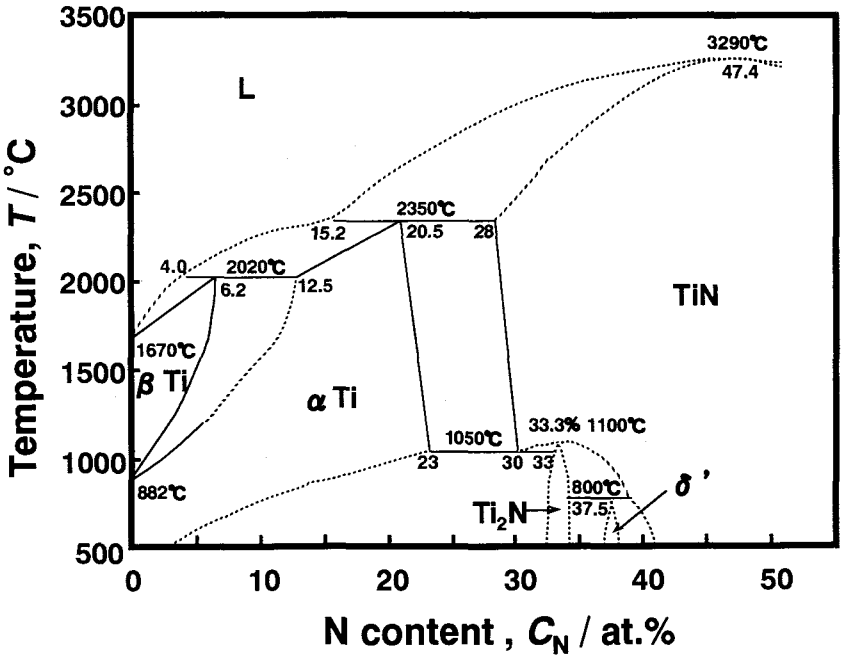


Fig.3-1. Equilibrium phase diagram of Ti-N binary system [15].

(33at.%N以下)、正方晶 ε-Ti_2N(~33at.%N)、さらに立方晶 δ-TiN_x(33at.%N)へと変化することが知られている。TiNは、化学量論的組成(50at.%)よりかなり低い組成から単相になっている。

次に、Ti-Al-N 3元系平衡状態図[13] をFig.3-2に示す。この状態図から分かるように、固相・液相いずれの平衡状態でもTiNへのAlNの固溶度はほとんどない。同様に、AlNへのTiNの固溶度、また金属間化合物TiAlへのNの固溶度もない。3元系の窒化物としては、いままでにTi_3AlN、Ti_2AlN、$Ti_3Al_2N_2$が報告されている。また近年、新しい安定相$Ti_3Al_{1-x}N_2$(0.0<x<0.3)も報告[16~18] された。Table3-1にはTiNおよびAlNの諸特性を示す。

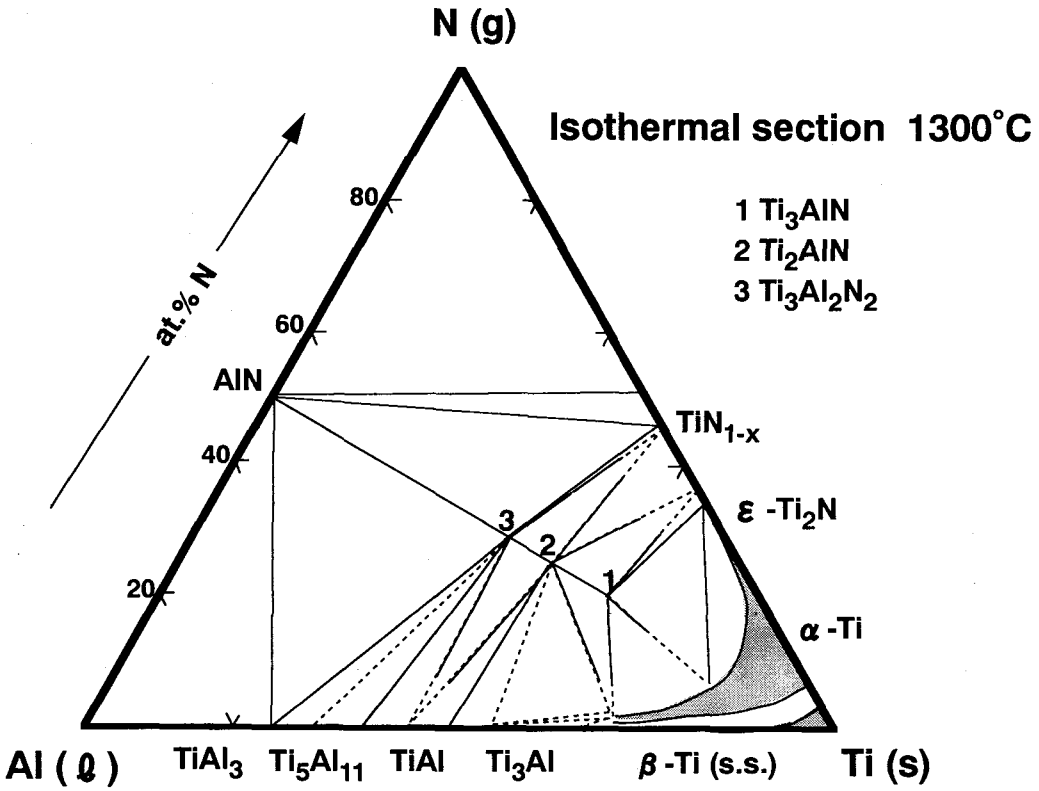


Fig.3-2. Equilibrium phase diagram of Ti-Al-N ternary system at 1300°C [13].

Table 3-1. Physical properties of TiN and AlN.

	TiN	AlN
Structural data		
crystal structure	B1(NaCl)	B4(würtzite)
lattice parameter(Å)	4.24173	3.1114(a-axis), 4.9792(c-axis)
atomic distance(Å)	2.118	1.883
density (g/cm^3)	5.40	3.26
Mechanical properties		
Vickers hardness (kgf/mm^2)	2100	1230
Young's modulus (N/mm^2)	590	350
Poisson's ratio	0.208	0.230
Electric properties		
dielectric constant (at 1MHz)	—	9.1
resistivity (Ω•cm)	2.5×10^{-5}	10^9~10^{11}
band gap (eV)	—	6.2
Thermal properties		
oxidation temperature (°C)	550	~1000
thermal expansion coefficient (1/K)	9.1×10^{-6}	5.7×10^{-6}
melting point (°C)	2950	2250
debye temperature (°C)	536	—
thermal conductivity (W/cm•K)	0.29	0.0176

3.3 成膜および分析方法

3.3.1 成膜方法

金属蒸発源としてはTi(純度99.9%)とAl(純度99.999%)を別々に、また一部の実験ではTi-Al合金(Ti:Al=80:20)を使用し、これらの材料を電子ビームで蒸発させ、0.2~20keVの窒素イオンを照射しながら成膜した。窒素イオン生成には純度99.99%の窒素ガスを使用した。輸送比$(Ti_{1-x}+Al_x)/N$は0.5~2.0まで変化させた。基板にはSi(100)、Si(111)ウェハーを使用し、蒸着中の昇温を抑えるために基板ホルダーは水冷されている。この水冷によってイオン照射中の基板温度は250℃程度に抑えられる。成膜前の成膜室の真空度は3×10^{-6}Torr以下、成膜中の真空度は3×10^{-5} Torr程度以下であった。TEM観察用の試料は2.6節に述べた方法で作成した。

3.3.2 分析方法

構造解析にはTEMおよびX線回折(XRD)を使用した。TEM観察は日本電子製JEM-2010FXおよび日立製H800を加速電圧200kVで使用した。高分解能TEM観察には日立製H9000を加速電圧300kVで使用した。

XRDには理学電機工業製RINT2000を使用した。計測には、入射X線としてCuKα線を使用し、入射角θ=1.0°に固定、管電圧50kV、管電流300mA、スキャンスピード4.0°/min.、スキャンステップ0.020°で結晶相を同定した。

組成分析には蛍光X線(理学電機工業製RIX2000)、TEM試料についてはTEMに付属するEDXを使用した。

硬度測定には超微小硬度試験機(CSIRO製 UMIS-2000)を使用した。

3.4 $(Ti_{1-x},Al_x)N$ 薄膜の結晶構造と組成

3.4.1 イオンビーム未照射時の薄膜の構造

まず最初に窒素イオンビームを照射せず、Ti-Al合金(Ti:Al=80:20)の蒸着のみでTEM試料を作成した。TiとAlの極端な融点の違いから、薄膜の組成は蛍光X線分析の結果からTi:Al=70:30程度であることが分かった。

成膜中は、イオンビームのシャッターを閉じているので、基板への窒素イオンビームの照射という積極的な形で窒素の供給はしていないが、イオン源用の窒素プラズマが作動している状態に保たれているので、消極的ではあるが窒素は成膜室内へ供給されている(窒素分圧 $P_{N_2}=3.4\times10^{-5}$Torr)。

Fig.3-3に得られた制限視野電子線回折像(SAD)と高分解能明視野像を示す。イオンビームを照射しない場合は、Si基板によるネットパターンが見られるだけであり、薄膜の回折はアモルファス様の回折パターンが得られたのみで、TiN、AlN、$(Ti_{1-x},Al_x)N$ などの窒化物は確認できなかった。すなわち高分解能明視野像では薄膜は結晶化していないことが確認された。

同様に窒素イオンビームを照射せずに、TiとAlを別々に蒸着させてTEM試料を作成した。Fig.3-3で示した方法と同様に、窒素は消極的に供給している。得られたSADをFig.3-4に、解析結果をTable3-2に示す。解析の結果、この回折リングはTi-Al-Nの3元系の平衡状態図上に示された平衡相の1つであるTi_3AlNと同定された。この窒化物は、ペロブスカイト構造のTi-Al-N3元系の窒化物で、AlNとTiの固相接合界面に形成されるなどの報告[19]があり、準安定相ではなく

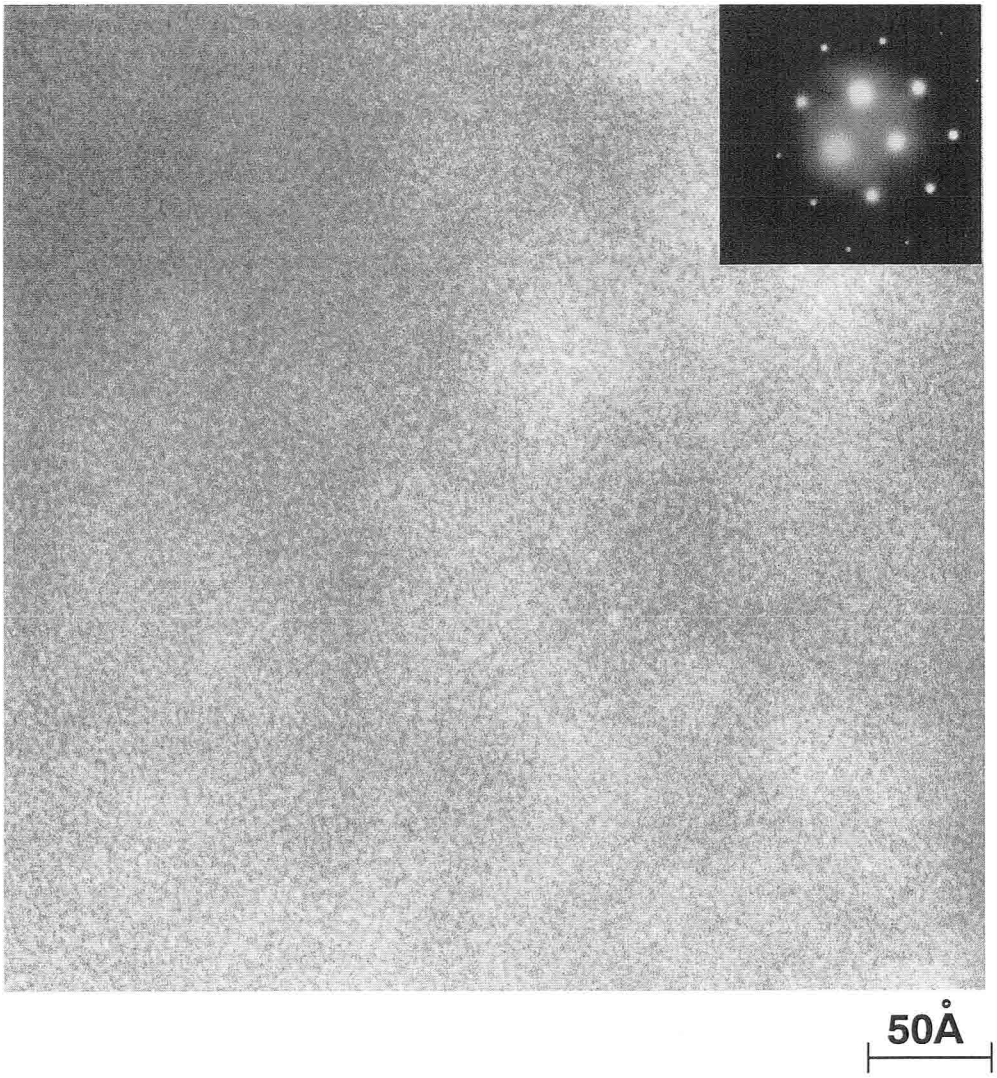


Fig.3-3. A high resolution electron micrograph and SAD pattern of the $(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$ film deposited without ion bombardment.

安定相である。

なお、Fig.3-4には入射電子線を中心とした同心円状の薄膜によるリングが回折として得られているほか、中心が大きくずれ、200_{Si}の回折スポットを中心としたリングも回折として得られている。これは一度Siによって回折した電子線が薄膜によって回折を起こしたことによって観察された二重回折リングであり、たまたまTEMの試料ホルダー内で試料が上下逆(薄膜側が下)になっていたことによるものである。

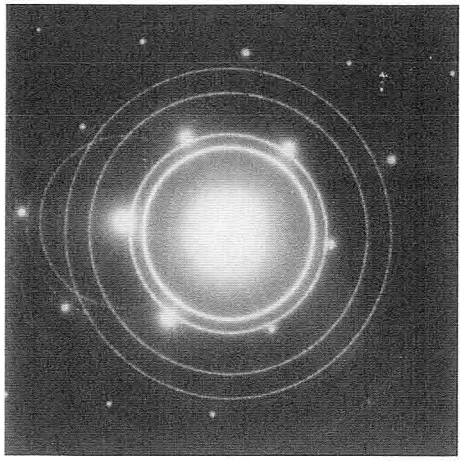


Fig.3-4. SAD pattern from $(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$ film which is deposited without ion bombardment.

Table 3-2. Lattice spacing of $(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$ film which is deposited without ion bombardment compared with reported value[20].

Observed value		JCPDS 37-1140(Ti_3AlN)		
d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	hkl
…	…	4.097	50	100
2.37	vs	2.373	100	111
2.05	vs	2.054	70	200
…	…	1.838	10	210
1.44	s	1.453	50	220
1.23	s	1.240	50	311
1.18	w	1.187	30	222
…	…	1.028	10	400
0.936	m	0.944	30	331
0.913	m	0.919	30	420
0.831	w	0.839	30	422
0.783	w	0.791	50	333

vs:very strong s:strong m:medium w:weak

Fig.3-3、Fig.3-4に示したように、窒素イオンの照射という積極的な形で窒素の供給をしなかった場合、準安定窒化物$(Ti_{1-x},Al_x)N$の合成は不可能であった。

3.4.2 イオンビーム照射時の薄膜の構造

次に、準安定化合物$(Ti_{1-x},Al_x)N$を合成し、その結晶化を調べるために、窒素イオンビームを照射しながら蒸着する、通常のイオンビーム支援蒸着法によって$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜を作成した。一例として、イオンエネルギー20keV、輸送比$(Ti_{0.80}+Al_{0.20})/N=2.0$で、蒸発源としてTi-Al合金(Ti:Al=80:20)を使用して成膜した$(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$薄膜の高分解能明視野像をSADとともにFig.3-5に示す。このSADから窒素イオンが照射されることによって薄膜は結晶化していることが確認できる。このようにして形成された結晶は、高分解能明視野像から500 Å以下の微結晶であり、それぞれの結晶の方向は異なっている。そのフリンジの幅は約2.1 Åであり、TiNの(200)面の面間隔に相当しているものと考えられる。したがって、イオンビームを照射しながらの成膜した$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜は、アモルファスの海の中に数100 Åの結晶が島状に存在しているものと結論される。

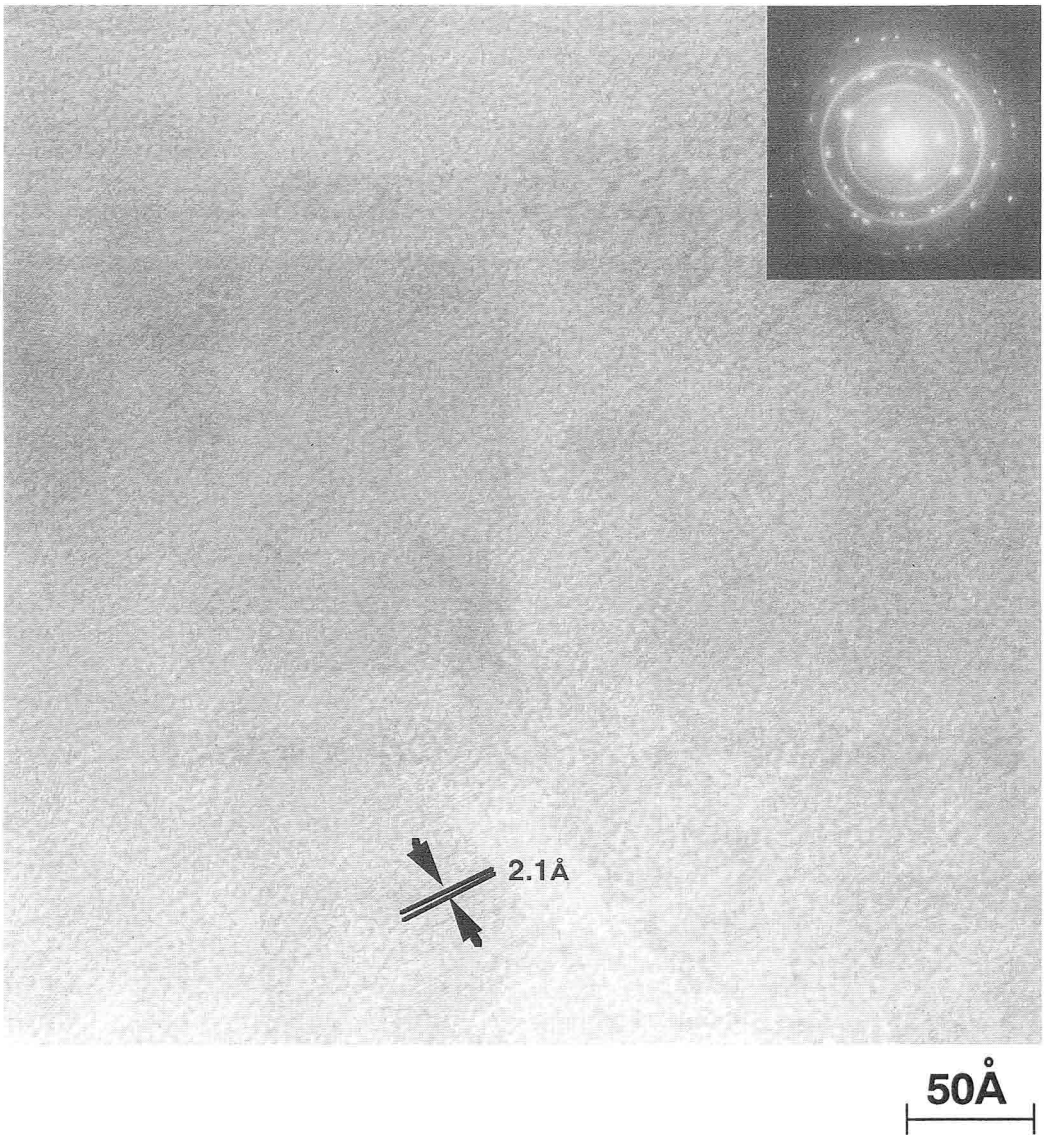


Fig.3-5. A high resolution electron micrograph and SAD pattern of the $(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$ film prepared with 20keV N ion beam at a transport ratio of $(Ti_{0.80}+Al_{0.20})/N=2.0$.

次に、AlN含有率xによってどのように構造が変化するかを調べるために、x値を変化させて$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜を作成し、TEM観察によって構造を同定した。イオンエネルギー2.0keV、輸送比$(Ti_{1-x}+Al_x)/N=2.0$でx値を変化させて作成した試料のSADをFig.3-6(a)~(d)に示す。ここに示すx値(at.%)は、TEMに付属のEDXから求めたものである。この図からx=0.36, 0.67ではB1(NaCl型)構造を示していることが分かる。これはTiNと同様の構造である。x=0.71になると、B1

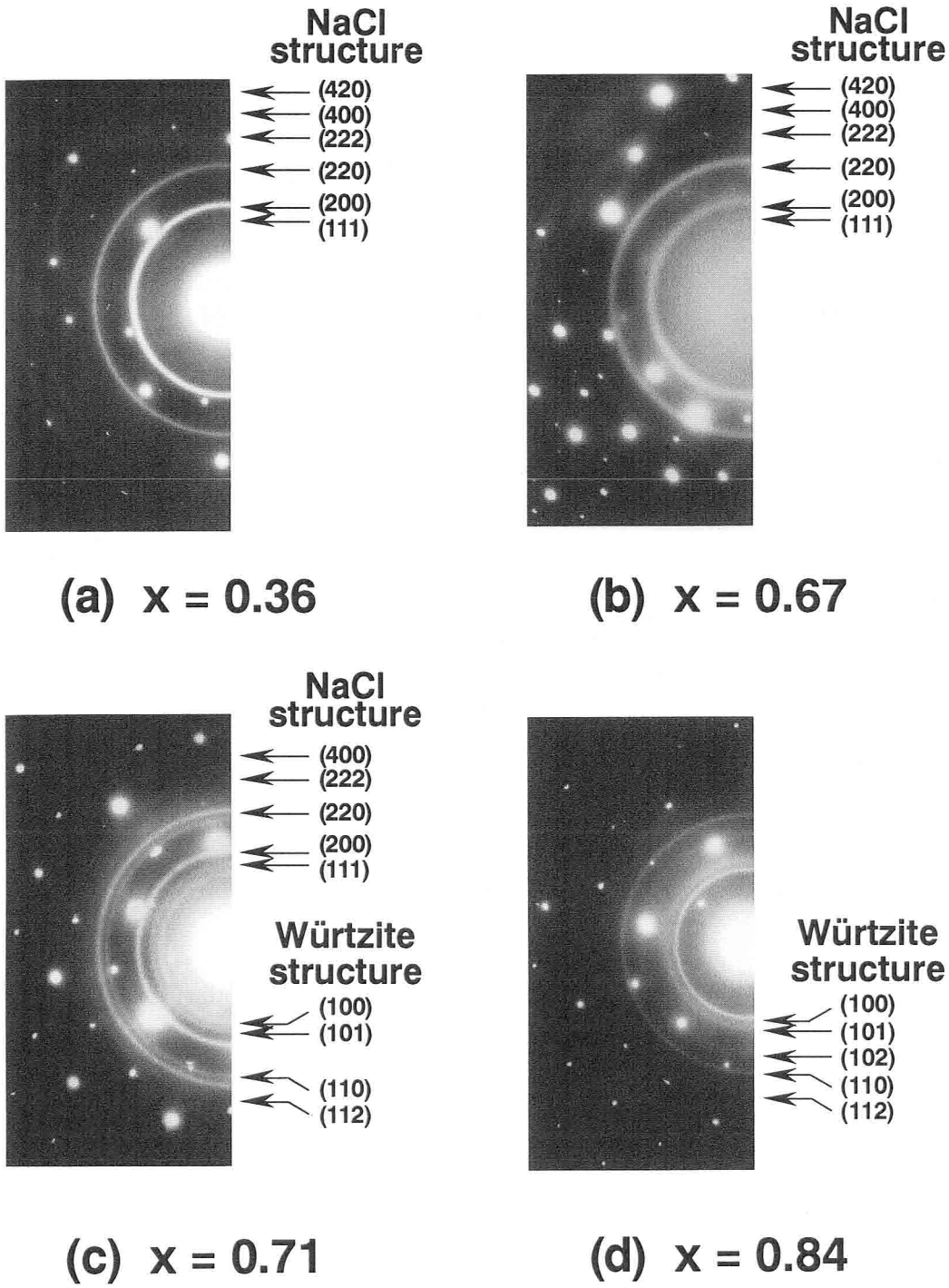


Fig.3-6. SAD patterns of $(Ti_{1-x},Al_x)N$ films at various x value prepared with 2.0keV N ion beam at a transport ratio $(Ti_{1-x}+Al_x)/N=2.0$.

構造のほかに、B4(ウルツ鉱型)構造の回折パターンも見られ、これはAlNと同様の構造である。さらに高濃度のx=0.84では、B4構造単相になっている。

3.4.3 格子定数の変化

ここで種々のx値に対する$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の格子定数変化を見てみた。Fig.3-7にSADから得られたB1構造を持つ薄膜の(220)面の面間隔d_{220}を、種々のx値に対して示す。d_{220}の絶対値自身はSADから求めたものなので、読み取りの誤差(読み取り用ルーペの最小目盛りの30%としている)も含まれるため、信頼性は高くないが、TiNのd_{220}に比較して$(Ti_{1-x},Al_x)N$のd_{220}は、xの増加とともに小さくなっていることが分かる。このような結果は、他のPVD法によって合成された$(Ti_{1-x},Al_x)N$でも確認されている[2,3,5,12,21]。

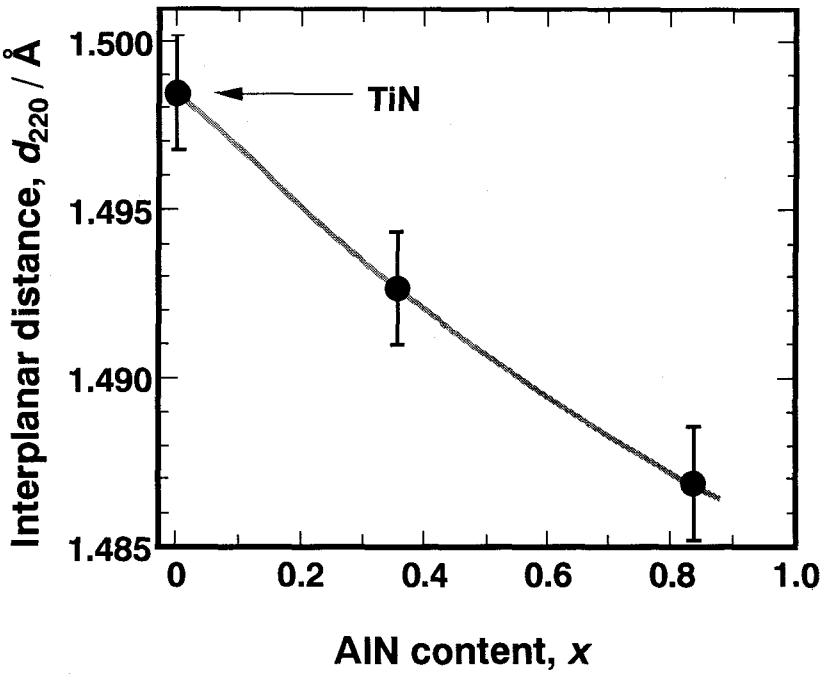


Fig.3-7. Interplanar distances d_{220} for B1-$(Ti_{1-x},Al_x)N$ films prepared at a transport ratio $(Ti_{1-x}+Al_x)/N$ kept constant at 1.0 as a function of x value (≈AlN content).

Fig.3-7に示したような格子定数の減少は、原子半径の大きなTi原子に対して原子半径の小さなAl原子が、TiNの格子中のTi原子の位置に強制的に置換固溶しているためと考えられている。イオンビームの照射によって、本来TiNには溶解度を持たないAlがTiと強制的に置換固溶することによって、TiN-AlN固溶体となり、3元系の準安定窒化物$(Ti_{1-x},Al_x)N$として存在していることになる。

これらの結果をもとに得たTi-Al-N 3元系の構造図をFig.3-8に示す。図中に示す輸送比は、蒸着中の蒸着金属に対するイオンの割合であり、成膜後の組成(窒素濃度)となるわけではない。x=0~0.67ではAlNがTiNに固溶した$B1-(Ti_{1-x},Al_x)N$の単相、x=0.71ではB1+B4の2相、さらに高濃度のx=0.84以上ではB4単相となっていることが分かる。また、実験的に確認できたAlNのTiNへの固溶限は、最大でx=0.67程度までであった。

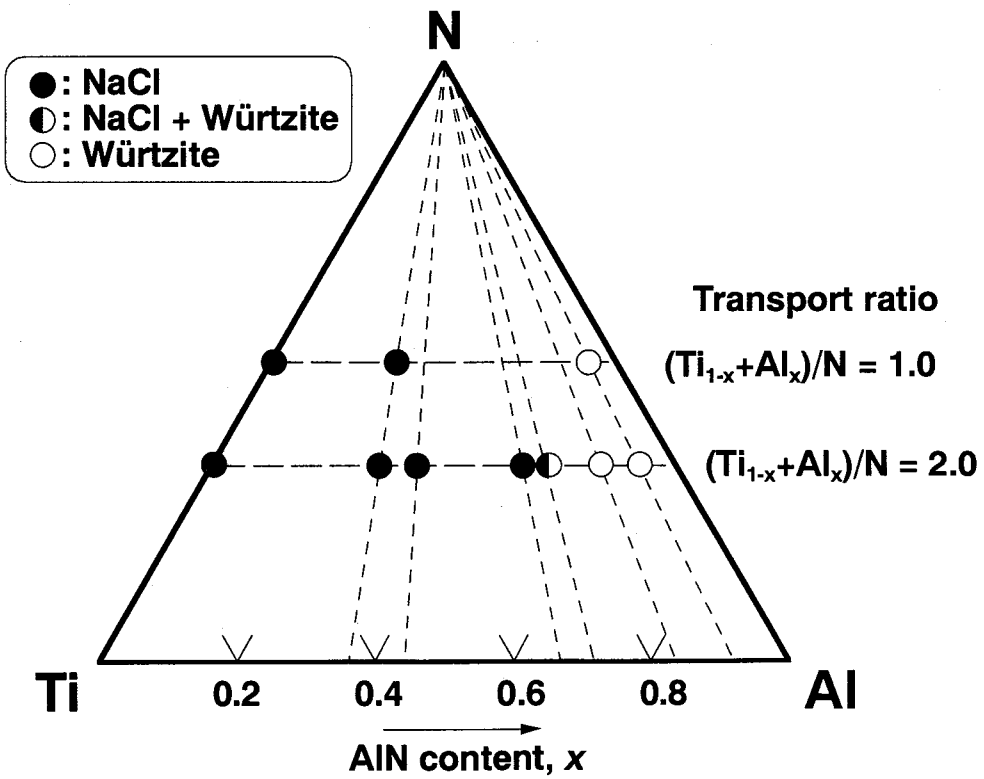


Fig.3-8. Crystal structure of the phase observed in the $(Ti_{1-x},Al_x)N$ films prepared by Ion-Beam-Assisted-Deposition.

さらに、x=0.84以上のB4構造をとる薄膜では、格子定数変化からAlN中のAl原子位置に、Ti原子が置換型で強制固溶している構造であることも確認できた。ちなみに、この新物質 B4-$(Al_{1-y},Ti_y)N$ についての報告例はわずかである。Inamuraらは、この$(Al_{1-y},Ti_y)N$の構造について詳しく議論している[22]。そして、AlNとの比較をしているが、AlNより耐水性に優れ、またバンドギャップはTiN含有率yによって2.2~2.5eV程度と変化し、AlNのバンドギャップ(5.5eV)よりも小さいことを示している。この物質の物性をより詳細に調べ、具体的な応用などについては、これからの研究に期待される。

3.5 $(Ti_{1-x},Al_x)N$ 薄膜合成でのイオンビーム照射効果

3.5.1 準安定物質の合成

3.4.1項に示したように、TiとAl(あるいはTiAl合金)の真空蒸着と、成膜室への消極的な窒素の供給のみでは、薄膜はアモルファス様であるか、あるいは平衡窒化物Ti_3AlNの形成が確認できたのみで、準安定窒化物$(Ti_{1-x},Al_x)N$ の合成は不可能であった。ところが、TiとAl(あるいはTiAl合金)の真空蒸着と同時に、窒素イオンを照射することによって、初めて準安定窒化物$(Ti_{1-x},Al_x)N$の合成に成功した。照射するイオンエネルギーは0.2~20keVまで変化させたが、AlN含有率xが低い範囲では、イオンエネルギーや輸送比といった成膜条件に左右されることなく、比較的容易に準安定窒化物$(Ti_{1-x},Al_x)N$ の合成が可能であった。

このことから、準安定窒化物$(Ti_{1-x},Al_x)N$の合成は、雰囲気窒素による反応生成法では合成できず、イオンビームの照射のような高いエネルギー付与が不可欠であると結論できる。イオンビームの照射は、高い非平衡状態の実現のために極めて有効であることが再確認できたので、このことについてさらに検討した。

3.5.2 原子のミキシング

3.4.2項にも述べたように、TiとAlの真空蒸着に窒素イオンの照射があってはじめて、薄膜が$(Ti_{1-x},Al_x)N$として結晶化できることが分かった。続いて、照射するイオンエネルギーあるいは輸送比が、$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の合成に対してどのような効果をもたらすかを検討した。

照射するイオンビームのエネルギー、あるいは輸送比を変化させて作成した$(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$薄膜の格子定数を、XRDより求めた。格子定数のイオンエネルギーによる変化をFig.3-9(a)に、輸送比による変化をFig.3-9(b)に示す。ここに示す輸送比は、分母と分子を逆にした$N/(Ti_{0.70}+Al_{0.30})$で表している。縦軸はともに(220)面の面間隔d_{220}を示している。またJCPDSカード[23]によるTiNの面間隔を上部に破線で示した。

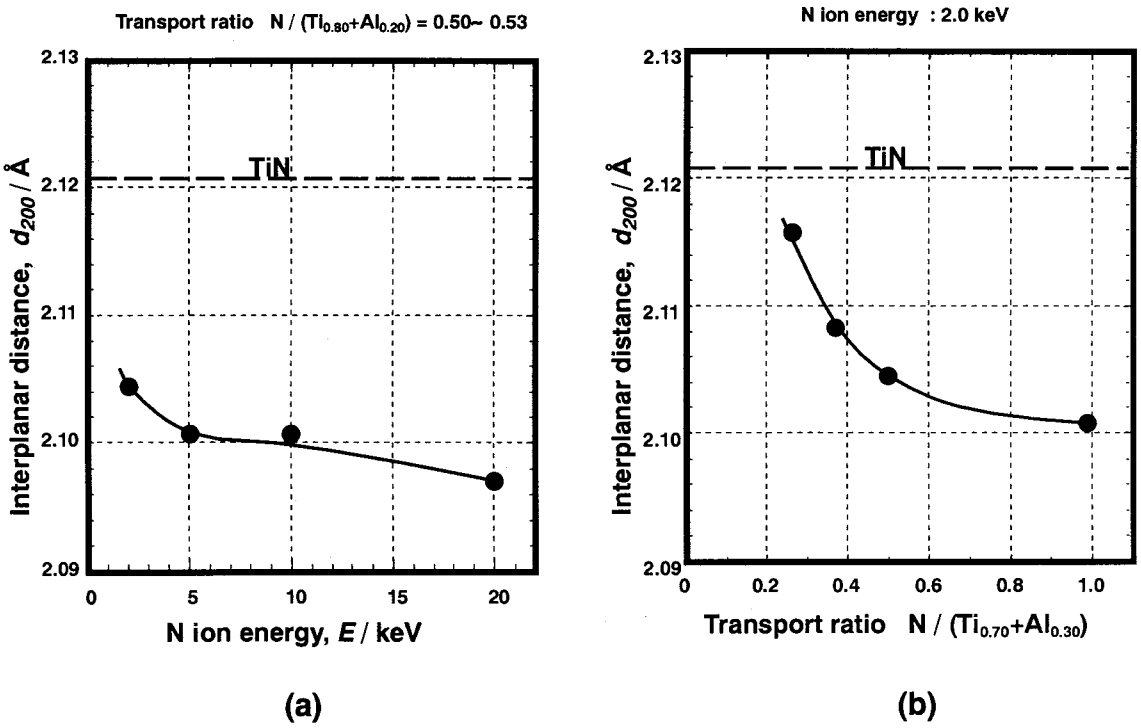


Fig.3-9. (a)Interplanar distances d_{200} for single-phase B1-structure $(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$ films prepared at a transport ratio $N/(Ti_{0.80}+Al_{0.20})$ kept constant at 0.5 as a function of N ion energy. (b)Interplanar distances d_{200} for single-phase B1-structure $(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$ films prepared with 2keV N ion beam as a function of transport ratio $N/(Ti_{0.80}+Al_{0.20})$. The broken line shows the corresponding value for bulk TiN[23].

Fig.3-9(a),(b)から分かるように、まず、第1に$(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$の面間隔(格子定数)は、TiNに比べて小さくなっている。組成分析の結果、これらの試料のAl含有量はほとんど違いが見られなかった。このことから、この格子定数の減少は、3.4.3項にも示したように、TiN中でAl原子がTi原子と強制的に置換固溶している結果と推察できる。

第2に、横軸の増加つまり、イオンエネルギーや輸送比が大きいほど、格子定数が減少している点である。多くの研究者によって$(Ti_{1-x},Al_x)N$が研究されているが、同一組成で格子定数が減少しているという報告はない。

Fig.3-9(a),(b) に示すイオンエネルギーや輸送比の増加は、成膜時のイオン照射の効果が大きいことを意味している。従って、イオン照射の効果が大きくなるに従って、原子のミキシングがより著しく起こり、そのために格子定数がより減少したものと考えられる。

3.6 バンドパラメーターによる相変化の予測の理論的検討

3.6.1 はじめに

Ti-Al-N系でのAlN含有率xと硬度および耐酸化性については、現在まで種々の方法で作成された薄膜について報告されている。例えば、Ikedaらは、アークイオンプレーティングで作成した$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜は、x=0.60ではB1構造の単相であり、x=0.70ではB1+B4の2相であると報告している[2,3]。また、x=0.60で最大の硬度と優れた耐酸化性を示すとしている。このように、本来、平衡状態ではTiN中に固溶しないAlNが、TiN中に強制的に置換固溶することにより、優れた耐酸化性と高硬度を生みだしている。さらに、固溶量が大きいほど優れた耐酸化性、高硬度を示すことが知られている。しかし、同時にAlNが固溶限を越え、B1+B4の2相共存領域になると、急激な特性の低下が見られる。このため、最良の特性を有する薄膜を得るためにも、AlNの固溶限を求めることは非常に興味深い。

しかし、$(Ti_{1-x},Al_x)N$は平衡相ではなく準安定物質なので、理論的な固溶限の予測の報告はない。また、実験的に$(Ti_{1-x},Al_x)N$の固溶限を求めた報告[2,3,5,6]がいくつかなされているが、成膜手法・条件によって固溶限が大きく異なってくる。

本研究では、以下に示すように、Makino[24]より提案されているバンドパラメーターを構造座標として構築した、結晶構造のマップにより予測されたTiNに対するAlNの最大固溶量と、本研究で実験的に求められた固溶限(x=0.67)を比較することを試みた。

3.6.2 バンドパラメーター

バンドギャップと化学結合性の関係は、数多くの研究者によって指摘されている。例えばPhillipsによると、AB型結晶のバンドギャップと、これらの構成元素のPaulingの電気陰性度X_A、X_Bの差ΔX_{AB}の間には、かなり良い比例関係が認められると指摘されている[25]。ただし、その線形性はそれほど良くない。電気陰性度は結晶構造を分類するための構造座標としても有効なパラメーターであるが、MooserとPearsonによると、構成元素の主量子数の算術平均n_{av}が良い構造座標であることを指摘している[26]。そこで、上記の両方の研究結果を考慮して、種々の化合物のバンドギャップとΔX_{AB}およびn_{av}の関係を調べると、種々の化合物のバンドギャップ実測値は関数$(\Delta X_{AB}/n_{av})^{1/2}$に対して高い線形性をもつことが経験的に示されている[27]。

Harrisonが提案している結合軌道モデルによると[28]、バンドギャップE_gは構成原子の価電子のエネルギー準位と、価電子系に対するエネルギー行列の非対角要素によって与えられる。価電子系に対するエネルギー行列は波数依存性などによって一般に解析的に解くことができないが、逆格子空間での特殊点では解析的に解くことができる場合がある。例えば、価電子がs電子とp電子からなるウルツ鉱型結晶でのΓ点(波数ベクトルk=0を満足する逆格子点)では、E_gは(3.1)式で表現される。

$$E_g = -\frac{\{e_p(c)-e_s(c)\}+\{e_p(a)-e_s(a)\}}{2} + \sqrt{\frac{\{es_s(c)-e_s(a)\}^2}{4}+\{4E_{ss}\}^2} + \sqrt{\frac{\{es_p(c)-e_p(a)\}^2}{4}+\{4E_{xx}\}^2} \quad (3.1)$$

ただし、$e_s(c)$, $e_s(a)$, $e_p(c)$および$e_p(a)$は、陽イオン性原子(c)と陰イオン性原子(a)のs電子およびp電子のエネルギーを示す。E_{ss}とE_{xx}は価電子系のエネルギー行列での非対角要素によって表現される共有結合エネルギー項である。(3.1)式の第1項は、原子が集合して結晶となることによってバンドギャップを減少させる項である。また、第2項と第3項はs電子とp電子によって形成される結合軌道と反結合軌道間のエネルギー差に相当する項である。

ここで、第0次近似として電気陰性度を使って結合軌道モデルによるバンドギャップを表現することを考える。ただし結合軌道モデルによる表現では軌道角運動量に依存した、すなわち、s電子、p電子など電子の種類に依存した表現となるので、Paulingの電気陰性度を使うことができない。そのため、軌道角運動量に依存した電気陰性度(軌道電気陰性度)を使う必要がある。ここでは、軌道電気陰性度χと擬ポテンシャル半径r_{ps}との間には、$\chi=(Z/r_{ps})^{1/2}$なる関係が成立することを考慮して、最も系統的で完備しているZungerの擬ポテンシャル半径から定義される軌道電気陰性度を使用する。

Makinoは、さらに、バンドギャップの実測値のPaulingの電気陰性度に対する関数形が、$(\Delta X_{AB}/n_{av})^{1/2}$であることを考慮して、軌道電気陰性度と結合軌道モデルによる表現の間に、(3.2),(3.3)式に示すような近似が成立するものと仮定している[27]。

$$S = \sqrt{\frac{S_{sp}(A)+S_{sp}(B)}{n_{av}}} \approx \frac{\{e_p(c)-e_s(c)\}+\{e_p(a)-e_s(a)\}}{2} \quad (3.2)$$

$$H = \sqrt{\frac{a_s}{n_{av}}}+\sqrt{\frac{a_p}{n_{av}}} \approx \sqrt{\frac{\{e_s(c)-e_s(a)\}^2}{4}+(4E_{ss})^2} + \sqrt{\frac{e_p(c)-e_p(a)\}^2}{4}+(4E_{xx})^2} \quad (3.3)$$

ただし　$a_s=\left|(Z/r_s)_A^{1/2}-(Z/r_s)_B^{1/2}\right|$、

$a_p=\left|(Z/r_p)_A^{1/2}-(Z/r_p)_B^{1/2}\right|$、

$S_{sp}(i)=\left|(Z/r_s)_i^{1/2}-(Z/r_p)_i^{1/2}\right|$、(i: A or B) .

また、r_s, r_p, n_{av} およびZは、それぞれs電子p電子に対するZungerの擬ポテンシャル半径、主量子数の平均値および原子価を示す。Sは金属的(共有結合的)性質の尺度となる物理量、Hはイオン的性質の尺度となる物理量である。

以上の仮定が成立すると、バンドギャップは軌道電気陰性度(あるいは、擬ポテンシャル半径)によって与えられると考えられる。種々のsp結合性化合物に対するバンドギャップの実測値とH-Sの関係を調べると、アルカリ金属と5B族元素との化合物を除いて高い線形関係が認められる。したがって、上記に仮定されたH(混成関数)と、S(バンド減少パラメーター)によって化合物の化学結合状態を近似的に表現できる。また、これらのパラメーターはバンドパラメーターと名づけられている。

3.6.3 TiN-AlN 擬2元系窒化物の相変化の予測

バンドパラメーターを構造座標に選択することによって、基本的な結晶構造をもつ数多くのAB型化合物が、約90%の精度で分類できることが指摘されている[29]。この構造マップでは、組成因子: $f_{inv.}=4N_AN_BX_AX_B/(N_AX_B+N_BX_A)^2$ をバンドパラメーターに乗じた構造座標を使用している。この構造マップから、擬2元系窒化物の最大固溶量を予測するために必要な、部分結晶構造マップをFig.3-10に示す[24]。擬2元系窒化物でのB4型構造をもつ窒化物(ここではAlN)の最大固溶量は、この部分構造マップを使用して予測することができる。Fig.3-10でのB1型結晶構造の領域とB4型結晶構造の領域の境界線は、原点を通る直線で与えられ、その勾配はB1型結晶構造のMnOおよびHfNと、B4型結晶構造のBeOおよびGaNに対応する座標値から得られるH/S比の平均値によって決定される。

任意の窒化物MN(ここではTiN)の点とAlNの点との線分と、この境界線との交点に対応する座標の値を決定する。この座標値を以下に示す(3.4)式に代入することによって、TiNへのAlNの最大固溶量xが決定できる。

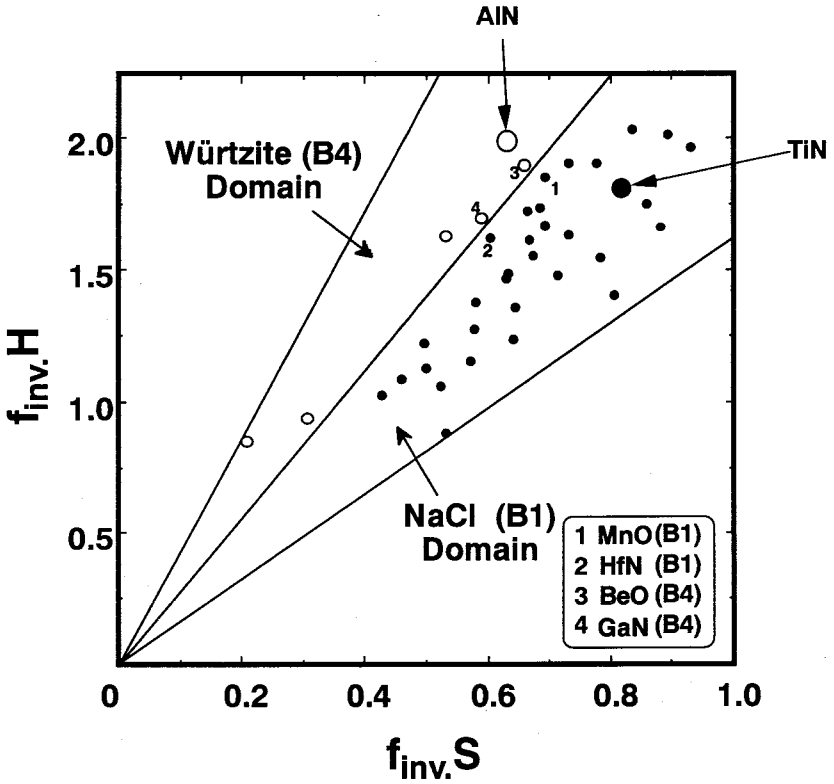


Fig.3-10. Structure map for AB compounds with B1 and B4 structures by two band parameters [24].

$$x = \frac{f_{inv.(MN)}(2.78S_{MN} - H_{MN})}{f_{inv.(AlN)}(H_{AlN} - 2.78S_{AlN}) - f_{inv.(AlN)}(H_{MN} - 2.78S_{MN})} \tag{3.4}$$

これからTiN−AlN擬２元系の場合、B1構造を保持してTiNに固溶できるAlNの最大固溶量は約x=0.65と予測される。

本研究では3.4.2項に示したように、TiNに対するAlNの最大固溶量は約x=0.67であった。組成分析法の誤差などを考えると、ほぼ理論予測に近い組成で、B1構造単相からB1+B4の２相領域への境界があるものと考えられる。

ここに示す理論的な固溶限の予測値x=0.65は、化学量論的組成つまり、(Ti+Al):N=1:1の場合に、x=0.65を境界にして、それ以下ではTiN中にAlNが固溶したB1構造を持つ擬２元系$(Ti_{1-x},Al_x)N$単相、それ以上ではAlN中にTiNが

固溶したB4構造を持つ$(Al_{1-y},Ti_y)N$単相になることを意味している。

しかし、固溶限付近の組成を持つ薄膜は、エネルギー的に最も不安定であるために、安定相である2相(B1+B4)に容易に分解することが推測される。実際の成膜プロセスでは、十分な冷却速度や圧力効果が得られない場合もあり、また成膜温度によって、準安定状態の凍結が困難になり、原子の移動・拡散が可能となる。$(Ti_{1-x},Al_x)N$系ではB1+B4の2相共存状態になることによって系のエネルギーを下げるが、過去の報告で実験的に求められた固溶限が、x=0.50~0.60程度以下となるのは、各成膜プロセスで、完全な凍結状態が得られていないためであると推察される。

このような観点から考えると、本研究で実験的に求めた固溶限x=0.67が理論的予測x=0.65とほぼ一致していることは、イオンビーム支援蒸着法が理想的に凍結された準安定状態を実現できる方法であることを示唆している。

3.7 特性評価

3.7.1 超微小硬度試験

薄膜の硬度試験には一般的に、ビッカースやヌープ硬度試験機を使用し、基板の影響を最小限にするために、5~10g程度の低荷重で測定する。しかしJIS規定[30,31]では、材料(ここでは薄膜)自身の硬度を測定するには、圧痕の深さの約10倍以上の深さが必要とされている。

薄膜が数μm程度であれば、ビッカース硬度試験機で測定が可能であるが、膜厚が1μm以下になると、ビッカース硬度試験機での測定は困難である。なぜならば、1μm以下の硬質薄膜の場合、基板の影響を最小限にするには5g以下の荷重で測定する必要があるからである。仮にこのような荷重で測定をすると、圧痕の大きさの判定自身に大きな誤差が含まれることになる。さらに、低荷重になればなるほど圧子の先端形状が大きく影響する。ビッカースやヌープ硬度試験機の圧子は、四角錐をしているので、厳密に尖った先端形状が得にくい。そこで本研

究では、超微小硬度試験機(CSIRO製 UMIS-2000)を使用した。圧子には理想的な先端形状が得やすい三角錐圧子(Berkovich)で、より先端形状が理想的な未使用の圧子を使用した。圧子が試料に押し込まれると、その時の加重と、圧子の変位量が自動的に記録される仕組みになっている[32,33]。

Fig.3-11に押し込み深さと荷重の曲線の模式図を示す。この除荷重時(Unloading)の曲線の上部 1/3 から得た回帰直線より h_p を計算し、(3.5),(3.6)式によって硬度を算出することができる。

$$H = F/A \tag{3.5}$$

$$A = k\ h_p^2 \tag{3.6}$$

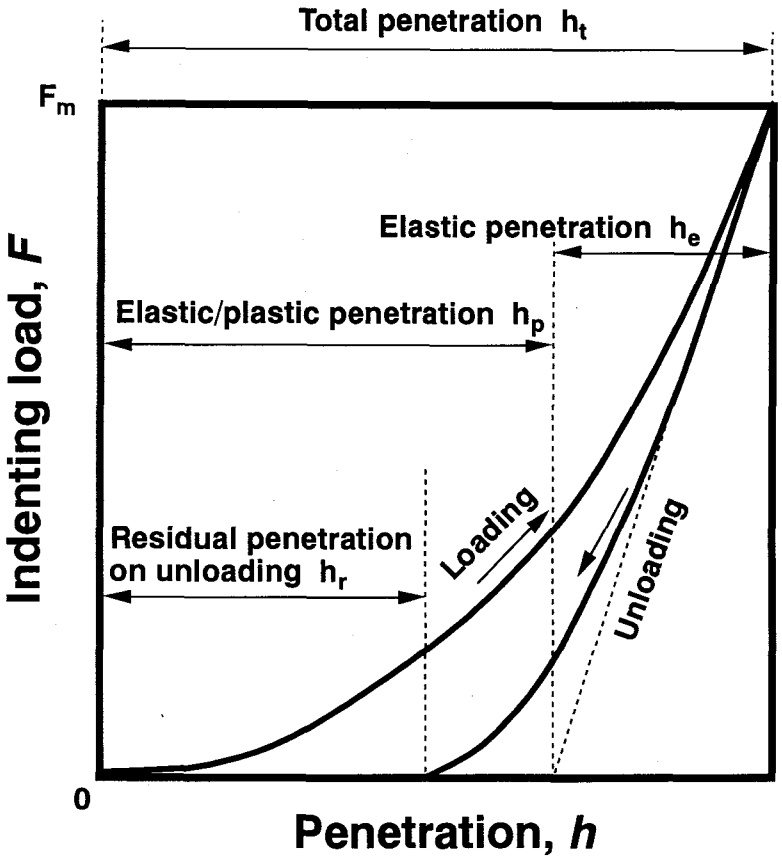


Fig.3-11. A schematic load-unload curve for a material when indented with a Berkovich indenter. This figure illustrate the elastic, plastic and residual components of the total penetration of an indenter into the surface.

ここで、Aは圧子の接触面積、kは圧子形状による定数(=24.5)である。硬度HはGPa単位で示されるが、一般的なkgf/mm^{2}に変換してある。厳密にはビッカース硬度やヌープ硬度とは異なり、ビッカース硬度当量と考えるのが正しい。

測定は、最大荷重(Fig.3-11のF_m)を0.1gに設定し、各試料とも10点測定した。圧痕の深さが約500Å程度と極めて微小領域での測定であるので、薄膜の表面形態、不均一性が大きく影響する。

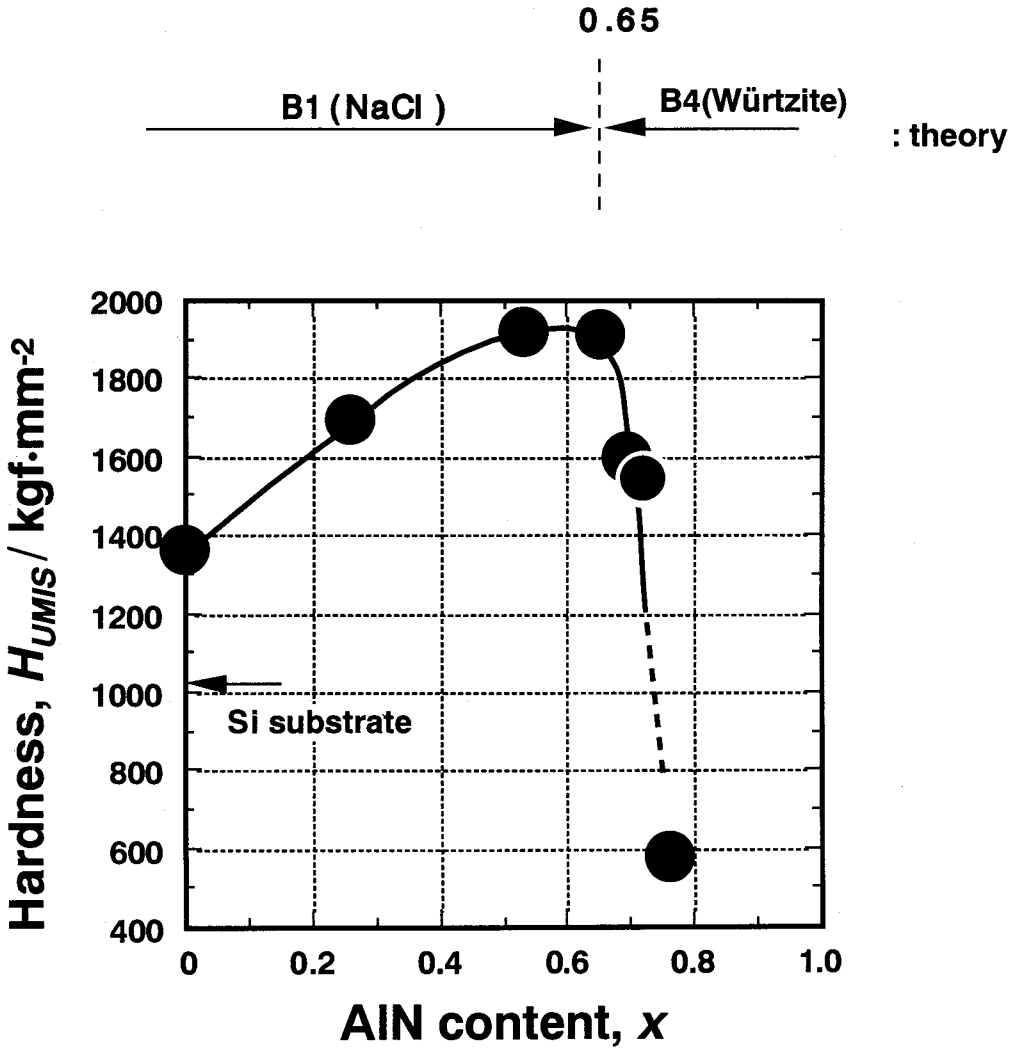


Fig.3-12. Change in UMIS hardness of $(Ti_{1-x},Al_x)N$ films with the various x value (≈ AlN content).

イオンエネルギー15keV、輸送比$(Ti_{1-x},Al_x)/N=0.5$でx値(AlN含有率)を変化させて成膜した$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の超微小硬度をFig.3-12に示す。図中にはSi(111)基板の硬度も併せて示した。横軸は蛍光X線分析により求めたx値である。

TiN(x=0)と比較して、xが増加するに従って、硬度の増加がみられる。この硬度の増加については次項3.7.2でさらに考察する。硬度は、x=0.60程度で最大となり、x=0.65以上で急激に低下している。この急激な低下の原因は、薄膜がB1+B4の2相に分離しているためと思われる。

3.7.2 AlNの強制固溶による硬化の考察

前項のFig.3-12に示したようにTiN中にAlNが固溶することによって硬度の増加がみられた。このような現象自体は、多くの研究者によって報告されている[2,3,6]。しかし、その現象のメカニズムについての議論は今まであまりなされていない。ここでは古典的転位論による考察と、体積弾性率からの考察をする。

材料の強度を決定する上で、結晶中に存在する転位の動きやすさが左右するということは金属学の基礎として知られている。いま、TiN中のTi原子の一部がAl原子に置換されると、原子半径および弾性定数の違いから、結晶のひずみ場に変化が生じる。これによって生じたひずみエネルギーの増加は、パイエルスポテンシャルの増加、つまり転位の動きを束縛するものとなる。$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の硬化も、このような転位論による置換型固溶体の固溶体硬化モデルで説明ができる。しかし、ここでは、もう一歩踏み込んだ議論をする。

Cohenの報告[34]によると、四面体配位を有するAB型化合物の体積弾性率B(GPa)は、原子間距離d(Å)に大きく依存していて、(3.7)式で示されている。

$$B = 1761\ d^{-3.5} \qquad (3.7)$$

この(3.7)式から、原子間距離が小さくなるほど、体積弾性率が増加することになるので、原子間距離が短くなるほど原子間に作用するポテンシャル、すなわちA-B間の結合力が強くなることを示している。ただし、このような関係式にはｄ電子の効果が考慮されていないので、直接的にTi-Al-N系に適用できない。しかしながら、一般的に原子間距離が小さくなると化合物の体積弾性率は大きくなる傾向がある[35]。また、べき数-3.5については多くの議論がかわされているが[35]、いずれの議論でもおおむね-3～-4程度であり、格子定数の増減と体積弾性率の大小の関係に変わりはないので、本研究では(3.7)式により簡単に考察する。

Fig.3-7に示すように、TiN中にAlNが置換的に強制固溶されることによって、格子定数が減少することが明らかである。すなわち、(3.7)式に従ってこの格子定数の減少が、体積弾性率を増加させることになる。そして物質の硬度は、転位の動きにくさのほかに体積弾性率に大きく関係しており、格子定数自身が小さくなっているために、Fig.3-12に示されるように、TiNよりも$(Ti_{1-x},Al_x)N$が高硬度であるという結果になっているものと考えられる。

3.7.3 高温酸化試験

$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の1つの特徴である耐高温酸化性を、酸化増量試験によって調べた。Si基板では加熱時の酸化によって基板自身が酸化してしまうために、酸化重量変化の無視できるPt板(純度99.98%)を使用した。Pt基板(6mm×7mm)上に薄膜が5mm×5mm成膜できるような基板ホルダーを用意し、$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜試料を作成した。条件は、AlN含有率x=0.30、輸送比$(Ti_{0.70}+Al_{0.30})/N=2.0$、イオンエネルギー20keV、膜厚約7000Åで成膜したものである。比較のために同様の条件でTiN(x=0)試料も作成した。自動記録式熱天秤(島津製作所製TGA-51H)により酸化増量を測定した。測定は大気中で、5K/min.の速度で900℃まで昇温し、酸化増量を10μgの感度で測定した。

Fig.3-13に温度に対する酸化増量をTiNのものと比較して示す。TiNはこれま

で言われているのと同様に、700℃程度から急激に酸化が始まるのに対し、$(Ti_{0.70},Al_{030})N$は900℃まで大きな変化を示していない。これは酸化試験中、薄膜上にAlの酸化物が形成されることにより拡散バリアとなって、さらなる酸化をくい止め、耐酸化性を向上させているものと考えられる。Ikedaら[2,3]もイオンプレーティングで作成した$(Ti_{0.75},Al_{0.25})N$は750℃で酸化が開始すると報告している。

現在まで$(Ti_{1-x},Al_x)N$の耐酸化性がTiNよりも優れているというのは、Al_2O_3の酸素に対しての拡散バリアの効果であると、一般的に説明されてきた。しかし、近年、TiNにAlNが固溶することによって、固溶体の電子状態が変化することによるものであるという報告[36]もなされている。この研究結果に従うと、Tiの価電子がAlNの固溶によって安定化され、その結果としてTiO_2の形成を困難にしている。すなわちTi-Al-N系ではTiの酸化性が低下するために、TiNと比較して$(Ti_{1-x},Al_x)N$は、耐酸化性が向上するものと考えられる。

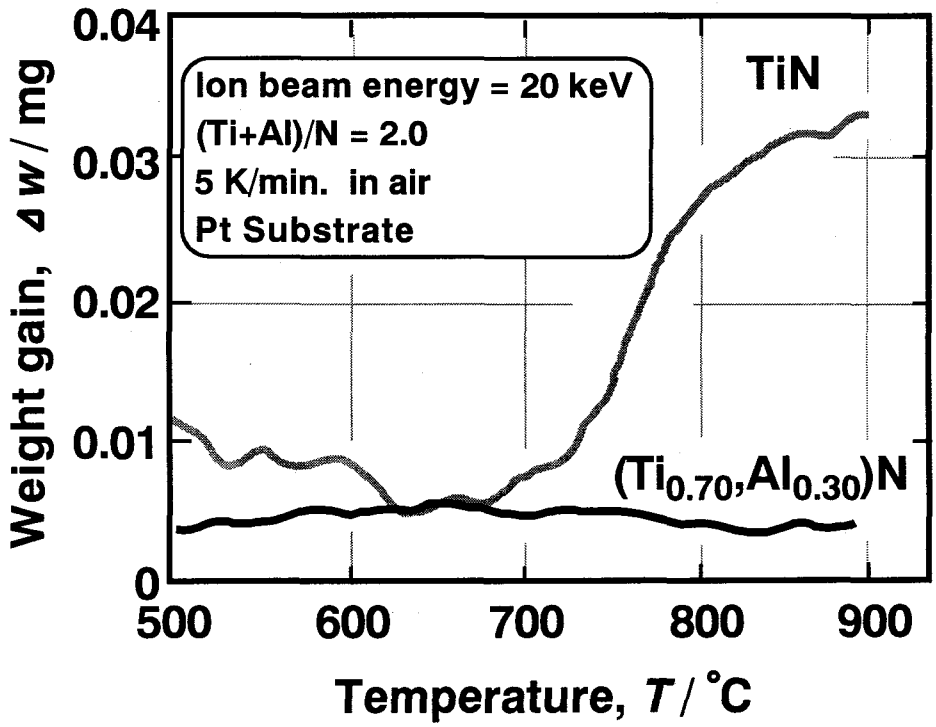


Fig.3-13. Oxidation curve of $(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$ film compared with that of TiN film as a function of temperature.

3.7.4　高温での相変化

イオンビーム支援蒸着法で作成した薄膜あるいは、イオン注入した試料をアニーリング処理するという手法はよくなされている。ここに言うアニーリングとは、加工組織や内部応力の除去あるいは均質化等の目的で、鉄鋼材料の分野で使われる「焼なまし」というよりはむしろ、一定の温度で加熱保持することによって、非平衡状態で合成された材料を平衡状態に近づける目的の熱処理である。だが、ここでは一般的に薄膜の分野で使われている「アニーリング」という言葉を使うことにする。

イオンビームを使用して作られた種々の薄膜をアニーリングすると、成膜過程での非平衡プロセスで作られた材料は平衡状態に近づくことになる。多くの研究者によって、$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜を高温雰囲気にさらすことによって、酸化が観察されている。Ikedaらは、TiN薄膜を大気中で高温保持した場合、XRDでTiN薄膜は600℃程度から正方晶TiO_2の形成がみられ、$(Ti_{0.50},Al_{0.50})N$薄膜では900℃で正方晶TiO_2、1000℃で三方晶Al_2O_3がみられたと報告している[2,3]。

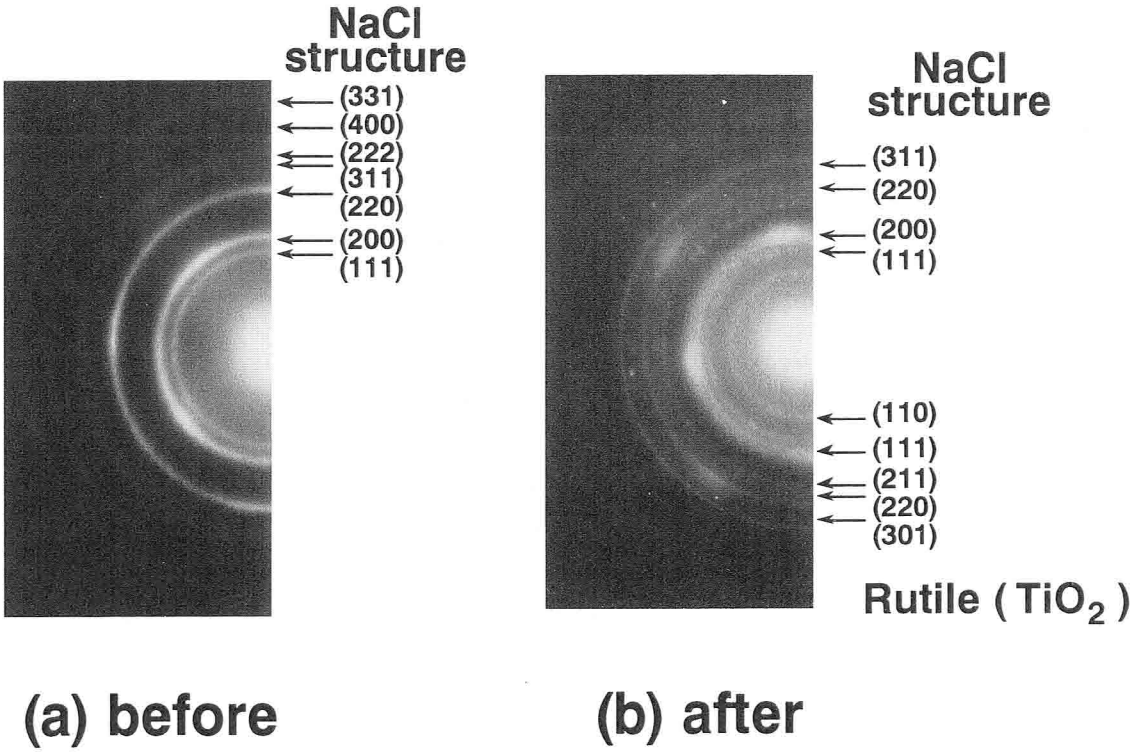


Fig.3-14. SAD patterns of $(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$ film annealed at 900°C for 1hr
(a) before annealing; (b) after annealing.

本研究では、$(Ti_{0.70},Al_{0.30})N$薄膜を真空中で高温保持し、TEM観察をした。700、800℃の加熱ではSADに変化はみられず、900℃-1時間のアニーリング処理によって、SADに変化がみられた。この熱処理後のSADを、熱処理前と比較してFig.3-14に示す。またその解析の結果をTable3-3に示す。熱処理時の構造としては、(Ti,Al)NとTiO_2と同定された。そして結晶性Al_2O_3の回折はみられなかった。

Table 3-3. Lattice spacing of SAD shown in Fig.3-14 compared with reported values[23,37].

Observed value		JCPDS 21-1276 (Rutile)			JCPDS 38-1420 (TiN)		
d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	hkl	d(Å)	Int.	hkl
3.29	s	3.247	100	110	...	...	...
2.48	s	2.487	50	101	2.449	72	111
2.28	vs	2.297	8	200	...	...	...
2.14	vs	2.188	25	111	2.121	100	200
...	...	2.054	10	210	...	...	...
1.69	m	1.687	60	211	...	...	...
1.60	m	1.624	20	220	...	...	...
1.50	vs	1.480	10	002	1.500	45	220
...	...	1.453	10	310	...	...	...
...	...	1.424	2	221	...	...	...
1.38	w	1.356	20	301	...	...	...
...	...	1.347	12	112	...	...	...
1.31	vs	1.304	2	311	1.279	19	311
1.22	s	1.244	4	202	1.225	12	222
...	...	1.201	2	212	...	...	...

vs:very strong s:strong m:medium w:weak

3.8 スピノーダル分解と経時変化

Fig.3-8あるいはバンドパラメーターを軸にとって作成した、結晶構造マップから予測されたように、AlNの最大固溶量はx=0.65程度である。しかし、x=0.67の試料を約半年の間、室温で放置(自然時効)させ、再度SADで解析した結果、2相に分離していた。Fig.3-15(a),(b)に成膜直後と自然時効後のSADを示す。時効前のFig.3-15(a)は、x=0.36のSADのリング(Fig.3-6(a))と比較して、回折リングがブロードになっていることが分かる。

この理由としては以下のようなことが挙げられる。

(1) 薄膜自身が歪みを持っている。

(2) 結晶子が微細になっている。

(3) 組成のゆらぎがあるため、微妙に格子定数のずれた結晶子が存在している。

Si基板上に成膜した$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜は、全く反りを示していなかったことから、立方晶窒化ホウ素薄膜のように薄膜自身が応力を持っているとは考えにくい。

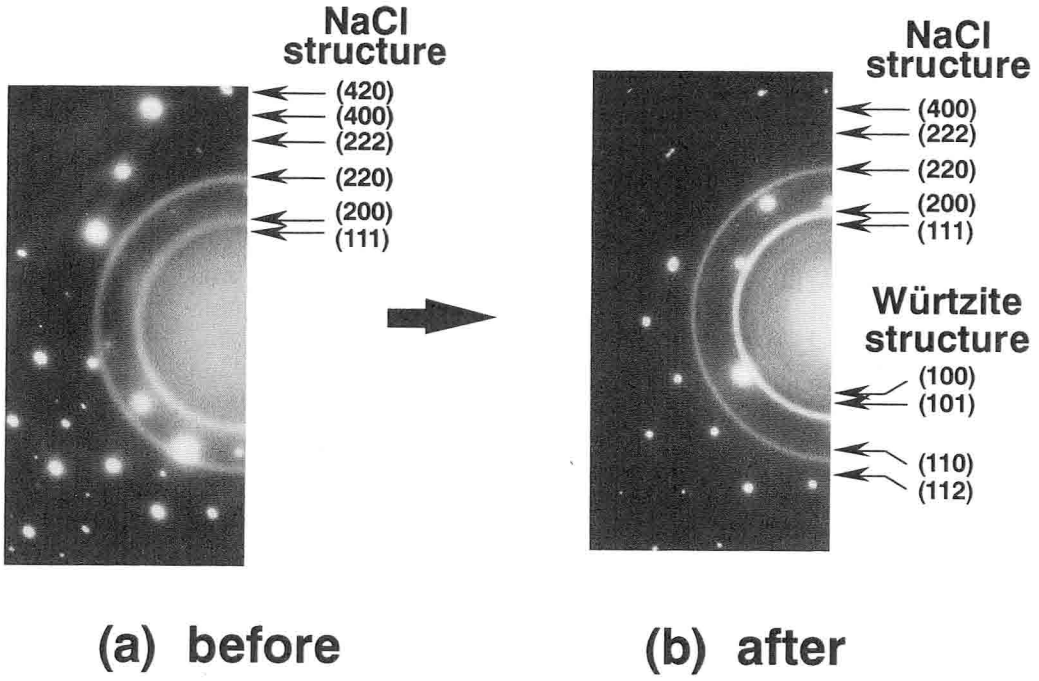


Fig.3-15. Change in SAD of $(Ti_{0.33},Al_{0.67})N$ film by natural aging, (a) before aging; (b) after aging.

また、x値によって結晶子サイズが大きく異なるとも考えにくい。このことから、Fig.3-15(a)に見られたブロードな回折リングの原因としては、理由(1)、(2)ではなく、理由(3)の可能性が強い。AlN含有率が最大付近での薄膜は、かなり不安定なことが予想され、それがAlN濃度の高いB1型(Ti,Al)NとAlN濃度の低いB1型(Ti,Al)Nにスピノーダル分解することによって、系の自由エネルギーを下げ、安定化に向かっているものと考えられる。Adibiら[38,39]は、マグネトロンスパッタによって作成した$(Ti_{0.5},Al_{0.5})N$薄膜がスピノーダル分解することを高分解能透過型電子顕微鏡によって観察されている。このようなスピノーダル分解をともなう準安定物質$(Ti_{1-x},Al_x)N$の分解過程を模式的に示すとFig.3-16のようになる。

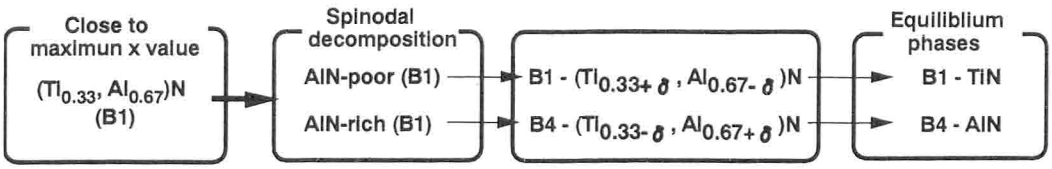


Fig.3-16. Considerable decomposition path of $(Ti_{0.33},Al_{0.67})N$ film through the aging.

B1-$(Ti_{0.33},Al_{0.67})N$ 薄膜がスピノーダル分解を起こしてAlN濃度にゆらぎが生じ、AlN欠乏とAlN過剰領域、つまりB1-$(Ti_{0.33+\delta}, Al_{0.67-\delta})N$とB1-$(Ti_{0.33-\delta}, Al_{0.67+\delta})N$が生成する。AlN欠乏領域はそのままB1構造の(Ti,Al)Nとして存在する。AlN過剰領域は不安定であるので、B4-$(Ti_{0.33-\delta}, Al_{0.67+\delta})N$型、言い換えれば、AlNにTiNが固溶した構造に変化する。このような過程をとった結果、Fig.3-15(b)に示すようにB1+B4の2相に分解したものと考えられる。それらが平衡状態として、最終的にTiNとAlNになるものと考えられる。

さらに、スピノーダル分解を促進させるもう1つの理由に酸化が考えられる。つまり、TiよりAlの方が酸化されやすいことにより、酸化によって$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜中でのTiN含有量が減少し、AlN過剰の$(Ti_{1-x},Al_x)N$の形成によってスピノーダル分解が促進されるものと考えられる。成膜後、約2年経過した試料の薄膜で、Fig.3-17に示すようにSADで酸化物の存在を示唆するようなハローパターンが確認された。またFig.3-18に示すように、XRDでも同様のハローパターンが観察されている。成膜時に混入する約10at.%程度の酸素が影響していると思われ

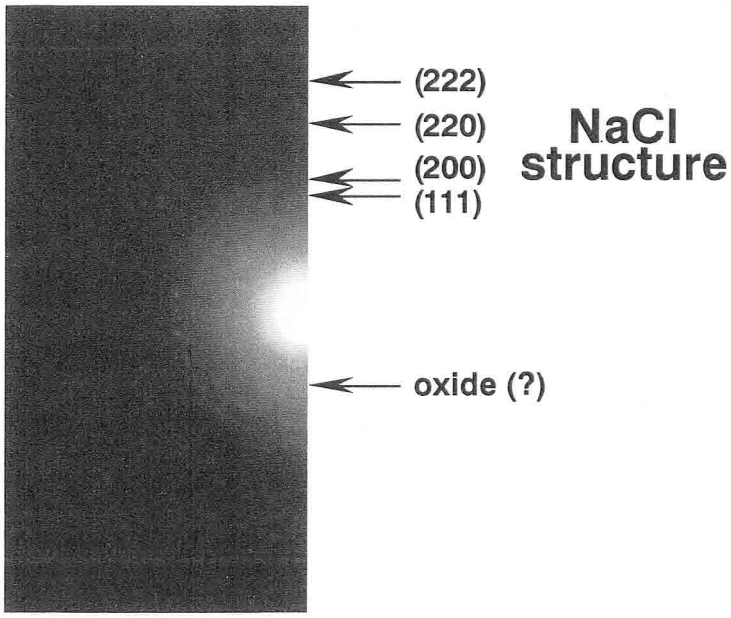


Fig.3-17. SAD pattern of aged (Ti,Al)N film.

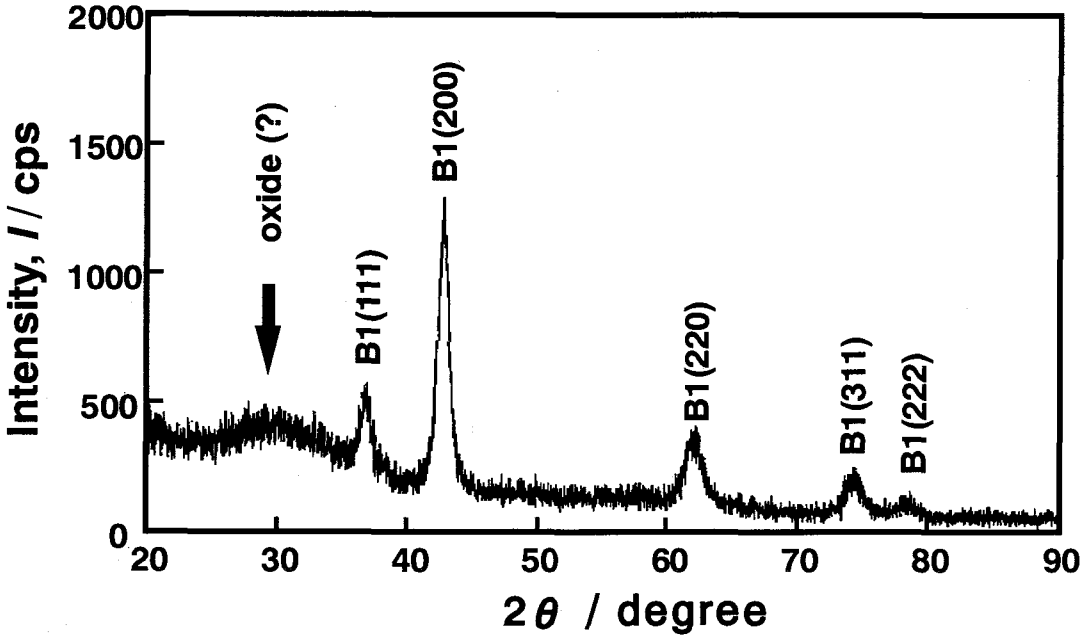


Fig.3-18. XRD pattern of aged (Ti,Al)N film.

るが、結晶粒が微細(200 Å程度)であるため、大気中での酸化の結果、酸素の拡散も起こりやすいものと考えられる。

Ichimuraらの酸化実験[4] の結果からも明らかなように、$(Ti_{1-x},Al_x)N$ では、先ず、TiがAlよりも先に酸化することが考えられる。つまり、$(Ti_{1-x},Al_x)N$ で酸化が起こりTiO_2が生成することにより結晶粒のAl濃度が上がり、Al濃度が最大付近での薄膜では、固溶限を越えてしまうために2相に分離してしまうことが予想される。

多くの研究者によって合成が試みられてきた$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜であるが、B1構造を保つことのできる範囲でのAlN最大固溶量付近での薄膜が、硬度あるいは耐酸化性の観点から優れていることが示されてきた。しかし、実際に切削工具などにコーティングされる$(Ti_{1-x},Al_x)N$の使用環境では、繰り返しの熱履歴を考慮する必要があり、スピノーダル分解等による性能劣化を研究することが要求される。今後さらに厳密な現象の解明のために、酸素を含めたTi-Al-N-Oの4元系での詳細な研究が望まれる。

3.9 まとめ

TiとAlの真空蒸着と、窒素イオンの同時照射によるイオンビーム支援蒸着法によって$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜を作成した。TiN中に、平衡状態では固溶しないAlNが、窒素イオンの照射によってはじめて固溶し、準安定の窒化物$(Ti_{1-x},Al_x)N$として合成された。TEM観察のSADの結果から、$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜は、TiN中の結晶格子中のTi原子の一部がAl原子に置換して、強制固溶していることが確認できた。

$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の合成では、イオンビーム照射の付与が大きいほど原子のミキシングがより効果的に働いていることが明らかになった。

TiNに対するAlNの固溶限は$x=0.67$であることが確認できた。またこの固溶限は、電子論による予測と良い一致を示した。

$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜はTiNと比較して硬度が優れていることが確認された。これはTiN中へのAlNの強制固溶によるもので、金属学的な転位論による固溶硬化のメカニズム、あるいは格子定数の減少による体積弾性率の増加で説明された。

$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜はTiNと比較して高温酸化特性が優れていることが確認できた。また高温での酸化はTiO_2の形成として確認された。

$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜は本来準安定物質であるために、平衡状態へ向かう相分離が予想されるが、その1つのプロセスとしてスピノーダル分解が考えられた。

＜参考文献＞

1) 松島 忠久、斉藤 一男、武井 厚、石田 章、“イオンプレーティング法により作成したTi−Al薄膜と窒素イオン注入によるその表面改質”, 日本金属学誌, 第53巻 (1989) 685.

2) T.Ikeda and H.Satoh, “Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method”, Thin Solid Films, 195 (1991) 99.

3) 池田 孜、佐藤 廣士、“PVD法によって作成したTi−Al−N系硬質膜の高温酸化特性と耐磨耗性”, 日本金属学会誌, 第57巻 (1993) 919.

4) H.Ichimura and A.Kawana, “High-temperature oxidation of ion-plated TiN and TiAlN films”, Journal of Materials Research, 8 (1993) 1093.

5) U.Wahlstrom, L.Hultman, J.E.Sundgren, F.Adibi, I.Petrov and J.E.Greene, “Crystal growth and microstructure of polycrystalline $Ti_{1-x}Al_x$ alloy films deposited by ultra-high vacuum dual-target magnetron sputtering”, Thin Solid Films, 235 (1993) 62.

6) Y.Tanaka, T.M.Gur, M.Kelly, S.B.Hagstrom and T.Ikeda, “Structure and properties of $(Ti_{1-x}Al_x)N$ films prepared by reactive sputtering”, Thin Solid Films, 228 (1993) 238.

7) W-D.Münz, T.Hurkmas, G.Keirer and T.Trinh, “Comparison of TiAlN coatings grown by unbalanced magnetron and arc bond sputtering techniques”, Journal of Vacuum Science and Technology, A11 (1993) 2583.

8) W-D.Münz, “Titanium aluminum nitride films : A new alternative to TiN coatings”, Journal of Vacuum Science and Technology, A4 (1986) 2717.

9) T.Leyendecker, O.Lemmer and S.Esser, “The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools”, Surface and Coatings Technology, 48 (1991) 175.

10) H.Ichinose and A.Kawana, “High-temperature oxidation of ion-plated TiN and TiAlN films”, Journal of Materials Research, 8 (1993) 1093.

11) D.McIntyre, J.E.Greene, G.Håkansson, J.-E.Sundgren and W.-D.Münz, “Oxidation of metastable single-phase polycrystalline $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ films: Kinetics and mechanisms”, Journal of Applied Physics, 67 (1990) 1542.

12) O.Knotek, M.Bohmer and T.Leyendcker, “On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films”, Journal of Vacuum Science and Technology, A4 (1986) 2695.

13) J.C.Schster and J.Bauer, “The Ternary System Titanium-Aluminum-Nitrogen”, Journal of Solid State Chemistry, 53 (1984) 260.

14) W.Jeitschko, H.Nowotny and F.Benesovsky, “Ti_2AlN, eine stickstoffhaltige H-Phase”, Monatshefte für Chemie und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften, 94 (1963) 1198.

15) "Binary Alloy Phase Diagrams", Editor-in-chief T.B.Massalski, ASM International, Ohio USA (1990).

16) H.D.Lee and W.T.Petuskey, "New Ternary Nitride in the Ti-Al-N System", Journal of the American Ceramic Society, 80 (1997) 604.

17) M.W.Barsoum and J.C.Schuster, "Comment on "New Ternary Nitride in the Ti-Al-N System" ", Journal of the American Ceramic Society, 81 (1998) 785.

18) H.D.Lee and W.T.Petuskey, "Reply to "Comment on 'New Ternary Nitride in the Ti-Al-N System' " ", Journal of the American Ceramic Society, 81 (1998) 787.

19) M.H.El-Sayed, M.Naka and J.C.Schuster, "Interfacial Structure and Reaction Mechanism of AlN/Ti Joints", Journal of Materials Science, 32 (1997) 2715.

20) Powder Diffraction File, JCPDS International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: Ti_3AlN (37-1140).

21) J.R.Roos, J.P.Celis, E.Vancoille, H.Veltrop, S.Boelens, F.Jungblut, J.Ebberink and H.Homberg, "Interrelationship between processing, coating properties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (Ti,Al)N coatings", Thin Solid Films, 193/194 (1990) 547.

22) S.Inamura, K.Nobugai, F.Kanamaru and S.Emura, "Preparation of wurtzite-type $Al_{1-x}Ti_xN(0 \leq x \leq 0.17)$ Thin Films by Rf-sputtering and Their Optical Absorption", Chemistry Express, 2 (1987) 539.

23) Powder Diffraction File, JCPDS International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: TiN (38-1420).

24) Y.Makino, "Application of Band Parameters to Materials Design", ISIJ International, 38 (1998) 925.

25) J.C.Phillips, "Ionicity of the Chemical Bond in Crystals", Reviews of Modern Physics, 42 (1970) 317.

26) E.Mooser and W.B.Pearson, "On the Crystal Chemistry of Normal Valence Compounds", Acta Crystallographica, 12 (1959) 1015.

27) Y.Makino, "Interpretation of band gap, heat of formation and structural mapping for sp-bonded binary compounds on the basis of bond orbital model and orbital electronegativity", Intermetallics, 2 (1994) 55.

28) W.A.Harrison, "*Electronic Structure and The Properties of Solids*", Freeman, San Francisco, 1980.

29) Y.Makino, "Structural mapping of intermetallic compounds and bond character", Materials Science and Engineering, A192/193 (1995) 77.

30) JIS規格, "ビッカース硬さ試験—試験方法; Z 2244".

31) JIS規格, "ヌープ硬さ試験—試験方法; Z 2251".

32) T.J.Bell, J.S.Field and M.V.Swan, "Precision hardness & elastic modulus measurement of thin films & cross-sections", Materials Forum, 17 (1993) 127.

33) T.J.Bell, A.Bendeli, J.S.Field, M.V.Swan and E.G.Thwaite, "The Determination of Surface Plastic and Elastic Properties by Ultra Micro-indentation", Metrologia, 28 (1991/92) 463.

34) M.L.Cohen, "Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solid", Physical Review B, 32 (1985) 7988.

35) S.Uehara, T.Masamoto, A.Onodera, M.Ueno, O.Shimomura and K.Takemura, "Equation of state of the rocksolt phase of Ⅲ−V nitrides to 72GPa or higher", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 58 (1997) 2093.

36) S.Inamura, "Crystal Chemistry and Properties of Double Metal Nitride in the TiN-AlN System", Ph.D. Thesis, The Institute of Science and Industrial Research, Osaka University.

37) Powder Diffraction File, JCPDS International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: Rutile-TiO_2 (21-1276).

38) F.Adibi, I.Petrov, L.Hultman, U.Wahlström, T.Shimizu, D.McIntyre and J.-E.Sundgren, "Defect structure and phase transition in epitaxial metastable cubic $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ alloys grown on MgO(001) by ultra-high-vacuum magnetron sputter deposition", Journal of Applied Physics, 69 (1991) 6437.

39) L.Hultman, G.Håkansson, U.Wahlström, J.-E.Sundgren, I.Petrov, F.Adibi and E.Greene, "Transmission electron microscopy studies of microstructural evolution, defect structure, and phase transitions in polycrystalline and epitaxial $Ti_{1-x}Al_xN$ and TiN films grown by reactive magnetron sputter deposition", Thin Solid Films, 205 (1991) 153.

第４章　窒化ホウ素薄膜の合成

4.1　はじめに

窒化ホウ素(BN)は炭素と類似の結晶構造を持つ。六方晶窒化ホウ素(h-BN)はsp^2結合からなるグラファイトと類似の層状構造を持ち[1)]、常温・常圧で安定である。閃亜鉛鉱型の立方晶窒化ホウ素[2)](c-BN)は立方晶ダイヤモンドに、ウルツ鉱型六方晶窒化ホウ素[3~7)](w-BN)は六方晶ダイヤモンドにそれぞれ対応し、共にsp^3結合からなり、高温・高圧で安定である。これ以外に菱面体構造のr-BN[8)]も存在することが知られている。

Fig.4-1にh-BN、c-BN、r-BNおよびw-BNの構造を示す。h-BNとr-BNはsp^2結合、c-BNとw-BNはsp^3結合である。Fig.4-1に示すように、同じsp^2結合でもh-BNは層の重なりがABAB…型の２層であり、r-BNはABCABC…型の３層である。sp^2結合のBN(低圧相)は圧力などによってsp^3結合のBN(高圧相)に変態する。Fig.4-1に示すように、r-BNはc-BNに、h-BNはw-BNに変態する。この時、積層の配列に変化は無く、マルテンサイト変態的な原子の動きによって高圧相に変態する。低圧相から高圧相への変態を、温度・圧力によって詳しく調査した報告は数多い。例えば、r-BNからc-BNへの相変態[9~11)]は、室温下でも8GPa程度で始まり、20GPa程度で変態が完了している。同様にh-BNからw-BNの相変態の報告[4,12,13)]もある。

この他に、h-BNからc-BNの変態についても多くの研究報告[14~16)]があり、熱力学的な計算[16,17)]もされている。また、Bermanら[18)]はグラファイトとダイヤモンド間の相変態について詳細に計算している。この相変態はh-BNとc-BN間の相変態と類似性が高いために、彼らの結果はBNの相変態を考察するうえで、極めて参考になる。

高温・高圧によるBNの相変態は盛んに研究されているが、数種の構造が存在すること、触媒の有無やその量によっても変態機構が変わること、逆変態が存在することなどの理由から、BNの相変態は複雑となる。

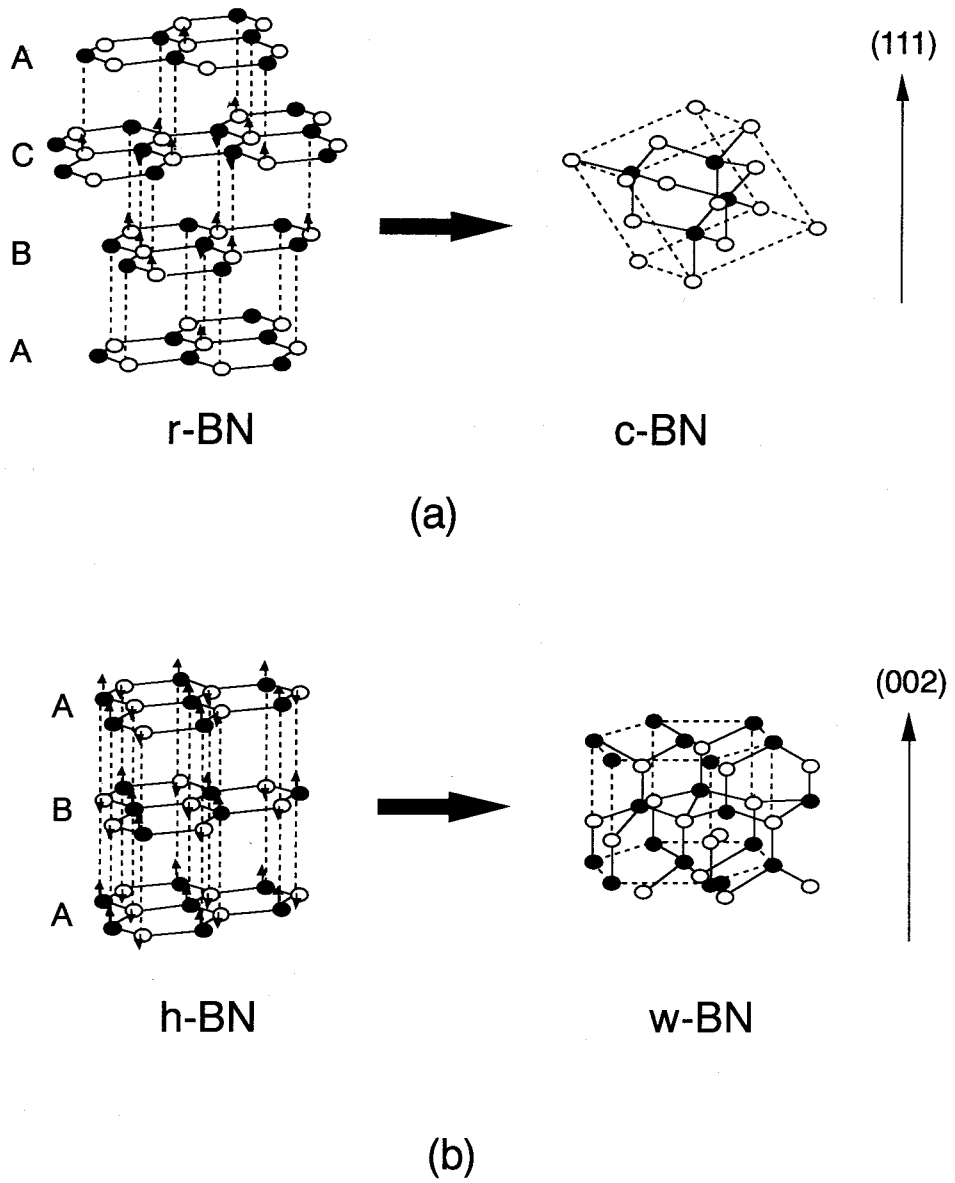


Fig.4-1. Structures of boron nitride. (a) r-BN and c-BN with a three-layered stacking sequence (ABC ABC···); (b) h-BN and w-BN having a two-layered staking sequence (AB AB···).

これらの他に、sp^2結合のh-BNの底面(basal plane)である六角網面の重なりに規則性を持たない乱層構造窒化ホウ素(t-BN)がある[19]。これは、h-BNとアモルファスBNの中間体で、アモルファスBNからh-BNへの前駆段階的なものである。Fig.4-2(a)~(d)にThomasら[19]によるt-BNのXRDを示す。Fig.4-2(a)がt-BN、Fig.4-2(d)が完全に3次元的に規則化したh-BNであり、Fig.4-2(c),(d)

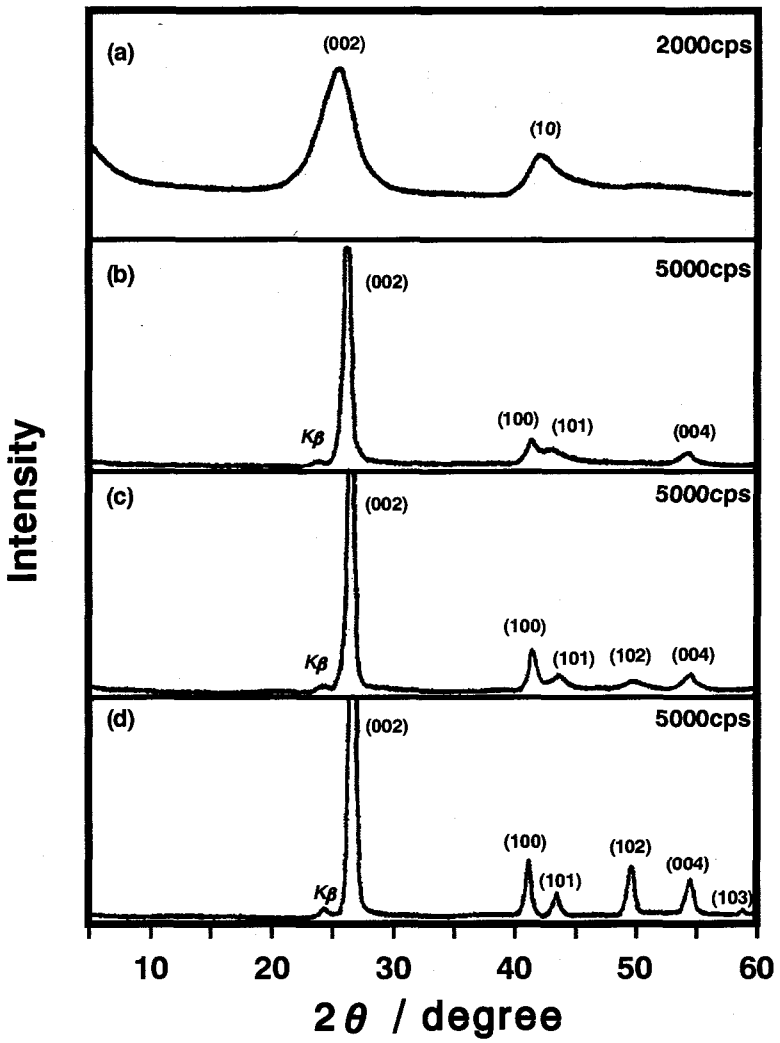


Fig.4-2. Diffraction patterns of boron nitride illustrating the transformation of turbostratic BN to the ordered-layer-lattice BN. (a) turbostratic; (b),(c) partial three-dimensional ordering; (d)"complete" three-dimensional ordering[19].

が部分的に3次元的に規則化したBNである。さらに近年、BとNとの高温・高圧での直接反応による低密度h'-BNも報告されている[20]。

h-BNとc-BN、および比較のためにダイヤモンドの諸特性をTable4-1に示す。なかでもc-BNの最大の特徴は、Table4-1に示すように、ダイヤモンドに次ぐ硬度を示すことである[21]。熱伝導率も600W/m・K(1.4cal/cm·sec·K)と[22]、SiC(270W/m·K)や99.5%Al_2O_3(31W/m·K)などに比べて非常に高い値を示す[23]。

Table 4-1. Physical properties of h-BN, c-BN and diamond.

	hexagonal-BN	cubic-BN	Diamond
Structural data			
crystal structure	graphite like	zinc blend	diamond
lattice parameter (Å)	6.69(a-axis), 2.51(c-axis)	3.6158	3.567
atomic distance (Å)	1.45 (nearest B-N)	1.57 (nearest B-N)	1.54 (C-C)
density (g/cm^3)	1.9	3.45	3.52
Mechanical properties			
Vickers hardness (kgf/mm^2)	200～400	4500～8600	10000
Young's modulus (kgf/mm^2)	3.5×10^{10}	7.12×10^{11}	1.08×10^{12}
Electric properties			
dielectric constant (at 1MHz)	3.5	6.5	5.7
resistivity (Ω·cm)	10^{14}	10^{10}～10^{11}	10^{16}
band gap (eV)	3.4～3.8	6.0～8.0 (indirect transition)	5.45 (indirect transition)
Thermal properties			
oxidation temperature (°C)	900～950	900～950	500
thermal expansion coefficient (1/K)	4.05×10^{-5} (c-axis)	3.7×10^{-6}	2.3×10^{-6}
melting point (°C)	3000	2700 up (vacuum)	4000 (triple point)
debye temperature (°C)	-	1427	1607
thermal conductivity (W/cm·K)	0.18	13	20
Optical properties			
refractive index	-	2.12	2.42

切削工具用の材料としてc-BNをみてみると、ダイヤモンドは1000℃以上でFeと反応して拡散摩耗したり、鉄鋼材料中のTa、B、Alその他の炭化物形成元素とも高温で反応する[2)]。一方c-BNは、Fe、Ni、Coとは通常の研削・研磨の際の温度では反応することはない。また、ダイヤモンドは600℃程度から酸化が開始するのに対して、c-BNの耐熱温度は1300℃と言われている。これは、c-BNの実際の酸化は900℃程度から始まるが、(4.1)式に示す酸化反応によって表面に生成するB_2O_3酸化被膜により、酸化の進行が抑制され、約1300℃の温度になってB_2O_3被膜の分解反応が速くなると考えられている[2)]。

$$4BN(s) + 3O_2(g) = 2B_2O_3(s) + 2N_2(g) + Q \qquad (4.1)$$

高絶縁性、高熱伝導率、低誘電率などの特性は、半導体基板、ヒートシンク用材料として理想的であるばかりでなく、エネルギーバンドギャップが広く[24)]、N型およびP型半導体とすることも可能で[25)]、高温半導体、各種センサー等への応用の夢も持たれている。

BN は天然に存在しない物質であり、初めて合成されたのは 1842 年の h-BN である[26]。c-BN結晶の合成の報告は、ダイヤモンドが初めて合成された[27] 1955年から遅れること 2 年後の 1957 年に、General Electric 社の Wentrof から新物質の高圧合成として報告された[28]。Fig.4-3 に BN の相平衡図[13,29,30] を示す。c-BN の安定領域は約 10GPa以上の高圧かつ、約 2000~3200K の高温の領域である。

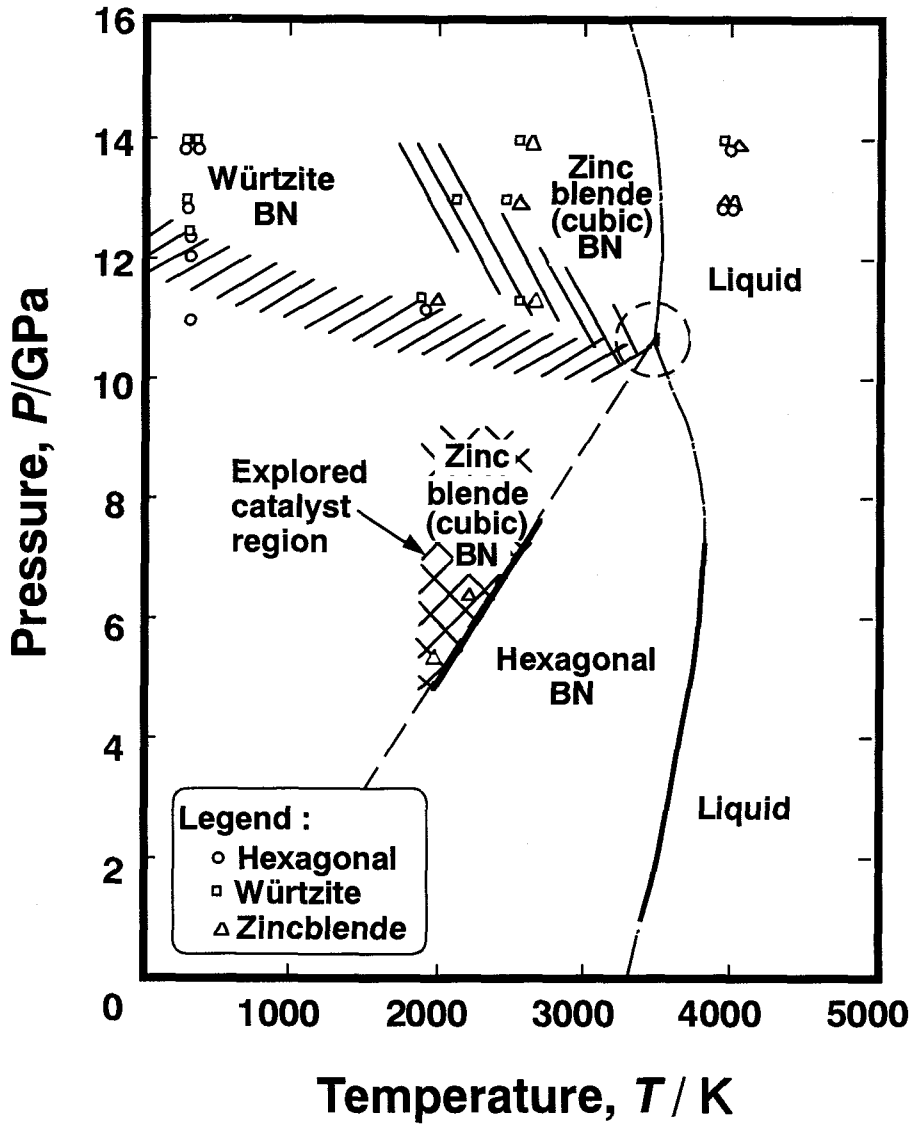


Fig.4-3. Pressure-temperature diagram[29] showing some of the phase equilibrium lines for BN and the *P*,*T* regions in which the würtzite and zincblende forms spontaneously develop from the hexagonal form.

これに対して、c-BN薄膜の低圧合成は今までに、イオンビーム支援蒸着法[31~33]、イオンプレーティング[34]、プラズマCVD法[35,36]、スパッタリング[37]、イオン注入[38,39] などが報告されている。しかしながら、c-BNの薄膜化はその研究が着手された日も浅く、多くの研究者によってc-BN相の合成の条件、ならびに合成メカニズムの解明が進められているが、まだ不明な点が多い。さらに、c-BN相の合成時に存在している圧縮応力に起因する剥離現象が、密着性に優れた薄膜の実現への大きな壁になっている。

これらの課題を解決し、ハードコーティング材料としての工学的応用に向け、低温・低圧下での合成法の確立がますます望まれている。本章では、各種成膜パラメーターを変化させ、BN薄膜を形成・評価するとともに、c-BN相合成でのイオンビーム照射効果について検討することにより、c-BN薄膜形成の基本的プロセスの解明と、実用化へのアプローチを実施することを目的としている。

4.2 薄膜合成と構造評価

4.2.1 成膜方法

Fig.2-1に示すイオンビーム支援蒸着装置でBN薄膜を作成した。BN薄膜合成には電子ビーム蒸着源によってB(純度99.5%)を基板上に蒸着させると同時に、イオン源に窒素ガス(純度99.99%)を導入し、イオン化させ、0.2~20keVの加速エネルギーで基板に垂直入射した。また、イオン種の効果をみるための実験では、混合ガス(60%N_2+40%Ar、80%N_2+20%Ar)を使用して同様に成膜した。また、成膜温度の効果を見るためには、成膜中に基板を300~600℃に加熱した。基板には、$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜合成の場合と同様に、Si(111)単結晶ウェハーを主に使用し、一部に超硬合金(WC-Co)も使用した。基板の前処理、TEM観察法は$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜合成の場合と同様である。

4.2.2 分析方法

c-BN薄膜の評価および同定の方法は現在のところ決定的なものがない。XRD、SADなどの回折手法を使用する場合、fcc構造の金属が不純物として含まれる可能性がある時は、特に注意を要する。例えば、Cuはfcc構造であり、格子定数もc-BNとそれほど変わらない。このため両者はほとんど同じ位置に回折線を示す。回折線の強度比が消滅則によりfcc構造と閃亜鉛鉱型構造とで異なることを考慮すれば、両者の混合は避けられるが、fcc金属の混入が考えられる場合には、組成分析が必要となる。またXRDの場合、BNのように軽元素からなる薄膜では、X線に対する原子散乱因子が小さいために回折強度が小さく、また吸収係数が小さいために被測定層を通過してしまう。しかも基準面に配向したh-BN、c-BNは同様な回折パターンを示す。厳密には面間隔の違いによりピーク位置は異なるが、微結晶であるために一般に薄膜では弱い回折ピークを示す。ラマン分光法を使用した場合、c-BNはダイヤモンド同様、ラマン活性であるが、欠陥を多く含んだ微結晶から成る薄膜では、検知されるほどのラマン線の観測は困難である。

そこで一般的に使われているのが、赤外吸収分光法である。赤外吸収分光法の場合、結晶構造の評価はできないが、化学結合状態の分析は可能である。

赤外吸収分光法は分子の振動を観測することによって化学結合状態を知る手法である。分子の中で、原子と原子を結びつけている化学結合を近似的にバネのような復元力と考えると、絶えず伸びたり縮んだり(伸縮振動)、あるいは角度が変わったり(変角振動)している。化学結合の長さ r が、その平衡長さから Δr だけ変位したとき、それに働く力 f は、$f = -k(\Delta r)$ というフックの法則で表される。ここで k は比例定数である。この力の定数は振動の周波数 ν と(4.2)式のような関係がある。

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{4.2}$$

この(4.2)式から基本振動が計算でき、また実測値から力の定数kが求められる。mは換算質量で、2原子分子の場合、それぞれの質量がm_1, m_2であれば、(4.3)式のように表される。

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{4.3}$$

赤外吸収分光スペクトルは双極子モーメントを持つ分子がνという周波数で振動しているところに、同じ周波数の電磁波を照射すると、共鳴を起こし、分子はエネルギーを吸収し、この吸収の変化に伴う強度の変化を波数(cm^{-1})でプロットすると得られる。

分子振動の場合、吸収は多くの場合400~4000cm^{-1}の赤外領域に集中しいる。吸収帯の位置は、分子の構成原子間の質量に依存している。(4.2)式から明らかなように、化学結合が強いほど、また構成原子の質量が小さいほど、その振動の吸収波数は高くなる。つまり振動を起こす多くのエネルギーを必要とする。強さは、ある振動によって、分子内の電荷の偏り方、すなわち双極子モーメントの変化が生じた場合にだけ現れ、この変化が大きいほど吸収帯も強い。

本研究では、Nicolet製model 205を使用して赤外吸収スペクトルを測定した。この測定装置は、一般的なフーリエ変換型の赤外吸収分光法(FT-IR)で、これは広い波数領域の光を試料に同時に照射し、散乱される光をフーリエ変換することで、全波数帯を同時に観測するものである。測定毎に、バックグラウンド(空気)、リファレンス(Si基板)を測定し、試料のスペクトルから両者を引くという差スペクトル法で測定した。

BNの場合、sp^2結合のBNとsp^3結合のBNでそれぞれ異なった波数にピークを示すことから、同定の一手法として一般的に使われてきている。

sp^2結合のBN(結晶性h-BNあるいはt-BN)は、1370cm^{-1}に六角網面の面内のB-N伸縮モードに対応する吸収、および800cm^{-1}に面内のB-N-B変角モードに対応する吸収ピークが存在する[40)]。

一方、sp^3結合のBNについては[41~45]、c-BNは1065cm^{-1}にTO(transverse optic)モードの吸収ピークが存在する[42]。しかし、この付近にはSi-O-Si結合に相当するピークがあるので、Si基板を使用する場合は注意を要する。また、同じsp^3結合のw-BNは1100cm^{-1}と1400cm^{-1}に吸収ピークを示すことが報告[45]されている。

sp^2結合のB-N結合は、BN間の最近接原子間距離ならびに結合強度によって、吸収ピークの幅あるいは波数が変化することが報告されている[46,47]。さらに、sp^3結合によるピークも薄膜中の応力によって高波数側にシフトすることが知られている[41,44]。

このほか、本研究では、オージェ電子分光法によりBとNの組成を分析した。また、薄膜の硬度は荷重10gfのヌープ、ビッカース硬度計および超微小硬度計を使用して測定した。

4.3 h-BNへの窒素イオン注入効果

4.3.1 まえがき

準安定相であるc-BNの形成プロセスでは、イオンビーム照射による相変換が重要な役割を果たしていると言われている。しかし、イオンビーム支援蒸着法では、原子の蒸着と同時にイオンビームを照射することによって薄膜が形成されるので、現象はかなり複雑になり理解するのが難しい。c-BN薄膜作成の場合、その形成プロセスの詳細は解明されておらず、微視的構造に及ぼすイオン照射効果を明らかにして、相変換のメカニズムを考察することは、c-BN相を多く含んだ薄膜を合成するうえでも非常に重要である。

このため本節では、蒸着と同時にイオンを照射するのではなく、あらかじめ作成したsp^2結合のh-BN薄膜に、後からイオンビームのみを照射することによって、h-BNの相変換を調べ、イオンビーム照射の効果を理解することにした。

4.3.2 h-BN 薄膜試料の作成

h-BNに20keVの窒素イオンを注入した場合の、TRIM[48] によって計算したイオンの飛程とエネルギー、エネルギー付与の深さ方向依存性をFig.4-4に示す。たとえば、イオンエネルギーは500 Åを超えない深さで減衰していくことから、イオンの到達する範囲は500 Å程度と考えられる。

Fig.4-4の結果をもとにして、薄膜全体に追注入した効果が得られるように、追注入される未照射試料(Virgin試料)の膜厚は500 Å程度に設定した。

未照射試料は、IBAD法で作成したもので、輸送比B/N=5、イオンエネルギー2keV、イオン入射角度0°(基板に対して垂直)で、Si(111)基板上に約500 Å程度成膜したものである。Fig.4-5に同条件で作成した試料のFT-IRの結果を示す。

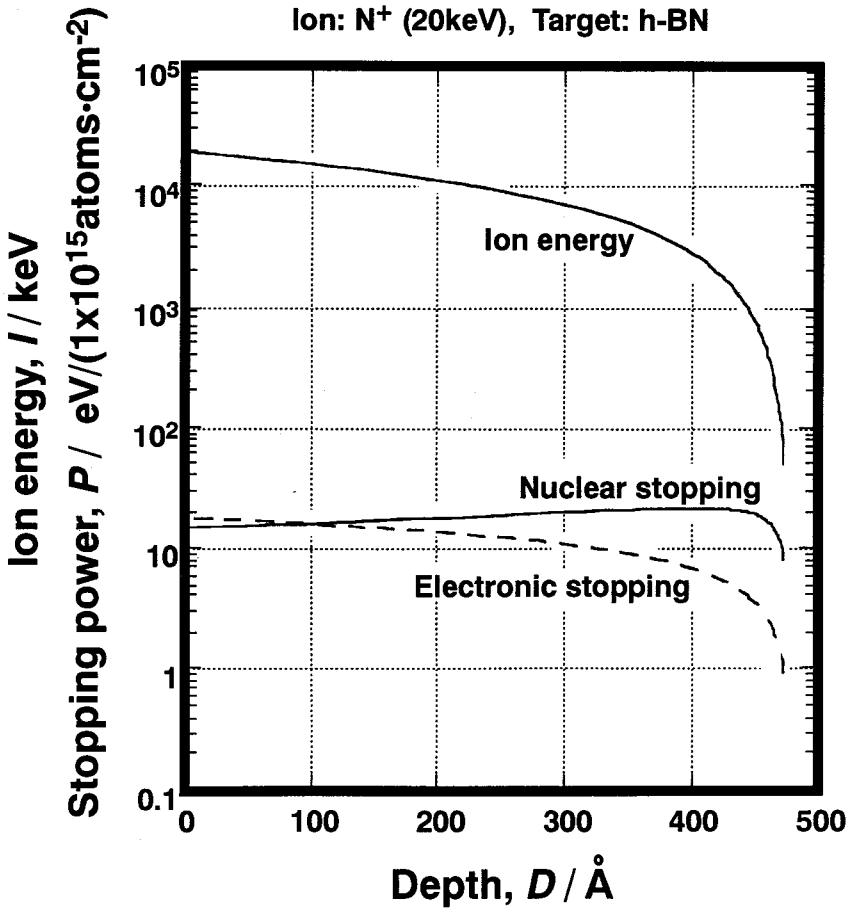


Fig.4-4. Decreasing of implanted ions' energy, nuclear stopping and electronic stopping into h-BN with the depth.

800cm^{-1}付近と1400cm^{-1}付近にピークがあり、薄膜中のBとNがsp^{2}結合を形成したh-BN、あるいはt-BNであることが示される。

また、このBN試料のSAD像をFig.4-6に、解析結果をTable4-2に示す。基板であるSiからの入射による回折パターンが見られ、薄膜による回折リングも見

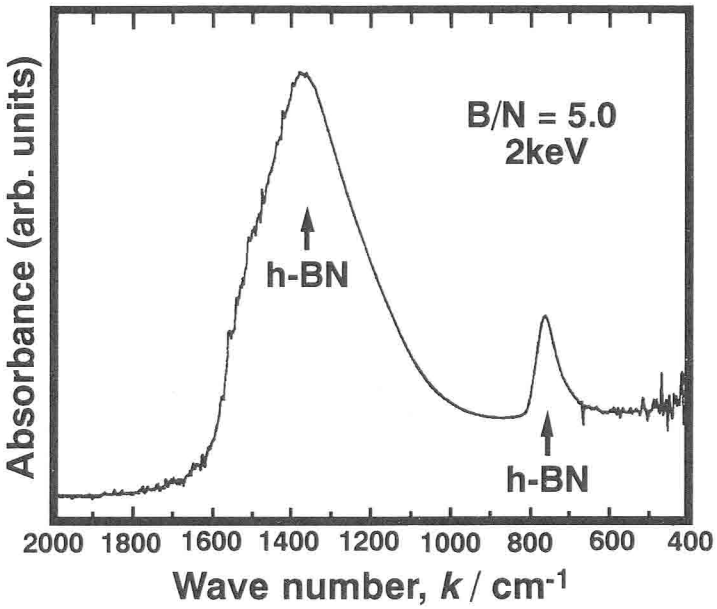


Fig.4-5. FT-IR absorption spectra from Virgin sample prepared with 2.0keV N ion beam at a transport ratio B/N=5.0.

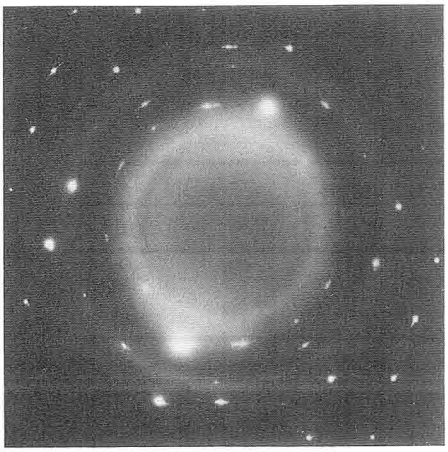


Fig.4-6. SAD pattern from Virgin sample.

Table 4-2. Lattice spacing of SAD shown in Fig.4-6 compared with reported value[19].

Observed value		t-BN	
d(Å)	Int.	d(Å)	hkl
3.6-3.7	s	3.56	002
2.17	w	2.13	10

s:strong w:weak

られる。Siの回折パターンを標準として、正確な面間隔を求めるとTable4-2のようになる。

h-BNの最も内側にある(002)面の回折リングが、はっきりとしていないことなどから、この試料は乱層構造窒化ホウ素(t-BN)であると思われる。t-BN[19]は、2次元的な結晶化のみで、h-BNの六角網面の重なりに規則性を持たないものであり、3次元的な結晶化をしているh-BNが結晶化する前駆段階的なものである。

このような試料に対して、窒素イオンのみを1×10^{16}~1×10^{19}ions/cm^{2}注入して、その相変換の様子をTEM観察を中心にして調べた。

4.3.3 窒素イオンの注入効果

前項4.3.2に示したBN薄膜試料に対して、イオンエネルギー20keVの窒素イオンビームのみを、イオン入射角度0°(基板に対して垂直入射)で照射した後のSAD像を、Fig.4-7~Fig.4-10に示す。照射量が1×10^{16} ions/cm^{2}の時のSADをFig.4-7に、その解析結果をTable4-3に示す。乱層構造窒化ホウ素(t-BN)の回折ピークがみられることが分かる。この照射量では、試料はほとんど相変換していないと思われる。

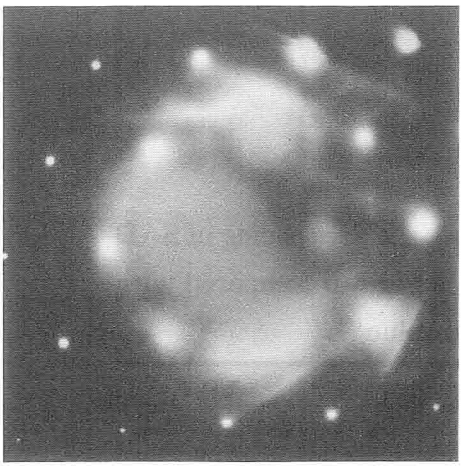


Fig.4-7. SAD pattern of BN film which is 1x10^{16}ions/cm^2 N ions implanted at 20keV into Virgin sample.

Table 4-3. Lattice spacing of SAD shown in Fig.4-7 compared with reported value[19].

Observed value		t-BN	
d(Å)	Int.	d(Å)	hkl
3.6-3.7	s	3.56	002
2.17	w	2.13	10

s:strong w:weak

次に照射量を1×10^{17}ions/cm^{2}にした時のSADをFig.4-8に、その解析結果をTable4-4に示す。ここではh-BNの回折ピークがみられ、窒素イオン照射によりsp^2結合をしたt-BNの結晶化が進み、c軸方向の3次元的な結晶化が進んだものと思われる。

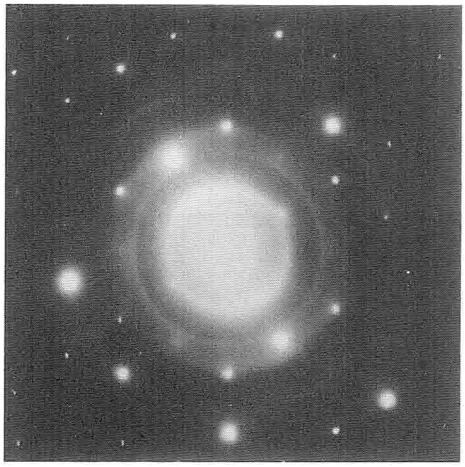


Fig.4-8. SAD pattern of BN film which is 1×10^{17}ions/cm^2 N ions implanted at 20keV into Virgin sample.

Table 4-4. Lattice spacing of SAD shown in Fig.4-8 compared with reported value[49].

Observed value		JCPDS 34-421 (h-BN)		
d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	hkl
3.33	vs	3.328	100	002
2.17	w	2.169	15	100
...	...	2.062	6	101
...	...	1.818	9	102
...	...	1.664	6	004
...	...	1.551	<1	103
...	...	1.320	2	104
1.25	w	1.252	5	110

vs:very strong w:weak

さらに照射量を5×10^{17}ions/cm^{2}に増やした場合のSADおよび解析結果を、Fig.4-9とTable4-5に示す。この場合はc-BNに良く一致する回折リングが確認され、高圧・高温の平衡相であるc-BNの結晶化が進んだと思われる。

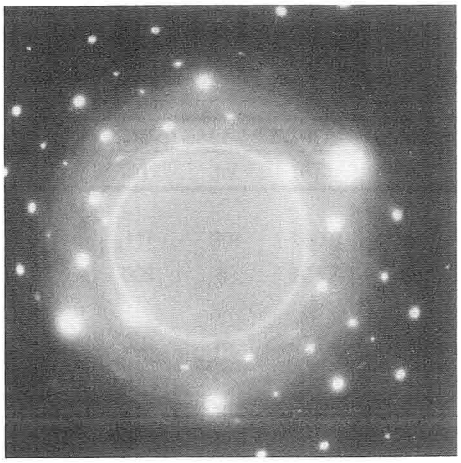


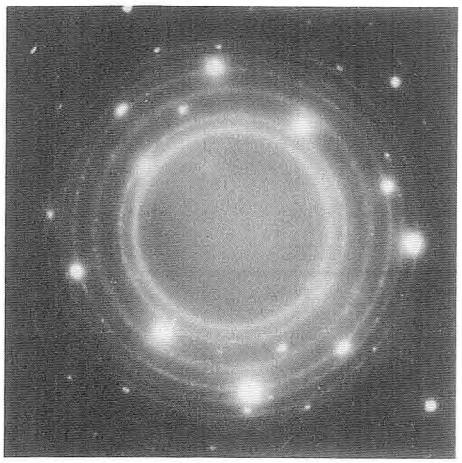
Fig.4-9. SAD pattern of BN film which is 5×10^{17}ions/cm^2 N ions implanted at 20keV into Virgin sample.

Table 4-5. Lattice spacing of SAD shown in Fig.4-9 compared with reported value[50].

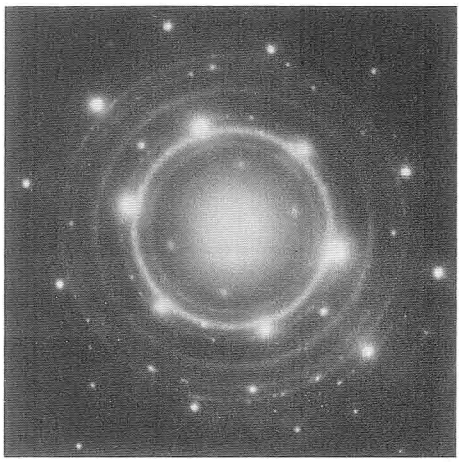
Observed value		JCPDS 35-1365 (c-BN)			unknown
d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	hkl	
2.09	vs	2.087	100	111	
1.82	s	1.808	5	200	
1.49	m				unknown
1.29	s	1.279	24	220	
1.20	w				unknown
1.10	w	1.090	8	311	

vs:very strong s:strong m:medium w:weak

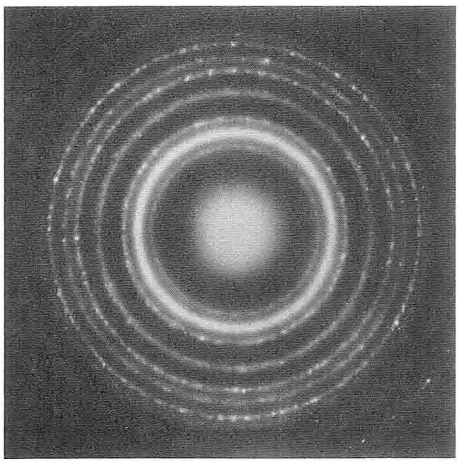
照射量をさらに増加させて1×10^{18}、5×10^{18}、1×10^{19}ions/cm^{2}に増やした場合のSADをFig.4-10(a)~(c)に、その解析結果をTable4-6に示す。照射量が、1×10^{18}ions/cm^{2}以上の場合には基本的にc-BNの回折リングが見られることに変わりはないが、c-BNの回折リングの強度が強くなり、はっきりしているように思われる。各試料間の相違もあるので断定できないが、このように、照射量を増やしたことによって、c-BNの含有率が高くなっているものと思われる。



(a)



(b)



(c)

Fig.4-10. SAD patterns of BN films which are (a)1x10^{18}ions/cm^2; (b)5x10^{18}ions/cm^2; (c)1x10^{19}ions/cm^2 N ions implanted at 20keV into Virgin sample.

Table 4-6. Lattice spacing of SAD shown in Fig.4-10(a)~(c) compared with reported value[50].

Observed value		JCPDS 35-1365 (c-BN)			unknown
d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	hkl	
2.39	m				unknown
2.06	vs	2.087	100	111	
1.80	s	1.808	5	200	
1.47	m				unknown
1.26	m	1.279	24	220	
1.17	m				unknown
1.09	m	1.090	8	311	
1.04	w				unknown
...	...	0.904	2	400	
0.83	w	0.830	3	331	

vs:very strong s:strong m:medium w:weak

これらの結果より、c-BNそのものの成長は、基板上でのh-BNからの相変換を通じてなされていると考えられ、注入量によってt-BN→h-BN→c-BNと相変換が起こっているものと考えられる。

Table 4-7. Lattice parameters and compressibility of h-BN[52].

P(GPa)	a/a_0	c/c_0
0	1.0000	1.0000
0.45	0.9989	0.9821
1.23	0.9979	0.9641
2.5	0.9968	0.9461
4.4	0.9956	0.9282
6.8	0.9944	0.9102
(10)	0.9931	0.8922
	a_0=2.54040	b_0=6.6612

Fig.4-10(a)~(c)にはc-BNによる回折リング以外に、未同定の回折リングのセットが観察されている。この回折リングのセットは、常温常圧下でのh-BNの粉末回折標準データと比較してa軸長を8%、c軸長を28.5%短縮した場合の回折パターンの計算結果とよく一致した[51]。しかし、30%近く圧縮した場合、結晶がもとの構造を維持するとは考えにくい。また、各回折リングの強度が同程度であり、各回折強度に大きく差があるh-BN(Table4-4参照)とは相違が大きすぎる。

さらに、Table4-7に示すように、h-BNの高圧実験の報告[52]では、約10GPaの圧力下でa軸は約1%、c軸は約11%程度しか短縮しないことが分かっている。c-BN相が形成されることによって発生する薄膜中の内部圧縮応力の大きさは、大きく見積もっても10GPa程度と考えられるので、このリングパターンはh-BNの変形したものであるとは考えにくい。この回折パターンについてさらに詳細に考察する。

追注入実験の裏付けのために、成膜をしていないSi基板自身に、20keVの窒素イオンを1×10^{19} ions/cm^{2}照射した時のTEM試料の、EDXによる化学分析結果をFig.4-11に示す。TEM試料には、基板のSi以外に、約69at.%のFeと、約21at.%のCr、約4at.%のNi、微量のTiが検出された。これは主に、Si基板の下にあるステンレス鋼(SUS-304)からのものと思われ、Fig.4-12に示すような状態で窒素イオンを長時間(約5時間)照射したことにより、スパッタリングで

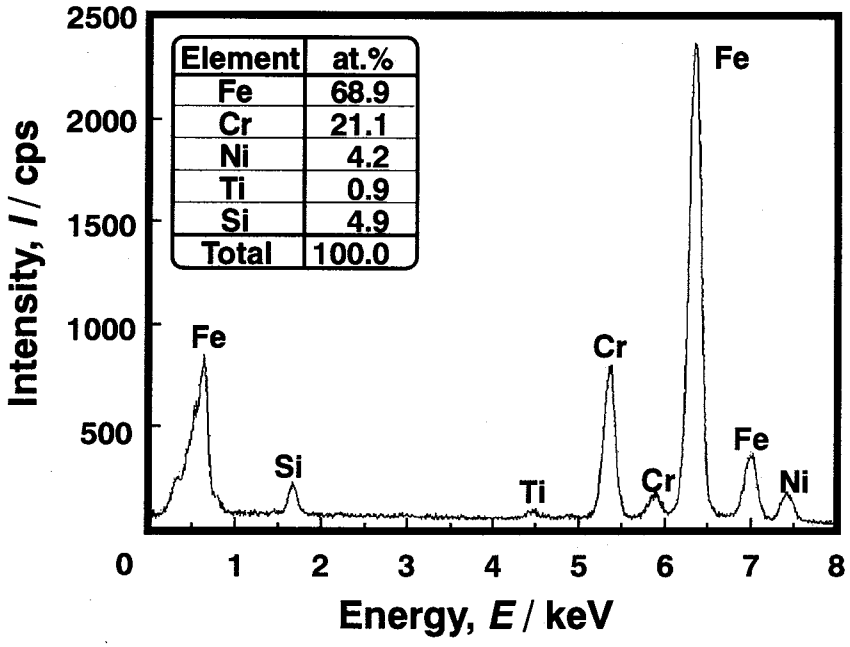


Fig.4-11. EDX composition analysis of the sample which is $1x10^{19}$ions/cm^2 N ions implanted at 20keV into Si substrate.

TEM試料にFe、Crなどの混入が起こったものと考えられる。

同様のTEM試料のSADをFig.4-13に、その解析結果をTable4-8に示す。Fig.4-13のSADパターンはNaCl型のCrN相[53]の形成によるものと考えられる。ステンレス鋼への窒素イオン注入の実験では、CrNあるいはCr_2Nの形成が報告されている[54~56]。

しかしながら、EDXで検出された約69at.%のFeに関係する結晶相あるいは化合物相、すな

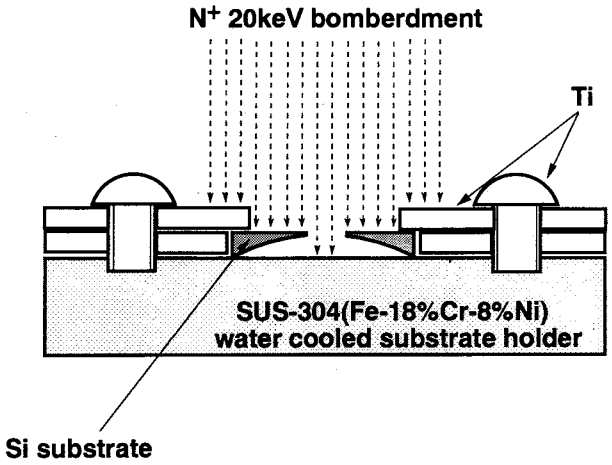


Fig.4-12. A schematic diagram of implantation experiments.

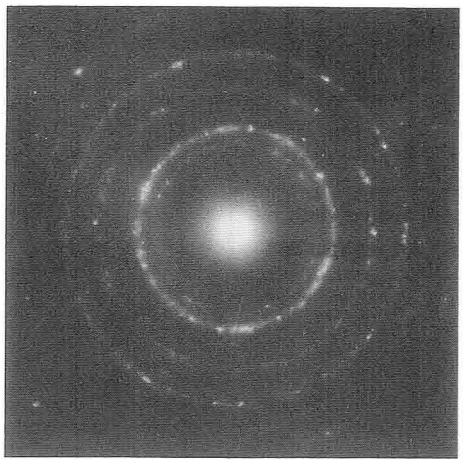


Fig.4-13. SAD pattern of Si bombarded with 20keV ions.

Table 4-8. Lattice spacing of Si film bombarded with 20keV ions compared with reported value[53].

Observed value		JCPDS 11-65 (CrN)		
d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	hkl
2.39	m	2.394	80	111
2.07	vs	2.068	100	200
1.47	s	1.463	80	220
...	...	1.249	60	311
1.18	s	1.197	30	222
1.03	w	1.034	30	400

vs:very strong s:strong m:medium w:weak

わち、α-Fe、γ-Fe、ε-Fe(高圧相)、Fe_2N、Fe_3N、Fe_4Nのいずれも存在はSADから確認できなかった。これに対して、鋼への窒素イオンの注入実験[57~59]では、Fe_2N、Fe_3N、Fe_4Nの形成が報告されている。

さらにFeの存在について考察を進めると、準安定相のFeNあるいはCrが固溶した(Fe,Cr)Nの形成が示唆される。最近、立方晶を示す準安定窒化物FeNはHaglundらによって報告[60]されている。平衡状態図上で示されているFeの窒化物は、Fe_2N、Fe_3N、Fe_4Nの3種類だが、このFeNはCrNと同様のB1(NaCl)型構造をとり、その格子定数も4.13ÅでCrNの4.14Åと極めて近いとされている。またNakagawaら[61]は、このFeNはB1ではなくB3(ZnS)構造であるとしている。

Fig.4-13で得られた回折パターンは構造がfccと解析できるので、ここではB1(NaCl)構造あるいはB3(ZnS)構造と考え、FeNの回折強度を計算した。ここで格子定数a=4.13Å、FeおよびNの原子散乱因子はCullityの値[62]を使用した。得られた回折強度計算について、{111}の強度を100として基準にしたものをFig.4-14に示す。

B1とB3の最も大きな違いは、{200}による回折強度に現れる。一般的に薄膜の

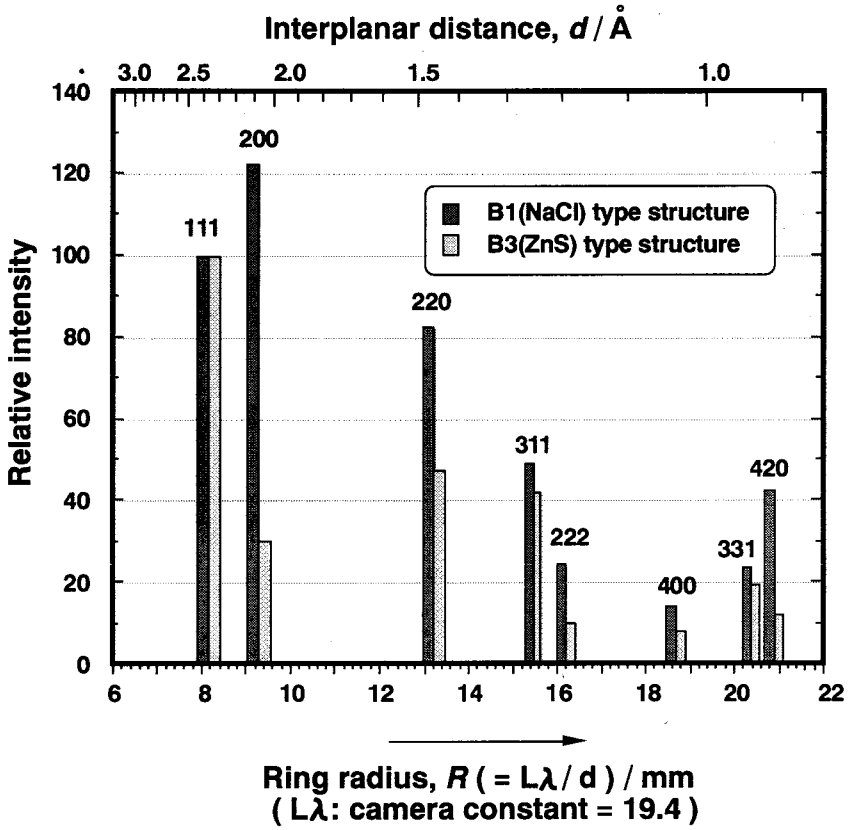


Fig.4-14. Relative diffraction intensities of FeN normalized to the {111} line.

XRDでは結晶配向などによって各回折線強度の大小に逆転が見られるのは事実ではあるのが、Fig.4-13に見られるパターンをFig.4-14と比較すると、B3よりもB1により近いと考えられる。このため、可能性があるFeNは、B1構造を示すFeNとしての存在の可能性が高いと解釈される。

これらの考察から、Feは次のような状態で存在していることが推測される。

(1) SADでは格子定数の近いCrNと区別できないために、B1-FeNの形態で存在している。

(2) $(Ti_{1-x},Al_x)N$のようにFeN-CrNの固溶体$(Fe_{1-x},Cr_x)N$として存在している。

(3) SADでは確認できないアモルファスの形態で存在する。

このように4.3.3項に示した追注入の実験で、高イオン注入の場合、基板ホルダーからのCrやFeの混入が否定できないが、追注入によってh-BNからc-BN

への相変換が起こっていることは確実であると考えられる。ただし、この相変換時に、CrやFeが触媒として働いたのではないかという疑問が残る。一般に、c-BNの高圧合成の研究あるいは工業的合成には、触媒としてI～III族の金属の窒化物(Mg_3N_2、Li_3N、Ca_3N_2)、ホウ窒化物($Mg_3B_2N_4$、Li_3BN_2、$Ca_3B_2N_4$)などが使用されてはいるが[2,30]、CrやFeを触媒として使用した報告はない。しかしながら、工業的なダイヤモンドの高圧合成ではCo、Fe、Mn、Ni、Crなどの遷移金属元素が触媒として使用されている[63]。したがって、CrやFeが必ずしもc-BN合成の触媒として働いてはいないと、断定はできない。

いずれにしても、この結果より2.6節で示した本研究独自のTEM試料の作成方法は、第3章の$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の成膜のように、短時間(数分)での成膜には適しているが、4.3.3項のような長時間におよぶ注入の実験には適さないと分かり、追注入の実験では、基板ホルダーからの不純物の混入に対しての配慮が必要であることが指摘される。

4.4 IBAD法での窒素イオン照射によるBN薄膜の合成

4.4.1 まえがき

BとNからなるBNを、IBAD法で合成するには、Bの蒸着と同時に、窒素イオンを照射しなければならない。しかし、実際の成膜には、イオンエネルギーと輸送比という成膜パラメーターがどのように薄膜形成に影響するかを見極めなければならない。ここでは、この2つのパラメーターを広範囲に変化させ、FT-IRによって、作成されたBNの相および化学結合性に及ぼす影響を調べた。

4.4.2 化学結合性の輸送比およびイオンエネルギー依存性

Fig.4-15(a)~(f)にイオンエネルギーがそれぞれ0.2~20keVで成膜したBN薄膜で、輸送比B/Nを変化させた際のFT-IRのスペクトルを示す。

イオンエネルギーが比較的低い、0.2~1.0keV(Fig.4-15(a)~(c))のいずれのイオンエネルギーでも、輸送比3~5では、1380 cm^{-1}にB-N伸縮モードに対応する

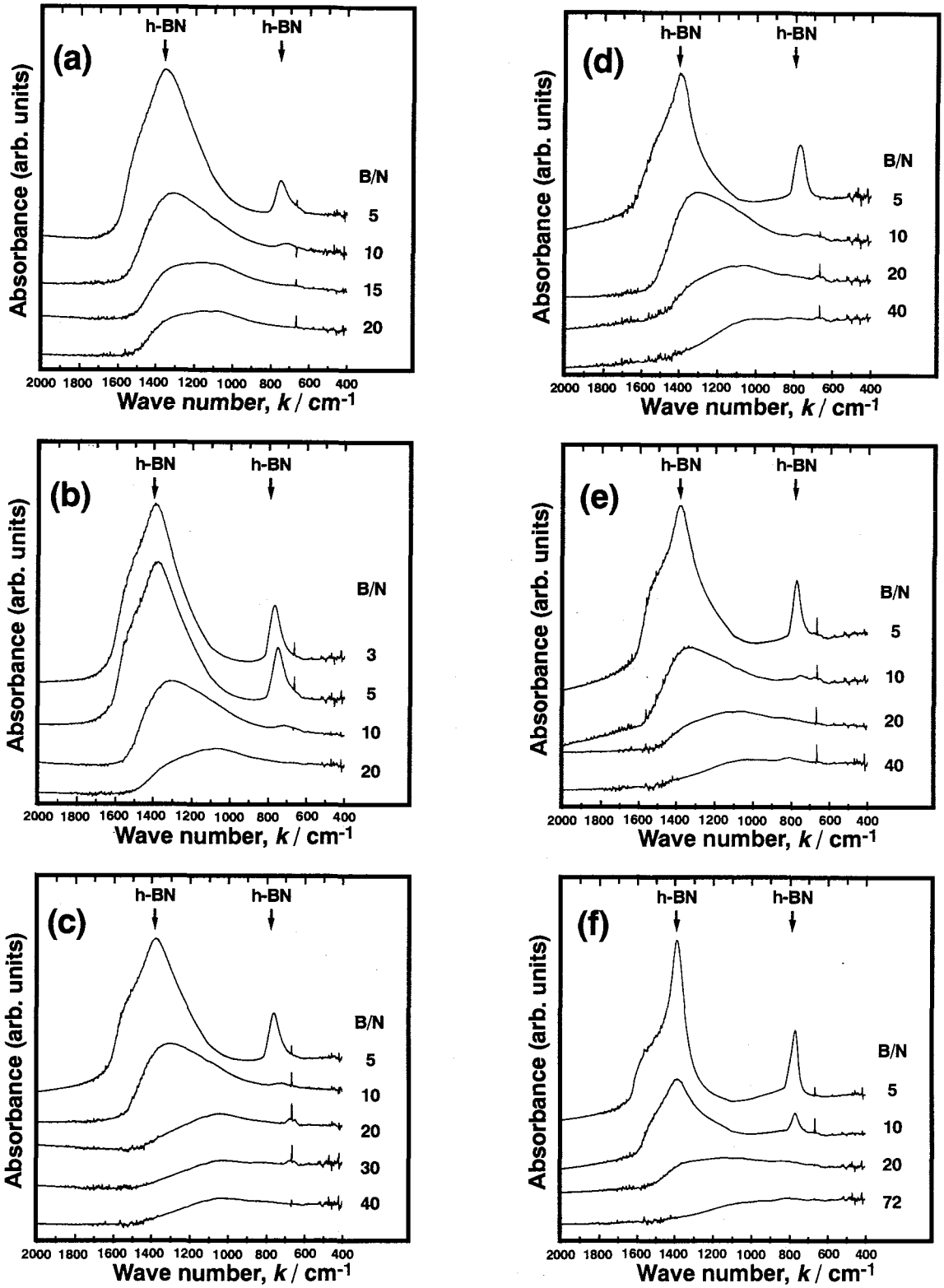


Fig.4-15. FT-IR absorption spectra at various transport ratio B/N with N ion energy of; (a)0.2keV, (b)0.5keV, (c)1.0keV, (d)5.0keV, (e)10keV, (f)20keV.

ピークと、780cm^{-1}にB-N-B変角モードに対応するピークがみられ、h-BNあるいはt-BNであると考えられる。輸送比が10では、約1300cm^{-1}に極大をもち、低波数側では800cm^{-1}付近までブロードなピークが見られた。スペクトル形状から、これは、h-BNのB-N伸縮モードに対応すると考えられる。さらに輸送比を上げていくとピークはシフトし、輸送比B/N=20で1100~1200cm^{-1}を中心に、かなりブロードなピークが見られた。しかし、0.2keVと0.5keVで、輸送比B/N=20のBN薄膜は、成膜後大気に取り出した時点で剥離し始めた。これは、イオンエネルギーが小さいために、基板と薄膜とのミキシング効果が小さいからであると考えられる。

イオンエネルギーが比較的高い、5~20keV(Fig.4-15(d)~(f))で成膜した場合、低エネルギー(0.2~1.0keV)で成膜したBN薄膜と同様に、輸送比B/N=5.0で、h-BNに相当する1380cm^{-1}と780cm^{-1}にピークが見られ、輸送比を上げていくにつれて1000~1200cm^{-1}を中心としたかなりブロードなピークにシフトした。イオンエネルギーが数keV以上の場合には、剥離は見られず、イオンビームのミキシング効果により密着力が増加しているものと考えられる。

Fig.4-15(a)~(f)に示すスペクトル中で、特に輸送比B/Nが小さい場合には、sp^{2}結合のBNが形成されていると考えられる。それらを見ていくと、ピーク形状が変化しているのが観察できる。形状幅の増加は、B-N間の最近接原子間距離の平均の統計分布が広がっていることに対応する。またピーク位置の低波数側へのシフトは、B-N間の平均結合距離の増加、すなわち六角網面内のB-N結合力の減少に対応している。

このような最近接原子間距離ならびに結合強度の変化から、FT-IRのスペクトル上ではsp^{2}結合でも、h-BNあるいはt-BNのように、結晶性の度合いが異なっているものと考えられる。しかし、照射するイオンが窒素イオンのみの場合では、Fig.4-15(a)~(f)に示したように、肝心のsp^{3}結合のc-BNを示す1065cm^{-1}の吸収ピークは見られなかった。

4.4.3　硬度の輸送比およびイオンエネルギー依存性

ヌープ硬度の測定により、イオンエネルギーが0.2~1.0keVのBN薄膜の硬度を評価した。Fig.4-16にその測定結果を示す。ただし、剥離した薄膜は正確な硬度が測定できないため、Fig.4-16の結果からは取り除いた。図から分かるように、このヌープ硬度測定では輸送比に応じて硬度が変化し、FT-IRのスペクトルが輸送比とともに変化する結果(Fig.4-15)と対応している。イオンエネルギーが1keVで、輸送比20、30の薄膜では、3500kgf/mm^{2}以上の硬度を持つ薄膜も得られている。

次に、輸送比をB/N=20に固定し、イオンエネルギーを変化させた時の薄膜の硬度を評価した。Fig.4-17にその測定結果を示す。イオンエネルギーの増加とともに硬度は高くなり、イオンエネルギーが5keV程度で飽和していることが分かる。

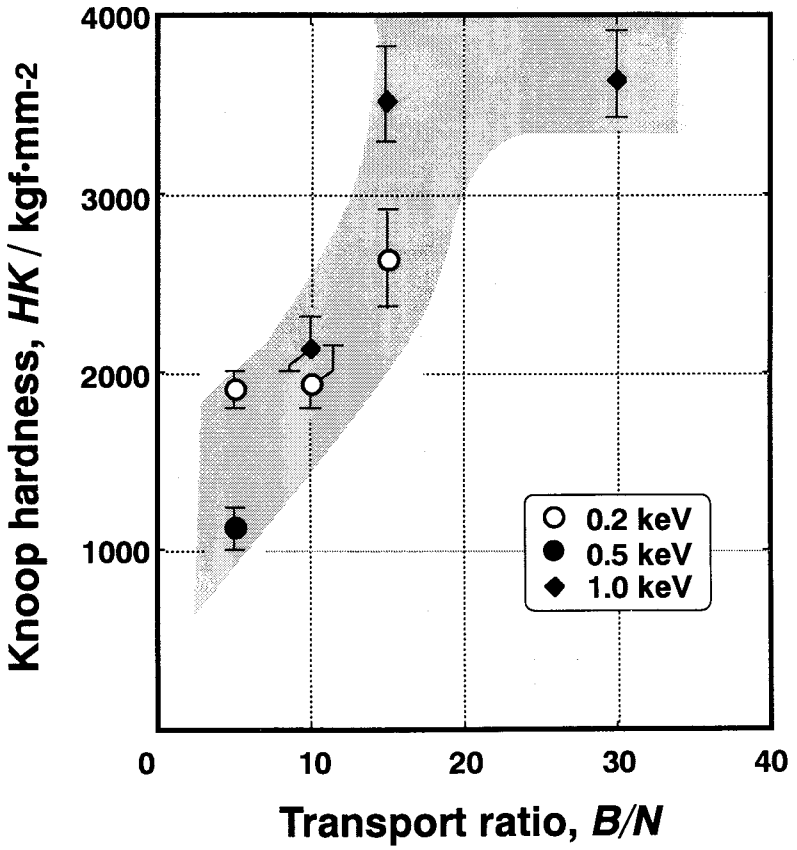


Fig.4-16. Variation of Knoop hardness at 10gf load as a function of the transport ratio B/N.

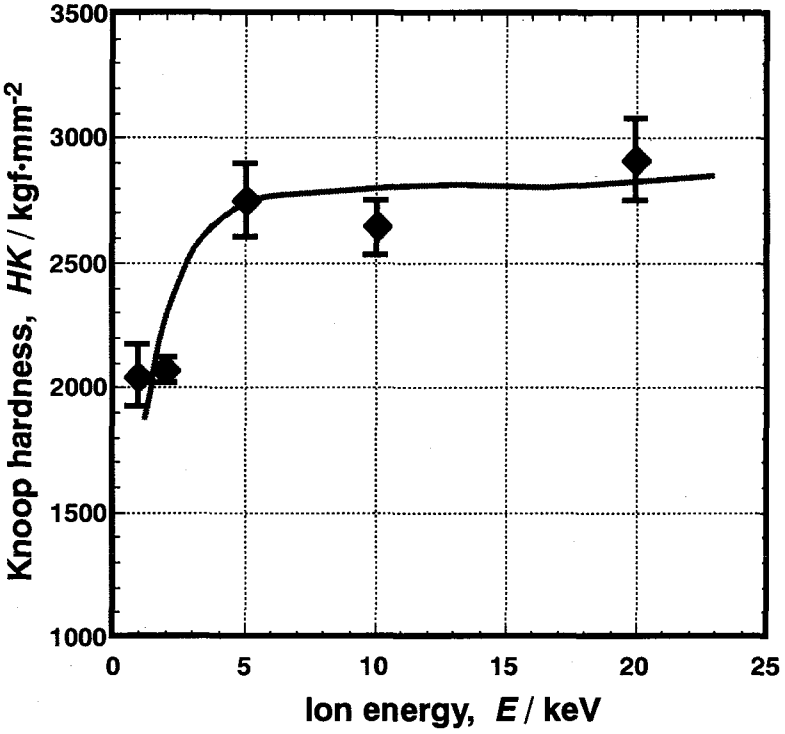


Fig.4-17. Change in Knoop hardness of BN films with ion energy at a transport ratio B/N kept constant at 20.

Fig.4-16、Fig.4-17に示すように、窒素イオン照射でも高硬度のBN薄膜が得られることからも、Fig.4-15のFT-IRのデータでみられた1100cm^{-1}付近のブロードなピークは、sp^{3}結合のc-BNである可能性も考えられる。以下、このような薄膜を、ホウ素過剰膜あるいはホウ素過剰層と呼ぶことにする。ホウ素過剰層の構造・特性については、さらに第5章で再び論ずる。

4.5 IBAD法での窒素・アルゴン混合イオンによるc-BN薄膜の合成

イオンビーム支援蒸着法による成膜で、イオンビームの照射が結晶化に影響を及ぼすことはよく知られていることで、3.4.2項に示したように$(Ti_{1-x},Al_x)N$の実験でも明らかである。ところで、Aisenbergら[64,65]は炭素薄膜の合成で、使用するイオンビームが炭素イオンだけの場合よりも、アルゴンイオンを混合させた

方が硬度や透明性が良好な薄膜が得られたと報告している。そこで本研究でも、窒素イオンにアルゴンイオンを混合させて薄膜を合成し、相構造に与える影響を調べた。

4.5.1 成膜での基板温度の影響

第一段階として水冷基板ホルダーを使用して、室温での成膜を試みた。この場合、混合ガスのN_2/Arの比率を一定(60%N_2 + 40%Ar)にしてイオン化させ、イオンエネルギーも固定したまま、輸送比B/(N+Ar)を変化させて成膜した。

成膜した薄膜のFT-IRの結果の一例をFig.4-18に示す。この図には比較のために、窒素イオンのみによる成膜の結果も併せて示している。混合ガスを使用した場合には、輸送比B/(N+Ar)=1.0の場合にh-BNのピークのほかに、1100cm^{-1}付近にc-BNの化学結合を示すピークがみられ、このc-BNのピークは、窒素イオンだけの場合には得られなかったものである。

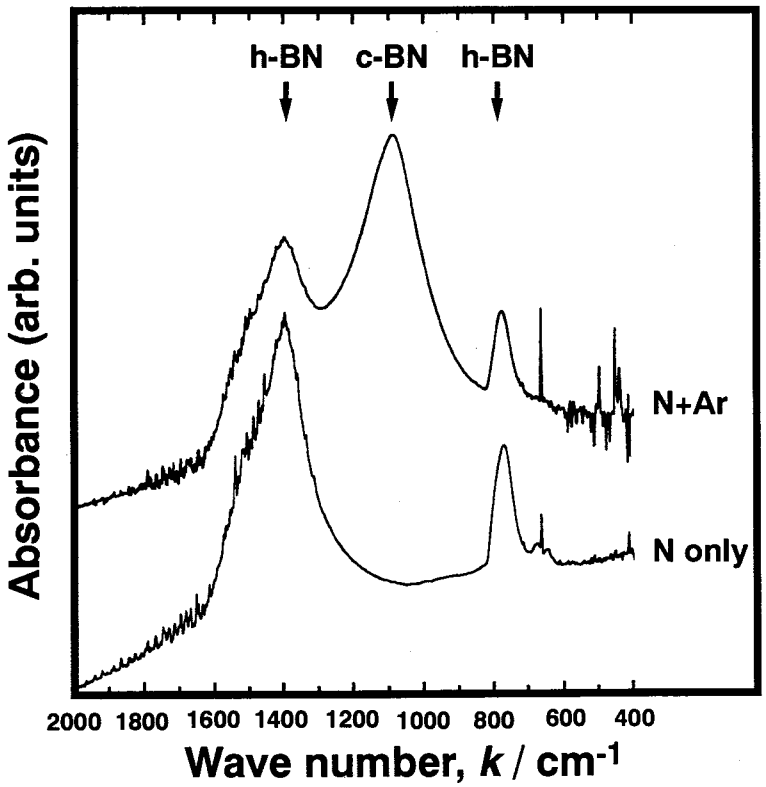


Fig.4-18. Effect of ion species on FT-IR absorption spectra of a stoichiometric BN films.

しかし、これと同様の外部パラメーターで成膜しても、Si基板の取り付け方が微妙に異なり、それによる水冷基板ホルダーのわずかな水冷条件違いから、c-BN相のピークを顕著に示さなくなることがあり、このことから成膜温度の変化がかなり重要であると予想された。そこで、水冷基板ホルダーを使用しての成膜でも、c-BN 相が合成できる条件の成膜温度を、サーモシールを使用して調べた結果、200℃以上になっていることが分かった。

また、混合ガスを使用して得られた薄膜は、成膜直後から剥離がみられたことから、アルゴンイオンによる圧縮応力の発生が考えられる。このため、逆に基板を加熱し、かつ基板とc-BN薄膜の間に中間層(バッファーレイヤー)として前節4.4で述べたホウ素過剰層を挟んでの成膜も試みた。

Fig.4-19に窒素イオンのみで作成したホウ素過剰層のFT-IRスペクトル、および混合ガスイオンによりその上に成膜したc-BN薄膜のFT-IRスペクトルの一例を示す。これらは基板温度を400℃とした成膜である。ホウ素過剰層は輸送比B/N=30、イオンエネルギー10keVのものである。c-BN薄膜のスペクトルには、このホウ素過剰層のスペクトルが含まれているものと考えられるが、ホウ素過剰

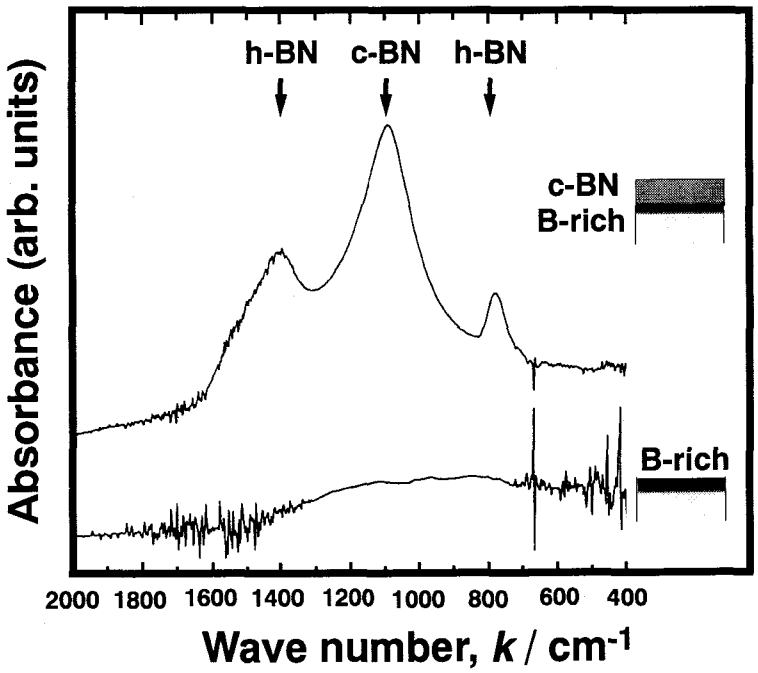


Fig.4-19. FT-IR absorption spectra of c-BN film and B-rich film.

層を挿入することによって、自然剥離も起こらなくなった。このようなホウ素過剰層挿入による密着性の向上については、第5章で再び述べる。以下に記述のFT-IRスペクトルは、すべてこのホウ素過剰層を挿入したデータである。

さて、Fig.4-20 、Fig.4-21 には、成膜温度がそれぞれ300℃、400℃、イオンエネルギーが1.0keV で、輸送比B/(N+Ar)を広範囲に変化させた場合の、薄膜のFT-IRスペクトルを示す。

sp^2結合のBN(h-BNあるいはt-BN)のピークと、c-BNのピークの大きさに大小はあるものの、輸送比B/(N+Ar)=2.0を中心としたある範囲の輸送比で、大きなc-BNのピークが得られている。輸送比B/(N+Ar)=4.0のような比較的高い輸送比でも、若干のc-BNが得られているのは、c-BN形成に必要でない余分のBが、基板加熱によって薄膜の系外に放出されたためであると考えられる。

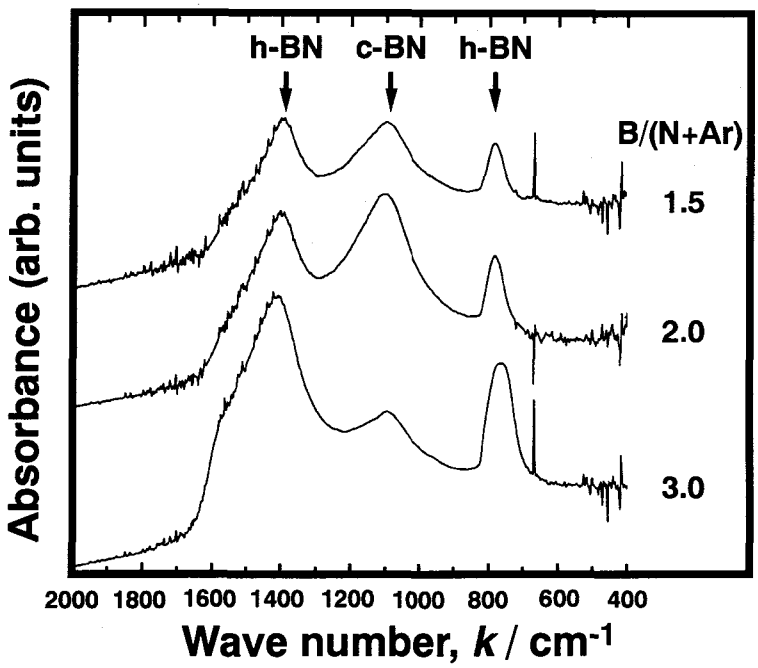


Fig.4-20. FT-IR absorption spectra at various transport ratio B/(N+Ar) of films deposited at 300°C with 60%N_2+40%Ar ions.

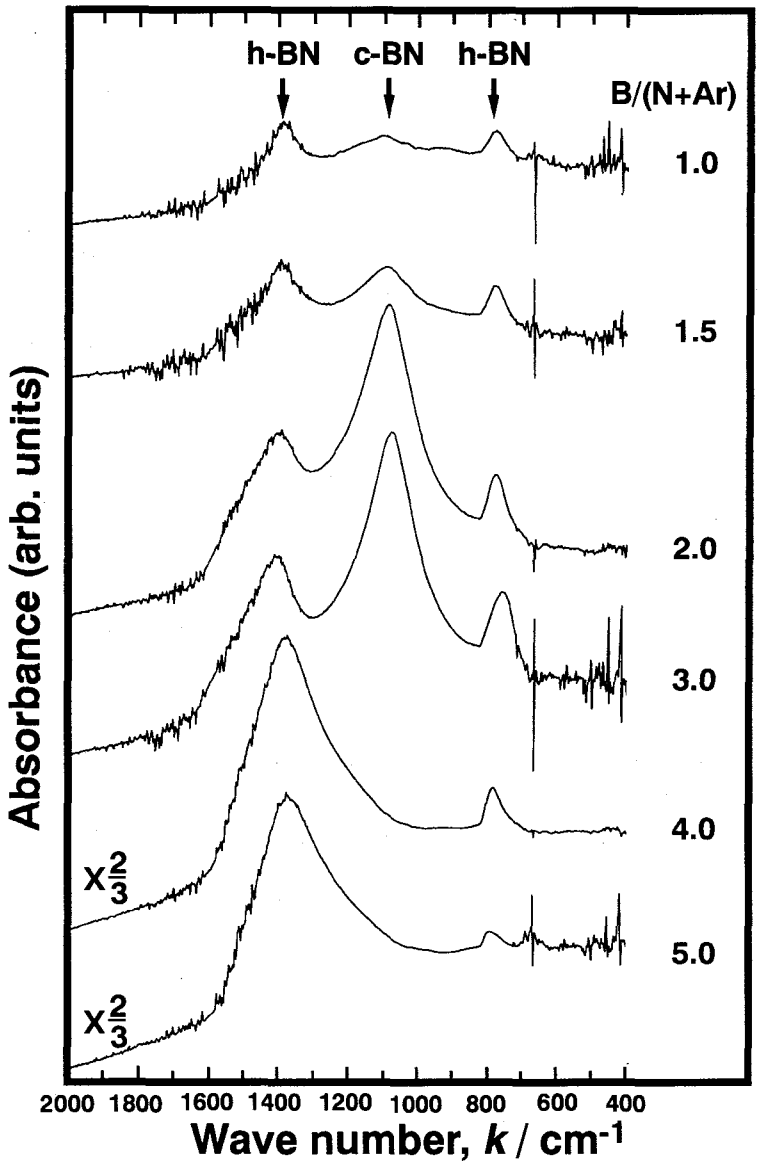


Fig.4-21. FT-IR absorption spectra at various transport ratio B/(N+Ar) of films deposited at 400°C with 60%N_2+40%Ar ions.

次に輸送比 B/(N+Ar)=2.0 で成膜温度を変化させた時のデータを、Fig.4-22 に示す。400℃で一番大きな c-BN のピークが得られていることがよく分かる。

このように、c-BNの合成ではある程度の温度が必要であることが、すでに多くの研究者によって報告されているが、残念ながらその理由は明確にはなっていない。

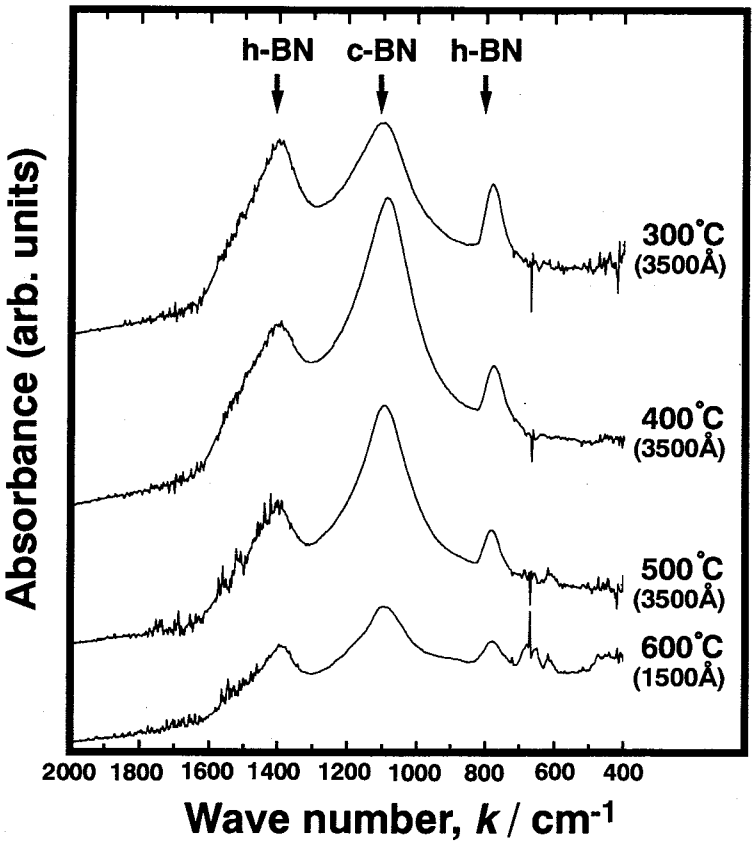


Fig.4-22. The effect of substrate temperature on FT-IR absorption spectra of films prepared keeping the transport ratio B/(N+Ar) nearly constant 2.0.

4.5.2 照射イオン中のアルゴン含有率の効果

アルゴン含有率の影響を調べるために、照射するイオンを80%N_2+20%Arとして成膜した。基板温度はFig.4-22の60%N_2+40%Arの場合に、最も大きなc-BNのピークが得られた400℃とし、また、イオンエネルギーも同じく1.0keVとした。Fig.4-23にこの条件で輸送比を変化させた場合のFT-IRスペクトルを示す。60%N_2+40%Arの場合に比べて、c-BNのピークは大きくなく、またc-BNが得られる輸送比の範囲も狭くなっていることが分かるが、これはArの比率が20%では不十分で、40%程度は少なくとも必要であるということを示している。

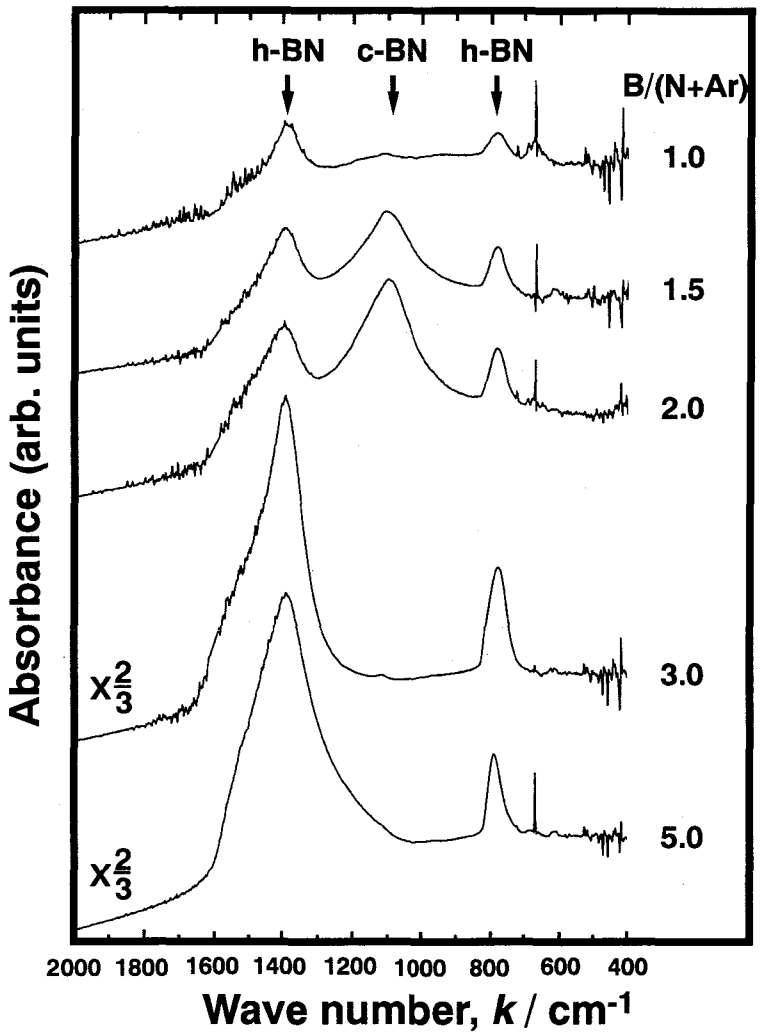


Fig.4-23. FT-IR absorption spectra at various transport ratio B/(N+Ar) of films deposited at 400°C with 80%N_2+20%Ar ions.

一般的に、sp^2結合のBNも含有したc-BN薄膜のc-BN相の含有率は、FT-IRスペクトルでの、h-BNとc-BNのピーク高さの比から求めるものを目安として使用している。つまりsp^2結合の1370cm^{-1}のピーク強度(I_h)と、sp^3結合のc-BNの1065cm^{-1}のピーク強度(I_C)の比から、(4.4)式によってc-BN相の含有率($f_{c\text{-}BN}$)を求めている。

$$f_{c\text{-}BN} = I_C / (I_C + I_h) \tag{4.4}$$

本研究ではホウ素過剰層を中間層として挿入しているので、この層のスペクトル分を差し引いて $f_{c\text{-}BN}$ を求めたが、この方法によって得られたc-BN相の含有率は、最も良い条件で約65%程度であった。

4.5.3 電子線回折による構造解析

Fig.4-21にも示したように、薄膜にはsp^3結合のc-BN相が多く含まれている。しかし、FT-IRでは基本的には化学結合状態の情報が得られるのみで、薄膜の厳密な構造を同定できるものではない。

XRDによってc-BN薄膜の構造を解析する場合、4.2.2項にも述べたように、十分な強度の回折線が得にくく、また、決定的な同定をするのが難しい。そこで、本研究では、2.6節に示した方法でTEM試料を作成し、薄膜の相構造を同定した。成膜条件は、60%N_2+40%Arでのイオン照射、イオンエネルギーは1keV、輸送比B/(N+Ar)=2.0で、基板温度は400℃、膜厚が約2000 Åである。同様の実験条件下で作成した薄膜のFT-IRは、Fig.4-21中に示されていて、先にも述べたように、c-BNの含有率が約65%で、約35%のsp^2結合のBNを含んでいる。

Fig.4-24にはSADを、またその解析結果をTable4-9に示す。c-BNのJCPDSカード[50]には6本の回折線が示されており、そのうち強度の高い4本に相当する明確な回折リングが得られ、この解析からもc-BN相が形成されていることが明らかである。

回折リングにはこの他に、2本のリングが確認できた。これはh-BNの最も強度の強い(002)面、および(004)面からの回折に相当している。しかし、この2本

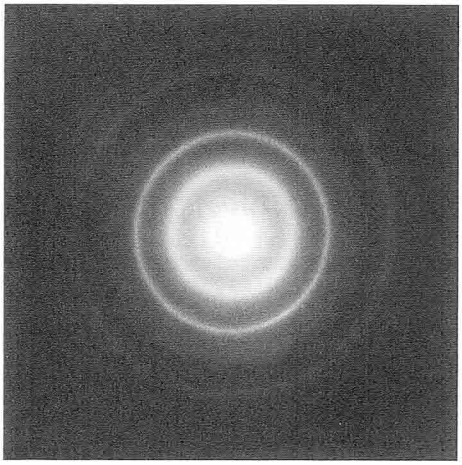


Fig.4-24. SAD pattern of c-BN film.

Table 4-9. Lattice spacing of SAD shown in Fig.4-24 compared with reported values[49,50].

Observed value		JCPDS 35-1365 (c-BN)			JCPDS 34-421 (h-BN)		
d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	hkl	d(Å)	Int.	hkl
3.33	vs				3.328	100	002
2.09	vs	2.087	100	111			
1.67	m				1.664	6	004
1.26	s	1.279	24	220			
1.08	s	1.090	8	311			
0.84	w	0.830	3	331			

vs:very strong s:strong m:medium w:weak

は他のc-BNの4本のリングと比較してブロードであることからt-BNであることも考えられる。

Thomasらは、Fig.4-2(b),(c)に示すような部分的に3次元的に規則化したh-BNについて、その規則化の度合いをXRDの回折ピークの形状から“Graphitization Index”として評価する方法を提案している[19]。本研究ではXRDではなく、SADであるので、この手法による規則化度の評価はできないが、Fig.4-24に示すc-BN以外の2本のリングがブロードであることから、完全に3次元的に規則化したh-BNではないと思われる。

このように、得られた薄膜はc-BN相の他に、h-BN相の混ざった2相になっていることが確認されたが、すでに述べた、sp^3結合のc-BNとsp^2結合のh-BN相が混在しているというFT-IRの結果(Fig.4-21)とも良く一致している。

また、オージェ電子分光法による組成分析の結果では、c-BN層は輸送比1.0~3.0の範囲で化学量論的組成(組成比B/N=0.86~1.01)であった。

4.6 まとめ

sp^2結合を有するアモルファス様のBN薄膜に対して窒素イオンを追注入することによって生じる相変換を調べた結果、照射量に応じてh-BNさらにc-BNへと相変換が起こることが確認できた。このことからc-BNの形成にはイオンビームの照射が不可欠であるといえる。

照射するイオンビームが窒素イオンのみの場合、イオンエネルギーあるいは輸送比を変化させても、形成できるBNはh-BNのみで、c-BNの形成は難しいことが確認できた。

c-BNの形成には窒素イオンの他にアルゴンイオンの同時照射および400℃程度の基板加熱が必要であることが明らかとなった。

TEMのSADの結果、FT-IRで確認されたsp^3結合のBNのピークはc-BNであることが確認できた。

＜参考文献＞

1) R.S.Pease, "An X-ray Study of Boron Nitride", Acta Crystallographica, 5 (1952) 356.

2) 真方 顕, "立方晶窒化ホウ素の材料科学", 材料科学, 23 (1987) 237.

3) 真方 顕, "wBN 焼結体", 材料科学, 23 (1987) 242.

4) T.Sôma, A.Sawaoka and S.Saito, "Characterization of wurtzite type boron nitride synthesized by shock compression", Materials Research Bulletin, 9 (1974) 755.

5) M.Sokolowski, "Deposition of wurtzite boron nitride layers by reactive pulse plasma crystallization", Journal of Crystal Growth, 46 (1979) 136.

6) T.Ishii, T.Sato, Y.Sekikawa and M.Iwata, "Growth of whiskers of hexagonal boron nitride", Journal of Crystal Growth, 52 (1981) 285.

7) R.R.Wills, "Wurtzitic Boron Nitride - A Review", International Journal of High Technology Ceramics, 1 (1985) 139.

8) A.Hérold, B.Marzluf and P.Pério, "Préparation et structure du nitrure de bore", Comptes Rendus Hebdomadaires Des Séances De L'académie Des Sciences, 246 (1958) 1866.

9) A.Onodera, K.Inoue, H.Yoshihara, H.Nakae, T.Matsuda and T.Hirai, "Synthesis of cubic boron nitride from rombohedral form under high static pressure", Journal of Materials Science, 25 (1990) 4279.

10) T.Sato, T.Ishii and N.Setaka, "Formation of Cubic Boron Nitride from Rombohedral Boron Nitride by Explosive Shock Compression", Journal of the American Ceramic Society, 65 (1982) C-162.

11) M.Ueno, K.Hasegawa, R.Oshima, A.Onodera, O.Shimomura, K.Takemura, H.Nakae, T.Matsuda and T.Hirai, "Room-temperature transition of rhombohedral-type boron nitride under high static pressure", Physical Review B, 45 (1992) 10226.

12) A.V.Kurdyumov, N.F.Ostrovskaya, A.N.Pilyankevich and I.N.Frantsevich, "Electron-optical study of the products of shock compression of boron nitride", Soviet Physics Doklady, 19 (1974) 232. (Doklady Akademi Nauk SSSR, 215 (1974) 836.)

13) F.R.Corrigan and F.P.Bundy, "Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperature", The Journal of Chemical Physics, 63 (1975) 3812.

14) M.Wakatsuki, K.Ichinose and T.Aoki, "Synthesis of polycrystalline cubic BN", Materials Research Bulletin, 7 (1972) 999.

15) R.M.Wentzcovitch, S.Fahy, M.L.Cohen and S.G.Louie, "*Ab initio* study of graphite → diamondlike transition in BN", Physical Review B, 38 (1988) 6191.

16) N.L.Coleburn and J.W.Forbes, "Irreversible Transformation of Hexagonal Boron Nitride by Shock Compression", The Journal of Chemical Physics, 48 (1968) 555.

17) N.N.Sirota and N.A.Kofman, "Polymorphous α-β transformation of boron nitride", Soviet Physics-Doklady, 24 (1979) 1001. (Doklady Akademi Nauk SSSR, 249 (1979) 1346.)

18) R.Berman and Sir F.Simon, "On The Graphite - Diamond Equilibrium", Zeitschrift für Elektrochemie, 59 (1955) 333.

19) J.Thomas, Jr., N.E.Wetson and T.E.O'Connor, "Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transition to Ordered-layer-lattice Boron Nitride", Journal of American Chemical Society, 25 (1963) 4619.

20) C.S.Yoo, J.Akella and H.Cynn, "Direct elementary reaction of boron and nitrogen at high pressure and temperature", Physical Review B, 56 (1997) 140.

21) H.Holleck, "Material selection for hard coatings", Journal Vacuum Science and Technology, A4 (1986) 2661.

22) 矢津 修示，" 高熱伝導性cBN多結晶体 ", New Diamond, 5 (1989) 30.

23) L.Vel, G.Demazeau and J.Etourneau, "Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications", Materials Science and Engineering, B10 (1991) 149.

24) S.P.S.Aryaa and A.D'Amico, "Preparation, properties and applications of boron nitride thin films", Thin Solid Films, 157 (1988) 267.

25) R.H.Wentrof, Jr. and H.P.Bovenkerk, "Preparations of Semiconducting Cubic Boron Nitride", The Journal of Chemical Physics, 36 (1962) 1990.

26) W.H.Balmain, "Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen", Journal für Praktische Chemie, 27 (1842) 422.

27) D.F.P.Bundy, H.T.Hall, H.M.Strong and R.H.Wentrof, "Man-made diamonds", Nature, 176 (1955) 51.

28) R.H.Wentrof, Jr., "Cubic Form of Boron Nitride", The Journal of Chemical Physics, 26 (1957) 956.

29) E.P.Bundy and R.H.Wentorf, Jr., "Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Dense Forms", The Journal of Chemical Physics, 38 (1963) 1144.

30) V.L.Solozhenko, "Current trends in the phase diagram of boron nitride", Journal of Hard Materials, 6 (1995) 51.

31) D.Bouchier and W.Moller, "Boron nitride films synthesized by ion-beam-assisted deposition", Surface and Coatings Technology, 51 (1992) 190.

32) V.Stambouli, O.Burat, D.Bouchier and G.Gautherin, "Ion energy effects on the intrinsic stress in B_xN_y layers deposited by ion-beam assisted evaporation", Surface and Coatings Technology, 43/44 (1990) 137.

33) W.G.Sainty, P.J.Martin and R.P.Netterfield, "The structure and properties of ion-beam-synthesized boron nitride films", Journal of Applied Physics, 64 (1988) 64.

34) T.Ikeda, T.Satou and H.Satoh, "Formation and characterization of cubic boron nitride films by an arc-like plasma-enhanced ion plating method", Surface and Coatings Technology, 50 (1991) 33.

35) M.Z.Karim, D.C.Cameron, M.J.Murphy and M.S.J.Hashmi, "Plasma deposition of cubic boron nitride films from non-toxic material at low temperatures", Surface and Coatings Technology, 49 (1991) 416.

36) M.Z.Karim and D.C.Cameron, "Effect of deposition parameters on the formation of cubic BN films deposited by plasma-assisted chemical vapour deposition from non-toxic material", Surface and Coatings Technology, 54/55 (1992) 355.

37) M.Mieno and T.Yoshida, "Preparation of cubic boron nitride films by radio frequency bias sputtering", Surface and Coatings Technology, 52 (1992) 87.

38) Y.Dehaua, Z.Xushou, X.Qunji and W.Hanqing, "Effects of N+B ion implantation on the tribological behavior of GCr15 bearing steel", Surface and Coatings Technology, 56 (1993) 119.

39) T.Baazi and E.J.Knystautas, "Hexagonal boron nitride synthesis by nitrogen ion implantation of boron films", Thin Solid Films, 232 (1993) 185.

40) R.Geick, C.H.Penny and G.Rupprecht, "Normal Modes on Hexagonal Boron Nitride", Physical Review B, 146 (1966) 543.

41) T.A.Friedmann, P.B.Mirkarimi, D.L.Medlim, K.F.McCarty, E.J.Klaus, D.R.Boehme, H.A.Johnsen, M.J.Mills, D.K.Ottesen and J.C.Barbour, "Ion-assisted pulsed laser deposition of cubic boron nitride films", Journal of Applied Physics, 76 (1994) 3088.

42) P.J.Gielisse, S.S.Mitra, J.N.Plendi, R.D.Griffis, L.C.Mansur, R.Marshall and E.A.Pascoe, "Lattice Infrared Spectra of Boron Nitride and Boron Monophoshide", Physical Review B, 155 (1967) 1039.

43) R.M.Chrenko, "Ultraviolet and infrared spectra of cubic boron nitride", Solid State Communications, 14 (1974) 511.

44) D.L.Medlin, T.A.Friedman, P.B.Mirkarimi, P.Rez, M.J.Mills and K.F.McCarty, "Microstructure of cubic boron nitride thin films grown by ion-assisted pulsed laser deposition", Journal of Applied physics, 76 (1994) 295.

45) G.Kessler, H.-D.Bauer, W.Pompe and H.-J.Scheibe, "Laser pulse vapour deposition of polycrystalline wurtzite-type BN", Thin Solid Films, 147 (1987) L45.

46) C.R.Aita, "The interband absorption spectra of sputter-deposited boron nitride analyzed using the coherent potential approximation", Journal of Applied physics, 66 (1989) 3750; *ibid.* 67 (1990) 3906.

47) M.D.Wiggins and C.R.Aita, "Radio frequency sputter deposited boron nitride films", Journal of Vacuum Science and Technology, A2 (1984) 322.

48) J.F.Ziegler, J.P.Biersack and U.Littmark, "The stopping and Ranges of Ions in Solids", (Pergamon, New York 1985) 321.

49) Powder Diffraction File, JCPDS International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: Hexagonal BN (34-421).

50) Powder Diffraction File, JCPDS International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: Cubic BN (25-1033).

51) Y.Setsuhara, T.Suzuki, Y.Tanaka, Y.Makino and S.Miyake, "Metastable Phase Formation by Ion Beam Assisted Deposition Process", Proceedings of The 2nd Australia - Japan Joint Symposium on: "Microwave and Plasma Processing of Materials", University of Wollongong, Wollongong, Australia, March 11, 1996, P1.

52) R.W.Lynch and H.G.Drickamer, "Effect of High Pressure on the Lattice Parameter of Diamond, Graphite, and Hexagonal Boron Nitride", The Journal of Chemical Physics, 44 (1966) 181.

53) Powder Diffraction File, JCPDS International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA: CrN (11-65).

54) I.L.Singer and J.S.Munday, "Chemical state of ion-implanted nitrogen in Fe18Cr8Ni steel", Journal of Vacuum Science and Technology, 17 (1980) 327.

55) J.L.Whitton, G.T.Ewan, M.M.Ferguson, T.Laursen, I.V.Mitchell, H.H.Plattner, M.L.Swanson, A.V.Drigo, G.Celotti and W.A.Grant, "Chromium Nitride and Martensite Formation in Nitrogen-implanted Single-crystal Stainless Steel", Material Science and Engineering, 69 (1985) 111.

56) M.Baron, A.L.Chang, J.Schreurs and R.Kossowsky, "Nitrogen distribution and nitride precipitation in ^{14}N ion implanted 304 and 316 steels", Nuclear Instruments and Methods, 182/183 (1981) 531.

57) G.Marest, C.Skoutarides, Th.Barnavon, J.Tousset, S.Fayelle and M.Robelet, "Conversation electron mösbauer spectroscopy and $(P, \alpha\ \gamma)$ studies of ^{15}N implanted steels", Nuclear Instruments and Methods, 209/210 (1983) 259.

58) C.A.D.Santos M.Behar, J.P.D.Souza and I.J.R.Baumvol, "Composition and thermal evolution of nitrogen implanted steels: a systematic study", Nuclear Instruments and Methods, 209/210 (1983) 907.

59) K.Hohmuth, B.Rauschenbach, A.Kolitsch and E.Richter, "Formation of compounds by metalloid ion implantation in iron", Nuclear Instruments and Methods, 209/210 (1983) 249.

60) J.Häglund, G.Grimvall, T.Jarlborg and A.F.Guillermet, "Band structure and cohesive properties of *3d*-transition-metal carbide and nitride with the NaCl-type structure", Physical Review B, 43 (1991) 14400.

61) H.Nakagawa, S.Nasu, H.Fujii, M.Takahashi and F.Kanamaru, "^{57}Fe Mössbauer study of FeN_x(x=0.25~0.91) alloys", Hyperfine Interactions, 69 (1991) 455.

62) B.D.Cullity, "*Elements of X-Ray Diffraction*", Addition-Wesley, Cambridge, MA, 1978; 松村源太郎 訳 , "*X線回折要論*", アグネ , (1997).

63) C-M.Sung and M-F Tai, "Reactivities of Transition Metals with Carbon: Implications to the Mechanism of Diamond Synthesis Under High Pressure", International Journal of Refractory metals & Hard Materials, 15 (1997) 237.

64) S.Aisenberg and R.Chabot, "Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon", Journal of Applied Physics, 42 (1971) 2953.

65) S.Aisenberg and R.W.Chabot, "Physics of Ion Plating and Ion Beam Deposition", Journal of Vacuum Science and Technology, 10 (1973) 104.

第５章　立方晶窒化ホウ素薄膜の実用化のための密着性の向上

5.1　はじめに

第４章に述べたようなc-BN薄膜は、ホウ素過剰の中間層がないと、成膜後１週間程度、条件によっては、成膜後に大気中にさらした直後から剥離が見られた。その様子を観察した光学顕微鏡写真を、Fig.5-1に示す。試料は厚さ600μmのSi(111)基板上に、約3500Åのc-BN薄膜をつけたものである。三角形に見えるのが剥離をした部分である。これはSi基板の(111)面に起因すると思われる。安東[1]は、Si(100)基板上にc-BN薄膜を成膜し、光学顕微鏡観察をしているが、彼らの剥離は(100)面に起因した正方形であった。

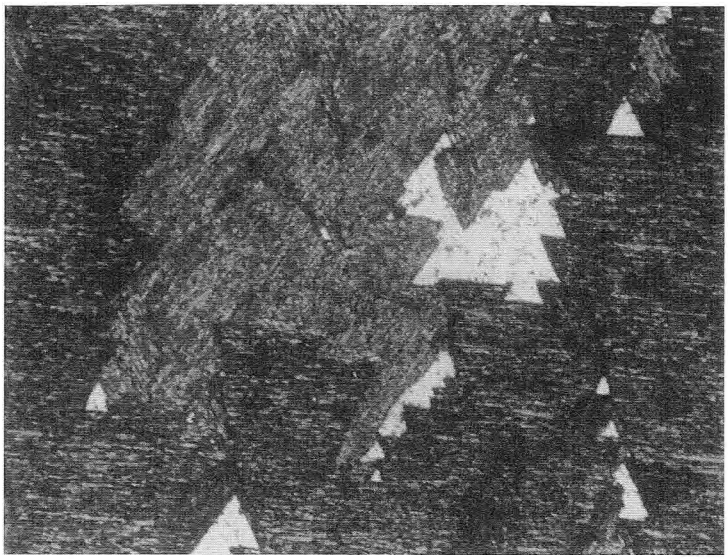


Fig.5-1. Optical micrograph of c-BN film formed on Si(111) substrate showing pealing off.

現在のc-BN薄膜の研究は、このような実用化の上での大きな壁となっている「剥離」を防ぎ、高い「密着性」を得ることが課題となっている。

c-BNの合成には4.3節にも示したように、イオンビームの照射が必要であるが、c-BN形成のメカニズムとして次のようなものがあげられている。

(1)　照射損傷の蓄積効果[2]

(2)　イオンビームからの運動量移行[3]

(3)　イオン照射によって誘起される内部圧縮応力[4]

これらの内、イオンの衝撃による圧縮応力がc-BNの形成に起因しているのか、あるいは、c-BN相が形成されることによって圧縮応力が発生するのか、現時点では、その詳細は明らかではない。しかしいずれにせよ、この内部圧縮応力が剥離の原因になっていることは明らかである。実用化のためには、この圧縮応力を何らかの方法で低減させて剥離を防止し、密着性を向上させなければならない。十分な硬度を持つc-BNの合成が可能になっている現在、この圧縮応力の処理が重要な課題となっている。

剥離の原因となる圧縮応力を低減させるために、いくつかの方法が検討されてきた。Mirkarimi[5]らは照射するイオンのエネルギーを500eV程度と低くし、基板温度を1000℃程度にすることによって、c-BNが形成されるときに発生してしまう圧縮応力そのものを小さくする方法を提案している。しかし、切削工具へのコーティング等の応用を考えた場合、高温での処理のために母材自身の組織変化が懸念されるとともに、十分な密着性が得られるかという疑問が残る。

もう1つの手法は、中間層の挿入というものである。コーティングという特殊な表面処理で、この手法は一般的なものであり、例えばTiNにはTiの中間層が密着性の向上に対して極めて有効である。

今まで、種々の中間層を挿入することによってc-BN薄膜の圧縮応力を緩和させ、密着性を改善している研究報告がなされている[6~11]。本研究では、すでに述べたように、ホウ素を多く含んだBN(ホウ素過剰層)を挿入することによって、圧縮応力を緩和させ、密着性の向上を図ることを試みた。

5.2 中間層の特性評価

5.2.1 ホウ素過剰層の構造

Fig.5-2にホウ素過剰の中間層の挿入の模式図を示す。c-BN薄膜自身の応力を緩和させて、基板との密着性を向上させる目的で、中間層の挿入を考えたわけであるが、本研究では、c-BN層との相性を考えて、BとNからなる化合物中間

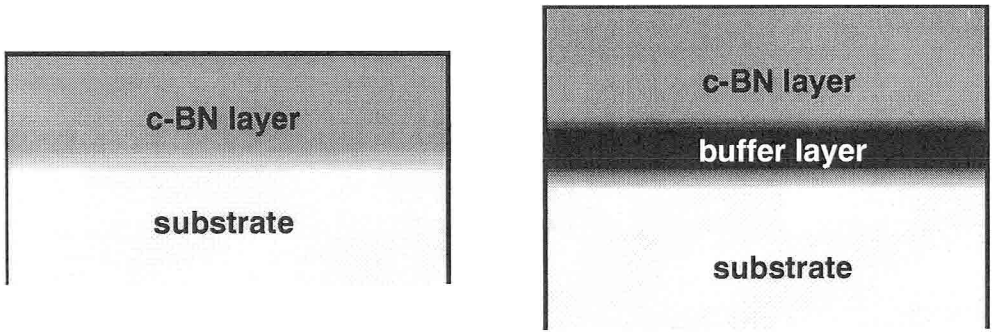


Fig.5-2. Schematic diagram of inserting buffer layer.

層のみの特性を評価し、さらにこれをc-BN薄膜に挿入した場合の、薄膜全体としての諸特性の改善を検討した。

中間層には、ある程度の硬度と共に圧縮応力を緩和させる性質が必要であり、本研究では、4.4節に示したホウ素過剰層を中間層として選択した。

ホウ素過剰中間層の成膜には、イオンエネルギーは基板との密着性を考えて、十分なミキシング効果の期待できる10keVとした。輸送比はB/N=30である。このような条件で成膜したホウ素過剰層は、中間層として次のようなことが期待できる。

(1) c-BNと同じBとNからなるので、c-BNとの相性がよい。

(2) c-BNと同じBとNからなるので、実用プロセスとしては理想的。

(3) ホウ素過剰の組成なので、変形能など金属的な性質が期待できる。

ホウ素過剰層そのものと、これを中間層として挿入したc-BN薄膜のFT-IRスペクトルは、すでにFig.4-19に示した。ホウ素過剰層自身は、1100cm^{-1}を中心としたブロードなピークを示しており、明らかにh-BNあるいはc-BNとは異なったものである。一方、ホウ素過剰層を挿入したc-BN薄膜は、1100cm^{-1}のsp^3結合のピークを示しており、ホウ素過剰層があっても、Si基板上と同様にc-BNが成長していることが確認できる。

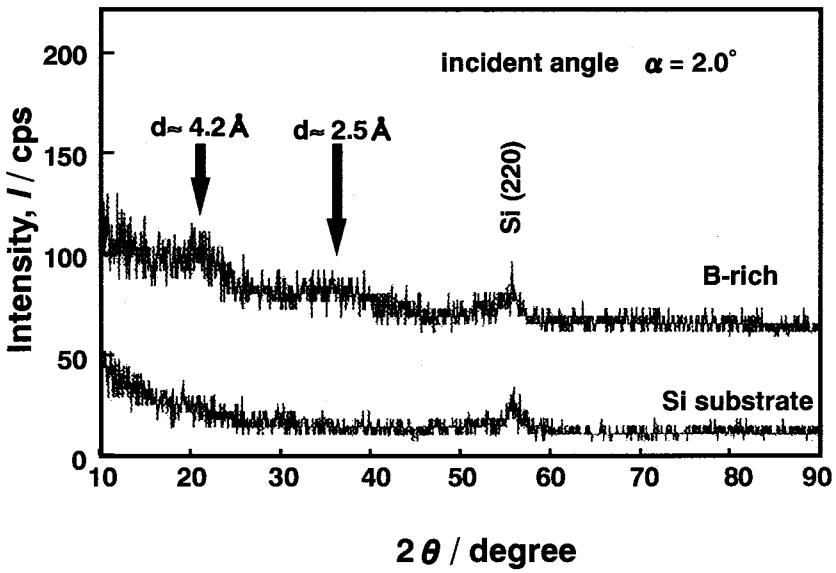


Fig.5-3. XRD pattern of B-rich layer compared with that of Si substrate.

次にXRDによって、ホウ素過剰層の構造を明らかにした。ホウ素過剰層はSi(100)基板上に、輸送比B/N=30、イオンエネルギー10keVで、約2μmの厚さまで成膜した。XRDは、管電流100mA、管電圧40kV、傾斜角2°の薄膜法によるものである。

Fig.5-3にXRDの結果を示す。ここには比較のために、Si基板のXRD結果も併せて示した。ホウ素過剰層はXRDではアモルファスであるが、2θが約20°と35°にブロードなピークが確認できる。

構造に関するより明確な情報を得るために、TEMによってホウ素過剰層を観察した。XRDと同様の条件で、膜厚約1500Åのホウ素過剰層を、2.6節に示した方法で作成した。Fig.5-4に得られたSADを示す。SADでは、3本のブロードなリングが確認できた。Fig.5-3に示したXRDのデータで得られた2つのブロードなピークも、ほぼこれらに対応していると考えられる。アモルファス金属の場合、通常よく観察されるリングは、2本程度なので、完全なアモルファスではなく、局所的に結晶化を有するアモルファス様の構造だと考えられる。

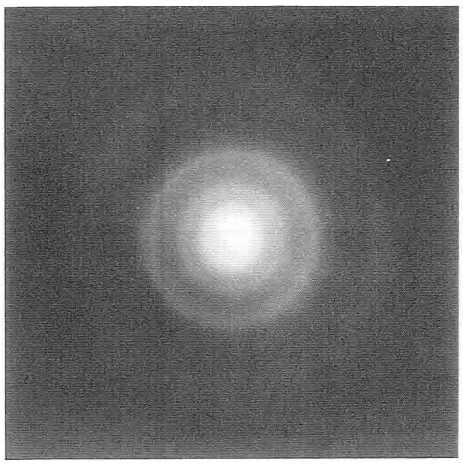


Fig.5-4. SAD pattern of B-rich film.

Table 5-1. Lattice spacing of B-rich film compared with reported value [12].

Observed value		JCPDS 12-377 (metal-B)		
d(Å)	Int.	d(Å)	Int.	hkl
3.7-4.5	s	4.25	45	111
		4.07	100	100
2.3-2.6	m	2.545	70	211
		2.479	10	101
		2.113	55	111
1.3-1.4	m	1.438	16	310
		1.359	10	320
		1.346	12	422

s:strong m:midium

ここで、ホウ素過剰層が仮に結晶化したとすれば、どのような構造になるのかという興味が残る。考えられる構造は、金属Bが母相となっているものである。Table5-1にリングの面間隔と、金属BのJCPDSカードのデータ[12]とを比較して示す。両者は比較的良い対応を示している。また、このことから、ホウ素過剰層は、金属BにNがとけ込んだ固溶体が、完全に結晶化せずにアモルファス様の状態になっていると考えられる。

5.2.2 ホウ素過剰層の硬度

ホウ素過剰層自身の硬度を超微小硬度計で測定した。試験機は3.7.1項で述べたUMIS-2000である。測定条件は3.7.1項と同様で、膜厚は1500Å程度である。Fig.5-5に硬度の荷重依存性を示す。ホウ素過剰層の硬度は2000kgf/mm^{2}程度であるといえる。これはc-BN薄膜自身の硬度よりは低いが、コーティングを考えた場合の基板(高速度工具鋼あるいは超硬合金など)と同程度もしくはそれ以上であるために不具合はない。

また、膜厚(2μm)でSi(100)基板上に同様に成膜したホウ素過剰層を、ビッカース硬度計でも硬度を測定した。試験荷重を変化させて、基板の影響も考慮すると、硬度は約2500kgf/mm^{2}であることが確認された。

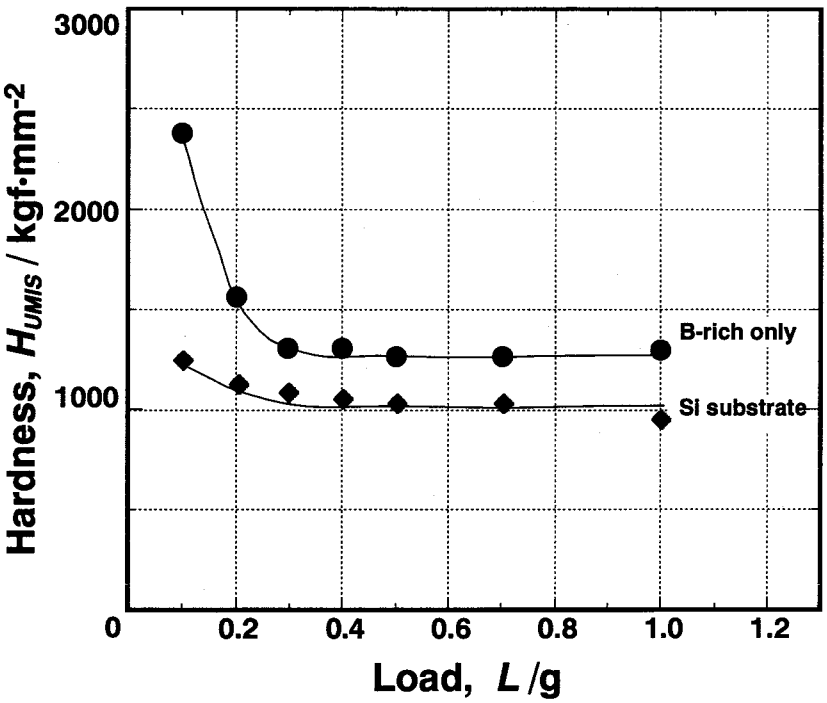


Fig.5-5. Change in UMIS hardness of B-rich layer with indented load.

5.3 ホウ素過剰層の挿入による c-BN 薄膜の圧縮応力の緩和

材料自身の内部応力を測定する方法はいろいろあるが、試料が薄膜の場合、基板の反りから求めるのが一般的である。

厚さDの短冊状の基板に膜厚dの薄膜を成膜し、その長さ方向に応力σが生じたとすると、その基板は曲率半径Rの曲面をつくる。このときd/D＜0.01で小さいとして無視することが許されるならば、Rは弾性論の計算により、(5.1)式によって

$$\frac{1}{R} = \frac{6d(1-\upsilon_s)}{E_s D^2}\sigma \qquad (5.1)$$

となる[13]。ここでE_sは基板のヤング率、υ_sは基板のポアソン比である。

成膜時には400℃程度の基板加熱をしているので、Si基板自身が加熱によって変形してしまう懸念がある。そのため成膜前に真空中で再結晶温度以上の600℃で1時間の焼鈍をした後、反りを測定して平坦なSi基板のみを選んで使用した。なお、Si基板は成膜後の反りをより大きくするために、厚さ200μmの極めて薄いSiウェハーを使用した。そして成膜後に反りの曲線を、触針式の表面粗さ計(小坂研究所製 サーフコーダSE-40C)で測定した。その一例として、成膜前と成膜後での基板の反りを比較したものをFig.5-6に示す。成膜前では基板はほとんど平坦であるのに対して、成膜後は大きく上に凸(とつ)(成膜面が上)になっていることがよく分かるが、これから薄膜に大きな圧縮応力が発生しているものと考えられる。この凸部の曲率から(5.1)式によって応力を計算した。

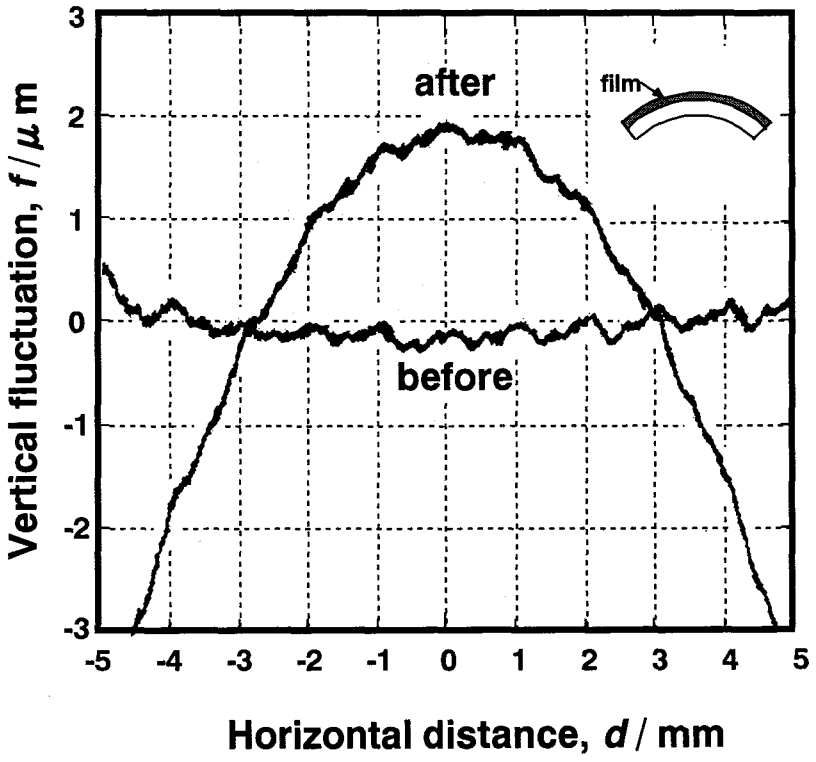


Fig.5-6. An example of Si substrate bending before and after deposition.

5.3.1　中間層形成の輸送比に対する内部応力の依存性

Fig.5-7にホウ素過剰中間層を形成する時の、輸送比B/Nに対するc-BN薄膜全体の内部応力を示す。上部に示したハッチングの領域は、ホウ素過剰中間層を挿入しない場合の圧縮応力である。上層のc-BN層は、輸送比B/(N+Ar)=2.5、イオンエネルギー1keV、基板温度400℃、膜厚3500 Åの条件で成膜したもので、4.5.1項に述べたようにFT-IRでのc-BN相の含有率がもっとも高い(約65%)条件である。挿入するホウ素過剰中間層の厚さは、すべて1500 Åにした。また、Fig.4-16(e)に示したFT-IRの結果から、輸送比B/N=5程度ではホウ素過剰中間層はh-BN、それ以上の輸送比ではh-BNでもc-BNでもないBNになっている。

Fig.5-7では、中間層を挿入しない場合(ハッチングの領域)での圧縮応力は-246±23kgf/mm^{2}であるのに対して、中間層を挿入した場合の圧縮応力は、輸送比による依存性はあまり見られず、-57±14kgf/mm^{2}であり、圧縮応力は約$1/5$～$1/6$程度に減少していることが分かる。

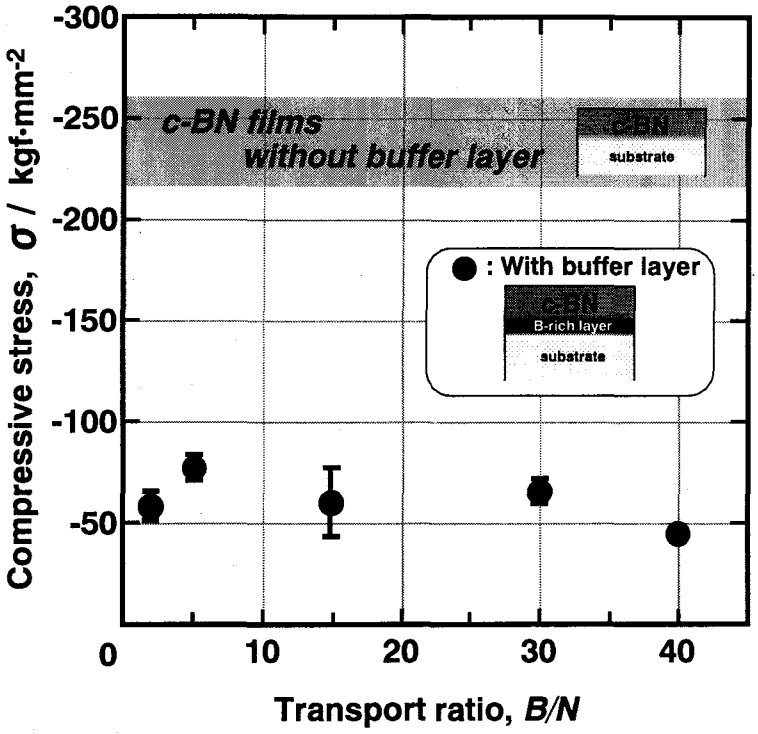


Fig.5-7. Compressive stress of the double-layered BN films as a function of the transport ratio B/N of inserted buffer layer.

注目すべきことは、別に測定されたホウ素過剰中間層の薄膜の応力は、-184±12 kgf/mm^2 であり、引張応力ではなく圧縮応力を持っていた。つまり、全体(ホウ素過剰中間層+c-BN層)の内部応力は、圧縮成分を持つc-BN層と引張成分を持つホウ素過剰層の和として圧縮応力が減少しているのではなく、わずかな圧縮応力を持っている中間層によって、c-BN層の圧縮応力そのものが緩和されていると考えるのが妥当である。

5.3.2 中間層の厚さに対する内部応力の依存性

Fig.5-8に中間層として挿入したホウ素過剰層の厚さに対する、薄膜全体の圧縮応力を示す。上部に示したハッチングの領域は、Fig.5-7と同様に、ホウ素過剰中間層を挿入しない場合の圧縮応力である。上層のc-BN層は、Fig.5-7と同様の条件で成膜したものである。また、ホウ素過剰中間層は、輸送比B/N=30、イオンエネルギー10keVで成膜したものである。

図から分かるようにバラツキは大きいが、薄膜全体の圧縮応力は中間層の厚さとともに減少し、1500 Å程度から十分な応力緩和が見られる。

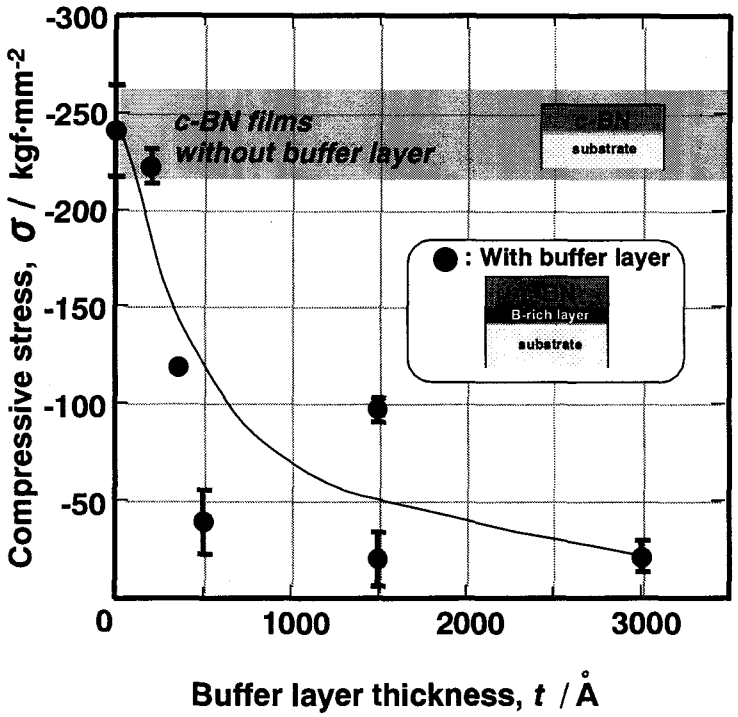


Fig.5-8. Decreasing of compressive stress of the double-layered BN films with the thickness of inserted buffer layer.

5.4　中間層挿入c-BN薄膜の組成分布

Fig.5-9にオージェ電子分光法(AES)で求めた、ホウ素過剰中間層を挿入したc-BN薄膜の、深さ方向の組成分析結果を示す。Si基板上に約1500Å程度のホウ素過剰中間層、さらにその上に3500Å程度のc-BN層があるのが確認できる。ホウ素過剰中間層は、組成比B/Nで約10程度である。c-BNはBとNがほぼ1:1で化学量論的組成になっている。

中間層とSi基板の界面には、約500Å程度の界面混合層が確認できる。これが1.3節で述べたイオンビーム支援蒸着法の特徴の1つである。界面混合層の厚さ約500Å程度は、照射されたイオンの飛程に相当している。ホウ素過剰中間層の成膜には、10keVの窒素イオンビームを使用しているので、十分に原子がミキシングされ、高い密着性が得られているものと推測される。

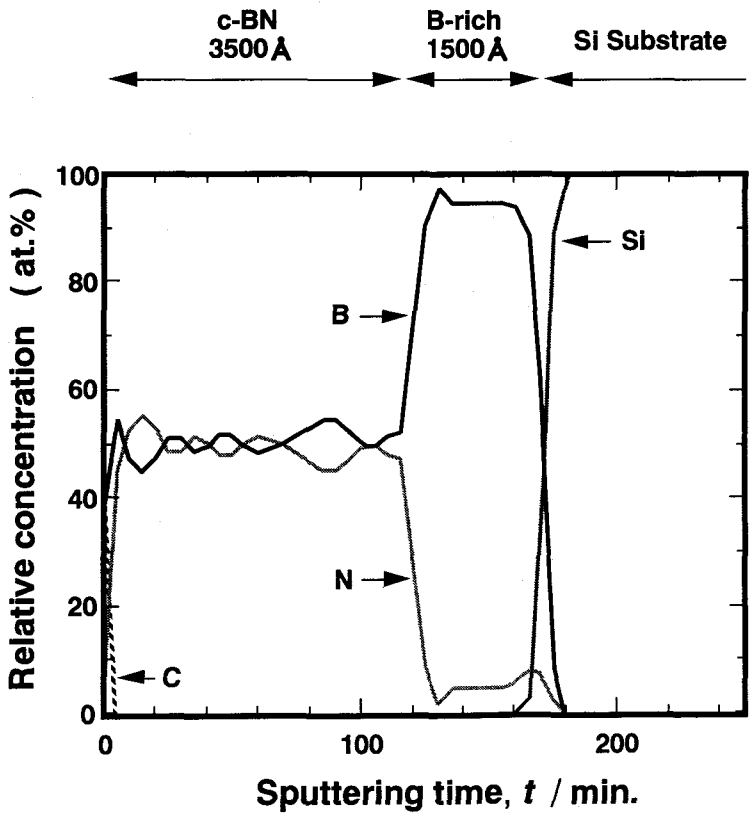


Fig.5-9. Depth profile by AES analysis of double-layered film deposited on Si substrate.

5.5　中間層挿入c-BN薄膜の硬度評価

3.7.1項にも述べたように、ビッカースあるいはヌープ硬度試験では、基板の影響が大きく、薄膜本来の硬度を求めるのは難しい。そこで、$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜と同様に、超微小硬度計UMIS-2000を使用して硬度を測定した。超微小硬度では、FT-IRで最大のc-BN相の含有率を示し、ビッカース硬度試験でも一番高い硬度を示した条件で成膜した試料を、代表として測定した。つまり、基板温度400℃、60%N_2+40%Arイオンのエネルギー1keV、輸送比B/(N+Ar)=2.5である。測定には理想的な先端形状が得やすい三角錐圧子(Berkovich)を使用した。全荷重(Fig.3-11のF_m)を0.1~1.0gまでの7段階、各10点で測定した。

Fig.5-10に荷重を変化させたときのc-BN薄膜およびSi基板の硬度を示す。なおc-BN薄膜は、5.2節に述べたホウ素過剰中間層を挿入した薄膜の硬度である。ここで、Si基板の硬度が荷重が0.1gで若干上昇しているのは、あまりにも荷重が小さいために、三角錐圧子といえども先端形状の影響がでているものと考えられ

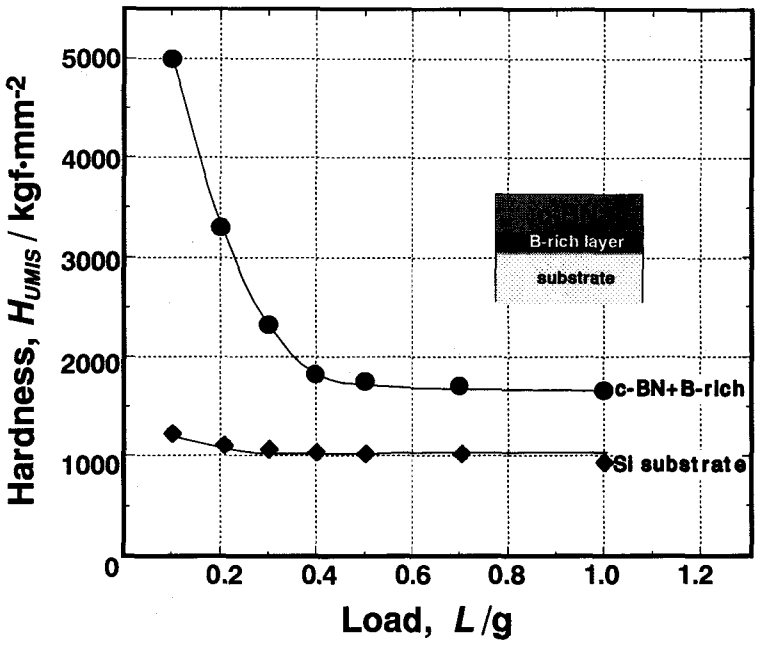


Fig.5-10. Change in UMIS hardness of double-layered film and Si substrate with indented load.

る。このことは逆に言い換えると、0.2g程度までの荷重なら得られた薄膜の硬度の絶対値にも高い信頼性があると言える。

c-BN薄膜の膜厚は約5000 Åであり、硬度測定時の圧子の押し込み深さは、0.1gで約300 Å、0.2gで約500 Å程度であることから、0.2gの測定値が薄膜の硬度を反映していると考えられる。

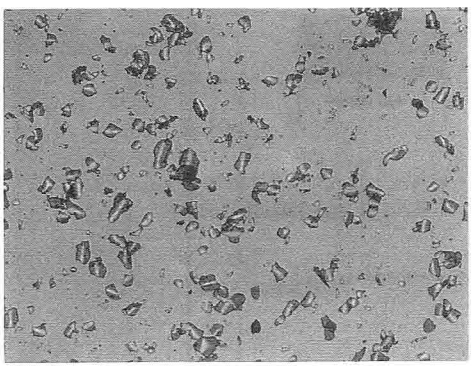
c-BN薄膜の硬度は少なく見積もっても3500kgf/mm^{2}程度であり、硬質コーティング材料として考えた場合、十分な硬度を持っていると考えられる。

5.6 中間層挿入c-BN薄膜の密着性

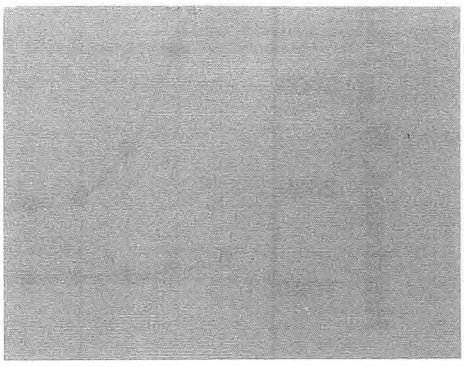
ホウ素過剰中間層の挿入によって、成膜直後の剥離は見られなくなった。試料によっては、成膜後3年以上経過しても全く剥離が見られていない。ホウ素過剰層の有無によるc-BN薄膜の光学顕微鏡写真の比較をFig.5-11に示す。

薄膜の密着性の評価には種々の試験法があるが、決定的なものはない。本研究ではスクラッチ試験をすることによって密着性を評価した。

スクラッチ試験機はCSEM社製マイクロスクラッチテスターを使用した。圧子は曲率半径100μmのダイヤモンド圧子であり、スクラッチ荷重は0~3.0kgf、

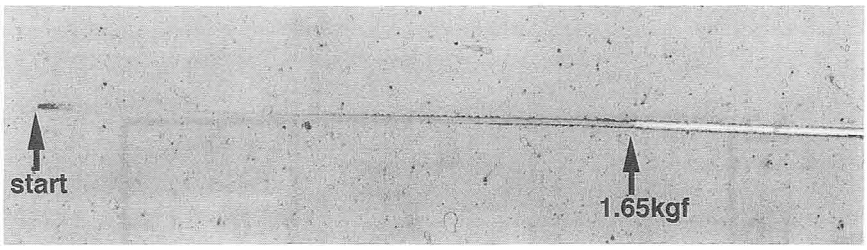


(a) c-BN film without buffer layer



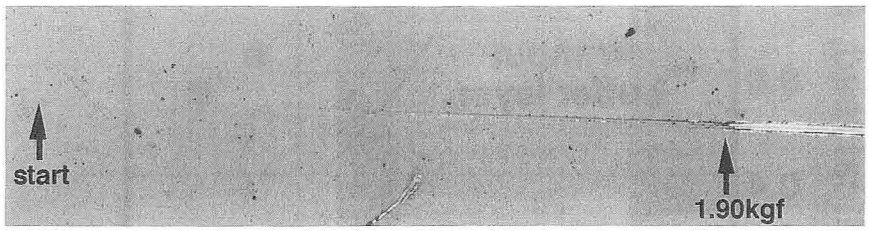
(b) c-BN film with buffer layer

Fig.5-11. Surface morphology of c-BN films observed by optical microscope, (a) without buffer layer; (b) with buffer layer B/N=30.



(a) only buffer layer

1mm



(b) c-BN film with buffer layer

1mm

Fig.5-12. Effect of buffer layer on adhesion strength of c-BN films deposited on WC-Co substrate, (a) only buffer layer; (b) double-layered film.

スクラッチ距離 10mm、送り速度 10mm/min. である。Fig.5-12 に超硬合金(WC-Co)基板上に成膜したホウ素過剰層およびホウ素過剰層+c-BN薄膜のスクラッチ試験後の光学顕微鏡写真を示す。薄膜が剥離したと思われる点での荷重を、密着性として評価した。その結果をTable5-2にヌープ硬度の結果と併せて示す。

ホウ素過剰単層の薄膜も、ホウ素過剰層+c-BN薄膜もあまり密着力に差がないことから、ホウ素過剰層を挿入したc-BN薄膜は、硬度をc-BN層で、密着力をホウ素過剰中間層で担っているものと考えられる。

Table 5-2. Knoop hardness at 10g load and adhesion strength for WC-Co substrate, only buffer layer and double-layered film.

Sample	Knoop hardness (kgf/mm^2)	Adhesion strength (kgf)
WC-Co substrate	1590	-
B-rich only	1680	1.65
B-rich + c-BN	3530	1.90

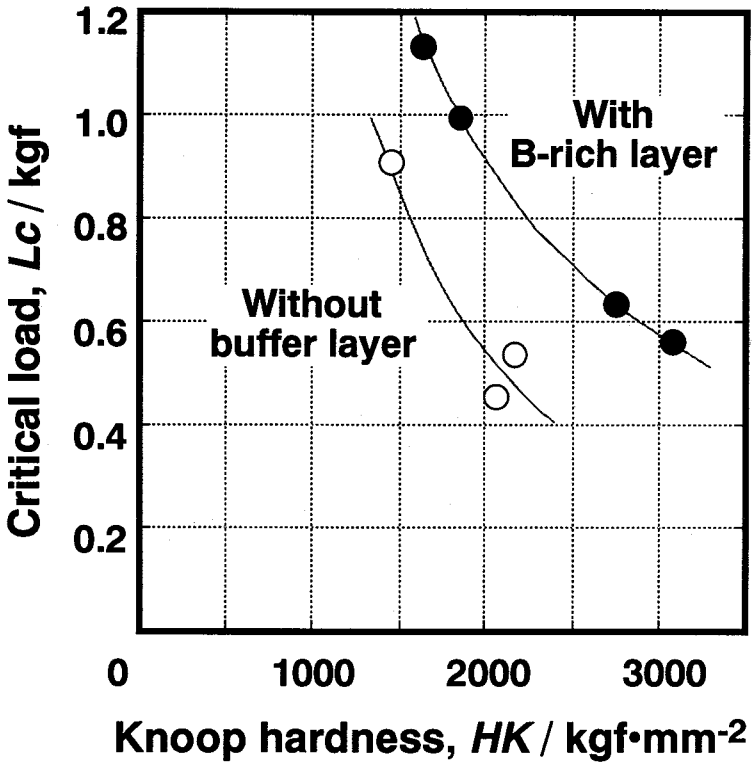


Fig.5-13. Effect of buffer layer on Knoop hardness and adhesion strength of deposited BN films.

次に、中間層の挿入による機械的特性の向上の評価として、密着性と硬度の関係を調べたものをFig.5-13に示す。試料は3500 Åのc-BNで、1500 Åのホウ素過剰中間層を挿入したものと、挿入していないものである。

ホウ素過剰中間層がない場合、c-BN相の含有率が高い薄膜では、薄膜の剥離によって硬度の測定が困難であったため、測定点はない。しかし、ホウ素過剰中間層を挿入することによって、薄膜の機械的特性を高硬度・高密着性の領域に移動させたものにすることができた。すなわち、c-BN相の含有率が高くて高硬度の試料でも、剥離を防止することができた。

5.7 まとめ

c-BNの薄膜化の際に、実用化への壁となる剥離現象を抑えるために、基板とc-BN薄膜の間に中間層の挿入を試みた。

中間層は、イオンエネルギー10keV、輸送比B/N=30の条件で成膜した。この中間層(ホウ素過剰層)は、組成比B/Nが約10のホウ素過剰のBNである。FT-IRの分析の結果では、1100cm^{-1}を中心としたブロードなピークを示しているが、h-BNともc-BNとも明らかに異なったものである。XRDおよびSADの結果から、ホウ素過剰層はアモルファス様であり、金属BにNがとけ込んだ固溶体で結晶化していないものであると推測された。また、ホウ素過剰層自身は約2000kgf/mm^{2}程度の硬度を持っており、これを挿入したc-BN薄膜は約3500kgf/mm^{2}程度と硬質薄膜として十分な硬度を有していることが確認できた。

ホウ素過剰層をc-BN薄膜と基板との間に挿入することによって、c-BN層内の圧縮応力が、ホウ素過剰層によって緩和され、剥離が見られない密着性に優れた薄膜となることが確認された。そして、この中間層を挿入したc-BN薄膜は、基板との密着性をホウ素過剰中間層が担い、硬度をc-BN層が担っていることがスクラッチ試験より明らかになった。

ホウ素過剰中間層を挿入することによって、薄膜の機械的特性に優れ、高硬度と高密着性をあわせ持つものとすることができ、さらにc-BN相が高含有率で高硬度の薄膜でも、剥離を防止することができた。

＜参考文献＞

1) 安東 靖典，“高硬度窒化ほう素薄膜の室温合成”，大阪大学博士論文 (1990).

2) M.Nastasi and J.W.Mayer, “Thermodynamics and kinetics of phase transformations induced by ion irradiation”, Materials Science Reports, 6 (1991) 1.

3) D.J.Kester and R.Messier, “Phase control of cubic boron nitride thin films”, Journal of Applied Physics, 72 (1992) 504.

4) D.R.McKenzie, W.D.McFall, W.G.Sainty, C.A.Davis and R.E.Collins, “Compressive stress induced formation of cubic boron nitride”, Diamond and Related Materials, 2 (1993) 970.

5) P.B.Mirkarimi, D.L.Medlim, K.F.McCarty, D.C.Dibble, W.M.Clift, J.A.Knapp and J.C.Barbour, “The synthesis, characterization, and mechanical properties of thick, ultrahard cubic boron nitride films deposited by ion-assisted sputtering”, Journal of Applied Physics, 82 (1997) 1617.

6) T.Ikeda and Y.Hirai, “Formation of cubic boron nitride films by arc-like plasma-enhanced ion plating method”, Journal of Vacuum Science and Technology, A8 (1990) 3168.

7) T.Ikeda, T.Satou and H.Satoh, “Formation and characterization of cubic boron nitride films by an arc-like plasma-enhanced ion plating method”, Surface and Coatings Technology, 50 (1991) 33.

8) K.Inagawa, K.Watanabe, K.Saitoh, Y.Yuchi and A.Itoh, “Structure and properties of c-BN film deposited by activated reactive evaporation with a gas activation nozzle”, Surface and Coatings Technology, 39/40 (1989) 253.

9) X.Ma, J.Yue, D.He and G.Chen, “Characterization of cubic boron nitride thin films grown on different substrates”, Materials Letters, 36 (1998) 206.

10) A.Schütze, K.Bewilogua, H.Luethje, S.Kouptsidis and M.Gaertner, “Improvement of the adhesion of sputtered cubic boron nitride films”, Surface and Coatings Technology, 97 (1997) 33.

11) M.Okamoto, H.Yokoyama and Y.Osaka, “Formation of cubic boron nitride film on Si with boron buffer layers”, Japanese Journal of Applied Physics Part 1, 29 (1990) 930.

12) Powder Diffraction File, JCPDS International Center for Powder Diffraction Data, Swarthmore, PA:B (12-377).

13) G.G.Stony, “The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis”, Proceedings of the Royal Society of London, A82 (1909) 172.

第6章　総括

本論文は準安定窒化物である$(Ti_{1-x},Al_x)N$および立方晶窒化ホウ素(c-BN)硬質薄膜をイオンビーム支援蒸着法によって作成し、その諸特性と、それに対するイオンビームの照射効果に関して研究したものである。そして、得られた薄膜の構造および特性を調べるとともに、薄膜の実用化へ向けた密着性の向上についても検討している。以下に、各章の概要と得られた知見をまとめ、最後に本論文の結論を述べ総括とする。

第1章では、現在なされている表面改質技術の背景と、ハードコーティング材料として使用されている既存の材料に対して、さらに要求されている特性を示し、準安定物質合成の必要性を述べた。また準安定物質の合成に対して、イオンビームの有効性を論じた。

第2章では、本研究で使用したイオンビーム支援蒸着法について、その特徴および成膜方法などを述べた。また、本研究で独自に考案された特殊なTEM試料の作成方法についても述べた。

第3章では、イオンビーム支援蒸着法によって、準安定物質である$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜を合成した結果を述べた。イオンビームを照射することにより、TiN中のTi原子の一部が、Al原子に強制的に置換固溶し、結晶化していることが明らかになった。TiN中へのAlNの強制的な固溶限xは約0.67であり、これは電子論による理論的予測と良い一致を示した。構造は、x=0.67以下ではNaCl型単相、x=0.67~0.71ではNaCl+ウルツ鉱型の2相、さらに高濃度のx=0.84以上ではウルツ鉱型単相であることが明らかになった。さらに$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜は、TiNよりも高硬度であり、AlN固溶量が最大付近で最大の硬度を示した。また、耐酸化性もTiNよりも優れていることを示した。そして、AlN含有率が最大付近でのNaCl型単相の$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜は、自然時効によってNaCl+ウルツ鉱型の2相になり、これはスピノーダル分解によるものであると推測された。

第4章では、c-BN薄膜の合成と、c-BN合成に対するイオンビームの照射効果について検討した。まず、結晶性に乏しい六方晶窒化ホウ素(h-BN)薄膜に、窒素イオンを追注入することによって、低注入量ではh-BNでの結晶化が促進し、高注入量ではh-BNがc-BNに変換されることを確認した。そして、イオンビーム支援蒸着法でBNを合成する場合、照射するイオンビームが窒素イオンのみの

場合の薄膜はh-BNであった。そこで、イオンビームに窒素とアルゴンの混合イオンを使用し、さらに成膜温度を400℃程度にすることによってc-BN薄膜の合成が可能になった。得られたc-BN薄膜は、約35%程度のh-BNを含んでいることが確認された。

第5章では、第4章で得られたc-BN薄膜の密着性向上に関して検討した。得られたc-BN薄膜は、c-BN層中の圧縮応力のために密着性に乏しく剥離が防げなかった。このため、中間層としてホウ素過剰のBN(ホウ素過剰層)をc-BN層と基板との間に挿入した。フーリエ変換型赤外吸収分光法によるBNの化学結合性は、1100cm^{-1}を中心としたブロードなもので、h-BNあるいはc-BNとは異なっていた。X線回折および電子線回折により、ホウ素過剰層は金属ホウ素に窒素が固溶したアモルファス様であると考えられた。ホウ素過剰層を挿入したc-BN薄膜は、約3500kgf/mm^2程度の硬度があり、硬質薄膜として十分な硬度を有することが確認された。得られたc-BN薄膜では、c-BN層中に存在する圧縮応力をこの中間層が緩和し、密着性が向上された。ホウ素過剰中間層の挿入によって、特に高硬度なc-BN薄膜でも剥離は見られなかった。これは密着性を中間層で、硬度をc-BN層で担っていると考えられた。

ハードコーティングのみならず種々の薄膜合成で、準安定相の合成が注目されている現在、それら準安定相は既存の材料より、硬度や耐酸化性あるいは化学的安定性など特に優れた特性を有するものが多い。本研究では、これら準安定物質の中で$(Ti_{1-x},Al_x)N$とc-BNに注目し、イオンビーム支援蒸着法で合成した結果、極めて優れた特性を有する薄膜の合成が可能であったばかりでなく、イオンビームを使用することによって容易に非平衡状態を実現し、準安定物質の合成に対して、イオンビーム支援蒸着法が極めて有効であることが明らかにされた。

本研究で得られた結果は、イオンビームによる様々な薄膜合成法での準安定物質の合成、あるいは超硬質薄膜の実用化に対して、今後の基礎的な検討項目の一助になること、さらにはその他の多くの表面改質研究にも寄与することを確信して結論とする。

業績目録

＜主要論文＞

1) "Synthesis of (Ti,Al)N films by ion beam assisted deposition Y.Setsuhara", **T.Suzuki**, Y.Makino, S.Miyake, T.Sakata and H.Mori, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B106 (1995) 120.

2) "Interfacial structure control of cubic boron nitride films prepared by ion-beam assisted deposition", Y.Setsuhara, **T.Suzuki**, Y.Tanaka, S.Miyake, M.Suzuki, M.Kumagai, K.Ogata, M.Kohata, K.Higeta, T.Einishi, Y.Suzuki, Y.Shimoitani and Y.Motonami, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B127/128 (1997) 851.

3) "Properties of depth-profile controlled boron nitride films prepared by ion-beam assisted deposition", M.Kumagai, M.Suzuki, **T.Suzuki**, Y.Tanaka, Y.Setsuhara, S.Miyake, K.Ogata, M.Kohata, K.Higeta, T.Einishi, Y.Suzuki, Y.Shimoitani and Y.Motonami, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B127/128 (1997) 977.

4) "Phase variation and properties of (Ti,Al)N films prepared by ion beam assisted deposition", Y.Setsuhara, **T.Suzuki**, Y.Makino, S.Miyake, T.Sakata and H.Mori, Surface and Coating Technology, 97 (1997) 254.

5) "Microstructure and secular instability of the $(Ti_{1-x},Al_x)N$ films prepared by ion-beam-assisted-deposition", **T.Suzuki**, Y.Makino, Y.Setsuhara, S.Miyake, Journal of Materials Science. (In submission).

＜国際会議＞

1) "Metastable Phase Formation by Ion Beam Assisted Deposition Process", Y.Setsuhara, **T.Suzuki**, Y.Tanaka, Y.Makino and S.Miyake, Proceedings of The 2nd Australia - Japan Joint Symposium on: "Microwave and Plasma Processing of Materials", University of Wollongong, Wollongong, Australia, March 11, 1996, P1.

2) "Structure and Properties of (Ti,Al)N Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition", Y.Setsuhara, **T.Suzuki**, Y.Makino, S.Miyake, T.Sakata and H.Mori, Proceedings of The 2nd International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Cairns, Australia, July 15-17, 1996, P558.

3) "Formation of c-BN Films with Enhanced Tribological Properties by Ion Beam Assisted Deposition (IBAD)", Y.Setsuhara, **T.Suzuki**, Y.Tanaka and S.Miyake, Proceedings of The international Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials (3rd JWRI-UoW joint Symposium), Osaka, Japan, February 3-4, 1997, P120.

4) "Microstructure and Properties of (Ti,Al)N Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition", **T.Suzuki**, Y.Setsuhara, S.Miyake, Y.Makino, T.Sakata and H.Mori, Proceedings of 3rd Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", Yokohama, Japan, February 6-7, 1997, P127.

5) "Studies on Buffer Layer for Practical Properties of c-BN films by IBAD", **T.Suzuki**, Y.Tanaka, Y.Setsuhara, S.Miyake, M.Suzuki and M.Kumagai, Proceedings of The 4th NIRIN International Symposium on Advanced Materials (ISAM'97), Tsukuba, Japan, March 3-7, 1997, P141.

6) "Properties of Cubic Boron Nitride Prepared by Ion beam Assisted Deposition", M.Kumagai, S.Konuma, Y.Setsuhara, **T.Suzuki**, S.Miyake, K.Ogata and M Kohata, Proceedings of XIIth International Conference on Ion Implantation Technology, Kyoto, Japan, June 22-26, 1998. (In press)

7) "Properties of cubic boron nitride films with buffer layer control for stress relaxation using ion beam assisted deposition", Y.Setsuhara, **T.Suzuki**, S.Miyake, M.Suzuki and M.Kumagai, Proceedings of Sixth International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 14-18, 1998. (In press)

8) "Ion beam assisted deposition of cubic boron nitride", Y.Setsuhara, **T.Suzuki**, M.Kumagai, K.Ogata, M.Kohata and S.Miyake, Proceedings of International symposium on environment-conscious innovative materials processing with advanced energy sources, Kyoto, Japan, November 24-27, 1998. (In press)

＜その他 本研究に関係した発表論文＞

1) "Properties of (Ti,Al)N films prepared by ion beam assisted deposition", **T.Suzuki**, Y.Setsuhara, Y.Makino, S.Miyake, T.Sakata and H.Mori, Transactions of JWRI, 24-1 (1995) 31.

＜国際会議発表＞

1) "Synthesis of (Ti,Al)N films by ion beam assisted deposition", Y.Setsuhara, **T.Suzuki**, Y.Makino, S.Miyake, T.Sakata and H.Mori, 9th International Conference on Ion Beam Modification of Metals (IBMM'95), Canberra, Australia, February 5-10, 1995.

2) "Interfacial structure control of cubic boron nitride films prepared by ion-beam assisted deposition", Y.Setsuhara, **T.Suzuki**, Y.Tanaka, S.Miyake, M.Suzuki, M.Kumagai, K.Ogata, M.Kohata, K.Higeta, T.Einishi, Y.Suzuki, Y.Shimoitani and Y.Motonami, 10th International Conference on Ion Beam Modification of Metals (IBMM'96), Albuquerque, NM, USA, September 1-6, 1996.

3) "Properties of depth-profile controlled boron nitride films prepared by ion-beam assisted deposition", M.Kumagai, M.Suzuki, **T.Suzuki**, Y.Tanaka, Y.Setsuhara, S.Miyake, K.Ogata, M.Kohata, K.Higeta, T.Einishi, Y.Suzuki, Y.Shimoitani and Y.Motonami, 10th International Conference on Ion Beam Modification of Metals (IBMM'96), Albuquerque, NM, USA, September 1-6, 1996.

＜国内学会口頭発表＞

1) "イオンビーム支援蒸着法により形成した(Ti,Al)系薄膜の構造"、節原裕一、**鈴木常生**、巻野勇喜雄、三宅正司、森博太郎、応用物理学会、名城大学、1994.9.20、p541.

2) "IBAD 法による(Ti,Al)N 薄膜の特性"、**鈴木常生**、節原裕一、巻野勇喜雄、三宅正司、坂田孝夫、森博太郎、応用物理学会、東海大学、1995.3.29、p584.

3) "IBAD 法による BN 薄膜合成における成長過程の観察"、節原裕一、橋本英夫、大橋一史、**鈴木常生**、三宅正司、坂田孝夫、森博太郎、応用物理学会、東海大学、1995.3.29、p584.

4) “イオンビーム支援蒸着法による窒化ホウ素薄膜の研究(Ⅱ)－薄膜の構造評価－”、熊谷正夫、鈴木操、藪田湖納美、西山哲、緒方潔、木幡護、イーリス田中、**鈴木常生**、節原裕一、三宅正司、応用物理学会、東洋大学、1996.3.27、p432.

5) “イオンビーム支援蒸着法による窒化ホウ素薄膜の研究(Ⅲ)－薄膜のトライボロジー特性－”, **鈴木常生**、節原裕一、三宅正司、緒方潔、高橋英治、藪田湖納美、熊谷正夫、木幡護、下井谷良信、本並義弘、応用物理学会、東洋大学、1996.3.27、p433.

6) “イオンビーム支援蒸着法による窒化ホウ素薄膜の研究(1)－中間層による応力緩和－”、節原裕一、**鈴木常生**、イーリス田中、三宅正司、鈴木操、熊谷正夫、緒方潔、木幡護、応用物理学会、日本大学、1997.3.28、p415.

7) “イオンビーム支援蒸着法による窒化ホウ素薄膜の研究(2)－中間層制御BN膜の膜特性－”、熊谷正夫、鈴木操、緒方潔、**鈴木常生**、イーリス田中、節原裕一、三宅正司、木幡護、樋下田和也、下井谷良信、本並義弘、栄西俊彦、応用物理学会、日本大学、1997.3.28、p415.

8) “c-BN薄膜合成におけるイオンビームを用いた界面制御”、**鈴木常生**、節原裕一、Yris Tanaka、三宅正司、熊谷正夫、鈴木操、溶接学会、国立教育会館、1997.4.11、p154.

9) “イオンビーム支援蒸着法によるc-BN薄膜の合成”、**鈴木常生**、Yris Tanaka、節原裕一、三宅正司、熊谷正夫、鈴木操、溶接学会、国立教育会館、1997.4.11、p156.

10)“c-BN薄膜合成における中間層を用いた界面制御”、**鈴木常生**、Yris Tanaka、節原裕一、三宅正司、熊谷正夫、鈴木操、高温学会、大阪大学、1997.5.30、p8.

11)“イオンビーム支援蒸着法を用いたcBN薄膜形成”、節原裕一、**鈴木常生**、三宅正司、鈴木操、熊谷正夫、応用物理学会、東京工科大学、1998.3.28、p525.

12)“イオンビーム支援蒸着法による(Ti,Al)N薄膜の構造と特性”、**鈴木常生**、節原裕一、巻野勇喜雄、三宅正司、Masoud Samandi、応用物理学会、東京工科大学、1998.3.29、p583.

13)“IBAD法によって作成した$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の構造と経年変化”、**鈴木常生**、巻野勇喜雄、節原裕一、三宅正司、Masoud Samandi、高温学会、大阪大学、1998.5.26、p5.

14)“イオンビーム支援蒸着法によって作成した$(Ti_{1-x},Al_x)N$薄膜の構造と相不安定性”、**鈴木常生**、巻野勇喜雄、三宅正司、節原裕一、Masoud Samandi、日本金属学会、愛媛大学、1998.9.29、p307.

謝　辞

本研究の遂行と本論文の作成に際し、終始懇切なる御指導、御教示を賜った、大阪大学 接合科学研究所 三宅正司教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、校閲の労をとっていただき、懇切なる御指導を賜った、大阪大学接合科学研究所 井上勝敬教授ならびに池内建二教授、大阪大学 大学院 工学研究科 小林紘二郎教授、飯田孝道教授ならびに松尾伸也教授に感謝の意を表します。

併せて研究を通じ御指導、御助言を戴いた、大阪大学 接合科学研究所 巻野勇喜雄助教授、大阪大学 接合科学研究所 節原裕一助手、大阪大学 接合科学研究所 釜井正善技官に心から感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり御協力戴きました、神奈川高度技術支援財団 熊谷正夫氏ならびに鈴木操氏、日新電機株式会社 緒方潔氏ならびに江部明憲氏に厚く御礼申し上げます。また、透過型電子顕微鏡の観察に御協力戴きました、大阪大学 超高圧電子顕微鏡センター 森博太郎教授ならびに坂田孝夫技官、大阪大学 接合科学研究所 高橋誠助手ならびに前田将克助手に厚く御礼申し上げます。さらに硬度測定に御協力戴きました、ウォロンゴン大学 Masoud Samandi 博士ならびに Xingyang Li 氏、高温酸化試験に御協力戴きました、大阪大学 工学部 マテリアル応用工学科 谷口滋次助教授に厚く御礼申し上げます。

さらに、本研究を遂行するにあたり御協力戴きました、理学電機株式会社 久保富活氏ならびに奥田和明氏、ニコレー・ジャパン株式会社 奈良明司氏ならびに関係者各位に厚く御礼申し上げます。

また、実験の遂行にあたり協力をしていただいた、大阪大学 工学部 生産加工工学科 西本明生氏、卒業生 橋本英夫氏、卒業生 Yris Tanaka さん、ならびに三宅研究室の方々に厚く御礼申し上げます。

最後に、日頃、身の回りの御世話をしていただいた、三宅研究室 事務補佐 小林彩子さん、元事務補佐 安田裕子さん、ならびに小沢睦子さんに深く感謝の意を表します。