

真空アーク蒸着法によるc-BN膜合成に適用可能な ターゲット材料の創製

地方独立行政法人 大阪府立産業技術総合研究所
金属表面処理科 科長補佐 三浦 健一
金属表面処理科 研究員 小畠 淳平
化学環境科 研究員 園村 浩介
製品信頼性科 主任研究員 山東 悠介
顧客サービス課 主任研究員 渡辺 義人
経営戦略課 総括研究員 垣辻 篤
(平成25年度一般研究開発助成AF-2013011)

キーワード： CVA, c-BN, ターゲット

1. 研究の目的と背景

近年、自動車を中心に高張力鋼板(ハイテン)の用途が急増しており、最近ではウルトラハイテンと呼ばれる超高強度材の適用も進みつつある。このような高強度材の成形では成形荷重が高くなることから、金型には高面圧化に起因する焼付きや摩耗などの問題が発生している。このため、最近の塑性加工分野では成形時の潤滑技術の課題が顕在化している他、環境問題を背景として加工のドライ化も強く求められている。

この二つの課題を同時に解決できる技術として、金型へのダイヤモンドドライカーボン(DLC)膜コーティングに期待が寄せられている。しかし、ウルトラハイテンやマグネシウム合金など、特に、難加工材の塑性加工においては、ホットプレスのような被加工材を加熱する加工法が検討されており、高温で酸化損耗や劣化が生じるDLC膜は適用できない。

ところで、金型や工具業界において長年の悲願となっているコーティング材料として、立方晶窒化ホウ素(c-BN)がある¹⁾。c-BNは室温のみならず高温においても優れた耐摩耗性と潤滑性を発揮できるだけでなく、耐酸化性や特に鉄との不親和性にも優れるという点で、DLC膜を凌ぐ究極のコーティング材料と言われている²⁾。しかしながら、未だ実用的な成膜技術は確立されておらず、その足掛かりすら得られていない。

そこで、我々は、イオン化率が高いという点でc-BN膜の合成に優位かつ実用普及が容易な真空アーク蒸着(Cathodic Vacuum Arc: CVA)法に着目した。CVA法では、ターゲット材料(原料)としてホウ素(B)は電気抵抗が高く($10^8 \Omega \text{cm}$)使用できないことから、Bを含有する電気抵抗が低い化合物として炭化ホウ素(B_4C : $\sim 10^{-1} \Omega \text{cm}$)をターゲット材料として用いてのc-BN膜合成の可能性を検証してきた。その結果、c-BN膜が容易に合成でき、懸念された炭素(C)の混入も10at%程度であることを確認した。ただ

し、 B_4C ターゲットがアーク放電時の熱衝撃によって短時間で破壊するという課題が残った。アーク放電時の熱衝撃に耐え得るターゲット材料を開発できれば、CVA法によるc-BN合成は実用レベルの成膜技術として確立できる可能性がきわめて高い。

本研究では、CVA法によるc-BN膜合成技術の確立に必要な要素技術として、アーク放電に耐え、CVA法に適用可能な B_4C をベースとしたB、Cを主成分とする原料ターゲット材料の開発を目的とした。そして、実際にターゲット材料を試作して、CVA法によってc-BN膜合成の可能性を検証し、c-BN膜の合成に適したターゲット材料の成分範囲も検討することを目指した。

2. ターゲット材料試作のための焼結サンプル実験

ここでは、各種原料粉末を用いて、放電プラズマ焼結により焼結サンプルを作製し、それらの各種評価結果から、CVA法に適用するためのターゲット材料の試作条件を決定するために取り組んだ内容について述べる。

2.1 実験方法

2.1.2 各種原料粉末の調整

初めに、耐熱衝撃性付与への B_4C 原料粉末の微細化の効果について検証した。原料粉末の微細化ならびに歪の導入により、焼結温度の低温化を実現することで、焼結体の結晶粒粗大化を抑制し、強度向上を狙った。株式会社高純度科学 B_4C 粉末(公称粒径 $0.5 \mu\text{m}$)に対してメカニカルミリング(以下MM)による微細化を試みた。SUS304製のポットに B_4C 粉末1g、1/8" SUS304ボール60g、ヘプタン2ccを入れ、自公転式のメカニカルミリング装置にて24、48、72hの3水準の処理を行った。各MM処理後の粉末は、そのまま焼結実験に供した。

次に、焼結体の耐熱衝撃性付与への炭素繊維(以下CF)添加の効果を検証した。原料粉末は、B粉末(Merck: 公称粒径 $1-4 \mu\text{m}$)およびCF(三菱レイヨン株式会社: 公称平均繊

維長200 μm)である。イソプロピルアルコールにB粉末およびCFを懸濁させ、15分間超音波洗浄機により分散処理を行い、120 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥炉にて1昼夜乾燥させた後、乳鉢を用いて軽く粉砕して焼結実験に供した。

2.1.2 焼結実験

焼結実験に用いた装置は、住友石炭鉱業株式会社製の放電プラズマ焼結装置SPS-1020である。焼結型には、外形 ϕ 30mm-内径10.5mm $\times$ 高さ30mmのグラファイト製ダイスと ϕ 10mm $\times$ 20 $^{\circ}$ mmのグラファイト製パンチ2個を用いた。ダイの内面とパンチ面2面にCシートを設置し、各種原料粉末0.8gを充填・圧粉した後、焼結装置にセットした。

焼結条件は、真空中で加圧力0.3t、昇温レート約100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱し、所定の焼結温度で10分間保持した後、自然冷却とした。

2.1.3 焼結サンプルの各種評価

得られた焼結サンプルは、必要に応じて、密度、熱伝導率、抵抗率の測定その他、X線回折、EDX等にて各種特性評価を行った。

耐熱衝撃性の評価としての、熱衝撃破壊靱性値 R_{2c} は次式で与えられる。

$$R_{2c} = \frac{\lambda K_{IC}}{E\alpha}$$

ここで、 λ は熱伝導率、 K_{IC} は破壊靱性値、 E はヤング率、 α は熱膨張係数を表す。この式が示すように、高い耐熱衝撃性を得るには、熱伝導率と破壊靱性値の向上ならびにヤング率と熱膨張係数の低減が必要となる。本研究では、これらの中で特に熱伝導率に着目した。さらに、実際のアーク放電耐性を評価する目的で、大亜真空技研株式会社真空アーク溶解炉を用いた評価を行った。Ar雰囲気下で、焼結サンプル対電極間にアーク放電を発生させ、約60Aで5秒間保持した後の焼結サンプルの状態を確認した。

2.2 実験結果および考察

2.2.1 原料粉末微細化の効果

図1に、MM前およびMM後の B_4C 粉末の平均粒径を示す。MM前の粒径は約0.4 μm である。48h処理において若干の微細化が認められるものの、72hにおいては微細化しているとはいえず、今回の処理条件では、いずれの処理時間におい

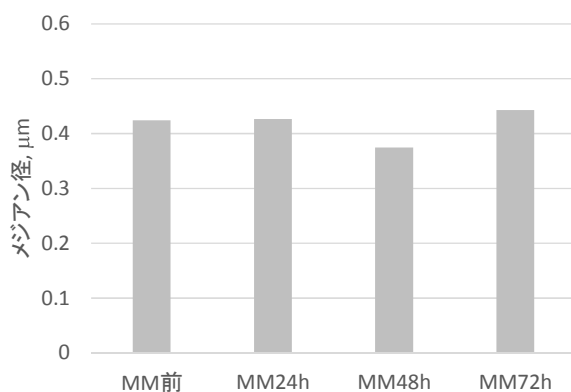


図1 MM処理前後の B_4C 粉末粒径

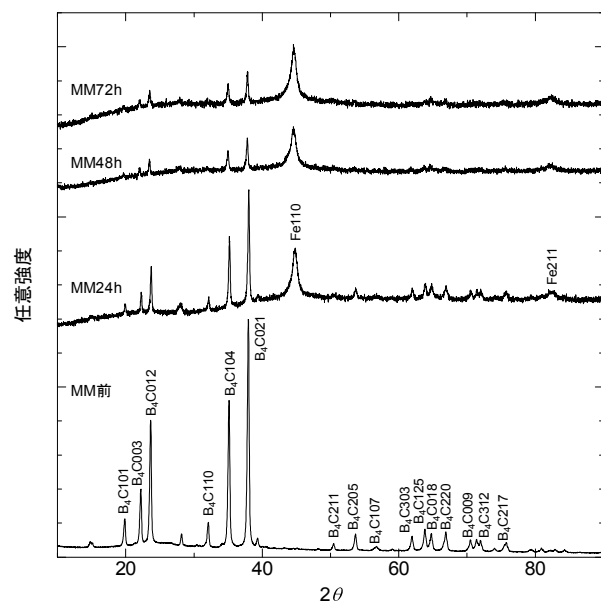


図2 MM処理前後の B_4C 粉末のX線回折図形

ても極端な微細化を達成することはできなかった。これらの粉末を焼結した。MM前の粉末は、焼結温度1700 $^{\circ}\text{C}$ において B_4C の理論密度(2.52 g/cm^3)に対する相対密度99%の焼結体が得られたが、MM後の粉末では、焼結温度が1700 $^{\circ}\text{C}$ よりもはるかに低い1300 $^{\circ}\text{C}$ においても溶融が生じ、焼結できないことが判明した。図2に、これら粉末のX線回折図形を示す。MM前後では明らかに回折図形が異なっている。MM処理では B_4C の微粒子化は達成できなかったが、歪の導入はできたと考えられた。原料粉末に歪を導入することで焼結温度が低温化することは考えられるが、相対密度99%の焼結体が得られた焼結温度である1700 $^{\circ}\text{C}$ に対して、MM後の1300 $^{\circ}\text{C}$ は明らかに低い。この低温での溶融は、むしろ、回折図形に表れているFeが影響していると考えられた。そこで、蛍光X線分析により各処理時間MM処理した粉末中のFe, Cr, Niを定量した。原料粉末には、MM処理時に使用したポットおよびボールの材料であるSUS304由来のFe, Cr, Niの混入が確かめられた。また、焼結後の溶融質のEDX分析からもFeとCrが検出され、この溶融は、MM処理によるSUS304成分の混入に起因したものであることが確かめられた。

そこで、MM処理した粉末から金属成分を取り除くため、王水による酸処理を試みた。導入された歪の保持を考慮して常温酸処理と金属成分の除去に主眼を置いた200 $^{\circ}\text{C}$ 酸処理を検討した。いずれの方法でも混入した金属成分をほとんど除去できた。図3に、MM72h処理+酸処理粉末を用いて焼結温度1300 $^{\circ}\text{C}$ で作製した焼結体サンプルの密度、熱伝導率を示す。いずれも溶融することなく焼結することができた。MM処理によって密度、熱伝導率ともにわずかな上昇が認められた。歪の保持を考慮した常温酸処理の方が高い効果を示しているが、いずれも理論値よりもはるかに低い値であった。図4に、得られた焼結サンプルのアーク放電耐

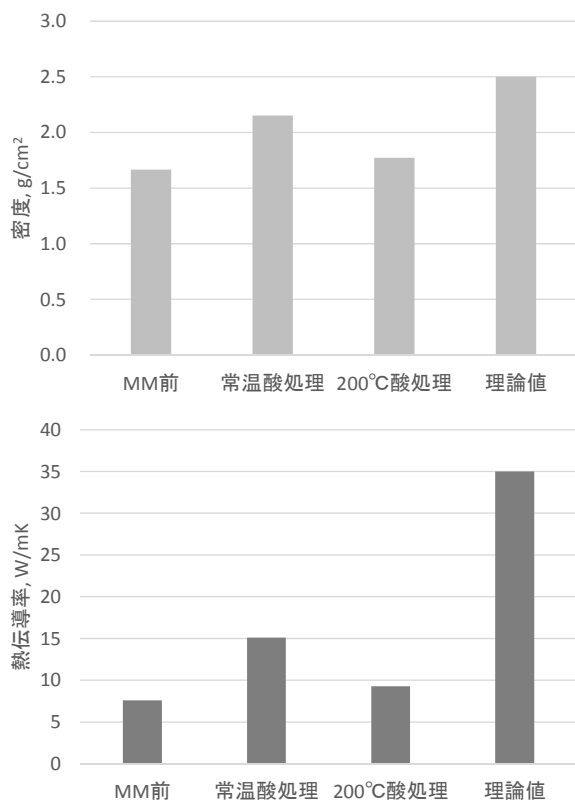


図3 MM72h処理+酸処理B₄C粉末による1300°C焼結体の密度および熱伝導率

性評価結果を示す。MMの有無にかかわらず、いずれもアーク放電によって破壊した。

以上の結果から、MM処理による原料粉末の微細化によって耐熱衝撃性を付与することは困難と結論付けた。

2.2.2 CF添加の効果

耐熱衝撃性の改善として、B粉末に対してCFを原子比4:1で混合した粉末による焼結実験を試みた。図5に、焼結温度に対する密度および熱伝導率の変化を示す。一部、ダイス・パンチから取り外す時点で欠けが生じたため測定不能のサンプルもあったが、密度は焼結温度の上昇とともに高くなり、1700°C焼結においてB₄Cの理論密度に対する相対密度97%、熱伝導率は1650°C焼結において25.9W/mKが得られた。ただし、1650°Cおよび1700°C焼結では中央部に熔融した痕跡が認められたことから、正常な焼結が出来ていな

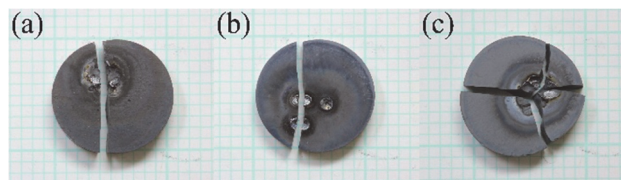


図4 MM72h処理+酸処理B₄C粉末1300°C焼結サンプルの
アーク放電耐性評価結果
(a) MMなし⇒1300°C焼結
(b) MM72h+常温酸処理⇒1300°C焼結
(c) MM72h+200°C酸処理⇒1300°C焼結

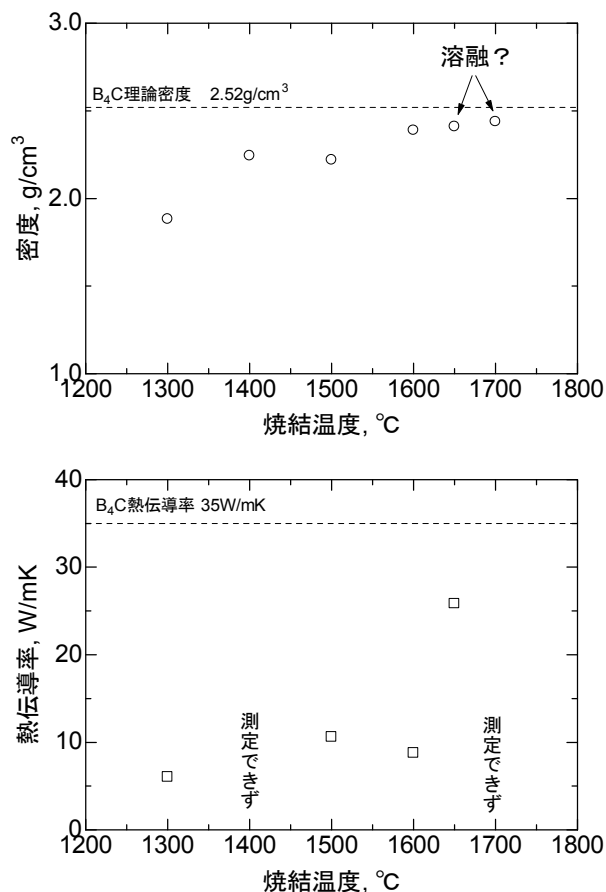


図5 B+CF原料粉末による各種焼結温度対する焼結サンプルの密度と熱伝導率

いと判断した。図6に、今回の焼結実験で最も低い温度である1300°Cで焼結したサンプルのX線回折図形を示す。CF由来のCとB₄Cの回折線のみが認められ、BはほとんどがCFと反応してB₄Cに変化していることがわかった。ほぼ同様の回折図形が焼結温度1700°Cまでのすべての焼結サンプルから得られた。

図7に、これらの焼結サンプルのアーク放電耐性の評価結果を示す。X線回折の結果から、いずれもB₄Cを主成分とする焼結体であったが、明らかなアーク放電耐性を確認す

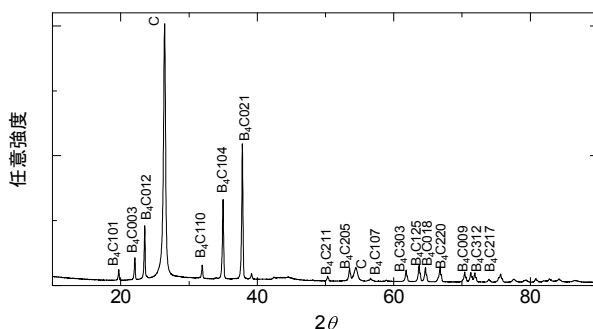


図6 B+CF原料粉末による1300°C焼結サンプルのX線回折図形



図7 B+CF原料粉末を用いて作製した焼結サンプルの
アーク放電耐性の評価結果

ることができた。すなわち、CFを原料として加えることで B_4C を主成分とする焼結体に高い耐熱衝撃性を付与できることがわかった。以上の結果から、得られた高い耐熱衝撃性は、密度や熱伝導率の向上というよりCFそのものの効果であると考えられた。

図8(a)～(c)は、B:CFの混合比を変えた原料粉末による焼結温度1400°Cで作製した焼結サンプルのアーク放電耐性の評価結果である。CFの減少で原子比B:CFが7:1以下で破壊が生じ、6:1までは高い耐熱衝撃性が保持されることがわかった。下段(d)～(f)にアーク放電実験前のサンプルの外観を示したが、焼結時点で亀裂が発生していることが確認された。B+CFを原料とする焼結サンプルについては、高い耐熱衝撃性が認められたが、多くのサンプルで初期亀裂の発生が認められた。

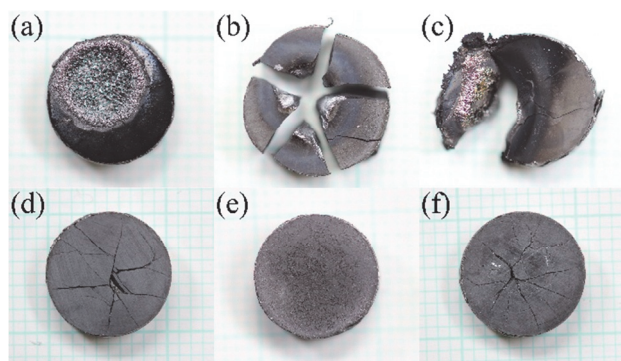
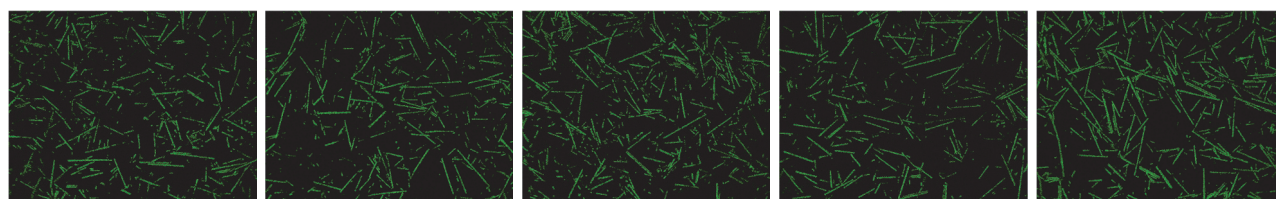


図8 B:CF比率の異なる原料で作製した焼結サンプルの
アーク放電耐性の評価前後の外観
B:CF=(a)6:1, (b)7:1, (c)8:1
(d), (e), (f)はそれぞれ(a), (b), (c)の
アーク放電耐性評価前の外観



①HPC3-6cps

②HPC M. W. 100,000

③HPC1000-5000cps

④トリトンX-100

⑤分散剤なし

図9 各種分散剤を添加したB+CF圧粉体のEDX-CKαマッピング写真

2.2.3 焼結時の初期亀裂防止に関する検討

ターゲット材料の試作において初期亀裂が発生した場合、CVA法によるアーク放電に耐え得ない可能性が考えられる。そこで、初期亀裂の防止策として、CF分散剤の添加および焼結後の徐冷について検討した。

分散剤添加については、①ヒドロキシプロピルセルロース(HPC 3-6cps)、②HPC M. W. 100,000、③HPC1000-5000cps、④トリトンX-100の4種を用い、原料粉末調合時に、それぞれ2wt%添加し、CFの分散状態を調べた。図9に、分散剤なしも含めた5種の原料粉末について、圧粉状態でのCF分散状態を観察したEDX-CKαマッピングを示す。①および③が比較的良好な分散状態を示した。そこで、①および③の2種について焼結実験を行ったところ、①は1450°C焼結で、③は1550°Cで初期亀裂が発生し、③の方が初期亀裂の防止に効果があることを確認した。

次に、③の原料粉末を用いて焼結後の徐冷に関して検討した。図10は、1800°C焼結における温度に対する焼結体の収縮長さの変化率をプロットしたものである。収縮長さの変化には、焼結が進むにつれて生じる収縮とその温度域での熱膨張が影響するため、収縮長さの変化率が低い温度域は、高い領域に比べて熱膨張が大きいことを示している。したがって、初期亀裂を防止する方策として、熱膨張が大きい温度域を可能な限り徐冷することが効果的である。③の原料粉末の場合、初期亀裂の発生は、1550°C以上で生じている。図10にあるように、1600°C付近に見られる収縮長さの変化率が極小値を示す温度領域において徐冷することで、初期亀裂が防止できる可能性がある。そこで、焼結温度を1700°Cとして、(a)1700→600°Cを3h徐冷後自然冷却、(b)1700→1500°Cを3h徐冷後自然冷却、(c)1700→1600°Cを3h徐冷後自然冷却、(d)1700→1500°Cを6h徐冷後自然冷却の4条件の徐冷を試みた。しかしながら、いずれの徐冷条件でも初期亀裂は発生した。以上の結果から、BとCFの混合原料による B_4C が生成される焼結における高温焼結では、初期亀裂の防止は避けられないという結論に至った。

2.2.4 ターゲット試作焼結条件の決定

以上から、1000～1800°Cまでの任意の温度で焼結したサンプルの密度、熱伝導率、構成相、初期亀裂の有無、アーク放電耐性評価によって生成される亀裂の有無、電気抵抗率の6点について整理した。図11に、まとめたものを示す。密度は焼結温度の上昇とともに高くなり、熱伝導率も同様の傾向を示した。X線回折から同定した焼結サンプルの構

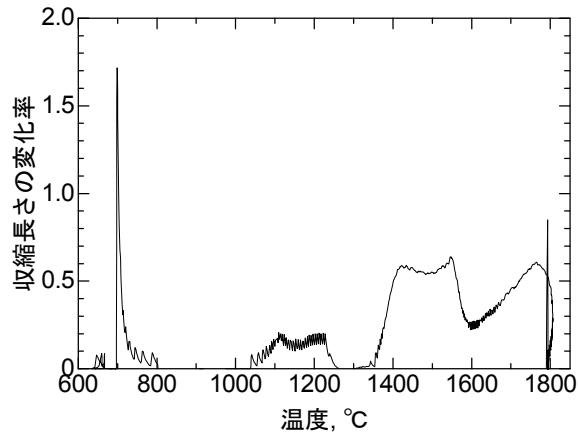


図10 1800℃焼結時の収縮長さ変化率

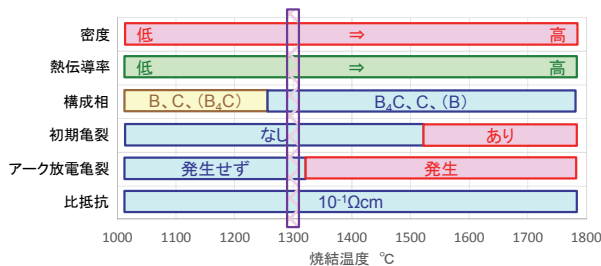


図11 焼結サンプルによる各種評価結果のまとめ

成相は、焼結温度1200℃以下ではBおよびCで、 B_4C の生成は認められなかったが、1300℃以上では B_4C およびCとなり B_4C が生成されていた。

初期亀裂は、焼結温度が1550℃までは発生せず、1600℃以上で発生した。アーク放電耐性評価によって発生する亀裂は焼結温度1300℃までは発生せず、1350℃以上で発生した。一方、電気抵抗率は、すべての焼結サンプルにおいて $\sim 10^{-1}\Omega\text{cm}$ を示し、 B_4C が生成されない1200℃以下でもアーク放電が可能な低い電気抵抗率を示すことがわかった。

これらの解析から、ターゲット材料の試作条件としては、 B_4C が生成されかつアーク放電によって亀裂が発生しない条件とすることとし、焼結温度1300℃、すなわち、 B_4C の理論密度に対する相対密度66.2%の焼結体を試作することに決定した。

3. ターゲット材料の試作とそれを用いたCVA成膜

ここでは、決定された焼結条件を元に、CVA装置に装着可能なターゲット材料を外注試作し、それを成膜実験に供した結果について述べる。

3.1 実験方法

3.1.1 ターゲット材料の試作

ターゲット材用の試作は、株式会社NJSに委託した。表1に、試作条件を示す。なお、本研究では2回の試作を行っ

表1 試作ターゲットの焼結条件

	試作ターゲット1	試作ターゲット2
使用粉末	B+CF (原子比4:1)	
使用型	グラファイト製ダイス $\phi 185\text{mm}-\phi 102.8\text{mm}\times 110^{\text{t}}\text{mm}$ グラファイト製パンチ $\phi 102\text{mm}\times 60^{\text{t}}\text{mm}$	
雰囲気	真空 (数Pa)	
加圧力	25MPa (室温 $\sim$ 700℃) 50MPa (700℃以上)	
昇温レート	平均13℃/min	
最高温度	1250℃	1395℃
温度保持時間	10分間	

表2 CVA法による成膜条件

ベース圧力	$\sim 10^{-5}\text{Pa}$
基板温度	約400℃
雰囲気	Ar+N ₂
全ガス圧力	1.3Pa
基板バイアス電圧	100 $\sim$ 300V (30 or 100kHz)
アーク電流	30A

たが（以下、試作ターゲット材料1および試作ターゲット材料2）、いずれも指定した相対密度66.2%の焼結体を試作することができなかった。これは、 $\phi 10\text{mm}$ の焼結サンプルを作製する場合と $\phi 102.8\text{mm}$ の焼結体を作製する場合とでは、同じ相対密度の焼結体を試作するための条件等が必ずしも同じではなく、今回、 $\phi 102.8\text{mm}$ の焼結体試作のための予備実験が十分に行えなかったことが原因と考えられた。

なお、試作した焼結体は、 $\phi 100\times 16^{\text{t}}\text{mm}$ の形状に切削加工し、Inを用いてCu製のバックグプレートにボンディングしてCVA用のターゲット材料とした。

3.1.2 試作ターゲット材料を用いたCVA成膜実験

成膜実験に用いた装置は株式会社神戸製鋼所製のUBMS202である。本装置のファインカソード蒸発源に試作ターゲット材料を装着して使用した。表2に、成膜条件を示す。窒化ホウ素(BN)は絶縁材料であることから、CVA法において基材へのイオン照射を維持するには、基板バイアス電圧をパルス化する必要がある。100kHzでのc-BN合成が報告されていることから³⁾、100kHzでの出力が可能な電源を試作し、成膜実験に供した。ただし、100Vを超える基板バイアス電圧の場合については、装置付属電源の最高出力である30kHzを採用した。用いた基板材料は形状25mm $\times$ 23mm $\times$ 3^tmmの超硬合金（ダイジェット工業株式会社DX30）であり、成膜面にはラッピング加工を施した。

3.2 実験結果および考察

3.2.1 ターゲット材料の試作

試作ターゲット材料1は、希望した相対密度66.2%に対して、53.2%と低い焼結体であった。試作焼結体の大きさか

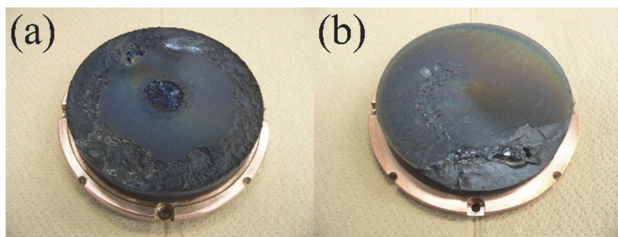


図12 試作ターゲット材料のCVA法による放電後の外観
(a)試作ターゲット1, (b)試作ターゲット2

らX線回折や電気抵抗率の測定は行えなかったが、一連の焼結サンプル実験で得られた結果からすると、この相対密度値では、構成相としては、BおよびCであり、 B_4C は存在しないと考えられた。ただし、簡易テスターによる測定で、アーク放電が可能な十分な導電率を有していることは確認することができた。

当初計画では、2回目の焼結体試作では、B:CFを、焼結サンプル実験で確認された6:1を採用する予定であった。しかし、1回目の焼結体試作において指定密度の試作物が得られなかったことから、計画変更してB:CF=4:1にて相対密度66.2%を狙った焼結を再度実施することとした。その結果、試作ターゲット2の相対密度は71.8%と、2回目の試作では高い結果となってしまった。この値は、一連の焼結サンプル実験で得られた結果からすると、構成相は B_4C お

よびCであるが、アーク放電によって亀裂が発生する焼結体と考えられた。

3.2.2 各試作ターゲット材料によるCVA成膜実験

図12に、試作ターゲット材料1および2のCVA放電実験後の外観を示す。試作ターゲット材料1は、放電時間30, 15, 5minの3回実験を行った後の外観であるが、亀裂や損傷は一切発生しておらず、アーク放電に十分に耐え得ることが確認された。一方、試作ターゲット材料2については、約3minの放電で異常が発生し、ターゲットが破損した。これらの結果は、一連の焼結サンプル実験で得られた結果と一致した。

最終的に、試作ターゲット材料1を用いていくつかの条件で成膜実験を行った。得られた結果の一例として、基板バイアス電圧を変化させて形成した膜のFT-IR分析の結果を示す。いずれの膜においてもc-BNに由来する 1060cm^{-1} のIRスペクトル¹⁾が認められた。すなわち、試作ターゲット材料1を用いたCVA法による成膜実験でc-BN相が合成されていることが確認できた。今回、基板バイアス電圧のパルス周波数に関する検討にまでは至らなかった。しかし、c-BNに由来する 1060cm^{-1} のIRスペクトルは、基板バイアス電圧200Vにおいて最も明瞭となることがわかるなど、今後のc-BN膜合成のための条件探索や、成膜設計等の実験に展開を図るための足掛かりを築くことはできたと考えている。

4. 結 論

c-BN膜の合成に優位かつ実用普及が容易なCVA法に着目し、その合成技術の確立に必要な要素技術として、アーク放電に耐え、CVA法に適用可能な B_4C をベースとしたB、Cを主成分とする原料ターゲット材料の開発に取り組んだ。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 耐熱衝撃性を付与するための方策として、 B_4C 粉末原料(粒径 $0.5\mu\text{m}$)の微粒子化について検討した。原料粉末への歪の導入によって、密度および熱伝導率の向上などわずかな効果は確認できたが、今回実施した微細化条件では、耐熱衝撃性を付与するには至らなかった。
- (2) B+CF原料粉末による焼結について検討した結果、焼結体に耐熱衝撃性が付与されることを確認した。これは、密度や熱伝導率というよりCFそのものの効果であることがわかった。
- (3) B+CFによる焼結体では、焼結温度が 1550°C 以上において初期亀裂が発生した。そこで、初期亀裂防止の方策として分散剤や焼結後の徐冷について検討した。各種焼結実験の結果、分散剤HPC1000-5000cpsの添加がもっとも初期亀裂防止に効果があることがわかった。一方、焼結後の徐冷については、初期亀裂を防止するような条件を見出すことができず、B+CF原料粉末を用いて B_4C が生成される高温焼結においては、初期亀裂は

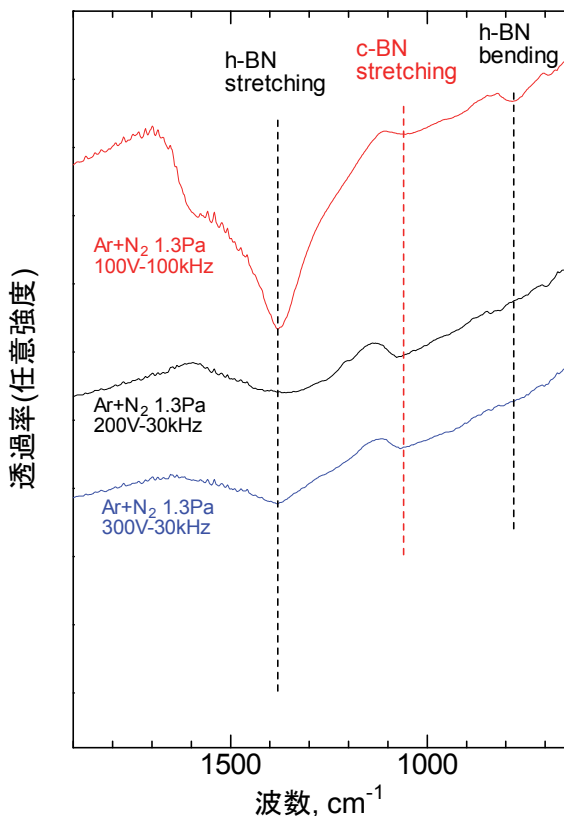


図13 試作ターゲット材料1により形成した膜のFT-IR分析結果

避けられないと結論付けた。

- (4) 一連の焼結サンプル実験により、B+CF原料粉末による試作ターゲット材料の最適焼結条件として、相対密度66.2%を決定した。これに基づき試作を試みたが、相対密度53.2%および71.8%の2つのターゲット材料しか作製できなかった。
 - (5) 試作ターゲット材料をCVA成膜実験に供した結果、相対密度53.2%のターゲット材料では、アーク放電に耐え得る十分な耐熱衝撃性が確認された。一方、相対密度71.8%のターゲット材料は、アーク放電によって破損した。これらの結果は、一連の焼結サンプル実験の結果に合致していた。相対密度66.2%のターゲット材料の試作が今後の課題として残った。
 - (6) 相対密度53.2%の試作ターゲット材料を用いてCVA法による成膜実験を試みた。その結果、c-BN相の合成を確認できた。
- 今後、残された課題に取り組むとともに、系統的な成

膜実験を通じて、c-BN膜合成のための条件探索や、成膜設計等の実験への展開を図り、最終目標であるc-BN膜合成技術の確立を目指していきたい。

謝 辞

本研究開発は、公益財団法人天田財団平成25年度一般研究開発助成により行われたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 津田統, 一木隆範, 吉田豊信: まてりあ, 33 (1994), 1168.
- 2) 上条榮治/新無機膜研究会 監修: 機能性無機膜の製造と応用, (2006), 293, シーエムシー出版.
- 3) 野間正男: 真空, 51 (2008), 499.