

(様式第5号)

## ナノコンポジット AIBN 薄膜の硬度と化学結合構造の相関解析 Relationship analysis between hardness and chemical bonding structure of nanocomposite AIBN films

吉田 智博<sup>1</sup>  
Tomohiro Yoshida<sup>1</sup>  
竹市 悟志<sup>2</sup>  
Satoshi Takeichi

<sup>1</sup>福岡県工業技術センター 機械電子研究所

<sup>1</sup>Mechanics and Electronics Research Institute, Fukuoka industrial technology center

<sup>2</sup>九州大学大学院 総合理工学府

<sup>2</sup> Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

反応性同軸型アークプラズマ堆積による B at% の AIBN 薄膜の化学結合構造を XPS, SR-PES により解析した。AIBN 薄膜の構成元素の Al, B, N は XPS のスペクトルから観察された。SR-PES の N 1s スペクトルは 397eV に先鋭なピーク, 391 eV にブロードなピークがそれぞれあらわれた。硬度における B ドーピングの効果をも明らかにするため、異なる B 量の AIBN 薄膜の XPS, SR-PES 測定が求められる。

#### (English)

Chemical bonding structure of AIBN with B ratio of 10at% thin films deposited by reactive coaxial arc plasma deposition were analyzed by XPS and SR-PES. Constituent elements of Al, B, N were observed on XPS spectra. N 1s peaks of SR-PES spectrum were appeared at 397 eV and 391eV for sharp and broad peaks, respectively. In order to reveal B doping effects on hardness, AIBN films deposited at different B concentration are required to be measured by XPS and SR-PES.

### 2. 背景と目的

硬質皮膜にはダイヤモンドや DLC（ダイヤモンド状炭素）といった、炭素系の材料が知られているが、炭素は常温・常圧の環境下で鉄中に容易に拡散する拡散摩耗が生じるため、鉄系の母材向けの硬質皮膜としては応用できない。鉄系母材向けの硬質皮膜材料は、窒化物の TiN や TiAlN が実用化されており、4 元素から構成される TiCrAlN が研究されているが、ダイヤモンドの硬度とは大きな差がある。窒化物材料では、ダイヤモンドに次ぐ硬度を有している立方晶窒化ホウ素(c-BN)が有力であるが、高温高压条件下での合成が必要なため、高速度鋼(ハイス鋼)のような熱処理が施してある鉄系母材上への薄膜成膜には適応できない。

本研究では、まったく新しい系として立方晶窒化アルミニウム (c-AlN) をベースとして、一部を B で置換したナノ微結晶 c-AIBN 薄膜の合成を目指し、反応性同軸型アークプラズマ堆積 (RCAPD)

法によりハイス鋼上へ AIBN 薄膜の合成を行っている。CAPD 法は、炭素を原料とした薄膜合成において、ナノスケールのダイヤモンドとアモルファスカーボンのナノコンポジット薄膜が合成できると報告されている。ナノコンポジット構造は、転位やクラックの伸展をナノ微結晶が阻止することで、高い硬度が実現できるとの報告もあり、RCAPD 法を AIBN に適応することで、ナノスケールの c-AIBN 結晶とアモルファスのナノコンポジット構造の実現を目指す。

### 3. 実験内容 (試料, 実験方法, 解析方法の説明)

図 1 に RCAPD 装置の模式図を示す。真空チャンバーは  $10^{-4}$  Pa までターボ分子ポンプ、ロータリーポンプで真空排気した後、 $N_2$  ガスを 15 sccm で流入させ、ゲートバルブで成膜時の圧力を 1 Pa に調整した。基板ホルダーとアークプラズマガンはドロップレットフィルターを挟んで対向させ、ガン内部に設置したターゲットをパルスアーク放電によりアブレーションして、ハイス鋼基板上へ堆積を行った。パルスアーク放電の電圧は 140 V、周期を 10 Hz とし、ターゲットには B 量 0 at%, 10 at%, 30 at% とした Al-B 焼結体を用いた。

AIBN 薄膜の評価には、BL12 の Al-K $\alpha$  線源およびシンクロトロン光を用いた SR-PES (Synchrotron Radiation Photo Electron Spectroscopy) 測定を行った。

### 4. 実験結果と考察

本測定では、トライアル利用のため B 10 at% の AIBN 薄膜を代表例として測定条件の検討を行った。図 2 に Al 線源を用いた XPS の広範囲スキャンのスペクトルと、B 1s の結合エネルギー範囲の詳細スキャンを示す。AIBN 薄膜を構成する Al 2s, Al 2p, N 1s, 膜表面に吸着した炭化水素に起因すると考えられる C 1s, 表面酸化に起因する O 1s ピークが観察された。添加元素の B 1s は、広範囲スキャンではみられないが、詳細スキャンで観察された。

図 3 に 650 eV の入射エネルギーでの SR-PES N 1s スペクトルを示す。397 eV に先鋭なピークと、391 eV 付近にブロードなピークがあらわれた。 $N_2$  ガスでは N 1s 400 eV 付近、岩塩構造の立方晶 AlN では N 1s 405 eV 付近との報告や[1], Al-N 結合での N 1s ピークで 397.8 eV, N-O 結合の N 1s 398.4 eV との報告もある[2]。いずれのピークとも一致せず、スペクトルには B 添加による影響も含まれるため、今後他のサンプルとの比較検討が必要である。

### 5. 今後の課題

今回の測定では AIBN 薄膜の測定条件の探索を目的に測定を行った。AIBN を構成する元素の測定条件が分かった。N 1s の SR-PES スペクトルでは特徴的な 2 つのピーク観察された。今後、B 0 at%, B 30 at% のサンプルとの比較、解析により化学結合状態を解明する必要がある。

### 6. 参考文献

- [1] Z. M. Ren, Y. F. Lu and H. Q. Ni, J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 12, 15 December (2000) 7346-7350.  
 [2] P. Motamedi, K. Cadien / Applied Surface Science 315 (2014) 104-109.

### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

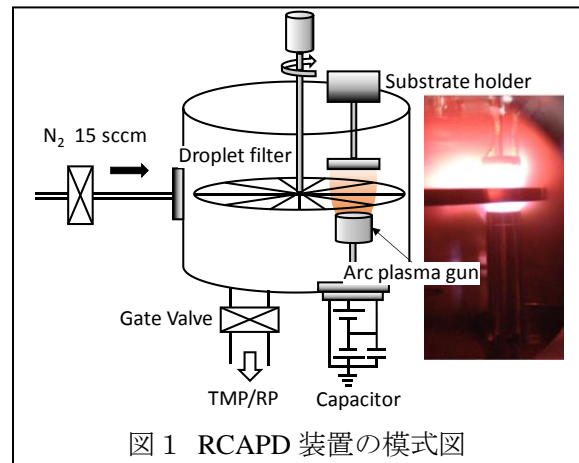


図 1 RCAPD 装置の模式図

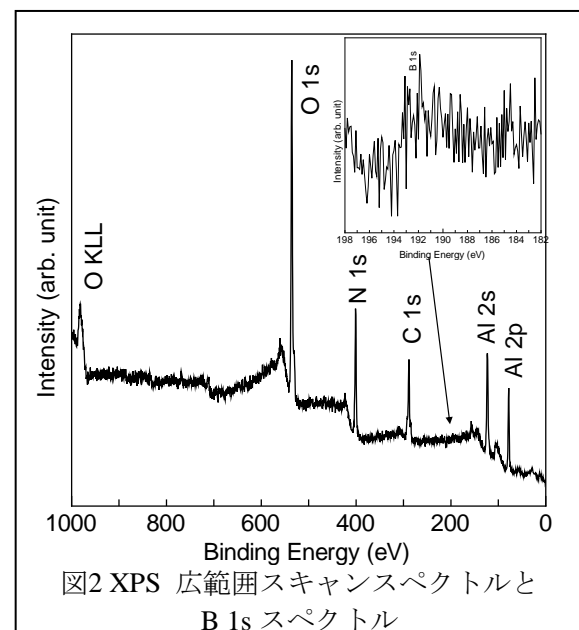


図 2 XPS 広範囲スキャンスペクトルと B 1s スペクトル

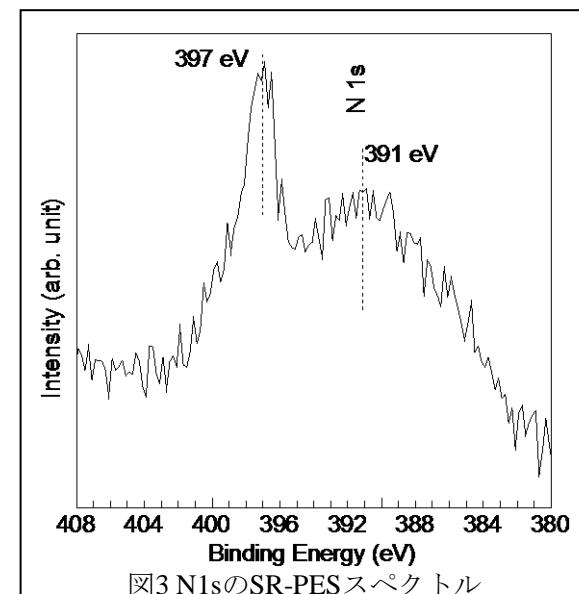


図 3 N 1s の SR-PES スペクトル

吉田 智博, 内田 聖也, 村澤 功基, 工藤 昌輝, 鳥山 誉亮, 福井 康雄, 櫻井 正俊, 吉武 剛, 表面技術協会速報論文, Vol. 68, No. 12 (2017) pp. 83-85.

**8. キーワード** (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

同軸型アークプラズマ堆積法, AIBN 薄膜, ハードコーティング

**9. 研究成果公開について** (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また, 論文(査読付)発表と研究センターへの報告, または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は, ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告	(報告時期:	年	月)
② 研究成果公報の原稿提出	(提出時期:	年	月)