イオンビームスパッタ法による i-C 膜*

広地久美子** 北島 真**

i-Carbon Films Prepared by Ion Beam Sputter Deposition /
Kumiko HIROCHI and Makoto KITABATAKE

Key words: i-carbon, ion beam sputter deposition, cubic-diamond, hexagonal-diamond, wear and friction behavior

1. はじめに

最近の薄膜状のダイヤモンドの合成技術の進歩により、次世代の高機能性材料の1つとして、ダイヤモンドが大きく取り上げられるようになった。元来ダイヤモンドは、硬さ以外にも、良熱伝導性、高絶縁性、耐環境性、広い波長域での透光性、広いバンドギャップ、不純物をドーピングすることにより半導体化できる、など優れたいくつかの特性を有しているが、これらの特性を活かした電子材料としてのダイヤモンドの応用分野もひらけてきている。図1にダイヤモンドに関する基本技術と応用を示す。薄膜状のダイヤモンドが広範な可能性を持っていることはこの図からも読み取れる。

ダイヤモンド薄膜の合成には、減圧CVD法¹⁾²⁾、プラズマCVD法³⁾⁴⁾などの化学的気相合成法と、イオンビーム蒸着⁵⁾⁶⁾、スパッタ法⁷⁾などの物理的気相合成法が用いられる。これらの気相法による薄膜形成は減圧下で行われる。ダイヤモンドは高温高圧下で安定な物質であり、低圧下では同じ炭素からなるグラファイトが安定であるため、気相法によるダイヤモンドの合成は非平衡状態での合成と考えられる。この非平衡状態を形

成するために、化学的気相合成法では原子状水素が、物理的気相合成法ではイオンの衝突による衝撃が用いられダイヤモンドが減圧下で形成される。これらの気相法によって形成される炭素薄膜は、ダイヤモンド結晶により構成される場合もあるが、非晶質構造をとる

図1 ダイヤモンドの基本技術と応用

* 原稿受付 昭和62年8月3日

** 松下電器産業(株)(守口市八雲中町3-15)

図2 イオンビームスパッタ装置

場合もある。この非晶質薄膜は高硬度を示し透明であるため DLC (diamond-like carbon) 膜と呼ばれる。また、物理的気相合成法によってイオンの衝撃を与えて形成された DLC 膜を i-C (i-carbon) 膜と呼ぶ場合もある。ダイヤモンド結晶により構成された多結晶薄膜は、結晶と同程度の高硬度を示すが平滑な表面を得ることが難しい。一方、DLC 膜は硬度は少し低いが平滑な表面を容易に得ることができ、応用的には有効な部分もあると考えられる。

化学的気相合成法によってダイヤモンド結晶薄膜を形成するためには、数百°C 以上に基板を保つ必要があり基板材料が限定される。筆者らは物理的気相合成法の一つであるイオンビームスパッタ法により、常温に保たれた基板上にダイヤモンド結晶を形成することに成功した。本稿では、このイオンビームスパッタ法と形成されたダイヤモンド結晶及び i-C 膜⁹⁾、さらにこの i-C 膜の耐摩耗性について述べる¹⁰⁾。

2. イオンビームスパッタ法

イオンビームスパッタ装置の概略を図2に示す。ターゲットのグラファイト板 (99.999%, ϕ 100 mm) にイオンソースから 1200 eV のエネルギーを有するアルゴンのイオンビームが照射され、炭素がスパッタされ、上方に設置された基板表面で凝縮して薄膜を形成する。この炭素のスパッタ粒子は 1~100 eV 程度に分布したエネルギーを有しており、基板表面に衝突して衝撃を与えつつ薄膜を形成してゆく。

このイオンビームスパッタ装置の特徴は、基板を表面がイオンビームとほぼ平行になるようにセットし、イオンビームがターゲットばかりでなく基板表面にも照射されるようにしたことである。このイオンビームの照射による衝撃と前述の炭素のスパッタ粒子による衝撃が基板表面の炭素薄膜に加えられ、局所的に高温高压領域を形成すると考えられる。高温高压下で安定なダイヤモンドは、局所的にこの領域で形成され、基板が低温に保たれている場合は局所的なダイヤモンド

構造を含んだ DLC 膜が得られると考えられる。

この局所的に形成されるダイヤモンドを成長させ、明確な自形を有するようなダイヤモンド結晶を得るためには、ダイヤモンド以外の DLC の部分を除去しつつ膜形成する必要がある。このためにイオンビームに水素を混合した。水素イオンビームは結合の弱い炭素 (ダイヤモンドのような sp^3 結合以外) と結合し炭化水素として除去してしまうと考えられる。水素の働きによりダイヤモンドのみが残され成長し、ダイヤモンド結晶が常温に保たれた基板上にも形成されると考えられる。

3. ダイヤモンド結晶及び i-C 膜⁹⁾

2章で述べたごとくアルゴンと水素の混合イオンビームを用いて常温に保たれた基板上に i-C 膜を形成した。粒状の物質が認められ、電子線回折により非晶質構造に囲まれた正方晶ダイヤモンド結晶であることが確認された。またダイヤモンド結晶粒の (111) 面が基板表面に対して垂直となっていることが確認された。さらにダイヤモンド結晶粒の外形は良好な自形を示し、(100) 面と (111) 面によって構成される cubo-octahedral 型のダイヤモンド結晶として良く説明できる。このような明確な自形を示すダイヤモンド結晶を常温に保たれた基板上に形成できることは確認されたが、i-C 膜中に占める結晶の密度は非常に低く、i-C 膜はほとんど非晶質構造により占められている。

ダイヤモンド結晶を気相法により成長させる場合は、成長の初期段階での核の形成が重要である。密度高くダイヤモンド結晶を析出させるために基板表面に傷を付け i-C 膜を形成した。この i-C 膜を透過電子顕微鏡により観察すると、傷の部分に高密度に粒状の物質が認められ、ここに六方晶ダイヤモンドが成長していることが電子線回折により確認された。このようなダイヤモンド結晶を含む i-C 膜は、電気抵抗率が $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を示し、ビッカース硬さはシリコン基板上に形成された $1.5 \mu\text{m}$ の厚さの膜で 10 gf 荷重に対して 3000 kgf/mm^2 以上であった。

一方、イオンビームに水素を混合せずに、イオンによる衝撃のみを基板表面に与えた場合には、上述のダイヤモンド結晶の成長は認められず非晶質構造で電気抵抗率も $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と導電性の i-C 膜となる。この場合、ビッカース硬さは前述の水素を含むイオンビームを用いた場合と同程度であり、透過電子顕微鏡や電子線回折にかからない程度のミクロな領域ではダイヤモンドに近い構造をとっており、硬質になっていると考えられる。膜の導電性は、膜中にグラファイトに近い

図3 i-C 膜の動摩擦係数と走査回数

構造が除去されずに残っているためと考えられる。

4. i-C 膜の潤滑性、耐摩耗性¹⁰⁾

このようにして作製した i-C 膜を、樹脂上にコーティングし、その耐摩耗性、潤滑性について評価を行い、耐摩耗膜としての有効性について検討した。

(a) アルゴンと水素の混合イオンビームを用いた場合（アルゴンと水素の分圧比 1:3）

(b) アルゴンのみのイオンビームを用いた場合の条件下で膜形成を行い、その潤滑性、耐摩耗性を評価した。基板としてはポリメチルメタクリレート樹脂（PMMA 樹脂、厚さ 1.0 mm）、膜厚は約 20 nm とした。

4.1 測定方法

高炭素クロム鋼の球（ ϕ 3 mm）に荷重 10 gf, 20 gf, 50 gf を加え、速度 1.0 mm/s で膜表面の約 2 cm 幅を繰り返し走査し、動摩擦係数の測定（共和界面化学（株）静・動摩擦係数計 DFPM 型）を行った。測定は常温（約 28℃）、常湿（約 50%）で行った。鋼球は荷重により毎回同じ走査出発点に落下した後、1 方向にのみ走査される。また、走査後の表面を微分干渉顕微鏡（Nikon）により観察し、表面粗さ計（Telor α -step）により摩耗断面を測定し、摩耗量を見積もった。

4.2 耐摩耗性、潤滑性

図 3 に PMMA 樹脂およびその表面に (a), (b) の条件下で i-C 膜を作製した試料の 10 gf 荷重での動摩擦係数と走査回数の関係を示す。また、10 gf 荷重 600 回および 20 gf 荷重 400 回、50 gf 荷重 200 回走査後の膜の摩耗断面を表面粗さ計で測定し、図 4 に示す。図 5 に 10 gf 荷重 600 回走査後の摩耗面の写真を示す。

4.2.1 被覆のない PMMA 樹脂

PMMA 樹脂は、図 3 に示すように大きな動摩擦係数（ $\mu = 0.4 \sim 0.6$ ）を示し、潤滑性は小さい。図 5 に示

図4 摩耗断面

図5 摩耗面の写真

すように、表面には、溶着したと思われる大きな塊が観察され、凝着摩耗プロセスが主に起こっていることがわかる。高炭素クロム鋼球との付着力のために、摩擦の際 PMMA 内部に破壊が起こり、摩耗するとともに、大きな動摩擦係数を示すと考えられる。

4.2.2 (a) の条件下での i-C 膜

(a) の条件で被覆した場合、動摩擦係数は走査後すぐ被覆のない PMMA 樹脂とほぼ同程度の約 0.4 から 0.6 の大きな値となり、潤滑性が認められない（図 3）。また、摩耗量は、10, 20, 50 gf とともに、PMMA 樹脂の場合を上回る大きな値を示している（図 4）。走査方向に傷が入った球形の摩耗面が見られ、摩耗面に介在す

る異物により、表面が削り取られた様子がわかる。アブレシブ摩耗が主と考えられる。

(a) の i-C 膜は初期の段階で、膜が破壊され、摩耗面に存在する硬度の大きい i-C 膜が樹脂と鋼球の間で樹脂を削る役目をし、高い動摩擦係数と摩耗量を示していると考えられる。

4.2.3 (b) の条件下での i-C 膜

(b) の条件下の膜の動摩擦係数は、10 gf 荷重では約 0.2 と良い潤滑性を示しているが、荷重が増すと、約 0.3 とやや大きくなった (図 3)。寿命 (動摩擦係数が PMMA 樹脂と同じ 0.5 となった時点の走査回数を指す) は、10 gf 荷重では 600 回以上であることを確認したのに対し、20 gf、50 gf 荷重では約 50 回であった。低荷重ではよい潤滑性を示し寿命も長い。高荷重では潤滑性の効果が長く保持できなくなる。

摩耗量は 10 gf 荷重 600 回走査後ではわずかであるが、高荷重になると (a) と同様に PMMA 樹脂のみの場合を上回る大きな値を示す (図 4)。

写真より、10 gf 荷重においては、走査を行った摩耗部分からまわりに向かい剥離が起こっているのが確認された。(a) の膜ではこの膜の剥離は認められず、(b) の膜は、PMMA 樹脂との付着力が弱く、膜の安定性も (a) の膜に劣ることがわかる。しかし、(b) の膜は 10 gf 荷重の場合、剥離しているが樹脂はほとんど摩耗していない。PMMA 樹脂との付着力が弱く、剥離が起こりやすいが、低荷重では剥離した後も、膜が PMMA 樹脂上で潤滑効果を示すと考えられる。一方、高荷重となると、摩耗表面は (a) と同様な傷が観察され、アブレシブ摩耗が支配的となっている。荷重が増すと、界面で剥離した膜が潤滑性を保持できず、異物と同様の働きをし、アブレシブ摩耗が支配的となり、摩耗量も大きくなると考えられる。

4.2.4 層状構造 i-C 膜

(a) の条件 (膜厚 10 μm) の上層に、(b) の条件での膜 (10 μm) を積層し ((c) の作製条件)、高性能な保護膜の形成を試みた。図 3, 4, 5 に (c) の積層膜の結果もあわせて示す。

10 gf 荷重に対して動摩擦係数が約 0.16 と小さく、また、非常に安定な摩擦係数変化を示し (図 3)、20 gf 荷重に対しても同様の結果が得られた。寿命も 10 gf、20 gf ともに 1 000 回以上を確認し、荷重が増しても動摩擦係数も小さく、よい潤滑性を持った膜となっている。10 gf、600 回走査後、20 gf、400 回走査後では傷の確認ができず、摩耗量はわずかなものであった (図 4)。50 gf に対しては大きな摩耗を示し、ほぼ (a)、(b) の条件の膜と同程度の摩耗となっていた。次に図 6 に

図 6 摩耗初期の写真

(b)、(c) での膜の削れ始めの写真を示す。(b) の膜は、膜の欠陥部分より剥離し、削れ始めているが、(c) の膜では球の接触面での応力集中により、膜にくの字型のひびが入って摩耗し始めており、摩耗傷のつき方に差がある。積層により、寿命を決定するにいたる原因が (b) の膜のみの場合のように、膜剥離によるものから、応力集中による表面の傷発生へと変化してきたことがわかる。積層することによって (b) の膜の潤滑性が、積層界面 (PMMA/i-C 膜界面および i-C/i-C 界面) の密着性の改善により、安定に発揮されたものと考えられる。層状構造形成により硬度、付着力にすぐれた (a) の i-C 膜と、潤滑性にすぐれた (b) の i-C 膜の特性が相乗されて、低摩擦、長寿命となると考えられる。

参 考 文 献

- 1) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin: Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces, *J. Cryst. Growth*, **52**, (1981) 219.
- 2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Sataka: Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane, *Japan. J. Appl. Phys.*, **21**, (1982) L 183.
- 3) L. Holland and S. M. Ojha: The Growth of Carbon Films with Random Atomic Structure from Ion Impact Damage in a Hydrogen Plasma, *Thin Solid Films*, **58**, (1979) 107.
- 4) H. Vora and T. J. Moravec: Structural Investigation of Thin Films of Diamondlike Carbon, *J. Appl. Phys.*, **52**, (1981) 6151.
- 5) S. Aisenberg and R. Chabot: Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon, *J. Appl. Phys.*, **42**, (1971) 2953.
- 6) T. Mori and Y. Namba: Hard Diamondlike Carbon Films Deposited by Ionized Deposition of Methane Gas, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**, (1983) 23.
- 7) C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H. -J. Erler, H. -J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick and G. Reisse: Structure and Properties of Quasi-amorphous Films Prepared by Ion Beam Techniques, *Thin Solid Films*, **72**, (1980) 19.
- 8) M. Kitabatake and K. Wasa: Growth of Diamond at Room Temperature by an Ion-beam Sputter Deposition under Hydrogen-ion Bombardment, *J. Appl. Phys.*, **58**, (1985) 1693.
- 9) 北畠 真, 山崎 政, 和佐清孝: 常温基板上へのダイヤモンドの結晶成長, *固体物理*, **21** (1986) 167.
- 10) 広地久美子, 北畠 真, 山崎 政: イオンビームスパッタ法によるダイヤモンド状炭素膜の耐摩耗性, *応用物理*, **56**, 2 (1987) 256.