研究速報

正・負高電圧パルス型プラズマ利用イオン注入法で作製した Si 含有 DLC 膜(I) — Si 含有量と耐熱性及び摩擦摩耗特性 —

池山 雅美, 崔 俊豪, 中尾 節男, 宮川 草児

(独)産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門, 〒463-8560 名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266-98.

Si-DLC Films Using a Plasma Based Ion Implantation Technique with Positive-Negative High Voltage Pulses (I) — Effect of Si Content for Thermal Resistance, Friction and Wear —

Masami Ikeyama, Junho Choi, Setsuo Nakao and Soji Miyagawa

Materials Research Institute for Sustainable Development (MRISUS), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

Received January 23, 2006

SYNOPSIS

In order to find Si-DLC films with more thermal stability, we have evaluated five types Si-DLC films (0, 4, 11, 21 and 29 at% Si) with changing the mixture ratios of two precursor gases (tetramethylsilane and toluene). We examined the effect of Si content and heat treatment at 770 K for 1.8 ks in the Air on mechanical properties, such as hardness, internal stress, friction coefficient and wear resistance. With the increase of Si content, internal stress of the film decreased, and the films which have more than 21 at% Si content did not decrease the hardness by the thermal treatment. The films of 11-21 at% Si content showed the lowest friction coefficient and the 21 at% Si content film showed the highest wear resistance after the annealing. Silicon oxide was formed on the surface of DLC film after the annealing. In the higher Si content film, the oxide layer seems to act as diffusion barrier of oxygen and they might prevent the graphitization of the Si-DLC films. The 21 at% Si content film is the most thermally stable in the five.

KEY WORDS

PBII, Si-DLC, Si Content, Friction and Wear, Raman

1 緒 言

ダイヤモンド状炭素(DLC)は、高硬度、優れた低摩擦係数、耐摩耗性、耐薬品性等の諸特性を有する、非常にユニークな材料¹⁾であり、すでに、工具や金型の表面処理に実用化されており、また、水栓部品やデジタルカメラなど、身近な製品にもその応用が広がりだしている。この優れた特性を有するDLCを、高温で使用する熱間押し出し金型に応用しようとすると、DLC膜自体の耐熱性が不十分なために、膜の剥離や分解が生じてしまう。

近年、複雑な形状をした金型にDLC膜を形成するためには、プラズマ中に金型を置き、負の高電圧パルス印加することにより、プラズマ中の正イオンを引き寄せてイオン注入や成膜ができる、プラズマ利用イオン注入(PBII)法^{2,3)}の研究が進められてきている。通常は、プラズマ発生源は、被加工物から離れた所に設置されるが、我々のグループでは、Fig.1に示す様な、被加工物自体をプラズマ発生用の電極として用

Fig.1 Schematic diagram of our PBII system.

いる, ユニークな正・負高電圧パルス型プラズマ利用イオン注入法を開発し, その応用について研究を進めてきており, これまでに, この方法で, 複雑な形状を有する部材にも密着性の良いDLC膜が形成できることを明らかにしてきている⁴⁾.

DLC膜の基板との密着性の低さや剥離に関しては, DLC膜に高い圧縮応力が残存すること(内部応力)がその主因と考えられている¹⁾. この内部応力を低下させ, DLC膜の耐熱性の向上を図る方法として, Si⁵⁾やMo, Wのような金属元素⁶⁾をDLCに添加することが試みられ, 実際に耐熱性の向上が見いだされており, 我々もSi添加により耐熱性の向上を得ている⁷⁾. また, SiとOをDLCに添加して, DLCに石英ガラス成分を混入させた様な構造の複合組織化の試みもある^{8,9)}. しかし, いずれも620 K程度の耐熱性しか達成できておらず, 熱間押し出し金型への適用にはまだ無理がある.

本研究では, 我々のグループが開発してきた正・負高電圧パルス型プラズマ利用イオン注入法のプロセスを見直し, Si含有DLC膜のSi含有量を制御することにより, 作製されたSi含有DLC膜の組成や構造及び諸特性がどの様に変化するかを明らかにし, 耐熱性の向上のための成膜プロセスの最適化について検討を行った結果を報告する.

2 試料および実験方法

基板として鏡面研磨した熱間工具鋼(SKD61, 25 mm ϕ ×3 mm)とシリコンウェハー(5 mm×25 mm×0.5 mm)を用いた. 我々が開発した正・負高電圧パルス型プラズマ利用イオン注入法により, トルエン(C₆H₅CH₃)とテトラメチルシラン(TMS, (CH₃)₄Si)の混合ガスを原料ガスに用いて, 成膜時のそれぞれのガスの流量(単位: sccm)を, 7.0:0.0, 6.0:1.5, 3.6:3.6, 1.8:5.0, 0.0:6.5と5通りに変化させて, SKD61 およびシリコンウェハー上に同時にSi含有DLC膜を9 ks(0.0:6.5のみ15 ks)成膜した. その他のDLC膜作成条件は, すべて同一とし, それらをTable 1にまとめた. DLCの成膜は, まずアルゴンプラズマにより, 試料表面の有機物等を除去し, 次に窒素プラズマを用いて, 試料表面に窒素を注入することにより表面を硬くし(SKD61の場合), 続いて, メタンプラズマにより炭素イオンを表面に注入した後にいった.

DLCをコーティングした試料(SKD61)の耐熱性の評価は, 大気中, 770 K, 1.8 ksの熱処理を施し, DLC膜の組成, 構造, 硬度, 摩擦・摩耗特性を, 熱処理の前後で調べることに

行った. 同じくSKD61上のDLC膜について, 組成と構造は, X線光電子分光分析(Thermo VG, Sigma Probe)とラマン分光分析(Renishaw, in Via)により, 硬度はナノインデンテーション法(Elionix, ENT-2100)により, 摩擦・摩耗特性は往復摺動型の摩擦摩耗試験機(Heidon, Type-22)により調べた. 一方, シリコンウェハー上にコーティングした試料を用いて, 触針式表面形状測定装置(Kosaka, ET-350, 垂直分解能1 nm)により, DLC膜端での段差からDLCの膜厚を, また, Wu and Hon¹⁰⁾に従いシリコンウェハーの反りからDLC膜の内部応力をそれぞれ求めた. 摩擦摩耗試験は, 直径3 mmの鋼球(SUJ2)を相手材とし, 荷重0.98 N, 往復摺動距離8 mm, 繰り返し周波数0.5 Hzで600 s, 300往復行った. DLC膜とSUJ2球の摩耗痕の観察と組成分析は, 光学顕微鏡(Nikon, ECLIPSE ME600)とEPMA(JEOL, JXA-8900)により行った.

3 結果と考察

Si含有量を5通りに変化させて作製したSi含有DLC膜のSi含有量は, それぞれ, 0, 4, 11, 21, 29 at%であった. Fig.2にそれぞれの膜の成膜時間9 ks当たりの膜厚と内部応力を示す. 明らかに, Si含有量が増すにつれて, 膜厚は3 μ mから1.5 μ mに, また内部応力も0.7 GPaから0.2 GPaに共に減少した. Siを多く含む膜の方が内部応力が小さく, 基板との密着性が高く, 膜の剥離が生じにくいため耐熱性も高いと想像される.

DLC膜の問題点として, その高い内部応力のために基板からの剥離が起き易いことがあるが, 大気中, 770 K, 1.8 ksの熱処理によって今回作製したいずれの膜も剥離は生じなかった. 我々の作製方法では, DLC成膜の前処理として, 通常のプラズマCVD法では難しいが, PBII法により可能となる, メタンプラズマにより炭素イオンを表面に注入するというプロセスを導入しており, このプロセスによって密着性の高いDLC膜を成膜出来る¹¹⁾.

Fig.2 Film thickness and internal stress of 5 different Si content DLC films.

Table 1 Conditions of Si-DLC coating by our PBII system.

Precursor Gas	TMS/toluene mixture
Deposition Pressure	0.1 Pa
Positive Pulse	2.0 kV
Negative Pulse	-5.0 kV
Pulse Frequency	4 kHz
Pulse Duration	5 μ s

Fig.3 Hardness and friction coefficient of 5 different Si content DLC films before and after annealing.

熱処理の前後での膜の硬度と摩擦係数をFig.3に示す。まず硬度について見てみると、成膜後の硬度はどの膜もほぼ同じで、17 GPa程度であるが、熱処理を行った後では、Si含有量が11 at%以下の膜では、硬度が著しく低下し、8 GPa以下になった。一方、21 at%以上の含有量の膜では、若干の低下は見られ15 GPa程度ではあるが、DLC膜の特徴である高硬度を維持している。

Venkatramanら⁸⁾は、プラズマCVD法により作製したSi-O構造を含むDLC膜が、CとHのみからなるDLC膜やSiを含むDLC膜に比べて耐熱性が高いことを示しているが、彼らのSi-O構造を含むDLC膜でも770 K、大気中の熱処理後には硬度が6 GPa以下になり、また、Yangら⁹⁾の同様の構造の膜でも、670 K、大気中の熱処理で硬度が6 GPa未満となるなど、これまでに試みられてきたDLC膜に比べて、我々の方法で作製したSi含有DLC膜の方が、より高硬度を維持できている。

次に、摩擦係数についてみると、4 at%以下の低含有量では0.1以上あり、摩擦係数は相対的に大きい。11 at%、21 at%では約0.04、29 at%でも0.06と非常に小さい値を示した。熱処理後について見ると、いずれの膜もあまり大きな変化はなく、4～21 at%の含有率の膜では熱処理前に比べ、若干の低下が見られた。特に、11～21 at%の含有量で非常に低い摩擦係数を示し、Si含有量がある程度多い膜では、顕著な低摩擦係数が得られている。

DLC膜と相手材のSUJ2球の摩耗量について、Fig.4に示す。熱処理前のDLC膜の摩耗量は、Si含有量が少ないほど、小さくなっており、4 at%以下では測定不能であった。しかし、熱処理後では、これらの低Si含有量の膜で摩耗量が大きく増大し、21 at%以上の含有量の膜がほとんど変化しないのと、対照的であった。相手材のSUJ2球について見ると、熱処理前では11 at%の膜が最も摩耗が少ないが、熱処理後では、11 at%以下の膜で摩耗が減少している。これは、Fig.3に示されてい

Fig.4 Wear depth of DLC films and wear volume of balls before and after annealing.

る、DLC膜の硬度低下に起因すると考えられる。

以上の結果から、Si含有量が増すと内部応力が低くなり、21 at%以上の含有量の膜では熱処理によっても硬度の低下が起きないこと、11-21 at%の含有率の膜が最も低摩擦係数を示したこと、さらに、熱処理後のDLC膜の摩耗量も21 at%が最も低かったことを考え合わせると、今回の作製条件においては、耐熱性に最も優れたSi含有DLC膜は、21 at%のSiを含むDLC膜であると言える。

熱処理の前後でのDLC膜の硬度や摩耗量の変化は、Si含有量が11 at%以下と21 at%以上ではその振る舞いが大きく異なっていた。この原因について調べるために、熱処理前後のそれぞれのDLC膜をラマン分光分析により調べた結果をFig.5に示す。熱処理前の膜では(Fig. 5a)、Si含有DLC膜の特徴であるSi含有量の増加に伴うピーク位置の低波数側へのシフト¹²⁾を除けば、典型的なDLC膜の特徴を示している。

熱処理後の膜を見ると(Fig. 5b)、21 at%以上のSi含有率のDLC膜ではそのスペクトルはほとんど変化しなかったが、4 at%以下の膜では1350 cm⁻¹と1580 cm⁻¹付近に大きなピークを持つスペクトルに変わってしまった。また、11 at%含有DLC膜も1350 cm⁻¹付近の肩がより顕著になっている。この1350 cm⁻¹と1580 cm⁻¹付近に大きなピークを持つスペクトルは、無方向性の微結晶グラファイトの特徴を示す¹³⁾ものであり、低Si含有DLC膜は熱処理によりDLC膜のグラファイト化が進行するため、硬度が低下し、DLC膜の摩耗量も増加したと考えられる。一方、21 at%以上のSiを含むDLC膜は、1200 cm⁻¹以下の低波数域および29 at%の1700 cm⁻¹以上を除けば、スペクトルの形はほとんど変化していない。これらの1200 cm⁻¹以下及び1700 cm⁻¹以上の波数域の変化は、添加したSiに起因するものである。熱処理によって、炭素に関連する構造を示す1350 cm⁻¹と1580 cm⁻¹付近のピークに変化がないということは、その構造がほとんど変化しない、つまりグラファ

Fig.5 Raman spectra of (a) as-deposited and (b) annealed 5 different Si content DLC films. The Si content of DLC films is shown in the figure.

イト化が生じないため、硬度も摩耗量も大きな変化がなかったと言える。

さらに、Si含有量が多い膜で熱処理によって諸特性や構造変化が少ないのはなぜか疑問が生じる。そこで、熱処理後の試料表面を、X線光電子分光分析により分析した。4 at%と21 at%のSi含有DLC膜の結果をFig.6に示す。深さ分布を求め

Fig.6 Depth profile of (a) 4 and (b) 21 at% Si content DLC films after annealing evaluated by an XPS.

るために用いたアルゴンビームによるスパッタ速度は、およそ100 s当たり5 nmである。両者とも、表面から膜内部への酸素の分布が見られ、表面のシリコンが酸化されたことを示している。その酸化シリコン層は、4 at%では薄く、21 at%ではかなり厚くなっており、明らかにDLC膜中のシリコン量に関連している。最表面では、いずれもシリコンと酸素の存在比がほぼ1:2になっており、 SiO_2 になっていると考えられる。しかし、酸素の深さ分布をよく見ると、4 at%の方が、より深く酸素が進入している。4 at%のSi含有量では、DLC膜表面に形成した SiO_2 層は、最表面においても高々50%程度で表面全体を覆い尽くしておらず、しかもその層は非常に薄い。一方、21 at%では SiO_2 層がDLC膜表面の80%以上を覆い、層厚も相対的に厚い。

以上のことから、 SiO_2 層は酸素の進入バリアになるが、4 at%では、表面を覆いきれずしかも薄いため、DLC膜中への酸素の進入が抑えきれないため、Fig. 6aのような結果になったと考えられる。そして、この酸素の進入によってDLC膜の構造変化がより進行したと思われる。

摩擦摩耗試験後の29 at%のSi含有DLC膜とSUJ2球の摩耗痕を光学顕微鏡及びEPMAで観察した。その結果をFig.7に示す。DLC膜には多くのクラックが走ると同時にDLC膜の剥離が生じている。一方、SUJ2球には顕著な摩耗滓の移着が見られる(黒い部分)。この移着が顕著な部分について、EPMAでSi元素とO元素のイメージを観察すると、Figs. 7c, 7dに示

Fig.7 Surfaces of the 29 at% Si content DLC film and the SUJ2 ball after the wear test. (a) DLC film and (b) SUJ2 ball were observed by an optical microscope, and (c) Si image and (d) O image of the SUJ2 ball surface observed by an EPMA within the white rectangle in (b).

されるように移着に一致した領域で大きなシグナルが観察され、移着にはSiとOが含まれていることが分かった。SiもOも元々のSUJ2球に含まれている元素ではないので、DLC膜の表面にある酸化シリコン層から移ったものである。X線光電子分光分析の結果と合わせると、Si含有量が多いDLC膜では、熱処理中に大気中の酸素とDLC膜中のシリコンが結合して、表面に酸化シリコンの膜が出来、この膜が保護膜的な振る舞いをするためにDLC膜の構造変化や諸特性の劣化を抑えたと考えられる。

Yangら¹³⁾は、Si-Oを含むDLC膜の摩擦摩耗特性を評価し、Si-Oを含むDLC膜がそれらを含まないDLC膜に比べて、摩擦係数が低く、摩耗量も少ないことを見出している。我々の実験においても、多くのSiを含むDLC膜が、大気中で熱処理することにより表面に酸化シリコンを形成し、彼らと似た構

造のDLC膜に変化することにより、低摩擦係数、低摩耗量を示したと考えられる。また、Wuら⁵⁾は、Si含有量の多いDLC膜が、我々の結果と同様に、低摩擦係数を示すことと、摩擦摩耗試験中にDLC表面でSiの酸化が起きることを示しており、この場合も、DLC膜の表面に酸化シリコンが存在することになる。従って、DLC膜表面での酸化シリコンの存在が低摩擦係数をもたらす要因であると考えられる。

酸化シリコンが低摩擦係数をもたらすメカニズムは現時点では明確ではないが、次の2つが考えられる。一つは、酸化シリコンがSUJ2球表面に付着することにより、SUJ2球とDLC膜との摩擦が、SUJ2球よりも硬い酸化シリコンとDLC膜との摩擦に変わるためである。もう一つは、微小な酸化シリコン粒子が個体潤滑剤的な役割を果たすことである。今後、摩擦摩耗試験の相手材として石英ガラス球を使って実験

等を行って、そのメカニズムを明らかにしたい。

DLC膜中のSiは、内部応力の低下や酸化シリコン形成により、低摩擦係数化、低摩耗化に寄与したが、その一方で、DLC膜中の炭素と結合しSiC結晶を形成する可能性もある。しかし、X線回折やラマン分光分析ではSiCに起因するピークは検出されず、X線光電子分光分析においてわずかなC-Si結合のピークが見られたのみであり、DLC膜中に導入されたSiはアモルファスSiCとして存在すると考えられる。

4 結 言

耐熱性に優れたDLC膜の作製を目指して、原料ガスのテトラメチルシランとトルエンの混合比を変えて作製した、0, 4, 11, 21, 29 at%のSi含有量を持つ5種類のSi含有DLC膜について、大気中、770 K, 1.8 ksの熱処理を行い、熱処理の前後での硬度、摩擦・摩耗特性や構造等について調べた。その結果、Si含有量が増すと内部応力が低くなり、11～21 at%の含有率の膜が最も低摩擦係数を示し、さらに、21 at%以上の含有量の膜では熱処理によっても硬度の低下が起きず、熱処理後のDLC膜の摩耗量も21 at%が最も低かった。また、高Si含有DLC膜では、熱処理によって表面に酸化シリコン膜が形成し、それが保護膜的な振る舞いをするため、熱処理によるDLC膜の構造変化(グラファイト化)や諸特性の劣化を抑えることが出来ていた。以上のことから、今回の作製条件においては、耐熱性に最も優れたSi含有DLC膜は、21 at%のSiを含むDLC膜であると言える。

今後は、このSiを21 at%含むDLC膜の成膜条件についてさらに最適化を図り、より耐熱性のあるDLC膜の作製プロセスを開発する予定である。

文 献

- 1) J.Robertson: "Diamond-Like Amorphous Carbon", Mater. Sci. Eng., R37(2002)129-281.
- 2) J.R.Conrad, J.L.Radtke, R.A.Dodd, F.J.Worzala and N.C.Tran: "Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials", J. Appl. Phys., 62(1987)4591-4596.
- 3) J.Tendys, I.J.Donnerly, M.J.Kenny and J.T.A.Pollock: "Plasma Immersion Ion Implantation Using Plasmas Generated by Radio Frequency Technique", Appl. Phys. Lett., 53(1988)2143-2145.
- 4) S.Miyagawa, S.Nakao, M.Ikeyama and Y.Miyagawa: "Deposition of diamond-like carbon films using plasma based ion implantation with bipolar pulses", Surf. Coat. Tech., 156(2002)322-327.
- 5) W.-J.Wu, T.-M.Pai and M.-H.Hon: "Wear Behavior of Silicon-Containing Diamond-Like Carbon Coatings", Diamond Relat. Mater., 7(1998)1478-1484.
- 6) R.K.Y.Fu, Y.F.Mei, M.Y.Fu, X.Y.Liu and P.K.Chu: "Thermal Stability of Metal-Doped Diamond-Like Carbon Fabricated by Dual Plasma Deposition", Diamond Relat. Mater., 14(2005)1489-1493.
- 7) M.Ikeyama, S.Nakao, Y.Miyagawa and S.Miyagawa: "Effects of Si Content in DLC Films on Their Friction and Wear Properties", Surf. Coat. Tech., 191(2005)38-42.
- 8) C.Venkatraman, C.Brodbeck and R.Lei: "Tribological Properties of Diamond-Like Nanocomposite Coatings at High Temperatures", Surf. Coat. Tech., 115(1999)215-221.
- 9) W.J.Yang, Y.-H.Choa, T.Sekino, K.B.Shin, K.Niihara and K.H.Auh: "Thermal Stability Evaluation of Diamond-Like Nanocomposite Coatings", Thin Solid Films, 434(2003)49-54.
- 10) W.-J.Wu and M.-H.Hon: "The Structure and Residual Stress in Si Containing Diamond-Like Carbon Coating", Thin Solid Film, 307(1997)1-5.
- 11) M.Ikeyama, S.Miyagawa, Y.Miyagawa, S.Nakao, H.Masuda and K.Saitoh: "DLC Coatings on Complicated Shaped Materials by Means of PBII Technique", AIST-ISEM Inter. Symp., 2003, (2003)97-98.
- 12) C.S.Lee, K.-R.Lee, K.Y.Eun, K.H.Yoon and J.H.Han: "Structure and Properties of Si Incorporated Tetrahedral Amorphous Carbon Films Prepared by Hybrid Filtered Vacuum Arc Process", Diamond Relat. Mater., 11(2002)198-203.
- 13) W.-J.Yang, Y.-H.Choa, T.Sekino, K.B.Shim, K.Niihara and K.H.Auh: "Tribological Evaluation of Si-O Containing Diamond-Like Carbon Films", Surf. Coat. Tech., 162(2003)183-188.