原 著 論 文 (1)

イオンビーム促進成膜法により形成した炭素薄膜の 機械的・電気化学的特性

藤花隆宣^{*1,†}・関口 敦^{*2}・渡辺 博^{*3}・高橋勝緒^{*4}・岩木正哉^{*4}

^{*1} 埼玉大学大学院理工学研究科 〒338 埼玉県浦和市下大久保 255

^{*2} 東京理科大学理工学部 〒278 千葉県野田市山崎 2641

^{*3} 学習院大学理学部 〒171 東京都豊島区目白 1-5-1

^{*4} 理化学研究所 〒351-01 埼玉県和光市広沢 2-1

(1990年12月19日 受理)

Mechanical and Electrochemical Properties of Carbon Film Formed by Ion Beam Enhanced Deposition

Takanobu FUJIHANA^{*1,†}, Atsushi SEKIGUCHI^{*2}, Hiroshi WATANABE^{*3},
Katsuo TAKAHASHI^{*4} and Masaya IWAKI^{*4}

^{*1} Graduate School of Science and Engineering, Saitama University
255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

^{*2} Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo
2641, Yamazaki, Noda-shi 278

^{*3} Faculty of Science, Gakushuin University
1-5-1, Mejiro, Toshima-ku 171

^{*4} RIKEN
2-1, Hirosawa, Wako-shi 351-01

(Received December 19, 1990)

A study has been made of mechanical and electrochemical properties of carbon films on pure iron sheets formed by ion beam enhanced deposition (IBED). The IBED carbon film was formed by implantation of 100 keV- $^{12}\text{C}^+$ ions up to a dose of 10^{18} ions/cm² in a fluorocarbon atomosphere. The results showed an increase in surface hardness, and distinct reductions in friction coefficient, wear volume and anodic dissolution of iron. The mechanical and electrochemical properties are discussed with respect to the composition and structure analyzed by XPS, XRD and laser Raman spectroscopy. In conclusion, IBED with C^+ beam in fluorocarbon atomosphere is a useful technique for formation of the solid lubricating carbon film with high durability.

1. はじめに

炭素は、ダイヤモンド、黒鉛、無定形炭素などの構造を持ち、その構造により光透過性、電気伝導度、硬さ、摩擦、摩耗、化学的安定性など著しく異なった特性を持っている。ダイヤモンドは、現存する物質の中で最も硬

いことから、装飾品としてだけでなく、研削ホイール、切削ダイスなどの工具類に利用されている¹⁾。黒鉛は、導電性、潤滑性に富んだ層状結晶鉱物で、固体、粉体、分散体あるいは非晶質炭素との複合材として、電極材、潤滑離型剤、およびすべり軸受けなどの潤滑機構部品など広範な用途に用いられている²⁾。最近では、このダイヤモンド、黒鉛をはじめとして、非晶質炭素あるいは複合炭化物などの炭素系薄膜の合成に関する研究と、その応用の探索が行われている¹⁻³⁾。

† 本籍(株)新技術研究所, Advanced Technology Inc.
〒245 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 84
84, Nase-machi, Totsuka-ku, Yokohama-shi 245

近年、半導体素子作製のための不純物添加法として用いられてきたイオン注入法⁴⁾を、金属、セラミックスなどの固体材料表層の改質技術として利用する試みがなされている^{5,6)}。なかでも、イオン注入を施した鉄鋼材料表層の機械的⁷⁾、電気化学的性質⁸⁾に関する研究において、注入された炭素、あるいは注入中にノックオンドーピングにより残留ガスから混入する炭素が、その表層特性の改質・改善に重要な役割を果たすことが指摘されている。我々も、純鉄への高濃度までの炭素イオン注入による埋め込み炭化鉄および炭素層の形成が、その電気化学的性質の改質（耐食性の改善）に有効であることを報告した⁹⁾。

しかし、イオン注入法は、多種にわたるイオンビームの発生、多量注入のための大電流化などの課題を抱え、また、改質層の深さがイオンの飛程により制限されるという欠点もある。このような欠点を補う目的で、薄膜形成中あるいは薄膜を通してイオン注入を行ういわゆるイオンビームミキシング法が開発された。この技術のトライボロジー分野への応用として、固体潤滑剤である WS_2 薄膜¹⁰⁾や MoS_2 薄膜¹¹⁾の基板との密着性改善や結晶性の制御などが試みられてきた。また、イオン注入と真空蒸着を同時に行うイオンビーム促進成膜 (IBED) 法 (研究者により Dynamical mixing, IVD などとも呼ばれる) も考案され、 TiN ¹²⁾、 c-BN ¹³⁾ などの高硬度薄膜の形成が試みられている。最近では、炭素材の優れた潤滑特性を利用するため、シリコン油蒸着と窒素注入^{14,15)}あるいはアルゴン注入¹⁶⁾の併用による炭素質薄膜の形成も試みられている。このシリコン油を用いた成膜は、イオン注入中の (カスケード) 衝突による原子の混合を利用したものであり、イオンビームを補助的な役割で使用していることからイオンビームアシスト蒸着 (IBAD) と呼ばれている¹⁶⁾。

我々は、熱源を必要とせず流量制御が容易な低沸点炭化水素化合物とイオン注入との併用による炭素質薄膜の形成を試みてきた。ここでは、フロンガス雰囲気 (1.33×10^{-4} Pa) 中での炭素イオン注入により形成した炭素薄膜の特性について報告する。炭素薄膜形成のための注入イオン種として、多量注入によって鉄表層の耐食性が著しく改善でき、しかも形成される膜の主成分となる炭素イオンを選んだ。この意味から、まさにイオンビーム促進成膜法と呼ぶことができる。純鉄基板上へ形成した炭素薄膜の組成・構造を、X線光電子分光法、X線回折法およびレーザーラマン分光法により分析した。また、硬さ、摩擦摩耗特性、電気化学的特性を調べ、組成・構造との関係を検討した。

2. 実 験

2.1 基 板

基板材料には、1 mm 厚の多結晶純鉄 (純度 99.9%) を用いた。基板表面は、機械的粗研摩および平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のアルミナ懸濁液を用いたバフ研摩により鏡面に仕上げた。成膜前にアセトンおよびトリクロロエチレン中で超音波洗浄を施した。

2.2 イオンビーム促進成膜

イオン注入装置の注入室内を 6.65×10^{-5} Pa まで真空排気し、分圧 1.33×10^{-4} Pa のフロン 113 (トリクロロトリフルオロエタン, $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$) を導入した。この状態で、注入エネルギー 100 keV、注入量 $5 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ 、イオンビーム電流密度約 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の条件下で炭素イオン注入を行った。注入 (成膜) 中は試料ホルダーをフロン冷却した。

2.3 X線光電子分光分析 (XPS)

作成した各試料の深さ方向組成分布の測定は、Ar スパッタリング (加速電圧 2 kV) を併用した XPS により行った。X線は $\text{Al K}\alpha$ (15 kV, 20 mA) 線を用いた。構成元素の原子濃度は、各スパッタ時間における Fe_{2p} 、 C_{1s} 、 O_{1s} のピーク強度を感度係数により補正し、総量が 100% となるように規格化した。炭素の結合状態は C_{1s} スペクトルをピーク分離することにより調べた。分離に当たって、 C_{1s} 結合ピークエネルギーを炭化鉄 (C-Fe) 成分に対し 283.0 ± 0.2 、炭素 (C-C) 成分に対し 284.1 ± 0.1 、酸化物 (C-O) 成分に対し $286.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ とし、各々ガウス分布を仮定した。炭化水素 (C-H) 成分は、炭素 (C-C) 成分との分離が困難であるためこれに含めた。

2.4 X線回折 (XRD)

薄膜解析用ゴニオメーターを用いた XRD により、各試料表層の構造同定を試みた。 $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV, 40 mA) 線を、同一平面内を回転する試料の試料面から 5 度の角度で入射し、回折角を 70 度から 30 度まで掃引することにより回折パターンを得た。得られた回折ピーク位置と JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) カードとの照合により構造を同定した。

2.5 ラマン分光分析

炭素構造の同定にはレーザーラマン分光法を用いた。励起光源として波長 514.5 nm、出力 100 mW の Ar イオンレーザーを用いた。試料上の光径は $200 \mu\text{m}$ とした。分光器は JOBIN YVON 製ダブルモノクロメーター U-1000 を使い、スリット幅は 1 mm とした。測定は、大気中、室温で後方散乱法にて行った。

Fig. 1 Schematic drawing of Falex ring and block friction test in an oscillating motion.

2.6 硬さ測定

各試料の表面硬さは、ヌープダイヤモンド圧子を用いた微小硬度計を用いて測定した。測定荷重は 2 gf および 5 gf とした。測定点は各試料 7 点以上とし、加圧時間 10 s でつけた圧痕の対角線長さを測定することにより硬さを求めた。

2.7 摩擦摩耗測定

摩擦摩耗特性は、Falex ring and block 摩擦試験機を用いて調べた。Fig. 1 に試験装置の概略を示す。作成した試料をブロック (Falex type H-30) に固定し、軸受鋼 (SAE 4620) で作られたリング (外径 35 mm, Falex type S-25) と接触させた。試験は、大気中、室温、無潤滑剤下で行った。荷重 1 kgf, リング摺動角 90 度、摺動周期 120 rpm にて繰り返し摺動し、摩擦力と摺動回数の関係を調べた。測定した摩擦力から摩擦係数を求め、摩擦試験後の摩擦痕幅より摩耗特性を評価した。

2.8 電気化学的測定

電気化学的性質の評価は、3 電極式電解セルを用いたサイクリックボルタムメトリー (CVM)¹⁷⁾ にて行った。白金電極を対極、各試料を作用電極、飽和カロメル電極を基準電極に用いた。電解液は、0.5 mol/dm³ 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 5.0) を用いた。基準電極に対する作用 (試料) 電極電位 -0.7 V から +1.0 V の間を、掃引速度 50 mV/s にて繰り返し掃引することによりボルタモグラムの測定し、掃引回数と鉄のアノード溶出電流の関係を求めた。

3. 結果および考察

3.1 組成・構造

3.1.1 深さ方向濃度分布

Fig. 2 に、XPS ナロースキャンより求めた炭素膜-鉄中の炭素 (C_{1s})、鉄 (Fe_{2p}) および酸素 (O_{1s}) の深さ方向濃度分布を示す。注入量 $1 \times 10^{18} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ 試料におけるスパッタ時間 30 min までの XPS ワイドスキャン測

Fig. 2 Atomic fraction depth profiles of C (●), Fe (○) and O (Δ) in carbon films on iron formed by IBED with various C⁺-doses, measured by XPS. (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 2.5, (d) 5.0, (e) 7.5, (f) $10 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$.

定の結果、フロン 113 (CCl₂F-CClF₂) 中の Cl および F の存在が認められなかったため、XPS ナロースキャンによるこれらの深さ方向分布の測定は行っていない。

また、注入量 $7.5 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ 試料の深さ方向濃度分布測定後、表面粗さ計を用いてスパッタ痕の形状測定を行ったところ、その深さは約 800 nm であった。この結果からは、XPS 測定中のスパッタ速度は約 80 nm/h と予想されるが、組成変化に伴うスパッタ速度の変化が把握できていないため、深さに対応する図の横軸はスパッタ時間で示した。

図より、注入量の増加に伴う炭素膜厚の増加が認められる。一方、それぞれの試料における最終スパッタ時間でさえ、約 20% の炭素と約 10% の酸素が見られる。これらは炭素注入のみの鉄基板中⁹⁾、あるいは窒素注入したクロム基板中¹⁸⁾でも見られることから、XPS 測定中に試料表面に吸着した残留ガスによるバックグラウンドであると考えられる。このため、注入量 $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ 以下の低注入量試料では、基板内部の明確な炭素分布は得られていない。また注入量 $2.5 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ 以下の試料では、表面近傍に酸素の存在が認められ、注入量の増加で消失している。

高注入量試料では、注入およびノックオンドーピングされた炭素の存在により、PVD などでの成膜で見られ

る膜-基板間の明確な境界は見られない。また、注入量 $1 \times 10^{18} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ で形成した最大膜厚の試料でさえ、基板の鉄原子がほぼ表面にまで存在する。これは、成膜中に膜-基板間で双方の原子混合が起こっていることを示している。この結果は、炭素イオン注入によるイオンビーム促進成膜法が、膜-基板間に鋭い界面のない、すなわち密着性の高い炭素薄膜の形成に有効であることを示している。

注入量 $2.5 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ 以下の試料で認められた表面近傍の酸素は、注入（成膜）前に形成された鉄の酸化物で、注入量の増加に伴う消失はイオンビーム照射による離脱であると思われる。イオンビーム照射中にガス成分が離脱する現象は、高分子フィルムへのイオン注入による表層の炭化現象として観測されている。ポリイミドフィルムへの Ar^+ 注入¹⁹⁾あるいは N^+ 注入²⁰⁾により、表層から N 、 O が離脱することが報告され、ポリメチルメタアクリレートおよびポリ塩化ビニルへの Ar^+ 注入では、それぞれ N と O 、 Cl の離脱が報告されている²¹⁾。本研究におけるフロン中の Cl と F の離脱も、これと同様の現象により注入中に引き起こされたものと考えられる。また、鉄基板表層からの酸素の離脱は、イオンビーム照射により鉄との結合を切断された酸素が O_2 として、あるいは C と結合し CO_2 として離脱したものと考えられる。形成した炭素膜は、このようなイオン注入中のガス成分の離脱と、基板との界面混合によって、ほとんど C と Fe で構成された膜になっていると推察できる。

Fig. 3 に、注入量 $5 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ で作成した試料のスパッタ時間 1 h および 3 h における C_{1s} スペクトルを示す。 C-O 結合成分は、本試料の最終スパッタ時間の 9 h でも認められることから、前述したように分析中に吸着した残留ガス成分であると考えられる。表面近傍のスパッタ時間 1 h のスペクトルにおいても、 C-C 結合成分に加えて C-Fe 結合成分が認められ、その比率 ($\text{C-Fe}/(\text{C-C})$) は約 1/6 となっている。一方、膜-基板界面近傍の深さに相当するスパッタ時間 3 h では、 C-Fe 結合成分の比率は、($\text{C-Fe}/(\text{C-C}) \approx 1/2$) となっている。また、両者の C-Fe 結合のピークエネルギーに若干 (0.4 eV) の差が見られる。これは、各々の深さでの炭化鉄の結合状態が異なることを示しており、それぞれの炭化鉄構造が異なる可能性を示唆している。この解明のためには、断面 TEM・TED 観察などの深さ方向の詳細な構造解析が必要である。

以上の結果より、本イオンビーム促進成膜法によって形成した炭素薄膜が、 C-C 結合と C-Fe 結合成分で構成されていることが分かった。

Fig. 3 Resolved binding energy spectra of C_{1s} for the carbon film on iron formed by IBED with a dose of $5 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$, after 1 (a) and 3 (b) hours of sputtering time.

3.1.2 構造

Fig. 4 に各成膜試料の XRD パターンを示す。鉄基板の $\alpha\text{-Fe}$ からの回折ピーク ● 以外に、多くの回折ピークが見られる。注入量 $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ 以下の試料では $\alpha\text{-Fe}$ 以外の回折ピークは観測されていない。 2.5×10^{17}

Fig. 4 XRD patterns of the carbon films on iron formed by IBED with various C^+ -doses. (a) 2.5, (b) 5.0, (c) 7.5, (d) $10 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$. ● Fe, ○ $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$, ▲ Fe_2C .

Fig. 5 Laser Raman spectra of the carbon films on iron formed by IBED with various C^+ -doses. (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 5.0, (d) $10 \times 10^{17} C^+/cm^2$.

C^+/cm^2 で見られる明瞭な回折ピークは単結晶 $Fe_{2.5}C$ 構造からの回折位置に一致する。これらの回折ピークと共に、斜方晶 Fe_2C あるいは単斜晶 Fe_2C 構造からと推定される弱い回折▲が観測される。 $5 \times 10^{17} C^+/cm^2$ 試料では Fe_2C 構造からのピーク強度が増加し、さらに注入量を増した試料では、 $Fe_{2.5}C$ 構造からのピーク数が減少する傾向が認められる。

XRD 測定では、XPS での C-Fe 結合に対応すると思われる炭化鉄構造は観測されたものの、C-C 結合に対応する結晶性の炭素構造は観測できなかった。そこで、ダイヤモンド状薄膜などの炭素構造の同定に用いられるラマン分光法により、炭素構造の同定を試みた。Fig. 5 に各試料のラマン散乱スペクトルを示す。注入量 $5 \times 10^{17} C^+/cm^2$ 以下の試料からの散乱ピーク強度は注入量にはほぼ比例している。これは、注入量 $5 \times 10^{17} C^+/cm^2$ までは、レーザー光が炭素膜を透過し基板まで到達しており、ピーク強度の違いは膜厚を反映していることによると考えられる。一方、 5×10^{17} と $1 \times 10^{18} C^+/cm^2$ 試料からのピーク強度には明確な差がない。この理由は、 $1 \times 10^{18} C^+/cm^2$ 試料ではレーザー光が基板まで透過せず、両者に対する膜中透過深さがほぼ等しいことによると考えられる。

各試料とも $1550 cm^{-1}$ 付近を最大強度とする非対象な散乱ピークが観測される。この散乱ピークは、 $1580 cm^{-1}$ 付近にピークを持つ黒鉛構造からの散乱と、 $1360 cm^{-1}$ 付近にピークを持つ局所的対称性の低下した不規則性黒鉛構造からの散乱^{22,23)}を含んだピークで、非晶質炭素膜²⁴⁾あるいはイオン注入により非晶質化したガラス質炭素²⁵⁾などで観測されている。これは本イオンビーム促進成膜法で形成した炭素薄膜が、非晶質炭素構造を持

つことを示している。XPS 測定で観測された C-C 結合が、この非晶質炭素に起因するものであることが分かる。

組成・構造解析の結果、形成した炭素膜が、非晶質炭素と炭化鉄により構成されることが分かった。加えて、XRD 測定において観測された斜方晶・単斜晶構造の Fe_2C および $Fe_{2.5}C$ が、通常 $230^\circ C$ 以下の温度で合成される準安定炭化鉄である²⁶⁾ことから、本イオンビーム促進成膜法がこの温度以下の低温プロセスでの成膜法であることが裏付けられる。また、イオン注入によるガラス質炭素の非晶質化がその耐摩耗性の改善に有効である²⁵⁾ことから、同様の非晶質炭素構造を持つ本薄膜も摩耗に対して高い抵抗力を持つことが予想される。

3.2 表層特性

3.2.1 機械的特性

Fig. 6 に、各試料のスプー硬さを示す。測定荷重は 2 gf および 5 gf である。横軸は試料の注入量で示した。表層硬さは注入量（膜厚）の増加に従い増加する。 $2 gf$ 測定での最大注入量（最大膜厚）試料における硬さは、基板の約 2 倍に達している。圧子侵入深さの浅い $2 gf$ での測定でより高い値を示すことから、表面側の硬さがより高いことが分かる。

ダイヤモンド圧子を試料表面に押し込み、試料面に残った永久くぼみから硬さを得る測定では、圧子先端到達深さの十数倍深い領域までの影響を受けることが知られている。このため、膜厚が非常に薄い場合には、薄膜層のみの硬さ測定は困難である。本実験における測定硬さは、各々の表面硬さを定性的に表したもので、形成した炭素膜本来の硬さは、測定値よりもかなり高いものと考えられる。

Fig. 6 Knoop hardnesses of pure iron and carbon films on iron formed by IBED, as a function of C^+ -dose. The applied loads were 2 (●) and 5 (○) gf.

Fig. 7 Relationship between the friction coefficients and reciprocating cycles of pure iron (a) and the carbon film on iron formed by IBED with a dose of $1 \times 10^{18} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ (b).

Fig. 7 に, Falex ring and block 試験による摺動回数と摩擦係数の関係を示す。摺動回数初期 (摺動回数約 300 回まで) における純鉄と軸受鋼リングとの摩擦係数は摺動回数の増加に伴い増加し, その後 0.7~1.0 で推移する。初期摩擦が鉄表面あるいはリング表面の酸化物の摩擦であり, 摺動回数の増加に伴い徐々に酸化物層が削り取られ, 鉄-鋼の摩擦に変化したものと推察できる。

一方, 注入量 $1 \times 10^{18} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ の炭素膜とリングとの摩擦係数は, 摩擦初期 (約 150 回まで) において高く, その後低下する。この現象は, 固体潤滑剤の MoS_2 被覆などにおけるなじみ過程²⁾ に類似している。初期の高摩擦係数領域が, 雰囲気から吸着した不純物による結合力の高い, すなわち高せん断強度表面の形成によるもので, 低摩擦係数領域への移行は, 摩耗による吸着層の除去, 摩擦熱の発生による不純物の離脱などにより本来の膜-鋼の摩擦に変化したこと, あるいは膜自身が低せん断強度構造へ変化したことなどが考えられるが, この解明のためにはさらに検討を要する。ともかく, 低摩擦係数領域での摩擦係数は 0.2 ± 0.1 とかなり低い。形成した炭素薄膜が高潤滑性 (低摩擦係数) 薄膜となっていることを示している。

Fig. 8 に, 摩擦試験 (摺動回数 1000 回) 後の摩擦痕の写真を示す。炭素薄膜の摩擦痕幅は未処理の 1/2 以下となっている。摩擦係数の低下と共に摩擦量が減少したことが分かる。これらの結果は, イオンビーム促進成膜法により形成した炭素薄膜が, 低凝着力の高耐久性潤滑薄膜となっていることを示している。

Fig. 8 Wear scars of pure iron (a) and the carbon film on iron formed by IBED with a dose of $1 \times 10^{18} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ (b), observed after 1000 reciprocating cycles of the friction test.

3.2.2 電気化学的特性

Fig. 9 に, CVM 測定による各試料の鉄のピークアノード溶出電流と電位掃引回数の関係を示す。比較のため純鉄の測定結果も示した。

電位掃引回数 20 回でのピークアノード溶出電流を比

Fig. 9 Relations between anodic dissolution peak current density and potential sweep cycles measured by the cyclic voltammetry for pure iron and carbon films on iron formed by IBED with various C^+ - doses. $\circ$ pure iron, $\triangle$ 1.0, $\bullet$ $10 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$.

較した場合、膜厚の薄い注入量 $1 \times 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ の試料でさえ、その電流密度は純鉄のそれに比べ2桁小さい。最大注入量 (最大膜厚) の $1 \times 10^{18} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ 試料では、さらに耐食性が向上し、ピークアノード溶出電流密度は純鉄の $1/3000$ にまで低下する。しかしながら、この試料においても、電位掃引回数の増加に従い溶出が繰り返されている。CVM 測定後の SEM 観察では、注入量の増加に伴う試料表面のピンホール数の減少が見られた。この結果は、高注入量までのイオンビーム促進成膜によって、薄膜表面のピンホールの著しく少ない高耐食性炭素薄膜が形成できることを示している。

4. ま と め

低沸点炭化水素化合物であるフロンガス雰囲気中での炭素イオン注入によるイオンビーム促進成膜法により、炭素薄膜を形成した。形成した薄膜の組成、構造をX線光電子分光法、X線回折法、およびラマン分光法により調べた。薄膜表層の機械的特性として、微小硬度計を用いてヌーブ硬さを、Falex ring and block 試験機を用いて摩擦摩耗特性を評価した。また、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 5.0) 中での電気化学的特性の測定により耐食性を評価した。以下に結果をまとめる。

- 1) 本イオンビーム促進成膜法により形成した薄膜は、基板との鋭い界面のない、すなわち密着性の高い膜となる。
- 2) 形成した薄膜中の炭素は、非晶質炭素と炭化鉄成分により構成される。
- 3) 薄膜の硬さは、純鉄基板の2倍以上に達する。
- 4) 本炭素薄膜の被覆により、摩擦係数は約0.2まで低下し、摩耗量も減少する。
- 5) 注入量 $1 \times 10^{18} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ までの成膜で、アノード溶出電流密度は純鉄のそれと比較し3桁以上低減できる。

以上の結果から、本イオンビーム促進成膜法によって形成した炭素薄膜が、耐摩耗、耐食性に優れた高耐久性潤滑膜となることが分かった。

文 献

- 1) “人造ダイヤモンド技術ハンドブック”，瀬高信雄 難波義捷，松永正久，若槻雅男編（サイエンスフォーラム，1989）。
- 2) “固体潤滑ハンドブック”，松永正久監修，津谷裕子編（幸書房，1978）。
- 3) 犬塚直夫：“ダイヤモンド薄膜”，日本表面科学会編，表面・薄膜分子設計シリーズ 10（共立出版，1990）。
- 4) 難波 進：“イオン注入技術”，エレクトロニクス技術全書 8（工業調査会，1975）。
- 5) “イオン注入表層改質技術”，吉田清太，難波 進，岩木正哉監修（サイエンスフォーラム，1987）。
- 6) “Proc. 6th Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials”，ed. by S. Namba, N. Itoh and M. Iwaki, Nucl. Instrum. Methods **B 39** (1989)。
- 7) D. M. Follstaed, J. A. Knapp and L. E. Pope: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **128**, 389 (1989)。
- 8) H. Ferber and G. K. Wolf: Mater. Sci. Eng. **69**, 261 (1985)。
- 9) T. Fujihana, K. Takahashi, A. Sekiguchi and M. Iwaki: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1895 (1990)。
- 10) M. Hirano and S. Miyake: Appl. Phys. Lett. **47**, 683 (1985)。
- 11) N. J. Mikkelsen, J. Chevallier, G. Sorensen and C. A. Straede: Appl. Phys. Lett. **52**, 1130 (1988)。
- 12) S. Nakashima, M. Fukushima, M. Haginoya, K. Oohata, I. Hashimoto and K. Terakado: Mater. Sci. Eng. **A 115**, 197 (1989)。
- 13) 田辺信夫，林 常昭，岩木正哉：第六回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集（イオン注入表層処理研究会，1990） p. 103。
- 14) M. Braun: Nucl. Instrum. Methods **B 39**, 554 (1989)。
- 15) M. Braun: Nucl. Instrum. Methods **B 39**, 556 (1989)。
- 16) T. Hioki: Proc. 2nd Japan-Sino Symp. on Ion Surface Optimization of Materials (Jpn. Soc. of Surface Layer Modification by Ion Implantation, 1989) p. 79。
- 17) K. Takahashi, Y. Okabe and M. Iwaki: Nucl. Instrum. Methods **182/183**, 1009 (1981)。
- 18) O. Nishimura, K. Yabe and M. Iwaki: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **49**, 335 (1989)。
- 19) K. Yoshida and M. Iwaki: Nucl. Instrum. Methods **B 19/20**, 878 (1987)。
- 20) T. Hioki, S. Noda, M. Sugiura, M. Kakeno, K. Yamada and J. Kawamoto: Appl. Phys. Lett. **43**, 30 (1983)。
- 21) T. Venkatesan, S. R. Forrest, M. L. Kaplan, C. A. Murray, P. H. Schmidt and B. J. Wilkens: J. Appl. Phys. **54**, 3150 (1983)。
- 22) F. Tuinstra and J. L. Koenig: J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970)。
- 23) B. S. Elman, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E. W. Maby and H. Mazurek: Phys. Rev. **B 24**, 1024 (1981)。
- 24) S. A. Solin and R. J. Koblisaka: Proc. 5th Int. Conf. on Amorph. Liq. Semicond. **2**, 1251 (1974)。
- 25) M. Iwaki, K. Takahashi and A. Sekiguchi: J. Mater. Res. **5**, 2562 (1990)。
- 26) “Metals Handbook”，8th edition, vol. 8, (American Society for Metals, 1973) p. 277。