CN_x 膜の硬さに及ぼす成膜時基板温度・ 窒素イオンビーム加速電圧・成膜速度の影響^{*}

野老山貴行^{*1}, 齋藤諒介^{*2}, 梅原徳次^{*1}, 不破良雄^{*3}

The Effect of Substrate Temperature, Nitrogen Ionbeam Acceleration Voltage, and Deposition Rate on Hardness of Carbon Nitride Coating

Takayuki TOKOROYAMA^{*1}, Ryosuke SAITO, Noritsugu UMEHARA and Yoshio FUWA

^{*1} Nagoya University, Department of Mechanical Science and Engineering
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603 Japan

The carbon nitride (CN_x) coating is one of the promising materials such as high wear proof, and superlow friction. It was reported that CN_x coating showed superlow friction when it slid against a Si₃N₄ ball in N₂ environment. From the view point of industrial field, 1.0 μm thickness and 20 GPa hardness is necessary to CN_x coating. We investigated the effect of substrate temperature, nitrogen ion beam acceleration voltage, deposition rate, and the thickness on its hardness. The CN_x coating was synthesized on Si(100) substrate with 5 min of nitrogen ion beam sputtering before synthesis. The coating parameters were -20, -5, and 15 °C of substrate cooling and without cooling, 0, 0.3, 0.5 and 1.0 kV of nitrogen ion beam acceleration voltage, 0.7 to 2.1 nm/s of deposition rate, and 500 and 1000 nm of thickness. After the synthesis, the coatings were analyzed by Auger Electron Spectroscopy (AES), Raman, and indentation hardness. As a result, N ion beam acceleration voltage, deposition rate, and thickness was not effective to the hardness of CN_x coating. On the other hand, it was clear that the CN_x coating hardness increased from 10 to 20 GPa with decreasing of substrate temperature. From the Raman analysis, I_D/I_G ratio and G peak position decreased with decreasing substrate temperature. These results indicated that sp³ structure which included in CN_x coating increased, and then the hardness of itself increased.

Key Words : Carbon Nitride, Indentation Hardness, Substrate Temperature, Raman, N Ion Beam

1. 緒 言

窒化炭素 (Carbon Nitride, CN_x) 膜は窒素雰囲気中において 0.01 以下の非常に小さな摩擦係数を発現する物質として報告されており⁽¹⁻²⁾, 例えば潤滑油膜切れを起こすような, 過酷な摩擦環境での低摩擦特性, 耐摩耗性が期待されている. CN_x 膜を低摩擦化する手法として, 予備摩擦を種々の雰囲気中で行うことや⁽³⁾, 数ナノメートル厚さのアモルファスカーボン膜を最表面に成膜する方法⁽⁴⁾, 紫外線の照射による表面の改質法⁽⁵⁾などの報告があるが, これらいずれの CN_x 膜も膜厚は 1.0 μm 以下であり, 自動車などのしゅう動面への適用を鑑みた場合には非常に薄く, 厚膜化が求められていた. これまでにカーボンターゲットを電子ビーム照射により蒸着する手法を用いて成膜速度約 3.6 μm/h での CN_x 成膜を行い, 膜厚 1.0 μm の CN_x 膜を成膜可能であることを明らかにした. しかし, CN_x 膜を成膜している Si(100)基板の温度上昇に伴い, CN_x 膜の硬さが減少することが明らかとなった. 実用上 CN_x 膜の硬さは 20 GPa 程度であることが望まれているため, 本研究では CN_x 膜の成膜時におけるカーボンターゲットの電子ビーム蒸着と窒素イオンビーム照射を用いた IBAD (Ion Beam Assisted mixing Deposition)法において 20 GPa 以上の高硬度な CN_x 膜を成膜可能な条件を明らかにする. このため成膜時の基板温度, 窒素イオンビーム加速電圧, 成膜速度および膜厚を変化させ, CN_x 膜の硬さに及ぼす影響について明らかにした. また, CN_x 膜の硬さが成膜時の温度により変化する原因は, 膜に含有される炭素と窒素の結合状態の変化によるものと考えられるため, 成膜された CN_x 膜は Raman 分光分析により測定され, 得られた I_D/I_G 比および G ピーク位置の

^{*} 原稿受付 2010 年 8 月 13 日

^{*1} 正員, 名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

^{*2} 名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻

^{*3} トヨタ自動車㈱ (〒471-8572 愛知県豊田市トヨタ町 1)

E-mail: tokoroyama@mech.nagoya-u.ac.jp

変化について明らかにし, CN_x 膜に含有される窒素量は AES (Auger Electron Spectroscopy , オージェ電子分光装置) により測定し, CN_x 膜に含有される窒素(N)と炭素(C)の N/C 比は AES により得られる強度比から算出した .

2. 実験方法

2・1 CN_x 膜成膜方法

CN_x 膜は IBAD 法により作製された .99.99%以上純度のカーボンターゲットを電子ビームで熱して昇華させると同時に, 窒素イオンビームを照射し, 炭素および窒素をミキシングするイオンビームミキシング法により, CN_x 膜を直径 50 mm, 厚さ約 0.3 mm の Si(100)基板上に蒸着した. この時, 膜厚および成膜速度は水晶振動子により計測され, 電子ビーム強度により成膜速度を制御できる. 真空チャンバは, ロータリーポンプおよびターボ分子ポンプにより背圧真空圧力が 2.0×10^{-3} Pa 以下となるまで真空引きされる. 窒素イオンビーム生成のためマイクロ波は 0.4 kW で投入され, 窒素ガスを 10 sccm で流入し, 生成された窒素プラズマは 1.0 kV の加速電圧で加速され, 窒素イオンビームとして基板上に照射された. CN_x 膜成膜前に Si 基板表面は加速電圧 1.0 kV の窒素イオンビームにより 5 分間スパッタクリーニングされた. 電子ビーム照射用つぼの中に設置されたカーボンターゲットに加速電圧 10 kV, 0.6-0.9 A 出力の電子ビームを照射し蒸着した. 約 1.0-1.5 nm/s の成膜速度で CN_x 膜を成膜した. Si 基板の表面粗さは $R_a = 2.0$ nm であり, ナノインデンテーション硬さは約 13 GPa である.

Si 基板を背面から冷却可能な銅製の冷却ホルダを作製し, 循環冷却水にエチレングリコール (不凍液) を用いて冷却水循環装置にて冷却, 循環させた. 冷却水の設定温度は -20 から 20 である. 冷却装置には熱電対を挿入するための幅 3 mm の溝が施されており, 蒸着される炭素および窒素イオンビームの照射が直接熱電対に当たらない機構となっている. 熱電対は Si 基板の成膜面に押し付けられ, 温度計測器により 0.5 秒ごとに測定が行われた. 成膜条件は表 1 に示すように基板冷却温度 -20 から 15 および冷却なし, 窒素イオンビーム加速電圧 0 kV から 1.0 kV, 成膜速度 0.7 nm/s から 2.1 nm/s および膜厚 500 nm および 1000 nm とした.

Table 1 Experimental conditions of CN_x deposition

Substrate cooling temperature T,	-20, -5, 15, and no cooling
N ionbeam accelerated voltage V, kV	0, 0.3, 0.5, and 1.0
Deposition rate γ , nm/s	0.7, 1.4, and 2.1
Coating thickness t, nm	500, and 1000

2・2 ナノインデンテーション硬さ試験, Raman 分光分析および AES 分析

成膜により得られた CN_x 膜の極表面硬さ測定はエリオニクス社製ナノインデンテーションテスター (ENT-110 0) により行われた. Raman 分光分析は日本分光社製 NRS-1000 を用いた. 光源は Ar イオンレーザ, 波長 530.3 nm, スポット径約 1 μ m, 出力 10 mW で, 測定時間は 60 sec/cycle の 2 回積算にて行った. 得られたラマンスペクトルから 1331 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} 付近に D ピークおよび G ピークをもつものと仮定し, 各ピークがガウス分布をもつものと仮定してピークフィッティングを行った. 得られた各ピークの強度をそれぞれ I_D , I_G とし, G ピーク位置および I_D/I_G 比と CN_x 膜成膜時の基板温度との関係, および CN_x 膜硬さとの関係について明らかにした. AES 分析は Perkin-Elmer 社製 PHI-650, 一次電子加速電圧 5 kV, 電流 100 nA の条件にて, 成膜された CN_x 膜に対して行われた.

3. 実験結果

3・1 成膜時基板温度, 窒素イオンビーム加速電圧および成膜速度と CN_x 膜硬さの関係

成膜時基板の最高温度と成膜された CN_x 膜を 10 回硬さ測定した平均値の関係を図 1 に示す. 成膜時に基板冷却を行わない場合, 最高温度は約 130 で CN_x 膜の平均硬さは約 11.1 GPa であった. これに対し基板温度を低下させた場合 CN_x 膜の硬さが増加し, 基板温度約 38 において約 21.1 GPa の硬さになったことが明らかとなった.

次に図2および図3に窒素イオンビーム強度および成膜速度とCN_x膜の硬さの関係を示す。窒素イオンビームの加速電圧は0 kVから0.5 kVまで増加するに従い、硬さは約14 GPaから約20 GPaまで増加するが、1.0 kVまで加速電圧を増加させても、CN_x膜の硬さは20 GPa以上には増加しなかった。一方、CN_x膜成膜速度を約0.7 nm/sから約1.9 nm/sまで増加させた場合でも、CN_x膜硬さは約20 GPaであり、成膜速度はCN_x膜硬さに影響を及ぼさないことが明らかとなった。

CN_x膜の成膜時基板冷却に伴う硬度増加の原因を明らかにするため、Raman分光分析法を用いて各成膜条件にて得られたCN_x膜の I_D/I_G 比およびGピーク位置と成膜温度の関係を明らかにした。得られた結果を図4および図5に示す。基板の冷却に伴い I_D/I_G 比は約1.9から減少し最小で約0.9であった。一方、Gピーク位置は約1565 cm⁻¹から約1546 cm⁻¹まで減少していることから、CN_x膜に含有されるsp³結合成分が増加したものと考えられる。以上のようにして得られた I_D/I_G 比およびGピーク位置とCN_x膜の硬さの関係を図6および図7に示す。 I_D/I_G 比の増加およびGピーク位置の増加に伴いCN_x膜の硬さは減少していることが明らかとなった。これらの結果は、成膜時の基板温度の増加に伴っており、基板の冷却はCN_x膜の硬度増加のために有効であることが明らかとなった。

Fig. 1 The relationship between maximum temperature of the substrate and indentation hardness of CN_x coating

Fig. 2 The relationship between N ion beam accelerate voltage and indentation hardness of CN_x coating

Fig. 3 The relationship deposition rate and indentation hardness of CN_x coating Fig. 4 The relationship between substrate temperature and I_D/I_G ratio of CN_x coating Fig. 5 The relationship between substrate temperature and G peak position of CN_x coating

Fig. 6 The relationship between G peak position and indentation hardness of CN_x coating Fig. 7 The relationship between I_D/I_G ratio and indentation hardness of CN_x coating

3・2 CN_x 膜に含有される窒素量と硬さの関係

成膜時の基板冷却温度を-5℃，窒素イオンビームの加速電圧を1 kV一定とし，成膜速度を0.73 nm/s から1.89 nm/s まで変化させた場合に得られた，CN_x 膜の AES 分析結果を図8に示す．図中の385 eV 付近の N KLL ピークは膜中に窒素が含有されていることを示しており，窒素イオンビームを照射しなかった場合は N KLL ピークが検出されず，炭素のみの膜が形成されていた．得られた N KLL ピークおよび C KLL ピークから算出した N/C 比と硬さの関係を図9に示す．異なる成膜速度で Si 基板上に成膜された CN_x 膜は0.04 程度から0.09 程度まで N/C 比が変化しているが，その際得られた硬さ試験結果はいずれも約20 GPa であり，膜に含有される窒素量が硬さに影響を及ぼしていないことが明らかとなった．

4. 考 察

炭素ターゲット表面は電子ビーム照射による加熱により，炭素の昇華温度である約3600℃以上となった後に，Si 基板上で放熱しながら成膜されている．本研究で用いた CN_x 膜は窒素含有量が約4 から9%であることから非晶質な結晶状態と考えられる^(6,7)．本研究で用いた CN_x 膜は含有される窒素量が約9%以下であることから，六印

環炭素の中の一つの原子が窒素原子と入れ替わった状態と考えられ、この場合、隣接する 2 層のグラファイトシート同士がバックリングと呼ばれる 1 枚のシート状構造となる結合状態を持たないことが考えられる。このことから窒素含有量が約 4% から約 9% まで増加しても、硬さが変化しなかったものと推測される。一方、成膜速度の変化に伴う硬さの変化は無いことが図 3 から明らかである。成膜時に基板上へ蒸着される炭素原子の量が約 0.7 nm/s から約 1.4 nm/s まで 2 倍に増加しても成膜時の温度が -5 で一定の場合、約 20 GPa の硬さとなる結合状態を持ったものと考えられる。以上のことから、CN_x 膜の硬さを増加させる因子は、成膜時の基板温度であり、蒸発した炭素は成膜面で急激に熱を失いながら固体化する際に sp^3 もしくは sp^2 結合結晶に変化するものと推測され、基板温度が低いほど sp^3 結合を多く持つものと考えられる。

Fig. 8 The AES analysis results of different deposition rate from 0.73 to 1.89 nm/s and carbon coating result

Fig. 9 The relationship between N/C ratio and indentation hardness of CN_x with different deposition rate from 0.73 to 1.89 nm/s

5. 結 言

CN_x 膜の硬さに及ぼす成膜時の基板温度, 窒素イオンビーム加速電圧, 成膜速度および膜厚の影響を明らかにするため, 電子ビーム蒸着法を用いた成膜を行い, 成膜後の I_D/I_G 比および G ピーク位置を Raman 分光分析法により測定した. N/C 比を AES により分析し, 結晶構造と硬さの関係を明らかにした. その結果, 以下の結論が得られた.

(1) 窒素イオンビーム加速電圧, 成膜速度, および膜厚は CN_x 膜の硬さに大きな影響を及ぼさないが, 基板を背面から約-20, および-5 °C にて冷却した場合, 冷却なしに比べ CN_x 膜の硬さは 10 GPa 程度から 20 GPa 程度まで増加したことが明らかとなった.

(2) 成膜時基板冷却に伴う CN_x 膜の硬さ増加の原因として, CN_x 膜の Raman 分光分析結果から基板冷却に伴い I_D/I_G 比が約 1.9 から 0.9 まで減少し, G ピーク位置が約 1565 cm⁻¹ から約 1546 cm⁻¹ まで低周波数側へシフトしたことが明らかとなり, この結果は CN_x 膜に含有される炭素原子の sp³ 結合が基板の冷却により増加したことが考えられる.

(3) AES 分析による N/C 比の分析結果および硬さの関係から, N/C 比が約 4% から 9% まで増加しても硬さに影響を及ぼさないことが明らかとなり, CN_x 膜に含有される窒素原子は硬さに影響を及ぼさないことが明らかとなった.

文 献

- (1) Umehara, N., Kato, K., and Sato, T., Tribological Properties of Carbon Nitride Coating by Ion Beam Assisted Deposition, *Proceedings of International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, (1998), p. 151.
- (2) Umehara, N., Tatsuno, M., and Kato, K., Nitrogen Lubrifated Sliding between CN_x Coatings and Ceramic Balls, *Proceedings of the International Tribology Conference Nagasaki*, (2000), pp. 1007-1012.
- (3) Adachi, K., Wakabayashi, T., and Kato, K., The Effect of Sliding History on the Steady State Friction Coefficient between CN_x coatings under N₂-Gas Lubrication, *Proceedings of the 31th Leeds-Lyon Symposium on Tribology*, (2004).
- (4) 王懷鵬, 野老山貴行, 梅原徳次, 不破良雄, CN_x 膜の摩擦摩耗特性に及ぼすカーボンオーバーコートの影響, 日本機械学会誌 (C 編), 75 巻, 754 号 (2009), pp. 1859-1865.
- (5) 野老山貴行, 梅原徳次, 神谷真人, 不破良雄, 窒化炭素膜のトライボロジー特性におよぼす紫外線照射の影響, トライボロジスト, 55 巻, 9 号 (2010), pp. 659-665.
- (6) Hellgren, N., Johansson, M. P., Broitman, E., Hultman, L., and Sundgren, J.-E., Role of nitrogen in the formation of hard and elastic CN_x thin films by reactive magnetron sputtering, *Physical Review B*, Vol. 59, No. 7 (1999), pp. 5162-5169.
- (7) Sjoström, H., Hultman, L., Sundgren, J.-E., Hainsworth, S. V., Page, T. F., and Theunissen, G. S. A. M., Structural and mechanical properties of carbon nitride CN_x (0.2 « x « 0.35) films, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 14, No. 1 (1996), pp. 56-62.