研究論文

フィルタードアーキイオンプレーティング法により形成した
DLC 膜のナノメータスケールの機械特性

三宅正二郎*, 斉藤喬士**, 余 可清*, 三上隆司**, 緒方 潔**

*日本工業大学大学院 工学研究科 (〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

**日新電機(株) 技術開発研究所 (〒615-8686 京都府京都市右京区梅津高畝町 47 番地)

Nanometer Scale Mechanical Properties of DLC Films Deposited by Filtered Cathodic
Vacuum Arc Ion-plating Method (FCVA)

Shojiro MIYAKE*, Tadashi SAITO**, Keqing YU*, Takashi MIKAMI** and Kiyoshi OGATA**

*Graduate School of Engineering, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitamagun, Saitama 345-8501)

**Process Research Center R&D Laboratories, Nissin Electric. (47, Umezu-Takase-cho, Ukyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8686)

DLC (Diamond like carbon) films are deposited by bend type filtered cathodic vacuum arc (FCVA) technique with argon gas and a graphite target. Mechanical properties, such as nanoindentation hardness and nanowear resistance dependence on bias voltage, are evaluated by atomic force microscopy (AFM). The bend type FCVA is efficient for depositing low surface roughness DLC films free of microparticles. Ion energy, controlled by the substrate bias, is an important parameter in determining the mechanical properties of films deposited by FCVA. The substrate was subjected to DC or pulse bias voltage for film deposition. The modulus of dissipation and E/H decreases as nanoindentation hardness increases. In nanoindentation tests, property deposited FCVA films showed a higher hardness, a lower modulus of dissipation energy and a lower material factor of plastic index E/H , than those of sputtered and ion planting DLC films. The maximum hardness and Young's modulus values for DLC film deposited at a bias voltage of -50 V DC were observed. According to the nanowear tests by AFM (atomic force microscope), the atomic scale wear was evaluated, and the correlation between microwear, hardness, modulus of dissipation and E/H are verified. The hardest DLC film shows the lowest wear; therefore, fewer dissipated permanent deformations such as cracks or dislocations were caused by nanoindentation and microwear. FCVA DLC films deposited at a proper bias voltage, like -50 V DC bias voltage, show excellent nanometerscale mechanical properties.

Key Words : Nanometer Scale, Mechanical Properties, DLC Films, Micro-wear, Hardness

1. はじめに

DLC(Diamond like carbon: ダイヤモンドライクカーボン)膜は最近発展している表面材料の中でもその優れた特性から注目され、各方面で実用化が進められている。DLC 膜はダイヤモンドに似た性質を示す準安定で高密度のアモルファスカーボン膜であり、各種の方法で形成されている^{1),2)}。DLC 膜の機械特性における特徴は平滑性、高硬度があげられる。さらにトライボロジー特性に優れており、摩擦係数が低く、耐摩耗性に優れている^{3),4)}。このような摩擦・摩耗どちらの特性にも優れている表面材料は少ない²⁾。

DLC 膜は量産性を生かして炭化水素ガスを用いたプラズマ CVD 法が多く検討されている。これらの方法では水素を含有した DLC 膜が形成される。これに対し、PVD 法のスパッタリング、アーキイオンプレーティング(AIP)などでは固体のカーボン源から物理的に蒸発させ膜を形成するので水素含有量の少ない DLC 膜が得られる。AIP 法では高エネル

ギープラズマを蒸着源に照射させるため、硬度、付着力の高い薄膜の形成が期待できる^{5)~7)}。AIP は高硬度な ta-C(tetrahedral amorphous carbon)膜が得られ、さらに高速成膜が可能で、量産性があることから自動車用部品、磁気ヘッド保護膜の用途に注目されている。しかし、膜形成時に発生するマクロパーティクルにより、薄膜自体の表面粗さが増大する欠点がある。そこで、フィルタを併用することにより、マクロパーティクルを抑制し、表面粗さを減少させる方法が検討されている^{8),9)}。

たとえば磁気ディスク装置ではヘッド・媒体の接触に起因する損傷防止が課題となる。磁気ヘッド・媒体には耐摩耗性や耐食性を与えるために保護膜を付けている。保護膜厚さは、高密度記録のために 10 nm 以下になっており、さらに 5 nm 以下が要求されている。これに対して、最近では高密度な ta-C 膜の形成が可能なフィルタードカソード真空アーク(FCVA)法の保護膜形成プロセスへの適用が期待されている¹⁰⁾。しかし、フィルタを用いたアーキイオンプレーティン

Fig. 1 Schematic illustration of filtered cathodic vacuum arc ion plating.

Table 1 Bias voltage and film thickness.

Bias	Direct current	-50 to -200 V
	Pulse bias	-0.5 to -2.0 kV
	Ground, Floating	
Films thickness : about 150 nm		

グで形成した DLC 膜について薄膜自体の機械的特性を検討した報告は少ない。

本報告では、フィルタードアークイオンプレーティング法により直流バイアスならびにパルスバイアスを基板に印加させ形成した DLC 膜について、膜自体の機械特性を検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 薄膜形成法

DLC 膜の形成には図 1 に示すフィルタードアークイオンプレーティング装置(日新電機製)を使用した。カソードから、高密度なイオン流を形成し、シリコンウエハ上に導き DLC 膜を形成した。基板としては Si(100)のウエハを用い、直流として-200 V まで、また、周波数 5 kHz, パルス幅 4 μ s で電圧-2.0 kV までのパルスバイアスを印加した。本研究で比較した DLC 膜の堆積条件については表 1 にまとめてある。機械的特性の評価は厚さ約 150 nm の試料で行ったが、今回の条件下での成膜速度は約 0.25 nm/s であった。また、比較のために、シリコン基板を接地した場合およびフロートさせた場合についても DLC 膜を形成した。

2. 2 ナノインデンテーション硬さ

膜の機械特性を評価するため図 2 (a)に示すナノインデンテーション試験を行った^{11),12)}。先端半径 200 nm 程度のベルコピッチ型ダイヤモンド圧子を使用した。試験時の荷重は基板の影響を少なくするため 100 μ N の低荷重とし、押し込み時間は負荷 5 秒, 除荷 5 秒とした。

ナノインデンテーション硬さ H は除荷曲線の接線と X 軸の交点から接触部の塑性変形部の面積 Ar を求め、荷重 P に対して

$$H = P/Ar \dots\dots\dots(1)$$

として求めた。また、ヤング率 E を除荷曲線の傾きから求めた。これらの結果から塑性変形の困難さの指標として塑性

$$\text{Modulus of dissipation} = \frac{\text{Dissipated energy}}{\text{Dissipated energy} + \text{Storage energy}}$$

(a) Nanoindentation test analysis method of modulus of dissipation

(b) Schematic illustration of micro wear test

Fig. 2 Evaluation methods of mechanical properties.

指数

$$\varphi = E/H\sqrt{\sigma/R} \dots\dots\dots(2)$$

(E :ヤング率, H :硬さ

σ :突起高さの標準偏差,

R :突起先端部の平均曲率半径)

の材料定数 E/H を算出した^{1),13)}。

さらにナノインデンテーションの変形時のエネルギー解析^{14),15)}を行い、散逸率を求めた。具体的には負荷曲線を積分することにより全エネルギーを求め、除荷曲線を積分することにより貯蔵エネルギーを求めた。さらに全エネルギーから貯蔵エネルギーを引くことによって散逸エネルギーを求めた。さらに塑性変形に対応する散逸エネルギーを全変形エネルギーで除して、散逸率を算出した¹⁶⁾。

2. 3 マイクロ摩耗試験

基板の影響の少ない膜自体の耐摩耗性を評価するため AFM により図 2 (b)に示すマイクロ摩耗試験を行った¹⁷⁾。試験条件はナノインデンテーションと同じ先端半径約 200 nm のベルコピッチ型ダイヤモンド圧子を使用し、荷重 30 μ N, 走査範囲 500 $\times$ 500 nm², 摩擦速度: 4.0 μ m/s である。摩耗試験後、低荷重で走査し、表面を観察し、摩耗試験前の形状との差から各部の摩耗深さを求め、平均的な摩耗深さおよび摩耗体積を算出した。

3. 実験結果および考察

3. 1 表面粗さ

DLC 膜形成時のマクロパーティクルによる表面粗さの影響を知るため AFM で表面を観察した。FCVA で形成した DLC 膜の表面形状を図 3 に示す。接地で形成した DLC 膜は多少粗くなっているが、フローティング、直流バイアス電圧そしてパルス電圧で形成した DLC 膜は平滑な面が得られている。形状から中心線平均粗さ Ra および最大粗さ Ry を求めた。図 4 に最大粗さ Ry と中心線平均粗さ Ra の直流バイ

Fig. 3 Surface profiles of DLC films deposited by FCVA.

アス依存性(a)とパルスバイアス依存性(b)を示す。

図 4 (a) に示すように、接地で形成した DLC 膜の表面粗さは 0.40 nmRa, 5.3 nmRy 程度であった。それに対してフローティングで形成した DLC 膜は 0.18 nmRa, 1.5 nmRy 程度であり、直流バイアス電圧を印加させると 0.15 nmRa, 1.5 nmRy 程度に減少する。図 4 (b) に示しているパルスバイアスのピーク電圧に対する表面粗さは 0.18 nmRa, 1.8 nmRy 程度である。直流バイアスで形成したのと同様に平滑な DLC 膜が形成されている。このように、適切な条件ではバンドフィルタの効果により、マクロパーティクルが除去され 0.2 nmRa, 2 nmRy 以下の平滑面が得られている。

3. 2 ナノインデンテーション試験結果

最大荷重 100 μ N のナノインデンテーションにおける負荷変位曲線を図 5 に示す。フローティング時にはチャージ電圧が発生するが、基板は高抵抗で接地につながっており、基板電圧はわずかに負になっている。ここでは設定電圧として 0 V にデータを記述している。接地で形成した場合、インデント時の最大押し込み深さが 16 nm 程度に対して、フローティング、直流バイアスで形成した DLC 膜では最大押し込み深さが 11 nm 程度と浅くなっている。パルスバイアスを印加した場合(b)も最大押し込み深さが接地に対して浅くなりパルスバイアスが -0.5 kV と低い場合に最も浅い値を示した。これらの最大侵入深さは接地で形成した DLC 膜の場

Fig. 4 Roughness of DLC films deposited by FCVA.

Fig. 5 Nanoindentation curve (Maximum Load : $100\mu\text{N}$).

Fig. 6 Nanoindentation hardness and Young's modulus (Maximum Load : $100\mu\text{N}$).

合でも 16nm であり膜厚 150 nm の 1/10 程度となり、ほぼ膜自体の硬さが評価できていると考えられる。

ナノインデンテーション硬さ H およびヤング率 E を図 6 に示す。接地で形成した場合 $H=29\text{ GPa}$, $E=217\text{ GPa}$ であるが、フローティングで形成した DLC 膜は $H=45\text{ GPa}$, $E=321\text{ GPa}$ となっている。直流バイアスで形成した DLC 膜は -50 V で最も硬くなっており $H=50\text{ GPa}$, $E=326\text{ GPa}$ となった。さらに直流バイアスを増大すると硬さはわずかに減少する傾向を示している。パルス電圧に対しては -0.5 kV で最大値を示し、さらに電圧を増大することで硬さが減少する傾向が見られた。同一試験法では、電子ビームイオンプレATING やスパッタリングで形成した DLC 膜では 20 GPa 程度の硬さを示すがそれらに対してアークイオンプレATING で形成した DLC 膜は 50 GPa 程度と 2 倍以上になっている。

図 7 に変形エネルギーの基板バイアス依存性を示す。貯蔵エネルギーは接地で形成した DLC 膜以外はほぼ一定となり 0.4 pJ を示す。これに対し散逸エネルギーは -200 V で少し増加している。全エネルギーはこれらを加えた値で散逸エネルギーと同様の傾向を示す。図 7 (b) に変形エネルギーのパ

Fig. 7 Deformation energy of nanoindentation.

ルス電圧依存性を示す。貯蔵エネルギーはパルス電圧に対して一定か減少傾向を示す。これに対して散逸エネルギーは -0.5 kV からパルス電圧に対して増大する傾向を示す。全エネルギーはこれらの和として散逸率と同様の傾向を示す。

図 8 にナノインデンテーションの変形エネルギー散逸率のバイアス電圧依存性を示す。散逸率が大きいほど塑性変形しやすいことを示す。接地では図 5 に示すように塑性変形が大きく散逸率が大きくなっている。これに対して、フローティングでは散逸率が減少し塑性変形し難くなっている。さらに直流バイアス電圧が -50 V $\sim$ -100 V で散逸率が最小値を示しており、 -150 V に増大すると増加する。電子ビームイオンプレーティングで形成した DLC 膜では同一条件で求めた散逸率は 25% 程度であり、FCVA 法では直流バイアスを印加することで 10% 程度と低い値が得られている。パルス電圧を加えて形成した DLC 膜の散逸率はフローティングで形成した DLC 膜より大きく、ピーク電圧の増大にともない散逸率が一様に増大し、 -2.0 kV で 28% と接地で形成した場合より増大している。

図 9 に散逸率、 E/H とナノインデンテーション硬さの関係を示す。散逸率と硬さの関係図 9 (a) では硬さが増大することで散逸率が減少している傾向が見られる。散逸率の最も低いのが直流バイアス -50 V で形成した DLC 膜で、最も高

硬度であることと対応する。基板バイアスとして DC バイアスを付加した場合は接地、フローティングを含め一本のマスターカーブで表すことができるが、パルスバイアスで形成した散逸率は同じ硬さの場合少し高い値を示している。図 9 (b) は E/H と硬さの関係を示している。 E/H は塑性指数の材料定数であり、硬さが高いほど小さくなり塑性変形し難いことを示している。通常材料の E/H は 14 $\sim$ 20 程度の値が知られており、これに対し、適切な基板バイアス条件で形成した DLC 膜では $E/H=7.0$ と著しく小さく、塑性変形し難いことを示している。さらに図 9 (c) に E/H と散逸率の関係を示す。 E/H と散逸率はよく対応する。このように数十 nm オーダの微小変形においても塑性変形特性を表わす硬さ、エネルギー散逸率、塑性指数の材料定数の 3 つの指標は良い対応関係を示す。これらナノインデンテーション試験の解析から FCVA-DLC 膜の優れた耐塑性変形特性が明

Fig. 8 Modulus of dissipation.

Fig. 9 Relationship between modulus of dissipation, E/H and hardness.

Fig. 10 Micro-wear profiles of DLC deposited without bias voltage.

Fig. 11 Micro-wear profiles of DLC films deposited with DC bias.

らかになった。

3. 3 マイクロ摩耗特性

膜自体の耐摩耗性を評価するため AFM により $30\mu\text{N}$ 荷重でマイクロ摩耗試験を行った。 $30\mu\text{N}$ におけるナノインデントーション試験のチップ侵入深さは最大 7.5nm となり、膜厚の約 $1/20$ であり、さらに基板の影響の少ない評価が可能になる。また四角形状を走査することではばつきの少ない平均化した情報が得られる。図 10 に接地とフローティングで形成した DLC 膜のマイクロ摩耗形状を示す。 $500\times 500\text{nm}^2$ の底面で深さ数 nm の溝が形成されている。接地で形成した DLC 膜の摩耗深さが 3nm 程度に対してフローティングで形成したものは、摩擦深さは 0.8nm 程度である。図 11 に直流バイアス電圧を変化させ形成した DLC 膜の摩耗痕形状を示す。摩耗深さは 1nm 程度と原子数個に対応する値であるが、バイアス電圧に対して増加する傾向が見られている。次に、パルス電圧を印加しながら形成した DLC 膜の摩耗痕形状を図 12 に示す。パルス電圧の増大とともに摩耗深さが増加する傾向を示し、電圧 -2.0kV で形成した DLC 膜では深さ 3.5nm の摩耗痕が得られている。

Fig. 12 Micro-wear profiles of DLC films deposited with pulse bias.

表面粗さに対応する原子オーダーの摩耗深さを定量的に評価するため、摩耗痕近傍の形状のヒストグラフを求めた。図 13 にその結果を示す。各試料について表面と摩耗面に対応する二つのピークが得られ、このピークの中央値間の距離から摩耗深さを求めた。(a)に接地とフローティングで形成した DLC について示す。接地は表面粗さが大きく表面のピークに広がりが見えるが摩耗は深いので摩耗面のピークも明確に分離できる。一方、フローティングの場合、摩耗が浅く、表面粗さも 0.18nmRa と比較的大きいので分離は難しくなっている。(b)の直流バイアス依存性では摩耗部のピークが表面のピークと近接しており、-50 V で約 0.2nm の摩耗深さになっている。一方、ピーク電圧依存性は摩耗深さの電圧依存性が明確に現れている。本方法によれば、表面粗さ 0.15 nmRa, 1.5nmRmax の DLC 膜ではカーボンの原子半径 0.2nm 程度の分解能で、摩耗深さを評価できる。

図 14 に摩耗深さの直流バイアス依存性(a)およびパルス電圧依存性(b)を示す。摩耗痕深さは直流バイアスに対して、

一定か少し増加する傾向を示す。パルス電圧に対して摩耗深さは徐々に増大する傾向を示す。パルス電圧-2.0kV では接地で形成した DLC 膜と同程度の深さになっている。

摩耗深さ、摩耗体積とナノインデンテーション硬さの関係を図 15 に示す。摩耗体積と摩耗深さはほぼ比例関係を示し、その比例定数は摩耗溝の底面積に対応する(回帰直線の傾き)。またナノインデンテーション硬さと摩耗深さも良い対応関係

Fig. 13 Hystgram of micro-wear surface displacement.

Fig. 14 Micro-wear depth of DLC films.

Fig. 15 Relation between wear depth, nanoindentation hardness and wear volume.

Fig. 16 Relation between wear volume, modulus of dissipation and E/H .

を示す。図 16 に変形エネルギーの散逸率、 E/H と摩耗体積の関係を示す。散逸率と摩耗体積は良い対応関係を示すが、 E/H と摩耗体積にはあまり良い対応関係が見られない。これは散逸率がナノインデンテーションカーブの面積を評価し、平均化されているのに対し、 E/H では、 E 、 H はそれぞれ接線の傾きおよび切片で評価するので誤差が入り易いことによると考えられる。マイクロ摩耗体積増加に対して散逸率が減少する傾向がみられる。最も散逸率の低いのが直流バイアス -50 V で形成した DLC 膜で、マイクロ摩耗体積および E/H も最低の値を示す。このように原子間力顕微鏡で評価したマイクロ摩耗とナノインデンテーションで評価したエネルギーの散逸率はよく対応し、膜自体のナノメータスケールの塑性変形特性が評価できている。

4. まとめ

フィルタードアークイオンプレーティング法で形成した DLC 膜についてナノメータスケールの機械特性を評価した。主な結果を以下に示す。

- (1) ベンドタイプのフィルタを用いることで DLC 膜の表面粗さは基板接地で 5.3 nmRy 、 0.4 nmRa 程度であるが、基板電圧として DC およびパルス電圧の印加およびフローティングで形成したものは表面粗さが 2 nmRy 、 0.2 nmRa 程度まで減少する。
- (2) ナノインデンテーション硬さは直流バイアスに対してわずかに減少する傾向を示し、 -50 V で最も硬く約 50 GPa となった。電子ビームイオンプレーティングやスパッタリングで形成した DLC 膜の 2 倍以上の硬さが得られている。一方、パルス電圧に対しては -0.5 kV で最大値を示し、電圧を増加することで硬さが減少する傾向が見られた。さらに、ナノインデンテーション時の塑性変形に対応するエネルギーの散

逸率、塑性指数の材料定数 E/H を求め変形メカニズムを追求するとともにナノインデンテーション硬さとの対応関係を明らかにした。

(3) 膜自体の耐摩耗性を評価するため行った AFM によるマイクロ摩耗試験により原子オーダーの摩耗深さを評価した。接地で形成した DLC 膜の摩耗深さが 3 nm 程度であるのに対して、フローティングや直流バイアスを印加して形成したものは 0.8 nm 程度であった。パルス電圧を供給した場合、最大パルス電圧の増大にともない、摩耗深さが増加する傾向を示した。

(4) 摩耗深さ、摩耗体積と散逸率、塑性指数の材料定数 E/H 、硬さを比較すると、マイクロ摩耗とナノインデンテーション試験で求めた硬さ、散逸率および E/H は良い対応関係を示す。直流バイアス -50 V で形成した DLC 膜が高硬度で散逸率が最も低く、マイクロ摩耗深さも浅い。

謝 辞

本研究の一部に情報ストレージ推進機構(SRC)の補助を活用した。また、実験に協力いただいた、日本工業大学の金鍾得博士、谷 和憲君、河合一臣君に感謝する。

(Received April 27, 2004 ; Accepted July 22, 2004)

文 献

- 1) 榎本祐嗣, 三宅正二郎; 薄膜トライボロジー (東京大学出版会, 1994)
- 2) 三宅正二郎; 真空ジャーナル, **85**, 11 (2002)
- 3) 三宅正二郎; *NEW DIAMOND*, **26**, 15 (1992)
- 4) 三宅正二郎; 精密工学会誌, **66**, 539 (2000)
- 5) D. R. McKenzie, D. Muller and B. A. Pailthorpe; *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 773 (1991)
- 6) Shi Xu, B. K. Tay, H. S. Tan, Li. Zhong and Y. Q. Tu; *Journal of Applied Physics.*, **79** 7234 (1996)
- 7) B. K. Tay, X. Shi, L. K. Cheah and D. I. Flynn; *Thin Solid Films.*, 308-309 199 (1997)
- 8) H. Murakami, T. Mikami, H. Ishizuka, K. Mutsunaga and K. Ogata; Abstract of Frontier of Surface Engineering., p. 276 (2001)
- 9) 杉村博之, 高井 治; 表面技術, **51**, 270 (2000)
- 10) H. Hyodo, et al.; *IEEE Trans, Mag.*, **37**, 1798 (2001)
- 11) F. Doerner, D. S. Gardner, and W. D. Nix; *J. Mater. Res.*, **16**, 845 (1986)
- 12) 金 鍾得, 三宅正二郎, 伴 雅人; 表面技術, **53**, 933 (2002)
- 13) N. Taniguchi ed.; Nanotechnology (Oxford University Press, 1996)
- 14) Z. N. Farhat, Y. Ding, D. O. Northwood, and A. T. Alps; *Surf. Coat. and Technol.*, **89**, 24 (1997)
- 15) 金原 榮, 菊池直人, 草野英二; 表面技術, **51**, 266 (2000)
- 16) S. Miyake and J. Kim; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 3 B, L 322 (2003)
- 17) S. Miyake; *J. of Vac. Sci. & Technol.*, **B 21**, 785 (2003)