研究論文

高エネルギーイオンを用いて形成した ダイヤモンドライクカーボン膜のマイクロトライボロジー特性

斉藤喬士*, 三宅正二郎**, 渡部修一**, 諸貫正樹***

*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)

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

***(株)リケン 研究開発部 (〒360-8522 埼玉県熊谷市末広 4-14-1)

Micro-tribological Properties of Diamond-like Carbon Films Prepared by Ionimplantation

Tadashi SAITOH*, Shojiro MIYAKE**, Shuichi WATANABE** and Masaki MORONUKI***

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

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

***Research and Development Division, Riken Co. Ltd. (4-14-1, Suehiro, Kumagaya-shi, Saitama 360-8522)

The effects of high energy ion-implantation treatment on the mechanical properties of diamond-like carbon (DLC) films have been investigated in this study. The micro-tribological properties of DLC films formed by using various methods such as ion-beam enhanced deposition (IBED) and plasma based ion-implantation (PBII) have been examined by means of atomic force microscopy (AFM) and acoustic emission (AE) oscillation scratch tester. With the PBII method DLC films were deposited on silicon wafer under conditions of a pulse bias of -5 to -20 kV in an atmosphere of CH_4 plasma. DLC films were deposited with the IBED Method by means of ion-plating and the deposition was performed using the methods of dynamic mixing and static mixing at an acceleration voltage of 120 kV. These main results of above-mentioned tests are summarized as follows.

- (1) In case of DLC films deposited by the PBII method, there is an existing peak voltage at which the maximum hardness and durability were provided.
- (2) DLC films deposited with PBII method shows higher hardness than these deposited with the IBED method does but they also have brittleness is large. Therefore, the quantity of micro wear of DLC films with PBII was larger than that of DLC films with IBED.
- (3) The critical load of PBII-DLC films increased with an increase on a peak voltage. And, the adhesive strength of ion beam mixing DLC films deposited at 120 kV is similar to that of PBII films deposited at a peak voltage of several tens of kV.

Key Words: Ionimplantation, Diamond-like Carbon(DLC) Films, Ion-beam Enhanced Deposition(IBED), Plasma Based Ion-implantation(PBII), Micro-tribology

1. はじめに

エネルギー消費は急速に増加する傾向が見られ、化石燃料を燃焼したときに発生する CO_2 や NO_x などの有害ガスの排出を抑制する必要がある。そこで、石油、石炭、天然ガスなどの使用量を削減しエネルギー消費を減少させるため、機械の機構部品の摩擦低減が求められている。

これらのトライボロジーの要求に答える機構部品の表面改質法としてダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜コーティング法が期待されている^{1)~3)}。

DLC 膜は低摩擦、高硬度、耐摩耗性などの優れたトライボロジー特性を示し、自動車、磁気ディスクさらに切削工具など広い分野で応用が検討されている。しかし、適用分野に

よっては基板との密着力、膜強度、潤滑性など不十分な場合も多い。このため基板との界面あるいは DLC 膜中に他の元素を含有させる方法が提案され、そのトライボロジー特性が検討されている⁴⁾。

DLC 膜について下地との付着力を改善するため、ダイナミックミキシング、スタティックミキシングなどのイオンビームミキシング法が期待できる。高強度で結晶性を有するダイヤモンド⁵⁾および窒素添加 DLC⁶⁾、ボロン添加 DLC 膜⁷⁾ではイオン注入を行うことで耐摩耗性および強度が低下する性質を示す。また、高エネルギーイオンビームを併用し形成した DLC の場合、注入イオンが膜と基板の界面を混合し付着力が増大する傾向を示している⁷⁾。これらの DLC 膜はイオン注入によるアニールの効果により硬さが増大し、耐摩耗

性に優れており、さらに高温中での摩擦耐久性が向上する効果が得られている。このように高エネルギーイオン注入をDLC膜形成時に併用することにより、付着力などの問題点が改善され、各種機構部品への適用が期待できる。

一方、Plasma Base Ion-implantation (PBII), Plasma Source Ion-implantation (PSII)あるいはPlasma immersion Ion-implantation (PIII)と呼ばれる三次元にイオン注入を行い、同時に膜を形成する手法が注目されている⁸⁾。PBII法はガスをイオン化し、基板に高電圧パルス进行加、高エネルギーに加速して基板の極表面層に打ち込む技術である。一方からのイオン注入を併用したDLC膜作製法に比べて、立体形状に均一な薄膜を形成でき、プラズマ中からイオンを大量に引き出せることから、経済的に薄膜を形成することが可能である⁹⁾。さらに、イオンビームミキシングを併用しながら薄膜を形成するので、膜と基板の付着力増大の効果が期待される。しかし、PBIIおよびイオンビームミキシングを行うイオン注入エネルギーは数keV~100keV程度であり、処理層が比較的浅いため摩擦低減効果は得やすいが、最大せん断応力が作用する部分が深い場合、強化されたイオン注入層が効果的に作用せず¹⁰⁾、除去され易いなどの問題が指摘されている。このためPBIIの膜形成時のイオン注入エネルギーから、薄膜自体の機械的物性や膜と基板の付着力を詳細に検討する必要がある。

本報告ではPBII法および高エネルギーイオン注入を併用したイオンアシスト蒸着法(Ion Beam Enhanced Deposition: IBED)の一種である、ダイナミックミキシング法およびスタティックミキシング法により形成したDLC膜について、走査型プローブ顕微鏡を用いたマイクロ摩耗試験、薄膜の付着力に関する情報が得られるAcoustic Emission (AE)揺動型スクラッチ試験などのマイクロトライボロジー特性について評価した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 膜形成法

DLC膜の形成にはPBII装置とIBED装置³⁾を使用した。基板にはシリコンウェハ(Si(100))を用いた。PBII法では雰囲気ガスとしてメタンガス(CH₄)を使用し、注入エネルギー依存性を明らかにするため、高電圧パルスの電圧を-5, -10, -15, -20kVとした。そして、CH₄ガス圧力を2Pa, パルス幅(高電圧パルスの継続時間)をピーク電圧-5~-15kVでは40μs, -20kVでは電源の性能上8μsとし、周波数を100HzでDLC膜の形成を行った。

さらにイオン注入を併用し形成したDLC膜の入射エネルギーによる効果を知るため、イオンプレーティング法、ダイナミックミキシング法およびスタティックミキシング法でDLC膜を作製した。スタティックおよびダイナミックミキシングでは付着力、膜強度を増大させるため加速電圧を120kV, ドーズ量を 5.0×10^{16} ions/cm²とした。注入イオンは既報³⁾で耐摩耗性の向上が見られた窒素イオン(N⁺: m/e 14)を用いた。ダイナミックミキシング法ではイオン注入を行いながらイオンプレーティングで薄膜を形成し、スタティックミキシング法では膜を形成した後、1回のドーズ量

を 1.0×10^{16} ions/cm²としてイオン注入を行い、その工程を5回繰り返した。以下、イオンプレーティングで形成した膜をDLC-IP, スタティックミキシングの場合はDLC-SM, ダイナミックミキシングではDLC-DMと記述する。形成条件として、DLC膜をイオンプレーティング法により形成する場合、電子ビーム電流を110mA, フィラメント電流10A, ボンバード電圧を-0.5kVとした。PBII, IBEDで形成したDLC膜の形成条件をまとめて表1に示す。膜厚は約100nm程度になるよう形成した。窒素イオン注入深さは加速電圧120kVで200nm程度であり基板まで侵入している³⁾。IBED法でのスタティックミキシングおよびダイナミックミキシングでは、加速電圧が120kVの時の基板の照射電流が140μA程度、照射電流密度は約3.33μA/cm²である。

2.2 特性評価法

DLC膜は、膜厚が100nm程度と薄いので、ナノインデンテーション硬さ試験機を用いて膜自体の硬さを評価した。その時の圧子はベルコピッチタイプのダイヤモンド圧子を用い、最大荷重50, 100, 300μN, 負荷時間5s, 除荷時間を5sとした。

マイクロスケールの摩耗特性を求めるために、図1に示すようにAtomic Force Microscopy (AFM)を使用した。先端角が90°, 先端半径200nmの円錐型ダイヤモンド圧子を用い、圧子荷重10~50μN, 摩擦面積 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の条件でマイクロ摩耗試験を行い、その後、圧子荷重2μN, $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ で摩耗痕形状を観察した。

膜の付着力などの破壊特性を調べるため、図2に示すAEセンサを付加した揺動型スクラッチ試験機を使用した。傾斜

Table 1 Films deposition conditions.

PBII-DLC	Pulse voltage : -5, -10, -15, -20 kV CH ₄ gas pressure : 0.2 Pa Pulse duration : 40 μsec Pulse duration (20 kV) : 8 μsec
Ion-plated DLC	E. B. current : 110 mA Filament current : 10 A Bombardment voltage : -0.5 kv Bias voltage : -1.0 kV
Ion beam mixed DLC (Static, Dynamic)	Accelerating voltage : 120 kV Ion : N ⁺ Dose : 5.0×10^{16} ions/cm ²

Fig. 1 Schematic illustration of microwear test by AFM.

させた試料ホルダに試料を設置し、圧子を荷重増加方向と垂直に振動させ、荷重を増加させながら試験を行った。試験条件として先端半径 $15\mu\text{m}$ のダイヤモンド圧子を用い、圧子励起振幅を $60\mu\text{m}$ 、試料台傾斜角を 1.0° とした。さらに試料ホルダ先端に、AE センサを取り付け、スクラッチ試験中に発生する AE を検出した。表面に破壊が生じる時、AE が急増するので、この荷重を限界荷重とした。この時の AE 検出条件は利得を 40 dB、しきい値を 50 dB、フィルタのバンドパスを 200 kHz、ハイパスを 1200 kHz とした。

3. 実験結果および考察

3.1 基板バイアスおよび電流の波形

図 3 に PBII 法による DLC 膜作製時のパルス電圧およびパルス電流を示す。パルス電圧 $-5 \sim -15\text{ kV}$ ではパルス幅を $40\mu\text{s}$ とし、パルス電圧 -20 kV では $8\mu\text{s}$ とした。図 3

Fig. 2 Schematic illustration of AE oscillatory scratching test.

(a) Pulse voltage

(b) Peak current

Fig. 3 Substrate bias voltage and current of PBII.

(b) に示す膜形成時のピーク電圧に対するピーク電流は -5 kV で最大 3.0 A 、 -10 kV で 5.8 A 、 -15 kV で 8.2 A 、 -20 kV で 10 A 程度を示しており、パルス電圧を増加することで、ピーク時の電流値が増大している。

3.2 ナノインデンテーション硬さ

DLC 膜のナノインデンテーション硬さを測定した結果を図 4 に示す。図 4 (a) に示す PBII で形成した場合、 -5 kV では最大押し込み深さが 7.2 nm であるが、 -20 kV で形成することで 4.4 nm となり、パルス電圧を増大することで減少している。一方、図 4 (b) に示す IBED 法で形成した場合、未注入の DLC-IP 膜は最大押し込み深さが 12 nm 程度であるが、イオン注入を併用したスタティックミキシングでは 6.2 nm 程度、ダイナミックミキシングでは 7.8 nm 程度と減少する。図 4 (c) にナノインデンテーション硬さを示す。PBII で形成した場合、ナノインデンテーション時の押し込み荷重 $50\mu\text{N}$ では -5 kV での DLC 膜は 18 GPa であるが、 -15 kV では 27 GPa 程度とパルス電圧を増大することで硬

(a) Nanoindentation curves of PBII-DLC

(b) Nanoindentation curves of ion-plating and IBED

(c) Nanoindentation hardness of DLC films

Fig. 4 Nanoindentation curve and hardness of DLC films.

くなっている。しかし、パルス電圧 -20 kV で形成したDLC膜は硬さが 25 GPa となり、パルス幅がパルス電圧 $-5\sim-15\text{ kV}$ で形成したDLC膜に対して短いため、パルス電圧 -15 kV と比べ減少する。パルス電圧を増大させることで硬さが高くなる傾向が見られている。さらに、イオンプレーティングで形成したDLC膜の硬さ 5 GPa 程度に対して、DLC-SMで 16 GPa 程度、DLC-DMでは 12 GPa 程度である。イオン注入を併用することで硬さが増大することがわかる。IBED法で形成したDLC膜とPBII法で形成したDLC膜を比較すると、PBII-DLCは硬かった。

3. 3 AFMによるマイクロ摩耗試験結果

マイクロスケールでの機械的強度を知るためAFMによりマイクロ摩耗試験を行った。圧子荷重 $20\mu\text{N}$ で摩耗試験した結果を図5に示す。PBII法にてパルス電圧 -5 kV で形成したDLC膜の摩耗深さは 12 nm 程度であるが、 -15 kV では 5.0 nm とパルス電圧を増大することで摩耗深さが減少

している。パルス電圧を増大することで摩耗量が低減する傾向が見られるが、さらに、パルス電圧 -20 kV では、 $-5\sim-15\text{ kV}$ で形成したDLC膜に対してパルス幅が $8\mu\text{s}$ と短くなっているため、摩耗深さが 7.0 nm となり、 -15 kV にて形成したDLC膜に対して摩耗深さが増大している。一方、イオン注入を併用しないで形成したDLC-IPでは摩耗深さが 8.0 nm となり -5 kV で形成したDLC膜と同程度の摩耗深さであった。さらに、イオン注入時の加速電圧 120 kV でのDLC-DMで形成することで摩耗深さ 2.0 nm 程度と大きく減少している。マイクロ摩耗面を観察した結果、PBIIで形成したDLCの摩擦面が粗く、周辺に摩耗粉が付着していると見られる隆起物が観察された。しかし、DLC-IPおよびIBED法で形成したDLC膜の摩耗痕は、ダイヤモンドチップの軌跡が転写された高精度の摩耗痕が観察されている。これはPBII法で形成した膜の摩耗時の破壊のスケールが大き

Fig. 5 Surface profiles of DLC films after the micro-wear test (applied load : $20\mu\text{N}$).

(c) Relation between Nanoindentation hardness and microwear depth.

Fig. 6 Micro-wear properties of DLC films.

いことと対応し、PBII法で形成した膜はIBED法で形成したDLC膜に比べ脆性を示すと考えられる。図6にマイクロ摩耗特性を示す。図6(a)は最大深さ、図6(b)は摩耗部の各点の深さと摩耗範囲を積分して求めた摩耗体積を示している。PBII法で形成したDLC膜はパルス電圧 $-5 \sim -15$ kVの間で摩耗深さがピーク電圧を増大することとともない減少する傾向を示している。しかし、 -20 kVでは摩耗深さが増大している。パルス幅の影響も見られピーク電圧 -15 kVで摩耗深さが最も低くなる。IBED法で形成した場合、イオンプレーティングで形成したDLC膜に対してダイナミックあるいはスタティックなど高エネルギーを併用して形成することで摩耗量が減少している。これらの結果はナノインデンテーション硬さに対応している。PBII法で形成したDLC膜に対してIBED法で形成したDLC膜は摩耗量が少なくなっている。図6(c)にナノインデント試験荷重 $50 \mu\text{N}$ におけるナノインデント硬さに対しての、マイクロ摩耗試験の荷重 $20, 50 \mu\text{N}$ 時の摩耗深さを示す。PBII法で形成したDLC膜は硬さの増大にしたがって摩耗深さが減少する。また、IBED法で形成したDLC膜は硬さが低いにもかかわらずマイクロ摩耗が少ないことを示している。これはPBII法で形成したDLC膜について、ナノインデンテーション硬さで針侵入深さが高荷重で急増し硬さが低い値を示したこととマイ

クロ摩耗痕形状から考えると、PBII法で形成したDLC膜はIBED法でのDLC膜に比べ硬いが脆く、膜としての靱性が小さいと考えられる。一方、IBED法で形成した場合、高エネルギーイオン注入を併用することによりDLC膜内部に局所的なアニールが生じ、カーボンが再結合し、DLC膜が硬くなったことによると考えられる。

3. 4 付着力

イオン注入によるDLC膜と基板の付着力を評価するためスクラッチ試験を行い、破壊が生じた時に発生したAEを検出し破壊特性を検討した。図7にAE計数と摩擦力の関係を示す。図中の“*”はAE急増点(限界荷重)を示している。PBIIによりパルス電圧： -5 kVで形成したDLC膜は、図7(a)に示すように限界荷重まで荷重に対して変動が少ない摩擦が得られている。しかし、限界荷重を超えると摩擦力が急増し、同時にAEが発生しAE計数が最大50カウントを示している。図7(b)に示す -15 kVで形成したDLC膜はAEが 80 mN で増大し、摩擦力も急増している。 -20 kVで形成したDLC膜は 90 mN からAEが発生しておりそのときに摩擦力増大が見られている。さらにAE計数は最大20カウント程度と -5 kV、 -10 kVで形成したDLC膜と比べ少なくなっている。このように、ピーク電圧を増大することで付着力が増大している。さらに、摩擦力とAE計数の急増

Fig. 7 Scratch properties of PBII-DLC and IBED-DLC films.

が対応しており、DLC 膜が急激に破断されたと考えられる。

一方、図 7 (d) に示すイオン注入を併用しないイオンプレーティングで形成した DLC 膜は、AE 発生荷重の 30 mN を超えると摩擦力が変動し、AE 発生が少なく破壊が徐々に進行していると考えられる。AE 計数は PBII で形成した DLC 膜に対して少なくなっている。イオンプレーティングで形成した DLC 膜に対して DLC-DM、DLC-SM は限界荷重まで、PBII で形成した DLC 膜と同様、安定した摩擦を示しているが 100 mN 以上となると変動し、AE が徐々に発生している。AE 計数が最大で数カウント程度であり PBII で形成した DLC 膜に対して少ない。これは、高エネルギーイオン注入を行った DLC-SM、DLC-DM は、マイクロ摩擦特性評価で摩耗量が少なく膜強度が増大したことに対応し、

(a) Friction coefficient of PBII-DLC

(b) Friction coefficient of ion-plating and IBED DLC films

(c) Critical loads of DLC films

Fig. 8 Friction properties of DLC films (“*” mark shows a critical load).

限界荷重時以上の荷重でも膜の破壊が少ないことを示している。イオン注入は加速電圧、パルス電圧を増大することでイオン侵入深さが深くなり、下地と界面ミキシングされることが知られている¹¹⁾。そのため、未注入 DLC 膜に対して高エネルギーイオンを用いて DLC 膜を形成することで、膜と基板の界面が混合され付着力が増大したと考えられる。

図 8 にスクラッチ時の摩擦係数を示す。図 8 (a) に示す PBII 法で形成した DLC 膜での摩擦係数は荷重増加にともない限界荷重になるまでパルス電圧に対しての変化が見られなかった。しかし、パルス電圧を増大することで摩擦が急激に増大する荷重が高くなっている。限界荷重を超えると AE 計数が急激に増大したことに対応し摩擦係数が大きくなる。これは、限界荷重になり急激に膜が破壊し、摩擦力が増大したと考えられる。図 8 (b) IBED 法で DLC 膜を形成した場合、イオンプレーティング、ダイナミックミキシングで形成した DLC 膜では限界荷重まで摩擦力には大きな変化がなかった。しかし、限界荷重以降になるとイオンプレーティングでは変動が大きくなり、PBII 法で形成した DLC 膜に見られた摩擦力の急増が見られなかった。スタティックミキシングや PBII 法で形成した DLC 膜については摩擦が安定しており $\mu = 0.08$ 程度の低い摩擦係数が得られている。

図 8 (c) に各種条件で形成した DLC 膜の限界荷重を示す。PBII 法で形成した DLC 膜の場合、パルス電圧を増加することにより付着力が増大する。イオンプレーティングで形成した DLC 膜に対し、イオン注入を併用し形成した DLC-DM および DLC-SM では、付着力が 2 倍以上に増大している。PBII 法と IBED 法を比較するとスタティック、ダイナミックでの加速電圧が 120 kV に対し、PBII では $-5 \sim -20$ kV 程度でも同程度の付着力が得られている。

図 9 に限界荷重以上で初期に発生した AE 波形を、FFT (高速フーリエ変換) により解析し求めた周波数特性の結果を示す。イオンプレーティング、ダイナミックミキシングで形成した DLC 膜については、ほとんど 350 kHz 以上の高周波成分が見られなかった。PBII 法およびスタティックミキシングで形成した DLC 膜では、350 Hz 以上の高周波の AE が確認でき脆性破壊⁷⁾が生じている。これらはナノインデント

Fig. 9 FFT analysis of AE.

硬さ、マイクロ摩耗結果と対応し、PBIIで形成したDLC膜は硬くて脆くなり破壊のスケールが大きくなると考えられる。

4. ま と め

高エネルギーイオン照射を活用したPBII法およびIBED法で形成したDLC膜について、ナノインデンテーション試験、マイクロ摩耗試験、スクラッチ試験などのマイクロトライボロジー特性を評価した。主な結果を以下に示す。

(1) PBII法で形成した場合、パルス電圧が -15 kV で硬さが高くなり摩耗量が最も低くなる。さらにパルス幅の影響により摩耗や硬さが変化する。

(2) IBED法で形成したDLC膜に対し、PBII法で形成したDLC膜は高硬度であるがマイクロ摩耗量が多く、脆性を示す。

(3) PBII法ではパルス電圧を増大することでスクラッチ試験における膜の限界荷重が増大する。さらにIBED法の 120 kV でのミキシングDLCと、PBII法でパルス電圧 $-5\sim-20\text{ kV}$ で形成したDLC膜は同程度の付着力が得られる。

(Received August 14, 2003 ; Accepted June 28, 2004)

文 献

- 1) 三宅正二郎, 北野雅之, 渡部修一, 山元賢二; トライボロジスト, **41**, 403 (1996)
- 2) 三宅正二郎, 河口伊伸, 渡部修一; トライボロジスト, **43**, 65 (1998)
- 3) 渡部修一, 斉藤喬士, 三宅正二郎; 表面技術, **52**, 872 (2001)
- 4) 斉藤喬士, 三宅正二郎, 渡部修一; 表面技術, **53**, 606 (2002)
- 5) 三宅正二郎, 金 鍾得, 渡部修一; トライボロジスト, **44**, 808 (1999)
- 6) S. Miyake, S. Watanabe, H. Miyazawa & M. Murakawa; *Diamond Films Technology*, **3**, 205 (1994)
- 7) 三宅正二郎, 斉藤喬士, 渡部修一, 加納 真, 保田芳輝, 馬淵 豊; トライボロジスト, **45**, 469 (2000)
- 8) J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, J. Worzard and Ngoc C. Tran; *J. Appl. Phys.*, **62**, 4591 (1987)
- 9) 鈴木泰雄, 行村 建; 電気学会誌, **118**, 147 (1998)
- 10) 三宅正二郎, 秋山幸弘, 宮本孝典, 金子礼三; 日本機械学会論文集(C編), **61**, 592, 4757 (1995)
- 11) M. Hirano and S. Miyake; *Trans. ASME Journal of Tribology*, **110**, 621 (1988)