耐摩耗性薄膜のナノインデンテーション

杉 村 博 之*, 高 井 治*

Mechanical Properties of Hard Thin Films Studied by Nanoindentation

Hiroyuki SUGIMURA* and Osamu TAKAI*

Key Words : Hardness, Wear Resistance, Nanoindentation, Amorphous Carbon, Carbon Nitride

ナノインデンテーション法と走査型プローブ顕微鏡を用いて、炭素系硬質耐摩耗性薄膜の硬度および耐摩耗性を評価した。アークイオンプレーティング法によって作製した、非晶質炭素膜(a-C)と非晶質窒化炭素膜(a-CN)について調べたところ、作製したa-C膜の最大硬度は35 GPaで、a-CN膜の最大硬度15 GPaの2倍以上あった。しかし、ダイヤモンド圧子との摩擦摩耗試験においては、軟らかいa-CN膜の方が、優れた耐摩耗性を示した。膜の化学構造と、これらの機械物性との関係について考察する。

1. はじめに

物体の『硬さ』は、通常、その表面に機械的刺激を加え、それに対する変形を調べることによって評価する。ひっかいたり、こすったりと機械的刺激も多種多様である。ダイヤモンド製の圧子を押し付けたときにできる、凹み(圧痕)の大きさあるいは深さによって、硬さを評価する手法が、比較的定量性が良く、広く用いられている。バルク材と違って、薄膜の硬度を評価する場合には、基板の影響をできるだけ省き、薄膜そのものの硬度を測定したい。そのためには、圧子を押し付ける力を小さくし、圧痕の深さを薄膜の厚さよりも、できるだけ浅くする必要がある。圧子の押し込み量をnmオーダーで制御する押し込み試験、すなわち、ナノインデンテーション(nanoindentation)法が開発され、薄膜硬度試験に使われ始めた。

圧子を押し付ける力の大きさという観点から、硬さ試験について考えてみる。これまでの薄膜硬度試験では、mNオーダーあるいはそれ以上の力で圧子を押し付けることによって、硬度試験を行っていた。これに対し、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)が、pN~nNレベルでの力の計測・制御を実現している。

AFMを用いて分子一個の吸着力・化学結合力を測定するという研究も、すでに報告されており、原子・分子レベルでの力学特性を調べることができるようになってきた^{1),2)}。比較的柔らかい材料、たとえば有機薄膜などの機械物性測定にも、AFMは用いられている³⁾。しかし、耐摩耗性硬質膜のように、硬い材料の機械物性測定には、pN~nNレベルでの力では不十分である。微小硬度計とAFMの間にある力の大きさのギャップを埋める、 μN オーダーの力を使う機械物性計測法が、ナノインデンテーションであるとも言える。本稿では、このナノインデンテーション法による、炭素系耐摩耗性薄膜の物性評価について述べる。

2. ナノインデンテーション

古典的な硬度試験では、圧痕の大きさを顕微鏡観察して硬度を求める。ナノインデンテーションでは、圧痕が小さくなるため、光学顕微鏡によってその大きさを測定することは困難である。電子顕微鏡やAFMを用いて観察する場合もあるが、あまり実用的ではない。そこで、押し込み荷重を連続的に変化させ、それに対する圧子の沈み込みを動的に測定する方法が用いられる。図1に、測定例を示す。この図は、石英ガラス基板に最大荷重 $500\mu\text{N}$ で押し込んだときの荷重-変位曲線を示している。まず、荷重 $0\mu\text{N}$ から設定最大荷重 $500\mu\text{N}$ まで、一定速度で徐々に荷重を増加させ、最大荷重に達したら、同じ速度で徐々に荷重を下げていく。そのときの、圧子の

*名古屋大学大学院 工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町)

Graduate School of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

図1 荷重-変位曲線

動き(変位)を測定し、図1を得る。図の左側の曲線が、負荷曲線 (loading curve)、右側の曲線が除荷曲線 (unloading curve) である。石英基板の塑性変形によって、除荷曲線の荷重0での変位量が、右に約10nmシフトしている。

試料の硬度は除荷曲線から求められる⁴⁾。図1に示す3つのキーパラメータ、最大荷重 $P_{\max}$ の最大荷重時の押し込み深さ $h_{\max}$ 、除荷開始直後の傾き S (contact stiffnessに相当する) を求める。試料の硬度 H は、

$$H = P_{\max} / A \quad \dots\dots\dots (1)$$

で定義される。ここで、 A は、押し込まれた圧子が試料と接触している領域の投影面積である。 A は、圧子の先端形状を考慮に入れあらかじめ作成した校正曲線と S , $h_{\max}$ から導かれる。式(1)から、硬度は、力/面積の次元、すなわち圧力の単位をもつことがわかる。

3. 炭素系耐摩耗薄膜の硬度・耐摩耗性の評価^{5),6)}

3.1 実験装置

ナノインデンテーション実験には、Hysitron社製のナノインデント・ユニット、Triboscopeを、Park Scientific Instruments社製の走査型プローブ顕微鏡コントローラー、Autoprobe-LSに装着した装置を使用した。図2に示すように、ダイヤモンド圧子を垂直方向に操作しインデンテーションを行い、荷重-変位曲線を測定する。そればかりでなく、荷重センサーからの信号をSPMコントローラーにフィードバックし、TriboscopeをAFMとしても操作できるようになっている。その結果、インデント用のダイヤモンド圧子を水平方向へ走査したり、圧子をAFMプローブがわりに用いた試料表面形状の観察も可能である。後述する摩耗試験では、このAFM機能を利用している。公称先端半径100nm以下のベルコピッチ型のダイヤモンド製圧子を用いて、押し

図2 ナノインデンテーション装置の概略図

図3 a-C膜、a-CN膜およびSiO₂膜の荷重-変位曲線
最大荷重250μN、負荷時間2.5秒-保持時間0秒-
除荷時間2.5秒での測定

込み試験および摩耗試験を行った。

3.2 ナノインデンテーションによる硬度測定

本節では、シールド型アークイオンプレーティング法⁷⁾によって、シリコン基板上に作製した非晶質炭素膜(a-C)および非晶質窒化炭素膜(a-CN)の、硬度測定について述べる。

図3に、a-C膜(膜厚150nm)、a-CN膜(膜厚150nm)およびシリコン熱酸化膜(SiO₂; 膜厚200nm)の、荷重-変位曲線を示す。すべて、同一測定条件で押し込み試験を行った。a-C → a-CN → SiO₂の順に $h_{\max}$ が大きくなっている。負荷曲線と除荷曲線のずれから、塑性変形の量をだざっぱに見積ることもできる。その値も、a-C → a-CN → SiO₂の順に大きくなっている。a-Cが最も硬く、SiO₂が最も軟らかい。除荷曲線から、それぞれの硬度を計算すると、35GPa(a-C膜)、15GPa(a-CN膜)、9GPa(SiO₂膜)となる。図3からわかるように、 $h_{\max}$ の値は、それぞれの膜厚の1/10程度またはそれ以下である。このような微小押し込み量での硬度測定

図4 a-C膜およびa-CN膜の硬度の基板バイアス依存性

図5 a-C膜のC 1sスペクトル

においては、基板の影響はほとんどないものと考えられている。

基板バイアスの値を変えて作製した膜の硬度を、ナノインデンテーション法により測定し、成膜中のイオン衝撃が炭素系薄膜の機械特性にどのような影響を与えるかを調べた。結果を図4に示す。同条件で測定した石英ガラスおよびシリコンの硬度は、それぞれ、9、10 GPaであった。バイアス0 Vで作製したa-C膜の硬度は、約12 GPaで、基板のシリコンより若干硬い程度であった。バイアスを印加して成膜するとその硬度は著しく増加する。バイアス-50～-150 Vでは、30 GPaを超え、-100 Vでは約35 GPaと0 Vの時の3倍近い値を示した。ちなみに、図3の実験結果は、この最も硬いa-C膜を用いて得られたものである。しかしながら、基板をより負にバイアスしていくと、硬度は逆に減少してしまう。バイアス-200 Vではまだ23 GPaとかなり硬い。しかし、バイアス-400～-500 Vでは、硬度は7 GPaまで低下してしまう。この値は、同条件で測定したグラファイトの硬度4 GPaに近い。

バイアス印加によって誘起されたa-C膜の構造変化を、X線光電子スペクトルによって調べた(図5)。基板バイアス0 Vでのa-C膜のC 1sピークの位置は、284.5 eVで、グラファイトのC 1sピーク位置284.15 eVよりやや高エネルギー側にある。ところがバイアス-100および-200 Vで作製したa-C膜のC 1sピーク位置は、285.5 eVにある。この値は、ダイヤモンド状炭素膜のC 1sピーク位置と一致する⁹⁾。バイアス-300 V以下のa-C膜のC 1sピーク位置は284.15 eVであった。またその半値幅をバイアス0 Vの場合と比較すると、明らかに狭い。

以上の結果から、次のように結論できる。バイアス0 Vでのa-C膜はダイヤモンド状炭素とグラファイト状

炭素が混合された状態にあると考えられる。負の基板バイアスを印加し、適当なイオン衝撃を成長する膜表面に加えることにより、SP³結合成分を多く含む、いわゆる、ダイヤモンド状炭素膜が形成される。最も硬質な膜が得られる最適なバイアス値は-50～-150 Vの間に存在する。さらにバイアスを深くしていくと、過剰なイオン衝撃によって、膜はグラファイト化してしまう。ダイヤモンド状炭素成分をほとんど含まないため、C 1sスペクトルの半値幅が狭くなっている。

a-CN膜の硬度には、あまり大きなバイアス依存性が無い。バイアスの絶対値が増加するにつれて、硬度は、バイアス0 Vでの約10 GPaから徐々に増加し、バイアス-300 V付近で、最大硬度約15 GPaを示した。図6および図7に、a-CN膜のC 1sおよびN 1sスペクトルを示す。いずれのスペクトルもその最大値で規格化してある。バイアス0 VでのC 1sピーク位置は285.5 eVであった。バイアスの絶対値が大きくなるにつれ、ピーク位置は徐々に低エネルギー側にシフトし、-500 Vでは284.6 eVとなった。しかし、その値はグラファイトのC 1sピークよりも高エネルギー側にあり、膜が完全にグラファイト化していないことを示している。窒素によるイオン衝撃は、アルゴンによるそれと比較すると小さいためであると考えられる。いずれにせよ、a-CN膜の機械物性の変化は、そのC 1sスペクトルだけでは議論できない。図7に示したN 1sスペクトルから推察される窒素の存在形態に依存しているはずである。この点

図6 a-CN膜のC 1s スペクトル

図7 a-CN膜のN 1s スペクトル

図8 摩耗試験の概念図

図9 摩耗試験後の表面 AFM 像

試料は、a) 基板バイアス -500 V で作製した a-CN 膜、b) 基板バイアス 300 V で作製した a-CN 膜

このような低荷重でも、膜の表面を何回も擦っていると、次第に膜が摩耗してくる。本節では、低荷重における a-C 膜および a-CN 膜の摩耗特性を、ナノインデンターと AFM を用いて定量的に評価する試みについて述べる。

実験方法の概略を図8に示す。実験には、硬度試験に用いたのと同じダイヤモンド圧子を用いた。圧子を荷重 $20\mu\text{N}$ で試料表面に接触させ、速度 $2\mu\text{m/s}$ で水平方面に走査する。この荷重・速度で、512本の線で構成される $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の領域を30回繰り返し擦る。潤滑剤のようなものは全く使用せずに、摩耗試験を行った。摩耗試験に使った圧子をそのまま AFM プローブに用いて、走査した領域の表面形状を、荷重 $3\mu\text{N}$ で観察すると、図9 a に、観察結果の一例を、中央に約 $1\mu\text{m}$ 角・深さ約 2.2nm の凹み、摩耗痕のはっきりと確認できる。試料表面の平滑性にもよるが、深さ $0.2\sim 0.3\text{nm}$ の摩耗痕でも検出することが可能である。

については、次節で議論する。

3.3 ナノインデンターによる摩耗試験

数 $10\mu\text{N}$ 以下の荷重で a-C 膜や a-CN 膜に押し込み試験を行っても、圧痕はほとんどつかない。ところが、

図10 a-C および a-CN 膜の摩耗深さの基板バイアス依存性

a-C 膜と a-CN 膜の摩耗特性を評価し、製膜時の基板バイアスと膜の耐摩耗性との関係について調べた(図10)。基板バイアス 0 V で作製した a-C 膜(硬度約 12 GPa)の摩耗深さは、約 8 nm であった。硬度が 20 GPa 以上あった基板バイアス -100 および -200 V で作製した膜は、摩耗深さ 1 nm 以下という優れた耐摩耗性を示した。過剰なイオン衝撃によって一部グラファイト化した a-C 膜(基板バイアス -300 ~ -500 V で作製)の摩耗深さは、50 nm 以上もあり、著しく耐摩耗性に劣っている。硬度の場合と同様に、ダイヤモンド状炭素成分が多い a-C 膜の耐摩耗性が良い、という結果になった。

a-CN 膜の耐摩耗性は、今回実験したバイアス電圧の範囲で摩耗深さ 3 nm 以下であった。基板バイアス -100 V の場合(a-C 膜が最大硬度を示したバイアス電圧)を除いて、a-C 膜よりも優れた耐摩耗性を示している。基板バイアス -300 V で作製した a-CN 膜は、最も高い耐摩耗性を有し、図 9 b に示すように、今回の試験方法では摩耗が検出できないほどであった。a-CN 膜の耐摩耗性は、-300 V でピークとなり、それ以上バイアスの絶対値を大きくすると、逆に耐摩耗性が悪くなった。

図 7 に示すように、シールド型アークイオンプレATINGによって作製した a-CN 膜の N 1s スペクトルは、398.0 eV と 400.5 eV の 2 ケ所にピークを有する。これは、a-CN 膜が、2 つの CN 相により形成されていることを示している。最初のピークは、sp² 混成軌道をもつ炭素に結合した N 原子からの信号であり、第 2 のピークは、sp³ 混成軌道をもつ炭素に結合した β -C₃N₄ 的な窒素からの信号であるとされている⁹⁾。

バイアスの絶対値がより大きくなると、398.0 eV のピークは減少し、400.5 eV のピークが増加する。相対的に β -C₃N₄ 成分が増加している。耐摩耗性の最も優れ

ている -300 V で成膜した a-CN 膜では、2 つの CN 相はほぼ等量存在している。 β -C₃N₄ 成分が、a-CN 膜に良好な耐摩耗性を与えていると考えられる。ところが、バイアス -400 ~ -500 V では、 β -C₃N₄ 成分の存在比が、-300 V の時よりもさらに大きくなったのにも関わらず、耐摩耗性は逆に低下した。これは、a-CN 膜中の β -C₃N₄ 成分の存在比が増加しても、その絶対量が減少してしまっているためである。イオン衝撃の効果によって N が選択的に除去されるため、a-CN 膜中の窒素濃度は、バイアスの絶対値が大きくなるほど小さくなる傾向にある。バイアス 0 ~ -100 V では窒素の濃度は 20% 以上あるが、-500 V で 10% 以下まで減少してしまう。そのため、CN 相全体に占める β -C₃N₄ 成分存在比が増加しても、膜中の β -C₃N₄ 成分の絶対量は少なくなる。

4. まとめ

ナノインデンテーション法による、a-C 膜および a-CN 膜の硬度・耐摩耗性評価について述べた。AFM とナノインデンテーションを組み合わせることにより、sub-nm レベルの極く微小な摩耗の検出が可能となり、低荷重での摩擦摩耗試験を行うことができるようになった。膜の硬度は成膜時の基板バイアスによって変化し、a-C 膜では最大 35 GPa(バイアス -100 V)、a-CN 膜は最大 15 GPa(バイアス -300 V)を示した。これら最大硬度を示した皮膜は、摩耗試験においてもそれぞれの膜の中で最も優れた耐摩耗性を示した。a-CN 膜の耐摩耗性は特に優れており、20 μ N の荷重でのダイヤモンド圧子との摩擦において、全く摩耗が見られなかった。

a-C 膜・a-CN 膜ともに、同じ種類の薄膜であれば、硬度が高いほど耐摩耗性が良かった。ところが、皮膜の種類が異なる場合には、この関係は成立しない。a-C 膜の半分以下の硬度である a-CN 膜の方が、耐摩耗性に優れていた。a-CN 膜の高耐摩耗性の物理・化学的理由についてはまだ良くわかっていない。しかし、高耐摩耗 a-CN 膜は、その N 1s スペクトルの 400 eV 近辺にピークをもち、このピークに対応する β -C₃N₄ 的成分の存在が、耐摩耗性向上に、重要な役割を果たしていると考えている。

ナノインデンテーションは押し込み深さが小さく、薄膜の機械物性評価に適している。そればかりでなく、物性評価に必要な面積も、硬度測定は 1 μ m 四方、耐摩耗試験でも数 μ m 四方の小さな空間があれば十分可能である。薄膜の物性評価だけでなく、ナノインデンテーションによる局所的な機械的物性の評価も興味深い。

謝 辞

本研究は、文部省科学研究費補助金・基盤研究 A、特定領域研究 A『カーボンアロイ』および大澤科学技

術振興財団の研究助成を受けて行われた。また、試料作製およびナノインデンテーション実験には、名古屋大学大学院・大学院生の島田信宏、鎖是宏磯両氏の協力を得た。ここに記して謝する。

(1999-11-15 受理)

文 献

- 1) E.-L. Florin, V. T. Moy and H. E. Gaub ; *Science*, **264**, 415 (1994)
- 2) G. U. Lee, L. A. Chrisey and R. J. Colton ; *Science*, **266**, 771 (1994)
- 3) R. W. Carpick and M. Salmeron ; *Chem. Rev.*, **97**, 1163 (1997)
- 4) M. C. Oliver and G. M. Pharr ; *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1992)
- 5) N. Tajima, H. Saze, H. Sugimura and O. Takai ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L 1131 (1999)
- 6) N. Tajima, H. Saze, H. Sugimura and O. Takai ; *Vacuum*, in press
- 7) Y. Taki, T. Kitagawa and O. Takai ; *Thin Solid Films*, **304**, 183 (1997)
- 8) H. Sjostrom, M. Boman, I. Gouzman, C. Cytermann, H. Geller, L. Levin and M. Kenny ; *Diamond and Relat. Mater.*, **4**, 292 (1995)
- 9) D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov and J. W. Rabalais ; *Phys. Rev. Lett*, **73**, 118 (1994)