窒素イオンビーム照射した DLC 膜の機械的特性

渡部 修一*, 斉藤 喬士**, 三宅正二郎*

*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)

**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)

Mechanical Properties of Nitrogen-Ion-Beam Irradiated DLC Films

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

*Faculty of Engineering, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro-cho, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)

**Graduate school of Engineering, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro-cho, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)

The effects of ion-energy values on mechanical properties, including frictional durability, nano-indentation hardness and micro-wear, of nitrogen-ion-beam irradiated DLC (Diamond-Like-Carbon) films at various energies have been investigated. These properties of the films were examined by means of the oscillating-type minute scratch test, and the nano-indentation test together with the micro-scratch test utilizing an atomic force microscope. The obtained results are summarized as follows: (1) The result obtained by the minute scratching test shows that the critical load at which film break out occurs tends to increase with ion-beam irradiation, that is, the frictional durability is improved. The degree of this improvement depends on the ion energy value, and the load increase with increasing ion energy. (2) The nano-indentation hardness of irradiated films does not show a remarkable difference in comparison with that of the film without irradiation under these irradiating conditions. (3) The result obtained by the micro-scratch test shows that micro-wear tends to decrease with ion-beam irradiation. The micro-wear depth depends on the ion energy value, and the depth decreases with increasing energy.

Key Words: DLC Films, Ion-Beam Irradiation, Frictional Durability, Micro-Wear

1. 緒 言

ダイヤモンド・ライク・カーボン(Diamond-Like-Carbon: DLC, 以下 DLC と略記)膜は優れた低摩擦特性と耐摩耗性を兼ね備えており、炭素系高機能膜の中では最も実用化が進んでいる。たとえば過酷な環境下で使用される機構部品の信頼性要求に対して DLC 膜はその特性が期待されている。そのため、これまでに DLC 膜形成手法として種々のプロセスが提案され、多くの研究が進められている¹⁾。しかし、一般に非平衡物質から構成される膜は高い内部応力を持つことから、特に DLC 膜においては適用分野によって基板との付着力、膜強度や潤滑性など膜耐久性の点で不十分な場合も多い。そこで、中間層の挿入²⁾、膜中に膜構成元素以外の元素をドーピングする手法³⁾、異なる組成の層との積層化などによって膜の機械的特性を改善し、膜耐久性を向上させる方法⁴⁾などが種々検討されている。これらの方法の一つとして、イオンビーム併用蒸着法では膜成長初期に高いエネルギーのイオンを照射し、基板と膜構成元素を混合(イオンビーム ミキシング)して基板-膜間で組成・構造を連続的に変化させる傾斜組成構造層を形成させる方法⁵⁾も検討されている。最近になって、この技術を発展させ三次元形状基板へも対応できるより実用的な PBII(Plasma-Based Ion Implantation)と呼ばれる手法の開発も進んでいる⁶⁾。また膜形成後に窒素イオンビーム照射処理を施

し、膜の付着力の向上、摩擦発塵の低減などの効果が得られている⁷⁾。しかし、このように膜の機械的特性向上にイオンビーム照射の効果は認められているものの、著者らの知る限り、その効果を詳細に調べた報告は少ない。

そこで本報告では、上述の高エネルギーイオン援用技術の基礎的知見を得るため、種々の異なるエネルギーでイオンビーム照射した DLC 膜の機械的特性について調べた結果を述べる。DLC 膜の機械的特性として、特に膜硬さ、膜の付着力、膜強度を反映する耐摩耗性や摩擦特性などの機械的耐久性について焦点を絞った。具体的には微小スクラッチ試験ならびに AFM(原子間力顕微鏡)を利用したインデント試験、マイクロ摩耗試験によって機械的特性を評価した。なお、本報告では注入するイオン種として、既報⁷⁾と同様に窒素を用いた。

2. 実験方法

2.1 膜形成方法

DLC 膜の形成にはイオン注入機構部を複合したイオンプレーティング装置を使用した。装置の概略を図 1 に示す。電子ビームにより Gr(Graphite)を蒸発させ、熱電子衝撃によるイオン化領域を経て基板に堆積させる構造になっている。蒸発源には純度 99.999% の Gr を、基板には Si ウエハ(100)を用いた。基板の形状は ϕ 101.6 mm のウエハを 4 等分したものである。膜は、

Fig. 1 Schematic illustration of ion-beam enhanced deposition (IBED) apparatus having ion-plating unit used for this experiment.

Table 1 Deposition and ion beam irradiation conditions.

Deposition	
Electron beam evaporant	Gr. (99.999%)
Electron beam current	110 mA (at 10 kV)
Filament current	10 A
Bombardment voltage	0.5 kV
Substrate	Si(100)
Substrate bias voltage	-1.0 kV
Ion-beam irradiation	
Species	N ⁺ (m/e=14)
Accelerating voltage	35, 50, 70, 100, 120 kV
Dosage	5 × 10 ¹⁶ ions/cm ²

図示したように基板ホルダーを蒸発源に対して 45 度に傾けた状態で、基板ホルダーを回転させ形成した。なお、膜形成時には基板ホルダーに直流バイアスを印加した。膜の形成条件を表 1 にまとめて示す。この条件は本装置を使用してこれまで実験を進めてきた DLC 膜の中で最適な形成条件(膜硬度が最大を示す条件)である。また、DLC 膜の厚さは全試料ともほぼ一定で、その値は 100~120 nm(膜形成時間 60 分)である。

さらに本装置はイオンビームを図 1 左側より照射(基板に対して 45 度方向から照射)する構造となっており、膜形成後、試料を大気に曝すことなくイオンビームを照射した。図示していないが、イオンビーム生成部はフリーマントタイプのイオン源を有し、引き出されたイオンは質量分離され原子イオンとして加速され基板に照射される。またイオンはスクアナを介して基板ホルダー面 100×100 mm² の領域に均一に照射される。この際中性原子は照射されない構造になっている。実験に用いたイオンには、既報⁷⁾で膜の付着力向上や摩擦発塵の低下などに効果が認められた窒素(N⁺: m/e=14)を用いた。窒素イオンの加速電圧を 35, 50, 70, 100 および 120 kV と変化させ、イオンエネルギーによる影響を調べた。なお、ドーズ量はすべてのエネルギーで 5.0×10¹⁶ ions/cm² 一定とした。これらイオンビーム照射条件も表 1 に併せて示す。

Fig. 2 Schematic illustration of oscillating-type minute scratch tester.

Table 2 Scratch test conditions.

Scratching	
Stylus	Diamond, R=15 μm
Oscillating width	60 μm
Tilting angle	1.0 deg.
Stage speed(X direction in Fig. 2)	30 μm/s
Loading rate	58.4 mN/min
AE detecting	
Threshold	35 dB
Gain	40 dB
Filter (Band-Path)	200 k~1200 kHz

2. 2 膜の機械的特性評価方法

2. 2. 1 微小スクラッチ試験

膜の耐久性や摩擦特性を調べるため、図 2 にその概略を示す揺動型微小スクラッチ試験機(株)レスカ製, CSR-02)を用いた。先端半径 15 μm のダイヤモンド製圧子を図中 Y 方向に揺動させながら、同 X 方向にスクラッチする構造になっている。スクラッチ試験条件の詳細を表 2 にまとめて示す。また、スクラッチ時には、試料台に設置した AE(Acoustic Emission)センサにより、膜の破壊により生じる AE を同時にモニタした。AE の検出では、スクラッチ時の外乱を除くため、しきい値を 35 dB、ゲインを 40 dB とし、また 200 k-1200 kHz のバンドパスフィルタを用いた。

2. 2. 2 ナノインデンテーションならびにマイクロ摩耗試験

前記した膜の機械的特性には、基板の機械的強度や膜と基板との付着力などの因子が関係するが、膜の硬さや摩擦耐久性に影響する膜自身が有する機械的強度を知ることも重要である。そこで基板の影響をできるだけ含まない領域での評価を行うため、AFM(原子間力顕微鏡)のヘッドにトランスデューサを付加したナノインデンテーション試験機(Hysitron, Inc. 製, TriboScope)を使用した。本試験機は同時にマイクロスクラッチを行わせることができる構造にもなっており、これによってマイクロ摩耗試験も行った。図 3 にマイクロ摩耗試験の概略を示す。圧子には圧子先端半径 200 nm の正三角錐ダイヤモンド圧子(ベルコピッチタイプ)を用いた。ナノインデンテーション試験では圧子に加える荷重を 500 μN とした。マイクロ摩耗試験では、まず上記圧子を用い膜表面の 1 × 1 μm² の領域を荷重 10~50 μN でス

クラッチスキャンして摩耗を生じさせ、その後同じ圧子を用い摩耗痕周囲の表面形状を観察(このときの荷重は1 μ N)して行った。すなわちその表面形状観察結果から摩耗痕深さを求め耐摩耗性を評価した。

3. 実験結果および考察

3. 1 微小スクラッチ試験結果

図4 (a)に成膜したまま(未照射)のDLC膜、および同図(b)～(f)に35 keV、50 keV、70 keV、100 keV および120 keV で

それぞれ照射処理した膜の微小スクラッチ試験結果を示す。図にはスクラッチの際の摩擦係数変化、その値から算出される摩擦係数およびAEカウント数をスクラッチ荷重に対して示している。図から摩擦係数変動幅が急激に大きくなる荷重が、処理毎に異なっていることが分かる(図中*印)。さらにその荷重以降ではAEが検出され始め、膜に破壊が生じていることが明らかである。この荷重値をスクラッチの臨界荷重とすると、その値は(a)成膜したまま(未照射)の膜では約35 mNであったのに対し、照射したイオンエネルギーが大きくなるに従い高くなり、120 keV で処理した膜では約150 mN 程度であることが認められる。この測定された臨界荷重値をイオンのエネルギーに対する変化としてまとめた結果を図5に示す。図から明らかのように、エネルギーが大きくなるにともない臨界荷重が大きくなることがわかる。このようにイオンビーム照射のエネルギーを大きくすると膜に破壊が生じる際の臨界荷重が大きくなる、すなわち摩擦耐久性が向上することが判明した。図4に示したスクラッチの際の摩擦係数変化(膜破壊(*印)が生じる前までの摩擦係数変化)を見ると、イオンビーム処理により摩擦係数が未照射の膜に比べ小さくなっていることが認められるが、イオンのエネルギーによる違いは顕著ではない。しかし、35 keV および50 keV で処理した膜の破壊時以降のAEカウント数が他の試料に比べ極端に多くなっており、70 keV 以上のエネルギーで処理した膜の破壊とは明らかに破壊

Fig. 3 Schematic representation of the outline of micro-scratching.

Fig. 4 Variations in friction forces, friction coefficients and AE count numbers for specimens irradiated with various ion-beam energies as a function of the load, measured by means of minute scratch test. “*” mark shows a critical load.

Fig. 5 Relation between measured critical load and ion-beam energy.

形態が異なることがわかる。膜が破壊した直後の AE 原波形解析からも、50 keV 以下の処理による膜ではいわゆる突発的な AE 波形を呈しており、膜破壊の際に発生する AE の周波数成分が異なっていた。

イオンビーム照射によって摩擦耐久性が向上する理由として、イオンビームを照射した際のサーマルスパイク効果により局所的にアニールされ結合が強固になること⁸⁾や、微視的に膜密度が増加する⁹⁾などのメカニズムによって膜の機械的特性が向上したためと推察されるが、摩擦耐久性がイオンのエネルギー値に依存する現象は明らかではない。そこで、この現象をより具体的に考察するために、注入イオン投影飛程のシミュレーション (Impact Science 社, Profile Code) を行った。シミュレーション条件は本イオンビーム処理条件と同じであり、イオン入射角度を 45 度、入射イオンエネルギーを 35 keV~120 keV、 N^+ イオン質量 $m/e=14$ 、注入量を 5×10^{16} ions/cm² とした。なお、計算されるイオンの飛程に基板の影響を含まないようにするため DLC 膜の膜厚を十分にとり 200 nm とした。また膜密度は DLC にほぼ等しい 2.6×10^3 kg/m³ とした。その結果を図 6 に示す。図中横軸は膜表面からの深さ、縦軸は N 濃度 (at%) である。イオンビーム処理は制御性が良いことから、シミュレーション結果は実際の状況に近いものと考えられる。実際の膜厚は約 100 nm であるが、膜厚分の深さまでイオンが浸入し、膜-基板界面をミキシングするためには 70 keV 以上のエネルギーが必要であることがわかる。このエネルギー以下の場合、イオンは膜中に留まることになる。

図 5 に示したスクラッチ試験結果において、イオンエネルギーが高くなるに従い臨界荷重が大きくなったのは、上記シミュレーション結果から判断して、70 keV 以上の場合には膜-基板界面のイオンミキシングによる効果があったと考えられる。一般に浸入したイオンは図 6 に示した分布のような投影飛程を取るが、このとき同時に飛程の周囲に格子欠陥などの照射損傷を生じる。この損傷領域はイオンの投影飛程より表面側に分布を持つことが知られている¹⁰⁾。臨界荷重がイオンエネルギーに依存するのは、前記したサーマルスパイク効果などのイオンの浸入による膜強度の向上と上述のような照射損傷による劣化が相対的に関連していることが推察される。すなわちエネルギーが低い場合はイオンの飛程が浅く、劣化していると考えられる領域が膜表面に近い領域に存在するため、スクラッチによる膜の破壊がより低い荷重の時に生じ始め、その結果、その破壊を起点として膜のブレイクアウトにつ

Fig. 6 Calculated depth profiles of irradiated nitrogen ions with various ion energies for a DLC film.

ながったと考えられる。これは、通常、摩擦係数が低い材料系の摩擦の場合、球-平面の弾性接触範囲内では接触の際に生じる最大せん断応力は、接触界面にではなく平面側表面から僅かに入った側に働くこと¹¹⁾が知られているからである。そのため図 4 に示したように 35 keV や 50 keV という相対的に低いエネルギーで処理した試料では、より低い荷重で膜が破壊しブレイクアウトするため、その際の AE 発生も顕著になったと判断される。70 keV 以上で処理した場合には、スクラッチしたときの破壊の起点になるような領域が表面からより深い領域にあること、ならびに膜-基板界面のイオンミキシングも効果を及ぼし臨界荷重値が大きくなったと考えられる。臨界荷重がイオンエネルギーに依存するのは、上記したように破壊の起点になる領域の深さはエネルギーが高くなるに従い膜表面から深くなることによると推察している。ただし、このようにイオンエネルギーの高低による違いは認められるが、いずれの処理膜も臨界荷重値は処理をしていない膜に比べれば高いことがわかる。すなわち照射損傷により劣化とした領域であっても、前記したようなサーマルスパイク効果などのイオンの浸入による膜強度の向上の方が膜の機械的特性に及ぼす効果は相対的に高いことを示唆している。

3. 2 ナノインデンテーションならびにマイクロ摩耗試験結果

膜自身の微小硬さを評価するために行ったナノインデンテーション試験の結果を図 7 に示す。同図 (a) には各エネルギー処理試料毎のインデント曲線を、(b) にはそのアンローディング (除荷) 曲線から求めたナノインデント硬さ (10 点測定結果) を示す。(a) より 500 μ N 負荷時の圧子浸入深さは試料毎の違いはそれほど大きくはなく、いずれも膜表面から 28~35 nm 程度である。この程度の浸入深さであると、測定される硬さに基板の影響も受けるが、処理試料の比較という観点からは特に問題はないと考える。同図 (b) に示したようにイオンビーム処理を施した膜の硬さはイオンエネルギーには依存せずいずれも平均で 20~23 GPa 程度である。この値は成膜したままの膜の硬さ 17 GPa に比べ幾分高くなるもののそれほど顕著な差ではない。同評価にて測定される膜の弾性率についてもほとんど変化は認められなかった。このように、イオンビーム照射による膜の硬さ変化は、本実験の照射量およびエネルギー範囲ではそれほど顕著には現れなかった。

次に膜の耐摩耗性を調べるために行ったマイクロ摩耗試験結果を図 8 に示す。同図 (a) には圧子への荷重が 30 μ N の時の (1) 成膜したまま (未照射) の膜、(2) イオンエネルギーが 70 keV で処

Fig. 7 Results of nano-indentation test for specimens irradiated with various ion-beam energies. (a) shows indentation curves, and (b) shows relation between hardness and ion-beam energy. (Indentation load : 500μN)

理した膜および(3)同 120 keV で処理した膜の摩耗痕周囲の表面形状ならびに摩耗痕中央の断面形状像の一例を示す。同図中には併せて観察された摩耗痕深さも示す。図から明らかなようにイオンエネルギーが大きくなると摩耗深さが小さくなることわかる。同図(b)にはこれらの結果をまとめ、荷重を 10μN~50μN とした際のイオンエネルギーに対する摩耗深さの変化を示す。荷重が大きくなるに従い摩耗深さも大きくなる傾向はいずれの試料にも認められるが、イオンビーム処理を施した膜の摩耗は成膜したまま(未照射)の膜に比べ小さくなることわかる。さらにイオンエネルギーが大きくなるに従い摩耗が小さくなる傾向が明らかである。これは前項で考察したように、膜の機械的特性がイオンエネルギーに依存していることと対応した結果であると考えられる。

硬質膜の一種である立方晶窒化ホウ素膜においては、窒素イオンビーム照射処理を施すことによりイオンによるダメージ層が膜表層に形成され、膜硬度が極端に低くなり、その結果耐摩耗性も劣化することが知られている¹²⁾。これは気相合成ダイヤモンド膜の場合も同様である。このように結晶構造に起因して高硬度を示す材料はイオンダメージによってその構造が崩れると、その機械的特性は劣化する。これに対して、本実験の DLC 膜は、前記したように窒素イオンビーム処理により耐摩耗性は向上するという特徴があることがわかった。ただし本結果は注入イオン種として窒素を用いた場合の結果であり、他のイオンの効果については別に検討する必要がある。

Fig. 8 Results of micro-scratch test for spesimens irradiated with various ion-beam energies. (a) shows surface profiles and cross-sectional profiles of wear traces, and (b) shows relations between wear depth and ion-beam energy, with various scratching load.

4. 結 言

種々の異なるエネルギーを持つ窒素イオンビームを DLC 膜へ照射した試料を作製し、揺動型微小スクラッチ試験ならびに微視的硬さ・摩耗試験によって DLC 膜の機械的特性に及ぼすイオンエネルギーの効果を検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) イオンビーム照射を施すと膜に破壊が生じる荷重が大きくなる、すなわち摩擦耐久性が向上する。また、この摩擦耐久性の向上はイオンエネルギーに依存し、エネルギーが大きくなるに従い破壊が生じる荷重が大きくなる。

(2) 膜のナノインデント硬さには、本実験の照射量およびエネルギー範囲ではイオンビーム照射による顕著な影響は認められない。

(3) イオンビーム処理により膜の微視的耐摩耗性が向上する。また、この微視的耐摩耗性はイオンエネルギーに依存し、エネ

ギーが大きくなるに従い摩耗深さは小さくなる。

最後になりましたが、本実験におけるイオンの投影飛程シミュレーションにご協力いただいた長崎県工業技術センター馬場恒明博士に、この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

(Received June 29, 2001 ; Accepted November 9, 2001)

文 献

1) たとえば A. Grill ; *Wear*, **168**, 143 (1993)

2) たとえば C. Donnet ; *Surface and Coatings Technology*, **100/101**, 180 (1998)

3) たとえば三宅正二郎 ; トライボロジスト, **41**, 754 (1996)

4) たとえば A. Matthews and S. S. Eskildsen ; *Diamond and Related Materials*, **3**, 902 (1994)

5) たとえば S. Miyake, S. Watanabe, H. Miyazawa and M. Mur-

akawa ; *Diamond Films and Technology*, **3**, 167 (1994)

6) 本誌小特集/3次元イオン注入による表面改質 ; 表面技術, **52**, 438 (2001)

7) 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)

8) F. Seitz and J. S. Koeller ; *Progress in Solid State Physics*, p. 30 (Academic Press, NY, 1994)

9) Y. Lifshitz, S. R. Kasi and J. W. Rabalais ; *Physical Review Letters*, **62**, 1290 (1987)

10) 吉田清太, 難波 進, 岩木正哉 ; イオン注入表層改質技術, p. 35 (サイエンスフォーラム, 1987)

11) 三宅正二郎 ; トライボロジスト, **40**, 187 (1995)

12) S. Watanabe, S. Miyake, J-D. Kim and M. Murakawa ; *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **10**, 191 (2000)