アーキオンプレーティングによって作製した 非晶質窒化炭素薄膜の耐摩耗性

杉村博之*, 田島信宏*, 河田一喜**, 高井 治*

*名古屋大学大学院 工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)
**オリエンタルエンジニアリング(株) (〒350-0833 埼玉県川越市芳野台 2-8-49)

On Wear Resistivity of Amorphous Carbon Nitride Thin Films Prepared by Arc Ion Plating

Hiroyuki SUGIMURA*, Nobuhiro TAJIMA*, Kazuki KAWATA** and Osamu TAKAI*

*Graduate School of Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)
**Oriental Engineering Co., Ltd. (2-8-49, Yoshinodai, Kawagoe-shi, Saitama 358-0833)

Thin films of amorphous carbon (a-C) and its nitride (a-C : N) have been prepared by shielded arc ion plating. Their tribological properties were evaluated based on the ball-on-disk method using a SUJ 2 ball. Compared with TiN, both a-C and a-C : N films showed excellent wear-resistivities. Frictional coefficients of the a-C and a-C : N films were almost half of that of the TiN film. Furthermore, wear of the SUJ 2-balls with the films were much smaller than that with the TiN film. The a-C and a-C : N films are promising for tribological coatings. Although, difference in wear-resistivity between the a-C and a-C : N films was negligible, the a-C : N films less wore the SUJ 2-balls than the a-C films did. This is probably due to a higher chemical reactivity of a-C to Fe than that of a-C : N.

Key Words : Arc Ion Plating, Carbon Nitride, Diamond Like Carbon, Tribology

1. 緒 言

高硬度で耐摩耗性に優れた非晶質炭素薄膜^{1)~3)}, いわゆるダイヤモンド状炭素薄膜は, 耐摩耗性を要求される機械部品への被覆材料として実用化されている。また, ダイヤモンド状炭素ばかりでなく, 炭素化合物薄膜, 特に, 非晶質窒化炭素薄膜は優れた機械的特性を示すため, トライボロジー分野への応用が期待されている。これまでに, 反応性スパッタリング, プラズマ CVD, イオンプレーティングなどの低温プラズマを利用したドライプロセスによって窒化炭素が合成されている^{4)~9)}。これら低温プラズマプロセスと比較すると, アーク放電のような高温プラズマ中にはエネルギーの高い活性種が存在する。したがって, アーク放電を利用すれば, 低温プラズマでは得られない新しい窒化炭素相を合成できる可能性がある。

アーキオンプレーティングでは, ターゲット上の放電点で粗大粒子が発生し, その粗大粒子が基板まで到達するため, そのままでは平滑な膜を得ることが困難である。そこで, 焼結グラファイトターゲットと基板間にシールド板を設置することで, 直線的に飛来する粗大粒子を遮り, 回り込んでくる成分だけで成膜を行うシールド型アーキオンプレーティング法が開発された¹⁰⁾。その結果, 比較的平滑な膜を得ることができるようになった。

われわれは, 本手法によってダイヤモンド状炭素および窒化炭素薄膜を作製し, その機械物性をナノインデンテーション法によって評価してきた^{11)~13)}。シールド型アーキオンプレーティ

ングでは, 粗大粒子は遮蔽されているが sub- μm から nm レベルの微細粒子の飛来を完全に阻止することは, いまのところできない。したがって, 堆積膜は微細粒子をある程度含んでいる。その頻度は数 μm 間隔で 1 粒子存在する程度であり, ナノインデンテーション法で硬度や耐摩耗性を評価する場合には, 微細粒子を避けて行うことができる。しかし, 合成した窒化炭素薄膜を実際に使用する場合には, 微細粒子が窒化炭素薄膜の機械特性に何らかの影響を与えることが予想される。したがって, 微細粒子を含めたマクロなスケールで, 窒化炭素膜の耐摩耗性評価をする必要がある。

本論文では, シールド型アーキオンプレーティングによって作製した窒化炭素膜のトライボロジー特性を, ボールオンディスク試験によって評価し, 同じ装置によって作製した非晶質炭素膜のトライボロジー特性と比較した結果について報告する。

2. 実 験

2. 1 シールド型アーキオンプレーティング

放電ガスとして窒素を, 炭素源には焼結グラファイト製ターゲットを用い, Si(100)基板上に窒化炭素膜を被覆した。放電開始前の窒素圧力は 1 Pa とした。製膜中には基板に 0 ~ 500 V の範囲で直流バイアスを印加した。比較のため, アルゴンを放電ガス(放電開始前圧力は同じく 1 Pa)に用いて, 炭素膜を作製した。製膜方法の詳細は, 既報中に記述してある^{10)~12)}。今回作製した膜は, X 線回折で見ると非晶質であった。また, 炭化

水素などの水素を含有する原料を使用していないため、水素はほとんど含有していない。水素を含有していないため、水素化アモルファス炭素などよりも電気導性が大きく、炭素膜で $10^4 \sim 10^6 \Omega\text{cm}$ 、窒化炭素膜で $10^3 \sim 10^5 \Omega\text{cm}$ の範囲であった¹⁴⁾。これ以降は、窒化炭素膜および炭素膜を、それぞれ a-C:N、a-C と表記する。

2. 2 ポールオンディスク試験

膜厚 150 nm の a-C:N および a-C 薄膜の摩擦摩耗特性を、ボールオンディスク試験器 (CSEM 製, Tribometer CH-2000) を用いて評価した。各製膜条件での試験試料数は 1 である。炭素と鉄は化学反応性が高いため鉄系材料と摩耗させると、相手材の摩耗が大きくなることが知られている。そこで鉄系相手材の損亡も評価するために、ボール材には直径 6.35 mm の SUJ 2 合金 ($R_a = 0.05 \mu\text{m}$ 以下, $H_v = 813$) を用いた。炭素膜が荷重 5 N, 回転半径 6 mm, 回転速度を 159 r.p.m. (スライド速度で 100

mm/sec となる), 走行距離 100 m とした。試験は、大気中で行った。摩耗試験後、ボール材および膜の摩耗部分を光学顕微鏡 (ニコン, ECLIPSE ME 600) と表面粗さ計 (ミットヨ, SV-600) で測定し、それぞれの摩耗体積を算出した。トライボロジー薄膜として一般に使用されている通常のイオンプレーティング法で作製した窒化チタン (TiN) 試料についても、試験を行い、a-C および a-C:N 薄膜と比較した。

3. 結果および考察

図 1 に、a-C:N および a-C 薄膜の光学顕微鏡写真 (暗視野像) を示す。暗視野観察では、斜めから光を照射し膜面で散乱された光 (その垂直方向成分) を結像する。したがって、平滑な面は光が散乱されないため暗く観察され、逆に、キズや粒子があると光が散乱され明るく観察される。写真の中に見られる多数の明るい点は、基板まで飛来し堆積した微細粒子である。散乱光を観察しているため大きく見えるが、実際の大きさは sub- μm から nm レベルであることを、原子間力顕微鏡によって確認している。図 1 を見ると、基板バイアスの絶対値が大きくなるほど、微細粒子の数が多くなることがわかる。これは、ターゲット上で発生する微細粒子が正に帯電していること、あるいは、正に帯電した微細粒子が優先的に基板に飛来していることを意味していると考えられる。また、同じ基板バイアスであれば、a-C:N 膜の方が a-C 膜よりも微細粒子の数が多。窒素ガス放電時の方が発生する微細粒子の数が多。可能性がある。

ボールが試料表面上を走行し始めると、走行距離にして 1 m 以内で摩擦係数は安定し一定値となる。この一定値を各試料薄膜の摩擦係数とし、その結果を図 2 にまとめた。a-C および a-C:N 膜については、100 m 走行させても摩擦係数はほぼ一定であった。しかし、TiN 膜については、走行距離が伸びると膜面が大きく損傷し、摩擦係数が一定でなくなった。摩擦係数も、TiN は約 0.45 あるのにたいし、a-C, a-C:N 膜ともに 0.2 前後と半分以下であり、TiN よりも潤滑性が高い。また、今回の荷重条件では a-C 膜よりも、a-C:N 膜の方が若干摩擦係数が大きい。a-C:N 膜の方が微細粒子の数が多。ことに関連している可能性もあるが、同じ a-C 膜あるいは a-C:N 膜どうして比較し

Fig. 1 Optical micrographs (dark field images) of the a-C and a-C:N thin films.

Fig. 2 Friction coefficients of the a-C, a-C:N and TiN thin films.

Fig. 3 Optical micrographs(dark field images) and wear profiles of the a-C, a-C : N and TiN thin films.

た場合、必ずしも微細粒子の数と摩擦係数は対応していない。摩擦係数の差は、a-C膜とa-C : N膜との本質的な性質の差に由来していると考えられる。

図3に、摩耗試験結果の例を示す。100 mのボール走行によってできた摩耗痕を、光学顕微鏡(暗視野像)および表面あらさ計で観測した結果である(上から、TiN, a-C, a-C : N 薄膜)。a-Cおよびa-C : N 薄膜は、ともに基板バイアス-100 Vで作製した。TiN 薄膜は激しく摩耗し、場所によっては深さ3 μm以上の摩耗痕が生じている。a-C, a-C : N 薄膜の場合は、微細粒子が摩耗痕内にはほとんど無くなっており、摩耗試験によって膜面から微細粒子が除去されている。しかし、膜面自体の摩耗は、表面あらさ計ではほとんど検出できないレベルであった。これはどの基板バイアスで作製した膜についても同様で、a-C, a-C : N 薄膜ともに、TiN 膜と比較して格段に優れた耐摩耗性を示した。

次に、膜面の摩耗ではなくボール側の摩耗について検討した結果について議論する。試料表面との接触点付近のボール表面を、摩耗試験後に光学顕微鏡観察すると、円形の摩耗痕が存在した(図4(a))。この摩耗痕の大きさから、図4(b)に示す式によってボールの摩耗体積を計算した。

各薄膜にたいするボールの摩耗体積を図5にまとめた。TiN 薄膜については、ボールの摩耗が極めて大きく、数値的に表わすことが困難であったため図示していない。TiN 薄膜は、それ自体が摩耗するだけでなく、ボール材(SUJ 2)も激しく摩耗させることがわかった。次に、a-C 薄膜およびa-C : N 薄膜での摩擦試験の結果について考察する。基板バイアス-500 Vで作製したa-C 薄膜では、他のa-C 薄膜と比較して、ボール材の摩耗が一桁以上大きい。ナノインデンテーションによる測定結果では、基板

$$\text{Wear volume, } V = \frac{\pi h}{6} \left(\frac{3}{4} d^2 + h^2 \right) = \frac{\pi d^4}{64r}$$

Fig. 4 (a) Optical micrograph (bright field image) of a worn ball.
(b) Schematic illustration how to derive a wear volume.

Fig. 5 Wear volumes of balls slid on the a-C and a-C : N thin films.

バイアス 0, -100, -200, -300, -400, -500 V で作製したa-C 薄膜の硬度は、12.2, 34.7, 22.7, 11.1, 7.1, 6.9 GPaであった。-500 V で作製したa-C 薄膜で、ボール材の摩耗が最

大になっている。図1からわかるように、微細粒子の数はこのa-C薄膜で最も多い。AFMによる表面形状計測によれば100 nm以上の凹凸が存在した。それ以外では、比較的高硬度の0, -100, -200 Vで作製した膜の方が、低硬度の-300, -400 Vで作製した薄膜よりも、ボール摩耗堆積が大きい。表面の平滑性の有無と薄膜の硬度の双方が、ボール材の摩耗に影響を与えている可能性がある。同様に、a-C:N薄膜に関しても、微細粒子の数が最も多く表面平滑性の悪い基板バイアス-500 Vで作製したa-C:N薄膜上でのボール材摩耗が最も大きいという結果が得られている。

a-C薄膜とa-C:N薄膜とでボール材摩耗の程度を比較すると、全般的にa-C:N薄膜の方が、ボール材の摩耗が小さい。これは、a-Cとa-C:Nの鉄合金であるSUJ2との化学反応性の差によると考えている。鉄が炭素と反応しやすいことは良く知られており、炭素と鉄との接触摩擦では、この化学反応によって鉄の摩耗が促進される。a-C:N薄膜では炭素と窒素が化学結合しており、a-C薄膜内の炭素と化学状態が異なっていると考えられる。炭素化合物の炭素と単体の炭素では、単体炭素の方が鉄との反応性が高く、それによって、a-C:N薄膜上での鉄系合金の摩耗が、a-C薄膜より少なくなったものと考えられる。

4. 結 論

シールド型アーキオンプレーティングにより、a-C, a-C:N薄膜を作製し、その摩擦摩耗特性をボールオンディスク試験によって評価した。TiN膜と比較すると、a-C, a-C:N膜ともに摩擦係数は半分以下であり、格段に優れた耐摩耗性を示した。また、相手材であるSUJ2ボールの摩耗も、a-C, a-C:N膜の方が桁違いに小さかった。膜自体の耐摩耗性に関しては、a-Cとa-C:Nの間では明確な差は見いだせなかった。しかし、相手材の摩耗は、a-C:N膜の方が小さかった。これは、a-Cあるい

はa-C:Nと鉄との間の化学反応性の差によるものと考えられる。作製した膜中には、sub- μm ~nmレベルの微細粒子が多数含まれているが、強固に基板に固定されていないため摩耗試験によって除去された。これらの微粒子によって、膜自体の耐摩耗性が大きく劣化するようなことは無かった。

(Received August 24, 2001; Accepted November 14, 2001)

文 献

- 1) Special Issue on Diamond and DLC Films, *Diamond Films and Technol.*, 3, 3 (1994)
- 2) D. R. McKenzie; *Rep. Prog. Phys.*, 59, 1611 (1996)
- 3) J. Robertson; *Prog. Solid Chem.*, 21, 199 (1991)
- 4) W. T. Zheng, H. Sjöström, I. Ivanov, K. Z. Xing, E. Broitman, W. R. Salaneck, J. E. Greene and J.-E. Sundgren; *J. Vac. Sci. & Technol. A*, 14, 2696 (1996)
- 5) C. S. Lee and S. T. Lee; *J. Vac. Sci. & Technol. A*, 16, 1907 (1998)
- 6) A. Czyznowski, W. Pecht, M. Pancielejko, P. Myslinski and W. Walkowiak; *Thin Solid Films*, 317, 384 (1998)
- 7) W. Lu and K. Komvopoulos; *J. Appl. Phys.*, 85, 2624 (1999)
- 8) T. W. Scharr, R. D. Ott, D. Yang and J. A. Barnard; *J. Appl. Phys.*, 85, 3142 (1999)
- 9) B. C. Holloway, O. Kraft, D. K. Shuh, M. A. Kelly, W. D. Nix, P. Pianetta and S. Hagström; *Appl. Phys. Lett.*, 74, 3290 (1999)
- 10) Y. Taki, T. Kitagawa and O. Takai; *Thin Solid Films*, 304, 183 (1997)
- 11) N. Tajima, H. Saze, H. Sugimura and O. Takai; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, L 1131 (1999)
- 12) N. Tajima, H. Saze, H. Sugimura and O. Takai; *Vacuum*, 59, 567 (2000)
- 13) 杉村博之, 高井 治; 表面技術, 51, 270 (2000)
- 14) H. Sugimura, Y. Sato, Y. Ando, N. Tajima and O. Takai; *Thin Solid Films*, in press.