

プラズマ CVD とイオン注入技術を用いた 高密着ダイヤモンドライクカーボン膜の作製

Preparation of Highly Adhesive Diamond-Like Carbon Films by Plasma CVD Combined with Ion Implantation

渕 上 健 児 技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部
和 住 光一郎 技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部 課長
上 松 和 夫 技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部 部長 工学博士
佐 々 正 技術開発本部 技監 工学博士

プラズマ CVD とイオン注入を併用したイオンミキシングプロセスによって、密着性の高いダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を作製した。イオンミキシングプロセスは、DLC 膜中の炭素原子を基板内部へ侵入させて金属原子と炭化物を形成させるため、DLC 膜の密着性を大幅に高めることが可能な方法である。特に鉄鋼材料に対しては有効であり、イオンミキシングプロセスを用いて形成したシリコン含有炭素膜を中間層として用いることで DLC 膜の密着性が大幅に向上した。このため、100 N を負荷したボールオンディスク法による摩擦試験においても、はく離しない膜を作製することが可能となった。

Highly adhesive Diamond-Like Carbon (DLC) films were prepared by an ion mixing process consisting of a combination of plasma CVD and ion implantation. Penetration of carbon atoms from the DLC film to a substrate and the reaction of the carbon atoms with the substrate metal atoms by the ion mixing process improved the adhesion of the DLC film. In particular, highly adhesive DLC films were formed on steel surfaces using an interlayer of carbon film containing silicon. These DLC films were not detached in the 100 N loaded ball-on-disk friction test.

1. 緒 言

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜とは、ダイヤモンド状態の炭素を比較的多く含む非晶質炭素薄膜の総称である。特に低摩擦性・耐摩耗性に優れ、かつ非常に硬い特性をもつことから、新しいトライボロジーコーティング材として大きな注目を集めている。最近では、小型機械の摺動部や工具・金型の表面処理などの分野において DLC コーティングが採用され、部品の摩耗や凝着などによる損傷の低減が図られている。しかし、一般的な機械摺動部品、例えば回転機械に用いられる軸受などへの DLC 膜の適用についてはまだ研究途上である。この大きな理由として、コーティング基材に対する DLC 膜の密着性の不足が挙げられる。工具や金型に使用されている超硬合金（炭化タングステン）は高硬度であり、また安定な炭化物であることから DLC 膜と強固に密着する。しかし、軸受や歯車など、機械の構造用材料として多用される鉄鋼などの金属材料に対して DLC 膜は密着性に乏しく、外力を受けると容易にはく離してしまうという問題がある。

DLC 膜の密着性改善に関しては、① 基材と被膜の間に

中間層を形成する方法② 基材から DLC 膜にいたる組成を傾斜させて成膜する方法⁽¹⁾③ イオン注入技術を利用したイオンミキシング法⁽²⁾、などがある。その中で、筆者らは高エネルギーイオンを注入して被膜と基材の界面組成を混合するイオンミキシング法に着目し、特にイオン注入に起因した界面近傍の組成や化学結合状態の変化を詳細に調べ、これらが被膜の密着性に及ぼす影響を調べたので報告する。

2. 実験方法

成膜実験には、当社が独自に開発した「イオンビーム・プラズマ CVD 複合成膜装置」⁽³⁾を使用した。成膜用の基板材料には、液体水素ポンプ用軸受の軸材やエンジン部品の摺動材として使用されている Ni 系超合金 (INCONEL718) と、歯車や過給機用スラストカラーなどに使用されるクロムモリブデン鋼 (SCM420) を浸炭焼入れ処理したものを用いた。試験片の作製には、まずエチレンガスを原料としたプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法で約 10 nm の厚さの DLC 膜を基板上に形成した後、約 10^{16} 個/cm² の炭素イオン (C^+) を基板へ注入した。このとき、基板上に形成された DLC 膜を貫通して

基板内部へイオンが到達できるようにイオンの加速電圧を 50 kV に設定した。DLC 成膜とイオン注入を 3 回繰り返して、合計約 30 nm の厚さの DLC 成膜と約 3×10^{16} 個/cm² の炭素イオン注入を行った（イオンミキシング）後、再びプラズマ CVD による DLC 成膜を行って所定の膜厚の試験片を作製した。

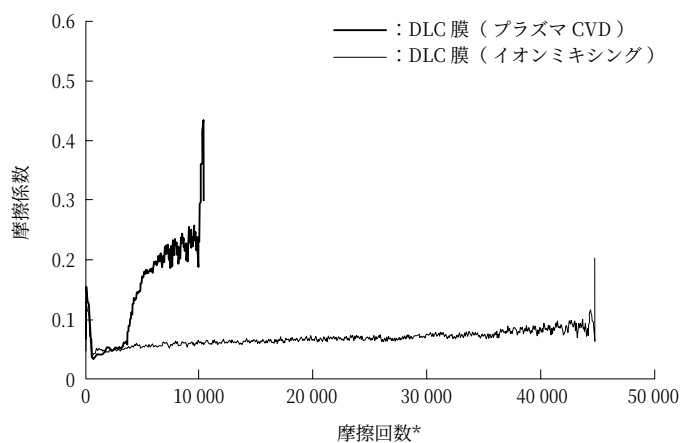
このようにイオンミキシングプロセスとプラズマ CVD を併用した試験片のほかに、比較試料として通常の CVD 法のみで基板上に DLC 膜を形成したものも作製した。さらに、ボールオンディスク法による高荷重・完全無潤滑条件の摩擦試験を実施し、被膜はく離する摩擦回数を比較することで被膜の密着性を評価した。このとき、摩擦相手材には高硬度で摩耗しにくい SiC 材のボールを用いた。さらに、イオンミキシングプロセスが引き起こす被膜と基板の界面付近の組成や炭素の状態の変化について、それぞれオージェ電子分光法（AES）と X 線光電子分光法（XPS）によって分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 イオンミキシングプロセスによる DLC 膜の密着性改善と界面組成の変化

Ni 系超合金（INCONEL718）を成膜基板に使用し、プラズマ CVD にイオンミキシングプロセスを組み合わせた試験片、およびプラズマ CVD 法のみによる試験片をそれぞれ 0.6 μm の同一膜厚で作製した。DLC 膜の密着性については、25 N（最大ヘルツ応力 1.6 GPa に相当）を負荷したボールオンディスク法による摩擦試験を実施し、被膜はく離するまでの摩擦回数を比較することで評価した。各試験片の摩擦試験における摩擦係数の変化を第 1 図に示す。イオンミキシングを行った DLC 膜の摩擦係数は、摩擦初期に 0.2 付近を示した後、約 45 000 回の摩擦まで 0.05 から 0.1 で非常に安定した挙動を示した。これに対し、プラズマ CVD 法のみで作製した DLC 膜の摩擦係数は、摩擦回数が 3 000 回を超えた付近から摩擦係数が上昇を始め、10 000 回付近の摩擦で摩擦係数が急増した。

第 2 図は所定の各摩擦回数における各試験片の摩耗痕の顕微鏡写真である。第 2 図 - (a)、- (b) に示すように、イオンミキシングを行った DLC 膜の摩耗痕は 15 000 回の摩擦まで摩擦表面に大きな変化は見られず、滑らかに摩耗しているのみであった。30 000 回摩擦後の摩耗痕には第 2 図 - (c) に示すような筋状の模様が観察されたが、DLC 膜は完全に残っていることが表面形状の測定から明らかとなっ



(注) * : 総回転数を示す

第 1 図 25 N を負荷したボールオンディスク摩擦試験における各試験片の摩擦係数の変動

Fig. 1 Friction coefficient of specimens obtained from 25 N loaded ball-on-disk tests

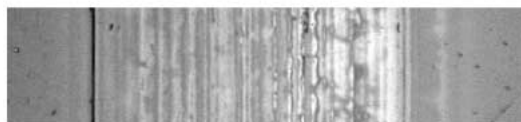
(a) プラズマ CVD にイオンミキシングを組み合わせて作製した DLC 膜 (5 000 回摩擦後)



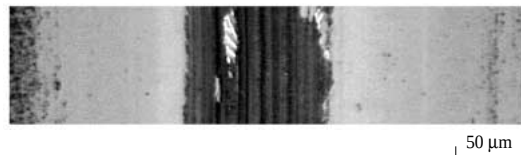
(b) プラズマ CVD にイオンミキシングを組み合わせて作製した DLC 膜 (15 000 回摩擦後)



(c) プラズマ CVD にイオンミキシングを組み合わせて作製した DLC 膜 (30 000 回摩擦後)



(d) プラズマ CVD のみで作製した DLC 膜 (5 000 回摩擦後)



第 2 図 各試験片の摩耗痕の顕微鏡写真

Fig. 2 Photomicrographs of wear traces of specimens

た。約 45 000 回の摩擦で摩擦係数が急増したが、摩耗速度と膜厚を考慮した結果、これは DLC 膜が完全に摩耗して基板金属表面が露出したためであり、被膜のはく離によるものではないことが示された。これに対し、プラズマ CVD 法で作製した DLC 膜の摩耗痕は、第 2 図 - (d) に示したように 5 000 回の摩擦において大きく変質していた。表面形状測定や組成分析を行った結果、変質した領域には DLC 膜が残っているものの、摩耗痕の一部はく離して下地の

金属が露出していた。

次に、イオンミキシングによる被膜および基板の組成変化を調べるため、アルゴンスパッタを併用したオージェ電子分光法による深さ方向の組成分析を実施した。分析に用いた試験片の膜厚は約 30 nm とし、イオンミキシングの条件は摩擦試験で使用した試験片と同一にした。第 3 図にオージェ電子分光法による各試験片の深さ方向の組成分析結果を示す。図中における DLC 膜と基板の界面領域は、炭素濃度が急激に減少している約 30 分のスパッタ時間に相当する。この界面領域において、各試験片ともにスパッタ時間に対する炭素濃度の減少の割合がいったん緩くなる場所があるが、これは炭素原子が基板内部に侵入しているためである。イオンミキシングを行った試験片の組成は、第 3 図 - (a) に示すように界面近傍の約 30 分から 50 分のスパッタに相当する深さまでの領域で、炭素濃度が約 30 at% でほぼ一定の値を示していることが分かる。この炭素濃度が一定となっている領域の厚みについては、透過電子顕微鏡の断面観察から約 0.1 μm であると示されたことから、基板内部へ侵入した炭素の数について以下に考察する。

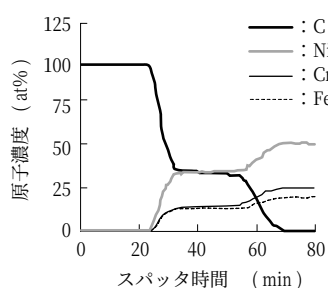
イオンミキシングプロセスにおいて注入した炭素イオンの総数は約 3×10^{16} 個/ cm^2 である。一方、基板内へ侵入している炭素原子の総数は、浸入領域の厚みと炭素の原子濃度から算出すると約 10^{17} 個/ cm^2 であり、炭素イオンの

注入量に比べて一桁多い。したがって、基板内へ侵入した炭素原子の大部分は、イオンミキシングによって DLC 膜中から基板内へ侵入した炭素原子であるといえる。

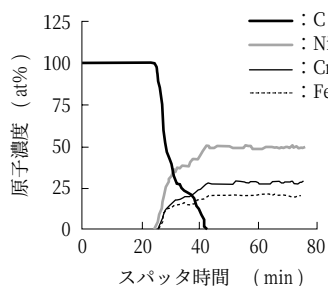
次に、基板内部に侵入した炭素の状態について X 線光電子分光法による分析を実施した。第 4 図に各試験片の DLC 膜中、および界面近傍から検出された炭素の 1s 光電子スペクトルを示す。第 4 図 - (a) に示すように、イオンミキシングを用いて作製した試験片の界面近傍から得られた炭素の 1s 光電子スペクトルは、明らかに DLC 膜中のものよりも低エネルギー側にシフトしている。これに対し、プラズマ CVD 法のみで作製した試験片の場合、界面近傍から得られる炭素の 1s 光電子スペクトルは DLC 膜中のものとはほぼ同じ形状をしていることが第 4 図 - (b) から分かる。一般に、遷移金属炭化物の炭素の 1s 光電子スペクトルは 281 eV から 283 eV 付近にピークが観測され、単体の炭素のスペクトルに比べて低エネルギー側にケミカルシフトしたスペクトル形状を示すことが知られている。したがって、プラズマ CVD にイオンミキシングプロセスを組み合わせることで作製した DLC 膜の界面付近において、283 eV 付近にピークをもつ炭素の 1s 光電子スペクトルが観測されたのは、基板を構成する金属元素とイオンミキシングによって基板内へ侵入した炭素原子とが炭化物を形成しており、炭素の電子状態が変化したためであると考えられる。

以上の結果から、イオンミキシングプロセスによって DLC 膜中の炭素原子を基板内部へ侵入させ、かつ基板構成元素との炭化物を形成させることで、DLC 膜を基板に強固に密着させることができることが明らかとなった。

(a) プラズマ CVD にイオンミキシングを組み合わせることで作製した DLC 膜



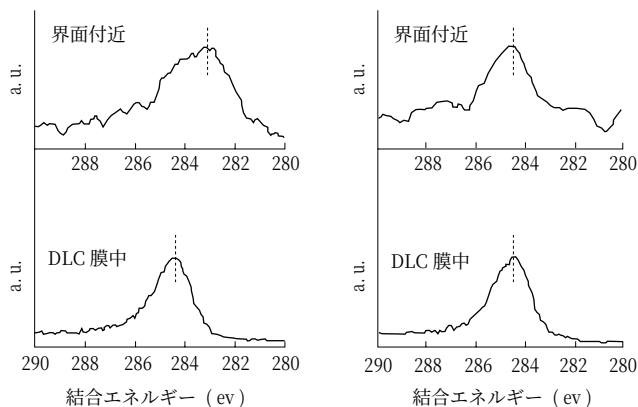
(b) プラズマ CVD のみで作製した DLC 膜



第 3 図 オージェ電子分光法による各試験片の深さ方向の組成変化

Fig. 3 Depth profile of atomic concentration of specimens analyzed by AES

(a) プラズマ CVD にイオンミキシングを組み合わせることで作製した DLC 膜 (b) プラズマ CVD のみで作製した DLC 膜



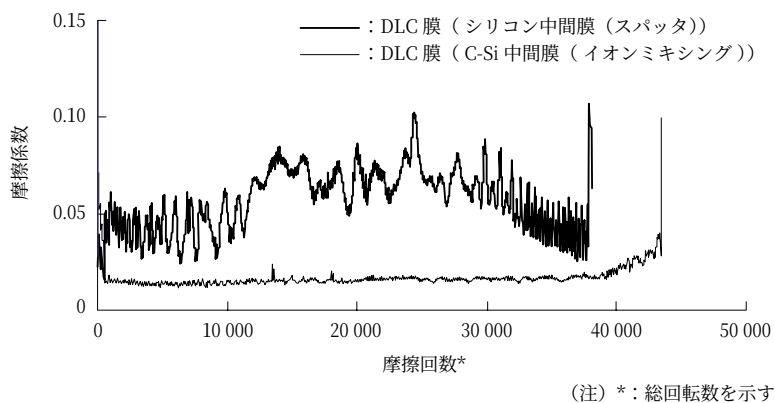
第 4 図 X 線光電子分光法によって各試験片から検出された炭素の 1s 光電子スペクトル

Fig. 4 C1s spectrum of specimens analyzed by XPS

3.2 鉄鋼材料への高密度 DLC 成膜技術

3.1 節と同様に、プラズマ CVD とイオンミキシングプロセスを組み合わせた手法を用いて鉄鋼材料上に DLC 膜を形成したところ、比較的負荷の低い摩擦においても膜がはく離した。また、従来手法であるスパッタリングによるシリコン中間膜を DLC 膜と鉄鋼材料の間に挿入する方法を用いても同様の結果であり、被膜の密着性の大幅な改善が必要であることが分かった。そこで、炭素とシリコンから成る中間層（以下、C-Si 中間膜と呼ぶ）をプラズマ CVD 法で成膜し、これにイオンミキシングプロセスを組み合わせることで鉄鋼材料への DLC 膜の密着性改善を試みた。炭素原子とシリコン原子は共有結合によって炭化物を形成するため、DLC 膜と C-Si 中間膜は強固に密着することが期待できる。また、イオンミキシングプロセスによって C-Si 中間膜と鉄鋼材料の密着性を向上させることで、総合的に密着性の高い膜形成が期待できる。

試験片の作製に当たっては SCM420 を浸炭焼入れ処理したものを成膜基板に用いた。C-Si 中間膜はテトラメチルシランガス（ $C_4H_{12}Si$ ）を原料としたプラズマ CVD 法によって形成し、これに対して 50 kV で加速した炭素イオン（ C^+ ）を注入した。以上のイオンミキシング条件で基板上に約 30 nm の厚さの C-Si 中間膜を形成し、その上に約 70 nm の厚さの C-Si 中間膜をプラズマ CVD 法で形成した。さらに合計膜厚が 1 μm となるようにプラズマ CVD 法で DLC 膜を形成して試験片とした。比較のため、プラズマ CVD のみで作製した C-Si 中間膜を用いた試験片と、従来手法であるスパッタリングによるシリコン中間膜を用いた試験片を作製し、被膜の密着性について摩擦試験による評価を行った。第 5 図に、100 N（最大接触ヘルツ応力 2.6 GPa）を負荷したボールオンディスク摩擦試験におけ



第 5 図 100 N を負荷したボールオンディスク摩擦試験における各試験片の摩擦係数の変動

Fig. 5 Friction coefficient of specimens obtained from 100 N loaded ball-on-disk tests

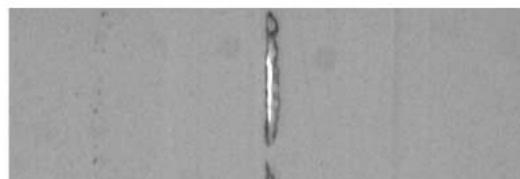
(a) プラズマ CVD にイオンミキシングを組み合わせて作製した C-Si 中間膜を用いた試験片（800 回摩擦後）



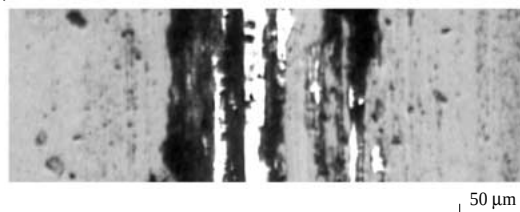
(b) プラズマ CVD にイオンミキシングを組み合わせて作製した C-Si 中間膜を用いた試験片（35 000 回摩擦後）



(c) スパッタによるシリコン中間膜を用いた試験片（800 回摩擦後）



(d) プラズマ CVD による C-Si 中間膜を用いた試験片（50 回摩擦後）



第 6 図 各試験片の摩耗痕の顕微鏡写真
Fig. 6 Photomicrographs of wear traces of specimens

る各試験片の摩擦係数の変化を示す。また、第 6 図は所定の摩擦回数における各試験片の摩耗痕の顕微鏡写真である。第 5 図から明らかなように、プラズマ CVD 法にイオンミキシングを組み合わせて作製した試験片の摩擦係数は 0.02 程度で安定しており、35 000 回の摩擦の後でも被膜のはく離がない（第 6 図-(b)）。これに対し、スパッタリングによるシリコン中間膜を用いた試験片は摩擦初期に摩擦係数が上昇した後、不安定な変化を示した（第 5 図参照）。これは、第 6 図-(c)に示すように摩擦の初期段階で被膜の一部がはく離し、摺動面における DLC 膜の潤滑性が損なわれたためである。なお、プラズマ CVD 法のみによる C-Si 中間膜を用いた試験片は、約 30 回の摩擦で被膜がはく離したために、第 5 図には記載しなかった。

以上の結果から、プラズマ CVD にイオンミキシングプロセスを組み合わせて形成した C-Si 膜を中間膜として用いることで、100 N という非常に高い荷重を負荷した摩擦においても、はく離し

ない DLC 膜を鉄鋼材料上に形成することが可能となった。

4. 結 言

プラズマ CVD による DLC 膜に対するイオンミキシングプロセスの適用は、被膜の密着性を大幅に改善する方法として効果があることが分かった。特に Ni 系超合金 (INCONEL718) 上の DLC 膜については、直接的にイオン注入される量の数倍以上の炭素原子がイオンミキシングプロセスによって DLC 膜から基板へ侵入し、基板金属と炭化物を構成することで被膜の密着性を大幅に改善することが分かった。

また、従来は困難とされてきた鉄鋼材料に対する高密着 DLC 膜の形成技術としては、シリコンを含有した炭素中間膜をプラズマ CVD によって形成し、これにイオンミキシングプロセスを組み合わせる方法を考案した。本方法によって、100 N という非常に高負荷条件での摩擦に耐え得る、強固な密着力をもつ DLC 膜の形成に成功した。

— 謝 辞 —

本研究は産業科学技術研究開発制度「炭素系高機能材料技術の研究開発」の一環として、新エネルギー・産業技術

総合開発機構 (NEDO) から委託を受けて実施したものである。関係各位のご協力に深く感謝いたします。

また、本研究で実施した摩擦試験においては、株式会社アイテックの堀内主任技術員に多くのご助言を得たことをここに記し、ご協力に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) K. Miyoshi, B. Pohlchuck, K. W. Street, J. S. Zabinski, J. H. Sanders, A. A. Voevodin and R. L. C. Wu : Sliding Wear and Fretting Wear of Diamondlike Carbon-Based, Functionally Graded Nanocomposite Coatings Wear Vol. 225 No. 1 (1999) pp. 65—73
- (2) S. Miyake, T. Saitoh, S. Watanabe, M. Kanou, Y. Yasuda and Y. Mabuchi : Effects of Ion Implantation on Scratching Properties of Diamond-Like Carbon and Boron Carbide Films Japanese Journal of Tribology Vol. 45 No. 3 (2000) pp. 283—296
- (3) 中井 宏, 篠原譲司, 佐々 正, 池上雄二 : イオン・プラズマ複合 CVD プロセスの研究開発 石川島播磨技報 第 38 巻 第 1 号 1998 年 1 月 pp. 1—6