

パルスバイアス電圧法によるプラズマ CVD 法で作製した DLC 膜のトライボロジー特性

Tribological Properties of DLC Films Prepared by Pulse-Biased Plasma CVD Method

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
 淵 上 健 児 技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部
 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
 古 賀 義 紀 独立行政法人産業技術総合研究所 ナノカーボン研究センター 副センター長 理学博士
 田 中 章 浩 独立行政法人産業技術総合研究所 ナノカーボン研究センター チーム長 工学博士

1998 年度から実施された NEDO 委託の「炭素系高機能材料技術の研究開発」プロジェクトにおいて、固体潤滑膜として用いられているダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の高機能化に関する研究を実施してきた。従来用いられてきた成膜時の基板への DC バイアス電圧印加手法とは異なる、パルスバイアス電圧印加手法を適用し DLC 膜を作製した結果、摩擦摩耗試験において膜の比摩耗量が大幅に減少することを見いだした。また基板との密着強度も向上し、優れたトライボロジー特性をもつことが確認された。

High performance Diamond-Like-Carbon (DLC) films have been developed as a solid lubricant under the Frontier Carbon Technology project consigned by NEDO during 5 years from 1998. In this project, very low wear and low friction DLC films were synthesized by plasma CVD by using the pulse bias technique, which is different from the conventional DC biased technique. The results of the friction test also indicate good adhesiveness of these films to the substrate materials.

1. 緒 言

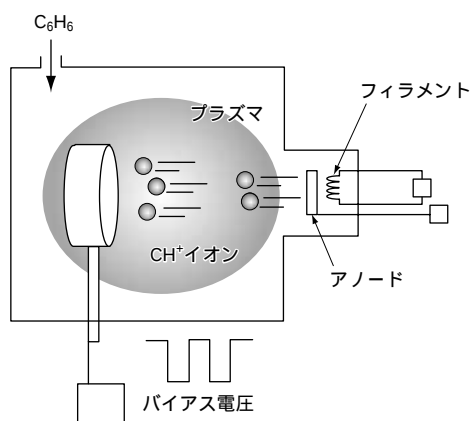
ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、炭素原子の sp^3 結合を多く含むアモルファス炭素膜である。この膜は低摩擦性、耐摩耗性に優れていることが広く知られており、ハードディスクの回転面、VTR のテープヘッド、水道栓のボールバルブ、ズームレンズ用 O リングのしゅう動面などの軽荷重部材に実用化されてきた。しかし比摩耗量については空気中において $10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 台から $10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ の後半の特性を示すものが多く、しゅう動部材の長寿命化のためには比摩耗量の低減が重要な課題となっていた。このため摩擦係数を 0.1 以下に抑え、比摩耗量が 10^{-8} 台の前半から 10^{-9} 台を示す低摩擦・低摩耗被膜を開発することはこれらの製品の耐久性に貢献し産業応用への効果が大きい。

一方、これらの DLC 膜を高荷重条件で部材に適用した場合、被膜が容易にはく離してしまう問題があった。このため、広く DLC 被膜を利用するためには、部材に対する付着性を大幅に向上させることも課題となっていた。筆者らは 1998 年度から 2002 年度にかけて NEDO の「炭素系高機能材料技術の研究開発」プロジェクトに参加し、低摩擦・低摩耗 DLC 膜の開発および高密着性 DLC 膜の開発に

従事してきた。このなかで高密着性 DLC 膜の開発についてはイオン注入法を用いた手法によって 100 N の耐荷重をもつ DLC 膜を作製することが可能となった⁽¹⁾。また低摩擦・低摩耗 DLC 膜については筆者らが独立行政法人産業技術総合研究所で実施したパルスバイアス電圧法によるプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法において、従来にはない特性をもつ DLC 膜の作製が可能になった。本稿ではこの研究内容について報告する。

2. 実験方法

第 1 図に成膜実験に用いたプラズマ CVD 装置の概要を示す。本装置ではフィラメントから放出される熱電子によって炭化水素ガスをプラズマ化し、基板上に膜を作製するプロセスを採用している⁽²⁾。通常 DLC 膜を作製する際は、使用する基板材料に負の 0.1 ~ 5 kV 程度のバイアス電圧を定常的に印加する方法で (以下、DC バイアス電圧法と呼ぶ)、 CH^+ イオンを基板に引き込みたい積させる。このバイアス電圧を最適な条件に選ぶことで炭素原子は sp^3 結合を構成するようになるとともに、膜中の水素原子を排除し、高硬度の膜が作製される⁽³⁾。バイアス電圧を印加しない状態でたい積した膜は水素を多く含み、かつ主に炭素の



第 1 図 プラズマ CVD 装置の概要
Fig. 1 Schematic diagram of plasma CVD system

二重結合で構成されたポリマー状の軟質の膜となる。

一方、パルスバイアス電圧法では基板に印加するバイアス電圧の on-off を繰り返す手法を用い、通常は kHz オーダの周波数で行う。本手法ではバイアス電圧を印加時の成膜とバイアス電圧を印加しない時の成膜を 1 ms 程度の短時間のなかで繰り返す。このため、 sp^3 結合が多い状態とポリマー的な状態の混合状態が形成されることを特長にもつ。この結果、膜の硬度としては DC バイアス電圧法で作製した DLC 膜より下がるが、新しいトライボロジー特性が期待される。Walter らのグループの報告では、本手法により低摩擦性を示すことが報告されている⁽⁴⁾。筆者らはこの手法で作製される膜の摩擦摩耗特性に注目した。

成膜には、ベンゼンを原料としたプラズマを用いた。基板に印加するバイアス電圧は -1 kV、パルス周波数を 1 kHz に固定して、パルス 1 周期中のバイアス電圧の on-off 比（デューティ比）を 30、10%と 2 条件を設定した。また比較試料として、DC バイアス電圧 -1 kV による DLC 膜 バイアス電圧を印加しない状態での膜 デューティ比 1%のパルスバイアス電圧による DLC 膜、を作製した。基板は、Si の単結晶基板 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） 材料加工に用いられる超硬材である WC-Co材、を用いた。

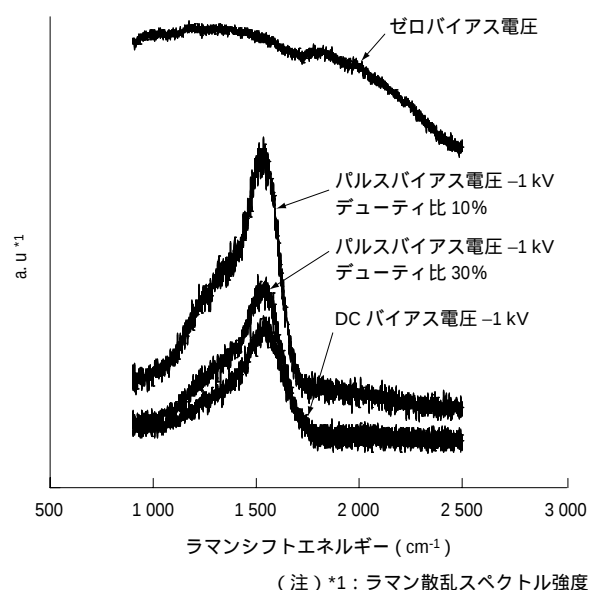
評価方法は DLC 膜の炭素原子の結合状態を測定するためラマン散乱分光法、FTIR 法を、また DLC 膜の硬度を測定するためナノインデンテーション法を用いて実施した。その後ボールオンディスク法により無潤滑条件で摩擦試験を実施し、摩擦係数と比摩耗量を測定した。また摩擦特性の違いを考察するため、DLC 膜の内部応力を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 分光分析および硬度測定結果

作製した DLC 膜のラマン散乱スペクトルを測定した。測定は 514.5 nm の Ar レーザ光を用い、照射強度を 10 mW と弱く設定しレーザによる DLC 膜のダメージを極力抑えるよう配慮して行った。ラマン散乱分光法では試料表面に可視光を照射した際、散乱光に原子または格子の振動に起因した周波数の変化が観測される。ラマン散乱スペクトルは、この周波数（エネルギー）変化を横軸にとり分光強度を縦軸に示したものである。炭素系材料における典型的なラマンスペクトルとしては、ダイヤモンドを測定した際に現れる 1333 cm^{-1} 付近のピーク、あるいは高配向性グラファイトが示す 1582 cm^{-1} 付近のピークが挙げられる。

DLC 膜の場合には、アモルファスであるため結晶系とは異なるスペクトルが観察される。通常は、炭素原子の六員環構造に起因した 1350 cm^{-1} 付近のピーク（D バンド）と、炭素原子の乱れた sp^2 構造に起因した 1550 cm^{-1} 付近のピーク（G バンド）が重ね合わさったスペクトルが観察される⁽⁵⁾。第 2 図に測定したラマン散乱スペクトルを示す。第 2 図において DC バイアス電圧法で作製した膜のスペクトルは、G バンドと D バンドが重ね合わさった水素含有タイプとして、典型的に観察される DLC 膜のスペクトルであることが確認できた。また基板バイアス電圧を印加せずに作製した膜については、 1000 cm^{-1} から 2500 cm^{-1}



第 2 図 ラマン散乱スペクトル
Fig. 2 RAMAN spectra of DLC films

まで幅広いピークを示す散乱強度の強いポリマー状炭素膜特有のスペクトルを示すことも確認できた。

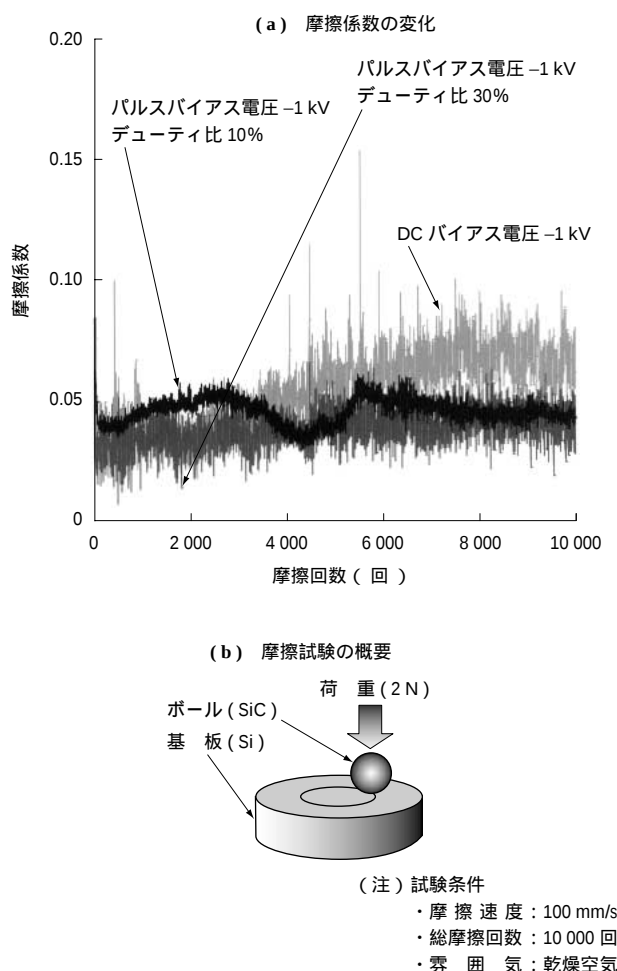
一方、パルスバイアス電圧法で作製した膜については、DC バイアス電圧法と同様の DLC 膜のスペクトルを示していることが確認できた。また、赤外光を照射し吸収波長を測定する赤外吸収分光法 (FT-IR) においては、パルスバイアス電圧法による DLC 膜がポリマー的な CH 結合を一部示していることが確認できた。この結果、パルスバイアス電圧法による DLC 膜は、DC バイアス電圧法で作製した DLC 膜とは異なること、およびパルス電圧のデューティ比の違いが現れることが確認できた。

ナノインデンテーション法で DLC 膜の硬度を測定した。通常のマイクロビッカース硬度計においては試験片に対して 0.1 ~ 10 N (約 10 g ~ 1 kg) 程度の荷重を掛け硬度測定を行うが、ナノインデンテーション装置においては、1 ~ 100 mN (0.1 ~ 10 mg) 程度の微小荷重を用いて薄膜の硬度測定を行う。この場合、1 μm の薄膜に対して測定用の圧子が 0.1 μm 程度の深さに侵入する。また測定時は圧子を上下に 1 nm 程度振幅させながら塑性変形分を読み取り、硬度測定を行う。

測定の結果、DC バイアス電圧法による DLC 膜は硬度 33 GPa (約 3 000 HV) を示しているのに対して、パルスバイアス電圧法による DLC 膜ではデューティ比の減少とともに硬度が低下することが確認できた。デューティ比が 30% の条件で作製した DLC 膜は硬度 27.5 GPa を、デューティ比が 10% の条件で作製した DLC 膜は硬度 15.5 GPa を示した。ゼロバイアス電圧条件で作製したポリマー状炭素膜は軟質であり硬度が測定できなかった。参考データとしてバルクのポリマー材 (ポリスチレン) は硬度 0.01 GPa , 12 HV 程度を示す。硬度測定の結果においてもパルスバイアス電圧法による DLC 膜は、DC バイアス電圧法による DLC 膜とは異なること、およびパルスのデューティ比の違いが現れることが確認できた。

3.2 摩擦・摩耗試験結果

次に Si 基板上に作製したパルスバイアス電圧法による DLC 膜の摩擦・摩耗試験の結果を述べる。相手ボール材には直径 4.75 mm の SiC を用い荷重を 2 N (約 200 g) とした。この場合の最大ヘルツ応力は 0.5 GPa となる。測定条件としては摩擦速度 100 mm/s、総回転数 10 000 回として乾燥空気雰囲気中 (湿度 15 ~ 17%) で行った。バイアス電圧を印加しないで作製したポリマー状の炭素膜については付着力が極端に弱く、摩擦試験は実施していない。第 3

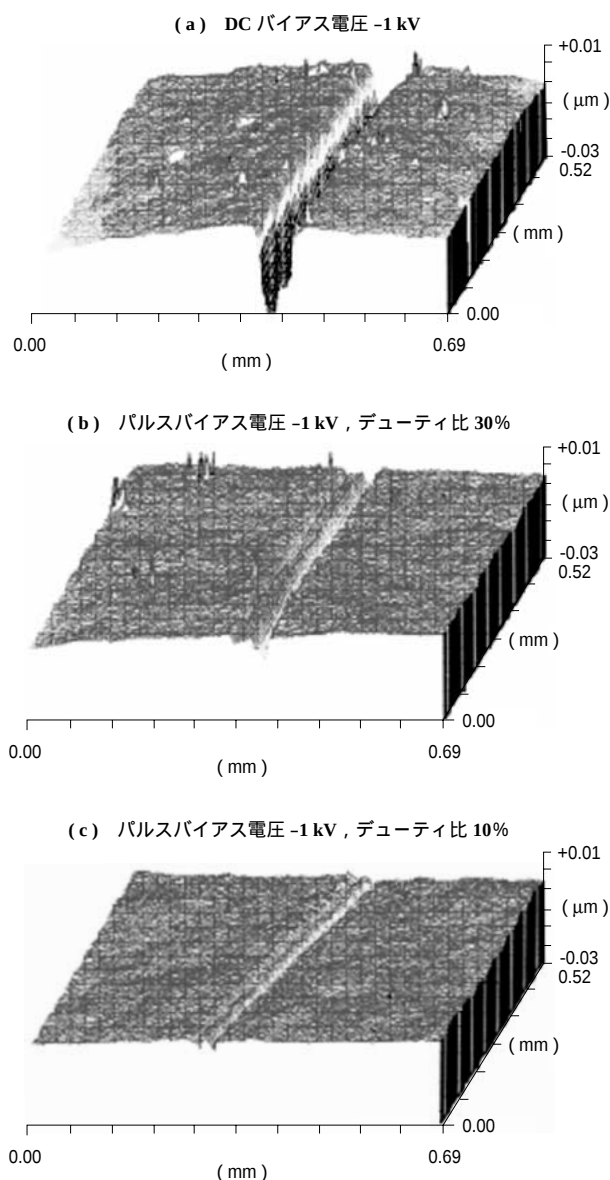


第 3 図 摩擦係数の変化
Fig. 3 Friction coefficient of DLC films

図に摩擦係数の変化を示す。各試験片とも 0.1 以下の低摩擦係数を示していることが確認できた。DC バイアス電圧法による DLC 膜では 0.03 ~ 0.07 程度の間で値が推移し、パルスバイアス電圧法による DLC 膜では 0.03 ~ 0.06 程度の間で係数が推移していく結果となった。

ほかの摩擦条件で比較した DC バイアス電圧法による DLC 膜と、パルスバイアス電圧法による DLC 膜の結果から、摩擦係数の平均値には有意の差があるとは断定できない。一方、摩擦係数の安定性においては差が現れており、DC バイアス電圧法による DLC 膜においては、スパイク状の摩擦係数の変動が観察され摩擦係数の変動幅が大きい。しかし、パルスバイアス電圧法による DLC 膜においてはデューティ比が低いほどスパイク状の変動が少ない。

ボールオンディスク試験における比摩耗量を測定するため摩耗溝を測定した。測定には光干渉式の表面粗さ測定装置を用いた。本装置の深さ方向の分解能は 0.1 nm 程度である。摩耗溝の深さ測定結果を第 4 図に示す。DC バイアス電圧法による DLC 膜においては 30 nm 程度の摩耗こ



第 4 図 摩耗溝の深さ測定結果
Fig. 4 Depth of wear tracks

ん (比摩耗量 $6.3 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 相当) が観察されるが、デューティ比 30% のパルスバイアス電圧法による DLC 膜は 6 nm の摩耗こん (比摩耗量 $6.5 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 相当) を示し、デューティ比 10% のパルスバイアス電圧法による DLC 膜においてはわずかに 4 nm 程度の摩耗こん (比摩耗量 $3.1 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 相当) が観察されるにとどまった。またデューティ比 10% のパルスバイアス電圧法による DLC 膜について荷重 5 N の試験を行った結果では、摩擦係数 0.035, 比摩耗量 $2.2 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ と極めて低い比摩耗量を示した。

以上の結果 Si 基板上では、パルスバイアス電圧法によって極めて低い比摩耗量を示す DLC 膜の作製が可能になった。また SCM420 および超硬材 (WC-Co) 上のパルスバ

イアス電圧法による DLC 膜を同様のボールオンディスク試験で測定した結果、摩擦係数は 0.03 ~ 0.04 を示し、比摩耗量は Si 基板上に比べ高い値を示すが $10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 台前半の低摩耗性を示すことが確認できた。第 1 表に各種基板の摩擦・摩耗特性を示す。

3.3 摩耗特性の要因

パルスバイアス電圧法で作製した DLC 膜が低摩耗性を示した原因を考察した。DLC 膜はダイヤモンド結晶薄膜と異なり膜中に水素を多く含むため膜表面のダングリングボンドの影響が小さく凝着摩耗の少ない材質である。また一般的に高硬度であり平滑な表面をもつため、膜自体のアブレシブ摩耗も極めて少ない。イオンビーム法で作製した DLC 膜では膜の硬度が増加するとともに、比摩耗量は減少する報告がされている⁽⁶⁾。一方、筆者などが作製したパルスバイアス電圧法による DLC 膜は、DC バイアス電圧法による DLC 膜に比べて硬度が低いにもかかわらず比摩耗量が減少する結果を示した。双方の成膜手法による DLC 膜とも水素を含んでおり凝着摩耗の差は小さいと推定される。またどちらの DLC 膜も表面が平滑であることは確認されているのでこの点でのアブレシブ摩耗の差は現れにくいと考えられる。

今回作製したパルスバイアス電圧法による DLC 膜の特長としては、膜中の炭素原子と水素原子の結合形態が異なること。パルスバイアスの on-off 効果で膜が混成構造になっていること、が挙げられる。これらの二つの効果から DLC 膜の内部圧縮応力が緩和されていることが推定され、実際の応力測定によってそれが確認されている。摩擦測定においてはボール材と試験材の間に 0.5 GPa 程度の高いヘルツ応力が加わる。このため、内部圧縮応力が高い場合膜中の微小な不純物粒子などを基点として膜の微小な破壊が生ずる可能性がある。逆に内部圧縮応力が低い場合これらの破壊を抑制できると考えている。

圧縮応力の低い DLC 膜は硬度も低い傾向を示すため、圧縮応力の低い DLC 膜が一義的に比摩耗量が低いと論ず

第 1 表 各種基板の摩擦・摩耗特性
Table 1 Tribological properties of DLC films on various substrates

材 質	DC バイアス電圧法 による DLC 膜		パルスバイアス電圧法 による DLC 膜	
	摩擦係数 *1	比摩耗量 ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)	摩擦係数 *1	比摩耗量 ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)
Si	0.07	6.3×10^{-8}	0.04	3.1×10^{-9}
SCM420	自然はく離		0.04	3.8×10^{-8}
WC-Co	自然はく離		0.03	2.1×10^{-8}

(注) *1: 試験終了時の値を示す。

することはできない。しかし、ある程度の硬度を維持しかつ圧縮応力の低い DLC 膜に対しては、比摩耗量の少なくなる最適条件があると考えている。DLC 膜の内部応力の起源としては、基板材と DLC 膜の熱膨張係数の差から生じる熱応力、薄膜形成過程で表面原子が本来の安定な点からずれた位置に固定され、たい積されていく過程に起因した真性応力、の二つがある。実験ではこの二つの応力の総和が測定される。DLC 膜の応力は膜が附着した基板の変形量から次式のように求めることができる。

$$\sigma = (1/R_2 - 1/R_1) \cdot (E_s / (1 - \nu_s)) \cdot (D_2 / 6d)$$

R_1 : 成膜前の反りの曲率半径 (m)

R_2 : 成膜後の反りの曲率半径 (m)

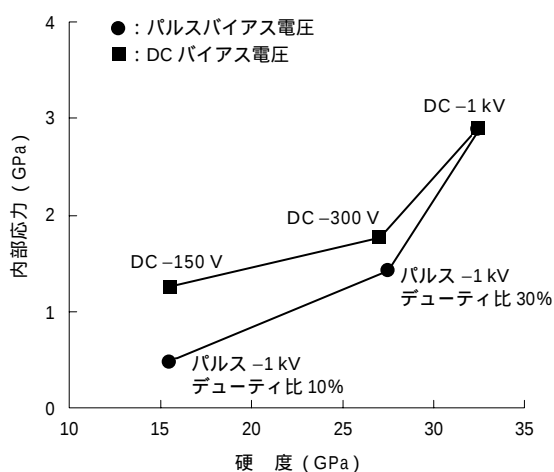
E_s : Si (100) 基板のヤング率 1.3×10^{11}

ν_s : Si (100) 基板のポアソン比 0.279

D : 基板厚さ (m)

d : 膜厚さ (m)

被膜が圧縮応力をもつ場合には、基板に対して膜側が凸状に変形し、被膜が引張応力をもつ場合には基板に対して膜側が凹状に変形する。DLC 膜ではすべてのサンプルで圧縮応力を示した。光干渉計によって基板の反り量を測定し応力を計算した結果、DC バイアス電圧法での DLC 膜では内部応力 2.9 GPa (応力/硬度比 0.090)、パルスバイアス電圧法での DLC 膜ではデューティ比 30%の膜は応力 1.4 GPa (応力/硬度比 0.052)、デューティ比 10%の膜は応力 0.5 GPa (応力/硬度比 0.031) となった。DLC 膜の硬度と内部応力の関係を第 5 図に示す。また比較として DC バイアス電圧 -150 V で作製した DLC 膜は硬度 15.5 GPa、内部応力は 1.3 GPa (応力/硬度比 0.081) を



第 5 図 DLC 膜の硬度と内部応力の関係
Fig. 5 Hardness and internal stress of DLC films

示した。

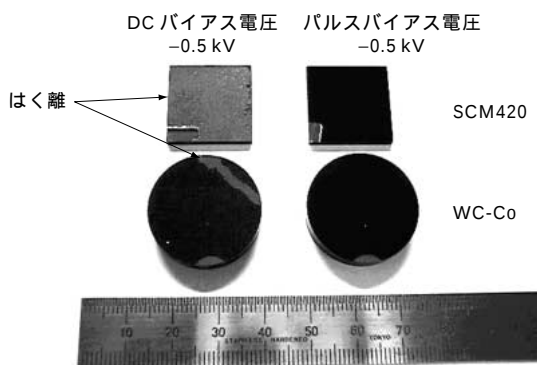
以上の結果、パルスバイアス電圧法による DLC 膜では、デューティ比 10%の場合でも鉄鋼材などに比べ、高い硬度 (15.5 GPa, 1 400 HV) を示し、さらに圧縮応力が低い値を示すことが確認できた。この低応力性が低摩耗性に寄与していると考えている。今回比較のために作製したデューティ比 1%のパルスバイアス電圧法による DLC 膜は、硬度 7.2 GPa、内部応力 0.22 GPa (応力/硬度比 0.031)、摩擦試験時の比摩耗量が $2.9 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ と比摩耗量が増加に転ずる。したがって、パルスバイアス電圧法による DLC 膜であっても低摩耗性を示すための硬度条件があると考えている。

3.4 密着性

内部応力の低さは、高密着性に対しても重要な要素となることが知られている。今回得られた Si 基板上の DLC 膜においてパルスバイアス電圧法によるデューティ比 10%の DLC 膜は 5 N 荷重に耐えた。しかし、DC バイアス電圧法による DLC 膜でははく離が生じた。また SCM420 基板や超硬基板上では、従来 DC バイアス電圧法で直接 DLC 膜を成膜することは難しく、実際に今回の実験においても SCM420 基板と超硬基板上では膜は自然はく離を生じた。しかしパルスバイアス電圧法による DLC 膜では高付着性を示した。第 6 図に DLC 膜の密着性の比較を示す。

4. 結 言

パルスバイアス電圧法を用いた DLC 成膜手法を適用した結果、Si 基板上で荷重 2 N において摩擦係数 0.03 ~ 0.06、比摩耗量 $3.1 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 、荷重 5 N において摩擦係数 0.035、比摩耗量 $2.2 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ を示す極めて摩耗量の低い優れた膜が作製された。



第 6 図 DLC 膜の密着性の比較
Fig. 6 Comparison of adhesiveness for DLC films

— 謝 辞 —

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託を受け、財団法人ファインセラミックスセンターが取りまとめを行った「炭素系高機能材料技術の研究開発」の一環として実施したものである。本研究の実施に当たり多くのご協力をいただいた関係各位に、感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 淵上健児, 和住光一郎, 上松和夫, 佐々 正: 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 石川島播磨技報 第43巻 第4号 2003年7月 pp.109 - 113
- (2) K. Wazumi, Y. Koga and A. Tanaka : Tribological Properties of a-C:H Films on Si Substrate Prepared by Plasma CVD in Pulse-Biased Process Diamond and Related Materials Vol.12 (2003) pp.1 018 - 1 023

- (3) J. Robertson : Deposition Mechanisms for Promoting sp^3 Bondings in Diamond-Like Carbon Diamond and Related Materials Vol.2 (1993) pp.984 - 989
- (4) P. Kodali, K. C. Walter and M. Nastasi : Investigation of Mechanical and Tribological Properties of Amorphous Diamond-Like Carbon Coatings Tribology International Vol.30 No.8 (1997) pp.591 - 598
- (5) A. C. Ferrari and J. Robertson : Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon Phys. Res. B Vol.61 No.20 (2000) pp.14 095 - 14 107
- (6) 財団法人ファインセラミックスセンター: イオンビーム法による化学結合制御技術 平成14年度産業化学技術研究開発成果報告書「炭素系高機能材料の研究開発」2003年 pp.32 - 42