

マイクロ波プラズマCVD法によって作成したDLC薄膜の真空中での挙動と蒸着条件の影響

三木仁 村上理一 米倉大介 金石三

abstract :

DLC films due to their extreme properties have attracted a lot of attention. In this study, the films were prepared on High Speed Steel (SKH2) by microwave plasma assisted CVD method using CH₄. Every friction test under the normal load 2,5N and sliding velocity of 20,25mm/s in high vacuum (5×10^{-5} Torr). The films were analyzed with Raman spectroscopy. The films failed immediately in vacuum due to high friction. Wear volume of DLC coated disks decreased more than that of non-DLC coated disks. Also, hardness of the films is about 600HV.

1. 緒言

固体潤滑技術は、この20年間で相当発達した。固体潤滑剤とは、相対運動中の損傷から保護するため及び摩擦摩耗を減少させるための表面上の薄膜や粉末として使用される物質のことである。工業的に通常の液体潤滑剤が使えない時など、固体潤滑剤が機械装置に對して必要となってくる。真空中で用いられる多くの機械装置は回転及びすべり接觸を伴うので、低摩擦摩耗固体潤滑剤の使用が要求される。[1]

この真空中で現在主に用いられている固体潤滑剤として、MoS₂がある。しかしながら、真空中では優れたトライボロジー特性を示すMoS₂も大気中では、摩擦係数及び摩耗率が真空中より1桁程度高いという欠点がある。ゆえに環境によって左右されないトライボロジー特性をもった固体潤滑剤が必要とされている。最近では、MoS₂に変わる固体潤滑剤としてダイヤモンドライクカーボン (DLC

) が注目されている。

DLC薄膜は、1971年にアイゼンバークらによって初めて合成された。その構造は、ダイヤモンドのような規則正しい結晶構造を持たないアモルファス状態で、この中にダイヤモンドと似た結合の炭素分子が分散したような組織を持っていると考えられている。また、DLC薄膜は高電気抵抗、良好な光學的透明度、化學的不活性、優れた表面状態、高硬度、低摩擦、耐摩耗性というように非常に優れたトライボロジー特性をもっている。にもかかわらず、トライボロジー特性の改善がまだ要求されている。というのは、DLC薄膜の摩擦摩耗挙動が蒸着方法、蒸着パラメータ及び使用される環境に對する依存性が高いからである。[2]例えば真空中で低摩擦を示すものもあれば、高摩擦を示すものもある。これは蒸着方法の違いによるものだ。このようにDLC薄膜に關してはまだはっきり理解されていない部

分も多く、DLC薄膜の適用範囲を拡大するためにも、さらなる研究が必要となってきた。

今回の研究目的はマイクロ波プラズマCVD法によって作成したDLC薄膜の真空中における挙動と蒸着条件の関係を調べることである。この方法による反応ガスとしてメタンを利用した。また基板には高速度工具鋼（SKH2）を使用している。真空摩擦摩耗試験機を用いて高真空中（ 5×10^{-5} Torr）において実験を行った。また、膜質を分析するためにラマン分光分析を行った。

2. 実験方法

2-1膜蒸着

本研究では、マイクロ波プラズマCVD法により工具鋼基板上へDLC薄膜を蒸着させた。試験片には直径20mm、厚さ10mmの工具鋼（SKH2）円板を使用し、マイクロ波（2.45GHz）によってCH₄/H₂の混合ガスを加熱し、それをプラズマ状態に解離させ、チャンパー内に固定した試験片上にダイヤモンド核形成を施し、DLC薄膜を成長させる。[3]チャンパーに入れる前に試験片をアセトンにより15分間超音波洗浄を行なう。また、蒸着条件を表2-1に示している。

2-2トライボ試験

膜の硬度を測定するために微小硬度計（Akashi社製MVK-E3モデル）を用いて大気圧中で行った。基板硬さの影響を減少させるために試験機のピッカーサインデンターでの荷重は10gに保たれた。

高真空中でのトライボロジー特性を調べるために真空摩擦摩耗試験器を使用した。相手材には直径6mmのボールを使用し、基板に接

触しながらすべらせ、決まったすべり距離（30m、100m）での摩擦係数、試験片の摩耗量を測定する。すべり速度20、25mm/s、垂直荷重2、5Nという条件で実験を行った。試験片の摩耗痕直径は11.4mmであった。

高真空において摩擦摩耗試験を行う前に、ボール及びディスクはそれぞれの表面状態をできるだけきれいな状態に保つため10分間アセトンで超音波洗浄された。

ディスク試験片の摩耗量はPCに接続されたプロフィロメータを用いて計算した。摩耗痕の断面積は、それぞれの試験片に対して少なくとも8回測定してその平均値をとっている。その平均断面積に摩耗痕円周を乗じて摩耗量を計算した。

2-3ラマン分光分析

DLC薄膜の場合は、アモルファス構造なので、これらのピークからはずれ、1360cm⁻¹いる。DLC薄膜の場合は、アモルファス構造なので、これらのピークからはずれ、1360cm⁻¹いる。DLC薄膜の場合は、アモルファス構造なので、これらのピークからはずれ、1360cm⁻¹マイクロ波プラズマCVD法により作成したものがDLC薄膜であるかどうかを判断するためにラマン分光法を用いた。ラマン分光器による測定は、炭素系の物質を特定するのに適した方法であり、ダイヤモンド薄膜やDLC薄膜の評価法として最もよく利用される。ダイヤモンドが存在すると、1330cm⁻¹付近にピークが確認でき、グラファイトが存在すると、1570cm⁻¹付近にピークが確認できる。それぞれ、Dピーク、Gピークと呼ばれている。DLC薄膜の場合は、アモルファス構造なので、これらのピークからはずれ、1360cm⁻¹と1500~1600cm⁻¹付近にわずかなピークを示す。

マイクロ波 (GHz)	2.45
温度 (°C)	600
出力 (W)	50
圧力 (Torr)	60
メタン濃度 (%)	8, 10, 15
蒸着時間 (min)	10, 15, 30, 60

表2-1 蒸着条件

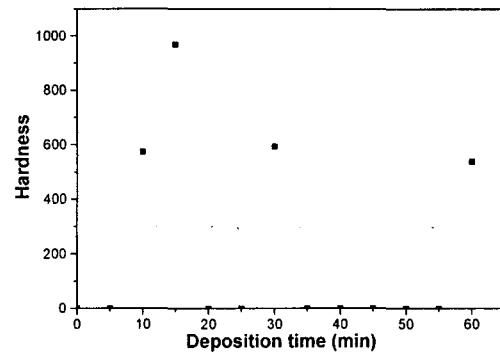


図3-1. 硬度・蒸着時間グラフ

3. 実験結果及び考察

3-1. 膜質

3-1-1. 硬度

膜のビッカース硬さと蒸着条件の関係を図3-1に示す。メタン濃度8%、温度600°C、圧力60、蒸着時間15分という蒸着条件で蒸着させたDLC薄膜の硬度が他の条件で蒸着させたものと比較して高い値になっている。しかし、その他のDLC薄膜は同じような値となっているのがわかる。これは今回の研究で選択した蒸着条件と硬度には関連性がほとんど見られないことを示している一方でこの他にも硬度に影響を及ぼす要因があるということを示している。しかしながら現在の段階ではまだよくわかっていない。ここで、硬度を測定する際に基板の影響を受けているかもしれないことを書き留めておく。この影響を最小限に抑える方法として極めて低い荷重を用いる方法がある。

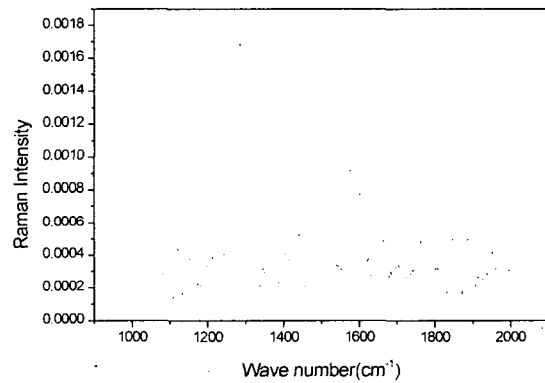


図3-2. ラマンスペクトル (1)

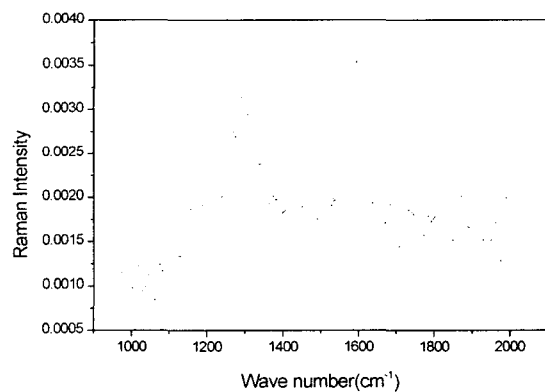


図3-3. ラマンスペクトル (2)

3-1-2. ラマン分光分析結果

メタン濃度8%、温度600°C、圧力60Torr、蒸着時間10分という蒸着条件で作成したDLC薄膜に対するラマン分光分析結果を図3-2に示している。このラマンスペクトルは1300 cm^{-1} 及び1580 cm^{-1} から1600 cm^{-1} 付近にピークを示している。1580 cm^{-1} から1600 cm^{-1} 付近のピークはGピークである。一般的に、DLC薄膜は1360 cm^{-1} 付近でピークを示すが、今回作成したDLC薄膜ではそこから少しずれている1300 cm^{-1} 付近にピークが存在している。他の条件で作成した膜についても同じような結果が得られた。これは膜に含まれる水素割合が異なっていることが原因の一つとして考えられる。またこのピークを示すバンドも少し異なっている。今回の結果ではこのバンドが非常に鋭くなっているのに対して、多くの論文ではもっと緩やかである。[4]現在のところ原因はよくわかっていない。この点については引き続き研究を進め、より詳しく調べなければならない。

メタン濃度8%、温度600°C、圧力60Torr、蒸着時間10分という蒸着条件で作成したDLC薄膜に対するラマン分光分析結果を図3-3に示している。上記に示した結果と異なっているのがわかる。1300 cm^{-1} 付近のピークは変わらないが、このピークを示すバンド幅が1270 cm^{-1} から1360 cm^{-1} 付近までと緩やかな曲線を描いている。このようなスペクトルは典型的なDLC薄膜に対するラマンスペクトルである。

また図3-2と3のラマンシグナル強度を比較すると、Gピークの強度とDピークの強度との比である I_D/I_G がそれぞれ1.89,0.89となっている点が異なっている。この違いの原因はDLC薄膜に含まれる SP_2 、 SP_3 割合に関係している。この割合によってDLC薄膜の性質が決定されるので、この値は非常に重要である。[5]ゆ

えに SP_2 、 SP_3 割合を測定し、強度との関係を明らかにしなければならない。

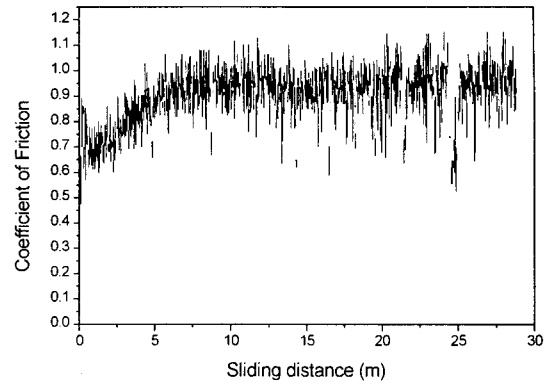


図3-4. 摩擦係数とすべり距離 (1)

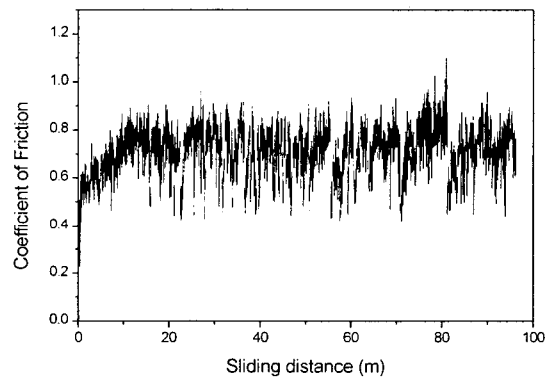


図3-5. 摩擦係数とすべり距離 (2)

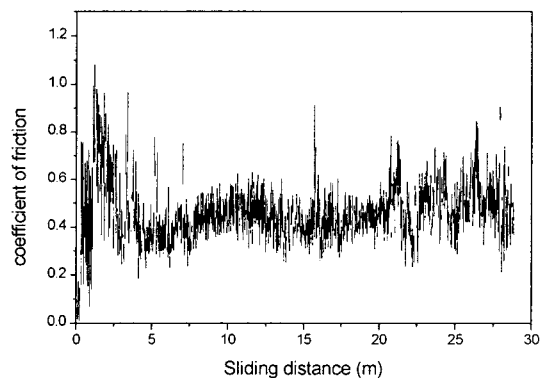


図3-6. 摩擦係数とすべり距離 (3)

3-2. 摩擦摩耗特性

3-2-1. 摩擦係数と蒸着条件

図3-4,5にメタン濃度8%、温度600°C、圧力60Torr、蒸着時間10分という蒸着条件で蒸着させた試験片に対して、それぞれ、すべり速度20、25mm/s、垂直荷重2,5Nという条件で真空摩擦摩耗試験を行った時の摩擦係数を示している。図3-5により高摩擦のため試験が始まってすぐに膜が剥離しているのがわかる。すべり速度、垂直荷重を減少させて行った試験でも同じ結果となった。(図3-4参照)これは今回の研究で作成したDLC薄膜の膜質が悪いということを示している。ゆえにこの膜の膜質を詳しく調べ、なぜ真空中で高摩擦を示すのかを解明しなければならない。また、その他の蒸着条件でも同じ実験を行ったが、図3-4,5と同じような結果になった。これは今回の研究において選択した蒸着条件ではほとんど摩擦という点においては違いがないということを表している。ただメタン濃度8%、入力波300W、圧力60Torr、蒸着時間15分という蒸着条件で蒸着させた試験片に対して、すべり速度20mm/s、垂直荷重2Nという条件で摩擦摩耗試験を行った時の摩擦係数はこれらとは異なる挙動を示している。(図3-6)初期摩擦は高いが滑り距離の増加とともにおよそ1.2という値から0.4という値に減少し、その後は0.4という値で落ちついている。このことから今回選択した蒸着条件以外に膜質に多大な影響を与える要素が存在することがわかる。この要素にはおそらく蒸着中でのプラズマ位置が関係していると思われる。

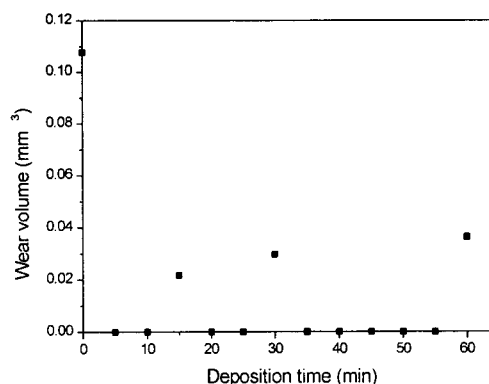


図3-7. 摩耗量と蒸着時間 (1)

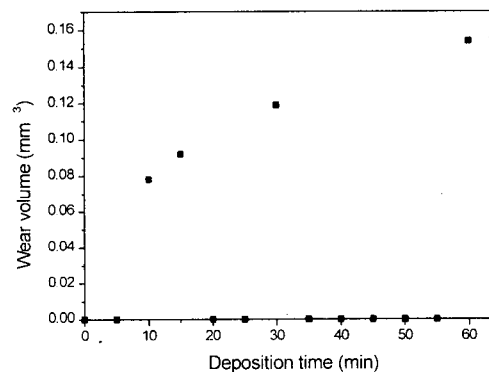


図3-8. 摩耗量と蒸着時間 (2)

3-2-2. 摩耗量と蒸着条件

図3-7,8にメタン濃度8%、入力波300W、圧力60Torr、蒸着時間10, 15, 30, 60分という蒸着条件で蒸着させた試験片に対して、それぞれ、すべり速度20, 25mm/s、垂直荷重2, 5Nという条件で真空摩擦摩耗試験を行った時の摩耗量と蒸着時間の関係を示している。図3-7よりDLC薄膜を蒸着させることで摩耗量は明らかに減少していることがわかる。蒸着時間の増加にともない摩耗量も増加している。また他の条件で行った実験でも同じような結果になった。これは蒸着時間の増加にともな

い、DLC薄膜の膜組織がプラズマによって破壊されている可能性があることを示している。始めはDLC構造をしていた膜組織が破壊され、グラファイトに近い状態になっているのかもしれない。従って、破壊されているかどうかを調べるため、SEMによるDLC薄膜の表面観察を行わなければならない。

3-2-3. 膜質と摩擦摩耗特性

図3-1から図3-5より硬度が高くなると、摩擦係数の挙動に影響があるということがわかる。これは今までに発表された論文での結果と一致している。しかし、摩耗量に関しては、摩擦係数ほど影響はないように思われる。 I_D/I_G 比が摩擦摩耗挙動に影響を及ぼしていることがラマンスペクトルと摩擦摩耗グラフからわかる。しかしながら、この点についてはまだわからないことが多い。したがって、さらに研究を進め解明していきたいと思う。

4. これからの展望

4-1. 水素比の測定

DLC薄膜の膜質に多大な影響を與える水素比の測定を行い、より詳しくこのDLC薄膜の膜質を調べる。水素比を測定する方法として、核反応分析 (NRA)、弾性跳ね返り検出などがある。そして水素比と蒸着条件及び摩擦摩耗特性の関係を調べ、マイクロ波プラズマCVD法によって作成されたDLC薄膜の真空中での挙動に影響を與える蒸着条件が何であるかを突き止める。またプラズマ位置によって水素比がどのように違って来るかも調べる必要がある。なぜならこのプラズマ位置によってDLC薄膜の性質が非常に異なっていることがこれまでの実験結果からはっきりわかっているからだ。

4-2. SP_2 、 SP_3 割合の測定

水素比と同じようにDLC薄膜の膜質に影響を及ぼす SP_2 、 SP_3 割合を測定する。これらを測定する方法として、核磁気共鳴 (NMR)、電子エネルギー損失 (EELS) 法などがある。その後、 SP_2 、 SP_3 割合と摩擦摩耗特性との関係を調べる。また、 ID/IG 比 との関係も調べる。そうすることによって膜質と摩擦摩耗特性の関係をより詳しく調べることができ、摩擦摩耗メカニズムの解明にもつながる。

4-3. SEMによる表面観察

実験結果から蒸着中にプラズマが直接試験片に当たってしまい、DLC薄膜が破壊されているかもしれないという疑問が出てくる。そこでSEMによって表面を観察することで摩擦摩耗試験前の表面状態を調べる。もし、DLC薄膜が破壊されているならば、蒸着装置を改善しなければならない。さらに摩耗痕も観察し、摩擦摩耗によってどのような現象が生じているのかを調べ、摩耗メカニズムを解明する。

4-4. マイクロ波プラズマCVD装置の改善

今回の実験によってプラズマ位置が膜質に多大な影響を與えるかもしれないということがわかってきた。しかしながら現在の装置にはプラズマ位置を制御するバイアス電圧を発生させる機能がついていない。現在の装置では試験片の設置位置によってプラズマ位置を制御しようとしているが、これではほとんど制御できていないのが実情である。したがってより良質なDLC薄膜を蒸着させるためには、プラズマを制御するバイアス電圧を利用する必要がある。

4-5.大氣中との比較

今回は真空中で摩擦摩耗試験を行ったが、大氣中でも同じ実験を行い、真空中での摩擦摩耗挙動とどのように違うのかを比較し、異なる原因を調べる。ただし真空摩擦摩耗試験機と大氣中での摩擦摩耗試験機では構造が異なるため厳密な比較はできない。

References

- [1] T.Krumpiegl, H.Meerkamm, W.Fruth, C.Schaufler, G.Erkens and H.Bohner, Surface coatings and technology 120-121(1999) 555-560
- [2] Eui-Sung Yoon, Hosung.Kong and kwang.Ryeol.Lee, Wear217(1998) 262-270
- [3] D.S.Patil, K.Ramachandran, N.Venkatramani, M.Pandey, S.Venkateswaran, and R.DCunha, Journal of ALLOYS AND COMPOUNDS 270(1998)130-134
- [4] N.Neuhaeuser, H.Hilgers, P.Joeris, R.White and J.Windeln, DIAMOND AND RELATED MATERIALS 9(2000)1500-1505
- [5] P.D.Psyllaki, M.Jeandrn, D.I.Pantelis and M.Allouard, Surface coatings and technology130(2000)297-303