

PBIID法による窒化処理鋼へのDLC成膜における Si系中間層の検討

服 部 悟*

[要 旨]

鋼系部品へのPBIID (Plasma based ion implantation and deposition) 法によるDLC皮膜の密着性向上を図るため、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) を用い種々の成膜条件で中間層を形成した。プロセスガス圧を変えると、中間層の膜質が変化し密着性の向上がみられた。また、原料ガスにCO₂を添加することでDLC皮膜中の水素量を低減し、硬さや膜応力など膜質の変化を試みたが、C-H結合量の減少、C=O結合量の増加が確認されたものの、硬さ等の機械的性質への顕著な変化は見られなかった。

1 はじめに

現在、高い耐摩耗性を求められる鋼部品には窒化処理後にTiNやCrN等のセラミックス系薄膜を成膜することが多い。これら皮膜は高硬度ゆえに耐摩耗性には優れるが、摺動面においては相手材を攻撃し摩耗を促進する場合もある。その点ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon: DLC) 皮膜は高硬度でかつ優れた表面平滑性、低摩擦係数を有することから摺動部材の寿命を延ばし、また無潤滑状態で使用できる可能性があるなど環境対応型表面技術である。しかし機械部品に用いられるような鋼系材料では皮膜の剥離や高面圧での脆弱性が問題となっており、DLCを成膜した部品の信頼性を確保するためには母材との十分な密着性が課題となっている。密着性の改善には、膜応力の低減、母材の強化による皮膜の変形・破壊の抑制、中間層の形成や、イオン注入による母材/皮膜界面のミキシング層形成による異種界面での結合性の向上などが考えられる。

DLCは各種成膜法を用いて種々な膜質が提案されているが、(独)産業技術総合研究所関西センターにおいて開発された、高周波電圧と負パルス

高電圧を重畳したプラズマイオン注入・成膜法 (PBIID法) は、3次元形状への均一な成膜が可能であり、またイオン注入効果による密着性向上が図れることから本課題解決に適した方式である¹⁾²⁾。また、窒化処理は鋼の機械的性質を改善しDLC皮膜の下地を強化する点で有効と考えられ、本研究では窒化処理した鋼部材へのPBIID法によるSi系中間層形成によるDLC皮膜の密着性について検討した。

また、原料に炭化水素ガスを使用する成膜法ではDLC皮膜中に水素原子を含み、その含有量が硬さや膜応力などの膜質に影響する。そこでDLC皮膜中の水素量に影響を与えることを目的に酸素の供給源としてCO₂を用い、皮膜中の水素量の変化や、硬さ、残留応力に及ぼす反応ガスへのCO₂ガスの添加の影響について検討した。

2 実験方法

2.1 窒化処理した鋼材へのDLC成膜の検討

2.1.1 使用装置および供試材

DLCの成膜には、13.56MHzの高周波 (RF) と高電圧パルスをマッチング・重畳回路で合成し、フィードスルーを通して試料に印加するPBIID方式の成膜装置を使用した。(図1)

* 基盤技術課 副主査

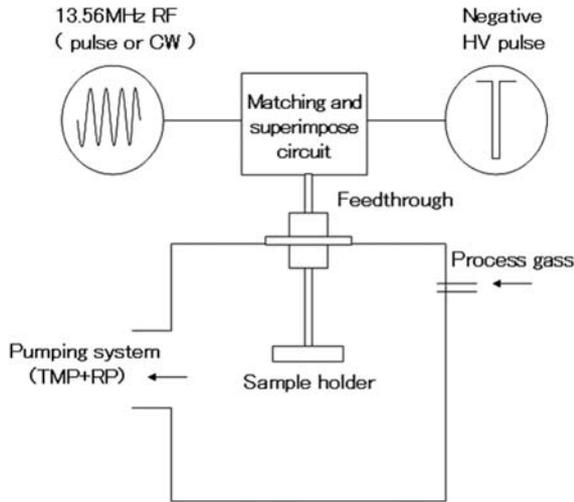


図1 装置模式図

供試材には、調質したSCM435、SKD11、およびSUS304に窒化処理（エジソンハード®処理）を行い、表面に生じる化合物層（ ϵ -Fe₂₋₃N）をそのまま残したものを、ラッピング研磨で除去し拡散層を表面に出したものをそれぞれ用意した。また比

較サンプルとしてSi基板にも同時に成膜した。

2. 1. 2 成膜条件

試験片はアセトンで超音波洗浄し、成膜前には0.5Paアルゴンガスプラズマ中で、パルス電圧-2kVパルス幅10 μ s周波数1kHzで30minクリーニングを行った後、密着性改善のためヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）を用いSi系中間層を形成した。中間層成膜条件は表1のとおり、原料ガス種の混合とプロセス圧力を変えた5種類を検討した。DLCの成膜条件を表2に示す。原料ガスとしてアセチレンを用い、界面での密着性向上を図るため初めの5minは-10kVのパルス電圧を印加し成膜し、そのあと入力電力50W、連続RFで60min、膜厚1 μ mを目標に成膜を行った。これに中間層を形成しないものを加え計6種類の試験片に対してスクラッチテスト（SST-W101 島津製作所）を使用し、負荷荷重変動と試験後のスクラッチ痕観察か

表1 中間層成膜条件

		①	②	③	④	⑤
Time (min)		5				
Gas		HMDSO	HMDSO + 10% C ₂ H ₂	HMDSO + 50% N ₂ → HMDSO	HMDSO	HMDSO
Pressure (Pa)		0.5	0.5	0.05 → 0.5	0.1	0.03 → 0.5
RF	Pf (W)	50				
	Pulse Width (μ s)	50				
	Pulse Interval (ms)	1				
Pulse Bias	Voltage (kV)	-10				
	Pulse Width (μ s)	10				
	Pulse Interval (ms)	1				
Delay (μ s)		100				

表2 DLC成膜条件

Time (min)		5	60
Gas		C ₂ H ₂	
Pressure (Pa)		0.5	
RF	Pf (W)	50	
	Pulse Width (μ s)	50	CW
Pulse Interval (ms)	1		
Pulse Bias	Voltage (kV)	-10	
	Pulse Width (μ s)	10	
	Pulse Interval (ms)	1	
	Delay (μ s)	100	

ら剥離荷重を求め密着性を評価した。(スタイラス先端径：15μm、送り速度10μm/s)

2. 2 反応ガスにCO₂ガスを添加したDLC成膜の検討

2. 2. 1 供試材および成膜条件

基材には20mm×20mmのSiウエハ(100)を用いた。原料ガスにはアセチレンを用い、これにCO₂ガスをマスフローメータ流量でアセチレンに対し0~80%の間で添加した。また成膜速度とプラズマの安定性を考慮してプロセス圧力を0.5Paと2.0Paの2水準で成膜を行った。成膜条件を表3に示す。

2. 2. 2 評価方法

Si基材の一部をCuテープでマスクしておき成膜後剥離し、触針式表面形状測定機および干渉顕微鏡VertScan2.0(R3300HL-Lite 菱化システム)を用いて膜厚を測定し成膜速度を求めた。

成膜したDLC皮膜の硬さをNano Indenter SA2(MTS社)を使用し測定し、残留応力は、成膜前後のSi基板の反りの曲率半径を干渉顕微鏡VertScan2.0で測定し、式(1)のStoneyの式より算出した。

$$\sigma = \frac{E t^2}{6(1-\nu)t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1)$$

E：基板のヤング率 t_s：基板厚さ

t_f：DLC膜厚 ν：基板のポアソン比

R：曲率半径(成膜後) R₀：曲率半径(成膜前)

Siウエハ上に成膜したDLC皮膜をフーリエ変換赤外分光光度計(IRPrestige-21 島津製作所)を使用し、波数600-4000cm⁻¹範囲を透過法でスペクトルを測定した。C-H間の伸縮振動に由来する複数のピークが重なって波数3000cm⁻¹付近に検出されるので³⁾、波数2600-3200cm⁻¹範囲のバックグラウンドを除去した吸光度のスペクトルの式(2)を用いて求めた積分強度から、結合水素量の増減を評価した⁴⁾。

$$\int \frac{A(\omega)}{t} d\omega \quad (2)$$

A：吸光度 t：DLCの膜厚 ω：波数cm⁻¹

3 結果と考察

3. 1 窒化処理した鋼材へのDLC成膜の検討

各試験片に対し中間層を形成せず表2の成膜条件で直接DLCを成膜したところ、SCM435とSUS304の表面化合物層を研磨除去したものは、成膜中および成膜後放置中に剥離が生じた。写真1にSCM435上のDLC皮膜の剥離状況を示す。

図2に各条件で成膜したDLC皮膜のスクラッチ試験結果を示す。いずれの鋼種においても表面化合物層を残したものは、これを研磨除去したもの

表3 DLC成膜条件

Time (min)		30	-
Gas		Ar	C ₂ H ₂ + 0~80%CO ₂
Pressure (Pa)		0.7	0.5, 2.0
RF	Pf (W)	50	50
	Pulse Width (μs)	50	CW
	Pluse Interval (ms)	1	
Pulse Bias	Voltage (kW)	-2	
	Pulse Width (μs)	10	
	Pluse Interval (ms)	1	
	Delay (μs)	100	

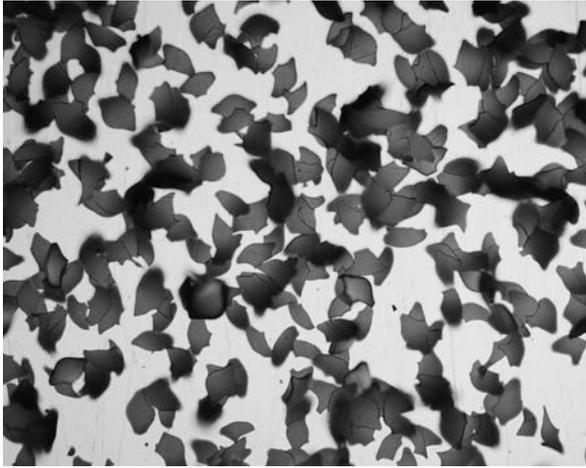


写真1 SCM435上の剥離したDLC皮膜

より低い剥離荷重であった。化合物層を形成するFe窒化物は、鉄原子と窒素原子との結合が安定なためSi系中間層との結合が低いものと考えられる。中間層形成条件により剥離荷重は多少の変化が見られるが、化合物層は完全に除去するのが密着力を上げるためには良いことが分かった。

次に表面化合物層を研磨除去した試験片について、密着性改善のためHMDSOを用いプロセス圧力0.5Paで中間層を形成したところ（表1中間層形成条件①）、DLCを直接成膜したときには剥離が生

じたSCM435やSUS304上にも成膜することができた。SKD 11では剥離荷重が若干向上したが、剥離は母材と中間層の界面で起きており母材と中間層の密着が十分でない。次にHMDSOにC₂H₂やN₂を添加した中間層を試してみたが（条件②③）、密着性が向上する傾向は見られなかった。HMDSOは水素、酸素、炭素、ケイ素から成り、中間層はこれらの元素を含んだ皮膜でケイ素と酸素や炭素は比較的安定な結合をしていると考えられるが、母材と中間層の密着力を上げるためには、ケイ素と母材の鉄原子との結合を増やすことが有効である。そこで、プロセス圧力を0.1Paで中間層を形成した（条件④）ところ、SKD11とSUS304では剥離荷重が約2倍に向上した。プロセス圧力0.5Paと0.1Paで形成した中間層の硬さをナノインデントで測定したところ10GPaと13GPaで硬さが増しており、また図3に示したFT-IRをスペクトルからも結合状態が変化しているものと思われる。圧力を下げたことでイオン衝撃エネルギーが増加し、またHMDSOの分解が促進されたため母材との結合が増加したためと考えられる。

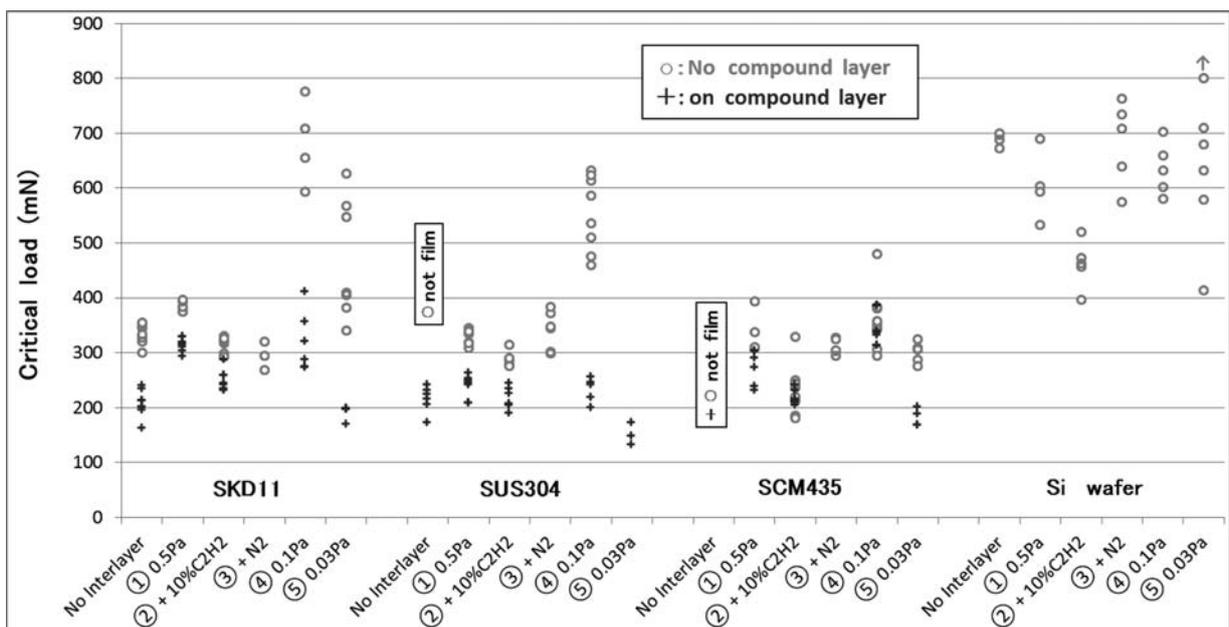


図2 スクラッチ試験臨界荷重

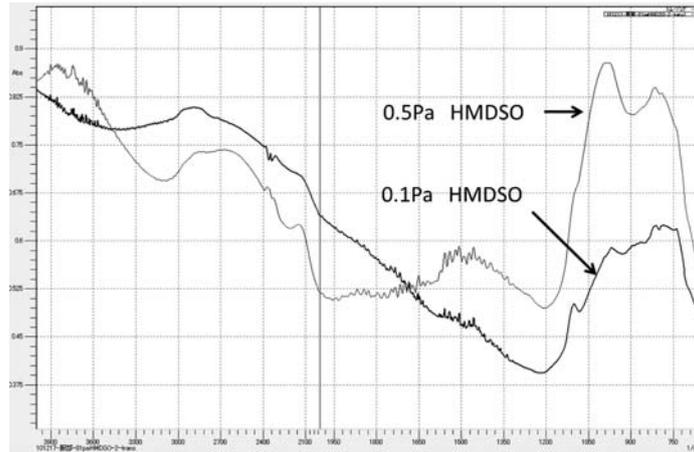


図3 HMDSOで形成した中間層のFT-IRスペクトル

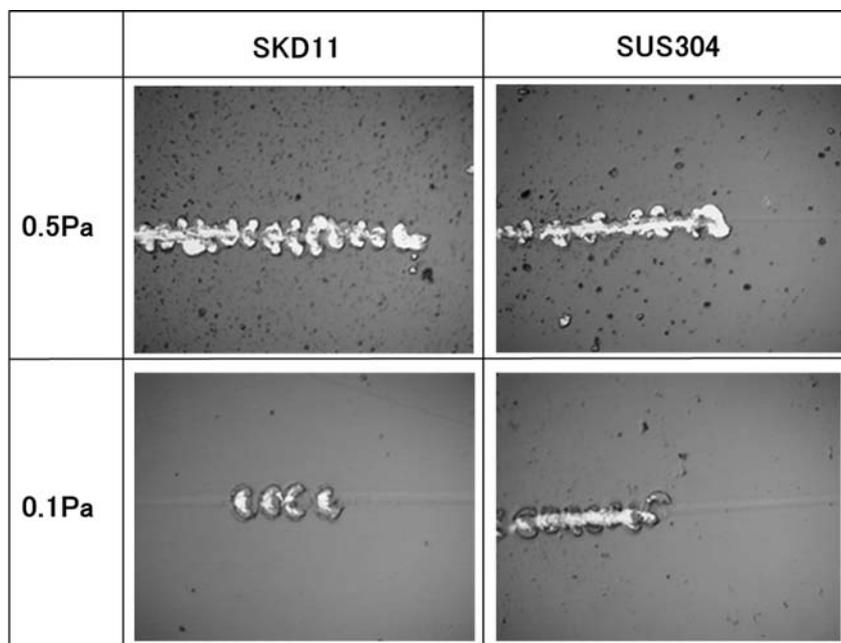


写真2 中間層のプロセス圧力を変えたDLC膜のスクラッチ痕

この試料の剥離面は写真2にみられるように、スタイラス直下では中間層はDLC皮膜ごと剥離しているが両サイドには中間層が残っており、窒化した母材と良好な密着性を持っていることが見てとれる。プロセス圧力を下げると中間層の硬さが増し母材との密着性が向上する傾向がみられたので、HMDSOでプラズマが発生できた限界の0.03Paで中間層の形成を試みたが、プラズマの不安定さが影響したためか剥離荷重はばらついた値となった。

3.2 反応ガスにCO₂ガスを添加したDLC成膜の検討

反応ガスとして用いたアセチレンにCO₂を添加したときの成膜速度を図4に示す。プロセス圧力が0.5Pa、2.0Paの時ともにCO₂添加量に伴って直線的に減少した。C₂H₂の分圧に比例した成膜速度となっていることから、CO₂はDLC皮膜原料にはなっていないと思われる。図5にCO₂の添加に伴う残留応力の変化を示す。プロセス圧力が低いほどRFプラズマの自己バイアス電圧が大きく、成膜中のイオン衝撃エネルギーが大きく作用すると考

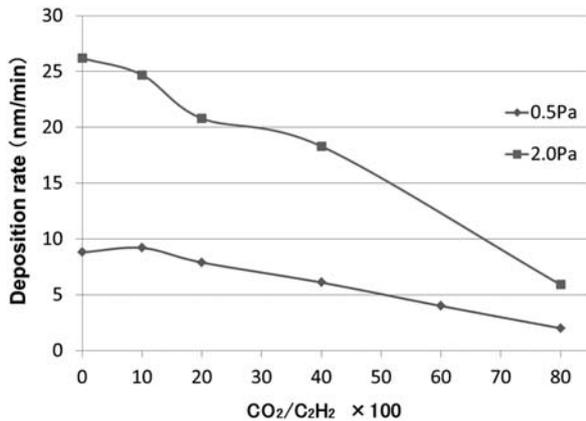


図4 CO₂添加による成膜速度への影響

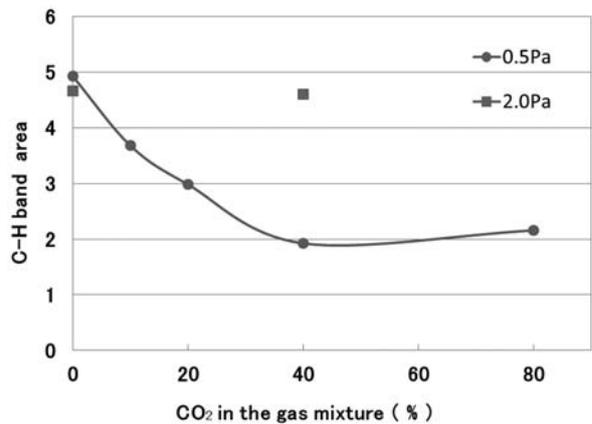


図7 CO₂添加に伴うFT-IR C-Hバンドの変化

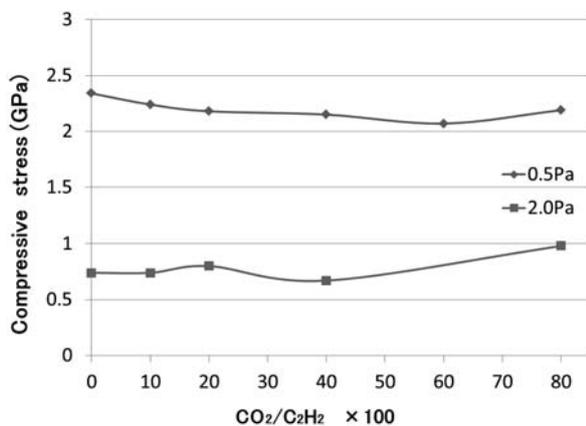


図5 CO₂添加による残留応力への影響

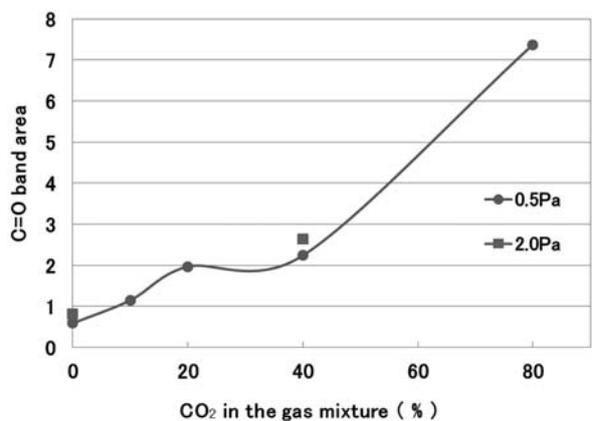


図8 CO₂添加に伴うFT-IR C=Oバンドの変化

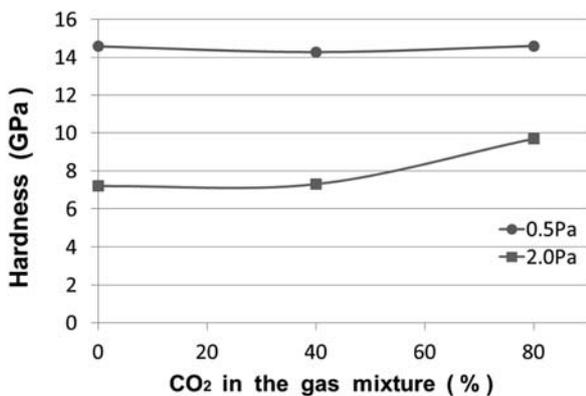


図6 CO₂添加による硬さへの影響

えられるため、0.5Paで2.3GPa、2.0Paで0.74Paの圧縮応力を示した。CO₂添加により残留応力は、プロセス圧0.5Paでは顕著な傾向は見られなかった。プロセス圧2.0PaではCO₂を80%添加したときのみ圧縮応力の増加がみられたが、これは成膜時のプ

ロセス圧力変動が影響したものと思われる。同様のことが図6に示すとおり硬さについても見られ、プロセス圧0.5PaではCO₂添加による硬さの変化は見られず、2.0Paでは80%CO₂添加のみ硬さが増加した。残留応力と硬さには相関関係がみられるとの報告⁵⁾と同様の結果であった。

FT-IR吸収スペクトルのC-HバンドエリアのCO₂添加に伴う変化を図7に示す。C₂H₂のみで成膜したとき、プロセス圧0.5Paと2.0Paでは残留応力や硬さには差がみられたが、C-H結合量は同程度の値となった。プロセス圧0.5Paでは、CO₂添加量に伴ってC-H結合量は減少傾向を示した。DLC皮膜中の水素量が減少すると、硬さ等に変化があると思われたが、残留応力、硬さともに顕著な変化は見られなかった。FT-IRスペクトルの波数1650-

1800の間にあるC=Oに起因する吸収ピークから、C-Hバンドの場合と同じように積分強度を求め図8に示す。プロセス圧力によらずC=O量は同程度の値を示し、CO₂添加量に伴ってC=O量は増加傾向を示した。プラズマ中でCO₂が分解し生じたオラジカル等が炭素と結合し膜中に取り込まれていると思われる。この実験では、CO₂の添加によりDLC皮膜中の水素量を減じ残留応力や硬さのコントロールを試みたが、C-H量の減少やC=O量の増加は確認されたものの、硬さ等の機械的性質の変化としては現れなかった。

4 まとめ

本研究では窒化処理した鋼部材に成膜したDLC皮膜の密着性について、Si系中間層の作成条件を検討した。またDLC皮膜中の水素量に変化を与えることを目的に添加したCO₂の膜質に与える影響について検討したところ以下の結果を得た。

- (1) 下地に窒素化合物層を残したままDLCを成膜したものは、これを研磨除去したものより低い剥離荷重を示した。
- (2) HMDSOを用いて中間層を形成したところ、直接DLCを成膜した時は剥離が生じたSCM435やSUS304上にも成膜できた。
- (3) 中間層形成時のプロセス圧力を変えることで剥離荷重が向上し、0.1Paでは0.5Paで成膜した時の約2倍に向上した。
- (4) アセチレンにCO₂を添加したときの成膜速度は、アセチレンの分圧に比例して減少した。

- (5) CO₂を添加することでDLC皮膜中の水素量に影響を与え残留応力や硬さのコントロールを試みたが、C-H結合量の減少やC=O結合量の増加が確認されたものの、硬さ等の機械的性質の変化は見られなかった。

5 謝辞

本研究は、平成22年度の(独)産業技術総合研究所 地域産業活性化支援事業として実施したものです。研究に協力していただきました(独)産業技術総合研究所 関西センター ダイヤモンド研究ラボ 茶谷原昭義氏に感謝いたします。

(参考文献)

- 1) Y.Nishimura, A.Chayahara, Y.Horino, M.yatsuzuka, Surface and Coatings Technology, 156 (2002) 50
- 2) Y.mokuno, A.Chayahara, Y.Horino, Y.Nishimura, Surface and Coatings Technology, 156 (2002) 328
- 3) G. Gottardi, N. Laidani, R. Bartali, V. Micheli, M. Anderle, Thin Solid Films 516 (2008) 3910
- 4) M. Veres, M. Koos, I. Pocsik, Diamond and Related Materials 11 (2002) 1110
- 5) 三木靖浩, 足立茂寛, 西村芳実, 杉原雅彦, 堀野裕治, 奈良県工業技術センター研究報告, vol.31 (2005) 10