

論文

イオン化蒸着法による窒素含有 DLC 膜の生成

森河和雄* 三尾 淳* 仁平宣弘*

Preparation of nitrogen-containing DLC films by ionized evaporation

Kazuo MORIKAWA, Atsushi MITHUO and Nobuhiro NIHIRA

Abstract It was attempted to deposit nitrogen-containing diamond-like carbon (DLC) films from vaporized benzene (C_6H_6) and nitrogen gas as source materials, and the deposition condition, nitrogen content and film characteristics were investigated. Although the concentration ratio of nitrogen to carbon and hydrogen in the films could be controlled by means of the flow ratio of nitrogen to C_6H_6 , and it was at a maximum at 0.16. The deposition rate was decreased with the increasing the nitrogen flow ratio. The deposited films had as fine a structure as an amorphous structure without any precipitations, and Raman spectra from them had a broadening peak at 1560 cm^{-1} with a shoulder at 1390 cm^{-1} and showed non-symmetric shapes peculiar to DLC. Although the internal stress of the nitrogen-containing DLC films was the compressive, it was half that of the DLC films deposited by ionized evaporation.

Keywords Ionized evaporation, Nitrogen, Carbon film, DLC, Internal stress

1. はじめに

イオン化蒸着法によって生成される DLC 膜は水素を含有した水素化非晶質炭素膜であり、機械的、化学的などの様々な優れた特性を持つことから幅広い応用が検討され、既に一部で実用化されている。しかし、この膜は硬質であるため耐摩耗性を有する摺動部材として用いられた場合、相手材を摩耗損傷させてしまったり、部分的な剥離により、剥離片が双方の摺動面を著しく損傷したりするといった問題も生ずることがある。これらの要因から、より軟質で、かつ、摩擦係数の低い薄膜の開発も必要とされている。

ここで、窒素を含有する炭素系膜については、計算上超硬質膜として期待される $\beta\text{-}C_3N_4$ 膜等の生成に関する研究が近年盛んに行われてきたが¹⁻⁶⁾、非晶質の炭素系膜中に窒素が含有された場合には硬さが低下する傾向があることが報告されている⁷⁾。

そこで本研究においては、より軟質で低摩擦係数を有する膜として、窒素を含有する DLC 膜に着目し、イオン化蒸着法による DLC 膜中にさらに窒素を添加した DLC 膜の生成を試み、窒素含有量を制御した膜の生成とその特性について検討した。

2. 実験方法

窒素含有炭素膜の生成に用いたイオン化蒸着法は、原理的には Weissmantel⁸⁾らによるもので、装置の構成を Fig.

1 に示す。フィラメントからの熱電子をグリッドにより加速し、その電子衝撃によって反応ガスをイオン化する。反応ガスイオンはバイアス電圧を負荷した水冷基板上に到達して膜を堆積させる。反応ガスには C_6H_6 (99.5%) 気化ガスと N_2 ガス (99.99%) を用い、流量比を変化させて成膜を行った。成膜時の N_2 ガス流量比 $N_2/(C_6H_6+N_2)$ は 0.50, 0.67, 0.83, 0.91, 0.95 とした。鏡面研磨した基板には、あらかじめ有機溶剤中で超音波洗浄および真空槽内での Ar^+ スパッタリングをガス圧力 $1 \times 10^{-1} Pa$ 、基板バイアス電圧 1000V、基板電流密度 $2.1 \times 10^{-7} A/mm^2$ にて

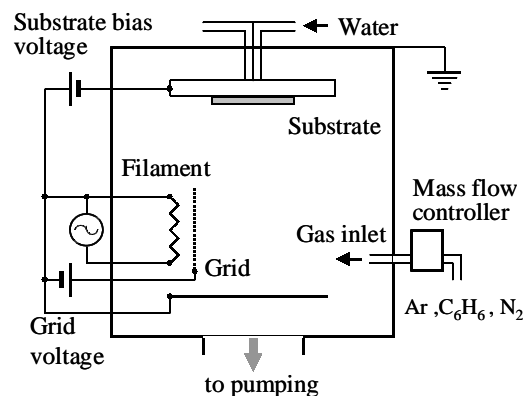


Fig.1 Schematic drawing of ionization deposition apparatus.

*表面技術グループ

600s 行った。成膜は全ガス圧力を熱陰極電離真空計により 1×10^{-1} Pa とし、グリッド電圧を 90V 一定、基板バイアス電圧 500-2000V、基板電流密度 2.1×10^{-7} A/mm² にて 3.6ks 行った。

膜の組成は EDS および XPS を併用して求め、構造評価は TEM による組織観察と制限視野電子回折、およびラマン分光法(波長 514.5nm)によった。膜厚の測定については成膜時のマスキングによる段差を用いた。このとき膜の弾性変形を考慮してレーザー顕微鏡を用い非接触で行った。また、膜の内部応力測定を行った。測定は 0.6mm 厚の Si 基板を用い、成膜前後の基板のたわみ量を表面粗さ計で測定して、その変化量から応力を算出した⁹⁾。膜の機械的特性評価として、超微小押し込み硬さ試験、ボールオンディスク摩擦摩耗試験を行った。超微小押し込み硬さ試験は稜間角 115 度のダイヤモンド三角錐圧子(Berkovich 圧子)を用い、押し込み荷重 490mN にて最大押し込み硬さを測定した。摩擦摩耗試験においては、相手材であるボールには 6mm の SiC を用い、負荷荷重 19.6mN、回転半径 10mm、回転速度 1,200rpm にて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 膜組成と成膜速度

各条件においてイオン化蒸着を行い、全ての条件で膜の生成が確認された。各 N₂ ガス流量比 N₂/(C₆H₆+N₂)において基板バイアス電圧 1000V で生成した膜の N 組成比 N/(C+N)および成膜速度を Fig.2 に示す。膜組成に関して、一般に炭化水素系原料から成膜される DLC 膜は膜中に H が含有されている。本実験で用いたイオン化蒸着法により C₆H₆ 等の炭化水素系反応ガスを用いて生成した膜についても H が含有することは既に確認している¹⁰⁾。本実験においても C₆H₆ を反応ガスとして用いており H の含有が予測され、XPS における C1s スペクトルにはそれを示唆

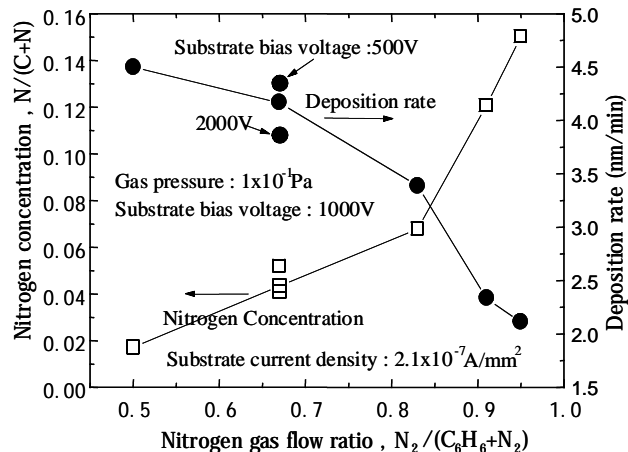


Fig.2 Estimated nitrogen concentration in the films and deposition rate versus nitrogen gas flow ratio.

するシフトが認められた。しかしながら、現時点で H の定量が十分でないことから、ここでは C と N の組成比にのみ着目した。

図に示されるように、N₂ ガス流量比の増加にともない膜中に含有される N 量が増加している。しかしながら、膜中に含有される N 組成比は流量比 0.5 において 0.02 程度であり、成膜時のガス組成に対して膜中に含有される N は非常に少ない。グリッド電圧を 90V 一定に設定しており、この条件下で C₆H₆ に比べて N₂ のイオン化量は約 1/5 であることから成膜に関する原子数が少ないこともあるが、基本的な膜の形成において N₂ による膜の形成は常温では考えられず、あくまでも C₆H₆ による DLC 膜の生成が主体で、その過程で N が反応して膜中に含有されると考えられる。さらに、N は DLC 構造を保存しつつ含有されるため、その量は限定されたものであると推察される。Saitoh らは ECR プラズマにより CH₄ と N₂ を用いて同様な膜の生成を試みているが、N はベンゼン環状の C と結合するか、C のネットワーク構造中のダングリングボンドを終端させるような状態で含有され、N 組成比で 0.09 程度が限界であるとしている⁷⁾。本研究においては、N₂ ガス流量比と膜中 N 含有量に関して、組成比で 0.06 程度を境界として各組成比領域で比例関係を有するような傾向が認められる。このことから、N の含有機構が両者で異なることも予測できるが、詳細については今後の課題である。

また、成膜速度については、N₂ ガス流量比の増加にともない低下する。成膜速度には、基板へ到達するイオンやラジカルの密度、形成される膜の組成・密度、全ガス圧、イオンエネルギーによるスパッタリング効果など多様な要因が相互に関連する。上述のように C を主体とした膜が形成される過程で N が含有される場合、C₆H₆ 分圧が成膜速度に顕著な影響を及ぼすものと推察された。ここで、C₆H₆ ガス流量比でみた場合に、成膜速度と比例関係を示さない。

本研究では、反応ガスのイオン化量をほぼ一定に保つため、熱陰極電離真空計により全ガス圧の測定圧力を一定とした。この測定法ではガス種により感度係数が異なるため、実際には全ガス圧は測定値と異なる。しかしながら、実際の C₆H₆ ガスの流量と成膜速度との間には良い相関が認められた。

また、図中には N₂ 流量比 0.67 で基板電圧 500V および 2000V にて成膜した際の膜組成と成膜速度も示した。このとき膜組成的には大きな差異や傾向は認められないが、成膜速度に関しては高基板バイアス電圧ほど成膜速度が低下する傾向が認められた。これは、成膜時に膜最表面に飛来するイオンの運動エネルギーによって、膜がスパッタリングを受けるため、高基板バイアス電圧ほど膜の

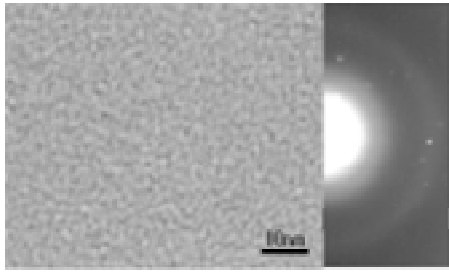


Fig.3 Transmission electron micrograph of nitrogen-containing diamond-like carbon films.

(N/(C+N)=0.043, Substrate bias voltage: 1000V, substrate current density: $2.1 \times 10^{-7} \text{A/mm}^2$)

形成速度が低下するものと理解された。

3.2 膜の構造

現在までに、様々な手法で同様な膜が成膜されているが、そのほとんどがアモルファス状である。しかし、中には膜中に微細結晶が観察され、これらの解析結果が $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の構造に一致するとの報告もなされている⁹⁾。

本研究で得られた膜の TEM 組織の一例として、N 組成比 0.043 についてその明視野像および制限視野電子回折図形を Fig.3 に示す。膜は均一な組織を呈していた。全面に非晶質相に由来するノイズ状の位相コントラストが観察され、結晶相など析出物は確認されなかった。また、制限視野電子回折図形においても、これら膜が非晶質単相膜であり、N を含有しない DLC 膜と類似した構造を有することが示唆された。

Fig.4 に基板バイアス電圧 1000V で生成した各 N 組成比の膜のラマンスペクトルを示す。それぞれの膜はラマン活性を示し、しかも、各ラマンスペクトル強度には大きな差は認められなかった。ここでは、それぞれピーク最大値で規格化して示した。ここに示されるように、各条件にて生成された膜のラマンスペクトルは DLC 膜に典型的に出現する形状であり、いずれも 1560cm^{-1} 付近を中心として 1390cm^{-1} 付近にショルダーを持つ非対称なスペクトルを示している。これら 2 つのピークは、それぞれ G (graphitic) バンドと D (disorder) バンドに対応し、これら膜がダングリングボンドや水素終端が少数存在する短距離秩序構造 (SRO) が集合して中距離秩序構造 (MRO) を形成している⁷⁾ことが示唆された。

図からこれらのスペクトルでは N 組成比の増加とともに 1390cm^{-1} 付近にショルダーが高くなっている。それぞれ G および D バンドにピーク分離したしてみると、N 組成比の増加に伴い D バンドのピーク領域が増加して G バンドは減少する。また、ピーク中心位置は D バンド、G バンドともに高波数側にシフトする。これら現象に関しては、MRO の膨張など諸説存在するが、現時点で明確な

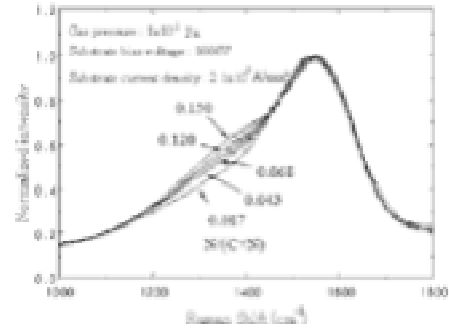


Fig.4 Raman spectrums of various nitrogen-containing diamond-like carbon films.

結論は出されていない。さらに、ここでは D および G バンドの 2 本のピークでピーク中心が移動できるものとして検討したが、4 本のピークが存在し、しかも、ピーク位置を固定すべきとの見解¹⁰⁾も存在する。このように、これらラマンスペクトルの詳細な解釈については今後の検討を要する。

3.3 膜の内部応力

膜の内部応力の発生原因としては、一般に次の 2 つの過程が考えられている。すなわち、(1)生成過程における熱的な変化に起因するもので、膜生成中に基板および生成中の膜の温度上昇が生じ、冷却過程において両者の熱膨張の差により膜中に応力が発生する熱応力と、(2)膜の生成過程において格子欠陥などの導入により必然的に膜中に発生する真応力とに分類される。

本実験で用いたイオン化蒸着法においては、膜生成中の基板は水冷されているが、熱電子放出のためのフィラメントからの輻射、および、高エネルギー粒子の衝突による温度上昇が予想されるものの、その温度変化は 50K 程度であり、計測された応力値はほぼ真応力によるものと考えた。Fig.5 に N 組成比の膜について応力を測定した結果を示す。ここで、膜の内部応力は全て圧縮の応力で

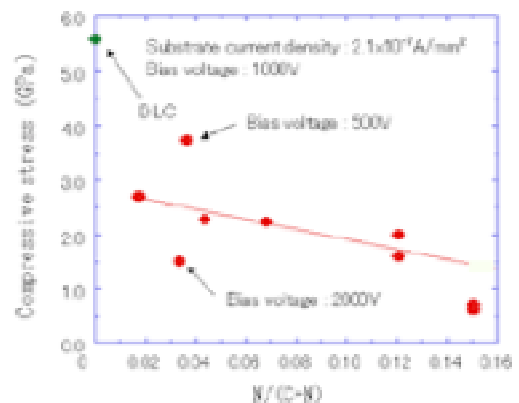


Fig.5 Relationship between internal stress and nitrogen concentration for diamond-like carbon films.

あったため通常は負の値であるが、ここでは圧縮応力として表記した。図に見られるように N を微量に膜中に含有することによって N を全く含まない DLC 膜に比べて、膜の内部応力は約 1/2 にまで急激に減少する。また、N 組成比の増加に伴い、若干の応力低下が認められた。

また、基板バイアス電圧 500V と 2000V の結果も総合すると、基板バイアス電圧の増加とともに膜の内部応力が大きく減少している。この要因については、現状では明確でないが、N を含まない DLC 膜では高基板バイアスによる膜応力の低下は、成膜時の高加速イオンの衝撃により、表面近傍での温度上昇に伴う構造緩和によると推察しており、この場合においても同様な現象が生じているものと考えられた。

3.4 硬さと摩擦係数

各組成の試料について超微小押し込み硬さ試験を行った結果を Fig.6 に示す。ここでは、所定の加重による最大押し込み深さから硬さを算出している。N 組成比の増加とともに硬さが低下する傾向を示した。このときの最大押し込み深さに関して、膜厚の 1/10 以上の押し込み深さを示している場合があったが、本実験では、より軽加重での試験においてもその傾向は変化しないことから、周囲の振動等に極大影響されない測定加重を選択した。

また、基板バイアス電圧依存性をみると、その傾向は前述の膜の内部応力と同様な傾向を示している。ほぼ同様な組成を持つ膜においては、膜の硬さは内部応力に依存する傾向を持つものと推察された。さらに、N 組成比が異なる場合には、内部応力の変化に比べて大きく硬さが異なっている。したがって、この場合には膜の組成依存性が大きいものと推察された。これらに関する構造的な要因は明確となっていないが、塑性流動性の観点からの検討が必要である。

摩擦摩耗試験においては、N 組成に関わらず N を含有しない DLC 膜と同様な低摩擦係数を示した。

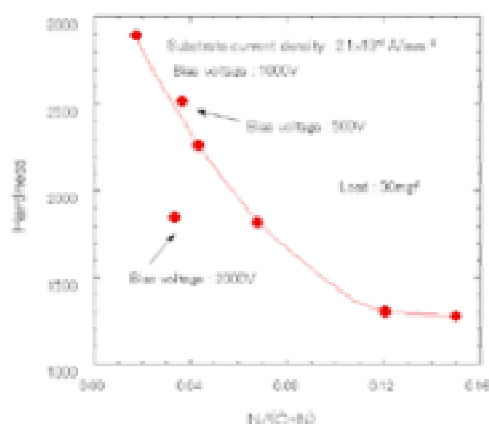


Fig.6 Relationship between hardness and nitrogen concentration for diamond-like carbon films.

4. まとめ

本研究では、 C_6H_6 の気化ガスと N_2 ガスを原料としたイオン化蒸着法により、窒素含有 DLC の生成を試み膜生成条件と窒素含有量およびその膜の特性について検討した。

窒素流量比($N_2/(C_6H_6+N_2)$)により DLC 膜中に含まれる窒素組成比($N/(C+N)$)の制御が可能であるが、その窒素組成比は多くとも 0.16 以下であった。

成膜速度は窒素流量比の増加に伴い低下した。

得られた膜は全て析出物等の認められない非晶質の均一な組織を呈し、ラマンスペクトルも $1560cm^{-1}$ 付近を中心として $1390cm^{-1}$ 付近にショルダーを持つ DLC 特有の非対称なスペクトルであった。

膜の内部応力は全ての圧縮応力を持つが、その応力はイオン化蒸着法により生成した DLC 膜に比較して約 1/2 であった。

膜応力による剥離を防止するために、微量の窒素を含有することは効果的であると予想された。

参考文献

- 1) A.Y.Liu and M.Lcohen : Science 245, 841 (1989).
- 2) A.Y.Liu and M.Lcohen : Phys. Rev. B41, 10727 (1990).
- 3) J.Martin-Gil, F.J.Martin-Gil, M.Sarikaya, M.Qian, M.Jose-Yacaman and A.Rubio : J.Appl. Phys. 81, 2555 (1997).
- 4) Y.Guo, W.A.Goddard III : Chem. Phys. Lett. 237, 712 (1995).
- 5) Y.Zang, Z.Zhang and H.Li : Appl. Phys. Lett. 68, 634 (1996).
- 6) K.Ogata, J.F.D.Chubaci and F.Fujimoto : J. Appl. Phys. 76, 3791 (1994).
- 7) Hidetoshi saitoh, Toru Inoue and Sigeo Ohshio ; Jpn. J. Appl. Phys. 37, 4983 (1998).
- 8) C.Weissmantel, K.Bewilogua, K.Breuer, D.ietrich, U. Ebersbach, H.-J.Erler, B.Rau and G.Reisse: Thin Solid Films, 96, 31 (1982).
- 9) 日本学術振興会薄膜 131 委員会編:薄膜ハンドブック, 334 (1983).
- 10) 森河和雄:表面技術協会第 84 回講演大会要旨集 109 (1991).
- 1) 渡辺博, 高橋勝緒, 岩木正哉 : Ionics 20, No.3, 43 (1994).

(原稿受付 平成 13 年 8 月 3 日)