

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：33302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820014

研究課題名(和文)デュアルプラズマを使った高耐熱性金属/DLC複合膜の創製とそのメカニズムの解明

研究課題名(英文) Understand the mechanism and development of metal composite DLC films for high heat resistance utilizing dual-plasma

研究代表者

池永 訓昭 (IKENAGA, NORIAKI)

金沢工業大学・工学部・講師

研究者番号：30512371

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：DLC膜の耐熱性(酸化開始温度)は約400℃といわれており、他の硬質膜に比べて耐熱性が低いことが指摘されていた。そのためDLC膜は優れた機械的特性を有しているにもかかわらずその応用範囲に制限があった。一方、著者はDLC膜にSiを添加することで耐熱性が改善できることを見出してきた。これらの背景をもとに、本研究では650℃以上の高温環境下でも従来の機械的特性を損なうことなく使用できるSi添加したDLC膜の開発を行なった。その結果、微量のSiの添加によって約800℃の耐熱性を実現できること、耐熱性を付与できるSi添加率は10～12.5at.%の範囲のみであることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The heat-resistance of a DLC film was about 400 oC, and it was been pointing out lower than the temperature of the other hard coating films. Therefore the application field was restricted by the temperature even though a DLC films has excellent mechanical properties. On the other hand, an author has found that a heat-resistance can be improved by adding Si to a DLC film. In this study, the Si added DLC films which can maintain at conventional mechanical properties of DLC film under condition of temperature at 650 oC or above is developed. As a results, an author clarified that the Si addition DLC films can be realized of high heat-resistance of 600 oC by addition of a small amount of Si, and that the heat-resistance can be shown only at a range of 10-12.5 at.% of Si dopant ratio.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：高耐熱性 DLC膜 摩擦係数 膜硬度 Si添加率

1. 研究開始当初の背景

DLC(Diamond Like Carbon)膜は機械的特性(硬度、摩擦摩耗特性など)が他の硬質膜と比べて優れていることが既に多くの研究報告によって明らかにされており、それらの特性はTiAlNに代表される機能性硬質膜よりも優れているため工業応用も盛んに行われている。しかし、DLC膜の耐熱性が低い(約400)ことは以前から指摘されていた。DLC膜の耐熱性を改善するために、膜中の水素量を低減することで650の耐熱性は実現されているものの、TiAlN膜(約800)と比べると未だ不十分である。それゆえにDLC膜は優れた硬質膜として期待されながらも他の硬質膜の代替材料になりえていない。それにもかかわらず、今日でも精力的に研究がなされ、その応用分野が日々拡大しているのは低摩擦で低摩耗の機能性が産業応用上非常に魅力的であることを示している。このような背景の中、DLC膜中にSiを数at.%添加することで800でも摩擦係数が劣化しないことを予備実験で確認した。その原因として膜中で熱的に安定な微結晶が形成されていると推察はできるものの、耐熱性の改善につながる決定的な根拠が得られていない。そこで本研究では膜中の微結晶の存在を確認することで耐熱性が改善するメカニズムを明らかにする。また、SiだけでなくCと結合して微結晶を形成しやすい種々の金属(例えばW、Tiなど)元素とDLCの複合化によって劇的な耐熱性の改善を試みることで、耐熱性に優れた硬質膜で知られるTiAlN膜の耐熱温度(約800)を大幅に上回る1000を実現し、高温環境下でも機械的特性を損なわない高耐熱性金属/DLC複合膜を創製する。金属元素との複合化によって他の硬質膜の代替材料を産業界に提供できるだけでなく、熱伝導度も改善できるため、例えば複合膜の厚さ方向と面方向で熱伝導度が異なる多様な高熱伝導性金属/DLC複合膜の創製も可能となる。本研究で耐熱性改善のメカニズムを解明するにあたり、Siあるいはその他の金属をDLC膜中に添加する方法としてスパッタ成膜を用いる。将来的に産業応用を視野に入れた場合、スパッタ成膜では密着強度の低さが懸念されるため、これまで開発してきた密着強度に優れたDLC膜を成膜できるプラズマイオン注入成膜(PBII&D)法を用いる。これらの複合化によってスパッタ成膜(金属供給)とPBII&D(DLC成膜、密着強度改善)を同時に行うことができ、かつ密着性に優れた複合膜成膜技術を提供できると考えている。この場合スパッタ用とPBII&D用の2つのプラズマ(デュアルプラズマ)をそれぞれ独立に制御することが技術課題となるが、予備実験の結果から実現性が高いものと考えている。

2. 研究の目的

本研究ではSi添加DLC膜の耐熱性が改善した原因の解明および耐熱温度1000の

金属/DLC複合膜の実現、デュアルプラズマを用いた金属/DLC複合膜成膜プロセスの開発の2つの課題に取り組む。はCターゲットと金属(当面はSiを使用)チップを使ったDCスパッタで種々のSi添加率の試料を作製し、高温熱処理した後の摩擦係数および膜硬度から耐熱性発現を確認する。はの結果を踏まえて産業応用可能な金属/DLC複合膜を提供するための成膜プロセスを開発する。具体的には既存のPBII&D装置にスパッタ源および広範囲にdutyを調整できるパルス電源を組み込んだ装置を試作する。ここで、デュアルプラズマの安定生成・維持に関しては、予備実験で実現にめどがついているので、ここではその確認および装置構成の最適化を行なう。本研究で作製する種々の複合膜の硬度、摩擦係数、ラマンスペクトルの評価結果から耐熱性を判断する。

3. 研究の方法

Si添加DLC複合膜の作製

予備実験で耐熱性が確認されたSiを添加元素とし、その機械的特性を評価する。この時点では密着強度は重要ではないため、すでに複合膜の作製に成功しているDCマグネトロンスパッタ成膜で成膜する。予備実験でも使用したDCマグネトロンスパッタ成膜を用いて、種々の濃度に調整したSi添加DLC複合膜を作製する。Siの添加率測定にはエネルギー分散型X線分光装置(EDX)を用いる。

複合膜の耐熱温度の確認と機械的特性評価

作製した複合膜を各種温度(400~1000)で熱処理した後の摩擦係数、膜硬度を評価して耐熱性を確認する。摩擦係数と膜硬度の測定は外部機関で評価装置を借用して行なう。耐熱性が確認できた複合膜のラマンスペクトルを測定し、従来のDLC膜を熱処理した時に見られるグラファイト化(1580cm⁻¹にピークが出現)が測定される温度を確認する。これらの摩擦係数、膜硬度、ラマンスペクトルの結果が従来のDLC膜と同等であったものの熱処理温度を耐熱温度とする。

スパッタリング/プラズマイオン注入成膜複合装置の開発

Siをはじめ各種金属をDLC膜に比較的容易に添加でき、かつ密着性に優れた金属/DLC複合膜を製膜するための成膜装置の開発を行う。本研究では金属添加機構としてスパッタリング成膜機構、密着性を改善する機構としてPBII&D機構の両方を備えた複合成膜装置を開発する。通常これらの機構にはそれぞれ独立したプラズマを生成する必要があるが、これらのプラズマを同時に生成すると互いに干渉することが問題であった。これまでに同一チャンバー内に生成された異なる2つのプラズマ(デュアルプラズマ)を電氣的に隔離できることを予備的な実験で確認して

おり、本研究では成膜装置の製作とプラズマの隔離を確認するとともに、デュアルプラズマを用いて金属/DLC 複合膜を作製し評価を行う。プラズマイオン注入成膜装置に2インチのマグネトロンスパッタリング源および広範囲に duty を調整できるパルス電源を組み込んで基本的な装置構造を完成させる。プラズマイオン注入成膜法で作製する DLC 膜の成膜速度から、DLC 膜中の金属添加率を適度に調整するために必要なスパッタ成膜速度を概算で求めて2インチ型のスパッタ源を選定した。

4. 研究成果

Si 添加 DLC 複合膜の作製

図1に示す Si 添加 DLC 複合膜スパッタ成膜装置を用いて種々の Si 添加率に調整した試料を作製した。Si 添加 DLC 複合膜成膜装置は DC マグネトロンスパッタリング機構と試料表面クリーニング機構を備えており、チャンバー上部には Cr を 2 μ m 成膜した Si 基板 <100> (10mm \times 15mm) を設置して種々の Si 添加 DLC 膜を成膜する。チャンバー下部には DLC 成膜用の炭素ターゲットを設置している。炭素ターゲット上に Si チップを円周上に配置し、設置するチップの数を調整することで DLC に添加する Si 添加率を調整できるようにした。スパッタ成膜は圧力 0.2Pa, Ar 流量 2sccm の雰囲気中で DC マグネトロンスパッタによって成膜し、膜厚が 250nm 一定となるように成膜時間を調整した。

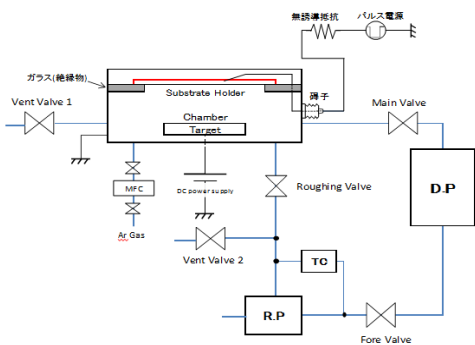


図1 Si 添加 DLC 複合膜成膜装置概略図

成膜した Si 添加 DLC 膜の Si 添加率と設置した Si チップ総面積の関係を図2に示す。DC マグネトロンスパッタ成膜の特徴でもある直線性が確認でき、スパッタリング条件と設置する Si チップの面積を調整することで比較的容易に Si 添加率を調整できることがわかる。このデータをもとに耐熱温度確認用試料として0~19at.%の範囲の Si 添加 DLC 膜を作製した(表1)。

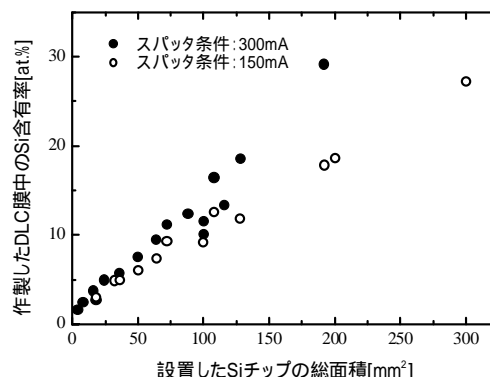


図2 設置した Si チップの総面積と DLC 膜中の Si 添加率の関係

表1 作製した Si 添加 DLC 膜の Si 添加率

試料 NO	Si 添加率 [at.%]
F0	0
F6	4.6
F7	7.2
F1	8
F2	9
F4	10
F5	11
F8	13.6
F9	19

複合膜の耐熱温度の確認と機械的特性

評価

作製した各種 Si 添加 DLC 膜をマッフル炉で 400 ~ 1000 の雰囲気中で 30 分間熱処理し、摩擦摩耗試験機 (FPR-2100, レスカ社製) で摩擦係数を測定した結果を図3に示す。熱処理をおこなっていない試料 (as depo.) は Si 添加率に関係なく 0.1 ~ 0.2 の低い摩擦係数を示しており、DLC 膜への Si 添加に伴う摩擦係数の劣化は見られないことがわかる。DLC 膜に Si を添加することによって摩擦係数が

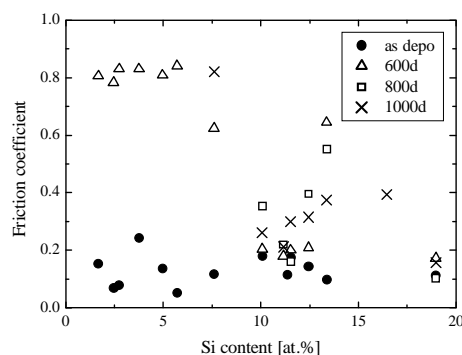


図3 Si 添加率と摩擦係数の関係

低下する報告がなされているが、本研究で作製した Si 添加 DLC 膜はそれとは異なる結果となった。これは成膜プロセスの違いに起因するものと考えられる。

次に、600 で熱処理した場合は 7.5at.% 以下の低い Si 添加率と 12.5at.% 以上の高い Si 添加率において摩擦係数が劣化する結果となった。熱処理温度 800, 1000 でも同様の傾向が見られ、Si 添加率が 10~12.5at.% の範囲において DLC と同等の低い摩擦係数を発現することが明らかとなった。このことから、Si 添加率が 10~12.5at.% の範囲においては 1000 でも DLC と同等の摩擦係数を示すことが示しており、熱処理による劣化がほとんどないといえる。

図 3 の 1000 で熱処理した Si 添加 DLC 膜に着目し、100m 摺動させたときの摩擦係数の変動を測定した結果を図 4 に示す。100m の摺動中に若干摩擦係数のふらつきが確認できる。これは熱処理後の Si 添加 DLC 膜表面に存在するピンホールが熱処理によって大きく成長していることが目視で確認できたため、これに伴う表面凹凸によるものと推察している。

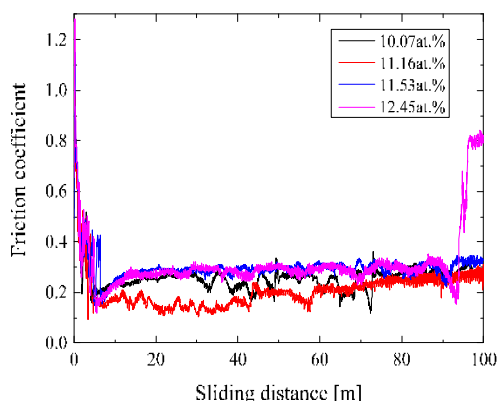


図 4 Si 添加率と摩擦係数の関係

次に各種温度での熱処理後の Si 添加 DLC 膜の膜硬度を測定した結果を図 5 に示す。DLC 膜の耐熱温度である 400 で熱処理では熱処理前の硬度から劣化は見られない。しかし熱処理温度が 600 の場合は Si 添加率が

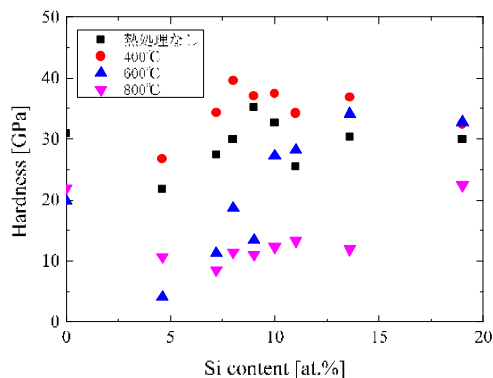


図 5 Si 添加率と膜硬度の関係

低い領域において膜硬度が低下した。800 で熱処理した場合は、作製した試料のすべてで膜硬度の低下がみられたものの、Si 添加率が高いほど膜硬度の低下が小さいことがわかる。したがって、Si 添加 DLC 膜の硬度は DLC 膜の耐熱温度を越える温度(400 以上)では低下するが、Si 添加率が高い領域においてはその影響は小さい、すなわち Si 添加によって高温環境下において硬度の低下を抑制できることがわかった。

以上の結果から、10~12.5at.% の Si 添加率において摩擦係数はほぼ DLC と同等ではあるものの、膜硬度の劣化が見られた。熱処理温度が 600 以下の場合には膜硬度の劣化もほとんど見られないため、Si 添加によって摩擦係数および膜硬度の両方の特性を劣化させることなく耐熱性が改善できる温度は 600 であることが分かった。一方、摩擦係数が劣化しない耐熱温度は 1000 が実現できる結果となった。

熱処理に伴う摩擦係数の測定結果(図 3)から、Si 添加率が 10~12.5at.% の範囲において特異的な傾向を示したことは実に興味深い。本研究中では TEM による微細構造の評価には至らなかったが、この添加率範囲における膜中の微細構造を明らかにすることで Si 添加による耐熱性改善のメカニズムを明らかにできる可能性が示唆されたと考えている。また、非常に狭い添加率範囲において特異的な機能が発現する可能性も期待できることから、現状の Si 添加率の調整精度(図 2)を改善する必要がある。

スパッタリング/プラズマイオン注入成膜複合装置の開発

図 6 に本研究で開発したスパッタリング/プラズマイオン注入成膜複合装置の概略図を示す。パルス電源は本研究で導入し、最大電圧 5kV、最大繰り返し周波数 2kHz、最大パルスデューティ 50% の仕様となっている。図示していないが、試料ホルダーとスパッタ源の間にはグランド電極を設置している。本複合装置は金属添加のためのスパッタリング成膜機構と密着性に優れた DLC 成膜のためのプラズマイオン注入成膜機構を複合化

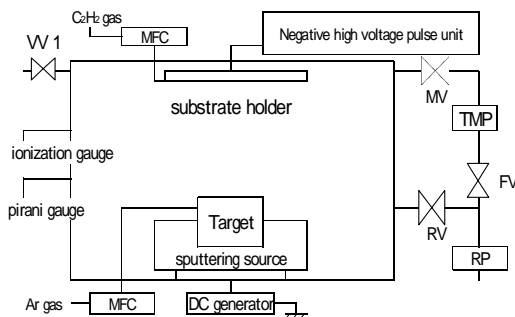


図 6 開発したスパッタリング/プラズマイオン注入成膜装置概略図

し、それらを同時に動作させることを特徴とした成膜装置である。今回基本的な装置を完成させ、個々の成膜機構の動作確認までをおこなった。本複合装置でスパッタリング成膜した結果、一般的なスパッタ成膜と同等の成膜速度であることを確認した。また、プラズマイオン注入成膜によって DLC 膜を Si 基板上に成膜したときの密着強度をスクラッチ試験によって評価したところ、300mN 以上の良好な密着強度を実現できることを確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件、全件査読あり)

N. Ikenaga, Y. Kishi, Z. Yajima, N. Sakudo, In situ crystallization of sputter-deposited TiNi by ion irradiation, Journal of Alloys and Compounds, 577, pp.S237-S240, 2013

H.Kato, S.Nakata, N.Ikenaga, H.Hiroaki, Improvement of chip evacuation in drilling of lead-free brass using micro drill, International Journal of Automation Technology, Vol.8, No.6, pp.874-879, 2014

〔学会発表〕(計 30 件、内招待講演 1 件)

N. Ikenaga, Ion energy for crystallizing metallic compound film in plasma, Abstract of the IEEE Pulsed Power & Plasma Science (PPPS 2013), June 21, 2013, San Francisco, USA

池永訓昭、パルスバイアスプラズマによる DLC-Si 膜の作製、第 74 回応用物理学会学術講演会、2013.9.17、同志社大学、京都府

池永訓昭、パルスバイアスプラズマで作製した DLC-Si 膜の摩擦特性、2013 年電気化学会北陸支部秋季大会 表面技術協会中部支部講演会合同大会、2013.10.17、金沢工業大学、石川県

N. Ikenaga, A Study on Tool Geometry Optimization in Drilling of Lead-free Brass Using Micro-Drill, The 7th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century, November 8, 2013, Miyagi, Japan

池永訓昭、微結晶を有した TiNi スパッタ薄膜の創製、電気学会フィジカルセンサ研究会、2013.12.20、金沢工業大学、石川県

池永訓昭、赤外センサ用光学材料の耐雨滴性能向上を目的としたカーボン系保護膜の開発、電気学会フィジカルセンサ研究会、2014.12.19、金沢工業大学、石川県

N. Ikenaga, Friction characteristics of a-C:H films deposited by plasma immersion ion implantation using pulsed-DC plasma, Program and Abstract Book of 19th

International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM2014), September 16, 2014, Leuven, Belgium

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池永 訓昭 (IKENAGA NORIAKI)
金沢工業大学・工学部・講師
研究者番号：30512371

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし