

真空加熱処理による Ti 添加 DLC 膜の密着力向上

神崎 昌郎*

Improvement of Adhesive Strength for Ti-doped DLC Films by Heat Treatment in Vacuum

by

Masao KOHZAKI*

(Received on March 31, 2008 and accepted on July 9, 2008)

Abstract

Ti-doped DLC films have been prepared on silicon substrates by DC magnetron sputtering with C and Ti targets in Ar plasma. The amount of Ti in the film has been controlled with the input electric power to the Ti target from 0 to 200 W. The Ti concentration measured by X-ray photoelectron spectroscopy, increased up to 15 at.% at a Ti target power of 200 W. After the deposition, the DLC and the Ti-doped DLC films were heated at 500 °C for 10 minutes in a vacuum of 1×10^{-4} Pa. The frictional characteristics of the films were evaluated by using a ball on disk friction tester in an ambient atmosphere. Even after the heating, the DLC and the Ti-doped DLC films showed the good tribological performance with a low friction coefficient below 0.3 against a steel ball. The adhesive strength of the DLC film and the Ti-doped DLC films were measured by scratch tests with a loaded diamond stylus. The Ti-doped DLC films prepared at 250 °C had almost constant values of the critical loads in the scratch tests irrespective of the Ti concentration. By the heat treatment in the vacuum, the adhesion of the Ti-doped DLC film with high Ti concentration was improved effectively and the critical loads of the films containing 15 at.% Ti increased from 180 mN to 400 mN. Furthermore, the critical loads of the Ti-doped DLC films increased with increasing the deposition temperature. The heat treated Ti-doped DLC films deposited at 350 °C had the maximum critical load of 500 mN. The apparent increase in the critical loads will be caused by the chemical interaction between Ti and the substrate material.

Keywords: DLC film, DC magnetron sputtering, Adhesion, Heat treatment

1. 緒言

現在、機械システムにおいて低凝着性、低摩擦特性、高耐摩耗性、耐熱性などを材料に付与することが出来る表面改質技術は必要不可欠なものとなっている。すでに TiN, TiC, CrN, DLC (Diamond Like Carbon) などのコーティング膜が摺動部や工具等に幅広く使用されている¹⁾。特に DLC 膜は高硬度で摩擦摩耗特性に優れ、表面が極めて平滑である等の特徴を有しており、トライボロジー分野で大きな注目を集めるとともに、DLC 膜を形成する技術が飛躍的に発展している²⁾。この DLC 膜を工具に適用することで使用する潤滑油の量が少ない環境調和型切削が可能となり、また、摺動部品に適用した場合にはエネルギーロスを低減させることが可能になる等、近年関心が集まっている低燃費化、環境負荷低減、省エネルギー等に大きく貢献している³⁾。しかし、DLC 膜は一般的に密着力が低く、剥離しやすいことが課題となっている。そこで DLC 膜の

密着力を向上させることを目的として、膜と基板との界面における中間層形成や DLC 膜中への W, Si, Ti 等の金属元素の添加という手法が試みられている⁴⁾。特に Ti 元素の添加は DLC 膜の低摩擦特性を保ったまま密着力を向上することが可能な手法である⁵⁾。そこで、本研究では Ti 添加 DLC 膜の密着力をさらに向上させるために、Ti 添加 DLC 膜に対して真空加熱処理を行った。真空中で加熱することにより、Ti の酸化や C の気化を防ぎつつ、膜中の Ti と基板の結合強化や膜と基板界面における元素拡散による中間層形成等の効果を発現させ、密着力向上を目的とした。

2. 実験方法

2.1 Ti 添加 DLC 膜の形成

DLC 膜および Ti 添加 DLC 膜の形成は DC 二元マグネトロンスパッタリング法により行った。Fig.1 に DC 二元マグネトロンスパッタリング装置の外観および使用したターゲットを、Fig.2 に Ti 添加 DLC 膜の形成の概略を示す。C ターゲット (三菱マテリ

* 工学部機械工学科教授



Fig.1 Sputtering system and target

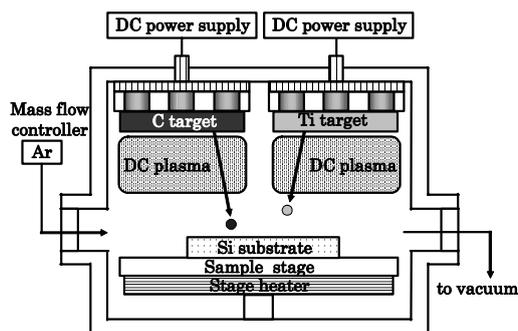


Fig.2 Schematic diagram of DC magnetron sputtering apparatus

アル製 99.999% C) と Ti ターゲット (高純度化学製 99.9% Ti) を同時にスパッタリングすることで Ti 添加 DLC 膜を形成した。ターゲット裏面に永久磁石を設置することでスパッタ効率が上がり、成膜速度を向上させることができる。基板には厚さ 0.5mm の Si ウェハを用いた。成膜時間を 60min、成膜時の Ar ガス導入量を 50sccm、C ターゲットへの印加電力を 400W に固定した。基板温度を 250℃ に固定し、Ti ターゲットへの印加電力を 0, 100, 200W と変化させて成膜を行い、Ti 含有量の異なる Ti 添加 DLC 膜を形成した。また、Ti ターゲットへの印加電力 100W において、基板温度を室温、250, 350℃ と変化させて成膜を行い、膜形成時の基板温度が密着力に及ぼす影響も評価した。なお、本研究においては真空加熱処理による密着力変化を明確にすることを目的としているため、Ti 添加 DLC 膜と Si 基板との界面における中間層の形成、および DLC 膜の機械的特性に影響を及ぼす CH₄ や H₂ 等の反応ガスの導入は行わなかった。

2.2 Ti 添加 DLC 膜の真空加熱処理

真空加熱処理には石英製の真空管状炉を用いた。Si 基板上に形成した DLC 膜および Ti 添加 DLC 膜を炉内に設置し、 1×10^{-4} Pa まで真空排気した後、500℃ まで加熱して 10 分間保持し、真空状態のまま徐冷した。なお、上述の Ti 添加 DLC 膜の形成を 500℃ で行わないのは、グラファイト化の進行を抑制するためである。Ti 添加 DLC 膜を形成した後に室温から 350℃ 程度の基板温度範囲で真空加熱することにより、DLC 膜の優れた機械的特性を維持した状態で密着力を向上させることが可能となる。

2.3 Ti 添加 DLC 膜の評価

DLC 膜は本来非晶質であるが、真空加熱処理による Ti 添加 DLC 膜の結晶化の有無を薄膜 X 線回折法により評価した。その結果、結晶の存在を示す回折ピークは観測されなかった。よって今回の成膜条件で形成された膜は真空加熱処理の有無に関わらず非晶質であることが確認された。

Ti 添加 DLC 膜中の Ti 含有量等の元素組成、および真空加熱処理の前後における元素結合状態の変化を X 線光電子分光法 (XPS) により分析した。XPS 測定では最表面を 3keV の Ar イオンを用いて 1 分間エッチングを行い、付着物を除去した後、C1s, O1s, Ti2p スペクトルを測定し、各元素のピーク面積と感度係数から組成を算出した。

真空加熱処理を行った Ti 添加 DLC 膜と Si 基板との界面の状態、中間層形成の有無、および元素の拡散状態を観察するために透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて界面の観察を行った。透過電子像を観察するために、試料の測定部分を Ga イオンを用いた収束イオンビーム加工装置 (FIB) を用いて厚さ 0.2μm 程度まで加工した。原子番号が大きくなるほど明るく観察できる Z コントラスト像、電子線を照射したことにより発生した X 線をエネルギー分散法 (EDX) を用いることで得られる元素分布像、2 次電子像、透過電子像、透過波と回折波の干渉により得られる位相コントラスト像、電子回折像を観察した⁶⁾。

DLC 膜および Ti 添加 DLC 膜厚測定は、膜形成時のマスキング部を剥離させることでできる段差を、触針式表面粗さ計を用いて読み取ることにより行った。その結果、本研究で形成した膜は全て厚さが約 1μm であった。このことから本研究で測定した密着力および硬度等の機械的性質に対して、膜厚の影響はないと考えられる。また、真空加熱処理による膜厚の減少は無く、真空中で加熱することにより C の気化を抑えることができたと考えられる。

真空加熱処理による摩擦特性の変化を評価するために、ボールオンディスク試験機 (レスカ社製 FRP2000) を用いて摩擦係数の測定を行った。室温、大気中、無潤滑下においてボール材に直径 5mm の SUJ2 ボールを用い、荷重 0.5N、線速度 30mm/sec、試験時間 1800sec で摩擦試験を行った。

耐摩耗性に影響を及ぼす膜の硬度はナノインデントーション試験機 (エリオニクス社製 EMT-1100a) を用いて測定した。試験荷重を 1mN とし、ダイヤモンド三角錐圧子を各試料につき 5 点ずつ押し込み、荷重 - 変位曲線を測定し、硬度を評価した。

密着力の評価は超薄膜スクラッチ試験機 (レスカ社製 CSR-02) を用いて行った。スタイラスには、ばね定数 204.85g/mm の弾性アームに取り付けた先端曲率半径 5μm のダイヤモンド圧子を用いた。膜の剥離に至った荷重を剥離臨界荷重として求め、真空加熱処理前後の変化を比較した。

3. 実験結果

3.1 Ti 添加 DLC 膜の元素組成

Table 1 に XPS スペクトルを用いて算出した Ti 添加 DLC 膜の元素組成を示す。Ti ターゲットへの印加電力を 0W として形成した DLC 膜は C が 100% であり、不純物は観測されなかった。Ti ターゲットへの印加電力を 100W, 200W とすることにより Ti 含有量は増加し、それぞれの電力で形成した Ti 添加 DLC 膜には 10at%, および 15at% の Ti が含有されていた。なお、いずれの Ti 添加 DLC 膜にも約 3at% の酸素が含まれていた。ただし、基板温度を上昇させたことによる元素組成の変化は観測されず、酸素含有量が増加することもなかった。Ti 添加 DLC 膜に O が含まれるのは、膜形成時のチャンパー内に残留している O が Ti ターゲットからスパッタされた Ti 粒子と結合して、膜中に混入したためと考えられる。また、真空加熱処理を行うことによる膜中の酸素含有量はほとんど変化しなかった。したがって、真空加熱により Ti の酸化が促進することはないと考えられる。

Ti ターゲットへの印加電力を 200W とし、Ti 含有量が最も多かった Ti 添加 DLC 膜の XPS により得られた C1s, O1s, Ti2p スペクトルを Fig.3 に示す。また、Table 2 に C1s, Ti2p, O1s スペクトルにおいて観測されると予想された結合エネルギーの一覧を示す。Fig.3 に示したように、いずれのスペクトルにおいても真空加熱処理によるピーク位置およびピーク強度の変化はほとんど見られなかった。C1s スペクトルは Ti を添加していない DLC 膜の C1s スペクトルとほぼ同様であり、284.0eV 付近に C-C 結合を示すピークがみられた。Ti-C 結合に対応するピークは低エネルギー側の 281.5eV 付近に、C-O 結合に対応するピークは高エネルギー側の

288.4eV 付近に存在するが、今回のスペクトルにおいては観測されなかったことから、Ti-C 結合および C-O 結合は存在していないと考えられる。O1s スペクトルは、530.6eV 付近に Ti-O 結合を示すピークのみが検出されたことから、膜中に含まれている O は全て Ti と結合していると考えられる。また、真空加熱処理後もピーク強度が変化していないことから、Ti 添加 DLC 膜の表面においても真空加熱処理による酸化現象は起きていないと考えられる。Ti2p スペクトルにおいては、Ti-Ti 結合を示す 454eV 付近のピークと Ti-O 結合を示す 455.1eV 付近のピークの複合したピークが観測された。このことから膜中の Ti は一部が O と結合し、残りは Ti として金属的な状態で存在していると考えられる。また、Ti-C 結合に対応する 458.5eV 付近にピークが見られないことから、C1s スペクトルで示された結果同様、Ti と C の結合は存在していないと考えられる。

3.2 Ti 添加 DLC 膜の界面

Ti ターゲットへの印加電力 200W, 基板温度 250°C で形成し、真空加熱処理を行った Ti 添加 DLC 膜について界面近傍の TEM 観察を行った。その結果として、Fig.4 に Ti 添加 DLC 膜と Si 基板界面における Z-コントラスト像および C, Ti, Si の元素分布を示す。この像からは大部分が C で構成されている Ti 添加 DLC 膜がやや暗く、Si 基板が明るい状態であり、界面は明瞭であった。また、膜厚が約 1μm であることが読み取れ、この結果は触針式段差計での測定結果と一致するものである。各元素は Ti 添加 DLC 膜、Si 基板それぞれにおいて一様に分布しており、界面近傍における C, Ti 等の元素の拡散は観測されなかった。

Fig.5 に Ti 添加 DLC 膜断面の 2 次電子像を示す。膜と基板との断面が明瞭に観察できるが、原子拡散

Table1 Chemical composition (at%)

Deposition Temp. (°C)	Input power to Ti (W)	C	O	Ti
R.E	100	87	3	10
250	0	100	0	0
250	100	87	3	10
250	200	82	3	15
350	100	87	3	10

Table 2 Binding energies of peaks in XPS spectra

(a) Binding energy of C1s peak	
281.5 (eV)	Ti-C bond ⁷⁾
284.0	C-C bond ⁸⁾
288.4	C-O bond ⁷⁾
(b) Binding energy of O1s peak	
530.6 (eV)	Ti-O bond ⁹⁾
533.2	C-O bond ⁷⁾
(c) Binding energy of Ti2p peak	
454.0 (eV)	Ti-Ti bond ⁸⁾
455.1	Ti-O bond ⁸⁾
458.5	Ti-C bond ⁷⁾

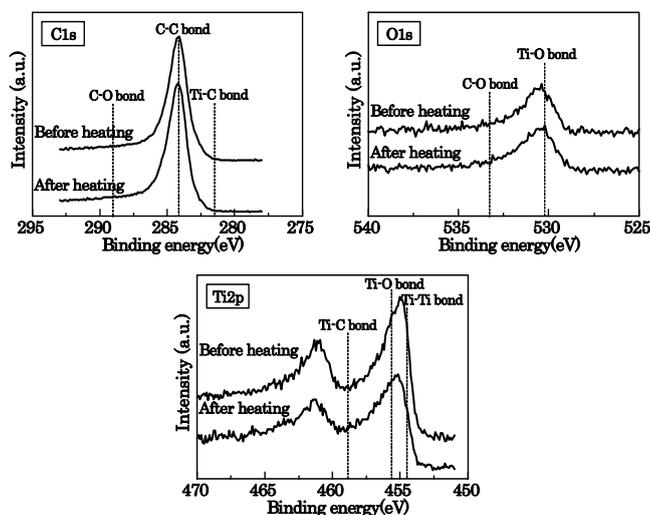


Fig. 3 C1s, O1s and Ti2p spectra measured by X-ray photoelectron spectroscopy of Ti-doped DLC

層は観察できなかつた。また、膜最表面に観察できる凹凸の高低差は数 10nm 程度しかなく、膜最表面が非常に平滑であることが確認された。

Fig.6 に Ti 添加 DLC 膜と Si 基板との界面における透過電子像を示す。膜と基板の界面が明瞭に観察できるが、真空加熱処理による原子拡散層の形成は確認されなかつた。

Fig.7 に位相コントラスト像を示す。Si 基板の結晶格子像は観察することができたが、Ti 添加 DLC 膜には観察されなかつた。すなわち、真空加熱処理を行った Ti 添加 DLC 膜においては、局所的に微結晶が存在することもなく、ほぼ完全に非晶質であることがわかつた。また、Ti 添加 DLC 膜および基板の構成元素が拡散した層も確認されなかつた。

Fig.8 に Ti 添加 DLC 膜の電子線回折像を示す。測定点でリング状に光っており、規則的な光点が現れなかつた。これは試料が非晶質であることを示しており、XRD および位相コントラスト像の結果と同様に Ti 添加 DLC 膜は真空加熱処理を行っても結晶が存在せず、完全に非晶質であることがわかつた。

3.3 Ti 添加 DLC 膜の摩擦係数

Ti ターゲットへの印加電力を 200W とし、Ti 含有

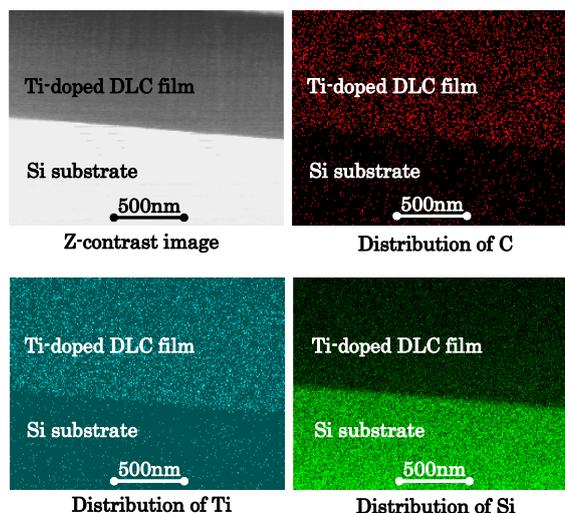


Fig.4 Z-contrast image and elemental distributions

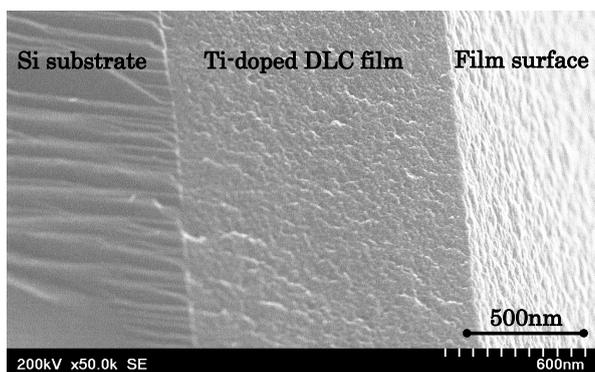


Fig.5 Cross sectional secondary electron image of Ti-doped DLC film

量が最も多かつた Ti 添加 DLC 膜ボールオンディスク試験により得られた摩擦係数を Fig.9 に示す。SUJ2 ボールと Si 基板の組み合わせで試験した場合、摩擦係数は約 0.7 程度であるのに対し、Ti 添加 DLC 膜の摩擦係数は真空加熱の前後でほとんど変化なく、約 0.3 で安定していた。また、摩擦試験中に摩擦や剥離が生じることはなかつた。

Ti は摩擦特性が優れていないため、Ti 添加 DLC 膜は DLC 膜と比較して摩擦係数の増大が懸念されたが、本研究で形成した DLC 膜および他の Ti 添加 DLC 膜においても同様の試験結果を得た。

本研究においては、Ti 添加および真空加熱処理による摩擦特性の悪化は観測されなかつた。このことから 500°C での真空加熱処理は Ti 添加 DLC 膜の低摩擦特性を維持することができると考えられる。

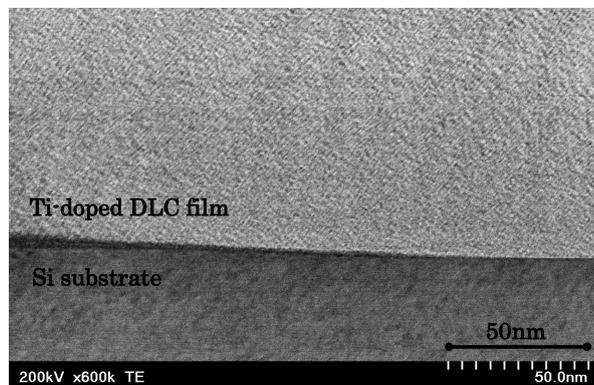


Fig.6 Transmission electron image of Ti-doped DLC film

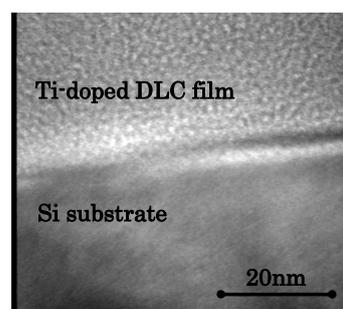


Fig.7 Phase contrast image of Ti-doped DLC film



Fig.8 Electronic diffraction image of Ti-doped DLC film

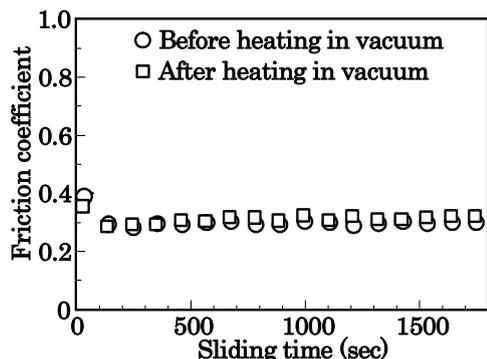


Fig.9 Friction coefficients of Ti-doped DLC film

3.4 Ti 添加 DLC 膜の硬度

基板温度を 250℃とし、Ti ターゲットへの印加電力を 0, 100, 200W と変化させて形成した Ti 添加 DLC 膜の硬度を Fig.10 に示す。Ti ターゲットへの印加電力を増加させても (Ti 含有量が増加しても) 硬度の低下は観測されなかった。したがって、15at%程度の Ti 添加であれば DLC 膜の高硬度特性を維持でき、上述の摩擦試験において優れた耐摩耗性を示した一因と考えられる。また、真空加熱の前後で硬度の大きな変化は観測されなかった。

Ti ターゲットへの印加電力を 100W とし、基板温度を室温、250, 350℃と変化させて形成した Ti 添加 DLC 膜の硬度を Fig.11 に示す。真空加熱前は基板温度を低く設定して形成した膜が若干高硬度であったが、基板温度が硬度に与える影響は小さかった。また、真空加熱処理によって硬度の系統的な変化は観測されず、真空加熱処理が硬度に及ぼす影響は僅かであった。

3.5 Ti 添加 DLC 膜の密着力

基板温度を 250℃とし、Ti ターゲットへの印加電力を 0, 100, 200W と変化させて形成した Ti 添加 DLC 膜の、スクラッチ試験により得られた剥離臨界荷重および真空加熱処理による剥離臨界荷重の上昇率を Fig.12 に示す。この 3 種の試料は真空加熱前の剥離臨界荷重は同程度であった。Ti ターゲットへの印加電力を 0W とし、Ti を含有していない DLC 膜は真空加熱により剥離臨界荷重が低下しているのに対し、Ti への印加電力を 100, 200W とし形成した Ti 添加 DLC 膜は密着力が向上した。Ti ターゲットへの印加電力を増大させ、Ti 含有量を多くした膜ほど真空加熱処理による密着力向上率も大きくなった。特に、Ti ターゲットへの印加電力を 200W とし形成し、最も Ti 含有量が多い Ti 添加 DLC 膜は、真空加熱処理によって 2 倍以上に剥離臨界荷重を向上させることが出来た。このことから、真空加熱処理による密着力向上には Ti 含有量が大きく関わっていると考えられる。

次に Ti ターゲットへの印加電力を 100W とし、基板温度を室温、250, 350℃と変化させて形成した Ti 添加 DLC 膜の剥離臨界荷重、および真空加熱処

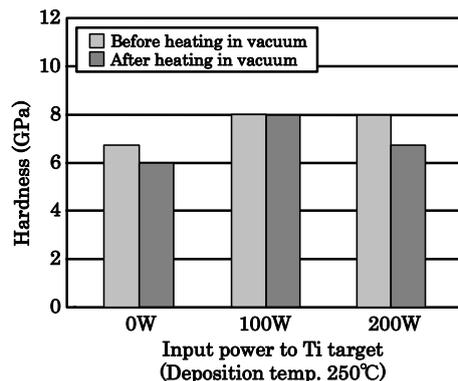


Fig.10 Nano-indentation hardness of DLC films and Ti-doped DLC films

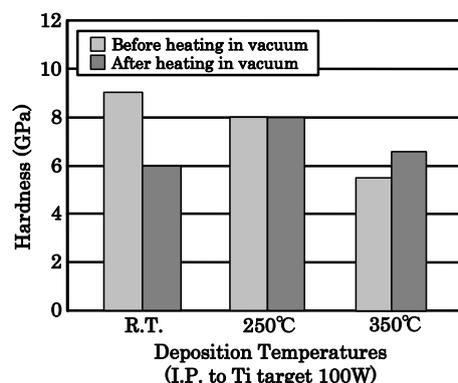


Fig.11 Nano-indentation hardness of Ti-doped DLC films

理による剥離臨界荷重の上昇率を Fig.13 に示す。真空加熱前は基板温度が高い膜ほど剥離臨界荷重が大きかった。膜形成時の基板温度を高くすることで基板表面が活性化され、剥離臨界荷重が増加したと考えられる。いずれの Ti 添加 DLC 膜も真空加熱処理によって剥離臨界荷重が向上したが、特に基板温度を 350℃として形成した Ti 添加 DLC 膜は、基板温度を調節するだけでは到達できない高い剥離臨界荷重を示した。

4. 結 言

本研究は真空加熱処理による Ti 添加 DLC 膜の密着力向上を目的として行い、以下の結果を得た。

- ・ 真空加熱処理による元素組成および結合状態の変化は観測されなかったが、Ti 添加 DLC 膜中の Ti は一部が O と結合し、残りは Ti として金属的な状態で含有されていることが確認された。
- ・ TEM 観察では、Ti 添加 DLC 膜が真空加熱処理後も完全に非晶質であり、膜と基板との界面のける明瞭な元素の拡散は確認できなかった。
- ・ 真空加熱処理後も Ti 添加 DLC 膜の低摩擦特性を維持することができ、硬度の変化は小さかった。

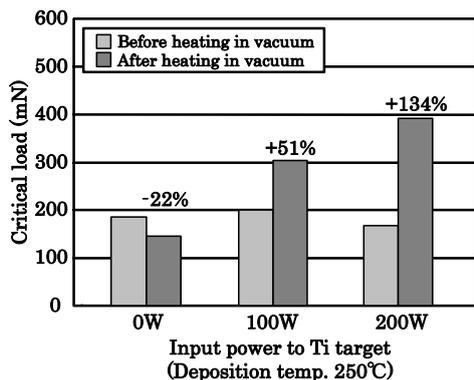


Fig.12 Critical loads of DLC films and Ti-doped DLC films measured by scratch tests

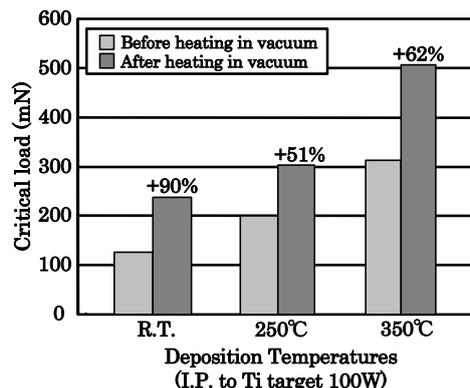


Fig.13 Critical loads of Ti-doped DLC films measured by scratch tests

- ・ Ti を含有していない DLC 膜が真空加熱処理により剥離臨界荷重が低下したのに対し、最も Ti 含有量が多い Ti 添加 DLC 膜が最も剥離臨界荷重が上昇した。したがって、真空加熱処理による密着力向上には Ti 含有量が密接に関連していると言える。
- ・ 基板温度を高く設定して形成した Ti 添加 DLC 膜は真空加熱前も剥離臨界荷重が大きく、真空加熱処理によりさらに高い剥離臨界荷重を得ることができた。

以上の結果は、真空加熱処理により Ti 添加 DLC 膜の優れた摩擦摩耗特性を維持したまま、密着力を向上させることが可能であることを示している。ただし、Ti 含有量と基板温度が密着力と密接に関連していることを突き止めたものの、密着力向上のメカニズムを明確に解明することはできなかった。今後は、真空加熱処理前の膜に対しても TEM 観察を行ない、真空加熱処理後の膜と比較することが必要である。また、本研究で行った XPS は膜最表面近傍部の情報に限られていたので、Ar エッチングを長時間行い、膜と基板との界面付近の情報も収集することで、密着力向上のメカニズムを解明していく予定である。

謝 辞

本研究の一部は「平成 18 年度大澤科学技術振興財団研究助成費」および「平成 19 年度カシオ科学振興財団研究助成費」を受けて行ったものであります。

本研究の硬度測定においてナノインデンテーション試験機を利用させて頂きました精密機械工学科の樋谷先生に感謝いたします。

XRD, XPS, FIB, TEM のご指導、ご協力を頂きました東海大学未来科学技術共同研究センターの宮本室長、原木様をはじめとする皆様に感謝いたします。

参考文献

- (1) 伊東, 薄膜材料入門, (1998), 132-137, 裳華社.
- (2) 池永 勝, 池永 薫, 表面技術, Vol.51, No.11, (2002), 711-714.
- (3) 鈴木, 池永, DLC 成膜技術, (2003), 4-8, 日刊工業新聞社
- (4) 榎本, 三宅, 薄膜トライボロジー, (1994), 103-107, 東京大学出版会.
- (5) 斉藤, 三宅, 渡部, 表面技術, Vol.53, No.9, (2002), 606-611.
- (6) 廣瀬, 福本, 表面技術, Vol.54, No.1, (2003), 21-25.
- (7) A. Schroeder, G. Franz, A. Bruinink, R. Hauert, J. Mayer, E. Wintermantel, Biomaterials, 21, (2000), 449-456.
- (8) ESCA 付属, Appendix B. Chemical States Table, アルバックファイ社.
- (9) U. Müller, R. Hauert, Thin Solid Films, 290-292, (1996), 323-327.