

イオンビーム支援蒸着法を用いて形成した窒化炭素薄膜の トライボロジー特性と微細構造との相関*

(Ar イオンアシスト効果)

太田英伸^{*1}, 松室昭仁^{*2}, 高橋 裕^{*3}

Relationship between Tribological Properties and Microstructures in Carbon Nitride Thin Films Prepared by Ion-Beam-Assisted Deposition (Effect of Ar Ion Assist)

Hidehito OHTA^{*4}, Akihito MATSUMURO and Yutaka TAKAHASHI

^{**}Department of Micro System Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

Carbon nitride (C-N) thin films have been prepared by ion-beam-assisted deposition. The correlation of the influence of the Ar ion assist in the tribological properties and microstructure of C-N films were investigated. The ion-beam gas ratio (Ar/N₂ ratio) was changed between 0 and 2. The tribological properties were measured by pin-on-disc type tribotester. The microstructure of the C-N thin films was investigated by X ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM). The friction coefficients were 0.15–0.20 irrespective of the ion-beam gas ratio and frictional materials. However, the film which formed under condition of Ar/N₂ = 1.0 showed excellent wear resistance. It also showed highest hardness of 21 GPa in this experiment. By the XPS analysis and TEM observation, microstructure of C-N thin film changed from amorphous to three dimensional crystalline-like structure by Ar ion addition. Consequently, it shows that the addition of Ar ion was very effective for improvement of mechanical properties when C-N thin film was formed by ion-beam-assisted deposition.

Key Words: Ion-Beam-Assisted Deposition, Mechanical Properties, Microstructure, Carbon Nitride, Thin Film, Transmission Electron Microscopy

1. 緒 論

Liu, Cohen らによって超硬質物質β-C₃N₄が提言されて以来^①, 窒化炭素(C-N)薄膜に関する研究が活発に行われている。これまでに、様々な手法によって形成された C-N 系薄膜のトライボロジー特性等の機械的特性や微細構造についての報告がされつつあり^{②③④}, CVD 法やマグネトロンスパッタリング法による微結晶β-C₃N₄についての報告もある^{⑤⑥}。しかし、機械的特性と微細構造についての十分な説明はされておらず、この両者の相関の明確化は C-N 系薄膜を実用材料として用いる上で非常に重要な課題である。

著者らは、イオンビーム支援蒸着法による C-N 系薄膜の形成を試みてきた。これまでに得られた C-N 薄膜は、X 線的にはアモルファス構造を有しており、高硬度で鉄系材料に対する耐摩耗性が実用

化されている DLC 薄膜と比較しても非常に優れていることが分かっている^⑦。そして、その微細構造は基板に対して垂直方向に柱状組織を有しており、C と N が単結合(C-N 結合)や二重結合(C=N 結合)を主体としたネットワークを形成する事によるナノチューブライクな構造であることを明らかにし、これが C-N 薄膜の高い機械的特性の原因であると報告してきた^⑧。さらに、膜表面に力学的モーメントを付与する不活性イオン(Ar)アシストにより、硬度が上昇する傾向を報告してきたが^⑨, Ar イオンアシストによる膜の微細構造の変化及びトライボロジー特性については明らかにされていない。

本研究では、イオンビーム中の Ar と N₂ ガスの流量比 (Ar/N₂ 比)を既報^⑧の Ar イオンアシスト量 (Ar/N₂ 比 1.0)よりさらに増加させて C-N 薄膜を形成し、トライボロジー特性を中心とした優れた機械的特性を得るための実験条件の最適化と、微細構造との相関についての検討を行った。これらの説明によって Ar イオンアシストが機械的特性に及ぼす影響を明確にする事を目的とした。

* 原稿受付 2000年8月18日。

^{*1} 名古屋大学大学院工学研究科(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)。

^{*2} 名古屋大学工学部。

^{*3} 三重大学工学部(〒514-8507 津市上浜町1515)。

E-mail: ohta@kaz.mech.nagoya-u.ac.jp

2. 実験方法

2.1 薄膜の形成 C-N 薄膜の形成は、C の蒸着と N イオン及び Ar イオンの照射を同時に行うイオンビーム支援蒸着法によって行った。イオンは、装置内を 2.0×10^{-5} Pa まで真空排気した後にプラズマイオン源に N_2 及び Ar ガスを導入し、プラズマを発生させて引き出した。本研究では、イオン源への一定 N_2 ガス導入量 (4 sccm) に対する Ar ガス導入量の割合 (以下 Ar/ N_2 比とする) を 0~2.0 までの間を 0.5 刻みで変化させた。基板に輸送される C と N の割合 (C/N 輸送比) は、成膜速度が早く実用に際して適していると考えられる 2.0 とした。成膜時のイオンの照射エネルギーは 200 eV に設定し、イオンビーム電流密度は $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。C の蒸着速度は $4 \text{ nm}/\text{min}$ とした。N イオンや Ar イオンによるスパッタ効果などを含めたこの時の成膜速度は平均 $3 \text{ nm}/\text{min}$ であった。基板には Si(100)ウエハ ($16 \times 16 \times 0.4 \text{ mm}$) を用い、アセトン中で超音波洗浄した。成膜時の圧力は 4.0×10^{-2} Pa であり、イオンビームの照射角度は基板に対して垂直とした。基板の加熱は行わず、成膜中の基板温度は 373 K 以下であった。膜厚はそれぞれ 200 nm 一定とした。

2.2 機械的性質の評価 機械的特性として、トライボロジー特性の評価を摩擦係数、耐摩耗性について行った。ピン-オン-ディスク式摩擦試験機を用い、摩擦速度 $15.7 \text{ mm}/\text{s}$ 、垂直荷重 490 mN の下で、7200 回転させた後に得られた摩耗痕の断面プロファイルより摩耗量を測定した。相手材は直径 5 mm の鋼球 (JIS G 3539)、SiC 球 (京セラ製, SC211) とした。摩耗痕の断面プロファイルや残留応力の測定には Veeco 社製 DEKTAK³ を用いた。また、薄膜の硬度は動的超微小硬度計 (CSIRO 社製 UMIS-2000) を用い、ナノインデンテーション法により荷重-除荷曲線を測定し、除荷時の曲線の傾きと押し込み荷重より求めた¹⁰⁾。圧子には三角錐のダイヤモンド圧子 (Berkovich 圧子) を用いた。

2.3 結合状態、微細構造の評価 結合状態の評価にはフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR: Perkin Elmer 社製 SPECTRAM2000)、Mg-K α 線による X 線光電子分光法 (XPS: Shimadzu-Kratos 社製 AXIS) により評価した。組成分析にはオージェ電子分光法 (AES: Perkin Elmer 社製 PHI650) を用いた。微細構造の評価は、Cu-K α 線による薄膜 X 線回折 (XRD: Philips 社製 X'Pert), 加速電圧 300 kV で用いた透過型電子顕微鏡 (TEM: 日立製 H-9000UHR) による膜の plane view 及び断面の電子線回折像及び格子像の観察により行った。TEM 試料は、plane view

用の試料については KOH エッチングにより Si 基板を除去した後にダブルメッシュ上に保持した。断面観察用の試料は、C-N 薄膜表面を対向させて固定した後、膜に対して垂直方向に切り出し、それを薄片化させたものをディンプリングし、イオンミリングで仕上げた。

3. 実験結果及び考察

3.1 機械的性質

3.1.1 C-N 薄膜のトライボロジー特性 まず C-N 薄膜の摩擦係数について評価を行った。摩擦係数は、吸着物質や表面粗さ等の影響でなじみが不十分で、値のばらつきが大きく不安定であった摩擦の初期段階 (50 回転まで) の値を除き、値が一定となった部分の平均値より求めた。試験中に膜が剥離を生じた試料については、摩擦係数が大幅に変化する剥離前の平均値とした。相手材を SiC 球及び鋼球とした時の摩擦係数変化を図 1 に示す。全ての試料が相手材の違いに関わらず 0.15 から 0.2 程度の摩擦係数を示した。本研究の C-N 薄膜の摩擦係数は Ar/ N_2 比や相手材の違いによらず、ほぼ一定値を示すことが分かった。

図 2 に、相手材を SiC 球として摩耗試験を行った際に生じた C-N 薄膜の摩耗痕の光学顕微鏡写真及び断面プロファイルを示す。Ar/ N_2 比を 0 とした C-N 薄膜上には摩耗痕が観察され、断面プロファイルからもそれは明らかであった。Ar/ N_2 比を 0.5 及び 1.5 とした C-N 薄膜についても同様の摩耗痕が得られた。しかし、Ar/ N_2 比を 1.0 とした C-N 薄膜上には摩耗痕がほとんど観察されず、断面プロファイルでもわずかなくぼみしか観察されなかった。それに対し、Ar/ N_2 比を 2.0 として形成した C-N 薄膜は摩耗が著しく、摩耗痕の AES による分析より、試験中に膜が剥離を生じ Si 基板が露出し、基板が摩耗している事が分かった。

図 3 (a), (b) に、それぞれ相手材を鋼球及び SiC 球とした時に得られた摩耗痕の断面プロファイルより求めた断面積と、摩擦試験によって得られた摩耗痕の円周の積から求めた C-N 薄膜の摩耗量を示す。摩耗痕の断面積は、断面プロファイルを 5 箇所測定し、そこから得られた断面積の平均値とした。摩耗痕円周は、円状の摩耗跡の直径 (3 mm) から求めた。耐摩耗性には試料間に顕著な差が生じ、本研究の C-N 薄膜は Ar イオンアシストを行って形成する事で、耐摩耗性が向上した。中でも Ar/ N_2 比が 1.0 の薄膜は、他の C-N 薄膜と比較して摩耗が進行せず、極めて優れた耐摩耗性を示したことから、本研究の C-N 薄膜のトライボロジー特性の向上のため

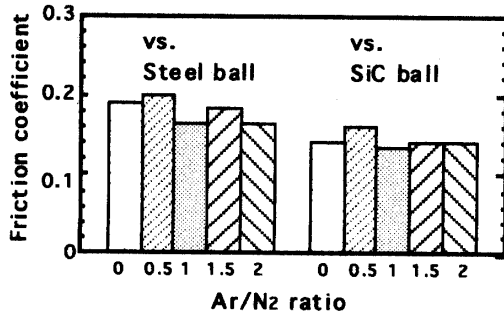


Fig.1 Friction coefficient of C-N thinfilms against steel ball and SiC ball

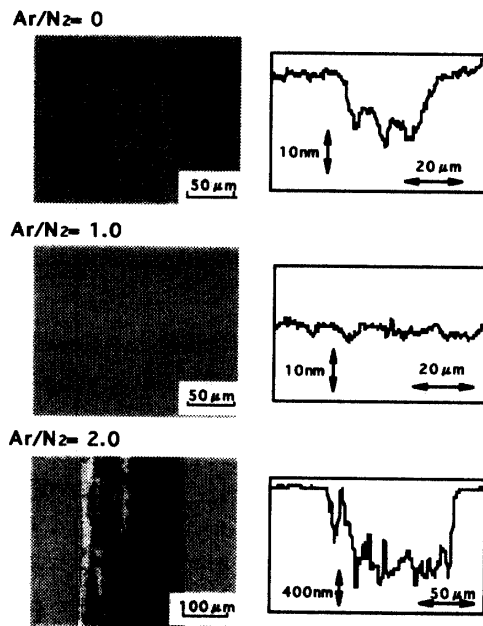
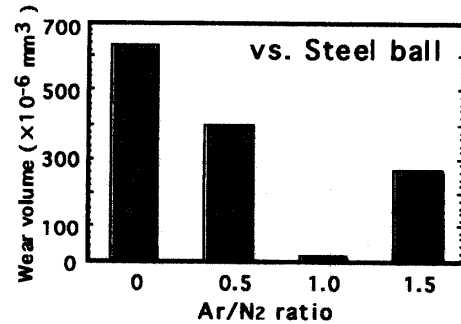


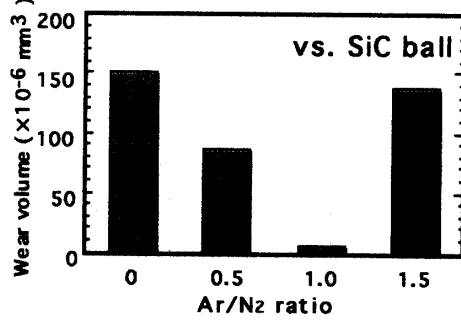
Fig.2 Optical micrographs and cross sectional profiles of wear tracks against SiC ball

には、最適な Ar イオンアシスト量が存在する事が考えられる。

3.1.2 C-N 薄膜の硬度 耐摩耗性と硬度の相関を明らかにするために、ナノインデンテーション硬度を評価した。図4に、本研究の C-N 薄膜のナノインデンテーション法によって得られた硬度を示す。圧子の押し込み荷重は、膜の深さ方向に対する硬度変化が均一で、再現性良く得られた 4 mN を採用した。Ar イオンアシストによって、全ての薄膜は Ar/N₂ 比 0 と比較して硬度が上昇し、中でも最も耐摩耗性に優れていた Ar/N₂ 比 1.0 の C-N 膜が 21 GPa と最も高い硬度を示した。また、硬度と耐摩耗性の Ar/N₂ 比に対する相関も明確であることが分かる。このことから、イオンビーム支援蒸着法によって C-N 薄膜を形成する際の適切な Ar イオンアシスト



(a)



(b)

Fig.3 Wear volume of C-N thin films against (a) steel ball and (b) SiC ball

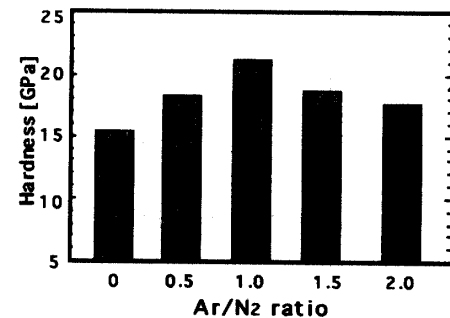


Fig.4 Nano-indentation hardness of C-N thin films prepared with several Ar/N₂ ratio

は膜の耐摩耗性や硬度の改善に非常に効果的であることが分かった。

3.1.3 C-N 薄膜の残留応力 C-N 薄膜形成による残留応力の変化が機械的特性に与える影響を検討するために、膜の残留応力を評価した。残留応力は、等方体基板に提案された Stoney の方法を用いて、基板の反りの曲率半径から求めた⁽¹¹⁾。

図5に、Ar/N₂ 比の違いによる残留応力の変化を示す。Ar イオンアシスト量を増加させることにより、C-N 薄膜の残留応力は増加し、Ar/N₂ 比 0 と Ar/N₂ 比 2.0 を比較すると最大 2.5 GPa の変化がみられた。これまでに、C-N 薄膜の硬度と残留応力の相関についての報告はない。そこで、Oettel らによる本研究の C-N 薄膜と同程度の硬度をもつ TiN 薄膜(硬度: 10-20 GPa)の残留応力と硬度の相関に

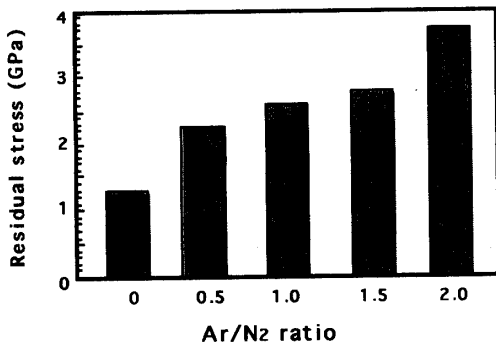


Fig.5 Residual stress of C-N thin films prepared with several Ar/N₂ ratio

ついで報告⁽²⁾を参考にすると、残留応力が1 GPa増加するのに伴い、硬度が1 GPa程度上昇することが予測される。本研究のC-N薄膜のArイオンアシスト量変化に対する硬度の変化は、Ar/N₂比1.0とした時に最大値となることから、残留応力変化と硬度変化の相互関係は得られなかった。そこで、より微視的な変化が機械的特性に与える影響を明らかにするため、微細構造変化の解明を試みた。

3.2 微細構造

3.2.1 C-N薄膜の組成 以上に述べた、Arイオンアシストによるトライボロジー特性や硬度等の機械的特性の主な原因として膜の組成変化、結合状態の変化及び微細構造の変化等が挙げられる。そこで、AESによるC-N膜の深さ方向の組成分析を行った。

図6に本研究のC-N薄膜のAESによる深さ方向分析結果の例(Ar/N₂比1.0)を示す。予め膜表面の組成分析を行い、本研究のC-N薄膜にはC, N以外の元素は認められず、不純物が存在しない事が確認された。全てのC-N膜はCとNが深さ方向に対してほぼ均一に分布していた。表1に各C-N膜の組成比を示す。Ar/N₂比を増加させる事で、N量は減少した。

CN輸送比を変化させて形成したC-N薄膜のN含有量と硬度との相関について検討したところ、窒素含有量が7%の時と12%の時の硬度はそれぞれ16 GPaと17 GPaであり、膜中のN含有量が5%増加することで硬度が1 GPa上昇するという傾向があった。Ar/N₂比0及びAr/N₂比1.0にて形成したC-N薄膜を比較すると、N含有量が1%減少したのに対して硬度が6 GPa上昇し、こうしたN含有量変化と硬度変化との対応が得られなかったことから、組織的な変化からの考察を試みた。

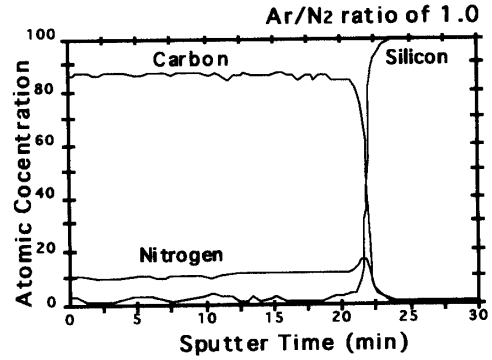


Fig.6 AES Depth profile of CN thin film (Ar/N₂ ratio =1.0)

Table 1 Atomic concentration of C-N thin films prepared with several Ar/N₂ ratio

Ar/N ₂ ratio	C	N
0	87.8	12.2
0.5	88.3	11.7
1.0	89.1	11.0
1.5	89.7	10.3
2.0	91.0	9.0

3.2.2 C-N薄膜の結合状態 C-N薄膜の結合状態の解明のために、まずFT-IRによる分析を行った。

図7に本研究のC-N系薄膜のIR吸収スペクトルを示す。1050 cm⁻¹近傍に、CとNの単結合(C-N結合)、1600-1575 cm⁻¹近傍に二重結合(C=N結合)、及び2260-2200 cm⁻¹近傍に三重結合(C≡N結合)に起因する吸収スペクトルがみられた⁽²⁾。Ar/N₂比0で確認されたC≡N結合の吸収ピークがAr/N₂比の上昇に伴い減少し、C-N結合、C=N結合の吸収ピークがわずかながら増加した。本研究のC-N薄膜は膜厚を一定としているため、IR吸収強度は各結合の存在の数に対応する。これは、C-N薄膜の結合状態が、Ar/N₂比の増加に伴いC≡N結合からC=N結合及びC-N結合へシフトしたためと考えられる。この変化の詳細な解明のために、XPSによる分析を行った。

図8に本研究のC-N薄膜のXPS N1sスペクトルを示す。N1sのピークは、398.5 eVと400.5 eVに中心を持つ2つのピークに分離された(図中実線で示す)。このC-N薄膜のスペクトルは、それぞれ有機化合物の実験結果より類推されるグラファイトリング的リング構造に取り込まれた二次元的なCとNの結合状態と、C-Nのネットワークにおいて3つのCに囲まれた三次元的なCとNの結合状態を反映すると考えられる^(14,15)。最も耐摩耗性や硬度が優れていたAr/N₂比1.0では、C-Nの三次元的な結合のピークが高エネルギー側にシフトし、さらに

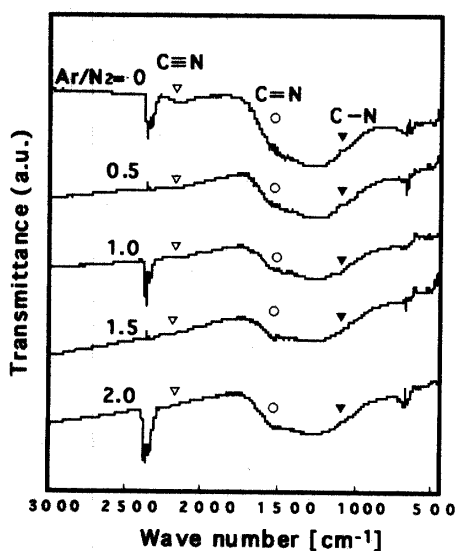


Fig.7 FT-IR transmission spectra of C-N thin films prepared with several Ar/N₂ ratio

Ar/N₂ 比を増加させると再び低エネルギー側へとシフトした。これは、Kohzaki らの N イオンの加速エネルギーの変化による三次元的クラスタを有した際の XPS スペクトルのシフトと硬度上昇に対応している⁽⁹⁾。この事から、Ar イオンアシストによって、C-N 系薄膜は三次元的な C-N クラスタを形成する事で機械的性質が向上するものと考えられる。そして、Ar/N₂ 比を 1.0 よりも大きくすると、過剰な Ar イオンによって三次元的な C-N クラスタの形成が妨げられるために機械的特性が低下したものと考えられる。

3.2.3 C-N 薄膜の微細組織 図9に XRD による微細組織評価の例(Ar/N₂ 比 1.0)を示す。本研究の C-N 薄膜には Si 基板以外の顕著な結晶性のピークは得られず、構造は X 線的にアモルファスであると判断された。そこで、TEM による詳細な微細組織の解明を試みた。

図 10 (a), (b), (c)に、それぞれ Ar/N₂ 比 0, 1.0 及び 2.0 の C-N 薄膜の TEM による plane view 観察結果及び電子線回折像を示す。Ar/N₂ 比 0 の C-N 薄膜は、TEM 像に何の規則性も見い出されず、ハロー状の電子線回折像が得られたことから、アモルファス構造であることが分かった。それに対し Ar/N₂ 比 1.0 と 2.0 の C-N 薄膜は、湾曲した層状構造を有しており、電子線回折像に 0.34 nm に対応する回折リングが観察された。Ar イオンアシストを行わないで形成した C-N 薄膜は完全なアモルファスであるのに対し、Ar イオンアシストによって形成した C-N 薄膜は、弱い規則性を有していることが分かった。

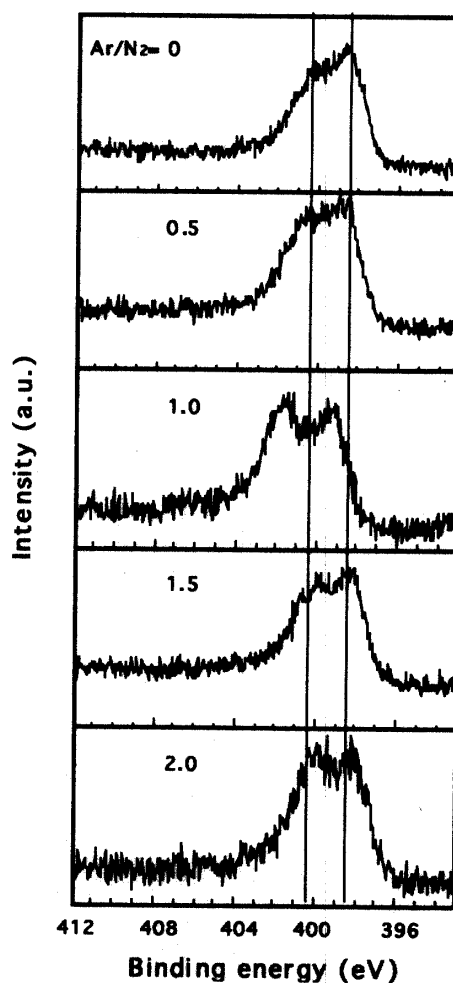


Fig.8 XPS N1s spectra of C-N thin films prepared with several Ar/N₂ ratio

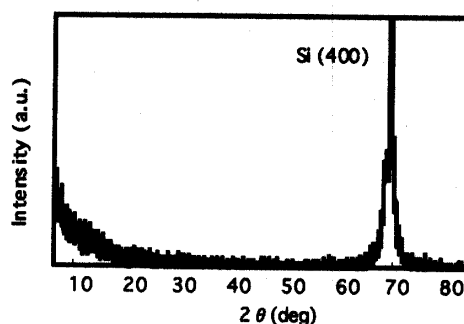


Fig.9 Typical XRD pattern of CN thin film (Ar/N₂ ratio =1.0)

XPS による分析結果より、機械的特性の最も優れていた Ar/N₂ 比 1.0 の C-N 薄膜は C と N の三次元的な構造を有しているということが予測されたことから、各 C-N 薄膜の断面 TEM 観察を行った。図 11 (a), (b), (c)に、それぞれ Ar/N₂ 比 0, 1.0 及び 2.0 の C-N 系薄膜の断面 TEM 観察結果及び電子線回折像を示す。Ar/N₂ 比 0 の C-N 薄膜の断面 TEM 像

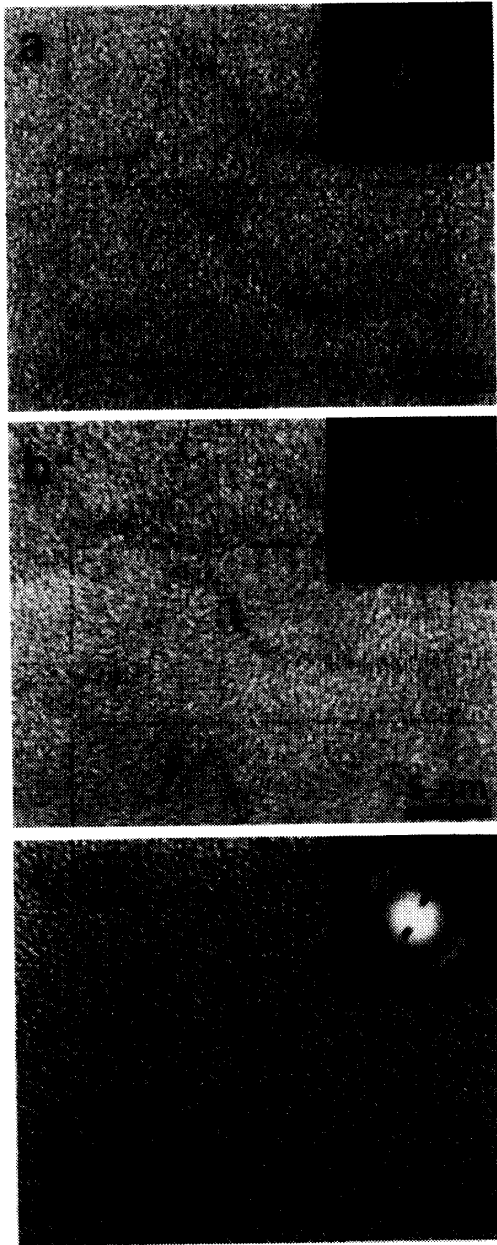


Fig.10 Plane views and TED patterns of C-N thin films taken by TEM
 (a) Ar/N₂ ratio = 0
 (b) Ar/N₂ ratio = 1.0
 (c) Ar/N₂ ratio = 2.0

には何の規則性も見い出されず、電子線回折像にも Si 基板の回折スポットのみが観察され、完全なアモルファスであった。図 10 (b), (c)の plane view にて規則的な構造が確認された Ar/N₂ 比 1.0 及び 2.0 の C-N 薄膜の断面 TEM 像には、基板に対して垂直方向に柱状に成長した組織（柱状組織）が観察され、電子線回折像は plane view において観察された 0.34 nm に対応する回折リングが2つのスポットとなった。この電子線回折像の変化は、組織が基

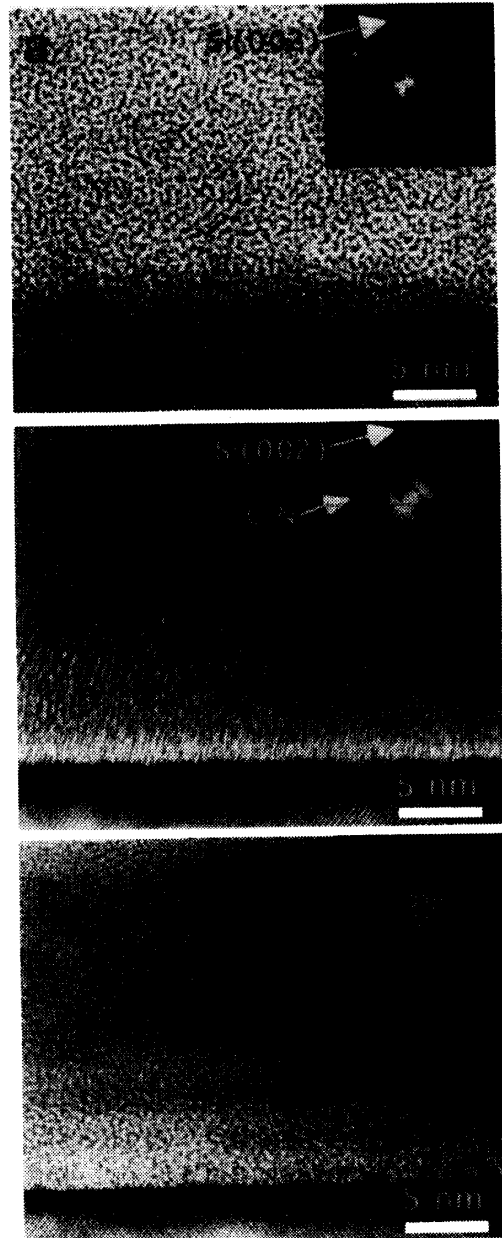


Fig.11 Cross sectional TEM images and selected-area TED patterns of C-N thin films
 (a) Ar/N₂ ratio = 0
 (b) Ar/N₂ ratio = 1.0
 (c) Ar/N₂ ratio = 2.0

板に対して垂直方向に規則性を有している事を意味している。

これらの plane view 観察結果と断面観察結果の微細構造と電子線回折像は、Hayashi らが報告したナノチューブライク構造に対応する⁹⁾。これにより、Ar/N₂ 比 1.0 及び 2.0 の C-N 薄膜は、基板に対して垂直方向に柱状の組織を有していることが分かった。特に Ar/N₂ 比 1.0 の C-N 薄膜はこの柱状組織の存在が明確であり、電子線回折像も Ar/N₂ 比 2.0 と比べて強い回折スポットを示した。この基板に対して

垂直な方向への三次元的クラスタの存在の強さが本研究の C-N 薄膜の機械的特性の向上に大きく関与していると考えられる。

以上の結果より、基板に対して垂直な方向に三次元的な C-N クラスタを形成することが、本研究の C-N 薄膜の機械的特性を向上の最も大きな要因であるということが明らかとなった。そして、三次元クラスタ成長の促進には Ar イオンアシストが必要であるが、過剰な Ar イオンアシストはこのクラスタの形成を抑制することから、Ar イオンアシスト量には最適値が存在するということが分かった。

4. 結 論

本研究ではイオンビーム支援蒸着法によって C-N 系薄膜を形成する際に Ar イオンアシストを行うことによるトライボロジー特性を中心とした機械的特性と微細構造への影響とその相関について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 摩擦係数に変化は無かったが、耐摩耗性や硬度が上昇した。中でも Ar/N₂ 比を 1.0 とした膜は、耐摩耗性が飛躍的に向上し、硬度も 21 GPa にまで上昇した。
- (2) 機械的特性と微細構造の相関について解明を行ったところ、Ar イオンアシストによって結合状態が C≡N 結合から C=N 結合や C-N 結合へシフトし、3 次元的な C-N クラスタを形成する事が分かった。そして、微細構造がアモルファス構造から、基板に対して垂直方向に柱状組織を形成することが明らかとなった。これらの組織的な変化が C-N 薄膜の機械的特性を向上させるものと考えられる。
- (3) 過度の Ar イオンアシストは、3 次元的な C-N クラスタの形成を抑制することから、Ar イオンアシスト量には最適値が存在する。従って、イオンビーム支援蒸着法を用いて C-N 系薄膜を形成する際の適切な Ar イオンアシストは耐摩耗性や硬度の改善に非常に有効な手段である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、有意義な議論を頂きました名古屋大学 佐藤一雄教授、愛知工業大学 井村徹教授、高木誠助教授、岩田博之助手、及び XPS 分析に御協力頂いた名古屋大学 高井治教授に感謝いたします。

文 献

- (1) Y. Liu and M. L. Cohen, *Science* 245 (1989) 841.
- (2) D. F. Wang, K. Kato and N. Umehara, *Surf. Coat. Technol.* 123(2000)177-184
- (3) W. Precht, M. Pancialejko and A. Ozyzniewski, *Vacuum* 53(1999)109-112
- (4) X. R. Zou, J. Q. Xie and J. Y. Feng, *Surf. Coat. Technol.* 111(1999)119-122
- (5) I. M. Murzin, G. S. Tompa and E. W. Forsythe, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15(1997)1336-1339
- (6) J. Wei, P. Hing and Z. Q. Mo, *Wear* 225-229(1999)1141-1147
- (7) 林, 松室, 村松, 神崎, 山口, 日本機械学会論文集(C編) 65 (1999) 2042-2049
- (8) T. Hayashi, A. Matsumuro, M. Muramatsu, M. Kohzaki, Y. Takahashi and K. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 395-39
- (9) 神崎, 松室, 村松, 林, 山口, 精密工学会誌 64-1 (1998), 152-156
- (10) 松室, 渡邊, 林, 村松, 高橋, 材料 48-12(1999)1423-1427
- (11) H. Oettel, T. Bertram, V. Weihnacht and R. Wiedemann, *Proc. 5th Int. Symp. on Residual Stress* p.924(1997)
- (12) Muller P., Kern R., *Surface Science* 301(1994)386-398
- (13) Y. Taki, T. Kitagawa and O. Takai, *Thin Solid Films* 304 (1997) 183-190
- (14) G. Beamson, and D. Brigg, *High Resolution XPS of Organic Polymers- The Scienta ESCA300 Database*, (John Wiley and Sons, Chichester 1992).
- (15) E. T. Kang, K. G. Neoh and K. L. Tan, *Mol. Phys.* 70(1990)1057.
- (16) M. Kohzaki, A. Matsumuro, T. Hayashi, M. Muramatsu, K. Yamaguchi, *Thin Solid Films* 308-309 (1997) 239-244