

RF 反応性スパッタリングによる CN_x 膜形成における摩擦特性に及ぼすスパッタガスの影響

Effects of sputtering gas on the friction property of CN_x films prepared by RF reactive sputtering

●
城谷 友保
工学専攻 工学研究科 博士後期課程
坂本 幸弘
機械サイエンス学科 教授
斎藤 邦夫
日本コーティングセンター(株)
川名 淳雄
日本コーティングセンター(株)

●
Tomoyasu SHIROYA
Graduate School of Engineering
Yukihiko SAKAMOTO
Dept. of Mechanical Science and Engineering, Professor
Kunio SAITOH
JAPAN COATING CENTER CO., LTD.
Atuo KAWANA
JAPAN COATING CENTER CO., LTD.

●
2014年9月19日受付

●
Received : 19 September 2014

CN_x, which is nitrogen containing Diamond-Like Carbon (DLC), has excellent mechanical properties including high hardness and a very low friction coefficient. In this work, the effects of sputtering gas on the mechanical properties of CN_x films prepared by RF reactive sputtering was investigated. CN_x films were prepared using an RF magnetron sputtering apparatus. Graphite was used as the target and Si as the substrate. The substrate was etched with BHF for 5 minutes. RF power and pressure were fixed to 200 W and 0.4Pa, respectively. Ar and N₂ were used as sputtering gases with ratios of Ar/N₂ = 1/0, 1/1, 1/3, and 1/5. The substrate electrical potential was set to either grounded or floating. The sputtering time was 60 minutes. CN_x films were prepared after pre-sputtering using same conditions for 10 minutes. The film structures were analyzed using SEM, XPS, and Raman spectroscopy and The mechanical properties were measured using nano-indentation testing and ball-on-disk friction testing. Results showed that the deposition rate of CN_x films was increased by adding nitrogen gas to Ar using the floating substrate holder. However, the hardness was decreased by the addition of nitrogen gas to Ar. The nitrogen content was increased slightly (up to 25 percent) due to the increasing nitrogen gas in the sputtering gases.

キーワード : CN_x, Raman spectroscopy, nano-indentation, friction test, RF sputtering

1. 緒言

非晶質窒化炭素 (CN_x) は Diamond-like Carbon (DLC) に N を含有させたものであり、高硬度を有し、N₂ ガス雰囲気中では無潤滑で 0.009 という非常に低い摩擦係数と耐摩耗性を示し¹⁾、高い硬度と弾性回復率を示すことが明らかになっていることから²⁾、DLC に代わるハードディスク表面の保護膜への適用が期待されている³⁾⁴⁾。このような優れたトライボロジー特性を有している CN_x であるが、非常に高い体積抵抗率と低い誘電率も有していることから、(Ultra Large Scale Integration) ULSI の層間絶縁膜や重粒子イオン検出器への応用も検討されている⁵⁾⁶⁾、など幅広い分野において産業的応用が期待されている。このように CN_x は優れた物性を持つと報告されており、DLC と比較して硬度は劣るものの、トライボロジーや電気特性に

おいて優位性をもつ可能性を秘めている。CN_x の特徴は DLC と同様に、物理気相法 (PVD) や化学気相法 (CVD) など、種々の薄膜形成プロセスを用いることによって、比較的容易にさまざまな基板材料に室温程度での成膜が可能である点にある。さらに、大面積 3 次元形状成膜も比較的容易であり、これは CN_x コーティングの大きな優位性であるといえる。CN_x はこれまで、メカノ合成⁷⁾、液相法⁸⁾、CVD 法⁹⁾、イオンビーム蒸着法¹⁰⁾、レーザーアブレーション法¹¹⁾、反応性スパッタリング法¹²⁾ およびアークイオンプレーティング法¹³⁾ などでの合成が報告されており、窒素含有量は最大で 45% 程度で、膜中には C-C 結合、C-N 結合、C=N 結合および C ≡ N 結合などの結合状態¹⁴⁾ が存在することが明らかとなっているが、非晶質であるために、物性および構造が作製法および作製条件によって大き

く変化してしまう。気相合成によるCN_xの合成を例に挙げると、膜中の含有窒素量¹⁵⁾および水素含有量¹⁶⁾、基板バイアス¹⁷⁾、成膜圧力¹⁸⁾、放電出力および成膜温度¹⁹⁾などが因子となる。これらすべての因子において統一した見解は得られてはいないため、系統だった研究が必要である。とくに、CVD法によってCN_x膜を作製する場合、炭素源として水素を含む炭化水素ガスを使用するため、含有水素量の制御は困難であると考えられる。しかし、これらの成膜パラメータを制御できれば、適用先によって異なる任意の特性を製品上に付与することが可能であることを意味している。例を挙げると、エンジンに使用される軸受のオーバーレイ（最表面層）を適用先とした場合、なじみ性と呼ばれる順応性が必要とされるため、軟質なCN_x膜が適していると考えられる²⁰⁾。

一方、反応性スパッタリング法は、水素を含まない固体炭素から気相中に炭素を供給することが可能であり、スパッタ時に反応ガスを添加することにより化合物等の作製が可能で、添加元素の制御が比較的容易であり、反応ガスの分圧調整、成膜温度および基板バイアスなどの成膜パラメータを変化させることによって、膜質の制御が可能である。

そこで、本報告では、膜質制御が比較的容易であるRF反応性スパッタリングをとりあげ、CN_x膜形成における成膜パラメータとしてスパッタガス中のN₂分圧と試料台電位が膜構造および機械的特性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 スパッタ膜の作製

CN_x膜および比較のためのDLC膜の作製にはRFマグネトロンスパッタリング装置を用いた。本成膜装置は13.56MHzの高周波をターゲット電極に印加させ、発生したプラズマによって電極を構成している材料にスパッタリングさせて成膜を行う。また、成膜には4元ターゲットのうちの1ヶ所を成膜に使用した。図1にRFマグネトロンスパッタリング装置の概略図、表1にスパッタリング条件を示す。

試料台はスイッチにより接地および絶縁の切り替えが可能であり、以降は試料台を接地した条件を「アース」、絶縁した条件を「フローティング」と記述する。基板には単結晶Siを使用し、自然酸化層の除去を目的として5分間緩衝稀フッ化水素酸溶液に浸漬した。ターゲットにはグラファイトを使用し、ターゲットに印加する高周波の電力は200Wとした。成膜前にターゲット表面の清浄化のために10分間プレスパッタを行った。

DLC膜の作製にはスパッタガスとしてArを用い、CN_x膜の作製にはAr-N₂混合ガスを使用し、N₂分圧と試料台電位を変化させて成膜を行った。

生成物の評価には断面SEMによる膜厚測定、ラマン分光分析による質的評価、XPSによる化学結合状態分析を行った。

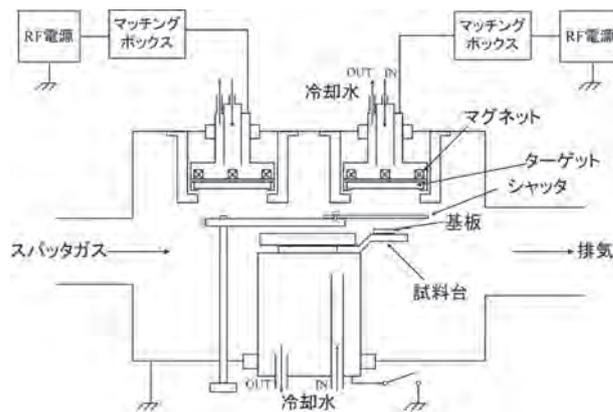


図1 RFマグネトロンスパッタリング装置概略図

表1 スパッタリング条件

基板	Si
ターゲット	グラファイト
RF出力 (W)	200
圧力 (Pa)	0.4
スパッタガス	Ar, Ar:N ₂ =1:1, 1:3, 1:5
試料台電位	アース, フローティング
成膜時間 (min)	60

2.2 機械的特性評価

作製した皮膜の機械的特性評価として、ナノインデンテーション試験による硬さの測定、ボールオンディスク型摩擦試験機 (FRICTION PLAYER FPR-2000/株式会社レスカ) により生成物の摩擦係数を測定し摩擦摩耗特性を評価した。表2に摩擦試験条件を示す。

表2 摩擦試験条件

相手材	SUJ2
荷重 (N)	0.1
ボール直径 (mm)	4.76
摩擦速度 (mm/s)	62
摩擦距離 (m)	35
試験温度	室温
試験湿度 (%)	50±5

3. 結果および考察

3.1 得られたスパッタ膜の評価

図2に異なるスパッタガスで作製したスパッタ膜の膜厚を示す。

スパッタガスへのN₂添加により、膜厚が増大する傾向が確認される。これは、生成物中へのNの含有により、密度および膜構造が変化したためであると考えられる。ま

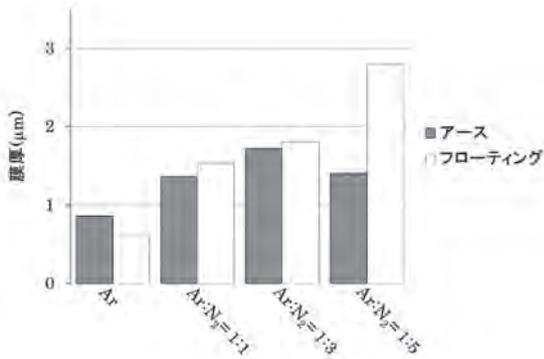


図2 異なるスパッタガスで作製したスパッタ膜の膜厚

た、スパッタガスにN₂を添加して作製した場合、試料台電位をフローティングにすることによって、さらに膜厚が増加する傾向が確認される。これは、高周波による試料台のセルフバイアス状態がアースとフローティングの条件で異なるためであると考えられる。通常の高周波を利用したスパッタリングでは、試料台およびチャンバ壁面が接地されていた場合、発生するセルフバイアスによって入射するイオンで常にボンバードされている²¹⁾。しかし、フローティングの状態では電荷を逃がすことができないため、チャージアップが起こり、入射イオンによるスパッタリングが起きにくくなり、堆積した粒子の再蒸発等が抑えられたため、膜厚が厚くなったのであると考えられる。しかし、Arガスのみをスパッタガスに使用して作製した場合はアースの条件の方がフローティングよりも、膜厚が厚いことが認められる。これは、基板に入射するC⁺などのイオンがエッチングよりも堆積に働いたためであると考えられる。

図3に生成物のラマンスペクトルを示す。ラマン分光分析の結果、アースおよびフローティングのいずれの生成物においても1580cm⁻¹付近のグラファイト構造に起因するGバンドピーク、構造欠陥に起因する1350cm⁻¹付近のDバンドピーク、が認められ、波形よりDLCと同様な構造²²⁾であることが認められる。また、これらのラマンスペクトルに対して波形分離を行い、各スペクトルの面積比を算出した結果、アースの条件で作製した場合、スパッタガス中のN₂分圧の増加に伴い、構造欠陥に起因するDバンドの比率が低くなることが確認された。一方、フローティングの条件で作製した場合は、いずれの生成物もGバンドとDバンドの比率はほとんど変化せず、一定であることが確認される。これは、試料台電位がアースの状態では入射するイオンにより膜のエッチングが促進されるため、膜中の安定な構造が残り、構造が微細化したためであると考えられる。

図4に生成物のC1sスペクトルを示す。図4より、C1sスペクトルにおいて、スパッタガスにArのみを用いた場合はC-Cおよび-C=Oに起因するピークが確認され、N₂添加時にはC-Cおよび-C=Oに加え、C-N、=C-N=C-およびC≡Nに起因するピークが確認される。このことからスパッタガスにAr-N₂系を用いることによって、生成物へ

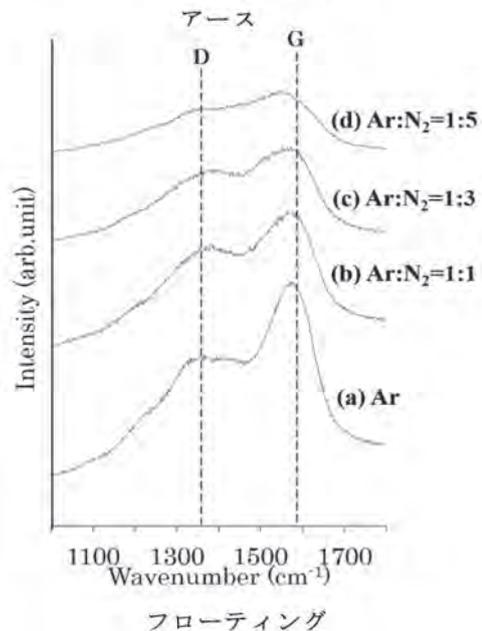
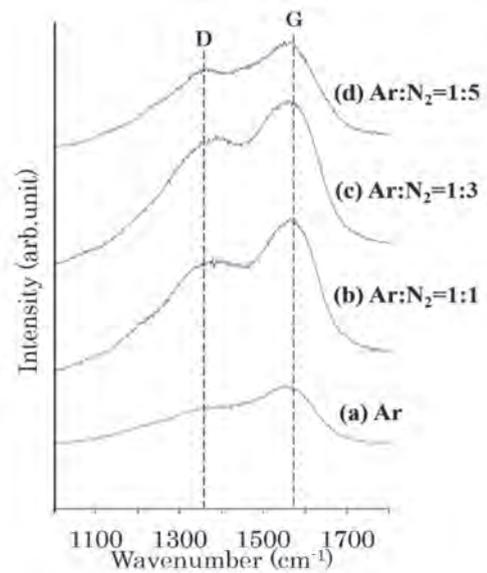


図3 生成物のラマンスペクトル

のN含有が認められる。また、スパッタガス中のN₂分圧の増加に伴い=C-N=C-およびC≡N結合のピーク高さの増大が確認される。これは、スパッタガスのN₂分圧の増加に伴い、生成物中の化学結合状態がC-Nから=C-N=C-およびC≡N結合に結合状態が変化しているためであると考えられる²³⁾。

図5にXPSスペクトルより算出した生成物の表面元素比を示す。生成物のN含有率はスパッタガスにN₂を添加して作製した時において、13%~26%であり、N₂分圧の増加により、わずかにN含有率は増加するが、全体的にN含有率は少ないことが明らかとなった。これは、N₂分圧の増加にともなって生成物中の化学結合状態がC-N結合から=C-N=C-およびC≡N結合に変化しているためであると考えられる。

また、試料台電位がフローティングの条件において、基

板のチャージアップによる N_2^+ 等のイオンの入射が抑えられているにもかかわらず、スパッタガス中の N_2 ガス量の増加とともに N の含有量が増加する傾向が認められる。これは、グラファイトを電極に用いた Ar- N_2 雰囲気

中の放電では、プラズマ中に電子やイオン等の荷電粒子のほかに、CN ラジカルなどの中性活性種が存在する²⁴。そして、それらの中性活性種は CN 膜の形成に働くため、結果的に N 含有量が増加したのであると考えられる。

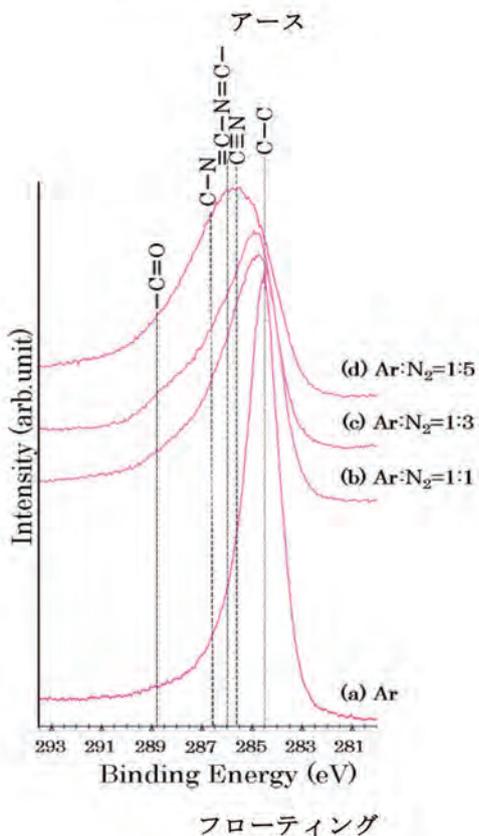
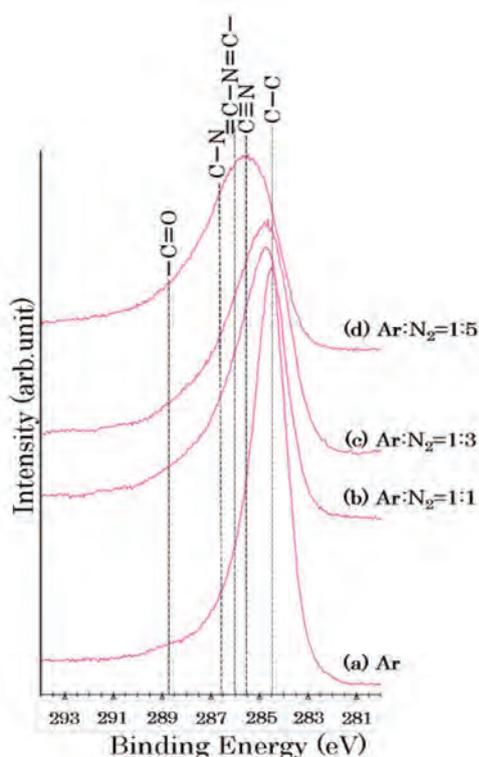


図4 生成物の C1s スペクトル

3.2 機械的特性

図6に異なるスパッタガスで作製した生成物のナノインデンテーションの硬さを示す。試料台電位をアースにして、スパッタガスに Ar のみを用いて作製した生成物の硬度は 12.94GPa であるのに対し、スパッタガスに Ar : N_2 = 1 : 1 を用いて作製した生成物の硬度は 8.48GPa であった。さらに、Ar : N_2 = 1 : 3 では 7.79GPa, Ar : N_2 = 1 : 5 では 5.16GPa と、スパッタガス中の N_2 分圧を増加させることによって、生成物の硬度が低下する傾向が認められた。これは、ラマンスペクトル結果の N_2 分圧の増加による G バンド成分の増加と相関を示しており、XPS の結果からも、生成物中の $=C-N=C-$ および $C \equiv N$ 結合成分が増加しているためであると考えられる²⁵。

一方、試料台電位をフローティングにして作製した場合は、スパッタガスに Ar のみを用いて作製した生成物では 9.97GPa, Ar: N_2 =1:1 では 4.03GPa, Ar: N_2 =1:3 では 4.29GPa,

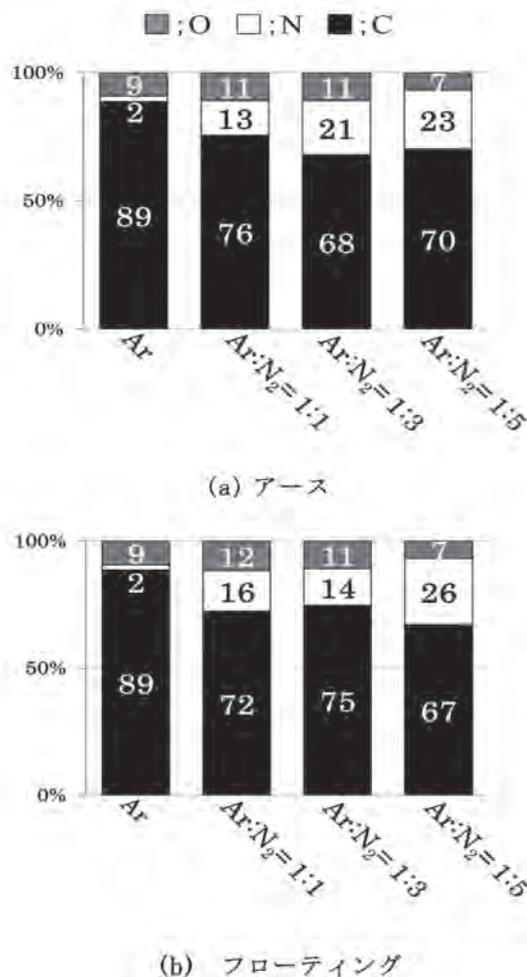


図5 XPS スペクトルより算出した生成物の表面元素比

Ar:N₂=1:5では5.16GPaとスパッタガスにN₂を添加して作製した生成物において、大幅な硬度の低下が確認され、ラマンスペクトルとの硬さの相関は得られなかった。これは、フローティングの条件の際には、基板に入射する中性活性種が主として成膜に寄与しているため、イオンの入射による膜の再蒸発等が抑えられたためであると考えられる。また、Ar:N₂=1:5の条件を除き、試料台電位をアースにして作製した生成物のほうが硬度は高い値を示した。これは、試料台電位がアースの条件では、フローティングの条件とは異なり、膜がイオン衝撃に曝されながら成長するため、膜中に応力や強固な結合が残りやすくなるためであると考えられる。

図7に生成物の摩擦係数を示す。

スパッタガスにArのみを用いて作製した場合は、0.1前後の非常に低い平均摩擦係数値を示し、スパッタガスにArとN₂の混合ガスを用いて作製した場合は、スパッタガスにAr:N₂=1:3用いて、試料台電位がアースおよびスパッタガスにAr:N₂=1:5を用いて、試料台電位がフローティングの条件で作製した場合を除き、0.2前後の平均摩擦係数値を示した。これは、空気中でのCN_x膜の典型的な摩擦係数値であり、他の研究グループでも同様の値が報告されている²⁶⁾。しかし、スパッタガスにAr:N₂=1:1を用いて、試料台電位がアースおよびスパッタガスにAr:N₂=1:5用い、試料台電位がアースの条件で作製した生成物の最低摩擦係数値は、0.05付近の非常に低い値を示している。CN_x膜の超低摩擦現象は窒素雰囲気中での摩擦

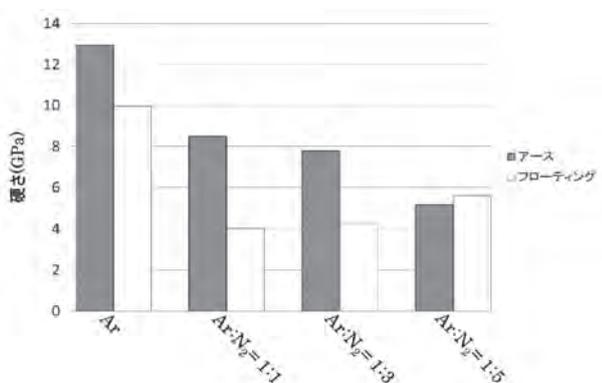


図6 異なるスパッタガスで作製した生成物のナノインデントーション硬さ

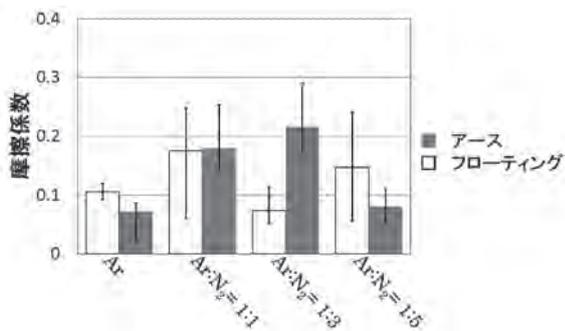


図7 生成物の摩擦係数

試験時にのみ起こると報告されているが、今回の条件で作製した生成物は大気中での摩擦試験であるにも関わらず、非常に低い摩擦係数値が得られた。これは、CN_x膜の超低摩擦現象が大気中でも起こる可能性があるということの意味しており、より細かな摩擦試験条件の検討などを行い、超低摩擦現象発現のメカニズム解析を行う必要があると考えられる。

以上の結果から、他の多くの報告にも挙がっているように、基板へのイオン照射はCN_x膜の構造に大きく影響をおよぼし²⁷⁾²⁸⁾、今回のようなプラズマを用いたCN_x膜の作製においては、皮膜を硬質化したい場合には試料台を接地し、プラズマ中のN₂⁺などのイオンを基板に積極的に入射させることが有効であると考えられる。さらに、これらの知見に加えて本研究では、基板のチャージアップ、すなわち試料台を絶縁することによって、基板へCNラジカルなどの中性活性種を積極的に入射させることが、CN_x膜の軟質化に寄与し、大気中においてもCN_xが超低摩擦現象を示す可能性がある知見が得られた。

4. 結 言

RF反応性スパッタリングによるCN_x膜形成におけるスパッタガス中のN₂分圧と試料台電位が膜構造および機械的特性に及ぼす影響について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 生成物はいずれもDLCと同様の構造であり、Nの含有率は最大でも25%程度であることが明らかとなった。そして、試料台電位をアースにした条件で作製した場合は、N₂の添加とN₂分圧の増加に伴い、C=N, C≡Nやグラファイト成分が増加して、硬度は低下することが明らかとなった。
- 2) 試料台電位をフローティング作製した場合は、スパッタガスへのN₂の添加によって、成膜速度は急激に増加して、硬度は低下した。また、試料台電位をアースにした条件で作製した試料と比較すると、いずれも硬度は低く、スパッタガスにN₂を添加して作製した場合において、C=NおよびC≡N結合成分が多いことが明らかとなった。
- 3) CN_x膜の摩擦係数は膜構造や窒素含有率と相関を示さず、0.2前後であるが、一部の皮膜は大気中でも超低摩擦現象が発現する可能性があることが明らかとなった。

以上より、適切なN₂分圧および試料台電位で成膜することにより、CN_x膜の構造および機械的特性の制御の可能性が示唆された。

5. 参考文献

- 1) Koji Kato, Noritsugu Umehara, Koshi Adachi :
Wear, 254, (2003) 1062.
- 2) Wang et al. : J. Appl. Phys. 101 (2007) 13501.
- 3) Li et al : Appl. Phys. Letts., 81, (2002) 1113.
- 4) T. Ohana et al.: Diamond and Related Materials,10
(2001) 1093.
- 5) S. Nitta et al : Diamond and Related Materials,12
(2003) 219.
- 6) S. Nitta, Y.Aono:OYO BUTURI,71 (2002) 892 (in
Japanese) .
- 7) M.D. Alcalá et al. : Diamond and Related Materi-
als,10 (2001) 1995.
- 8) Kiyota, et al. : e-J. Surf. Sci. Nanotech,7 (2009) 102.
- 9) J. Guo et al. : Thin Solid Films,542 (2013) 60.
- 10) Masao Kohzaki et al. : Journal of the Japan Society
of Precision Engineering,64,1 (1998) 152.
- 11) E. Fogarassy et al. : Applied Surface Science,197-198
(2002) 316.
- 12) Yuki TOGASHI et al. : J. Vac. Soc. Jpn.,44,3 (2001)
306.
- 13) K.-H. Lee, O. Takai : Surface & Coatings Technolo-
gy, 200 (2005) 2428.
- 14) Riichiro Ohta, Kyung-Hwang Lee, Nagahiro Si-
to,Yasushi Inoue, Hiroyuki Sugimura, Osamu
Takai : Surface technology, 54, 11, (2003) 769.
- 15) Hellgren et al. : Appl. Phys. Lett.,78 ,18 (2001)
2703.
- 16) M. Othman et al. : Materials Chemistry and Phys-
ics,144 (2014) 377.
- 17) E.Z. Kurmaev et al. : Thin Solid Films,402 (2002) 60.
- 18) K. ROH et al. : Jpn. J. Appl. Phys.,47,11 (2008) 8530.
- 19) G. Lazar et al. : Diamond and Related Materials,12
(2003) 201.
- 20) Atsushi OKADO : Journal of JIME ,38 ,5 (2003) 282
(in japanese) .
- 21) 小林春洋 : スパッタ薄膜 ,p.171 (日刊工業新聞
社,1998) .
- 22) A. C. Ferrari and J. Robertson : Physical Review,
B61 (2000) 14095.
- 23) J. Ni et al. : Thin Solid Films, 516 (2008) 7422.
- 24) K. Kutasi et al. : Vacuum,68 (2003) 311.
- 25) A. Champi et al.: Thin Solid Films,420-421 (2002)
200.
- 26) Shinya SASAKI ; Handbook of diamond-like carbon
films ,p.17 (NTN,2006)
- 27) M. Othman et al. : Thin Solid Films,519 (2011) 4981.
- 28) D. TANAKA et al.: Jpn. J. Appl. Phys.,39 (2000)
4148.