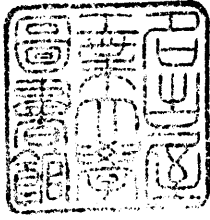


プラズマCVD法による
鉄鋼材料への硬質低摩擦膜の形成

1992年

小栗和幸



甲 42

目次

第1章 序論	1
1-1 本研究の意義および目的	1
1-2 プラズマCVD法の概略	4
1-2-1 プラズマCVD法の特徴	4
1-2-2 低温プラズマと成膜技術	4
1-2-3 プラズマCVD法の原理と応用	5
1-2-4 一般的なプラズマCVD装置	6
1-2-5 本研究で用いたプラズマCVD装置と成膜方法の概略	8
1-3 従来の研究	9
1-3-1 プラズマCVD法によるTiN, TiC硬質膜	9
1-3-2 低摩擦ダイヤモンドライクカーボン系膜	10
1-4 本論文の構成	12
図表	14
第2章 硬質TiN膜の形成	19
2-1 TiN膜の硬度に及ぼす成膜温度の影響	19
2-1-1 緒言	19
2-1-2 実験方法	19
2-1-3 実験結果	20
2-1-4 考察	22
2-1-5 結言	27
図表	28
2-2 TiN膜の性質に及ぼすN ₂ /TiCl ₄ ガス流量比の影響	35
2-2-1 緒言	35
2-2-2 実験方法	35
2-2-3 実験結果	36

① 成膜速度に及ぼす $N_2/TiCl_4$ ガス流量比の影響	36
② 膜質に及ぼす $N_2/TiCl_4$ ガス流量比の影響	37
③ 膜の密着性に及ぼす $N_2/TiCl_4$ ガス流量比の影響	39
2-2-4 考察	40
① 成膜速度および膜質の $N_2/TiCl_4$ ガス流量比による変化	40
② 膜の密着性の $N_2/TiCl_4$ ガス流量比による変化	41
2-2-5 結言	43
図表	45
2-3 TiN 膜の硬度に及ぼす含有 Cl の放出の影響	54
2-3-1 緒言	54
2-3-2 実験方法	54
2-3-3 実験結果	55
① 真空加熱による含有 Cl 量の変化	55
② 真空加熱による膜の硬度の変化	55
2-3-4 考察	56
① 真空加熱による膜の結晶性の変化	56
② 真空加熱による膜の微細構造の変化	57
2-3-5 結言	58
図表	60
第3章 硬質 TiC 膜の形成	66
3-1 TiC 膜の硬度に及ぼす含有 Cl 量の影響 — TiN 膜との比較 —	66
3-1-1 緒言	66
3-1-2 実験方法	66
3-1-3 実験結果および考察	67
3-1-4 結言	70
図表	72
3-2 TiC 膜の硬度に及ぼす過剰 C 量の影響	79

3-2-1	緒言	79
3-2-2	実験方法	79
3-2-3	実験結果	80
3-2-4	考察	81
3-2-5	結言	83
	図表	85
第4章	硬質低摩擦DLC-Si膜の形成	93
4-1	アモルファスSi-C膜の形成	93
4-1-1	緒言	93
4-1-2	実験方法	94
4-1-3	実験結果	94
4-1-4	考察	97
4-1-5	結言	99
	図表	101
4-2	アモルファスSi-C膜の摩擦摩耗特性	110
4-2-1	緒言	110
4-2-2	実験方法	110
4-2-3	実験結果	112
	① アモルファスSi-C膜の摩擦係数	112
	② DLC-Si膜の摩擦摩耗特性の他種硬質膜との比較	114
4-2-4	考察	115
4-2-5	結言	117
	図表	118
4-3	DLC-Si膜の摩擦係数に及ぼす含有元素(H, C ℓ)および 含有Cの結合状態の影響	129
4-3-1	緒言	129
4-3-2	実験方法	129

4-3-3	実験結果および考察	131
①	DLC-Si膜の摩擦係数に及ぼす含有Hの放出の影響	131
②	DLC-Si膜の摩擦係数に及ぼす含有C ℓ の影響	133
③	DLC-Si膜の摩擦係数に及ぼす含有Cの結合状態の影響	135
4-3-4	結言	136
	図表	138
4-4	DLC-Si膜の摩擦係数の雰囲気依存性と低摩擦要因の検討	151
4-4-1	緒言	151
4-4-2	実験方法	152
4-4-3	実験結果	153
①	DLC-Si膜の摩擦係数の雰囲気依存性	153
②	含有C ℓ 量の多いDLC-Si膜の摩擦係数の雰囲気依存性	154
③	DLC膜の摩擦係数の雰囲気依存性	155
4-4-4	考察	155
4-4-5	結言	160
	図表	161
4-5	DLC-Si膜の密着性向上および低温形成の試み	172
4-5-1	緒言	172
4-5-2	実験方法	173
①	密着性向上	173
②	低温成膜	173
4-5-3	実験結果および考察	174
①	DLC-Si膜の密着性向上	174
②	DLC-Si膜の低温形成	177
4-5-4	結言	178
	図表	179
第5章	総括	187

•

参考文献	192
本研究に関する公表論文と関連する章	201
謝辞	202

第1章 序論

1-1 本研究の意義および目的

近年、種々の分野において材料そのものの特性を向上させる試みに加え、さらなる高機能化の要求に応えるために、材料表面に着目してその機能を向上させる要求が高まってきている。

それらのうち、鉄鋼などの金属材料の表面を硬化し、その機械的性質を向上させる、いわゆる表面硬化の分野は、硬質クロムメッキや浸炭、窒化といった方法が比較的古くから用いられてきている。近年、耐摩耗性、耐焼付性などの性質をさらに向上させるために、炭化物、窒化物といった硬質膜を耐摩耗用途の鉄鋼材料の表面に形成する方法の検討も進められ、次のような方法が実用化されてきている。

① CVD法 (Chemical Vapor Deposition) ^{1)~3)}

② TRD法 (Thermo-Reactive Deposition and Diffusion, 通称TDプロセス) ^{4), 5)}

③ PVD法 (Physical Vapor Deposition), 主にイオンプレーティング法 ^{6), 7)}

CVD法は熱エネルギーによる1273K程度での化学反応を利用し、気相中の輸送現象と化学反応により膜形成を行う方法である。反応種として気体を用いるために均一な成膜が可能であり、また高温で成膜が行われるために膜の密着性が良好である。しかし、高温での処理であるために、鋼基材の再焼入れが必要となり、熱歪の発生の問題が避けられない。現在、炭化チタン (TiC)、窒化チタン (TiN) およびアルミナなどの硬質膜が耐摩耗用途に用いられている。

TRD法による炭化バナジウム (VC) の形成は、1273K程度の溶融塩あるいは流動層炉中での成膜法であり、炭化物の形成に基材中の炭素を利用する方法である点を除けば、その性質に関してはその長所、短所ともCVD法と同様である。これらのCVD法によるTiC膜やTRD法によるVC膜は実用性が高いために広く用いられているが、切削工具や寸法精度の厳しい金型などには熱歪の問題のため適用が限定されていた。

成膜による鋼基材の熱歪を低減させるためには、まず、 α 鉄と γ 鉄の変態点である A_1 温度 (Fe-C系で996K) 以下で処理する必要がある。しかし、処理により焼戻軟化が生じると再焼入れが必要となり、結局熱歪が発生してしまうことから、実用的には、高

合金工具用特殊鋼（J I S S K H, S K D）の高温焼戻温度（～873 K）が上限の温度となる。また、炭素工具鋼（J I S S K）や軸受鋼（J I S S U J）などへ適用する場合には、それらの焼戻温度に相当する473 K程度での成膜が必要となる。現状では、特に、高速度鋼（主にS K H 5 1）の高温焼戻温度である約823 K以下での成膜法の開発が進められ、イオンプレーティング法によるT i N膜が切削工具などに一部実用化されている。

イオンプレーティング法には種々の方法があるが、基本的には金属T iを真空装置中で蒸発させプラズマ中でガスと反応させることにより成膜が行われる。この方法によれば、低温での膜形成が可能であるが、0.1～1 P a程度の真空中での成膜法であるために気体の平均自由行程が短く、そのために膜の均一性が悪い短所があり、また、低温での成膜であるために密着性が悪い短所もある。

以上述べてきたように、耐摩耗用途の鉄鋼材料の表面に硬質膜を形成するに際しては、均一な硬質膜が密着性良くしかも低温で形成できることが理想である。そこで、高温法の短所（熱歪の発生）と低温法の短所（均一性と密着性の不良）の両者を解決する手段として、C V D法、T R D法の低温化やイオンプレーティング法の改良が進められている。

C V D法の低温化の方法としては、低温での化学反応が可能な系を利用する方法^{8)・9)}（たとえばW-C膜）、有機金属の熱分解を利用する方法^{10)～12)}が検討され、また、イオンプレーティング法の改良としては、アーク方式¹³⁾を利用した金属蒸発源の多元化や蒸発法の改良¹⁴⁾が検討されている。

プラズマを利用してC V D法の成膜温度を低温化するプラズマC V D法は、C V D法の良好な成膜の均一性を保ったまま低温化が可能であり、さらに、プラズマの併用により膜の密着性も良好であることが期待されることから、最近、プラズマC V Dによる炭化物、窒化物などの硬質膜形成の検討が進められている¹⁵⁾。

一方、上記の各種方法により形成された炭化物、窒化物が良好な耐摩耗性、耐焼付性を示す原因は、炭化物、窒化物が硬質であること、凝着性が低いことの他に、一般に鋼基材に比べ、これらの物質の摩擦係数が低いことが上げられる¹⁶⁾。特に、最近の自動車分野における燃費低減の要求に対して、摺動部の摩擦損失を低減させるために、低摩擦の表面を形成する必要性が増大してきている。

硬質であり、さらに摩擦係数が低い究極の物質はダイヤモンドであり、 $H_v 10000$ の高硬度と0.1程度の低摩擦係数¹⁷⁾を示し硬質低摩擦材として極めて優れた資質を有している。しかも、ダイヤモンドは半導体その他の分野への応用の期待も非常に大きいことから、最近、ダイヤモンドを膜状に形成しようという試みが各種PVD、CVD法を用いて盛んに行われている¹⁸⁾。しかし、ダイヤモンド薄膜の耐摩耗用途への適用を考えた場合、現状では、膜表面にダイヤモンド結晶特有の晶癖面が現れるためにどうしても表面粗さが大きくなり、超硬質であるがために成膜のままでは摺動相手材を損傷させてしまう問題が生じてしまう。

これに対して、硬質のアモルファスカーボンいわゆるダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜は、硬度は $H_v 2000 \sim 6000$ 程度と結晶質ダイヤモンドには及ばないものの、アモルファス構造特有の滑らかな表面を有し、摩擦係数も条件によっては0.05程度の低い値が得られることから、低摩擦材としての応用が期待されている。しかし、DLC薄膜の摩擦係数は摺動雰囲気により変化し、乾燥空気や不活性ガス中では0.05以下の非常に低い摩擦係数を示すものの、大気中では0.1~0.2程度まで摩擦係数が増加してしまう問題点があった¹⁹⁾。そこで、最近DLC薄膜の大気中での摩擦係数を低下させる研究が始められてきている。

以上のような観点から、プラズマCVD法により良好な特性を有する炭化物、窒化物膜の低温での形成技術を確認することは工業的に意義のあることと考える。さらに、特に膜の摩擦係数に着目し、プラズマCVD技術により、従来にない硬質、低摩擦膜を開発することは、耐摩耗用途の鉄鋼材料の表面性能向上の要求に答えるものと考えられる。

そこで、本研究では、耐摩耗用途の鉄鋼材料の代表例としてSKH51高速度鋼を用い、プラズマCVD法による823K以下でのTiN、TiC膜の形成条件を明らかにし、得られる膜の特性を評価することを第1の目的とした。次に、硬質かつ低摩擦の新たな膜の開発を目的とし、プラズマCVD法によりSiを含むダイヤモンドライクカーボン膜の形成条件と摩擦摩耗特性を調べるとともに、SUJ2軸受鋼への適用も狙い473Kでの成膜についても検討した。

1-2 プラズマCVD法の概略

1-2-1 プラズマCVD法の特徴

プラズマCVD (Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition) 成膜技術は、アモルファスシリコン (a-Si) 太陽電池, ICやLSI, 超LSIのパッシベーション膜の形成技術として, すでに広く実用化されている。一方では, ダイヤモンドやc-BN膜形成にあたっての主要研究技術であるなど, プラズマCVD技術は幅広い応用分野を持っており, 最先端の研究領域から実用技術にまで広く利用されている。それは, 通常の熱CVD法に比べて以下の3つの特徴を有しているからと言えよう。

- ①低温での成膜が可能であること: ICのパッシベーション膜, 硬質膜の低温形成
- ②熱的非平衡物質の成膜が可能であること: 各種アモルファス薄膜, ダイヤモンド膜, c-BN膜
- ③膜中に目的外の元素が混入し特殊な効果を示す場合があること: a-Si 太陽電池

ただし, これらは, スパッタリング法やイオンプレーティング法に代表されるいわゆるPVD法にも共通する特徴であり, 言い換えれば, プラズマCVD法はCVD法とPVD法の特徴を兼ね備えた技術と言える。

しかし, 方法から見てみると, プラズマCVDという名称の成膜技術は, プラズマを利用した化学気相析出法であるから, 低温プラズマあるいは高温プラズマ中での化学反応を利用した合成技術すべてを網羅する (広義では薄膜形成に限らず粉体合成も含まれる) ことになるため, プラズマの種類 (直流, 交流, 高周波, マイクロ波) や利用方法, 用いるガスの種類など非常に数多くの組み合わせの方法や装置が使用されている。ここでは, 低温プラズマを用いたCVD成膜技術に限定し, 技術の概要を紹介する。

1-2-2 低温プラズマと成膜技術

低温プラズマとは減圧中でのグロー放電によって発生する熱的非平衡プラズマであり, ガス温度は数100K以下の低温であるが, 質量の軽い電子の温度が $10^3 \sim 10^4$ K程度 (1eV程度) の高温を示すことが特徴である (Fig. 1.2.1²⁰⁾)。この低温プラズマを利用した成膜法としては, スパッタリング法, イオンプレーティング法およびプラズマCVD法が代表的である。これらのうち, スパッタリング法とイオンプレーティング法は, だ

いたい 1 Pa 以下の圧力で成膜され、主にプラズマ中のイオンの物理的な作用 —たとえばスパッタリング法における基板のスパッタ作用やイオンプレーティング法における蒸発原子のイオン化作用— を利用するために一般に PVD 法 (Physical Vapor Deposition) と呼ばれる。一方、プラズマ CVD 法においては、化学反応が成膜プロセスの主体であり、低温プラズマ (高温の電子) によって化学反応が促進されると考えた方がむしろ適当であろう。また、プラズマを維持している反応ガスそのものによって成膜を行う技術であるから、実用的な成膜速度を得るために反応圧力も $10^1 \sim 10^3 \text{ Pa}$ と PVD 法に比べ高い範囲で行われる。そして、この反応圧力、すなわち粒子の平均自由行程の違いが、ガスの挙動や反応過程、ひいては成膜の均一性 (つきまわり性) に大きく影響すると考えることができる。

1-2-3 プラズマ CVD 法の原理と応用

プラズマ中での化学反応を利用することから、プラズマ CVD の反応過程は非常に複雑であり、ほとんど明らかになっていないと言ってもよい。たとえば、スパッタリング法による成膜過程はスパッタ原子の物理的な衝突過程を計算することによりある程度の解析が可能であり²¹⁾、一方、熱 CVD であれば熱力学的な計算により反応過程を解析することが可能である²²⁾。しかし、プラズマ CVD では、低温プラズマ中の電子温度が上記のように高く、大きなエネルギーを持っているために、エネルギー的にはほとんどすべての化学反応や分解が可能となってしまう、しかも膜表面ではイオン衝撃を受けるために、成膜過程は全くブラックボックスと言わざるを得ない。Fig. 1.2.2²³⁾ にプラズマ中のエネルギーの流れを、また、Fig. 1.2.3²⁴⁾ に通常の熱 CVD における素過程と因子を示す。そしてこれらを組み合わせた結果として、プラズマ CVD における膜堆積の過程を模式的に Fig. 1.2.4²⁵⁾ に示す。プラズマ中に導入された反応ガスは主として電子衝撃により励起、イオン化あるいは解離し、各種分子、原子のラジカルやイオンを生成する。これらの粒子は拡散や電場の力により基板表面に到達し、表面反応により膜生成に至るが、その際、電場により加速されたイオンによる衝撃が重要な影響を及ぼしている。膜の堆積過程にはプラズマ中の気相反応と基板表面における反応とが同程度重要に関与していると考えられている。また、1-2-2 で述べたようにプラズマ CVD は成膜圧力が高く、粒子の平均自由行程

が数 μm ～数 $100\mu\text{m}$ と短いために、プラズマ中で励起、イオン化された各種粒子が衝突し、反応過程をより複雑にしているものと考えられる。Fig. 1. 2. 5は、熱CVDとプラズマCVDにおける反応過程のエネルギー変化を模式的に示した図である。反応種がプラズマにより励起されるために ($A \rightarrow A^*$)、反応に必要な活性化エネルギーが ΔE から ΔE^* に減少し、たとえば窒化珪素 (Si_3N_4) 生成の場合には、反応に必要な温度を 973K から 573K に低下させることができる。なお、プラズマを用いた場合に生成物のエネルギー状態が高くなっているのは、熱反応の場合に比べ、生成物の化学量論組成からのずれや不純物元素の取り込みなどが起こりやすいからである。

なお、プラズマ反応の計測手段としては、質量分析法、探針法、各種分光法が用いられ^{26)～28)}、それらの結果に基づいてプラズマ内部パラメーターと外部制御パラメーターの関係を整理し、反応性プラズマを制御する方法が試みられている^{29)・30)}。

上述のようにプラズマCVDの反応機構は十分に解明されていないが、実用面から成膜への応用が各分野で進められている。すでに、これまでに、単元素膜から、酸化物膜、窒化物膜、炭化物膜、ホウ化物膜およびその他の化合物膜まで、非常に多くの成膜例が報告されており²⁵⁾、ガス状態で導入できる原料さえあれば、ほとんどすべての物質の合成が可能であると言っても良いほどである。それらの中には、硬質膜への応用例も一部含まれているが、成膜条件と膜質の関係や反応の過程について詳しい研究が行われているのは、半導体分野への応用が進んでいる $a\text{-Si}$ や Si-N 、 Si-O くらいであり、特に $a\text{-Si}$ は SiH_4 のプラズマ分解という比較的簡単な反応で成膜が可能なためかなり解析が進んでいる^{31)・32)}。

1-2-4 一般的なプラズマCVD装置

プラズマCVD装置は、反応室の他に、ガス導入系、真空排気系および電源系から構成されている。ここでは、市販されている Si-N 膜（主に半導体のパッシベーション膜）形成用のプラズマCVD装置の構成 (Fig. 1. 2. 6²⁵⁾) を参考に装置の概略を述べる。プラズマCVD法によって得られる膜の性質は装置依存性が大きいために、装置の設計、製作には十分な注意が必要である。

すでに1-2-1で触れたように、プラズマCVD法ではあらゆる放電方式を利用する

ことができる。しかし、大面積に比較的均一な膜を形成できることから、工業的に実用されているのは平行平板型の容量結合型高周波放電装置が多い。均一な成膜を行うためには、基板面上に一様な放電を形成させることが必要条件であり、電極間隔やガス圧の選択が重要となる³³⁾。Fig. 1. 2. 7 a³⁴⁾, b³⁵⁾, c³⁶⁾に3種類の平行平板型装置を示す。その他、多電極型の装置³⁷⁾や縦型電極の装置³⁸⁾など多くの構成が用いられている。

一方、プラズマCVD法は反応に関与する元素をすべてガス状で供給するため、均一な膜質を得るためには反応ガスの濃度分布を均一にすることが非常に重要である。原料ガスは放電空間を通過するに連れて次第に分解されるため、たとえ電極間で均一な放電が形成されていたとしても、原料ガス分子の量は空間的に変化し、それに伴い活性種（ラジカル）の発生量も変化する。ガス流速、ガス導入法や放電条件によってはそれらの変化が無視できなくなり、膜質の不均一の原因となるため、導入ガスの挙動には十分な注意を払うべきである。たとえば、Fig. 1. 2. 7 aに示した平行平板型の装置では、電極の中心から端に向かって生じる電界強度（電子密度）の低下を、逆方向から導入される反応ガスの濃度分布で補うことにより、膜の均一性の向上を狙ったものである。また、Fig. 1. 2. 7 bの装置は、逆に、電極の中心部から反応ガスを導入し、反応室の4隅から排気する方式であり、さらに電極の回転を加えることにより均一性の向上を計っている。一方、Fig. 1. 2. 7 cの装置では、基板への反応ガスの供給を均一にするために、対向電極の表面に開けた多数の小孔からシャワー状に吹き出す方式となっている。この方法を用いると膜厚、膜質ともに均一性の良い膜が得られることから、現在多くの装置はこの方式を採用している。なお、Fig. 1. 2. 7 a, bに示すように、基板加熱用のヒーターが組み込まれていることが多い。

プラズマCVDにおいてガスの流れが重要となるのは、1-2-2で述べたように、化学反応が成膜プロセスの主体であり、プラズマを維持している反応ガスそのものによって成膜を行う技術だからである。しかし、ここで注意しなければいけないのは、実用的な成膜速度を得るためには $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Paの比較的高い圧力が必要なことである。すなわち、この程度の圧力では反応室内の寸法に比べガス粒子の平均自由行程が短くなってしまい、ガスの流れがPVDの場合のような分子流ではなく粘性流的な挙動を示すようになる。したがって、いわゆる流体力学的なガスの流れの制御が必要となる。

このように、プラズマCVDにおいては反応ガスの供給とその制御が非常に重要である。

成膜に関連する反応室内のラジカルのは数は系内の気体の密度に関係するので、ガス導入系で反応ガスの組成、流量、圧力および温度を制御する必要がある。

また、プラズマCVDにおいては、用いられる反応ガスのほとんどが腐食性、可燃性や毒性を有しているため、取り扱いには注意を必要とし、さらに、排気系にも対策が必要である。

1-2-5 本研究で用いたプラズマCVD装置と成膜方法の概略

本研究で用いたプラズマCVD装置の概略をFig. 1.2.8に示す。基本的な構成は、上述の半導体関係の薄膜形成装置と同様である。しかし、上述の装置がシリコンウェハを主体とした平板材料への薄膜形成を目的とし、基板間隔が狭いのに対し、本研究の目的は工具、金型、部品といった複雑形状物品への成膜であるために、広い成膜容積がとれる構造とした。具体的には、工具、金型などへの窒化処理として実用化されている鋼のイオン窒化—窒素を含む雰囲気での直流放電を利用した窒化法—の装置を改造したものであり、工具、金型といった複雑あるいは大型形状物品への成膜を狙うために、成膜有効範囲が約 $\phi 300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ と大きくしてある。

放電方式は主に直流(DC)を用い、試料を陰極とし装置壁面を陽極で接地極とした。DCプラズマは、高周波(RF)プラズマに比べ、プラズマ状態の制御が比較的容易であり、また、装置も簡易で大型化しやすいという特徴を有している。

塩化物ガスの導入方式は、本研究で用いた原料が常温で液体であるために、液体容器を加熱あるいは冷却して蒸気圧を調節し、反応容器内(ガス導入部)との圧力差を利用して、途中に設けたニードルバルブの開度により制御する方式を用いた。実際の塩化物ガスの導入量は液体の減量から計算して求めた。その他のガスは、マスフローコントローラーあるいは浮子式流量計を用いて流量を制御し、塩化物ガスと混合した。膜の種類によっては、混合ガスの装置内への導入方式により、成膜の均一性が大きく変化するので、本研究では、均一な膜が形成できるように、シャワー状のガスノズルにより試料上方からガスを噴射する方式を用いた。

装置内の圧力測定には、圧力範囲により、電離真空計、ピラニ真空計、水銀マクレオド式真空計およびダイヤフラム式真空計を用いた。

排気系は、油拡散ポンプ、油回転ポンプおよび液体窒素トラップからなる構成とした。成膜工程は以下のようなものである。

- ①アセトン中での超音波洗浄により脱脂した試料（SKH51，SUJ2および純鉄）を陰極試料テーブル上に設置する。
- ②油回転ポンプ，油拡散ポンプを用い，数回H₂ガスで雰囲気置換した後 1.3×10^{-2} Pa（ 1×10^{-4} Torr）以下まで真空排気する。
- ③油回転ポンプを用いてH₂ガスを130 Pa（1 Torr）になるように導入し，放電を開始し，所定温度になるまでHイオンのスパッタリングにより加熱する。
- ④放電を持続したままでArガスと成膜原料ガス（塩化物，窒素，メタンなど）を導入し，530 Pa（4 Torr）で所定時間成膜を行う。
- ⑤反応ガスの供給を停止し，300～600 s（5～10 min）H₂+Arガスでスパッタリングを行う。
- ⑥放電を停止後，ガスの供給を止め油回転ポンプで真空排気しながら室温まで装置内で冷却する。

試料温度は，主に赤外線2色温度計を用いて計測し，一部は鋼の焼戻し硬さから決定した。なお，低温での成膜法であるため，用いる鋼の種類によって形成される膜の組成や構造が変化することはほとんどない。

1-3 従来の研究

1-3-1 プラズマCVD法によるTiN，TiC硬質膜

放電空間中にTiCl₄を含むガスを導入し，Ti系化合物硬質膜の形成を1977年に最初に報告したのはHazlewoodとJordanisである³⁹⁾。TiCl₄とC₂H₂（アセチレン）を反応ガスとして用い，鋼基材へのTiC膜の形成に成功している。その後，1980年代前半にいくつかの報告^{40)~44)}がされ，1980年代後半，特に最近になってから報告数が急増しており^{45)~73)}，この分野への関心の高さが伺える。

それらの報告は，放電方式から，DCプラズマを用いた方法^{39), 41)~44), 48), 54), 64)~66), 69), 72), 73)}とRFプラズマを用いた方法^{40), 45), 46), 49)~53), 55)~63), 70), 71)}に大別され，一部，パルス方式のDCプラズマを用いた方法^{47), 67), 68), 73)}およびマイクロ

波プラズマを用いた方法⁷³⁾も含まれている。また、Ti原料ガスとしては、ほとんどの報告がTiの塩化物(TiCl₄)を使用しているが、最近、Tiの有機金属を用いた報告もあり^{48), 53), 66), 68)}、一部では、Tiのヨウ化物(TiI₄)を用いた例もある⁵⁸⁾。形成される膜は、TiCl₄を原料ガスとして用いた場合には、ほとんどがTiNであり、TiCの報告例は少なく^{39), 41), 55), 69)}、一部、Ti(C,N)の成膜例もある^{41), 64)}。Tiの有機金属を原料ガスとして用いた場合には、膜中にClが取り込まれることが無く、原料有機金属の組成により、Ti(C,N)^{66), 68)}あるいはTi(C,N,O)⁴⁸⁾の成膜が報告されている。

このように、特に最近になって、プラズマCVD法による773K程度でのTi系硬質膜の形成に関する報告が数多くなされている。しかし、1-2で述べたように、プラズマCVDの反応過程は非常に複雑であり、放電方式、ガス導入法、反応圧力および反応室の形状などにより敏感に成膜条件が変化してしまうために、特に成膜条件について相互の結果を比較することは困難である。たとえば、良好なTiN膜が得られるN₂/TiCl₄ガス流量比を比較すると、2~4⁶⁵⁾、10~17⁶³⁾、33⁴²⁾、7~50⁶⁰⁾と広い範囲の値が報告されており、これらを統一的に解釈することは現状ではほとんど不可能である。なお、最近、反応過程を解析するために、プラズマ診断を行った報告もされているが^{65), 67)}、得られる膜質との関係が把握できるまでには至っていない。

そこで、成膜条件と関連して、形成された膜の性質を比較すると、現状では、823KでHv2000の硬質TiN膜が得られることは周知の事実であり^{42), 43), 44), 46), 48), 50), 56), 60)}、実用特性としての膜の密着性^{63), 70), 71)}や均一性^{63), 73)}の向上が検討されている状況である。また、一方では、Ti有機金属を原料ガスとして用い、473K程度まで成膜温度を低下させる試みも進められている^{66), 68)}。

1-3-2 低摩擦ダイヤモンドライクカーボン系膜

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜、すなわち、硬質のアモルファスカーボン膜の形成は、1971年にAisenbergとChabotにより、イオンビームを用いた方法で最初に報告された⁷⁴⁾。DLC膜は、その電氣的、熱的、機械的および化学的な性質を利用して、各種分野への応用が考えられることから、その後、プラズマやイオンを用いた種々の方法

により研究が進められているが^{75)・76)}、比較的容易な方法で均一な膜が得られることから、その中でも炭化水素化合物ガスのプラズマ分解（プラズマCVD）法を用いた報告が多い^{77)~85)}。

そのようにして得られたDLC膜が、摩擦低減効果を示し⁸⁶⁾、0.2程度の比較的低い摩擦係数を示す⁸⁷⁾ことは、1970年代に知られていたが、DLC膜の摩擦係数が雰囲気非常に敏感であり、特に雰囲気中の相対湿度により大きく摩擦係数が変化することを報告したのはEnkeらである¹⁹⁾。DLC膜は乾燥雰囲気中では0.01近くの非常に低い摩擦係数を示すものの、数%の相対湿度で0.1~0.2程度まで摩擦係数が増加してしまうことを報告している。

DLC膜の摺動部材への応用を考える場合、乾燥雰囲気中での低い摩擦係数を大気中でも発現させることができれば、適用範囲は飛躍的に拡大するものと考えられる。そこで、最近、DLC膜の摩擦係数の相対湿度による変化を抑える試みが行われるようになってきた。Dimigenらはスパッタリング法によりDLC膜を形成する過程で各種金属元素を添加することにより大気中での摩擦係数が低下することを見いだした^{88)・89)}。金属元素の種類により摩擦係数の値は変化するものの、大気中ではせいぜい0.1程度であり、乾燥雰囲気中での0.01レベルの値に比べれば、DLCの性能を十分に生かしているとは言えない。

また、MiyakeらはECRプラズマCVD法により成膜したSiを含むカーボン膜が、組成により大気中で0.05程度の摩擦係数を示すことを報告しているが⁹⁰⁾、得られる膜の硬度がHV700程度と低く、耐摩耗潤滑膜としては十分な性能が発揮できないものと考えられる。

一方、Hiokiらはイオン照射とシリコンオイルの蒸着を同時に行って成膜したSi, OおよびHを含むアモルファスカーボン（i-シリコン）膜が大気中で0.05以下の摩擦係数を示すことを見いだしている^{91)・92)}。しかし、この方法では数 μm 厚さの膜を得るのが困難であり、しかも加速器を用いる方法であるため、装置上実用性に問題があるものと考えられる。

なお、上記研究者らは、DLC膜に各種元素を添加することにより大気中で0.05~0.1程度の低摩擦が得られるメカニズムについては十分に検討していない。

1-4 本論文の構成

本論文は第1章の序論、第2、第3および第4章のプラズマCVD法による耐摩耗用途の鉄鋼材料への823K以下での硬質低摩擦膜の形成として、TiN、TiC硬質膜およびSiを含むダイヤモンドライクカーボン硬質低摩擦膜に関する研究、そして第5章の総括から成っている。用いた鉄鋼材料は主にSKH51高速鋼であり、一部SUJ2軸受鋼も使用し、また純鉄を比較材とした。

第2章では、イオンプレーティング法で実用化されているTiN膜について、プラズマCVD法で成膜条件を検討した。特に、原料ガスから取り込まれる塩素により膜の硬度が低下することを初めて見だし、膜中の塩素に着目して詳細な検討を行った。2-1では、TiN膜の硬度におよぼす成膜温度の影響を明らかにし、含有塩素量の少ない硬質膜が得られる適性成膜温度を示した。また、膜中の塩素の存在状態を調べた。2-2では、2-1で明らかにした適性成膜温度において、反応ガス流量比と種々の膜特性の関係を調べ、良好な密着性が得られる反応ガス流量比を明らかにした。また、2-3では、2-1で調べた、低温で成膜し多量の塩素を含有する軟質の膜について、成膜後の真空加熱に伴う膜の状態の変化を調べ、硬度回復の可能性を実験検討した。

第3章では、熱CVD法で実用化され、TiN膜よりも耐摩耗性が良好なTiC膜について、プラズマCVD法により成膜条件を検討した。特に、TiN膜と比較してTiC膜の特色を調べ、また、膜中に過剰に取り込まれる炭素に初めて着目して詳細な検討を行った。3-1では、TiC膜の硬度におよぼす成膜温度の影響を調べ、TiN膜と比較しながら、成膜温度による膜組成の変化と硬度との関係を明らかにした。3-2では、3-1で調べた適正成膜温度において、ガス流量比の膜質への影響や、膜中の炭素の存在状態と硬度の関係を明らかにした。

第4章では、プラズマCVD法により、新しい硬質かつ低摩擦の膜としての、Siを含むダイヤモンドライクカーボン膜の形成と、その優れた摩擦摩耗特性について述べる。4-1では、反応ガス流量比と膜組成の関係を調べ、ガス流量比により広い組成範囲でアモルファス状態のSi-C膜が得られ、各種分析により特定のガス組成でSiを含むダイヤモンドライクカーボン(DLC-Si)膜が得られることを明らかにした。4-2では、4-1で得られた各種組成のアモルファスSi-C膜の摩擦摩耗特性を調べ、特にDLC

— Si 膜が大気中，無潤滑で極めて低い摩擦係数を示し，かつ膜自体および相手材の摩耗量も少ないことを示す。次に，4-3と4-4では，DLC-Si 膜の摩擦係数に及ぼす膜中の不純物元素の影響と摺動雰囲気の影響を調べ，生成付着物を各種方法で分析することにより，低摩擦の機構を考察した。最後に，4-5では，DLC-Si 膜のSKH51 基材への密着性向上と，SUJ2への適用を狙い473Kでの低温成膜について実験検討した結果を述べる。

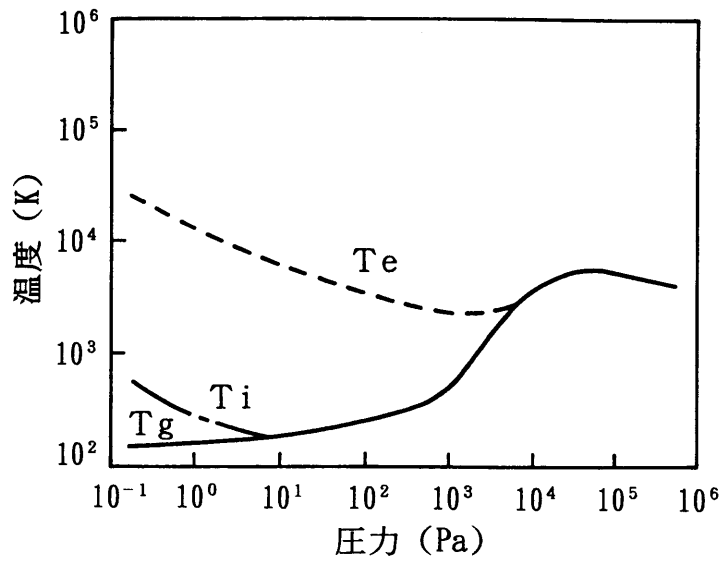


Fig. 1. 2. 1 圧力と温度の関係
 (Te:電子温度, Ti:イオン温度, Tg:気体温度)

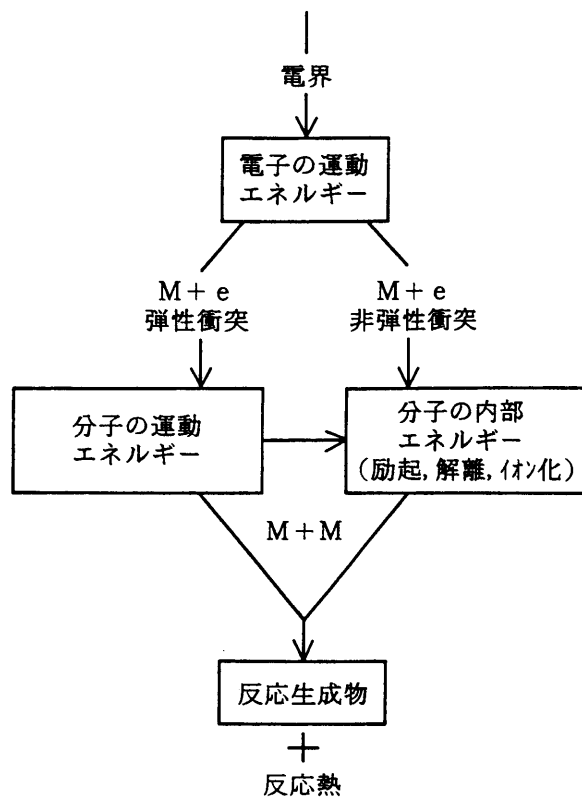


Fig. 1. 2. 2 低温プラズマにおけるエネルギーの流れ
 (M:中性分子・原子, e:電子)

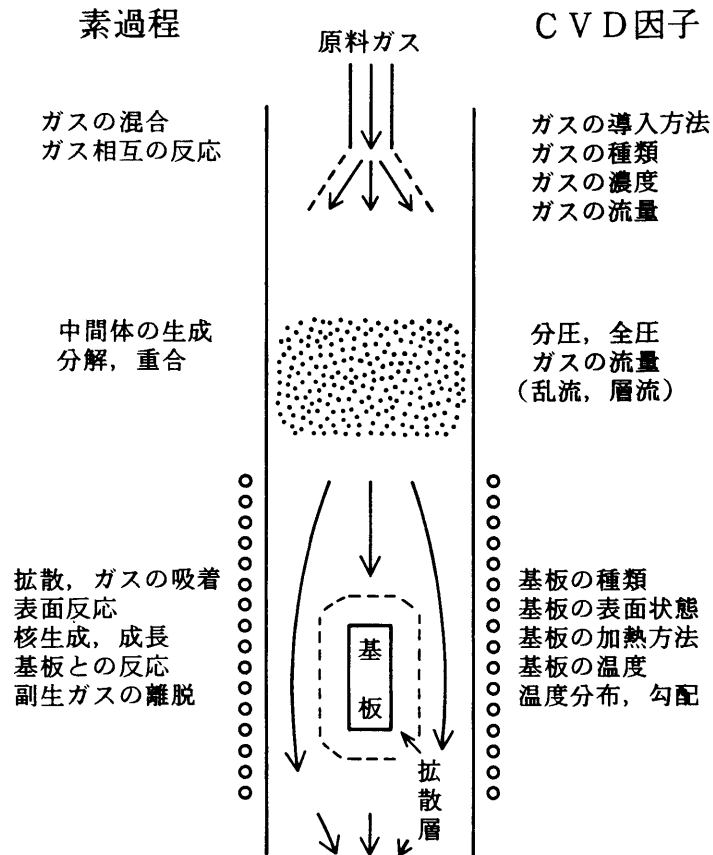


Fig. 1. 2. 3 熱CVDにおける素過程と因子の関係

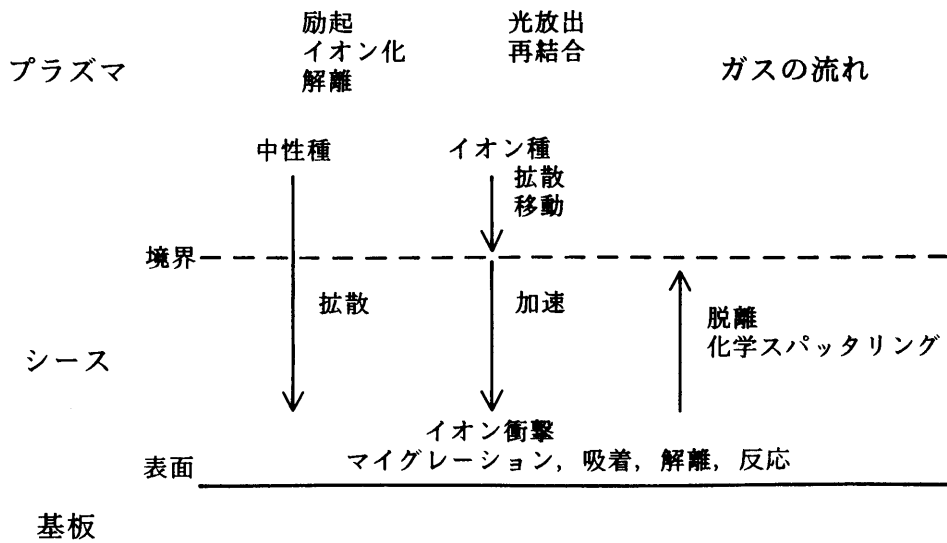


Fig. 1. 2. 4 プラズマCVDにおける膜堆積の過程

プラズマCVD：低温プラズマを利用したCVDの低温化技術

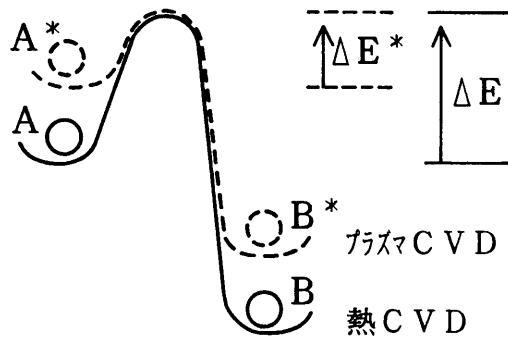
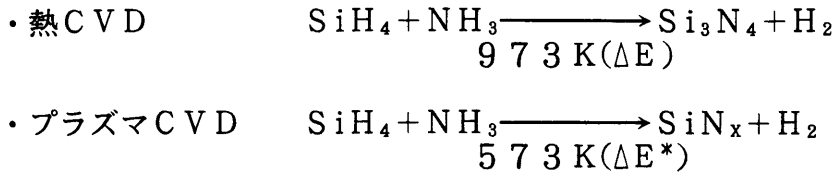


Fig. 1. 2. 5 熱CVDとプラズマCVDにおける反応過程のエネルギー変化

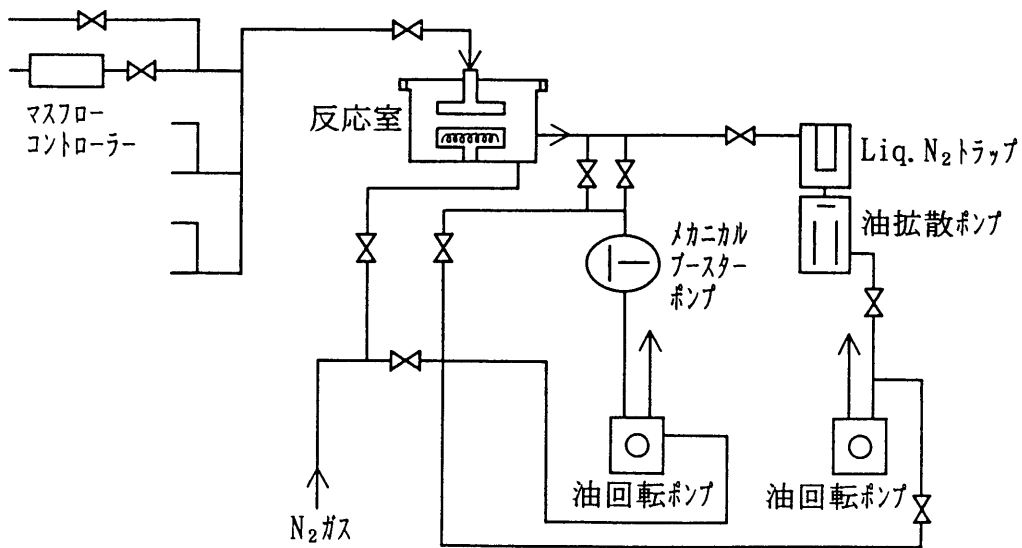


Fig. 1. 2. 6 プラズマCVD装置の構成例

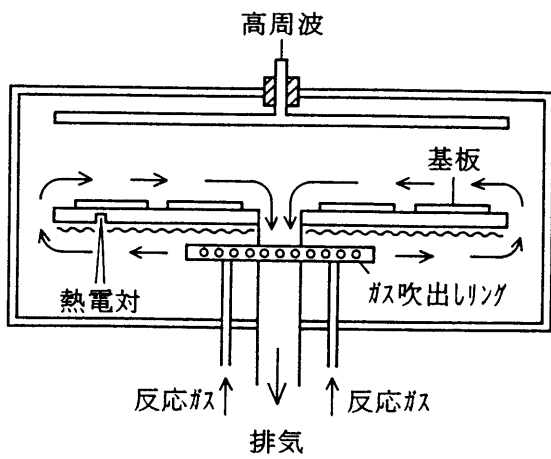


Fig. 1.2.7.a 反応ガスを外側から内側へ放射状に流す方式の平行平板型プラズマCVD装置

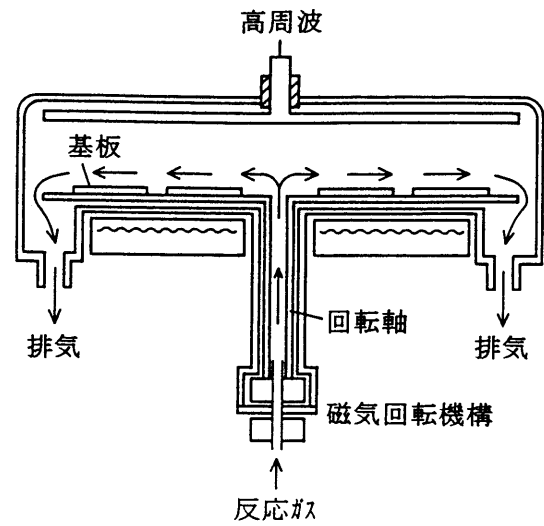


Fig. 1.2.7.b 反応ガスを内側から外側へ放射状に流す方式の平行平板型プラズマCVD装置

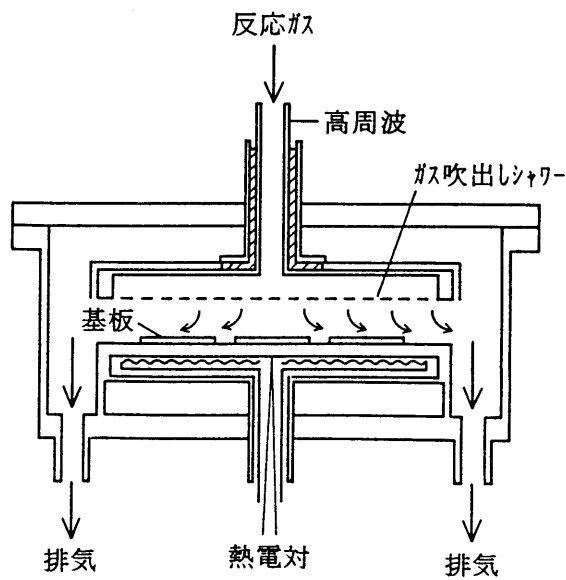


Fig. 1.2.7.c 反応ガスをシャワー状に流す方式の平行平板型プラズマCVD装置

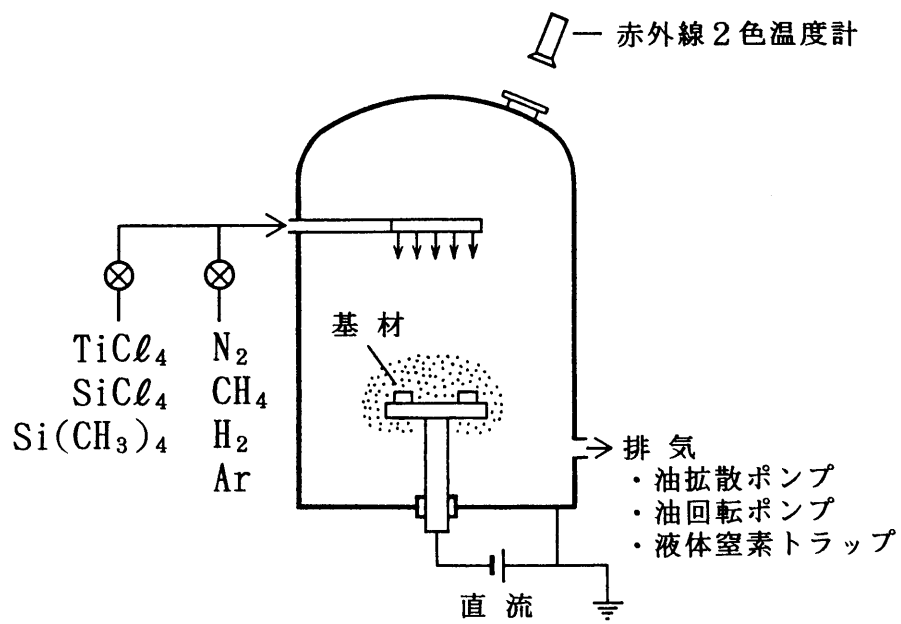


Fig. 1. 2. 8 本研究で用いたプラズマCVD装置の模式図

第2章 硬質TiN膜の形成

2-1 TiN膜の硬度に及ぼす成膜温度の影響

2-1-1 緒言

1-3-1で述べたように、プラズマCVD法によるTiN膜形成には、Ti供給源として、高温の熱CVD法においても利用されている四塩化チタン(TiCl₄)が用いられることが多い。これは、Ti化合物の中では、TiCl₄は常温で液体であり、比較的高い蒸気圧を有するので、気体として装置内に導入しやすいためおよび安価であるためと考えられる。

しかし、プラズマを利用した低温における熱的非平衡な状態での成膜法であるために、形成された膜中にTiCl₄原料ガスからの塩素(Cl)の混入があることが知られており^{39), 42), 46), 48), 50), 54), 56)}、含有Cl量の増加とともに膜の耐摩耗性が低下するとの報告⁴²⁾もある。しかし、成膜条件と含有Cl量および硬度などの膜質との関係を詳細に調べた報告は少なく、特に、膜中のClの存在状態についてはほとんど調べられていない状況である。

そこで、本項では、高速度鋼の高温焼戻温度(約823K)付近での、成膜温度によるTiN膜の組成(特に含有Cl量)の変化を調べ、膜の硬度との関係について検討した。また、膜中のClの状態についても各種分析により検討した。

2-1-2 実験方法

試料(基材)は、その一方の端面(成膜面)を#1500耐水ペーパーでラップ仕上げした表面粗さ0.2~0.3μmR_zのφ20mm×10mmのSKH51および工業用純鉄(純度99.7%)である。SKH51にはJIS規定の焼入焼戻(1473K焼入, 833K焼戻, HRC63~64)を行い、純鉄は入手の焼鈍状態のまま用いた。試料には、成膜処理直前にアセトン中で600s(10min)の超音波洗浄を施した。

用いた装置および成膜の手順は1-2-5の記述と同様である。φ150mmのテーブル上にSKH51と純鉄の試料をそれぞれ10個ずつ設置し、テーブル上の位置による成

膜のばらつきについても調査した。成膜条件をTable 2.1.1に示す。あらかじめ823 Kで予備実験を行い、黄金色のTiN膜が得られる条件とした。温度の測定には赤外線2色温度計を用い、実験ごとに同一の場所に設置した特定の試料を測温制御し、その実験の成膜温度としたが、698～773 Kの低温成膜においては20個の試料間で最大±20 K程度の温度のばらつきがあった。そのため温度を測定した個々の試料についてはその温度を試料温度として結果を考察した。

形成された膜の分析方法は以下のようなものである。

①膜の平均厚さ：成膜前後の試料について重量測定を行い、その重量増加からTiNの密度を 5.4 g/cm^3 として計算した。この方法による膜厚の測定値と膜断面の光学顕微鏡観察および破断面の走査電子顕微鏡(SEM)観察による膜厚を比較すると、試料平面部の膜厚とよく一致することを確認している。

②膜の組成：膜の表面から電子プローブマイクロ分析(EPSMA) (加速電圧20 kV, 試料電流 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{A}$, 波長分散型検出器)により行い、一部の試料については、加速器を利用した弾性反跳粒子検出(ERD)法により水素濃度を測定した。

③膜の硬度：SKH51に形成した膜の上面からマイクロビッカース硬度(荷重0.1, 0.25 N)を測定した。なお、単位は kgf/mm^2 としたが、慣例に習い単位は表記しなかった。

④膜の構造と状態分析：X線回折($\text{CoK}\alpha$, 30 kV, 20 mA)およびX線光電子分光(XPS) ($\text{MgK}\alpha$, 15 kV, 10 mA)を行った。形成された膜の同定を容易にするため、X線回折は、主に純鉄(ほぼ $\alpha\text{-Fe}$ の回折線のみ)に形成した膜について実施した。

なお、用いる基材の種類によって、形成される膜の成長速度、組成や構造などは変化しないことを確認している。これは、本方法が気相からの析出のみを利用した成膜法であり、しかも、比較的低温での成膜法であるために、基材との反応もほとんど起こらないためと考えられる。

2-1-3 実験結果

成膜中の放電電圧、放電電流および放電出力と温度との関係をFig. 2.1.1に示す。本実

験においては、試料の加熱を直流放電によるイオン衝撃でのみ行っているために、放電出力を変化させることにより成膜温度を変化させている。なお、本装置では、電圧と電流を独立に変化させることはできず、出力つまみ（任意目盛）を調節することによる電圧と電流の変化が各メーター上に表示されるようになっており、それらの値から放電出力を計算した。この実験の範囲では、放電電圧の変化は少なく、放電電流が変化することにより放電出力が320～440Wの範囲で変化し、その結果成膜温度が変化することがわかった。これは、本実験においてはガス中のArの割合が高いために、Arガスの放電特性が強く現れたためと考えられる。なお、全陰極面積は約650cm²なので電流密度としては、1.5～2.0mA/cm²程度の範囲であった。

Fig. 2.1.2に成膜温度と形成された膜厚との関係を示す。773Kおよび823Kにおいて14.4ks（4h）で約4μmの厚さの膜が得られたが（1μm/h）、それよりも低温側、高温側どちらでもやや膜が厚くなる傾向がみられた。低温側における膜厚の増加は、後述する多量のClの混入に関係があるものと思われる。

Fig. 2.1.3に試料温度と膜の硬度の関係を示す。膜のマイクロビッカース硬度測定は、SKH51（硬度約Hv800）に形成した膜の上面から荷重0.1Nの微小硬度で行い、基材の影響をできるだけ抑えられるようにした（膜が数μm以下と薄いため、純鉄のように基材が軟らかいと膜の硬度が低く測定される）。試料温度が823Kおよび873Kでは、Hv2000～2300とほぼTiNの硬度⁹³⁾が得られたが、温度の低下にしたがって急激に硬度が低下し、678Kおよび738Kでは、Hv300～400と基材のSKH51の硬度よりも低い軟らかい膜が形成されることがわかった。

このように試料温度により膜の硬度が大きく変化する原因を調べるために、Fig. 2.1.3で膜の硬度を調べた同一の試料についてEPMAで膜の表面から組成分析を行った結果をFig. 2.1.4に示す。Ti量は試料温度の低下によりやや減少しているが、その低下の程度は小さく、TiNの化学量論組成である50at.%前後の値を示した。それに対しN量およびCl量は試料温度による変化が大きく、試料温度の低下に伴いN量が減少し一方Cl量が増加した。Hv2000以上の硬質膜が形成された823Kおよび873Kでは含有Cl量は約3at.%以下であったが、Hv300～400程度の膜が形成された678Kおよび738Kでは30at.%以上のClが膜中に含有されており、膜の組成、特に多量

の含有C ℓが膜の硬度に大きな影響をおよぼしているものと考えられる。なお、E P M Aの感度では膜中にはT i, NおよびC ℓ以外の元素は検出されなかったためこれら3元素の組成で結果を考察したが、X P S分析を行った結果、試料温度によらず膜内部に2~3 at. %のO (酸素)が存在することがわかった。また、反応ガスにH₂を含む比較的低温での成膜法であるために、膜中にHが取り込まれている可能性も考えられる。E R D分析によりHを独立に測定した結果、E P M AでC ℓが2.2 at. %検出された膜で約2 at. %, C ℓが18.2 at. %検出された膜で約6 at. %含有されていることがわかった。

Fig. 2.1.5にS K H 5 1の試料を用いて形成した膜中の含有C ℓ量と膜の硬度および含有T i, N量との関係を示す。含有C ℓ量が2 at. %ではH v 2 0 0 0とほぼT i Nの硬度が得られるが、含有C ℓ量の増加に伴いほぼ直線的に膜の硬度が低下することがわかった。約15 at. %C ℓが含有された膜では、ほぼ基材のS K H 5 1の硬度に相当するH v 8 0 0程度まで硬度が低下し、さらに含有C ℓ量が増加するとその程度は小さくなるが低下を続け、30~40 at. %のC ℓが含有された膜ではH v 3 0 0程度まで低下した。

膜の組成としては、含有C ℓ量の増加に伴い含有N量が連続的に減少した。しかし、含有C ℓ量が約10 at. %以下では、T i量が50 at. %でほぼ一定であり、含有C ℓ量の増加分だけ直線的に含有N量が減少する結果、N + C ℓ量も50 at. %でほぼ一定であった。一方、含有C ℓ量が10 at. %を超えるとT i量に比べN + C ℓ量が多くなる傾向が見られた。

2-1-4 考察

Fig. 2.1.2に示したように、成膜速度が温度依存性をほとんど示さないことから、膜の形成は気相中での活性種の生成反応により律速されているものと考えられる。一方、Fig. 2.1.4に示したように、膜中のC ℓ量は成膜温度に大きく依存することから、膜の組成や構造は表面反応により決定されているものと推察される。すなわち、気相中での反応により、T i Nを形成するC ℓを含む活性種が生成され、試料表面に到達するものの、試料温度が低いと表面反応による脱C ℓが十分に行われず、そのまま膜中に取り込まれてしまうものと考えられる。

成膜温度の低下により膜中の含有C ℓ量が増加する結果は、Liらによっても報告されて

いるが⁵⁴⁾、膜の硬度との関係およびCℓの存在状態については検討されていない。そこで、膜中の含有Cℓに着目して、その成膜状態をX線回折により調べた結果をFig. 2. 1. 6に示す。823 Kで成膜し、含有Cℓ量が2. 6 at. %と少なくTiN独特の黄金色の外観を示す膜では、基材の α -Fe以外には比較的シャープな δ -TiN結晶の回折線(○印)のみが認められた(a)。しかし、773 Kで成膜し、含有Cℓ量が18. 2 at. %に増加した膜では、TiNの回折線強度が弱くなるともにブロードになった(b)。また、含有Cℓ量が32. 3 at. %と多い733 Kの膜は、くすんだ色調を示すようになり、TiNの回折線はほとんど消失し、塩化アンモニウム(NH₄Cℓ)結晶の回折線(△印)に対応するピークが認められるようになった(c)。698 Kで成膜し、さらに含有Cℓ量が増加していると思われる膜では、成膜後大気中に試料を取り出すと変質を起し、灰色の荒れた外観を示すようになる試料があった。そのように変質した膜では前述したNH₄Cℓの非常にシャープな回折線が現れた(e)。この変質した膜について別途赤外吸収で確認したところ、はっきりとしたNH₄Cℓの吸収が確認されたので、膜が変質しNH₄Cℓを生成したものと考えられる。また、一部変質が起こった膜(d)では、cおよびbに現れたブロードな回折線から、eと同様にNH₄Cℓの生成に起因するシャープな回折線が認められた。

Fig. 2. 1. 7はFig. 2. 1. 6に示したX線回折の結果およびその他の試料のX線回折の結果から、含有Cℓ量が約10 at. %以上の膜について、含有Cℓ量とTiN(200)回折線およびNH₄Cℓ(211)に対応する回折線の強度との関係を調べた結果である。含有Cℓ量が10 at. %程度まではTiNの回折線のみが認められたが、10 at. %を超えるとNH₄Cℓに対応する回折線が現れるようになり、含有Cℓ量の増加とともにその強度が強くなり、逆にTiNの強度が弱くなった。なお、比較的ピーク強度が高いため、TiN(200)およびNH₄Cℓ(211)の回折線強度で整理した結果を示したが、他の回折線でも傾向は同様であった。

TiNの成膜を低温で行うと、熱力学的にNH₄Cℓが生成されやすくなることは知られているが⁵⁰⁾、これまでに実際にNH₄Cℓの生成を報告した例はなく、我々の報告⁹⁴⁾を引用しNH₄Cℓの生成は認められなかったと反論した報告もあった⁵⁶⁾。しかし、最近、石井らがNH₄Cℓに対応する回折線の存在を報告し、Cℓの存在状態についても若干議

論している⁹⁵⁾。そこで、膜中のCℓの存在状態について、実際にNH₄Cℓが生成されているのかどうかを含めて、以下で検討する。

Fig. 2.1.8にNH₄Cℓ(211)に対応する回折線の強度と膜の組成との関係を示す。NH₄Cℓ(211)に対応する回折線の強度が増加しても、Ti量は若干減少傾向が見られるもののあまり変化しなかった。一方、N量は大きく減少し、それに対してCℓ量が大きく増加し、その結果としてN+Cℓ量がTi量に対応してほぼ一定値を示すことがわかった。もし、X線回折の結果から考えられるように、膜中にNH₄Cℓが形成され増加していくとすれば、N量(TiN形成成分も存在するが)とCℓ量はある程度対応すると考えるのが妥当である。また、上記のようにERD法により一部の試料についてH量を分析したところ、含有Cℓ量が18.2at.%の膜で約6at.%であった。そこで、EPMAの結果とERDの結果を併せて膜の組成を現すと、Ti:46.0at.%, N:31.1at.%, Cℓ17.2at.%, H:5.7at.%となり、組成的にNH₄Cℓ(Nに対してHは4倍)が形成されているとは考えにくい結果であることがわかった。

さらに、XPSにより、Cℓの化学結合状態を含めて各元素の状態分析を行った結果をFig. 2.1.9に示す。本方法により形成した膜は2種類測定した。Fig. 2.1.9で“TiN-Cℓ”は10~20at.%程度Cℓを含有するがX線回折ではほぼTiNの回折線のみが認められる膜(Fig. 2.1.6b)を示し、“TiN-NH₄Cℓ”は30at.%程度Cℓを含有しNH₄Cℓに対応するブロードな回折線が主に認められる膜(Fig. 2.1.6c)を示す。その他、比較試料として3種類の試料を用いた。それらは、方法上Cℓを含有しないイオンプレーティング法により形成したTiN膜、試薬のNH₄Cℓ粉末および本方法の原料ガスであるTiCl₄を液体窒素でステンレス基板上に凍結させたものである。これら5種類の試料のうち、蒸気を測定装置中で直接凍結させた状態を測定したTiCl₄およびNH₄Cℓ粉末の他は、試料表面の酸化の影響を取り除くために0.6~1.2ks(10~20min)のArエッチングを行った後に測定した。本方法で形成した膜中のNおよびTiの結合状態は、Cℓ量によらずイオンプレーティング法によるTiN膜のそれらと同一であり、NH₄Cℓの結合状態としてのN、あるいは、TiCl₄の結合状態としてのTiの存在は認められなかった。一方、Cℓの存在状態に着目すると、本方法により形成した膜中のCℓの結合状態も、NH₄Cℓの結合状態としてのCℓ、あるいはTiCl₄の

結合状態としてのC ℓ とは一致しないことがわかった。ただし、C ℓ 2pの結合エネルギーの値(約199 eV)から判断すると、C ℓ はイオン化した結合状態であることは間違いないものと考えられる。したがって、C ℓ はC ℓ ₂としてガス状でマイクロボイドなどに混入しているのではないと推察される。

以上のXPSの測定結果からは、測定前のArエッチングにより元素の結合状態が変化している可能性も否定できないため、確定的なことは言えないかもしれないが、組成分析の結果と同様、やはり、本方法により形成された膜中にNH₄C ℓ が存在しているとは考えにくいことがわかった。

以上の考察から一つの可能性として以下のように考える。

TiとNの化合物としては、主に正方晶系の ϵ -Ti₂Nと立方晶系の δ -TiNが知られているが、本方法で得られたTi-N膜の結晶構造は、Fig. 2.1.6のX線回折の結果から、含有C ℓ 量が約10at.%以下では δ -TiNの1相である。立方晶の δ -TiNのNの組成範囲は約40~52at.%であり⁹⁶⁾、Nが不足の結晶ではNの格子位置が空孔として存在しているものと考えられている。すなわち、Nの格子位置に最大10at.%程度の空孔が存在しうることとなり、前述したように含有C ℓ 量が約10at.%以下の膜の組成がTi量が50at.%で一定であり、一方、N+C ℓ 量も50at.%で一定となる結果は、その最大の空孔率までNがC ℓ に置換したと考えることにより説明できる可能性がある。すなわち、本方法で形成した膜では立方晶のNaC ℓ 型の結晶格子において、一方の格子位置にTiが存在し、他方の格子位置にはNあるいはC ℓ が存在して結晶を構成しているものと推察される。熱CVD法によるTiCの成膜において、CとC ℓ の吸着サイトがTiに対して同一であるとの報告もあり⁹⁷⁾、上述したように、本方法は熱的非平衡状態の低温での成膜であるために、C ℓ が表面反応により脱離できず、そのまま膜中に取り込まれるとすれば、C(N)とC ℓ がTiに対して同一の格子位置に存在することも考えられる。しかし、この点に関しては、C(N)とC ℓ の結晶中でのイオン半径の違いおよびTiN、TiCの結晶の電子状態^{98)~100)}などを考慮した詳細な検討が必要であろう。特に、C ℓ がNと置換しているとすれば、結晶の格子定数が変化し、X線回折でTiNのピークシフトが起こる可能性が考えられるが、Fig. 2.1.6ではそのような変化は見られず、不明な点が多い。

次に、硬度に関しては、同一のNaCl型結晶構造であるTiC、TiNおよびTiOは後者ほど硬度が低下する⁹³⁾。その理由は、一般にセラミックスの硬度は原子の結合の強さで決まると言われていることから、後者ほどイオン結合性が強くなり、共有結合性が弱くなるためと考えられている⁹⁹⁾。したがって、本方法で形成されたTiN膜がClの含有(～10at.%)により膜の硬度が低下する原因は、イオン結合性の強いClの固溶により結晶のイオン結合性が強くなるためと推察される。なお、Clの固溶(置換)により発生する格子歪で硬度が上昇する可能性も考えられるが、一般にセラミックスでは固溶硬化の影響は小さく、しかも、上記のようにX線回折でClの混入によるTiNの格子定数の変化—すなわち格子歪—が認められないことから、そのような効果は小さいものと考えられる。

一方、10at.%以上Clが含有された場合は、Ti量に比べN+Cl量が多くなる傾向が見られるが、これは含有Cl量が約10at.%以上の場合には、X線回折の結果に現れているように、 δ -TiNの他にClを含む第2相の生成が起こるためと考えられる。そして、このClを含む第2相の混入のために膜の硬度が大きく低下するものと考えられる。問題は、このClを含む第2相が何かということである。上述のように、X線回折の結果では、この第2相はNH₄Clの回折線に対応している。実際、含有Cl量が非常に多く、シャープなNH₄Clの回折線が認められる「成膜後変質が発生した膜」では、X線回折および赤外吸収の結果からNH₄Clが生成していることは間違いない。しかし、ブロードなNH₄Clに対応する回折線が認められる「成膜のまま」では、上述のように、組成分析およびXPS状態分析の結果から、膜中にNH₄Clが生成されているとは考えにくい。さらに、NH₄Clの昇華温度が約613Kであることから、673K以上である成膜温度でNH₄Clが安定して存在するとは考えにくい。

そこで、TiNがNaCl型の結晶構造を有し、また、NH₄Clが457K以上ではNaCl型、それ以下ではやはり同じ立方晶型のCsCl型の結晶構造を示すことから、ひとつの考え方として、Ti、N(NH₄)およびClからなる立方晶型の物質が形成されている可能性がある。プラズマを利用した熱的非平衡な状態で形成された物質のため不安定であり、大気中に取り出すことにより、Fig. 2.1.6eに示すように大気中の水分と反応してHを吸収し、NH₄Clを生成する可能性が考えられる。

2-1-5 結言

プラズマCVD法によるTiN膜形成に関し、成膜温度を変化させて形成した膜の硬度、組成および結合状態を調べた結果以下のことがわかった。

①高速度鋼の高温焼戻温度に相当する823KでHv2000程度の硬質膜が形成できることがわかった。しかし、成膜温度の低下に伴い膜の硬度が低下してしまい、678Kおよび738KではHv300程度であった。

②膜中にはC ℓ が含有され、その含有量は823K以下で試料温度の低下により急激に増加し、678Kおよび738Kでは30at.%以上であった。また、30at.%程度C ℓ を含有する膜は、大気中に取り出すことにより変質することがあった。

③膜の硬度は含有C ℓ 量と相関関係があり、含有C ℓ 量が増加するにしたがい膜の硬度が低下した。

④膜中のC ℓ 量が10at.%以下では、Ti量は約50at.%で一定であり、一方、N量とC ℓ 量は相補的な関係にあり、Ti量に対応しN+C ℓ 量が50at.%で一定であった。

⑤X線回折の結果、含有C ℓ 量が10at.%以下では δ -TiNの1相が形成されていたが、含有C ℓ 量が10at.%を超える膜ではNH₄C ℓ に対応する回折線が現れるようになり、 δ -TiNの回折線強度は弱くなった。一方、大気中に取り出すことにより変質した膜では、NH₄C ℓ が形成されていることが確認された。

⑥組成分析および状態分析の結果から、成膜のままで膜中にNH₄C ℓ が形成されているとは考えにくく、Ti、N(NH₄)およびC ℓ からなる立方晶型の物質が形成されており、大気中に取り出すことにより、大気中の水分と反応してHを吸収しNH₄C ℓ を生成する可能性が考えられる。

Table 2.1.1 Deposition conditions for TiN coatings at various temperatures.

Gas flow rate	N ₂	20 cc/min
	TiCl ₄	5 cc/min
	H ₂	750 cc/min
	Ar	500 cc/min
Base pressure	1.3×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	
Working pressure	530 Pa (4 Torr)	
DC voltage	320-340 V	
DC current	1.0-1.3 A	
Deposition temperature	698-873 K (425-600 °C)	
Substrate temperature	678-873 K (405-600 °C)	
Deposition time	14.4 ks (4 h)	

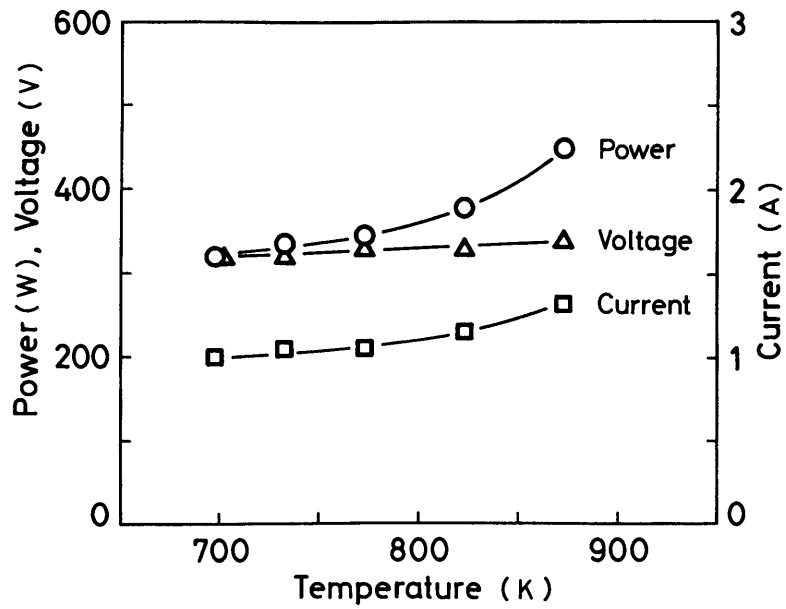


Fig.2.1.1 Changes in discharge voltage and current with deposition temperature for TiN coatings. Change in discharge power calculated from voltage and current is also shown.

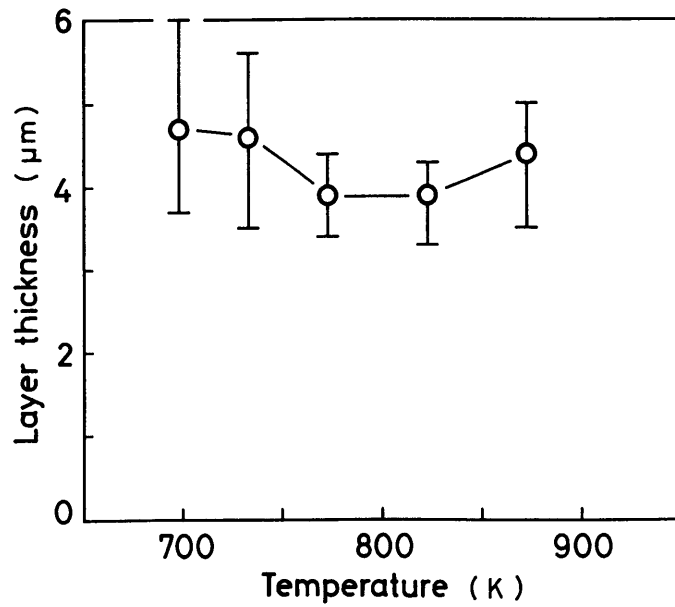


Fig.2.1.2 Change in thickness of the TiN coatings with deposition temperature.

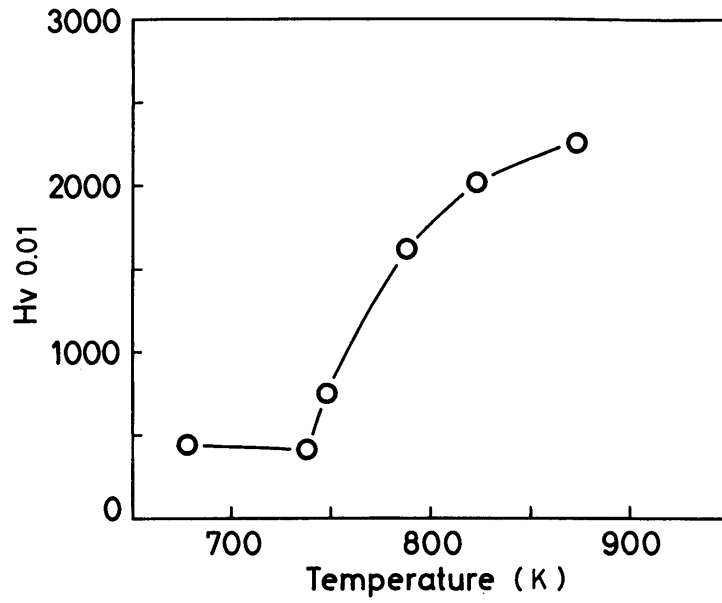


Fig.2.1.3 Change in hardness of the TiN coatings deposited on SKH51 with substrate temperature.

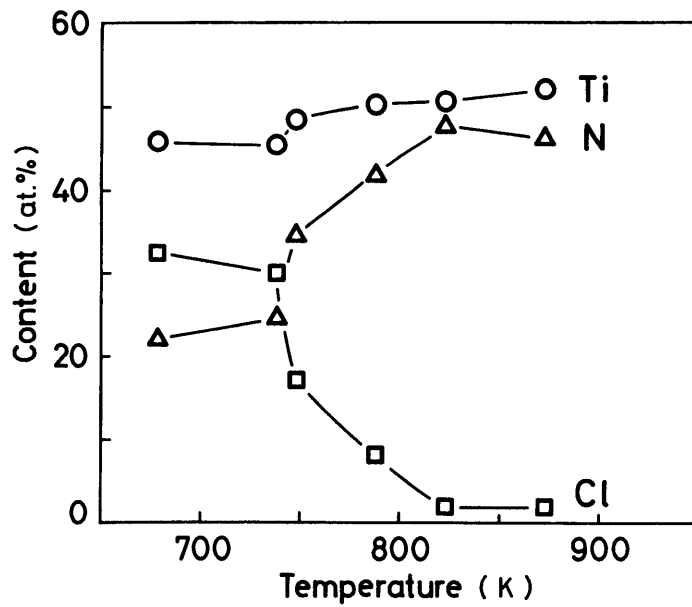


Fig.2.1.4 Change in composition of the TiN coatings deposited on SKH51 with substrate temperature.

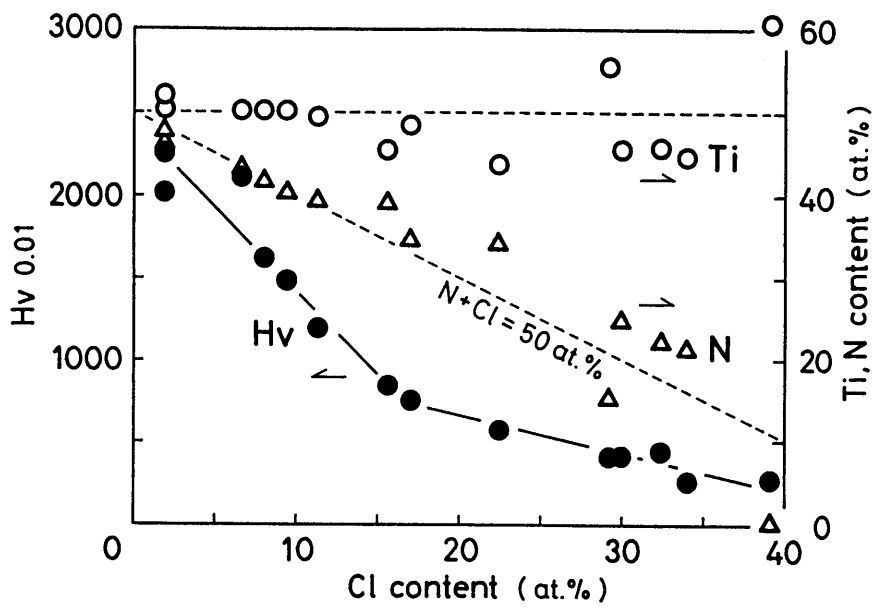


Fig.2.1.5 Hardness and contents of titanium and nitrogen plotted against chlorine content in the TiN coatings deposited on SKH51.

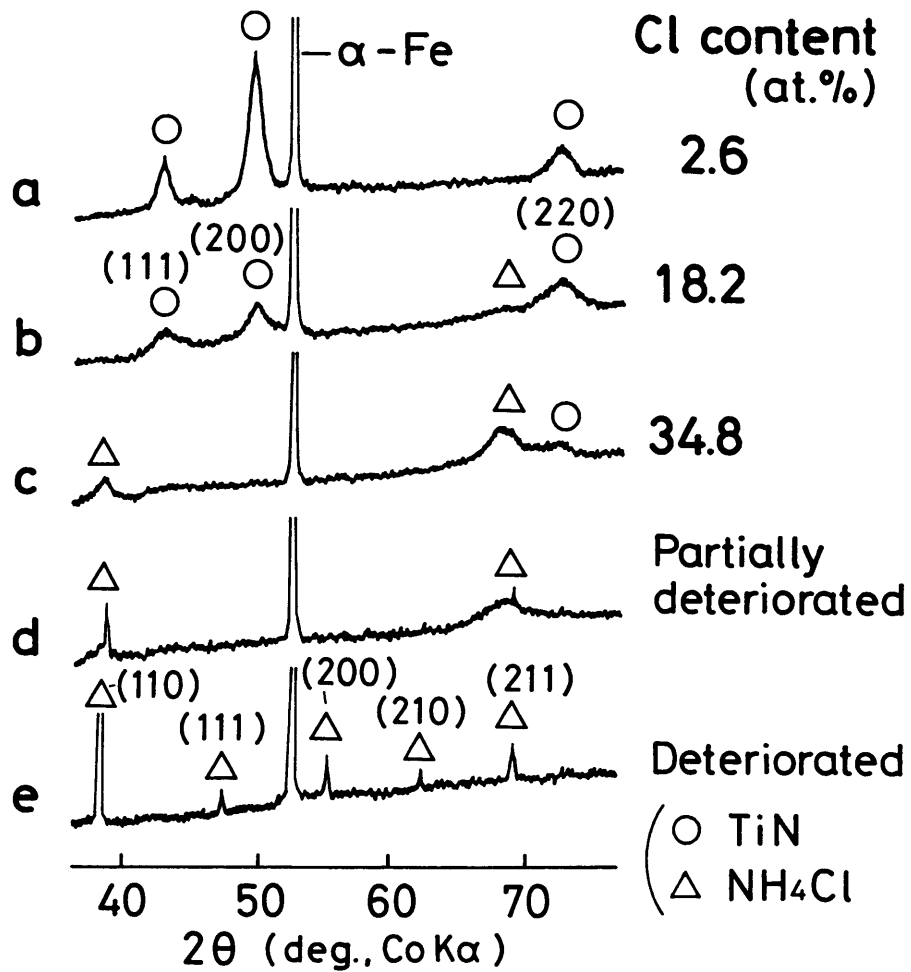


Fig.2.1.6 X-ray diffraction patterns of the TiN coatings with various amount of chlorine deposited on pure iron. Coatings of pattern d and e deteriorated partially and wholly, respectively, on exposure to air for a few hours and the measurements were done after the deterioration.

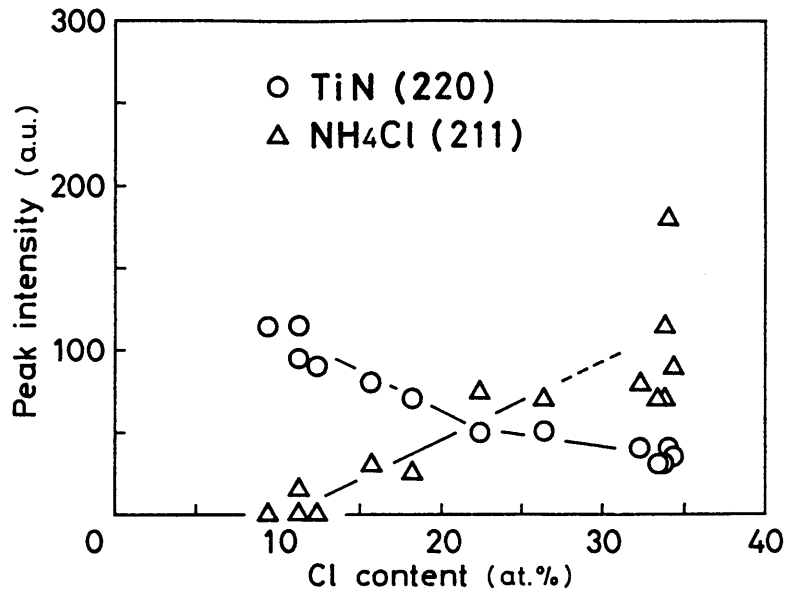


Fig.2.1.7 Intensities of TiN(220) diffraction line and the diffraction line corresponding to NH₄Cl(211) plotted against chlorine content in the TiN coatings.

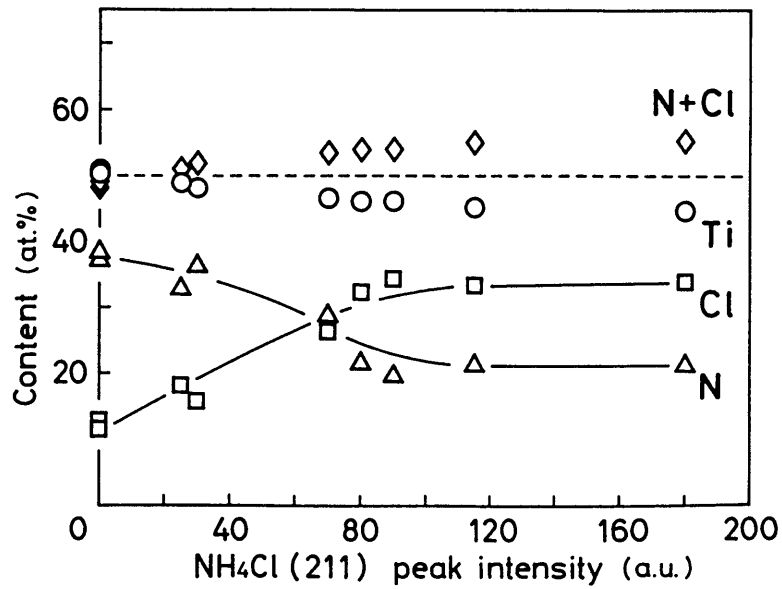


Fig.2.1.8 Composition of the TiN coatings measured by EPMA plotted against intensity of the diffraction line corresponding to NH₄Cl(211).

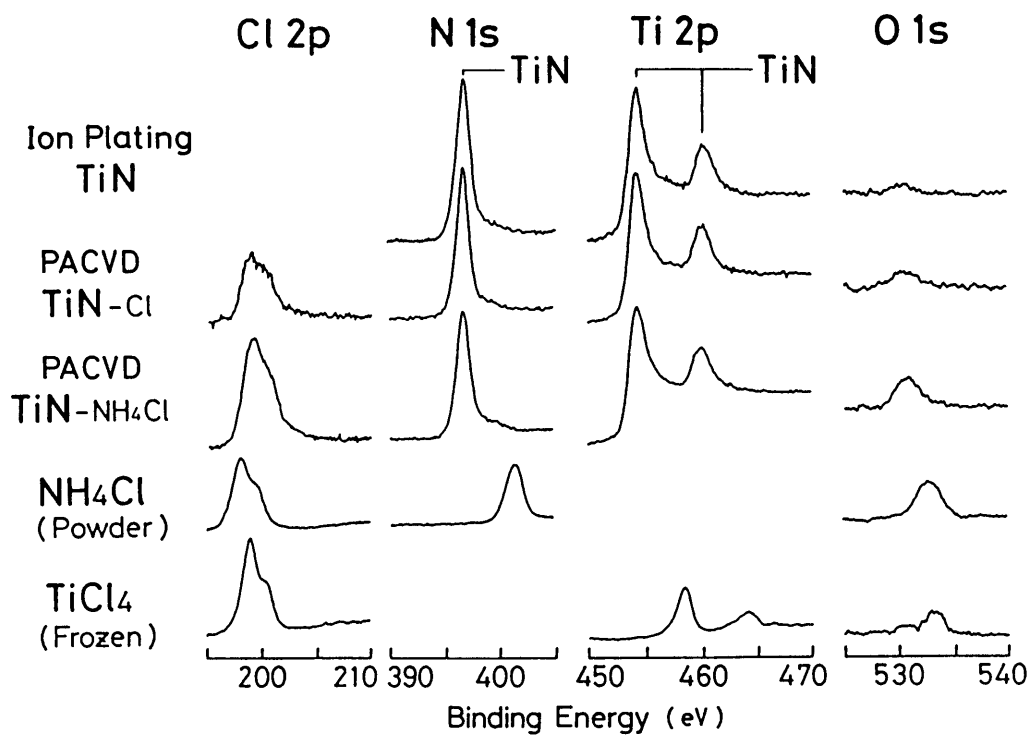


Fig.2.1.9 XPS spectra of TiN coatings formed by ion plating and PACVD as well as those of NH₄Cl powder and frozen TiCl₄. PACVD TiN-Cl and PACVD NH₄Cl correspond to the coatings represented by patterns b and c in Fig.2.1.6, respectively. Measurements of ion plated and PACVD coatings were done for sputter etched surface in the XPS apparatus.

2-2 TiN膜の性質に及ぼすN₂/TiCl₄ガス流量比の影響

2-2-1 緒言

単純な直流グロー放電を用いたプラズマCVD法により、硬質のTiN膜を形成するためには、成膜温度を823 K以上とし、含有Cl量を数at.%以下に抑える必要があることを2-1で述べた。すなわち、高速度工具鋼の高温焼戻温度(約823 K)程度で硬質膜が得られることが明らかとなり、イオンプレーティング法同様、高速度鋼基材の硬度低下なしで硬質TiN膜が形成できること、つまり、後熱処理の必要なしで硬質TiN膜が形成できることがわかった。したがって、次の段階として、プラズマCVD法で得られるTiN膜の性質を詳しく調べ、また、イオンプレーティング法に代表されるPVD法と比較することは、現象面のみでなく、本方法の実用性を評価する上で工業的にも重要な問題と考えられる。

δ-TiNはその1:1の化学量論組成に対して比較的広い固溶範囲(N量:約40~52 at.%⁹⁶⁾)を持つため、組成によりその性質が変化する可能性がある。スパッタリング法により形成したTiN膜では、ガス組成を細かく変化させて膜の組成、硬度および構造を詳しく調べた報告があるが^{101)~103)}、プラズマCVD法により形成したTiN膜に関しては、最近Jangら^{59), 60)}やLaimerら^{61), 63)}により反応ガス組成の影響が報告され始めたにすぎない。

本項では、TiN膜の各種性質、すなわち、厚さ、組成、硬度、結晶配向性および微細組織に及ぼすN₂/TiCl₄ガス流量比の影響を調べ、さらに実用上重要な膜の密着性との関係に関しても検討した。

2-2-2 実験方法

試料は2-1-2に示したものと同様であり、材質はSKH51および工業用純鉄である。用いた装置および成膜手順は1-2-5の記述と同様である。成膜条件は、試料温度を823 Kと一定とし、その他の条件も一定に保った上で、N₂およびTiCl₄流量のみを変化させることによりN₂/TiCl₄流量比を変化させた。N₂およびTiCl₄流量は全体のガス流量に対して最大6%程度のため、全圧力の変化はほとんど検出できなかった

が、放電出力には若干の変化が見られた (Table 2.2.1)。なお、この放電出力の変化は主に $TiCl_4$ 流量の変化に対応していた。

形成された膜の調査も 2-1 と同様に、E P M A 分析、X 線回折およびマイクロビッカース硬度測定を行い、さらに走査型電子顕微鏡 (S E M) で膜破断面の観察を行った。また、オージェ分光法 (A E S) により膜と基材の界面の深さ方向元素分析を行った。

膜の密着性の評価は、ロックウェル硬度 C スケール圧痕法および転動試験法¹⁰⁴⁾を用いて行った。

ロックウェル硬度 C スケール圧痕法は、膜を形成した S K H 5 1 の表面から圧痕を打ち、その圧痕の周囲の膜の状態を比較観察することにより行った。

転動試験法 (Fig. 2.2.1) は、アムスラー型の摩擦摩耗試験機を用い、リング状の同一表面処理材 ($\phi 40\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 試験部は 10 mm 幅の円周面であり、上部試験片には 1 mm 幅の凸部が設けてある) を上下から荷重を加えて押し付けながら、上下のリングの回転数に約 10% の差をつけ (200 rpm と 222 rpm)、膜の剥離が発生するまでの回転数で密着性を評価する方法である。評価試験は無潤滑で行い、荷重範囲は $0.5 \sim 3\text{ kN}$ とした。試料は S K H 5 1 焼入焼戻材であり、試験部の表面粗さは $0.2\ \mu\text{m R}_z$ であった。この試験法では、試験部の膜の一部の剥離発生時点およびほぼ全面の剥離発生時点の 2 種類で密着性を評価できる。ここではほぼ全面において膜の剥離が発生した回転数を用いて密着性を比較評価したが、いずれで比較しても傾向は同様であった。

2-2-3 実験結果

①成膜速度に及ぼす $N_2/TiCl_4$ ガス流量比の影響

N_2 流量を 20 cc/min と一定にした場合に、形成される膜の厚さの $TiCl_4$ 流量による変化を Fig. 2.2.2 に示す。膜厚は $5.4\ \mu\text{m}$ (1.5 h) 同時に成膜した 5 個の試料の平均値とばらつきで示した。以下同様である。 $TiCl_4$ 流量が 1.4 cc/min と少ないと平均膜厚は $1.5\ \mu\text{m}$ 程度と薄かった。 $TiCl_4$ 流量の増加により膜厚が増加し、 2.5 cc/min で約 $2.3\ \mu\text{m}$ に達したが、それ以上 $TiCl_4$ 流量が増加しても平均膜厚は変化しなかった。また、膜厚のばらつきは $TiCl_4$ 流量が 3.5 cc/min 以上で小さくなることがわかった。

Fig. 2.2.3に、T i C ℓ₄流量を2.5および5.5 cc/minとそれぞれ一定にした場合に、形成される膜の厚さのN₂流量による変化を示す。T i C ℓ₄流量が2.5 cc/minでは、N₂流量が20 cc/minまでN₂流量の増加とともに膜厚が増加したが、それ以上では2.2 μm程度ではば飽和した。一方、T i C ℓ₄流量が5.5 cc/minでは、N₂流量が50 cc/minまでN₂流量の増加とともに膜厚が増加し約4 μmに達した。膜厚のばらつきをT i C ℓ₄流量で比較すると、2.5 cc/minの場合には、5.5 cc/minの場合に比較し、N₂流量によらず膜厚のばらつきが大きかった。すなわち、Fig. 2.2.2および2.2.3で調べた範囲では、試料間でばらつきの少ない均一な膜厚を得るためには、ある程度のT i C ℓ₄流量が必要であるものと考えられる。

Fig. 2.2.2および2.2.3に示した結果をN₂/T i C ℓ₄流量比で整理してFig. 2.2.4に示す。N₂あるいはT i C ℓ₄流量をそれぞれ一定とし、T i C ℓ₄あるいはN₂流量を変化させることによりN₂/T i C ℓ₄流量比が変化するが、いずれの場合もN₂/T i C ℓ₄流量比が8～9程度で膜厚が最大となり、それ以上T i C ℓ₄あるいはN₂流量を増加させても膜厚は飽和した。すなわち、本実験の範囲では、ガスの絶対量によらずN₂/T i C ℓ₄流量比で膜厚の変化の傾向が整理でき、同比が8～9程度で膜形成に寄与するN₂およびT i C ℓ₄ガスの効率が最大になるものと考えられる。

N₂/T i C ℓ₄流量比を8～9に一定に保つように、T i C ℓ₄およびN₂流量を同時に変化させた場合の膜厚の変化をFig. 2.2.5に示す。N₂/T i C ℓ₄流量比を一定に保ちながらガスの絶対量を増加させることにより、直線的に膜厚が増加し、最大約3.3 μm/hの成膜速度が得られた。

②膜質に及ぼすN₂/T i C ℓ₄ガス流量比の影響

Fig. 2.2.2に示したように、T i C ℓ₄流量を変化させて形成した6種類の試料について、膜の組成、硬度、結晶性および微細組織に及ぼすN₂/T i C ℓ₄流量比の影響を調べた。用いた膜の厚さは2.1～2.9 μmの範囲であり、できるだけ厚さをそろえて比較を行った。なお、ここでは、N₂流量を20 cc/minと一定にし、T i C ℓ₄流量を変化させて形成した膜の性質について述べたが、たとえば、Fig. 2.2.3に示すような、ガス流量を変化させた条件で形成した膜に関しても、N₂/T i C ℓ₄流量比で結果が整理できることを確認

している。

まず、 $N_2/TiCl_4$ 流量比による膜の組成の変化をFig. 2. 2. 6に示す。各流量比の測定値は同一試料上の10カ所の測定点の平均値である。 $TiCl_4$ 流量が1.4 cc/minの場合にTi量に比べややN量が多くなっている以外は、Ti、NおよびClともにほぼ一定の値となっており、本実験の範囲では $N_2/TiCl_4$ 流量比は膜の組成には大きな影響を与えないことを示す結果となった。しかし、膜の外観の色調は、 $TiCl_4$ 流量の増加、すなわち $N_2/TiCl_4$ 流量比の減少にともない、赤色がかった金色から典型的な黄金色を経て白色がかった金色に変化しており、膜のN/Ti組成比がわずかながら減少していることを示唆していた。TiNのEPMA組成分析では、 $TiL\ell$ と $NK\alpha$ の特性X線の波長が重なり、N/Ti組成比の精密な測定が困難なために、上記の分析結果と外観の色調のわずかな変化が対応しないものと考えられる。

Fig. 2. 2. 7に $N_2/TiCl_4$ 流量比による膜の硬度変化を示す。マイクロビッカース硬度は、SKH51に形成した膜の上面から荷重0.25 Nで測定し、5点の平均値とばらつきを示した。 $TiCl_4$ 流量が1.4 cc/minの場合にやや低い値を示しているが、1.7 cc/min以上ではHv 2300~2400とほぼ一定の値となっており、 $N_2/TiCl_4$ 流量比は膜の硬度には大きな影響を与えないことがわかった。なお、Fig. 2. 2. 6に示したように、 $N_2/TiCl_4$ 流量比によらず、膜中には2 at. %程度のClが含有されているが、2-1で述べたように、その程度の含有Clは膜の硬度には影響を及ぼさない。

Fig. 2. 2. 8に $N_2/TiCl_4$ 流量比による膜の結晶性の変化をX線回折で調べた結果を示す。上記のように、膜の色調の変化が若干の組成の変化を示唆していたが、X線回折の結果では $\delta-TiN$ の1相のみが認められ、 Ti_2N などの他のTi-N化合物は検出されなかった。したがって、膜の色調の変化は $\delta-TiN$ の固溶範囲内での組成変化であるものと考えられる。このように、形成された膜は $N_2/TiCl_4$ 流量比によらず $\delta-TiN$ の1相のみであることが確認されたが、その結晶配向性はFig. 2. 2. 8およびピーク強度比で現したFig. 2. 2. 9に示すように、流量比により非常に大きく変化することがわかった。すなわち、 $TiCl_4$ 流量が1.4および1.7 cc/minでは、TiN結晶が(111)面に配向しているのに対し、3.6 cc/min以上の場合には(200)面に非常に強く配向しており、その中間の2.5 cc/minではほぼJCPDSカードに示されている強度比と一致し

ていた。

Fig. 2. 2. 8および2. 2. 9で異なる結晶配向性を示した膜について、代表的な3条件の膜の破断面をSEM観察した結果をFig. 2. 2. 10に示す。観察した位置は試料上面のほぼ中央である。TiCl₄流量が1. 4 cc/minと少なく(111)配向を示す膜では比較的粗い柱状晶的構造が見られた。一方、TiCl₄流量が4. 8 cc/minで(200)配向を示す膜では特定の方向性が見られない緻密な構造を示し、また、特に配向性を示さなかった2. 5 cc/minでは両者の中間的な構造を示していた。

③膜の密着性に及ぼすN₂/TiCl₄ガス流量比の影響

上記②で調べたN₂/TiCl₄流量比を変化させて形成した6条件のTiN膜について、ロックウェル硬度計Cスケール圧痕法を用いて密着性を比較した結果をFig. 2. 2. 11に示す。TiCl₄流量が1. 4および1. 7 cc/minと少なく、(111)配向を示し、粗い柱状晶的構造が見られた膜では、圧痕の周囲の膜がほぼ円環状に剥離していた。それに対して、TiCl₄流量が3. 6~5. 6 cc/minで、(200)配向および緻密な微細構造を示した膜では、圧痕の周囲に同心円状に3~5重のクラックが発生し、それらのクラックに沿って若干の剥離が発生するのみであった。この両者の圧痕の周囲の形態の違いから、定性的にTiCl₄が多い、すなわち、N₂/TiCl₄流量比が小さい場合のほうが膜の密着性が良好であると考えることができる。なお、他のガス流量で形成した膜に関しても、同じようにN₂/TiCl₄流量比と圧痕の周囲の状態が対応することを確認している。

Fig. 2. 2. 11で示した密着性の定性的な比較結果を確認するために、転動試験法により密着性を定量的に評価した結果をFig. 2. 2. 12に示す。TiCl₄流量が1. 7 cc/min、すなわちN₂/TiCl₄流量比が11. 8では荷重2 kNで約80回転で剥離が発生したのに対し、TiCl₄流量が4. 0および5. 3 cc/min、すなわちN₂/TiCl₄流量比が5. 0および3. 8では500回転まで剥離が発生せず、ロックウェル硬度計Cスケール圧痕法と同様の密着性の傾向を示した。

以上の2種類の密着性評価結果から、本方法によるTiN膜はN₂/TiCl₄流量比により密着性が大きく変化し、良好な密着性を示す硬質TiN膜を形成するためには、N₂/TiCl₄流量比が約3~6の範囲で成膜を行う必要があることがわかった。

なお、Fig. 2.2.12にはMTCVD法 - 1073 K程度の中温での熱CVD法- によるTi(C, N)膜およびホローカソード方式のイオンプレーティング法によるTiN膜の評価結果も併せて示してある。本方法によるTiN膜の密着性は、悪い条件でもイオンプレーティング法によるTiN膜よりも優れており、良好な条件では成膜温度が250°程度も高いMTCVD法によるTi(C, N)膜の密着性に近く、実用性に優れていることがわかった。

2-2-4 考察

①成膜速度および膜質の $N_2/TiCl_4$ ガス流量比による変化

プラズマCVD法によるTiN膜の形成速度が反応ガス組成により変化することはすでに報告されているが^{60), 61)}, Fig. 2.2.4に示した $N_2/TiCl_4$ 流量比が8~9で成膜速度が飽和する現象はこれまで報告されていない。この現象は、成膜に寄与する N_2 およびTiCl₄の割合が相互の過剰量によらずほぼ一定であることを示していると考えられる。なお、 $N_2/TiCl_4$ 流量比が8~9の場合に、反応室内に導入した N_2 およびTiCl₄ガスのうち成膜に利用されたNおよびTi原子の割合は、導入量と成膜量を比較した結果、それぞれ、約2%および30%であることがわかった。

反応ガスの絶対量とともに成膜速度が直線的に増加する結果 (Fig. 2.2.5) は、膜の形成速度が試料表面への物質供給により律速されていることを示すものと考えられる。さらに反応ガスを増加させれば表面反応律速となり、成膜速度が飽和する領域が現れるものと思われるが、これ以上反応ガスを増加させると放電 (プラズマ) が不安定となり成膜が困難なため確認できなかった。

膜の組成 (Fig. 2.2.6) および硬度 (Fig. 2.2.7) が $N_2/TiCl_4$ 流量比によらずほぼ一定値を示す現象は、成膜速度が飽和する現象 (Fig. 2.2.4) に対応しているものと考えられる。膜の組成が飽和する現象はJangらによっても報告されているが⁶⁰⁾, Jangらが $N_2/TiCl_4$ 流量比が7~50で飽和するとしているのに対し、飽和を示す $N_2/TiCl_4$ 流量比 (本結果では8~9) に非常に大きな違いが見られる。この原因は、放電方式の違い (Jangらは高周波放電) やガスの導入法や流れ方の違いによるものと考えられる。

膜の硬度が $N_2/TiCl_4$ 流量比が14.3 (TiCl₄流量1.4 cc/min) の場合にやや

低い値を示す原因は、Fig. 2. 2. 6に示した過剰な $N^{102)}$ あるいはFig. 2. 2. 10に示した粗い柱状晶的な微細構造¹⁰⁵⁾によるものと考えられる。この点に関しては、膜の密着性に関連して②で少し述べる。

なお、最近、柴田らにより、本方法に近い直流プラズマCVDによるTiN膜形成において、反応ガス流量比と成膜速度、硬度および組成の関係を調べた報告がされたが⁶⁵⁾、硬質のTiN膜が得られる $N_2/TiCl_4$ 流量比など、上記の結果とよく一致する内容であった。

$N_2/TiCl_4$ 流量比によるTiN結晶配向性の変化 (Fig. 2. 2. 8および2. 2. 9) および微細組織の変化 (Fig. 2. 2. 10) はこれまでに報告されていない。一般にPVD法では、成膜圧力や温度の変化および基板に加わるバイアス電圧の変化により膜の結晶性や微細構造の変化を説明している。しかし、本方法では、温度および圧力は同一であり、わずかに放電電圧が変化しているのみであるため、(111)配向(同種原子の配列)から(200)配向(異種原子の配列)への大きな配向性の変化を説明することは困難である。一つの考え方として、イオンプレーティング法によるTiN膜形成において、結晶面による結合エネルギーの違いを考慮した配向性の説明が試みられているが¹⁰⁶⁾、詳細は不明確である。

②膜の密着性の $N_2/TiCl_4$ ガス流量比による変化

プラズマCVD法によるTiN膜の密着性に関する報告は少なく^{50), 53), 56), 71)}、しかも、成膜条件による密着性の変化を調べた報告はほとんど見当たらない。したがって、本研究で見いだした $N_2/TiCl_4$ 流量比による膜の密着性の変化 (Fig. 2. 2. 11および2. 2. 12) は実用面だけでなく、現象的にも興味深い結果と思われる。本方法と同様の低温成膜法であるスパッタリング法やイオンプレーティング法においても、膜の密着性の確保および向上が重要な問題となっており、基材と膜の界面における酸素濃度^{107)~109)}や基材中の炭化物と膜との結晶格子整合性^{109), 110)}に着目して検討が行われている。

本方法によるTiN膜の $N_2/TiCl_4$ 流量比による密着性の変化の原因として、a) 基材中の炭化物と膜との結晶格子整合性の変化、b) 基材と膜の界面における酸素濃度の変化、および、c) 膜自体の強度の変化、の可能性が考えられる。以下で、それぞれの項目について検討する。

a) に関しては、高速度鋼にスパッタリング法で成膜したTiNの密着性を調べた結果、高速度鋼中のMC炭化物の密度とTiNの密着性との間に相関があり¹⁰⁹⁾、MC炭化物とTiNの間の格子整合性が密着性に影響を及ぼすことがわかっている。実際、界面を透過電子顕微鏡で観察した結果でも、高速度鋼中のMC炭化物とTiNとの間で局所的なエピタキシャル成長が起こっていることが認められている¹¹⁰⁾。しかし、そのエピタキシャル成長は(111)および(200)いずれの方位でも観察されることから、本結果で得られた(111)および(200)配向を示すTiN膜の密着性の変化を界面の格子整合性の違いで説明することは困難である。

b) に関しては、密着性の異なるN₂/TiCℓ₄流量比の条件で0.1~0.2 μm程度の薄いTiNを高速度鋼に成膜し、表面からAES深さ方向元素分析を行い界面での酸素濃度の分布を調べた(Fig. 2.2.13)。密着性の良好なN₂/TiCℓ₄流量比が3.6の条件では、酸素が膜と基材の界面にのみ存在しているが、密着性の悪いN₂/TiCℓ₄流量比が12.5の条件では、少量の酸素が膜全体に分布していることがわかった。これらの結果は、界面での酸素を介した結合(oxygen-aided bonding)^{107), 108)}により膜の密着性が向上している可能性を示唆しているが、逆に界面の酸素量は少ない方が密着性が良好との報告もあり¹⁰⁹⁾、この結果だけでは正確な判断は困難であろう。なお、Fig. 2.2.6に示したように膜中の含有Cℓ量は2 at.%程度と少ないために、AES深さ方向分析では感度の問題で検出されなかったが、Hiltonらの結果と同様に界面でのCℓの濃縮も特に認められなかった⁵³⁾。

c) に関しては、膜の密度、微細構造および残留応力¹¹¹⁾を考慮する必要がある。まず、密度に関しては、スパッタリング法で形成した膜でN/Ti組成比との関係で調べられており¹⁰²⁾、特に、N/Ti組成比が約1.1のN過剰組成では化学量論組成のTiNに比べ約20%も密度が減少することが報告されている。一方、2-1-2で述べたように、本方法により得られる膜の厚さは基本的に成膜前後の重量増加から、TiNの密度を5.4 g/cm³として計算から求め、Fig. 2.2.2に示したようにN₂/TiCℓ₄流量比により飽和することを述べた。しかし、この5.4 g/cm³は化学量論組成のTiNの値であり、得られるTiN膜の密度が上記のように小さければ、同じ重量増加でも膜は厚くなるはずである。Fig. 2.2.10で示した膜の破断面は、重量増加がほぼ同じの膜について試料の中央部

で観察した結果なので、現れている膜の厚さの違いは密度の違いに対応しているものと判断できる。すなわち、 $N_2/TiCl_4$ 流量比が大きく、組成的にN過剰 (Fig. 2. 2. 6) な膜は厚さが厚いことから密度が低く、硬度も低いものと考えられる。したがって、膜の機械的強度も弱いと考えられるので、密着性試験の応力下で破壊しやすくその結果として膜の剝離が発生する可能性が考えられる。

次に、膜の結晶配向性および微細組織の影響について考える。 $N_2/TiCl_4$ 流量比が大きく密着性が悪い膜は(111)配向 (Fig. 2. 2. 8および2. 2. 9) と粗い柱状晶的な構造 (Fig. 2. 2. 10) を示している。 TiN はセラミックスの中ではわずかながら塑性変形を示す物質であり、(111)面がすべり面であること⁹³⁾を考えると、結晶学的なすべりにより、膜の破壊ひいては密着性に影響を及ぼす可能性も考えられる。一方、粗い柱状構造に関しては、スパッタリング法で形成した TiN 膜で同様の構造が見られており、柱状晶の粒界に酸素などの不純物や空孔を含んだ軟質の脆い構造と考えられている¹⁰⁵⁾。Fig. 2. 2. 13で見られた膜全体にわたって検出される酸素も柱状構造の粒界に偏析しているものと思われ、膜の強度が低下することにより膜が破壊しやすくなり、密着性が低下する可能性が考えられる。

最後に、膜の密着性は残留応力にも影響され、残留応力が大きいと密着性が低下すると報告されている¹¹¹⁾。本研究でもX線応力測定法により膜の残留応力測定を試みたが、測定に必要な回折線の強度が弱く結果が得られなかったので判断できない。しかし、Fig. 2. 2. 10に示した破断面の状態から推察すると、密着性の悪い粗い柱状晶的な構造を示す膜よりも、密着性の良好な緻密な構造を示す膜の方が残留応力は大きいと考えられるので¹⁰⁵⁾、密着性の違いを残留応力の違いだけで説明することは困難であろう。

2-2-5 結言

プラズマCVD法による823Kでの TiN 膜形成に関し、膜の各種性質に及ぼす $N_2/TiCl_4$ ガス流量比の影響を調べた結果以下のことがわかった。

①成膜速度に対するガス効率は、 $N_2/TiCl_4$ ガス流量比が8~9で最大となった。また、この比率を保ってガスの絶対量を増加させることにより成膜速度は直線的に増加し、最大約 $3.3 \mu m/h$ に達した。

- ②膜の組成および硬度は、 $N_2/TiCl_4$ 流量比が3.6～14.3の範囲では、同流量比が14.3の場合を除きほぼ一定であった。
- ③膜の結晶配向性および微細組織は $N_2/TiCl_4$ 流量比により大きく変化した。同流量比が3.6～5.6の範囲では、(200)配向で特定の方向性のない緻密な構造を示すのに対し、同比が11.8～14.3の範囲では、(111)配向で粗い柱状晶的な構造を示した。
- ④膜の密着性は $N_2/TiCl_4$ 流量比、すなわち、結晶配向性および微細構造により大きく変化した。(200)配向で緻密な構造を示す膜が得られる同比3.6～5.6の範囲で密着性が良好であった。
- ⑤ $N_2/TiCl_4$ 流量比による膜の密着性の変化は、いくつかの組成的および構造的な変化の結果であると考えられる。
- ⑥本方法により形成されたTiN膜の密着性は、イオンプレーティング法によるTiN膜よりも良好であり、1073K程度の中温CVD法によるTi(C,N)膜に近く、実用性に優れていることがわかった。

Table 2.2.1 Deposition conditions for TiN coatings at various N₂-to-TiCl₄ flow rate ratio.

Gas flow rate	N ₂	9-70 cc/min
	TiCl ₄	1.4-7.5 cc/min
	H ₂	750 cc/min
	Ar	500 cc/min
N ₂ -to-TiCl ₄ ratio	3.6-14.3	
Base pressure	1.3×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	
Working pressure	530 Pa (4 Torr)	
DC voltage	300-350 V	
DC current	0.8-1.0 A	
Deposition temperature	823 K (550 °C)	
Deposition time	5.4 ks (1.5 h)	

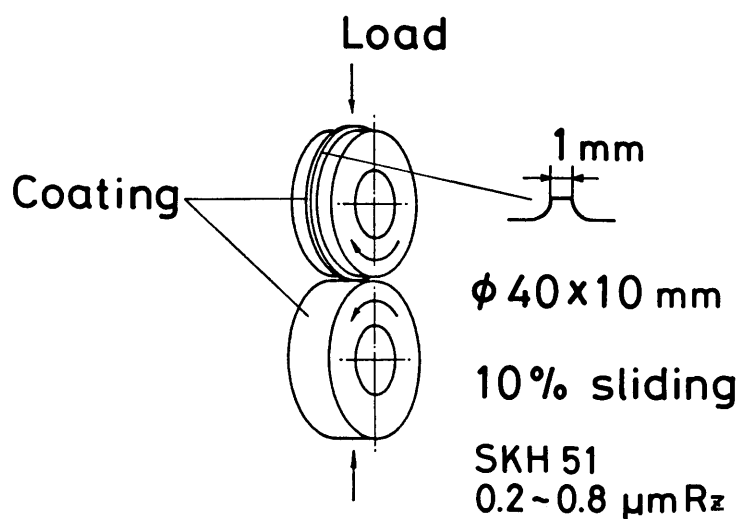


Fig.2.2.1 Rolling test with slip by an Amsler tester.

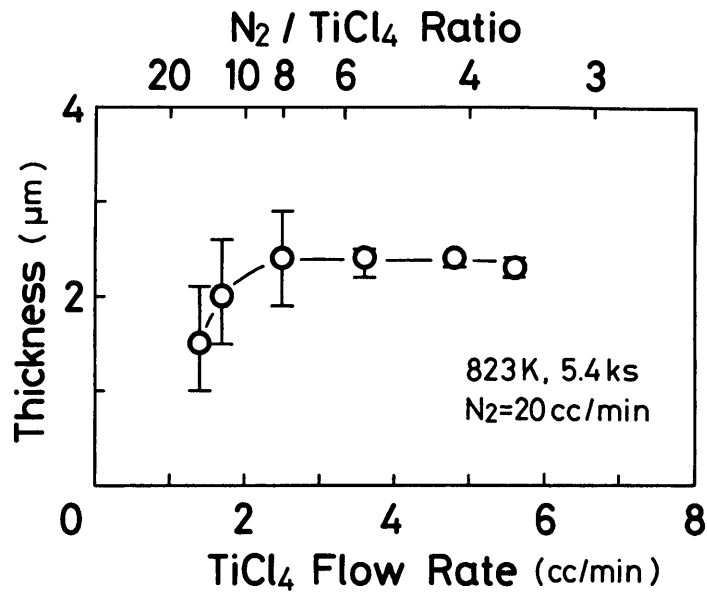


Fig.2.2.2 Thickness of the TiN coatings plotted against TiCl_4 flow rate and N_2 -to- TiCl_4 flow rate ratio at a constant N_2 flow rate of 20cc/min.

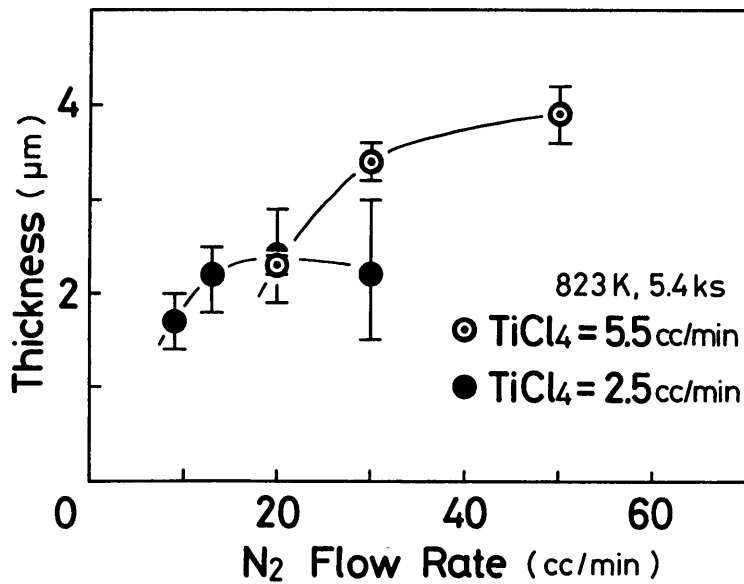


Fig.2.2.3 Change in thickness of the TiN coatings with N_2 flow rate at two different TiCl_4 flow rates of 2.5 and 5.5cc/min.

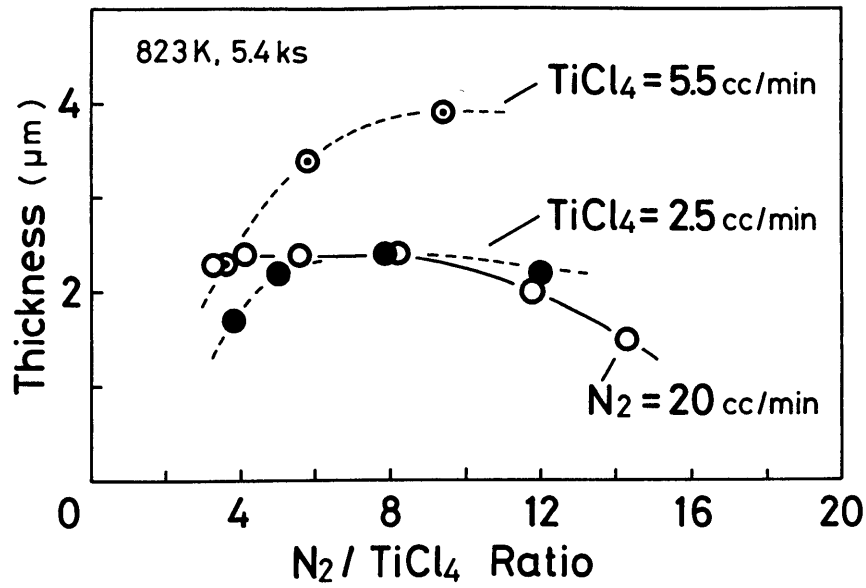


Fig.2.2.4 Thickness of the TiN coatings shown in Figs.2.2.2 and 2.2.3 plotted against N₂-to-TiCl₄ flow rate ratio.

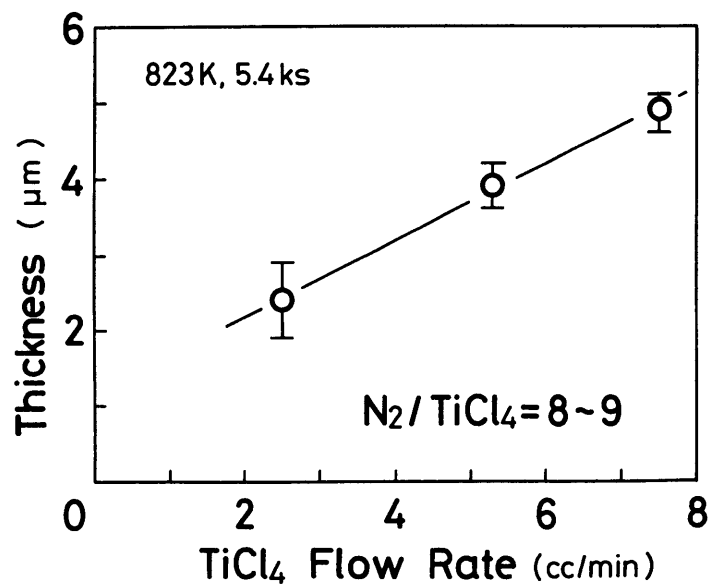


Fig.2.2.5 Change in thickness of the TiN coatings with TiCl₄ flow rate at a constant N₂-to-TiCl₄ flow rate ratio of 8-9.

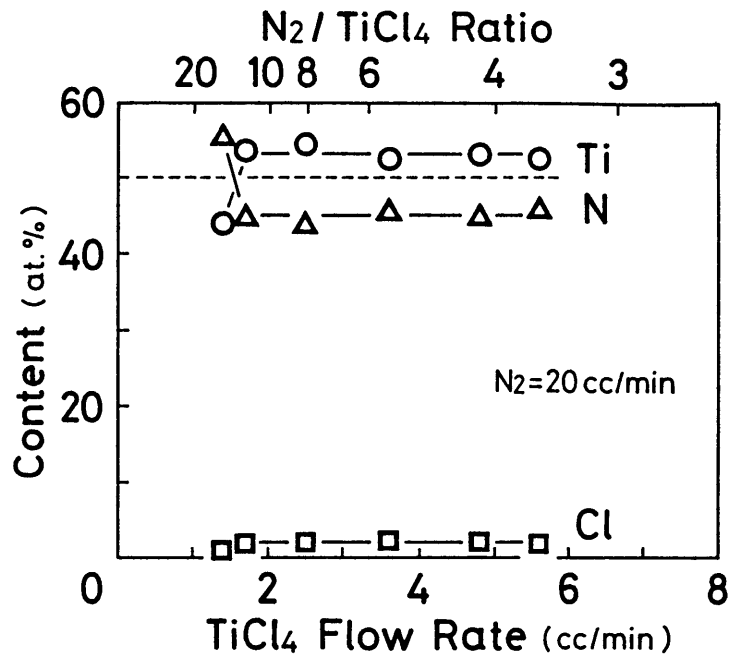


Fig.2.2.6 Composition of the TiN coatings measured by EPMA plotted against TiCl₄ flow rate and N₂-to-TiCl₄ flow rate ratio at a constant N₂ flow rate of 20cc/min.

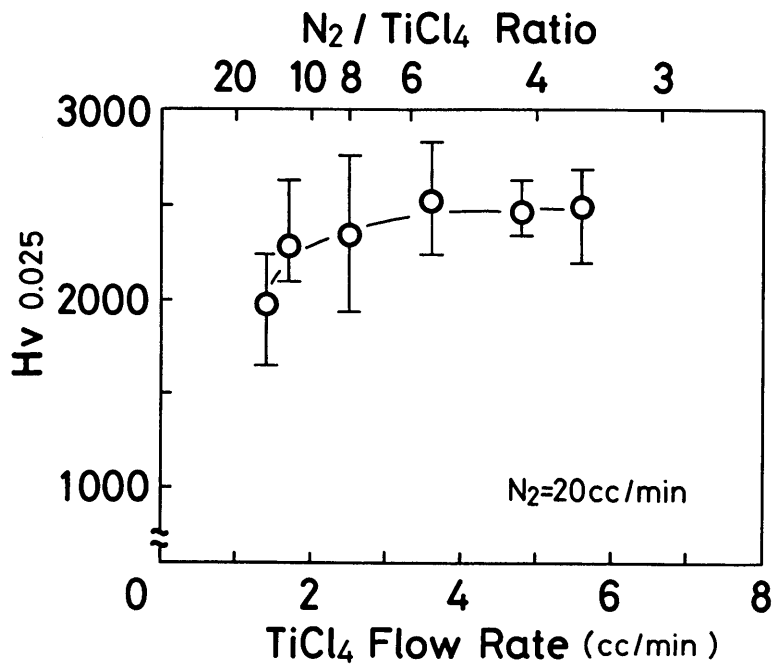


Fig.2.2.7 Microvickers hardness of the TiN coatings deposited on SKH51 plotted against TiCl₄ flow rate and N₂-to-TiCl₄ flow rate ratio at a constant N₂ flow rate of 20cc/min. The calculated thickness of the coatings are 2.1, 2.6, 2.9, 2.4, 2.3 and 2.3 μ m, respectively, in order of TiCl₄ flow rate.

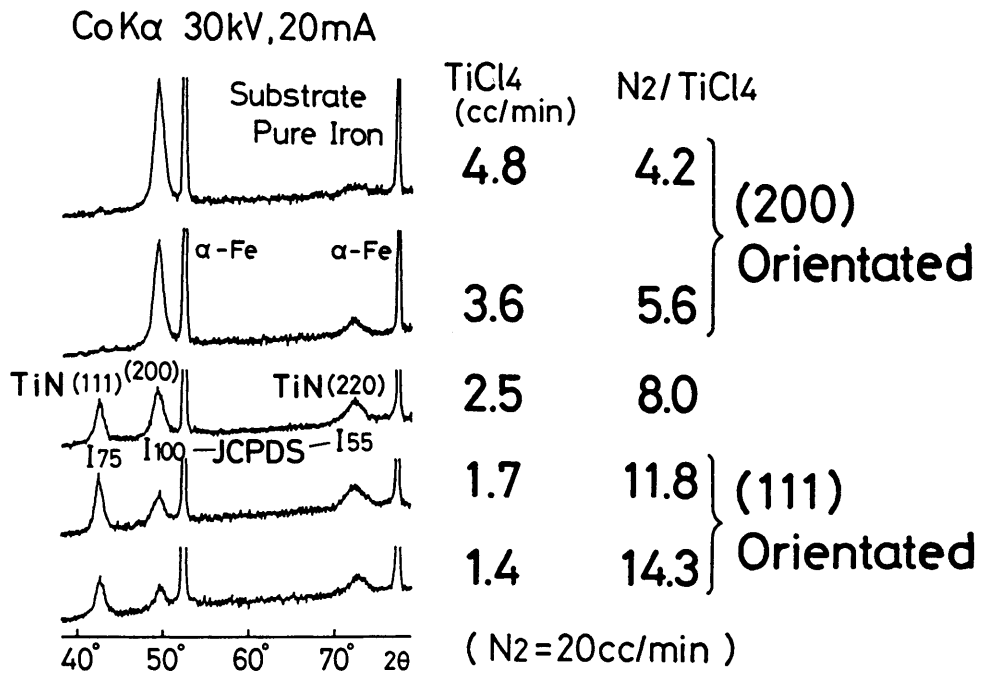


Fig.2.2.8 X-ray diffraction patterns of the TiN coatings formed at various TiCl₄ flow rates and a constant N₂ flow rate of 20cc/min.

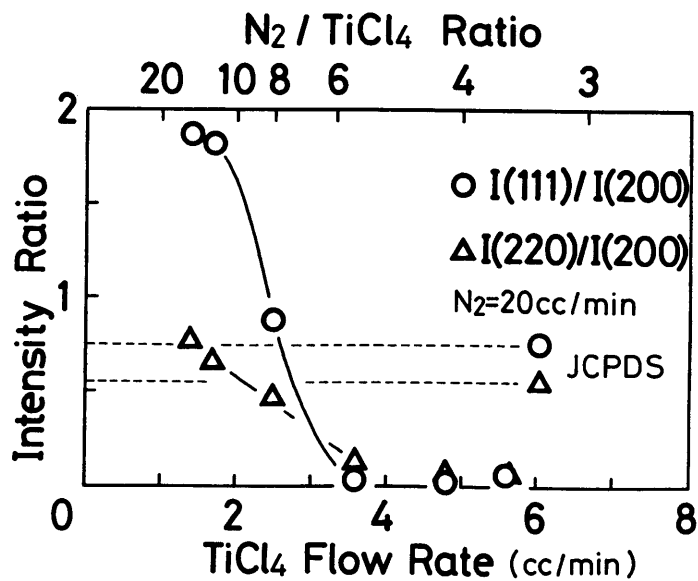
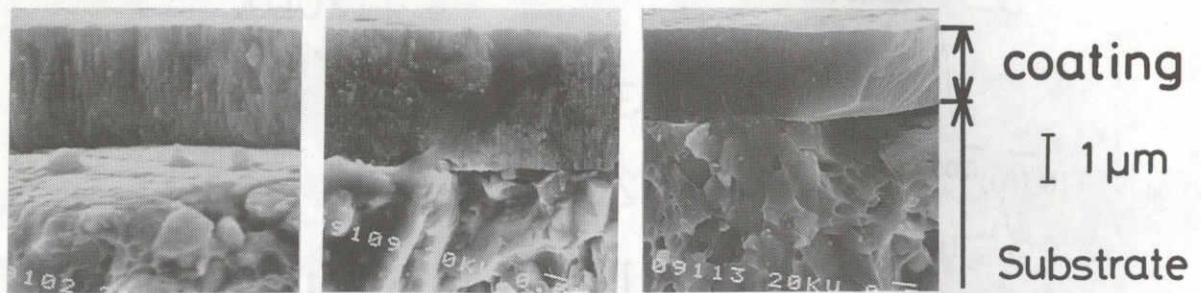


Fig.2.2.9 X-ray diffraction intensity ratios of TiN(111)/(200) and (220)/(200) plotted against TiCl₄ flow rate and N₂-to-TiCl₄ flow rate ratio.



TiCl₄ (cc/min)

1.4

2.5

4.8

N₂/TiCl₄

14.3

8.0

4.2

(N₂=20cc/min)

(111)

Orientated



(200)

Orientated

Fig.2.2.10 Scanning electron micrographs of fracture cross-section for the TiN coatings deposited on SKH51 at different TiCl₄ flow rate and a constant N₂ flow rate of 20cc/min.

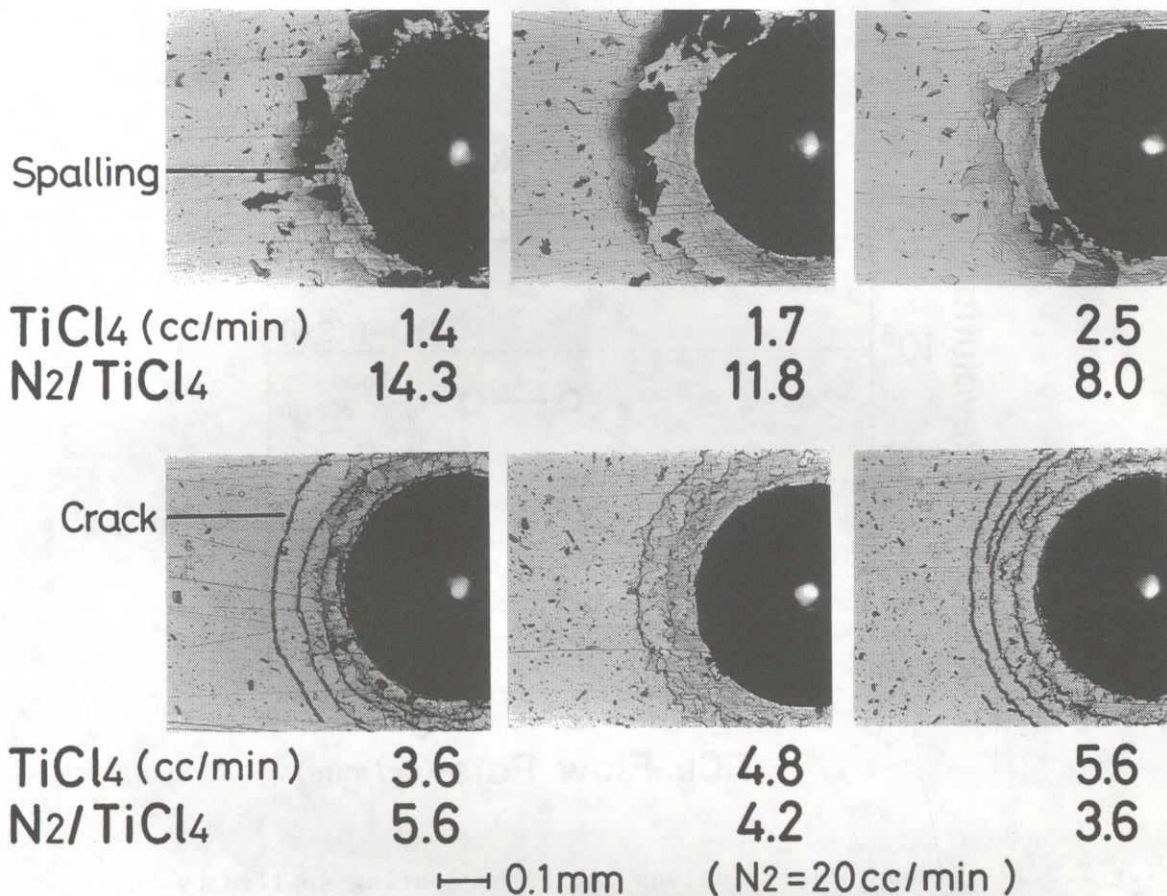


Fig.2.2.11 Optical micrographs around the indentation formed by Rockwell C scale hardness tester for the TiN coatings deposited on SKH51 at various TiCl₄ flow rate and a constant N₂ flow rate of 20cc/min. The calculated thickness of the coatings are 2.1, 2.6, 2.9, 2.4, 2.3 and 2.3 μ m, respectively, in order of TiCl₄ flow rate.

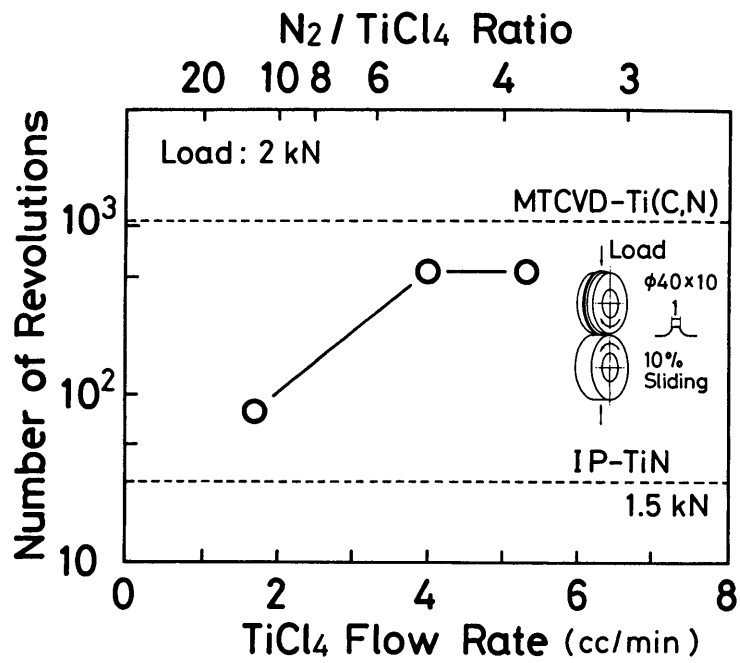


Fig.2.2.12 Number of revolutions until the coating spalled by the rolling test with slip plotted against TiCl₄ flow rate and N₂-to-TiCl₄ flow rate ratio.

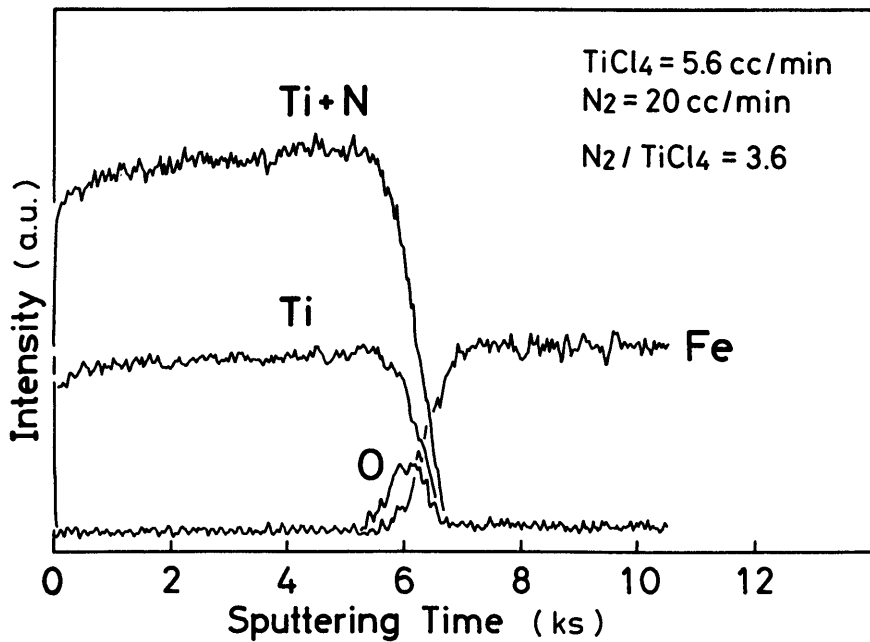
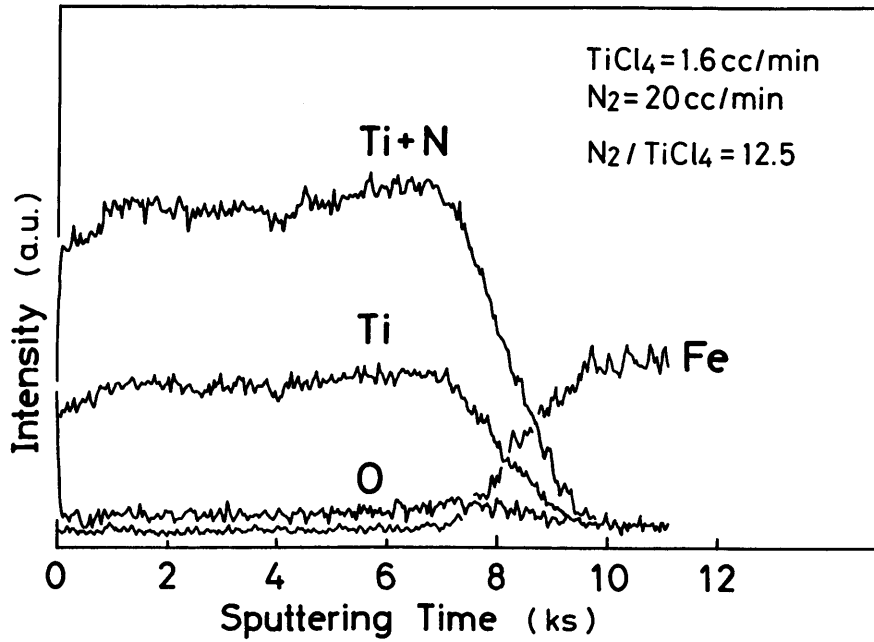


Fig.2.2.13 AES elemental depth profiles by argon sputter etching for the TiN coatings formed at TiCl₄ flow rate of 1.6cc/min (upper) and 5.6cc/min (lower) under a constant N₂ flow rate of 20cc/min.

2-3 TiN膜の硬度に及ぼす含有C ℓ の放出の影響

2-3-1 緒言

本方法で形成されるTiN膜中には原料ガスからのC ℓ の取り込みがあり、含有C ℓ による硬度低下を防ぐためには、成膜温度を823 K以上とし、含有C ℓ 量を数at. %以下に抑える必要があることを2-1で述べた。また、673 K程度の低温で形成した膜中には30 at. %以上ものC ℓ が含有され、C ℓ を含む第2相が形成される可能性があることもわかった。

本方法で形成される膜中に多量のC ℓ が含有される原因は、1-2で述べたように、プラズマを利用した熱的非平衡状態での成膜のためと考えられる。したがって、成膜後に熱処理を行うことにより膜中のC ℓ は放出される可能性があり、それに伴い膜の硬度が回復することも期待される。もし、高速度鋼の高温焼戻温度に相当する823 K以下での後熱処理により硬度の回復が可能であれば、含有C ℓ 量を制御するための成膜温度の管理が容易になることから、後熱処理の検討は工業的にも意味があるものと考えられる。

イオンプレーティング法で形成したTiN、TiC膜については、膜の熱安定性の観点から、成膜後の加熱による膜の状態変化を調べた報告があるが^{112), 113)}、プラズマCVD法で形成された膜に関しては報告例がない。そこで、本項では、形成された膜中に取り込まれたC ℓ の放出による硬度の回復を狙い、真空加熱によるC ℓ の放出およびそれに伴う膜の状態の変化について検討した。

2-3-2 実験方法

2-1-2の方法で形成し、2-1-3および2-1-4で膜の組成、硬度および含有C ℓ の状態を調べた膜を実験に用いた。その中でも、20~40 at. %の大量のC ℓ を含有し、硬度低下が著しい膜を中心に検討した。

成膜後の真空加熱には、油回転ポンプおよび油拡散ポンプを備えた真空加熱炉を用い、 1.3×10^{-3} Pa程度の真空度で、823 K、973 K、1073 Kおよび1173 Kの温度でそれぞれ3.6 ks (1 h)の加熱を行い炉冷した。

真空加熱による膜の状態変化を調べるために、重量測定、X線回折、EPMA分析、マ

マイクロビッカース硬度測定および膜破断面のSEM観察を行った。

2-3-3 実験結果

①真空加熱による含有C ℓ 量の変化

真空加熱温度と加熱前後の重量変化との関係をFig. 2.3.1に示す。823 Kの真空加熱ではほとんど重量変化が認められなかったが、973 K以上の真空加熱で重量減少が現れ、加熱温度の上昇に伴い重量減少量が増加する傾向が見られた。この重量減少は膜中のC ℓ の放出に伴うものと考えられる。

真空加熱後の膜について、EPMAで含有C ℓ 量を分析した結果をFig. 2.3.2に示す。重量変化が認められなかった823 Kでは含有C ℓ 量の変化は検出されなかった。すなわち、高速度鋼の高温焼戻温度に相当する823 Kの加熱では含有C ℓ 量は減少しないことから、高速度鋼基材の硬度を保ったままで膜中のC ℓ 量を減少させ硬度を回復させることは困難であると考えられる。すなわち、本方法で硬質なTiN膜を得るためには、成膜時にC ℓ を取り込ませないことが必要であり、2-1で述べたように成膜条件を制御し、含有C ℓ 量を約5 at. %以下に抑えなければいけないことがわかった。973 Kの真空加熱では10 at. %程度の含有C ℓ 量の減少が認められ、さらに、1073 Kおよび1173 Kの真空加熱では1 at. %以下まで含有C ℓ 量が減少した。

②真空加熱による膜の硬度の変化

Fig. 2.3.2に示したように、973 K以上の真空加熱により含有C ℓ 量が減少することがわかったので、それに伴い膜の硬度が回復することが期待される。Fig. 2.3.3に真空加熱温度と膜の硬度との関係を示す。含有C ℓ 量が20~40 at. %の膜では加熱前の硬度がHv400程度であり、真空加熱で含有C ℓ が減少することにより硬度の回復が期待される。しかし、膜の硬度は加熱温度が上昇し含有C ℓ 量が減少するとともにさらに低下し、含有C ℓ 量が1 at. %以下となった1173 Kの加熱ではHv80程度まで低下した。Fig. 2.3.4に真空加熱後の含有C ℓ 量と膜の硬度との関係を示す。真空加熱を行った試料では、従来の結果 (Fig. 2.3.5) とは逆に、含有C ℓ 量が多いほうが膜の硬度が高い結果となった。

2-3-4 考察

上記の結果は、膜中のC ℓ 以外に膜の硬度に大きな影響を与える因子が存在することを示しており、その因子の影響がC ℓ の影響を打ち消し、さらに結果を逆転させているものと考えられる。以下ではこの硬度の低下の原因について検討した。

①真空加熱による膜の結晶性の変化

真空加熱前後の膜のX線回折結果をFig. 2.3.6に示す。Fig. 2.3.6には膜の含有C ℓ 量と硬度の変化も併記してある。ここで示した真空加熱前の膜は30at.%以上の大量のC ℓ を含有するので、2-1で示したように、TiNの回折線以外にNH $_4$ C ℓ に対応する回折線が認められた。加熱前後の回折図形を比較すると、含有C ℓ 量が変化しない823Kではほとんど変化が認められなかった。含有C ℓ 量が半減した973Kでは、TiNの回折線が鋭くなるよりもNH $_4$ C ℓ に対応する回折線が顕著になり、含有C ℓ 量が半減しているにもかかわらず、NH $_4$ C ℓ に対応する回折線を示す物質の結晶性が向上しているものと考えられる。含有C ℓ 量が1at.%以下となる1073Kおよび1173Kの場合には、鋭いTiNの回折線のみが認められ、NH $_4$ C ℓ に対応する回折線を示す物質は消滅することがわかった。

Fig. 2.3.7はFig. 2.3.6に示したX線回折図形およびその他の測定結果から、真空加熱温度とTiN(220)およびNH $_4$ C ℓ (211)に対応する回折線強度との関係を示した結果である。TiNの回折線強度は823Kおよび973Kの加熱ではあまり変化しなかったが、1073Kおよび1173Kの真空加熱で急激に増加することがわかった。一方、NH $_4$ C ℓ に対応する回折線の強度は973Kの加熱で増加する場合があるが、この結果は注目に値する。なぜなら、2-1-4でも述べたようにNH $_4$ C ℓ の昇華温度は約613Kであり、たとえ膜中での現象とはいえ、973Kの真空加熱でNH $_4$ C ℓ の結晶性が向上するような変化が起こるとは考えにくい。すなわち、2-1-4で考察したように、NH $_4$ C ℓ の回折線に対応する物質はNH $_4$ C ℓ ではなく、Ti、NおよびC ℓ からなる立方晶系の物質である可能性を支持する結果と考えられる。

一方、Fig. 2.3.8は823Kで形成した含有C ℓ 量の少ない硬質膜(2.5at.%C ℓ , Hv2000程度)の1073Kでの真空加熱によるX線回折図形の変化を示した結果である。真空加熱後の含有C ℓ 量は1.6at.%であり、同じ温度で加熱した含有C ℓ 量の多

い膜の場合と比較すると (Fig. 2.3.6), 残存Cℓ量は約2倍であった。また, 硬度の変化は認められなかった。Fig. 2.3.8に示した含有Cℓ量の少ない硬質TiN膜は, 2-2-3②で示したように(200)配向を示すδ-TiNであるが, 1073Kの真空加熱によるX線回折図形の変化は小さく, 若干の結晶性の向上が見られるのみであった(イオンプレATING法により800Kで形成したHv1200のTiNx膜を, 1070Kで真空加熱した場合もX線回折図形の変化は小さい¹¹²⁾)。

Fig. 2.3.6と2.3.8の結果から考えると, 含有Cℓ量の少ないTiN膜では(熱的非平衡状態での成膜ではあるが)1073K程度の加熱では再結晶や粒成長といった結晶性の変化は少なく, 一方, 含有Cℓ量の多い膜では, 真空加熱によりCℓを放出するとともにその結晶性が大きく変化するものと考えられる。もし, CℓがCℓ₂として(たとえばマイクロボイド中に)ガス状で膜中に混入しているとすれば, Cℓ₂の放出により, ここで示したような膜全体の結晶性が変化する結果を説明することは困難である。すなわち, 2-1で述べたように, Cℓは膜中に固溶しており, 結晶格子中に固溶しているCℓが放出されるさいに膜の結晶性が大きく変化するものと推察される。

さて, X線回折の結果と膜の硬度変化との関係であるが, 上記の結果からは, 1073Kおよび1173Kで真空加熱した膜は, 硬度低下の原因と考えられるCℓが放出され, しかもそれに伴い823Kで形成した硬質のTiN膜(Fig. 2.2.8)よりも結晶性の高いTiNが形成されることから, TiN固有の高硬度(Hv2000)を示すことが期待される。しかし, 2-3-3②で述べたように, 真空加熱により膜の硬度は逆に大きく低下した(イオンプレATING法によるTiNx膜では, 1270Kの真空加熱で大きく結晶性が変化し, 結晶性の高いTiNが形成される結果, 膜の硬度がHv2000程度に上昇している¹¹²⁾)。したがって, ここで現れている膜の硬度は, X線回折から考えられるような結晶性の変化で決まるものではなく, もう少しマクロな構造的な要因により決定されている可能性があるため, 真空加熱後の膜破断面のSEM観察を行った。

②真空加熱による膜の微細構造の変化

1173Kで真空加熱した膜の破断面のSEM観察結果をFig. 2.3.9に示す。加熱前の含有Cℓ量が34at.%と多い膜では, 膜全体が直径0.1~0.3μm程度の粒子(拡大

した写真で白く見える粒状の部分)が集合して形成されており、それらの粒子と粒子の間には微細な空間(黒く見える部分)が存在し、ポーラスな構造になっていることがわかった。固溶している含有Cℓが脱離するさいに結晶構造を変化させTiNの粒子を形成させながら、それらの間の微細な空間をガス状で抜けていくことにより形成される構造と推察される。この直径0.1~0.3 μm程度の粒子一つ一つはFig. 2.3.6で示した結晶性の高いTiNであり、それらの粒子はいずれも硬質であると考えられる。しかし、それらの粒子と粒子の間に空間が存在しポーラスな構造になっているために膜自体の強度が低下し、測定される硬度が極端に低くなるものと考えられる。

一方、加熱前の含有Cℓ量が6.6 at.%と比較的少ない膜では、真空加熱によりCℓ量が0.6 at.%まで減少したが、硬度の低下は比較的少なかった(Hv 2110→930)。この真空加熱後の膜の破断面を観察すると(Fig. 2.3.9)、上記の加熱前の含有Cℓ量が多い膜の構造に似ていたが、結晶粒子が大きく、微細な空間の割合が少ないことがわかった。

以上の考察から、含有Cℓの放出に伴う膜の硬度低下は、膜がポーラスな構造に変化するためと考えられる。そして、加熱前後の含有Cℓ量の変化が大きい方が膜の微細構造の変化も大きく、よりポーラスな構造となるために硬度低下が大きいものと推察される。

なお、この方法を応用して、加熱前の含有Cℓ量と加熱温度を適当に選ぶことにより、種々の空隙率や粒子サイズを持つポーラスなTiN膜を形成できる可能性もある。その点に関しては、そのようなポーラス膜の性質や利用価値を含め、今後検討の価値があるものと考えている。

2-3-5 結言

プラズマCVD法によるTiN膜形成に関し、膜の硬度に及ぼす含有Cℓの放出の影響を調べた結果以下のことがわかった。

- ①高速度鋼の高温焼戻温度に相当する823 Kの真空加熱では含有Cℓの放出は起こらず、膜の硬度は回復しなかった。
- ②973 K以上の真空加熱で含有Cℓの放出が起こり、1073 Kおよび1173 Kの真空加熱では含有Cℓ量は1 at.%以下まで低下した。

③真空加熱により含有C ℓ 量が減少しても膜の硬度は回復せず、逆にさらに硬度が低下し、最低ではHv80であった。

④真空加熱による含有C ℓ 量の減少に伴いTiNの結晶性が向上した。一方、NH $_4$ C ℓ に対応するX線回折線を示す物質は、973Kの真空加熱で結晶性が向上する場合があったが、1073Kおよび1173Kの真空加熱では消失した。

⑤多量の含有C ℓ が放出された膜では、膜全体が直径0.1~0.3 μ m程度の粒子が集合して形成されており、それらの粒子と粒子の間には微細な空間が存在し、ポーラスな構造になっていた。真空加熱後の硬度の低下は、この膜の構造の変化によるものと考えられる。

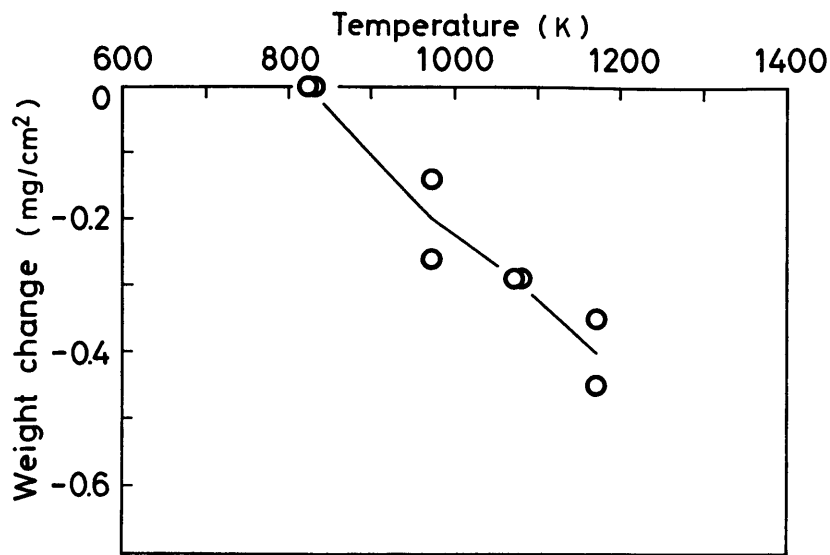


Fig.2.3.1 Weight change in the TiN coatings with chlorine by heat treatment in vacuum at various temperatures.

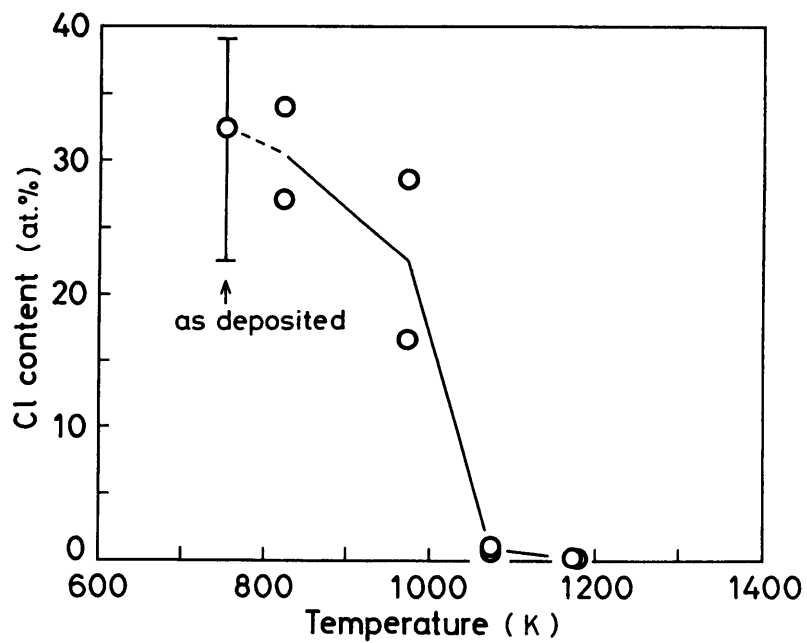


Fig.2.3.2 Change in chlorine content in the TiN coatings heated in vacuum with heating temperature.

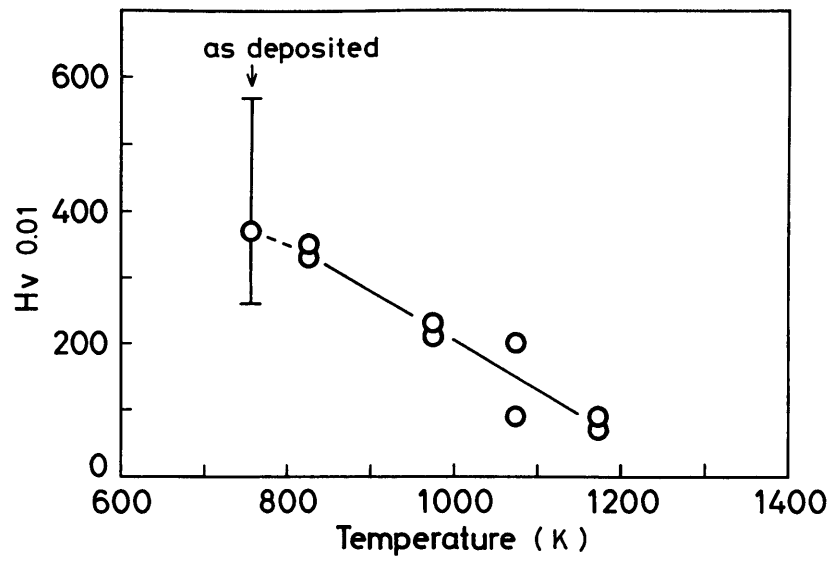


Fig.2.3.3 Change in hardness of the TiN coatings on SKH51 heated in vacuum with heating temperature.

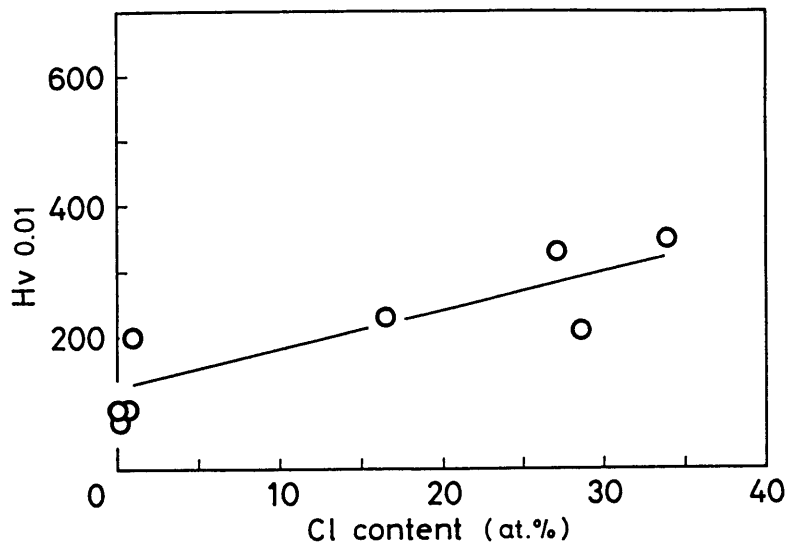


Fig.2.3.4 Hardness of the TiN coatings on SKH51 heated in vacuum plotted against chlorine content.

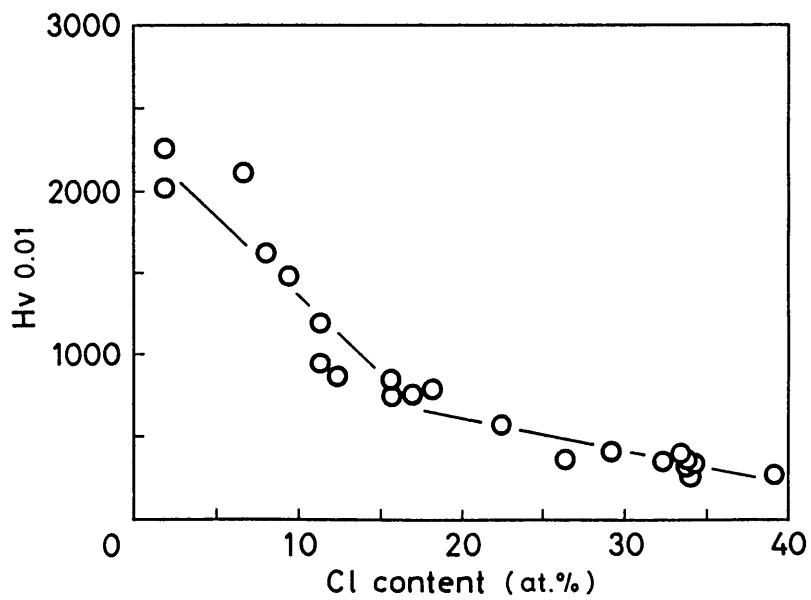


Fig.2.3.5 Hardness of the as deposited TiN coatings on SKH51 plotted against chlorine content.

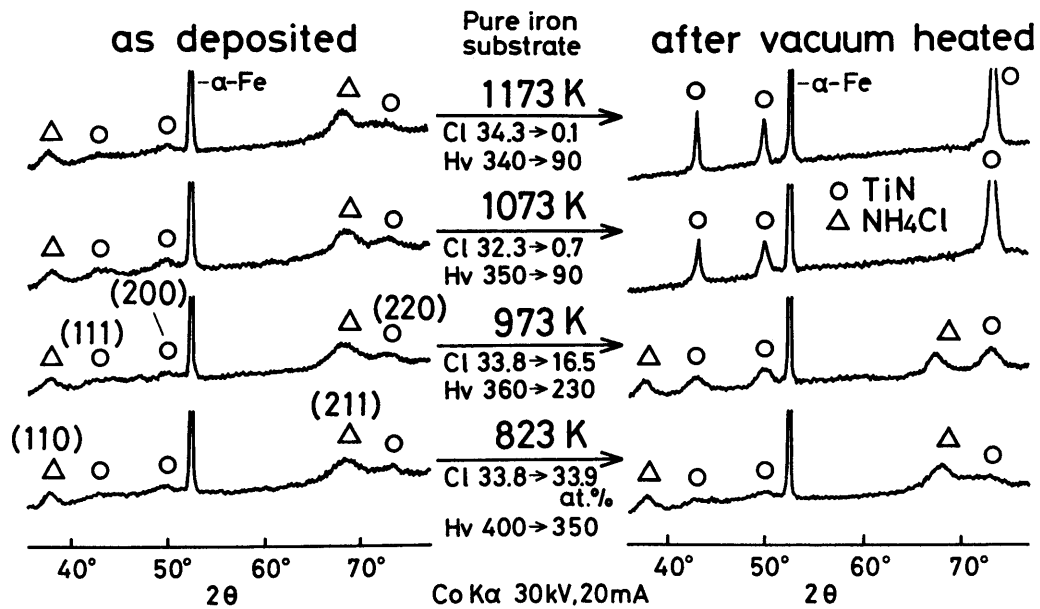


Fig.2.3.6 X-ray diffraction patterns of the TiN coatings with a large amount of chlorine before and after heat treatment in vacuum at various temperatures.

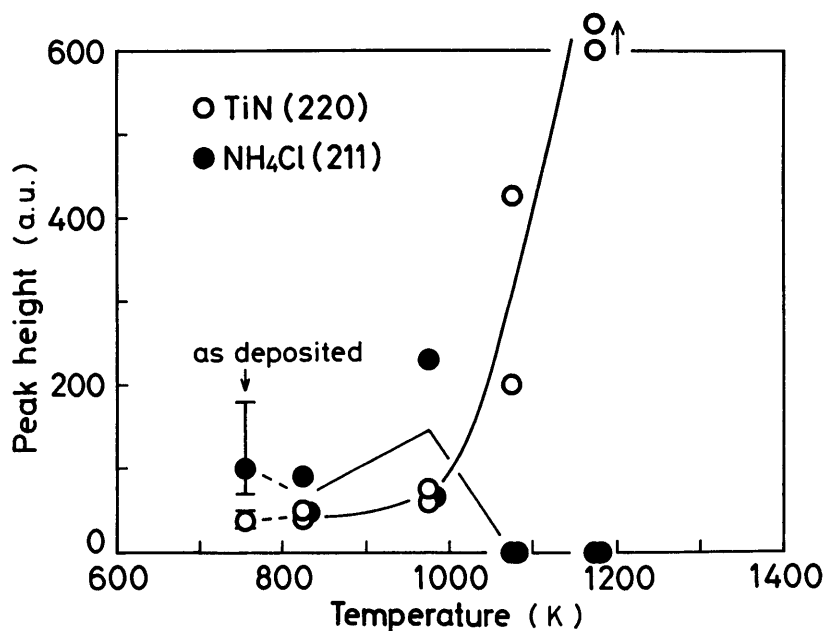


Fig.2.3.7 Intensities of TiN(220) diffraction line and the diffraction line corresponding to NH₄Cl(211) of the TiN coatings heated in vacuum plotted against heating temperature.

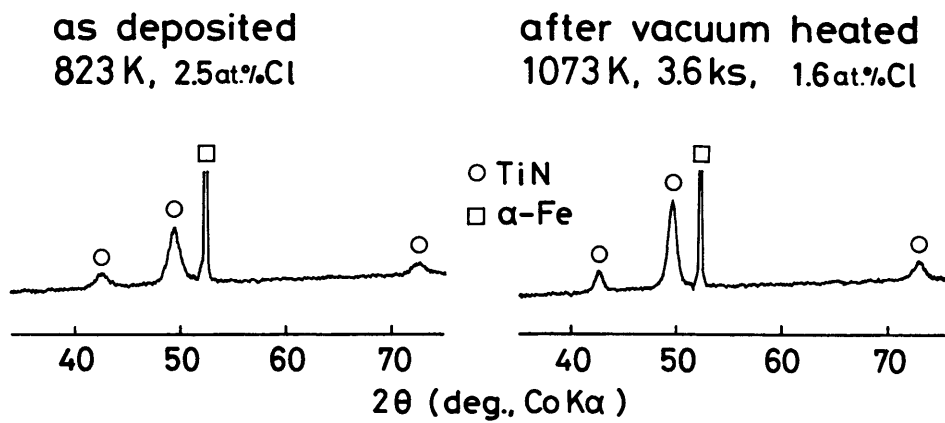
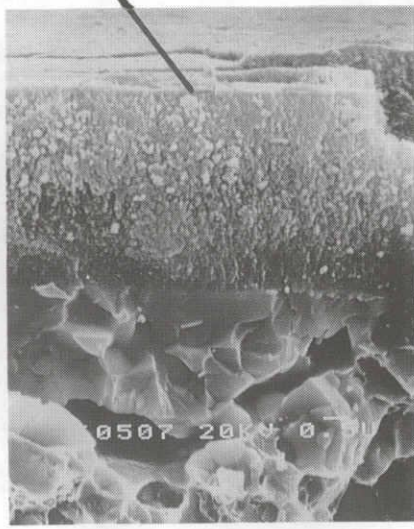
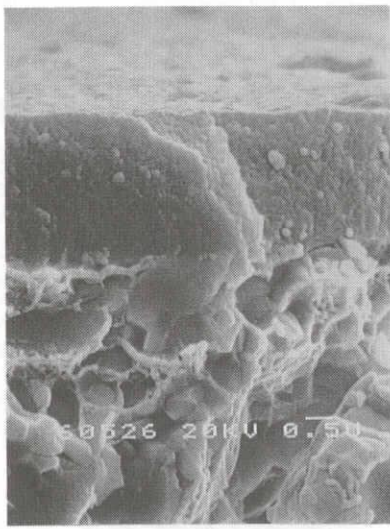
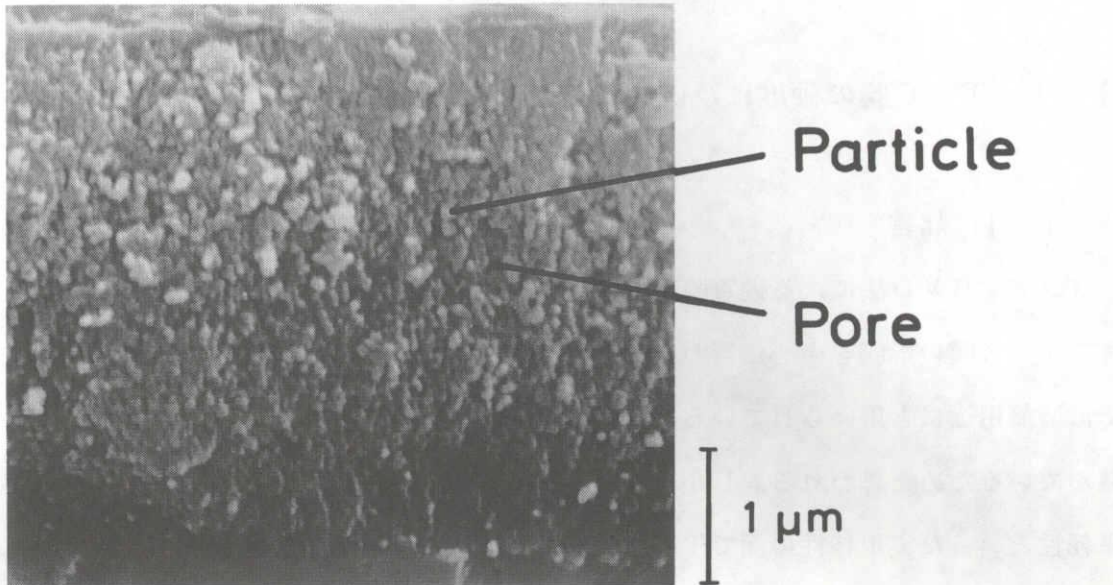


Fig.2.3.8 X-ray diffraction patterns of the TiN coatings with a small amount of chlorine before and after heat treatment.



Coating
 1 μm
 Substrate

Cl 6.6 → 0.6at.%
 Hv 2110 → 930

34.0 → 0.2at.%
 260 → 70

after vacuum heated, 1173 K, 3.6 ks

Fig.2.3.9 Scanning electron micrographs of fracture cross-section for the TiN coatings on SKH51 with chlorine heated in vacuum.

第3章 硬質TiC膜の形成

3-1 TiC膜の硬度に及ぼす含有Cl量の影響 — TiN膜との比較 —

3-1-1 緒言

プラズマCVD法による硬質膜形成に関する研究は、1-3-1で述べたように、これまでTiN膜の形成を中心に行われてきた。これは、TiNが黄金色で美観に優れ、一部では装飾用途にも用いられていること、および、イオンプレーティング法により実用化が進んでいるためと思われる。しかし、熱CVD法によって実用化され、硬度や密着性、耐摩耗性といった実用特性の面でTiNよりも優れていると考えられるTiC膜¹⁴⁾に関する報告は数少ない^{39), 41), 55), 69)}。特に、TiN膜と比較してTiC膜の性質を調べた報告はなく、プラズマCVD法によるTiC膜の性質の位置付けは明らかになっていない状況である。

2-1でプラズマCVD法によるTiN膜の組成と硬度の関係について詳しく検討し、膜中に取り込まれるClが膜の硬度に大きな影響を及ぼすことを見いだした。そこで、本項では、同様の方法でTiC膜を形成し、含有Cl量が膜の硬度におよぼす影響や膜の密着性について、TiN膜の場合と比較しながら検討した。

3-1-2 実験方法

試料(SKH51および純鉄)は2-1-2に示したものと同様であり、装置および成膜手順(1-2-5)もTiN膜形成の場合と同様である。Table 3.1.1に成膜条件を示す。反応ガスとしてN₂のかわりにCH₄を用いてTiC膜形成を行った。TiN膜形成の場合の類推から、良好な硬質膜が得られるように予備実験を行い、その結果、TiCl₄流量を5~6cc/min, CH₄流量を10cc/minと一定にし、723K~973Kの範囲で成膜温度を変化させて実験を行った。温度の測定には赤外線2色温度計を用い、実験ごとに、テーブル上の同一の場所に設置した特定の試料を測温し、その実験の成膜温度としたが、TiNの場合(2-1-2)と同様に、低温での膜形成においては、同一テーブル上でも設置場所によって試料間で温度差が生ずる場合があった。そこで、測温した試料につ

いては、その温度を個々の試料温度として結果を考察した。

形成された膜の平均厚さは、TiCの密度を 4.9 g/cm^3 とし、膜形成による重量増加から求めた。膜の調査はTiN(2-1-1)の場合と同様に、EPMA分析、X線回折およびマイクロビッカース硬度測定を行い、一部の試料について、ロックウェル硬度Cスケール圧痕法および転動試験法(2-2-2)により密着性を評価した。

3-1-3 実験結果および考察

成膜中の放電電圧、放電電流および放電出力と温度との関係をFig. 3.1.1に示す。2-1のTiN膜の場合と同様、本研究においては、試料の加熱を直流放電によるイオン衝撃でのみ行っているために、放電出力を変化させることにより成膜温度を変化させている。723Kと973Kを比較すると、放電電圧が1.4倍、放電電流が2.2倍であり、放電出力としては3.1倍であった。放電電圧の増加の割合に較べて放電電流の増加の割合が大きいのは、反応ガス中のArガスの割合が約40%と多いためにArガスの放電特性が強く現れたためと考えられる。なお、陰極面積は約 610 cm^2 なので、電流密度としては約 $2.0 \sim 4.3 \text{ A/cm}^2$ の範囲であった。試料の設置状態が若干異なるために正確な比較は出来ないが、TiN膜形成の場合(2-1)と比べ、放電電圧で約20%、電流密度で約30%高い値となっていた。

Fig. 3.1.2に成膜温度と膜厚との関係を示す。膜厚の測定値は同時に成膜した5個の試料の平均値とばらつきで示した。本実験では成膜温度による膜厚の変化は少なく、5.4ks(1.5h)で $3 \mu\text{m}$ 程度の厚さの膜が得られた。873K以上の成膜温度においてやや膜厚が減少する傾向が見られるのは、上記のように本実験では直流放電によるイオン衝撃でのみ試料を加熱しているために、高温側では放電電圧、電流の増加によりスパッタリングの影響が顕著に現れ、成膜と同時に形成された膜がスパッタリングにより削られているためと考えられる。なお、Fig. 3.1.2からTiCの成膜速度は約 $2 \mu\text{m/h}$ であり、同一のTiC ℓ_4 流量で比較すると、2-1および2-2で調べたTiN膜($1 \sim 1.5 \mu\text{m/h}$)に比べやや速いことがわかった。

Fig. 3.1.2に示した試料のEPMAによる組成分析結果をFig. 3.1.3に示す。実験ごとに試料テーブル上の同一の場所に設置したSKH51の試料について分析を行った。各測定

値は試料上の10個の測定点の平均値である。成膜温度723 Kでは、Ti量は約50 at.%であったがC量は約40 at.%であり、約10 at.%のC ℓ が含有されていた。成膜温度が上昇すると含有C ℓ 量は低下したが、823 K以上では5~6 at.%でほぼ一定であった。一方、923~973 Kの高温では、Ti量が減少しC量が増加する傾向が見られたが、これは成膜温度の上昇、あるいは放電出力の増加によりCの供給源であるCH₄ガスの分解が促進され、膜中に過剰に取り込まれるためと考えられる。

低温での膜形成における含有C ℓ 量の変化を詳しく調べるために、823 K以下の成膜温度において、試料温度が異なる場合の含有C ℓ 量も測定し、TiN膜の場合(2-1)と比較し、試料温度と含有C ℓ 量の関係をFig. 3.1.4に示す。823 Kで含有C ℓ 量を比較すると、TiC膜で約5 at.%、TiN膜では約2 at.%であり、TiN膜のほうが含有C ℓ 量が少ないことがわかった。823 K以上では含有C ℓ 量の変化は見られず、特に、TiC膜の場合には、973 Kまで試料温度が上昇しても含有C ℓ 量は約5 at.%で一定であった。一方、823 K以下の低温では、TiN膜の場合には急激に含有C ℓ 量が増加するのに対し、TiC膜の場合には748 Kまでは約5 at.%で一定であり、723 K以下の低温で急激に増加した。しかし、その増加量はTiN膜に比べ小さかった。このように含有されるC ℓ 量が異なる原因は、TiNとTiCの結合状態の違い^{98)~100)}などが関係するものと考えられるが、詳細ははっきりしない。しかし、TiC膜に比較しTiN膜の含有C ℓ 量が低温で増加する原因は、2-1で述べたように、TiN膜の場合、低温ではTiN以外にC ℓ を含む第2相が形成されるためと考えられる(なお、後述のように、TiC膜では低温でもC ℓ を含む第2相の形成は認められない)。

以上のように、含有C ℓ 量の点でTiC膜とTiN膜を比較すると、高速度鋼の高温焼戻温度、すなわち、低温での実用を考えた場合の本方法の上限温度である823 K程度では、TiC膜のほうが組成のばらつきの少ない安定した硬質膜が得られるものと考えられる。さらに、TiC膜では748 Kまで含有C ℓ 量に変化しないことから、TiN膜に比べ成膜温度の低温化も可能であるものと考えられる。

Fig. 3.1.5は試料温度と膜の硬度の関係を調べた結果であり、Fig. 3.1.4と同様に2-1のTiN膜の結果と比較して示した。TiN膜の場合には823 K以上で約Hv 2000の硬質膜が得られたが、823 K以下では急激に硬度が低下した。しかし、TiC膜では、

773 K程度の試料温度ではやや硬度のばらつきが大きくなるものの、748～973 Kの範囲でHv 2300～3000の硬質膜（TiCの硬度はHv 3000程度である⁹³⁾）が形成でき、TiN膜に比較し低温で硬質膜が得られることがわかった。これはFig. 3. 1. 4に示したように、TiC膜のほうが低温でも含有C量が増加しにくいと考えられる。

Fig. 3. 1. 6にFig. 3. 1. 4および3. 1. 5の結果から、TiN膜と比較して膜中の含有C量と膜の硬度の関係を示す。硬度は含有C量が5at. %程度でHv 2300～3000であるが、TiN膜と同様に含有C量の増加にともない連続的に硬度が低下し、含有C量30at. %ではHv 800程度まで低下した。しかし、どのC量で比較してもTiC膜のほうがビッカース硬度の値で500～1000程度高いことがわかった。

以上述べた、成膜速度、含有C量および硬度に関する結果から、単純な直流グロー放電を用いたプラズマCVD法により、耐摩耗用途の硬質膜を形成する場合には、成膜温度、成膜速度、含有C量および硬度いずれの点でも、TiN膜に比べTiC膜の方が有利であると判断される。ただし、化学的な安定性においては、TiN膜の方がすぐれているので¹¹⁴⁾、用途による使い分けが必要であろう。

上記のように、TiC膜の硬度はTiN膜と同様に含有C量に影響され、含有C量の増加により低下した。そこで、Fig. 3. 1. 7に膜中のC量とC量の組成の関係をTiN膜の場合のC量とN量の関係と比較して示す。2-1で述べたように、TiN膜の場合には、C量が10at. %程度まではTi量、N+C量ともにほぼ50at. %で一定であり、それ以上C量が増加した場合にはCを含む第2相が形成されるために、Ti量に比べN+C量が多くなる傾向が見られた。TiC膜の場合には、C量が5at. %以上でC+C量がほぼ50at. %で一定であり、TiN膜の場合のようなばらつきは認められなかった。このようにC量とC量の間にはっきりとした相補的な関係があることから、C量5at. %以上の全組成で、TiNのNとCの場合と同じように、TiCの結晶中でCとCが置換している可能性があるものと考えられる。一方、TiN膜の場合とは逆に、C量が5at. %以下と少ない領域でC量が増加し、Ti量に比べC+C量が多くなる現象が見られた。この過剰なCの量や状態および硬度に及ぼす影響に関しては3-2で詳しく述べる。

Fig. 3.1.8は723～973 Kの成膜温度で純鉄に形成した膜のX線回折結果である。いずれの成膜温度においてもTiC以外の回折線は認められなかった。特に、低温での成膜で含有C ℓ 量が多い膜においても、TiN膜の場合のような第2相の生成は認められなかった。そのため、Fig. 3.1.7のC ℓ 量とC量の関係で、C + C ℓ = 50 at. %の組成からのずれが少ないものと考えられる。また、Fig. 3.1.8の結果は、成膜温度によりTiCの結晶配向性が変化することを示している。低温の723 Kでは(220)に配向するが、温度が上昇すると823 Kではほぼ無配向となり、さらに温度が上昇すると(111)配向に変化することがわかった。しかし、このような成膜温度による結晶配向性の変化を説明することは現状では困難であり、今後の検討が必要である。

最後に膜の密着性について述べる。823 Kで形成した硬質TiC膜を、ロックウェル硬度Cスケール圧痕法で調べたところ、圧痕の周囲に微細な放射状のクラックが発生するのみで膜の剝離は発生せず、密着性が良好であることがわかった。そこで、密着性を定量的に評価するために、転動試験(2-2-2)を行った結果を、TiN膜と比較してFig. 3.1.9に示す。TiN膜は荷重2 kN、約600回転で剝離が発生したが、TiC膜は荷重3 kNで4000～5000回転まで剝離が発生せず、TiN膜に比べ優れた密着性を示すことがわかった。すなわち、上で述べた膜自体の性質に加え、基材との密着性の点においてもTiC膜は優れており、本方法の実用化を検討する場合にはTiC膜が適切であるものと考えられる。

3-1-4 結言

プラズマCVD法によるTiC膜形成に関し、TiN膜と比較して、成膜温度と膜の硬度および含有C ℓ 量の関係を調べた結果以下のことがわかった。

- ①膜中の含有C ℓ 量は748～973 Kでは約5 at. %で一定であり、748 K以下で増加し、703 Kでは約25 at. %に達した。含有C ℓ 量の試料温度による変化はTiN膜に比べ鈍感であった。
- ②膜の硬度は含有C ℓ 量が5 at. %程度で一定となる748～973 KでHv 2300～3000の硬質であった。
- ③膜の硬度は含有C ℓ 量の増加により低下し、含有C ℓ 量が25 at. %ではHv 1000

の軟質であった。しかし、膜の硬度を同じ含有C ℓ 量で比較すると、常にTiC膜のほうがTiN膜よりも高かった。

④膜中の含有C ℓ 量が約5at.%以上では、C量とC ℓ 量は相補的な関係にあり、Ti量、C+C ℓ 量ともに50at.%で一定であった。

⑤TiN膜に比較し、成膜速度、成膜温度および含有C ℓ 量いずれにおいてもTiC膜の方が形成が容易であり、また、硬度や密着性も高いことから、実用性にも優れているものと考えられる。

Table 3.1.1 Deposition conditions for TiC coatings at various temperatures.

Gas flow rate	CH ₄	10 cc/min
	TiCl ₄	5-6 cc/min
	H ₂	750 cc/min
	Ar	500 cc/min
Base pressure	1.3×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	
Working pressure	530 Pa (4 Torr)	
DC voltage	350-490 V	
DC current	1.2-2.6 A	
Deposition temperature	723-973 K (450-700 °C)	
Substrate temperature	703-973 K (430-700 °C)	
Deposition time	5.4 ks (1.5 h)	

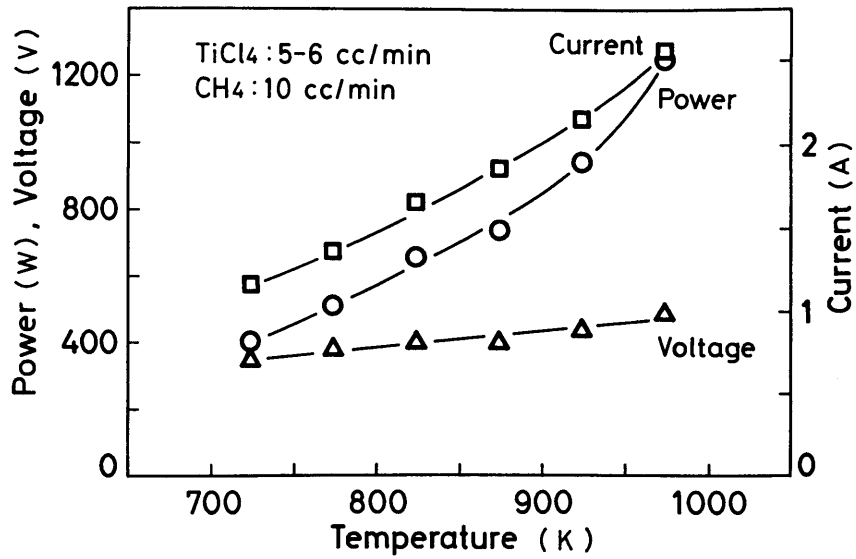


Fig.3.1.1 Changes in discharge voltage and current with deposition temperature for TiC coatings. Change in discharge power calculated from voltage and current is also shown.

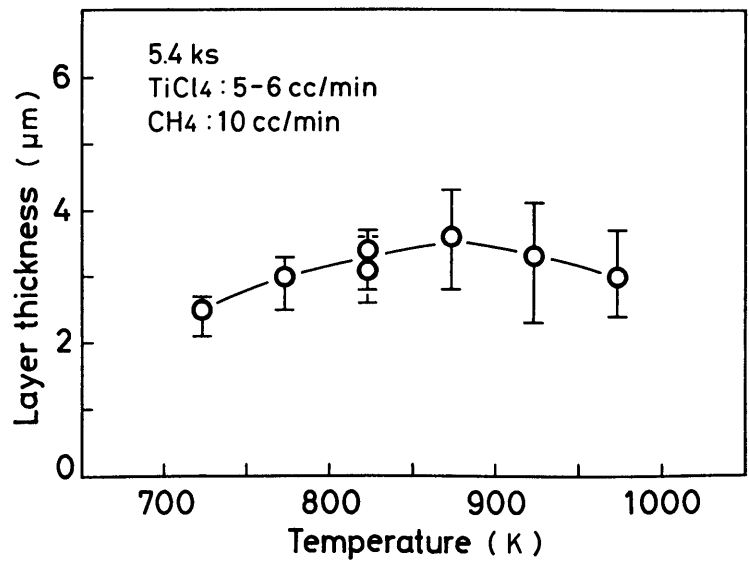


Fig.3.1.2 Change in thickness of the TiC coatings with deposition temperature.

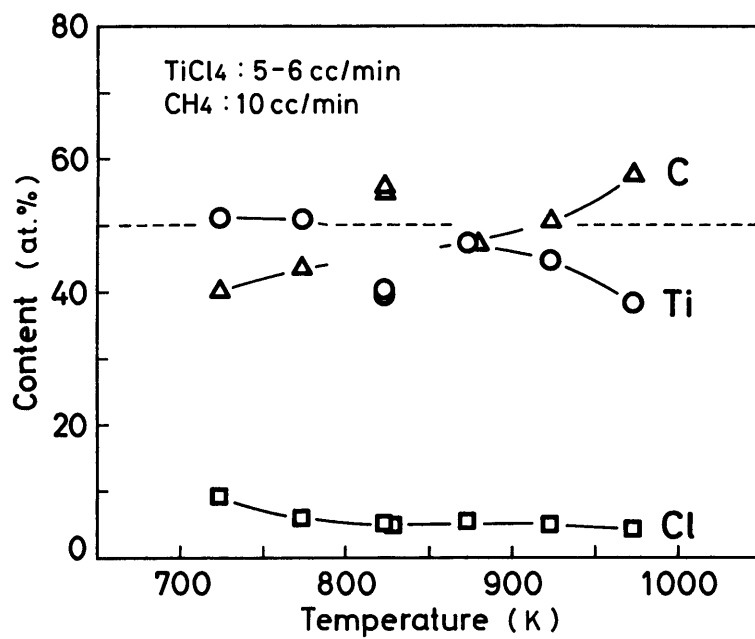


Fig.3.1.3 Change in composition of the TiC coatings with deposition temperature.

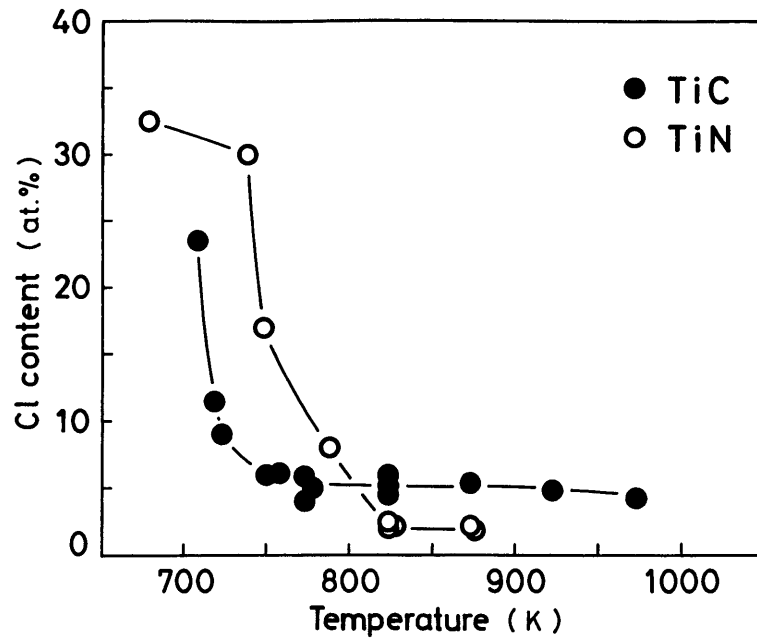


Fig.3.1.4 Changes in chlorine contents in the TiC and TiN coatings with substrate temperature.

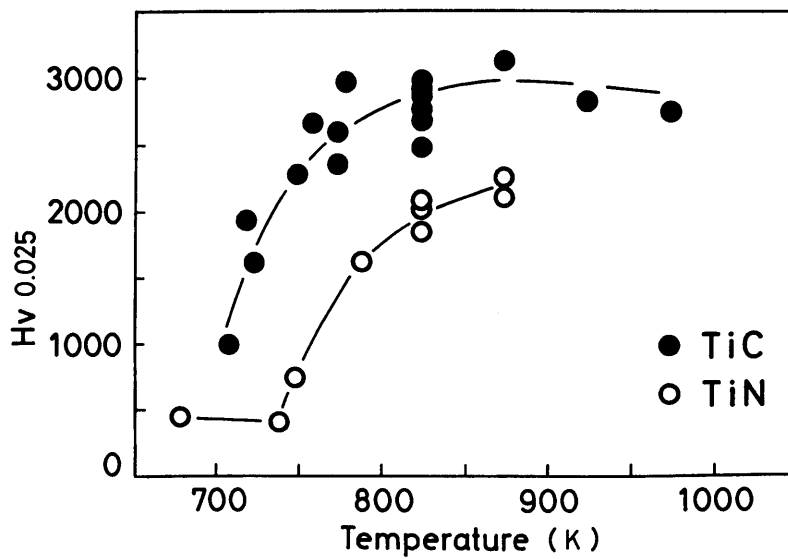


Fig.3.1.5 Changes in hardness of the TiC and TiN coatings deposited on SKH51 with substrate temperature.

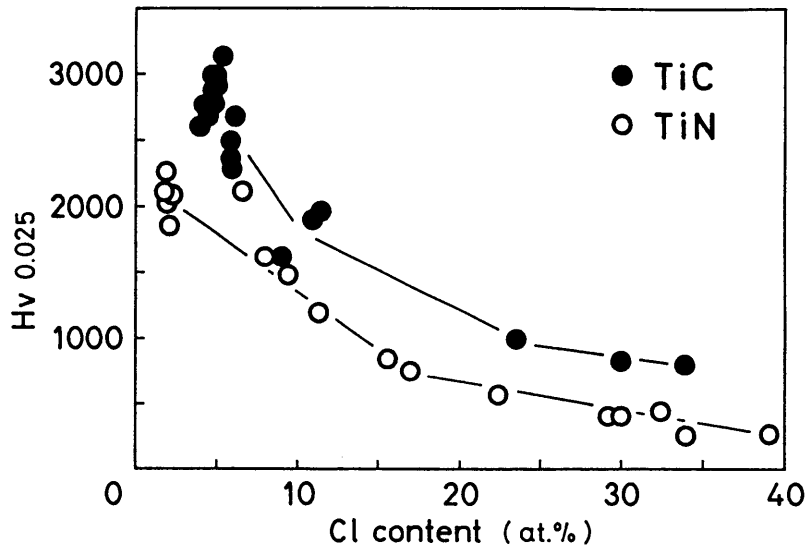


Fig.3.1.6 Hardness of the TiC and TiN coatings deposited on SKH51 plotted against chlorine contents.

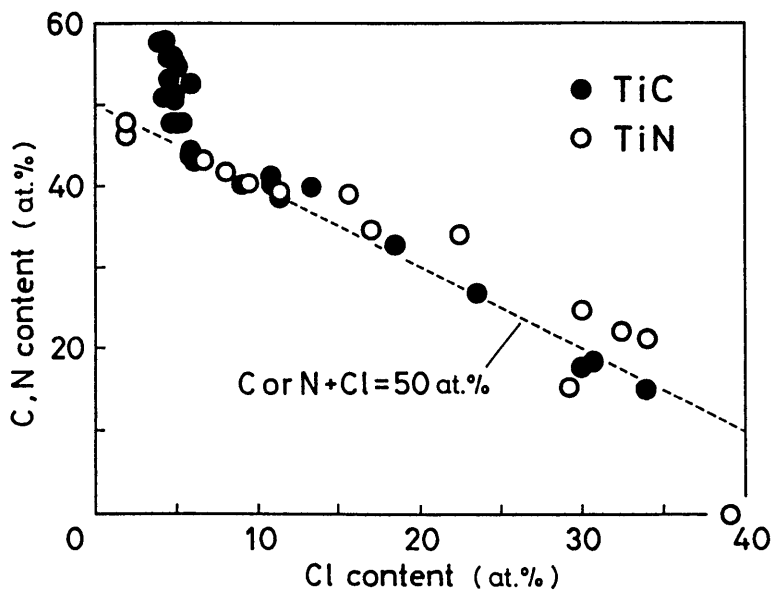


Fig.3.1.7 Carbon and nitrogen contents plotted against chlorine contents in the TiC and TiN coatings.

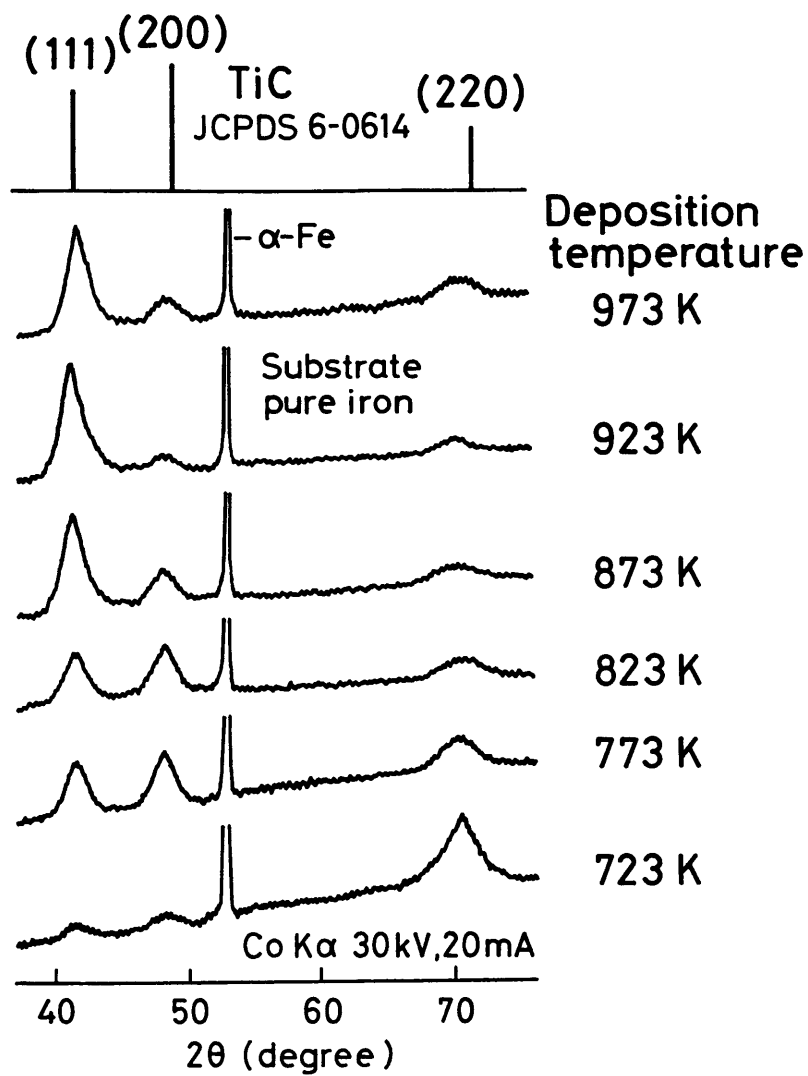


Fig.3.1.8 X-ray diffraction patterns of the TiC coatings deposited on pure iron at various temperatures.

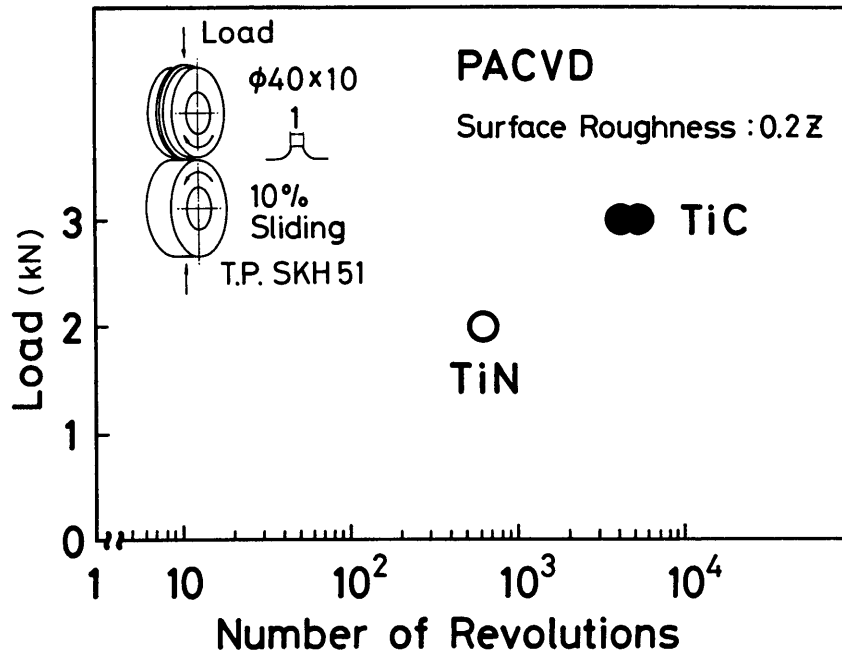


Fig.3.1.9 Comparison of adhesion strength of the TiC and TiN coatings by the rolling test with slip.

3-2 TiC膜の硬度に及ぼす過剰C量の影響

3-2-1 緒言

成膜温度を制御し、TiC膜の含有C量を約5at.%以下に抑えることにより、 H_v 2300~3000の硬質膜が得られることを3-1で述べた。一方、TiNやTiC膜の形成は、従来から熱CVD法やスパッタリング法、イオンプレーティング法により多くの検討が行われてきているが、TiC膜形成の場合には、成膜条件によってはCがTiCへの固溶量以上に固体状態で膜中に取り込まれることが知られている⁹⁹⁾。熱CVD法により形成される膜は、熱平衡に近い状態での反応で形成されるために、化学量論組成に近い膜を得ることが比較的容易であり、また熱力学的な反応予測も可能である¹¹⁵⁾。一方、スパッタリング法やイオンプレーティング法などのPVD法により形成される膜は、プラズマを利用した熱的非平衡な状態での反応で形成されるために、放電条件やガス圧力により敏感に組成が変化することが報告されている¹¹⁶⁾。さらに、過剰に取り込まれたCの状態に関しても、軟質なグラファイトライクという報告¹¹⁷⁾や硬質なダイヤモンドライクという報告^{101), 102)}、さらには固溶状態で硬質との報告¹¹⁸⁾もあり現象が複雑なようである。そこで、本項では、スパッタリング法やイオンプレーティング法と同様に、プラズマを利用した熱的非平衡な状態での成膜法であるプラズマCVD法によるTiC膜形成において、膜中に取り込まれる過剰なCに注目し、その組成や硬度におよぼす影響および存在状態について検討した。また、3-1の結果と合わせ、本方法によるTiC膜の組成と硬度の関係をまとめた。

3-2-2 実験方法

試料(SKH51および純鉄)とその設置方法、装置および成膜手順は3-1-2と同様である。Table 3.2.1に成膜条件を示す。成膜温度823Kで CH_4 流量を10cc/minと一定にし、TiC ℓ_4 流量を1.4~7.7cc/minの範囲で変化させることにより、 $CH_4/TiC\ell_4$ 流量比を1.3~7.1の範囲で変化させて成膜を行った。

膜厚と硬度の測定方法および組成分析法も3-1-2と同様である。一部の膜については、結晶性を調べるためにX線回折および各元素の結合状態を調べるためにX線光電子分

光 (XPS) 分析を行った。さらに、膜中の過剰なCの状態を調べるためにレーザーラマン分光分析を行った。また、ロックウェル硬度Cスケール圧痕法 (2-2-2) により膜の密着性を評価した。

3-2-3 実験結果

成膜中の放電電圧、放電電流および放電出力とTiC流量との変化をFig. 3.2.1に示す。これまで同様、試料の加熱を直流放電によるイオン衝撃によってのみ行っているため、TiC流量の変化により成膜温度が変化する場合には、成膜温度を823K一定に保つように放電出力を調整している。TiC流量によらず放電電圧は400~420Vでほぼ一定であったが、放電電流はTiC流量の増加とともに減少し、TiC流量1.4cc/minと7.7cc/minの場合を比較すると30%程度減少した。TiC流量の増加により放電電流が減少する理由ははっきりしない。しかし、成膜中の放電状態を観察すると、TiC流量の増加に伴い、はっきりとした陽光柱が発生するようになることから、集中した陽光柱の発生に伴う放電の局在化による部分的な電流密度の増加が関連しているものと思われる。

Fig. 3.2.2にTiC流量と膜厚の関係を示す。測定値は同時に成膜した5個の試料の平均値とばらつきで示した。TiC流量1.4cc/minでは、5.4ks (1.5h) で1 μ m程度の膜厚 (0.7 μ m/h) であったが、TiC流量の増加により膜厚が増加し、TiC流量7~8cc/minでは、3.5 μ m程度の膜厚 (2.3 μ m/h) が得られることがわかった。なお、Fig. 3.2.2でTiC流量5~6cc/minの結果が3-1で成膜温度の影響を調べた一連の実験に対応する。

Fig. 3.2.2に示した試料のEPMAによる組成分析結果をFig. 3.2.3に示す。実験ごとに試料テーブル上の同一の場所に設置したSKH51の試料を分析した。各測定値は膜表面10点の測定の平均値で示した。TiC流量1.4cc/min (CH₄/TiC流量比で7.1) では、Ti量が約20at.%であるのに対してC量が約80at.%であり、TiCの化学量論組成 (50at.%) に比べてCが30at.%も過剰であった。TiC流量の増加、すなわちCH₄/TiC流量比の減少に伴いTi量が増加し、一方、C量が減少してTiCの化学量論組成に近づいていったが、TiC流量3.5cc/min以上 (CH₄/

TiC ℓ_4 流量比2.5以下)でもややCが過剰な状態であった。また、これまで同様反応ガスからのC ℓ の混入が認められ、TiC ℓ_4 流量が少ないと含有C ℓ 量もやや少なくなる傾向が見られたが、いずれも約5at.%以下であり、3-1で述べたように、この程度のC ℓ 量は膜の硬度に影響を及ぼす可能性はないものと考えられる。

Fig. 3.2.3に示した試料について硬度を測定し、膜中のC量とともにTiC ℓ_4 流量との関係を調べた結果をFig. 3.2.4に示す。硬度の値は同一試料の3測定点の平均値で示した。TiC ℓ_4 流量が1.4cc/minと少なく、C量が約80at.%と過剰な膜では硬度は約Hv500にすぎず、母材のSKH51の硬度(HRC63~64, 約Hv800)よりも低いことがわかった。過剰なC量が減少し、TiCの化学量論組成に近づくとつれて硬度が上昇し、C量約50at.%でHv2500~3000とほぼ一般に言われているTiCの硬度⁹³⁾が得られた。

Fig. 3.2.4に示すように、膜中のC量と硬度の間には相関があるものと考えられるので、Fig. 3.2.5に膜中のC量と膜の硬度との関係を示す。含有C量が47~57at.%の範囲でHv2500~3000の硬質膜が得られ、それ以上C量が増加すると硬度がほぼ直線的に低下することがわかった。

なお、CH₄/TiC ℓ_4 流量比の異なるいくつかの試料について、ロックウェル硬度Cスケール圧痕法で密着性を比較した結果、いずれの試料でも圧痕の周囲に微細なクラックが発生するのみで剥離は発生せず、密着性は良好であり、2-2で述べたTiN膜の場合のような反応ガスの流量比による密着性の大きな変化は認められなかった。

3-2-4 考察

TiC ℓ_4 流量(CH₄/TiC ℓ_4 流量比)と形成されるTiC膜の厚さとの関係を調べた結果(Fig. 3.2.2)では、2-2で述べたTiNの場合のような成膜速度が飽和する現象は見られず、また、同じTiC ℓ_4 流量で比較すると、TiC膜の成膜速度はTiNの場合よりも1.5倍程度速かった。また、TiC ℓ_4 流量と膜の組成との関係を調べた結果(Fig. 3.2.3)では、CH₄/TiC ℓ_4 流量比が2.5程度(C/Ti原子比も同じ)でほぼ化学量論組成のTiC膜が得られることがわかったが、この流量比の値は、TiNの場合にN₂/TiC ℓ_4 流量比が10程度(N/Ti原子比では20)でほぼ化学量論組成の膜が

得られるのに比べ、随分小さい値である。これらの結果は、 N_2 ガスに比べ CH_4 ガスがプラズマ中で分解しやすく（電離エネルギーは、 N_2 約16 eV、 CH_4 約13 eV）、容易に反応に寄与するためと考えられる。しかも、CはNとは異なり固体状態で膜中に取り込まれるために、上記のように化学量論組成に比べて大量のCが取り込まれ膜の硬度に影響を及ぼすものと考えられる（Fig. 3.2.4および3.2.5）。

一方、本項で示したTiC膜の含有C量は5at.%以下と少ないが、3-1で示したように、TiC膜の硬度は含有C量にも大きく影響されることから、本方法で形成したTiC膜の硬度はCとC ℓ の組成により決定できるものと考えられる。そこで、3-1で示した結果も含め、本方法で形成された膜中のC ℓ 量とC量の関係において膜の等硬度線をFig. 3.2.6に示す。膜中のC ℓ 量とC量は含有C量約5at.%を境界としてそれぞれほぼ直線的な関係にあり、図中に●で示した含有C量約5at.%、C量約45~60at.%の組成の膜でHv2300以上の硬度が得られることがわかった。

Fig. 3.2.7は膜中のTi、CおよびC ℓ の組成の関係を調べるために、Fig. 3.2.6同様3-1の結果も含め、C ℓ 量とTi量およびC+C ℓ 量との関係を示した結果である。C ℓ 量5at.%以上ではTi量は50at.%で一定であり、また、C量とC ℓ 量は相補的な関係にあり、Ti量に対応しC+C ℓ 量も50at.%で一定であった。一方、C ℓ 量5at.%以下ではTi量が直線的に減少し、逆にC量が増加するためにC+C ℓ 量が直線的に増加した。

この膜中の過剰なCの状態を調べるために、純鉄に形成した膜のX線回折を行った結果をFig. 3.2.8に示す。いずれのTiC ℓ_4 流量で形成した膜においてもTiC以外の回折線は認められなかった。TiC ℓ_4 流量が1.4cc/minと少なく、C量が過剰で硬度の低い膜においては、TiCの回折線がブロードにはなるものの、過剰なCに起因する回折線は認められなかった。なお、TiC ℓ_4 流量によりTiCの結晶配向性が変化しているが、3-1で示したように、本方法によるTiC膜は成膜温度によっても結晶配向性が変化することから、種々の成膜条件により敏感に結晶性が変化するものと考えられる。現在のところ、2-2で示したTiNの場合のような結晶配向性による硬度や密着性の変化は認められていないが、今後、実用特性との関係も含めさらに検討が必要と思われる。

形成されたTiC膜中の構成元素の結合状態を調べるために、約Hv3000の硬質膜

(42.6 at.% Ti, 52.9 at.% C, 4.5 at.% Cl), 含有Cl量が30.7 at.%と多く約Hv500の軟質膜およびC量が86.8 at.%と過剰で約Hv500の軟質膜についてXPS分析を行った結果をFig. 3.2.9に示す。Fig. 3.2.9に示したスペクトルは分析装置中でのArスパッタリングにより膜表面の酸化物の影響を取り除いた後の結果である。いずれの膜においてもTiのスペクトルは同様であり、TiC結合(Ti 2p 3/2: 約455 eV)をしていることが確認された。Cのスペクトルは硬質膜と含有Cl量が多い軟質膜では同様であり、TiC結合(C 1s: 約282 eV)をしていることがわかったが、C量が過剰な軟質膜では約284 eVに主なスペクトルが現れており、アモルファス状態のCが存在していることがわかった。しかし、XPS分析では単体のCの状態を区別することは困難であるため、レーザーラマン分光分析を行った結果をFig. 3.2.10に示す。1360および1590 cm⁻¹付近にブロードなスペクトルが認められることから、グラファイトの結晶性が低下した状態のカーボン¹¹⁹⁾(グラファイトライクカーボン)が存在することがわかった。すなわち、C量が過剰な膜では軟らかいグラファイトライクカーボンの混在により硬度の低下が引き起こされているものと考えられる。スパッタリング法やイオンプレーティング法によるC過剰なTiC膜では、グラファイトライクカーボンの存在も報告されている¹¹⁷⁾ものの、むしろダイヤモンドライクカーボンの存在や結晶中に侵入型に固溶したCによりさらに膜が硬質になるという報告^{101), 102), 118)}が多いことを考えると、プラズマCVD法により形成されたTiC膜とスパッタリング法やイオンプレーティング法によるTiC膜ではCの存在状態が異なるものと考えられる。

一方、Clの状態に関しては、含有Cl量が多い膜ではそのスペクトルが強くなっており、TiNの場合(2-1)と同様、結合エネルギーの値から判断してイオン化した状態と考えられる。しかし、結合の相手となり得るTiおよびCのスペクトルからはClの結合状態に関する情報は得られず、詳細ははっきりしない。

3-2-5 結言

プラズマCVD法により、TiC_ℓ流量(CH₄/TiC_ℓガス流量比)を変化させて823 KでTiC膜を形成し、過剰C量に着目して膜の硬度と組成の関係を調べた結果以下のことがわかった。

①膜中のC量はTiC ℓ_4 流量が1.4 cc/min (CH₄/TiC ℓ_4 流量比7.1)では約80 at.%と過剰であったが、TiC ℓ_4 流量の増加により次第に減少し、TiC ℓ_4 流量3.5～7.7 cc/min (CH₄/TiC ℓ_4 流量比1.3～2.9)の範囲でほぼ化学量論組成(50 at.%)のTiC膜が得られた。

②膜の硬度はほぼ化学量論組成のTiC膜でHv2500～3000の硬質であった。しかし、化学量論組成を超える過剰なC量の増加により硬度が低下し、含有C量が約80 at.%の膜ではHv500～1000であった。

③膜の硬度は含有C ℓ 量およびC量により整理することができた。C ℓ 量が約5 at.%, C量が約45～60 at.%の範囲で、Hv2300～3000の硬質膜が得られた。

④膜中の化学量論組成を超える過剰なCの状態はグラファイトライクであり、C過剰な膜の硬度の低下は軟質なグラファイトライクカーボンの混在によるものと考えられる。

Table 3.2.1 Deposition conditions for TiC coatings at various TiCl₄ flow rates.

Gas flow rate	CH ₄	10 cc/min
	TiCl ₄	1.4-7.7 cc/min
	H ₂	750 cc/min
	Ar	500 cc/min
Base pressure	1.3×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	
Working pressure	530 Pa (4 Torr)	
DC voltage	400-420 V	
DC current	1.6-2.3 A	
Deposition temperature	823 K (550 °C)	
Deposition time	5.4 ks (1.5 h)	

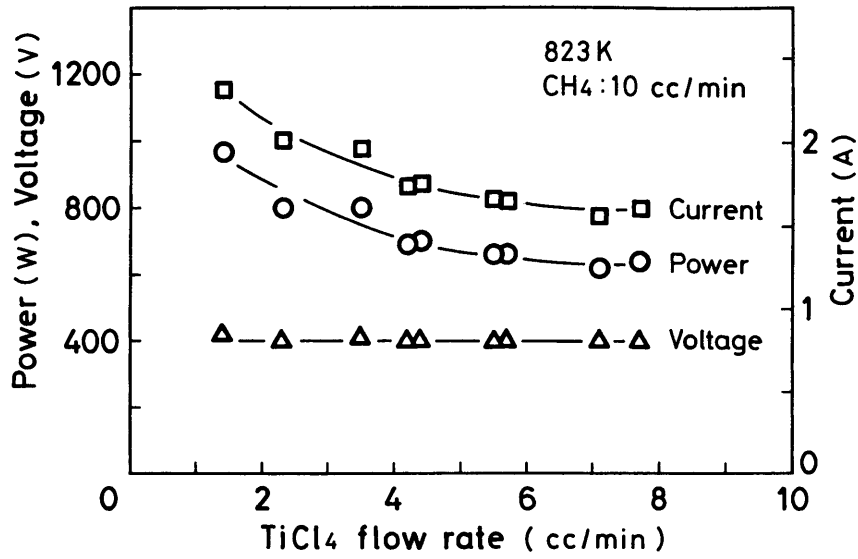


Fig.3.2.1 Changes in discharge voltage and current with TiCl₄ flow rate for TiC coatings. Change in discharge power calculated from voltage and current is also shown.

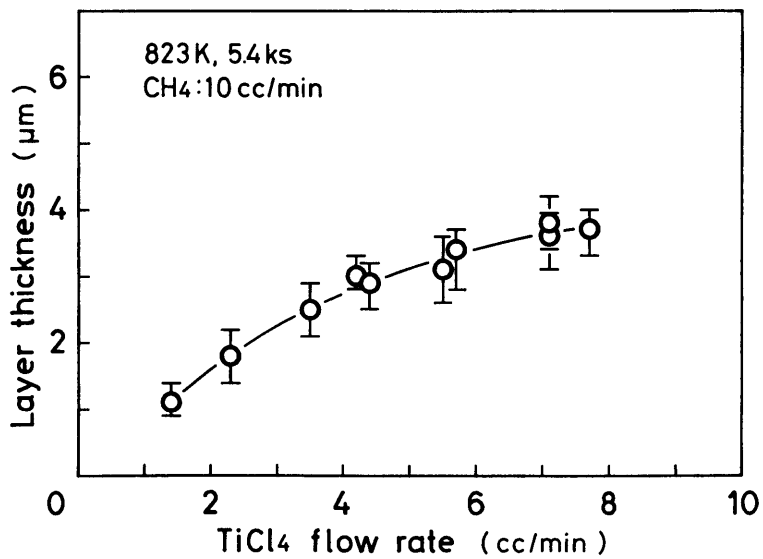


Fig.3.2.2 Change in thickness of the TiC coatings with TiCl₄ flow rate.

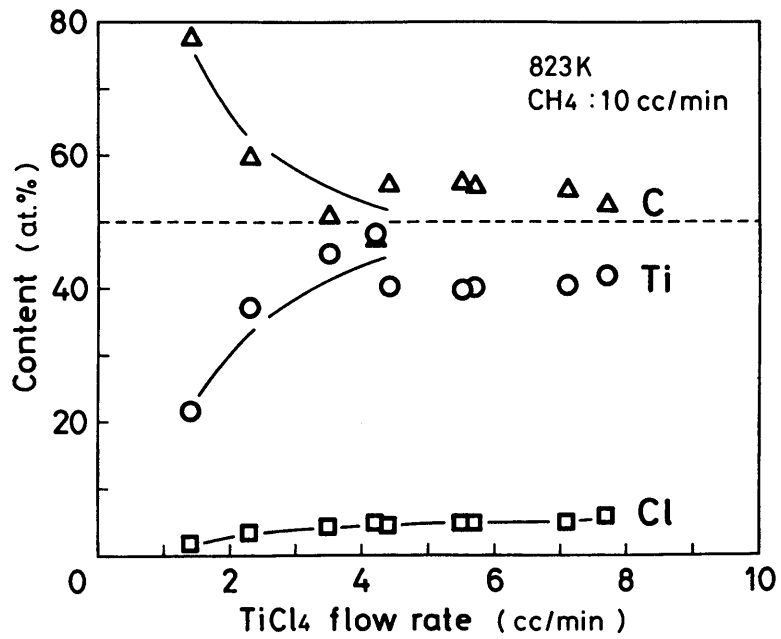


Fig.3.2.3 Change in composition of the TiC coatings with TiCl₄ flow rate.

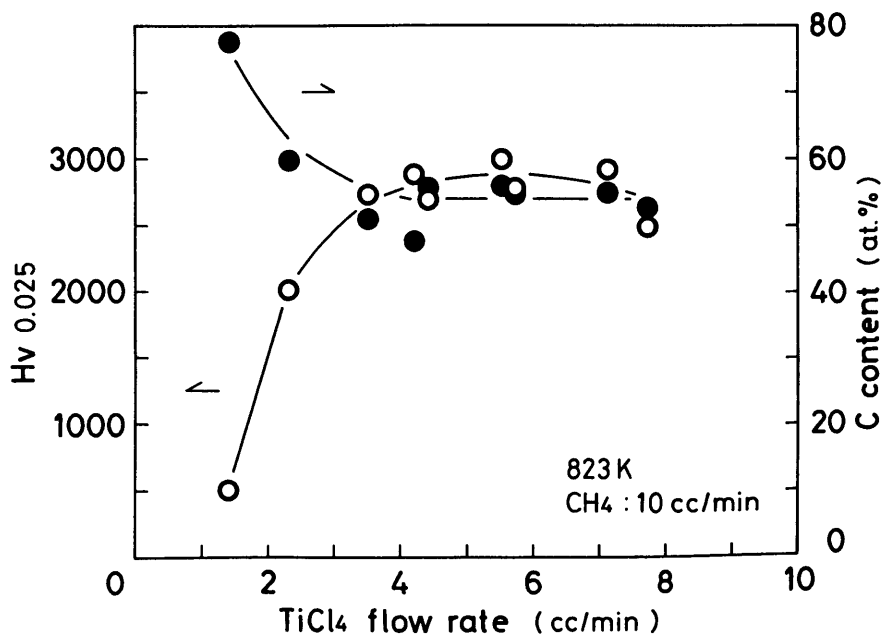


Fig.3.2.4 Changes in hardness and carbon content of the TiC coatings deposited on SKH51 with TiCl₄ flow rate.

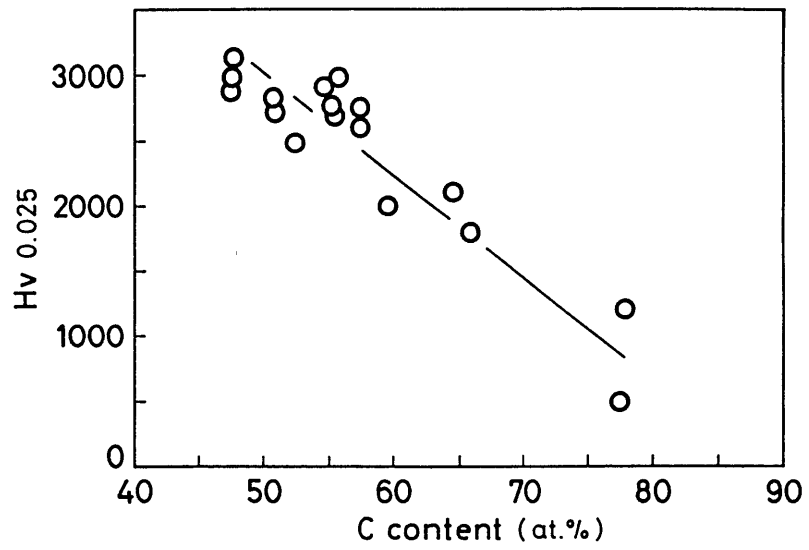


Fig.3.2.5 Hardness of the TiC coatings deposited on SKH51 plotted against carbon content.

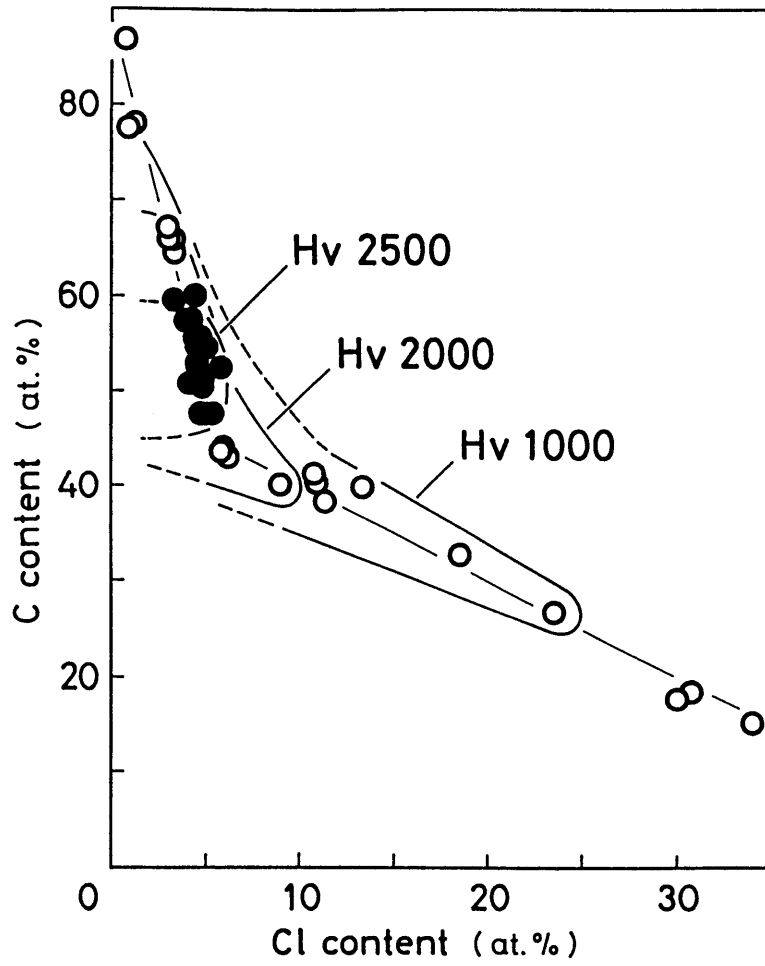


Fig.3.2.6 Contour lines of hardness for the TiC coatings deposited on SKH51 expressed by carbon and chlorine contents.

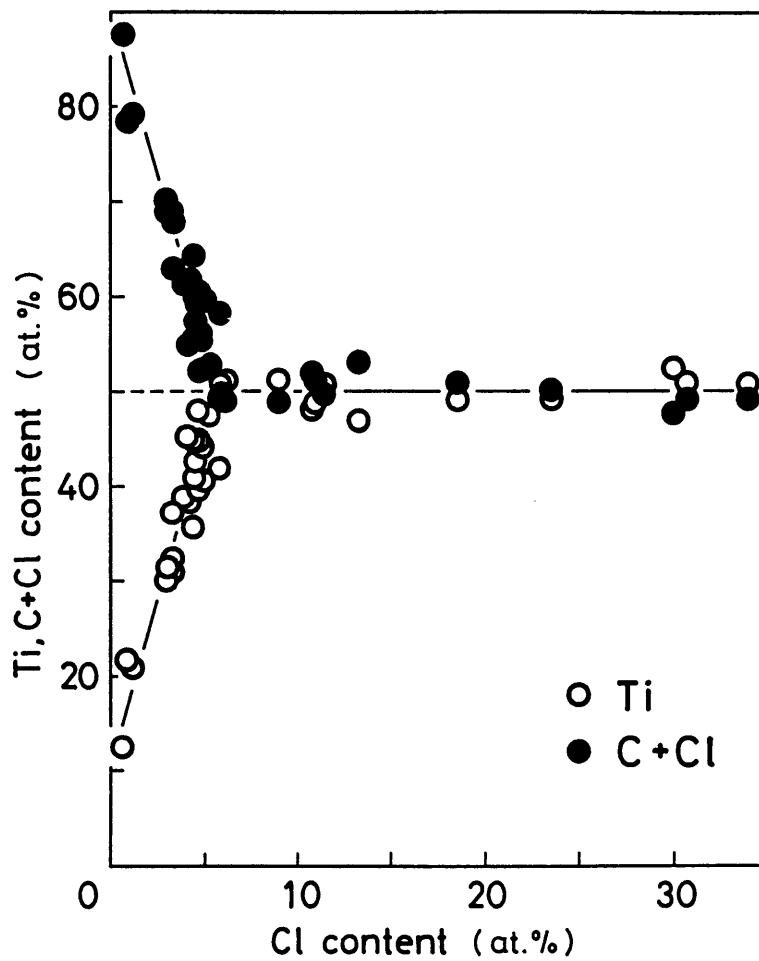


Fig.3.2.7 Titanium content and the sum of carbon and chlorine contents plotted against chlorine content in the TiC coatings.

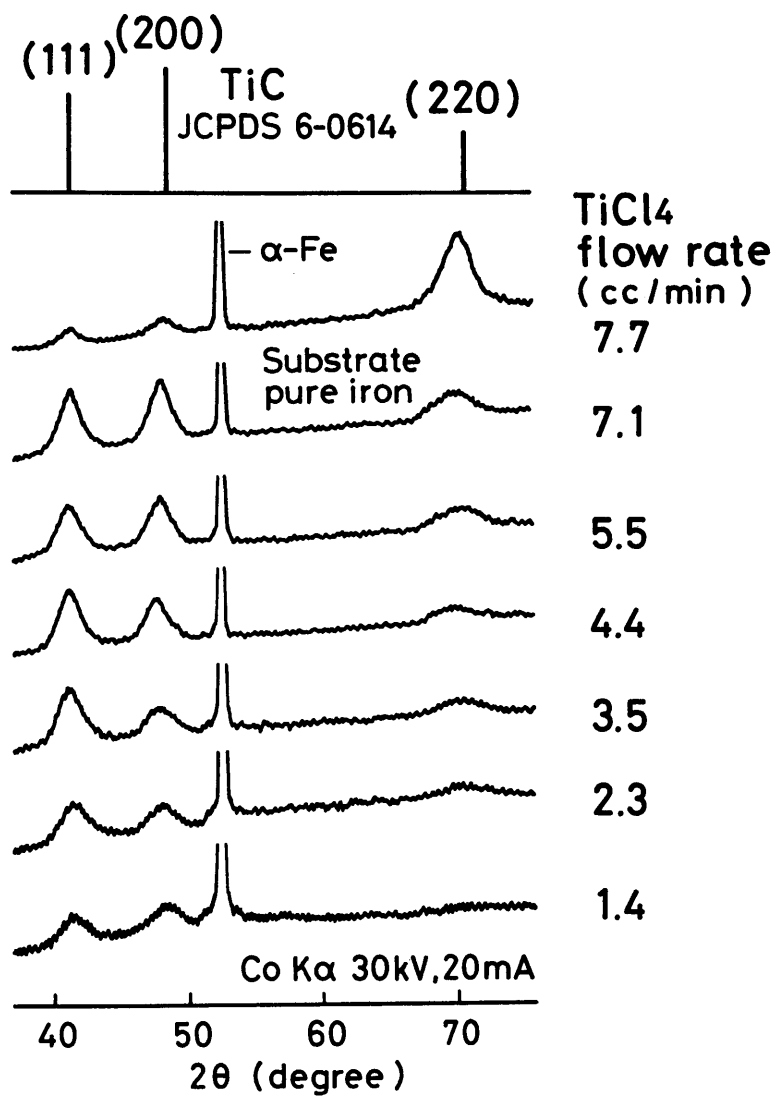


Fig.3.2.8 X-ray diffraction patterns of the TiC coatings deposited on pure iron at various TiCl₄ flow rates.

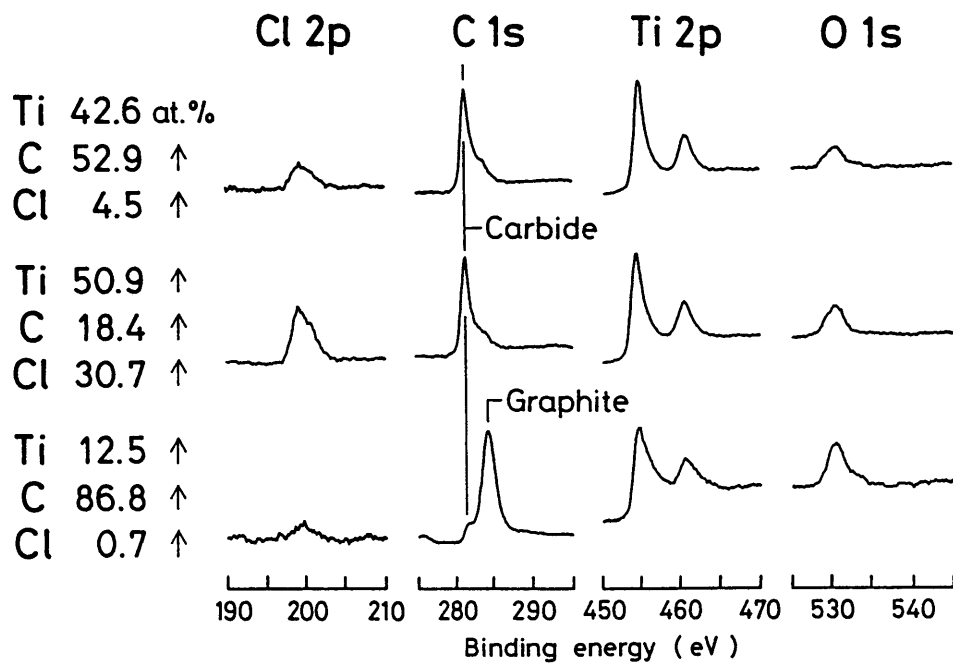


Fig.3.2.9 XPS spectra of the TiC coatings with different composition. Measurements were done for sputter etched surface in the XPS apparatus.

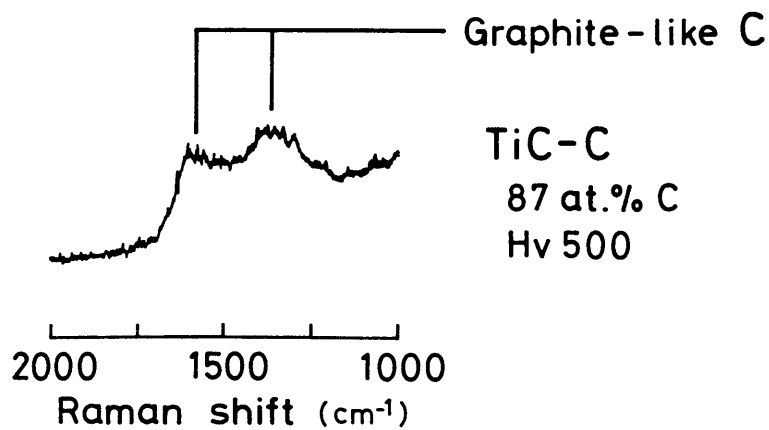


Fig.3.2.10 Laser Raman spectrum of the TiC coating with excess carbon.

第4章 硬質低摩擦 DLC-Si 膜の形成

4-1 アモルファス Si-C 膜の形成

4-1-1 緒言

第3章で TiC 膜形成について検討し、特に、3-2で膜中に過剰に取り込まれるカーボンの影響や存在状態について調べた。その結果、カーボンが過剰に取り込まれると、グラファイトライクで存在するために膜の硬度を低下させ、良好な硬質膜が得られなくなることがわかった。しかし、これらの結果は、見方を変えれば、プラズマ CVD 法により、少量の金属元素を含むカーボン膜を形成可能であることを示しているとも言える。すなわち、プラズマ CVD 法の特徴の一つである熱的非平衡状態での反応を利用し、炭化物の化学量論組成からずれた炭化物膜と炭素膜の中間組成の混合膜が得られることから、金属元素の種類や混合膜の組成、構造によっては、炭化物の特徴（硬度、耐酸化性など）と炭素の特徴（ダイヤモンドの高硬度、グラファイトの潤滑性など）を合わせ持った新規化合物形成の可能性が考えられる。しかし、そのような観点から、プラズマ CVD 法による耐摩耗用途の硬質膜形成を試みた報告はこれまでに見当たらない。

そこで、他の金属炭化物の場合について、膜中の過剰なカーボンの存在状態とその影響を調べることにし、炭化珪素 (SiC) に着目した。これは、以下のような理由による。

① SiC は TiC と比べて結晶の共有結合性が強く、化学量論組成に対して固溶範囲を持たない¹²⁰⁾。

② TiC の結晶構造は NaCl 型であるが、 β -SiC はダイヤモンド構造と共通の骨組みをもつ閃亜鉛鉱型であり¹²¹⁾、さらに Si の結合は 4 配位のみなので、過剰なカーボンの結合状態が TiC の場合とは異なる可能性がある。

③ アモルファス Si 太陽電池の効率向上の手段として、Si-C 膜形成の検討が行われており、広い組成範囲でアモルファス膜が得られている¹²²⁾。

④ SiC は TiC 同様高硬度であり、さらに高耐酸化性を示す¹²¹⁾。

⑤ Si 原料ガスとして、 SiCl_4 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ といった常温で比較的高い蒸気圧を示す液体原料が入手でき、TiCl₄ 同様反応室内に導入しやすい。

本項では、まず、TiN、TiCと同様の方法で、SiC_ℓとCH₄を反応ガスとしてSi-C系の成膜を検討し、CH₄/SiC_ℓ流量比による膜の組成、硬度および結合状態の変化を調べた。

4-1-2 実験方法

試料（SKH51および純鉄）は2-1-2に示したものと同様であり、用いた装置および成膜手順（1-2-5）もTiN、TiC膜形成の場合と同様である。Si供給源としてSiC_ℓ、C供給源としてCH₄を用い、Table 4.1.1に示す条件で成膜を行った。太陽電池作製の分野において、比較的広い組成範囲でアモルファスSi_xC_{1-x}膜が得られることが知られているので、まず成膜温度を一定にし、広い範囲でCH₄/SiC_ℓガス流量比を変化させて成膜した。なお、Si系の膜では、膜自体が赤外光に対して透明のため、赤外線2色温度計による成膜中の測温は不可能であった。したがって、Si系膜の成膜温度は、反応ガス導入直前のH₂+Ar放電時に測定した赤外線2色温度計による温度および同時に成膜した焼入れ低合金鋼の焼戻し硬さの変化から決定した。

形成された膜の平均厚さは、SiCの密度を3.2 g/cm³とし、膜形成による重量増加から求めた。この方法から求めた膜厚は、断面の光学顕微鏡観察および破断面のSEM観察の結果と比較的一致していたが、Si-C系では膜組成が非常に広い範囲で変化し、しかもアモルファスとなるため、すべての膜組成でSiCの密度である3.2 g/cm³の値を用いて膜厚を見積もるのは無理がある。したがって、ここで示した膜厚の結果は、特にSiC組成からのずれの大きい膜については、大体の目安を示しているにすぎないと考えている。

膜の調査はTiN、TiC膜の場合と同様に、EPMA分析、X線回折およびマイクロビッカース硬度測定を行い、一部の試料については、不活性ガス搬送融解熱伝導度法により、鋼基材ごと膜を融解させて、膜中の水素量を分析した。また、膜の状態分析には赤外分光（FT-IR）、XPS分光およびレーザーラマン分光を用いた。

4-1-3 実験結果

SiC_ℓ流量を7.5 cc/minと一定にし、823 Kで5.4 ks（1.5 h）の膜形成を

行った場合の、 CH_4 流量による膜厚および硬度の変化をFig. 4.1.1に示す。 CH_4 流量が0～30 cc/minでの膜厚は2～4 μm 程度であったが、それ以上 CH_4 流量が増加すると膜厚は急増し、80 cc/minでは6.5 μm (4.3 $\mu\text{m}/\text{h}$) に達した。一方、硬度は CH_4 流量0および10 cc/minではHv 1000程度とほぼ金属Siの硬度に対応していたが、10 cc/minと20 cc/minの間で急増してHv 2300に達し、それ以上 CH_4 流量が増加してもほぼ一定の硬度を保っていた。

Fig. 4.1.2にFig. 4.1.1で示した膜のEPMAによる組成分析結果を示す。 CH_4 流量が増加するにしたがいC量が増加し、一方、Si量が減少し、 CH_4 流量15～20 cc/minでSiCの化学量論組成であるC/Si原子比が約1:1の膜が得られることがわかった。なお、いずれの CH_4 流量でも膜中には原料ガスの SiCl_4 からのClの混入が認められるが、10 cc/minでは10 at.%とやや含有Cl量が多く、これがTiNやTiCの場合(2-1, 3-1)と同様に、Fig. 4.1.1に現れた膜の硬度の低下に影響を与えている可能性も考えられる。

Fig. 4.1.1と4.1.2の結果から、含有C量が約50 at.%を超えるとHv 2300程度の硬質膜が得られることがわかった。しかし、結晶質SiCの硬度約Hv 3000¹²¹⁾と比較すると、本方法で得られたSi-C膜の硬度はやや低い値を示していた。この点に関してはCの状態分析の項目において少し述べる。

膜の外観の色調を比較すると、Cを含まない膜では金属Si状の色彩を示していたが、C量が約50 at.%の膜は干渉色のような薄い色彩を呈していた。これは純粋なSiC膜が半透明の黄色であることから説明できよう。膜中のC量がさらに増加すると、こげ茶色から黒色を呈するようになり、ダイヤモンドのような透明な状態は見られず、むしろグラファイトのような色調を呈していた。

SiCl_4 流量4.0および7.5 cc/minの場合の $\text{CH}_4/\text{SiCl}_4$ 流量比と膜厚との関係をFig. 4.1.3に示す。7.5 cc/minの結果は、Fig. 4.1.1の結果を $\text{CH}_4/\text{SiCl}_4$ 流量比でまとめ直したものである。 SiCl_4 流量により、形成される膜厚の絶対値は変化するが、色調と厚さの変化の傾向は同様であり、 $\text{CH}_4/\text{SiCl}_4$ 流量比が4程度で干渉色を示す膜が形成され、膜厚は極小値を示した。

一方、Fig. 4.1.4は CH_4 流量を30 cc/minと一定にした場合の SiCl_4 流量と膜厚の

関係を示した結果である。CH₄流量が少ないために、SiCℓ₄流量による膜厚の変化もそれほど大きくないが、SiCℓ₄流量6～7cc/min程度（CH₄/SiCℓ₄流量比4～5程度）で膜厚が減少する傾向を示しており、Fig. 4.1.3に示した傾向と一致していた。また、Fig. 4.1.4で注目すべき結果は、SiCℓ₄流量2cc/min以下（CH₄/SiCℓ₄流量比1.5以上、すなわち、CH₄が相対的に過剰な範囲）での膜厚の変化である。この範囲ではSiCℓ₄流量の減少とともに膜厚が減少し、SiCℓ₄を流さない膜は形成されず、ごくわずかに「すす」のようなものが付着しているのみであった。すなわち、本方法のように、炭化水素ガスを含む雰囲気中で直流のグロー放電を発生させるだけの単純な方法では、ダイヤモンドやグラファイトのような炭素膜を鋼基材に直接形成することは困難であり、SiCℓ₄を添加することによりSiを含んだ炭素膜として成膜が可能になるものと考えられる。

以上の結果から、反応ガス中のC/Si原子比（CH₄/SiCℓ₄流量比）と膜組成の関係をまとめてFig. 4.1.5に示す。ここで調べた範囲では、CH₄およびSiCℓ₄の絶対流量によらずその流量比で膜組成が制御でき、C/Si原子比を0～40程度まで変化させることにより、膜中のC量が0～90at.%程度の広い範囲で変化することがわかった。しかし、一般に、熱的非平衡状態で形成したSi系の薄膜（アモルファスSi、Si-N、Si-Cなど）にはかなりの量のH（10～40at.%）が含有されることが知られているが^{1,2,3)}、Fig. 4.1.5の結果はEPMAによる分析値なのでHの含有は考慮していない。そこで、一部の試料について不活性ガス搬送融解熱伝導度法により含有H量を測定し、EPMAの分析値と合わせて膜組成を計算し、反応ガス中のC/Si原子比との関係を調べた結果をFig. 4.1.6に示す。膜中には約40at.%の大量のHが含有されているが、反応ガス中のC/Si原子比によらずほぼ一定であることがわかった。このように、本方法で得られるSi-C膜中のH量は約40at.%で一定なので、これ以降特記しない限り、膜の組成はEPMAにより測定したHを除いた分析値で表すことにする。

Fig. 4.1.7はC過剰なSi-C膜の硬度を、3-2に示したTi-C膜の硬度と比較して、含有C量との関係で示した結果である。Ti-C膜の場合には、TiCの化学量論組成付近でのみ硬質であり、C量の増加に伴い急激に硬度が低下してしまう。それに対して、Si-C膜の場合には、C量が増加しても硬度はほぼ一定であり、Ti-Cの場合とは現

象が大きく異なることがわかった。以下の考察では、このTi-C系との違いに着目しながら各種方法により膜の状態分析を行った。

4-1-4 考察

本方法で得られたSi-C膜のX線回折を行った結果、組成によらず基材の回折線以外には回折線は認められず、第2章、第3章で示したTiN、TiCのような結晶質の物質は形成されていないものと考えられる。例として、Fig. 4.1.1および4.1.2に示した膜のうち、CH₄流量30 cc/min (C量6.2 at.%)の膜の測定結果をFig. 4.1.8に示す。しかし、回折線が認められないだけでなく、バックグラウンドも測定範囲においてほとんど一定であり（低角側のバックグラウンドの低下は試料形状の影響）、ハローも認められないことから、X線回折の結果からはアモルファス物質が形成されている情報も得られなかった。これは、膜がC、SiおよびHの軽元素から構成されており、X線が基材内部まで浸透しやすいために回折X線に占める膜の情報の割合が少なく、もともと強度の弱いハローが検出されないためと推察される。しかし、膜の破断面 (Fig. 4.1.9) は、いわゆるガラスを割ったような状態を示しており、結晶粒や膜成長に特定の方向性は見られず、アモルファス状であることを示唆する結果であった。膜の構造の詳細に関しては、電子線回折による検討が必要であろう。

Fig. 4.1.10にFT-IR分光分析の結果を示す。比較のために、熱CVD法で形成したβ-SiC単結晶膜の結果も示した。本方法により形成したSi-C膜は含有C量が30~6.8 at.%ではSi-Cの結合に相当する吸収がブロードながらはっきりと認められ、Si-C結合が存在していることがわかった。吸収スペクトルがブロードになる原因としては、アモルファス構造であることおよびSi-H結合の存在が上げられる。この点に関しては、太陽電池用の薄膜の分野で検討が進められており、広い組成範囲のアモルファスSi-C-H膜に関してFT-IR分光分析が行われている^{122), 124), 125)}。Fig. 4.1.10とそれらの報告を比較すると、吸収位置のずれやブロードの程度もよく一致していることから、上記のX線回折および破断面のSEM観察の結果とも合わせて、アモルファスSi-C-H膜が形成されているものと考えられる。各吸収は、780 cm⁻¹付近がSiC伸縮振動、600 cm⁻¹付近がSi-Si伸縮振動、630 cm⁻¹付近がSiH_n (n=1

～3) および $(SiH_2)_n$ ゆれ振動, および 980 cm^{-1} 付近が CH ゆれ振動である。しかし, FT-IR 分光分析の結果からは膜中の過剰な C の状態に関しては特に情報が得られなかった。

Fig. 4.1.11 に XPS 分光分析による C 1s のスペクトルを示す。本方法による C 過剰の Si-C 膜, C 過剰の Ti-C 膜ともに主なスペクトルは, SiC あるいは TiC の炭化物の結合エネルギーとは異なり, 284 eV 付近に現れている。この結合エネルギーはグラファイトあるいはダイヤモンド結合の C に相当する値であるが, 通常の XPS 分光ではその両者を区別をすることは困難である。

そこで, 3-2 でも用いたレーザーラマン分光法により, 過剰な C の状態分析を行った結果を Fig. 4.1.12 に示す。比較のために, 3-2 で示した C 過剰な Ti-C の結果およびベンゼンのイオン化法により形成したダイヤモンドライクカーボン (硬質アモルファスカーボンであり, i-C と呼ばれる) の結果も合わせて示した。また, Fig. 4.1.13 はカーボンの結合状態によるラマンスペクトルの変化の模式図である¹¹⁹⁾。

C 過剰の Si-C 膜のラマンスペクトルは, イオンプレーティング法によるダイヤモンドライクカーボン膜とほぼ同様で, 1400 cm^{-1} 付近に肩を持つ 1550 cm^{-1} を中心とした幅広のスペクトルが現れており, sp^3 結合的なアモルファスカーボン, すなわちダイヤモンドライクカーボンが存在していることを示している。一方, 3-2 で述べたように, C 過剰の Ti-C 膜では 1360 cm^{-1} および 1590 cm^{-1} 付近に 2 つのスペクトルが現れており, これらは sp^2 結合的なアモルファスカーボン, すなわちグラファイトライクカーボンが存在していることを示している。

Si-C 膜中の過剰な C の状態がダイヤモンドライクになる理由に関しては, 次のように考えられる。C の結合状態としては sp^2 結合で軟質のグラファイトと sp^3 結合で硬質のダイヤモンドの 2 種類の同素体が存在し (他に sp^1 結合で硬質のカルビンという同素体も存在する¹²⁶⁾), 通常の場合では sp^2 結合のグラファイトが安定に成長することがよく知られている。一方, Si は sp^3 結合の結晶しか存在しない。そこで, C と Si を同時に析出させると sp^3 結合をしようとする Si に促進され, C もある程度 sp^3 結合をする可能性があるものと考えられる。実際, Fig. 4.1.4 に示したように $SiCl_4$ を流すことによってはじめて膜が成長するという結果は, Si が C の硬質化, さらにはもっと根本

的に成膜化をも促進していることを示している。なお、ダイヤモンド薄膜形成において、気相中の Si がダイヤモンドの核発生を促進するという報告もされている¹²⁷⁾。

レーザーラマン分光分析の結果から、Si-C膜中の過剰なCの状態はダイヤモンドライクであり、Ti-C膜中の過剰なCの状態（グラファイトライク）とは異なることがわかった。このように膜中のCの存在状態が異なるために同じようにC過剰な膜でも硬度が異なることが理解できる。すなわち、TiCとグラファイトライクカーボンの混合物であればその硬度はTiCの硬度（約HV3000⁹³⁾）を超えることは期待できず、むしろ硬度が低下すると考えられ、実際の膜の硬度もHV500程度であった。一方、SiCとダイヤモンドライクカーボンの混合物の場合には、その硬度は生成されているダイヤモンドライクカーボンの硬度に依存するものと考えられる。ダイヤモンドライクカーボン膜の硬度は、生成方法や条件によって大きく変化し、sp³結合の程度などによりHV740～5000の範囲の値が報告されている⁷⁵⁾。本方法による膜の硬度はHV2300程度であり、SiCの硬度よりも低くなっていることから、膜中に生成されているダイヤモンドライクカーボンの硬度はそれほど高くないものと考えられる。

以上の結果から、HV2300程度の高硬度を示すC過剰のSi-C膜は、見方を変えれば、Siを10～30at.%程度含むダイヤモンドライクカーボン膜（SiはSi-C結合）とみなすことができる。したがって、以降ではDLC-Siと呼ぶことにする。

4-1-5 結言

プラズマCVD法によるSi-C膜形成に関し、CH₄/SiCl₄ガス流量比を変化させて823Kで成膜し、膜の組成、硬度および結合状態を調べた結果以下のことがわかった。

- ①CH₄/SiCl₄流量比を変化させることにより、広い組成範囲でアモルファス状態のC-Si-H膜が形成できた。
- ②同流量比により膜組成が制御でき、同比を0～40まで変化させることにより、膜中のC量は0～90at.%（Hを除く組成、H含有量は流量比によらず約40at.%で一定）まで変化した。
- ③膜中のC量が約50at.%以上でHV2300程度の硬質膜が得られた。

④膜中のSiはSi-C結合をしているが、SiCの化学量論組成を超える過剰なCはダイヤモンドライクであり、CH₄/SiCl₄流量比を制御することにより、Siを含むダイヤモンドライクカーボン(DLC-Si)膜が形成できることがわかった。

Table 4.1.1 Deposition conditions for amorphous C-Si-H coatings.

Gas flow rate	CH ₄	0-80 cc/min
	SiCl ₄	0-7.5 cc/min
	H ₂	750 cc/min
	Ar	500 cc/min
Base pressure	1.3×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	
Working pressure	530 Pa (4 Torr)	
DC voltage	330-440 V	
DC current	1.5-2.0 A	
Deposition temperature	823 K (550 °C)	
Deposition time	5.4 ks (1.5 h)	

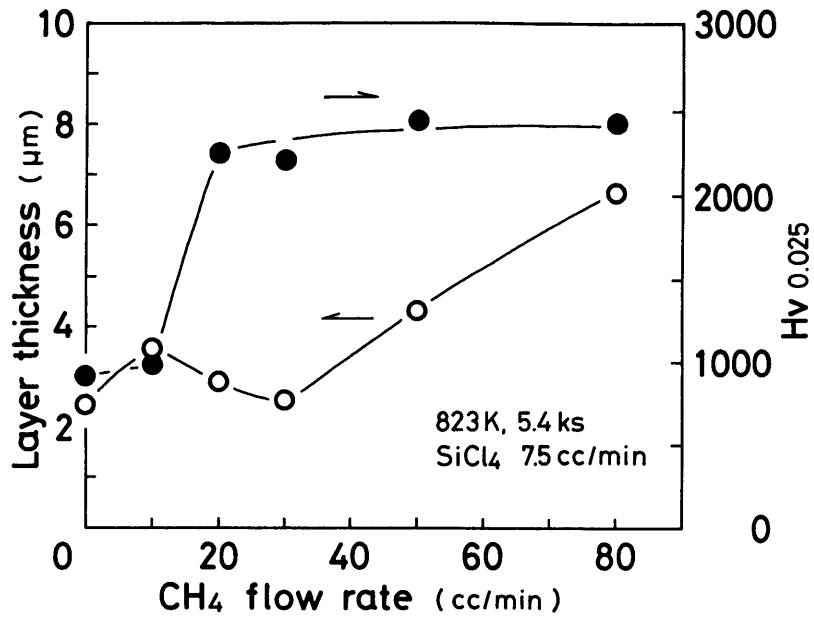


Fig.4.1.1 Changes in thickness and hardness of the coatings deposited on SKH51 with CH₄ flow rate at a constant SiCl₄ flow rate of 7.5cc/min.

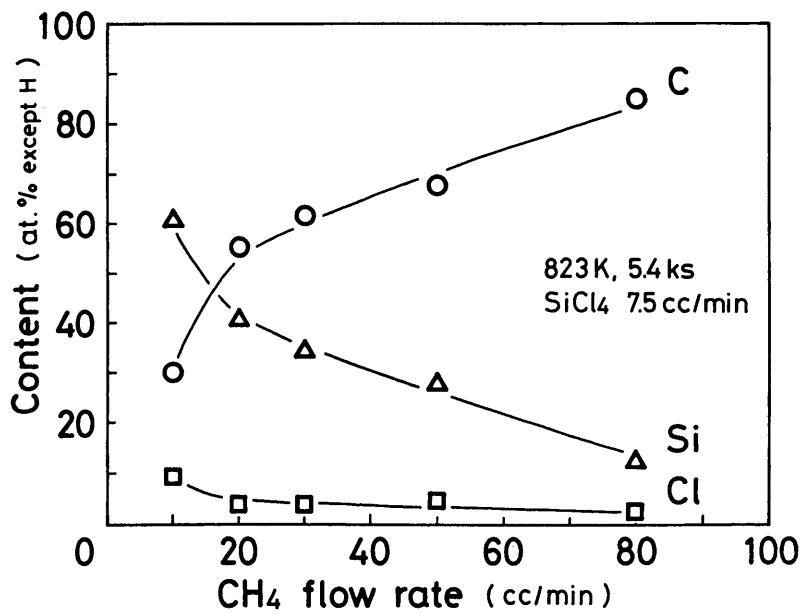


Fig.4.1.2 Change in composition of the coatings shown in Fig.4.1.1 with CH₄ flow rate at a constant SiCl₄ flow rate of 7.5cc/min.

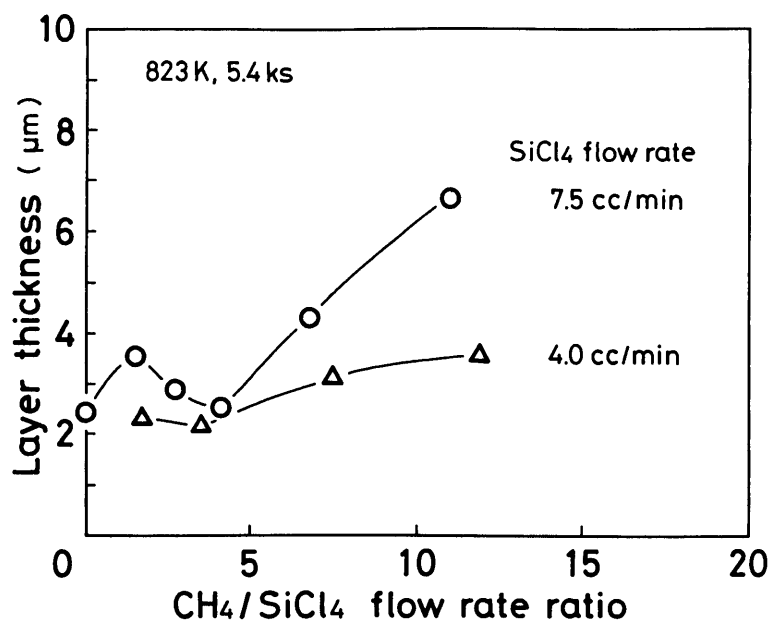


Fig.4.1.3 Thickness of the coatings plotted against CH₄-to-SiCl₄ flow rate ratio at two different SiCl₄ flow rates of 4.0 and 7.5cc/min.

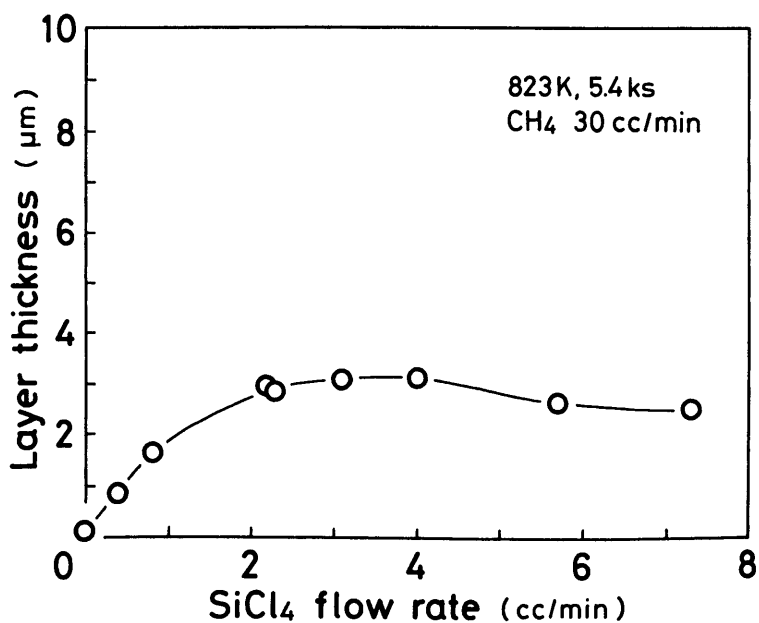


Fig.4.1.4 Change in thickness of the coatings with SiCl₄ flow rate at a constant CH₄ flow rate of 30cc/min.

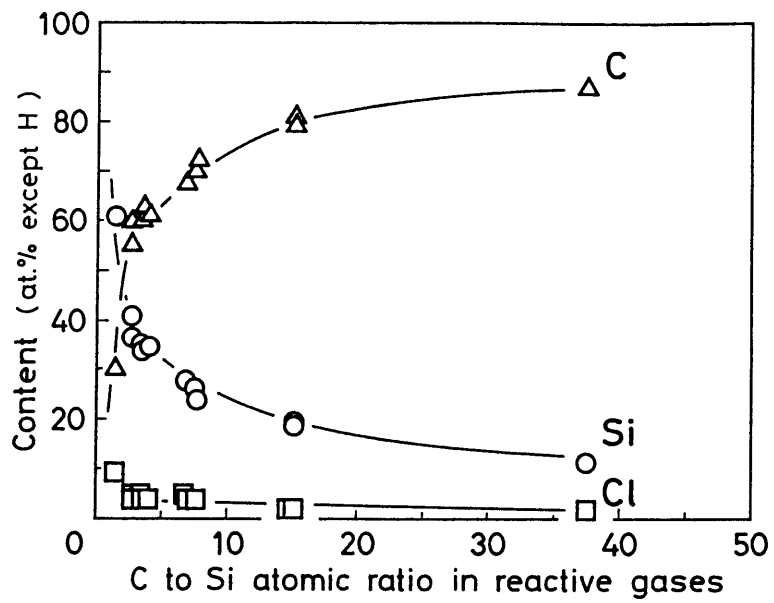


Fig.4.1.5 Composition excluding hydrogen measured by EPMA of the coatings plotted against C-to-Si atomic ratio in the reactive gases.

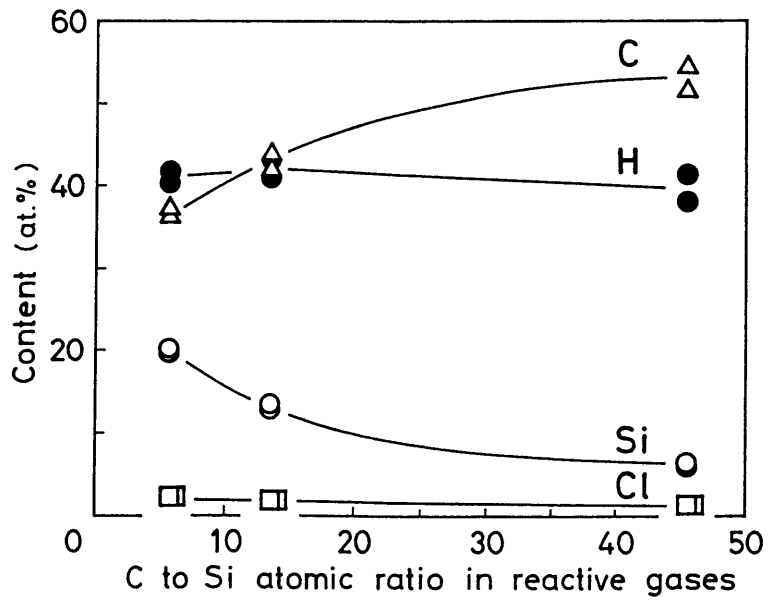


Fig.4.1.6 Composition including hydrogen of some coatings in Fig.4.1.5 plotted against C-to-Si atomic ratio in the reactive gases.

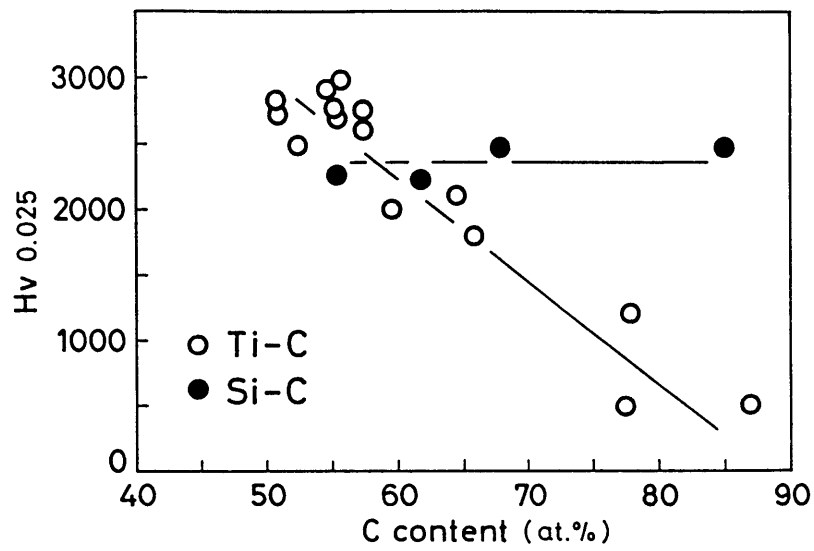


Fig.4.1.7 Hardness of the Si-C and Ti-C coatings with excess carbon deposited on SKH51 plotted against carbon contents excluding hydrogen.

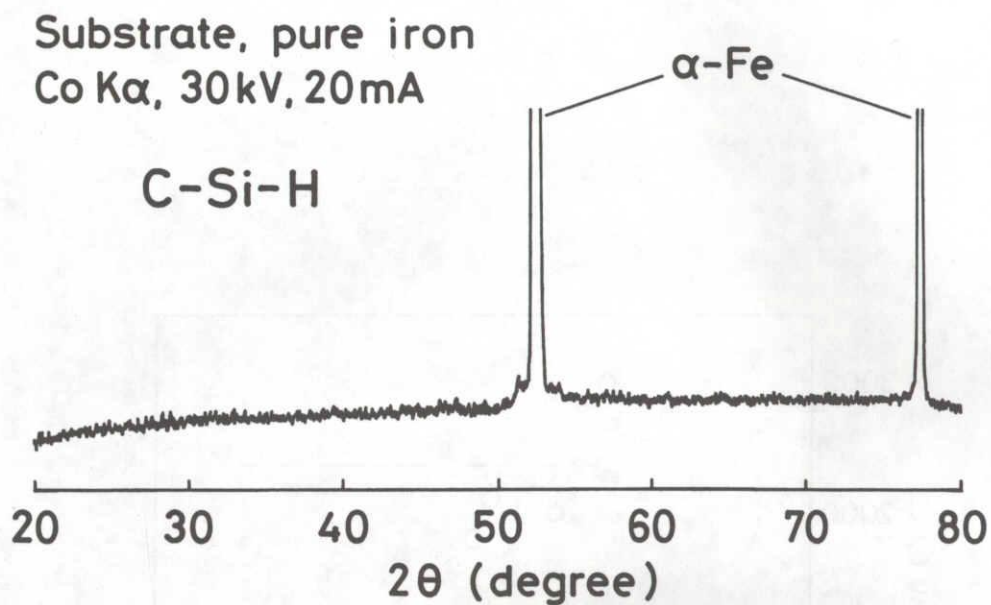


Fig.4.1.8 X-ray diffraction pattern of the C-Si-H coating with 62at.% carbon (composition excluding hydrogen) deposited on pure iron at a CH₄-to-SiCl₄ flow rate ratio of 4.1.

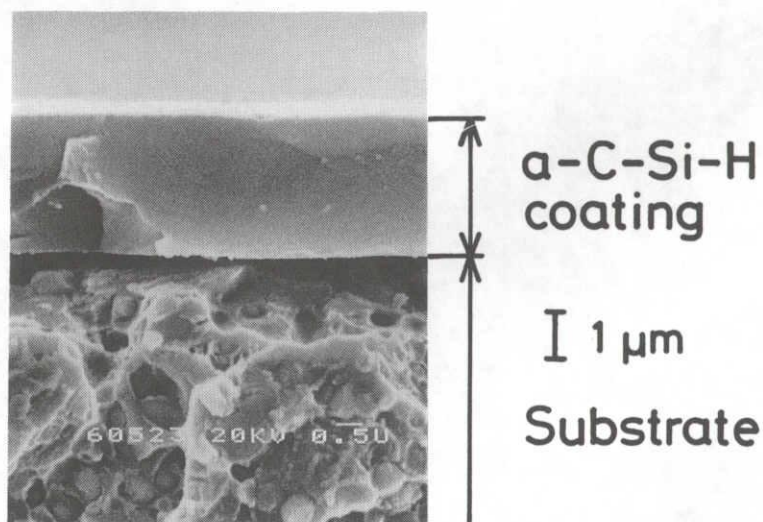


Fig.4.1.9 Scanning electron micrograph of fracture cross-section for the C-Si-H coating with 62at.% carbon (composition excluding hydrogen) deposited on SKH51 at a CH₄-to-SiCl₄ flow rate ratio of 4.1.

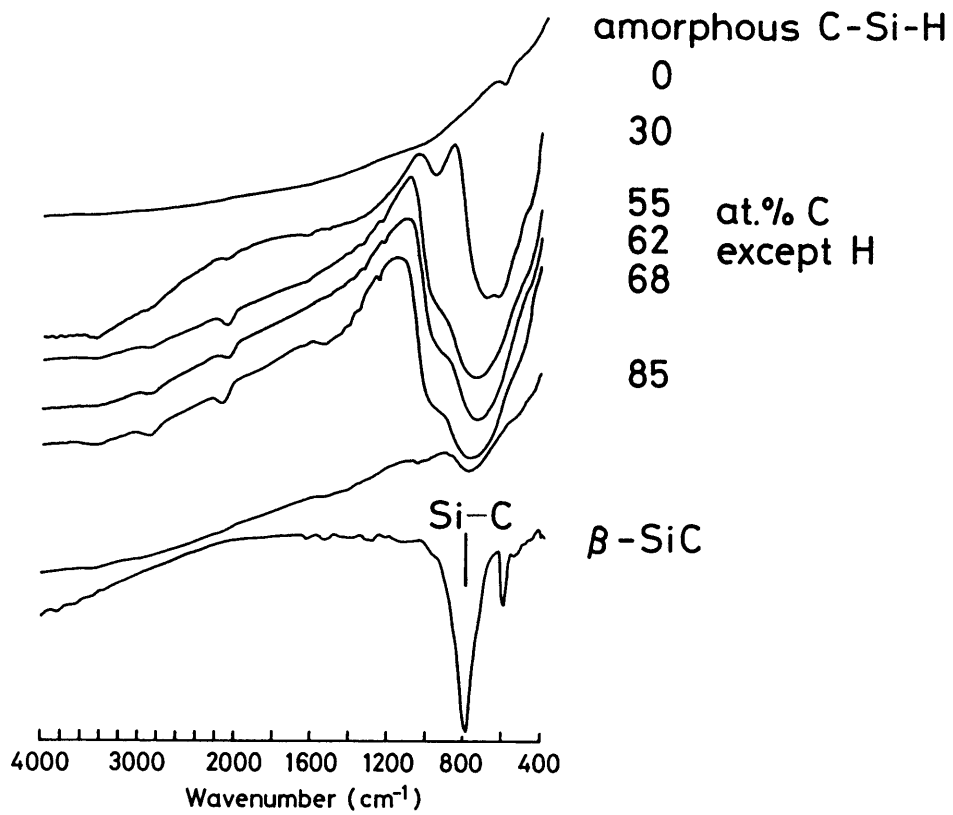


Fig.4.1.10 FT-IR spectra of the C-Si-H coatings with different carbon content formed by PACVD and a single crystal β -SiC film formed by thermal CVD.

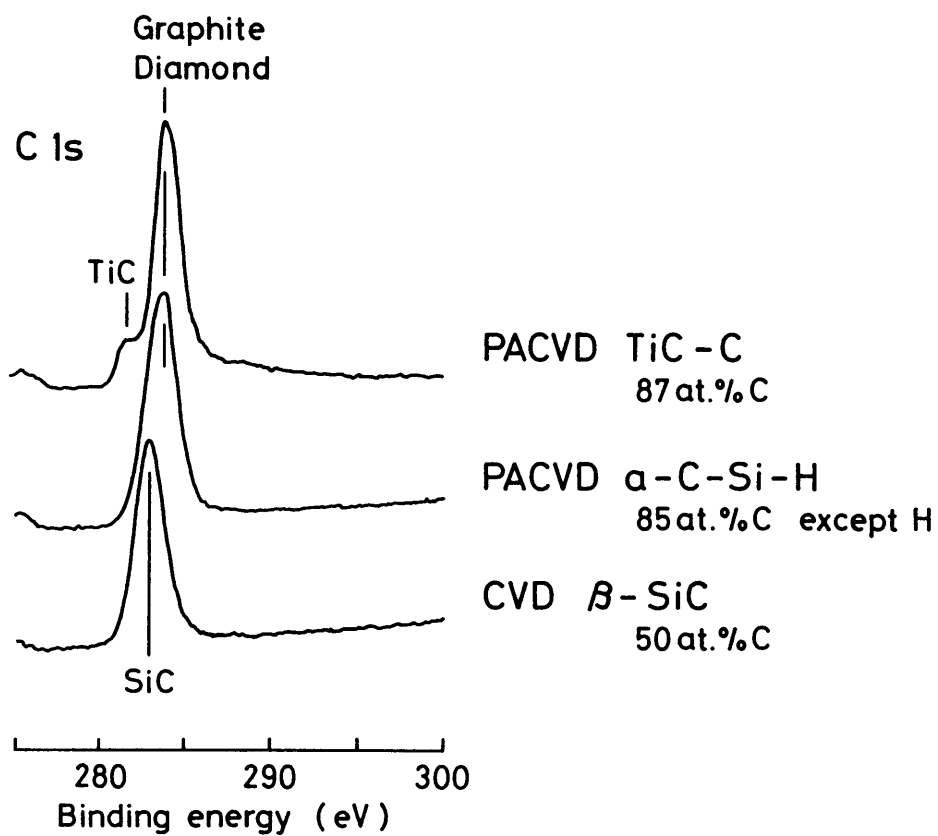


Fig.4.1.11 XPS spectra of the Si-C and Ti-C coatings with excess carbon formed by PACVD and a single crystal β -SiC film formed by thermal CVD. Measurements were done for sputter etched surface.

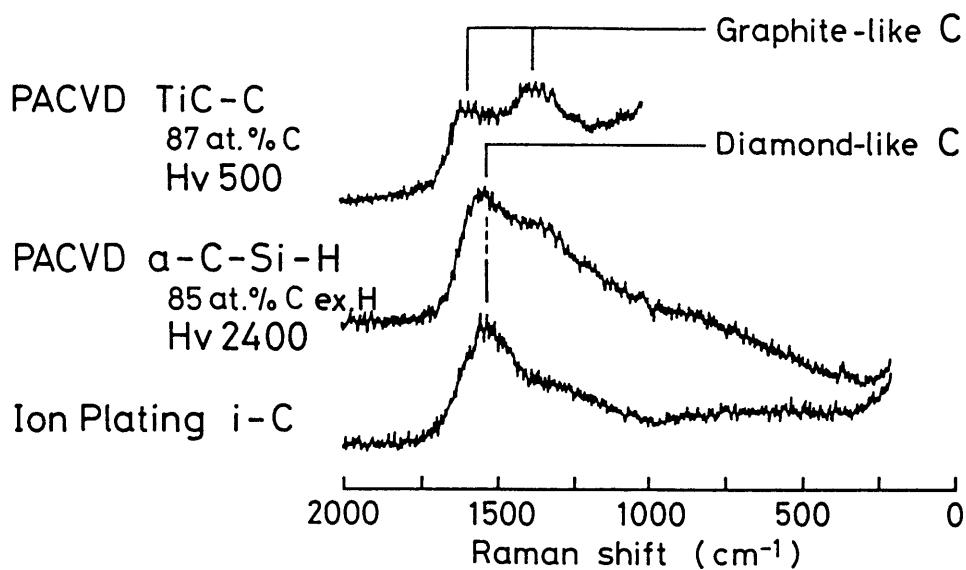


Fig.4.1.12 Laser Raman spectra of the Si-C and Ti-C coatings with excess carbon formed by PACVD and a i-C (DLC) coating formed by ion plating.

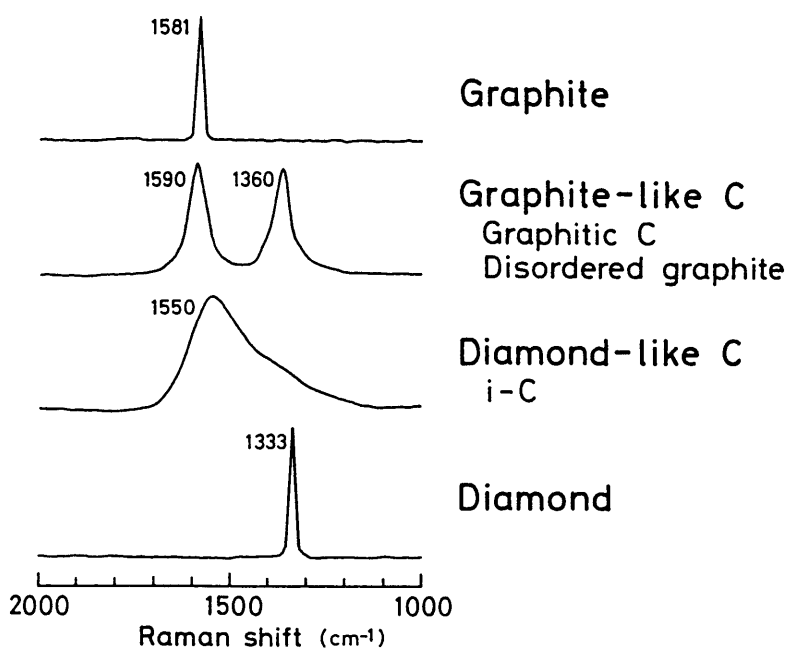


Fig.4.1.13 Schematic laser Raman spectra of carbon materials.

4-2 アモルファスSi-C膜の摩擦摩耗特性

4-2-1 緒言

4-1でTiN, TiCと同様の方法でSi-C系の成膜を検討し、広い組成範囲でアモルファス状態の硬質膜が得られることを述べた。そして、C過剰な組成では、ラマン分光によりダイヤモンドライクカーボンが検出され、Si (SiC結合)を含むダイヤモンドライクカーボン(DLC-Si)膜が形成されることがわかった。

1-3-2で述べたように、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は、大気中、無潤滑での摩擦係数が0.1~0.2程度と低く、しかも結晶質のダイヤモンド膜と異なりアモルファス特有の非常に平滑な表面が得られることから、精密摺動部材や切断刃などへの適用が検討されている⁸⁵⁾。また、Dimigenらは、スパッタリング法によりDLC膜を形成する過程で、Fe, W, Ru, Taなどの金属元素を添加することにより、摩擦係数の安定化や鋼基材との密着性向上を検討している^{88), 89)}。したがって、本方法で得られるDLC-Si膜も、ダイヤモンドライクカーボンを成分として含むことから、低摩擦係数を示すことが期待される。

本項では、形成されたアモルファスSi-C膜の組成による摩擦摩耗特性の変化を調べ、特にDLC-Si膜の特性を詳細に調べた。

4-2-2 実験方法

試料として、以下の3種類の形状の高速度鋼焼入焼戻材(硬度約Hv800)を用いた。

	材質	寸法(mm)	試験部表面粗さ(μmR_z)
試料1	SKH51, SKH4	$\phi 30 \times 3$	0.1 ($\phi 30$ 面内)
試料2	SKH51	60×20×10	0.2~0.3 (60×20面内)
試料3	SKH51	$\phi 20 \times 10$	0.2~0.3 ($\phi 20$ 面内)

試料1はボールオンディスク摩擦摩耗試験用に作製した試験片である。試料2は大越式摩擦摩耗試験用の試験片であり、また、試料3はこれまで同様、プラズマCVD成膜用に

通常用いている試験片である。今回摩擦摩耗特性の評価に用いたボールオンディスク試験では、上記の試験片の形状や表面粗さの影響はほとんど無視できることがわかったので、以下では試料形状は特に区別せずに記述する。

膜の形成は、2-1同様、広い範囲で CH_4/SiC 流量比を変化させて行い (Table 4.2.1), 種々の組成のアモルファス Si-C 膜を形成した。形成された膜の厚さは1~3 μm , 硬度はいずれも約 $\text{Hv} 2000$ であり, 成膜後の試料の表面粗さは成膜前に比べてほとんど変化がなかった。

膜の組成は EPMA により決定した。また, 水素の分析は不活性ガス搬送融解熱伝導度法により行った。その結果, 形成された膜は, C を約60~90 at. %含有し, 残部の主成分が Si であり, さらに, 数at. %の Cl を含有していた (いずれも EPMA による水素を除く分析値であり, 水素含有量は組成によらず約40 at. %で一定であった)。

C の状態分析には4-1同様ラマン分光法を用いたが, 本項ではさらに広い組成範囲の膜に関して状態分析を行い, 摩擦摩耗試験結果との対応を調べた。

摩擦摩耗試験にはボールオンディスク方式の試験機 (Fig. 4.2.1)¹²⁸⁾を主に使用した。相手材として直径6.35 mmの SUJ2 ボール (ベアリング用鏡面仕上げ, 焼入焼戻材, 硬度約 $\text{Hv} 800$)を用い, 荷重1.4~45.1 N, 摺動速度0.02~2 m/s (回転速度約100~2000 rpm)の範囲で, 大気中 (相対湿度約50~70%), 無潤滑で試験を行った。なお, 回転径は直径約4~20 mmの範囲であった。

また, 相手材の種類の影響を調べるために, 黄銅 ($\phi 6.35$ mm), 窒化珪素 (京セラ SN220 , $\phi 5$ mm) および炭化珪素 (京セラ SC211 , $\phi 5$ mm)のボールを用い比較した。

試験による評価項目は, 主に摩擦係数, 膜の摩耗量および相手材 (ボール)の摩耗量とした。

また, 一部の試料については, 大越式摩擦摩耗試験法により耐摩耗性を評価した。相手材として SCM412 球状化焼きなまし材を用い, 摺動速度0.2~2.8 m/s, 摺動距離600 m, 最終荷重32.3 N, 無潤滑で試験を行い, 膜の摩耗量で耐摩耗性を評価した。

本方法で形成したアモルファス Si-C 膜, 特に DLC-Si 膜の摩擦摩耗特性の位置

付けをするために、他種硬質膜との比較を行った。用いた試料は、プラズマCVD法によるTiN、TiC膜、TRD法（熔融塩浸漬法）によるバナジウム炭化物膜（VC）およびベンゼンのイオン化法によるダイヤモンドライクカーボン膜（DLCあるいはi-Cとも言われる）である。DLC膜は同様の形成法による膜を、異なる作製先から2種類入手し比較した。以下DLC（A）およびDLC（B）と記述する。Table 4.2.2に用いた膜の厚さ、硬さおよび表面粗さの測定結果を示す。

4-2-3 実験結果

①アモルファスSi-C膜の摩擦係数

4種類の組成のアモルファスSi-C膜の摩擦係数およびラマン分光の測定結果をFig. 4.2.2に示す。まず、ラマン分光の結果から、Fig. 4.1.12の模式図と比較すれば明らかのように、79at.%Cの膜中のCはダイヤモンドライクであり、一方、87at.%Cの場合はグラファイトライクであることがわかった。また、70at.%の場合は蛍光バンドのためにバックグラウンドが高くややはっきりしないが、ほぼダイヤモンドライクであるものと考えられる。63at.%の場合にはさらに蛍光バンドが強くなり、Cの状態についての情報は得られなかったが、4-1で述べたように、FT-IR分光によりSi-C結合が形成されていることを確認している。以下では、本方法により形成された膜を、Cの状態がダイヤモンドライクであるものをDLC-Si、グラファイトライクであるものをGLC-Si、また、C量が少なくラマン分光でCの情報が得られないものをa-Si_xC_{1-x}と記述する。

次に、摩擦係数に関しては、C含有量が63at.%のa-Si_xC_{1-x}膜では変動は大きいものの平均値は約0.11であり、無潤滑下での摩擦係数としてはかなり小さい値を示した。含有C量が増加し、70at.%のDLC-Si膜ではやや摩擦係数の変動が小さくなり、79at.%のDLC-Si膜では変動の極めて小さい安定した摩擦状態が得られた。摩擦係数の値としては、初期が0.06程度で、その後の安定した状態では0.04程度に減少し、無潤滑下での摩擦係数としては非常に小さい値が得られることがわかった。さらに含有C量が増加した87at.%のGLC-Si膜では再び摩擦係数が上昇し、安定後の値で約0.08を示した。

Fig. 4. 2. 3は、79at. %CのDLC-Si膜と2種類のDLC膜を比較して、摩擦係数およびラマンスペクトルを示した結果である。DLC(A)、(B)膜とDLC-Si膜のラマンスペクトルを比較すると、いずれもダイヤモンドライクカーボン特有の1550 cm^{-1} 付近を中心とした幅広のスペクトルを示しているが、1400 cm^{-1} 付近のショルダーピークの強度がそれぞれ異なっていた。この結果は、それぞれの膜中での炭素原子の sp^1 、 sp^2 および sp^3 結合の割合が違っていることを示しているものと考えられるが、詳細は不明である。

DLC膜の摩擦係数は入手先によってやや異なったが、DLC(A)が0.15程度、DLC(B)が0.2程度であり、DLC-Si膜の摩擦係数に比べると3~5倍程度の高い値であった。

本方法によるアモルファスSi-C膜は組成により摩擦係数が変化し、しかも、DLC-Si組成ではDLC膜よりも低い摩擦係数を示すことがわかったので、種々の組成の膜の摩擦係数を測定し、膜中のC量との関係でまとめた結果をFig. 4. 2. 4に示す。C含有量が約60at. %の $a-Si_xC_{1-x}$ 膜では摩擦係数は0.43であり、焼結体SiCセラミックス(日立化成ヘキサロイ)と同等の値であった。しかし、数%含有C量が増加するだけで0.1程度まで急激に摩擦係数が減少し、さらに約70at. %Cまで徐々に減少を続け、Cの状態がダイヤモンドライクであるDLC-Siの組成範囲、すなわち、約70~85at. %Cの範囲(水素を含めた組成では約40~50at. %Cであり、C/Si原子比では約2~7となる)で約0.05の低い摩擦係数が得られることがわかった。摩擦係数が急減する60at. %台のC量の領域では、Fig. 4. 2. 2に示したように、蛍光バンドの発生のためラマン分光によりCの状態を調べることができない。しかし、70at. %Cの膜でダイヤモンドライクカーボンが検出されていることから、Siに対してCの量が過剰になり、ダイヤモンドライクカーボンがある程度生成されることにより、摩擦係数の減少が起こるものと考えられる。一方、さらに含有C量が増加し、90at. %程度になると摩擦係数は0.05~0.13程度の範囲でばらつくようになった。これはFig. 4. 2. 2に示したようにCの状態がグラファイトライクに変化していくためと考えられる。なお、Fig. 4. 2. 4中のダイヤモンド膜¹²⁹⁾およびグラファイトライクカーボン膜¹³⁰⁾の値と比較すると、DLC-Si膜がより低い摩擦係数を示すことが明らかである。

以上のように、DLC-Si膜が大気中、無潤滑で非常に低い摩擦係数を示すことがわかったので、摩擦摩耗条件による摩擦係数の変化を調べた。Fig. 4. 2. 5は摩擦係数の荷重依存性である。低荷重の摺動初期において0.14とやや高い値を示したが、それ以外は荷重によらず0.05程度の一定の摩擦係数が得られた。なお、最高荷重の45.1Nは摺動初期にはヘルツ応力で約2GPaに相当するが、そのような高応力下でも膜の剝離は生じなかった。また、Fig. 4. 2. 6に示すように、試験速度が摩擦係数に及ぼす影響も0.02~2m/sの範囲ではほとんど認められなかった。

なお、荷重6.2N、摺動速度0.2m/sの条件で、28.8ks(8h)試験を継続したが(摺動距離で5.76km、摺動回数で 2.3×10^5 回に相当)、DLC-Si膜の摩擦係数は0.05~0.06の安定した低い値を継続して示した。

Fig. 4. 2. 7に相手ボールの材質による摩擦係数の変化を、DLC-Si膜とDLC(B)膜を比較して示す。DLC-Siでは相手材質によらず0.1以下の低い摩擦係数が得られた(ただしセラミックス相手の場合には、安定した摩擦係数が得られるまでにある程度の摺動時間が必要であった)。それに対してDLC(B)では、黄銅相手で約0.4の高い値を示し、また、鋼相手で約0.15であったが、SiC、Si₃N₄のセラミックス相手の場合には、DLC-Si同様0.1以下の低い摩擦係数が得られることがわかった。

②DLC-Si膜の摩擦摩耗特性の他種硬質膜との比較

①でDLC-Si膜とDLC膜の摩擦係数の比較については一部述べたが、ここでは膜自体および相手材の摩耗量も含め、他種硬質膜と摩擦摩耗特性を比較する。

Fig. 4. 2. 8は各種硬質膜について鋼相手の摩擦係数を比較した結果である。焼入焼戻鋼は0.9程度と非常に高い値を示し、プラズマCVD法によるTiN膜とTRD法(熔融塩浸漬法)によるVC膜も無潤滑下では0.7程度と高い値を示した。一方、プラズマCVD法によるTiC膜は0.2程度と比較的低い値を示したが、これらの各種硬質膜の摩擦係数は一般に報告されている値とよく一致している¹⁶⁾。すなわち、大気中、無潤滑で0.05の摩擦係数は、通常の炭化物、窒化物あるいは炭素膜といった硬質膜では達成できない値であり、DLC-Siが優れた低摩擦特性を示すことが明らかとなった。なお、イオン照射とシリコンオイル蒸着を同時に行って形成した炭素質膜(i-シリコン膜)

はHiokiらの結果であり^{91), 92)}, 本方法によるDLC-Si膜と同程度の低い摩擦係数を示した。

Fig. 4.2.9は, DLC-Si膜の摩擦係数, 相手材(SUJ2ボール)および膜(ディスク)の摩耗量を, Fig. 4.2.8で比較的低い摩擦係数を示したDLC膜およびTiC膜と比較した結果であり, 参考のためにSKH51焼入焼戻鋼の結果も示した。焼入焼戻鋼では相手材の凝着が発生し, 基材の摩耗量は測定できなかった。DLC-Si膜の比摩耗量は, $2 \times 10^{-10} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{mm}$ でDLC(A)膜と同程度であり, 一方, 相手材の比摩耗量は, $8 \times 10^{-12} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{mm}$ でDLC(B)膜の場合と同等であった。なお, DLC(B)膜では膜の摩耗はほとんど認められなかった。このように, DLC-Si膜は膜自体および相手材の摩耗量に関しては2種類のDLC膜の中間的であることがわかった。同じようなDLC系の膜で相手材および膜自体の摩耗量が異なる原因ははっきりしないが, 膜の摩擦係数および硬度が関係しているものと思われる(DLC(B)膜が最も硬度が高い)。

Fig. 4.2.10は大越式摩擦摩耗試験により膜の耐摩耗性を比較した結果である。DLC-Si膜は優れた耐摩耗性を示したが, ボールオンディスク試験の結果と同様, DLC(A)膜と比べるとやや膜の摩耗量が多かった。

4-2-4 考察

大気中, 無潤滑で0.05の低い摩擦係数を示す物質は, 4-2-3で述べたように, 炭化物, 窒化物などの硬質膜には存在せず, 他には軟質の MoS_2 やテフロン系などの有機物が知られているくらいであった¹³¹⁾。Dimigenらは, DLC膜に各種金属元素を添加することにより0.1程度まで摩擦係数が低下することを見いだしていたが^{88), 89)}, 最近, Miyakeら⁹⁰⁾とHiokiら^{91), 92)}が, それぞれ異なる方法で形成したSiを含む硬質アモルファスカーボン系の膜(DLCに類似)が, 本方法により形成したDLC-Si膜同様, 大気中, 無潤滑で0.05の低摩擦係数を示すことを報告している。すなわち, DLC系の炭素膜に金属元素を添加することにより, 大気中での摩擦係数が低下するものと考えられ, その中でもSiの摩擦係数低減効果が大きいものと推察される。

ここでは, DLC-Si膜の低摩擦機構を調べるために, 予備的に, 摺動後のSUJ2

ボールの摩耗部の観察および元素分析を行った。DLC-Si膜およびDLC(B)膜相手に摺動したボール上の摩耗痕の光学顕微鏡写真、およびa～b4点のEPMA組成分析結果をFig. 4. 2. 11に示す。

摩耗痕の写真から明らかなように、DLC-Si相手に摺動したボールのほうが摩耗粉が多量に付着していた。なおボールの摩耗量が多いDLC(A)の場合と比較してもDLC-Siの場合の方が摩耗粉が多量であった。すなわち、DLC-Siと鋼との摺動の場合には、DLCと鋼との摺動に比較し、摩擦摩耗による生成物が摺動状態に影響を与えている可能性が考えられる。

摩耗粉の組成を比較すると、DLC-Si相手の摺動ではかなりの量のSiが存在することがわかった。なお、DLC(B)の場合にも若干のSiが認められるがこれは鋼中に含まれるSiと考えられる。また、テープ上に転写した摩耗粉の組成(e)およびボールの鋼の組成と比較することにより、DLCの場合の摩耗粉は鉄の酸化物であり、一方、DLC-Siの場合は鉄とSiがほぼ同量存在する酸化物と考えられる。この摩耗粉に含まれるSiの結合状態を調べるために、EPMAによりSiKβのスペクトルを比較した結果をFig. 4. 2. 12に示す。標準試料と比較することにより、摩耗粉中のSiの結合状態は膜中での状態から変化し、摺動中にSiO₂結合を形成することが明らかになった。

なお、組成分析の結果で、いずれの摩耗粉においてもCの含有量が非常に少ないことに注目すべきである。この結果は(少なくともマクロ的には)カーボン膜が相手材に移着して摩擦を低減させているのではないことを示しているものと考えられる。

以上の分析結果、およびFig. 4. 2. 2, 4. 2. 3および4. 2. 5に示したように、DLC-Si膜が0.05程度の低摩擦係数を示すためにはある程度の摺動時間が必要なことから、DLC-Siの低摩擦には摺動中に形成されるSiO₂が関与している可能性が考えられる。なお、Siの存在の重要性は、Fig. 4. 2. 7でダイヤモンドライクカーボンとSiが摺動の組み合わせの中に存在すれば(たとえばDLC膜とSi系セラミックスの組合せ)0.1以下の低摩擦係数が得られることから示唆される。

DLC-Si膜の低摩擦の機構に関しては、含有HやClの影響および試験雰囲気の影響に着目して4-3および4-4で詳細に検討する。

4-2-5 結言

プラズマCVD法により形成したアモルファスSi-C膜の無潤滑での摩擦摩耗特性を調べた結果以下のことがわかった。

①鋼相手の摩擦係数はC含有量，すなわちCの結合状態により大きく変化し，水素を除く組成でC含有量約70～85at.%のDLC-Si（Siを含むダイヤモンドライクカーボン）膜は，大気中，無潤滑で約0.05の非常に低い摩擦係数を示した。

②C含有量60at.%程度のa-Si_xC_{1-x}膜は，0.43と焼結体のSiCと同程度の高い摩擦係数を示した。また，C含有量約85at.%以上のGLC-Si（Siを含むグラファイトライクカーボン）膜では，0.1程度まで摩擦係数が増加する傾向が見られた。

③DLC-Si膜の摩擦係数は，荷重依存性，摺動速度依存性および摺動距離依存性ともにほとんど見られなかった。

④DLC-Si膜は黄銅およびSi₃N₄，SiCのセラミックスに対しても大気中，無潤滑で0.1以下の低い摩擦係数を示した。

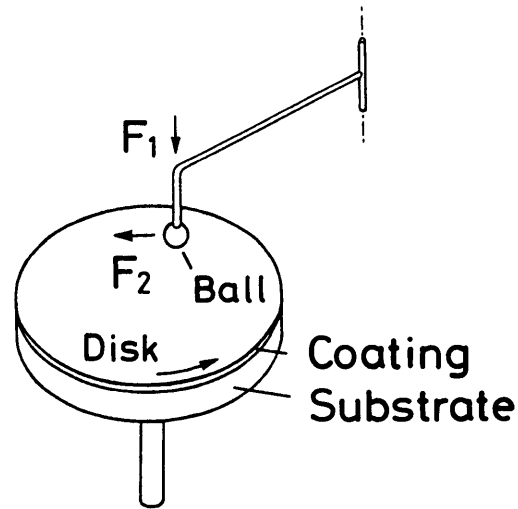
⑤DLC-Si膜の摩擦係数は，TiN，VC膜などの通常の炭化物，窒化物の1/10以下，TiC膜の1/5であり，DLC膜と比較しても1/5～1/3であった。

⑥DLC-Si膜自体の比摩耗量は $2 \times 10^{-10} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{mm}$ ，相手材の比摩耗量は $8 \times 10^{-12} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{mm}$ であり，いずれの値もTiC膜の場合の約1/10で，DLC(A)膜と比べても同等以下であった。しかし，DLC(B)膜では膜の摩耗が認められなかった。

⑦DLC-Si膜と鋼との摺動面にはSiO₂が形成されていた。このSiO₂が低摩擦に関与しているものと考えられる。

Table 4.2.1 Deposition conditions for a-C-Si-H coatings.

Gas flow rate	CH ₄	0-80 cc/min
	SiCl ₄	0-8 cc/min
	H ₂	750 cc/min
	Ar	500 cc/min
Base pressure	1.3×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	
Working pressure	530 Pa (4 Torr)	
DC voltage	330-440 V	
DC current	1.5-2.0 A	
Deposition temperature	823 K (550 °C)	
Deposition time	1.8-5.4 ks (0.5-1.5 h)	



F_2/F_1 : Friction coefficient

Fig.4.2.1 Schematic ball-on-disk type of apparatus for friction and wear test.

Table 4.2.2 Properties of coatings on disks used for the friction and wear tests.

Material	Thickness (μm)	Hardness	Roughness R_z (μm)
		Hv 0.01-0.025	
Uncoated (SKH51)	-	850	0.2
TiN	2	2100	0.2
TiC	3	2700	0.2
VC	7	2900	0.5
a-C-Si-H 60-91 at.%C (except H)	2-3	2000-2400	0.1-0.3
DLC(A)	5	2800 (2000-5000) ¹	0.2
DLC(B)	1	(3000-5000) ²	0.1

^{1, 2} Taken from each manufacturer's catalogue.

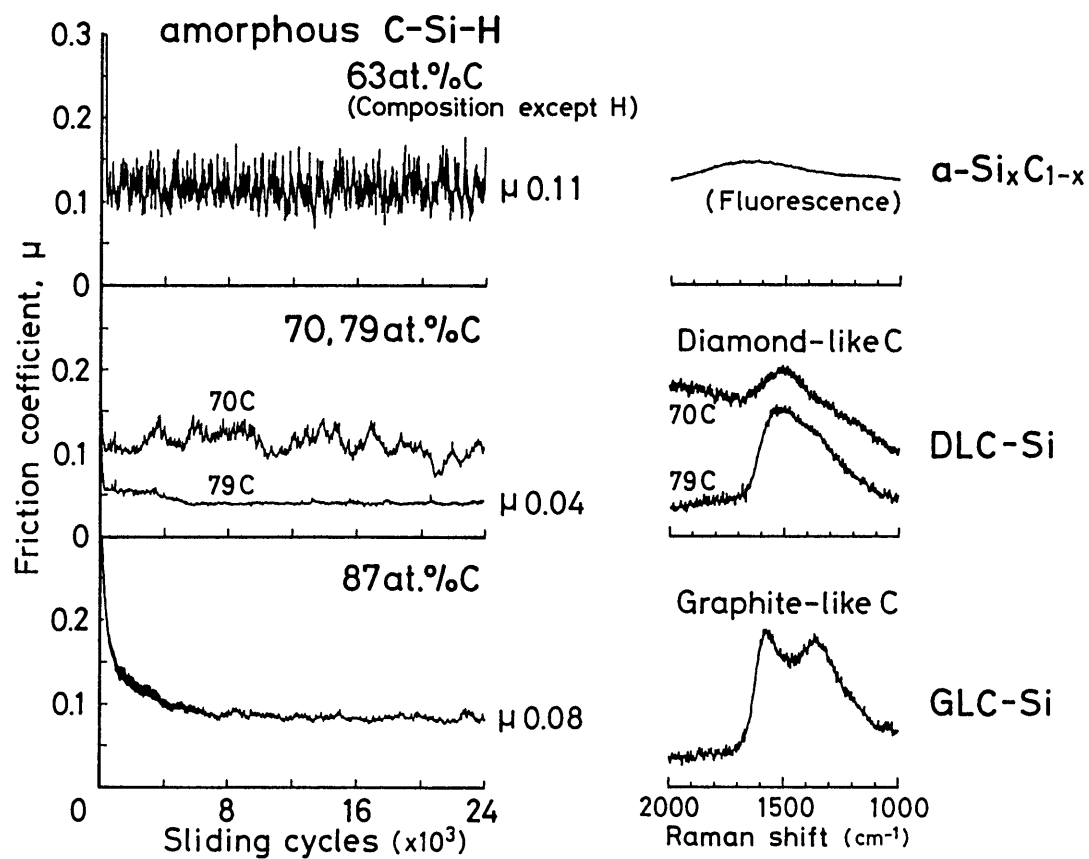


Fig.4.2.2 Friction coefficient in the ball-on-disk test and Laser Raman spectra of the α -C-Si-H coatings with different carbon content above 60at.% (composition excluding hydrogen), (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s; unlubricated).

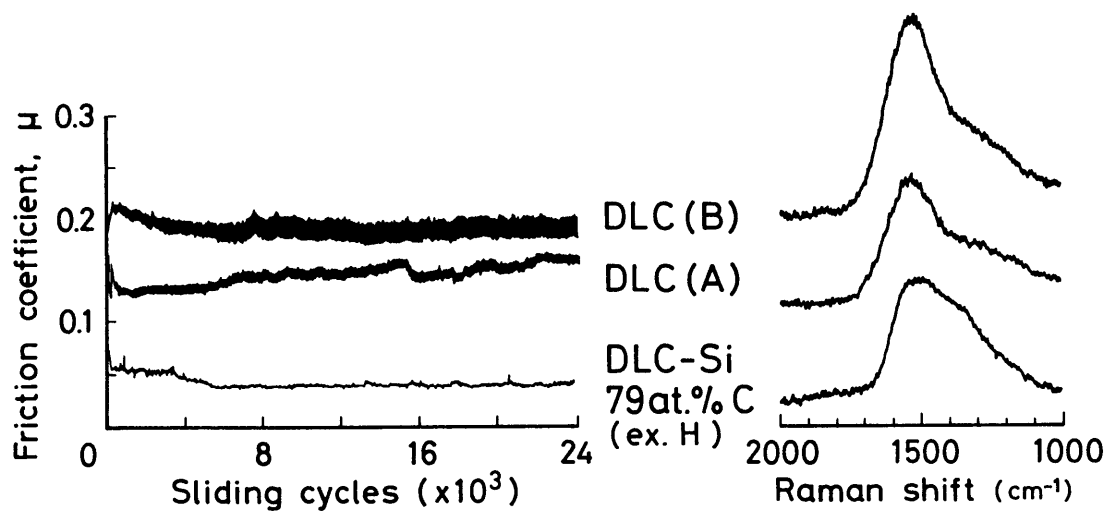


Fig.4.2.3 Friction coefficient in the ball-on-disk test for the disks coated with DLC-Si with 79at.% carbon (composition excluding hydrogen) and two kinds of DLC, (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s; unlubricated).

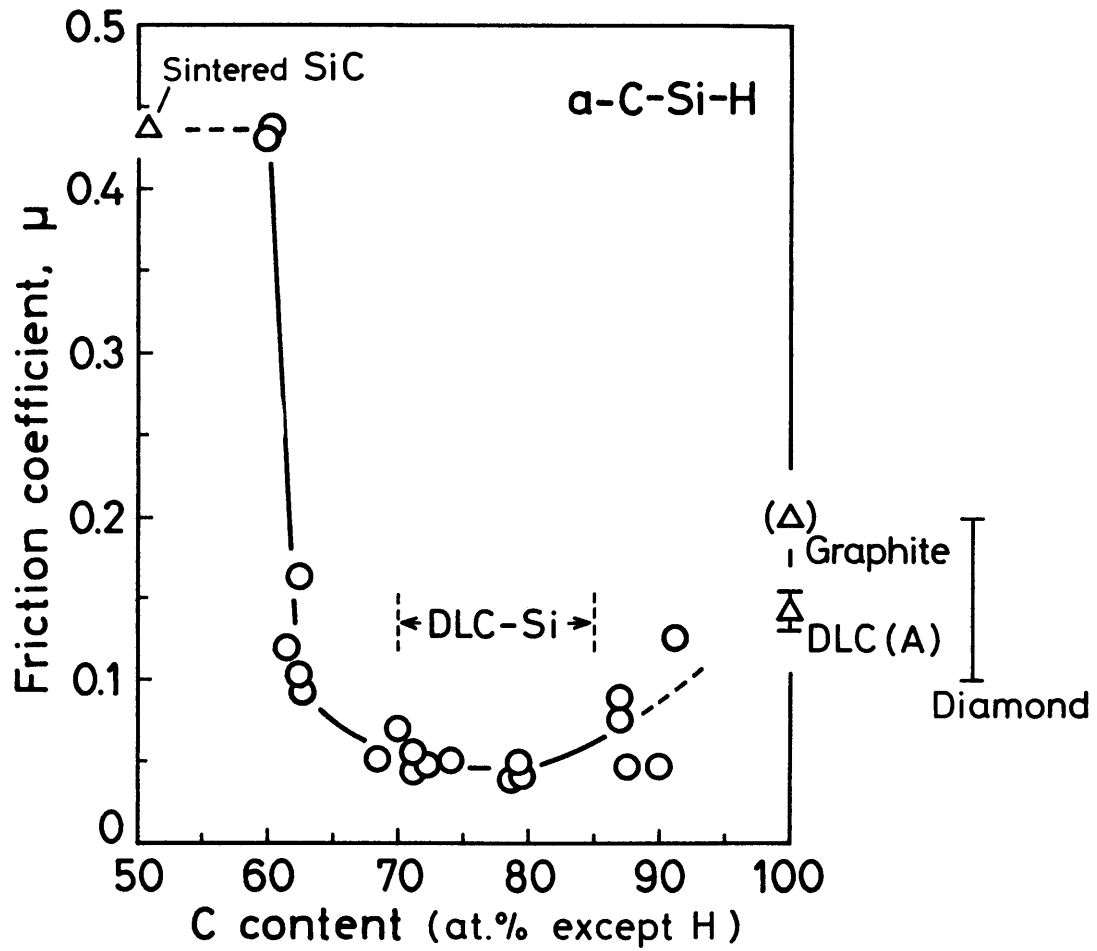


Fig.4.2.4 Relation between friction coefficient with no lubricant against steel in air and carbon content (composition excluding hydrogen) in the a-C-Si-H coatings.

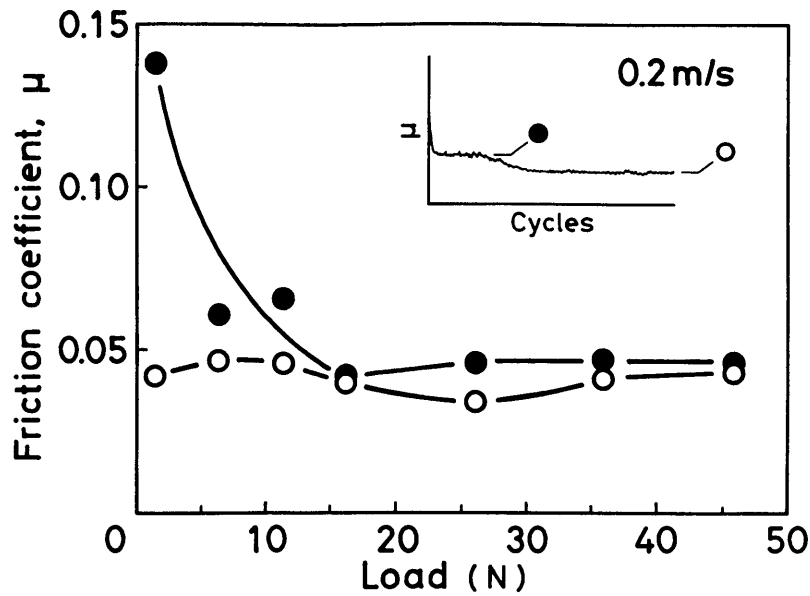


Fig.4.2.5 Dependence of friction coefficient of the DLC-Si coating with 80at.% carbon (composition excluding hydrogen) on applied load in the ball-on-disk test, (counter material, SUJ2; sliding velocity, 0.2m/s; unlubricated: ●, initial value; ○, stable value).

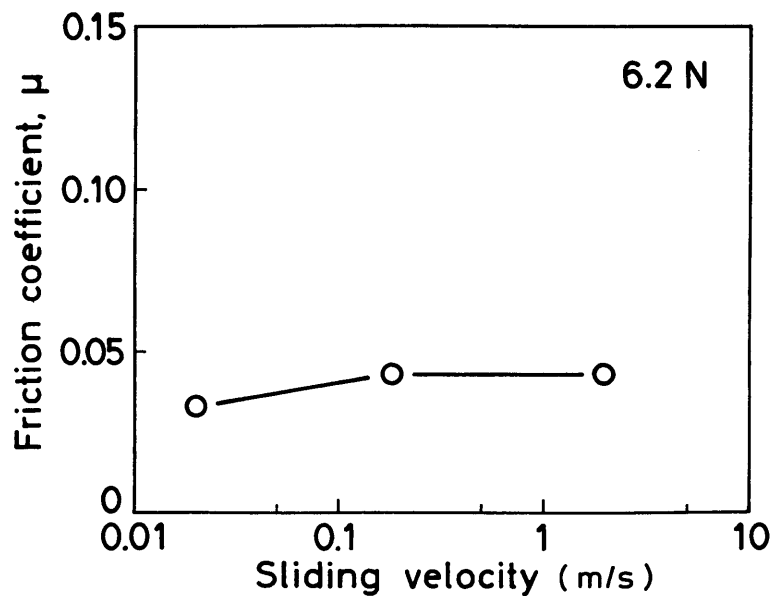


Fig.4.2.6 Dependence of friction coefficient of the DLC-Si coating with 80at.% carbon (composition excluding hydrogen) on sliding speed in the ball-on-disk test, (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; unlubricated).

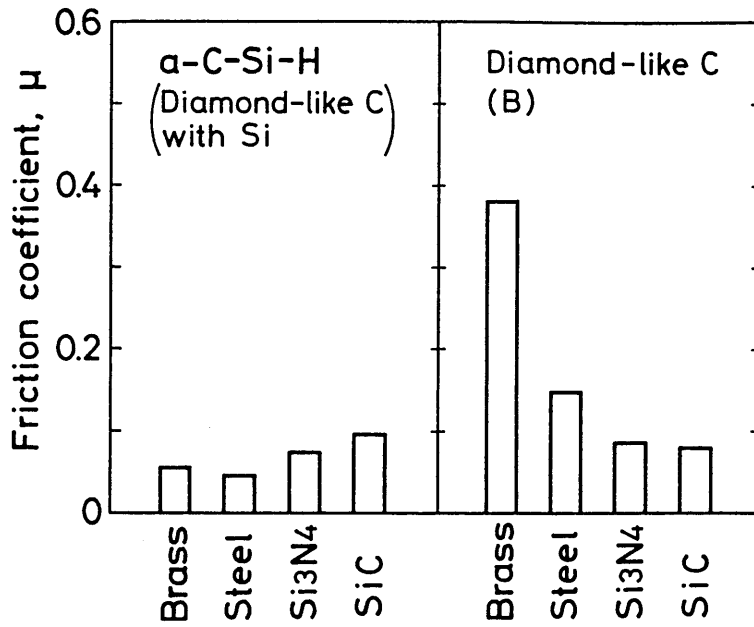


Fig.4.2.7 Friction coefficient of the DLC-Si coating with 80at.% carbon (composition excluding hydrogen) and DLC(B) against different materials, (applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s; unlubricated).

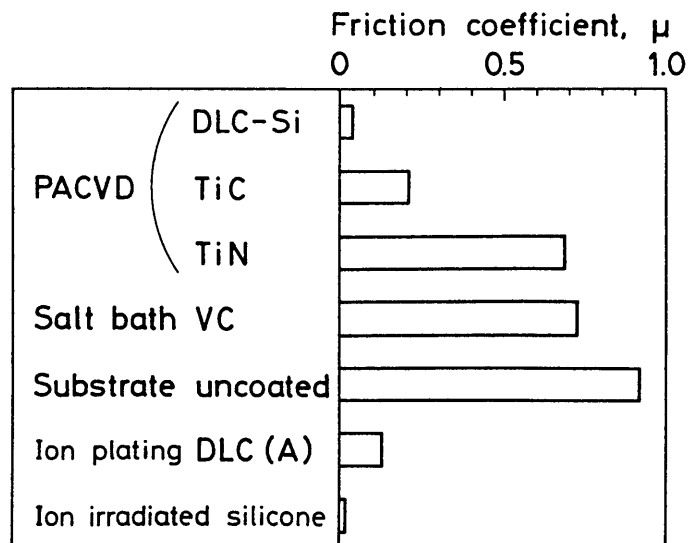


Fig.4.2.8 Comparison of friction coefficient with no lubricant for some hard coatings including DLC-Si, (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s).

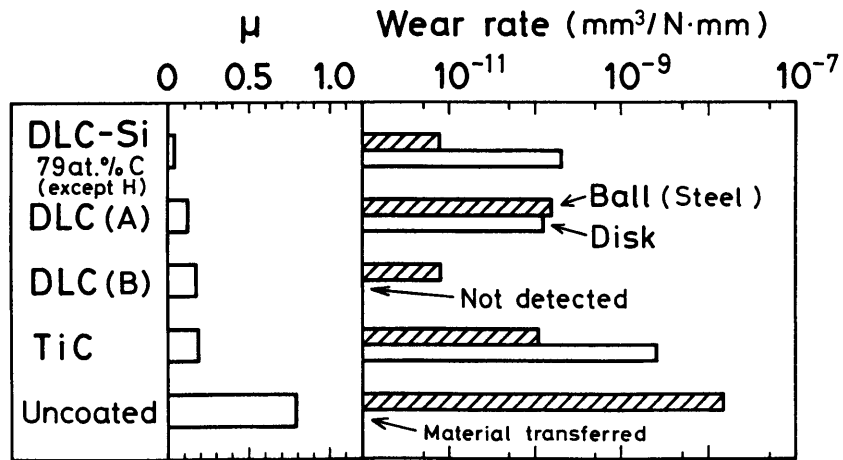
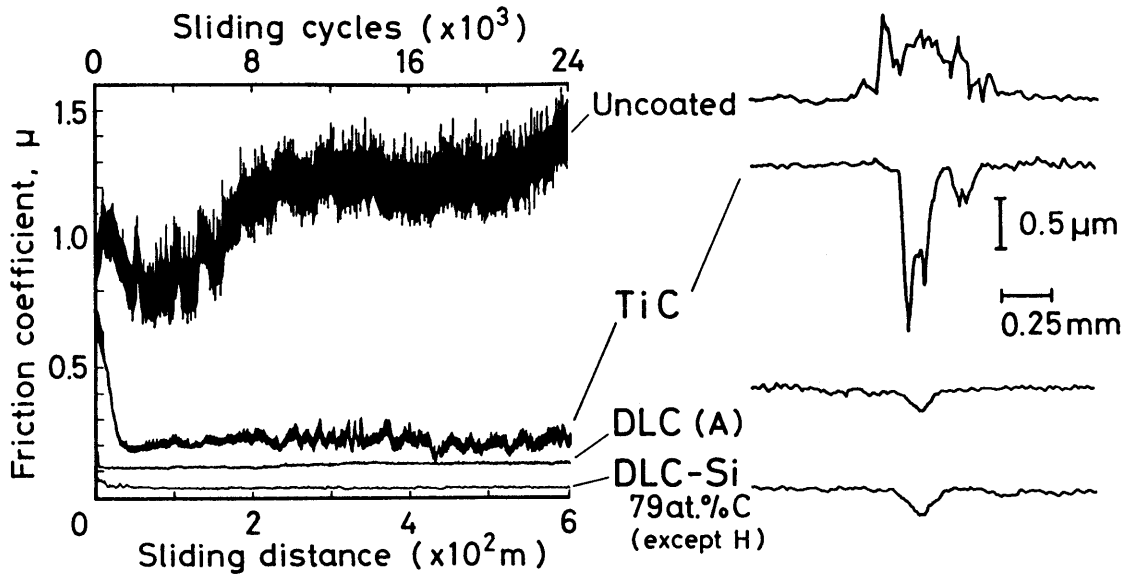


Fig.4.2.9 Summary of wear properties obtained by the ball-on-disk test for some hard coatings including DLC-Si, (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s; unlubricated).

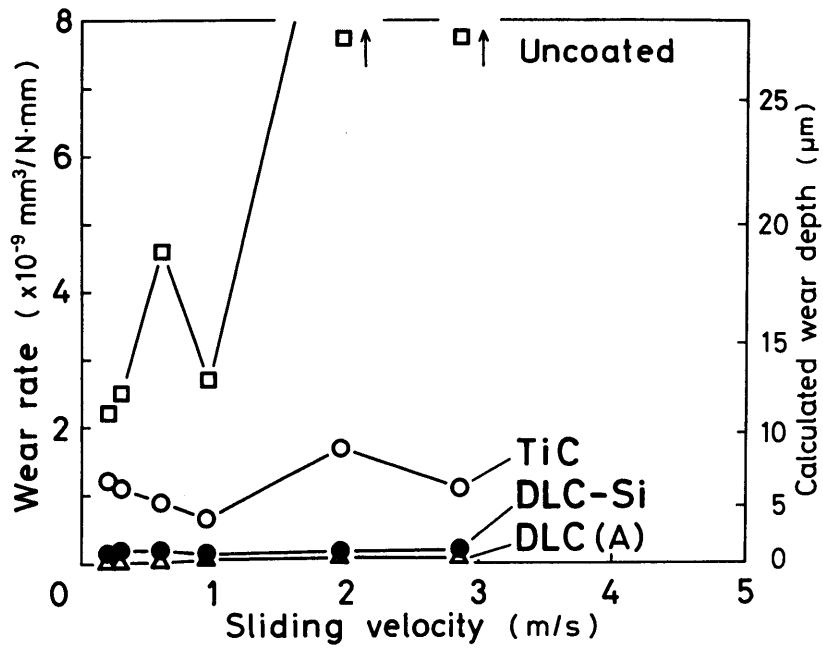
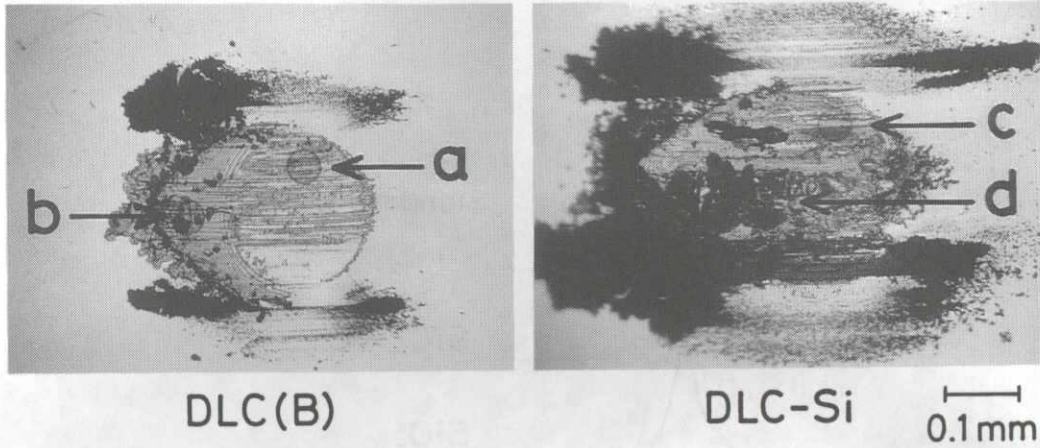


Fig.4.2.10 Wear rate of some hard coatings including DLC-Si in the Ohgoshi type wear test with no lubricant.



		Intensity ratio (%)					
		Si	O	C	Fe	Cr	Mn
DLC(B)	a	0.2	4.7	- ¹	88.9	1.7	0.3
	b	0.2	30.3	0.1	57.5	1.0	0.2
DLC-Si 79 at.%C except H	c	0.9	3.2	0.2	89.7	1.8	0.3
	d	10.4	23.5	0.3	47.3	1.0	0.2
e		2.0	6.0	- ²	2.7	tr.	- ¹
Substrate (wt.%)		0.15		0.95	bal.	1.30	<0.05
		-0.35		-1.10		-1.60	

e: On wear debris transferred to copper tape.
⁻¹: Not detected. ⁻²: Not measured.

Fig.4.2.11 Optical microscopic photographs of the wear scar on steel balls after sliding 2.4×10^4 number of cycles (see Fig.4.2.3) for the DLC-Si with 79at.% carbon (composition excluding hydrogen) and DLC(B), and results of elemental measurements by EPMA at the points marked in the photographs.

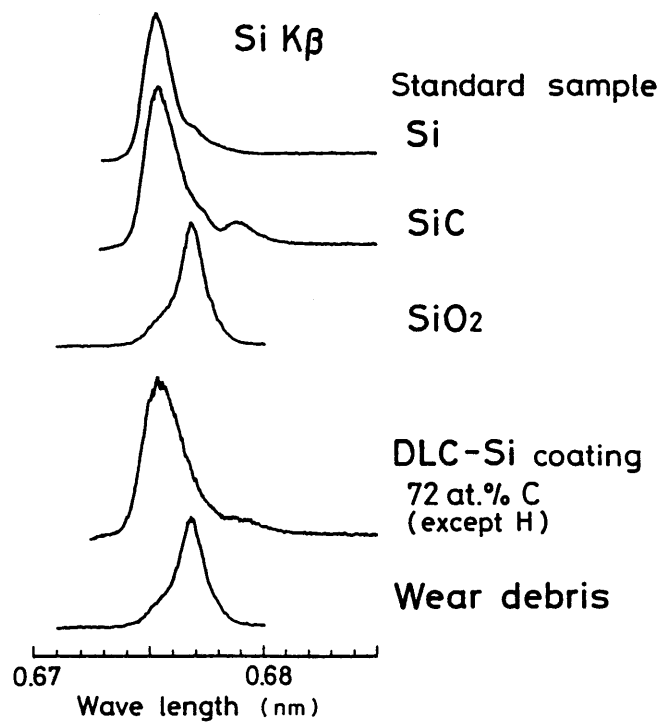


Fig.4.2.12 Characteristic X-ray profiles of Si K β for the marked point d on the wear debris slid against DLC-Si coating (see Fig.4.2.11) and some standard samples of silicon materials.

4-3 DLC-Si膜の摩擦係数に及ぼす含有元素(H, C ℓ)および含有Cの結合状態の影響

4-3-1 緒言

4-1および4-2で、本方法で得られるアモルファスSi-C膜のうち、含有C量が70~85at.%のDLC-Si(Siを含むダイヤモンドライクカーボン)膜が、大気中、無潤滑で0.05程度の非常に低い摩擦係数を示すことを述べてきた。

しかし、4-1で述べたように、このDLC-Si膜には主要構成元素であるC, Siの他に、原料ガスに含まれるHとC ℓ が混入することがわかっている。特にHに関しては約40at.%も含まれており、膜の物性や摩擦摩耗特性に何らかの影響を及ぼす可能性が考えられる。実際、同じように大量のHを含有するDLC膜について、その特性に及ぼす含有Hの影響が調べ始められている^{132)~138)}。また、C ℓ の含有量は2~3at.%程度であり、2-1および3-1で述べたTiN, TiC膜の場合と同様に、膜の硬度に影響を及ぼすことはないが、潤滑油の極圧添加剤に含まれている元素であり¹³¹⁾、摩擦低減効果を示す可能性も考えられる。

一方、4-2で述べたように、90at.%程度Cを含有する膜では、Cがダイヤモンドライクからグラファイトライクに変化し、摩擦係数が上昇する傾向が見られた。

そこで、本項ではDLC-Si膜の低摩擦機構を調べる一環として、含有HおよびC ℓ が摩擦係数に及ぼす影響を調べた。また、膜中のCの結合状態の影響を調べるために、真空加熱したDLC-Si膜および他種金属元素(Ti, Ge)を含むカーボン膜の摩擦係数を調べた。

4-3-2 実験方法

4-2と同様に、 $\phi 30 \times 3$ mmおよび $\phi 20 \times 10$ mmのSKH51高速度鋼焼入焼戻材を基材として主に用いた。ただし、含有Hの影響を調べるための真空加熱用の基材には、3インチ径Siウェハー(100面、鏡面仕上げ)を4分割して使用した。これは、鋼にDLC-Si膜を形成して973K以上に加熱すると、DLC-Si膜と基材の鋼が反応し、膜が一部消失してしまうことを考慮したためである。なお、本成膜方法では、膜

の組成や構造は基材の種類には依存しないことを確認している。

含有Hの影響を調べるために、Hを約40at.%含む通常のDLC-Si膜を823KでSiウェハーに形成し、後述するように真空加熱してHの放出を試みた。一方、膜中のC ℓ の影響を調べるためには、SiC ℓ_4 を原料ガスとしてCH $_4$ /SiC ℓ_4 ガス流量比を約15に一定とし、成膜温度を低下させて含有C ℓ 量の多いDLC-Si膜を形成した。さらに、Si原料ガスとしてC ℓ を含まないテトラメチルシラン、Si(CH $_3$) $_4$ を用いることにより、C ℓ を含有しない膜を形成した。Table 4.3.1に成膜条件を示す。得られた膜の厚さは1~3 μ mの範囲であった。

また、同様の方法で、原料ガスとしてTiC ℓ_4 およびGeC ℓ_4 を用いることにより、1~3 μ m厚さのTiおよびGeを含むカーボン膜を形成した。Tiを含むカーボン膜は3-2で述べたC過剰なTiC膜に相当するものである。

膜の組成はこれまで同様EPMAにより測定した。含有H量の測定には、4-1および4-2同様不活性ガス搬送融解熱伝導度法も用いたが、本項では主に、非破壊で測定が可能な加速器を利用した弾性反跳粒子検出(ERD)法を利用した。この両方法による測定値の違いは10%程度であり、ERD法の方が少ない値であったが、全く原理の異なる方法としては良い一致を示していると言えよう。また、成膜温度、成膜後の真空加熱および金属元素の種類による膜中のCの結合状態の変化をレーザーラマン分光で調べ、硬度の変化をマイクロビッカース硬度測定で調べた。

DLC-Si膜中のHの昇温脱離特性を、真空加熱抽出法で調べた結果をFig. 4.3.1に示す。基材の種類により放出特性がやや異なるが、1000K付近で放出が最大になり、ECRプラズマCVD法により形成されたSiを含むアモルファスカーボン膜とほぼ同様の放出特性を示した⁹⁰⁾。鋼基材の場合に1000K付近での放出が急激になるのは、膜と鋼が反応し膜が破壊されるためと考えられる。この結果をもとに、上記のSiウェハーに成膜したDLC-Si膜を、 1.3×10^{-4} Paの真空中で873Kおよび1033Kで3.6ks(1h)加熱し炉中で徐冷した。873Kの加熱は含有H量の減少を、一方、1033Kの加熱は膜中Cの結合状態の変化をそれぞれ狙ったものである。

また、比較のために、4-1および4-2でも用いたベンゼンのイオン化法で形成したDLC膜をSiウェハーに形成した試料を入手し、同様の真空加熱を行った。

膜の摩擦摩耗特性は、4-2同様、ボールオンディスク摩擦摩耗試験により評価した。相手材として $\phi 6.35$ mm (1/4インチ)のSUJ2ボール(ベアリング用鏡面仕上げ、焼入焼戻材、硬度約HV800)を使用し、荷重6.2 N、摺動速度0.2 m/s、大気中(相対湿度40~60%)、無潤滑で試験を行った。なお、回転径は直径7~12 mmの範囲であり、0.2 m/sの摺動速度となるように回転速度を調節した。高速度鋼基材の試料はそのまま試験機に固定して測定したが、Siウェハー基材の試料はステンレス製のホルダーに接着し、ホルダーを試験機に固定することにより測定した。

4-3-3 実験結果および考察

① DLC-Si膜の摩擦係数に及ぼす含有Hの放出の影響

DLC-Si膜の873 Kの真空加熱による含有H量の変化をERD法により測定した結果、成膜のままでは35 at.%であったが、真空加熱後では18 at.%になり、ほぼ半減することがわかった。なお、この加熱条件では2-3で述べたTiNの場合のようなC ℓ の放出は認められず、加熱前後いずれもEPMAで5.6% (X線強度比、Hを除いた組成で2.5 at.%に相当)のC ℓ が含有されていた。なお、DLC-Si膜中のHの結合状態については、4-1でFT-IR分光により調べたが、黒色の外観のため赤外光に対して不透明になり、はっきりした情報は得られなかった。しかし、C含有量が少なく半透明の外観を示す膜ではSi-HおよびC-Hの吸収が認められることから、DLC-Si膜中でも同様の結合状態にあるものと考えられる。

一方、入手したDLC膜中のH量は、不活性ガス搬送融解熱伝導度法により鋼基材の膜について測定した。膜厚が1 μ m以下と薄く、成膜による重量増加が少ないために測定誤差が大きかったが、20~40 at.%のHの含有が認められた。また、分析は行わなかったが、DLC膜では823 K以上の真空加熱によりほとんどのHが放出されるとの報告もあり¹³⁹⁾、加熱によるHの放出量はDLC-Si膜の場合よりも多く、Hが残存していない可能性も考えられる。

Fig. 4.3.2および4.3.3にDLC-Si膜の873 Kでの真空加熱前後のラマンスペクトルおよび摩擦係数の測定結果を示す。成膜のままのDLC-Si膜は、4-1および4-2で述べたように、1500 cm^{-1} 付近を中心として1400 cm^{-1} 付近にショルダーを

持つダイヤモンドライクカーボン特有の幅広のラマンスペクトルを示していた。それに対して、真空加熱後の膜のラマンスペクトルでは、 1400 cm^{-1} 付近のショルダーバンドの成長が認められた。現状ではダイヤモンドライクカーボンのラマンスペクトルと実際のカーボンの結合状態との対応が解明されていないために^{119), 140)}、このラマンスペクトルの変化の詳細を論じることはできないが、おそらく若干のグラファイト化が起こっているものと考えられる。しかし、上記のようにH量が半減してもC量に変化しない加熱条件であることから考えると、膜の状態は大きく原子配列が変化しているとは考えにくく、CあるいはSiと結合しているHが放出されてダングリングボンドとして残っている状態と推察される。

なお、真空加熱後の膜のX線回折を行った結果、加熱前 (Fig. 4.1.8) と同様、基材の回折線の他に回折線は認められず、膜の結晶化は起こっていないものと考えられる。ただし、荷重29 mNおよび49 mNでマイクロビッカース硬度測定を行ったところ、圧痕の大きさが小さい上に形状が不明瞭なために絶対値 ($H_v 1500$) はやや不明確であるが、真空加熱により膜自体の硬度低下が起きていることが明らかとなった (成膜のままでは約 $H_v 2800$)。

摩擦係数は成膜のままでは定常状態で0.07と低い値を示した。一方、加熱後は一旦0.06~0.07程度まで摩擦係数が低下するものの、0.2程度まで急激に摩擦係数が上昇してしまい、それ以降も0.1~0.15程度で不安定な摺動状態となった。Fig. 4.3.2と4.3.3の加熱後の摩擦係数の測定結果は、同一の試験片で別の測定部位で再現性を確認したものである。

4-2で述べたように、DLC-Si膜が大気中、無潤滑で0.05程度の低い摩擦係数を示す原因には、摺動面に生成される SiO_2 (あるいはSi-O化合物) が関与しているものと考えている (4-4で詳細に述べる)。したがって、Fig. 4.3.2および4.3.3に現れた、加熱後の膜で摩擦係数が不安定になる原因は、摺動面に生成される SiO_2 の挙動 (生成のしやすさや形態、あるいは付着の安定性や雰囲気気体の吸着性など) に関係するものと考えられる。しかし、今回の試験で、ディスク (膜) 側およびボール (SUJ2) 側を光学顕微鏡で観察した限りでは、加熱前後の膜で摩耗量や付着に大きな差異は認められなかった。膜中のHの影響をより詳細に調べるためには、含有H量を制御した種々のD

LC-Si膜を形成する必要があるが、②で述べるように、現状では成膜温度を変化させても含有H量はあまり変化せず、また、成膜後の加熱では含有Cのグラファイト化が発生してしまい、いずれの方法でもそのような膜を形成することは困難であった。

一方、入手したDLC膜の結果をFig. 4.3.4に示す。DLCの場合、873Kでの真空加熱により大きなラマンスペクトルの変化が見られ、DLC-Si膜の場合とは異なり、 1360 cm^{-1} と 1590 cm^{-1} 付近を中心とする幅広のスペクトルを示すことから、明瞭なグラファイト化が起こっていることがわかった。この真空加熱によるラマンスペクトルの変化から考えると、DLC-Si膜の方がDLC膜に比べ高温までダイヤモンドライクカーボン構造が安定なものと考えられ、DLC-Si膜のある程度の高温雰囲気での使用可能性を示唆しているものと思われる。

DLC膜の摩擦係数は、真空加熱によって上記の構造変化が起こっているにもかかわらず、加熱前後でほとんど変化が見られなかった。これは、DLC膜^{19), 85), 89), 139)}およびグラファイトライクカーボン膜^{130), 141)}ともに大気中ではほぼ同一の0.15~0.2程度の摩擦係数を示すためと考えられ、成膜後の加熱による変化を調べたMemmingら¹³⁹⁾およびA.Grillら¹⁴²⁾の結果ともよく一致している。また、イオンビームを用いて形成した成膜状態でHを含まないDLC膜も、大気中で0.1~0.2の摩擦係数を示すことが報告されている^{137), 138)}ことから、“カーボン”膜はHの含有の有無やCの結合状態にかかわらず、大気中では同程度の摩擦係数を示すものと考えられる。

②DLC-Si膜の摩擦係数に及ぼす含有C ℓ の影響

原料ガス中のC/Si原子比を約15に保った条件、すなわち4-1で調べたDLC-Si膜が形成されるガス組成で、成膜温度と膜組成との関係を調べた結果をFig. 4.3.5および4.3.6に示す。Fig. 4.3.5はEPMAによるHを除いた分析値であり、Fig. 4.3.6は一部の試料についてERD法でH量を分析し、EPMAの結果と合わせて膜組成を示した結果である。成膜温度によるSi量の変化は少なく、低温側でC ℓ 量が増加し、一方、高温側でC量が増加する傾向が見られた。H量は973Kで24at.%とやや少ない値を示したが、①で述べたように、成膜後の873Kの真空加熱により含有H量が半減する(18at.%)ことを考えると、成膜中には高温でもHが取り込まれやすいものと考えられる。

なお、炭化水素ガスの高周波プラズマ分解により形成したアモルファスカーボン膜では、成膜温度 373 ~ 623 K で約 4.5 at. % の H が含有され、773 K の成膜で約 3.0 at. % まで減少すると報告されている¹⁴³⁾。

Fig. 4.3.7 に成膜温度と含有 C 量との関係を詳細に示す。823 K 以下で含有 C 量が増加し、723 K で 4 ~ 5 at. %、573 K で 8 ~ 9 at. % の C の含有が認められた。

一方、C を含まない原料ガスとして $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ を用い、4-1 で述べた SiC_x の場合と同様に、原料ガス中の C/Si 原子比を種々変化させて 823 K で成膜し、膜組成との関係を調べた結果を Fig. 4.3.8 および 4.3.9 に示す。いずれの Si 原料ガスを用いても全く同様に膜組成が制御でき、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ を用いることにより、C を含まない DLC-Si 膜が形成できることがわかった。

Fig. 4.3.10 に、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ を用いて形成した C を含まない膜も含めて、含有 C 量と含有 Si および C 量との関係を示す。膜中の C 量が増加しても Si 量は一定であり、一方、C 量が減少することがわかった。すなわち、Si 量に対して C + C 量が一定であることから、C は C の位置に置換して存在、言い換えれば Si と結合している可能性が考えられ、2-1 および 3-1 で述べた TiN、TiC の場合の N あるいは C と C の関係と同様と思われる。なお、TiN、TiC の場合と同様に含有 C 量の増加により膜の硬度が低下する傾向が認められ、含有 C 量 8.8 at. % の膜で $H_v 1800$ であった。

成膜温度（含有 C 量）による膜中の C の状態をラマン分光で調べた結果を Fig. 4.3.11 に示す。ここで調べた 573 ~ 973 K の範囲では、いずれも基本的にはダイヤモンドライクカーボン特有の幅広いスペクトルを示すことがわかった。しかし、詳細に比較すると、973 K の高温では 1400 cm^{-1} 付近のショルダーピークが成長していることから、ややグラファイト化が進んでいるものと考えられる。また、573 K の低温ではスペクトルが低波数側にややシフトしているが、その原因は不明である。なお、Si を含まない DLC 膜は、673 K 以上の成膜温度ではグラファイト化すると報告されており¹⁴⁴⁾、①で述べた成膜後の加熱の場合と同様に、Si が含有されることにより高温までダイヤモンドライク構造が安定化されるものと考えられる。

成膜温度による DLC-Si 膜の摩擦係数の変化を、Fig. 4.3.12 に初期値と安定値で示す。823 K で最も低い摩擦係数が得られ、それより低温側、高温側いずれにおいても摩

摩擦係数が上昇し、特に低温側で摩擦係数の上昇が大きいことがわかった。高温側の摩擦係数の上昇は、Fig. 4. 3. 11のラマンスペクトルの結果から、4-2で述べたC量の多いGLC-Si膜と同様、膜中Cのグラファイト化によるものと考えられる。一方、低温側での摩擦係数の上昇は含有C量 ℓ の増加に関係あるものと考えられるので、Fig. 4. 3. 13に含有C量0、5. 0および8. 8 at. %の膜の摩擦係数の変化を、また、Fig. 4. 3. 14に膜中のC量と摩擦係数の関係を示す。Fig. 4. 3. 13には0および8. 8 at. % C ℓ の膜のラマンスペクトルも合わせて示してある。

Si(CH₃)₄を用いて形成したC ℓ を含まないDLC-Si膜も0. 05程度の低い摩擦係数を示し、含有C ℓ がDLC-Si膜の低摩擦の原因ではないことが明らかとなった。しかも、含有C ℓ 量5 at. %では摺動初期の摩擦係数が上昇し、8. 8 at. % C ℓ では全体の摩擦係数が上昇してしまうことから、むしろ、含有C ℓ は摩擦係数を上昇させる作用があるものと考えられる。安定後の摩擦係数では5 at. % C ℓ まで約0. 05の一定値を示し、8~9 at. %で0. 1前後まで上昇した。一方、初期の摩擦係数はいずれのC ℓ 量でもやや高い値を示したが、3~4 at. % C ℓ で立ち上がりが見られ、安定後の摩擦係数に比べ含有C ℓ の影響を受けやすいことがわかった。なお、含有C ℓ 量の増加に伴い、膜自体および相手材の摩耗量ともに若干増加した。含有C ℓ 量8. 4 at. %の膜では、4-2で調べた2. 0 at. % C ℓ の膜に比べ、膜の比摩耗量で約1. 5倍 ($3 \times 10^{-10} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{mm}$)、相手材の比摩耗量で約5倍 ($4 \times 10^{-11} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{mm}$)であったが、これらは4-2で調べた他種硬質膜に比べれば依然小さい値である。

含有C ℓ により摩擦係数が上昇する原因については、摺動により生成する付着物に注目して4-4で検討する。

③ DLC-Si膜の摩擦係数に及ぼす含有Cの結合状態の影響

Fig. 4. 3. 15に過剰なC (78~91 at. %)を含む成膜のままのSi-C, Ti-C, Ge-C膜および1033 Kで真空加熱したSi-C膜のラマンスペクトルを示す。4-1, 4-2で述べたように、20 at. %程度Siを含む膜では過剰なCはダイヤモンドライクであるが、1033 Kで真空加熱することによりグラファイト化していることがわかる (真空加熱後の含有H量をERD法で測定した結果5 at. %であり、Cの構造変化によ

り大部分のHが放出されたものと考えられる)。一方、Tiを含む膜は成膜のままでグラファイトライクであり、Geを含む膜も同様であった。GeはSi同様ダイヤモンドと同じ結晶構造を持つため、Cのダイヤモンドライク化を促進するかと思われたが、GeとCの原子の大きさが違い過ぎ、状態図的にも炭化物を形成しない¹²⁰⁾ことから効果がなかったものと思われる。

膜の硬度はCの状態に良く対応しており、グラファイトライクのスペクトルを示した膜はいずれもHv500~1000程度の軟質であった。

これらの膜の摩擦係数の含有C量による変化をFig. 4.3.16に示す。4-2で述べたように、Si-C膜の摩擦係数は含有C量により非常に大きく変化する。それに対して、Ti-C膜では含有C量によらず摩擦係数は約0.2で一定であったが、TiC膜¹⁶⁾およびグラファイトライクカーボン膜^{130), 141)}ともに約0.2の摩擦係数を示すことから、C過剰なTi-C膜の摩擦係数も同様の値を示すものと考えられる。また、Ge-C膜の摩擦係数もグラファイトライクカーボンの値を反映しているものと考えられる。

一方、1033Kで真空加熱したSi-C膜も約0.2の摩擦係数を示しており、真空加熱によるグラファイト化に伴い摩擦係数が上昇することが明らかになった。本方法では、Si以外の金属元素を含むDLC膜を形成することができなかったが、以上の結果およびDimigenらのスパッタリング法で形成した金属元素を含むアモルファスカーボン(DLC)膜の結果(Dimigenらはラマン分光を行っていない)^{88), 89)}の類推から、低摩擦係数を得るためには、まずダイヤモンドライクカーボンの存在が必要であり、さらにSiなどの金属元素が添加されることにより、大気中で0.05の非常に低い摩擦係数が得られるものと考えられる。しかし、DimigenらはFe, W, Ru, Taなどの添加を検討しているが、摩擦係数は0.1程度であり、金属元素の種類の影響を調べる詳細な検討が必要と思われる。

4-3-4 結言

DLC-Si膜の摩擦係数に及ぼす含有元素(H, Cl)および含有Cの結合状態の影響について調べた結果、以下のことがわかった。

①含有Hの影響

873 Kの真空加熱により含有H量を半減させた膜では、ややグラファイト化が起っていたが、摩擦係数の最低値は0.05～0.07の低い値が得られた。しかし、摺動中に摩擦係数が不安定になり、0.1～0.2程度まで上昇する現象が現れた。

②含有C ℓ の影響

C ℓ を含まない膜においても0.05の低摩擦係数が得られ、含有C ℓ が低摩擦の原因ではないことが明らかになった。むしろ、含有C ℓ 量の増加により摩擦係数は上昇し、8～9 at. % C ℓ (Hを除く組成)の膜では0.1～0.2の値を示した。

③含有Cの結合状態の影響

1033 Kの真空加熱によりグラファイト化が起こった膜では、摩擦係数が0.2まで上昇した。また、Ti, Geを含むグラファイトライクカーボン膜も0.2の摩擦係数を示した。

Table 4.3.1 Deposition conditions for DLC-Si coatings with various amount of chlorine.

Gas flow rate	CH ₄	50 cc/min
	SiCl ₄ , Si(CH ₃) ₄	3-8 cc/min
	H ₂	750 cc/min
	Ar	500 cc/min
Base pressure	1.3×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	
Working pressure	530 Pa (4 Torr)	
DC voltage	280-470 V	
DC current	0.4-1.5 A	
Deposition temperature	573-973 K (300-700 °C)	
Deposition time	0.9-3.6 ks (15-60 min)	

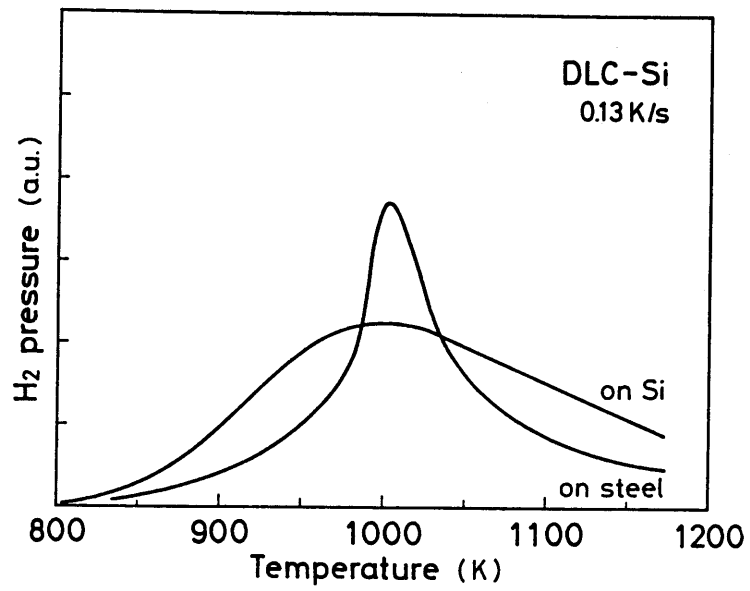


Fig.4.3.1 Thermal desorption spectra of hydrogen in the DLC-Si coatings deposited on silicon and steel.

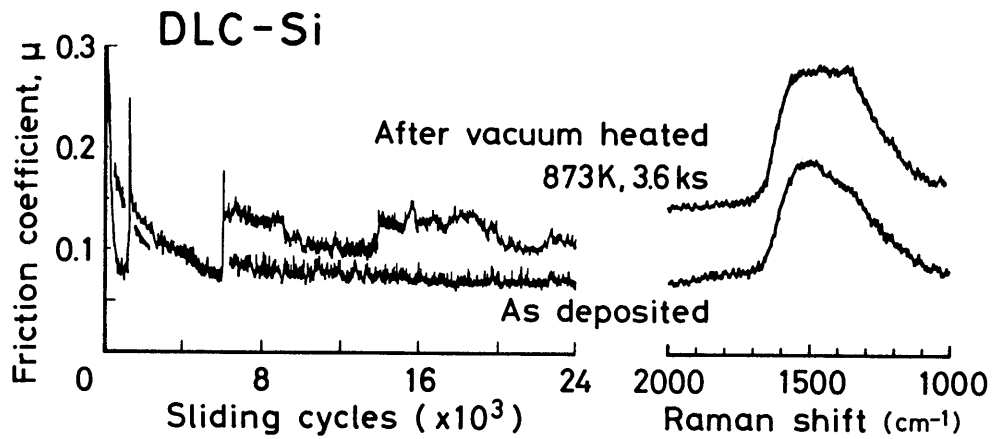


Fig.4.3.2 Friction coefficient and laser Raman spectra of the DLC-Si coatings before and after heating in vacuum, (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s; unlubricated).

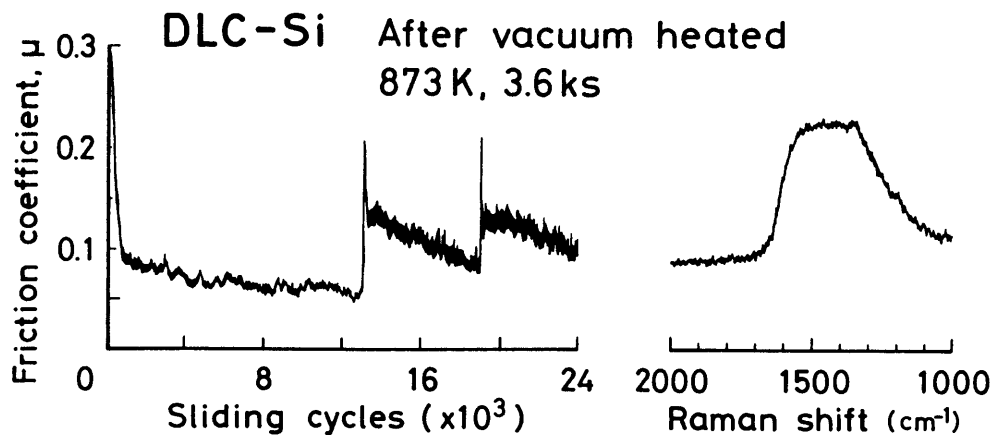


Fig.4.3.3 Friction coefficient and laser Raman spectra of the DLC-Si coatings after heating in vacuum, (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s; unlubricated). Frictional profile was different from that in Fig.4.3.2.

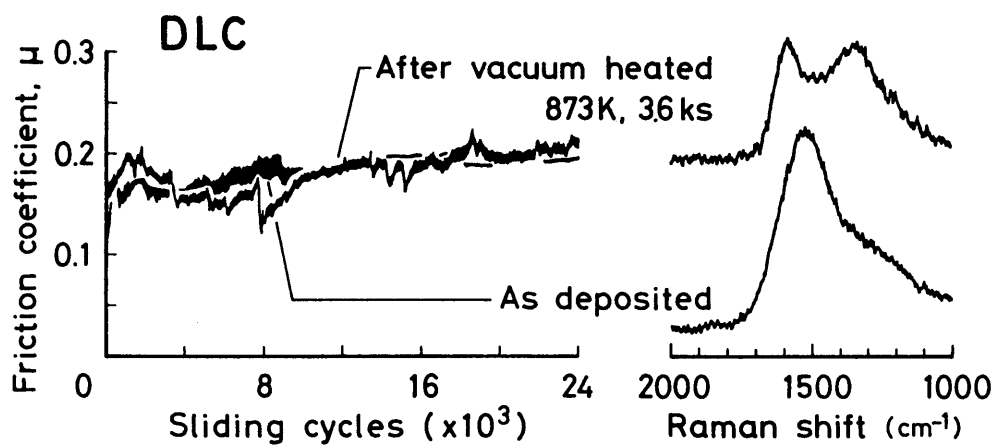


Fig.4.3.4 Friction coefficient and laser Raman spectra of DLC coatings before and after heating in vacuum, (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s; unlubricated).

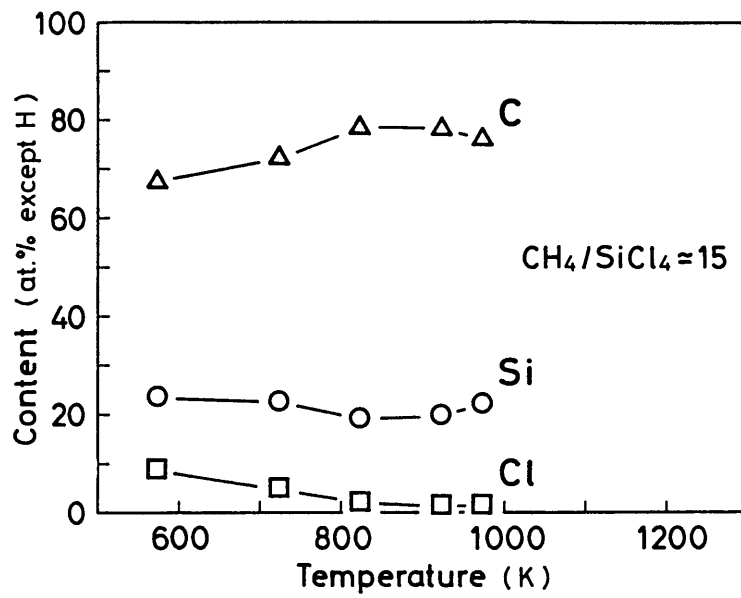


Fig.4.3.5 Change in composition excluding hydrogen measured by EPMA of the DLC-Si coatings with deposition temperature.

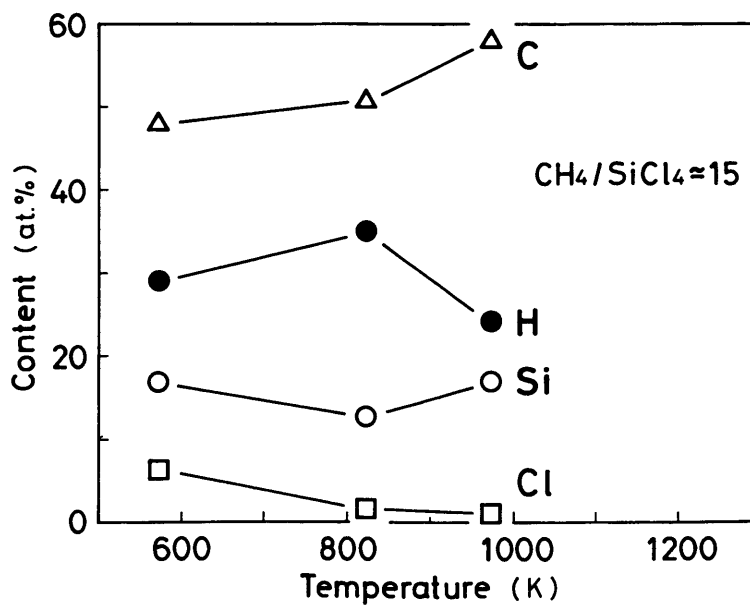


Fig.4.3.6 Change in composition including hydrogen of some DLC-Si coatings in Fig.4.3.5 with deposition temperature.

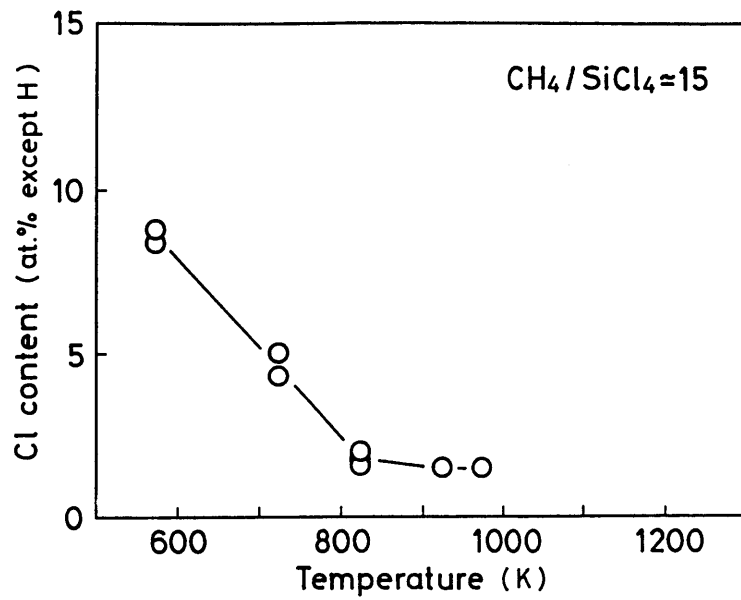


Fig.4.3.7 Change in chlorine content in the DLC-Si coatings with deposition temperature.

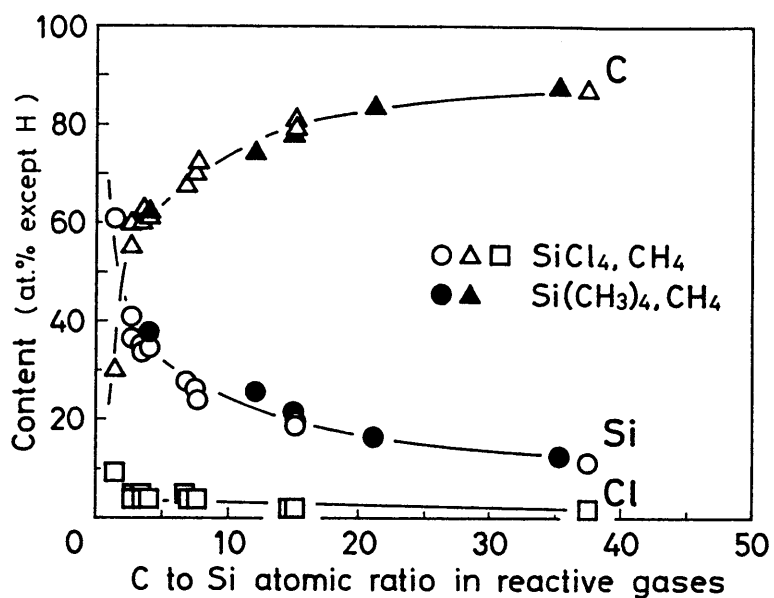


Fig.4.3.8 Composition excluding hydrogen measured by EPMA of the a-C-Si-H coatings plotted against C-to-Si atomic ratio in the reactive gases.

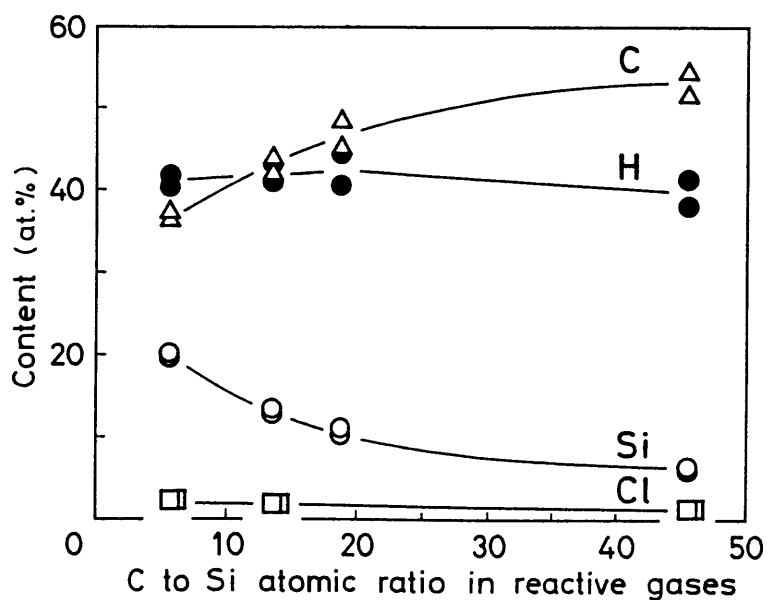


Fig.4.3.9 Composition including hydrogen of the a-C-Si-H coatings plotted against C-to-Si atomic ratio in the reactive gases.

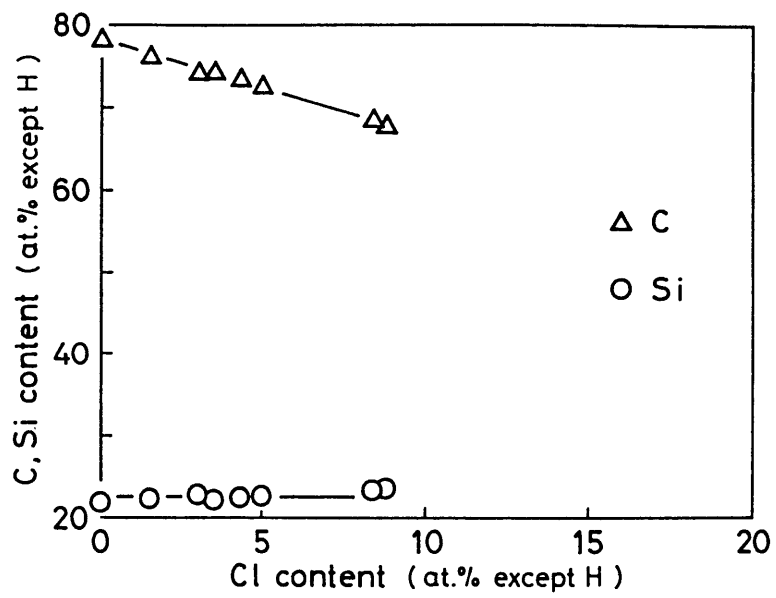


Fig.4.3.10 Carbon and silicon contents plotted against chlorine content in the DLC-Si coatings.

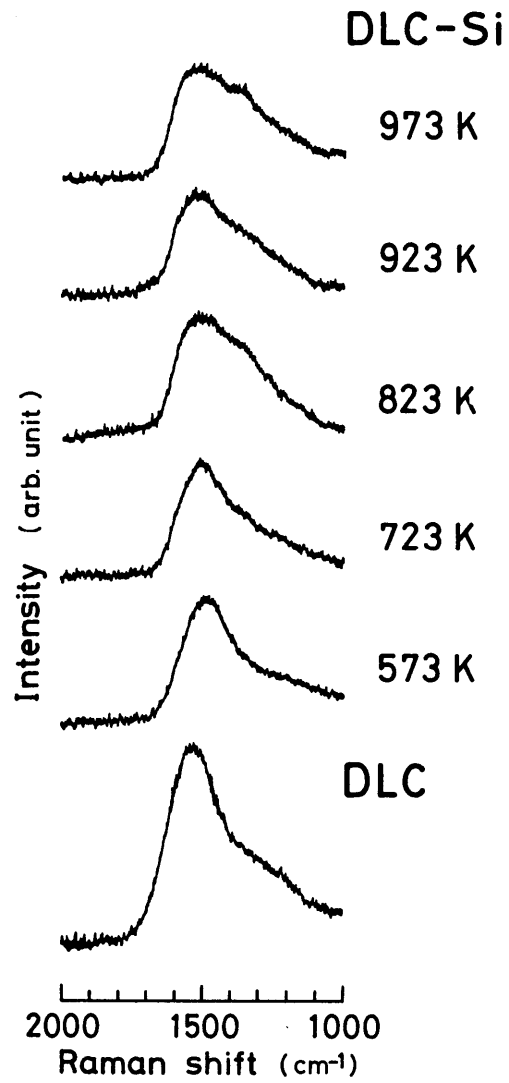


Fig.4.3.11 Laser Raman spectra of the DLC-Si coatings deposited at various temperatures and the DLC(B) coating.

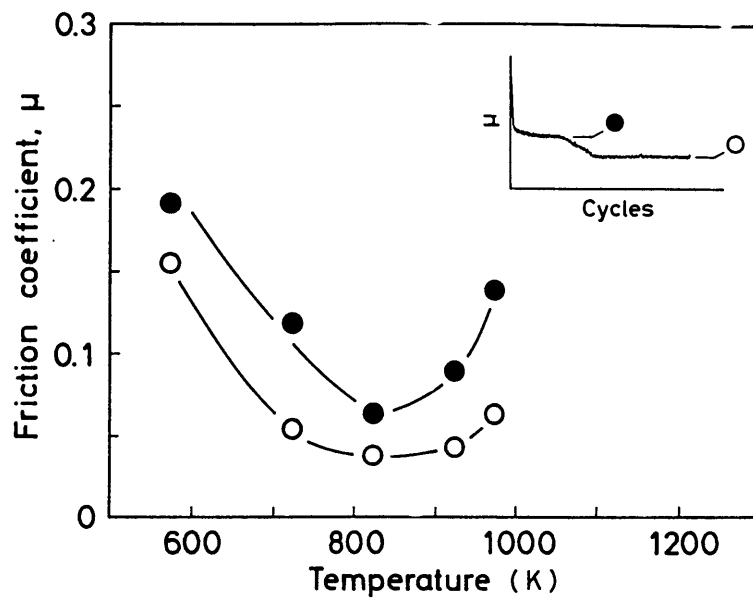


Fig.4.3.12 Dependence of friction coefficient of the DLC-Si coatings on deposition temperature, (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s; unlubricated: ●, initial value; ○, stable value).

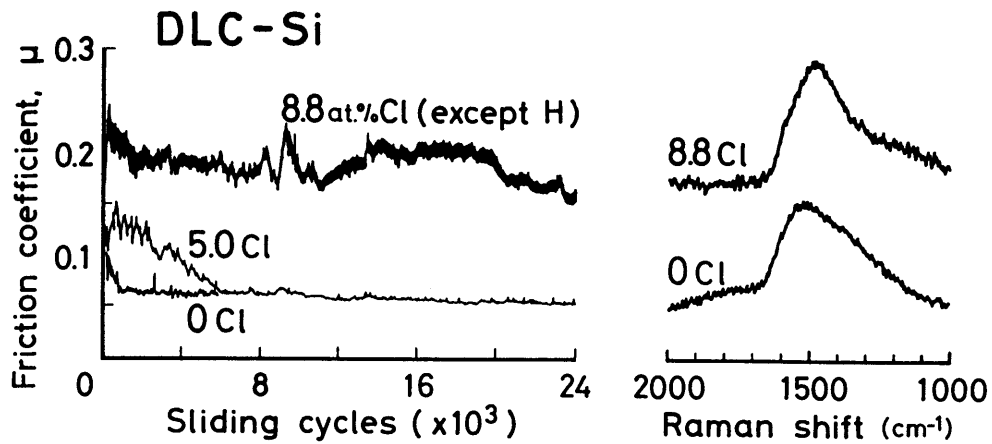


Fig.4.3.13 Friction coefficient and laser Raman spectra of the DLC-Si coatings with different chlorine content, (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s; unlubricated).

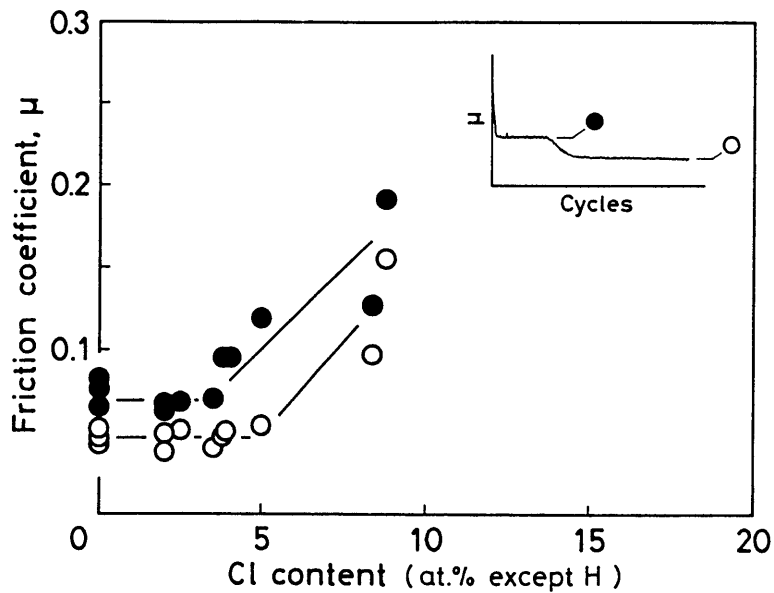


Fig.4.3.14 Friction coefficient plotted against chlorine content in the DLC-Si coatings, (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s; unlubricated: ●, initial value; ○, stable value).

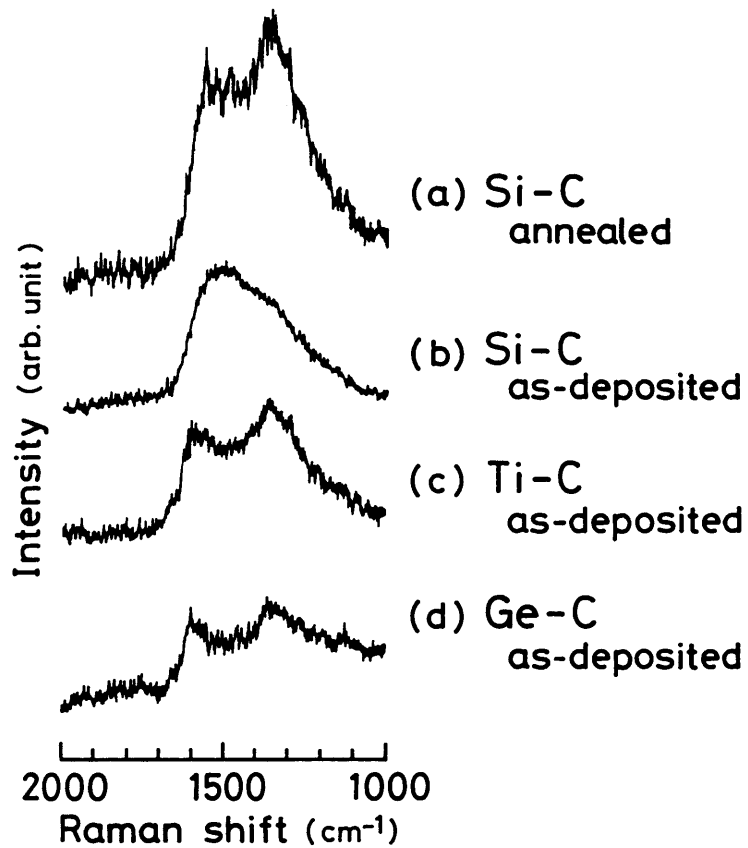


Fig.4.3.15 Laser Raman spectra of the Si-C, Ti-C and Ge-C coatings with excess carbon, (a, Si-81at.%C annealed; b, Si-78at.%C as-deposited; c, Ti-87at.%C as-deposited; d, Ge-91at.%C as-deposited: The carbon contents are the composition of coatings excluding hydrogen).

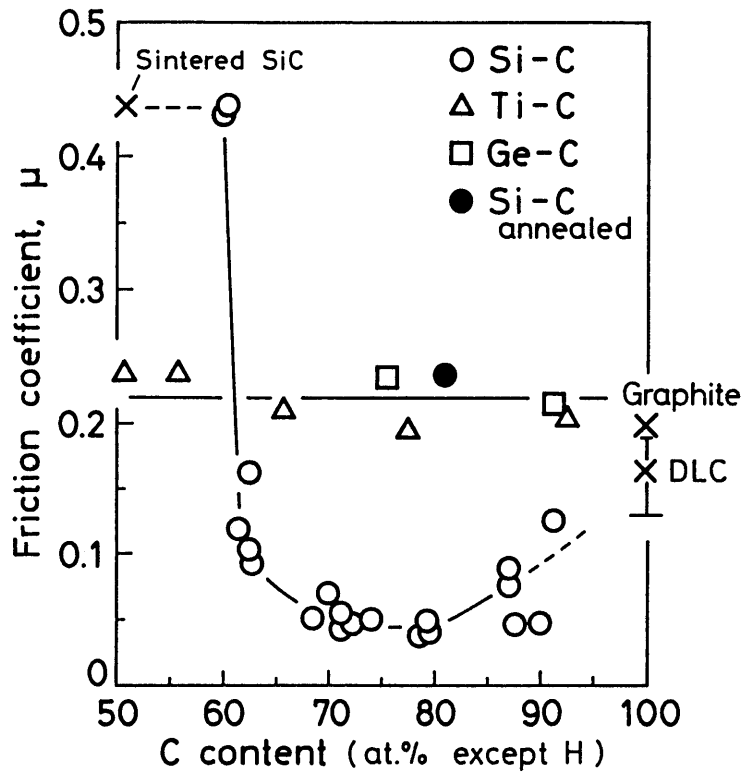


Fig.4.3.16 Friction coefficient of the carbon excess Si-C, Ti-C and Ge-C coatings against steel with no lubricant in air, (relative humidity, 50-70%).

4-4 DLC-Si膜の摩擦係数の雰囲気依存性と低摩擦要因の検討

4-4-1 緒言

DLC-Si膜の低摩擦の要因を把握するために、4-3では膜の組成や結合状態に着目し、膜中に不純物元素として含まれるHとCの ℓ の影響および含有Cの結合状態の影響を調べたが、本質的な低摩擦の原因に関しては未だ不明であった。一方、これまでに、DLC膜の摩擦係数が摺動雰囲気により大きく変化することが報告されており^{19), 139), 145)}, また、DLC膜やダイヤモンド膜の低摩擦の原因を調べるために、摺動部の付着物に着目した検討が行われている^{137), 146), 147)}。そこで、次の手段として、DLC-Si膜の摩擦係数に及ぼす摺動雰囲気の影響に注目し、また、各種摺動雰囲気で作成された付着物を分析することにより、その低摩擦の要因を検討することとした。

Fig. 4.4.1に、予備的に調べたDLC-Si膜の摩擦係数の雰囲気湿度依存性を、固体潤滑材として知られているグラファイトや MoS_2 および通常のDLCやダイヤモンドと比較して模式的に示す^{19), 148), 149)}。グラファイトの摩擦係数は大気中では0.2程度と比較的低いが、乾燥雰囲気中では0.5程度まで上昇してしまう。一方、 MoS_2 やDLCは乾燥雰囲気中では0.01~0.02程度の非常に低い摩擦係数を示すものの、雰囲気中の湿度の増加とともに急激に摩擦係数が上昇し、大気中では0.2程度とグラファイト並の値となってしまう、優れた性能を大気中で発揮することができない。それに対して、DLC-Si膜は湿度によらず0.05程度の低い摩擦係数を示すことが特徴であり、大気中でこの程度の低い摩擦係数を示す硬質膜は世の中に見当たらない（他には軟質のテフロン系の物質かフッ化黒鉛くらい^{131), 148)}）ことから、各種分野への応用が期待される。なお、真空中での摩擦係数に関しては、カーボン系の膜は0.01~0.5程度まで種々の値が報告されており^{131), 139), 149)~151)}、膜の状態（特に有機的な結合の程度）や真空度をそろえた系統的な実験が必要であろう。

このように、DLC-Si膜はDLC膜や MoS_2 膜に比べ特殊な摩擦係数の雰囲気依存性を示すことから、本項では、主に大気（水分を含む）雰囲気と乾燥雰囲気との違いに着目し、摩擦係数の比較と摺動部の付着物の分析を行うことにより、低摩擦の要因を検討した。

4-4-2 実験方法

試料には $\phi 6.35\text{ mm}$ (1/4インチ)のベアリング用鏡面仕上げボールを用いたが、成膜に伴う加熱による焼戻し硬度低下をできるだけ少なくするために、SUS440C製のボール(焼入焼戻材、硬度約HRC57)を使用し、Table 4.4.1に示す条件でDLC-Si膜を形成した。膜の組成としては、0.05程度の低摩擦係数を示すDLC-Si組成(43at.%C, 42at.%H, 13at.%Si, 2at.%Cl)の膜と、4-3で述べた573Kの低温で成膜しClを8at.%程度含み、大気中で0.2程度のやや高い摩擦係数を示す膜(以下ではDLC-Si(Cl)と記述する)の2種類を用いた。膜厚は試料の重量増加から見積もり1~2 μm とした。なお、成膜にともなう加熱により基材の硬度はHRC50程度に低下した。また、比較のために、4-1~4-3同様ベンゼンのイオン化法で形成したDLC膜を入手し同様の実験を行ったが、この場合の基材は $\phi 5\text{ mm}$ の焼結体のSiCボール(京セラSC211)とした。これは、DLC膜は鋼への密着性が悪く、剥離が発生したからである。したがって、今回用いたDLC-Si膜とDLC膜では、基材の種類、硬度および直径が異なるが、今回の試験条件では膜の摩滅は発生しないので、大きな影響は無いものと考えられる。

摩擦摩耗試験は、4-2および4-3同様にボールオンディスク方式で行ったが、試験雰囲気調節できるように、ガラス製のベルジャーを用いて試験部を真空容器とし、油回転ポンプによる排気およびガス導入が行えるようにした。従来はディスク側に成膜し、鋼(SUJ2)ボールと摺動させていたが、今回は上記のようにボール側に成膜し、鋼(SKH51)ディスクと摺動させた。これは、逆の組合せでも低摩擦が得られるかどうかという興味もあるが、それよりも、摺動雰囲気を変化させた場合の摩耗痕の付着物の状態の違いが分かりやすくなることを狙ったものである。すなわち、従来の組合せでは、鋼相手材の摺動面積が小さい(ボールの摩耗面のみ)ために付着の状態の違いを観察することが困難であるが、今回の組合せでは、鋼ディスク面の摺動部(円周約25mm)に付着が発生する形になるために、条件による付着物の状態の違いや分析が容易になると考えたものである。

ディスクは $\phi 30 \times 3\text{ mm}$ のSKH51焼入焼戻材を用いた。硬度はHRC63、表面粗さは0.1 $\mu\text{m R}_z$ であった。摺動条件は荷重1.2~1.4N、速度0.2m/s(回転径

約8mm)、摺動時間0.18~3ks(3~50min)と比較的ゆるやかな条件とした。摺動雰囲気は、大気(相対湿度約50~70%)、乾燥空気、乾燥窒素および真空中とし、無潤滑で試験を行った。乾燥空気は高純度空気(酸素+窒素99.9999%、露点<203K)、乾燥窒素は普通純度窒素(99.999%、露点<203K)をそれぞれ使用し、いずれも油回転ポンプで1.3Pa以下までの真空排気とガス置換を2~3回行った後、大気圧までそれぞれのガスを導入し、ガスを閉じ込めた状態で試験した。真空雰囲気はガス置換後、そのまま油回転ポンプで1.3Pa以下で真空引きしながら試験した。したがって、真空度としてはいわゆる低真空の領域である。

鋼(SKH51)ディスクの摺動部に付着した物質を光学顕微鏡観察し、雰囲気による状態の違いを調べた。また、付着物の組成をEPMA分析により調べ、元素の結合状態を調べるために赤外(FT-IR)分光およびレーザーラマン分光を行った。

4-4-3 実験結果

① DLC-Si膜の摩擦係数の雰囲気依存性

・大気中(Fig.4.4.2)：摩擦係数は安定後の最低値で0.06程度であり、従来とは逆のディスクとボールの組合せにおいても低い摩擦係数が得られることがわかった。ディスク摺動部には干渉色を示す数10 μ m程度の大きさの付着物が随所に見られ、ボール側には特に付着物は見られないことから、DLC-Si膜とこの付着物との間で摺動(あるいは付着しないまでも摩擦面に介在した状態での摺動)が起こっているものと推察される。この付着物の組成をEPMAで分析すると、SiとOが検出され、FT-IR分光の結果から、Siの酸化物が形成されているものと考えられる。また、H₂OあるいはO-Hの結合が認められるのが特徴である。一方、Cもある程度検出され、ラマン分光の結果から、グラファイト構造のくずれたカーボン(ただしスペクトルの形はFig.4.4.2の上のスペクトルのようにいわゆるダイヤモンドライクカーボンに近い場合もあった)が生成されていることがわかった。なお、付着物が薄いため組成分析の値の残部は基材のFeであり、以下同様である。

この結果は、4-2で述べたように、ボールとディスクの逆の組み合わせにおけるボール上の付着物がSi酸化物であったことに良く対応している。

・乾燥窒素中 (Fig. 4.4.3) : 摩擦係数の値はさらに下がり, 0.03であった。付着物の形態も大気中の場合とは異なり, 摺動部全周に薄い茶色の付着が見られ, ところどころ摺動部に沿って灰色や茶色の大きな付着物が見られた。検出感度の問題があるために各種分析は大きな付着物を中心に行った。付着物の組成はCが主体であり, 若干のSiとOが認められた。FT-IR分光の結果, このCはC-H結合をしており, 一方ラマン分光では, グラファイト構造のくずれたカーボン (以下グラファイトライクカーボンと記述する) のスペクトルを示すことがわかった。

・乾燥空气中 (Fig. 4.4.4) : 摩擦係数は乾燥窒素中と同様0.03の低い値が得られた。付着物の形態は, 大気中と乾燥窒素中の中間的であり, 両方の特徴を示す付着物および両者を混ぜたような付着物も認められた。組成的にも両者の中間的であり, C, Si, Oともかなりの量検出された。FT-IR分光でははっきりした情報は得られなかったが, ラマン分光ではグラファイトライクカーボンが検出された。

・真空中 (Fig. 4.4.5) : 摩擦係数は0.5まで上昇した。小さなまだら状の付着物が摺動部全周に観察され, Cを主体とし, SiとOも検出された。FT-IR分光の結果は同様の組成である乾燥窒素中とは異なり, Cの絶対量が少ないにもかかわらず, はっきりとしたC-Hの吸収が認められ, しかも, CH₂, CH₃結合をしていることがわかった。ラマン分光でははっきりしたスペクトルが認められなかったが, この結果は, 一般にCH₂, CH₃のような有機的な結合のCの場合には, ラマン分光ではスペクトルが検出されにくいことと対応している。一方, ボール側にも付着物が認められたのが特徴であった。

②含有Cl量の多いDLC-Si膜の摩擦係数の雰囲気依存性

・大気中 (Fig. 4.4.6) : 摩擦係数はやや高く最終的には0.12程度であった。付着物の形態はCl含有量の少ないDLC-Si膜の場合と特に違いは見られなかったが, 組成的にはClが多くなっていた。FT-IR分光の結果もCl含有量の少ないDLC-Siの場合とよく似ていたが, Si-Oの吸収の肩にやや別の吸収が認められた。ラマン分光の結果は蛍光バンドが発生し不明瞭であり, はっきりした情報は得られなかった。

・乾燥窒素中 : 摩擦係数は0.02と非常に低い値が得られた。付着物の形態はCl含有量の少ないDLC-Siの乾燥窒素中の場合とよく似ており, 組成分析は行わなかった

が、ラマン分光によりグラファイトライクカーボンの生成を確認した。

・乾燥空气中：摩擦係数は乾燥窒素中と同様に0.03の低い値が得られた。付着物の形態、組成ともにDLC-Si膜の場合と同様であったがC ℓ およびC量が多くなっていた。

③ DLC膜の摩擦係数の雰囲気依存性

・大気中 (Fig. 4.4.7) : DLC膜を大気中で摺動させると摩擦係数は高くなり、この場合は約0.3であった。摺動部全周に灰色の付着物が認められたが、DLC-Si膜の場合のようなCはほとんど検出されず、Oが主体であることから、相手材のFeが酸化されているものと考えられる。FT-IR分光およびラマン分光ともにはっきりした情報は得られなかった。一方、ボール側にも付着物が認められた。

・乾燥空气中：摩擦係数はDLC-Si膜の乾燥雰囲気の場合と同様に0.03の低い値が得られた。FT-IR分光ではっきりした情報は得られなかったが、ラマン分光によりグラファイトライクカーボンが検出された。

・真空中：摩擦係数は0.28と高く、付着物はDLC-Si膜の真空中の場合と同様C主体の組成であり、ラマン分光ではスペクトルが検出されなかった。

以上の、DLC-Si, DLC-Si (C ℓ) およびDLC膜の摩擦係数の雰囲気依存性と付着物の分析結果をまとめてTable 4.4.2に示す。

4-4-4 考察

カーボン系の材料は一般的に低摩擦である。黒鉛は固体潤滑材として用いられているし^{131), 148)}, ダイヤモンドも0.1程度の低摩擦係数を示すことが知られている¹⁷⁾。しかし、黒鉛の低摩擦の原因が層状の結晶構造のためであることがほぼ定説になっている¹⁵²⁾のに対し、ダイヤモンドの低摩擦の機構は未だ明らかになっていない¹⁵³⁾。現状では、ダイヤモンドが摺動により発生する熱でグラファイトに変化し、低摩擦を発現するという考え方¹⁴⁶⁾, ダイヤモンド表面に吸着したHにより表面エネルギーが低下し、相手材との凝着力が弱められて低摩擦を発現するという考え方^{154), 155)} および表面の微視的粗さを考

慮した考え方^{156), 157)}が報告されている。一方, DLC膜はsp³結合を含み, ダイヤモンドに類似した特性を示すことから, その低摩擦の機構もダイヤモンドに類似したものと考えられる。しかし, ダイヤモンド自体の低摩擦機構が解明されておらず, また, DLC膜は形成法や条件により膜自体の性質が大きく変化するために, その低摩擦機構に関してはほとんど調べられていない状況である¹⁵⁸⁾。

ここでは, 摺動により生成する付着物に着目し, DLC-SiおよびDLC膜の低摩擦機構を現象的に考察する。

摺動雰囲気によるDLC-SiおよびDLC膜の摩擦係数の変化, および摺動部の付着物の分析結果から, DLC-Si膜の低摩擦機構には, 摺動雰囲気により2種類存在するものと考えられる。すなわち,

①乾燥雰囲気中: 摺動によるHを含むグラファイトライクカーボンの生成と付着による
機構

②大気中(高湿度): 摺動によるSi酸化物, 水酸化物の生成と雰囲気中の水分の吸着
による機構

これらの機構のうち, ①は乾燥雰囲気中のDLC膜にも共通する機構であるが, ②はDLC-Si特有の低摩擦機構である。

DLC膜を乾燥雰囲気中で摺動すると, DLC膜が摺動により発生する熱でグラファイトライクカーボン(通常, グラファイトはHを含まないが, FT-IR分光でC-Hの結合が認められることから, Hを含むアモルファス状のグラファイトライクカーボンが生成されているものと考えられる)に変化しながら相手材に付着(あるいは摩擦面に介在)し, 結果としてDLC膜と付着したHを含むグラファイトライクカーボンとの間の摺動(あるいはHを含むグラファイトライクカーボンを介した摺動)になるために低摩擦が発現するものと推察され, ダイヤモンドの場合と同様の機構と考えられる¹⁴⁶⁾。しかし, DLC膜を大気中で摺動すると, カーボンの酸化が起り付着が発生せず, さらに相手材のFeの酸化も発生するために摩擦係数が上昇してしまうものと思われる。ただし, Hirvonenらは, Hを含まないDLC膜の大気中での摺動で, 相手材への軟質のカーボン系物質(グラファイトライク)の移着を報告しているが, 摩擦係数は0.14とそれほど低い値は得られていない^{137), 138)}。

なお、最近、乾燥雰囲気中でのアモルファスカーボン（DLC）膜の低摩擦には、凝着性を考慮した表面エネルギーの観点から、膜中のHの存在が重要であることが報告されている¹⁵⁹⁾。ここで用いたDLC-Si膜、DLC膜ともに40at.%程度の大量のHを含んでおり、上記のように乾燥雰囲気中での付着物がHを含むグラファイトライクカーボンと考えられることから、膜中に含有されているHは、表面エネルギーを低下させる効果以外に、Hを含むグラファイトライクカーボンの生成や付着を促進することにより、低摩擦を発現させている可能性が考えられる。この点に関してはさらに検討が必要であろう。

一方、DLC-Si膜の場合には、乾燥雰囲気中ではDLC膜と同様と考えられる（乾燥空気中ではSiは若干酸化するが、H₂Oが不足のため後述のシリカコロイドの生成までは至らない）。しかし、大気中では、摺動により含有Siの酸化が起り、Si酸化物の付着とともに水分が吸着し、シリカコロイド（ゲル）のようなものを生成するものと考えられる。乾燥空気中に比べ、大気中（高湿度）でSiの酸化が促進されるのは、水分による酸化の促進作用であり、Siウェハーの熱酸化においてよく知られている現象である¹⁶⁰⁾。したがって、DLC-Si膜と生成したシリカコロイドとの間の摺動（あるいはシリカコロイドを介した摺動）となり、流体潤滑的な機構で低摩擦が発現するものと推察される。その機構としては、Si系セラミックスの水中での低摩擦現象に近いものと思われる。すなわち、最近、Si系セラミックスが水中で0.01程度の非常に低い摩擦係数を示すことが報告されており；Si酸化物やSi水酸化物表面の水の吸着膜が関与していると推察されているがその詳細は未だ明らかではない^{161)~164)}。DLC-Si膜の低摩擦機構の考え方の例として、Fig. 4.4.8に模式的にシリカコロイドの生成状態を示す。摺動により生成したシリカ微粒子が水を介して集合し、その表面に薄い水膜が存在しているものと推察される。したがって、低摩擦が発現する可能性としては、①表面に吸着した薄い水膜による潤滑、②シリカ微粒子の水を介した転がり、の2つが考えられる。今後、SEMやFE-SEMを用いた詳細な観察により生成シリカコロイドの微視的形態を明らかにし、さらに低摩擦の機構を調べる必要があるであろう。しかし、いずれにしろ、Siを含まない通常のDLC膜の摩擦係数を上昇させる原因である水分が、逆に、DLC-Si膜の摩擦係数を低下させる働きをしていると考えられることは極めて興味ある現象である。比較のために、DLC-Si膜を形成したディスクと大気中で摺動させた鋼（SUJ2）ボール

の摩耗痕（上述とは逆の組み合わせ）の光学顕微鏡写真とFT-IR分光分析結果をFig. 4.4.9に示す。この場合、4-2で調べたときには見られなかった、摩耗痕に明らかに粘性を有すると思われる付着物が流動したあとが見られた。また、FT-IR分光の結果から、はっきりとしたSiの酸化物、水酸化物と水の吸収が認められ、上述の結果を裏付けるものであった。また、4-2で述べたように、このようなボール上の付着物にはCはほとんど検出されず、ラマン分光でもグラファイトライクカーボンはほとんど検出されないことから、Fig. 4.4.2に見られたようなグラファイトライクカーボンの混在は、DLC-Si膜の大気中での低摩擦の必要条件ではないものと考えられる。

DLC-Si膜の大気中での低摩擦に水が関与していることは、Table 4.4.3に示した潤滑下での摩擦係数の測定結果からも明らかである（なお、摺動条件にもよるが、DLC-Si膜は潤滑下では摩擦係数が上昇する傾向がある）。すなわち、油（オートマチックトランスミッションフルード）およびアルコール（エタノール）による潤滑では、DLC-Si膜、DLC膜ともに0.08~0.09の摩擦係数を示した。しかし、水潤滑の場合には、DLC膜はATF、エタノールの場合と同様0.09の値を示すのに対して、DLC-Si膜は無潤滑の場合と同様に0.05の低い値を示した。すなわち、ただ単にDLCと水の組合せだけで0.05レベルの低摩擦が得られるわけではなく、Si酸化物、水酸化物表面に吸着した水膜により低摩擦が発現するものと考えられ、最近SiCセラミックスの水中摩擦に関する研究で、同様の考え方が報告されている¹⁶⁵⁾。

ただし、DLC-Si膜とDLC膜¹⁹⁾の湿度依存性の違いは相対湿度数%でも顕著に現れることから、DLC-Si膜の数%以上の相対湿度での低摩擦の原因をすべてSi酸化物と水に帰するのは無理がある。むしろ、低湿度の領域では、含有Siが選択酸化されC（グラファイトライク）の付着を促進することにより低摩擦が発現すると考えたほうが妥当であろう。実際、Fig. 4.4.4のDLC-Si膜の乾燥空気中の場合には、酸素（と少量の水）によるSiの酸化が認められるものの、かなりの量のCの付着も起こっており、0.03の摩擦係数の値から判断してもHを含むグラファイトライクカーボンの付着による低摩擦機構が支配的なものと考えられる。そして、相対湿度が50%程度に達し、SiとCの酸化が促進され、付着物がSi酸化物主体となったときに、水がからんだ低摩擦機構となり、0.05程度の摩擦係数となるものと考えられる。

一方、4-4-3②で述べたDLC-Si(Cℓ)膜の場合、大気中で比較的高い摩擦係数を示したが、生成されている付着物はCℓが少ないDLC-Si膜の場合と大きな違いは認められず、その理由ははっきりしなかった。しかし、上述のように、シリカコロイド(ゲル)の生成を高湿度中での低摩擦の原因と考えることによりこの理由も理解することができる。すなわち、DLC-Si(Cℓ)膜の場合、付着物はDLC-Siの場合に比べ数倍のCℓを含むことから水膜が酸性となり、シリカゾルがゲル化¹⁶⁶⁾しているものと推察される。したがって、粘性が増加し、水が関係した流体的潤滑が起こりにくくなってしまふと考えることができる。

また、DLC-Si(Cℓ)膜が、乾燥雰囲気中では0.02~0.03の低い摩擦係数を示すものの、大気中では0.12と高い値を示す結果は、乾燥空気中と大気中(高湿度空気中)で低摩擦の機構が異なることを示す例と考えることができる。すなわち、乾燥空気中ではCの付着、Siの酸化ともに認められたが、上述のように大気中ではCℓの作用でシリカゾルがゲル化して摩擦係数が上昇すると考えれば、乾燥空気中の低摩擦は別の機構、すなわち、Hを含むグラファイトライクカーボンの生成、付着によるものと考えざるを得ない。したがって、Cℓ含有量の少ない通常のDLC-Si膜でも、乾燥空気中ではHを含むグラファイトライクカーボンの生成、付着による低摩擦機構が発現し、一方、大気中ではシリカゾルの生成、付着による低摩擦機構が発現するものと考えられる。

なお、Hiokiらは、DLC-Si膜と同様の摩擦係数の雰囲気湿度依存性を示すi-Siリコーン膜(イオン照射とシリコーンオイル蒸着を同時に行って成膜したSi, HおよびOを含むDLC膜であり、DLC-Si膜と類似した組成、構造の膜と思われる)の大気中での低摩擦の原因は、Siの含有によるDLC膜表面の疎水化により、雰囲気中の水分の影響が抑制されるためと考えているが、具体的な実験結果は報告していない⁹²⁾。また、MiyakeらのECRプラズマCVD法により形成したSiを含むカーボン膜も大気中で低い摩擦係数を示しているが⁹⁰⁾、その低摩擦の機構に関しては考察していない。

4-4-5 結言

DLC-Si, DLC-Si(Cℓ)およびDLC膜の摩擦係数の雰囲気依存性を調べ、DLC-Si膜の低摩擦要因を検討した結果、以下のことがわかった。

DLC-Si膜は、真空中を除き、大気中、乾燥空気中および乾燥窒素中いずれにおいても0.03~0.06の低摩擦係数を示した。その低摩擦の機構は雰囲気相対湿度に対応して以下のように考えられる。

①乾燥窒素中（乾燥不活性ガス中）：

現象：C, Siともに酸化しない

機構：摺動によるHを含むグラファイトライクカーボンの生成と相手材への付着

Siを含まない通常のDLCと同様

②乾燥空気中（低湿度雰囲気中もほぼ同様）：

現象：Siの選択酸化の効果もありCの酸化は少ない → 湿度増加により③に推移

機構：①と同様 → 湿度増加により③に推移

③大気中（高湿度雰囲気中）：

現象：Si, Cの酸化と生成したSi酸化物, 水酸化物への水の吸着

機構：シリカコロイド表面の水膜による潤滑, あるいはシリカコロイド微粒子の水を介した転がり

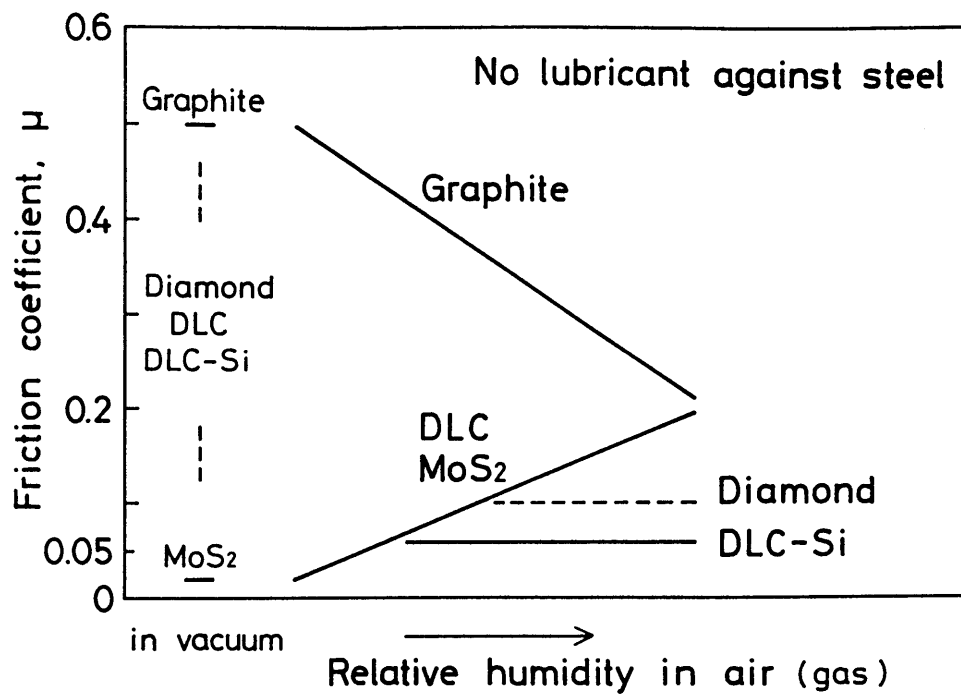


Fig.4.4.1 Schematic friction coefficient of some low friction materials expressed with relative humidity in air or gas.

Table 4.4.1 Deposition conditions for DLC-Si coatings.

Gas flow rate	CH ₄	50 cc/min
	SiCl ₄	3-4 cc/min
	H ₂	750 cc/min
	Ar	500 cc/min
Base pressure	1.3×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	
Working pressure	530 Pa (4 Torr)	
DC voltage	280, 400 V	
DC current	0.7, 1.7 A	
Deposition temperature	573, 823 K (300, 550 °C)	
Deposition time	1.5, 3.6 ks (25, 60 min)	

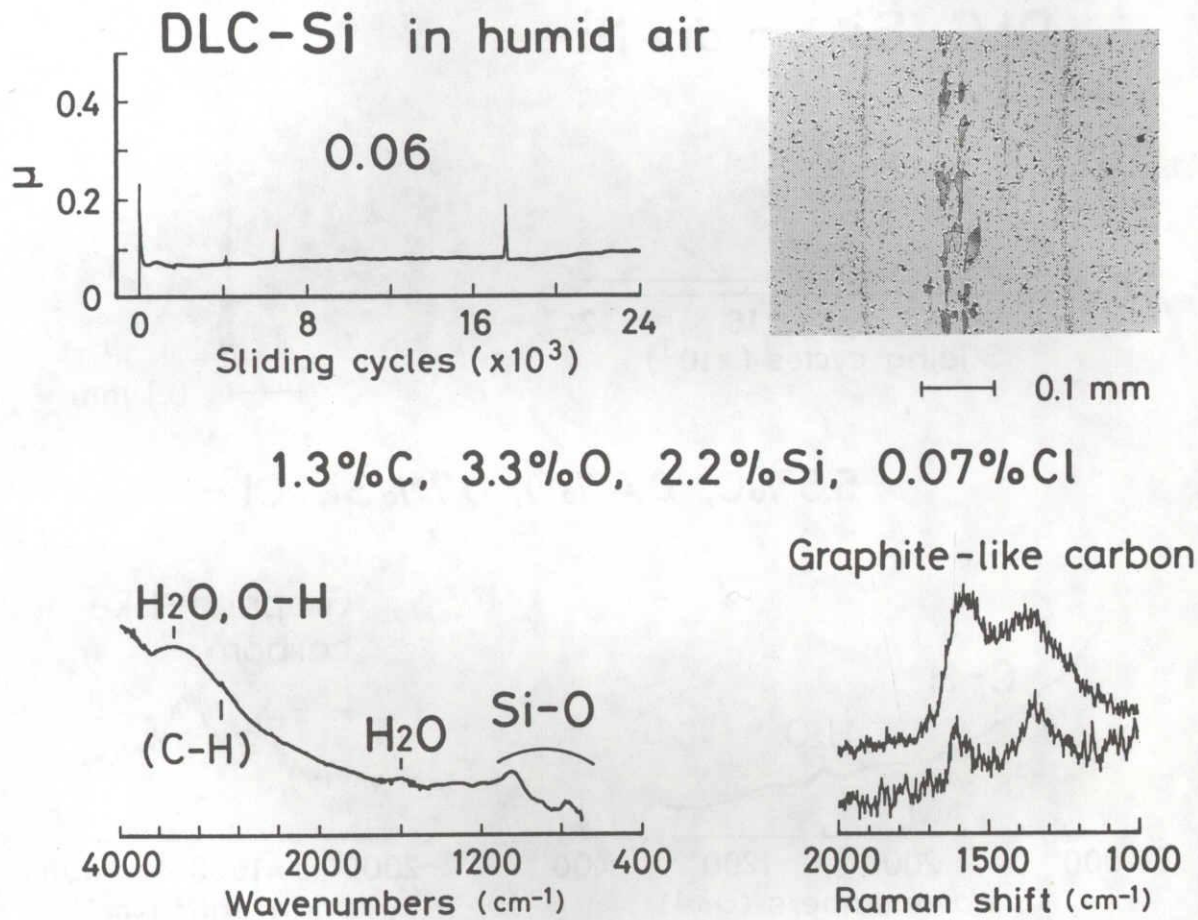
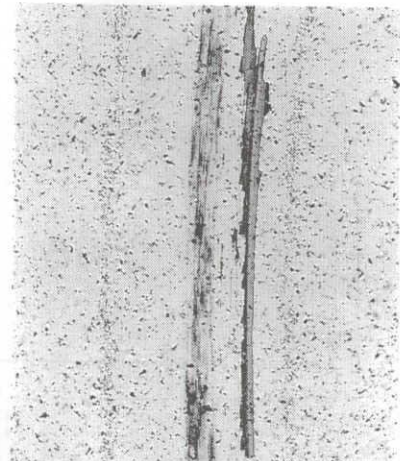
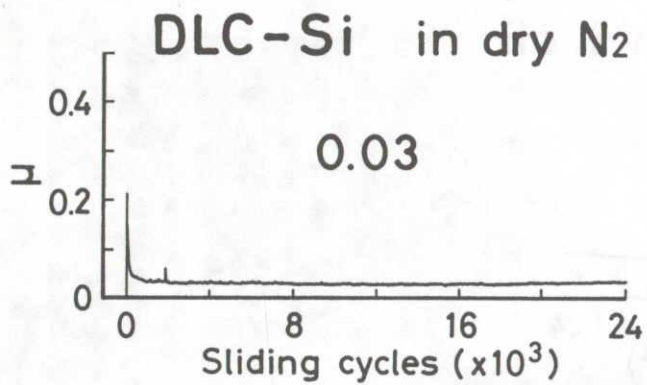


Fig.4.4.2 Friction coefficient of the DLC-Si coating against steel with no lubricant in humid air with 50% relative humidity and optical micrograph of the wear track on the steel disk. Characterization was done for the wear debris by EPMA, FT-IR and laser Raman spectrum.



0.1 mm

5.5% C, 0.4% O, 0.7% Si, Cl -

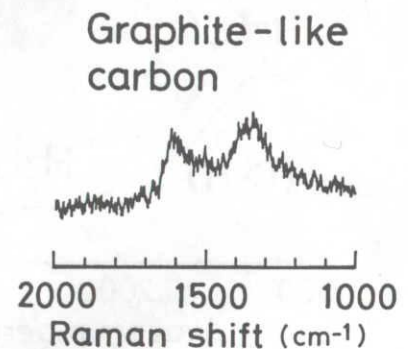
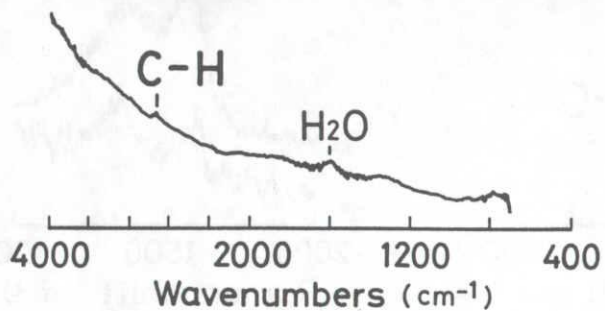
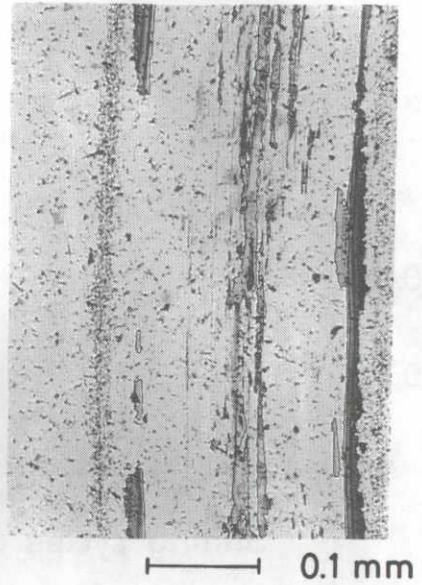
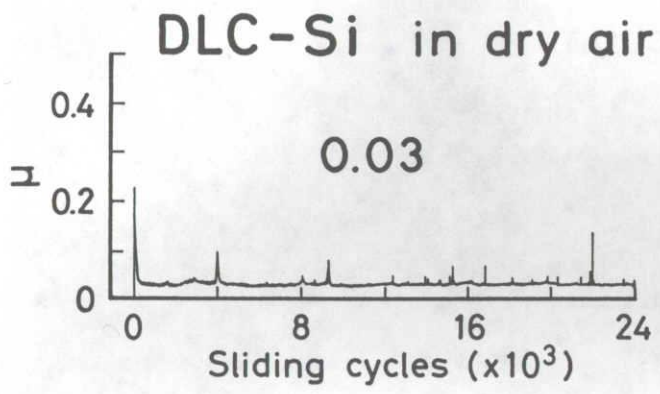


Fig.4.4.3 Friction coefficient of the DLC-Si coating against steel with no lubricant in dry nitrogen and optical micrograph of the wear track on the steel disk. Characterization was done for the wear debris by EPMA, FT-IR and laser Raman spectrum.



5.6% C, 2.8% O, 2.5% Si, 0.03% Cl

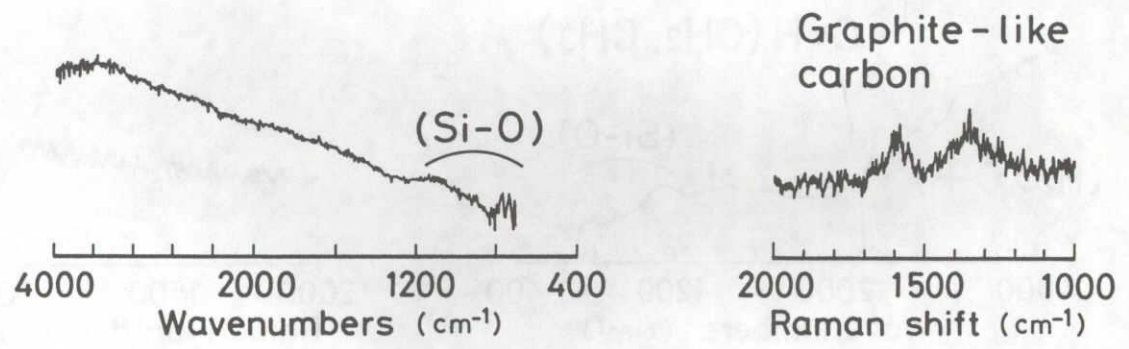


Fig.4.4.4 Friction coefficient of the DLC-Si coating against steel with no lubricant in dry air and optical micrograph of the wear track on the steel disk. Characterization was done for the wear debris by EPMA, FT-IR and laser Raman spectrum.

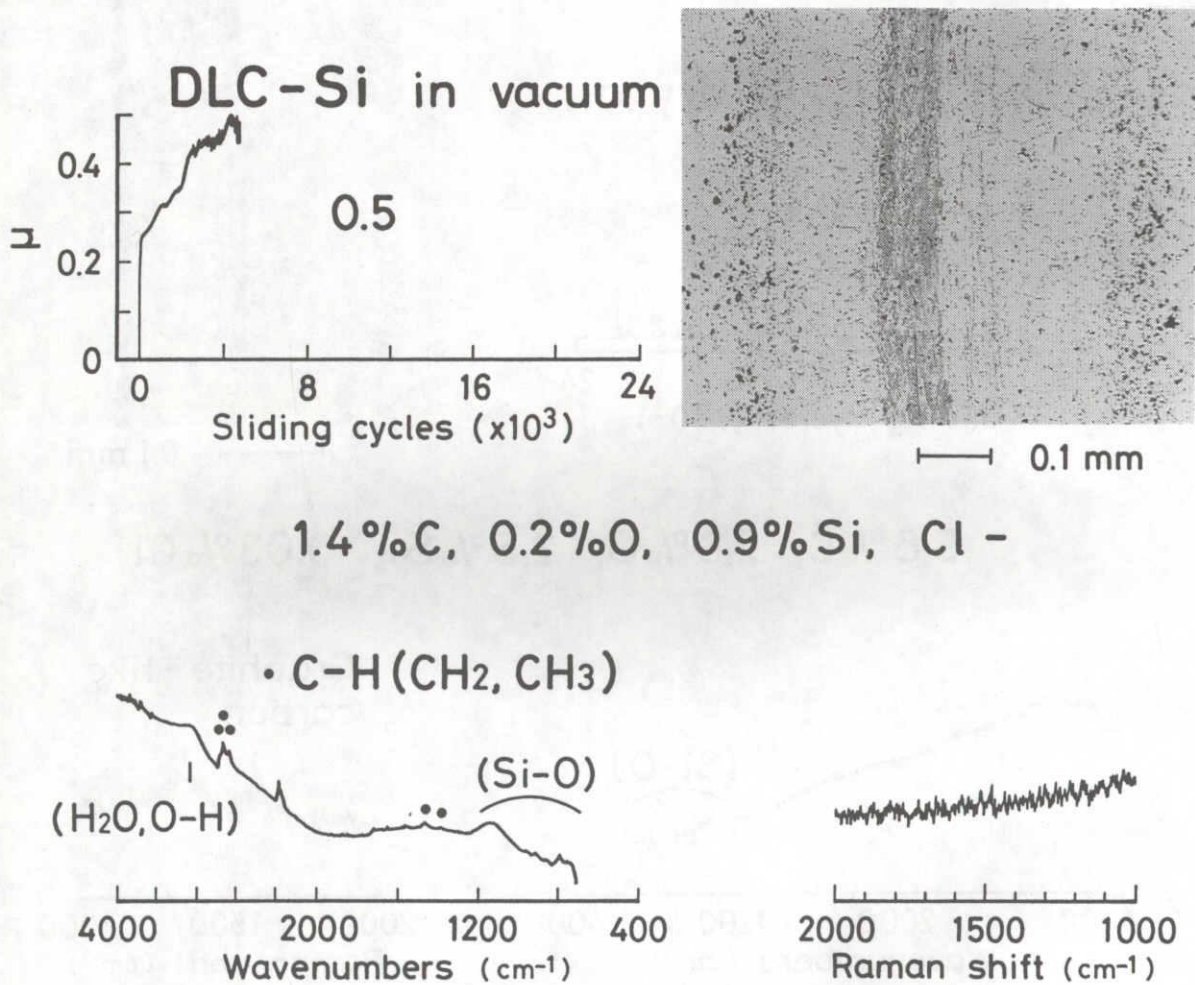
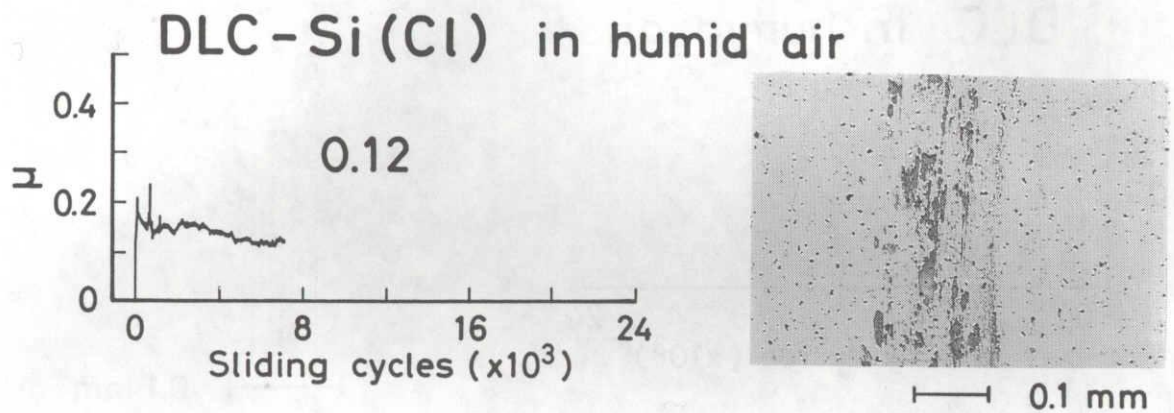


Fig.4.4.5 Friction coefficient of the DLC-Si coating against steel with no lubricant in vacuum and optical micrograph of the wear track on the steel disk. Characterization was done for the wear debris by EPMA, FT-IR and laser Raman spectrum.



0.7%C, 2.8%O, 1.5%Si, 0.2%Cl

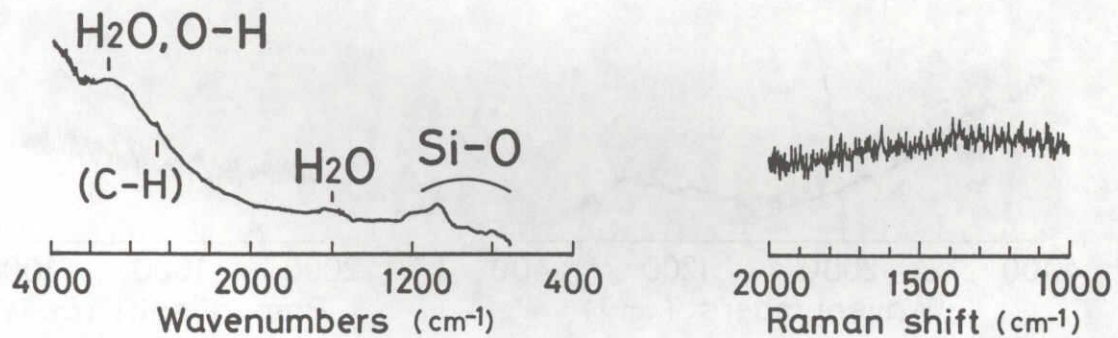
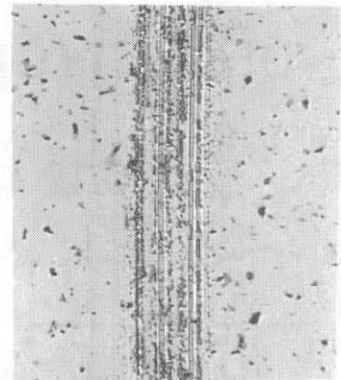
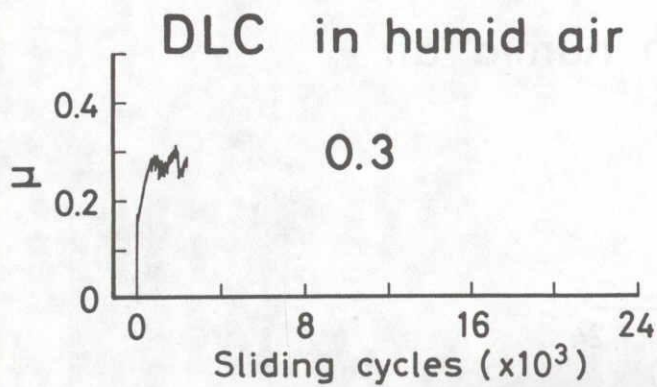


Fig.4.4.6 Friction coefficient of the DLC-Si(Cl) coating against steel with no lubricant in humid air with 50 % relative humidity and optical micrograph of the wear track on the steel disk. Characterization was done for the wear debris by EPMA, FT-IR and laser Raman spectrum.



0.1 mm

0.1% C, 3.3% O

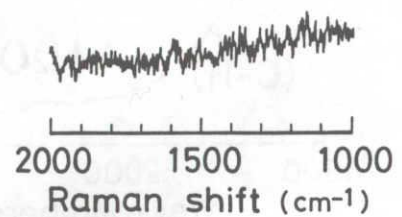
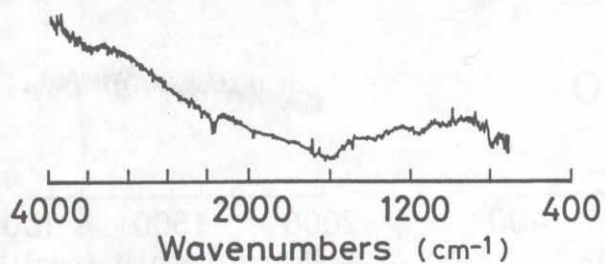


Fig.4.4.7 Friction coefficient of a DLC coating against steel with no lubricant in humid air with 50% relative humidity and optical micrograph of the wear track on the steel disk. Characterization was done for the wear debris by EPMA, FT-IR and laser Raman spectrum.

Table 4.4.2 Friction coefficient of the DLC-Si, DLC-Si(Cl) and DLC coatings against steel with no lubricant in different atmospheres and analyses of the wear debris on counter steel.

Coatings Atmosphere	μ	Composition (X-ray intensity %)					FT-IR	Laser Raman
		C	O	Si	Cl	Fe		
D L C - S i								
① Air	0.06	1.3	3.3	2.2	0.07	74.9	H ₂ O, O-H, Si-O, (C-H)	Graphite-like C
② Dry air	0.03	5.6	2.8	2.5	0.03	71.6	Unclear	Graphite-like C
③ Dry N ₂	0.03	5.5	0.4	0.7	0	76.8	C-H, (Si-O)	Graphite-like C
④ Low vacuum	0.48	1.4	0.2	0.9	0	81.7	C-H(CH ₂ , CH ₃), (Si-O, H ₂ O)	Not observed
D L C - S i (C l)								
⑤ Air	0.12	0.7	2.8	1.5	0.2	77.0	H ₂ O, O-H, Si-O, (C-H)	Unclear
⑥ Dry air	0.03	16.7	1.8	3.5	0.1	56.2	Not measured	Not measured
⑦ Dry N ₂	0.02	Not measured					Not measured	Graphite-like C
D L C								
⑧ Air	0.31	0.1	3.3	-	-	79.2	Unclear	Not observed
⑨ Dry air	0.03	3.1	1.1	-	-	65.0	Unclear	Graphite-like C
⑩ Low vacuum	0.28	1.0	0.1	-	-	82.7	Not measured	Not observed

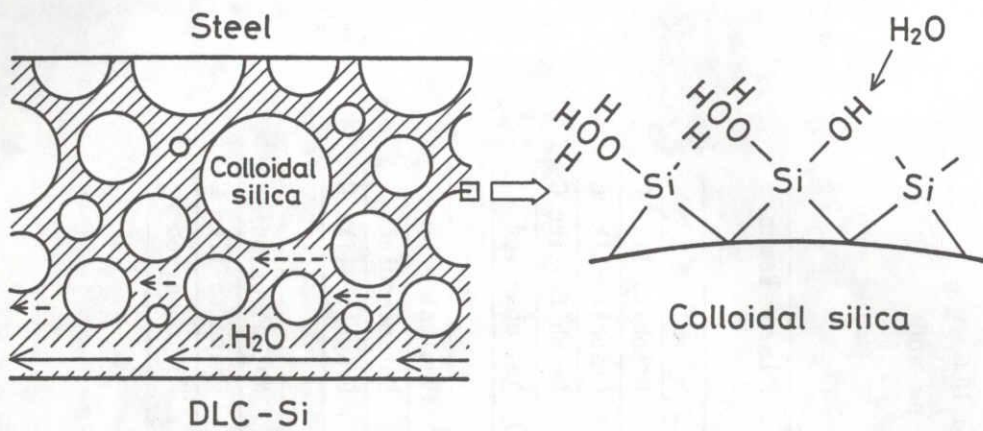


Fig.4.4.8 Schematic low friction mechanism of the DLC-Si coating without lubricant in humid atmosphere.

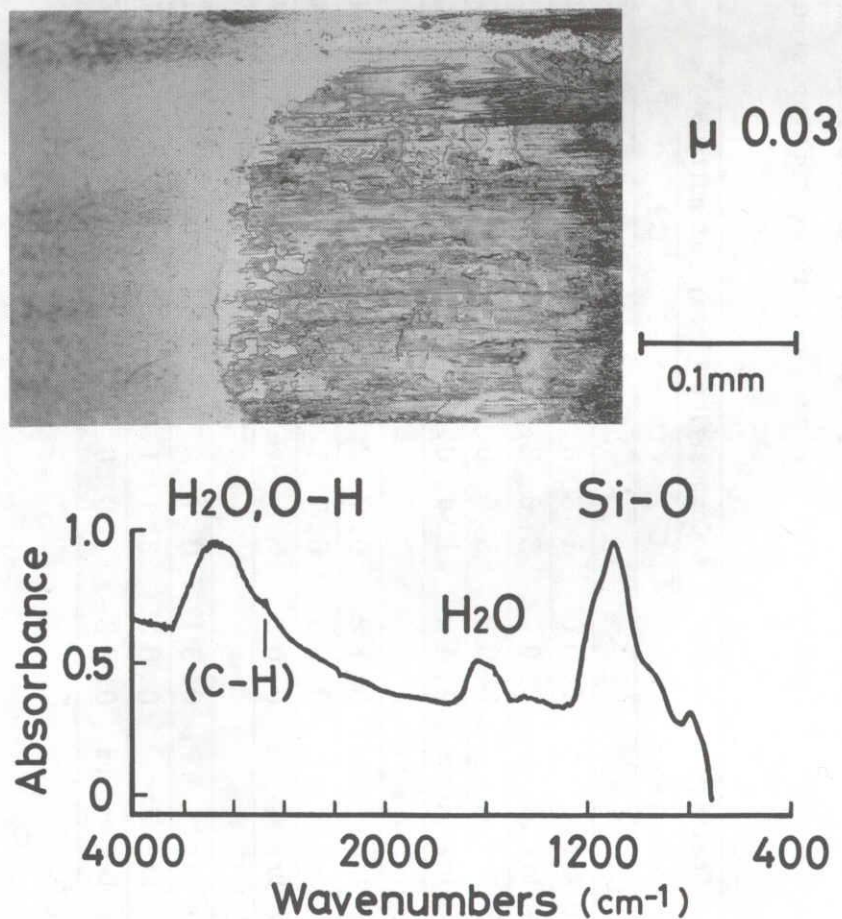


Fig.4.4.9 Optical micrograph of wear scar on uncoated ball rubbed with the DLC-Si coated disk which resulted in low friction coefficient of 0.03 and FT-IR spectra for the wear debris.

Table 4.4.3 Change in friction coefficient of the DLC-Si and DLC coatings as well as steel substrate against steel by lubrication.

Material	μ against steel(SUJ2) with lubricant			
	None	Oil(ATF ¹)	Water	Ethanol
D L C - S i	0.05	0.09	0.05	0.09
D L C	0.2	0.08	0.09	0.09
Substrate (SKH51)	0.9	0.09	0.08→0.5	0.13-0.37

¹ Automatic transmission fluid.

4-5 DLC-Si膜の密着性向上および低温形成の試み

4-5-1 緒言

4-1および4-2で、プラズマCVD法によりDLC-Si(Siを含むダイヤモンドライクカーボン)膜が形成され、鋼相手、大気中、無潤滑で0.05程度の非常に低い摩擦係数を示すことを述べ、また、4-3および4-4で、その低摩擦要因を検討してきた。このDLC-Si膜はHv2000程度の硬質であり、かつ低摩擦であることから、摺動部材や切断刃などへ適用した場合、高い耐摩耗性を有し、しかも低摩擦化が計れる膜として、優れた性能を示すものと考えられる。しかし、実用性を考える場合には、膜と鉄鋼基材との密着性が重要な問題となる。

鉄鋼材料への結晶質ダイヤモンド膜の形成は、その表面での触媒作用によるスーティングの発生¹⁶⁷⁾およびカーボンの基材内部への拡散のために非常に困難であり、現状では、ダイヤモンド粒子を含むアモルファスカーボン膜の形成に成功しているにすぎない¹⁶⁸⁾。一方、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は、鉄鋼材料へも成膜が可能であり、その摩擦摩耗特性も調べられているが^{85), 138)}、一般に密着性は良好ではない¹⁶⁹⁾。本方法によるDLC-Si膜も、成膜や摩擦摩耗試験の過程で密着性が劣っていると思われる現象が現れていた。

一方、DLC-Si膜の摺動部材への適用を考える場合、主に軸受鋼(SUJ2)などの低合金鋼への膜形成が対象になるため、膜中の含有C ℓ 量を増加させないための823Kの成膜では、焼戻軟化による基材の硬度低下が起こってしまう問題点がある。

4-3で、DLC-Si膜の低摩擦要因を検討するために、Si(CH₃)₄とCH₄から、823KでC ℓ を含まないDLC-Si膜が形成できることを述べた。しかし、最近、プラズマ分解法によりSi(CH₃)₄を用いて673Kでの硬質アモルファスSi-C膜の形成が報告されており^{170), 171)}、さらに低温でDLC-Si膜が形成できる可能性が考えられ、もし、473K程度まで低温化できればSUJ2への適用も可能となる。

そこで、本項では、DLC-Si膜を鉄鋼材料に形成するに際し、以上のように、実用上重要な問題である密着性の向上と低温成膜を検討した現状の結果を一部述べる。

4-5-2 実験方法

①密着性向上

まず、2-2で述べたロックウェル硬度計を用いた簡易な圧痕法により、DLC-Si膜の密着性のレベルを把握した。次に、 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の薄い膜を形成し、膜と基材との界面の元素分布をオージェ分光(AES)により調べ、その結果をもとに、同一の装置で処理が可能な一種のプラズマ浸炭を前処理として用いることにより、DLC-Si膜の密着性向上の可能性を検討した。

試料(SKH51および純鉄)は4-2-2に示したものと同様であり、成膜は、4-1および4-2で述べたように、 0.05 程度の低い摩擦係数を示すDLC-Si組成の膜が得られる条件で行った。また、前プラズマ浸炭として、DLC-Si膜の形成前に、少量の CH_4 ($50\ \text{cc}/\text{min}$)を含む雰囲気中(成膜用混合ガスから SiCl_4 を除いた組成に相当)で、 $823\ \text{K}$ 、 $5.4\sim 43.2\ \text{ks}$ ($1.5\sim 12\ \text{h}$)のプラズマ処理を行い、その後放電を継続したままで連続的に SiCl_4 を導入し、DLC-Si膜を形成した。

なお、今回用いた少量の CH_4 を含む雰囲気中での $823\ \text{K}$ のプラズマ処理を便宜上前プラズマ浸炭処理と呼んでいるが、通常用いられているプラズマ浸炭処理とは異なるものである。すなわち、一般に行われているプラズマ浸炭は、もっと CH_4 濃度の高い雰囲気中のしかも $973\sim 1173\ \text{K}$ 程度の高温での処理で、主に炭素の拡散層を得るのが目的である。それに対して、今回行った浸炭処理は、後述するように、処理温度が低いために炭素の拡散層はほとんど見られず、表面に薄い膜状の鉄-炭素の化合物層が形成されることが特徴である。

②低温成膜

4-3で述べたように、反応ガスとして SiCl_4 を用いて $573\ \text{K}$ 程度まで低温化すると、膜中に Cl が取り込まれ、摩擦係数が上昇してしまう。そこで、4-3でも述べた Cl を含まないSi原料ガスである $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ を用いて、同様のガス組成で放電出力を減少させることにより、 $473\ \text{K}$ 程度までの低温成膜を検討した。 $473\ \text{K}$ の成膜では、放電電圧 $230\ \text{V}$ 、放電電流 $0.25\ \text{A}$ 程度であり、 $823\ \text{K}$ に比較し約 $1/4$ の放電出力であった。試料には、主にSUJ2の焼入焼戻材($\phi 30\times 3\ \text{mm}$, $0.1\ \mu\text{m}R_z$, 約

HRC62)を用い、膜形成による硬度低下から成膜温度を推定した。

4-3同様、原料ガス中のC/Si原子比を変化させて形成した膜について、EPMAによる組成分析、レーザーラマン分光によるCの状態分析を行い、これまで同様ボールオンディスク摩擦摩耗試験により摩擦係数を測定した。

4-5-3 実験結果および考察

①DLC-Si膜の密着性向上

SKH51に直接DLC-Si膜を約2 μ m形成し、HRC圧痕試験を行った結果の光学顕微鏡写真をFig. 4.5.1に示す。圧痕周囲では膜の大部分が剝離しており、2-2で述べたTiN膜および3-1で述べたTiC膜（いずれもクラックの発生のみ）と比較し密着性が劣ることが明らかである。なお、注目すべき現象は、剝離した部分の鋼の表面が金属光沢を示して非常にきれいであり、成膜前の状態と比べてほとんど変化がないことである。この状態は823Kの温度で膜形成を行った界面としては、従来見られなかった表面状態であり、実際、TiN、TiC膜の場合には、同じように比較的大きく剝離が発生した場合でも鋼表面は曇った外観を呈していた。この現象は後述するAESによる界面の元素分析の結果に対応しているものと考えられる。

SKH51と純鉄という硬度や組成が大きく異なる基材について、膜の密着性の違いを定量的に把握することは困難であるが、基材の種類によっては成膜後自然に剝離が発生してしまう場合があった。すなわち、DLC-Si膜の厚さが数 μ m以上に厚くなると、SKH51基材の場合には自然剝離が発生することが多いのに対し、純鉄基材の場合には剝離が発生しなかった。

このように、SKH51と純鉄で密着性が異なる（自然剝離の有無）原因を調べるために、AES深さ方向分析により、0.1 μ m程度の薄い膜と基材の界面の元素分析を行った結果をFig. 4.5.2に示す。比較のために、同じ装置で形成したTiN膜の分析結果をFig. 4.5.3に示した。

SKH51基材の場合には、界面にO（酸素）その他の何らかの元素の存在は見られず、また、C、SiおよびFeの界面での分布は連続的なものであった（ただし、若干のCの基材内部への浸透が認められるが、これは主に合金元素と微細な炭化物を形成しているも

のと考えられる)。それに対して純鉄基材の場合には、やはり界面にはOは存在しなかったが、純鉄表面にCの多い薄い層が存在し、表面に鉄-炭素の化合物層が形成されていることが明らかになった。一方、比較のために示したTiN膜では、SKH51、純鉄いずれの場合も界面にOが多くなっており、材質による違いは特に認められなかった。

このようにSKH51および純鉄基材では、DLC-SiとTiNの場合で界面の状態が大きく異なっていることがわかった。第1には酸素の存在の有無であり、第2にはDLC-Si/純鉄の界面に形成される鉄炭素化合物層の存在である。

まず、界面でのOの存在について考えてみる。同一の装置を用い、成膜前の装置の真空度もDLC-Si、TiNいずれの場合も 1.3×10^{-2} Pa程度であることを考えると、界面のOの存在に大きな違いが認められるのは膜物質の違いによる影響と考えざるを得ない。成膜雰囲気中に存在するDLC-Siの場合の「C」およびTiNの場合の「Ti」は、いずれもOに対して強力なゲッター作用を有するものと考えられる。しかし、大きな違いは、生成されるC-O化合物が気体であるのに対し、Ti-O化合物は固体であることである。したがって、TiNの場合には「Ti」が雰囲気中あるいは基材表面のOをゲッターし、ある程度雰囲気中のO濃度が減少したのちにTiNの生成が始まるために、鋼表面上にまず薄いTi-O化合物が析出した上にTiNの析出が始まるものと考えられる（なお、別途TiN膜の場合、成膜前の真空度により界面のO量が増減することを確認している）。一方、DLC-Siの場合にも同様に反応初期には「C」のゲッター作用により雰囲気中あるいは基材表面のOの減少が起こるものと考えられるが、C-O化合物は気体状態で排気されるために、界面に取り込まれないものと考えられる。なお、いずれも膜の場合も、図に示したAES分析の結果やその他EPMA分析では膜中にはOは検出されないが、XPS分析により数at.%のOの含有を確認している。

次に、DLC-Si/純鉄の界面に形成される鉄炭素化合物層については、現在のところその形成機構は明らかではない。鋼表面に「C」、「Si」を含むプラズマが照射され、さらに熱的非平衡物質であるDLC-Siが析出していく場合に、基材鋼種による鋼内部のカーボンポテンシャルの違い、C、Siの固溶量の違い、などが関係して鋼種によって特にCの分布が異なってくるものと考えられる。この点に関しては、鋼中の炭化物の安定性の問題も参考にしながら今後検討する必要がある。

いずれにしろ、Fig. 4.5.2の結果から、界面に膜状の鉄-炭素化合物層が形成される純鉄の場合に比較的密着性が良好であり、同様の化合物層がはっきりとは認められないSKH51の場合に密着性が劣っていることがわかった。この密着性の異なる原因に関しては、DLC-SiをC過剰なSi炭化物と考えれば、界面における鉄とSiCの接触の問題とも考えることができる（一般に鋼の内部にはSiの炭化物は熱平衡状態では存在しない）ので今後の検討が必要である。

以上のように、比較的密着性が良好な純鉄の場合には、界面に鉄-炭素化合物層が形成されていることがわかった。そこで、SKH51基材の場合にも界面に鉄-炭素化合物層を形成させることを狙って、前もってCH₄雰囲気中でプラズマ浸炭を行った後にDLC-Si膜を形成し、密着性の向上の可能性を検討した。

Fig. 4.5.4に、前プラズマ浸炭時間を5.4~43.2ks（1.5~12h）の範囲で変化させてDLC-Si膜を約2μm形成し、HRC圧痕試験を行った結果の光学顕微鏡写真を示す。5.4ks（1.5h）の前処理を行うだけで膜の剥離が圧痕の周囲だけに限定され、密着性が明らかに向上していることがわかった。さらに前処理の時間を増加させていくと圧痕周囲の剥離量が減少し、43.2ks（12h）の処理ではクラックに沿った若干の剥離のみとなった。

このように、膜形成前のCH₄雰囲気中でのプラズマ処理により密着性が向上するので、21.6ks（6h）の前処理後0.1μm程度の薄いDLC-Si膜を形成し、AESで界面の元素分布を調べた結果をFig. 4.5.5に示す。予想したように、CH₄雰囲気中でのプラズマ処理により、界面に薄い鉄-炭素化合物層が形成されていることがわかった。

なお、純鉄に同様の前処理を行った後にDLC-Si膜を形成したところ、膜は全面的に細かく剥離し、純鉄表面はくすんだ黒色でスケーリングが起こったような状態を示していた。これは、純鉄の場合には前処理を行わなくても界面には鉄-炭素化合物層が形成されるために、CH₄雰囲気中でのプラズマ処理により表面にスケーリングのような現象が起こったものと考えられる。

② DLC-Si膜の低温形成

CH₄流量を50cc/minに一定にし、Si(CH₃)₄流量を変化させた場合に形成される膜の組成変化をFig. 4.5.6に示す。473～823Kの範囲の成膜温度の変化によらず、Si(CH₃)₄流量、すなわち原料ガス中のC/Si原子比で膜組成が制御できることがわかった。

そこで、473Kおよび573Kで成膜し、黒色の外観が得られた膜のラマンスペクトルをFig. 4.5.7に示す。いずれもダイヤモンドライクカーボン特有のスペクトルが現れているが、4-2で述べたように、823Kではグラファイト化してしまう90at.%以上のC量でもダイヤモンドライクカーボンのスペクトルが得られ、低温の方がダイヤモンドライク的な結合が起りやすいことがわかった。この結果は、各種方法によるDLCの成膜で報告されている傾向と一致する^{144), 172)}。

Fig. 4.5.8に、4-3で述べたSiC_{0.4}を用いて形成した膜と比較して、これらの膜の摩擦係数の成膜温度による変化を示す。SiC_{0.4}を用いた場合、573Kの成膜では、含有C₀量の増加のために0.1～0.15程度に摩擦係数が上昇してしまう。それに対して、Si(CH₃)₄を用いて形成した膜では、573Kでも摩擦係数は0.05に保たれ、さらに473Kでも0.05の低い摩擦係数を示すことがわかった。473Kという温度は、低合金鋼の焼戻温度に近いことから、低合金鋼に対してもほとんど基材の硬度低下なしにDLC-Si膜を形成できるものと考えられる。実際に、焼入焼戻したSUJ2に成膜した結果、膜形成前の硬度HRC61.6に比較し、成膜後の硬度はHRC59.6であり、SUJ2の焼戻硬度曲線から推察して、473KでDLC-Siが成膜できることが確認できた。

現状の成膜条件でこれ以上放電出力を下げると、正規グロー放電（プラズマが陰極の一部のみに発生する放電状態）への移行や放電の停止が起こってしまうために、これ以上の成膜温度の低下は困難である。しかし、放電圧力の低下やRF（高周波）放電の利用などにより、373K程度でのDLC-Siの成膜も可能と考えられ、低合金鋼の硬度低下なしにDLC-Si膜が形成できるものと思われる。

なお、473Kで形成したDLC-Si膜の密着性をロックウェル硬度Cスケール圧痕法により評価したところ、圧痕の周囲で剝離が認められたものの、剝離面積は823Kで

形成したDLC-Si膜よりもむしろ小さく、温度の低下により大きく密着性が低下することはないものと考えられる。

DLC-Si膜の低温形成に関しては、今後さらに検討を続ける予定である。

4-5-4 結言

DLC-Si膜の鋼基材への密着性向上および低温形成を試みた結果、以下のことがわかった。

①DLC-Si膜の密着性向上

- ・DLC-Si膜の密着性はTiN、TiC膜に比べ不良であった。
- ・DLC-Si膜は、SKH51基材の場合、膜厚の増加とともに自然剥離が発生することがあったが、純鉄基材の場合には自然剥離は発生しなかった。
- ・DLC-Si膜と純鉄基材との界面には鉄-炭素化合物層が形成されていた。
- ・CH₄を含む雰囲気中での前プラズマ浸炭処理で界面に鉄-炭素化合物層を形成させることにより、SKH51基材へのDLC-Si膜の密着性を向上させることができた。

②DLC-Si膜の低温形成

- ・Si(CH₃)₄をSi原料ガスとして用いると、成膜温度の変化によらず原料ガス中のC/Si原子比で膜組成が制御でき、473Kの低温でもC ℓ を含まないDLC-Si膜を形成することができた。
- ・Si(CH₃)₄を用いて473Kおよび573Kで形成したDLC-Si膜は、823Kで形成した膜同様に、鋼相手、大気中、無潤滑で0.05の非常に低い摩擦係数を示した。

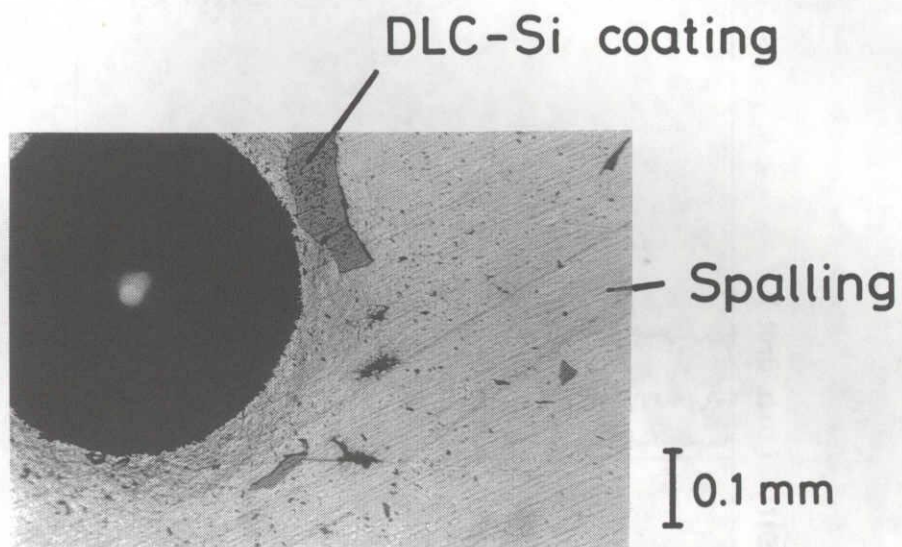


Fig.4.5.1 Optical micrograph around the indentation formed by Rockwell C scale hardness tester for the DLC-Si coating with 2 μ m thickness deposited on SKH51.

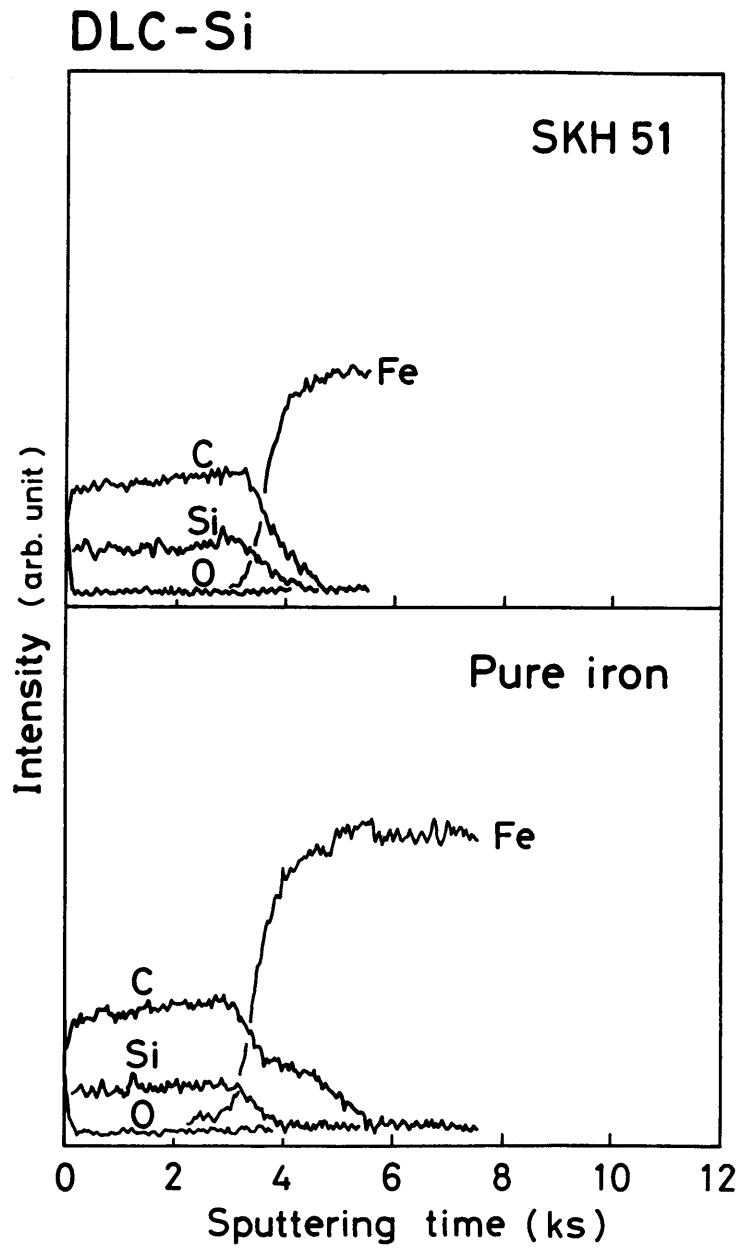


Fig.4.5.2 AES elemental depth profiles by argon sputter etching for the DLC-Si coatings deposited on SKH51 (upper) and pure iron (lower).

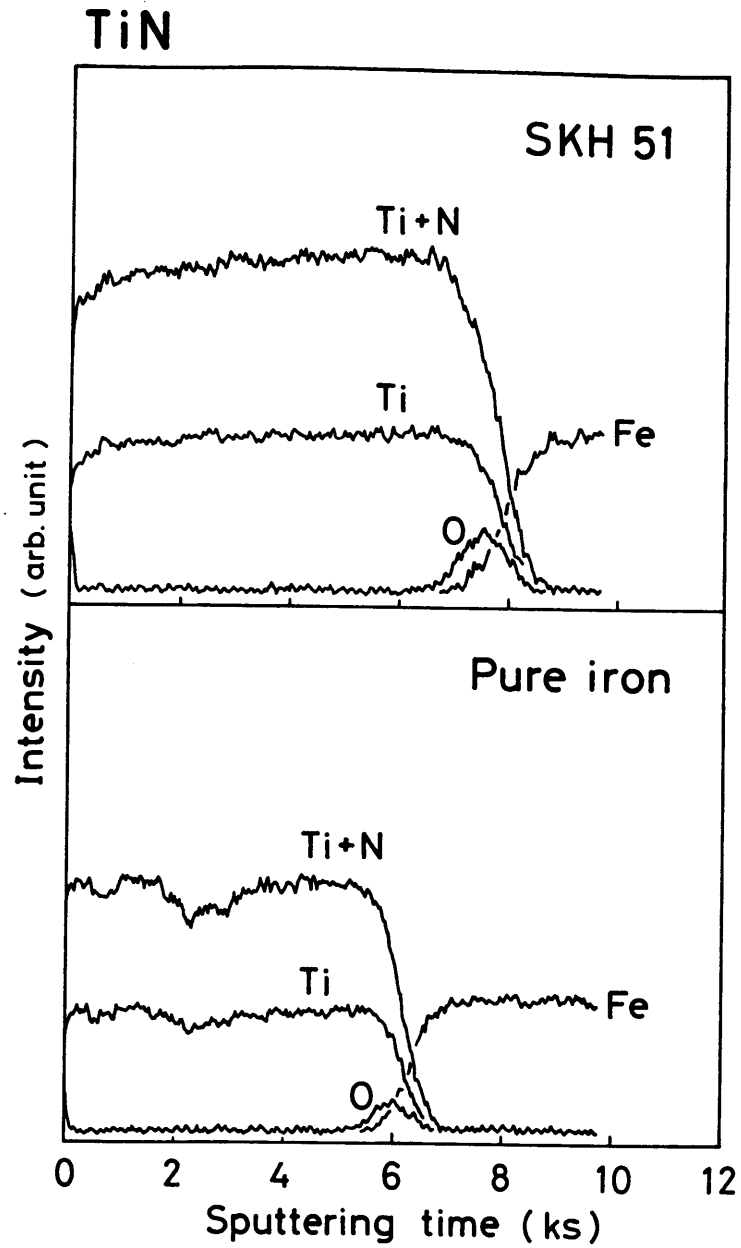


Fig.4.5.3 AES elemental depth profiles by argon sputter etching for the TiN coatings deposited on SKH51 (upper) and pure iron (lower).

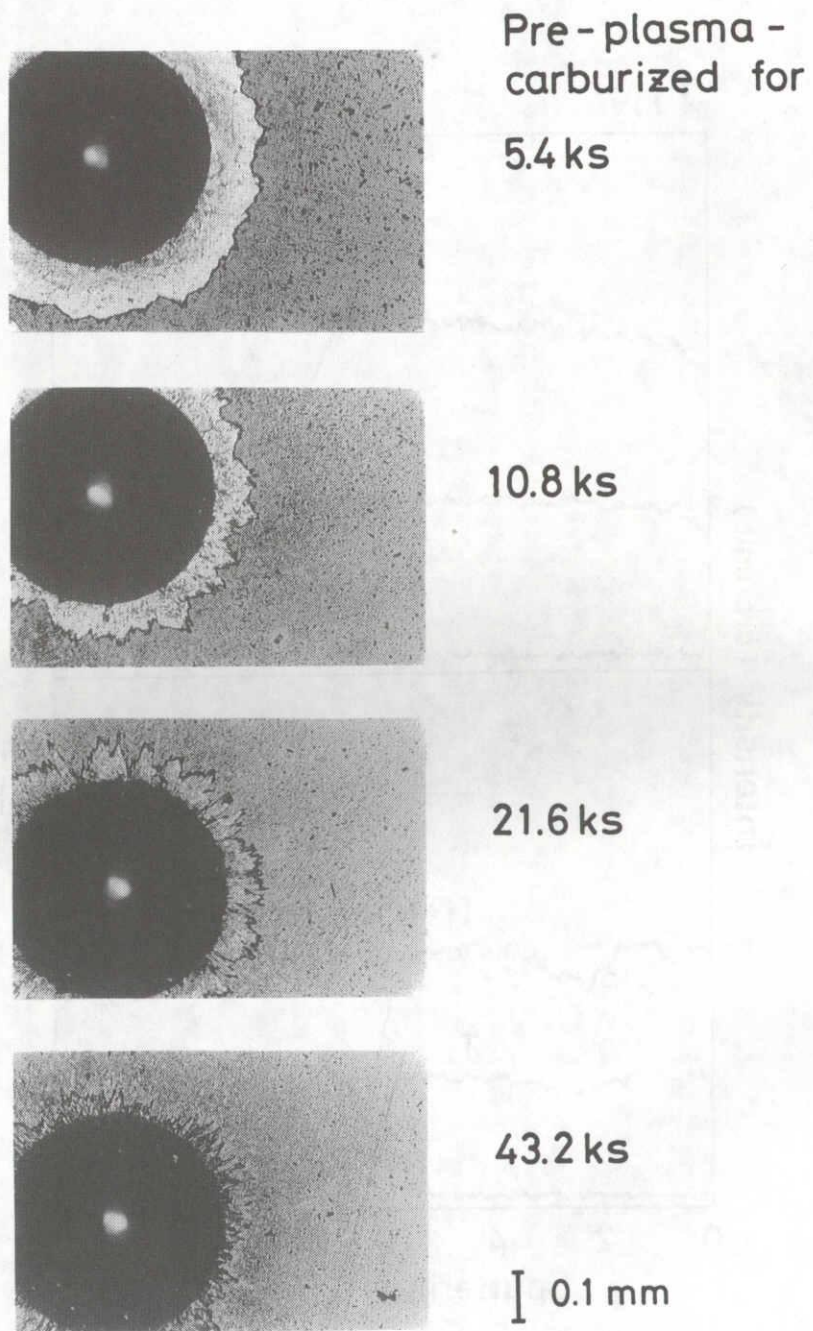


Fig.4.5.4 Optical micrographs around the indentation formed by Rockwell C scale hardness tester for the DLC-Si coating with 2 μ m thickness deposited on pre-plasma-carburized SKH51.

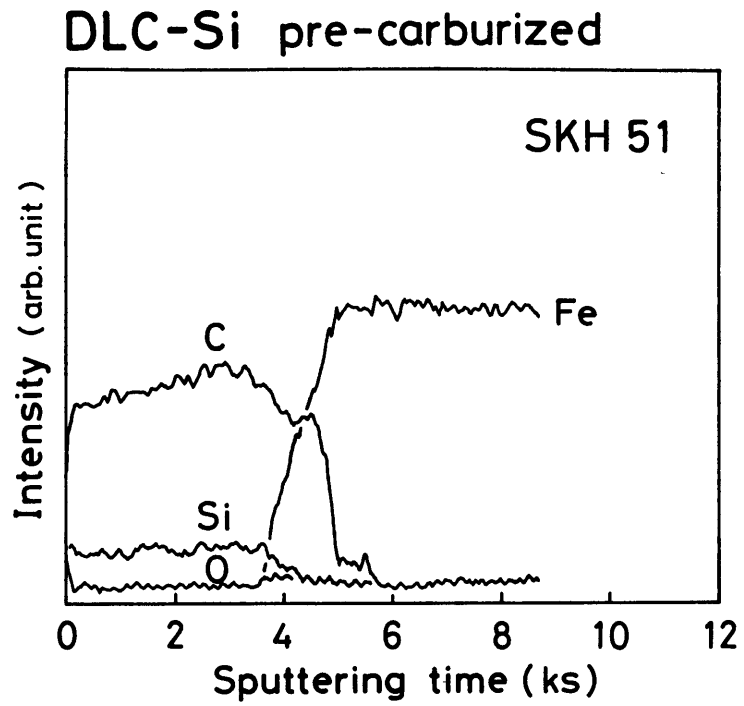


Fig.4.5.5 AES elemental depth profiles by argon sputter etching for the DLC-Si coating deposited on pre-plasma-carburized SKH51.

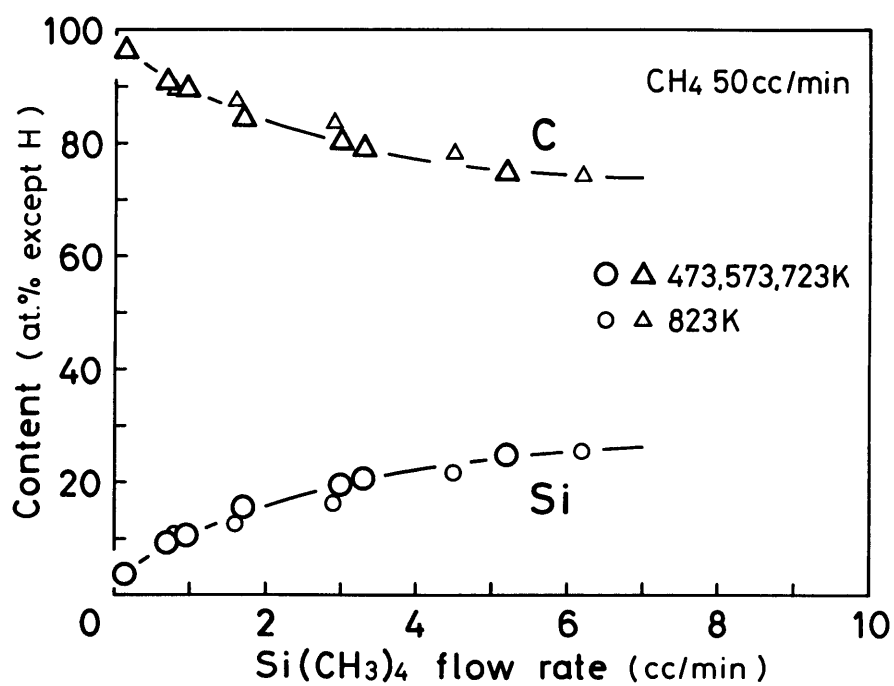


Fig.4.5.6 Change in composition excluding hydrogen measured by EPMA of the a-C-Si-H coatings deposited at different temperatures with Si(CH₃)₄ flow rate at a constant CH₄ flow rate of 50cc/min.

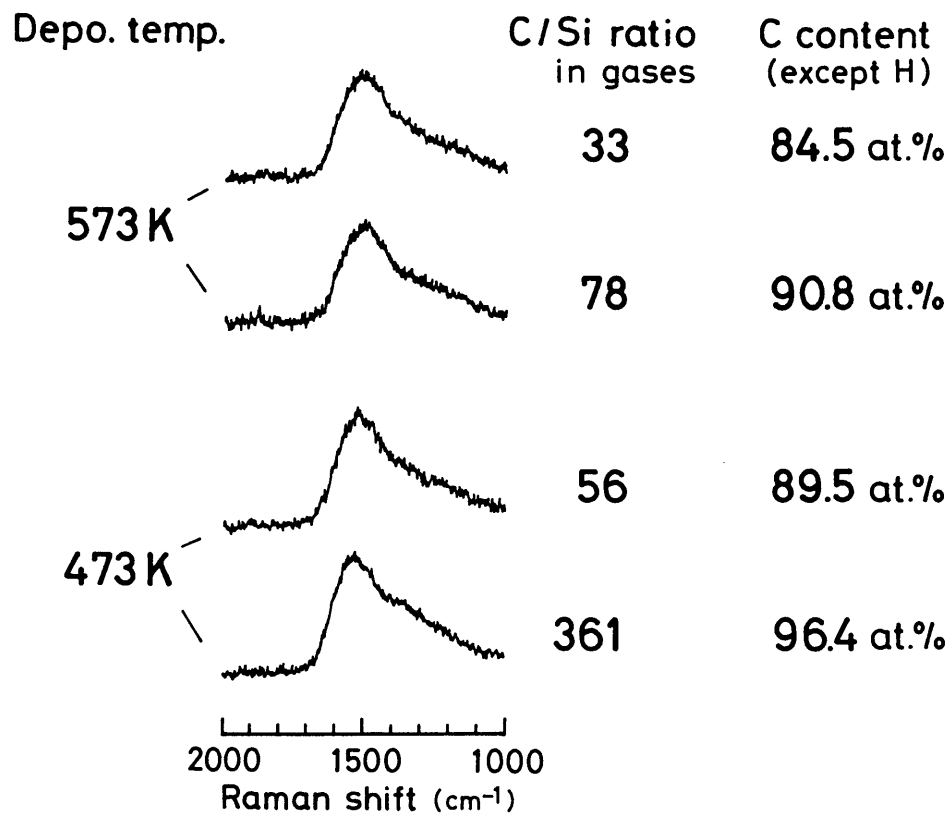


Fig.4.5.7 Laser Raman spectra of the DLC-Si coatings with over 80at.% carbon deposited at 473 and 573K.

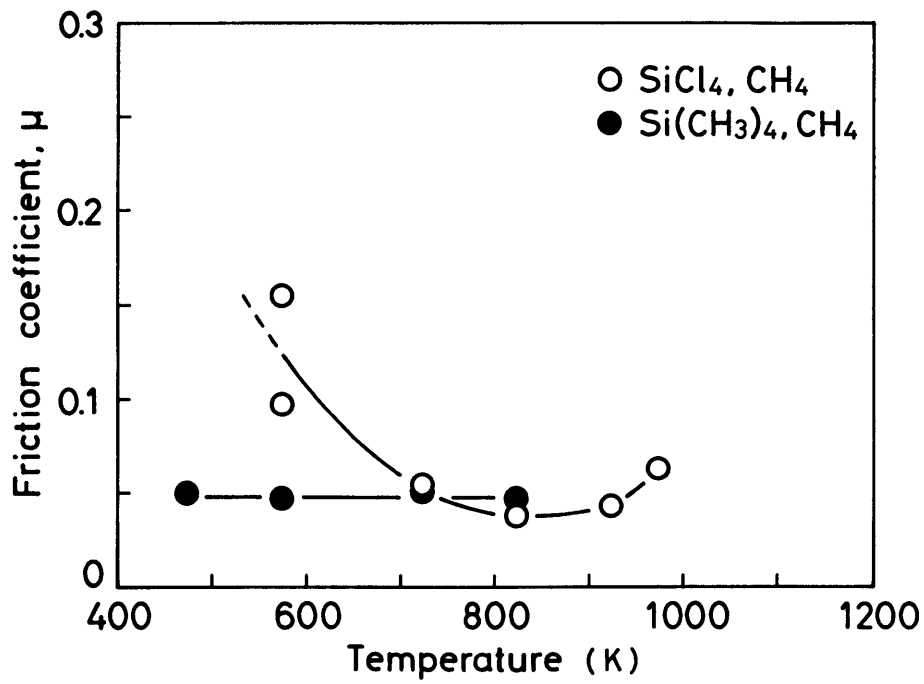


Fig.4.5.8 Dependence of friction coefficient of the DLC-Si coatings formed by different reactive gases on deposition temperature in the ball-on-disk test, (counter material, SUJ2; applied load, 6.2N; sliding velocity, 0.2m/s: unlubricated).

第5章 総括

本研究は、耐摩耗用途の鉄鋼材料表面への硬質低摩擦機能付与を目的とし、プラズマCVD法による823K以下での、TiN、TiC硬質膜およびDLC-Si（Siを含むダイヤモンドライクカーボン）硬質低摩擦膜の形成技術を開発することを目的として行った。

プラズマCVD成膜技術は、低温での膜形成が可能であり、また、熱的非平衡物質の成膜も可能である。しかも、イオンプレーティング法に代表されるPVD法に比較し、成膜の均一性に優れる特徴も有している。したがって、プラズマCVD法を用いれば、従来、CVD法やPVD法で形成されていたTiN、TiC硬質膜を、低温で均一性良く形成することが可能となる。一方、熱平衡状態では得られない、従来にない新たな特性を示す膜を形成することも可能と考えられる。

第2章では、これまで主にイオンプレーティング法やスパッタリング法といったPVD法で検討されてきたTiN硬質膜について、プラズマを利用したCVD法の低温化を検討し、成膜条件を明らかにするとともに、形成される膜の特性評価を行った。

2-1では、形成される膜の硬度に及ぼす成膜温度の影響を調べ、高速度鋼の高温焼戻温度に相当する823Kで、 $H_v 2000$ の硬質TiN膜が形成できることを明らかにした。しかし、773K以下の低温では、原料ガスのTiCl₄から取り込まれる膜中C ℓ 量が増加し、膜の硬度が低下してしまうことを見いだした。また、膜中のC ℓ の存在状態を検討した結果、大量のC ℓ を含有する膜では、X線回折によりNH₄C ℓ に対応する回折線が認められた。しかし、組成分析および状態分析の結果から判断して、成膜のままで膜中に実際にNH₄C ℓ が形成されているとは考えにくく、一つの可能性として、大気中に取り出すことによりNH₄C ℓ に変質する立方晶系の物質が生成されているものと推察された。

2-2では、TiN膜の性質に及ぼすN₂/TiCl₄ガス流量比の影響を調べた。膜の組成および硬度は同流量比によりほとんど変化しなかったが、結晶配向性および微細構造

は大きく変化することがわかった。また、膜の鋼基材との密着性も同流量比により大きく変化し、(200)配向で緻密な構造を示す膜が形成される、同流量比が約3~6の範囲で密着性が良好であることを見いだした。その密着性の変化は、膜の構造的な変化の結果であると推察された。さらに、本方法により形成されるTiN膜の密着性は、イオンプレーティング法によるTiN膜よりも良好であり、実用性に優れていることを確認した。

2-3では、2-1で述べた大量のC ℓ を含有する軟質膜の硬度回復を狙い、成膜後の真空加熱による含有C ℓ の放出に伴う膜の状態変化を調べた。823Kの真空加熱では含有C ℓ の放出は起こらず、高速度鋼の硬度低下なしに、成膜後の熱処理で膜の硬度を回復させることは不可能なことがわかった。また、973K以上の真空加熱では含有C ℓ の放出が起こったが、膜の硬度は回復せず、逆にさらに硬度が低下してしまった。その原因は、大量の含有C ℓ の放出に伴い、膜全体がポーラスな構造に変化するためと推察された。

第3章では、熱CVD法で実用化され、TiN膜よりも密着性、耐摩耗性などの実用特性が優れていると考えられるTiC硬質膜について、プラズマCVD法による成膜条件を検討した。

3-1では、TiN膜と比較しながら、形成される膜の硬度に及ぼす成膜温度の影響を調べた。TiN膜同様に、成膜温度の低下に伴う含有C ℓ 量の増加により膜の硬度が低下したが、748Kでも含有C ℓ 量の少ないHv2300の硬質膜が得られ、TiN膜と比較し、低温で硬質膜の形成が可能ながわかった。また、成膜速度も速く、膜の密着性も高いことから、実用性にも優れていることが明らかになった。

3-2では、TiC膜の性質に及ぼすCH₄/TiC ℓ ₄流量比の影響を調べ、特に、膜中に過剰に取り込まれるCの影響とその存在状態を検討した。膜の硬度は、含有C ℓ 量あるいは過剰C量の増加により低下し、膜組成により整理できることを見いだした。また、膜中の過剰なCの存在状態はグラファイトライクであり、軟質なグラファイトライクカーボンの混在によりC過剰な膜の硬度低下が起こるものと推察された。

第4章では、3-2の結果に注目し、プラズマCVD法の特徴の一つである熱的非平衡状態での反応、成膜を利用して、炭化物の化学量論組成からずれた金属と炭素の混合状態

の新規化合物膜の形成を狙い、TiN、TiC硬質膜と同様の方法でSi-C系の成膜を検討し、膜中のCの存在状態に着目しながら形成される膜の特性評価を行った。

4-1では、CH₄/SiCl₄ガス流量比を種々変化させて、823KでSi-C膜を形成し、膜の組成、硬度および結合状態の変化を調べた。同流量比の変化により、広い組成範囲のアモルファスC-Si-H膜が形成され、膜中のC量が50at.%（Hを除く組成、H含有量は同流量比によらず約40at.%で一定）以上で、Hv2300程度の硬質膜が得られることがわかった。また、膜中のSiはSi-C結合をしているが、過剰なCはダイヤモンドライクであり、同流量比を制御することにより、Siを含むダイヤモンドライクカーボン（DLC-Si）膜が形成できることが明らかになった。

4-2では、本方法によりダイヤモンドライクカーボン（DLC）を成分とする硬質膜が形成できることから、その摩擦係数に着目し、アモルファスC-Si-H膜の摩擦摩耗特性をボールオンディスク試験法により、鋼などを相手材として、大気中、無潤滑で評価した。摩擦係数は、C含有量、言い換えればCの結合状態により大きく変化し、C含有量約60at.%（Hを除く組成、以下同様）のa-Si_xC_{1-x}膜では約0.43、85at.%以上のGLC-Si（Siを含むグラファイトライクカーボン）膜では約0.1であったが、C含有量約70～85at.%のDLC-Si膜では0.05以下の極めて低い摩擦係数を示すことがわかった。この摩擦係数は、TiN膜の1/10以下、TiC膜の1/5であり、低摩擦で知られるDLC膜と比較しても1/5～1/3の低い値であった。また、DLC-Si膜の摩擦係数は、荷重、速度、距離および相手材依存性いずれも小さく、膜自体および相手材の摩耗量も少なかった。

4-3では、DLC-Si膜の低摩擦機構を調べるために、まず膜中に含まれるHおよびClの影響、ならびに含有Cの結合状態の影響を調べた。真空加熱により含有H量を半減させた膜では、摩擦係数が不安定になる現象が現れたが、含有Hの影響を分離して考察することは困難であった。一方、Si(CH₃)₄を用いて形成したClを含まないDLC-Si膜も0.05の低摩擦係数を示し、含有Clが低摩擦の原因ではないことが明らかとなり、むしろ、低温で形成した含有Clの多い膜では摩擦係数が上昇することがわかった。また、真空加熱により膜中のCがグラファイト化したDLC-Si膜や、Ti、Geを含むグラファイトライクカーボン膜は0.2の摩擦係数を示し、ダイヤモンドライクカーボ

ンの存在が低摩擦に重要であることが明らかになった。

4-4では、DLC-Si膜の摩擦係数の摺動雰囲気による変化と摺動生成物に着目し、DLC膜と比較して、その低摩擦要因を検討した。DLC-Si膜は、低真空中を除き、大気中、乾燥ガス雰囲気中いずれにおいても0.05程度の低摩擦係数を示し、応用範囲が広いことが明らかになった。摺動付着物を分析した結果、DLC-Si膜には摺動雰囲気により2種類の低摩擦機構が存在するものと推察された。すなわち、乾燥ガス雰囲気中では、DLC膜と同様に、摺動によるHを含むグラファイトライクカーボンの生成と付着により低摩擦を発現するものと考えられる。一方、大気中では、摺動により含有Siが酸化し、大気中の水分が吸着することによりシリカコロイド状の物質が生成され、そのシリカコロイド表面の薄い水膜が関連した流体潤滑的機構により低摩擦を発現するものと考えられる。

4-5では、DLC-Si膜を鉄鋼材料に形成する際の問題点である密着性と、低合金鋼への適用拡大に着目し、DLC-Si膜の密着性向上と低温形成を検討した。DLC-Si膜のSKH51基材への密着性は、TiN、TiC膜に比べ不良であったが、一種の前プラズマ浸炭処理を行い、鋼表面に薄い鉄-炭素化合物層を形成させることにより、密着性を向上させることができた。また、Si原料ガスとしてSi(CH₃)₄を用いることにより、473Kの低温でも含有C ℓ を含まない膜の形成が可能となり、焼入れした低合金鋼の硬度低下をほとんど起こさずにDLC-Si膜が形成できることがわかった。473KでSUJ2に形成したDLC-Si膜は、823Kで形成した膜同様に、大気中、無潤滑で0.05の極めて低い摩擦係数を示した。

以上のように、本研究の結果、プラズマCVD法により高速度鋼の高温焼戻温度以下で、良好な特性を示すTiN、TiC硬質膜が形成できることが明らかになり、また、これまではない新たな硬質低摩擦膜としてDLC-Si膜が形成できることがわかった。

本研究では、膜の生成過程については検討しなかった。しかし、1-2で述べたように、プラズマCVDの反応過程は非常に複雑であり、いくつかの方法でプラズマ診断を試みた最近の研究でも実際の成膜反応を把握するまでには至っていない^{65), 67)}。プラズマCVD技術を理解する上でも反応過程を把握することは重要であり、今後各種方法によるプラ

プラズマ反応空間の診断と膜表面での成膜過程の解析が必要であろう。

プラズマCVD法によるTiN, TiC硬質膜形成技術は、同様の技術であるイオンプレーティング法に比較し、成膜の均一性の点で優れていると考えられるため、実用化への期待が大きい。しかし、硬質膜形成の実用化は最近始まったばかりであり、しかも、まだプラズマCVDの特徴である成膜の均一性（つきまわり性）を十分に活かしているとは言えない状況のようである^{173)~175)}。本研究では、普遍的な解釈が困難なために成膜の均一性に関しては触れなかったが、1-2で述べたように、プラズマCVDでは粘性流的な反応ガスの流れの制御が重要であり、Laimerらの指摘⁶³⁾を待つまでもなく、均一な成膜を行うためにはガスの流れの制御が必要不可欠である。今後、ガスの流れを制御した大量均一処理技術が開発され、プラズマCVD法によるTiN, TiC膜形成の実用化が進展することを期待したい。

一方、DLC-Si膜は、鋼などを相手材として、大気中、無潤滑で0.05という極めて低い摩擦係数を示す硬質膜として、これまでの炭化物、窒化物といった硬質膜にはない優れた特徴を有しており、しかも、473Kでの成膜も可能である。また、膜の特性には不明な点も多いが、固体潤滑膜として摺動部材などに適用した場合、高い耐摩耗性を示し、しかも低摩擦化が可能な膜として、優れた実用特性を示すものと考えられる。今後、膜の特性を把握しながら、実用化の可能性を検討していきたい。

参考文献

- 1) W. Schintlmeister and O. Pacher, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12(1975)753.
- 2) W. Ruppert, *Thin Solid Films*, 40(1977)27.
- 3) H. O. Pierson, *Thin Solid Films*, 40(1977)41.
- 4) 新井透, 水谷正義, 小松登, *日本金属学会誌*, 39(1975)247.
- 5) 新井透, 藤田浩紀, 水谷正義, 小松登, *日本金属学会誌*, 40(1976)925.
- 6) D. M. Mattox, *J. Vac. Sci. Technol.*, 10(1973)47.
- 7) R. F. Bunshah, *Thin Solid Films*, 107(1983)21.
- 8) N. J. Archer, *Wear*, 48(1978)237.
- 9) E. Randich, *Thin Solid Films*, 72(1980)517.
- 10) K. Sugiyama, S. Pac, Y. Takahashi and S. Motojima, *J. Electrochem. Soc.*, 122(1975)1545.
- 11) R. Morancho, G. Constant and J. J. Ehrhardt, *Thin Solid Films*, 77(1981)155.
- 12) A. Kaloyeros, M. Hoffman and W. S. Williams, *Thin Solid Films*, 141(1986)237.
- 13) P. J. Martin, D. R. McKenzie, R. P. Netterfield, P. Swift, S. W. Filipczuk, K. H. Müller, C. G. Pacey and B. James, *Thin Solid Films*, 153(1987)91.
- 14) Y. S. Kuo, R. F. Bunshah and D. Okrent, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(1986)397.
- 15) S. Veprek, *Surf. Coat. Technol.*, 43/44(1990)154.
- 16) H. E. Hintermann, *J. Vac. Sci. Technol.*, B2(1984)816.
- 17) Y. Enomoto and D. Tabor, *Proc. R. Soc. Lond.*, A373(1981)405.
- 18) W. A. Yarbrough and R. Messeir, *Science*, 247(1990)688.
- 19) K. Enke, H. Dimigen and H. Hübsch, *Appl. Phys. Lett.* 36(1980)291.
- 20) 早川保昌, 松本修, *プラズマ化学とその応用*, 裳華房, 1971.
- 21) T. Motohiro, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(1986)189.
- 22) A. I. Kingon, L. J. Lutz, P. Liaw and R. F. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(1983)558.
- 23) 菅野卓雄, *半導体プラズマプロセス技術*, 産業図書, 1980, p. 52.
- 24) 平井敏雄, 新原皓一, 林真輔, *セラミックス*, 13(1978)861.

- 25) 小沼光晴, プラズマと成膜の基礎, 日刊工業新聞社, 1986, p. 151, 158.
- 26) 山田千櫨, 井上元, 鷺田伸明, 真空, 31(1988)195.
- 27) 秦伸宏, 真空, 31(1988)208.
- 28) 堤井信力, 真空, 31(1988)214.
- 29) 橘邦英, 応用物理, 56(1987)978.
- 30) 橘邦英, 松井安次, 真空, 31(1988)179.
- 31) K. Tanaka and A. Matsuda, Mater. Sci. Reports, 2(1987)139.
- 32) A. Matsuda and K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, 97/98(1987)1367.
- 33) 市川幸美, 応用物理, 55(1986)219.
- 34) A. R. Reinberg, Extend. Abst. Electrochem. Soc. Meet, Vol. 74-1, 1974, p. 6.
- 35) R. S. Rosler, W. C. Benzing and J. Baldo, Solid State Technol, 19(1976)45.
- 36) H. Y. Kumagai, Proc. 9th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, Pennington, NJ, 1984, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1984, p. 189.
- 37) W. L. Johnson, Solid State Technol., 26(1983)191.
- 38) 中村昇, 渡部嘉, 小沼光晴, 高木秀雄, 真空, 29(1986)415.
- 39) F. J. Hazlewood and P. C. Iordanis, Proc. Int. Conf. Ion Plating and Applied Techniques, Edinburgh, 1977, CEP Consultants, Edinburgh, 1977, p. 243.
- 40) M. Konuma, Y. Kanzaki and O. Matsumoto, J. Less-Common Met., 75(1980)1.
- 41) N. J. Archer, Thin Solid Films, 80(1981)221.
- 42) N. Kikuchi, Y. Oosawa and A. Nishiyama, Proc. 9th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, Pennington, NJ, 1984, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1974, p. 728.
- 43) Li Shizhi, Wu Huang, Yang Hongshun and Wang Zhongshu, Plasma Chem. Plasma Process., 4(1984)147.
- 44) 舟木義行, 松沢正, 黄燕清, 金属表面技術, 35(1984)595.
- 45) Li Shizhi and Yang Hongshun, in C. J. Timmermans (ed.), Proc. 7th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Eindhoven, 1985, IUPAC, 1985, p. 68.
- 46) 真壁遼治, 青木正樹, 望月昭一, 木村三郎, 中島貞夫, 田畑収, 真空, 28(1985)443.

- 47) K. -T. Rie, Th. Lampe and S. Strömke, *Z. Werkstofftech.*, 17(1986)109.
- 48) P. Mayr and H. -R. Stock, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(1986)2726.
- 49) R. Makabe, S. Nakajima, O. Tabata and M. Aoki, *Thin Solid Films*, 137(1986)L49.
- 50) M. R. Hilton, L. R. Narasimhan, S. Nakamura, M. Salmeron and G. A. Somorjai, *Thin Solid Films*, 139(1986)247.
- 51) M. R. Hilton, A. M. Middlebrook, G. Rodrigues, M. Salmeron and G. A. Somorjai, *J. Vac. Sci., Technol.*, A4(1986)2797.
- 52) 真壁遼治, 河村新吾, 望月昭一, 田畑収, *真空*, 29(1986)396.
- 53) M. R. Hilton, G. J. Vandentop, M. Salmeron and G. A. Somorjai, *Thin Solid Films*, 154(1987)377.
- 54) Li Shizhi and Xu Xiang, in K. Akashi and A. Kinbara (eds.), *Proc. 8th Int. Symp. on Plasma Chemistry*, Tokyo, 1987, IUPAC, 1987, p. 1172.
- 55) 木村三郎, 小林憲司, 望月昭一, 真壁遼治, 田畑収, *真空*30(1987)454.
- 56) F. H. M. Sanders and G. Verspui, *Thin Solid Films*, 161(1988)L87.
- 57) M. R. Hilton, M. Salmeron and G. A. Somorjai, *Thin Solid Films*, 167(1988)L31.
- 58) 鎌田喜一郎, 白井可隆, 山本勉, *真空*, 31(1988)841.
- 59) D. H. Jang, J. S. Chun and J. G. Kim, *J. Vac. Sci. Technol.*, A7(1989)31.
- 60) D. H. Jang, J. S. Chun and J. G. Kim, *Thin Solid Films*, 169(1989)57.
- 61) J. Laimer, H. Störi and P. Rödhammer, *J. Vac. Sci. Technol.*, A7(1989)2952.
- 62) N. J. Ianno, A. U. Ahmed and E. Englebert, *J. Electrochem. Soc.*, 136(1989)276.
- 63) J. Laimer, H. Störi and P. Rödhammer, *Thin Solid Films*, 191(1990)77.
- 64) Li Shizhi, Zhao Cheng, Xu Xiang, Shi Yulong, Yang Hongshun, Xie Yan and Huang Wu, *Surf. Coat. Technol.*, 43/44(1990)1007.
- 65) 柴田尚, 石井芳朗, 小林邦明, *日本金属学会誌*, 54(1990)1112.
- 66) H. -R. Stock, H. Berndt and P. Mayr, *Surf. Coat. Technol.*, 46(1991)15.
- 67) K. -T. Rie and J. Wöhle, *Mater. Sci. Eng.*, A139(1991)37.
- 68) K. -T. Rie and A. Gebauer, *Mater. Sci. Eng.*, A139(1991)61.

- 69) Ch. Täschner, A. Leonhardt, M. Schönherr, E. Wolf and J. Henke, *Mater. Sci. Eng.* , A139 (1991)67.
- 70) S. J. Bull, P. R. Chalker, C. F. Ayres and D. S. Rickerby, *Mater. Sci. Eng.* , A139(1991)71.
- 71) F. H. M. Sanders, *Mater. Sci. Eng.* , A139(1991)85.
- 72) J. Michalski and T. Wierzchon, *Mater. Sci. Eng.* , A140(1991)499.
- 73) H. Freller and H. P. Lorenz, *Mater. Sci. Eng.* , A140(1991)534.
- 74) S. Aisenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.* , 42(1971)2953.
- 75) Hsiao-chu Tsai and D. B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol.* , A5(1987)3287.
- 76) J. C. Angus and C. C. Hayman, *Science*, 241(1988)913.
- 77) D. A. Anderson, *Philos. Mag.* , 35(1977)17.
- 78) S. M. Ojha, H. Norström and D. McCulluch, *Thin Solid Films*, 60(1979)213.
- 79) B. Meyerson and F. W. Smith, *J. Non-Cryst. Solids*, 35/36(1980)435.
- 80) T. Mori and Y. Namba, *J. Vac. Sci. Technol.* , A1(1983)23.
- 81) A. Bubbenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidl, *J. Appl. Phys.* 54(1983)4590.
- 82) F. W. Smith, *J. Appl. Phys.* 55(1984)764.
- 83) Z. Has, S. Mitura, M. Clapa and J. Szmids, *Thin Solid Films*, 136(1986)161.
- 84) R. Memming, *Thin Solid Films*, 143(1986)279.
- 85) M. Ham and K. A. Lou, *J. Vac. Sci. Technol.* , A8(1990)2143.
- 86) S. Aisenberg and R. Chabot, *J. Vac. Sci. Technol.* , 10(1973)104.
- 87) S. M. Ojha and L. Holland, *Thin Solid Films*, 40(1977)L31.
- 88) H. Dimigen and H. Hübsch, *Philips Tech. Rev.* , 41(1983/84)186.
- 89) H. Dimigen, H. Hübsch and R. Memming, *Appl. Phys. Lett.* , 50(1987)1056.
- 90) S. Miyake, I. Sugimoto and R. Kaneko, *Proc. Japan Int. Tribology Conf.* , Nagoya, 1990, Japanese Society of Tribologists, Tokyo, 1990, p. 25.
- 91) T. Hioki, A. Itoh, S. Hibi and J. Kawamoto, in C. J. McHargue, R. Kossowsky and W. O. Hofer (eds.), *Structure-Property Relationships in Surface-Modified Ceramics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, p. 303.
- 92) T. Hioki, Y. Itoh, A. Itoh, S. Hibi and J. Kawamoto, *Surf. Coat. Technol.* , 46(1991)233.

- 93) G. V. Samsonov and I. M. Vinitiskii, Handbook of Refractory Compounds, Plenum, New York, 1980, p. 295, p. 294.
- 94) T. Arai, H. Fujita and K. Oguri, Proc. 6th Int. Conf. on Ion and Plasma Assisted Techniques, Brighton, 1987, CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 1987, p. 196.
- 95) 石井芳朗, 大津英彦, 小林邦明, 日本セラミックス協会, 1991, 第4回秋季シンポジウム講演予稿集, 1991, p. 364.
- 96) J. M. Molarius, A. S. Korhonen and E. O. Ristolainen, J. Vac. Sci. Technol., A3(1985) 2419.
- 97) K. G. Stjernberg, H. Gass and H. E. Hintermann, Thin Solid Films, 40(1977)81.
- 98) L. I. Johansson, P. M. Stefan, M. L. Shek and A. N. Christensen, Physical Review B, 22 (1980)1032.
- 99) J. -E. Sundgren and H. T. G. Hentzell, J. Vac. Sci. Technol., A4(1986)2259.
- 100) W. S. Williams, Mater. Sci. Eng., A105/106(1988)1.
- 101) J. -E. Sundgren, B. -O. Johansson and S. -E. Karlsson, Thin Solid Films, 105(1983) 353.
- 102) J. -E. Sundgren, B. -O. Johansson, S. -E. Karlsson and H. T. G. Hentzell, Thin Solid Films, 105(1983)367.
- 103) J. -E. Sundgren, B. -O. Johansson, H. T. G. Hentzell and S. -E. Karlsson, Thin Solid Films, 105(1983)385.
- 104) T. Arai, H. Fujita and M. Watanabe, Thin Solid Films, 154(1987)387.
- 105) 金森周一, 真空, 29(1986)418.
- 106) 王東冬, 村田英昭, 沖猛雄, 表面技術, 41(1990)382.
- 107) J. E. Greene and J. L. Zilko, Surf. Sci., 72(1978)109.
- 108) A. Pan and J. E. Greene, Thin Solid Films, 97(1982)79.
- 109) U. Helmersson, B. -O. Johansson, J. -E. Sundgren, , H. T. G. Hentzell and P. Billgren, J. Vac. Sci. Technol., A3(1985)308.
- 110) L. Hultman, H. T. G. Hentzell, J. -E. Sundgren, B. -O. Johansson and U. Helmersson, Thin Solid Films, 124(1985)163.

- 111) D. S. Rickerby and S. J. Bull, Surf. Coat. Technol., 39/40(1989)315.
- 112) B. Wendler, Thin Solid Films, 141(1986)223.
- 113) B. Wendler and K. Jakubowski, J. Vac. Sci. Technol., A6(1988)93.
- 114) B. M. Kramer and P. K. Judd, J. Vac. Sci. Technol., A3(1985)2439.
- 115) F. Teyssandier, M. Ducarroir and C. Bernard, J. Less-Common Met., 78(1981)269.
- 116) W. R. Stowell, Thin Solid Films, 22(1974)111.
- 117) T. Obata, H. Aida, Y. Hirohata, M. Mohri and T. Yamashina, J. Nucl. Mater., 103(1981) 283.
- 118) T. Shikama, H. Araki, M. Fujitsuka, M. Fukutomi, H. Shinno and M. Okada, Thin Solid Films, 106(1983)185.
- 119) M. Yoshikawa, Mater. Sci. Forum, 52/53(1989)365.
- 120) R. P. Elliott, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1965, p. 227, p. 215.
- 121) G. V. Samsonov, High-Temperature Materials, No. 2, Properties Index, Plenum Press, New York, 1964, p. 61, p. 187, p. 285.
- 122) Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto and Y. Hamakawa, J. Appl. Phys., 53(1982)5273.
- 123) 井村健, アモルファス薄膜の評価(表面・薄膜分子設計シリーズ8), 共立出版, 1989, p. 52.
- 124) 嶋田寿一, 片山良史, 宇佐美勝久, 応用物理, 48(1979), 1200.
- 125) 斎藤順雄, 田中孝彦, 山田武志, 仲秋勇, 山口十六夫, 真空, 29(1986)251.
- 126) 瀬高信雄, 第44回金属表面アカデミック研究会討論会講演概要, 金属表面技術協会, 1986, p. 1.
- 127) 林司, 福田真央, 立花弘行, 広瀬全孝, 1986年(昭和61年)春季第33回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 1986, p. 286.
- 128) 岩佐美喜男, 木下実, 窯業協会誌, 95(1987)899.
- 129) M. Kohzaki, K. Higuchi, S. Noda and K. Uchida, submitted to J. Mater. Res.
- 130) A. Imamura, T. Tsukanoto, K. Shibuki and S. Takatsu, Surf. Coat. Technol., 36(1988) 161.

- 131) 日本潤滑学会編, 改訂版潤滑ハンドブック, 養賢堂, 1987, p. 82, p. 368.
- 132) T. Miyazawa, S. Misawa, S. Yosida and S. -I. Gonda, *J. Appl. Phys.*, 55(1984)188.
- 133) N. Savvides and B. Window, *J. Vac. Sci. Technol.*, A3(1985)2386.
- 134) J. Ishikawa, Y. Takeiri, K. Ogawa and S. Takagi, *J. Appl. Phys.*, 61(1987)2509.
- 135) S. Kasi, H. Kang and J. W. Rabalais, *Phys. Rev. Lett.*, 59(1987)75.
- 136) A. Anttila, J. Koskinen, R. Lappalainen, J. -P. Hirvonen, D. Stone and C. Paszkiet, *Appl. Phys. Lett.*, 50(1987)132.
- 137) J. -P. Hirvonen, J. Koskinen, A. Anttila, R. Lappalainen, R. O. Toivanen, E. Arminen and M. Trkula, *Wear*, 141(1990)45.
- 138) J. -P. Hirvonen, R. Lappalainen, J. Koskinen, A. Anttila, T. R. Jevis and M. Trkula, *J. Mater. Res.*, 5(1990)2524.
- 139) R. Memming, H. J. Tolle and P. E. Wierenga, *Thin Solid Films*, 143(1986)31.
- 140) D. C. Green, D. R. McKenzie and P. B. Lukins, *Mater. Sci. Forum*, 52/53(1989)103.
- 141) F. M. Kustas, M. S. Misra, D. F. Shepard and J. F. Froechtenigt, *Surf. Coat. Technol.*, 48(1991)113.
- 142) A. Grill, V. Patel and B. S. Meyerson, *J. Mater. Res.*, 5(1990)2531.
- 143) W. Dworschak, R. Kleber, A. Fuchs, B. Scheppat, G. Keller, K. Jung and H. Ehrhardt, *Thin Solid Films*, 189(1990)257.
- 144) M. Okada, T. Kono, K. Tanaka, M. Sato and K. Fujimoto, *Surf. Coat. Technol.*, 47(1991) 233.
- 145) S. Miyake, S. Takahashi, I. Watanabe and H. Yoshihara, *ASLE Trans.*, 30(1987)121.
- 146) S. Jahanmir, D. E. Deckman, L. K. Ives, A. Feldman and E. Farabauch, *Wear*, 133(1989)73.
- 147) 石井晴逸, 八木優, 小林正樹, 津谷裕子, 日本潤滑学会トライボロジー会議予稿集(東京 1991-5)1991, P. 461.
- 148) 松永正久監修, 津谷裕子編集, 固体潤滑ハンドブック, 幸書房, 1978, p. 126.
- 149) M. N. Gardos and B. L. Soriano, *J. Mater. Res.*, 5(1990)2599.
- 150) K. Miyoshi, J. J. Pouch and S. A. Alterovitz, *Mater. Sci. Forum*, 52/53(1989)645.
- 151) I. Sugimoto and S. Miyake, *Appl. Phys. Lett.*, 56(1990)1868.

- 152) 池浩, トライボロジスト, 36(1991)95.
- 153) Z. Feng and J. E. Field, Surf. Coat. Technol., 47(1991)631.
- 154) D. Tabor, in J. E. Field (ed.), The Properties of Diamond, Academic Press, London, 1979, Chapter 10, p. 325.
- 155) D. H. Buckley, Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication, Elsevier, Amsterdam, 1981, p. 318.
- 156) M. Casey and J. Wilks, J. Phys., D6(1973)1772.
- 157) B. Samuels and J. Wilks, J. Mater. Sci., 23(1988)2846.
- 158) 日置辰視, 野田正治, 磯谷彰男, 表面科学, 12(1991)19.
- 159) 奥村公平, 許斐一郎, 日置辰視, 日本潤滑学会トライボロジー会議予稿集(福岡1991-11)1991, P. 215.
- 160) 須佐匡裕, 後藤和弘, 日本金属学会会報, 27(1988)266.
- 161) H. Tomizawa and T. E. Fischer, ASLE Trans., 30(1987)41.
- 162) 佐々木信也, 潤滑, 33(1988)620.
- 163) 水原和行, S. M. Hsu, 日本潤滑学会トライボロジー会議予稿集(東京1991-5), 1991, p. 601.
- 164) 李同生, 林洋一郎, 久住美朗, 日本潤滑学会トライボロジー会議予稿集(東京1991-5) 1991, P. 605.
- 165) 李同生, 林洋一郎, 久住美朗, 日本潤滑学会トライボロジー会議予稿集(福岡1991-10) 1991, P. 99.
- 166) 竹田博光編, セラミックコーティング, 日刊工業新聞社, 1988, p. 93.
- 167) L. F. Albright and T. C. Tasi, in L. F. Albright, B. L. Crynes and W. H. Corcoran (eds), Pyrolysis: Theory and Industrial Practice, Academic Press, New York, 1983, Chap. 10, p. 233.
- 168) T. P. Ong and R. P. H. Chang, Appl. Phys. Lett., 58(1991)358.
- 169) J. Koskinen, J. Appl. Phys., 63(1988)2094.
- 170) M. Lelogeais and M. Ducarroir, Thin Solid Films, 197(1991)257.
- 171) M. Lelogeais and M. Ducarroir, Surf. Coat. Technol., 48(1991)121.

- 172) B. Meyerson and F. Smith, *J. Non-Cryst. Solids*, 35/36(1980)435.
- 173) 小栗和幸, 新井透, *ジョイテック*, Vol. 5, No. 10, 1989, p. 73.
- 174) 河田一喜, *金属臨時増刊号*, 1989年, 4月, p. 25.
- 175) U. König, R. Tabersky and H. van den Berg, *Surf. Coat. Technol.*, 50(1991)57.

本研究に関する公表論文と関連する章

- 1) Plasma-assisted chemical vapor deposition of TiN and TiC on steel: properties of coatings. (第2章, 第3章)
T. Arai, H. Fujita and K. Oguri, *Thin Solid Films*, 165(1988)139-148.
- 2) プラズマCVD法によるTiN被覆層の硬度におよぼす含有C量の影響. (第2章)
小栗和幸, 藤田浩紀, 新井透, *表面技術*, 40(1989)539-542.
- 3) プラズマCVD法によるTiC被覆層の硬度におよぼす含有C量および過剰C量の影響. (第3章)
小栗和幸, 新井透, *表面技術*, 40(1989)1107-1111.
- 4) Effect of excess carbon on the hardness of Si-C and Ti-C coatings formed by plasma-assisted chemical vapor deposition. (第3章, 第4章)
K. Oguri and T. Arai, *Thin Solid Films*, 186(1990)L29-L31.
- 5) Low friction coatings of diamond-like carbon with silicon prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition. (第4章)
K. Oguri and T. Arai, *Journal of Materials Research*, 5(1990)2567-2571.
- 6) Effect of N₂-to-TiCl₄ flow rate ratio on the properties of TiN coatings formed by d. c. discharge plasma-assisted chemical vapor deposition. (第2章)
K. Oguri, H. Fujita and T. Arai, *Thin Solid Films*, 195(1991)77-88.
- 7) Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition. (第4章)
K. Oguri and T. Arai, *Surface and Coatings Technology*, 47(1991)710-721.
- 8) Friction coefficient of Si-C, Ti-C and Ge-C coatings with excess carbon formed by plasma-assisted chemical vapor deposition. (第4章)
K. Oguri and T. Arai, *Thin Solid Films*, 208(1992)158-160.
- 9) Two different low friction mechanism of diamond-like carbon with silicon coatings formed by plasma-assisted chemical vapor deposition. (第4章)
K. Oguri and T. Arai, *Journal of Materials Research*, 7(1992)No. 6, in press. .

謝辞

本論文をまとめるに際し、終始ご懇切なご指導を賜った、名古屋工業大学教授工学博士 浅野 滋先生に心より厚くお礼申し上げます。

また、多くの有益なご教示をいただいた、名古屋工業大学教授工学博士宮崎 亨先生、同大学教授工学博士 大橋照男先生ならびに同大学教授理学博士 丸野重雄先生に深くお礼申し上げます。

本研究は、株式会社豊田中央研究所において実施されたものであり、本研究の機会を与えていただくとともに、始終ご高配をいただいた、理学博士 森本英武代表取締役所長、理学博士 上垣外修己取締役副所長ならびに工学博士 大林幹男取締役部長に厚くお礼申し上げます。

本研究を遂行するに際し、始終ご指導とご鞭撻をいただいた、株式会社豊田中央研究所工学博士 新井 透顧問に心よりお礼申し上げます。

また、本研究の遂行に際し、始終ご教示と激励をいただいた、株式会社豊田中央研究所工学博士 団野 敦副部長、工学博士 松居正夫次長、工学博士 藤田浩紀部員ならびに太刀川英男グループリーダー、および元株式会社豊田中央研究所工学博士 中村元志様に厚くお礼申し上げます。

さらに、本研究を実施するにあたり、種々ご助言、ご討論およびご協力をいただいた、株式会社豊田中央研究所表面改質研究室、薄膜・表面研究室、加速器応用研究室ならびに分析部の皆様をはじめ、多くの研究所員の方々に厚く感謝致します。