

〔論文〕

炭素イオンビームによる材料の表面改質

甫足 邦生*1・遠藤 恒*1・中村 美紗*2・石山 和真*3・蓮山 寛機*2

Carbon-Ion-Beam Induced Surface Modification of Materials

Kunio HOASHI, Hisashi ENDO, Misa NAKAMURA
Kazuma ISHIYAMA and Hiroki HASUYAMA

Abstract

To improve the properties of materials, carbon and carbide thin films were prepared by using the ion beam assisted deposition (IBAD) method, in which the deposition of high purity metallic materials as Ti and Cr, and the bombardment with 200 eV C and/or Ar ions were carried out simultaneously. Substrates used were glass and steel. To examine the performance of films, the adhesion was evaluated with a tensile pull-off tester and the surface morphology was observed by a laser microscope. The composition and the crystal structure of films were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry and glancing angle X-ray diffractometry, respectively. The relations among these characteristics have been discussed and summarized.

1. 緒言

最近の科学技術の進展は著しく、さまざまな分野での技術革新には目覚ましいものがある。特に材料分野においては、表面改質を行うことにより、金属、セラミックス、高分子等の多種多様な材料に母材本来の特性を損なわずに新規の機能を付与して高付加価値を与え、高性能化した民生品として製品化した例も多い¹⁾。表面改質の効果的な方法の1つに「イオンビーム技術を利用して材料表面に薄膜をコーティングし、材料を改質する方法」がある²⁾。このイオンビームを用いる方法は、原子核物理学の実験的研究に端を発するが、半導体素子作製のイオン注入技術として進歩し、今日では超LSIの製造や研究開発に不可欠な技術としてIC産業を飛躍的に発展させている³⁾。本研究室では、イオンビーム技術の内でも、100°C以下の比較的低温で成膜でき、高密着強度が得られる「イオンビーム蒸着法」を用いて、主にセラミックス薄膜を作製することにより材料の表面改質を行い、これまでにさまざまな材料に対して密着性、耐食性、耐久性、硬

度、摩擦・磨耗特性等の特性向上を図ってきた⁴⁻⁶⁾。

実際の表面改質においては、対象とする材料の種類と改質目的により作製する薄膜の種類を決定しなければならない。これまでに多くの分野において成膜されてきた酸化物、窒化物、炭化物等の薄膜の中で、特に炭化物薄膜は硬度、摩擦・磨耗特性がすぐれていることが知られている。近年ではフラーレンC₆₀やDLC (Diamond-like-carbon: ダイヤモンド状炭素)、さらには燃料電池への応用等への関心も高まり、それら炭素系物質の薄膜化も技術的に進歩し、トライボロジー特性も向上してきている。しかし、炭素自体の薄膜作製は困難であり、実用に供された例は少ない。

本研究では、加工材料の特性向上を最終目標として、イオンビーム技術を利用して炭素薄膜を作製し、まず成膜条件や形成された薄膜の特性を調べることを目的とした。ここでは、研究室のイオンビーム蒸着装置 (IBAD-7000) を用いて、ガラスや金属の基板表面に炭素ビームとTiやCr等の金属原子とのミキシングにより炭化物および炭素の薄膜を形成した。その後、作製した薄膜に

*1第一精工株式会社 *2環境共生工学科 *3エネルギーシステム工学専攻大学院生
平成18年5月9日受理

対して、蛍光X線分析法による組成分析、薄膜X線回折法による結晶性解析、レーザー顕微鏡による表面状態の観察および引張り試験法による密着性評価等を行い、炭素イオンビームによる表面改質の効果について考察し、議論した。

2. 実験方法

イオンビーム蒸着法はPVD (Physical Vapor Deposition: 物理的蒸着法)の1つで、イオンビーム照射と真空蒸着を同時に行って成膜する方法である。この方法では、イオンビーム照射によるイオン注入と真空蒸着による金属系原子の蒸着が独立して別々に制御できるので、薄膜形成時のイオンミキシング (原子混合) が従来の熱拡散によらない非熱平衡プロセスであるため、薄膜の組成としてこれまでの化学量論的な値とは異なる割合で元素の結合ができ、新物質創生が可能となる。

本研究においては、研究室のイオンビーム蒸着装置 (IBAD-7000: ナノテック株式会社製) を使用し、成膜を行った。Fig. 1 に成膜装置の概略を示す。図中、(1) に成膜すべき基板を固定する。(7) は電子ビーム蒸発源で、炭化物薄膜を作製する場合にはTi やCr 等の金属を電子ビーム照射により高温にして蒸発させ、基板上に蒸着させる。(8) は口径70mmのKaufman型イオン源であり、フィラメントには直径0.80mmのタンタル線を用い、イオ

ン化効率を上げるため軸方向に磁場を生じさせる永久磁石を装着している。このイオン源により200eVに加速された炭素イオンを基板上に照射し、(7)から蒸発した金属原子とイオンミキシングさせ、炭化物薄膜を形成する。イオン源と基板との距離は約36cmであり、電子ビーム蒸発源と基板との距離は約50cmである。本実験では、蒸発源として高純度のTi (99.9%) およびCr (99.9%) を用い、炭素イオン生成にはアセチレンガス (C₂H₂) を Kaufman 型イオン源内に供給してイオン化し、炭素イオンビームとした。

基板上に薄膜をコーティングする際、まず、基板表面を1keVのArイオンにより 1×10^{16} ions/cm²だけ照射してプレスバツタし、表面の清浄化を行った。次に、成膜のためのイオンビーム照射は、形成する薄膜の組成を考慮し、照射イオン種 (ここでは、主に炭素イオン) を定め、成膜前にファラデー・カップ(5)を用いてイオンビーム電流を調整し、通常、イオンビーム電流密度を約40μA/cm²に保って行った。イオンエネルギーは、基板上に形成した薄膜のスパッタリングを低く抑えるため低くし、ふつう200eVとしている。電子ビーム蒸発源からの金属原子の蒸発は、成膜中、水晶振動子膜厚計(6)でモニターし、形成する膜厚を考慮して蒸発速度を0.5~1.0Å/sの範囲で制御した。成膜を行う真空槽は(9)の大型ターボ分子ポンプTG1810 (大阪真空株式会社製; 排気速度: 1800 l/s) によって排気した。到達真空度は 9×10^{-5} Paであり、成膜中は 1×10^{-2} Pa以下に保った。主な成膜条件をTable 1 にまとめている。

成膜後、薄膜の厚さは基板に予めマスクングし、触針式表面粗さ計 Surfcom-113B (株式会社東京精密製) を用

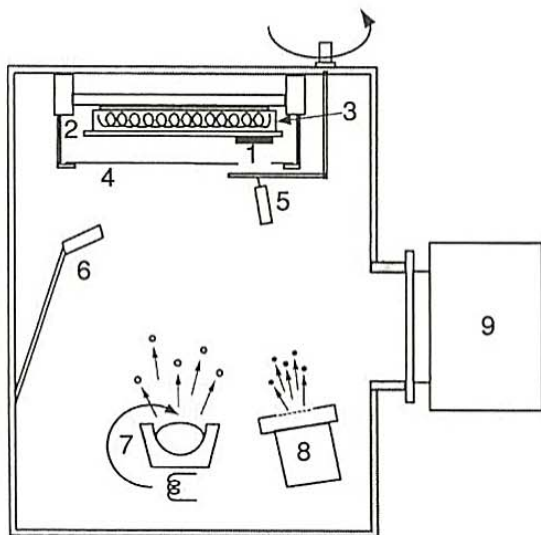


Fig. 1. Schematic diagram of the ion beam assisted deposition (IBAD-7000) apparatus.

- (1) Substrate, (2) Substrate holder, (3) Heater,
- (4) Screen, (5) Faraday cup, (6) Thickness monitor,
- (7) Electron beam evaporator,
- (8) Kaufman type ion source,
- (9) Turbomolecular pump.

Table 1 Preparation conditions of carbide thin films

Preparation method	ion beam assisted deposition (IBAD)
Ion species	C, Ar
Gas fed to ion source	C ₂ H ₂ , Ar
Gas flow rate/sccm*	0-20 (C ₂ H ₂), 0-10 (Ar)
Ion energy/eV	200
Ion current density/μA/cm ²	40
Evaporation materials	Cr (99.9%), Ti (99.9%)
Evaporation rate/Å/s	0.5-1.0
Substrate temperature/°C	<100
Pressure during deposition/Pa	1×10^{-2}

*sccm: standard cubic centimeter per minute

いて測定した。薄膜の表面形状については、レーザー顕微鏡により成膜前と成膜後の凹凸などの変化を調べた。その装置として、焦点深度が約7mmと深く、大気圧で観察できる超深度形状測定顕微鏡VK-8550(株式会社キーンズ製)を使用した。薄膜の組成は、成膜後、蛍光X線分析装置ZSX100e(理学電機工業株式会社製)を用いて元素分析を行った。同装置は波長分散走査型、上面照射式で利便性に優れており、これまでにも本研究室において金属表面の微量元素分析などの実績がある⁷⁾。また、薄膜の結晶構造は薄膜X線回折装置RINT-SWT18(理学電機工業株式会社製)を使用し、小角入射(入射角: 1°)により解析した。

3. 実験結果および考察

3.1 炭素イオンビームの生成

Kaufman型イオン源にアセチレンガス(C_2H_2)を供給し、イオン源内の磁場の作用下でタンタルフィラメントからの電子衝撃によりイオン化を行い、200Vの加速電圧を印加してエネルギー200eVの炭素イオンビームを生成した。供給ガス量は流量コントローラーで調整した。イオンビームの電流は、イオン源の上方に設置し可動できる口径8mmのファラデー・カップを用いて測定した。Fig. 2にガス流量とイオン電流密度の相関を示す。白丸(○)は C_2H_2 ガスのみをイオン化して得られた場合の電流密度である。黒丸(●)はArガスのみの場合で、Arイオンの電流密度を表している。(■)はArガスに10~20%の C_2H_2 ガスを添加した場合を示している。いずれの場合も供給ガス流量の増加と共にイオン電流密度が増大することがわかる。 C_2H_2 ガスのみをイオン化する場合は、低ガス流量時では、Arに比べて分子量が小さいのでイオン源内のイオン化効率が低いが、ガス流量が10sccm程度に増加すると、Arのみの場合の約80%のイオン電流密度が得られることがわかる。

本成膜装置ではイオン源と基板間は約36cmと短く、装置内容積に限度があるので、イオン種を分別するための質量分離器は内蔵していない。したがって、上記のファラデー・カップで測定されたイオン電流値には、加速電圧が200Vの場合では200eVの炭素イオン(C^+)、水素原子イオン(H^+)および100eVの水素分子イオン(H_2^+)が含まれており、それらの構成比は確定されていない。

3.2 炭化物薄膜の特性

成膜用基板にはガラスおよび鉄合金の2種類を用いた。まず、基板表面の清浄化のため、基板表面に1keV Arイ

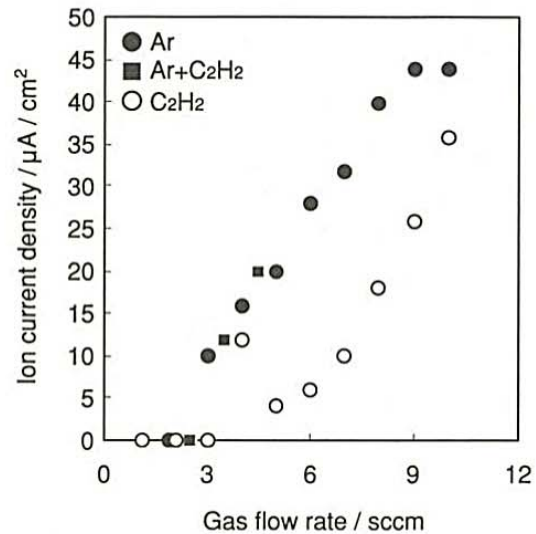


Fig. 2. Relation between the ion current density and the gas flow rate for a Kaufman type ion source at the accelerating voltage of 200 V.

オンを 1×10^{16} ions/cm²だけ照射し、プレスパッタを行った。その後、基板上に基板側から順にTi, TiCおよびCの3種類の薄膜を連続してコーティングした。ここでは、電子ビーム蒸発源からのTi原子の蒸発とイオン源からの200eV Arイオン照射を同時に行い、Ti薄膜を約400nmの厚さまで蒸着した。Arガスの流量は10sccmに保った。Tiの蒸発速度は0.5~0.6Å/sであった。その後、Arガスの流量を次第に減少させると共に C_2H_2 ガスを供給しはじめ、Tiの蒸発と C_2H_2 ガス(ガス流量: 5sccm)のイオン化のみによる200eVの炭素イオンビームの照射を10分間行い、Ti薄膜上に連続してTiC薄膜を作製した。さらに、最終段階として、Tiの蒸発を停止し、200eVの炭素イオンビームの照射のみを40分間行った。

成膜後、鉄合金の基板上に作製した炭化物薄膜(C/TiC/Ti/Fe alloy)について、レーザー顕微鏡を用いて表面観察を行った(Fig. 3)。Fig. 3(a)の中央部の斜めの線が境界であり、その左側(A)が薄膜の部分である。右側(B)は密着強度測定後に薄膜が剝離して現れた鉄合金の基板表面である。(A)の薄膜表面は滑らかであるが、(B)の基板表面には基板作製時における切削研磨の跡が残っており、平滑性に欠ける。(B)の表面上の突起物は、密着強度測定において引張り試験用素子(スタッド)と薄膜を固定する際に用いたエポキシ系接着剤が残っている部分である。また、表面上に左右に引いた線分に沿って得た高さデータのプロファイルをFig. 3(b)に示している。図中、縦軸は薄膜および基板のそれぞれの面

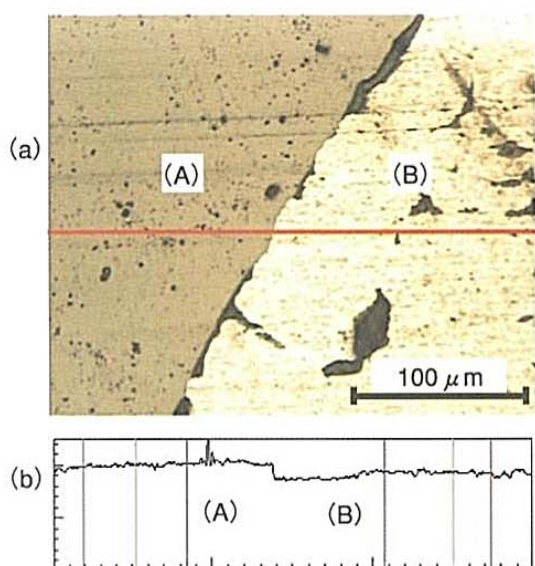


Fig. 3. Laser microscope images (a) and surface profiles (b).

の高さを表しており、横軸は Fig. 3(a) で左右に引いた線分の位置に対応している。図の中央部に段差があり、その左側(A)が薄膜、右側(B)が基板のそれぞれの表面の高さのプロファイルであり、(A)の薄膜領域の方が(B)の基板領域よりも凹凸が少なく平滑性が良いことがわかる。さらに、(A)、(B)の高さの差から薄膜の厚さを求めることができる。ここでは約160nmであった。この値は、触針式表面粗さ計により、ガラス基板上で薄膜と基板との段差を利用して測定した膜厚の値とよい一致を示した。本研究において作製した炭化物薄膜の膜厚は100~200nmの範囲であった。また、薄膜の表面粗さ(Ra)は約70nmであり、本実験において平滑性のよい薄膜が作製できることがわかった。

次に、蛍光X線分析装置を用いて、鉄合金基板上に成膜したTi系炭化物薄膜(C/TiC/Ti/Fe alloy)の組成を調べた。本分析法では傾斜膜(C/TiC/Ti)としてのそれぞれの層での組成の区別はできず、薄膜全体としての元素の構成比のみが測定できる。その結果、ここで作製した炭化物薄膜については、TiとCの原子比はTi/C=1.94±0.17であり、コーティング膜全体としてTiがCの約2倍多い化学組成であることがわかった。

このTi系炭化物薄膜(以下、TiC薄膜と記す)の結晶構造について、薄膜X線回折装置を用いて解析した。X線回折パターンを例を Fig. 4 に示す。ここでは、入射角は1°に固定し、X線には、電子の加速電圧40kV、電子電流300mAによるCuK α 線を用いた。同図よりTiC(111)

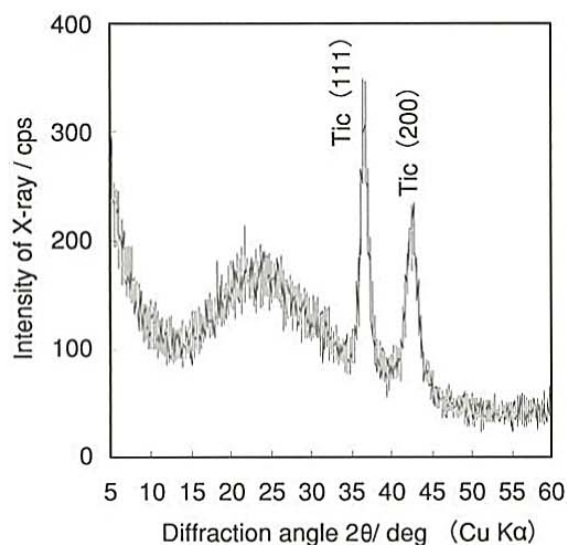


Fig. 4. Glancing angle X-ray diffraction (GAXRD) patterns of TiC thin film deposited on a glass substrate.

およびTiC(200)の2本の回折ピークが得られ、回折角の小角度側にはCのアモルファス(非晶質)性に起因すると思われるブロードなピークが見られる。

3.3 炭化物薄膜の密着強度測定

イオンビーム蒸着法を用いて作製した炭化物薄膜について、コーティング薄膜と基板間の密着強度を薄膜密着強度測定システム(米国Quad Group社製, Sebastian V)を用いて引張り試験法により測定した⁸⁾。測定に際し、まず、特定のエポキシ系接着剤が一定量だけ直径2.7mmの先端部に予め付着している釘状のスタッドを治具でコーティング薄膜面に垂直に固定し、恒温炉内で150°Cで60分間保って膜面とスタッドを接合させた後、室温まで自然放熱させ、密着強度測定を行った。

TiC薄膜をガラス基板上にコーティングした場合に測定した密着強度の膜厚依存性を Fig. 5 に示す。図中、(□)印はスタッドに薄膜が付着して基板から剝離した場合であり、白丸(○)および黒丸(●)はそれぞれスタッドに接着剤およびガラス基板の一部が付着したまま剝離した場合を表しており、いずれも薄膜と基板間の密着強度は示している値以上であることを意味している。得られた密着強度の最高値は80MPa以上であり、これは使用したエポキシ系接着剤の密着強度と同程度で高密着強度であることが明らかとなった。また、いずれの場合においても、全体的に膜厚が薄くなるにしたがって密着強度は増大する傾向にあることがわかる。これらの結果は、これまで多種の薄膜について得られている密着性に

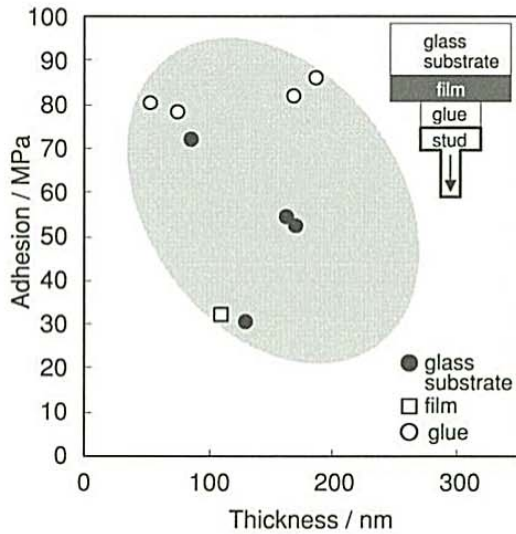


Fig. 5. Relation between the thickness of TiC thin films and the adhesive strength.

関する結果と一致している⁴⁾。

3.4 炭化物薄膜の濡れ性評価

本研究においてガラス基板および鉄合金基板上に作製した炭化物薄膜 (TiC, CrC) について、薄膜表面にマイクロピペットにより蒸留水を $2\mu\text{l}$ だけ滴下し、水滴と薄膜表面とのなす接触角を測定した。その結果を Fig. 6 にまとめている。接触角が大きくなると撥水性を示し、小さくなると濡れ性を表す。同図より、接触角が小さい程、すなわち濡れ性がすぐれている程、密着強度が強くなる傾向にあることがわかる。したがって、接触角測定は薄膜の密着性評価 (相対的評価) の簡便法として利用する

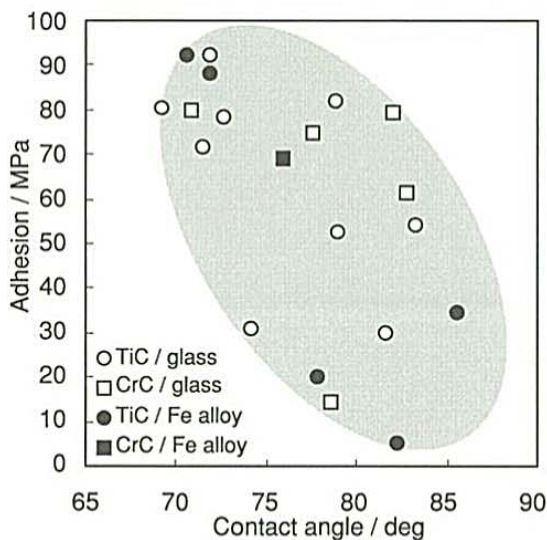


Fig. 6. Relationship between the adhesive strength and the contact angle on thin films.

ことが可能であると思われる。

4. 結 言

イオンビーム蒸着法によりガラスおよび鉄合金の基板上に200eVの炭素イオンビーム照射とTiおよびCrの金属原子の蒸着を同時に、かつ別々に制御して行い、炭化物薄膜をコーティングし、材料の表面改質を目的として特性評価を行い、以下の結論を得た。

- (1) イオンビーム蒸着法は、他の成膜法に比べて100°C以下の低温下で基板上に薄膜コーティングを行うことができるので、薄膜と基板との歪みも小さく、平滑性にすぐれた良質膜が得られ、表面改質に効果的であることがわかった。
- (2) Kaufman イオン源によるアセチレンガス (C_2H_2) のイオン化により、イオン電流密度 $40\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の安定した炭素イオンビームを生成できることがわかった。
- (3) 薄膜と基板との密着性は薄膜の厚さが薄い程、密着強度が強くなり、薄膜の濡れ性 (低接触角) とも良い相関にあることが明らかとなった。この結果、接触角を測定し濡れ性評価を行うことにより薄膜の密着性の相対的評価を簡便に行うことができることも示唆した。

参考文献

- 1) 権田俊一 監修: "薄膜作製応用ハンドブック", 1995, エヌ・ティー・エス.
- 2) イオンビーム応用技術編集委員会 編: "イオンビーム応用技術", 1989, シーエムシー.
- 3) 平尾 孝 ほか: "イオン工学技術の基礎と応用", 1992, 工業調査会.
- 4) H. Hasuyama et al.: Nucl. Instr. and Meth., 1997, B127/128, 827.
- 5) Y. Shima et al.: Nucl. Instr. and Meth., 1999, B148, 599.
- 6) H. Kohno et al.: Proc. 20th Int. Japan-Korea Seminar on Ceramics (Matsue), 2003, 67.
- 7) 中村美紗 ほか: 久留米工業大学研究報告, 2005, No. 28, 43.
- 8) 蓮山寛機: "薄膜の力学的特性評価技術" (編集委員長: 金原榮), 1992, リアライズ社, p.555.