

ダイナミックミキシング法による硬質カーボン膜の創製とその工学的特性評価に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16164

氏名	舟田 義 則
生年月日	
本籍	石川県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博乙第158号
学位授与の日付	平成10年3月25日
学位授与の要件	論文博士(学位規則第4条第2項)
学位授与の題目	ダイナミックミキシング法による硬質カーボン膜の創製とその工学的特性評価に関する研究
論文審査委員	(主査) 杉田 忠彰 (副査) 鈴木 正國, 北川 正義, 上田 隆司, 北川 和夫

学位論文要旨

Hard carbon film is extremely hard and excellent to wear resistance, and is expected to be used for protection film of mold parts, tools or electric devices. But the adhesion of the film to substrates is so weak that it is hardly applied to parts requiring high adhesion. Therefore, it is examined to form very hard and adhesive carbon films by dynamic mixing method. On the other hand, the problem must be solved that measuring raw hardness and quantitative evaluation of adhesion of films can not be performed with the conventional means. The methods for determining raw hardness and strength of adhesion of thin films are studied, and proposed. The following results are obtained. Dynamic mixing method increases amorphous component in carbon films, and rises raw hardness of the films. In the case of forming carbon films with dynamic mixing, mixing layers around the boundary between the film and substrate are formed. The formation of mixing layers causes to increase the strength of adhesion of the carbon films.

部材の寿命や信頼性を高めるための硬質膜コーティング技術は様々な分野で利用されており、高硬度で摩擦摩耗特性に優れ、高真空中においても低い摩擦係数を示す硬質カーボン膜は次世代の硬質膜としてその開発が期待されている。しかし、被コーティング材料との密着性が低いために機械工具のように強固な密着性を必要とする場合には適用できず、実用化の大きな障害となっている。この問題を克服し、用途拡大を図るには強固な密着性を有する硬質カーボン膜の製膜法を開発する必要がある。

一方、イオン注入法を利用したダイナミックミキシング法は、製膜と同時にイオン注入することで基板界面に混合層を形成するため膜の密着性改善が期待できる。この方法で硬質カーボン膜を製膜することを検討するためには、カーボン膜に及ぼす注入イオンの影響を把握する必要がある。膜中でのイオンの挙動やそれによる膜構造の変化、あるいは膜の硬さや密着性等の工学的特性を知ることが重要になる。しかし、従来の方法で硬さや密着性を評価する場合、硬さ値が膜厚や基板硬さに依存して変化してしまうことや、臨界剥離荷重で評価される密着性は膜の密着強度そのものでないため定量的な評価ができないことなどの問題がある。

以上のことから本研究では、カーボン膜の膜質や工学的特性に及ぼすイオン注入の影響を調べ、高硬度で強固な密着性を有する硬質カーボン膜の製膜法としてのダイナミックミキシング法の工学的有用性を検討した。また、製膜したカーボン膜の定量的な硬さや密着性を評価するため、基板硬さに依存しない硬さ評価方法や臨界剥離荷重に代わる密着強度評価方法について考察した。

緒論に続いて第2章では、図1に示すように同一の真空槽内に電子ビーム蒸着装置によるカーボン膜蒸着部とマイクロ波イオン源を備えたイオン注入部から構成した“コーティ

ング・イオン注入複合装置”を開発した。この装置を用いて、カーボン膜へのイオン注入や製膜と同時にイオン注入するダイナミックミキシング法によるカーボン膜の製膜および装置の基本的性能を調べている。さらに、製膜した膜中のイオン分布や基板界面の状態、膜の内部構造を調べるための分析方法を検討しており、特に、カーボン膜の膜構造はラマン分光分析法で評価する。図2は電子ビーム蒸着のみで製膜したカーボン膜のラマンスペ

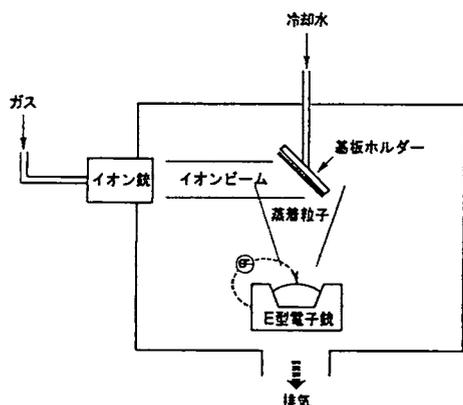


図1 コーティング・イオン注入複合装置

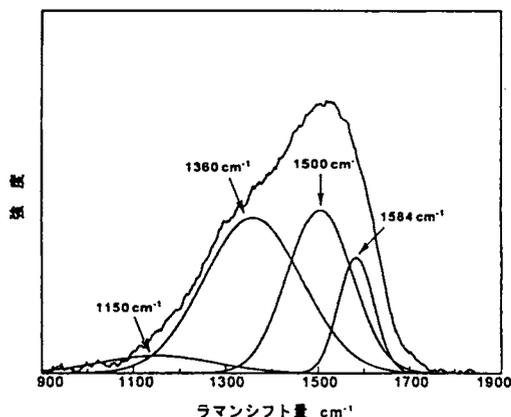
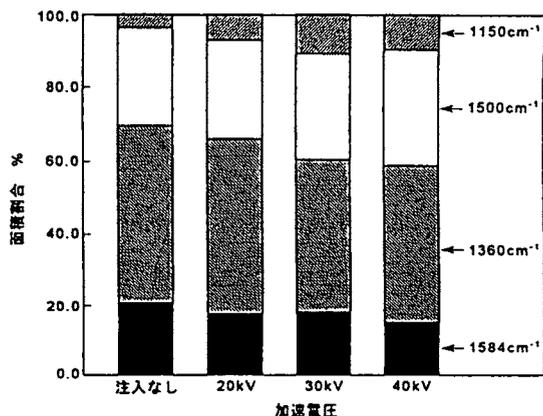


図2 カーボン膜のラマンスペクトル

クトルを示したものであるが、これをグラファイト構造に帰属できる 1360cm^{-1} と 1584cm^{-1} をピークとする波形成分およびアモルファス構造に帰属できる 1150cm^{-1} と 1500cm^{-1} をピークとする波形成分に分離し、それぞれの面積割合から膜中のグラファイト成分やアモルファス成分の割合を定量評価できる。その他、カーボン膜の工学的特性を硬さや密着性、電気伝導度、光透過性の観点から評価することにした。

第3章では、ダイナミックミキシング法によるカーボン膜の製膜に至るまでの基礎としてカーボン膜に与えるイオン注入の影響を膜の内部構造や硬さあるいは基板に対する密着性や電気伝導性、光透過性などから検討している。図3はカーボン膜のラマンスペクトルを波形分離した結果であり、イオン注入はカーボン膜中のアモルファス成分を増加させる。その増加は加速電圧が高い方が、またアルゴンイオンよりも窒素イオンを注入した方が顕著になる。硬さ等の測定から、イオン注入により膜の硬さや表面抵抗率、光透過性が増大しており、これらの変化はイオン注入による膜のアモルファス化に起因するものと考えられる。さらに、実用上重要となるカーボン膜の熱的変化特性をイオン注入との関わりで検討しており、カーボン膜は $773\text{K} \sim 873\text{K}$ の温度で膜中のグラファイト成分が増加し、膜の硬さが低下する。これに窒素イオンを注入すると膜のグラファイト化温度が低下し、熱的に変化しやすくなる。

一方、イオンを基板界面にまで到達する条件下で注入すると、ミキシング効果によりカーボン膜の臨界剥離荷重は増加し密着性が高まる。しかし、機械工具のように厚膜でかつ強固な密着性を要求される場合には、高い加速電圧が必要になるため製膜後のイオン注入は実用性が乏しい。



第4章では、第3章で判明したイオン注 図3 窒素イオン注入したカーボン膜のラマンスペクトルの波形分離結果

入によるカーボン膜の改質作用や密着性改善効果を一層効果的にするためにダイナミックミキシング法によるカーボン膜の製膜を検討しており、膜中でのイオン分布や膜の内部構造を調べるとともに、基板に対する密着性や硬さ、電気伝導性、光透過性を測定している。

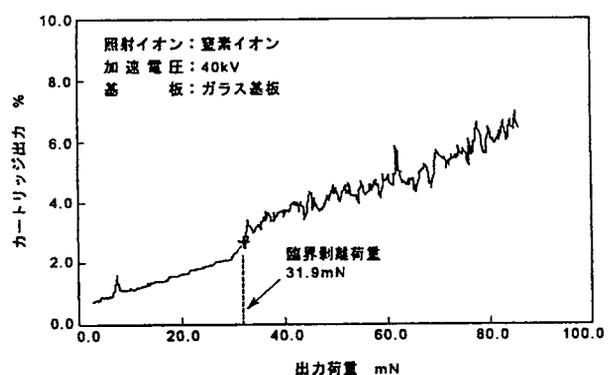
ダイナミックミキシング法で製膜したカーボン膜中のアモルファス成分は、イオン無注入膜に比べて増大し、その増大はアルゴンイオンよりも窒素イオンを用いた方が顕著である。そして膜の硬さや表面抵抗率、光透過性はダイナミックミキシング法で製膜することで上昇する。これらの変化は第3章で得られた結果と一致し、ダイナミックミキシングにおけるイオン注入で膜が改質されたことに起因したものである。

また、シミュレーション解析やイオン分布の分析を行っており、ダイナミックミキシング法によりカーボン膜を製膜した場合、製膜後にイオン注入した場合よりも界面ミキシング効果が顕著に現れる。そして、ダイナミックミキシングしたカーボン膜の臨界剥離荷重は、図4に示すように製膜後にイオン注入したものに比べて大きい。以上のことから、ダイナミックミキシング法による膜の密着性改善効果は高く、低加速電圧のイオン注入でも高い密着性が十分得られることから、カーボン膜の膜質および密着性の改善方法としてダイナミックミキシング法が有効であることを明らかにした。

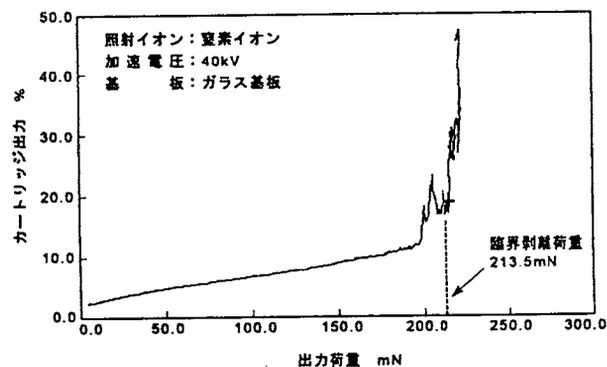
第5章では、臨界剥離荷重に代わる膜の密着強度を定量的に評価する方法を考察するため、まずスクラッチングによる膜の剥離を可視化する装置を製作して剥離挙動を明解にしておき、試験中の膜の剥離は図5に示すように圧子進行方向前方で生じ、剥離片を形成して終了する。この剥離の規模は膜の密着性が低いほど大きくなるが、試験条件によっても変化し、試験荷重や圧子の曲率半径が大きいほど増大する。さらに、圧子接触部周辺の応力状態を解析しており、試験条件による剥離規模の変化はそこに作用する主せん断応力方向の変化に起因したものと考えられる。

一方、膜の剥離に対応して発生するAE信号を原波形解析すると、剥離時に膜に作用する力を定量的に把握でき、この力をスクラッチングの直接観察から計測した剥離面積で除することで膜の密着強度が算出できる。この方法をダイナミックミキシングで下地形成したカーボン膜の密着性を評価すると、図6に示すように製膜条件の違いにともなう密着性の変化が定量的に求められ、ダイナミックミキシング法による密着性改善効果を定量的に明らかにできる。

第6章では、膜の機械的特性の代表値である硬さについて論じている。すなわち、基板硬さに依存しない膜の硬さを評価する方法を考察するために、まず超微小硬さ試験で得られる圧子押し込み特性を解析して硬さ定数を定義している。これは材料の硬さと弾性率に関係する値であり、これにより



(a) 製膜後のイオン注入



(b) ダイナミックミキシング法

図4 カーボン膜のスクラッチ抵抗と臨界剥離荷重



図5 カーボン膜の剥離過程 (圧子曲率半径0.2mm, 試験荷重5.88N)

材料の硬さ評価が可能である。しかし、膜の硬さ定数を求めた場合、その値は基板硬さに依存した見かけの値であって、膜の“真の硬さ定数”でない。そこで、硬さ定数に及ぼす基板硬さの影響を基板硬さ影響度として定義すると、その値は膜厚に対する相対押し込み深さのみで決まる一つの曲線、すなわち基板硬さ影響度曲線で表すことができる。したがって、膜厚と圧子押し込み深さから基板硬さ影響度を求め、これで見かけの硬さ定数を補正すれば膜の真の硬さ定数を得ることが可能となる。

異なる基板上に電子ビーム蒸着で製膜したカーボン膜の圧子押し込み特性から求めた硬さ定数をこの方法で補正すると、図7に示すように基板硬さに依存しない値が得られ、膜の“真の硬さ定数”が求められる。さらに、材質の異なる基板上にダイナミックミキシング法で製膜したカーボン膜の“真の硬さ定数”を求めると、図8に示すようにアルゴンイオンを用いた場合には基板材質によって膜そのものの硬さが異なることがわかる。

第7章では、各章で得られた結果をまとめており、本研究によりダイナミックミキシング法で高硬度で強固な密着性を有するカーボン膜の製膜を可能にしたことは、硬質カーボン膜の適用分野を拡充するものであり、次世代の航空宇宙技術等に大きく貢献するものと考えられる。また、本研究で得られた硬さや密着性評価法はこれまで問題とされてきた極表面層の機械的特性の評価を可能にするものであり、これからの表面改質技術の研究開発に貢献するものと期待できる。そして、この製膜技術と評価技術はこれからの産業技術の高度化と多様化に大きく寄与していくであろうと結んでいる。

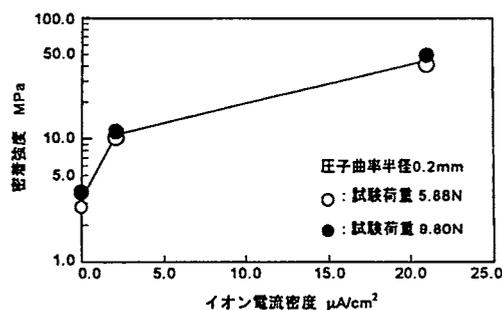


図6 ダイナミックミキシング法で下地処理したカーボン膜の密着強度

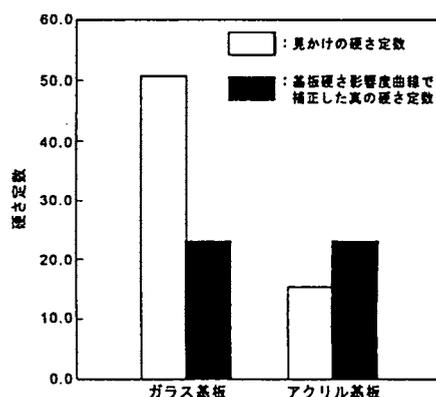


図7 電子ビーム蒸着法で製膜したカーボン膜の硬さ定数

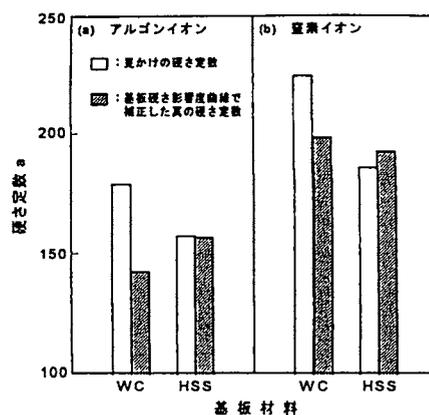


図8 異なる基板上にダイナミックミキシング法で製膜したカーボン膜の硬さ定数に及ぼす注入イオン種の影響

学位論文審査結果の要旨

平成9年11月18日、第1回学位論文審査委員会を開催、同10年2月2日、口頭発表と最終審査委員会を開催し、次のように判定した。

研究歴と学力：平成4年3月、金沢大学大学院工学研究科精密工学専攻（修士）を修了し、4月石川県工業試験場技師となり現在に至る。主として「イオン注入による硬質カーボン膜の創製と工学的特性」の研究に携わり、英文を含めて14編の論文を公表している。またこの間、平成8年9月には先端加工学会研究論文賞を受賞している。以上のことと提出された関係資料の検討によって、当該審査委員会では博士課程修了者と同等以上の学力を有するものと判定した。

論文：本論文はイオン注入による硬質かつ高密着強度のカーボン薄膜の創製と薄膜の密着強度測定法及びその真実硬さ測定法を新たに提案したものである。

最初に、カーボンの製膜とイオン注入を同時に行うことにより、基板界面で生ずるダイナミックミキシングで密着強度を向上する装置を開発し、膜中のイオンの挙動及び優れた工学的特性を得る有効なイオン注入条件などを検討している。

次に、このような薄膜の密着強度を知るために、膜の剥離現象の可視化とその剥離に対応して発生するAE信号を捕捉する装置を製作し、そこから得られたAE原波形を解析することによって、剥離で解放される弾性力と剥離面積から定量的な密着強度を求める方法を提案している。

また、基板の影響を受けない薄膜本来の硬さを求めた。すなわち、弾性率に依存する硬さ定数の定義と基板硬さ影響度曲線から基板に依存しない薄膜のみの真の硬さを得る方法を新しく提案している。

以上の結果、ここで行われた研究は優れた学術的業績であると認められ、博士（工学）論文に値すると判定した。