

技術紹介

2 ガスクラスターイオンビームによる 材料表面の平坦化と摩耗特性

Relationship between smoothing of material surfaces
and abrasion properties with gas cluster ion beam

河野 健司	Takeshi Kawano	商品開発センター	商品開発部
鈴木 晃子	Akiko Suzuki	商品開発センター	商品開発部 エキスパート 理学博士
佐藤 明伸	Akinobu Sato	商品開発センター	商品開発部 エキスパート 工学博士

キーワード: ガスクラスターイオンビーム、表面粗さ、平坦化、摩耗特性

Keywords: gas cluster ion beam, surface roughness, smoothing, wear characteristics

要旨

今回新しく開発したガスクラスターイオンビーム(GCIB)による表面平坦化技術は、従来のナノメートルオーダー周期の表面粗さ制御ではなく、 μm オーダー周期の表面粗さ制御を行い、材料表面の機械的特性(摩耗特性)の改善を行うものです。具体的には、金型等に良く用いられるSKD材の研削表面を用い、GCIB照射によって周期が数 μm 程度の表面粗さを著しく低減できることを明らかにしました。

また、GCIB照射による材料表面の摩耗耐久性や保護膜の剥離耐久性について検討した結果、それらの耐久性が大幅に向上することを実証いたしました。耐久性に関する特性が改善したのは、GCIB照射により表面の鋭いエッジがなまり、応力の分散が起こったためだと考えられます。

SUMMARY

In this study, mechanical properties (abrasion properties) of materials have been improved by controlling surface roughness not of the order of nanometer but of the order of micrometer. For the grinded surface of SKD, which is a material often used for molds, substantial reduction of the surface roughness with roughness frequency of several micrometers and below was shown.

Furthermore, it was demonstrated that the peel resistance and the abrasion resistance of diamond-like carbon film fabricated on the GCIB-irradiated SKD substrate were considerably enhanced. This may be explained in terms of distribution of the stress by round off the sharp edges on the surface.

1. まえがき

GCIBは固体表面を平坦化する技術としてよく知られています¹⁻⁵⁾。GCIBによる平坦化の特徴としては、従来の化学機械研磨(Chemical mechanical Polishing: CMP)法では難しい複雑な構造を持つ表面の研磨ができることや、硬質材料や化学反応性の有無によらずに平坦化ができることなどがあります。このような特徴を生かして、各種の電子デバイスや光デバイスの表面研磨処理への応用が検討されています⁶⁻¹⁴⁾。

本研究では、上述したGCIB平坦化研究では着目されてこなかった突起やパターンエッジの先鋭度の制御を行うことによって、材料表面の機械的耐久性を向上させることを試みました。従来研究で主にコントロールされてきた算術平均粗さ(Ra)や最大高さ(Ry)ではなく、表面での応力集中を制御するという全く新しいプロセスです。応用としても、摩擦・摩耗が関連する機械部品の耐久性向上など幅広い分野で期待できます。

本稿では、第2節でサブ μm ～数 $10\mu\text{m}$ 周期の表面粗さが摩耗に対してどのように影響するかについて述べます。第3節では材料表面に対してGCIB照射をすることによる表面形状の変化についての実験について述べます。第4節ではGCIB平坦化による材料表面の摩耗特性やその上に保護膜を形成した場合の剥離特性について示し、表面平坦化と機械的耐久性の関係について議論します。最後に第5節でまとめと今後の展望について述べます。

2. 表面形状と摩擦現象

従来、GCIB技術による材料表面の平坦化は主に光学デバイスや半導体デバイスのナノレベル加工の適用例が報告されています。例えば光学デバイスでは、表面や界面の数10 nm程度の周期を持つ微小な粗さを低減して、散乱特性や波長選択性の改善を行っています。また半導体デバイスにおいては表面平坦化を行うことによる電界集中による絶縁破壊特性の改善例があります¹³⁾。また、表面平坦化を無損傷で加工可能な特徴を生かした磁気デバイス応用も検討されています¹⁴⁾。

これらの例は、表面粗さとしてサブ μm 以下の周期に着目したものであり、数 $10\mu\text{m}$ 以上といった比較的大きな周期の粗さに関しては注目していませんでした。なぜならGCIBによる表面平坦化は材料表面にある原子の局所的な移動に基づくため、サブ μm 以下の小さな周期の凹凸に対しては効率的に平坦化が行われますが、 $10\mu\text{m}$ 以上の粗さを平坦化しようとする指数的に加工時間が増加するので現実的に加工が困難になり、注目されてこなかったと考えています¹⁵⁾。

$10\mu\text{m}$ 以上の粗さ周期を持つものとしては、機械切削加工面および機械研磨の表面が代表的です。機械加工による研削・研磨面は、物体同士の摩擦や摩耗、液体等との濡れ性や流動性、界面における電気抵抗など、機械的・化学的・電氣的な特性と幅広く関係があり、表面形状を制御することはデバイス特性の向上のために非常に重要なことです。

まず、GCIBによる表面平坦化が摩耗におよぼす効果を検討する上で、摩耗現象について考えてみます。一般には摩耗形態としていくつかの分類がされていますが、摩擦摺動と関連した摩耗メカニズムであるアブレシブ摩耗に着目してみます。アブレシブ摩耗とは図1に示すように、擦れ合う物体面間において、一方の面が硬くて粗い場合や硬い異物が介在する場合などに、主として傷つきのような現象を代表とする削り取りによって物体表面が摩耗する現象です。

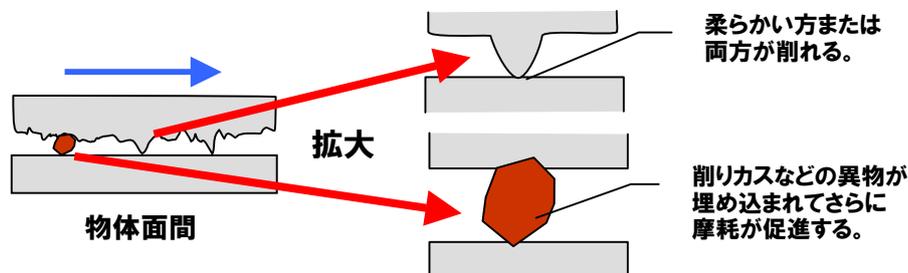


図1 摩耗の例（アブレシブ摩耗）

ある粗さを持った物体同士の摩擦による摩耗は、微視的に見ると表面に存在する突起が相手側材料の表面に突き刺さって削り取ることによって発生しています。言い換えると、鋭い突起であればあるほどその接触部の局所的な面圧が上昇し、突起が相手側材料に深く入り込みながら摺動破壊するために摩耗が急速に進行します。一例を挙げると、図2の左図のような表面の場合、突起部によって接触部の局所的な応力が右図よりも大きくなると予想されます。そのため、相手の材料表面の接触部に弾性変形域を超えた圧力が加わった場合、その表面は破壊されてしまいアブレシブ摩耗による傷つきなどが進行することになります。逆に考えれば、突起部の鋭さをなくすことができれば、突起部による応力集中が緩和できて摩耗の進行を抑えることができると思われます。すなわち、摩耗抑制のためには、必ずしもRaやRyといった表面粗さを低減することが重要なのではなく、アブレシブ摩耗を起こす突起部に応力集中を起こさないようにすることが重要な点ということです。

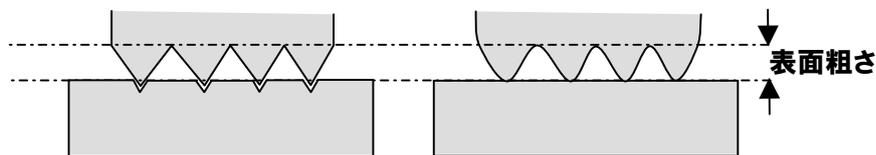


図2 同じ表面粗さで先鋭度が異なる場合のアブレシブ摩耗

3. GCIBによる材料の平坦化

GCIBによる表面の平坦化効果を実証するため、コネクタなどを製造する際の金型によく用いられている材料(SKD11の研削加工チップ)のGCIBによる平坦化について調べました。GCIBによる平坦化は、Arガスを用い、加速電圧20kV、ドーズ量を 2.1×10^{17} ions/cm²(6時間照射)としました。表面形状観察については、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope:AFM)を用いました。

図3にGCIB照射前後のSKD11チップ表面のAFM像を示します。図3の上側がGCIB照射前で下側がGCIB照射後のAFM像です。左右方向に並んでいるのは同じ試料に対して観測領域を80μm角、30μm角、10μm角、5μm角と変化させて測定した画像です。そのいずれの観察領域サイズにおいてもGCIB照射により平坦化されており、観察領域サイズが小さいほどRaが著しく小さくなっていることがわかります。特に観察領域が5μm角と10μm角の場合には、初期に存在していた研削傷がほとんど消失していることがわかります。

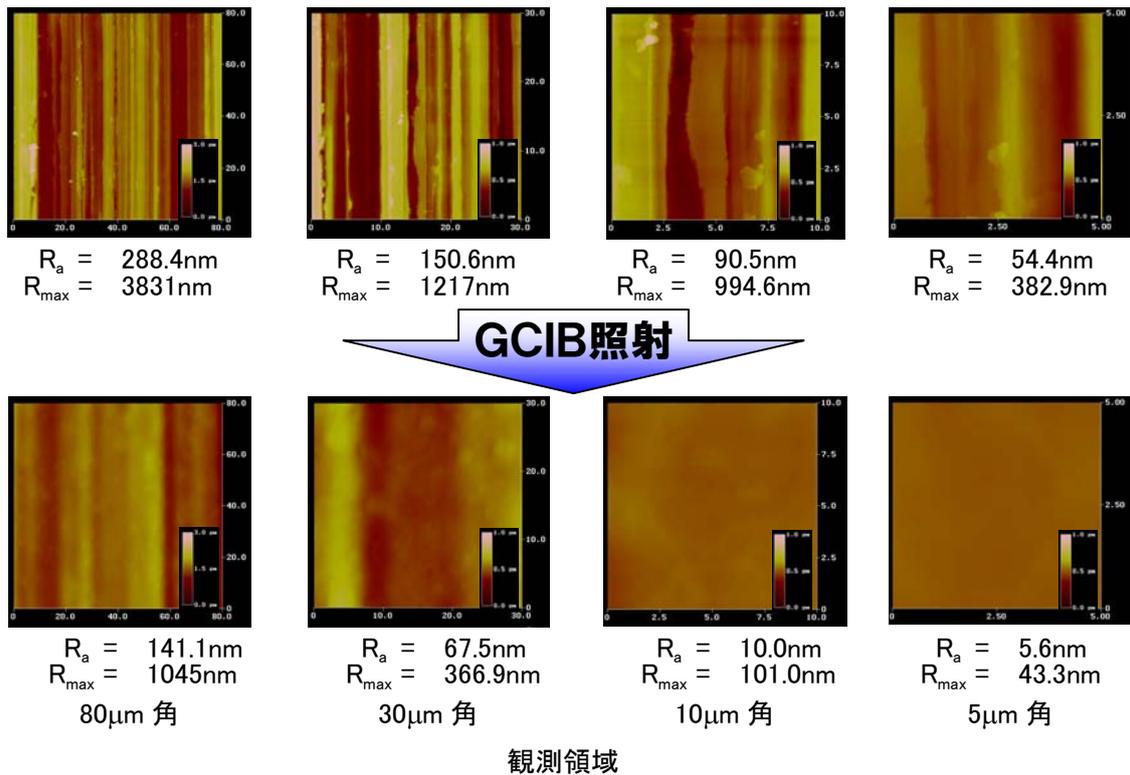


図3 SKD材の表面平坦化(Ar ガスクラスター, 20keV)

図4にGCIB照射前後の平均表面粗さの比を観察領域サイズに対してプロットした結果を示します。観察領域サイズが $10\mu\text{m}$ 以下になると急激に表面粗さが低減していることがわかります。これは、数 $10\mu\text{m}$ 程度の周期構造はある程度残り、数 μm 周期以下の構造はほぼ消失してしまうことを示しています。この数 $10\mu\text{m}$ 程度の周期構造はSKD材料の研削傷の筋状構造であり、数 μm 以下の周期構造はその筋状構造のエッジ部にあたるものと考えられます。前節の図2で紹介した材料表面とアブレイブ摩耗の関係を考えますと、GCIB照射後の試料はアブレイブ摩耗を低減できる表面形状になっており、相手側の表面に対して傷が付きにくい形状になっていると考えられます。

このようにGCIBによる表面平坦化加工は、従来の表面粗さ R_a や R_y に着目した表面形状制御ではなく、材料表面の突起部の応力集中に着目した新しい加工プロセスになるものと考えます。

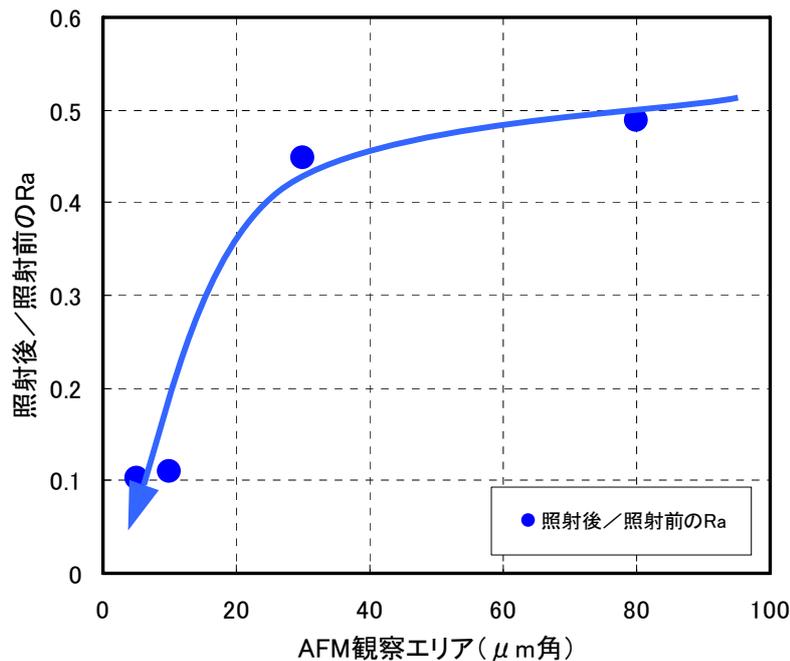


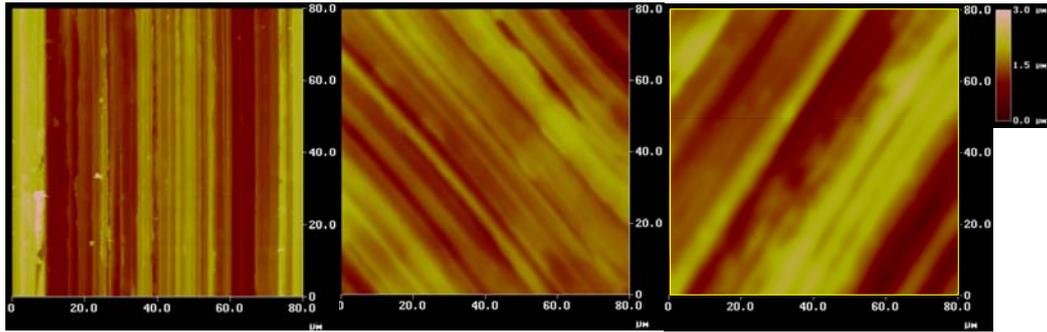
図4 観察エリアサイズと表面粗さ低減度との関係

4. 表面形状制御による機械的耐久性の向上

プレス金型や射出成型金型では耐久性を向上する目的で、耐摩耗性が高く硬度の大きい薄膜を保護膜として金型表面に成膜する場合があります。保護膜の効果を高めるには、金型表面への保護膜の密着力を高める必要がありますが、密着力と金型表面の表面粗さには関係があると考えられます。また、保護膜成膜後の金型の摩耗性についても、成膜前の金型の表面粗さが影響する可能性があります。前節で検討した応力集中を緩和させるという観点から、保護膜成膜前の金型表面の形状(荒さ, 周期)をGCIB照射によって制御することにより、保護膜の密着性および材料表面の摩耗特性について検証しました。

試験材料としては、前出の実験と同様に射出成型金型に多く用いられているSKD11のチップを用い、GCIBの照射量を変えて保護膜成膜前のSKD11チップの表面粗さを制御しました。図5にSKD11チップの表面形状を示します。図5左に示したGCIB未照射のチップは機械加工時の研削により一定方向に筋状の構造が見られ、平均表面粗さは $Ra=292\text{nm}$ でした。表面粗さが同等のSKD11チップに対してGCIBを30分および4時間照射後のチップの表面形状は、筋状構造は消えないものの、平均表面粗さは未照射のチップと比べて低減しました。また、照射時間の増加とともに筋状構造の鮮明さがなくなり、ぼんやりとした像で観測されるようになりますが、これは表面の鋭い突起が取り除かれ、エッジがなまった効果であると考えられます。

次に、この測定結果からどのような周期の表面粗さが低減しているかを解析しました。その結果を図6に示します。横軸は粗さの空間周波数であり、縦軸は粗さのパワースペクトル密度を示しています。また、図7は30分照射と4時間照射の試料が未照射の試料と比較して空間周波数のどの範囲で平坦化加工の効果が現れているかを示しています。なお、図6、7では粗さ周期が約 $0.3\mu\text{m}$ のところではGCIB照射による粗さ低減効果がほとんどないように見えますが、これは測定周期範囲の端で測定精度が小さくなるためであり、実際には $0.3\mu\text{m}$ 以下の領域の表面粗さについてもGCIB照射により大きく低減されることが各種材料で確認されています¹⁵⁾。粗さ周期が $10\mu\text{m}$ 以上の割合は、未照射、GCIB照射のチップともほぼ同じであり変化がありません。一方、粗さ周期が $10\mu\text{m}$ 以下では、GCIB照射によってパワースペクトル密度が大きく低減していることがわかります。平均表面粗さの指標では、照射時間が4時間のチップは30分のチップより粗さが低減されていないように見えますが、サブ $\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の周期の粗さが30分照射のチップより低減され、言い換えれば、表面の鋭い突起が取り除かれていることがわかります。



未照射 Ra:292nm 30分照射 Ra:198nm 4時間照射 Ra:237nm

図5 SKD11チップの表面形状(原子間力顕微鏡像)

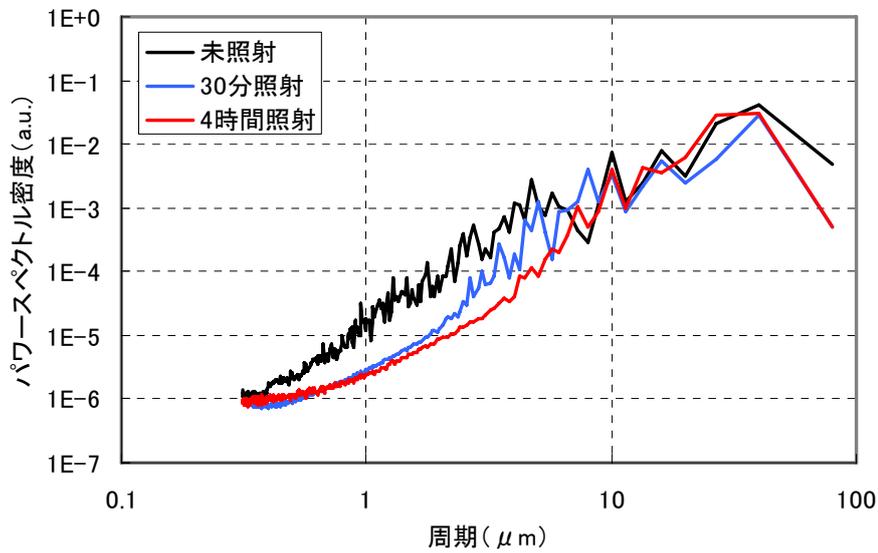


図6 SKD11チップの粗さパワースペクトル密度分布

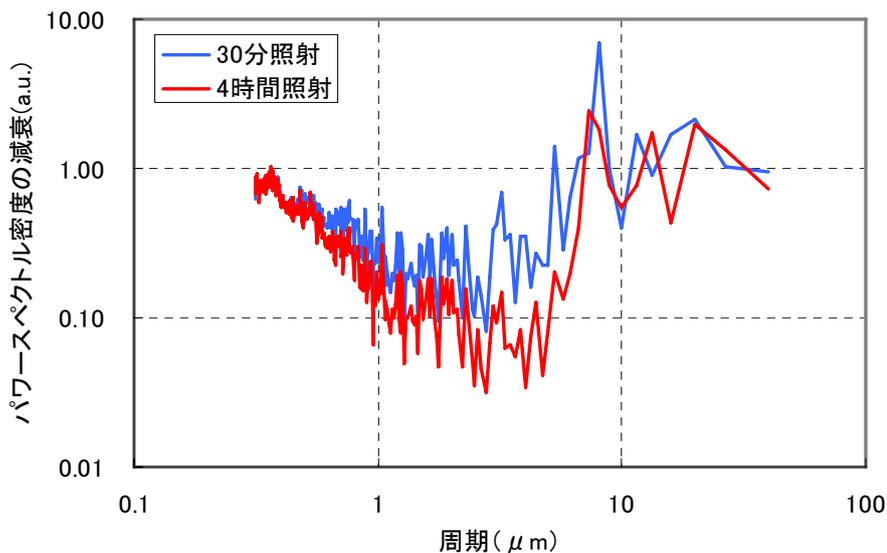


図7 GCIB未照射に対する粗さ減衰量と粗さ周期の関係

続いて、未照射、30分照射、4時間照射の各チップ表面に $0.5\mu\text{m}$ のDLC膜を成膜し、これらのDLC膜の密着性をスクラッチ試験(JIS-R-3255準拠)により調べました。結果を図8、9、10に示します。スクラッチ試験では、荷重をかけたダイヤモンド圧子を摺動させながら圧子の振動状態をセンサーでモニタします。測定は荷重を大きくしながら摺動方向と面内で垂直な方向にスキャンします。スクラッチ試験時の詳細な諸元について図8に示します。スクラッチ試験後の試料表面には図9のような跡が付きまます。測定中のある部分で膜の剥離があると突発的に圧子の振動状態が大きく変動するためセンサー出力が大きく揺らぎます。そのため、その揺らぎが始まる荷重を比較することで、膜の密着力を知ることができます。また図10の結果から剥離開始荷重は、GCIB未照射のチップでは黒色矢印で示した約12mNですが、30分照射の場合は青色矢印で示した67mN、4時間照射の場合は赤色矢印で示した80mNであり、GCIB照射後のDLCの剥離耐久性は未照射の場合と比較して5倍以上大きくなることがわかりました。

スクラッチ試験機	レスカ CSR-02
バネ定数	48.34g/mm
スタイラス径	15 μm (ダイヤモンド)
ロードレート	16.54mN/mm
ステージ速度	19.31 $\mu\text{m/s}$
励振レベル	80 μm

図8 スクラッチ試験の諸元

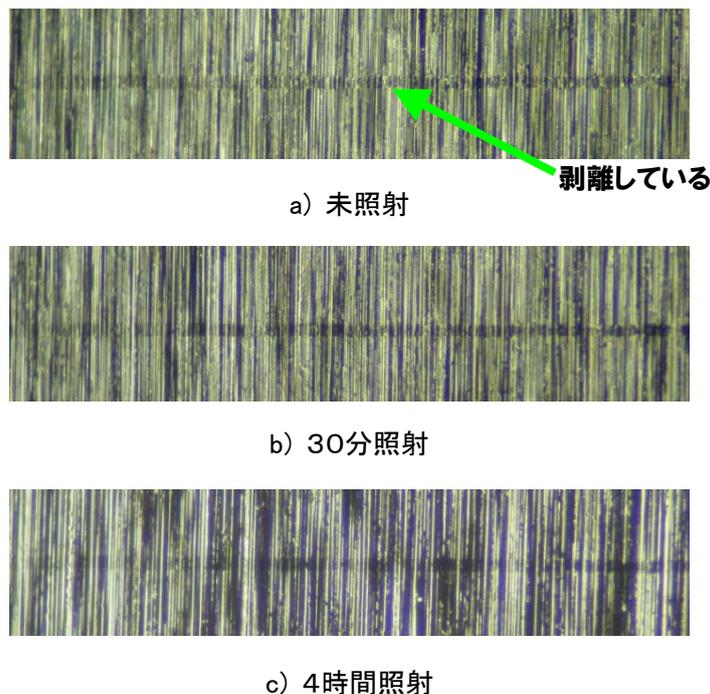


図9 スクラッチ試験後のDLC薄膜を成膜したSKD11チップ表面

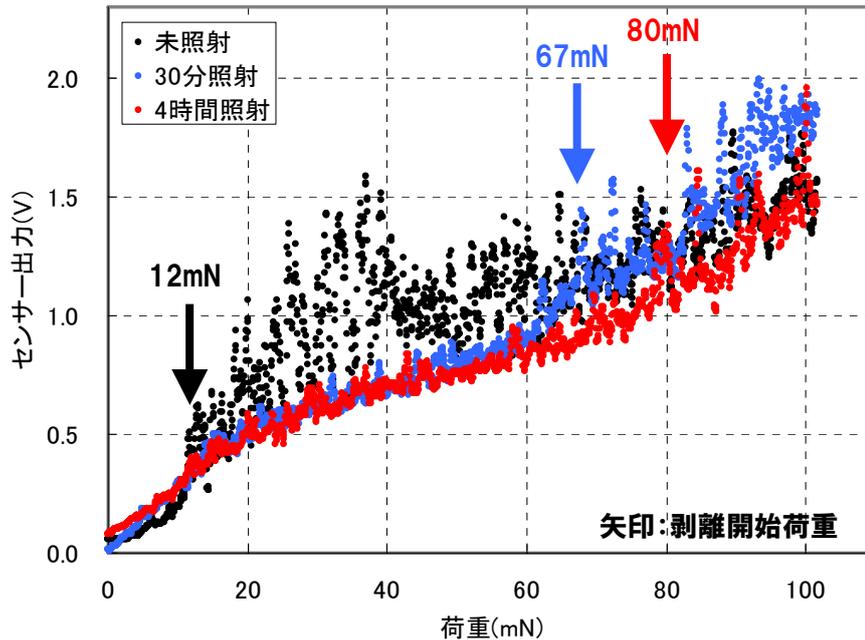


図10 DLC薄膜のスクラッチ試験結果

図11はスクラッチ試験後の表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果で、DLC膜が試験加重増加とともにどのように変化しているかを示しています。図11の結果から、DLC膜の剥離は下地のSKD11チップの研削痕のエッジから起きていることが分かります。また、GCIBを照射することによって剥離が起りにくくなっていることもわかります。これはDLC膜を成膜する前にGCIB処理を行うことによって、試料表面の細かなエッジが丸まって応力の集中が緩和され、GCIB処理時間が長いほどエッジをなまらせる効果が大きいために、膜はがれを起こす荷重がより大きくても保護膜がはがれずに付着し続けていると考えることができます。

次に保護膜の摩耗耐久性を、ダイヤモンド圧子の摺動回数とDLC膜の摩耗深さとの関係から評価しました。比較のため、保護膜を成膜していないSKD11チップについても同様の評価を行いました。磨耗耐久性試験時の詳細な諸元を図12に示します。図13に示すように、いずれのチップも摺動回数の増加とともに摩耗深さが大きくなりますが、その絶対深さは保護膜が成膜されていないチップが最も大きく、保護膜を成膜したチップでは、GCIBで前処理をしたものほど小さくなることがわかりました。摺動回数40000回の結果で比較すると、GCIB前処理を行った保護膜はGCIB前処理を行わなかった場合より約7倍の摩耗耐久性があることがわかりました。このことからGCIBの照射によって応力が集中する部分を緩和する加工を材料表面に施すことによって、材料表面の機械的耐久性向上に著しい効果をもたらすことを実証しました。

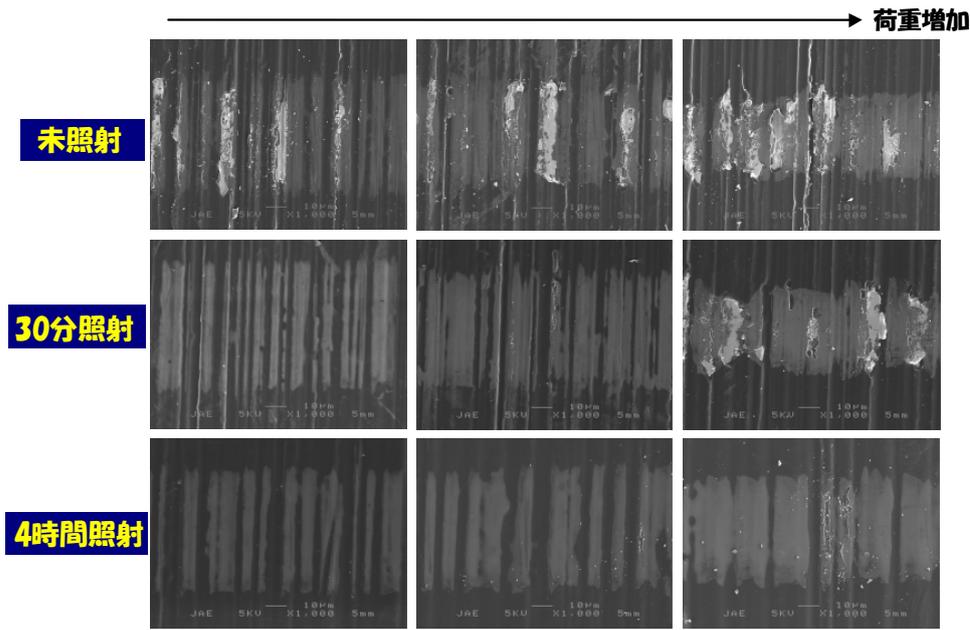


図11 DLC薄膜のスクラッチ痕の電子顕微鏡写真

スタイラス径	15 μ m
荷重	2g
励振レベル	80 μ m
励振周波数	60Hz

図12 摩耗耐久性試験の諸元

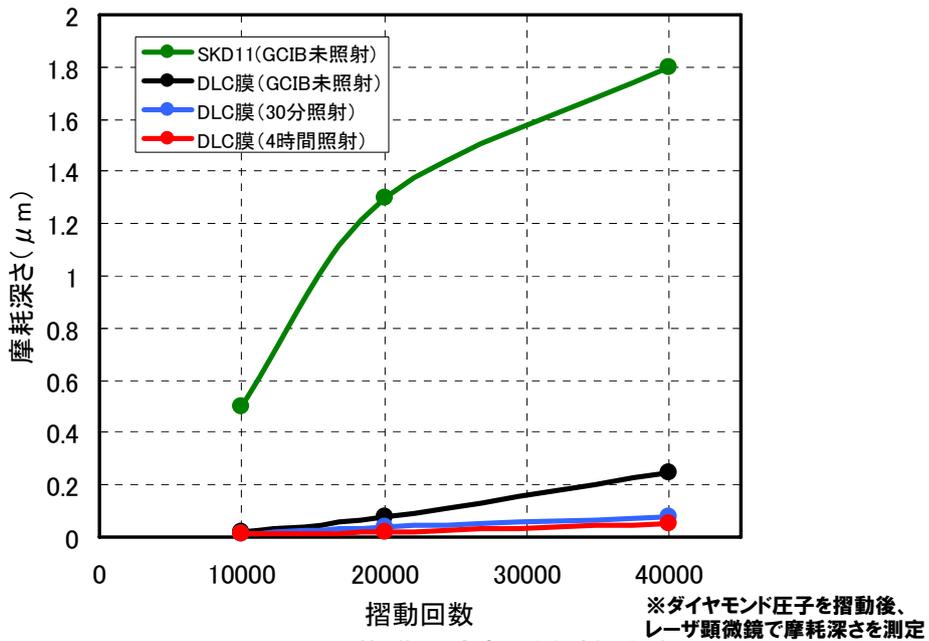


図13 DLC薄膜の摩耗耐久性試験

5. むすび

機械加工を行った材料表面に対してGCIBを照射することによって、数10 μ m以上の大きな周期構造はあまり変化しなくても、シャープなエッジや突起に関係する表面粗さを著しく低減出来ることを明らかにしました。これは材料表面のRaやRyを低減するというよりは、表面の突起先端の先鋭度を低下させて応力集中を抑制し、摩擦摩耗特性を制御するメカニズムと考えられます。

また、機械的耐久性の評価としてDLC保護膜を成膜したSKD11チップを用い、保護膜成膜の前処理としてのGCIB照射効果を検討しました。その結果、保護膜成膜前に4時間のGCIB照射を行ったSKD11チップでは、未照射のSKD11チップと比較して、保護膜の密着性を約5倍、摩耗耐久性を約7倍改善できることを示しました。これらの顕著な改善結果は、我々が提案した応力集中制御という新しいGCIBプロセスの有用性を示しているものと考えられます。

今後は、このGCIB研磨技術を、従来の研磨技術では困難な狭ピッチコネクタ用の射出成型用金型表面やプレス金型などに適用していきたいと考えています。

なお、本研究の一部は(財)機械システム振興協会「新機械システム普及促進事業」の委託および、日本自転車振興会の補助金により行われました。

[参考文献]

- 1) I. Yamada, et al. "Material processing by gas cluster ion beams," Mat. Sci. and Eng. R34 , p.231 (2001).
- 2) R. Kramer, et al. "Surface smoothing of single-crystal diamond by high-speed cluster impacts with and without reactive erosion," Surf. Interface Anal. 36, p.148 (2004).
- 3) R. P. Webb, "Simulation of cluster impact induced desorption and cooling," Nucl. Instr. Meth. B 228, p.9 (2005).
- 4) N. Toyoda, et al. "Surface smoothing mechanism of gas cluster ion beams," Nucl. Instr. And Meth., B 161, p.980 (2000).
- 5) N. Toyoda, et al. "Angular distributions of the particles sputtered with Ar cluster ions," Mat. Chem. Phys., 54, p.262 (1998).
- 6) E. Bourelle, et al. "Polishing of Sidewall Surfaces Using a Gas Cluster Ion Beam," Jpn. J. Appl. Phys. 43 (10A) (2004) L1253.
- 7) E. Bourelle, et al. "Sidewall polishing with a gas cluster ion beam for photonic device applications," Nucl. Instr. Meth. B 241, p. 622 (2005).
- 8) A. Suzuki, et al. "Effect of oblique irradiation of gas cluster ion beam on surface properties of gold mirrors," Nucl. Instr. Meth. B 257, p. 649 (2007).
- 9) D. R. Swenson, et al.: "Smoothing RF cavities with gas cluster ions to mitigate high voltage breakdown," Nucl. Instr. Meth. B 241, p. 641 (2005).
- 10) H. Chen, et al. "Smoothing of ZnO films by gas cluster ion beam," Nucl. Instr. Meth. B 241, p.630 (2005).
- 11) 鈴木晃子他, "ガスクラスターイオンビーム角度照射による固体表面の超平坦化～フォトニック結晶への応用と超平坦化メカニズム～," 航空電子技報 No. 29 (2006).
- 12) 鈴木晃子他, "ガスクラスターイオンビーム角度照射による金ミラー表面の平坦化と光反射特性改善," 航空電子技報 No. 30 (2007).
- 13) H. Tokioka, et al, " Low-damage surface smoothing of laser crystallized polycrystalline silicon using gas cluster ion beam," Nucl. Instr. Meth. B 257, p.658 (2007).
- 14) S. Kakuta, et al, "Low damage smoothing of magnetic material films using a gas cluster ion beam," Nucl. Instr. Meth. B 257, p.677 (2007).
- 15) A. Nakai, et al, "Modeling of surface smoothing process by cluster ion beam irradiation," Nucl. Instr. Meth. B 206, p.842 (2003)