

金属

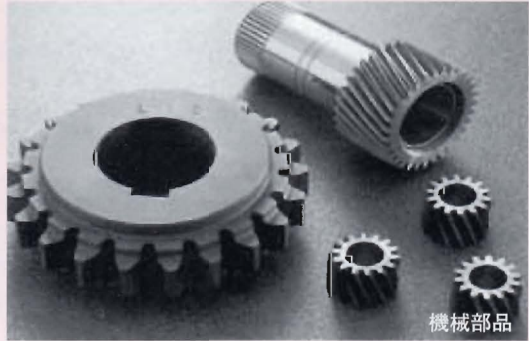
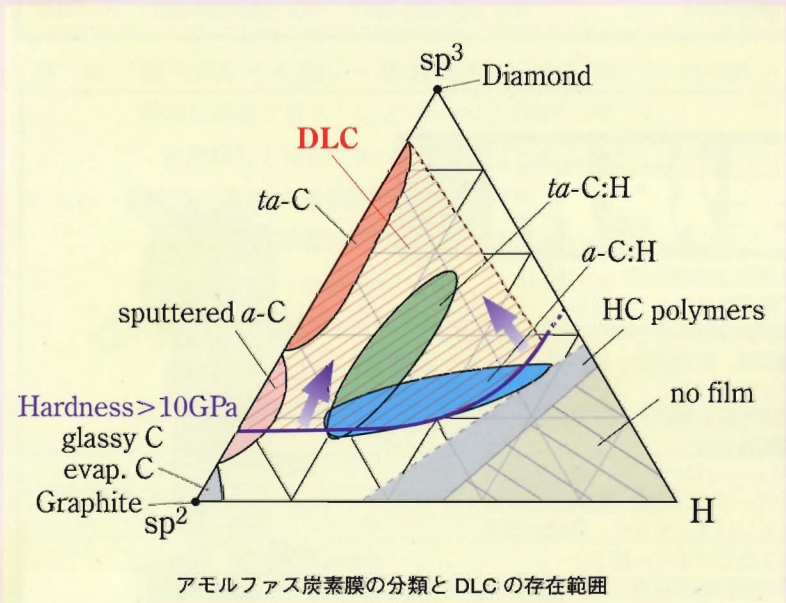
2

KINZOKU MATERIALS SCIENCE & TECHNOLOGY

Vol.79 No.2(2009)

特集 ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の最新技術とその科学

京都大学大学院修士課程材料工学専攻 入試問題と解答例



炭素-水素のダイアグラムと DLC 膜の応用製品例

特集

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜の最新技術とその科学

フィルタードアーク蒸着による水素フリースーパーDLC成膜

滝川 浩史

真空アーク蒸着法は、工業的生産が可能な機能性薄膜の形成手法であり、その高性能版にフィルタードアーク蒸着法がある。本稿では、真空アーク蒸着法およびフィルタードアーク蒸着法の基礎、同法を用いて水素フリーの高硬度DLC(スーパーDLC)を形成する技術、さらにその膜特性の一部について紹介する。

はじめに

機能性薄膜の各種形成手法を図1に示す¹⁾²⁾。湿式法(ウェットプロセス)と乾式法(ドライプロセス)とに大別できるが、DLC膜の成膜法のほとんどは乾式法である(一部、メッキ法³⁾によるウェットプロセスなどがある)。ドライプロセスは、化学

蒸着法(CVD法)と物理蒸着法(PVD法)とに分類できる。どちらの分類が適切か曖昧なものや、ハイブリッド的に用いられる方法もあるが、従来の分類に従った。しかし、DLC膜の成膜に限って言えば、CVD法とPVD法とで分類するよりは、炭素源に何を用いているかで分類した方がよい。炭素源からの分類で見ると、CVD法のすべて、およびイオンビーム支援PVD法・イオンプレーティング法

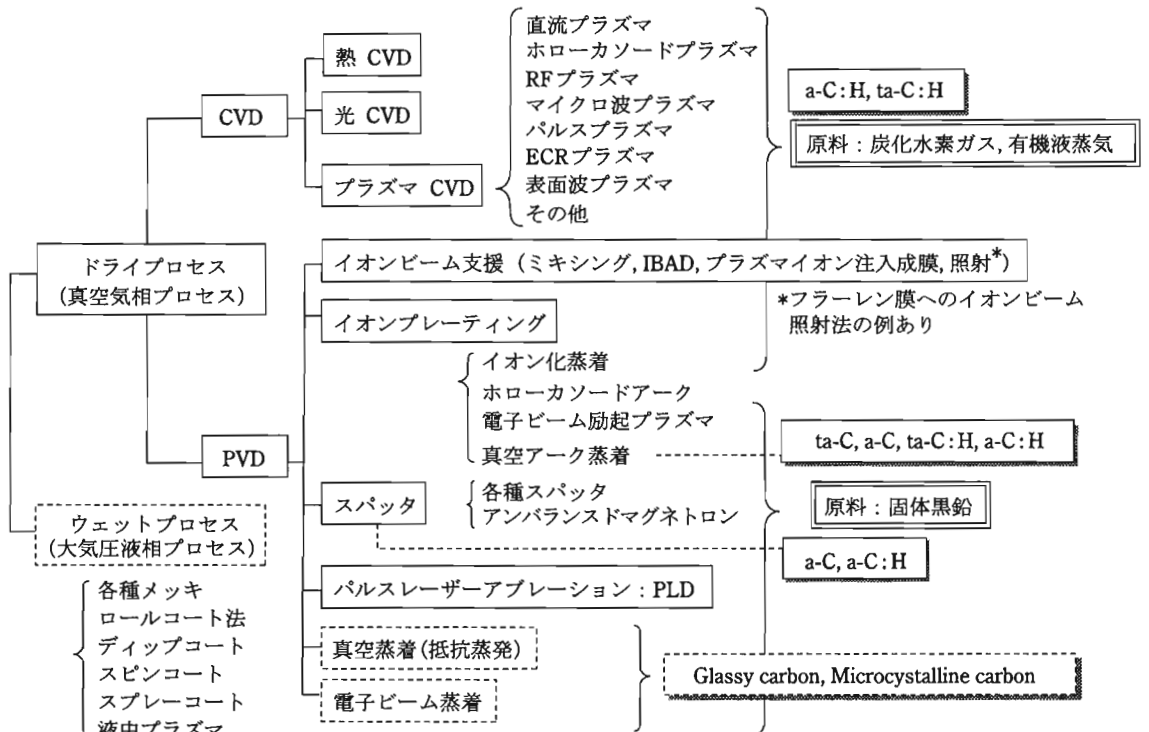


図1 機能性薄膜の各種形成法

の一部では、炭化水素ガスを原料として用いる。これに対し、PVD法の残りは、基本的に固体黒鉛を原料として用いる。現在の主流の方法は、種々のプラズマCVD法、イオン化蒸着法、スパッタ/アンバランスドスパッタ法、プラズマイオン注入成膜法(PBIID; Plasma based ion implantation and deposition)法、真空アーク蒸着法などである。

一方、DLCと一言で言っても、実は様々なDLCが存在する。最近では、水素を含むか含まないか、 sp^3 構造成分が多いか少ないか、で分類されるようになってきた。これらの組み合わせによって、次の4種類に分類される^{1) 2) 4) ~ 7)}。水素を含まず、 sp^3 構造成分が多い膜はta-C (tetrahedral amorphous carbon), sp^2 構造成分が多い膜はa-C (amorphous carbon), それらにHが含まれるものが、それぞれ、ta-C:H (hydrogenated ta-C)とa-C:H (hydrogenated a-C)である。これらのうち、水素フリーDLCと呼ばれるものは、広義ではta-Cとa-Cであるが、狭義ではta-Cを示している。市販のDLCのほとんどはa-C:Hであり、水素を含有するとともに sp^2 構造成分が多く、そのため、黒色を呈している。ta-Cを他のDLCと区別するため、筆者らはスーパーDLCと呼んでいる。4種のDLCの特性の違いに関し、一般的な傾向を表1に示しておく。

なお、炭化水素ガスを用いる成膜方法では、原理的に、水素フリーのDLC (ta-C, a-C) を作製することは困難であり、ほとんどの場合a-C:Hである。水素フリーDLC (ta-C, a-C) を作製するには、工業的

には真空アーク蒸着かスパッタ法を用いなければならないが、スパッタ法では作製できる膜種はa-Cであり、ta-Cは困難である。

真空アーク蒸着法

真空中の直流アーク放電は、一般に、陰極点は形成されるが、陽極点は形成されないという特性を呈する。陰極点では陰極材料が激しく蒸発し、陰極点を起点として陽極に向かって拡散状の真空アークプラズマが形成される。この陰極蒸発物質を含む拡散状プラズマを利用して膜形成を行うのが、真空アーク蒸着法である。陰極点近傍では、蒸発材料の一部がイオン化され、イオンはアーク電圧以上の高エネルギーを呈する。このため、真空アーク蒸着法は、物理蒸着法(PVD)法の中のイオンプレーティング法の一つとして分類される。同法は、TiN, CrN, TiAlNなどの窒化物系ハードコーティングを施す装置として既に実用化されており、国内では、AIP(アークイオンプレーティング)装置(神戸製鋼所)、マルチアークPVD装置(日新電機)として、販売されている。

真空アーク装置の基本的装置構成を図2に示す。真空チャンバ自体を陽極とし、チャンバの壁に陰極を配置する。機械式トリガによって、陰極とトリガ電極との間にスパーク(電気火花)を発生させ、その後、陰極-陽極間に主アーク放電を移行させる。高電圧を用いてスパークを発生させる場合もある。基板にはバイアス電圧を印加する。なお、製品装置の場合、一つの陽極チャンバに複数の陰

表1 各種DLCの特性の違い

項目	変化
色	透明 ← ta-C, ta-C:H, a-C:H, a-C → 黒 (sp ² が多いほど黒)
硬度・弾性係数	高 ← ta-C, a-C, ta-C:H, a-C:H → 低 (sp ³ が多いほど硬い, H含有量大で軟化)
緻密性	高 ← ta-C, a-C, ta-C:H, a-C:H → 低
密着性	低 ← ta-C, (ta-C:H, a-C), a-C:H → 高 (硬いほど内部応力が高く, 密着性が悪い)
耐熱性(酸化温度)	高 ← ta-C, (a-C, ta-C:H), a-C:H → 低
電導性	絶縁性 ← ta-C, ta-C:H, a-C :H / a-C → 導電性 (H含有量大, あるいはsp ³ が多いほど絶縁性)

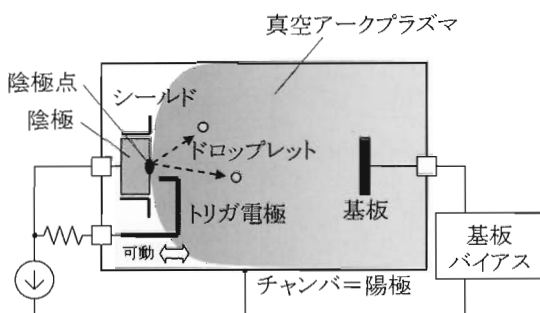


図2 真空アーク蒸着装置の基本型

極が配置されている。

図3には、陰極点-陽極表面間の電位分布および陰極現象のイメージを示す。陰極点は、火山のような爆発現象が断続的かつ高速に生じているような様相である。陰極点の数や大きさは、陰極材料によって異なるが、DLC成膜時に利用する黒鉛電極の場合、1個、約1mm以下である。陰極点からの放出物は、電子、陰極材料蒸発物、陰極材料ドロップ

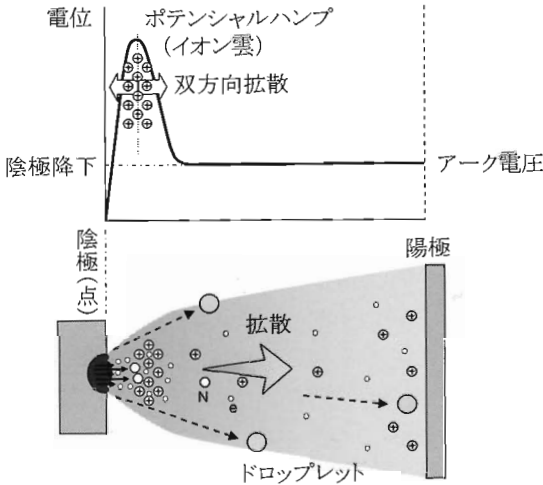


図3 真空アークの電位分布と陰極点現象

レットである。陰極材料蒸発物は、陰極点近傍において、電子との衝突によってすぐさまイオンとなる。陰極点近傍ではこのイオンが集積し、イオン雲を形成し、ポテンシャルハンプを形成する。イオンはポテンシャルハンプ内から双方向にドリフトし、陰極から離れるものは、このポテンシャルハンプの高電界によって加速され、5~200eVのエネルギーを得る。このような高いイオンエネルギーは他の成膜方法ではなかなか得られない。

図4に、真空アーク蒸着法の外部パラメータと内部現象の概要項目を図示する。真空アーク蒸着法は、一般的なスパッタ法やプラズマCVD法と比べ、多くの現象やパラメータとの関連を理解する必要があり、装置設計なども十分な経験が必要である。

T字状フィルタードアーク蒸着

真空アーク放電においては、陰極点から陰極材料微粒子(ドロップレット)が突発的に発生する。このドロップレットが生成膜に付着すると、膜表面が粗くなるとともに均質性が失われ、膜自体の本質的機能を十分には発現できない。ドロップ

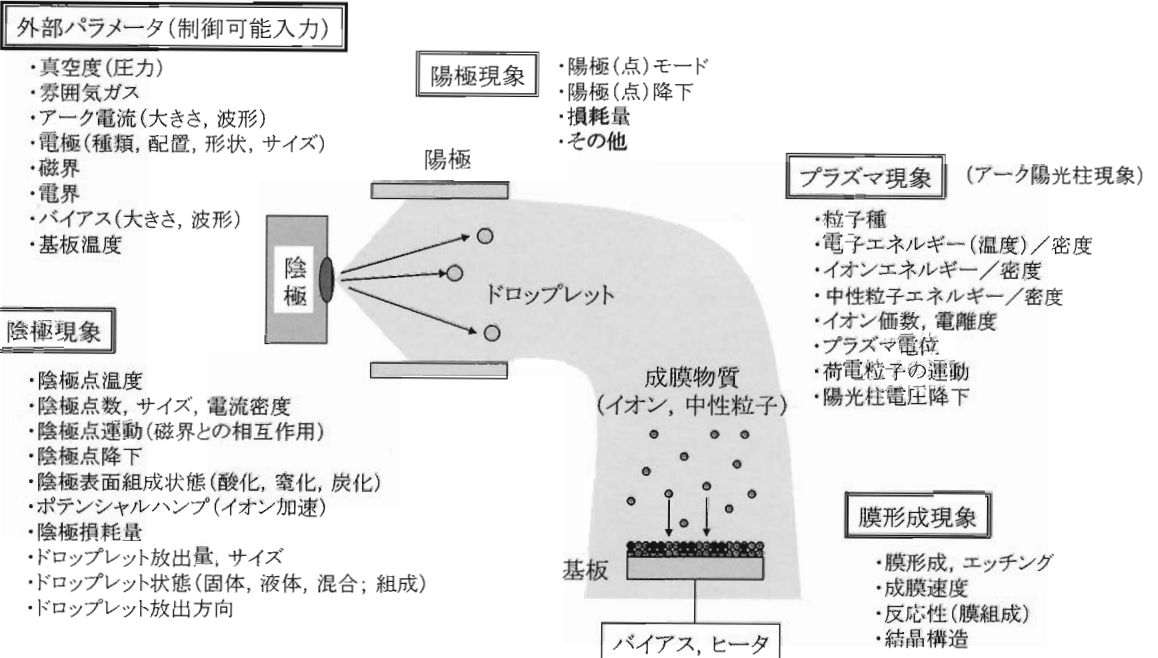


図4 真空アーク蒸着の外部パラメータと内部現象

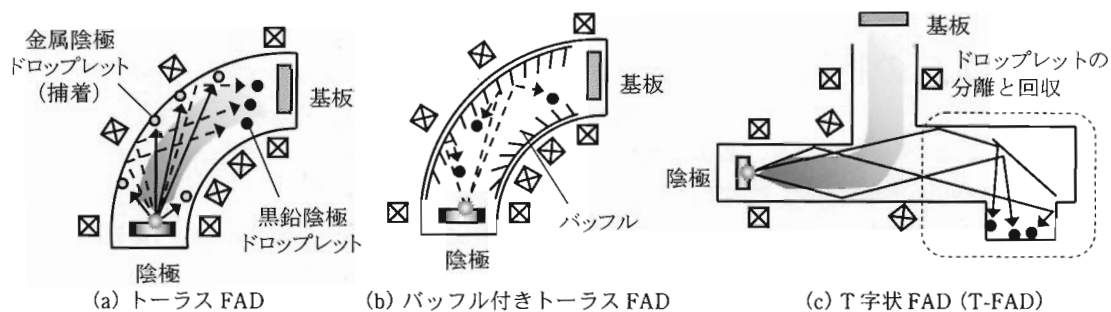
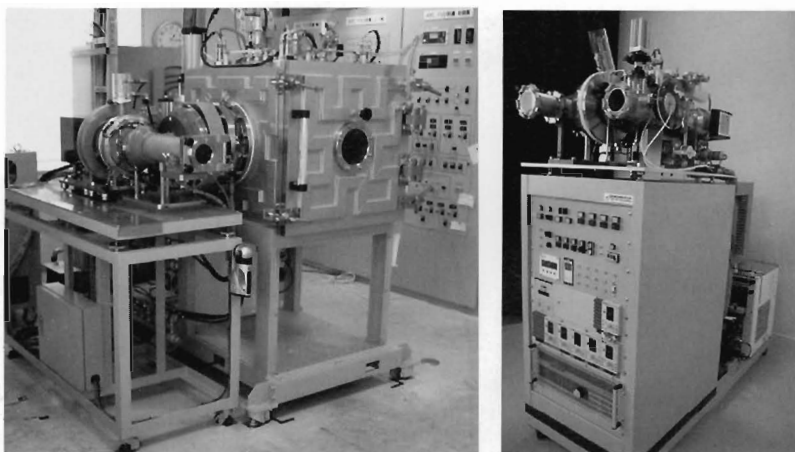


図5 トーラスFADとT-FADにおけるドロップレットフィルタリングの概略



(a) 大型T-FAD

(b) μ T-FAD

図6 大型T-FADと小型
 μ T-FAD

レット対策としては、真空アークプラズマからドロップレットを分離するフィルタードアーク蒸着法がある⁸⁾。これは、アーク発生部とプロセスチャンバとを湾曲あるいは屈曲したプラズマ磁気輸送ダクトで接続したものである。プラズマが曲げられて輸送される間にドロップレットはダクト内壁で捕集される。

図5に筆者が考案したT字状フィルタードアーク蒸着装置 (T-FAD; ティー・ファッド) と、従来のトーラス型FADのドロップレット除去機構の概略を示す。同図(a)に示すように、ドロップレットは電荷を持たず磁界の作用を受けないため、放出方向に直進し、磁気輸送ダクト内壁に到達する。このとき、蒸発源として金属陰極を用いた場合、金属ドロップレットのほとんどは溶融しているため、ダクト内壁に付着して停止する。しかしながら、黒鉛を陰極に用いた場合、ドロップレットは固体状であるため、ダクト内壁に付着せず、内壁表面で反

射する。従って、連続ダクトで構成されたトーラス型FAD装置では、ダクト自体がドロップレットを基板方向へガイドすることになり、ドロップレットフリーの成膜が困難となる。そこで、同図(b)に示すように、ダクト内面に多数のひだ(バッフル)を配置し、ドロップレットを捕集する構造が利用される。しかしながら、湾曲ダクト内のバッフルのセットの取り外し・取り付けおよびクリーニングに関するメンテナンス性は低い。

バッフルを必要とせず、ドロップレットを除去するための装置として考案したのがT-FADである。T-FADは陰極と対向する位置にドロップレットを「捕集・捕捉」するための延長ダクトを設けている。図6に量産の実現を目指した大型T-FADと、ラボ向け研究開発用あるいは現場向けその場成膜用の μ T-FAD(マイクロ・ティー・ファッド)のプロトタイプの写真をそれぞれ示す。

スーパー DLC の特性

そもそも DLC は「ダイヤモンドのような炭素」という意味であるからして、硬く、透明で、電気的には絶縁体であるべきである。しかしながら、作り方によっては、前述や表 1 のように多様な DLC がある。T-FAD は、基本的にはガス導入なしで成膜できるが、ガスを導入して成膜することもでき、従って、前述の 4 種類の DLC 膜を作り分けて形成できる。DLC 膜の成膜にあたり、どのような膜質にするかを決定する主要なプロセスパラメータは、雰囲気ガス(有無・ガス種)、基板温度、基板バイアスの 3 点である。ta-C(スーパー DLC)成膜の場合、基板バイアスを約 -100V とし、約 100℃ 以下の低温で作製する。一方、a-C 成膜の場合、成膜時の基板温度を 200~300℃ 程度にするか、基板バイアスを -500V 程度にする。また、ta-C:H 成膜の場合、雰囲気ガスに H₂ を使い、基板バイアスを -100V 程度とする。a-C:H 成膜の場合、雰囲気ガスにアセチレンやベンゼン蒸気を用いる。

T-FAD を用いて 4 種類の DLC を作り分け、膜密度とナノインデーション硬さを計測し、その関係を表したものを図 7 に示す。水素含有量はそれぞれ以下のとおりであった。ta-C および a-C は 1.5at.% 以下、ta-C:H は約 27at.%, a-C:H は約 33at.%。なお、ta-C(H) および ta-C(S) は、それぞれ、比較的硬い ta-C と比較的柔らかい ta-C であり、基板バイアスを変えて成膜したものである。同図か

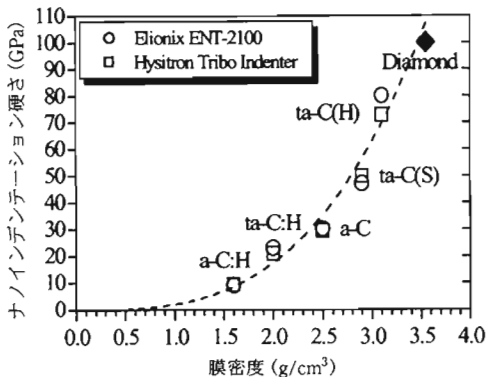


図 7 DLC 膜の密度と硬さとの関係

ら、膜密度と硬さの間には強い相関があり、DLC の種類によって硬さ・密度が違うことがわかる。スーパー DLC (ta-C) が最もダイヤモンドの密度と硬さに近い。

図 8 に耐熱性を比較した結果を示す。同図は、4 種類の DLC 膜(膜厚約 200nm) に対し、微量酸素含有 (2vol.% 酸素) 窒素雰囲気、550℃ で 1 時間加熱した場合について、加熱前後のラマンスペクトル(レーザ波長 532nm) の変化を示したものである。この結果から、ta-C は加熱後も ta-C 特有のラマンスペク

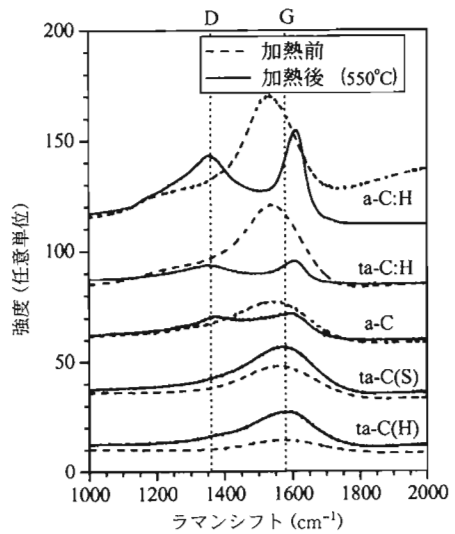


図 8 各種 DLC の耐熱性 (550℃)

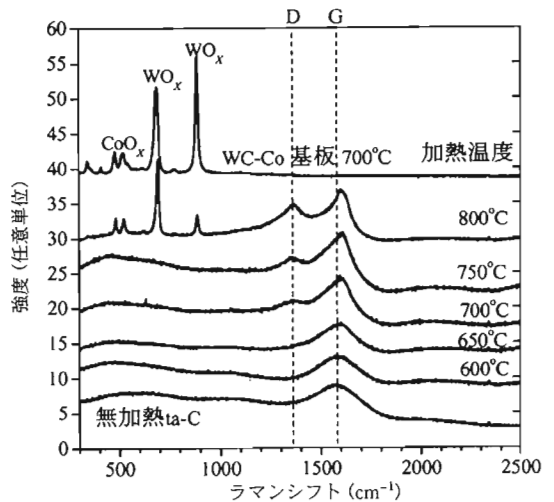


図 9 スーパー DLC 膜の耐酸化性(基板: Co 含有 WC, ta-C 膜厚: 200nm)

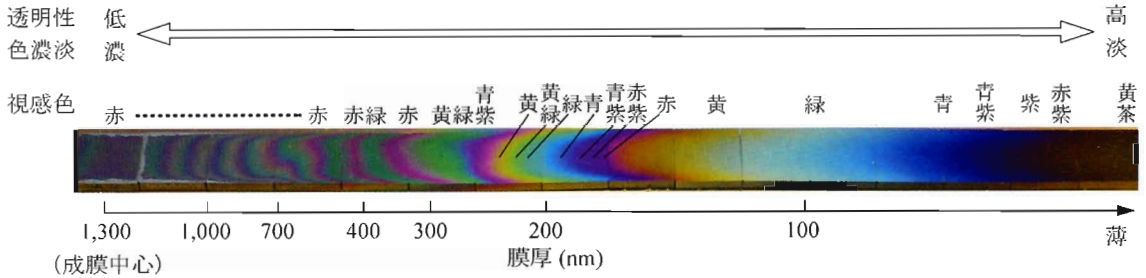


図 10 スーパー DLC 膜の色と厚さの関係 (基板: 研磨済み Co 含有 WC)

トル形状を呈しているのに対し、a-C, ta-C:H, a-C:H に関しては、DバンドとGバンドとが分離し、グラファイト化が進んでいることがわかる。また、図9に、スーパー DLC (ta-C) に関し、加熱温度を変化させて同様な試験を行った結果を示す。比較のため、700℃で加熱した超硬基板 (Co 含有 WC) のラマンスペクトルもあわせて示す。同図から、ta-C 膜は少なくとも 750℃強までの耐酸化バリア性があることを示している。ただし、700℃以上では膜質が変化している。

図 10 に、膜厚を分布させて成膜したスーパー DLC 膜の概観を示す。同図から、膜厚が変わると、膜の色が周期的に変化し、また、膜が厚くなるほど、色濃度が濃くなり、透明性が失われることがわかる。これは、スーパー DLC 膜が光学的に透明であるものの、グラファイト成分をある程度含んでいることに起因する。

おわりに

本稿では、DLC 膜を形成する一般的薄膜形成法、真空アーク蒸着法、フィルタードアーク蒸着法について概説するとともに、スーパー DLC の特徴の一部を紹介した。ページ数の関係で、キーワードが羅列的になり、説明や条件が十分に書ききれな

かったことをお許し願いたい。T-FAD を用いて形成できる水素フリーで高品質なスーパー DLC に関し、アルミ合金ドライ切削用工具の保護膜⁹⁾、自動車用摺動部品、ガラスレンズ成形金型用保護膜のほか、今後ますます多くの分野で利用されることを期待してほしい。

参考文献

- 1) 滝川浩史: 真空, **51** (2008), 20-25
- 2) 滝川浩史: 表面技術, **58** (2007), 572-577
- 3) X. Yan, T. Xu, G. Chen, S. Yang and H. Liu: Appl. Surf. Sci., **236** (2004), 328
- 4) A. Grill: Diam. Relat. Mater., **8** (1999), 428
- 5) J. Robertson: Mater. Sci. Eng. R, **37** (2002), 129
- 6) 滝川浩史: マテリアルステージ, **7** (2007), 78-81
- 7) 滝川浩史 (大竹尚登 監修): DLC の応用技術—進化するダイヤモンドライクカーボンの産業応用と未来技術—, シーエムシー出版, (2007), 251-259
- 8) H. Takikawa and H. Tanoue: IEEE Trans. Plasma Sci., **35** (2007), 992-999
- 9) 瀧真, 長谷川祐史, 石川剛史, 滝川浩史, 安井治之: 表面技術, **58** (2007), 589-592

たきかわ・ひろふみ TAKIKAWA Hirofumi

1986 豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程修了, 1987 カナダ・シャープブルック大学研究員, 以後, 豊橋技術科学大学電気・電子工学系助手, 釧路工業高等専門学校電気工学科助教授などを経て, 現在 豊橋技術科学大学電気・電子工学系教授。工学博士。専門: プラズマ・ナノ材料, 自然・エコエネルギー。