

水素フリー DLC テトラヘドラルアモルファスカーボンの開発

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系

滝川 浩史

1. 水素フリー DLC, 純カーボン DLC

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を大別すれば、ほぼカーボンのみからなるものと、他の元素を含むものとの二つである。DLC膜の合成法としては、各種のプラズマCVD法やPVDの一種に分類されるイオン化蒸着法が主流である。これらの手法では、原料として炭化水素ガスや炭化水素蒸気を用いる。そのため、形成できるDLC膜は必ず水素を含んでいる。親切的な論文や解説では、水素含有DLCと書かれている。

これに対し、水素フリーDLC膜とは、膜内に水素を含まないものである。そのため、炭化水素ガスや蒸気を原料とするのではなく、水素を含まない固体カーボン材料、つまり、黒鉛(グラファイト)を原料として形成する。黒鉛を蒸発源として利用できる工業的な手法は、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ蒸着、真空アーク蒸着である。DLC膜の形成にはイオンが必要であるため、真空蒸着法や電子ビーム蒸着法は不向きである。したがって、スパッタ蒸着法か、真空アーク蒸着法ということになる。

水素フリーDLC膜と水素含有DLC膜とを比べると、おおよそ、次のような特性の違いの傾向がある。

硬さ：水素フリーDLC > 水素含有DLC

密度：水素フリーDLC > 水素含有DLC

■著者連絡先

〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

TEL 0532-44-6727

E-mail takikawa@ee.tut.ac.jp

耐熱性：水素フリーDLC > 水素含有DLC
屈折率：水素フリーDLC > 水素含有DLC
なお、水素だけでなく、他の元素(Si, F, N, 各種金属, など)を含有したDLCもある。「水素フリーDLC」は、これらの元素も含まないものを示す場合がほとんどである。したがって、水素フリーDLCよりも、『純カーボンDLC』と言った方が正しいとも言える。

前述のように水素フリーDLCの形成法としては、スパッタ蒸着法と真空アーク蒸着法とであるが、スパッタ蒸着法の場合、スパッタガスであるArがDLC膜内に残留する。したがって、水素フリーではあるものの、真の純カーボンDLCとは言えないかもしれない。

水素フリーDLC(純カーボンDLC)は、 sp^3 構造リッチなテトラヘドラルアモルファスカーボン(ta-C)と sp^2 構造リッチなアモルファスカーボン(a-C)とに分類される。Ta-Cの方がダイヤモンドに近い特性を持ち、a-Cはグラファイトの特性に近い。したがって、硬さ、密度、耐熱性は、ta-Cの方が高い。例えば、硬さについては、ta-Cは40~80 GPa、一般的なa-Cは20 GPa前後と言ったところであろう。

2. テトラヘドラルアモルファスカーボン(ta-C)

2.1 形成装置と作り方

水素フリーDLC膜のうち、スパッタ蒸着法ではa-C膜しか形成できない。真空アーク蒸着法は、ta-Cとa-Cとの両方が可能である。また、真空アーク蒸着法では雰囲気ガスを導

入せずに膜を形成できるため、スパッタ蒸着法のようにArガスの残留がない。

真空アーク蒸着法は、真空中のアーク放電を利用する。真空中のアーク放電においては、陰極表面に陰極点が形成され、ここから陰極材料が激しく蒸発する。同時に大量の熱電子が放出される。この熱電子は陰極材料の蒸発物をイオン化する。イオンは陰極点近傍にイオン雲として集積し、電氣的にポテンシャルハンプを形成する。イオンは、そのハンプの傾きで加速され、高エネルギーを得る。真空アークにおいて、電子エネルギーはたかだか2eVであるが、イオンエネルギーは50～150eVもある。したがって、高エネルギーイオンが必要なta-Cの形成にはうってつけということになる。

真空アーク蒸着法の欠点の1つは、陰極点からドロップレットと呼ばれる陰極材料のマクロ微粒子が副次的に放出されることである。このドロップレットが生成膜に付着すると、膜の平坦性、均一性、均質性が失われるほか、膜剥離の起点となる可能性がある。DLC膜形成には黒鉛陰極を利用するが、その陰極点の様子を図1に示す。陰極点の周りに灼熱したドロップレットが放出されている様子がわかる。

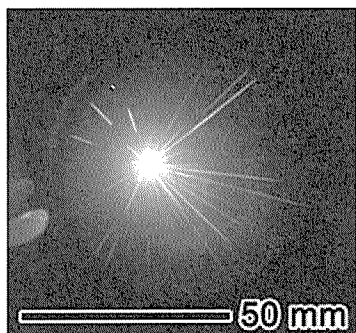


図1 黒鉛陰極点の様子

ドロップレットを生成膜に付着させないようにする手法として、フィルタードアーク蒸着法がある。筆者らは黒鉛陰極の場合に特に

有効なT字状フィルタードアーク蒸着装置(T-FAD)を開発した^{1,2)}。同装置のイメージを図2に示す。

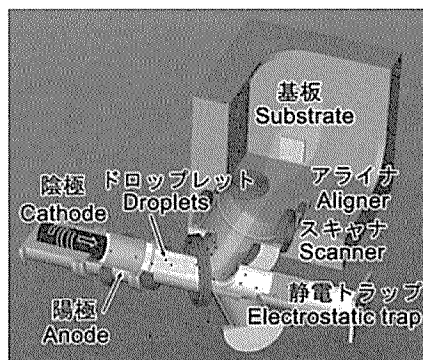


図2 T字状フィルタードアーク蒸着装置T-FADのイメージ図

なお、ta-Cとa-Cとは、基板バイアスと基板温度とを制御して作り分ける。ta-Cを形成するには、基板バイアスを数十～150eV、かつ、基板温度100℃程度以下。a-Cを形成するには、基板バイアスを200eV以上、あるいは、基板温度を200℃以上にする。なお、これらのバイアスは直流の場合である。パルスの場合には条件がやや異なる。

2.2 ta-Cの評価と特徴

水素フリーのDLCを分類して理解する場合、硬さ、密度、光学定数を把握するのが適当であろう。これらはもちろん相互に関係しており、ダイヤモンドやグラファイト(黒鉛)とも関連している。

図3は、膜密度と硬さとの関係を示したものである。硬さおよび密度は、それぞれ、ナノインデントおよびXRR(X線反射率法)で計測した。図中のta-C(H)とta-C(S)は、それぞれ、硬めおよび柔らかめのta-Cであり、基板バイアスを変えて作り分けた。同図から、高密度であれば硬いという関係が明確である。水素フリーDLC(ta-C, a-C)に関しては、その関係がほぼ直線的である。水素が入ると密度が低くなり、硬さも小さくなる。

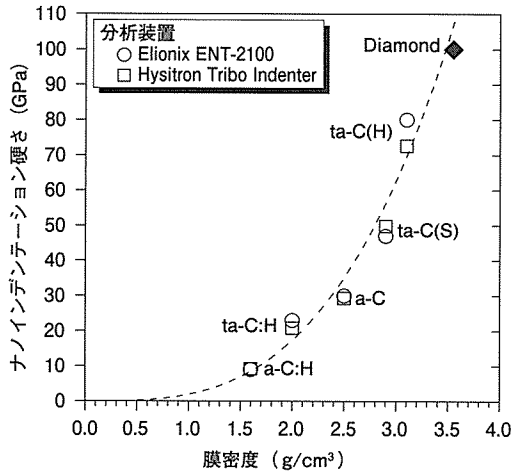


図3 各種DLC膜の密度と硬さ

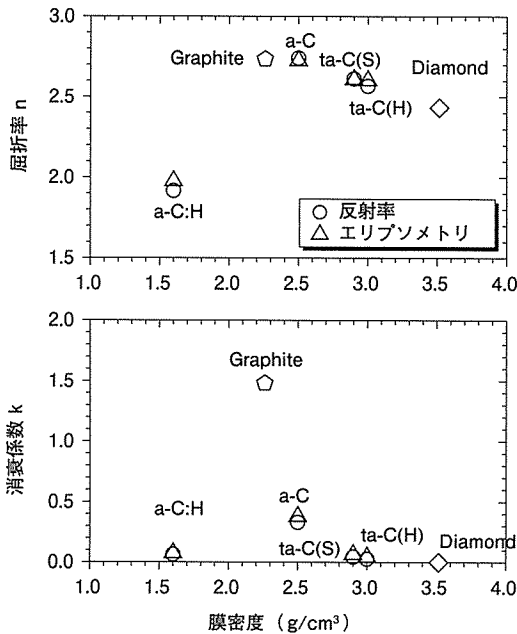


図4 各種DLC膜の光学定数

図4に光学定数を示す³⁾。屈折率については、水素フリーDLC (ta-C, a-C) は、ダイヤモンドとグラファイト (黒鉛) との間の値を取ることがわかる。それらの材料に関し、密度と屈折率が負の傾きのほぼ直線的な関係にある。消衰係数は、グラファイト、a-C、ta-C、ダイヤモンドの順に、密度と負の関係を持って小さくなるのがわかる。つまり、ダイヤモンドに近いほど、消衰係数が小さく、

透明であるということである。なお、水素が入ると、屈折率は大きく減少し、消衰係数も小さくなる。このようなDLC膜は、膜厚およそ1 μm 以下であれば、膜厚によって、干渉に起因して独特の色を呈する。したがって、現場の経験者は、形成膜を見ておおよその膜厚を判断している。

2.3 均一分布と膜厚制御

Ta-Cに限ることではないが、一般に、高性能薄膜を高精度に利用しようとする場合、平面だけでなく曲面物体に対して、均一な分布が要求されることもある。また、その均一な分布の膜厚が所定通りである必要もある。例えば、レンズの反射防止膜などである。DLC膜に対しても同様な要望がある。

レンズ金型やSiウエハなどへのta-C膜形成に対し、均一分布と膜厚制御を行うシステムを開発した。均一分布を得るために開発したワークテーブルを図5に示す。従来の生産機においては、1軸導入の自公転ワークテーブルが用いられる。しかし、今回開発したのは、3軸導入の3モーションシステムである。同機は、ワークの面回転、振子、公転の3モーションができる。同写真では、斜め下を向いている4個の円状フランジにワークを固定する。均一分布制御の場合、ワーク固定フランジを回転させながら、固定フランジの振子モーションとプラズマビームのスキャンモーションとを同期させた成膜を行う⁴⁾。

次に、膜厚制御⁵⁾について概説する。膜厚を制御するためには、膜厚を計測する必要がある。前述したように、DLC膜は光学特性を有するため、これを利用することにした。つまり、成膜チャンバ内にある膜の反射率を、図6のように計測し、その干渉パターンから膜厚を求めるといったものである。真空アーク蒸着において、陰極点が自己消弧したり、陰極材料が方減りするなどが原因で、他の条件が同じでも成膜速度が一定にならない。そこ

で、追い込み成膜で所望の膜厚を得ることにした。追い込み成膜とは次のようなものである。初回成膜は最大成膜速度を仮定した成膜時間を設定し、膜厚90%を目標として成膜する。その後、膜厚を計測して、その時の成膜速度を算出する。2回目はその成膜速度をもとに、残りの膜厚の90%を目指して成膜する。このようにするとおおよそ2回の成膜で概ね所望膜厚の誤差-5%以内を実現できる。3回目を行えば、-1%以内も可能である。

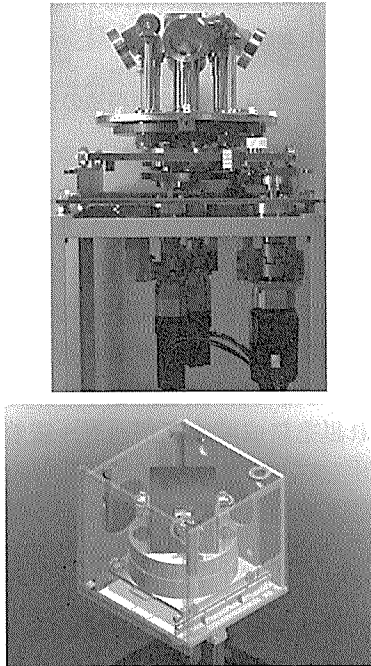


図5 3軸ワークテーブル
(上：実機，下：チャンバ内イメージ)

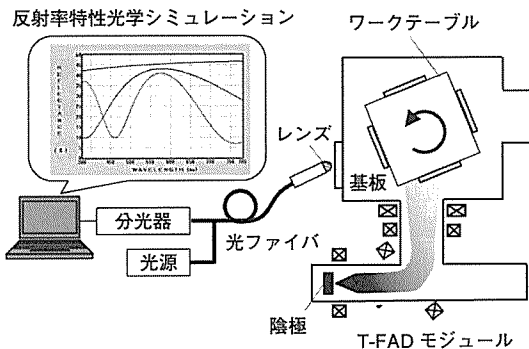


図6 膜厚計測システム

3. 今後の展望と課題

通常の真空アーク蒸着法で形成したta-C膜は、ラッピングによってドロップレットを除去した後、利用されることもある。ガソリンエンジンのバルブリフタやピストンリング、一部のアルミ合金のドライ切削用工具などである。一方、T-FADやその他のフィルタードアーク蒸着法で形成されたドロップレットフリーのta-C膜は、現在、アルミ合金のドライ切削用工具、プリント基板用穴あけ工具、ガラスレンズモールド形成用金型の保護膜として、実用されている。中でも、ガラスレンズ金型は、600℃以上の高温で利用されることや高い表面精度が要求されることから、高品質が求められる。したがって、装置や成膜プロセスも更なる進化が求められる。

高品質なta-Cはフィルタードアーク蒸着法でしか製造できない。フィルタードアーク装置は一般的なプラズマCVD装置やスパッタ装置よりも高価であるため、装置の拡販が緩やかである。しかしながら、今後、ta-Cの特性・特徴の更なる把握・理解とともに成膜装置が普及することによって、広範の分野における魅力的な応用やビジネスが展開できると期待している。

<参考文献>

- 1) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano, and T. Sakakibara: Surf. Coat. Technol., 163/164, 368-373 (2003)
- 2) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa, and M. Kumagai: Vacuum, 83, 510-514 (2009)
- 3) 神谷雅男, 他: プラズマ応用科学, 17, 125-132 (2009)
- 4) 滝川浩史: 天田財団助成研究成果報告書 26, AF-2010004 (2013)
- 5) 滝川浩史: 光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御, 技術情報協会, 299-305 (2013)