

# MATERIAL STAGE

●マテリアルフォーカス：エレクトロニクス  
MLCCの薄膜多層化に向けた誘電体・電極の材料調整と塗布・解析

●マテリアルフォーカス：エネルギー  
MEA, 燃料電池触媒フィルムへの印刷・塗布と触媒ペーストの調整・評価

●マテリアルフォーカス：オプトロニクス  
FPD関連部材における異物・不具合分析

●マテリアルスポット  
水素フリーDLC膜の作成と応用技術

6

2007 Jun

## フィルタードアークを用いた 最高級 DLC 膜の成膜技術

Coating Technology of the Highest Grade DLC by Using Filtered Arc Deposition

滝川 浩史 豊橋技術科学大学 電気・電子工学系

〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1, Tel & Fax 0532-44-6727, E-mail : takikawa@eee.tut.ac.jp

### 1 はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon; DLC) は、その名をよく聞くようになってきた。DLC とは、もともと、炭素からなる非晶質カーボン (アモルファルカーボン膜) で、ダイヤモンドに近い性質を示すものに対して使われた名称である。しかし、今日では、DLC と言うと、H や炭素以外の不純物も含んだかなり広い範囲のアモルファスカーボン膜を示している。炭素の長距離結晶構造には、ダイヤモンド構造 ( $sp^3$  構造) と、グラファイト構造 ( $sp^2$  構造) がある。ダイヤモンドは、透明で、電気絶縁性であり、硬い。一方、グラファイトは、黒く、導電性があり、ダイヤモンドに比べればかなり柔らかい。DLC はこれらの中間の性質を取り得る。DLC は、 $sp^3$  と  $sp^2$  の組成比によって、また不純物の含有率などによって、その特性値は様々に変化する。

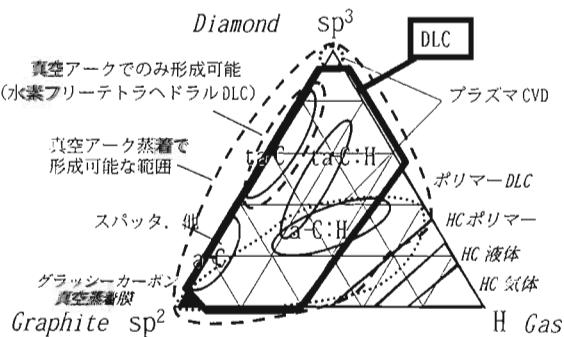


図1 DLCの三元図

図1に、ダイヤモンド組成とグラファイト組成と水素の含有率を三元の軸とした DLC の領域を示す。Robertson<sup>1)</sup> が提案したものに多少手を加えてある。最近では、この図に従って、次の様に区別されるようになってきている。水素を含まず（水素フリー）、 $sp^3$  リッチであるものは、ta-C (tetrahedral amorphous-carbon) と呼

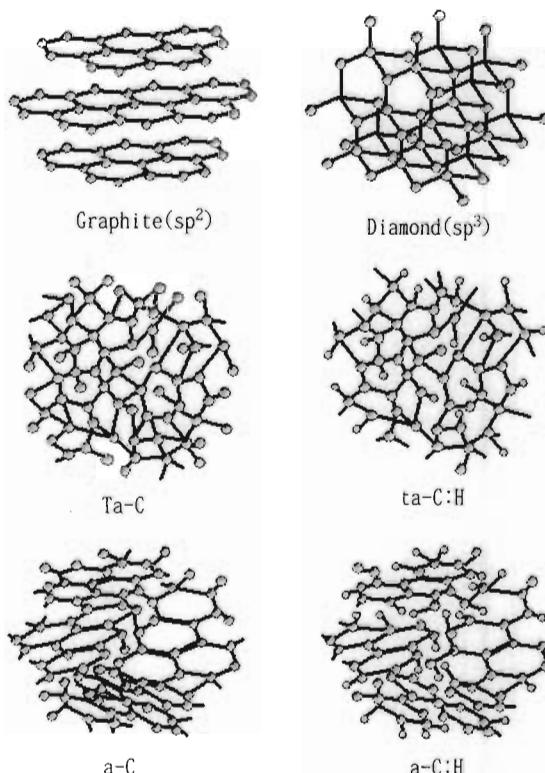


図2 グラファイト、ダイヤモンド、およびDLCの分子構造イメージ（大球は炭素、小球は水素を表す。）

ばれる。 $sp^3$ をそれほど多く含まないもの( $sp^2$ を多く含むもの)がa-Cである。それらに水素が含まれる場合、それぞれ、ta-C:H, a-C:Hと記述される。これらの構造のイメージを図2に示す。また、水素がかなり多く含有し、透明で極めて柔らかいDLCは、ポリマー-DLCと呼ばれたりもしている。

本稿では、既に述べたDLCの分類の他、DLCの形成手法の一つである真空アーケ蒸着法と、最高級DLCを成膜するための進化形フィルタードアーケ蒸着法について紹介する。

## 2 真空アーケ蒸着法

真空中の直流アーケ放電は、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の激しい蒸発を伴い、拡散状の真空アーケプラズマの発生点となる。この陰極蒸発物質を含む拡散プラズマを利用して成膜を行うのが、真空アーケ蒸着法である。陰極点近傍では、蒸発材料の一部がイオン化され、イオンはアーケ電圧以上の高エネルギーを有する。このため、真空アーケ蒸着法は、物理蒸着(PVD)法の中のイオンプレーティング法の一種として分類される。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(アーケイオンプレーティング)装置(神戸製鋼所)、マルチアーケ PVD装置(日新電機)などとして、販売されている。

真空アーケ装置の基本的装置構成を図3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-陽極間に主アーケ放電を移行させる。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極が配置されている。

図3には、また、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、

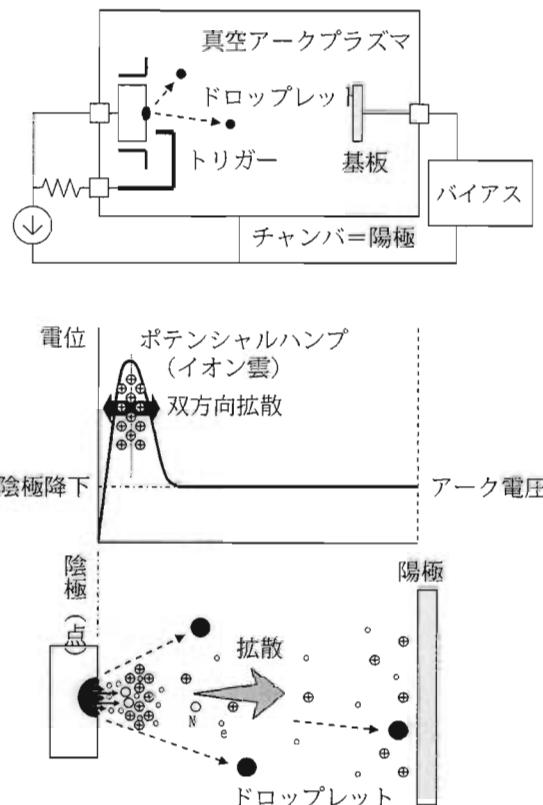
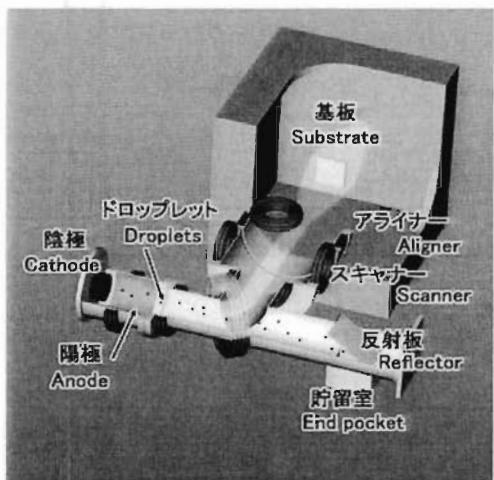


図3 真空アーケ蒸着装置の基本構成、電位分布、および陰極点現象

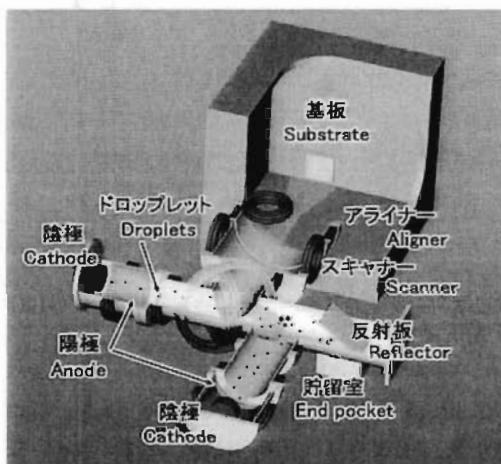
DLC成膜時に利用する黒鉛電極の場合、1個、約1mm以下である。陰極点からの放出物は、電子、陰極材料蒸発物、および陰極材料ドロップレットである。陰極材料蒸発物は、陰極点近傍において、電子との衝突によってすぐさまイオンとなる。陰極点近傍ではこのイオンが集積し、イオン雲を形成し、ポテンシャルハムを形成する。イオンはポテンシャルハム内から双方向にドリフトし、陰極から離れるものは、このポテンシャルハムの高電界によって加速され、5~200 eVのエネルギーを得る。このような高いイオンエネルギーは他の成膜方法ではなかなか得られない。

## 3 フィルタードアーケ蒸着法

ドロップレット対策としては、ドロップレット自体の発生を抑制する方法とドロップレットをプラズマから除去する方法とに分類できる。ドロップレットの発生抑



(a) T字状フィルタードアーク蒸着装置 (T-FAD)



(b) X字状フィルタードアーク蒸着装置 (X-FAD)

図4 DLC成膜用フィルタードアーク蒸着装置

制として一般的に用いられる方法は、陰極点の磁気駆動であり、ステアド法と呼ばれる。しかし、残念ながら、ステアド法を用いてもドロップレットの発生を十分に低減することは困難であり、特に黒鉛電極に対してはほとんど効果がない。一方、真空アークプラズマからドロップレットを分離する方法として、フィルタードアーク蒸着法がある<sup>2)</sup>。これは、一般的に、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4に執筆者が考案したフィルタードアーク2機種

のイメージ図を示す。T字状フィルタードアーク蒸着装置 (T-FAD) と X字状フィルタードアーク蒸着装置 (X-FAD) である。T-FAD は、T字状のフィルターダクトを有し、プラズマを T字箇所で直角に曲げて輸送し、ドロップレットを陰極と直面する方向のダクトで回収するものである。これまでのフィルタードアーク装置とは異なり、ダクト内壁でドロップレットを捕集するのではなく、ドロップレットを陰極と直面するダクト全体で捕集するものであり、特に固体内壁で反射する黒鉛ドロップレットの除去に効果的である。X-FAD は、T-FAD にクランク状 FAD を接続したものである。DLC は一般に基板との密着性が悪い。そのため、基板と DLC 膜との間に、金属などの中間層を形成できるようにしたものである。

#### 4 おわりに

最後になってからの説明で申し訳ないが、最高級 DLC とは、実は、ドロップレットフリーの水素フリートラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C) 膜のことを探している。ta-C は、DLC の中で最も高密度であり、硬い。従来のノンフィルター真空アーク蒸着装置でも形成可能であるが、その ta-C 膜と比べ、表面にドロップレットという不純物あるいはドロップレットの除去痕跡をもたず、長距離に渡り面精度が高いものが最高級 DLC 膜である。同膜は、実は、NTI 社のオフプレインダブルバンド型 (2 個のトーラスダクトを捻って 3 次元的に接続した形状) のフィルタードアーク蒸着装置 (通称、FCVA; Filtered Cathodic Vacuum Arc) によって、既にハーディスクドライブの磁気ピックアップの最終保護膜として実用されている。一方、ta-C は、現在、アルミ用ドライ切削工具や自動車摺動部材の保護膜としての実用化が始まり、更に高品質な膜としてドロップレットフリー ta-C 膜への期待が高まっている。今回紹介した T-FAD や X-FAD は、FCVA よりもメンテナンス性が高く、今後の展開に興味が持たれる。本稿では、紙面の都合上、ドロップレットフリー ta-C 膜自体の特性や有用性について言及できなかったが、別の機会に委ねることにさせていただきたい。

## 参考文献

- 1) J. Robertson : *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* UK, 76, 335 (1997)
- 2) H. Takikawa, H. Tanoue; *IEEE Trans. Plasma Science*, to be published (2007) など