

ピュアカーボンプラズマビームを用いた 超硬質 DLC 膜の合成と応用

田上英人^{*1}・滝川浩史^{*2}・須田善行^{*3}

1. はじめに

材料の表面を守るための保護膜として、炭素を主成分として構成されているダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜が注目されており、しばしば耳にすることがあるかと思う。一般的にはDLC膜は黒鉛の黒色をしていると思われがちであるが、最近では干渉色を有するDLC膜が見られるようになってきた。DLC膜の構造は、ダイヤモンド構造(sp³構造)とグラファイト構造(sp²構造)とが長距離秩序を有しない、つまりアモルファス状態である。アモルファスということは結晶構造を有しないため、表面が非常に滑らかである。

先ほど、干渉色を有するDLC膜があると記したが、黒色のもも含め全てDLC膜と呼ばれている。これらを少し分類することとする。DLC膜を原料の観点で大別すると、炭化水素ガスを原料とするか固体炭素を原料とするか、の二つで分けることができる。前者の場合、DLC膜にどうしても水素(H)を含んでしまうが、後者の場合、水素を含まずDLC膜を形成できるという違いがある。また、sp³構造とsp²構造との比率で分別することができる。一般的には、sp³構造、sp²構造、および水素を頂点とした三元図を用いてDLC膜を分類している¹⁾。図1がその三元図である。水素を含まずsp³構造が多いものをテト

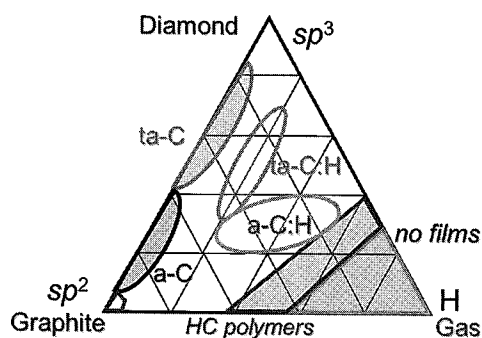


図1 DLC膜を分類する三元図

ラヘドラルアモルファスカーボン(Tetrahedral morphous-carbon: ta-C)と呼び、それに対しsp²構造の多いものをアモルファスカーボン(Amorphous carbon: a-C)と呼ぶ。また、それぞれに水素を含むものをta-C:Hやa-C:Hと呼び区別している。4種類のDLC膜の特性の一般的な傾向を表1に示す。近年、研究の進展とともにDLC膜に水素以外の元素を含有させるようになってきた

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 構造を多く含むほど黒)
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 (一般に、硬いほど密着性が低い)
耐熱性 (酸化温度)	高← ta-C, a-C, ta-C:H, a-C:H → 低
導電性	絶縁性← [ta-C, ta-C:H, a-C:H], a-C → 導電性 (sp ² が多いほど、あるいはH含有量大で絶縁性)

^{*1} Hideto Tanoue 豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子情報工学系 助教 博士(工学)

^{*2} Hirofumi Takikawa 同上 教授 博士(工学)

^{*3} Yoshiyuki Suda 同上 准教授 博士(工学)

Preparation of super hard DLC film by pure carbon plasma beam and its applications

ため DLC:X と表記することで、それぞれの元素に対応させている。例えば、Si を含ませると DLC:Si となる。水素を含まなければ、物理的特性として、硬く密度が高いということは容易に想像できる。加えて、膜中の水素と化学反応してしまうような物質が接触する場合は、水素を含む DLC 膜では保護できない場合もありうる。たとえば、水素とアルミとの反応、水素とガラスとの反応、水素と樹脂との反応などが挙げられる。つまり、アルミや樹脂の切削や、ガラス成型用金型への応用に対しては、水素を含まない DLC 膜が要求されることとなる。

2. フィルタードアーク蒸着装置とスーパーDLC膜

2.1 真空アーク蒸着

水素フリーの DLC 膜を形成する手法は、工業的にはスパッタリング法か真空アーク蒸着法の二つである。本稿では、真空アーク蒸着法について概説する。同法は、真空中のアーク放電において発生する高エネルギーのイオンを利用して薄膜を形成する手法である²⁾。TiN, CrN, TiAlN などの窒化物膜や、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜などのハードコーティング膜を形成するシステムとして実用化されている。真空アーク蒸着装置の一般的な基本的構成を図2に示す。真空チャンバ自体を陽極とし、チャンバ壁に良導電性材料を陰極として配置する。真空アーク放電で生じる高温の陰極点によって陰極材料を直接蒸発させ、陰極材料物質を主な構成粒子としたプラズマを形成

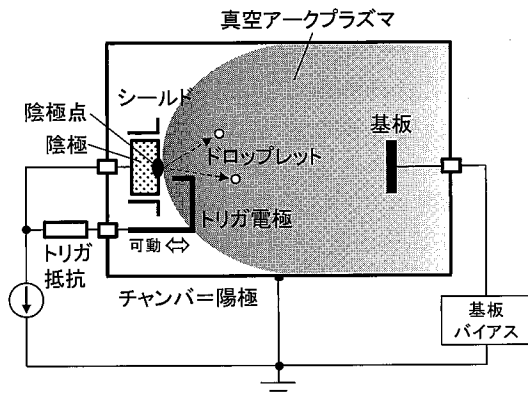


図2 真空アーク蒸着装置の基本型

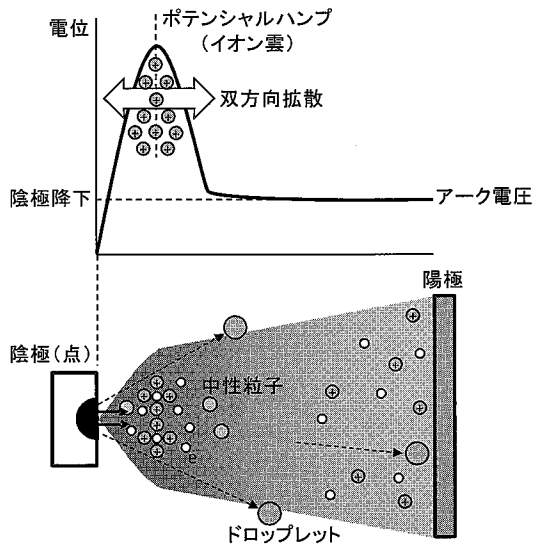


図3 真空アークの電位分布と粒子の挙動

する。窒化物や酸化物を形成する場合には、チャンバ内に窒素や酸素を導入し、反応性蒸着を行うものである。図3に陰極点-陽極間の電位分布および陰極近傍の粒子の挙動を示す。陰極点は火山のような爆発現象が高速かつ断続的に生じているような様相を示す。陰極点の数や大きさは、陰極材料や電流、圧力で異なる。陰極点近傍では、イオンが集中してイオン雲が形成され、これがポテンシャルハンブを形成する。イオンはポテンシャルハンブから双方向にドリフトし、陽極へ向かうイオンはポテンシャルハンブの高電界で加速され、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ることができない。真空アーク蒸着法においては、無ガスでの DLC 膜形成ができるのはもちろん、炭化水素ガス等を導入して DLC 膜を形成することが可能である。従って、前述した全ての種類 DLC 膜が形成できる有用な手法である。

2.2 フィルタードアーク蒸着

真空アーク放電では、爆発的現象を伴う陰極点から、陰極材料微粒子(ドロップレットあるいはマクロパーティクルと呼ばれる)が放出される。薄膜形成において、このドロップレットが生成膜に付着すると、理想的な機能を有する膜を得ることができない。通常の真空アーク蒸着法では、ド

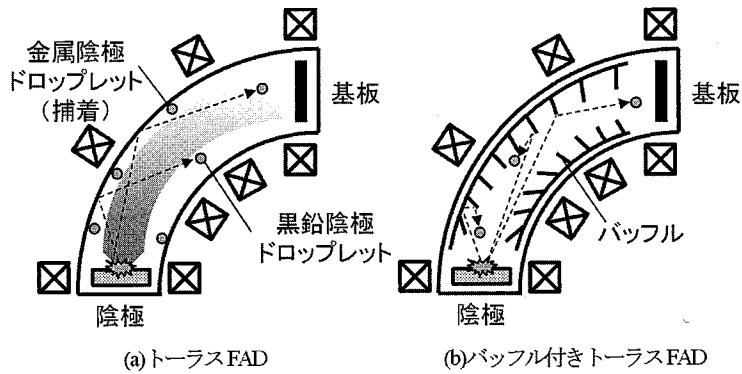


図4 ドロップレットフィルタリング機構の概略図

ドロップレットが付着したままでもある程度の機能を確保した膜として妥協している。

ドロップレットの付着を防止する手法として、フィルタードアーク蒸着法 (Filtered Arc Deposition : FAD) がある³⁾。さまざまな形式のFAD装置が提案されており、標準的な例とダクト内壁にバブルを有する工夫を加えた例とを、それぞれ、図4(a)および(b)に示す。プラズマは湾曲したプラズマ輸送ダクト内を磁氣的に輸送される。一方、ドロップレットは磁界の作用を受けないため、放出方向に直進し、ダクト内壁に到達する。金属陰極を用いた場合、ほとんどの場合、ドロップレットは溶融しているため、ダクト内壁に付着し、基板へは到達しない。しかしながら、DLC膜の原料である黒鉛を陰極に用いた場合、発生したドロップレットは固体であるため、ダクト内壁に付着せず、チャンバ内壁表面で反射する。図5に黒鉛陰極アークの陰極点の写真を示す。中心の輝点が陰極点であり、ここからカーボンのアークプラズマが発生している。輝線は飛行しているドロップレットであり、大量に発生していることがわかる。その結果、膜表面に大量のドロップレットが付着することになる。従って、湾曲ダクトで構成されたFAD装置では、ダクト自体がドロップレットを基板方向へ誘導してしまい、ドロップレットの付着がない膜の形成が困難である。このような状況から、プラズマの輸送方向とドロップレットの飛行方向とを分離するT字状フィルタードアーク蒸着(T-FAD)を開発し、実用化を進めている⁴⁾。図6に開発を進めているT-FAD装置の写真を示す。他にも、X型⁵⁾やY型⁶⁾などさまざまなFAD

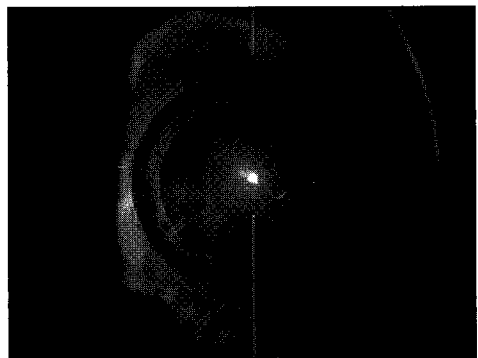


図5 黒鉛陰極点とドロップレット放出の様相

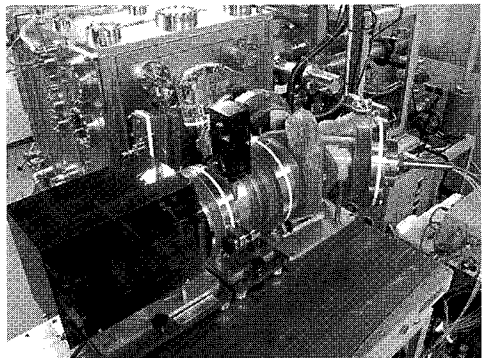


図6 大学保有T字状フィルタードアーク蒸着装置

装置を開発してきた(図7、図8)。

T-FADを用いて、4種のDLCを作り分け、ナノインデンタで計測した硬さと、X線反射率法(X-ray Reflectometry : XRR)で求めた密度との関係を図9に示す⁷⁾。参考のため、ダイヤモンドの値も示す。なお、ta-C(H)と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、

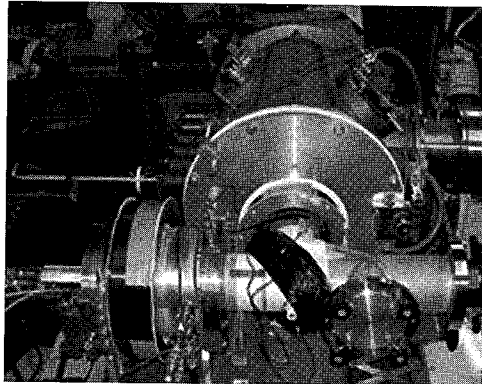


図7 大学保有X字状フィルタードアーク蒸着装置

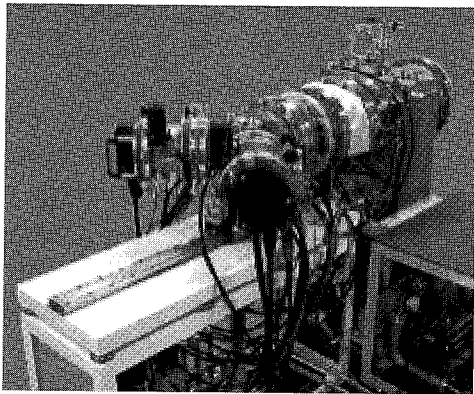


図8 大学保有Y字状フィルタードアーク蒸着装置

基板バイアスを変えて成膜したものである。硬さと密度との間には強い相関があり、DLCの種類によって硬さや密度が異なることがわかる。また、 sp^3 を多く含む ta-C が最もダイヤモンドの硬さと密度に近い。

2.3 スーパーDLC

スーパーDLCとは、高品質の ta-C 膜のことを示す。高品質とは、組成・膜厚均一性や基材との密着力が保障されていることであるが、その中でも重要な要素は、先ほどから述べているドロップレットの問題を克服していることである。スーパーDLCを形成するには、フィルタードアーク蒸着法を用いることが最低限必要である、しかしながら、図10に示すようにフィルタードアーク蒸着で輸送したプラズマはビーム状になっているため、3次元形状基材へのスーパーDLCの形成、

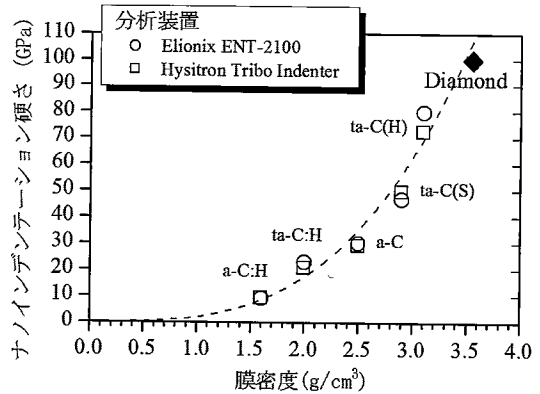


図9 各種DLC膜の硬さと密度の相関

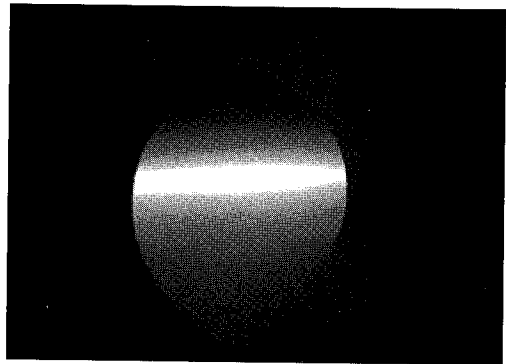


図10 フィルタードアークプラズマの様相

広範囲に渡るスーパーDLCの形成、および曲面を有する基材へのスーパーDLCの形成に向いていない。そのため、3次元形状基材に対しては基材を回転させる方法で、広範囲形成に対してはプラズマを磁気コイルでスキャンする方法で解決することができる。ところが、ガラスレンズ成型用金型のような曲面を有する基材への均一形成は湾曲している部分の成膜速度がどうしても遅くなってしまい、その結果、膜厚に分布が生じてしまう。大学では図11に示す基板回転固定台を開発している。一般的な基板回転固定台は、1軸で動作しているため、公転および自転のみであり、基材そのものを動かすことはできない。それに対し開発した基板回転固定台は、3軸で動作させているため、公転と自転はもちろんのこと、曲面全体に均一にプラズマを照射するために、基板自体を回転および振りさせる機構を有している。本システムを用いることで、ガラスレンズ成型用金型といった曲

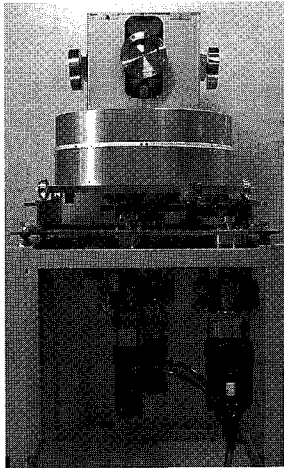


図11 3軸回転機構導入基板固定台

面を有する基材へのスーパーDLCの均一形成を可能にした。膜厚分布は、最大膜厚と最低膜厚とを比較すると誤差が約5%と、要求に対し満足できるものであった。また、同時に基材を4ヵ所に配置できるため、成膜タクトタイムの大幅な短縮も実現した。

スーパーDLC形成に関しては、その他にも次の点に留意する。

- (1)前処理：剥離防止のために行うものであり、基板表面酸化層を除去することと、処理で表面をなるべく荒らさない。
- (2)基板温度：基板の温度が高いと sp^3 構造を多く有する $ta-C$ 膜が形成できないため、 $200^{\circ}C$ 以下に抑える⁹⁾。
- (3)基板バイアス：基板バイアスの制御で、DLC膜の硬さ、つまり密度を制御することができ

る。バイアスが $-100V$ 前後の場合最も硬く、密度が高くなる⁸⁾。

3. スーパーDLCの応用へ向けて

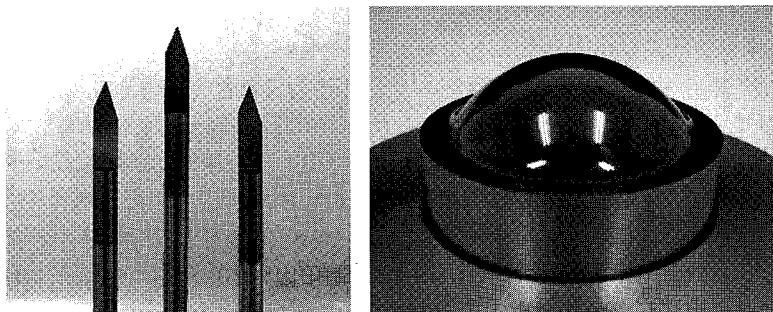
スーパーDLCは、他のDLC膜と比べいくつかの優位点を持つ。

- (1)高密度：ゆえに、高硬度、高温耐熱、耐酸化
- (2)光学的に透明：装飾に有利
- (3)低摩擦：エステル系潤滑環境下
- (4)非凝着性：特にアルミ、ガラス

これらの特長を生かし、現在さまざまな基材へのスーパーDLCの形成を試み、応用へ向け研究を進めている。実際のところ、工具や自動車部品(バルブリフタ、ピストンシール)への応用は既になされている。

現状において、スーパーDLCの利用価値が高いのは、アルミ切削用工具とガラスレンズ成形用金型の保護膜である。図12に大学でスーパーDLCを成膜した基材を示す。アルミ彫刻用工具に関しては、アルミのみでなくアクリルに対しても絶大な切削効果を示すことがわかってきている。図13にアルミ彫刻用工具を用いて彫刻および墨入れをしたアルミとアクリルの基材の写真を示す。どちらの場合においても、墨入れがしっかり行なえていることがわかる。これまで、アルミに対してのみと思われていたスーパーDLCであるが、樹脂へも効果を発揮することが明らかになってきている。

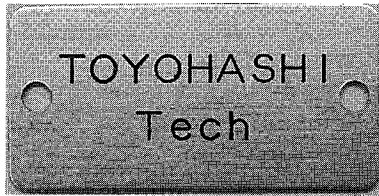
その他にも、スーパーDLCはMEMSへの応用が期待されている。MEMSの応用には、シリコンウェハへスーパーDLCを均一に成膜する必要



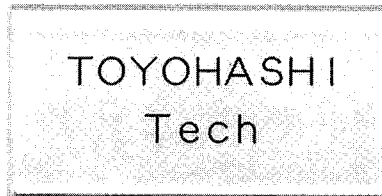
(a)アルミ彫刻用工具

(b)ガラスレンズ成型用金型

図12 スーパーDLCを成膜した製品

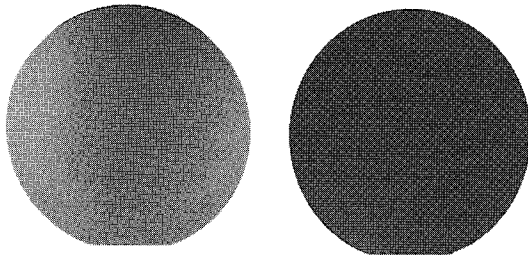


(a)アルミ



(b)アクリル

図13 アルミ彫刻用工具による彫刻後、墨入れを行った基材



(a)不均一

(b)均一

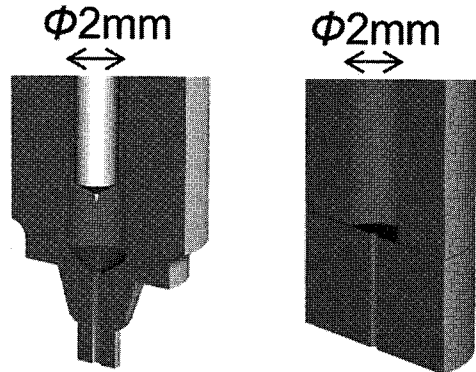
図14 スーパーDLCを成膜した4インチシリコンウェハ

がある。スーパーDLCは数nmの厚さの違いで干渉色が異なるため、干渉色が均一であれば膜厚が均一とみなすことができる。図14にスーパーDLCを成膜した4インチのシリコンウェハの写真を示す。色ムラがないことから4インチシリコンウェハ上へスーパーDLCが均一に成膜できている。

スーパーDLCへの要求として、これまでに述べたような平面や曲面ではなく、インジェクションノズルといった細い孔内部への成膜がある。図15(a)に示すインジェクションノズルを模擬した基材を図15(b)のように作製し、T-FADを用いてスーパーDLCの成膜を行っている。図16にその結果を示す。基材中央の色が変わっており、 $\phi 2\text{mm}$ の細孔奥へDLC膜が形成できた。しかしながら、スーパーDLCと比較して sp^2 構造が多いことを確認しており、更なる工夫が必要である。

4. おわりに

本稿では、DLC膜の種類、成膜手法、応用について述べた。DLC膜の工業形成手法および生産装置の実用化が年々進んできている。それに伴い、受託生産量も増加傾向にある。市場として利用が多いものは、 sp^2 構造を多く含む黒いDLC膜



(a)インジェクションノズル

(b)模擬基材

図15 インジェクションノズルと模擬基材の概略図

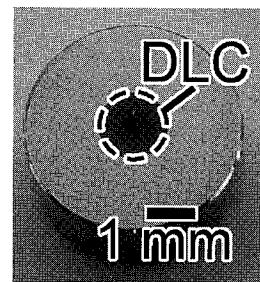


図16 細孔奥へのDLC膜形成写真

である。また、多くの場合、水素も含んでいるDLC膜である。しかしながら、スーパーDLC膜の形成手法の確立により、これまでのDLC膜に代わり、スーパーDLCが市場に多く出回る時がくるかもしれない。他にも、シリコンウェハへの均一形成を実現したことで、これまで未踏であった電気・電子応用への期待もできる。これからもスーパーDLCに関しては、更なる進化や改善が望まれるであろうことは容易に想像ができる。スーパーDLCがこれまで以上に一般的になるこ

とを期待している。

謝 辞

本稿で紹介した著者らの研究成果については、豊橋技術科学大学プラズマエネルギーシステム研究室の学生である角口公章氏、細尾倫成氏、森田悠介氏、植田如美氏の協力、ならびに企業との共同研究によるものであり、研究に携わった方々に感謝いたします。

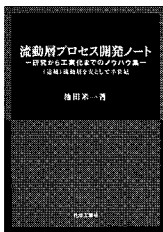
参考文献

- 1) A. Grill: "Diamond-like carbon: state of the art", Diam. Relat. Mater., Vol.8, pp.428-434 (1999)
- 2) R. L. Boxman, D. M. Sanders, and P. J. Martin (Eds.): Handbook of Vacuum Arc Science and Technology -Fundamentals and Applications-, Noyes Publications, (1995)
- 3) I. I. Aksenov, V. A. Belous, V. G. Padalka, and V. M. Khoroshikh: "Transport of plasma streams in a curvilinear plasma-optics system", J. Plasma Phys., Vol.4, no.4, pp.425-428 (1978)
- 4) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano, and T. Sakakibara: "DLC

thin films preparation by cathodic arc deposition with a super droplet-free system", Surf. Coat. Technol., Vol.163/164, pp.368-373 (2003)

- 5) H. Tanoue, H. Hikosaka, Y. Iwasaki, H. Takikawa, T. Sakakibara, and Y. Hasegawa: "Development of X-shape filtered arc deposition (X-FAD) apparatus and DLC/Cr film preparation", IEEE Trans. Plasma Sci., Vol.35, pp.1014-1019 (2007)
- 6) H. Tanoue, H. Hikosaka, T. Mashiki, S. Oke, Y. Suda, H. Takikawa, Y. Hasegawa, M. Taki, M. Kamiya, T. Ishikawa, and H. Yasui: "Development of Y-shape filtered-arc-deposition system for preparing multielement composition-controlled film", IEEE Trans. Plasma Sci., Vol.37, pp.1140-1145 (2009)
- 7) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa, and M. Kumagai: "Preparation of various DLC films by T-shaped filtered arc deposition and the effect of heat treatment on film properties", Vacuum, vol. 83, pp. 510-514 (2009)
- 8) Y. Iwasaki, S. Minamisawa, H. Takikawa, T. Sakakibara, and H. Hasegawa: "Influence of duct bias on deposition rate of DLC film in T-shape filtered arc deposition", Vacuum, vol. 80, no. 11/12, pp. 1266-1271 (2006)

■ 好評発売中



流動層プロセス開発ノート

— 研究から工業化までのノウハウ集 —

池田 米一 著、A5版、93頁、平成19年1月15日発行、定価2,415円

昨今、流動層技術は適用先の拡大とともに著しく進歩し、従来の流動層の壁を越えた画期的新プロセスの誕生が期待されつつある。まさに新たな創造の時代に入った。流動化現象の解明がその開発や設計を一段と合理的なものとしているが、新たな反応への適用やより高性能なプロセスへの転換は必ずしも容易ではなく、しばしば混迷の中に落ちんだり徒労に終わったりする場合も少なくない。流動層プロセスの開発においては、理論的解析とともに従来の経験技術の活用や新たなアイデアの積極的採用などが一段と重要である。

これまで筆者は、企業やその後のコンサルタント活動を通して石炭ガス化、硫化鉱ばい焼、鉄鉱石還元、ごみ焼却、重質油分解、各種有機合成などの多くの流動層プロセスの開発研究から工業プロセスの設計、操業まで関与してきた。本書は、以上のような筆者の経験に基づいて流動層の新たな適用やプロセス開発などを円滑、効率的に進める手法を主眼にしてまとめたものである。その主体は先の「ケミカルエンジニアリング」誌に連載した同名のものであるが、今回特に流動層プロセス開発上の具体的ノウハウと筆者の半世紀にわたる開発経験の思い出を追加した。

- <目次> 1. 総括 / 2. 流動化特性と装置形式 / 3. 開発例と課題 / 4. スケールアップ研究 / 5. 触媒開発 / 6. プロセス構成 / 7. 設計 / 8. 新技術開発 / 9. 設計計算例 / 10. 開発ノウハウ集 / (追補) 流動層を友として半世紀 / 参考文献と図表との関係

発行 / 化学工業社 <http://www.kako-sha.co.jp>

化学工業

CHEMICAL
INDUSTRY

2012

VOL.63 NO.12

12

■特集 / 革新的プラズマ科学の新潮流

明日を支える
住友精化 *PSA*

