

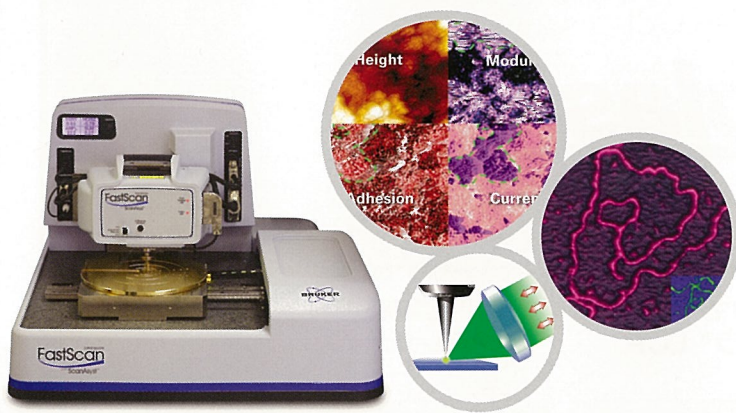
# 月刊 トライボロジー

THE TRIBOLOGY

2013 **1** No.305



nano tech 2013  
ブース：東5ホール 5H-18



特集

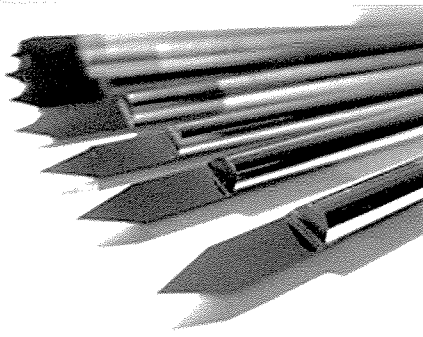
ナノテクノロジー  
表面改質技術

世界最速・高分解能AFM Dimension® FastScan™ とAFMの様々な評価技術  
ブルカー・エイエックスエス

# フィルタードアーク蒸着で形成した DLC膜の概要と応用

滝川 浩史

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 教授

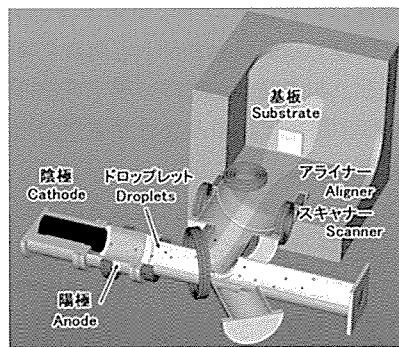


## 1. はじめに

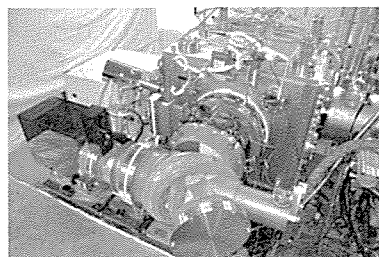
真空アーク蒸着法は、アークイオンレーティング(AIP)とかアークPVDとかの名称で、主にハードコーティングやトライボコーティングを目的に工業的に広く利用されている。従来、真空アーク蒸着で形成される膜は、TiN、TiAlN、CrNなど、窒化物系の硬質膜であった。最近では、水素フリーの硬質ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜を形成できる唯一の手法としても認知されるようになってきている。本稿では、真空アーク蒸着法の進化型であるフィルタードアーク蒸着法とその装置、また、同手法・装置を用いて形成できるDLC膜の特性とその応用の一部を紹介する。

## 2. フィルタードアーク蒸着

真空アーク蒸着は、真空中で発生するアーク放電を利用したものである<sup>1)</sup>。真空アーク放電では、一般に、陰極表面上に高温の陰極点が形成され、そこから陰

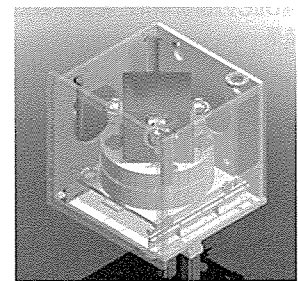


(a)イメージ

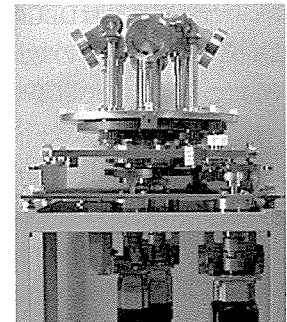


(b)大学現有装置

図1 T字状フィルタードアーク蒸着装置



(a)イメージ図



(b)現有機

図2 基板駆動機構付きワークテーブル

極材料が激しく蒸発する。蒸発物質は陰極点近傍の高密度プラズマ内でイオン化され、陽極方向へ放出される。陽極は不活性であり、放電電流を担う電子のアクセプタとして働く。

同放電において、陰極点から陰極材料の微粒子を放出するという現象がある。

この微粒子は、サブミクロンから数十ミクロンの大きさで、通常、ドロップレットと呼ばれる。このドロップレットを形成膜に付着しないようにする手法がフィルタードアーク法である。

筆者らが開発したT字状フィルタードアーク蒸着装置(T-FAD)<sup>2)</sup>のイメージを

### 【著者問合先】

〒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

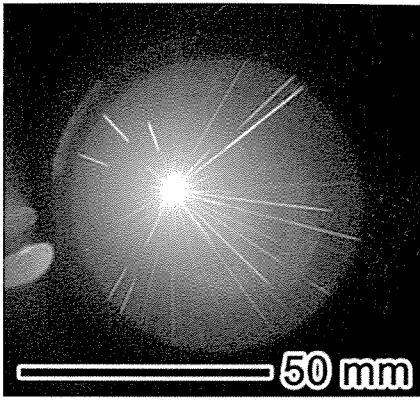


図3 黒鉛陰極点の様相

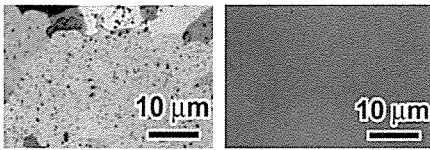


図4 DLC膜の様相比較

図1(a)に示す。陰極点から発生した真空アークプラズマを、T字状のダクト内を經由し、成膜チャンバ内へ電磁氣的に屈曲させてビーム上に輸送するものである。電磁氣的な作用を受けないドロップレットは直進するため、プラズマビームから分離される。図(b)に大学現有の装置写真を示す。手前のポートは他の蒸発源、たとえば金属アーク源を取り付けるものである。成膜チャンバ内へは、均一成膜や複数同時成膜を実現するための3軸基板駆動機構付きワークテーブルを搬入することができる。そのイメージ図および実際の写真を図2に示す。イメージ図では、半球状の金型を4個取り付けた状態を示している。この場合、金型は、回転、上下振子、公転の三つの運動を行うことができる。また、一部変形することで、自公転の2運動に切り替えることができる。

### 3. DLC膜の特徴

DLC膜は次の4種に大別される。①水素を含まず、 $sp^3$ 構造リッチなもの(ta-C)。②水素を含まず、 $sp^2$ 構造リッチなもの(a-C)。③水素を含み、 $sp^3$ 構造リッチなもの(ta-C:H)。④水素を含み、 $sp^2$ 構造リッチなもの(a-C:H)。一般的な

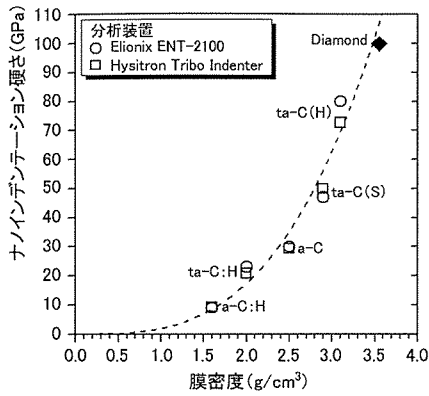


図5 各種DLC膜の密度と硬さ

DLCは④のa-C:Hである。真空アーク蒸着では①~④のすべてが形成可能であるが、①は真空アーク蒸着法でしか工業的に形成できない。

図3にDLC膜を形成する黒鉛陰極の真空アーク陰極点の様相を示す。輝点が陰極点であり、そこを中心にした放射状の軌跡は灼熱したドロップレットの飛行を示している。図4に、通常アーク蒸着とフィルターアーク蒸着とで形成したDLC膜の様相を示す。通常アーク蒸着では黒いドロップレットの付着があり、フィルターアーク蒸着ではそれらは見られない。なお、通常アークの場合、膜がモザイク状になっているのは膜剥離によるものである。

次にDLC膜の特徴をいくつか示す。図5は、膜密度と硬さとの関係を示したものである。高密度であれば硬いという関係が明確である。中でも硬いのはta-Cである。なお、ta-C(H)とta-C(S)は、それぞれ、硬めおよび柔らかめのta-Cを示す。図6に光学定数を示す。やはり、ダイヤモンドに近い特性を示すのはta-Cであり、a-Cはグラファイトの方に近い特性である。

図7に基板温度を変えて形成した水素フリーDLC膜の抵抗を示す。この結果から、抵抗の高い(=  $sp^3$ リッチ = ta-C)膜を形成するには120℃程度以下でなければならぬことが分かる。大学では、ta-C成膜の場合、基板温度は100℃以下としている。また、DLCの膜質(膜種)は、基板に印加するバイアスにも依存す

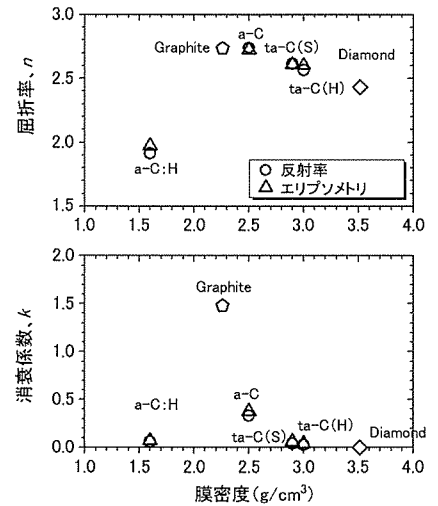


図6 各種DLC膜の光学定数

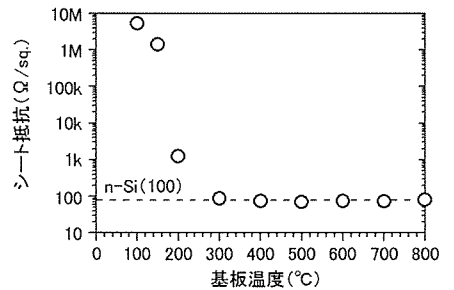


図7 水素フリーDLC膜の抵抗

る。ta-Cを形成するための基板バイアスは-100V程度が適切である。それ以上の基板バイアスを印加するとa-Cとなる。ta-C(H)、ta-C(S)、およびa-Cを作り分ける場合、基板バイアスを、それぞれ、DC-100V、パルス-100V、およびパルス-500Vとしている。

図8に各種DLC膜の高温耐性を検討した結果を示す。膜厚約150~400nmのDLCを窒素中(2%酸素含有)において、550℃で1時間加熱した場合のラマンスペクトルを計測したものである。比較のため、陰極(黒鉛)素材のラマンスペクトルも示した。同図の詳細な見方は他<sup>3), 4)</sup>に譲るが、ta-Cは加熱前後での変化がほとんどなく、550℃に耐えることが分かる。そのほかのDLCはスペクトルが変化しており(グラファイト化が進んでおり)、高温に耐えない。

### 4. 応用

以後、①の水素フリー硬質DLC膜ta-C

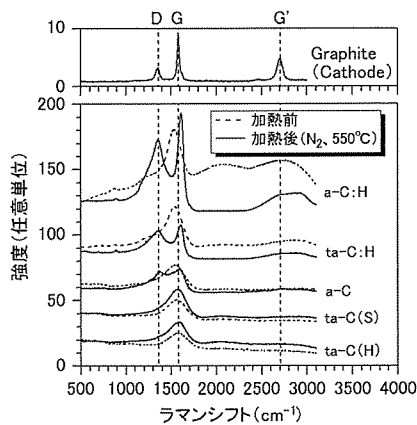


図8 各種DLCの高温耐性 (550°C)

をスーパーDLCと呼ぶ。スーパーDLCの現時点で有効な実用的応用の主なものは、次の通りである。

- (1) 自動車などの機械装置における摺動部品へのトライボコーティング
- (2) Al合金、Cu合金、硬質樹脂などの切削工具への保護膜・トライボコーティング
- (3) ガラスレンズモールドプレス用金型への保護膜・離型膜コーティング
- (4) プレス金型保護膜
- (5) 装飾

自動車部品の応用としては、バルブリフタやピストンリングがあるが、今のところ、フィルタードアークでなく従来の通常アーク蒸着が用いられている。

さて、ここではスーパーDLCの応用の一例として銘板刻字用彫刻カッターへの適用例を示す。彫刻カッター素材は超硬(WC)であり、従来何のコーティングも施されていない。通常、微量の切削油を滴下して利用する。したがって、刻字後は切削油を除去する作業が必要である。手間や環境性を考慮すると切削油を用いない加工が望ましい。そこで、彫刻カッターにスーパーDLCをコーティングした場合とコートなしの場合とで、「Toyohashi Tech」とアルミ板に刻字してみた。切削油は用いず、いわゆる、ドライ加工とした。カッターの回転速度は2万rpm、彫刻深さは0.5mm設定、文字高さ3mmとした。刻字後、カッターの様子と刻字の様子とを観察した。その結果をそれぞれ図9および図10に示す。コート

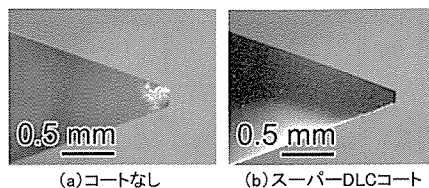
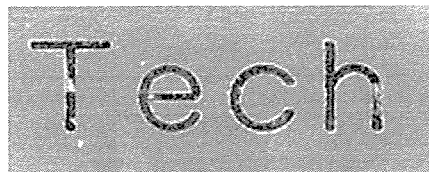
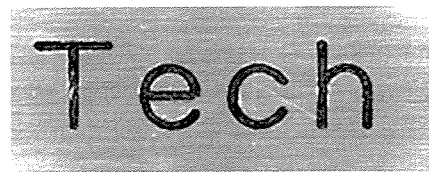


図9 刻字後の彫刻カッターの刃先



(a)コートなし



(b)スーパーDLCコート

図10 刻字の様子

なしの場合、彫刻カッターの刃先にはアルミが凝着していることが分かる。また、詳細にみると刃先が欠けている、いわゆるチップングを生じていることも分かる。これに対し、スーパーDLCコートを施した場合、アルミの凝着やチップングは生じなかった。また、刻字の状態を観察すると、コートなしの場合、文字の輪郭がはっきりとしていない。これは、彫刻境界部、つまり、文字の輪郭部にバリが残っているためである。これに対し、スーパーDLCコートの場合、文字の輪郭が鮮明である。バリもなかった。このように、スーパーDLCはアルミのドライ加工において、極めて高い威力を発揮する。現在、T-FADでスーパーDLCをコーティングしたアルミ合金加工用エンドミルやドリルが某社から販売されている。

そのほかの例として、ガラスレンズモールドプレス用金型へスーパーDLCをコートしたものを図11に示す。この金型は現在ガラスレンズの生産に利用されている。

## 5. おわりに

スーパーDLCは真空アーク蒸着法でしか工業的に製造できない。さらに、ドロ

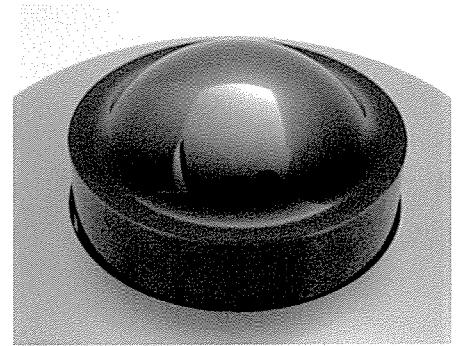


図11 スーパーDLCコート付きガラスレンズ成型用金型

ップレットフリーの高品質スーパーDLC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。今後、スーパーDLCの特性・特徴の一層の把握・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。

本稿の執筆にあたり、日ごろの研究とともに推進している田上英人助教ならびに須田善行准教授をはじめ、研究室の学生・卒業生諸君に感謝する。現修士学生 細尾倫成氏および学部学生 植田如美氏には図面の準備などに協力いただいた。彫刻カッターの試験は有限会社電成(愛知県豊橋市)の協力を得た。スーパーDLCコート付き金型の写真は伊藤光学工業株式会社(愛知県蒲郡市)から提供いただいた。各位に謝意を表す。

## 参考文献

- 1) 田上、ほか:化学工業、63、12、34-40 (2012).
- 2) H. Takikawa, et al.:Surf. Coat. Technol., 163/164, 368-373 (2003).
- 3) M. Kamiya, et al.:Vacuum, 83, 510-514 (2009).
- 4) J. Robertson:Mater. Sci. Eng. R, 37, 129-281 (2002).