

DLC 膜形成技術開発と精密産業への展開

次長兼応用技術部長 馬場 恒明
ファインコーティング株式会社 代表取締役社長 古田 英司
ダムシュタット工科大学 教授 W. Ensinger

精密機械部品の特性を向上させ、他に対する製品の競争力をつけるには加工技術に加え部材の高機能化が必要であり、これを付与するための部材表面へのダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を代表とする機能性薄膜形成、表層改質に関する研究開発を行った。DLC 膜の作製法としてプラズマソースイオン注入法を用い、マイクロトレンチ構造を持った基材への均一コーティングに関する検討、および高周波グロー放電プラズマ併用による DLC 膜作製を行った。得られた膜質、表層の特性解析を行うことにより処理条件との関係を明らかにした。

1. 緒言

DLC 膜は高硬度、低摩擦係数、化学的に不活性など各種材料の保護膜として優れた特性を有していることから、産業において注目され、また応用化が進みつつある。応用分野は、工具、金型、自動車などの輸送機械、電子デバイス印刷用マスクなど多くの分野であり、今後さらに広がることが期待されている。本研究では、精密機械部品、精密金型への DLC 膜コーティングによる機能性付与を目的として、要素技術として保有しているプラズマソースイオン注入 (PSII) 法を用いて DLC 膜作製技術を開発した。

なお、本研究は平成22年度から平成24年度までの3年間の計画で行っており、本報は平成23年度の実施研究内容についてまとめたものである。本報では、プラズマソースイオン注入 (PSII) 法による精密金型への DLC 膜コーティングを目的としたマイクロトレンチ構造への DLC 膜作製、ならびに PSII 法に加え、高周波グロー放電を併用した手法による DLC 膜作製と特性評価に関する研究結果をまとめた。

2. 実験方法

2.1 トレンチ構造への DLC 膜作製

基材には、深さ約 $10\mu\text{m}$ で、種々のアスペクト比を持つようにドライエッチングによりトレンチ構造を作製したシリコンウエハを用いた。シリコンウエハを超音波洗浄した後基板ホルダに取り付けた。DLC 膜の作製には、負パルス電圧引加によるイオン注入が可能な PSII 装置を用いた。プラズマの原料ガスとして、メタン (CH_4) およびアセチレン (C_2H_2) ガスを用いた。これらのガスを所定の流量チャンバー内に導入し

ながら、基材ホルダに対し、最大 -18kV 、周波数 1kHz のパルス電圧、およびこれに重畳あるいは単独に最高 -5kV の DC 電圧を引加することにより DLC 膜を作製した。基板ホルダに対し平行に対極を設置し、これに 13.56MHz の高周波電力を印加することによるグロー放電プラズマを併用した成膜も行った。成膜後トレンチ断面の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察によりトレンチ各部に生成した DLC 膜の膜厚を測定した。DLC 膜の化学構造についてラマン分光により調べた。膜硬度について、最大荷重 $200\mu\text{N}$ のインデンテーション法により評価した。

2.2 高周波グロー放電を併用した DLC 膜作製

DLC 膜コーティング時のプラズマ密度を上げることを目的として、パルス電圧を印加する試料ホルダに平行平板対極を設置し、これに 100W の高周波を印加することによりグロー放電プラズマを生成させ、同時に 0.5 から 3.0kV の DC バイアス電圧を印加した。原料ガスには C_2H_2 ガスを用いた。対極間距離を 80mm および 100mm とし、 C_2H_2 ガス流量を 10 および 20sccm とした。基板にはシリコンウエハを用いた。

2.3 表層分析および特性評価

PSII 法により作製した薄膜の表面形態観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。生成した膜の膜厚測定には断面 SEM を用いた。表層の組成および化学結合状態の分析にはオージェ電子分析 (AES)、二次イオン質量分析 (SIMS)、 $\text{Mg K } \alpha$ 線を励起源とした X 線光電子分析 (XPS) およびエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用いた。

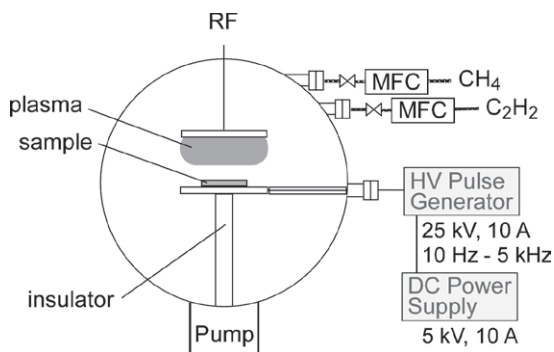


図1 高周波グロー放電を併用したPSII装置の概略図

またDLC膜の構造解析にはラマン分光を用いた。

表層の特性評価として、DLC膜の硬度測定には最大荷重 $200\mu\text{N}$ としたインデンテーション法を用いた。また、トライボロジー特性を評価するために、直径 6mm のWCボールを用い、ボール・オン・ディスク試験機を用いて、荷重 2N での摩擦係数を測定した。

3. 結果と考察

3.1 トレンチ構造へのDLC膜作製

トレンチの上部面、側面および底面に生成したDLC膜の膜厚を評価した結果、 -2kV のDC電圧印加のみで作製した試料では、側面と上面に生成したDLC膜の厚さ比は 0.39 と小さく、側面への生成は遅い。これは、DC電圧印加ではプラズマシースが基材から離れ、トレンチ内部にはプラズマが生成していないことによる。 -18kV のパルス電圧印加により側面と上面の厚さの比 0.61 が得られた。

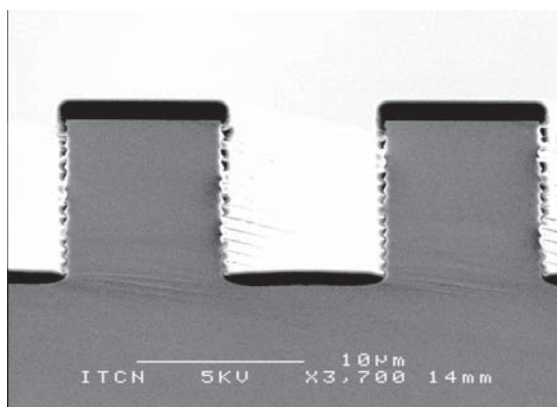


図2 パルス電圧 -18kV 、RF 100W で作製したDLC膜の断面SEM写真

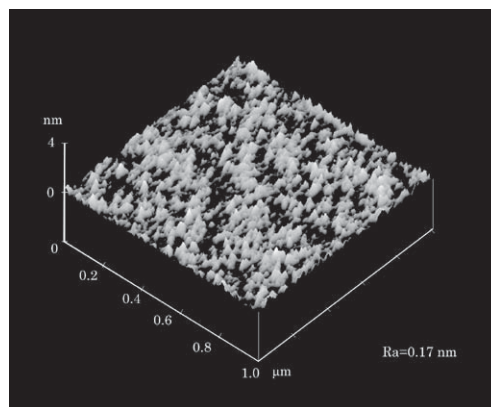


図3 パルス電圧 -18kV 、DC電圧 -2kV で作製したDLC膜のAFM写真

DLC膜の硬度はそれぞれ 15.6GPa および 16.2GPa であり、硬度を上げることおよび生成速度を上げるためにはプラズマ密度を高くする必要があり、基板ホルダと平行平板位置に対極を設置し、 100W の高周波を印加し、基材に -18kV のパルス電圧を印加した。トレンチ断面のSEM写真を図2に示す。側面と上面の厚さの比は 0.42 と小さくなくなったが 24.2GPa の高い硬度が得られた。また成膜速度も 800nm/h 程度まで高くなった。生成したDLC膜のラマン分光分析の結果、上部面について I_D/I_G 比は約 1.5 であり、通常DLC膜で得られている値と同程度であった。

精密金型への保護膜あるいは離型性膜としてDLC膜を利用する場合、膜の表面粗さが小さい必要がある。パルス電圧 -18kV 、DC電圧 -2kV で作製したDLC膜のAFMイメージを図3に示す。イメージ全体の平均粗さRaは 0.17nm であり、非常に平滑であることがわかる。

3.2 高周波グロー放電を併用して作製したDLC膜

DLC膜の成膜速度に及ぼす C_2H_2 ガス流量、電極間距離およびバイス電圧の効果を図4に示している。ガス流量 20sccm 、電極間距離 80mm 、DCバイス電圧 -2kV の成膜条件で $1\mu\text{m/h}$ の最大速度が得られている。図4の結果にはいくつかの傾向がある。成膜速度は、DCバイス電圧増加に伴い、電極間距離が短いほど、ガス流量が多いほど増加する傾向にあることがわかる。

図5に、DC電圧 -2kV 、ガス流量 20sccm 、電極間距離 80mm で作製したDLC膜のSIMSによる深さ分析結果を示している。すべての元素について、膜中での組成はほぼ一定であることがわかる。SIMSを用いるとDLC膜中の水素の検出が可能であり、水素イオ

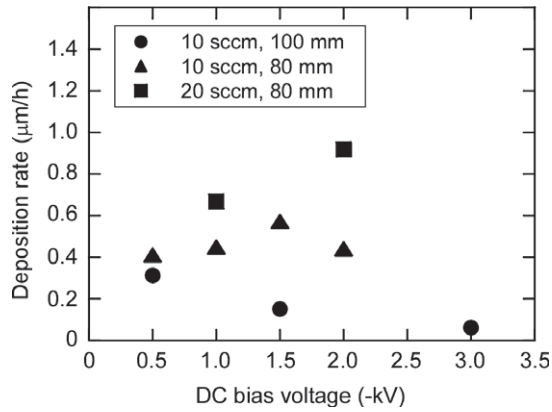


図4 成膜速度に及ぼすC₂H₂ガス流量、電極間距離およびバイス電圧の効果

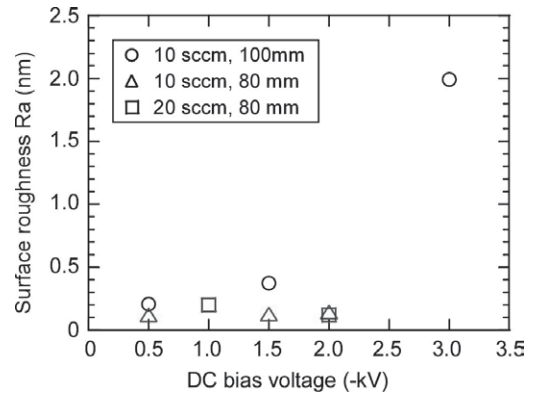


図6 表面粗さのDC電圧依存性

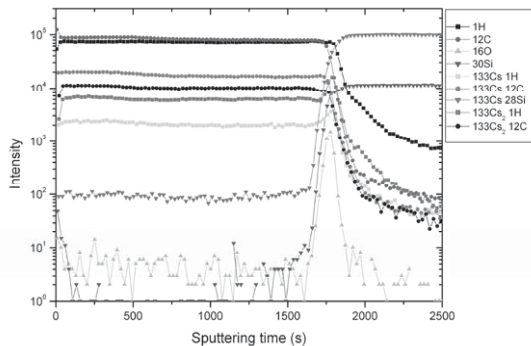


図5 DC電圧-2kV, ガス流量20sccm, 電極間距離80mmで作製したDLC膜のSIMS分析結果

ンの強度についてDC電圧依存性を調べた結果、DC電圧増加に伴い水素濃度が減少した。これは、DC電圧が高くなるのに伴いプラズマから吸引加速されるC-H_xイオンのエネルギーが高くなり、基材表面での衝突時に放出されるエネルギーが高くなり、分子イオンの分解が進んだことによると考えられる。

DLC膜の表面粗さはマイクロ金型へのコーティングにおいて重要な因子である。図6にAFMにより測

定した表面粗さRaのDC電圧依存性を示す。電極間距離80mmでは、いずれの膜についても0.12nmから0.37nmのRa値が得られ、非常に平滑である。一方、電極間距離100mmでは、DC電圧-1.5kV以下では平滑であるが、-3kVではRa値は増大し2nmとなった。このことは、高エネルギーの水素がDLC膜表面をスパッタすることに起因していると考えられる。

ラマンスペクトル測定はDLC膜の化学結合状態を知る方法として有効である。測定したすべての膜について、波数1000cm⁻¹から1700cm⁻¹の間にブロードなピークが見られ、いずれの膜についても非晶質構造を特徴とするDLC膜が得られていることがわかる。このブロードなピークを2つのガウス分布によりピーク分離した。高波数側をGピーク、低波数側をDピークと呼び、それぞれsp³混成軌道および六員環構造に起因している^{[1],[2]}。これらのピーク強度比I_D/I_GはDLC膜中のグラファイト構造の割合を示す指標として用いることができる。I_D/I_G比、ピーク位置およびGピークの半値幅(FWHM)を表1に示す。本研究で作製した膜のI_D/I_G比は1.36から0.46の間であり、RFを用いないで作製した通常のDLC膜の値約1.5より小さい。Gピーク位置は、

表1 DLC膜の作成条件、ラマン分光結果および膜硬度

| Voltage (-kV) | C ₂ H ₂ flow rate (sccm) | Distance (mm) | I _D /I _G | Position of D peak (cm ⁻¹) | FWHM of D peak (cm ⁻¹) | Position of G peak (cm ⁻¹) | FWHM of G peak (cm ⁻¹) | Hardness (GPa) |
|---------------|--|---------------|--------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|----------------|
| DC 0.5 | 10 | 80 | 0.54 | 1340.7 | 297.5 | 1545.8 | 191.5 | 26.1 |
| DC 1.0 | 10 | 80 | 0.96 | 1370.7 | 336.3 | 1546.6 | 176.5 | 22.3 |
| DC 1.5 | 10 | 80 | 1.30 | 1381.1 | 340.8 | 1552.7 | 165.8 | 19.3 |
| DC 2.0 | 10 | 80 | 0.95 | 1368.4 | 339.7 | 1545.0 | 187.8 | 26.4 |
| DC 1.0 | 20 | 80 | 0.82 | 1359.2 | 318.7 | 1540.5 | 178.8 | 16.4 |
| DC 2.0 | 20 | 80 | 1.36 | 1383.8 | 345.3 | 1554.3 | 169.3 | 22.8 |
| DC 0.5 | 10 | 100 | 0.46 | 1335.8 | 298.5 | 1542.0 | 196.3 | 24.8 |
| DC 1.5 | 10 | 100 | 0.98 | 1364.8 | 329.9 | 1541.3 | 171.5 | 23.6 |
| DC 3.0 | 10 | 100 | 0.99 | 1376.4 | 307.0 | 1547.8 | 151.8 | - |

-2kV, 20sccm, 80mmのときの 1554cm^{-1} から-1kVのときの 1540cm^{-1} と低波数側にシフトした。表1の結果から、 I_D/I_G 比およびGピーク位置は、低いDC電圧において低い方にシフトすることがわかる。図7に

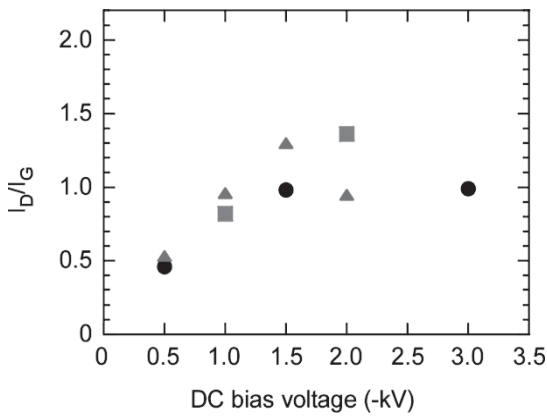


図7 I_D/I_G 比のDC電圧依存性。

(●) 10 sccm 100 mm, (▲) 10 sccm 80 mm and (■) 20 sccm 80 mm.

I_D/I_G 比のDC電圧依存性を示している。 I_D/I_G 比の減少は sp^2 結合によるクラスターサイズの減少および sp^3 混成軌道による結合の増加を示している。GピークおよびFWHM値については、DC電圧が低くなるに伴いGピーク幅が広くなり、また I_D/I_G 比が低くなっている。これは、DC電圧低下に伴い成膜中のイオン照射エネルギーが低くなり、クラスターサイズが小さくなることによると考えられる。図4の成膜速度および図7の I_D/I_G 比のDC電圧依存性は類似してしている。このことは、三つの成膜パラメータおよびプラズマ状態がDLC膜の構造に影響を及ぼしていることがわかる。

DLC膜の硬度を表1にまとめている。硬度は16.4GPaから26.4GPaの範囲にあり、RF電力を印加しない時の値約19GPaに比べると高い値が得られている。硬度は低および高DC電圧において高くなる傾向にあり、通常のDLC膜の硬度より40%程度高くなっている。

種々の条件で作製したDLC膜のトライボロジー特性について、ball-on-disc試験により評価した。図8に摩擦係数のディスクの回転数依存性を示している。全ての膜について0.08以下の低い摩擦係数が得られている。特に、DC電圧-0.5kVおよび-2kVのとき低い値が得られ、7000回後でも約0.04の非常に低い値が得られている。

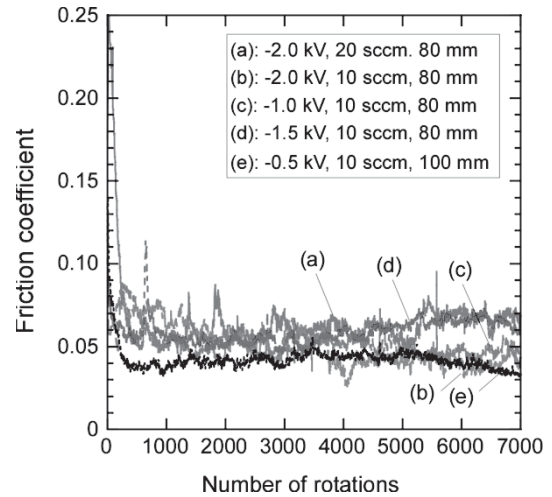


図8 摩擦係数のディスクの回転数依存性

4. 結言

本研究において、精密産業への応用を目的として、マイクロトレンチへのDLC膜コーティングおよびRFアシストグロー放電を併用した方法によりDLC膜を作製し、膜構造および特性について検討した。以下に研究結果を要約する。

- (1)10 μm 幅の種々アスペクト比を有するトレンチに対し、成膜条件を調整することにより、上面と側面での膜厚比0.61のDLC膜コーティングが可能となった。
- (2)RFを印加することにより硬度24.2GPaの高い硬度が得られた。
- (3)DLC膜作製時にRF電力印加によるプラズマは成膜速度を高くすること、および硬度を従来の1.5倍に高くすることができる。
- (4)RFアシストPSIIにより作製したDLC膜について、作製条件が膜構造、膜特性に及ぼす効果が明らかとなった。摩擦係数について、0.04の低い値が得られた。

参考文献

- [1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R. 37, 129 (2002).
- [2] A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 61, 14095 (2000).