

# DLC 膜形成技術開発と精密産業への展開

所 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、イオン注入およびラジカル窒化による表層改質に関する研究開発を行った。精密金型への耐摩耗性・離型性付与を目的として、化学気相蒸着(CVD)法では通常困難な高硬度DLC膜を作製するために、プラズマソースイオン注入(PSII)によるDLC膜作製時の高周波グロー放電併用の効果について調べた。また、原料ガス種の効果について調べるために、エチレンガスによるDLC膜作製を行った。さらに金型の表面硬化およびDLC膜コーティングの前処理としてのラジカル窒化について調べた。

## 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24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て、CVD法では通常困難な高硬度DLC膜を作製するために、PSII法によるDLC膜作製時の高周波グロー放電併用の効果について調べた。また、金型の表面硬化およびDLC膜コーティングの前処理としてのラジカル窒化について調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 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。原料ガスにはアセチレン( $C_2H_2$ )ガスを用いた。基板にはシリコンウエハを用いた。

### 2.2 エチレンプラズマソースイオン注入によるDLC膜作製

シリコンウエハを基板として用いた。プラズマ原料にエチレン( $C_2H_4$ )ガスを用いた。所定のガス流量を真空チャンバーに導入しながら、デューティサイクル1%で電圧-5~-18kVのパルス電圧と、これに重畳して-1.5~-3.0kVのDC電圧をバイアス電圧として基板ホルダに引加することによりプラズマの生成とDLC膜の作製を行った。原料ガスによる違いを調べるために、所定の成膜条件でメタン( $CH_4$ )およびアセチレン( $C_2H_2$ )ガスを用いた成膜も行った。

### 2.3 ラジカル窒化による表面改質

表面処理に用いた装置は日本電子工業(株)製ラジカル窒化装置JRN-4040VSである。基板には、鏡面研磨した種々の鋼材を用いた。窒化温度は450℃から550℃の間で、窒化時間は6時間である。窒化にはアンモニアガスおよび水素ガスを用いた。ラジカル生成のためにDCグロー放電を用いた。

### 2.4 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)、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。またDLC膜の構造解析にはラマン分光を用いた。水素濃度分析には弾性反跳散乱法(ERDA)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1Nでの摩擦係数を測定した。ラジカル窒化処理した基板については、マイクロビッカース硬度計により硬度測定を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 高周波グロー放電を併用したDLC膜作製

平行平板型対極を用いた高周波グロー放電とPSII法の併用により、密着性に優れた硬度30GPaの高硬度、平均粗さ0.23nmの平滑な付きまわりの良いDLC膜が得られた。

#### 3.2 エチレンプラズマソースイオン注入によるDLC膜作製

図1に $\text{C}_2\text{H}_2$ ガスをプラズマ原料として用いたときのDLC膜厚に及ぼす基板に引加するパルスバイアス電圧の効果を示している。なお、パルス条件を3種類変化させた結果を示している。パルスバイアス電圧上昇に伴い成膜速度は単調に上昇していることがわかる。また、パルス条件依存性については、パルス周波数が変わっても成膜速度に及ぼす効果は小さい。このことは、パルス電圧が高い方がプラズマ密度が高くなることパルス周波数が変わってもデューティサイクルを1%と一定にしているために、成膜時間におけるパルスオンタイムが同じであることから、成膜速度に違いが見られなかったと考えられる。

基板に引加しているDCバイアス電圧が成膜速度に及ぼす影響を図2に示している。本成膜法は基板に印加したバイアス電圧によりプラズマを励起しているの

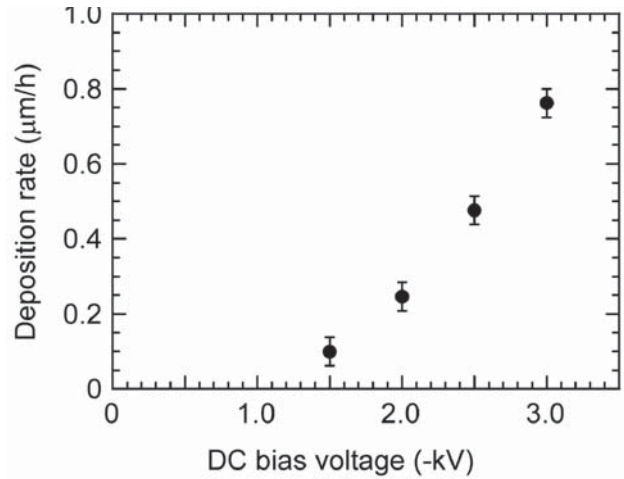


図2 成膜速度のDCバイアス電圧依存性

で、DC電圧増加に伴い励起するためのエネルギーが高くなることによりプラズマ密度が高くなり、原料エチレンガスの分解とイオン化、およびラジカル化が進行することにより成膜速度が高くなったと考えることができる。

何れの条件で生成したDLC膜の表面も、SEM観察できる倍率では平滑であり、形態は見られなかった。図3にパルス電圧-15kVで作製したDLC膜について、AFMで観察した結果を示している。非常に平滑であり、イメージ全体の平均粗さは0.428nmであった。

本研究で用いているPSII法はCVDを基本としているため、原料炭化水素ガスに含まれている水素が膜の化学結合をターミネートするかたちで含まれている。従って、水素濃度が高くなると膜硬度は低下する。水素濃度の絶対値はERDAで測定することができる。図4には、メタン( $\text{CH}_4$ )およびアセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )ガスを用い、同一条件で作製したDLC膜中のERDAにより得られた水素濃度を示している。何れの原料についても

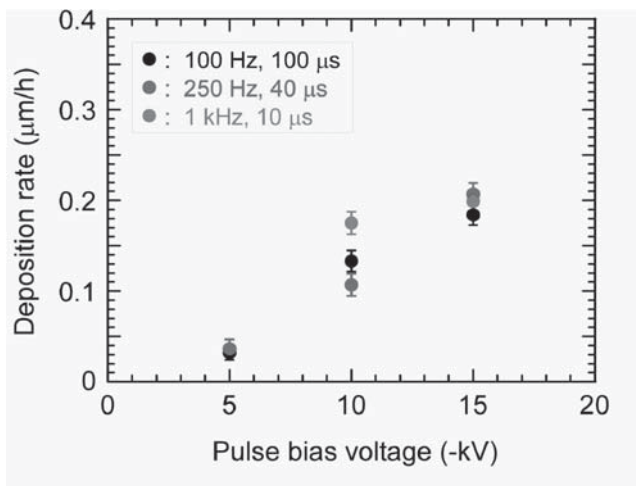


図1 成膜速度のパルスバイアス電圧依存性

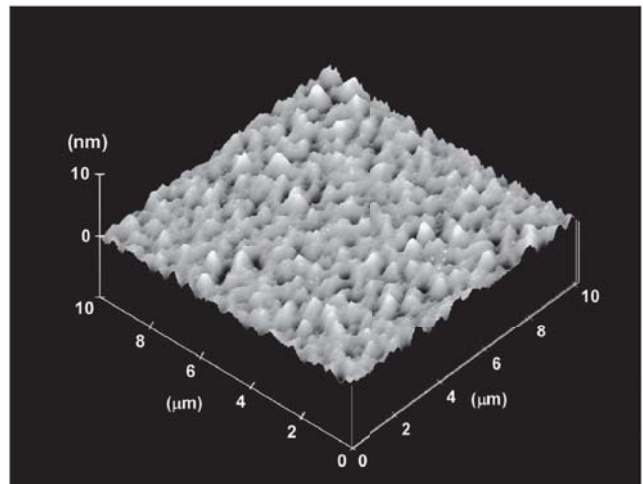


図3 DLC膜のAFMイメージ

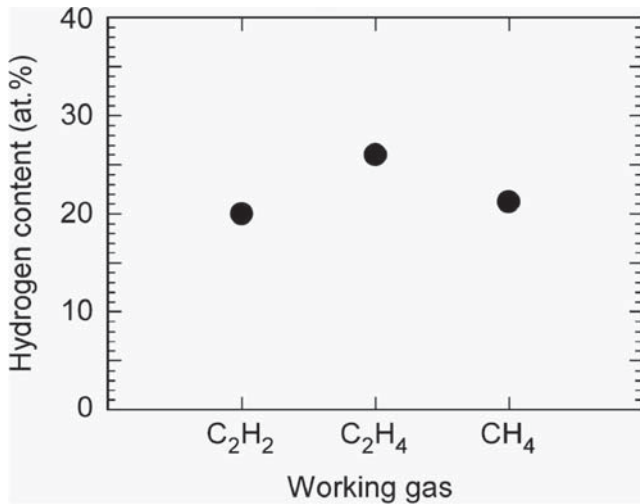


図4 DLC膜中の水素濃度

20~25 at.%の範囲にあり、原料ガス中の水素濃度依存性は見られない。CH<sub>4</sub>ガスは最も多く水素を含んでいるのに対し、膜中の水素濃度が低いことについては、次のように考えることができる。負のバイアス電圧で吸引加速された分子イオンが基板表面に衝突したとき、運動エネルギーが放出される。これの多くが衝突したイオン自体に与えられ、分子イオンを分解する。ガス分子がそのままイオン化したとすると、メタンには炭素原子が1個しかないために、分子を構成する化

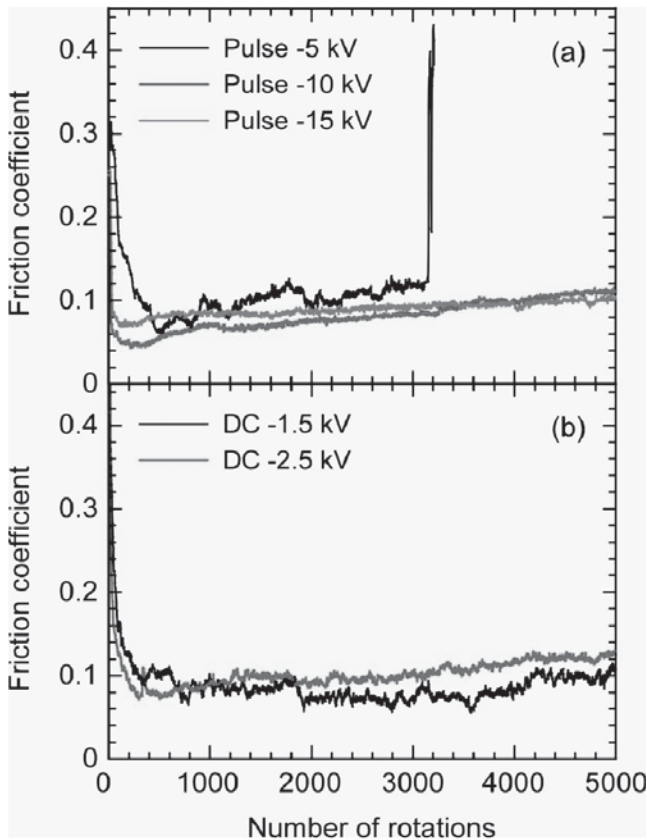


図5 DLC膜のボール・オン・ディスク試験結果

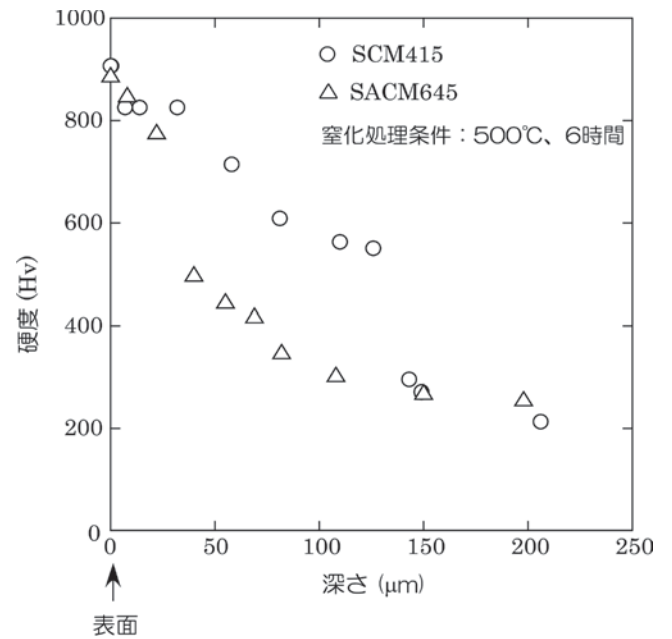


図6 試料断面における硬度

学結合当たりのエネルギーは、質量数が12と高い炭素を1個しか含まないCH<sub>4</sub>が最も高い。また、C-Hの結合エネルギーはC=C結合およびC≡Cより小さいために、C-Hの解離が進み水素分子として排出されたことによると考えることができる。

図5にボール・オン・ディスク試験により調べた摩擦係数変化を示している。バイアス電圧による違いについては、パルス電圧が-5kVのとき回転数約3200回で摩擦係数が急激に高くなっており、これは膜の剥離に起因するものである。PSII法では成膜初期のイオン注入効果による良好な密着性が期待できるが、パルス電圧が低くなると注入効果が低くなり、試験の途中で剥離したものと考えられる。その他の膜については、摩擦係数0.1あるいはこれ以下の低い値が得られた。

### 3.3 ラジカル窒化による表面改質

温度500°Cで窒化処理したクロムモリブデン鋼であるSCM415およびSACM645について、試料断面を図6に示す。何れの試料も表面近傍は、未処理の硬度Hv200程度からHv900程度まで約4倍高くなっていることがわかる。内部になるに従い窒素濃度が減少するために硬度も減少し、深さ約100 μmまで硬化が見られる。50 μm程度の間では硬化の程度に違いが見られる。これは、材質による窒素の拡散係数の違いを反映しており、窒素原子と親和性があるアルミニウムを含むことによる窒素のトラップ効果によるものと考えられる。

種々の鋼材について、ラジカル窒化による硬度の

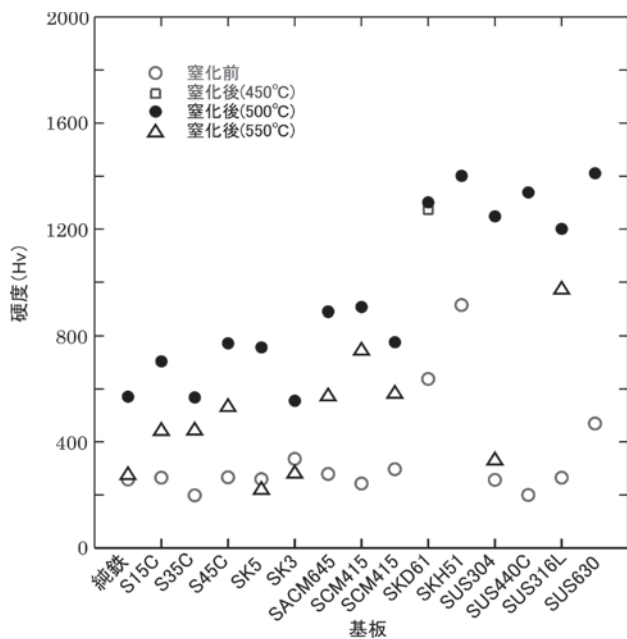


図7 ラジカル窒化した鋼材の硬度

変化を図7に示している。いずれの鋼材についても、500℃での窒化処理により硬度が2～6倍に増えていることがわかる。550℃では、軟化を伴うアニールが同時に起こっているためか、硬化されないか硬度増加の割合が小さいことがわかる。

#### 4. 結 言

本研究において、DLC膜の精密産業への応用を目的として、管内壁へのDLC膜コーティング、マイクロレンチへのDLC膜コーティング、RFアシストグロー放電を併用した方法、およびアンバランスドマグネトロン(UBM)スパッタ法とPSII法によるDLC膜作製について検討し、膜構造、膜組成および機械的特性について調べた。以下に研究結果を要約する。

- (1) ホローカソード放電を用いることにより、内径9、5および4mmのステンレス鋼内壁へのDLC膜コーティングが可能である。
- (2) 10μm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。
- (3) 高周波グロー放電を併用した成膜法により作製したDLC膜について、硬度約30GPaの高硬度が得られた。これらの膜の摩擦係数は0.05程度と非常に低い。
- (6) UMBスパッタ法とPSII法を複合した成膜法により、金属中間層を必要としない高密着性のDLC膜が得られた。また、アルゴンガスに加えメタンガスを添加する

ことにより、摩擦係数を0.05程度低くすることができる。

(7) 種々の鋼材について、ラジカル窒化処理温度と硬度の関係が明らかとなった。最大6倍の硬化が可能であり、表面のスパッタによる粗化も小さい。