

表面技術

Journal of The Surface Finishing Society of Japan

小特集 DLC実用化技術

HYGIEX 58(10)561-618(2007)

10

OCTOBER
2007 Vol.58

社団法人 表面技術協会
The Surface Finishing Society of Japan

フィルタードアークイオンプレーティングによる ドロップレットフリー高品位 DLC 膜成膜技術

滝川 浩 史*

*豊橋技術科学大学 電気・電子工学系(〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)

Coating Technology of Droplet-free High-quality DLC Film by Filtered Arc Ion Plating

Hirofumi TAKIKAWA*

*Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology(1-1, Hibirigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580)

Keywords : Filtered Arc Deposition, Droplet-free, Hydrogen-free, Diamond-Like Carbon, Tetrahedral Amorphous-Carbon

1. はじめに

sp³構造を含むアモルファスカーボン膜はダイヤモンドライクカーボン(Diamond-Like Carbon; DLC)膜と呼ばれ、sp²構造しか含まないアモルファスカーボンであるグラッシーカーボンや微結晶グラファイトなどと区別される。DLC膜は魅力的な機械的特性・光学的特性・電気的特性・化学的特性などを有することから、さまざまな分野への応用が期待されている^{1)~4)}。DLCは、sp³成分が多いか少ないか(sp²成分が少ないか多いか)、水素を含むか含まないかで、次の4種類に分類できる。水素を含まず(水素フリー)、sp³リッチであるものは、ta-C(tetrahedral amorphous-carbon)と呼ばれる。水素フリーで、sp³をそれほど多く含まないもの(sp²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1に示す。また、水素がかなり多く含有し、比較的透明でかなり柔らかいDLCは、ポリマーDLCと呼ばれたりもする。これらの中でも、特に最近、ta-Cに興味もたれている。ta-CはDLCの中でも、最も高密度(~3.3 g/cm³)であり、硬く(~90 GPa)、透明で、耐摩耗性が高く、絶縁性が硬く、耐熱性が高く、化学的非反応性が高い(表1)。本稿では、ta-C膜を産業的に形成できる成膜方法及装置例について紹介する。

2. フィルタードアークイオンプレーティング

2.1 DLC膜の形成方法

一般的な薄膜形成法を図2に示す。大別すれば、湿式法(ウェットプロセス)と乾式法(ドライプロセス)とに分かれるが、DLC膜の成膜法のほとんどはドライプロセスである。同プロセスは、さらに化学蒸着法(CVD法)と物理蒸着法

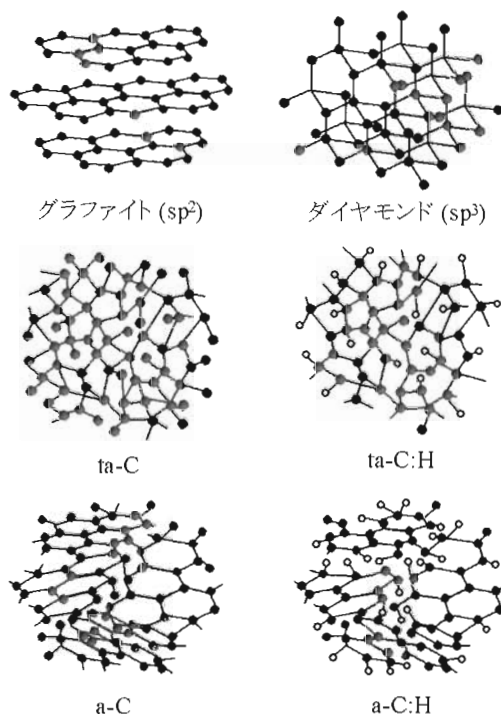


図1 グラファイト、ダイヤモンド、および各種DLCの分子構造イメージ(黒球：カーボン、白球：水素)

(PVD法)とに分類できる。どちらの分類が適切か曖昧なものや、ハイブリッド的に用いられる方法もあるが、通常の種類にしたがった。しかしながら、実は、DLC膜の成膜に限って言えば、CVD法とPVD法とで分類するよりは、炭素源に何を用いるかで分類した方がよい。炭素源からの分類で見ると、CVD法のすべて、およびイオンビーム支援PVD法・イオンプレーティング法の一部では、炭化水素ガスが原料である。これに対し、PVD法の残りは、基本的に黒鉛の

固体を原料として用いる。現在の主流は、種々のプラズマCVD法、イオン化蒸着法、スパッタ/アンバランスドスパッタ法、プラズマイオン注入成膜法(PBIID: Plasma based ion implantation and deposition)法、真空アーク蒸着法などである。

2.2 真空アーク蒸着法とドロップレット問題

前述したようにDLCは4種類に分類されるが、現在、市販のDLCのほとんどはa-C:Hであり、水素を含有するとともにsp²構造成分が多く、そのため、黒色を呈している。炭化水素ガスを用いる成膜方法では、原理的に水素フリーのDLC(ta-C, a-C)を作製することは困難であり、作製された膜は、ほとんどの場合a-C:Hである。水素フリーDLC(ta-C, a-C)を作製するには、工業的には真空アーク蒸着かスパッタ法を用いなければならないが、スパッタ法で作製できる膜種はa-Cであり、ta-Cは困難である。現在のところ、真空アーク蒸着でのみ、ta-Cが形成できる。

真空アーク蒸着法³⁾は、陰極アーク蒸着法、陰極真空アーク蒸着法、アークイオンプレーティング(AIP)、アークPVD法などとも呼ばれている。同法は、陰極表面に形成さ

れる陰極点から放出される高エネルギーのイオンを利用して薄膜を合成する手法である。固体陰極からの蒸発物質によってプラズマを形成するため、放電の発生および維持のためのガスを導入する必要がない。したがって、DLC成膜に際し、Hなどの不純物を含まない膜が合成できるという極めて重要なメリットがある。しかしながら、真空アーク蒸着法は、陰極点から陰極材料のドロップレット(サブミクロンから数十ミクロン程度の大きさ)が放出されるという問題がある。ドロップレットが膜に付着すると膜質が低下する。黒鉛陰極点からドロップレットが放出されている様子を図3に示す。黒鉛の場合、昇華温度が約3,700°Cと極めて高温であるため、黒鉛のドロップレットは赤熱しており、肉眼でも確認できる。

ドロップレットは、生成膜に対し、モルフォロジ的に次のような状況もたらす。

- ①ドロップレットのサイズはサブミクロンから数十ミクロン程度であるため、ドロップレットの付着により膜面に凸部が存在する。
- ②ドロップレットが脱離すると、膜面に凹部が形成される。



図3 黒鉛陰極からのドロップレットの放出

表1 DLC膜の性状の一般的傾向

項目	変化
色	透明← ta-C, ta-C:H, a-C:H, a-C→黒 (sp ² が多いほど黒)
硬度・弾性係数	高← ta-C, a-C, ta-C:H, a-C:H→低 (sp ² が多いほど硬い, H含有量大で軟化)
ち密性	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、硬いほど密着性低い)
耐熱性(酸化温度)	高← ta-C, a-C, ta-C:H, a-C:H→低
電導性	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)

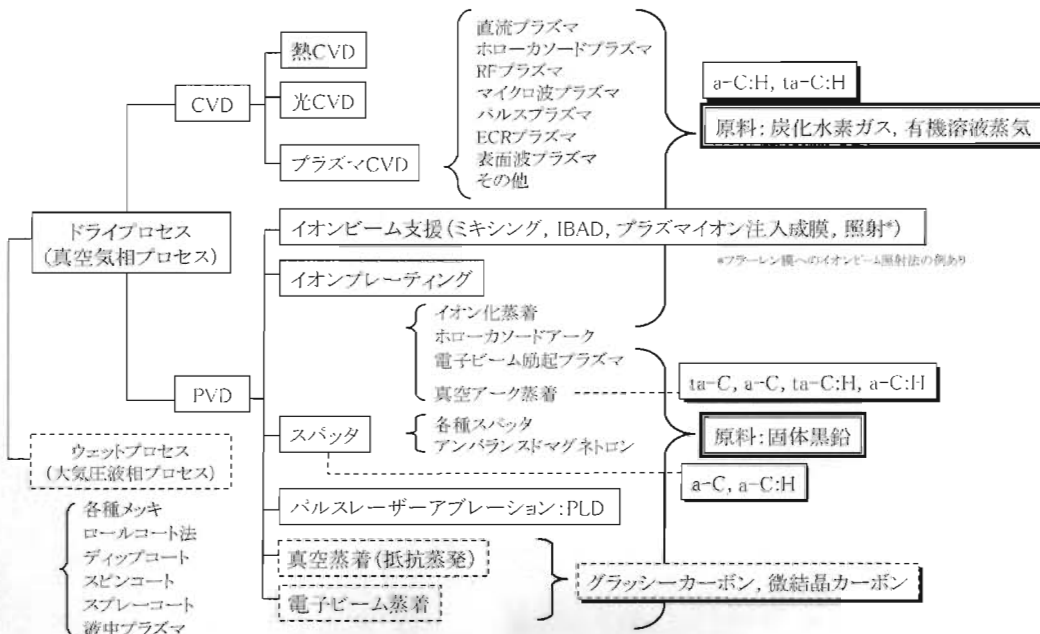


図2 一般的成膜方法とDLC膜形成法の分類

③ドロップレットが膜内に取り込まれた場合、膜面に凸部が存在する。

これらの状況が存在すると、膜の幾何学的均一性(平坦性)および化学的均質性を実現できないことになり、ta-C本来の機能を十分に発揮することができない。ドロップレットに起因する膜面の様子を図4に示すが、膜面から凸状に飛び出ている大型ドロップレットは、拭き取りやラッピングによって容易に除去できるが、膜内に埋まっている場合には、それに起因した凸部の除去は困難である。また、成膜中のドロップレットの脱離や成膜後の処理によって形成された凹部を埋めることも困難である。特に、基板まで貫通している凹部(ピンホール)は、基板の保護ができないことになる。また、ほとんどのドロップレットの組成はa-C状(sp²を多く含むアモルファスカーボン)である⁹⁾ため、ta-Cとの境界には炭素原子のダングリングボンドが多く存在すると考えられる。その部分は、剝離の起点となったり、保護膜としての劣化の起点となったりするであろうということは容易に考えられる。

2.3 フィルタードアーク蒸着

ドロップレット問題を解決するために種々の方法が考案されてきている^{9)~10)}。ドロップレット対策としては、ドロップレットの発生自体を抑制する方法と、ドロップレットの付着を防止する方法とに大別できる。黒鉛陰極に対しては、ドロップレットの発生抑制は困難であるため、付着防止法を採用するのが適切である。付着防止法とは、真空アークプラズマ中からドロップレットを除去し、クリーンにしたプラズマで成膜を行う方法である。一般に、フィルタードアーク蒸着法(FAD: Filtered Arc Deposition)あるいはフィルタード

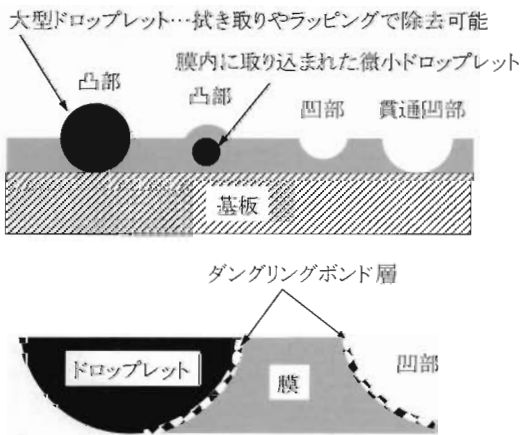


図4 ドロップレットの付着の問題

アークイオンプレーティングなどと呼ばれる。FAD装置としては、さまざまな形状を呈するものが提案されている。典型的な例を図5に示す。リニア型を除き、陰極が直接見えない位置に基板を配置し、陰極から発生するプラズマを磁氣的に湾曲または屈曲させて基板まで輸送する方法である。すなわち、プラズマの輸送中にドロップレットをプラズマからフィルタリングする手法である。なお、中性粒子も同時に分離されるため、成膜はほぼイオンのみによって行われることになり、より緻密な膜が形成できる。FAD法は、フィルタード陰極真空アーク法(FCVA: Filtered Cathodic Vacuum Arc), フィルタード真空アーク(FVA: Filtered Vacuum Arc), などとも呼ばれる。中でも、FCVAは図5(e)の三次元ダブルトラス型の愛称として用いられており、同装置はハードディスクの磁気ピックアップの最終層保護膜(ta-C)形成装置として実用化されている。

図5に示した装置では、いずれも、陰極と基板との間を連続したダクトを用いて接続する構成を呈している。プラズマは磁界で曲がるのに対し、図6(a)に示すように、ドロップレットは電位を持たず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。このとき、蒸発源として金属陰極を用いた場合、金属ドロップレットのほとんどは溶融しているため、ダクト内壁に付着して停止する。言うなれば

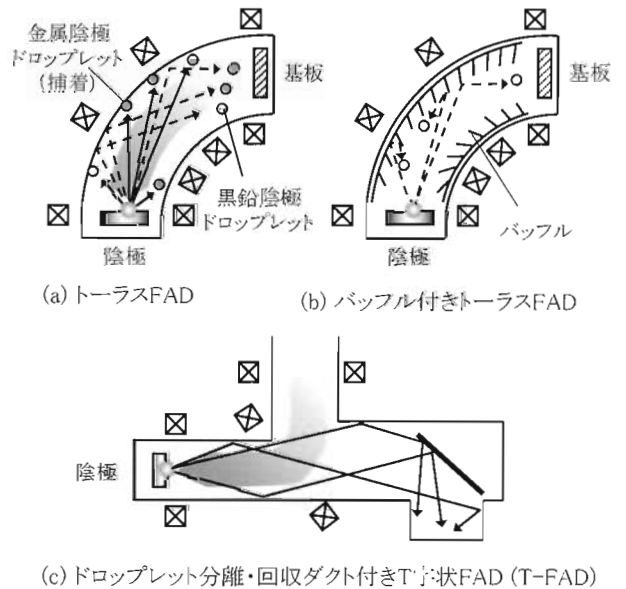


図6 トーラスFADとT-FADにおけるドロップレットフィルタリングの様子

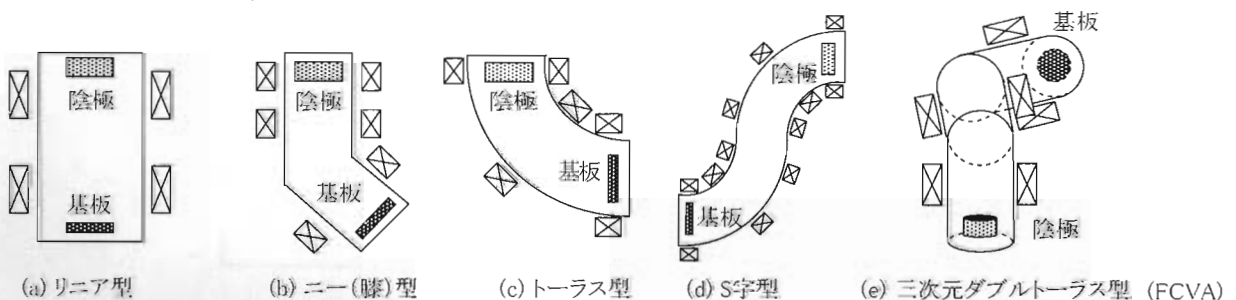


図5 従来の各種フィルタードアーク蒸着装置

ば、「捕着」である。しかしながら、陰極に黒鉛を用いた場合、黒鉛ドロップレットは固体状であるため、ダクト内壁に付着せず、内壁表面で反射する。したがって、連続ダクトで構成されたFAD装置では、連続ダクト自体がドロップレットの進行を基板方向へガイドする役目を果たしてしまうことになり、ドロップレットフリーの成膜が困難となる。そこで、図6(b)に示すように、通常、プラズマ輸送管内面に多数のひだ(バッフル)を配置し、ドロップレットを補足する構造が利用される。しかしながら、このようなバッフルのセット、特に湾曲して接続されているバッフルセットの取り外し、取り付け、およびクリーニングのメンテナンス性は低く、作業上の問題がある。

バッフルを必要とせず、かつ、黒鉛陰極を使用するDLC成膜専用機として考案されたのが、T字状のフィルタードアークを有するFAD装置(T-FAD)である^{11)~13)}。T-FADは陰極と対向する位置にドロップレットを「捕集・捕捉」するための延長ダクトを設けている。黒鉛陰極から発生したプラズマはTダクトで90度曲げられ、その際にドロップレットを分離し、クリーンなカーボンプラズマとして成膜チャンバへ輸送される。なお、FAD法では、プラズマをビーム状にして基板まで輸送するため、基板前方において、ブラウン管テレビの電子ビーム走査のように、磁界によってプラズマビームを走査することによって大面積成膜を行う。大学開発T-FAD装置では、直径約200mmの成膜が可能である。図7にT-FADのイラストを示す。

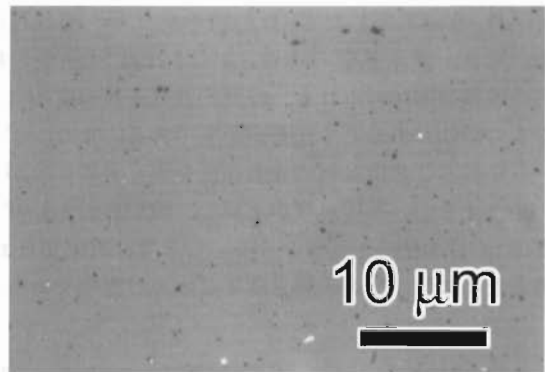
図8に、バッフルなしのトーラスFAD装置とT-FAD装置で成膜したDLC膜の表面観察例を示す。同図から、トーラスFAD装置で形成したDLC膜には大量のドロップレット(黒い粒)が付着しているが、T-FADで成膜したDLC膜にはそのような付着はほとんど見られないことがわかる。

3. DLC膜の作り分け

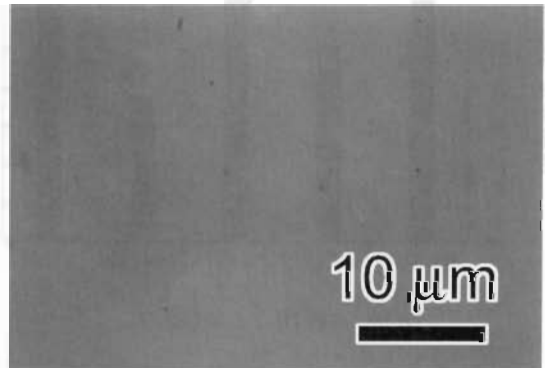
真空アーク蒸着においてDLC膜を形成する場合、ガスを導入しなければ、ta-Cおよびa-Cを成膜できる。ta-Cの場合には、基板バイアスを約-100Vとし、約100°C以下の低温で作製する。一方、a-Cの場合は、成膜時の基板温度を

200~300°C程度にするか、もしくは、基板バイアスを-500V程度にする。また、ta-C:H成形の場合、雰囲気ガスにH₂を用い、基板バイアスを-100V程度とする。a-C:Hの作製に当たっては、雰囲気ガスにアセチレンやベンゼン蒸気を用いる。このように、DLC膜の形成にあたり、どのような膜質にするかの重要なプロセスパラメータは、雰囲気ガス(有無・ガス種)、基板温度、基板バイアスの3点である。

T-FADを用いて4種のDLCを作り分け、膜密度とナノインデントレーション硬さを計測し、その関係を表したものを図9に示す。DLCの中でも種類によって硬さが違うことが明らかである。なお、ta-C(H)および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、同種膜でも



(a) トーラス FAD (バッフルなし)



(b) T-FAD

図8 トーラス FAD と T-FAD で形成した DLC 膜表面

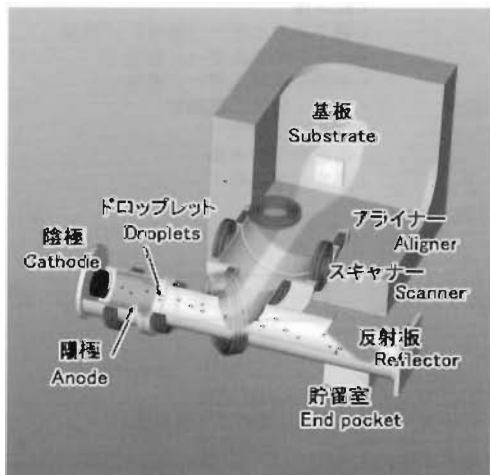


図7 T字状フィルタードアーク蒸着装置(T-FAD)のイラスト

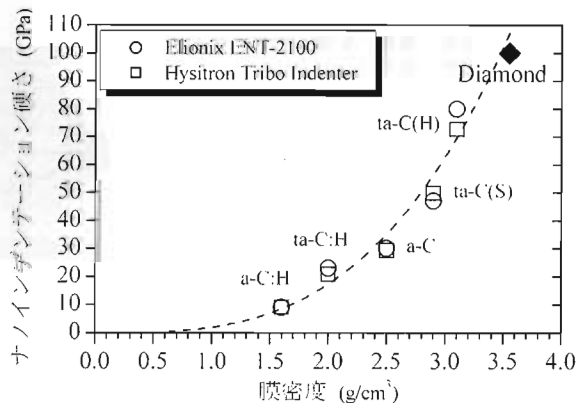


図9 さまざまなDLCの密度と硬さとの関係 (ta-C(H)、ta-C(S)は、それぞれ、硬め、柔らかめのta-C)

基板バイアスを変化させることで膜質を制御できる。ta-Cは、a-C、ta-C:H、a-C:Hよりも密度が高く、かつ、硬く、ダイヤモンドの密度・硬さにより近いことがわかる。図9から、膜密度と硬さとの間には強い相関があることがわかる。

図10に成膜速度の違いを示す。アーク電流を30 A一定とし、ta-Cおよびa-Cは圧力0.02 Pa以下、ta-C:Hとa-C:Hは約0.2 Paで成膜した。また、ビームスキャナをオンとし、均一成膜面積を直径約100 mmとした。同図から、ta-C:Hが最も成膜速度が低く、a-C:Hが最も高いことがわかる。これは、ta-C:Hの成膜にはH₂ガスを導入し、a-C:Hの成膜にはC₂H₂を導入したため、カーボンプラズマビーム中へのH₂の逆拡散によるカーボンイオン輸送のブロックと、C₂H₂も原料としたCVD的膜形成にそれぞれ起因している。なお、ゴム基板の場合、a-C:HはSi基板の場合の数倍の成膜速度が得られる。成膜速度は基板の種類によって異なる可能性があるので注意が必要である。また、プラズマビームを絞ることによって成膜速度を高くすることができるが、そうすると、基板温度が上昇し、膜が黒鉛化したすので硬質のta-Cの形成が困難となる。つまり、高品質のta-C膜を得るためには、高速成膜を望まないのが賢明である。

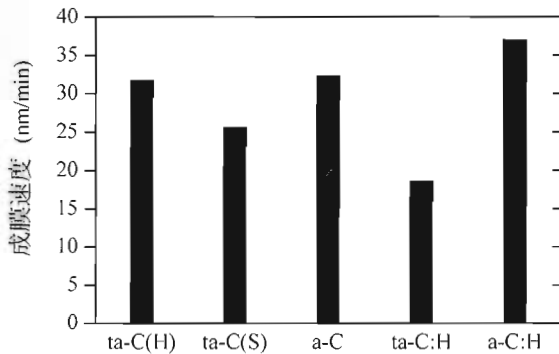


図10 各種DLCの成膜速度

以上のように、一つの装置で4種のDLC膜を作り分けられるというのも、他の方法にはない真空アーク蒸着法の特徴でもあることを付け加えておく。なお、真空アークの特性や制御は、詳細に見ると図11に示すように多岐にわたる。ここで紹介した以外のフィルター方式、真空アーク放電におけるイオン化と加速機構、中間層を形成する機構を備えたX字状フィルタードアーク蒸着装置(X-FAD; 図12)、DLC膜の応用などについては、先行の文献を参照されたい^{14)~17)}。ta-Cの応用については、現在すでに実用化されているHDDのスライダ(磁気ピックアップヘッド)の他、HDDや次世代光ディスク型メモリのメディアの表面保護膜、アルミおよびアルミ合金の切削工具保護膜、ガラスレンズ成形用金型の保護膜、自動車用などの摺動部材の潤滑膜などへの応用がある。これらのいくつかは本誌の別の記事で紹介されている。

なお、X-FADを用い、Crとa-C/ta-Cの傾斜層とを中間層としたta-Cの密着力を引っ張り試験機で測定してみたところ、接着剤として用いたエポキシ樹脂の接着力(100

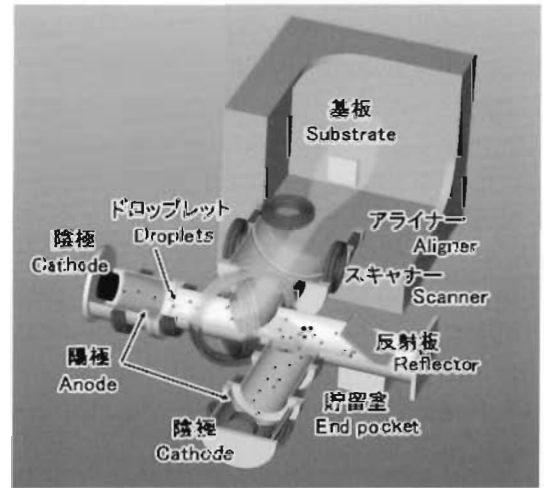


図12 X字状フィルタードアーク蒸着装置(X-FAD)のイラスト

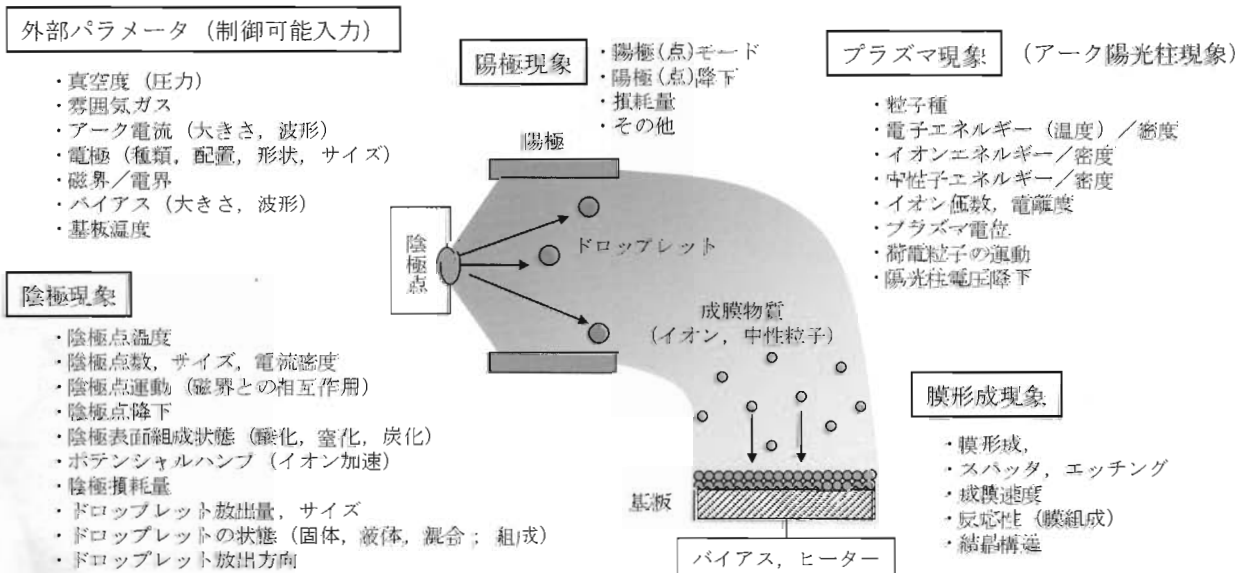


図11 真空アーク蒸着の外部パラメータと内部現象

MPa)よりも高かった。また、DLCの光学特性や誘電体特性も興味ある特性である。Ta-C膜の光学特性については、先行分析事例¹⁸⁾があるが、ドロップレットの有無や表面の平滑性に依存することに注意が必要である。現在、T-FADで成膜したDLCの光学特性の計測および分析を進めている。また、ta-C以外のDLCの誘電体特性についてはいくつかの報告も見られるが、ta-Cの特性についての報告は見当たらない。今後の分析評価が望まれる。

4. おわりに

本稿では、DLC膜の一般的な特性と成膜方法をはじめ、水素フリーでsp³構成成分が支配的なta-C膜を形成するための真空アーク蒸着法、その真空アーク蒸着法の課題であるドロップレットに対する対策を施したフィルタードアーク蒸着法、黒鉛陰極専用機であるT-FAD装置について概説した。さらに、同装置を用いて生成したDLC膜に関し、膜の密度が高いほど硬いことを示した。

ta-C膜は、前述のように、ハードディスクの磁気ヘッド保護膜としての実用化の他、最近では、自動車エンジン内のバルブリフターへの保護膜としても利用されだした。また、凝着性も低いため、金型の保護膜としても魅力的である。その他、光学特性や誘電体特性、生体適合性も魅力的な特性であるが、これらを生かすためには、ドロップレットフリーのta-C膜が必要である。以上のように、今後、フィルタードアーク蒸着成膜のta-C、すなわちスーパーDLCが益々魅力的なものになるであろう。

現在、DLCの合成と応用に関する研究開発が盛んに行われているが、ほとんどの場合、DLCのどの膜種であるかの明記がない。本稿で紹介したようにDLC膜は種類によって大きく特性が変化するため、せめてどの製法で作製した膜であるかを明記していただければ幸いである。また、DLCは使えない、との評価を一旦下した場合でも、別の膜種のDLCを是非トライしていただきたいと思う。

謝 辞

本解説論文の一部の成果は、豊橋技術科学大学未来技術流動研究センターの重点研究プロジェクト助成、ベンチャービ

ジネスラボラトリプロジェクト研究、未来ピークルリサーチセンター連携融合プロジェクト研究、文部科学省21世紀COEプログラム「インテリジェントヒューマンセンシング」、独立行政法人日本学術振興会(JSPS)の拠点大学交流事業、および神奈川科学技術アカデミーの支援を受けて行われた。

(2007-7-26 受理)

文 献

- 1) A. Grill; *Diam. Relat. Mater.*, 8, 428, (1999).
- 2) J. Robertson; *Mater. Sci. Eng. R*, 37, 129 (2002).
- 3) A. C. Ferrari and J. Robertson; *Phys. Rev. B*, 61, 14095, (2000).
- 4) 鈴木秀人, 池永 勝; 事例で学ぶDLC成膜技術(日刊工業新聞社, 2003).
- 5) R. L. Boxman, D. M. Sanders and P. J. Martin; *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications* (Noyes Publications, 1995).
- 6) H. Takikawa and H. Tanoue; *IEEE Trans. Plasma Sci.* (in press).
- 7) I. I. Aksenov, V. A. Belous, V. G. Padalka and V. M. Khoroshikh; *J. Plasma Phys.*, 4, 425 (1978).
- 8) D. A. Karpov; *Surf. Coat. Technol.*, 96, 22 (1997).
- 9) P. J. Martin, A. Bendavid and H. Takikawa; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17, 2351 (1999).
- 10) A. Anders; *Surf. Coat. Technol.*, 120, 319 (1999).
- 11) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano and T. Sakakibara; *Surf. Coat. Technol.*, 163, 368 (2003).
- 12) 滝川浩史, 宮川伸秀, 年藤淳吾, 南澤伸司, 松下卓史, 竹村恵子, 榊原建樹; 電学論A, 123, 738 (2003).
- 13) N. Miyakawa, S. Minamisawa, H. Takikawa and T. Sakakibara; *Vacuum*, 73, 611 (2004).
- 14) H. Takikawa; *Material Stage*, 7, 79 (2007).
- 15) H. Takikawa; *Shinkuu* (in press).
- 16) 彦坂博紀, 岩崎康浩, 滝川浩史, 榊原建樹, 長谷川裕史, 辻 信広; 電学論A, 126, 757 (2006).
- 17) H. Tanoue, H. Hikosaka, Y. Iwasaki, H. Takikawa, T. Sakakibara and H. Hasegawa; *IEEE Trans. Plasma Sci.* (in press).
- 18) B. K. Tay, Shi Xu, L. K. Cheah and D. I. Flynn; *Thin Solid Films*, 308, 268 (1997).