



H. Takikawa

フィルタードアーク蒸着による ガラスレンズ成形金型用 DLC 離型膜の形成

滝川 浩史*

1. まえがき

ガラスレンズモールドプレス用の成形金型には、硬くて高温耐久性に優れた超硬(タングステンカーバイド:WC)が用いられる。しかし、WCはガラスと融着し易い。そのため、WC金型表面にガラス離型性の保護膜(離型膜)が必要である。離型膜には、プラチナなどの貴金属系と、ダイヤモンドライクカーボン(diamond-like carbon:DLC)系とがある。後者は、酸素プラズマアッシングによって除膜が可能であり、金型本体を再利用できるという特徴がある。従って、工業生産上は後者の要求が高い。

一般に、ダイヤモンド構造(sp³)リッチなDLCはテトラヘドラルアモルファスカーボン(ta-C)と呼ばれ、グラファイト構造(sp²)リッチのアモルファスカーボン(a-C)と区別される。また、それらに水素を含むDLCは、それぞれ、ta-C:Hおよびa-C:Hと分類される。これらの中でta-C膜は最も硬く、ハードディスクドライブのスライドの表面保護膜の他、アルミニウム合金向けのドライ加工用ドリルや高温金型などの保護膜として注目されている¹⁾。ta-C膜は、密度が高いほど高温耐久性が高い¹⁾。同膜を工業的に生産性よく形成できる方法として、真空アーク蒸着法^{1)~7)}がある。しかしながら、この手法では、カーボンの蒸発源である陰極点から多量の陰極材料微粒子(ドロップレット)が放出され、これが生成膜に付着すると膜の均質性や耐久性の低下を招くという欠点がある。この問題を

解決する手法の一つに、フィルタードアーク蒸着法(filtered arc deposition:FAD)がある^{2,4)}。同法の一タイプとして、筆者らは、T字状フィルタードアーク蒸着装置(T-shape filtered arc deposition:T-FAD)(図1)の開発を進めている^{2,4,10)}。

フィルタードアークにおいて、陰極・陽極間で発生したプラズマは、磁界を用いてビーム状に収束されてチャンバへ輸送され、直進的に基材に到達する。そのため、金型のような曲面を有する形状をしている基材に対しては、単純にチャンバ内に配置するだけでは均一な膜を得ることが困難である。そこで、蒸着装置を高機能化するため、3軸4運動(自転、公転、回転、振子)の基板固定台(ワークテーブル)を開発することとした。更にこれを利用して均一成膜を行うため、ビーム制御について開発を進めた。また、高温加熱前後で、DLC膜の高温劣化特性についても検討した。本稿ではこれらについて報告する。

2. ワークテーブルの開発とプラズマビームの制御実験方法

2.1 ワークテーブル

半球面状金型へ均一膜厚のDLC膜を形成するために設計・開発した3軸4運動ワークテーブルを図2に示す。基材を上下に振子運動させるとともに、基材中心軸に対して回転できるようにした。また、複数の基材を同一バッチで処理することができるよう、公転運動も備えた。テーブル上のユニットを交換(回転・振子機構を取り除き、公転テーブルに支柱を立てる)ことで、通常と同じような自公転テーブルとして利用できる。これらの運動は、3台のモータで3軸を制御することで、個々に利用または組み合わせて利用することが可能である。なお、3軸に連結しているギヤがそれぞれの運動に対して独立していないため、相互干渉を考慮したプログラミングを行った。今回製作したワークテーブルの機能を表1にまとめて示す。

振子運動している半球面状基材に対し、プラズマビームをその形状に沿って常に垂直に照射させるためには、プラズマビームも上下にスキャンする必要がある。図3に、T-FAD装置の上面図および側面図を示す。同装置は、真空アークプラズマビームを、T字状プラズマ輸送ダクトの外部に配置した電磁コイルで発生させた磁界とダクトに

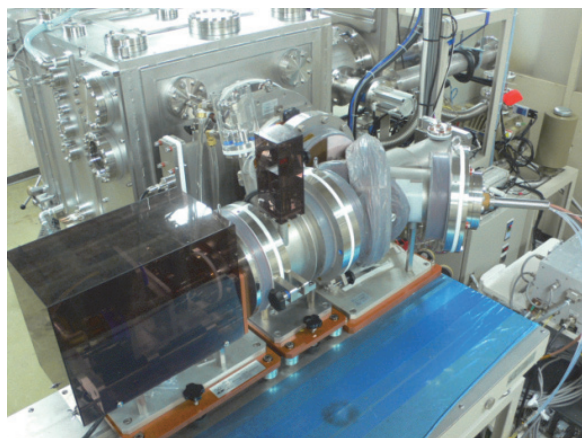
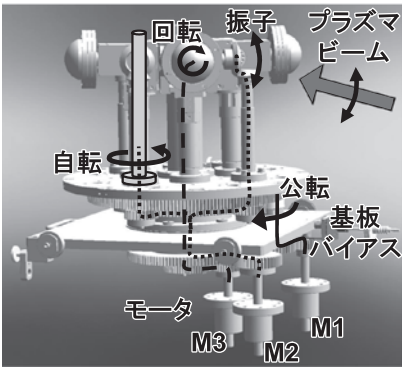
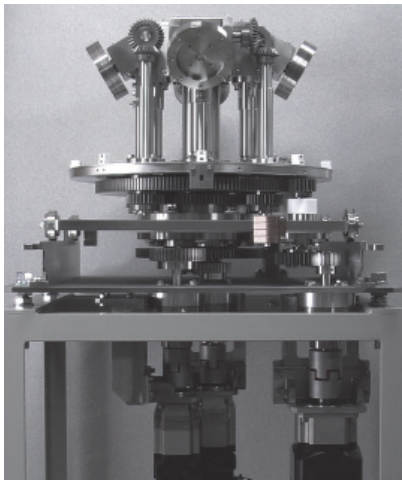


図1 T字状フィルタードアーク蒸着装置(T-FAD)

* 豊橋技術科学大学電気・電子情報工学系 教授



(a) イメージ図



(b) 現有機

図 2 3 軸 4 運動ワークテーブル 6-11)

印加した電界によって、プロセスチャンバ方向へ輸送するものである。陰極から発生したドロプレットのほとんどは、電磁界の影響を受けないため直進し、陰極正面の T 字状ダクトの延長部内で捕集される。

2.2 プラズマビーム制御

図 4 に、プラズマビームスキャン用の電磁コイルの配置と制御回路を示す。T-FAD モジュールと真空チャンバとの接続部の外側に、上下左右 4 個の電磁コイルを配置し、

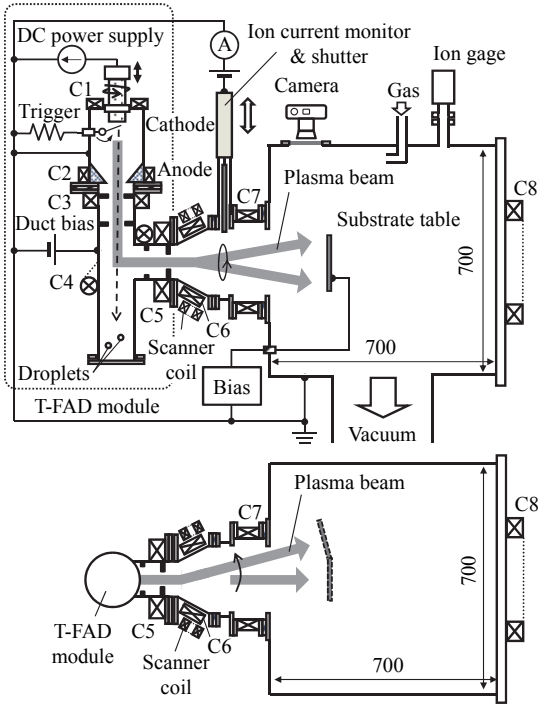


図 3 T-FAD 装置の概略図（上図：上面，下図：側面）

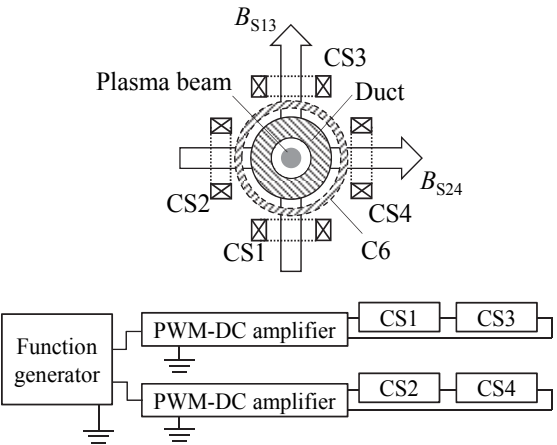
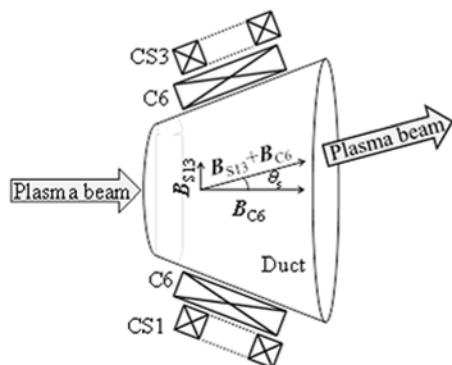
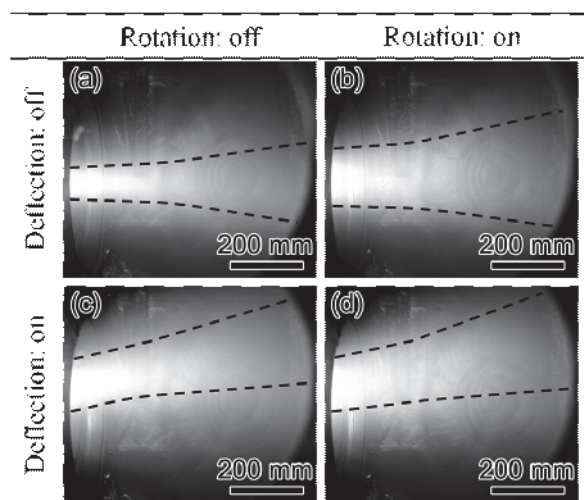


図 4 スキャナコイル（上図）と 制御系（下図）

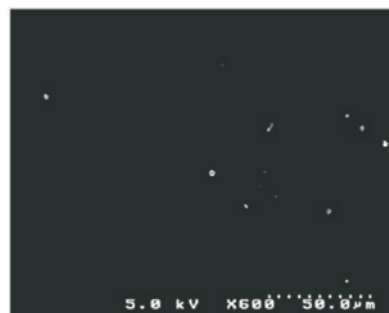
表 1 3 軸 4 運動ワークテーブルのユニット別運動パターン、モータ回転方向、および連結の関係

ユニット	運動パターン				モータ M1	モータ M2	モータ M3	連結（図 2 (a)）
	公転	振子	回転	自転				
振回公転	○	○	○	○	正転	停止	正転	実線＋破線
			○		逆正転	正逆転	逆正転	実線＋点線＋破線
			○		逆正転	正逆転	正逆転	実線＋点線＋破線
			○		逆転	正転	逆転	実線＋点線＋破線
			○		逆転	正転	正転	実線＋点線＋破線
			○		正逆転	正逆転	逆正転	実線＋点線＋破線
			○		正逆転	正逆転	正逆転	実線＋点線＋破線
			○		逆転	正転	停止	実線＋点線
自公転	○	○	○	○	正転	逆転	停止	実線＋点線
					正転	正転	停止	実線＋点線
					正転	正転	停止	実線＋点線

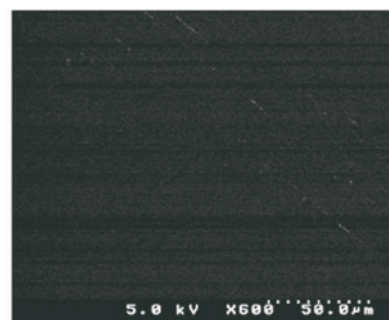
表 2 チャンバ内のプラズマビームの写真⁷⁾図 5 スキャナコイル部におけるビーム偏向のための印加磁界の説明図⁷⁾

対向する 2 個を直列接続した。上下コイル対 CS1-3 と左右コイル対 CS2-4 とを用いれば、ダクト内に回転磁界を印加することができる。コイルへの入力、ファンクションジェネレータ (NF 回路設計ブロック, WF1943B) からの 2 チャンネル交流信号 (周波数: 60 Hz, 位相差: 90°, 正弦波) を PWM-DC アンプで増幅して行った。また, 上下コイル対 CS1-3 には, 直流オフセット電流を重畳し, 上方向への偏向磁界を印加した。スキャン用コイルとダクトとの間に収束用コイル C6 を配置した。磁束密度はテスラメータ (F.W.BELL, 5080) で計測した。磁束密度は, CS1-3 コイル対または C6 コイルを単独で用いた場合のダクトの中心磁束密度で示す。CS1-3 コイル対および CS2-4 コイル対の形成する磁界の方向は, 図 4 に示す向きを正とした。プラズマビームは紙面から手前に進行する場合である。C6 コイルの形成する磁界の方向は, プラズマビームの向きと同じ向きを正としている。

表 2 に, CS1-3 コイル対および CS2-4 コイル対で回転磁界および偏向磁界を印加した場合のプラズマビームの様相を示す。図中の点線は, 特に発光している領域をプラズマビームの輪郭として示したものである。(a)は回転磁



(a)



(b)

図 6 Si 基板上の DLC 膜の SEM 写真 (a) 基板回転: 有り; ビーム偏向: 無し, (b) 基板回転: 有り; ビーム偏向: 有り⁸⁾

界および偏向磁界を印加していない場合であり, プラズマビーム中心部の発光が強く, ダクトの中心軸と同軸方向に直進しながら拡散している。(b)は約 0.8 mT の回転磁界のみを印加した場合であり, (a)よりも発光領域が広がっている。これは, スキャン速度が写真撮影速度よりも速いため, 見かけの結果である。一方, 約 1.3 mT の偏向磁界を印加した場合, (c)および(d)で, プラズマビームはダクト中心軸より上方に約 15 度偏向していることが確認できた。

偏向磁界と偏向角との関係を以下に考察してみる。今回, 収束用コイル C6 のスキャナ部中心の磁束密度を 5 mT とした。C6 コイルの磁束密度 B_{C6} と CS1-3 コイルの磁束密度 B_{S13} とはほぼ直行するとすれば, 図 5 に示すように, プラズマビームはそのベクトル和の方向に進行することになる。この場合, 偏向角 θ_S は次式で表せる。

$$\theta_S = \tan^{-1} \frac{B_{C6}}{B_{S13}} \quad \dots (1)$$

このことから, プラズマビームの偏向角は垂直方向の磁束密度の大きさで制御でき, 基材に合わせて磁束密度を制御すればよいことがわかる。

回転磁界を印加したプラズマビームで Si 基板上に成膜した DLC 膜の表面の SEM 写真を図 6 に示す。写真中, 白い点がドロップレットである。ビーム偏向なしの場合, 同図(a)に示すように, 基板表面に少量のドロップレットが

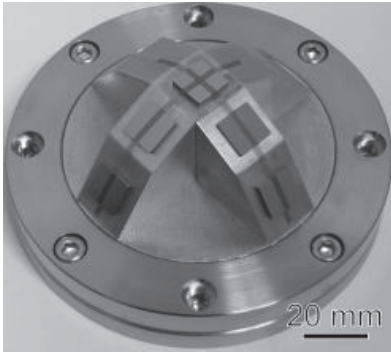


図 7 半球面を模擬したテストサンプル写真

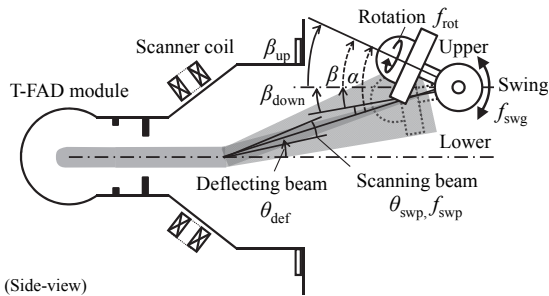


図 8 T-FAD 装置と基材振子回転運動

表 3 ビームと基材との関係を示すパラメータ⁹⁾

パラメータ			可変範囲	設定値
プラズマ ビーム	偏向中心角度	θ_{def}	0° to 20°	15°
	相対掃引角度	θ_{swp}	$\theta_{\text{def}} \pm 20^\circ$	4°
	掃引周波数	f_{swp}	0 to 200 Hz	60 Hz
基材 振子回転 機構	基材角度	β	$\pm 30^\circ$	-15° to 25°
	基材上限角度	β_{up}	0° to 30°	25°
	基材下限角度	β_{down}	-30° to 0°	-15°
	変位デューティ比	D_{swg}	0% to 100%	80%
相互関係 $\alpha = \theta_{\text{def}} + \beta$			-10° to 20°	0° to 40°

観察された。偏向ありの場合、同図(b)に示すように、ドロップレットはほとんど観察されず、ビーム偏向成膜の有用性が確認できた。これは、ダクトの直視方向で成膜すると、ダクト壁で炸裂したドロップレットなどがダクトを通過して付着するためであり、ダクトの直視方向から外れた位置で成膜を行えばよいことを意味している。

3. DLC 膜均一成膜と耐熱評価

3.1 半球面基材への DLC 膜の均一成膜

テスト基板には、超硬基板 (20mm×20mm, 2mm 厚) を用いた。それを、半球面を模擬した治具 (φ90) に複数個取付けた。その様子を図 7 に示す。

成膜時における T-FAD のプラズマビーム運動と基材振子回転運動との関係を図 8 に示す。ビームは、基材中心に合わせて偏向させた。また、必要な成膜範囲を確保するた

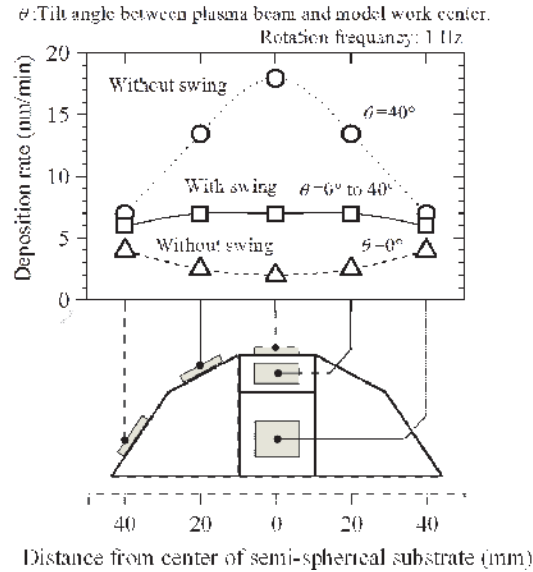


図 9 様々な振子運動パターンにおける膜厚分布 (○: 振子運動なし, 基板角度=40°; △: 振子運動なし, 振子角度=0°; □: 振子運動あり, 振子角度=0°~40°)

めに回転掃引させた。成膜範囲と基材角度との関係は次のとおりとした。基材中心部を成膜する場合は、基材を下側に向けた。基材外周部を成膜する場合は、基材を上側に向けた。ビームと基材との関係を示すパラメータを表 3 にまとめた。この可変範囲の中で、 θ_{def} 、 θ_{swp} 、 f_{swp} 、 β (β_{up} 、 β_{down}) は一定条件とした。

基材を上向きおよび下向きで回転させ成膜した場合の成膜速度分布を図 9 に示す。基材上向きの場合は、基材中心部の成膜速度が高く、基材下向きの場合は、基材外周部の成膜速度が高かった。曲率に合わせて、選択的に成膜速度を変えるべく、各基板位置における成膜速度が同じとなるように D_{swg} を計算したところ、80%であった。 D_{swg} は、成膜時間に対して基材が上向きになっている時間の割合である。この条件で成膜したところ、ほぼ均一な成膜速度が得られた。以上から、半球面形状を模擬した基材へ DLC 膜の均一成膜が実現できた。

また、膜の厚さの制御に関しては、装置から取り出さずに膜厚を計測するシステムを開発している¹⁴⁾。DLC 膜は光学特性を有するため、これを利用したものである。つまり、成膜チャンバ内にある膜の反射率を、図 10 のように計測し、その干渉パターンから膜厚を求めるというものである。真空アーク蒸着において、陰極点が自己消弧したり、陰極材料が方減りしたりするなどが原因で、他の条件が同じでも成膜速度が一定にならない。そこで、追込み成膜で所望の膜厚を得ることにした。追込み成膜とは次のようなものである。初回成膜は最大成膜速度を仮定した成膜時間を設定し、膜厚 90% を目標として成膜する。その後、膜厚を計測して、その時の成膜速度を算出する。2 回目はその

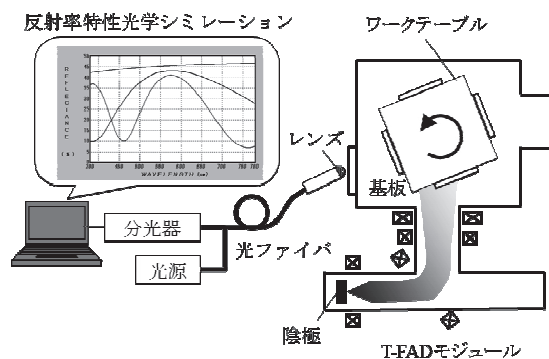


図10 膜厚計測システム

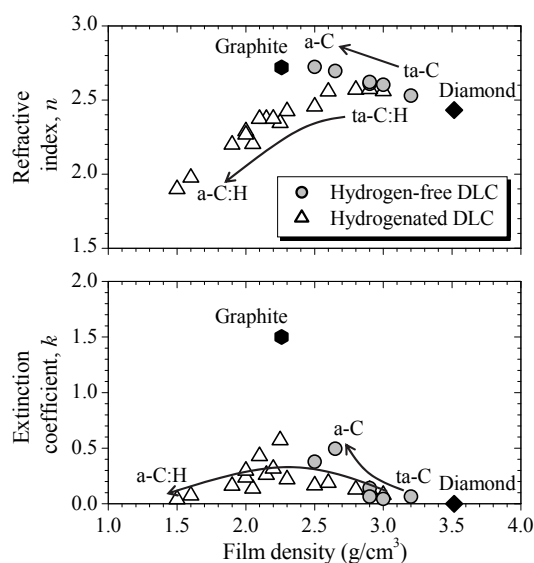


図11 各種DLCの光学特性

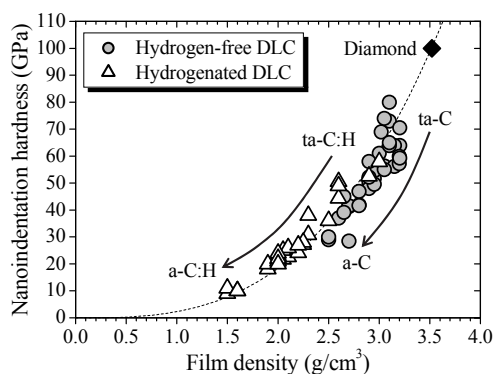
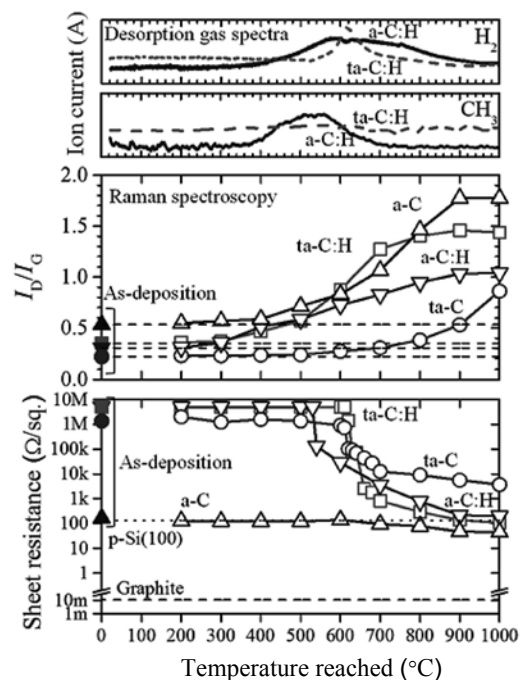


図12 各種DLCの密度と硬さの関係

の成膜速度をもとに、残りの膜厚の90%を目指して成膜する。このようにすると大凡2回の成膜で概ね所望膜厚の誤差・5%以内を実現できる。3回目を行えば・1%以内も可能である。

参考として、種々のDLCの光学特性(e線; $\lambda=546\text{ nm}$)における膜密度、硬さの関係を図11および図12に示す。HフリーDLC (ta-C, a-C) の場合、密度の減少とともに、屈折率および消光係数は増加し、硬さは減少する。

図13 シート抵抗および脱ガススペクトルの加熱到達温度依存性^{14, 15)}

3.2 種々のDLC膜の耐熱性

種々のDLC膜に関し、耐熱性を把握するため、昇温脱離質量 (TDS) 分析を行った。TDSは自作のもので、集光照射式赤外真空炉 (サーモ理工, IVF298W) とマスフィルタ型ガス分析計 (ULVAC, REGA-101) とを組み合わせたものである。昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 一定とし、到達温度を $200\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で変化させた。圧力は $2.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下とした。試料として、n型Si(100)基板 ($10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$, 厚さ $525\pm 25\text{ }\mu\text{m}$, 抵抗率 $2\sim 10\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$) 上にT-FAD装置で作製した4種類のDLC (a-C:H, ta-C:H, a-C および ta-C) 膜を用いた。加熱前後の膜に関し、シート抵抗測定器 (NPS, $\Sigma\cdot 5$) およびレーザ顕微ラマン分光光度計 (JASCO, NRS-1000; レーザ波長 532 nm) を用いて分析した。

図13に、水素を含むDLC膜から放出される H_2 および CH_3 の脱ガススペクトル、ラマン分光分析、およびシート抵抗の加熱到達温度依存性を示す。脱ガススペクトルの結果から、加熱するにつれて膜から水素と炭化水素が放出されていることがわかった。ラマンスペクトルの I_D/I_G 比に着目してみると、全てのDLC膜において、加熱到達温度が上がるにつれ、増加していく傾向であった。 I_D/I_G 比の増加は、膜がグラファイト化していくことを示唆している¹⁾。a-C:H, ta-C:H および ta-C についてシート抵抗を計測したところ、加熱前は絶縁性または高抵抗性であったがそれぞれ加熱到達温度 600°C , 700°C および 800°C で低抵抗へと変化した。一方、a-C膜のシート抵抗は、加熱前後において基板の抵抗と同じであり、加熱の有無によら

ず導電性であった。以上のことから、DLC 膜は高温においてグラファイト化が進み、水素含有 DLC 膜については水素脱離が生じることがわかった。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

(1) 半球面状基材に対して均一膜厚の DLC 膜を得るために、3 軸 4 運動のワークテーブルを開発し、ほぼ均一な膜厚を得ることができた。

(2) スキャナ部で偏向磁界を印加するとプラズマビームを偏向できる。偏向角は磁束密度の大きさに比例する。回転磁界を印加した状態でも偏向できる。

(4) 偏向磁界を印加し、ダクト中心軸よりも上方で成膜すると、基板に付着するドロップレット数を減少でき、ほぼドロップレットフリーの DLC 膜が得られる。

(5) 水素フリーDLC 膜は加熱に伴ってグラファイト化が進み、水素含有 DLC 膜は加熱に伴って水素の脱離とともにグラファイト化する。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団からの一般研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。また、研究の遂行にあたり多大な協力を頂いた研究室スタッフおよび学生諸子に感謝致します。特に、本論文の執筆にあたり、データおよび図面の一部更新に協力いただいた今井貴大君に深謝いたします。

参考文献

- 1) J. Robertson: "Diamond-like amorphous carbon," Mater. Sci. Eng. R, 37, 129-281 (2002)
- 2) H. Takikawa and H. Tanoue: "Review of cathodic arc deposition for preparing droplet-free thin films", IEEE Trans. Plasma Sci., 35, 4, 992-999 (2007)
- 3) I. I. Aksenov, V. E. Strel'nitskij, V. V. Vasilyev, D. Yu. Zaleskij: "Efficiency of magnetic plasma filters", Surf. Coat. Technol., 163-165, 118-127 (2003)
- 4) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano, T. Sakakibara: "DLC thin film preparation by cathodic arc deposition with a super droplet-free system", Surf. Coat. Technol., 163-164, 368-373 (2003)
- 5) 滝川浩史, :「光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御 第4章光学薄膜の成膜技術と膜厚・膜質の制御 第15節真空アーク蒸着法による光学薄膜の成膜技術と膜質・膜厚の制御」, 技術情報協会, 299-305 (2013)
- 6) 田上英人, 滝川浩史, 須田善行:「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」化学工業, 63, 34-40 (2012)
- 7) 滝川浩史:「フィルタードアーク蒸着で形成した DLC 膜の概要と応用」, 月刊トライボロジー, 305, 38-40 (2012)
- 8) M. Kamiya, H. Tanoue, H. Takikawa, M. Taki, Y. Hasegawa, M. Kumagai: "Preparation of various DLC films by T-shaped filtered arc deposition and the effect of heat treatment on film properties", Vacuum, 83, 510-514 (2009)
- 9) 奥田浩史, 神谷雅男, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史:「フィルタードアークプラズマビームの磁界制御によるドロップレットフリーDLC 膜の形成」, プラズマ応用科学, 18, 2, 159-164 (2010)
- 10) 奥田浩史, 柏木大幸, 田上英人, 神谷雅男, 柳田太一郎, 須田善行, 滝川浩史, 長谷川祐史, 瀧真, 辻信広, 石川剛史, 安井治之:「フィルタードアークプラズマビームの回転スキャンおよび偏向制御」, 平成 22 年度電気関係学会東海支部連合大会, I5-2 (2010)
- 11) H. Okuda, T. Kashiwagi, H. Tanoue, Y. Suda, H. Takikawa, M. Kamiya, Y. Hasegawa, M. Taki, N. Tsuji, T. Ishikawa: "Uniform coating of high-quality tetrahedral amorphous carbon (ta-C) film on Si wafer by carbon plasma beam", The Asia-Pacific Interdisciplinary Research Conference 2011, 18PP-72 (2011)
- 12) 奥田浩史, 柏木大幸, 田上英人, 神谷雅男, 柳田太一郎, 須田善行, 滝川浩史, 長谷川裕史, 瀧真, 辻信広, 石川剛史, 安井治之:「フィルタードアークによる半球面均一 DLC 成膜に向けた基板回転機構の開発」, 2011 年第 123 回表面技術協会講演大会, 17D-29 (2011)
- 13) 奥田浩史, 柏木大幸, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川裕史, 辻信広, 石川剛史:「フィルタードアークプラズマビームを用いた半球面状金型への ta-C 均一成膜」, 平成 23 年度電気関係学会東海支部連合大会, N4-4 (2011)
- 14) 滝川浩史: 光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御, 技術情報協会, 299-305 (2013)
- 15) 角口公章, 奥田浩史, 柏木大幸, 田上英人, 須田善行, 滝川浩史, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 石川剛史, 辻信広:「水素含有および水素フリーDLC 膜の加熱に伴う構造変化」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 17p-F3-11 (2012)
- 16) T. Kadoguchi, H. Tanoue, Y. Suda, H. Takikawa, M. Kamiya, M. Taki, Y. Hasegawa, N. Tsuji, T. Ishikawa: "Thermal stability of hydrogenated and hydrogen free DLC films by elevated heating", The 34th International Symposium on Dry Process, P-47 (2012)