

17 DLC膜の評価と成膜中のパーティクル生成 (平成17年度地域研究者養成事業)

筒本隆博、山本 晃、島川 修*、久保田光明**

DLC film evaluation and particle formation during deposition

TSUTSUMOTO Takahiro, YAMAMOTO Akira, SHIMAKAWA Osamu* and KUBOTA Mitsuaki**

Diamond-like Carbon film was deposited by DC plasma Chemical Vapor Deposition (CVD) method, and internal stress and adhesion of the films were evaluated. Furthermore, particle formation during coating was examined as a function of pressure of reaction gas. The internal stress was measured as a function of gas composition of Tetramethylsilane (TMS) and C₆H₆. Adhesion of DLC film was evaluated by rubbing of sandpaper, and edge part of substrate surface showed high adhesion comparing with inner part of the surface. Compression internal stress of the film decreased with increasing TMS partial pressure ratio of the reaction gas. The particle formed most at 0.3 Torr of reaction gas pressure.

キーワード：DLC、DCプラズマCVD、膜の内部応力、密着性、パーティクル

1 緒 言

Diamond-like Carbon (DLC) は1970年代に硬質の炭素膜として見い出された¹⁾。摩擦係数が低く、耐食性・耐摩耗性もある。そのため、アルミニウムなど焼付きやすい材料を対象とした金型や切削工具の耐摩耗コーティングや、ハードディスクのセンサー表面のコーティング、自動車用摺動部品、さらには柔らかいゴムの摺動性を向上させることから、摺動部のシールゴム材のコーティングなど幅広い利用が行なわれている²⁾。

われわれはすでに、イオン化蒸着法、直流プラズマCVD法を利用し、理美容銜へのコーティングを行ない、摺動時の抵抗が低下することを確認している³⁾。しかしながら、膜が厚くなると内部応力のために膜が剥離する危険性が高くなる。そこで本研究では、直流プラズマCVD法によりコーティングしたDLCの内部応力および密着性分布を評価した。さらに、成膜装置の汚れの原因であるDLC成膜時のパーティクル形成についても調査した。

2 実験方法

2.1 内部応力と密着性評価

DLCのコーティングには直流プラズマCVD法を

用いた。密着性評価基板、膜の内部応力評価基板におけるそれぞれの合成方法の模式図を図1に、コーティング条件を表1に示す。

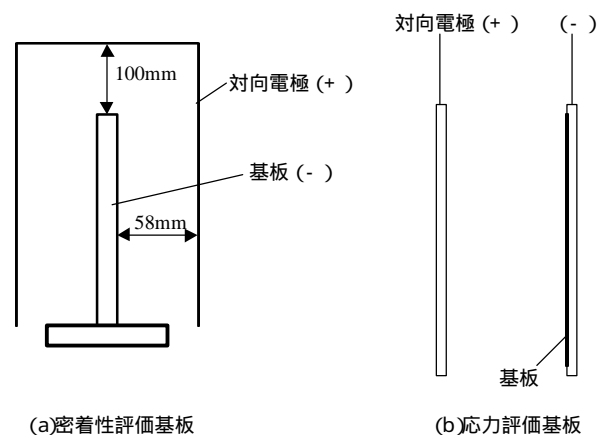


図1 各基板の合成方法

表1 DLCの成膜条件

	圧力 (Pa)	基板電圧 (V)	処理時間 (分)
A ボンバート処理	7~13	1000	10~30
中間層成	13	膜 900~1000	10
DLC成膜	13	1000	5~10
		応力評価基板	密着性評価基板
基板材料	SUS304	SKH105(~HRC62)	
基板寸法(mm)	5×50×0.1	20×62×4	

*大河内金属株式会社、**カワソーテックセル株式会社

基板はあらかじめよく洗浄した後、コーティング装置内にセットした。DLCの成膜前に、アルゴンプラズマで、10～30分基板表面をボンバード処理した。その後、密着性向上のためテトラメチルシラン（TMS）ガスのプラズマにてSi系中間層を形成させ、その後にDLCを成膜した。DLCの成膜は密着性評価基板ではC₆H₆（ベンゼン）のガスによるプラズマを利用し成膜した。

膜の応力評価基板においてはC₆H₆とTMSの混合ガスを利用して成膜し、応力に及ぼす混合ガス比率の影響を調べた。

内部応力測定用の短冊状基板は、それとほぼ同じ大きさの基板台に細線でくくりつけ成膜した。この時接触した面には成膜されず、成膜後細線を解き、二つの基板を離すと、成膜面は凸に変形した。これにより膜の内部応力はDLC成膜後の短冊状基板における中心部のたわみより次の式で計算した。

$$\sigma = \frac{E \cdot t}{(1 - \nu) L^2 \cdot \eta}$$

ここでE、t、ν、Lはそれぞれ基板の弾性率、厚さ、ポアソン比、長さ、t_fは膜厚である。この膜厚は段差計により測定した。

膜の密着性を評価するために、成膜後サンドペーパー（120）を用いて膜表面をこすり、膜の剥離の様子を観察した。

2.2 パーティクル生成実験

パーティクル生成を調べるための、成膜実験としては、図1（b）のような対向電極を配置し、成膜実験を行なった。基板および対向電極には大きさが30×100×0.5（mm³）のアルミニウム板を用いた。反応ガスの圧力を7～133 Paまで変化させたときのパーティクルを、電極上部、下部に堆積したパーティクルの厚みを測定することにより評価した。基板電圧は圧力が7～40 Paまでは1000Vで行なったが、133 Paでは基板電流値が高すぎたため、基板電圧を少し下げて700～900Vで成膜した。さらに採取したパーティクルは、赤外吸収スペクトルにより評価した。

2.3 応用品へのDLC成膜

応用品として、ろう付け治具（コバルト：Fe-29Ni-17Co合金）へDLCを成膜し、使用の可否を評価した。さらに超硬エンドミルへもコーティングを行なった。図2にろう付け治具へのコーティングの様子を示す。

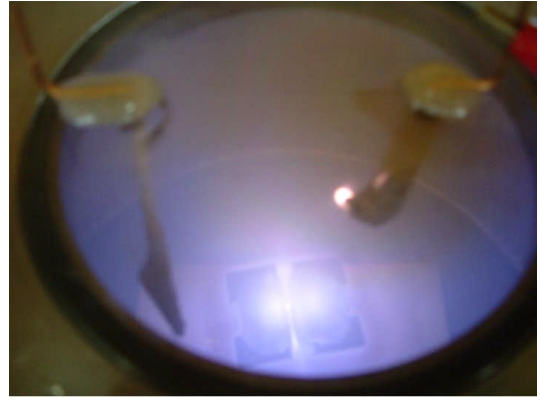


図2 ろう付け治具へのDLCコーティングの様子

3 実験結果と考察

3.1 内部応力、膜の密着性

図3に膜の内部応力とガス組成の関係を示す。成膜時間は10分である。膜の内部応力は、膜中にSiがまったく無いものが最も高く、反応ガス中のTMSの比率が増加するにつれて膜の内部応力が低下していることがわかる。

図4に板状基板に合成したDLCをサンドペーパーでこすりつけた後の膜の様子を示す。このように膜の剥離の様子で、密着性の違いを明確に判定できることがわかった。

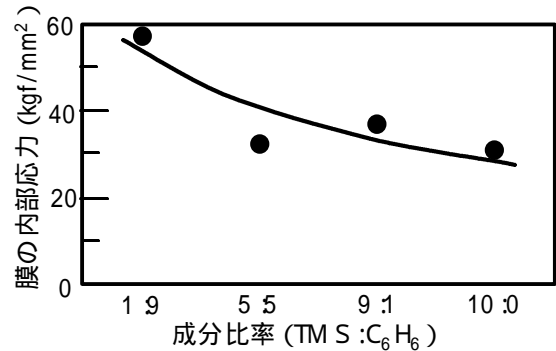


図3 膜の内部応力と反応ガスの成分比率の関係



図4 板状基板に合成したDLCをサンドペーパーでこすりつけた後の膜



図5 電極近くのパーティクルの発生の様子
(40 Pa, TMS 1分、C₆H₆ 20分)

密着性の高い部分は基板端部で、通常工具では切れ刃となる部分である。この部分では、ロックウェルのCスケールの圧痕を打っても、その周辺で膜の剥離が起こらないことを確認している。

一方密着性の低い部分は、基板端部(エッジ部分)から内部へ少し入った部分であった。中でも特に基板の低部で基板ホルダーと接した面に近い部分では密着性が極めて低く、指先でわずかにこすっただけで膜が剥離した。

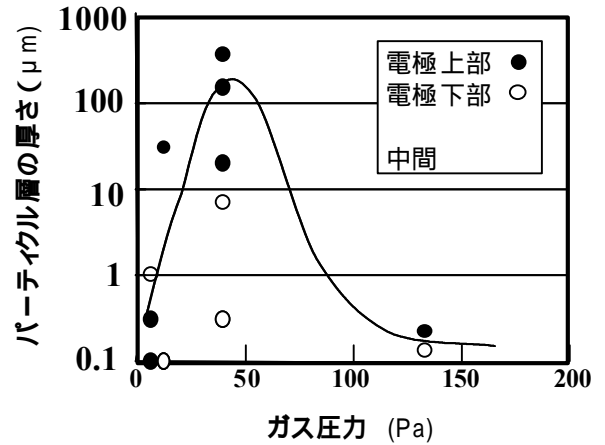


図6 パーティクル層の厚さに及ぼす成膜時のガス圧力の影響

3.2 パーティクルの発生

パーティクルは特に電極近くの上下面で多くは発生した。図5に電極上部近くのパーティクル生成の状況を示した。パーティクルは特に電極直下が厚くついた。その部分にアルミ板を貼りつけ、パーティクルを採取し、厚みを測定した。

図6にパーティクルを採取した上部電極部近傍と、基板下の真空容器の底に蓄積したパーティクルの膜厚を成膜時のガス圧力に対して示した。パーティクルは7~133 Paのいずれのガス圧力でも発生するが、40 Paの時に最大になることがわかった。

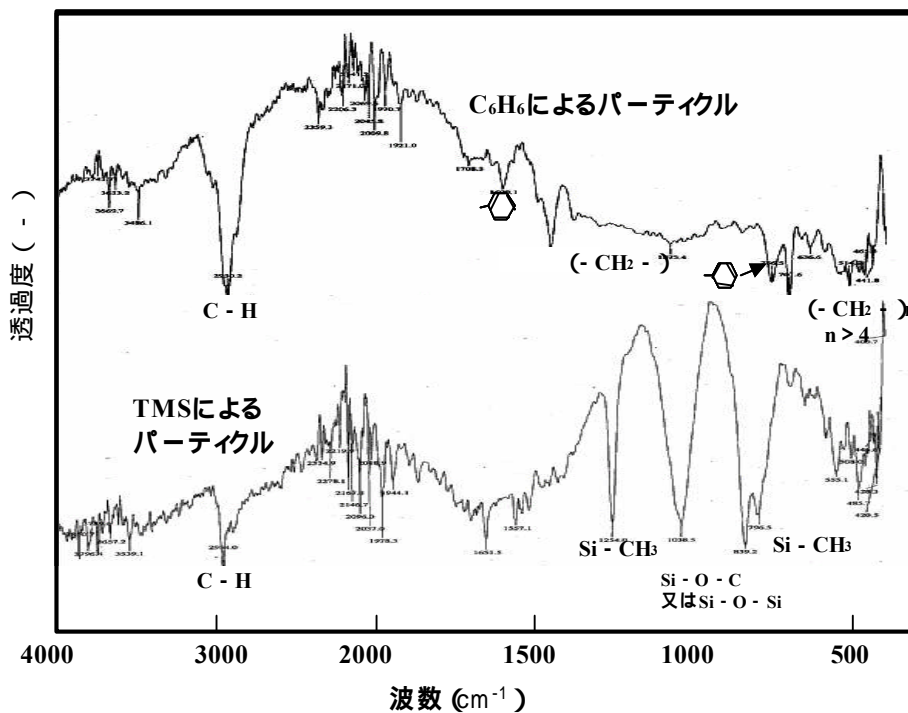


図7 C₆H₆、TMSガスプラズマ中で発生したパーティクルの赤外吸収スペクトル



図8 DLCコーティングした超硬エンドミル
(20×110)

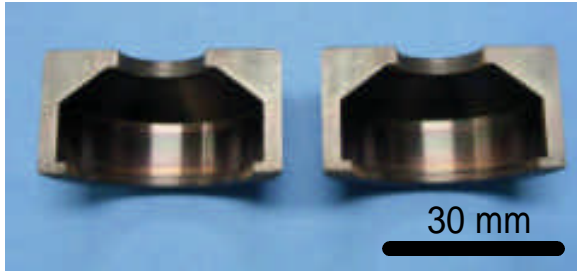


図9 DLCコーティングしたろう付け治具
(DLCはろう材をはじく)

133 Paに圧力を上げるとパーティクルの発生は減少するが、DLCの膜質が不均一となり、平坦部は赤みを帯び凹凸のあるくすんだ表面状態になった。

図7にTMSと C_6H_6 のみで発生させたパーティクルの赤外吸収(IR)スペクトルを示す。 C_6H_6 のパーティクルは少し黄色がかり粒状でばらばらしており、ピークはC-H結合やベンゼン環に起因したピークのみであるが、TMSによるパーティクルは白色でべたつき、Si-O-C-など800、1000、1200 cm^{-1} 付近のシロキサンに起因した3本の強いピークが現れることがわかった。

3.3 応用品へのDLC成膜

図8にDLCコーティングした超硬製エンドミルを示す。膜はまったく剥離することなく成膜できた。ここでは示さなかったが、高速度鋼製のエンドミルへも同様にコーティングを行なった。しかし、凹部で一部膜が剥離する場合もあり、超硬製のエンドミルより密着性が低かった。

図9にDLCコーティングしたろう付け治具を示す。中間層を入れることで簡単に剥離することなくDLCコーティングが可能であった。これにより、

真空ろう付け時にコーティング面にろうがぬれることなく、ろう付け作業が可能となった。しかしながらろう付け時に高温にさらされたために、膜が劣化しコーティングが剥げやすくなることから、耐久性を向上させることが今後の課題である。

4 結 言

直流プラズマCVD法によりコーティングしたDLC膜の内部応力測定、密着性評価を行なうとともに、0.05~1.0Torrの反応ガス圧力にてDLCを成膜したときのパーティクルの生成状況を調べた結果、以下の結論を得た。

(1) 膜の残留応力は反応ガス中のTMSの比率が低いほうが低く、TMSのみで成膜した膜の内部応力が最も小さい。

(2) DLCコーティング面をサンドペーパーでこすりつけることにより、膜の密着性分布が簡単に評価できる。

(3) 膜の密着性は端部に近い部分が高く、端部から内側に入ると低下する。

(4) 基板ホルダーと接する凹部コーナーは特に密着性が低い。

(5) パーティクルの発生は反応ガス圧力が0.3 Torrで最大となる。

(6) 反応ガスがTMSの時のパーティクルは白色でべたつき、 C_6H_6 の時のパーティクルは黄色を帯び粘着性がない粒状である。

(7) 反応ガスがTMSによるパーティクルのIRスペクトルにはシロキサンに起因する800、1000、1200 cm^{-1} 付近の3本の強いピークが現れる。

文 献

- 1) S. Aisenberg, R. Chabot; J. Appl. Phys., 42(1971), P.2953.
- 2) 鈴木秀人、池永勝; 「事例で学ぶDLC成膜技術」、日刊工業新聞社発行(2003)
- 3) 筒本隆博他: 第15回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集(2001)、P.90~91.