

# フィルタードアーク法による DLC薄膜の合成

Deposition of DLC Films Prepared by Filtered  
Vacuum Arc Method

村上 浩\* 岡崎 尚登\*  
H. Murakami N. Okazaki  
三上 隆司\*\* 緒方 潔\*\*  
T. Mikami K. Ogata

## Synopsis

Using the filtered vacuum arc (FVA) deposition method, we have deposited DLC (Diamond Like Carbon) films on silicon substrates with several conditions, and compared the structure and mechanical properties of these films. The negative DC voltage was changed from 0 to 200V. In the results of hardness measurement, tribological testing and analysis of Raman spectroscopy, it seems that the structure of carbon films was varied with negative bias voltage, as it turned out forming very hard and anti-wear films.

## 1. ま え が き

自動車および機械分野における省エネルギー化や環境問題への対策として駆動エネルギーの伝達ロスの低減・部品の長寿命化・高性能化などを図るため、回転運動や往復運動を行う機能部品の摩擦摩耗特性の向上が望まれている。DLC(ダイヤモンドライクカーボン)に代表されるアモルファス構造を持ったカーボン系薄膜は、摺動性・耐摩耗性に優れた薄膜材料の一つとして注目され、その摩擦摩耗メカニズムの解明のような基礎研究から駆動部品への適用を目的とした実用化開発まで幅広い研究開発がなされるようになってきた<sup>(1)</sup>。

DLC薄膜の形成方法には、プラズマCVD法・真空アーク法・スパッタ法・レーザ蒸着法などがある。中でも真空アーク法は、成膜速度が大きく生産性に優れている、イオン化率が高く高硬度なカーボン膜が形成できる、水素を大量に含まない膜を形成することが可能なため高温環境下での性能に優れる、等の長所をもつ方法として注目されている。

真空アーク法は、固体材料をアーク放電によって蒸発させて基材に薄膜を形成させる方法である。しかし、従来のアーク法では、原材料をプラズマ化する時に発生する数~数十ミクロン程度のマクロパーティクルもしくはドロップレットと呼ばれる巨大粒子が、薄膜中に取り込まれて性能に影響を与える問題があり<sup>(2)</sup>、当社でも数多くの検討を重ねてきた<sup>(3,4)</sup>。そして切削工具や金型用への窒化チタンや窒化クロムに代表される硬質セラミックス薄膜の合成に適した蒸発源を開発し、マルチアークPVD装置として商品化している。

これらの技術蓄積をベースとして、数あるアーク蒸発方法の中でもDLC薄膜の合成に適した、偏向磁場によって巨大粒子を分離するフィルタードアーク(FVA: Filtered Vacuum Arc)方式<sup>(5,6)</sup>を用いることで、平滑なDLC薄膜の合成が可能となった。

本稿では、DLC薄膜の合成方法と評価方法の説明、ならびに成膜条件と膜硬度・膜構造・摩擦摩耗特性などの関連について明らかになった結果について報告する。

\* 事業開発センター  
\*\* 技術開発研究所

## 2. DLC薄膜の合成方法と評価方法

DLC薄膜の成膜にはFVA蒸発源を付帯したマルチアークPVD装置を用いた。図1にFVA蒸発源ユニットの構造を示す。蒸発源ユニットは、蒸発材料であるグラファイト陰極、アーク放電開始用のトリガ電極、陽極、約90度に湾曲したプラズマダクト、偏向磁場を形成するための電磁コイルによって構成される。従来のアーク蒸発源ユニットは基板に対向した位置に陰極が配置されているが、FVA蒸発源ユニットの場合、湾曲したプラズマダクトを介して陰極と基板が配置されているため、互いが対向していないことが特長である。

アーク放電によって生成されたカーボンプラズマは、磁場の影響を受けて偏向されて基板に到達して薄膜が形成される。一方、同時に発生したマクロパーティクルの多くは中性粒子で、磁場の影響がなく偏向しないために基材にはマクロパーティクルが到達せず、平滑性に優れたDLC薄膜が形成される。

真空中においてアーク電流80Aとしてアーク放電を発生させて、シリコンウェーハ 100 基板上にDLC薄膜を形成した。この時基板に印加する負のバイアス電圧をDC0~200Vの範囲で変化させた。薄膜の硬度計測には微小硬さ試験機を用いて、荷重25gにおけるマイクロビッカース硬度を測定した。DLC薄膜の構造評価にはラマン分光法を用いた。波長514.6nmのArイオンレーザー光をDLC薄膜に照射して得られる波数800~2,000 $\text{cm}^{-1}$ までの範囲のラマンスペクトルについて比較を行った。さらにピンオンディスク型の摩擦摩耗試験機によって、DLC薄膜の摩擦摩耗特性の比較を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 平滑DLC薄膜の合成

まずFVA蒸発源のマクロパーティクル除去性能を明らかにするため、従来型蒸発源を用いて形成した薄膜との比較評価を行った。DLC薄膜表面を光学顕微鏡によって観察した結果を図2に示す。従来型蒸発源で形成したDLC薄膜(a)の表面は、黒色のマクロパーティクルが多数存在して大きさも10 $\mu\text{m}$ 以上のものが多く見受けられ、表面の粗い薄膜が形成されていることが判った。これに対して、FVA蒸発源を用いて形成した薄膜の表面(b)は、パーティクルが大幅に低減されて平滑なDLC薄膜の形成が可能であることが確認された。

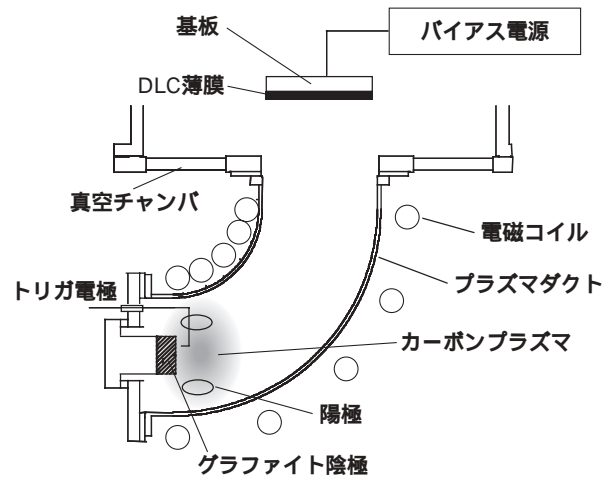
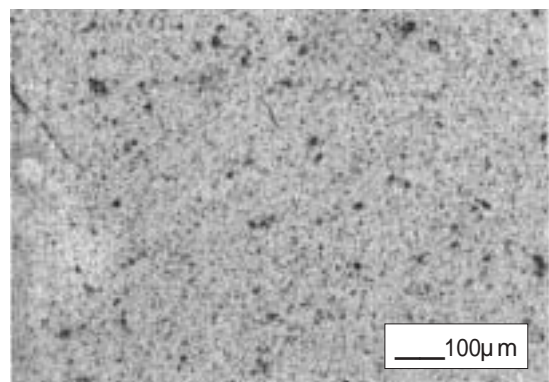


図1 FVA蒸発源ユニットの構造



(a) 従来型蒸発源を用いて形成したDLC薄膜



(b) FVA蒸発源を用いて形成したDLC薄膜

図2 DLC薄膜表面の顕微鏡写真

### 3・2 硬度と膜構造について

図3にバイアス電圧の変化に伴う膜硬度の変化を示す。0Vからの電圧の増加とともに膜硬度が増加し、-100VにてHv3,500程度の非常に高硬度な膜が形成された。さらにバイアス電圧を増加させると、膜硬度は低下する傾向を示した。一般にプラズマCVD法やスパッタ法によって形成されたDLC薄膜の硬度は、Hv1,000～2,500程度であると言われていることから、本方式を用いてバイアス電圧-100V付近で形成されたDLC薄膜は、他の方式に比べて非常に高硬度な膜が形成されることが判り、摺動性や耐磨耗性など膜性能に大きな効果をもたらすものと期待される。

DLC薄膜の構造を調べる分析方法にラマン分光法がある。ラマン分光法は、固体にレーザ光を照射した場合に得られるラマン散乱光のピーク位置・半値幅や強度から、固体の構造や結晶状態に関する情報を得ることができる評価方法である。DLC薄膜の場合、 $1,600\text{cm}^{-1}$ 付近を中心としたブロードなスペクトルが観察され、 $1,560\text{cm}^{-1}$ 付近のグラファイトによる信号I<sub>g</sub> (I<sub>graphite</sub>)成分と、 $1,360\text{cm}^{-1}$ 付近の規則性の乱れたグラファイトによる信号I<sub>d</sub> (I<sub>disordered-graphite</sub>)を見ることで、構造の乱れに関する情報を得ることができる<sup>(7,8)</sup>。

DC電圧の変化に対するラマンスペクトルの変化を図4に示す。 $1,000\sim 1,800\text{cm}^{-1}$ の範囲にアモルファス構造をもつカーボン特有のブロードなスペクトルが見られ、DLC薄膜が形成されていることが確認された。バイアス電圧が低い領域ではI<sub>g</sub>成分に比べてI<sub>d</sub>成分が小さく、またバイアス電圧の増加に伴いI<sub>d</sub>成分が増加する傾向にあることから、バイアス電圧の増加に伴い構造の乱れが生じる傾向にあることが判った。

以上から、-100V以下の低いバイアス電圧領域において高硬度な膜が形成できることは、構造の乱れが少なくまた適度なエネルギーをもったイオンによって高密度な膜が形成されているものと推測される。一方、バイアス電圧の増加に伴いI<sub>d</sub>成分が増加傾向を示すことから、

-200V以上の高いバイアス電圧領域ではイオン衝撃の増加によって構造が乱れることが硬度低下の主要因であると考えられる。

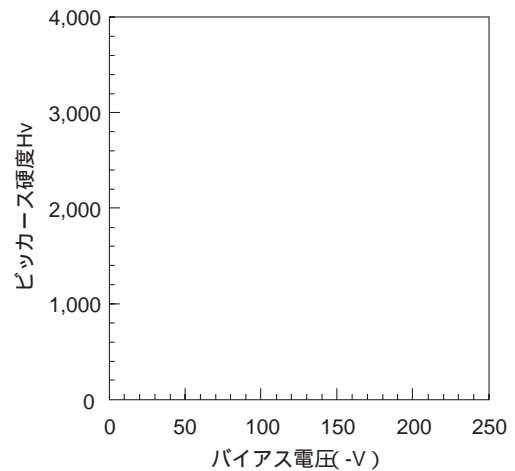


図3 DLC膜硬度のバイアス電圧依存性

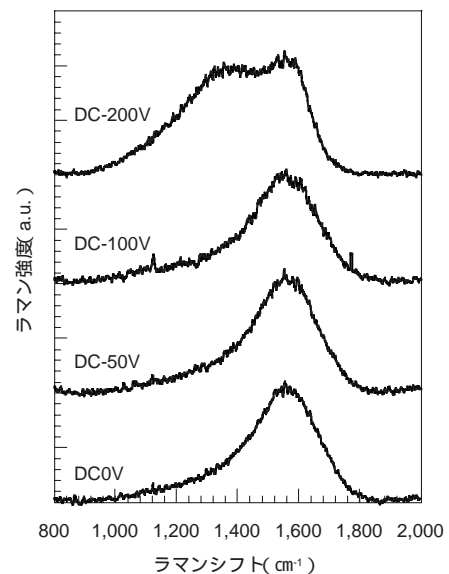


図4 バイアスを印加して形成したDLC薄膜のラマンスペクトル

### 3・3 DLC薄膜の摩擦摩耗特性

形成したDLC薄膜について、ピンオンディスク試験機による摩擦摩耗評価を行った。シリコンウェーハ上にバイアス電圧-100Vで形成したDLC薄膜をディスク材とし、相手材のピンには直径5mmのSUS304材を用いて、試験

荷重9.8N、ディスク回転速度0.1m/sec、室温、大気、無潤滑環境で試験を行った。同様に未処理のシリコンウェーハについても試験を行い、比較した結果を図5に示す。

未処理のシリコンウェーハの摩擦係数が0.55であるのに対して、DLC薄膜の摩擦係数は摺動初期に0.2程度を示すものの定常的には0.1程度の非常に低い値を示し、摺動性に優れていることが確認できた。

図6にバイアス電圧を変化させて形成したDLC薄膜の摩擦係数の変化を示す。比較のため、未処理のシリコンウェーハとシリコンウェーハ上に形成したTiN(窒化チタン)薄膜について、同様の試験を行って得られた摩擦係数をプロットした。なお、摩擦係数は100m走行時付近での値とした。未処理のシリコンウェーハやTiN薄膜が高い摩擦係数を示しているのに対して、バイアス電圧が0~-150Vの範囲にて形成されたDLC薄膜は、0.1~0.2程度の低い摩擦係数を示し、摩擦特性に優れていることが判った。中でも-100Vで形成した膜の摩擦係数が最も小さく0.11を示した。

さらにDLC薄膜について、走行後のピンの摩耗痕観察からピンの摩耗直径の算出と、ディスクの摩耗状態を摩耗体積から比摩耗量を算出して比較した結果を図7に示す。低バイアス電圧で形成した膜は、比摩耗量・ピン摩耗ともに低い値を示し、このバイアス電圧領域において、自己摩耗および相手攻撃性に優れたDLC膜が形成されていることがわかった。特にバイアス電圧-100Vにて形成した膜は、比摩耗量が $3.8 \times 10^{-8} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ で非常に優れている膜で、膜の硬度が大きく影響しているものと推測される。これに対して、-150V以上の電圧で形成すると摩耗量が増加する傾向を示した。摩耗痕を調べた結果からも、これらの膜は摩耗が著しく見られたことから、カーボン膜の硬度が低いために摩耗が進行したものと思われる。

### 3・4 考察

以上の結果から、バイアス電圧を制御することで、高硬度で摩擦摩耗特性に優れたDLC薄膜の形成が可能であることが明らかになった。DLC薄膜の膜質を制御することによって、さらに摩擦摩耗特性の優れた薄膜が形成できるものと思われる。

また摩擦摩耗特性は、材料の性質以外に、表面粗さ・表面吸着層・環境などにも影響される。今後はこれらの影響について併せて調べていくことによって、幅広い用途への適用が可能な高機能薄膜の形成が実現できるものと思われる。

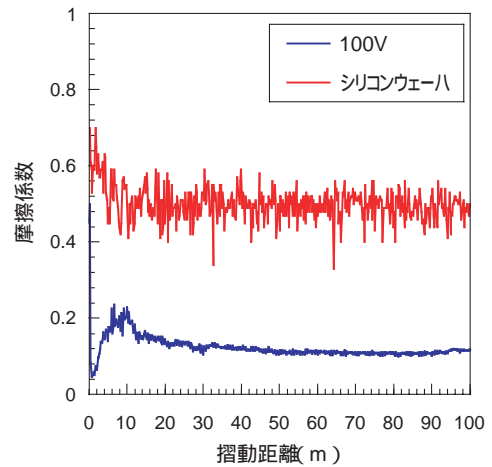


図5 DLC薄膜の摩擦磨耗特性

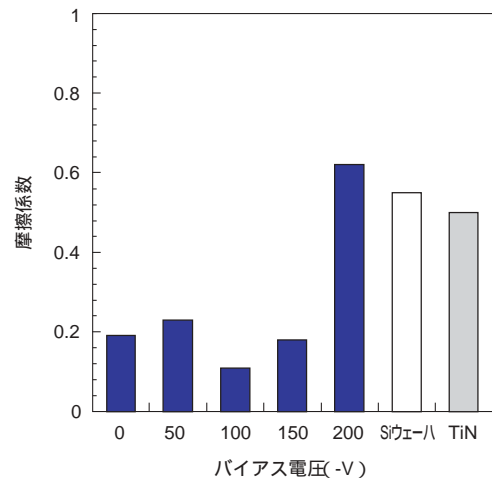


図6 摩擦係数の比較

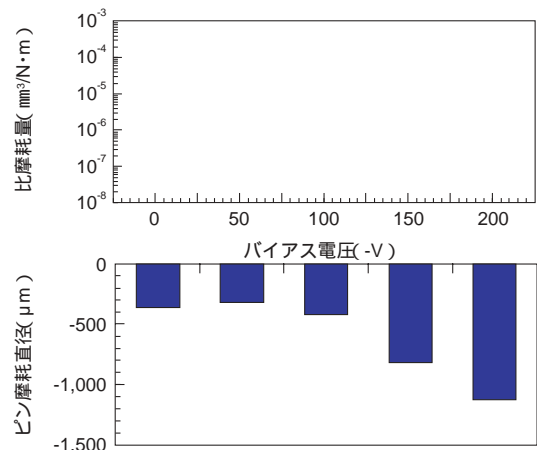


図7 バイアス電圧と磨耗量およびピン磨耗直径の比較

#### 4. あとがき

フィルタードアーク法により平滑なDLC薄膜の形成を行うことが可能であることが確認された。基板に印加するバイアス電圧を変化させて形成した膜の硬度・構造、およびピンオンディスク試験機による摩擦摩耗特性を評価した結果、次のことが明らかになった。

- 1)ラマン分光分析によって典型的なアモルファス構造のDLC薄膜が形成される。
- 2)硬度はバイアス電圧に依存し、-100V付近においてHv3,500以上の高硬度膜が得られる。
- 3)低いバイアス電圧で形成した膜は摩擦特性に優れ、特に-100Vで形成した膜の摩擦係数および比摩耗量は非常に低い値を示す。

摺動性・耐磨耗性が要求される産業分野は、自動車や機械分野に限らず電気機器など多くの産業へ急速に広まりつつある。高性能なDLC薄膜の形成プロセスの確立と、生産性に優れ高いポテンシャルを持ったDLC薄膜形成装置の開発によって、さまざまな分野への適用が飛躍的に進んでいくものと期待され、当社としてもこの分野の研究開発を鋭意進める所存である。

#### 5. 謝辞

本研究の一部は、近畿経済産業局「新規産業創造技術開発費補助金(エネルギー使用の合理化に資するもの)」を受けて実施したものである。

#### 参 考 文 献

- (1) A. R. Schamel, M. Grischke, R. Bethke: SAE Tech. Pap. 970004 (1997)
- (2) I. I. Aksenov, I. I. Konovalov, E. E. Kudryavtseva, V. V. Kuncheko, V. G. Padalka and V. M. Khoroshikh: Sov. Phys. Tech. Phys., 29, 893 (1984)
- (3) 石井、平塚、岡本、窪島、土居、鈴木: 日新電機技報 Vol.38, No.2 (1993)
- (4) 岡崎、緒方、入澤、平塚、宮崎、大谷: 日新電機技報 Vol.46, No.2 (2001)
- (5) I. I. Aksenov, V. A. Belous, V.G. Padalka and V. M. Khoroshikh: Sov. J. Plasma Phys. 4, 4 (1978)
- (6) D. R. Mckenzie, D. Muller, B. A. Pailthorpe, Z. H. Wang, E. Kravtchinskaia, D. Segal, P. B. Lukins, P. D. Swift, P. J. Martin, G. Amaratunga, P. H. Gaskell and A. Saeed: Diamond. Relat. Mater. 1, 51 (1991)
- (7) 吉川、石田: 表面技術 Vol.47, No.1 (1996)
- (8) M. Kitajima: Crystal Reviews in Solid and Materials Sciences, 22(4) (1997)

#### 執筆者紹介

---

村 上 浩	事業開発センター	ファインコーティング事業推進部	主任
岡 崎 尚 登	事業開発センター	ファインコーティング事業推進部	課長
三 上 隆 司	技術開発研究所	材料・プロセス研究センター	チーム・プラズマ応用技術開発グループ 主任
緒 方 潔	技術開発研究所	材料・プロセス研究センター	部長 兼 事業開発センター ファインコーティング事業推進部 部長

---