

水素フリー・ナノフラットDLC薄膜のレンズ金型への応用

The surface properties of a high precision glass lens mold prepared by nano-flat DLC films.

石塚 浩*	高地 俊春*
H. Ishizuka	T. Takachi
尾崎 博文*	三上 隆司**
H. Ozaki	T. Mikami
辻岡 正憲***	高橋 正人*
M. Tsujioka	M. Takahashi
緒方 潔*	
K. Ogata	

概要

フィルタードーク (FVA) 法を用い、超硬基板上に成膜したDLC膜とプラズマCVDおよび真空アーク法を用いた膜との耐熱性と平滑性を評価した結果、FVA法を用いて形成したDLC膜が、最もガラスレンズ金型用途に適していることを確認した。

Synopsis

The DLC (Diamond Like Carbon) films on tungsten carbide and silicon wafers substrates were prepared by using of Filtered Vacuum Arc (FVA) deposition method. Properties for the heat-resistance and surface roughness were compared with those of DLC films performed by other coating technologies, such as the Plasma CVD and the normal Vacuum Arc deposition methods. The DLC films by FVA methods showed the good surface properties and the films were very suitable for a high precision glass lens mold.

1. まえがき

近年、デジタルスチルカメラや携帯電話用カメラなどの光学カメラやDVD/CD光ピックアップ機器、光通信機器などの高性能化、コンパクト化技術が急成長を遂げている。この技術革新を支えている一つにガラスレンズ成型技術の向上があげられる。現在のガラスレンズ成型工程の概略を図1(a)に、レンズ成型用超精密金型の一例を図1(b)に示す。成型されるレンズが光学的特性を失わない様に超精密な面精度に研削加工されたレンズ成型面を持つ上下一対の金型で、500~700 という高温下で硝材(ガラス材)をホットプレスすることによりレン

ズが成型される。この時、金型のレンズ成型面には、ガラスと金型間の離形性を良くするために、また、成型面の保護のために、金属系薄膜がコーティングされる。これらの金属系薄膜もまた、レンズ成型温度である500~700 下で膜の剥離が無く、劣化し難い耐久性が要求されていると共に、光学的ナノフラット(ナノメートルオーダーで平滑)な膜である。

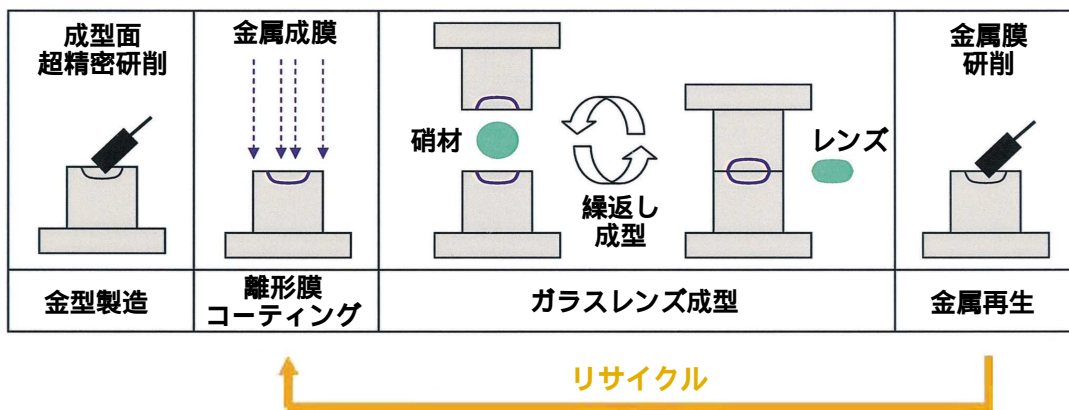
しかし、レンズの高精度化、高屈折率化、量産化がより一層進み、金属膜では対応しきれない以下のような問題点が浮上りつつあるのも現状である。

(1) 離形性が悪くレンズが上金型に引っ付いた状態と

* 技術開発研究所
 ** 機能性薄膜事業本部
 *** 日本アイ・ティ・エフ株式会社



(b) レンズ成型用超精密金型の一例



(a) ガラスレンズ成型工程の概略

図1 ガラスレンズ成型工程の概略とレンズ成型用超精密金型写真

なり、成型機トラブルの原因となる。

- (2) 高屈折レンズ製造に当たり、遷移金属の複合酸化物などからなる硝材が使用される様になり、遷移金属と金属膜とが反応し、膜が急速に劣化または剥離してしまう。
- (3) 次世代DVD用ピックアップレンズ成型に用いられる金型は深堀りであるため、成型面の外周部が垂直に近付いている。このため同部における離形膜とレンズとの摩擦磨耗が激しく、膜が損傷、剥離してしまう。
- (4) 金属離形膜が劣化した場合、除膜後、再コートする必要が有るが、超精密な成型面を維持したままで除膜するには金型一つ一つを数時間かけて再度加工し直す必要があり、工数がかかり過ぎる。また、予備金型も数多く必要となる。

これらの問題点を克服できる膜として期待されているのが、DLC (diamond like carbon) に代表されるアモルファス構造を持ったカーボン系の膜である。DLC膜は一

般に反応性に乏しく、ガラスとの離形性も非常に良いとされている。また、摩擦係数も低く、深堀レンズへの適応性についても期待されている。さらに、金属膜とは異なり、酸素プラズマ雰囲気中に置くだけで、容易にアッシング (灰化) 処理が可能であり、金型再生 (リサイクル性) の面で、また、予備金型数削減の意味でも期待されている。

DLC膜の形成方法にはプラズマCVD法、スパッタ法、真空アーク法などがある。手法別に平滑性および高温耐久性について比較した表を表1に示す。一般にプラズマCVD法により形成されたDLC膜は、nmオーダーの表面平滑性を誇るが、高温下に曝されると、膜中に取り込まれている水素が脱離し、膜が脆弱化・剥離し易いとされている。同様にスパッタ法により形成されたDLC膜も、nmオーダーの平滑性であるが、高温耐久性に問題がある。一方、真空アーク法により形成されたDLC膜は、膜中の不純物が数%以下であり、非常に高温耐久性に優れているのが特徴である。しかし、無機炭素の固体をカソ

ードとしたアーク放電によって蒸着するため、蒸着源から発生する数～数10 μm 程度のマクロパーティクルと呼ばれる粒子が膜中に取り込まれる。⁽¹⁾この結果、レンズ金型成型面用のDLC膜としては適さない平滑性となってしまう。

当社では20年以上に渡る真空アーク技術の蓄積^(2, 3)を基盤に、高温耐久性に優れた膜質を保ちつつ、平滑性良好なDLC膜を形成し得る偏向磁場型フィルタードアーク (FVA : Filtered Vacuum Arc) 装置^(4, 5)とプロセス開発を実施してきた。FVA装置の概略構造を図2に示す。グラファイトカソードとアノード間のアーク放電により生成したプラズマ中の荷電粒子、特にカーボンイオンを電磁コイルに流した電流制御により、L字形ダクト内で90°に曲げ、基板にDLCを成膜できる。一方、同時に発生したマクロパーティクルは電気的に中性な粒子であるため磁場偏向の影響を受けることなく、L字形ダクト内壁面に衝突、捕集される。

本稿では、このFVA法と他の手法で成型したDLC膜の

耐熱性および平滑性について比較評価した結果を基に、レンズ金型用離形性膜としての適合性について報告する。また、同時開発したDLC膜の除膜技術についても報告する。

2. 高温耐久性について

FVA法によりバインダレス超硬基板上に成膜した、約100nm厚のDLC膜を用い、高温耐久性について評価した。同時に、プラズマCVDおよび一般の真空アーク法で成膜された膜についても評価した。

各テストピースを石英管内に入れ、窒素ガス流量：100cc/minの下、周辺を抵抗加熱ヒーターで500（または700）に加熱し、1時間保持する実験を試みた。この結果、プラズマCVDにより成膜されたDLC膜は500で変色し、700では白濁（剥離）することがわかった。真空アーク法やFVA法で成膜された膜については500、700いずれの場合においても変色無く、剥離も発生しなかった。

表1 手法別DLC膜の性能比較表

	プラズマCVD法	スパッタ法	真空アーク法	FVA法
表面平滑性	nmオーダー	nmオーダー	$\times \mu\text{m}$ オーダー	nmオーダー
高温耐久性	\times 低温短時間変質 H量数10%以上	高温不可 Ar、N2等不純物を内包	H等不純物 数%以下	H等不純物 数%以下

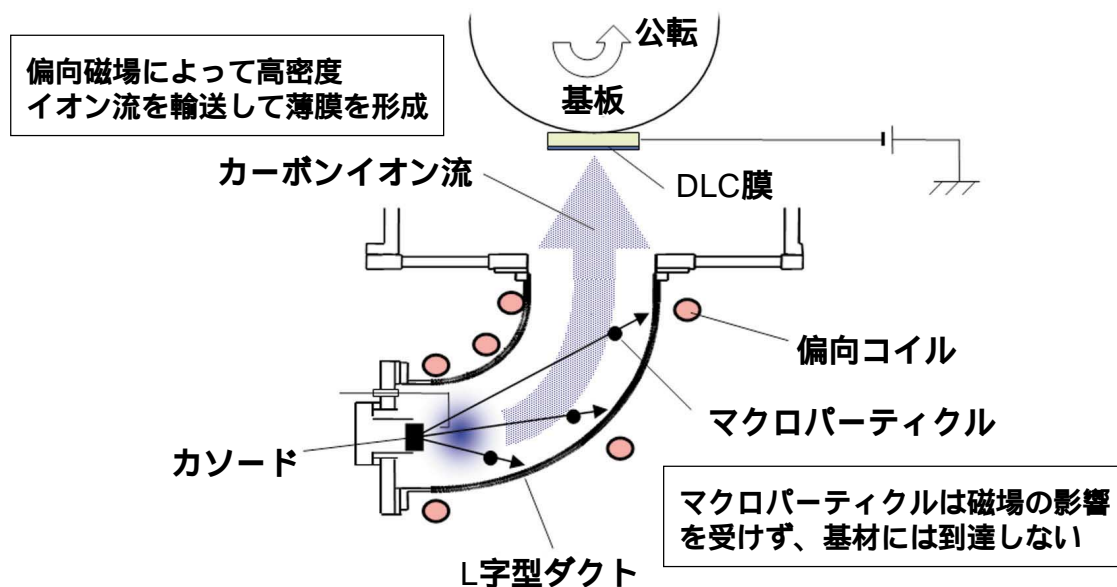


図2 FVA装置の概略構造

これらの膜の構造評価のためにラマン分光装置を用いた。DLC膜の場合、 $1,600\text{cm}^{-1}$ 近傍にブロードなスペクトルが観察される。このスペクトルを $1,560\text{cm}^{-1}$ 近傍に現れるグラファイトに起因するピーク強度 (I_g : I graphite) と $1,360\text{cm}^{-1}$ 近傍に現れる規則性の乱れたグラファイトに起因するピーク強度 (I_d : I disordered-graphite) に波形分離することで、構造解析できることが知られている。^(6, 7) この手法を用い、各サンプルの I_d/I_g の値を比較したグラフを図3に示す。

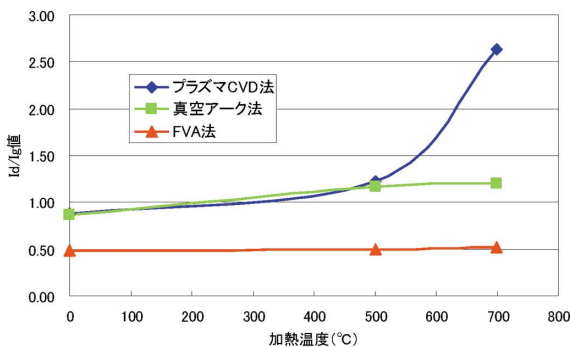


図3 DLC膜の高温膜質特性

この結果、プラズマCVDにより成膜されたDLC膜は、常温で $I_d/I_g=0.8$ 程度であったが、500 で $I_d/I_g=1.2$ 、700 では $I_d/I_g=2.7$ と、非常に高い値を示すことがわかった。これは高温状態で膜中のグラファイト構造の規則性が乱れ、非常に不安定な構造に変化していることを示しており、上述の変色、剥離現象の発生事実と良い相関性を示している。一方、真空アーク法やFVA法で形成された膜は、500、700 いずれにおいても非常に安定な構造のまま存在し、膜が変色、剥離しないものと考えられる。

以上のことから、真空アーク法やFVA法で形成された膜は、窒素ガス雰囲気下ではガラスレンズ成型温度であ

る500~700 に十分耐え得ることが確認できた。

3. 平滑性について

有機溶剤により超音波洗浄後、拭き取り洗浄を施し、20倍の光学顕微鏡観察により異物の無い状況を確認したSiウエハ表面に、真空アーク法およびFVA法により、それぞれ約100nmの厚みでDLC成膜を実施した。

この膜表面を160倍の光学顕微鏡で観察した結果を図4に示す。一般の真空アーク法により形成されたDLC膜表面には、カソード源から膜中に取り込まれた多数のマクロパーティクルが確認された。これに対し、FVA法により形成されたDLC膜表面には、マクロパーティクルはほとんど存在せず、非常に平滑性に富んだ表面性状であることがわかった。

両者の表面粗度をZygo社製 白色干渉顕微鏡 (New View-6300) により測定した結果を図5に示す。表面粗度を表す指標としてP-V (最大振幅)、 R_z (10点平均粗さ)、 R_a (中心線平均粗さ) の値を比較した。この結果、光学顕微鏡で観察された通り、FVA法により形成されたDLC膜は、真空アーク法のDLC膜に比べ、表面粗度が非常に良く、一般的レンズ成型面に要求される粗度指標 ($R_a=1\text{nm}$) 以下であることが確認された。

以上のことから、FVA法により形成されたDLC膜は、レンズ用金型の成型面に相応しい、平滑性であると言える。

4. 除膜技術について

レンズ成型向けDLC膜として最も期待される除膜性能についても検討した。除膜には一般的に販売されている酸素プラズマアッシング装置を用いた。真空引き後、酸素流量 $12\text{cc}/\text{min}$ の下、250WのRFプラズマを生成させ、バインダレス超硬の平板基板上に約100nmの厚みで成膜したDLC膜を除膜し、最適な除膜時間を求めた。実際の金型成型面が曲面であり、曲率の大きい部分でエッチン

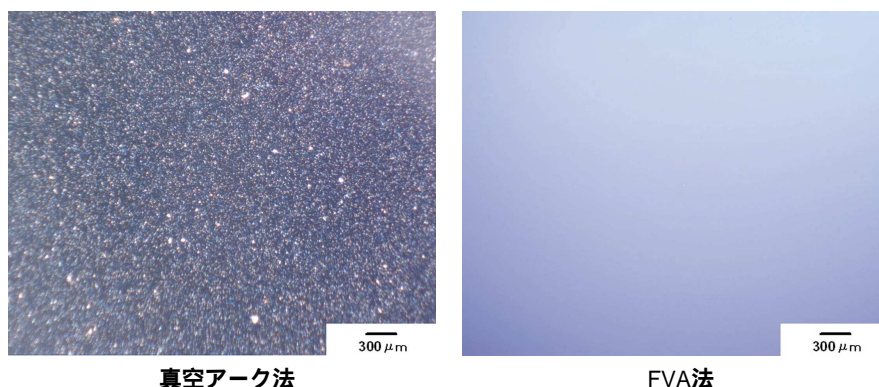


図4 DLC膜表面のマクロパーティクル

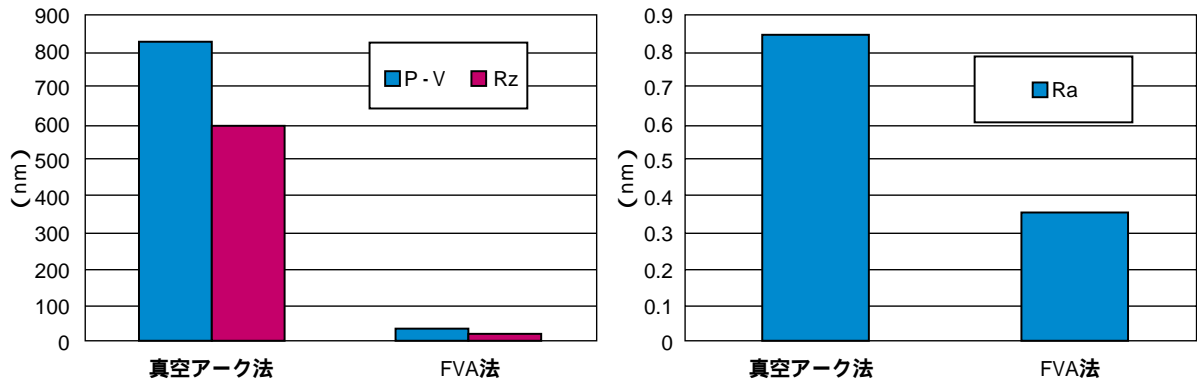


図5 表面粗度比較結果

グされ難いことが予想された。このため、上記最適時間以上にオーバーエッチングする必要があると考え、1.5、2.0、3.0倍の時間でも除膜した。

各サンプルの表面荒れダメージをZygo社製 白色干渉顕微鏡 (New View-6300) で、また、酸化ダメージを日本電子製オージェ電子分光装置 (JAMP-30) による Depth Profile分析から求まる酸化層厚として評価した。結果を図6および図7に示す。また、レンズ金型の寿命を延ばす意味で、何度も除膜、再生利用できることが望まれており、本稿でも、5回まで除膜と測定を繰り返し行い、その再現性についても評価した。この結果、Ra値は最適時間の1.5倍まで0.6程度とほとんど変化無く、2.0倍、3.0倍とオーバーエッチングするにしたがい、増加する傾向が確認された。また、除膜、再生を何度繰り返し行っても、同じ傾向であることがわかった。酸化層の厚みに関しては、除膜前の素地表面で3nm程度であったものが、いかなる時間条件で除膜しても、最大で7nm程度に増加する程度であり、自然酸化層のレベルである

ことがわかった。

以上の結果から、上記条件下においては最適時間の1.5倍の時間まで、表面荒れダメージおよび酸化ダメージ無く、除膜、再生できることがわかった。

5. あとがき

FVA法により形成した水素フリー・ナノフラットなDLC膜が以下の点でレンズ成型用超精密金型の成型面への保護膜ならびに離形性膜として適していることが明らかとなった。

- (1) ガラス成型温度である500~700 (窒素ガス雰囲気)でも剥離や変質することなく安定であること。
- (2) 成型レンズ性能を損なうことの無い光学的平滑性 (Ra=1nm以下)であること。
- (3) 容易に除膜できること。

本稿の結果を基に、当社のFVA成膜技術を多数のレンズメーカー様に御提供し始めており、御好評頂いているのが現状である。

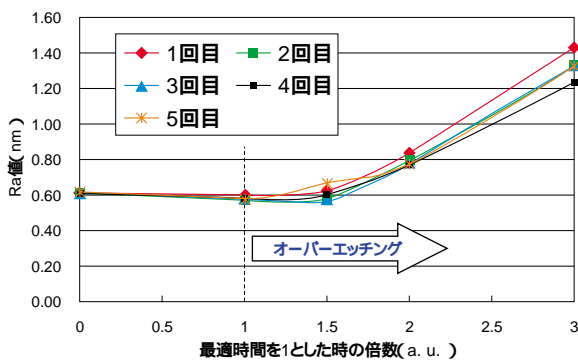


図6 除膜後の表面荒れダメージ量

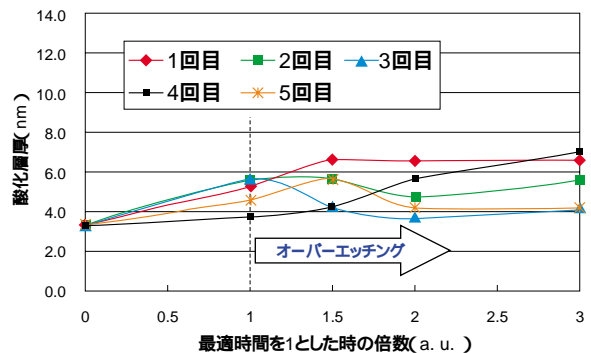


図7 除膜による酸化層増加量

今後、レンズの硝材（ガラス材）種、成型温度、金型サイズや形状など、多数存在するレンズ成型プロセスに幅広く対応できるように、成膜プロセスや装置改造などを実施して行くと共に、FVA法により形成できる平滑性および高温耐久性に優れた水素フリー・ナノフラットDLC膜を半導体や超精密加工部品など幅広い産業分野に応用展開して行く所存である。

参考文献

(1) 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)
 (2) 石井、平塚、岡本、窪島、土居、鈴木：日新電機

技報 Vol.38, No.2 (1993)
 (3) 岡崎、緒方、入澤、平塚、宮崎、大谷：日新電機技報 Vol.46, No.2 (2001)
 (4) I.I.Aksenov, V.A.Belous, V.G.Padlka and V.M.Khoroshikh: Sov.J.Plasma Phys.4,4 (1978)
 (5) 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)
 (6) 吉川、石田：表面技術 Vol.47, No.1 (1996)
 (7) M.Kitajima：Crystal Reviews in Solid and Materials Sciences,22 (4) (1997)

執筆者紹介



石塚 浩 Hiroshi Ishizuka
 技術開発研究所
 事業化推進グループ 主査



高地俊春 Toshiharu Takachi
 技術開発研究所
 事業化推進グループ



尾崎博文 Hirofumi Ozaki
 技術開発研究所
 事業化推進グループ



三上隆司 Takashi Mikami
 機能性薄膜事業本部
 ファインコーティング事業部
 技術部 技術担当グループ長



辻岡正憲 Masanori Tsujioka
 日本アイ・ティ・エフ(株)
 技術部長



高橋正人 Masato Takahashi
 技術開発研究所
 プロセス研究センター
 表面改質応用グループ長



緒方 潔 Kiyoshi Ogata
 技術開発研究所長