

# DLC 膜形成技術開発と精密産業への展開

次長兼応用技術部長 馬場 恒明  
ファインコーティング株式会社 代表取締役社長 古田 英司  
ダムシュタット工科大学 教授 W. Ensinger

精密機械部品の特性を向上させ、他に対する製品の競争力をつけるには加工技術に加え部材の高機能化が必要であり、これを付与するための部材表面へのダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を代表とする機能性薄膜形成、表層改質に関する研究開発を行った。DLC 膜の作製法としてプラズマソースイオン注入法、アンバランスドマグネトロンスパッタ法を用い、表層改質法としてラジカル窒化法を用いた。これらの方法を用い、得られた膜質、表層の特性解析を行うことにより処理条件との関係を明らかにした。

## 1. 緒言

DLC 膜は高硬度、低摩擦係数、化学的に不活性など各種材料の保護膜として優れた特性を有していることから、産業において注目され、また応用化が進みつつある。応用分野は、工具、金型、自動車などの輸送機械、電子デバイス印刷用マスクなど多くの分野であり、今後さらに拡がることが期待されている。本研究では、精密機械部品、精密金型への DLC 膜コーティングによる機能性付与を目的として、要素技術として保有しているプラズマソースイオン注入 (PSII) 法を用いて DLC 膜作製技術を開発した。

なお、本研究は平成 22 年度から平成 24 年度までの 3 ヶ年間の計画で行っており、本報は平成 22 年度の実施研究内容についてまとめたものである。本報では、DLC 膜コーティングに先立つ表面硬化法としてのラジカル窒化に関する特性解析、チューブ内壁への DLC 膜作製、硬質 DLC 膜作製のための高周波グロー放電を併用した DLC 膜作製、銀を添加した DLC 膜作製、アンバランスドマグネトロンスパッタ法とプラズマソースイオン注入 (PSII) 法による DLC 膜作製、ならびに精密金型への DLC 膜コーティングを目的としたトレンチ構造への DLC 膜作製に関する研究結果をまとめた。

## 2. 実験方法

### 2.1 ラジカル窒化による表面改質

表面処理に用いた装置は日本電子工業(株)製ラジカル窒化装置 JRN-4040VS である。基板には、鏡面研磨したステンレス鋼 SUS304 および SUS440C を用いた。窒化温度は 300℃ から 500℃ の間で、窒化時間は 6 時間である。窒化にはアンモニアガスおよび水素ガスを用いた。ラジカル生成のために DC グロー放電を用いた。

### 2.2 管内壁への DLC 膜作製

基板には、内径 4, 5 および 9mm、長さ 100, 150 および 200mm のステンレス鋼を用い、分析用に幅約 1mm のシリコンウエハストリップを管内部に設置した。炭素イオン注入用のプラズマ源としてメタンガスを用いた。パルス電圧条件は、電圧を -18kV、周波数 100Hz、パルス幅 100  $\mu$ s である。

DLC 膜コーティングにはアセチレンガスを用いた。このときのパルス条件は、電圧 -18kV、周波数 100Hz、パルス幅 100  $\mu$ s である。

### 2.3 高周波グロー放電を併用した DLC 膜作製

DLC 膜コーティング時のプラズマ密度を上げることを目的として、パルス電圧を印加する試料ホルダに平行平板対極を設置し、これに 100W の高周波を印加することによりグロー放電プラズマを生成させた。原料ガスにはアセチレンガスを用いた。基板にはシリコンウエハを用いた。

### 2.4 UBM スパッタ法と PSII 法を複合した成膜法による DLC 膜作製

UBM スパッタによる DLC 膜時に、基板に対し高電圧パルスおよび DC バイアス電圧を印加した。装置の

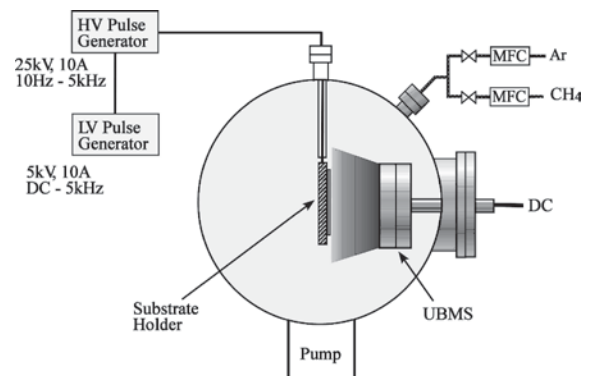


図 1 UBM スパッタと PSII を複合したコーティング装置

概略を図1に示す。UBM スパッターターゲットには直径6インチ、厚さ5mm、純度99.9%のグラファイトを用いた。成膜条件は、アルゴンガス流量を200ccmの一定とし、メタンガス流量を10ccm、スパッタ電力を0.5kWあるいは3kW、基板ホルダに印加するパルス電圧を-15kV、1kHzとした。基板にはシリコンウエハおよび鏡面研磨したSUS304を用いた。

### 2.5 トレンチ構造へのDLC膜作製

精密金型へのDLC膜コーティングを行うために、種々のアスペクト比を持つマイクロメートルサイズのトレンチ構造をもつシリコンウエハを基板として用い、種々の条件でDLC膜を作製した。原料ガスとしてアセチレンガスを用いた。

### 2.6 表層分析および特性評価

PSII法により作製した薄膜の表面形態観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。生成した膜の膜厚測定には断面SEMを用いた。表層の組成および化学結合状態の分析にはオージェ電子分析 (AES)、二次イオン質量分析 (SIMS)、Mg K  $\alpha$  線を励起源としたX線光電子分析 (XPS) およびエネルギー分散型X線分析装置 (EDS) を用いた。またDLC膜の構造解析にはラマン分光を用いた。

表層の特性評価として、窒化処理を行った試料の硬度測定には加重25gでピッカース硬度計を用い、DLC膜の硬度測定には最大荷重200  $\mu$ Nとしたインデンテーション法を用いた。また、トライボロジー特性を評価するために、直径6mmのWCボールを用い、ボール・オン・ディスク試験機を用いて、荷重2Nでの摩擦係数を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ラジカル窒化による表面改質

温度300℃から500℃の範囲で6時間窒化処理を

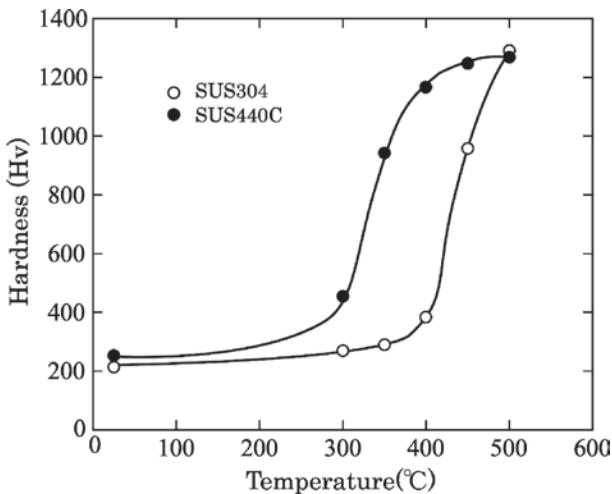


図2 窒化温度と硬度の関係

行ったステンレス鋼 SUS304 および SUS440C の硬度測定結果を図2に示す。何れの試料も温度500℃ではHv1300程度まで増加していることがわかる。処理前の硬度はHv200程度であることから考えると、窒化により約7.5倍に硬度が増加していることがわかる。窒化温度の低下に伴い硬度は低下しているが、鋼種によりその程度が異なり、SUS304では急激に低下し、温度400℃では窒化による硬化は殆ど見られない。一方SUS440Cでは、温度400℃でもHv1200と高い硬度が得られ、温度350℃においてもHv1000の高い硬度が得られている。この違いは、SUS304はオーステナイト結晶構造を有しており、SUS440Cはマルテンサイト結晶構造であること、また、組成の違いを反映していることによる。

温度500℃で窒化処理したSUS440C試料断面の成分観察から、表面から100  $\mu$ mの深さまで窒素が存在

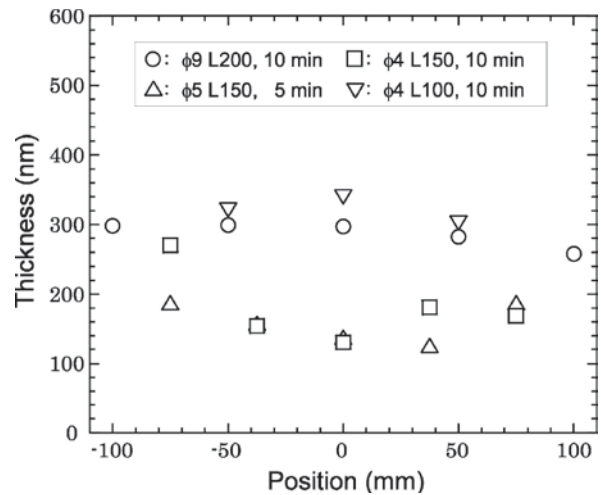


図3 ステンレス鋼細管内に生成したDLC膜の厚さ

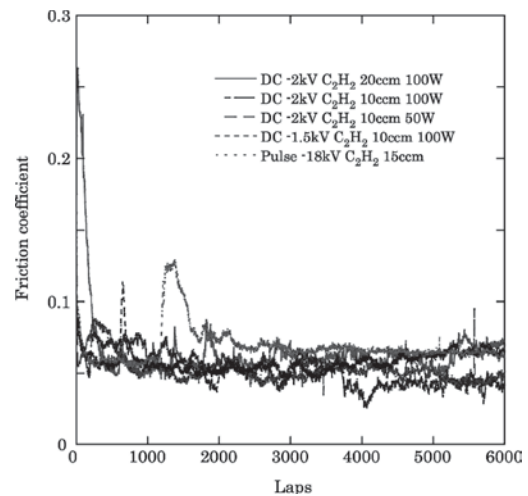


図4 高周波グロー放電を併用したPSII法により作製したDLC膜のボール・オン・ディスク試験結果

していることがわかった。また、窒化処理した試料の XPS 観察から、溶解している窒素は Fe-N 結合状態にあることがわかった。

### 3.2 管内壁への DLC 膜作製

内径 4, 5 および 9mm のステンレス鋼内にシリコンウエハを設置し、アセチレンガスを原料として細管に高電圧パルスを加えることによるホローカソード放電プラズマを用いて DLC 膜を作製した。膜生成後シリコンウエハの断面を SEM で観察し、膜厚を測定した。この結果を図 3 に示す。細管内の位置による膜厚の違いについては、内径 9mm ではほぼ一定であることがわかる。内径 5 および 4mm では、程度の違いがあるが膜は生成しており、ホローカソード放電を用いることにより細管内壁への DLC 膜生成が可能であることがわかる。

### 3.3 高周波グロー放電を併用して作製した DLC 膜

基材に印加したバイアス電圧により発生したプラズマを用いて作製した DLC の硬度は 25GPa 程度が高い限界である。プラズマ密度を上げることによる硬度への効果を検討するため、平行平板対極に高周波電力を印加することによるグロー放電を併用した PSII 法を用いて DLC 膜を作製した。

この結果、硬度約 30GPa と高硬度の DLC 膜が得られた。種々の条件で作製した DLC 膜のボール・オン・ディスク試験結果を図 4 に示す。いずれの条件で作製した試料についても摩擦係数は 0.05-0.07 と低い値が得られた。この結果から、高周波グロー放電を併用することにより高硬度の DLC 膜が得られることがわかった。本研究では、基材ホルダサイズは一辺が 200mm であり、これと同じサイズの平行平板を設置

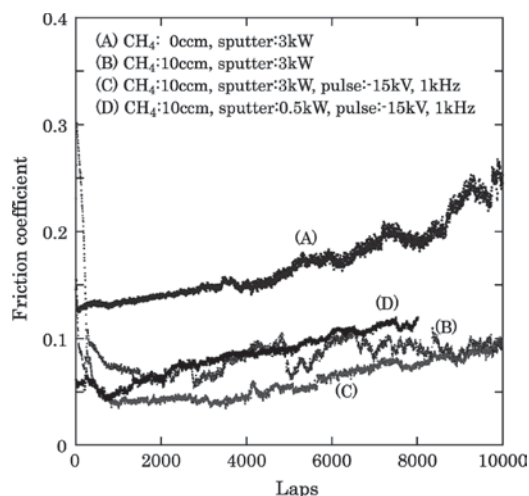


図 5 UBM スパッタと PSII 法を複合した方法により作製した DLC 膜のボール・オン・ディスク試験結果

した。メートルサイズの大面積基材に対しては、対極を同じ面積とすることにより基材上への均一なプラズマの生成が可能である。

### 3.4 UBM スパッタ法と PSII 法を複合した成膜法により作製した DLC 膜

UBM スパッタ法は、水素を含まない高硬度 DLC 膜作製を可能にする方法であるが、PVD 法であるため基材に対する密着性に乏しく、クロム、チタンなどの金属の中間層が必要である。一方、PSII 法はイオン注入を併用した方法であり、基材に対する密着性に優れている特徴がある。そこで、UBM 法と PSII 法を複合することにより基材に対する密着強度付与および膜質の改質を検討した。

UBM 法のみにより SUS304 基板に作製した DLC 膜は成膜後時間経過とともに自然剥離した。一方、PSII 法を併用した DLC 膜は剥離することなく、機械的特性が優れていた。図 5 にボール・オン・ディスク試験結果を示す。メタンガスを添加せずアルゴンガスのみで作製した DLC 膜は表面粗さが大きく、摩擦係数も通常の DLC 膜の値約 0.1 より大きい。最小の摩擦係数は、メタンガスを添加し、PSII 法によるパルス電圧を基板に印加しながら作製した DLC 膜について得られた。

### 3.5 トレンチ構造への DLC 膜作製

マイクロメートルサイズのパターンを持つ精密金型への DLC 膜コーティングを行うために、深さ約 10 μm で種々の幅を持つトレンチ構造を作製したシリコンウエハを基板として用い、種々の方法で DLC 膜を作製した。成膜後 DLC 膜の付きまわりを観察するために、シリコンウエハ断面を SEM 観察した。

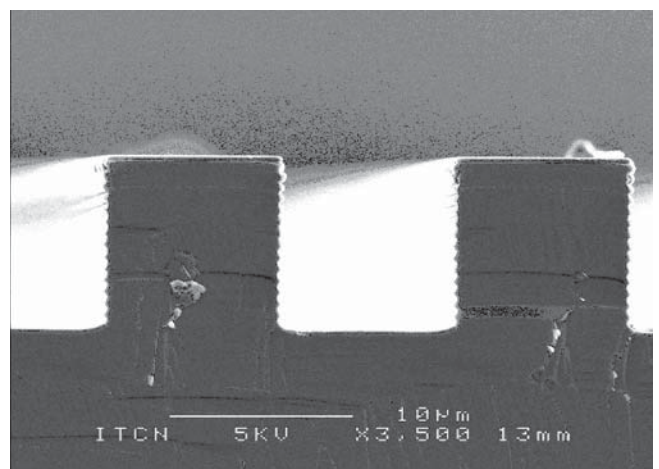


図 6 DLC 膜をコーティングしたシリコンウエハトレンチの断面 SEM 写真

図6に断面SEM写真を示す。DLC膜厚は、トレンチの上部では270nm、底部では160nm、壁面では130nmであり、膜厚分布はあるものの、全面へのコーティングが可能であることがわかる。このDLC膜の付き周り性は成膜条件により変わり、DCバイアス電圧を印加するよりパルス電圧印加のみで作製した方が付き周り性は良くなった。これについては、さらに均一膜厚が得られる条件について検討する必要がある。

#### 4. 結 言

本研究において、精密産業へのDLC膜応用化に関する技術開発を行った。得られた研究結果を以下に要約する。

- (1)温度500℃でのラジカル窒化によりステンレス鋼の硬度がHv1300程度まで増加し、処理温度と硬度の関係が明らかとなった。
- (2)ホローカソード放電を用いることにより、内径9,5および4mmのステンレス鋼内壁へのDLC膜コーティングが可能である。
- (3)高周波グロー放電を併用した成膜法により作製したDLC膜について、硬度約30GPaの高硬度が得られた。これらの膜の摩擦係数は0.05程度と非常に低い。
- (4)UBMスパッタ法とPSII法を複合した成膜法により高密着性のDLC膜が得られた。また、アルゴンガスに加えメタンガスを添加することにより、摩擦係数を0.05程度低くすることができる。
- (5)トレンチ構造を持つシリコンウエハにDLC膜を作製した結果、トレンチの面全面にDLC膜がコーティングできることが明らかになった。