

水素フリーDLC(Diamond-Like Carbon)薄膜における内部応力と硬度、密度の相関

電子技術部 電子デバイスチーム 三 橋 雅 彦
電子材料チーム 金 子 智
機械・材料技術部 材料物性チーム 堀 内 崇 弘
機械・材料技術部 加 納 眞

DLC 薄膜に関して、その影響が懸念される水素の影響を除き、より明快な議論をするためにスパッタ法、アークプラズマ法を用いて水素フリーDLC 薄膜を作製し、その応力と硬度、密度との関連性について示した。

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン (DLC)、薄膜、応力、硬度、密度

1 はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 薄膜は炭素原子の sp^2 , sp^3 結合を含む非晶質炭素膜である。表面平坦性や硬度、低い摩擦係数やガスバリア特性など多くの優れた特性を有しているためハードコーティング分野を中心に応用され、更なる発展が期待されている。その一方、硬度や密度などの膜自体の基本的な事柄に関しては評価方法も含めてまだ不明な点がある。特に応力に関しては金属材料を基材とする硬質膜としての適用が主流だったためか、その報告は比較的少ない。例えば森川らによる報告¹⁾によれば、バイアス電圧の増加にともない膜の内部応力が減少し、また、三木らの報告²⁾によれば、バイアスパルス電圧の増加にともないDLC膜の硬度の低下が報告されている。これらは物理的解釈が難しい報告例であり、それぞれ窒素や水素混入を要因としているが明確な議論はされていない。この様に複数の要因が影響しているが、より明快な議論をするために、その影響が懸念される水素を含有しない水素フリーDLC 薄膜を作製し、その応力と硬度、密度との関連について検討した。

2 実験

2.1 成膜

水素フリーDLC 薄膜の作製としてはアークプラズマ (APG)、マグネトロンスパッタ (SP) をそれぞれ蒸発源とする方法で行った。アークプラズマ源はターゲットとして円柱状のカーボン (サイズ $\phi 10 \times 20$) を使用し、これをカソード電極としてパルスのアーク放電を発生させ、瞬時に

プラズマ化することにより蒸発粒子がイオン化され基板に成膜される。このアークプラズマ源は固体材料から直接イオン化成膜が可能であり、そのイオン化率は高いと言われている方法である。スパッタ源は $\phi 2$ インチのカーボンターゲットとしたマグネトロンスパッタである。この2タイプの蒸着源にサドルフィールド型ラジカル源 (FAB) を付加した。このラジカル源により、Ar の高エネルギー中性粒子が蒸着基板に照射される。DLC 薄膜の膜厚測定は触針式膜厚計 (Sloan 社製, Daktak3030ST) にて測定した。成膜方法とその代表的な成膜条件を表1に示す。

表1 DLC 薄膜の成膜条件 (APG の S はアーク放電数)

Ar圧力	APG	SP	FAB	成膜時間	膜厚
2.5 Pa	—	620V, 300mA	—	60 min	320nm
2.5 Pa	—	600V, 300mA	0.5kV, 14mA	60 min	120nm
0.6 Pa	100V 2,000S	—	—	17 min	175nm
0.07Pa	100V 2,000S	—	2kV, 14mA	17 min	175nm

2.2 評価

DLC 薄膜は非晶質であるために X 線による残留応力測定が出来ず、基板の反りから DLC 薄膜の残留応力を求めた。反りの測定には触針式表面形状測定機である小坂研究所の ET-4000AK を用いた。薄膜の応力は Stoney の式より以下に表される。

$$\sigma_f = E_s t_s^2 (1/R_{post} - 1/R_{pre}) / [6(1 - \nu_s) t_f]$$

ここで、 E_s 、 t_s 、 ν_s はそれぞれ基板のヤング率、厚さ、ポアソン比であり、 t_f は DLC 薄膜の膜厚、 R_{pre} と R_{post} はそれぞれ成膜前と成膜後の基板の反りの曲率半径を表す。

DLC 薄膜の膜密度は X 線の全反射時の臨界角を計測することにより求められる。また、DLC 薄膜の硬度は先端形状が正三角錐（バーコピッチ型）のダイヤモンド圧子を試料表面に押し込み、圧子にかかる加重と圧子下の射影面積から極低加重の押し込み試験を高精度に行うこと（Nano Indentation）により求められる。これらの結果から水素フリーDLC 薄膜の応力、硬度、密度に関して検討した。

3 結果

今回、成膜した炭素系薄膜はラマン分光の測定結果からいずれも DLC 薄膜であることが確認できている。得られた DLC 薄膜の膜応力測定結果を表 2 に示す。また、得られた膜応力と硬さ、密度の相関を図 1、図 2 にそれぞれ示す。

スパッタ法での DLC 薄膜は 0.3GPa 程度の圧縮応力であるのに対し、APG 法では 6.4GPa と非常に大きい。これは APG 法では蒸着粒子のイオン化率やエネルギーが大きいと言われていることを裏付けている。三木らの報告²⁾によれば PBIID 法での応力は 1GPa 以下であり、しかもパルスバイアスを -20kV 印加した場合、応力は減少している。このことに対して三木らは DLC 薄膜中の水素の混入による影響を示唆している。和住らの報告³⁾では DC バイアス -150V でのスパッタ法で成膜した DLC 膜は硬度 15.5GPa、応力 1.3GPa であり、成膜したスパッタ法ではバイアス無しであることを考慮すれば妥当な結果である。

グラファイトとダイヤモンドの密度はそれぞれ 2.25、3.52 であるが、本研究においてスパッタ法で作製した DLC 薄膜の密度はグラファイトよりも低い値となっている。赤理らの報告⁴⁾によれば DC バイアス -200V までのスパッタ膜では膜硬度は約 20~80GPa と高い値を示し、膜密度は 2.0~2.7g/cm³ である。一方、本結果では膜硬度は約 12~40GPa、1.8~2.8g/cm³ であった。これらの数値の差異については成膜方法も異なっていることや密度をはじめとした各データの測定精度など、詳細な検討が必要と考えられる。いずれにせよ、これらの結果から膜応力、密度、硬度が共に強い相関をもつことを示している。この相関は成膜過程が炭素原子やイオンが物理的作用を受けていることをなどからも定性的には解釈できる。

本研究は平成 18~22 年度に行われた財団法人神奈川科学技術アカデミーによる「環境調和型機能性表面プロジェクト」の一環として行われた研究である。

文献

- 1) 森河, 三尾, 仁平 東京都産業技術研究所研究報告 第 4 号, 23 (2001) .
- 2) 三木, 足立, 西村, 杉原, 堀野 奈良県工業技術センター研究報告 No. 31, 10 (2005).
- 3) 和住, 淵上, 上松, 古賀, 田中 石川島播磨技報 Vol. 44, 332 (2004-9)
- 4) 赤理, 岩村 神戸製鋼技報 Vol. 50, 58 (2000).

表 2 各種 PVD 法で成膜した DLC 薄膜の応力結果

	膜応力 (GPa)		
	最大値	最小値	平均値
SP	0.336	-0.585	-0.303
APG	-4.97	-7.76	-6.39
APG+FAB	-3.52	-4.99	-4.41

図 1 DLC 薄膜の膜応力と膜硬度の相関

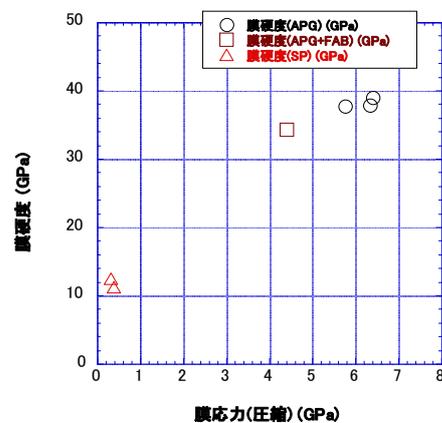


図 2 DLC 薄膜の膜密度と膜応力の相関

