

プラズマCVDによる金型表面処理法の開発

名古屋大学大学院工学研究科 材料プロセス工学専攻

教授 高井 治

(平成5年度研究開発助成 AF-93025)

キーワード：プラズマCVD, 表面処理, 金型

1. 研究の目的と背景

金型には、冷間プレス用、冷間鍛造用、熱間鍛造用、ダイカスト用、プラスチック用などいろいろあり、耐摩耗性、耐焼付性、耐ヒートチェック性、耐食性、疲労強度性などが、用途に応じて要求されている。これらの要求に応えるため、CVD (化学蒸着)、PVD (物理蒸着)、めっきなどによる、各種の表面処理が金型になされてきた¹⁾。

従来のCVDでは、処理温度が800-1100℃であり、工具鋼の変態点以上の高温で処理するため、その後処理として、真空焼入れ、焼戻しを行う必要がある。このため、変形やひずみが発生し、高精度を要求される金型では問題となっている。この問題を解決するため、本研究では、300℃以下の温度で処理が可能な、活性なプラズマを利用した、プラズマCVD²⁾を金型の表面処理法に応用する。プラズマCVDによると、低温で、大面積に、また3次元的に複雑形状な基材を表面処理することが可能となる。

コーティング材としては、耐摩耗性、平滑性、潤滑性、耐焼付性、化学的安定性などに優れたダイヤモンドライクカーボン(DLC; diamond-like carbon; ダイヤモンド状炭素)膜を用いる。DLCは、ダイヤモンドに近い性質を示す非晶質(アモルファス)炭素である。この性質には、構造的性質、機械的性質、電気的性質、光学的性質、化学的性質などがあげられ、他の炭素種と比べ、ダイヤモンドに一部でも性質が近ければ、DLCと称されている。

従来、非晶質炭素を、 sp^3 結合成分(正四面体構造)と sp^2 結合成分(平面構造)の割合により、DLCとGLC(グラファイトライクカーボン; graphite-like carbon; グラファイト状炭素)とにわけて呼んでいる。 sp^3 結合成分が優勢な方がDLC、 sp^2 結合成分が優勢な方がGLCである。さらに、軟質な非晶質炭素を、PLC(polymer-like carbon; ポリマー状炭素)または軟質炭素などと呼ぶこともある。しかし、これらの境界ははっきりと定められているわけではない。このため、DLCという名称は、学術的にも、また商業的にも、かなり広い範囲で用いられている。

DLCの作製は、1971年のAisenbergとChabotのイオンビーム蒸着³⁾をはじめとし、1970年代より盛んに行われるようになった。DLCは、ダイヤモンドとは違った、独自の優れた性質を示し、現在では工業的に、電子、機械、

光学など各種分野において使用されている⁴⁻⁷⁾。DLCは、21世紀にはより広範囲の分野で、大量に使用されることが期待されている材料でもある。

DLCは薄膜として作製され、表面処理に使用される。硬質なDLC膜には、通常数GPaという大きな内部圧縮応力がある。このため、厚い膜が作製しにくい、膜に割れや剥離が生じる、基板への密着性に劣るといったことが、応用上問題になっている。最近、我々の研究により、内部圧縮応力の小さなDLC膜の作製が可能となった⁸⁻¹¹⁾。

本研究では、プラズマCVDにより、内部圧縮応力が小さく、密着性に優れたDLC膜の開発を行い、金型の表面処理法に応用することを目的とする。

具体的には、高周波プラズマCVDにより、 CH_4 - H_2 系のガス種を用い、DLC膜の作製を行い、各種作製条件のDLC膜形成への影響を評価した。また、作製膜の評価として、構造・化学組成分析を顕微ラマン分光法、ラザフォード後方散乱法(RBS)、反跳粒子検出法(ERDA)により、表面観察・膜厚・粗さ測定を原子間力顕微鏡(AFM)、表面粗さ測定装置により、密着性、硬さをスクラッチ試験器、ダイナミック超微小硬度計により、分光測定を分光光度計によって行った。最後に、プラズマCVDによるDLC膜の金型表面処理法への適用可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 DLC膜の作製法

DLC膜の作製には、平行平板の内部電極による高周波容量結合励起方式のプラズマCVD装置を使用した。プラズマCVD装置の概略図を図1に示す。真空チャンバーはステンレス鋼製で、直径は約400mmである。このため、比較的大きな基板にも、表面処理が行える。上下2枚の平行平板型電極を備えており、電極間の距離を30mmとした。13.56MHzの高周波電源(最大出力500W)を用い、高周波電力を、マッチング回路を介し、下部電極に供給した。原料にはメタン(CH_4)を用いており、水素(H_2)、アルゴン(Ar)を混合できるようになっている。原料ガスは、下部電極にあけた小さな穴から供給される。基板は上部電極に取り付けて、冷却水により基板冷却が行える。基板温度は、上部電極に取り付けた熱電対により測定した。基板温度として、250℃未満の場合、制御を行わなかった。250℃以上の基板

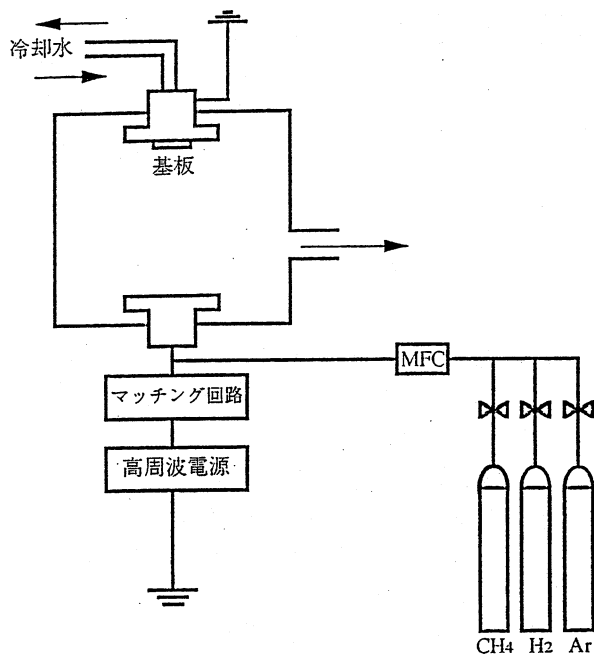


図1 高周波プラズマCVD装置図

温度においては、基板加熱装置を用い、一定にすることができる。

ガス系（ガス種）、ガス流量、メタン濃度、ガス圧力、高周波出力、基板温度が、成膜に関与する因子である。これらの因子を変化させて成膜を行った。ガス系としては、 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系を用いた。実験は、高周波出力 50-450W、圧力 10-25Pa、全流量 20-100sccm (ml/min)、基板温度 50-175°Cで行った。

基板には、シリコン単結晶ウエハ、ホウケイ酸ガラス、工具鋼を用いた。超音波洗浄器を用いて、基板をアセトン中で5分間洗浄した後、さらにエタノール中で5分間洗浄した。また、成膜前に、水素ガスを導入し、圧力 25Paで30分間、基板のエッチングを行った。このプロセスは、DLC膜の基板への密着性を上げるため、有効である。

2.1 DLC膜の評価法

膜厚は、表面粗さ測定器 (Mitutoyo, SV-600) により、基板表面と成膜表面の段差を測定することにより求めた。また、同装置で、膜の平滑性を測定した。膜の内部応力も、成膜前後の基板のそりを同装置により計測し、計算することにより決定した。膜の構造は、顕微ラマン分光分析装置 (JASCO, Model NR-1800) を用いて、解析した。Ar レーザー（発振線 514.5nm）を用い、高出力では膜を損傷させるおそれがあるため、出力を 100-200W の範囲で測定した。膜の密着性は、スクラッチ試験器 (RHESCA, CSR-02) により評価した。膜の硬さは、ダイナミック超微小硬度計 (Shimadzu, DUH-200) により測定した。本測定においては、押し込み深さを用いて、ダイナミック硬さを算出した。膜の分光特性は、分光光度計 (Shimadzu, UV-3101PC) によ

り、近紫外から近赤外領域（波長：190-3500nm）において測定した。膜の表面観察は、原子間力顕微鏡 (AFM; Digital Instruments, Nanoscope III-E 型) により行い、膜の平滑性とモルフォロジーを評価した。なお、膜の平滑性は、3次元の平均粗さ Ra を目安として評価した。また、ラザフォード後方散乱法 (RBS; Shimadzu, IBA-9900) により、膜内の深さ方向の元素分析（水素以外）を行い、反跳粒子検出法 (ERDA; Shimadzu, IBA-9900) により、膜中の水素含有量を測定した。測定条件は、入射ビーム He^{2+} 、加速エネルギー 1.8MeV、ビーム径 $\phi 2\text{mm}$ 、入射角 72° 、RBS 検出角 120° 、ERDA 検出角 30° 、ERDA 検出器のアブソーバ：マイラ（厚さ $6\mu\text{m}$ ）とした。

3. 実験結果および考察

3.1 高周波出力のDLC膜作製への影響

DLC膜の形成には、基板温度が重要な因子として働いている。図2に、全流量 50sccm、 CH_4 濃度 30%、高周波出力 200, 300, 400W での、基板温度と成膜時間の関係を示す。基板温度は、高周波出力が最も大きな 400W のときでも、最大 175°Cであった。このことより、低温でDLC膜の作製が行え、金型の表面処理法として適していることがわかる。5時間までは、どの出力の場合でも、基板温度は上昇するが、これ以降はほぼ一定になった。

高周波出力は、基板温度とイオンエネルギーに連動して、膜形成と密接な関係をもつ。このため、高周波出力と成膜速度の関係を求めた。全流量 50sccm、 CH_4 濃度 20%と一定にして、高周波出力のみを変化させて成膜した結果を、図3に示す。高周波出力が増加するにつれて成膜速度は増加したが、出力 350W 以上では、急に成膜速度が減少した。次に、全流量 50sccm、 CH_4 濃度 30%の場合の結果を、図4に

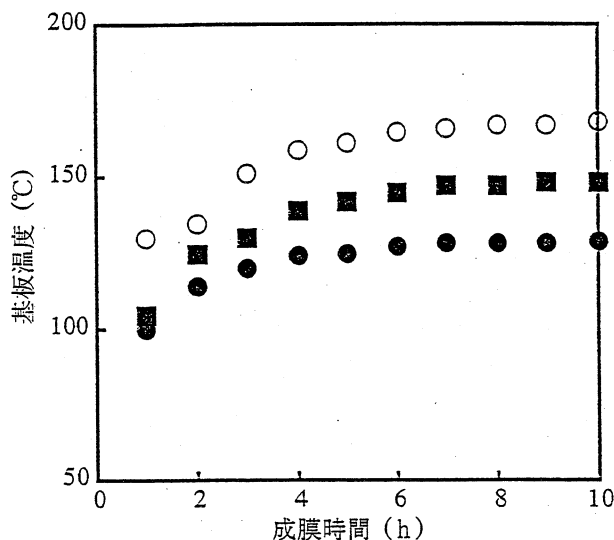


図2 基板温度と成膜時間の関係。高周波出力；●:200W、■:300W、○:400W

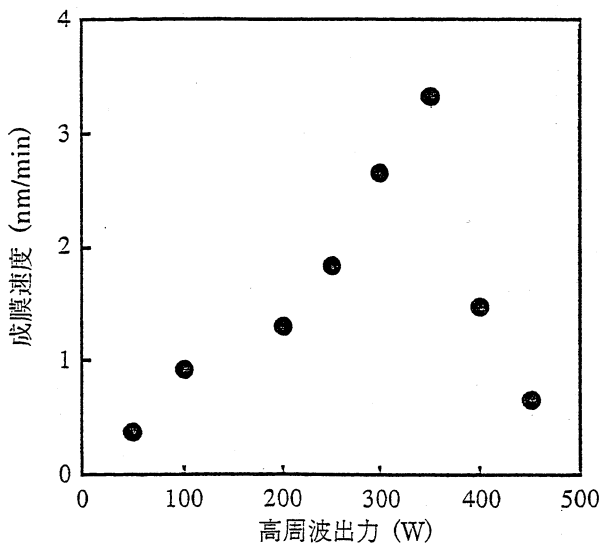


図3 成膜速度と高周波出力の関係 (全流量:50sccm, CH₄濃度:20%).

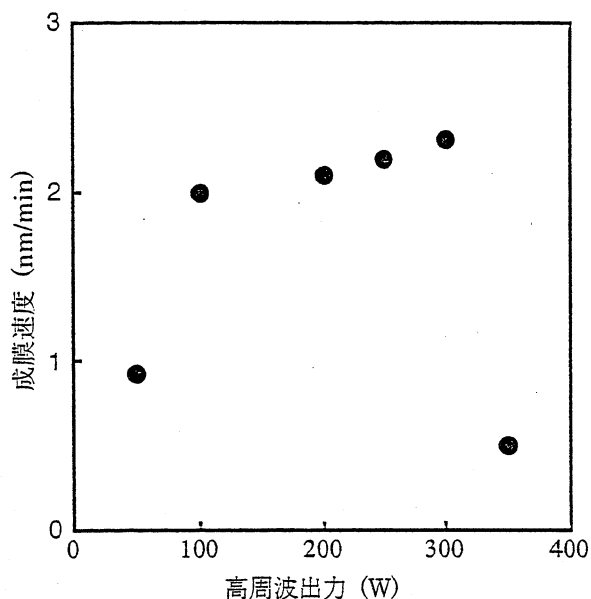


図4 成膜速度と高周波出力の関係 (全流量:50sccm, CH₄濃度:30%).

示す。CH₄濃度の増加によって、高周波出力 250W では、20%の場合よりも増加したが、高周波出力 300W 以上では、急激に減少した。高周波出力 400W では、膜形成が行えなかった。これは、高周波出力の増加につれ、H₂の分解が優先し、水素原子、水素活性種による膜のエッチングが生じたことによる。このエッチングの効果が、膜堆積よりも大きくなると、膜形成が行えなくなる。このため、高周波出力には、他の作製条件と関連した、適正な値があることが判明した。

図5に、CH₄濃度20%で、高周波出力を変化させた場合(図3と同条件)のラマンスペクトルを示す。このスペクトルより、作製膜はアモルファスな構造であることがわか

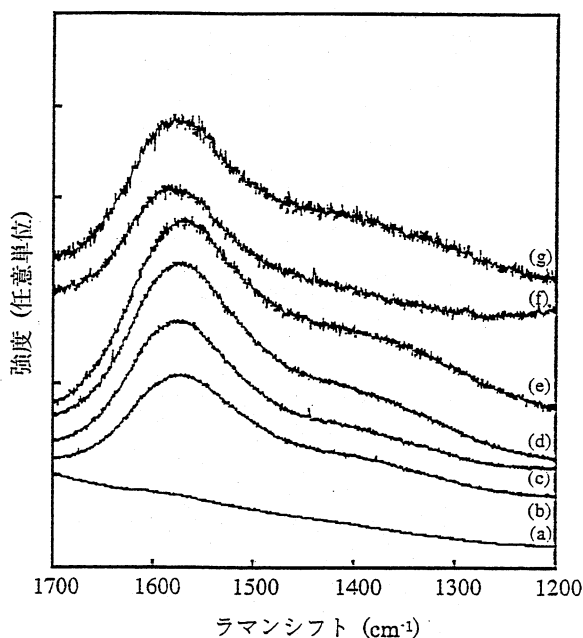


図5 高周波出力を変えて作製した膜のラマンスペクトル (全流量:50sccm, CH₄濃度:20%). (a):100W, (b):200W, (c):250W, (d):300W, (e):350W, (f):400W, (g):450W.

る。ラマン分光分析では、単結晶のグラファイトは、1575-1580cm⁻¹に鋭いピークを示し、GバンドあるいはGピークと呼ばれる。ダイヤモンドの単結晶では、1332または1333cm⁻¹に鋭いラマン線が観察される。DLC膜では、図5に示すように、1550cm⁻¹付近を中心とするブロードなピークと1350cm⁻¹付近のショルダーバンドを有する非対称なラマンスペクトルが観察される。1350cm⁻¹付近のバンドは、D(Disorder)バンドあるいはDピークと呼ばれる。高周波出力100Wでは、ポリマー成分が多いため、強い蛍光によるバックグラウンドのみが観察されている。高周波出力200-300Wでは、典型的なDLC膜のラマンスペクトルが観察され、DLC膜が作製できていることが判明した。350W以上では、1350cm⁻¹付近のショルダーバンドは弱く、よりブロードなスペクトルとなった。

図6(a)-(c)に、作製膜のAFMイメージを示す。膜のモルフォロジーは、高周波出力の変化による影響を受け、平滑なモルフォロジーから波のようなモルフォロジーに変化した。図6より、高周波出力が高くなると、エッチング効果によりあれた面になることがわかる。図7に、AFM観察から求めた粗さと高周波出力の関係を示す。出力の増加によって、膜の平滑性が悪くなることがわかる。

以上の結果より、高周波出力として200-300Wとした場合、金型の表面処理に適したDLC膜の形成が行える。

3.2 CH₄濃度のDLC膜作製への影響

次に、高周波出力を300W、全流量を50sccmと一定にした場合、CH₄濃度と成膜速度の関係を、図8に示す。CH₄濃度の増加につれ、成膜速度は増加するが、CH₄濃度が40%

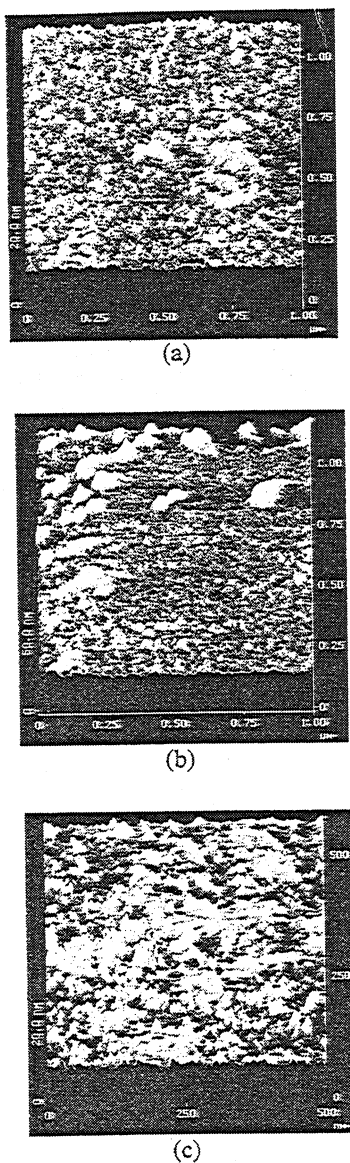


図6 高周波出力を変えて作製したDLC膜のAFMイメージ (CH₄濃度:20%)。 (a):200W, (b):350W, (c):450W。

をこえると成膜速度は減少した。この際得られた膜のラマンスペクトルを、図9に示す。CH₄濃度10, 40, 50%の場合には、1350cm⁻¹付近のDバンドが大きく観察され、グラファイト化されていることがわかる。一般に、多結晶グラファイトのラマンスペクトルでは、Gバンドと1350cm⁻¹付近のDバンドが観察される。このDバンド強度は、結晶子のサイズに反比例する。Dバンドは、グラファイト構造の長距離秩序の損失およびsp³結合と、結合することによって生じるグラファイト構造の乱れとの相互作用に起因する。このことを考慮することにより、CH₄濃度が20-30%のとき、Dバンドは小さく、DLC膜の形成が行われていることがわかる。

以上の結果より、CH₄濃度としては、20-30%が、DLC膜形成に適し、優れた金型表面処理が行える。

3. 3 DLC膜の水素含有量と機械的・光学的性質

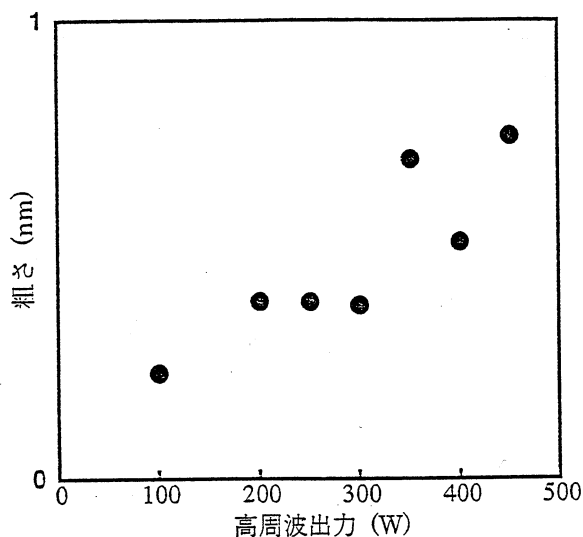


図7 表面粗さと高周波出力の関係。

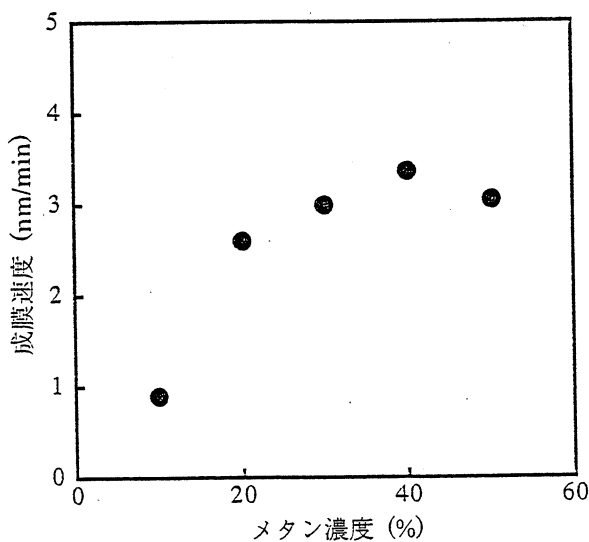


図8 成膜速度とメタン濃度の関係 (高周波出力:300W)。

RBS測定より、作製膜は炭素より構成していることがわかった。酸素など不純物の含有量は少ない。ERDAにより測定した、ガラス基板に成膜したDLC膜中の水素量と硬さとの関係を、図10に示す。高周波出力300W、全流量40sccm一定とし、CH₄濃度を变化させた結果である。CH₄濃度が増加するにつれ、膜中の水素量は増加し、膜の硬さは低下した。膜中の水素は、大部分がsp³結合をとっている。したがって、水素の増加により、sp³結合/sp²結合の比は増加するのにも、膜の硬さが減少するのは、水素によりダングリングボンドが保護され、炭化水素の3次元的なクロスリンクが減少するからである。最も大きなダイナミック硬さは約600で、基板であるホウケイ酸ガラスのダイナミック硬さ(300)の約2倍であった。基板にバイアス電圧を印加していないため、硬さの大きな増加は見られないが、金型表面処理に使用されている窒化チタン(TiN)の硬さに匹敵している。また、AFMにより評価した平滑性は、CH₄濃

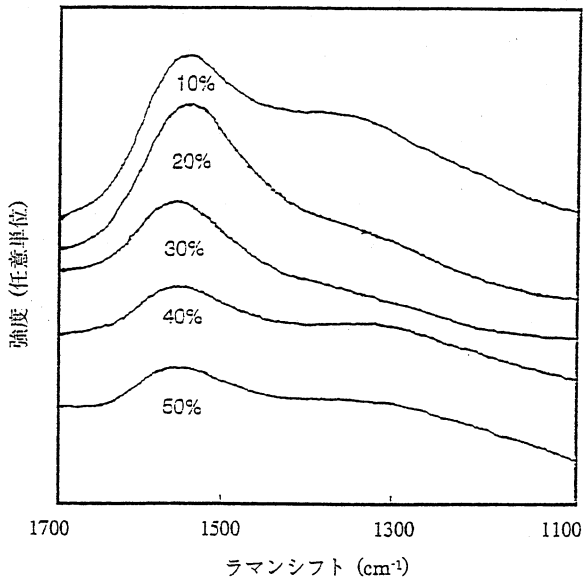


図 9 各種メタン濃度において作製した膜のラマンスペクトル (全流量:50sccm, 高周波出力:300W).

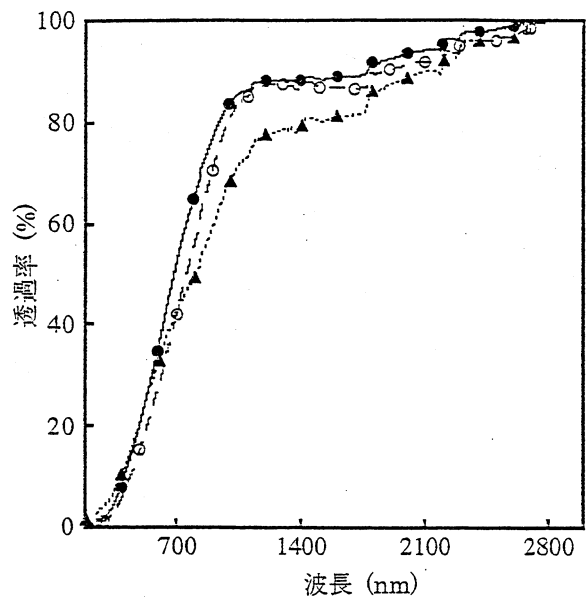


図 11 各種メタン濃度で作製した DLC 膜の光透過スペクトル (全流量:40sccm). ●:25%, ○:20%, ▲:12.5%.

平滑性に優れ、硬さも窒化チタンなみにあり、金型の表面処理に適していることがわかった。

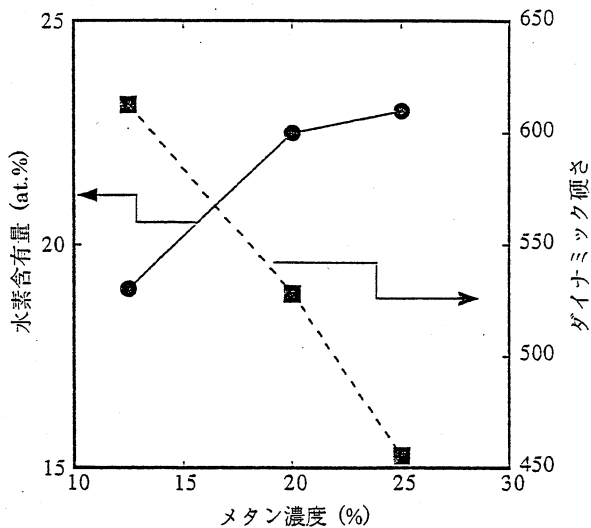


図 10 水素含有量およびダイナミック硬さとメタン濃度の関係 (全流量:40sccm, 高周波出力:300W).

度の増加、すなわち水素含有量の増加とともに向上した。膜の密着性は、どの基板に対しても優れていた。膜の内部応力は圧縮応力であったが、低い値であった。

図 11 に、作製膜の光透過率を示す。可視・近赤外領域での透過率は、膜中の水素含有量の減少とともに減少している。近赤外領域では、透過率が約 80%以上と高いことがわかる。この透過率は、膜の熱的特性とも関連しており、金型表面処理においても、将来関連性が生じることが考えられる。

以上より、高周波出力 300W、全流量 40sccm、CH₄濃度 10-20%の条件で作製した DLC 膜は、基板への密着性および

4. 結論

本研究においては、平行平板型電極構成の高周波プラズマ CVD により、DLC 膜を作製し、金型表面処理への適用可能性を評価した。各種作製条件を変化させ DLC 膜を作製した結果、電極間距離 30mm、高周波出力 300W、全流量 40sccm、CH₄濃度 10-20%の条件で作製した DLC 膜が、金型の表面処理に適した処理材であることが判明した。本プラズマ CVD 装置では、3次元の複雑形状基材に対しても、均一のコーティングを行うことができる。また、チャンバー内径が約 400mm あり、比較的大きな基材に処理が行える。より大きな装置の製作も容易である。さらに、基材の処理温度も、200℃以下と低いことが特長である。今後、実用性の向上のためには、耐久性、耐焼付性などのさらなる評価が必要である。本研究で開発されたプラズマ CVD による DLC 膜コーティング法は、金型の表面処理法として広く応用可能であることがわかった。

謝辞 本研究は、天田金属加工機械技術振興財団の研究開発助成により行うことができた。記して、心より感謝する。また、実験に御協力いただいた助手の井上泰志氏、大学院博士・後期課程学生の金星洙氏に心より御礼申し上げる。

参考文献

- 1) 堂山昌男, 高井 治: 表面改質データハンドブック, (1991), サイエンスフォーラム.
- 2) 高井 治: 材料のプロセス技術 [I], (1987), 東京大

- 学出版会.
- 3) S. Aisenberg & R. Chabot : J. Appl. Phys., 42, (1971), 2593
 - 4) J. Robertson : Prog. Solid State Chem., 21, (1991), 199.
 - 5) A. Grill & B.S. Meyerson : Synthetic Diamond : Emerging CVD Science and Technology, ed. By K.E. Spear & J.P. Dismukes, (1994), 91, John Wiley & Sons.
 - 6) D.R. McKenzie : Rep. Prog. Phys., 59, (1996), 1611.
 - 7) C.-P. Klages & K. Bewilogua : Handbook of Ceramic Hard Materials, Vol. 2, ed. By R. Riedel, (2000), 623, Wiley-VCH.
 - 8) 高井 治 : 化学工業, 43, (1992), 823.
 - 9) O. Takai, T. Takahashi, K. Shimizu & M. Itagaki : Proc. ISPC-10, (1991), 3.1-2.
 - 10) O. Takai, R. Horikoshi & H. Ushioda : Proc. ISPC-11, (1993), 975.
 - 11) O. Takai & H. Sugimura : Proc. 1st PMP, (1993), 1181.