

基材表面のナノ構造化による高密着性

ナノダイヤモンドコーティング技術

大阪府立大学 工学研究科 物質・化学系専攻 化学工学分野

准教授 齊藤 丈靖

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015042)

キーワード：ダイヤモンド、表面処理、超硬合金

1. 緒言

ダイヤモンドはバンドギャップが 5.5 eV と大きく、また、SiC や GaN よりも移動度や絶縁破壊電界で優れているため、近年、パワーデバイス応用が期待されている。一方、物質中最高の硬度を有するダイヤモンドはハードコーティング材料として期待されているが、密着性良く安価で大面積・高品質な薄膜の作製技術が大きな課題となっている。ダイヤモンド薄膜は、[100]優先成長と[111]優先成長の競争により析出形態が変化する。そのため、薄膜成長プロセスでは核発生と[100]優先成長と[111]優先成長を制御することが極めて重要である。

一般に、コーティング膜のトライボロジー特性などの表面物性はコーティング膜質だけでなく、膜界面など基材の物性にも大きく依存する¹⁾。超硬合金上にコーティング処理する際の大きな問題にコーティング膜の剥離が挙げられる。剥離の原因の一つは母材とコーティング膜の熱膨張係数の差によって生じる残留応力であり^{2,3)}、これによってコーティング膜の密着性が低下する。一般に、膜中の応力は成膜プロセスによっても異なり、圧縮応力が働く場合には亀裂の伝播を防ぐ方向に力が働くため剥離の抑制につながる⁴⁾という報告がある一方で、応力はコーティングの有効接着力を低下させる⁵⁾という報告もあり、最適な応力の大きさには不明な点が多い。特に、化学気相成長 (CVD) 法でのコーティング処理は 1000°C 程度の高温であるため、母材/コーティング界面に脆化層が生じ、コーティング膜質と密着性が低下する報告もある⁶⁾。この脆化層の制御も密着性向上には重要である。したがって基板表面や膜界面の構造制御を行い、コーティング膜の密着性への影響を体系化することは極めて重要である。

本研究では、母材となる WC-Co 基板に強酸や CF₄ プラズマ等で前処理を行うことで表面の組成や微細構造を変化させた後、基板表面及び膜物性を調べた。また、大面積化、高速成長が期待できる DC プラズマおよびパルス DC

プラズマを用いて、ダイヤモンド粒子を成長させ、[100]、[111]方向の成長速度を算出し、比較・検討を行った。

2. 実験方法

2.1 超硬合金基板表面処理

金型用超硬合金 (WC-16 wt%Co) を鏡面研磨した基板 (15×15×0.3 mm³) に

対して強酸、CF₄ プラズマを用いて表面処理し、構造と組成を変化させた。強酸処理では最も短時間で表面の粗さが変化した王水を用いた。CF₄ プラズマ処理条件は表 1、王水処理条件は表 2 に示す。処理後、原子間力顕微鏡 (AFM) で表面形状を測定し、算術平均粗さ (Ra) と最大高さ粗さ (Rz) を算出した。また X 線光電子分光 (XPS) とエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) で表面組成を調べた。

表 1 CF₄ プラズマ処理条件

電力 [W]	200,300
CF ₄ ガス流量 [sccm]	60
圧力 [Torr]	0.4
基板温度 [°C]	R.T., 300, 500
時間 [min]	30, 60, 90

表 2 王水処理条件

溶液組成	HCl:HNO ₃ =3:1
温度 [°C]	R.T., 40, 60
時間 [min]	1~5

2.2 種結晶粒子の作製および成長方法

核生成・成長の実験手順を以下に示す。Si(100)基板 (1 cm × 0.5 cm) を反応器内に入れ、H₂ を流し全圧 1 Torr 程度でプラズマ印加し、放電した状態で 100 Torr にした。その後、所定流量の CH₄ を流し、所定時間反応させた。DC による、核生成・核成長、パルス DC による核成長の条件を表 3 に示す。なお、Duty 比とは (On 時間)/(1 周期の時間) で定義される。また、パルス DC の場合は電流は Duty 比に合わせて調整 (DC:1A、75%:約 0.75A、50%:約 0.5A) している。

表3 ダイヤモンド薄膜製膜条件

		Duty比依存性		周波数依存性	
H ₂ +CH ₄	[sccm]	400	400	400	400
CH ₄	[sccm]	4.0	4.0	4.0	4.0
印加電圧	[V]	970~1000 (CV制御)		970~1000 (CV制御)	
電流	[A]	1.0, 約0.75, 約0.5		約0.5	
基板温度	[°C]	600-800		600-800	
周波数	[kHz]	1		1, 10	
Duty比	[%]	100(DC), 75, 50		50	

		核生成	成長(CH ₄ 濃度依存性)
H ₂ +CH ₄	[sccm]	400	400
CH ₄	[sccm]	6.0	2.0, 4.0, 8.0
印加電圧	[V]	約-660V	約-660V
電流	[A]	1A (CC制御)	1A (CC制御)
基板温度	[°C]	800	550-800
製膜時間	[min]	60	45-120

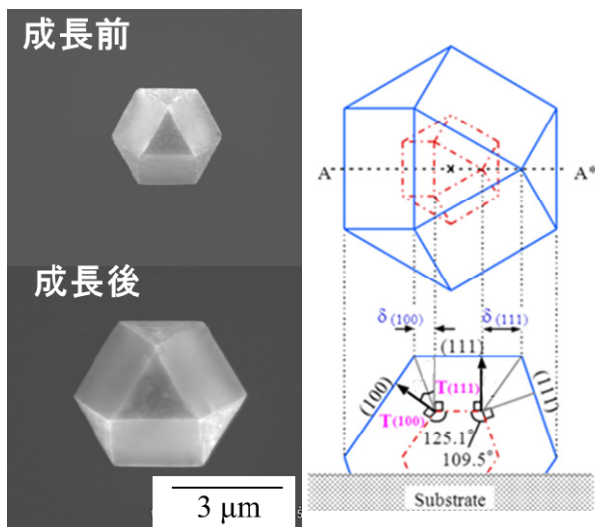


図1 (左) 成長前後のダイヤモンドのSEM画像
(右) 成長結晶の幾何学図

2.3 各結晶面の成長速度の算出方法

ダイヤモンド種結晶の成長前後の形態変化をFE-SEMにより同一視野観察した後、以下に示すような算出方法で[100]・[111]各結晶面の成長速度を算出した⁷⁾。

図1に核生成したダイヤモンド粒子と成長後のダイヤモンド粒子とその模式図を示す。製膜後と製膜前の粒子の[100],[111]面の距離をそれぞれT(100),T(111)とすると、幾何学的な関係から、T(100),T(111)は以下の式で表される。

$$T(100) = \frac{1}{\sqrt{3}} \delta(111) \tan\left(\frac{1}{2}\theta_2\right) + \delta(100) \sin \theta_1$$

$$T(111) = \delta(111) \tan\left(\frac{1}{2}\theta_2\right)$$

$$(\theta_1 = 125.1^\circ, \theta_2 = 109.5^\circ)$$

3. 実験結果

3.1 超硬合金基板の表面粗さ変化と組成変化

超硬合金基板表面の算術平均粗さ (Ra) を図2に示す。CF₄プラズマ処理では投入電力を200Wから300Wにする

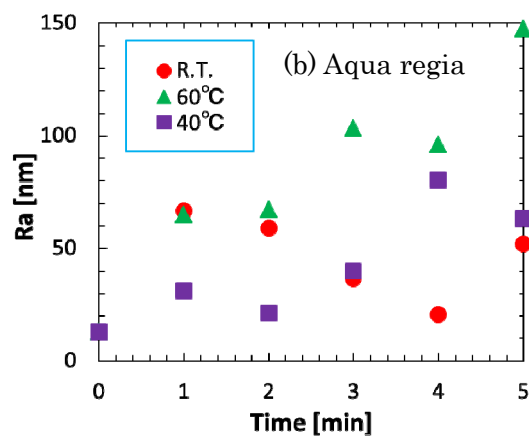
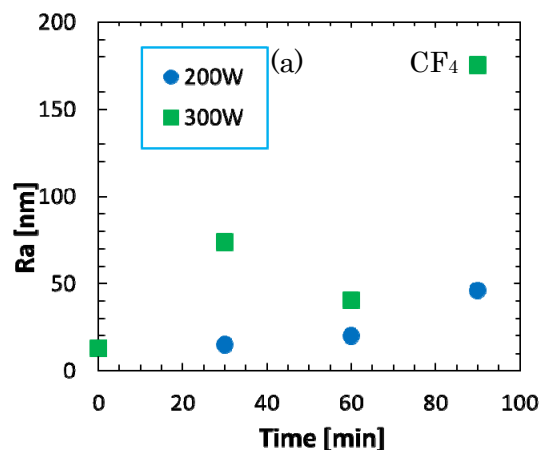


図2 処理基板表面の算術平均粗さ Ra
(a) CF₄プラズマ(300°C)処理, (b)王水処理

(a) CF₄ Plasma 300°C 90min (b) Aqua regia 60°C 3min

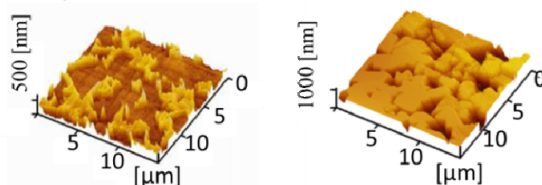


図3 処理による表面微細構造の違い

ことで、90分後のRaを46 nmから175nmまで大きくできる。また、王水処理では室温での経時変化の挙動が不明確ではあるが、溶液温度を60°Cにすることで、Raが処理時間により増加する傾向が顕著になり、最大で147 nmの表面粗さを有する基板を得ることが出来た。

また、王水処理とCF₄プラズマ処理では凹凸形状が異なる。図3に表面処理後の超硬合金基板表面の3次元図を示す。(a)のCF₄プラズマ処理した基板では鋭利な凹凸を有する堆積物が存在していたが(b)の王水処理した基板はWC粒子がステップ状に維持され、粒子界面が除去されたような窪みが生じ、CF₄プラズマ300°Cで90 min処理した際には最大で386 nmのRzを有していた。(図2 (a))

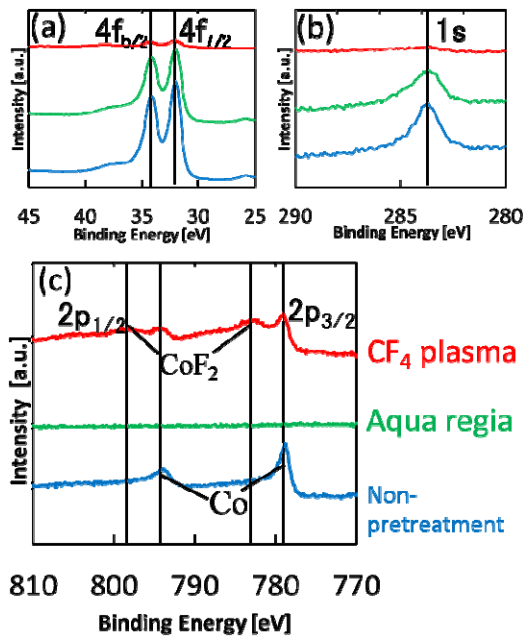


図4 XPSによる(a)W4f、(b)C1s、(c)Co2pの結合エネルギーの処理前後による変化

超硬合金基板表面をXPSで測定した結果を図4に示す。(a) W4fと(b) C1sのピークについては王水処理した場合には未処理の場合と比べてあまり変化がないが、CF₄プラズマ処理した場合に両者ともピークがほぼ消失していた。表面のWCが除去されたことを示しており、CF₄によるエッチングでW、Cが揮発したと考えられる。また(c) Co2pピークでは、未処理の場合に金属Coが含まれていることが分かるが、王水処理後では基板表面から完全にCoが消滅していることがわかる。一方、CF₄処理した基板ではCo2p_{3/2}ピークが778.8 eVから783.1 eVにシフトしている。このピークシフト値とCF₄を用いていることから基板表面にCoF₂が残存していると考えられる。密着力の因子としてアンカー効果や化学結合等様々な要因が存在するが、CoF₂を有する基板表面とダイヤモンドはどちらも化学的に安定した物質であるためファンデルワールス力による物理的相互作用がきわめて小さくなり⁸⁾、CF₄プラズマ処理した基板では王水処理した基板ほど密着性が向上しない可能性が示唆される。

3.2 DCにおけるCH₄濃度の依存性

図5, 6に、CH₄濃度2.0%、1.0%、0.5%の各面の成長速度を示した。[100]面では、すべての濃度で550°Cで製膜速度1000 nm/h程度ある。2.0%では、成長速度はほぼ横ばい、1.0%、0.5%で温度上昇に伴って減少傾向である。CH₄濃度が低いほど、温度に上昇に伴う成長に対して、ダイヤモンドのエッジングの増加が表れてきていると考えられる。[111]面では、1.0%および2.0%で、同一基板温度で、ほぼ同一の成長速度であるが、0.5%は、それに比べると成長速度がやや遅い。

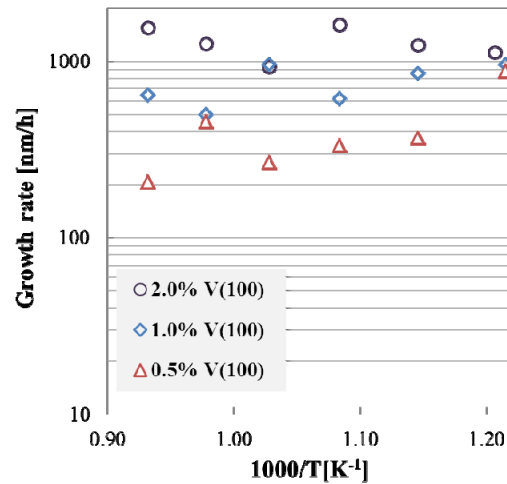


図5 [100]成長におけるCH₄濃度と基板温度

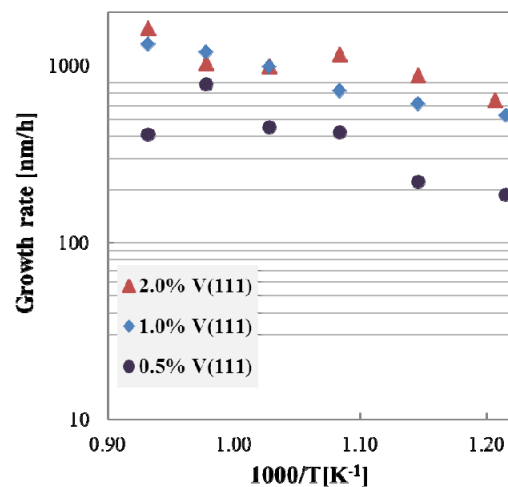


図6 [111]成長におけるCH₄濃度と基板温度

以後のパルスDCでは、[111]面での成長速度がほぼ飽和しており、パルスDCでは放電維持が比較的困難と予想され、高濃度CH₄がプラズマ維持の妨げにならぬよう、CH₄濃度を1.0%にした。

3.3 パルスDCにおけるDuty比依存性

図7, 8にDuty比100%(DC)、75%、50%の各面の成長速度を示した。[100]面では、Duty比75%では750°C以上で、50%では800°Cで成長速度が急に低下した。また、Duty比を下げていくに従って電流を下げたにも関わらず、成長速度の最大値は、100%(DC)の場合とほぼ同じか、それ以上になった。また、[111]面でも50%では650~750°Cにかけて、75%では600°C~750°Cにかけて、DCとほぼ同じ製膜速度が観察された。Duty比50%において、[100]、[111]両面とも成長速度が低下した。これは、休止時間があることによる、基板表面温度の低下によるものと思われる。

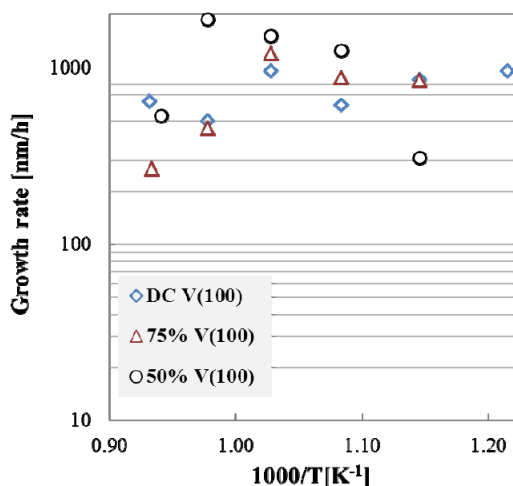


図7 [100]成長における Duty 比と基板温度

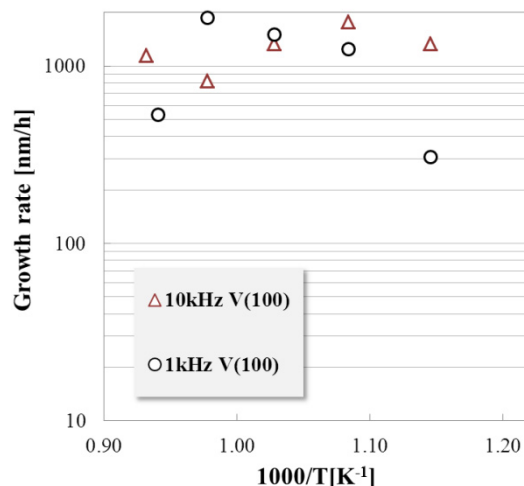


図9 [100]成長における周波数と基板温度

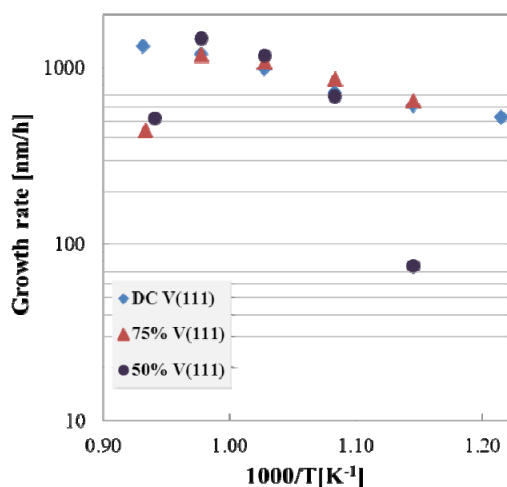


図8 [111]成長における Duty 比と基板温度

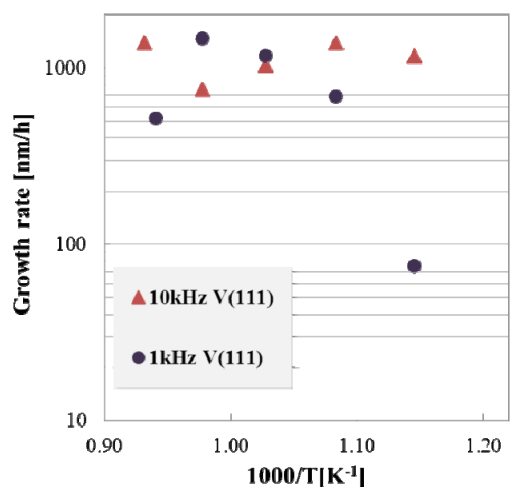


図10 [111]成長における周波数と基板温度

3.4 パルス DC における周波数依存性

図9, 10に、10kHz, 1kHzの各面の成長速度を示した。10kHzでは、[100],[111]面とも、750°C以上における成長速度の低下がみられなかった。1kHzと比較し、10kHz低温領域でどちらの面も成長速度が早かったが、それ以外に周波数の影響は見られなかった。

3.5 パルス DC、DCによるダイヤモンド成長

3.2および3.3の結果を受けて、基板温度600°C、Duty比50%、周波数2.0kHzに固定し、CH₄濃度0.5%および2.0%においてDC、パルスDCで成長速度の比較を行った。

図11, 12に、CH₄濃度2.0%、0.5%においてパルスDC、および、DCの[100]、[111]方向の成長速度を示す。[100]成長速度では、メタン濃度2.0%において、パルスDCとDCによる成長速度は1000nm/h以上でほぼ等しくなっている。メタン濃度0.5%で温度上昇に伴って成長速度が減少傾向である。これはCH₄濃度が低いほど、温度に上昇に伴う成長に対して、ダイヤモンドのエッチングが

支配的になるためと考えられる。パルスDCでは、休止時間があるにも関わらず、DCと同等の成長速度がみられた。

[111]成長速度では、メタン濃度2.0%において、基板温度の上昇に伴って、成長速度が増加傾向にある。また、パルスDCは、DCに比べ、製膜速度が低い傾向にある。これは、休止時間による表面温度の低下によるものだと考えられる。[100]成長速度と同様にメタン濃度0.5%のときに[111]成長速度は温度上昇に伴い低下した。

図13にメタン濃度2%、基板温度600°CのパルスDCとDCによるダイヤモンド粒子のラマン分光スペクトルを示す。パルスDC、DCにおいて1333cm⁻¹付近のダイヤモンドピークのみがみられる。半値幅は、パルスDCでは10.0cm⁻¹であり、DCでは12.0cm⁻¹となっており、パルスDCの方が結晶性がよいと考えられる。これは、休止時間に原子状水素が非ダイヤモンド成分をエッチングされたからだと推察している。よって、パルスDCでは、成長速度比がDCに比べ高く、結晶性も改善されることから、[100]成長では、パルス化の優位性があると考えられる。

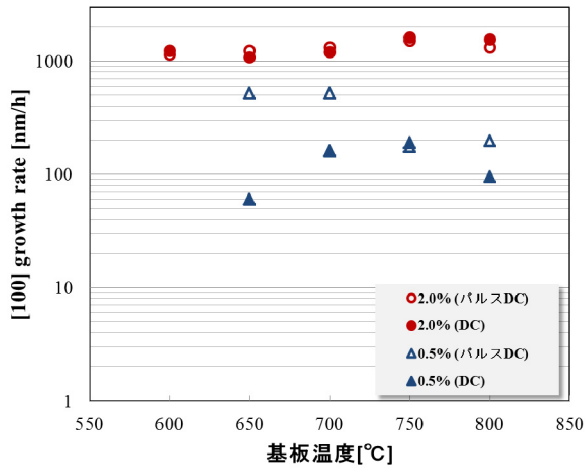


図 1 1 パルス DC、DC の[100]成長速度比較

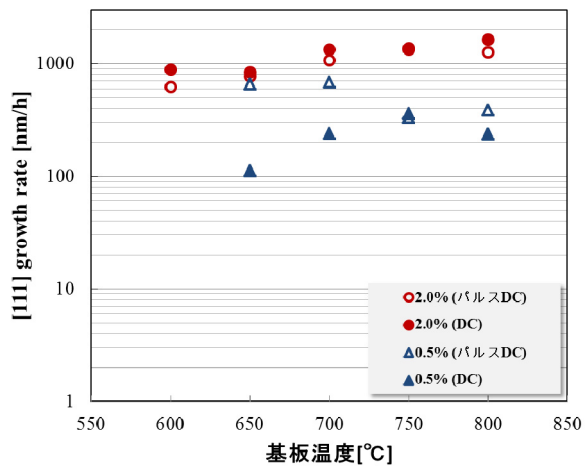


図 1 2 パルス DC、DC の[111]成長速度比較

4. 結言

超硬合金基板は王水や CF_4 プラズマによって表面構造や組成を変化させることが出来た。基板表面の Ra は王水を用いた場合には溶液温度 60°C 処理時間 5 min で最大 147 nm、 CF_4 プラズマを用いた場合には電力 300 W 基板温度 300°C 処理時間 90 min で最大 175 nm を得ることが出来た。

DC プラズマを用いた 550°C におけるダイヤモンド薄膜成長では、すべての CH_4 濃度で[100]面の成長速度がほぼ一定の 1000 nm/h であった。パルス DC を用いたダイヤモンド薄膜成長では、[111]面の成長速度が DC に比べ遅くなるが、結晶性の改善も図れることから、[100]成長をおこなうときには DC よりもパルス DC の方が優位性がある。

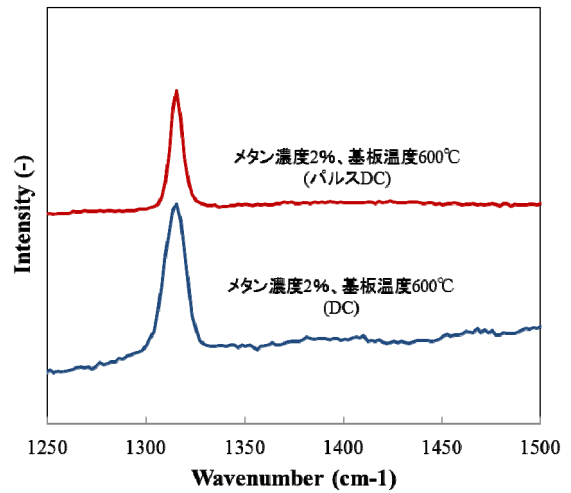


図 1 3 基板温度 600°C での DC、パルス DC によるダイヤモンド粒子のラマン分光スペクトル

5. 参考文献

- 1) J. Yang *et al.*, Surf. Coat. Technol., 265, p.174 (2015).
- 2) X. Chen *et al.*, J.Appl. Phys., 74, p.4168, (1993).
- 3) J. Tang *et al.*, Int. J. Refract. Metals. Hard Mater., 61, p.128, (2016).
- 4) H. Ichimura *et al.*, Surf. Coat. Technol., 126, p152, (2000).
- 5) J.Gunnars *et al.*, Surf. Coat. Technol., 80, p303, (1996).
- 6) C.W. Lee *et al.*, Thin Solid Films, 86, p73, (1981).
- 7) H. Maeda *et al.*, J. Mater. Res. 12, p.3117 (1995).
- 8) 竹本喜一・三刀基郷 (1997) 『接着の化学』 講談社