

(論文)

アンバランスドマグネトロンスパッタリング法により形成した DLC 皮膜の特性

赤理孝一郎*・岩村栄治**

*機械カンパニー・高機能商品部 **技術開発本部・材料研究所

DLC Coating Film Properties in Unbalanced Magnetron Sputtering

Koichiro Akari・Eiji Iwamura

The film properties in DLC (diamond-like carbon) coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering were examined. The DLC coating hardness was influenced by the bias voltage and characterized by graphite clusters. Despite the fact that DLC layers were superhard and contained high internal stresses, amorphous W-C interlayers sufficiently improved adhesive strength to form thick DLC coatings. It is presumed that the difference of adhesion strength in hard DLC coatings with W-C and Ti-C interlayers can be attributed to the microstructural differences in the interlayers.

まえがき = スパッタリング法は、原理的に非常に多様な皮膜を形成可能であり、半導体・電子機能部品分野から装飾用まで広範囲の産業分野で応用されているコーティング法である。スパッタリング法のほとんどでは、ターゲット裏面に配置した磁石による磁場を利用して、ターゲット前面に高密度プラズマを生成可能なマグネトロンスパッタ源が採用されている。

アンバランスドマグネトロン (UBM: Unbalanced Magnetron) スパッタリングは、この従来のマグネトロンスパッタ源の磁場バランスを意図的に崩すことで、イオン照射量を増やし、コーティング皮膜の特性改善を目指した新しい技術である。1980年代後半からスパッタ源の開発^{1)~3)}と、イオン照射による薄膜特性の改善、いわゆるイオンアシスト効果が盛んに検討されてきた。とくに硬質保護皮膜の分野では、皮膜の緻密化による硬度改善を意図して、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) や金属窒化物への適用が検討されてきた^{4)~9)}。

DLC 皮膜は高硬度、低摩擦係数を有し、表面平滑性に優れるとともに、化学的安定性、可視光や赤外線に対する透過性、電気抵抗の制御性といった多くの特徴をもつことから、切削工具、金型、摺動機械部品用の耐摩耗保護皮膜から、電子機器、光学部品までの幅広い分野での利用が期待されている。しかし、膜応力が非常に大きいことにより皮膜の密着性に起因した耐久性に根本的な問題を有し、超薄膜で使用される磁気ヘッドの保護皮膜

への適用を除くと、期待ほど実用化が進んでいない。とくに一般の摺動部品用途に適用するには、信頼性に乏しいのが現状である。

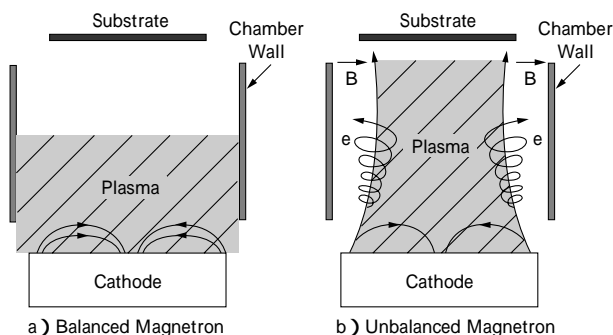
DLC 皮膜の形成方法としては、プラズマ CVD 法¹⁰⁾、イオンビーム蒸着法¹¹⁾、陰極アーク蒸着法¹²⁾など様々な手法が提案されているが、本報告ではバイアス電圧による幅広い膜質制御が可能で、水素フリーの硬質 DLC 皮膜を形成でき、密着性確保のための中間層形成も容易な、UBM スパッタ法により形成した DLC 皮膜の特性を検討した。

1. UBM スパッタリング

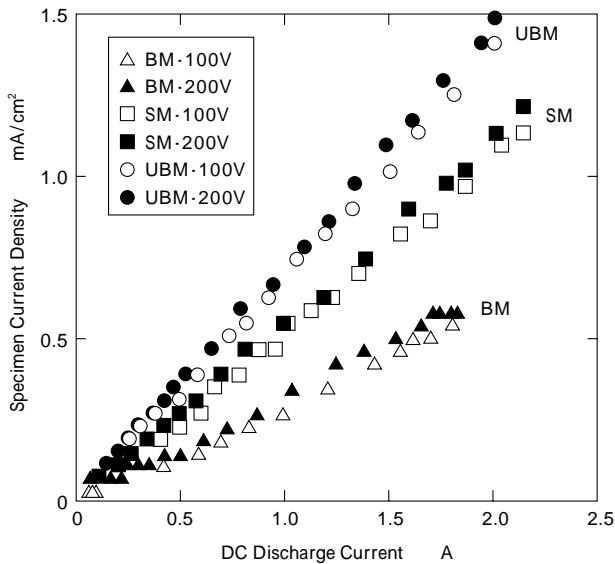
マグネトロンスパッタリングにもちいるスパッタ蒸発源の概念図を第 1 図に示す。従来型マグネトロンスパッタリング源 a) では磁場を形成する外側磁極と内側磁極の磁石強度がほぼ同じであるため、外側磁極と内側磁極の間で閉じた平衡磁場となり、発生したプラズマはほとんどターゲット近傍のみに存在し、基材方向への拡散は少なくなる。これは半導体向けなどイオン照射を極力抑える必要がある用途では望ましい状態であり、従来はプラズマをよりターゲット表面に張り付かせる方向が検討されていた。

いっぽう、工具分野向けをはじめとした硬質耐摩耗皮膜の形成においては、より高エネルギーのイオンをもちいて皮膜を形成するイオンプレーティング法の適用が盛んであることから、マグネトロンスパッタリングにおいてもより積極的にイオン照射を利用する試みがなされ、その一つとして UBM スパッタリングが提案された。UBM スパッタ源では、第 1 図 b) に示すように、外側磁極と内側磁極のバランスを意図的に崩し、非平衡磁場とすることで、外側磁極からの磁力線の一部が基材側まで伸び、ターゲット近傍に収束していたプラズマの一部が磁力線に沿って基材近傍まで拡散しやすくなる。その結果、皮膜形成中に基材に照射される Ar イオン量を増大させることができる。

UBM スパッタ源の特性の一例として、6 インチ径スパッタ源 (ターゲット: カーボン) において、各種の内



第 1 図 マグネトロンスパッタ源の概念図
Fig. 1 Model of magnetron sputtering source



第2図 スパッタ蒸発源の磁場配置と基板イオン電流特性
Fig. 2 Ion current density of substrate for magnet configurations

側磁石 外側磁石の組合せ (BM: フェライト-フェライト, SM: SmCo - SmCo, UBM: フェライト-SmCo) にて, 基材に流入するイオン電流密度を測定した結果を第2図に示す。UBM型スパッタ源では, 1.5mA/cm²程度の高いイオン電流密度がえられた。

2. DLC 皮膜の形成および評価方法

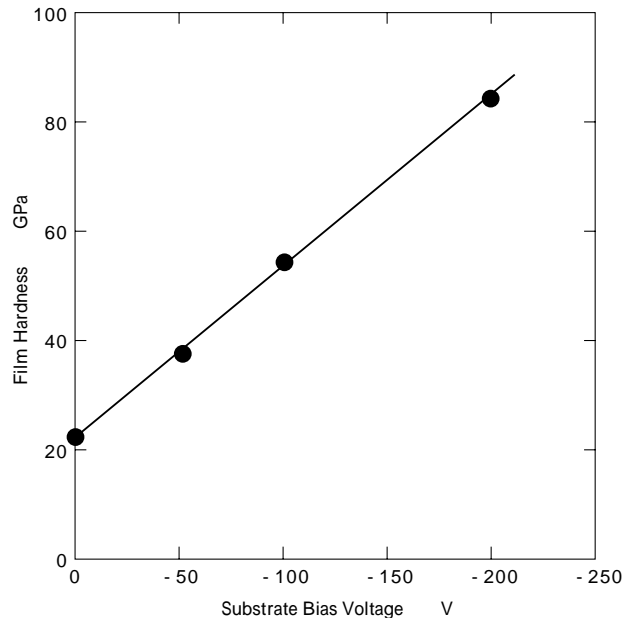
6インチ径 UBM スパッタ源をもちい, Ar ガスのみの雰囲気中で, 厚さ 0.3~5μm の水素フリー DLC 膜を作製した。基材には超硬合金, サファイア, Si ウエーハなどを特性評価内容に応じてもちいた。ターゲット/基板間距離は 55mm, Ar ガス圧は 0.4Pa, 投入 DC 電力は約 5.7W/cm² にて, 成膜速度は 30nm/min であった。基板バイアス電圧は 0~-200V の範囲で印加し, 膜質を制御した。また密着度を高める中間層として, DLC 成膜に先立って基材上に W 密着層 (膜厚 50nm) および W と C の組成を連続的に変化させた W-C 傾斜組成層 (膜厚 200nm) をスパッタリングにて形成したが, 比較材として, W を Ti に置き換えた Ti/Ti-C 傾斜中間層をもつ DLC コーティング皮膜も同様に形成した。

膜質の評価として, TEM, RBS, ラマン分光分析により微細構造, 密度, 化学的結合状態を調べた。DLC の薄膜硬度は, 超硬基板上に成膜した膜厚 1μm 以上の DLC に対してナノインデントにより荷重 500mg, 負荷速度 50mg/s で測定をおこない, 塑性変形硬度を評価した。膜応力はサファイアもしくは Si 基板に約 300nm 成膜した DLC において, レーザをもちいた基板曲率法により評価した。密着性は LEVETEST スクラッチ試験機をもちい, 超硬基板上に形成した膜厚 1μm 以上の DLC を評価し, 臨界荷重は光学顕微鏡観察により決定した。

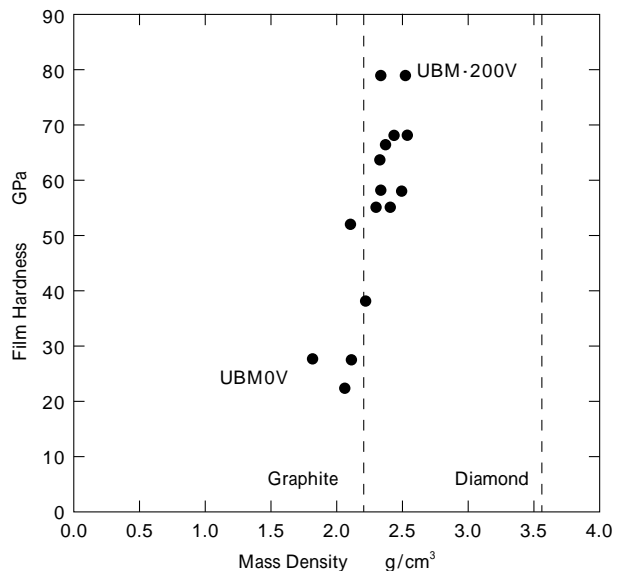
3. DLC 皮膜特性評価結果と考察

3.1 皮膜硬度

硬質皮膜としての DLC 形成には基板へのイオン衝撃が必要であると一般的に認識されている¹³⁾。第3図に



第3図 バイアス電圧と DLC 皮膜硬度の関係
Fig. 3 Film hardness of DLC film as a function of bias voltage

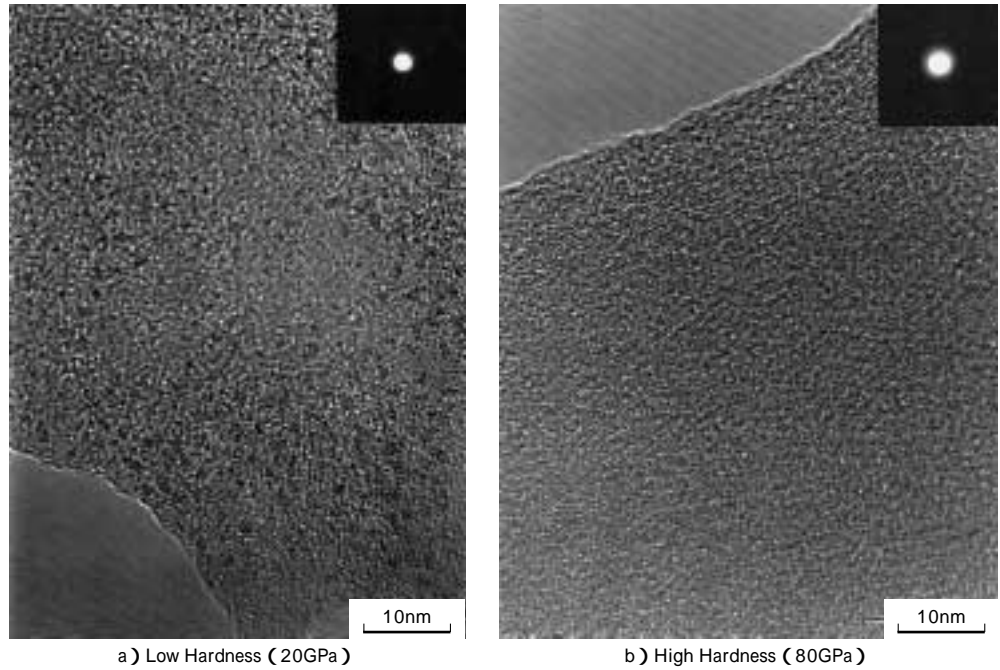


第4図 DLC 皮膜の硬度と密度の関係
Fig. 4 Relationship between hardness and mass density of DLC film

DLC 皮膜硬度と基板バイアス電圧との関係を示す。バイアス電圧の増加とともに, 硬度は平均約 20GPa から約 80GPa に直線的に増加し, UBM スパッタリングにおけるイオンアシスト効果が確認された。

また, 第4図には DLC 皮膜の硬度と密度の関係を示す。DLC 密度は 2.0~2.7g/cm³ の範囲にあり, 密度が高くなると硬度も増加した。グラファイトおよびダイヤモンドの密度はそれぞれ 2.3 および 3.5 程度であり, 高硬度 DLC においても密度としてはグラファイトの領域にあった。

次に第5図 a), b) に硬度の異なる 2 種類の DLC 皮膜の高分解能 TEM 像を示す。低硬度 (約 20GPa) の DLC 膜にはグラファイト結晶の c 面に対応した格子像が渦巻き状に観察され, グラファイトクラスタが島状に分布しているのが認められた。これに対して, 高硬度 (約 80



第5図 DLC 皮膜の高分解能 TEM 像
Fig. 5 High resolution TEM micrographs of DLC film

GPa) の DLC 皮膜では明確な格子像はえられず、成膜時のイオン照射効果によりクラスターサイズが数程度以下まで微細化されたと考えられる。

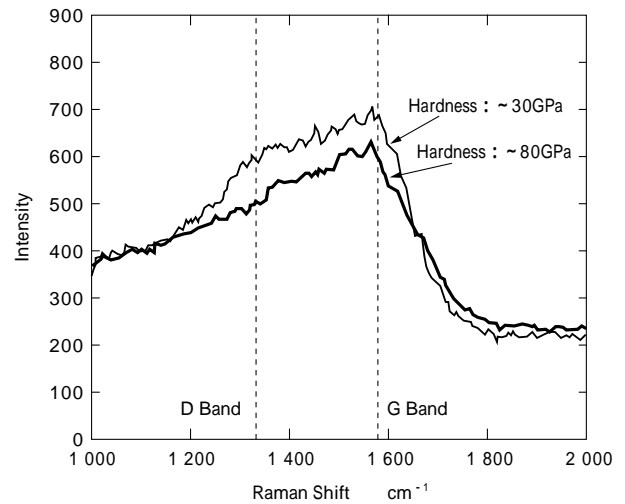
さらに第6図に硬度の異なる DLC 皮膜のラマン分光プロファイルを示す。いずれもアモルファスカーボン特有のブロードなプロファイルを呈し、顕著な硬度変化に対応したプロファイルの特徴は認められなかった。

DLC の硬度変化の要因として、皮膜中のダイヤモンド (sp^3) 結合とグラファイト (sp^2) 結合の比率による解釈がおこなわれ、ラマン分光によるピーク強度比較 $I(D)/I(G)$ が一般的にもちいられてきた。しかし、上記 TEM 観察およびラマン分光による検討結果から、UBM 法による DLC 皮膜の高硬度化については、 sp^3 結合と sp^2 結合による化学的結合性からの解釈よりも、グラファイトクラスタの存在形態に起因した、組織的、構造的な因子が支配的と推定される。すなわち、グラファイトクラスタがより微細化され規則性がなくなり、滑りやすい c 面が消滅することで DLC 皮膜は高硬度化しているものと解釈される。

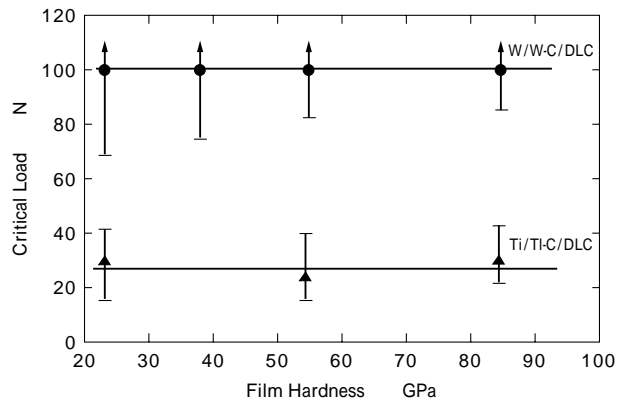
3.2 密着性

DLC 皮膜において剥離などの密着性不良は本質的に DLC 成膜時に発生する固有膜応力に起因するため、密着性改善には、薄膜応力制御や、異種界面強度の改善、および基材の剛性がとくに重視される。膜応力制御としては、DLC をバッファ層とともに多層膜化する方法¹⁴⁾ や、傾斜組成をもつ中間層をもちいる方法¹⁵⁾ などが提案され、とくに厚膜化する場合に有効であることが指摘されている。また、界面強度の改善にはプリボンパードや表面酸化膜の還元除去などによる表面清浄化による界面反応の促進や、成膜時の基材温度を高温にしたり、適当な元素をあらかじめ表面に打ち込むことで界面におけるミキシング効果を期待する処理や、もしくは Ti, Cr, W, Si などの中間層をもちいることがおこなわれている。

本研究では超硬基材への高硬度 DLC 皮膜形成におい



第6図 DLC 皮膜のラマン分光プロファイル
Fig. 6 Raman profile of DLC film with different hardness



第7図 各種硬度の DLC 皮膜の密着性
Fig. 7 Adhesive strength of DLC film with various level of hardness

て、中間層の機械的特性に注目し、基材/W/W-C 傾斜組成層/DLC なる積層構造を作ることによって密着性改善をおこなった。第7図に、硬度を変化させた DLC 皮膜 $1\mu\text{m}$ を表面層として、W/W-C 中間層と Ti/Ti-C 中間層をもちいた場合のそれぞれの密着力を示す。測定は5サン

ブル以上に対して、各5回以上のスクラッチテストを実施した。図中の および は平均値を表す。

DLCの皮膜硬度によらず、W系中間層をもちいた場合には平均で100Nを越える密着力がえられ、Ti系の中間層をもちいた場合には約30N程度にとどまった。W系中間層をもちいた場合には、スクラッチテストにおける基材の変形に対し、DLCおよび中間層ともにフレキシブルに変形し、クラックなどの欠陥は認められないのに対し、Ti系中間層をもちいた場合にはTiC形成領域においてクラックの伝播が認められ、組成分析によりこの部分が傾斜層中のTiC形成層に対応することが確認された¹⁶⁾。

W系の場合には傾斜層全体がほぼアモルファスとなるのに対して、Ti系の場合には一部にTiCの化合物結晶層が形成され、TiC層が破壊することで、皮膜全体の剥離を引き起こし、密着性の大きな違いを生じたと考えられる¹⁶⁾。中間層としての傾斜組成層は密着性改善に有効であるが、傾斜層中に脆性な化合物層を生じるような構造では、脆性層が剥離の起点となり密着性を劣化させる可能性があることを示唆している。超硬合金基材に対しては、本実験でもちいたようなW系傾斜中間層を形成することで、薄膜硬度50GPaを越える硬質DLC皮膜まで十分な密着性を確保でき、3~5 μ mの厚膜も可能である。

しかし、DLC皮膜の密着性については、あらゆる基材に対応できるオールマイティな解決は困難と考えられ、皮膜応力と中間層の特性、各界面強度、基材の剛性などのバランスで皮膜構造全体を設計する必要があると考えられる。

むすび=UBMスパッタリングにより形成したDLC皮膜の硬度、密着性について検討した。硬度は幅広い範囲で制御可能であるとともに、高バイアス電圧印加時は、

UBMの特徴であるイオンアシスト効果により、非常に高硬度DLC皮膜を形成できた。また、W系傾斜中間層をもちいることで、超硬基材では高硬度DLC皮膜でも高密着性がえられ、本研究によるDLC皮膜は硬質摺動膜として、実用に耐えうる耐久性を有すると考えられる。今後はDLC皮膜のもう一つの特徴である摺動特性について、形成条件との相関を検討するとともに、機械部品用途などでの実装状態での信頼性評価を進め、実用化を図っていききたい。

参 考 文 献

- 1) B. Window et al. : J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) p.196.
- 2) B. Window et al. : J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) p.453.
- 3) B. Window et al. : J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) p.504.
- 4) B. Window et al. : J. Vac. Sci. Technol., A8 (1990) p.1277.
- 5) K. Nakashima et al. : Proc. of Dry Process Symposium, (1989) p.158.
- 6) S. Kadlec et al. : Surface and Coatings Technol., 39/40 (1989) p.487.
- 7) S-D Seo et al. : J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995) p.2856.
- 8) A. A. Voevodin et al. : Surface and Coatings Technol., 73 (1995) p.185.
- 9) X. T. Zeng : J. Vac. Sci. Technol., A17 (1999) p.1991.
- 10) J. Suzuki et al. : Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) p.L1218.
- 11) V. Palshin et al. : Thin Solid Films, 270 (1995) p.165.
- 12) G. Pharr et al. : Appl. Phys. Lett., 68 (1996) p.779.
- 13) P. Koidl et al. : Mater. Sci. Forum, 52/53 (1989) p.41.
- 14) たとえば公開特許 平5 - 65625.
- 15) A. Voevodinet al. : Thin Solid Films, 298 (1997) p.107.
- 16) E. Iwamura et al. : Proc. 2nd Inter. Conf. on Advanced Mater. Development and Performance ,(Tokushima, 1999) p.83.