

離型性を重視したダイヤモンドライクカーボン薄膜に関する研究

黒河内昭夫* 和田健太郎* 西口 晃** 藤原眞二** 今野芳則**

Study on Improvement of Release Ability of Diamond-Like Carbon (DLC) Thin Films

KUROKOUCHI Akio*, WADA Kentaro*, NISHIGUCHI Akira**,
FUJIWARA Shinji**, KONNO Yoshinori**

抄録

金型用DLC膜の離型性向上を目的としてフッ素含有DLC薄膜の作製を試みた。原料に $C_6F_xH_{6-x}$ ($x=1\sim 6$) で表されるベンゼン環の水素の一部または全てをフッ素に置換したフッ化ベンゼンを用いることによりフッ素含有DLC薄膜の作製に成功した。作製したDLC薄膜のフッ素含有量、硬度、接触角、摩擦係数及びラマンスペクトルの測定を行った。その結果、得られた薄膜はアモルファスカーボンであり、原料を選択することでフッ素含有量、硬度、接触角をコントロールできることがわかった。

キーワード：DLC，イオン化蒸着法，フッ素，接触角，硬度，摩擦係数

1 はじめに

金型・工具・電気電子製品などのコーティングや表面保護膜としてダイヤモンドライクカーボン（以下「DLC」）膜の利用範囲が広がっており、今後も需要が伸びると考えられる¹⁾。また、DLC膜は各種様々な成膜方法で作製されており、この業種の競争も激しくなっている。今後、DLC膜に対してさらなる機能が求められることが予想される。そのうちのひとつとして樹脂系金型における離型性の向上が挙げられる。金型の離型性を向上させることができれば生産効率の大幅な改善が期待できる。離型性を向上させるには表面エネルギーを低下させることが重要である。低い表面エネルギーを持つにはPTFEに代表されるようにフッ素を含むことが有効であることが知られている²⁾。そこで本研究ではDLC薄膜にフッ素を含有させることにより表面エネルギーを下げ、DLC薄膜の離型性を向上させることを目的として実験を行った。

* 材料技術部

** ナノテック株式会社

2 実験方法

2.1 イオン化蒸着法

イオン化蒸着法とはフィラメント（材質:Ta）に電流を流し加熱させ、放出した熱電子を利用して、チャンバ内に導入した原料ガスをアノードに電圧をかけて分解・イオン化させ、バイアス電圧を付与した基板にイオン化された粒子を堆積して成膜する方法である³⁾。（図1）DLCの成膜にはベンゼンなどの芳香族炭化水素を減圧し気化したガスを使用する。特徴として成膜速度が比較的速く、均質で密着性に優れた薄膜を成膜することなどが挙げられる。

2.2 実験

実験はマルチ PVD コーティング装置（ナノテック製 DASH330）を用いて行った。

基板は鏡面仕上げした超硬（WC-Co）を用い、成膜する前に表面の洗浄としてアルゴンガスによるイオンボンバード（Arガス導入後の圧力 1.1×10^{-1} Pa～ 1.7×10^{-1} Pa、アノード電流0.3 A、基

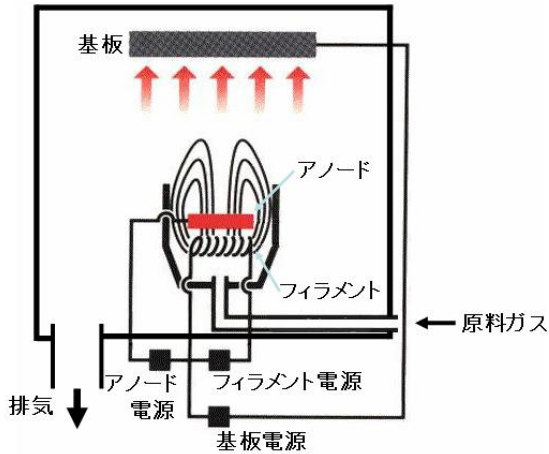


図1 イオン化蒸着法の概略図⁴⁾

板バイアス2.0 kV、フィラメント電流29 A、時間10分)を行い、密着性向上のため中間層としてSiC薄膜を成膜した。(原料ガス：ヘキサメチルジシロキサン、ガス導入後の圧力 2.0×10^{-1} Pa ~ 3.8×10^{-1} Pa、アノード電流 0.5 A、基板バイアス 2.0 kV、フィラメント電流 29 A、時間 20分)

成膜は以下に示す2種類の方法で行った。

①ベンゼンとCF₄ガスの混合比を変化させ導入しアノード電流 0.5 A、基板バイアス 2.0 kV、フィラメント電流 29 Aにて1時間成膜。

②C₆F_xH_{6-x} (x=1~6)で表されるフルオロベンゼンを原料としてアノード電流 0.3 A、基板バイアス 2.0 kV、フィラメント電流 29 A、ガス導入後の圧力 4.6×10^{-1} Pa ~ 6.3×10^{-1} Paにて2時間成膜。

また比較のため原料にベンゼンを用いてDLCの成膜をアノード電流 0.7 A、基板バイアス 2.0 kV、フィラメント電流 29 A、ガス導入後の圧力 4.4×10^{-1} Paにて2時間行った。

2.3 評価方法

表面上のフッ素原子含有量は XPS (KRATOS 社製 AXIS-ULTRA) で求め、濡れ性の評価には接触角度計 (協和界面科学(株)製 FACE 自動接触角度計 CA-VP 型) を用いて静的接触角を測定した。硬度測定はナノインデント (CSM 社製 NANO HARDNESS TESTER) で三角錐型鋭角圧子を用いて押し込み荷重 6 mN にて行った。摩擦係数はボールオンディスク摩擦摩耗試験機 (CSM 社製 TRIBOMETER) を使い、相手材のボ

ールにφ6 mmのSUJ2を用い、回転半径3 mm、回転速度10 cm/s、荷重5Nにておこなった。結晶性の評価はラマンスペクトル (日本分光(株)製 Ventuno21) で行った。

3 結果及び考察

3.1 ベンゼンでの成膜

ベンゼンを原料として成膜した薄膜の硬度は1977 HV、接触角は80.7°、摩擦係数は0.110であった。

3.2 CF₄ガスでの成膜

原料にCF₄ガスを用いる方法に関してはCVD法によって成膜された報告がある⁴⁾。本実験でもこの報告例に基づきCF₄ガスを原料として成膜を行った。しかし、XPSによる評価では膜の表面にフッ素は検出されず、また接触角も68.3°と改善は見られなかった。このことからイオン化蒸着法ではベンゼンとCF₄ガスを原料としてフッ素を含むDLC薄膜を成膜するのは難しいと判断した。これはイオン化蒸着法とCVD法の成膜プロセスの違いによるものと考えられる。CVD法は原料ガスを化学反応させ成膜するのに対し、イオン化蒸着法は原料ガスを分解し、基板の上に堆積させる方法であるためCF₄が分解しにくく膜にフッ素を含むことができなかつたのではないかと考えられる。

3.3 フルオロベンゼンでの成膜

フルオロベンゼンを用いて成膜した薄膜のフッ素含有率と接触角の測定結果を表1に示す。

表1 成膜した薄膜のフッ素含有率及び接触角

原料	F含有率(質量%)	接触角(°)
C ₆ F ₁ H ₅	1.91	85.4
C ₆ F ₂ H ₄	6.62	85.7
C ₆ F ₃ H ₃	15.97	89.6
C ₆ F ₄ H ₂	25.73	85.7
C ₆ F ₅ H ₁	30.08	87.1
C ₆ F ₆	33.73	90.5

どの原料を選択しても薄膜を作製することができ

た。表面上にはフッ素と炭素以外には酸素と窒素がわずかに確認されただけなのでフッ素の含有量は炭素とフッ素の比率をもって次式によって算出した。

$$[F/(F+C)] \times 100 \text{ (質量\%)}$$

F : 薄膜中のFの質量比(%)

C : 薄膜中のCの質量比(%)

ベンゼン環につくFの数に比例してフッ素の含有率も増加した。図2に原料にC₆F₆を使用して成膜したC 1 sのピークを示す。このピークの高エネルギー側にDLC薄膜では見られないブロードなピークがいくつか存在していた。これは炭素がフッ素と結合をすることでフッ素の大きい電気陰性度の影響を受けたためではないかと推察される⁵⁾。この結果より観測されたフッ素は表面上に吸着したものではないと考えられる。接触角もフッ素を含有することによって大きくなり最大で10%の改善をした。これらのことから薄膜表面上にフッ素を含有しそれらが機能して表面エネルギーを低下させていると推察される。

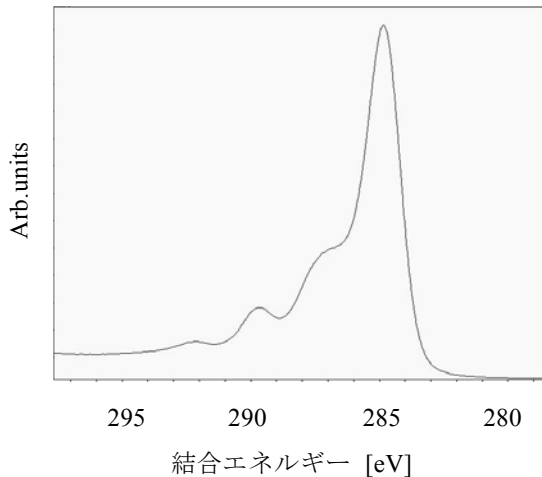


図2 C 1 sのスペクトル

次に薄膜の摩擦係数と硬度の測定結果を表2に示す。摩擦係数は使用した薬品による依存性は無く、DLC薄膜と比較するとやや高い傾向を示した。硬度は原料により異なり、特にC₆F₆を使用して成膜した薄膜はHVで1000以下という結果となった。

表2 成膜した薄膜の摩擦係数及び硬度

原料	摩擦係数	硬度(HV)
C ₆ F ₁ H ₅	0.166	2599
C ₆ F ₂ H ₄	0.149	2637
C ₆ F ₃ H ₃	0.174	2246
C ₆ F ₄ H ₂	0.196	1550
C ₆ F ₅ H ₁	0.267	1064
C ₆ F ₆	0.233	663

C₆F₆を原料に用いた薄膜とベンゼンを用いて成膜した薄膜の押し込み量と荷重曲線のグラフを図3に示す。両者を比較するとC₆F₆を使用して成膜した薄膜の方が押し込み量に対しての戻り量が大きいのことがわかった。この現象はゴムの性質に似ているがなぜそのような機能が発現するのかはまだわかっていない。おそらくフッ素が影響を及ぼしていると考えられるが詳細については今後さらに検討する必要がある。

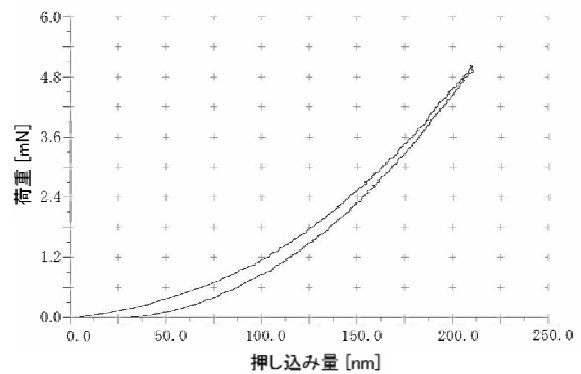
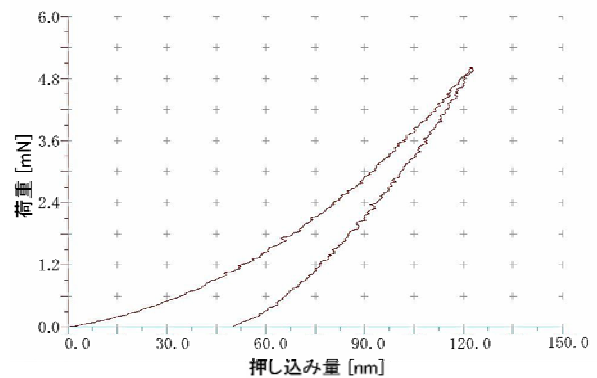


図3 押し込み量, 荷重曲線(上: C₆H₆, 下: C₆F₆)

DLCには硬度や摩擦係数について厳密な規定が存在していない。しかし、その結晶構造は sp^2 結合と sp^3 結合で形成されていることが知られている⁶⁾。ラマン分光法を用いると sp^3 結合からなるダイヤモンドは 1333cm^{-1} 付近に、 sp^2 結合からなるグラファイトは 1580cm^{-1} 付近にシャープなピークを示す。DLC薄膜はその二つのピーク間の 1550cm^{-1} 付近にブロードなピークを示す⁷⁾。本実験で作製した薄膜をラマンスペクトルで測定した(図4)。どの膜にもシャープなピークは存在せず、ブロードなピークのみが観察されたことから得られた薄膜はDLCであるということが出来る。

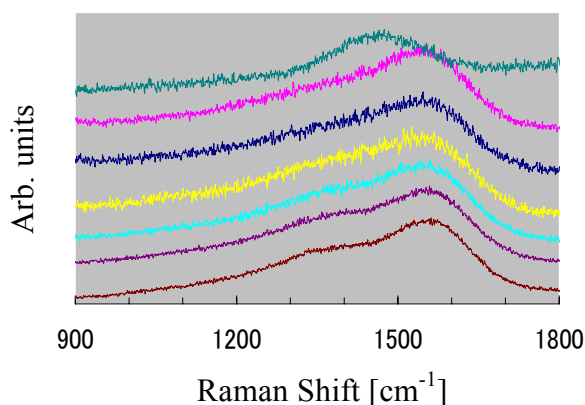


図4 ラマン分光スペクトル

(原料は上から C_6H_6 、 $C_6F_1H_5$ 、 $C_6F_2H_4$ 、 $C_6F_3H_3$ 、 $C_6F_4H_2$ 、 $C_6F_5H_1$ 、 C_6F_6)

4 まとめ

原料にフルオロベンゼンを使うことによってフッ素を含むDLC薄膜を作製することに成功した。薄膜中のフッ素含有率と硬度は原料に依存することがわかった(図5)。今後は他のフッ素を含む薬品を用いての成膜条件の探索や、実際に金型へ成膜して金型用薄膜として機能するかを検証していく必要がある。また、原料を選択することによりフッ素の含有量、接触角、硬度をコントロールすることが出来ることがわかった。これらの性質に加えさらに電気的特性や光学的特性を解明することで金型以外の分野においても応用が期待できるのではないかと考えられる。

なお本研究の成果に関して新規性及び進歩性が

あると判断したため特許の出願を行った⁸⁾。

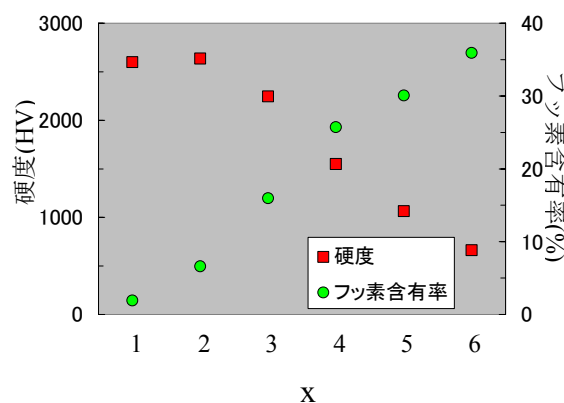


図5 原料($C_6F_xH_{6-x}$)とフッ素含有率, 硬度の関係

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました竹内貞雄日本工業大学助教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 高井治: NEW DIAMOND, オーム社, **16**, 4(2000) 15
- 2) 岩澤康裕, 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 辻井薫: 界面ハンドブック, (株)エヌ・ティー・エス, (2001) 894
- 3) ナノテック株式会社, 中森秀樹: イオン源およびこのイオン源を備えたダイヤモンドライクカーボン薄膜製造装置, 特公平08-026456
- 4) ナノテックホームページ, http://www.nanotec-jp.com/www_newjp/coate02.html, 2006.4.20
- 5) 林亨, 天野富大, 増田淳, 横道治男: 低誘電率フッ素化アモルファスカーボンの作製, 電子情報通信学会技術研究報告, **97**, 100(1997) 1
- 6) 三好和寿: 月刊トライボロジー, 新樹社, 175(2002) 46
- 7) 権田俊一: 21世紀版薄膜作製応用ハンドブック, (株)エヌ・ティー・エス, (2003) 1324
- 8) 黒河内昭夫, 和田健太郎, ナノテック株式会社: フッ素化ダイヤモンドライクカーボン薄膜の製造方法およびそれにより得られたフッ素化ダイヤモンドライクカーボン薄膜, 特願2006-033447