

成膜時のガスの滞在時間が及ぼす DLC 薄膜の膜質およびトライボロジー特性への影響

Structural and tribological investigation of diamond-like carbon coatings fabricated with varying gas residence time

岐阜大・工（院）*三島 汰斗 岐阜大・工（院）*伊藤 千夏

岐阜大・工（正）上坂 裕之 岐阜大・（正）裴 水旼

Taito Mishima*, Chinatsu Ito*, Hiroyuki Kousaka*, Su-Min Bae*

*Gifu University

1. 緒言

近年、温室効果ガスの排出削減や回収などの取り組みが積極的に進められているため、今後はあらゆる工業生産で製造過程においても原料に無駄がないことや消費電力が低いことなど、環境負荷が低いことと高品質の両立が強く求められる。そこで DLC(Diamond-Like Carbon)の加工技術のひとつである PECVD(Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition)法では原料にメタンやアセチレンなどの炭化水素ガスが使用される。これらのガスを効率よく利用することができれば環境負荷低減に貢献することができる。そこで本研究では、メタンガスを原料とし、メタン排出率低減を目的とした。ここで、メタンの排気率は容器に流入するメタンの流量を Q_{in} 、容器内で使用されずに排気される流量を Q_{out} として以下の式で表される。

$$\frac{Q_{out}}{Q_{in}} \quad (1)$$

メタン排出率低減を達成するために、滞在時間 τ という考え方をを用いた。容器の体積 V [m^3]、原料ガスの流量 Q_1 [$Pa \cdot m^3/s$]、排気速度 S_1 [m^3/s]、圧力を p_0 [Pa] とすると、滞在時間 τ [s] は以下のように表すことができる。

$$\tau = \frac{V}{S_1} = \frac{Vp_0}{Q_1} \quad (2)$$

本研究では(2)式のそれぞれの変数を V : 成膜装置の体積、 Q_1 : メタン流量、 p_0 : メタン分圧とすることでメタンの滞在時間を求めることができる。これを用いて滞在時間を増加させることでメタン排出率の低減を目指した。また、PECVD 法は成膜条件によって膜質が決まるため、それぞれの膜に関して膜質・トライボロジー特性の調査も行った。

2. 実験方法及び実験装置

2.1 成膜装置及び成膜条件

本研究では、Fig.1 に示す 3 つの体積の異なる成膜装置で成膜を行った。いずれも装置内のガス組成を観察する残留ガスモニターという機器を設置している。試験片には直径 50 mm、厚さ 0.35 mm のシリコンウェハを使用した。今回は Fig.1(a)では滞在時間 0.71 s, 37 s, Fig.1(b)では 1 s, 31 s, 69 s, Fig.1(c)では 0.71 s, 1.9 s の試験片をそれぞれ成膜した。

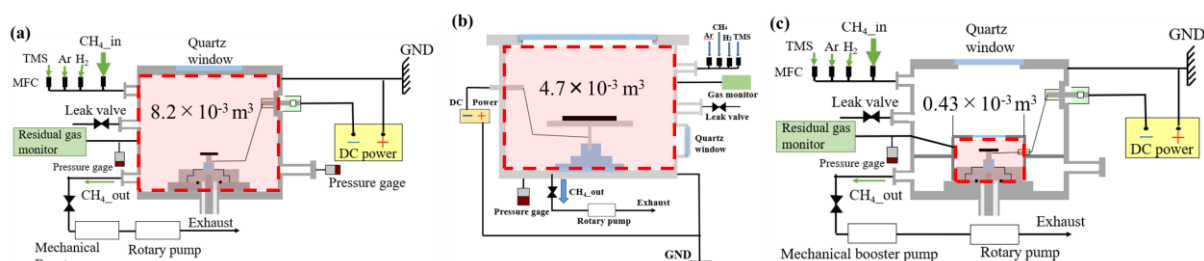


Fig.1 Deposition apparatus with different size of vacuum chamber: (a) Large, (b) Medium, and (c) Small chamber.

2.2 摩擦試験機及び試験条件

Ball-on Disk 摩擦試験装置の概略図を Fig.2 に示す。ベースオイルである PAO4 を使用した油潤滑環境下で、Ball 試験片には直径 3 mm の ZrO_2 球を使用した。これはトライボケミカル反応による影響をなくし、膜自体の性能を評価するためである。また試験条件は、荷重約 3 N、回転半径 1.5 mm で 5 時間試験し、60,000 cycle 滑らせた。これはある程度の摩耗量を出して比較するために、面圧が 1 GPa 以上という比較的厳しい条件になるように荷重を設定し、長い時間試験を行った。この試験を Fig.1(b)で成膜した 1 s, 31 s, 69 s それ

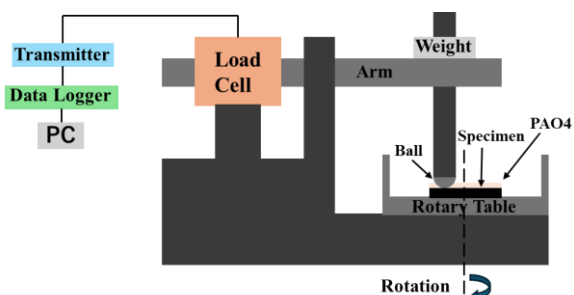


Fig.2 Schematic ball-on disk friction test.

それぞれの滞在時間の膜で行い、試験時の摩擦係数測定、試験後に光学顕微鏡（オリンパス株式会社、BX53M）による摩耗痕観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 成膜結果

Figure 3 に各成膜装置の滞在時間とメタン排出率の関係を示す。どの成膜装置でも滞在時間が増加するとメタン排出率が減少するという結果が得られた。また、同じ滞在時間でも成膜装置の体積が小さいものほどメタン排出率が低くなるという傾向も見られる。成膜装置の体積が小さくなるとプラズマが発生していない無駄な空間が減少する。これにより、メタンがプラズマ発生領域に滞在する時間が増加し、より多くのメタンがイオンになったため、メタン排出率が大きく減少したと考えられる。

3.2 摩擦試験結果

Figure 4 に各滞在時間と、比較対象として Plasma-Based Ion Implantation (PBII)で成膜した a-C:H 膜の摩擦試験結果と摩耗痕の写真を示す。摩擦係数を比較すると、どの膜も 0.1~0.11 程度と大きな変化はないことがわかる。次に摩耗痕を比較すると、Ball 側、Disk 側ともに滞在時間が増加すると摩耗量が増加し、柔らかくなっているように見える。こうなった理由は、成膜時の圧力が原因だと考えている。高滞在時間の成膜条件はガス流量が少なく、圧力が高くなっている。成膜時の圧力が高くなると、ガス密度が高くなり、成膜されるイオンが基盤ほかのイオンや中性ガスと衝突する回数が増える。これにより、イオンが消費するエネルギーが増え、基盤に到達するころには低エネルギーとなっている²⁾。イオンの持つエネルギーが低くなると、 sp^3 結合を形成するのに必要なエネルギーを下回り、 sp^3 を形成できなくなり、 sp^2 結合の割合が増加する。これにより、高滞在時間の膜は比較的柔らかくなってしまっているのではないかと考えている。これを確かめるため、今後は摩耗量測定、硬さ試験、ラマン分光分析による膜の構造の測定を行う必要がある。

4. 結言

本研究では、先行研究とは異なった装置で各滞在時間の DLC 膜を成膜した際のメタン排出率を測定し、それぞれの膜の摩擦試験を行い、トライボロジー特性を評価した。その結果を以下に示す。

- メタン排出率は滞在時間が増加するとメタン排出率が減少した。また、成膜装置が小さいほどメタンは移出率が減少するという結果も得られた。
- 摩擦試験結果、4 つのどの膜も摩擦係数は 0.1~0.11 程度と、大きな変化は見られなかった。
- 摩耗痕を比較すると、滞在時間が短い膜より長い膜のほうが摩耗量が多いように見える。

文献

- 1) 菅井秀郎, 村上和夫, “インターユニバーシティ プラズマエレクトロニクス”, 株式会社オーム社, (2017) pp. 53-54.
- 2) E.C. Oliveira, S.A. Cruz & P.H.L. Aguiar: Effect of PECVD deposition parameters on the DLC/PLC composition of a-C:H thin film, J. Braz. Chem. Soc, 23, 9 (2012)1657-1662

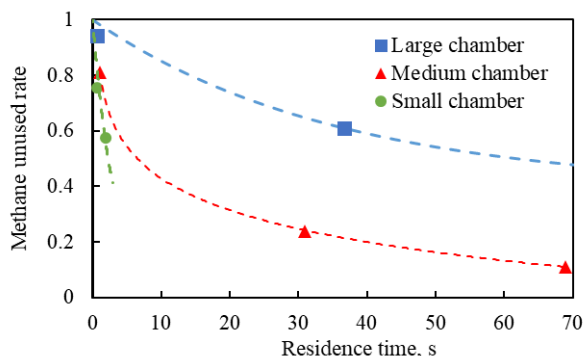


Fig.3 Methane unused rate according to residence time in different size of vacuum chamber.

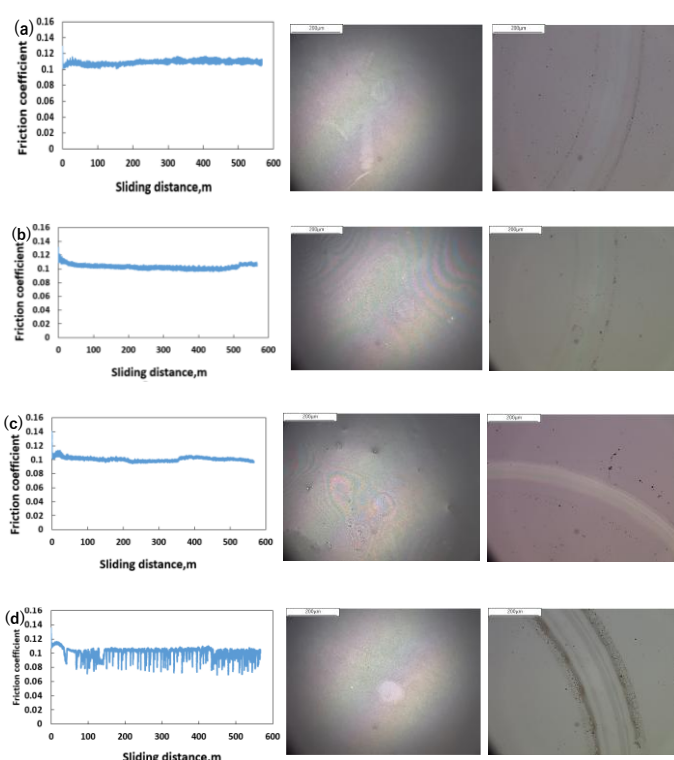


Fig. 4 The coefficients of friction and the corresponding optical images of the wear scar: (a) residence time 1s, (b) 31s, (c) 69s, and (d)a-C:H films deposited by PBII.