炭化水素の放電分解による炭素膜被覆

Reactive Glow Discharge Deposition of Carbon from Hydrocarbon

高 橋 善 和 *

Yoshikazu Takahashi

耐薬品性、耐摩耗性にすぐれた硬い保護膜として、新しい材料となりつつある炭素薄膜の作成法について解説する。

1. はじめに

炭素はその構造上、無定形（アモルファス）炭素、黒鉛（グラファイト）、ダイヤモンドなどに分類される。薄膜状の炭素も各種の構造をとることから最近、多方面で研究がなされている。

ここに紹介するのは炭化水素（ CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_6 、 C_6H_6 など）の放電分解による炭素膜の形成についてであるが、炭素膜の形成方法としては他に、カーボン電極間のアーク放電、レーザー蒸着⁽¹⁾、電子ビーム蒸着、スパッタリング⁽²⁾などがある。

炭化水素の放電分解（プラズマ蒸着）は他の方法と比較して

- ① 厚膜（ $\sim 100\ \mu\text{m}$ ）を比較的容易に形成出来る。
- ② 円筒などの内面被覆が可能。
- ③ 膜厚分布の均一性が良い。
- ④ 得られる薄膜の硬度が高い（ビッカース硬度 ~ 2500 ；ダイヤモンド ~ 7000 ，ステンレス〔SUS 304〕 ~ 300 ）
- ⑤ 光学的に透明から黒色まで可変である。
- ⑥ 炭素薄膜の電気抵抗は $10^4 \sim 10^{15}\ \Omega\text{cm}$ と巾広

い値をとる。

など種々な特徴を持っている。

2. 炭素膜形成装置

プラズマ蒸着の基本的な装置の模式図を図 1 に示した。ガス導入口は二つあり、一つは炭化水素ガス導入用、他はアルゴン（Ar）ガス導入用である。アルゴンガスは、基板（被蒸着物）のイオンボンバード洗浄の際に使用される。また、放電効率をあげて炭化水素の分解を促進するために、炭化水素ガスと併用して使用される事もある。

真空槽内に導入されたガス流束はバッフル板に衝突し、反射して基板面に均一に入射する様に配慮する必要がある。ここでは真空槽の上蓋フランジをバッフルとして利用している。これはプラズマ蒸着で膜厚分布を均一にする一つの要因でもある。

皮膜の付着効率及び付着強度を上げるために、基板には負の直流高電圧（ $\sim 5\ \text{KV}$ ）を印加する。基板が金属の様な導電体の場合は、基板に直接直流高電圧を印加出来るが、ガラスの様な絶縁体の場合には直接電圧を印加出来ない。そのため基板

*日本真空技術㈱ 超材料研究所 PVD 研究室
〒289-12 千葉県山武郡山武町横田 523
☎ 04758-9-0131

*ULVAC Corporation
Institute for Super Materials
523, Yokota, Sanbu-cho, Sanbu-gun,
Chiba Prefecture

の周囲 2～3 cm をメッシュで囲み、このメッシュに直流高電圧を印加するか或いは高周波電圧を印加する。

直流高電圧のかわりに高周波（～13.56 MHz）電界を利用したプラズマ蒸着システム⁽³⁾を図2に示した。高周波によるプラズマ蒸着では放電効率が高いことと、セラミックなどに対しても電圧がかかるなどの特色を有している。

排気系には油拡散ポンプと油回転ポンプの組合せを使用する。ガス流量を多くとる時は、主ポンプに拡散エジェクターポンプを用いるか、或いは補助ポンプにエジェクターポンプまたはメカニカルブースターポンプを用いる。拡散ポンプ油としては耐熱性、耐酸化性などに優れているシリコン系のものが多く使用されている。

3. 炭素薄膜の形成

図3にプラズマ蒸着による炭素薄膜の作製のフ

図2 高周波を利用したシステム

ローチャートを示した。

あらかじめ電解研磨、超音波洗浄、蒸気洗浄などにより洗浄した基板を蒸着装置の基板ホルダーに取付ける。この実験では次のような条件で行った。10⁻⁶ Torr (≒10⁻⁴ Pa) 程度まで排気した後、基板を 150～300℃ に加熱して約2時間脱ガスを行う。これは基板に付着或いは吸蔵されている

水分や有機物を除去するためである。

次に装置内の圧力を 10⁻⁵ Torr (≒10⁻³ Pa) に維持出来るところまで主バルブを絞った後、アルゴンガスを導入する。アルゴンガス圧力を 0.05 Torr (≒7 Pa) 付近に保った後、基板に直流高電圧（～2 KV）或いは高周波電圧を印加して真空槽内にアルゴンガスのグロー放電（プラズマ）を発生させる。

プラズマ中の Ar⁺ イオンは負の高電圧を印加した基板に衝突し、基板面に付着している汚れなどを叩き出し、表面の清浄化が行われる。これがアルゴンイオンボンバード洗浄である。

この操作を数分～10分行った後、アルゴンガスの導入を止めバルブを絞ったままで十分に排気した後、炭化水素ガス（ここではアセチレン (C₂H₂) ガスを例にとる）を 0.05～0.07 Torr (7～9 Pa) 導入する。アルゴンイオンボンバードの場合と同様に、基板に 1～

図1 プラズマ蒸着模式図

図3 プラズマ蒸着のフローチャート

5 KV の負の高電圧を印加すると真空槽内にアセチレンプラズマが発生する。このプラズマによってアセチレンが分解し、炭素膜が基板表面に析出する。

炭素膜の析出速度は、後述する様に種々の条件によって変化するが、およそ数100 Å/分 程度である。任意の膜厚に達した後、アセチレンの導入を停止し、高電圧の印加を停止すると共に主バルブを全開する。蒸着直後はプラズマの影響で基板温度が高くなっているため30～60分間真空中で放冷する。最後に主バルブを閉じて真空槽内に乾燥チッ素ガスまたは乾燥空気を導入して基板を取り出す。以上がプラズマ蒸着のプロセスである。

こうして得られた炭素膜は、ビッカース硬度が2300～2500 とかなり硬く、化学的に安定でほとんどの薬品に侵されない。写真1はモリブデン基板に析出した炭素膜（厚さ20ミクロン）の破断面の走査型電子顕微鏡写真である。緻密な膜が形成されていることがわかる。

4. 蒸着条件と膜質の関係

プラズマ蒸着は、放電による分解反応を利用したものであることから炭素膜の析出速度は放電中の電流密度（単位の基板に流れる電流量）と関係があることは十分に考えられる。図4はプラズマ蒸着中の放電電流密度に対する炭素膜の析出速度の関係を示したものである。

放電中のアセチレン圧力が0.02～0.07 Torr（3～9 Pa）の範囲内では、放電電流密度と炭素膜析出速度（ R_{dep} ）は比例関係にあることがわかる。つまり放電電流密度の増加と共に炭素膜の析出速度は大きくなる。

放電電流密度を大きくする手段としては、アセチレンガス圧力を高くするか、或いは放電電圧を高くすることが考えられる。アセチレン圧力（ P_{AC} ）を高くした場合の P_{AC} と R_{dep} の関係を図5に示した。図5は単位放電電流密度（1 mA/cm²）に換算した炭素膜の析出速度とアセチレン圧力の関係を示している。アセチレン圧力が0.07～0.08 Torr（9～10 Pa）付近で急に析出速度が大きくなることがわかる。

この原因は未反応のアセチレン分子や中間生成物（ $-CH_2-$ 、 $H-C \equiv C-$ 等）の混入によるもので、このことは析出した膜の赤外吸光スペクトル分析により確認されたものである。アセチレン圧力が、0.45 Torr（60 Pa）付近で析出した膜はポリ

写真1 炭素膜の顕微鏡写真

図4 放電電流密度と炭素膜析出速度の関係

図5 アセチレン圧力と析出速度の関係

エチレンに近い構造である。

炭素膜の析出速度は導入する炭化水素ガスの種類によっても変化する。メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6)、プロパン (C_3H_8)、ブタン (C_4H_{10}) などのガスについて導入圧力、印加電圧等を一定にしてプラズマ蒸着を行うと炭素膜の析出速度はそれぞれの分子に含まれる炭素の量にほぼ比例しおよそ 1 : 2 : 3 : 4 の割合となる。⁽³⁾

炭素膜の電気抵抗も蒸着条件（基板温度、導入ガス圧力）によって大きく変化する。アセチレンガスから析出した炭素膜の場合、基板温度が低い程電気抵抗は大きく、基板温度が一定のときはアセチレン圧力が高い程電気抵抗が大きくなる傾向がある。これは析出膜に混入した未反応のアセチレン分子や中間生成物の影響と思われる。

また炭素膜はスイッチング特性⁽⁴⁾を示し、炭素膜に高電圧（～数 KV）を印加すると電気抵抗が小さくなる。低電圧（数 V）に対して絶縁体に近い炭素膜がプラズマ蒸着で安定した析出速度を示すのはこのスイッチング特性によるものである。

5. 炭素膜の熱的性質

2で述べた方法で得られた炭素膜について熱的性質を調べるために N_2 ガス中で昇温（設定温度に 60 分放置）→冷却の熱変化を与え、その後の物性を調べた。

図 6 は炭素膜のビッカース硬度が温度により変化する事を示している。常温から 500℃までビッカース硬度が H_{V50g} 2300～2500 とかなり硬いが、更に高い温度（500～800℃）では母材（ここでは SUS 304 を例とする）に近いところまで硬度が急激に低下する。

図 7 は炭素膜の電気抵抗値も温度によって変化することを示している。常温では炭素膜の電気抵抗値は $10^6 \Omega\text{cm}$ と高い値を示すが、300℃を越えると急激に低下し、800℃では $\sim 0 \Omega\text{cm}$ となる。

この様に炭素膜の物性は熱によって非可逆的に変化する。この原因を調べるために X 線回折による結晶構造の解析を実施したが、得られた情報は

図 6 昇温→冷却後の炭素膜の硬度変化

図 7 昇温→冷却後の炭素膜の電気抵抗変化

炭素膜が常温から800℃まで特定の結晶を持たないアモルファス構造であるということである。

6. むすび

これまで最も単純なプラズマ蒸着装置によって析出した炭素膜について述べてきた。炭素薄膜、中でもダイヤモンドに似た構造の炭素膜についての研究は、1971年以来多数の研究がなされていて炭化水素のイオン化を促進させることによって、硬度の高い炭素薄膜の形成に成功している。

図8はワイスマンテル⁽⁵⁾⁽⁶⁾らが行った方法で炭化水素ガスのイオン化を促進するためにカソードから電子を放出させるイオン化加速システムである。炭化水素ガスとして、ベンゼン(C_6H_6)蒸気を使用したこのシステムで析出させた炭素膜は、ビッカース硬度が3000~5000と非常に高いと報告している。

炭素膜は耐薬品性、耐摩耗性などの点で優れた性質を示し、硬い保護膜などとして、様々な分野に適用する新し健材料となる可能性を持っている。

黒色の装飾用硬質被覆など今後、応用分野については充分検討する余地が残されている。

図8 イオン蒸着システム概念図

参 考 文 献

- (1) 藤森：信学技報 CPM 81-26 (1981).
- (2) 小西：真空 23 (1980) 189.
- (3) L. P. ANDERSON：Thin Solid Films, 63 (1979) 155.
- (4) 森崎：真空 18 (1975) 314.
- (5) K. BEWILGUA：Surface Science. 86 (1979) 308.
- (6) C. WEISSMANTEL：Thin Solid Films, 72 (1980) 19.

新刊のお知らせ

本協会用語集編集委員会編
金属表面技術用語集
—英和・和英対訳—

<体裁> A 5判 158 ページ

英和・和英対訳 3,977 語彙

<頒価> 会員特価 2,400 円(送料300 円)

一 般 3,000 円(送料300 円)

※ 本書は英訳で2,064 語彙、邦語で1,913 語彙、計3,977語彙を集録
またJIS用語、ISO用語も洩れなく採録してあります。

叩 * 4,000台突破 *
めっき厚の品質管理に!!

金めっきまで測れます。

● 電解式めっき
厚さ測定器

株式会社 中央製作所

NEW MODEL

(カタログ進呈)

本社・工場 名古屋市瑞穂区内浜町2丁目75番地
〒467 ☎ <052> 821-6111(大代表)
営業所 東京 <03> 432-1571
大阪 <06> 762-1901
福岡 <092> 522-1785
新潟 <02563> 4-8394