

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5933701号
(P5933701)

(45) 発行日 平成28年6月15日 (2016. 6. 15)

(24) 登録日 平成28年5月13日 (2016. 5. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 G 5/00 (2006. 01)

C 2 3 G 5/00

H O 1 J 37/305 (2006. 01)

H O 1 J 37/305 A

B 2 3 B 27/14 (2006. 01)

B 2 3 B 27/14 Z

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2014-513932 (P2014-513932)
 (86) (22) 出願日 平成24年5月31日 (2012. 5. 31)
 (65) 公表番号 特表2014-525982 (P2014-525982A)
 (43) 公表日 平成26年10月2日 (2014. 10. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/002305
 (87) 国際公開番号 W02012/167886
 (87) 国際公開日 平成24年12月13日 (2012. 12. 13)
 審査請求日 平成27年5月27日 (2015. 5. 27)
 (31) 優先権主張番号 102011105645.2
 (32) 優先日 平成23年6月7日 (2011. 6. 7)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 598051691
 エリコン・サーフェス・ソリューションズ
 ・アクチェンゲゼルシャフト、トリューブ
 バッハ
 スイス、ツェー・ハー 9 4 7 7 トリュ
 ーブバッハ、ハウプトシュトラッセ、5 3
 110001195
 (74) 代理人 特許業務法人深見特許事務所
 (72) 発明者 ラム, ユルゲン
 スイス、ツェー・ハー 7 3 0 4 マイエ
 ンフェルト、ミューレブンテシュトラッセ
 、1 2
 (72) 発明者 ビドリッヒ, ベノ
 スイス、ツェー・ハー 7 3 1 0 パート
 ・ラガッツ、キルヒガッセ、7
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質の炭素層のためのコーティング除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材から炭素層を反応性層除去する方法であって、層除去されるべき基材が真空室の中の基材ホルダの上に配置され、気体形状での炭素の運び出しを促進する少なくとも1つの反応性ガスが真空室に装填され、コーティングされた基材の層除去のために必要な1つまたは複数の化学反応を促進するためにプラズマ放電が真空室内で点火され、反応性層除去が1つまたは複数のステップで実施される、そのような方法において、プラズマ放電は20 A から 1 0 0 0 A の間の放電電流と、最大 1 2 0 V の放電電圧とを有する直流低電圧アーク放電として生成され、

炭素コーティングの少なくとも1つの部分を基材から除去するために、反応性層除去の最後のステップの間を除く反応性層除去の少なくとも1つのステップの間、酸素ガスを含んだガスが反応性ガスとして利用され、

酸素ガスを含んだ反応性ガスの流れは、炭素層が何らかの基材個所で酸素との反応により完全に除去される前にオフにされ、そのようにして、層除去された基材表面が酸素との反応により酸化され始めるのが防止され、

酸素ガスを含んだ反応性ガスの流れがオフになった後で水素ガスがコーティング除去室に導入され、それにより層中の酸素成分が低減されるだけでなく、基材表面上の望ましくない残留酸素も低減されることを特徴とする方法。

【請求項 2】

基材は直流低電圧アーク放電のための陽極として配線され、それにより基材表面は、質

10

20

量が小さいためにスパッタを起こし得ない電子でのみ衝撃されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

基材は絶縁をするように直流低電圧アーク放電に投入され、それにより基材に当たるイオンは 20 eV よりも低いエネルギーを有しており、したがってスパッタ閾値を下回っていることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

直流低電圧アーク放電のために基材ホルダおよび室壁とは区別される電極が陽極として利用され、基材は浮動電位に保たれることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

炭素コーティングの少なくとも 1 つの部分を基材から除去するために、反応性層除去の少なくとも 1 つのステップの間、窒素ガスを含んだガスが反応性ガスとして利用される、請求項 1 から 4 のうちいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

炭素層でコーティングされた基材を層除去するための、請求項 1 から 5 のうちいずれか 1 項に記載の方法の利用法において、炭素層は炭素以外に水素 (H)、ホウ素 (B)、ケイ素 (Si)、および/またはゲルマニウム (Ge) のようなその他の非金属元素も含んでいる利用法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、工具やコンポーネントの基材表面から炭素層または炭素コーティングを、特に ta-C 層を、層除去する方法に関する。本方法は、このような基材の簡単かつ産業上有用な加工を大量に可能にするものであり、本方法は、コーティング除去された基材を再びコーティングすることができる同じ真空室の中で実施することができる。本発明による方法は、特に、再コーティングの目的のための、高価な工具やコンポーネントからの ta-C 層の層除去に資するものである。本方法は、鋭いエッジおよび/または複雑なジオメトリーを備えた表面を有する基材において特別に好ましく適用可能である。

【背景技術】

【0002】

表面のコーティングとコーティング除去

工具やコンポーネントに薄い層を設けて、たとえば摩耗に関わるその特性を改良することは従来技術である。コンポーネント表面や工具表面の摩耗防護のための硬質物質層は、通常、少なくとも $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の層厚で析出される。このような工具やコンポーネントは多くの領域で高価な材料から製作されており、製造プロセスは非常に高いコストがかかる。そのことが、層やコーティングプロセスの開発時からすでに、適当なコーティング除去方法の開発も構想しなければならない理由である。

【0003】

適当なコーティング除去方法は、基本的に、基材表面の損傷や基材ジオメトリーの変化を生じさせることなしに、基材表面からのコーティングの完全な除去を可能にすることが意図される。それにより、層除去された工具やコンポーネントの再コーティングと再使用を可能にすることが意図され、このことは、費用を削減することに役立つばかりでなく、天然資源の改善された活用にも寄与する。

【0004】

炭素層

炭素層は、本発明の意味においては次のように定義される：

炭素層は、主として炭素の化学元素からなる薄い層である。これにはプラズマポリマー層、ダイヤモンドに類似する非晶質の炭素層 (DLC、英語 *diamond-like carbon*)、CVD ダイヤモンド層、ならびにグラファイト層などが含まれる。炭素からなるコーティングによって、特にトライボロジーの分野で、または摩耗防護の分野全

10

20

30

40

50

体を目的とする用途で、すなわちたとえば切削工具、打抜きや成形をするための工具、あるいはコンポーネントの防護のために、多彩な表面機能を具体化することができる。

【 0 0 0 5 】

グラファイト層は、 sp^2 混成炭素原子のみからなる炭素層であり、たとえば航空機のディスクブレーキや、加熱部材もしくは燃焼部材のコーティングとして、あるいはその生体適合性に基づきインプラント等の多くのバイオメディカル製品で適用されている。

【 0 0 0 6 】

ダイヤモンド層は最大の耐摩耗性を有する炭素層である。原子の sp^3 軌道が重なり合うと強い共有結合を形成することができ、これは四面体構造を有している。これがダイヤモンド格子の基本骨格を形成し、通常、特別な化学式の気相析出法により製作することができる。このとき微小結晶またはナノ結晶の層が生じ、これをプロセスパラメータの的確な変更によって組織化させることができ、そのようにして、きわめて少ない摩擦係数と摩耗とを有している。

【 0 0 0 7 】

DLC 層の名称でダイヤモンド類似の炭素層として知られる非晶質または X 線非晶質の炭素層は、VDI 2840 によれば次のように区分される：

- ・水素フリーの非晶質炭素層 a - C は主として sp^2 混成結合で構成され、したがってグラファイト状の炭素層とも呼ばれる。

【 0 0 0 8 】

- ・四面体の水素フリーの非晶質炭素層 t a - C は完全に非晶質であり、すなわち、認識可能な結晶構造を有していない。このような層は主として sp^3 混成結合で構成されており、したがってダイヤモンド層と同一視することができる。

【 0 0 0 9 】

- ・金属含有の水素フリーの非晶質炭素層 a - C : Me は、主として sp^2 混成結合で構成されている。

【 0 0 1 0 】

- ・水素含有の非晶質炭素層 a - C : H は、 sp^2 および sp^3 混成結合で構成されている。

【 0 0 1 1 】

- ・四面体の水素含有の非晶質炭素層 t a - C : H は、主として sp^3 混成炭素原子を有している。

【 0 0 1 2 】

- ・金属含有の水素含有の非晶質炭素層 a - C : H : Me は、主として sp^2 混成炭素原子を有している。

【 0 0 1 3 】

- ・非金属の改質された水素含有の非晶質炭素層 a - C : H : X (X = Si , O , N , F , B , . . .) は、主として sp^3 混成炭素原子を有している。

【 0 0 1 4 】

t a - C 層におけるコーティング除去の問題

t a - C 層は最大で 85 GPa の硬度を有しており、したがって、プラズマ支援式の CVD により析出される、最大 30 原子 % の水素割合を有するダイヤモンド状の従来の炭素層を、特に層硬度と温度安定性に関して明らかに凌駕している。t a - C 層における四面体のダイヤモンド状の結合の占める割合 (最大 85 %) は、このような層の特別に高い硬度についての特定のパラメータである。

【 0 0 1 5 】

t a - C 層は、さまざまなプロセスによって製作することができる。しかしながら、レーザパルス析出プロセス (たとえば 2006 年にドイツ連邦教育・研究省により刊行された専門大学研究報告書、21 ~ 22 ページを参照) や、陰極火花蒸着プロセス (たとえば US 6331332、EP 0652301、US 20070187229、および EP 0666335 参照) が好ましい。

10

20

30

40

50

【0016】

t a - C 層の考えられる利用分野は、自動車製造、工具製造、機械工作におけるコンポーネントや機械要素であって、超硬質の表面コーティングを必要とするものである（出典：2006年にドイツ連邦教育・研究省により刊行された専門大学研究報告書、21～22ページを参照）。工具コーティングの分野において t a - C 層は、特に A l や A l 合金、C u、ならびに貴金属のための切削工具に用途がある。成形工具や打抜き工具についても、多くを約束する潜在的用途がある。

【0017】

t a - C 層の非常に興味深い特性にもかかわらず、従来、この層は小さな市場分野しか確立していない。t a - C 層の用途における 1 つの問題は、いくつかの材料（たとえばさまざまな種類の鋼材、および特に t a - C 層厚が大きい場合、または $1\mu\text{m}$ の場合）での不十分な層付着にあり、これは基本的に、その非常に高い層残留応力に原因が帰せられる。それに加えて、このような t a - c 層の合成は、その特徴的に高い層硬度が実現されるために、典型的には 150 以下の低い基材温度 (T_s) で行われるのがよい。このことは、改善された層付着の目的のための前処理のために実施される、しばしば適用される加熱プロセスとエッチングプロセスが省略されるか、または大幅に短縮して適用されることを意味している。そうしたプロセスは、いっそう高い基材温度を生じさせることになるからである。

【0018】

こうした理由により、t a - C 層の層付着を改善するための前処理プロセスとして、金属イオンエッチング (M I E : m e t a l i o n e t c h i n g) が適用される。金属イオンエッチングは、基材表面が金属イオン（たとえば C r イオン）で衝撃されるが、金属による層成長はさほど起こらない程度に実行され、すなわち、金属のインターフェースが基材と層の間に生じないように実行される。したがって、付着性が良好で硬質の t a - C 層は、通常、金属のインターフェースを事実上有していないか、もしくは非常に薄い金属のインターフェースしか有していない。一般に適用される湿式化学式の層除去は、金属のインターフェース（およびこれに伴って層）が攻撃されて取り除かれることに依拠しているので、t a - C 層は、層除去に関してこれまで未解決の問題となっている。

【0019】

従来技術

たとえば電解方式、P V D 方式、または C V D 方式によってさまざまな表面に塗布された硬質物質層システムを除去するための複数の層除去方法が、現在、従来技術から知られている。

【0020】

たとえば W O 2 0 0 5 0 7 3 4 3 3、W O 2 0 0 9 1 3 2 7 5 8、および E P 1 7 2 5 7 0 0 より、層除去をするためのいくつかの湿式化学式の方法が公知となっているが、これらは（すでに上で述べたとおり）基材とコーティングとの間の金属の中間層の存在を前提とするものである。

【0021】

機械式の方法もしばしばコーティング除去方法として適用される。たとえば J P 2 0 0 3 2 0 0 3 5 0 には、硬質炭素層システムの層除去をするための機械式の方法が開示されている。これは固体を用いたブラスト方式である。噴射グラニュールとして、細かい粒子の研磨粉末（たとえば細かい粒子の酸化アルミニウム粉末または細かい粒子のダイヤモンド粉末）と、支持媒体としての空気が用いられる。コーティングされた基材に研磨噴射媒体が衝突することで、硬質炭素コーティングが取り除かれる。

【0022】

D E 1 9 8 3 1 9 1 4 に開示されているように、レーザ光線も物質分離のために利用することができる。

【0023】

たとえば C N 1 0 1 3 0 8 7 6 4 に示されているように、基材（たとえば半導体基板）

10

20

30

40

50

の防食性の保護層やポリマー残滓を除去するために、複合型の方式を適用することでもできる。同文献に記載されているコーティング除去方法は、エッチング方式を湿式化学式の方式と組み合わせたものであり、コーティングされた基材がまず真空室の中でエッチングされ、次いで、コーティング除去室の中へと移されて、防食性の保護層を除去し、次いで、再び真空室の中へと移されて、2回目のエッチングが行われる。

【0024】

EP2180499は、硬質物質層の、特に工具表面の炭素層の、基材保全的な基材からの除去方法、ならびにこの方法を実施する装置を開示している。同文献に開示されているコーティング除去方法は、250Vから1000Vの放電電圧による低圧プラズマ放電によって補助され、低圧プラズマ放電は、20から60kHzの範囲内のパルス周波数を有する低周波発生器を用いて生成される。

10

【0025】

EP0510340には、真空室の中でたとえば工具や半導体のような基材表面から材料を剥離するための水素プラズマ法が開示されており、この基材表面はあとから真空法でコーティングされる。しかしEP0510340では、表面からの材料の剥離によって基材の表面の洗浄が意味されているにすぎず、非常に薄い層または約10nmの層厚をもつ層しか考慮の対象とならない。EP0510340の洗浄方法では、反応性ガスまたは水素ガスを励起するための低電圧アーク放電が適用される。この著者らは最大55Vのプラズマ電圧値について報告している。

【0026】

20

US6902774には、集積回路の組立プロセスの一部である、基材表面を処理するためのプラズマ法が開示されており、水素プラズマ、または窒素プラズマ、または水素・窒素プラズマが適用されて、水素および/または窒素を基材表面で高濃度にし、それにより、処理された基材表面がプラズマ処理の直後に、またはボンディングもしくは接着の前に、長時間にわたって空気雰囲気の中で保管されるにもかかわらず、その後のボンディングや接着のための処理される基材表面の適性を長期的に保存する。反応性ガスを励起するために、10Vから100Vの放電電圧による低電圧プラズマ放電の適用が推奨され、それは、基材における温度負荷を最低限に抑えるためである。

【0027】

問題点

30

ta-C層を層除去する湿式化学式の方法を成功裏に採用するためには、上に述べたとおり、ta-C層と基材との間のインターフェースとして、少なくとも1つの金属層の存在が必要である。しかし、すでに説明したとおり、たとえば軟質の鋼材基板の上でのta-C層の満足のいく層付着のためには、そのような方法を適用できるようにするための金属インターフェースを有さない、もしくは薄すぎる金属インターフェースしか有さない、最適化されたMIE前処理を実施しなくてはならない。そのうえこのような化学方式は、コーティングとは異なるインフラストラクチャーを引き起こすとともに、残留化学品の環境適合的な処分をするときに高いコストを生じさせる。

【0028】

硬質炭素層システムの層除去をするための上に説明したブラスト法のような機械式の方法の利用は、ダイヤモンド類似のコーティングやダイヤモンドコーティングをコーティング除去するのにしばしば適用されている。しかしながら、鋭いエッジおよび/または複雑なジオメトリーをもつ高価な基材をコーティング除去しなくてはならない場合には、機械式の方法はさほど適しておらず、すなわち不都合である。それは、このような種類の処理によって、切削角(切削工具や打抜き工具の場合)の望ましくない変形が生じ、基材ジオメトリーの変形さえ生じるからである。しかもこのような処理によって、コーティングされた基材に望ましくない残留応力がしばしば生成される。さらに、複雑なジオメトリーをもつ基材のコーティング除去を行う場合には、必要な基材保持システムに関わるコストが非常に大きくなる可能性がある。極端な場合、基材ごとに個別のアライメントを行い、保持し、場合により特別な仕方で運動させて、基材表面に発生する力の最適な分散を保証しな

40

50

ければならない。

【 0 0 2 9 】

したがって発明者らの見解によれば、 $t a - C$ 層の層除去には特にプラズマ支援式の方法が考慮の対象となる。

【 0 0 3 0 】

E P 2 1 8 0 4 9 9 (すでに上述)に記載された、基材からの硬質物質層の基材保全的な除去をするためのプラズマ支援式の方法では、コーティング除去されるべき基材は真空室の中の基材ホルダの上で2つのウォールアンテナの間に配置され、ガス形態での炭素の運び出しを促進する反応性ガスが真空室に装填され、両方のアンテナおよび場合により基材ホルダに、NF発生器(NF:低周波)を用いて250から1000Vのパルス電圧が20から60kHzで印加され、次いで、十分に長い時間にわたって基材にプラズマが供給される。

10

【 0 0 3 1 】

E P 2 1 8 0 4 9 9の著者らは、開示されている方法によってどのような種類の炭素層でも除去することができ、または非晶質の炭素やグラファイトのほか、ダイヤモンドおよび特にDLCL層であって sp^3 混成炭素の割合が変化するものから高いものまで除去できると指摘している。

【 0 0 3 2 】

さらにE P 2 1 8 0 4 9 9の著者らは、基材のコーティング除去は炭素と反応するガスの存在下で行われることを開示している。そのような反応性ガス、特に酸素と各種起源の酸素含有ガス、水素と水素含有の混合ガス、ならびに腐食性の低いハロゲン化合物の形態のハロゲン(たとえば窒素や炭素を含むハロゲン化合物(NF_3 , CF_4 , C_2F_6 , CH_2F_2))、擬ハロゲン化合物(たとえばHCN, $(CN)_2$)、および窒素酸化物(たとえば N_2O , NO)などが考慮の対象になると著者らは述べている。

20

【 0 0 3 3 】

これに加えてE P 2 1 8 0 4 9 9には、DLCL層やダイヤモンド層が感温性基材から100~250の温度で層除去された例が掲げられている。反応性ガスとしては酸素が適用されている。水素含有のDLCL層は、たとえば双極励起プラズマだけでなく単極励起プラズマ(パルス化された直流電圧プラズマ放電)によっても、500~900Vの放電電圧と30~40kHzの励起周波数とでコーティング除去される。コーティング除去時間は層厚依存かつパルス変調依存である。ダイヤモンド層は、たとえば単極励起パルスを用いて、800Vの放電電圧と40kHzの励起周波数とで層除去される。コーティング除去時間は14から20hの間である。さらにE P 2 1 8 0 4 9 9では、層除去された基材を直後に引き続いて、コーティング除去処理後の基材の変色を取り除くために、同じままの作業圧力で水素プラズマ(たとえば水素・アルゴンプラズマも含む)でさらに洗浄することができると指摘されている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 3 4 】

コンポーネントや工具から $t a - C$ 層を工業的に層除去するためには、E P 2 1 8 0 4 9 9に記載されている方法は主に次のような欠点を有している：

40

- ・単極動作および/または双極動作をする可能性を有する、高い出力をプラズマに供給しなければならない低周波発生器は、単純なDC発生器よりもはるかに高価である。低周波発生器の故障の起こりやすさは高く、それは特に、システムの非常にさまざまに異なる荷電についてプラズマ動作を具体化することが意図されており、他の適応方策がなされるべきでない場合である。

【 0 0 3 5 】

- ・層除去のためのプラズマを生成するのに必要なアンテナシステムは、しばしば、好都合かつ問題なしに従来式のコーティング設備に組み込むことができず、したがって状況によっては、この方法の適用が新たな設備に拘束される場合がある。

50

【 0 0 3 6 】

・記載されているアンテナコンフィギュレーションは、スパッタプラズマを生成するのがごく一般的である。このような種類のプラズマは電流密度が比較的低いという特徴があり、こうした電流密度はそれに応じて比較的低い電子密度を示唆している。

【 0 0 3 7 】

・アンテナがプラズマの中に入るので、アンテナ材料がスパッタされ、スパッタされた材料が基材表面を汚すという可能性がある。そのような表面の汚れは、再コーティングをするときの t a - C 層の層付着にとって非常に問題が大きい。

【 0 0 3 8 】

・頻繁に採用される層厚のダイヤモンド層を層除去するためのコーティング除去時間は、頻繁に採用される層厚の D L C 層を層除去するときに報告されているコーティング除去時間（約 1 h）と比較して非常に長い（約 1 4 から 2 0 h）。このことは、ダイヤモンド層の化学的、熱的な安定性ははるかに高いことで説明することができる。t a - C 層における s p³ 混成結合または四面体のダイヤモンド状の結合の非常に高い割合に基づき（約 8 5 %）、および、層への水素の取り込みの欠如に基づき、通常の層厚で t a - C 層のコーティング除去にこの方法を適用すると、非常に長いコーティング除去時間が予想される（理論上は少なくとも約 1 2 から 1 7 h）。しかしこのことは、t a - C 層を層除去するためのこの方法の産業的有用性に反している。長いコーティング除去時間は、低い経済性と必然的に結びついているからである。

【 0 0 3 9 】

・反応性ガスとしての酸素または酸素含有ガスを用いたプラズマコーティング除去は、金属基材の表面の望ましくない酸化プロセスも惹起する。その結果として生じる薄い酸化物層を、たとえば水素含有プラズマによって、あとからエッチング除去しなくてはならない。

【 0 0 4 0 】

・酸素を使用することで、基材表面ばかりでなくアンテナ表面も酸化され、したがって、プラズマコーティング除去パラメータの変化がコーティング除去プロセス中に起こることがあり、すなわち、電流密度およびその結果としてプラズマ中の電子密度がコーティング除去プロセス中に変化し、すなわち、プロセスをコントロール可能にするのが困難である。

【 0 0 4 1 】

課題設定

本発明の課題は、炭素コーティングを、特に C V D および / または P V D で析出された炭素層（C V D : c h e m i c a l v a p o u r d e p o s i t i o n または化学的な気相析出、P V D : p h y s i c a l v a p o r d e p o s i t i o n または物理的な気相析出）を、層除去するための産業上有益な方法によって、従来技術に比べたときの改良を提供することにある。特にこの方法は、あらゆる種類の基材から t a - C 層を除去するための産業上有益な方法を保証することが意図される。さらにこの方法は、大量の基板の迅速な加工を可能にするのがよい。本発明による方法は、層除去された基材をあとから再びコーティングすることができる、同じ真空室の中で行われるのが好ましい。本発明により提示される方法は、たとえば鋭いエッジおよび / または複雑なジオメトリーをもつ表面も有することがある、高価な工具やコンポーネントからの t a - C 層の工業的または経済的な除去に資するのが好ましい。さらに本方法では、基本的にプラズマ支援式の化学反応を通じて t a - C 層の除去が行われ、いかなるスパッタも回避され、すなわち、イオン衝撃による材料の剥離が回避されるのがよい。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 4 2 】

課題の解決

この課題は、前述した炭素層が析出されている基材から炭素層を、特にコンポーネント表面や工具表面の t a - C 層を反応性層除去する方法によって解決され、この方法では、

層除去されるべき基材が真空室の中の基材ホルダの上に配置され、気体形状での炭素の運び出しを促進する少なくとも1つの反応性ガスが真空室に装填され、真空室の中で反応性ガスを励起するため、およびこれに伴って必要な1つまたは複数の化学反応を促進するための低圧プラズマ放電がコーティングされた基材の層除去のために生成され：

1．低圧プラズマ放電は最大120Vの、好ましくは最大80Vの放電電圧によって特徴づけられる直流低電圧アーク放電であり、

2．層除去されるべき基材表面は実質的に質量が小さいためにスパッタを起こし得えない電子のみで衝撃され、または、スパッタ閾値を下回るエネルギーすなわち20eVよりも小さいイオンのみで衝撃され、

3．炭素コーティングの少なくとも1つの部分を基材から除去し、少なくとも反応性層除去のステップで、好ましくは反応性層除去の最後のステップで、反応性ガスとして窒素、好ましくは主として窒素、好ましくは実質的に窒素ガスを含むガスが利用される。

【0043】

発明の説明

本発明は、高い電子流または放電流（典型的には20Aから1000Aの間）で、ただし低い放電電圧（典型的には20Vから80Vの間）で作動する直流低電圧アーク放電中の反応性ガス、特に窒素の励起に依拠するものである。

【0044】

本発明が見出したところでは、直流低電圧アーク放電はその低い放電電圧（最大で120V、ただし典型的には80V程度まで）にもかかわらず、通常は（EP0510340のように）約10nmのオーダーの層厚しか剥離しなくてよい、経済的な洗浄プロセスの実施に適しているばかりでなく、10nmよりも明らかに大きい層厚または0.1μmの層厚を基本的かつ本質的に有する炭素層または炭素コーティングの経済的なコーティング除去方法も可能にする。

【0045】

さらに発明者らが確認したところでは、驚くべきことに窒素はta-Cと非常に反応的であり、その帰結として、ta-C層を反応性層除去するのに非常に良く適している。同様に発明者らが確認したところでは、ta-Cと窒素の反応によって望ましくない副生成物が基材表面に残ることがなく、また、窒素と基材との望ましくない反応が起こることもなく、起こるとしても基材表面の窒素の高濃度化であるが、このことは、再コーティングのために基材表面を安定化させるのに好ましい。

【0046】

炭素層または炭素コーティングの除去、特に実質的に炭素化合物だけを有しているCVD炭素層およびまたはPVD炭素層の除去は、本発明によると、窒素および/または酸素と炭素との反応によって可能であり、そのために窒素ガスおよび/または酸素ガスが直流低電圧アーク放電によって励起され、直流低電圧アーク放電は高い電子流または放電流（典型的には20Aから1000Aの間）で、ただし低い放電電圧（典型的には20Vから80Vの間）で作動する。

【0047】

本発明による反応性層除去は、1回のステップまたは複数回のステップで実施することができる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】方法態様A

【図2】方法態様B

【図3】方法態様C

【発明を実施するための形態】

【0049】

以下において、本発明の好ましい実施形態について説明し、このような実施形態により、鋭いエッジおよび/または複雑なジオメトリをもつ高価な基材が損傷する恐れがある

10

20

30

40

50

いかなるスパッタ（イオン衝撃による材料の剥離）も回避される：

方法態様 A：

方法態様 A では、基材が直流低電圧アーク放電の中で陽極としてつながれるのが好ましい。この方法態様 A は図 1 に模式的に示されている。直流低電圧アーク放電（図示せず）はプラズマ源 1 から供給を受け、プラズマ源は加熱されるフィラメント 2 でできており、フィラメントは直流低電圧アーク放電で陰極としてつながれるとともに、フィラメント室 3 の中にあり、フィラメント室は小さな開口部 4（典型的には 2 mm から 10 mm の間の直径）を介して真空室 6 とつながっており、フィラメント室は真空室から電氣的に絶縁されている。フィラメント室 3 の中に作業ガスが導入される。ここでは、作業ガスの種類を限定することなく、アルゴンについての実験を説明することにする。しかしながら、たとえば窒素やネオンを使うこともできるであろう。真空室のポンプシステム（図示せず）を介して作業ガスが送出され、このことは、フィラメント室 3 にある小さい開口部 4 のために、真空室 6 よりも高いガス圧が生じるという帰結につながる。小さい開口部 4 を介して高い電子流が真空室 6 に入り、そこには基材保持部 10 にコーティング除去されるべき基材（図示せず）がある。反応性ガスは、バルブまたは流量コントローラ（両方とも図示せず）を介して、真空室 6 の中へ直接導入される。

10

【0050】

基材は、方法 A では陽極としてつながれているので、質量が小さいためにスパッタを起こし得ない電子で基材表面が衝撃される。そのために電子は放電領域で、および基材表面で直接的に、反応性ガス（ここでは実質的に窒素ガス）を励起する。原子窒素への分子窒素の分解／励起が行われる公算が高く、原子窒素は周知のとおり低い温度では分子窒素よりもはるかに反応性が高い。それにより、 $t a - C$ 層との反応が起こり、炭素と窒素の間の揮発性の化合物の形成が起こり、この化合物は、真空システムを介して排気され得るために十分に安定であるか、または、真空設備の内部の他の（温度の低い）個所で堆積するかのいずれかである。

20

【0051】

方法 A の適用される放電電流は、層除去されるべき基材表面の大きさに合わせて簡単に適合化することができる。直流発生器 8 により、基材のところでの電流およびこれに伴って電流密度を調整することができるからである。これに加えて、特に感温性の基材の場合、放電流の一部を真空室へ放出させるという選択肢もある。このことは、たとえばスイッチ 11 が図 1 に示す配置で閉じられることで、直流電流源がスイッチ 11 により陽極で（真空室と同じく）アースにつながれることによって行うことができる。

30

【0052】

窒素反応性ガスにさらに別のガスを添加することができ、それは、特に層が非常に厚い場合に反応を加速させるためであり、また $t a - C$ の除去と同時に、さらに別の望ましくない層成分やインターフェース成分を化学反応によって取り除くためである。水素の添加は層中の酸素成分を低減するばかりでなく、コーティング除去された基材表面の望ましくない残留酸素も低減する。酸素が放電に添加されれば、 $t a - C$ の除去を加速させることができる。ただし、 $t a - C$ 層の完全な除去が行われ、これと結びついた、コーティング除去された基材表面またはコーティング除去により露出した基材表面を酸化するという危険が生じる前に、十分に早期に酸素をオフにするのが有意義である。

40

【0053】

方法態様 B：

別の方法態様 B では、図 2 に模式的に示すように、直流低電圧アーク放電はアースに対して陽極として作動し、基材はプラズマへ投入されるだけであり、すなわちコーティング除去プロセス中に浮動電位で保持される。その帰結として、基材は若干負に帯電する。ただしこの基材電圧は 20 V 以下であり、スパッタ閾値電圧を下回っている。つまりこのプロセスでもスパッタは防止される。

【0054】

方法態様 C：

50

最後の方法態様Cは図3に模式的に示されている。この構造では直流低電圧アーク放電は、陽極としてつながれた室内の追加の電極15に対して作動する。この補助陽極15の場所は基材構造の内部であるのが好ましく、すなわち、たとえば真空室の中央部である。基材はやはり浮動電位にあり、方法態様Bの場合と同じく、負の基材電圧はスパッタプロセスには低すぎるのでスパッタは発生しない。しかし、コーティング除去後に基材をさらに追加的にスパッタエッチングすることが必要になったときには、追加の供給部20によって基材に負の電圧を作用させることができる。

【0055】

図1から3に略示する構造または方法態様AからCに基づく直流低電圧アーク放電を採用したときの、（たとえばEP2180499に記載されているような）スパッタプラズマ放電と比較した利点は、たとえば次のようなものがある：

10

1．基材表面のt a - Cをコーティング除去するための化学反応をできる限り効率的に行うために、任意のガス流について十分にガスが解離または励起される程度に、放電電流を高く調整することができる。さらに放電電流を通じて、基材における電流密度と出力密度も調整することができる。

【0056】

2．直流低電圧アーク放電は真空室内で任意に配置することができるので、コーティング除去のために使用された同じ真空室を、コーティングのためにも利用することができる。同じ基材保持部を、コーティング除去にもコーティングにも使用することができる。

【0057】

20

3．適当な陽極を選択することで（陽極構造、陽極材料など）、長時間にわたって安定的に進行させることができる、酸素プラズマによるプロセスを層除去のために利用することができる。

【0058】

次に、コーティング除去プロセスのいくつかの例を掲げる。ただし、（明文による別段の断りがない限り）スイッチ11を開いた方法態様Aについてのみ詳しく説明するが、ガス混合はその他の態様についても同様に当てはまり、せいぜいのところ、コーティング時間に関する適合化を行うことがあるにすぎない。放電電流の上昇およびこれと関連する電子密度の増大が、少なくとも活性化のために十分な反応性ガスが存在している限り、コーティング時間に影響を及ぼすことも当業者には明らかである。このことは、約5 Paまでの圧力範囲で当てはまる。アーク電流が大きいほど、およびガス流が多いほど、コーティング除去速度も高くなる。ごく一般的に言えば、基材温度が高くなればコーティング除去速度も高くなる。これらについて例で詳細に説明することはしないが、当業者には周知のとおり、硬質金属基材はH S S鋼やアルミニウムからなる基材よりも熱的に強く負荷することができ、それによってコーティング除去速度に的確に影響を及ぼすことができる。

30

【0059】

表1には、以下の例で部分的にさらに詳しく説明する、考えられるガス流について、いくつかの組み合わせが掲げられている。表1に一例として掲げるガス流、ならびに本発明に基づいて以下に述べる炭素層の層除去の例は、必要に応じて任意に（たとえば層除去されるべき表面全体の大きさ、層厚、基材の材料、ジオメトリー、炭素化合物の種類などを考慮したうえで）適合化することができる。さらに留意すべきは、本発明はこれらの例だけに限定されるものではなく、ここに掲げていない実施形態も可能であるということである。

40

【0060】

【表 1】

表 1 : プロセスガス態様

プロセス	Ar [sccm]	N ₂ [sccm]	O ₂ [sccm]	H ₂ [sccm]	全圧 [10 ⁻³ mbar]
1	60				2.1
2	100				3.2
3	60	200			6.8
4	60	400			12
5	60	800			24
6	60	100		100	4.6
7	60	100		200	6
8	60	100		400	14
9	60	200		400	17
10	60	100	100		6.8
11	60		100	200	6
12	60		100	400	14
13	60	300	100		12
14	60	100	100	400	17
15	60		200	400	17

【0061】

表 1 のプロセス 1 および 2 は、150 A の放電電流と、コーティング除去室への反応性ガスの流入前における 60 sccm (プロセス 1) または 100 sccm (プロセス 2) のアルゴン流とで直流低電圧アーク放電が作動したときの、コーティング除去室内の圧力値を一例として示している。

【0062】

例 1 (本発明に基づく実施例) :

150 A の放電電流を、60 sccm のアルゴン流とともに調整した。次いで、200 sccm の N₂ を反応性ガスとして真空室へ導入し、このことは、真空室内で 0.68 Pa の全圧を生じさせた (表 1 のプロセス 3 に相当)。4 時間後、2 μm の層厚の ta-C 層が硬質金属成形工具から完全に除去された。この例により、ta-C 層は四面体のダイヤモンド状の結合の割合が非常に高いにもかかわらず、本発明により、およそ 0.5 μm

/hのコーティング除去速度で非常に迅速に工具表面から除去されることが確認できた。コーティング除去は500の基材温度で行われた。

【0063】

例2（本発明に基づく実施例）：

正確に同じプロセスパラメータについて、ただし280の異なる基材温度について、アルミニウム成形をするための鋼材パンチから厚さ1 μ mのt a - C層を5時間で除去した。これは0.2 μ m/hのコーティング除去速度に相当する。コーティング除去速度に対しては基材温度の影響が支配的である。

【0064】

例3（本発明に基づく実施例）：

5 μ mの層厚のt a - C層の層除去のために、本発明による層除去を2つのステップで実施し、反応性ガスとして窒素含有の混合ガスを各々のステップについて使用した。150Aの放電電流と60sccmのアルゴン流で直流低電圧アーク放電を作動させた。次いで、第1のステップについて、300sccmのN₂と100sccmのO₂からなる混合ガスを、60分のあいだコーティング除去室へ導入した（表1のプロセス13に相当）。最後に、（t a - C層が完全に除去される前に）第2のステップについて、100sccmのN₂と400sccmのH₂からなる混合ガス（表1のプロセス8に相当）を30分のあいだ真空室へ導入した。これは、コーティング除去により露出した基材表面が酸化されるのを回避するためである。ステップ1および2の後、または1.5時間後、基材は完全に層除去されており、望ましくない残留物は基材表面に存在しなかった。

【0065】

例4：

例3と同じ放電電流と作業ガス流による別のプロセスで（同じく方法態様Aに準じてスイッチ11を開いて）、ただし酸素だけを反応性ガスとして用いて、t a - Cでコーティングされた硬質金属フライスをコーティング除去することができた。アルゴン（作業ガス）に加えて、コーティング除去プロセスを担当する酸素ガスを、400sccmの一定の酸素流で真空室へ直接導入した。導入された酸素ガスをプラズマ放電により励起して、酸素がt a - C層の炭素と反応し、その気体状の剥離生成物（過半数がCO₂）が真空ポンプシステムを介して運び出されるようにした。このような条件のもとで、2 μ mの層厚のt a - C層を直径12mmの硬質金属からなるフライスから問題なく、かつ1時間以内に完全に除去することができた。

【0066】

ただし、酸素プラズマ中での処理は基材表面のわずかな酸化を生じさせた。この薄い酸化物層は、第2のステップで、スパッタエッチング法を用いて取り除かなければならなかった。第2のステップでは、直流低電圧アーク放電をフィラメントと補助陽極の間で引き続き150Aの一定の放電電流で作動させ、次いで、水素を（酸素ガス流をオフにして）250sccmの一定のガス流で真空室へ導入した。これに加えて200V（-DC）の負のバイアス電圧を基材ホルダに印加した（スイッチ12を閉じた図3の方法態様Cに類似するプロセス構造）。こうして水素エッチングにより30分後に酸化物層が完全に除去された。しかし、本発明に基づくのではないこの方法における欠点は、第2のステップで行われる基材のイオン衝撃、およびこれと結びつく基材のスパッタである。

【0067】

例5（本発明に基づく実施例）：

例4と同じ構造（ステップ1）で、ただし窒素を反応性ガスとして、2 μ mの層厚のt a - C層が、直径12mmの硬質金属からなるフライスから約4時間以内に問題なく完全に除去された。これはおよそ0.5 μ m/hのコーティング除去速度に相当する。

【0068】

酸素の代わりに窒素を使用してt a - C層を層除去するとコーティング除去時間が長くなるにもかかわらず、窒素の使用を好ましいとみなすことができる理由は、薄い酸化物層が基材表面に残らないからである。そのようにして、あとからの水素エッチングが必要で

はなくなり、このことは、鋭いエッジおよび／または複雑なジオメトリーを有する高価な基材を層除去するときに回避されるほうが好ましい。

【 0 0 6 9 】

例 6（本発明に基づく実施例）：

層除去は本発明によると、特に大きい層厚についてさまざまなステップで行うことができ、それは、層除去の第 1 のステップで基本的に酸素が反応性ガスとして用いられるが、酸素流は十分に早期に、すなわち t a - C 層が完全に取り除かれる前にオフにされ、次いで第 2 のステップのために、窒素ガスと水素ガスからなる混合ガスが反応性ガスとして炭素層が完全に除去されるまで使用されることによる。それにより、コーティング除去によって露出した基材表面の酸化が回避される。

10

【 0 0 7 0 】

例 7（本発明に基づく実施例）：

本発明によると、より厚い炭素層の層除去も同様にして、例 6 の場合と類似する仕方により、層除去の第 1 のステップで実質的に酸素ガスが反応性ガスとして、炭素層全体の第 1 の部分の層除去のために使用されるように実施することができ（このとき酸素流は、t a - C 層が何らかの基材個所で完全に除去されて、酸素との反応により層除去された表面が酸化され始める前に、十分に早期にオフにされる）、層除去の第 2 のステップで、たとえば水素ガスと窒素ガスからなる混合ガスが炭素層全体の第 2 の部分の層除去のために使用され、次いで第 3 のステップで、実質的に窒素ガスが炭素層全体の最後の部分の層除去のために使用され、または炭素層が完全に層除去されるまで使用される。

20

【 0 0 7 1 】

上述した各実施例の組み合わせとして得られるどのようなコーティング除去方法も、本発明に基づくものである。

【 0 0 7 2 】

異なる層厚を有するさまざまな基材を、同じバッチで本発明の方法を用いて層除去することもでき、その場合、層除去の第 1 のステップで酸素ガスまたは酸素含有ガスが反応性ガスとして使用されるときには、層除去された基材表面の酸化が回避されるように、この第 1 のステップをどれだけ長く続けるべきかを計算しなければならない。

【 0 0 7 3 】

本発明に基づくコーティング除去方法を用いて、炭素以外にたとえば水素（H）、ホウ素（B）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）のようなその他の非金属元素を含む炭素層を除去することもできる。

30

【 0 0 7 4 】

以下において本発明を簡潔にまとめる：

本発明は、基材から炭素層を反応性層除去する方法、特にコンポーネント表面や工具表面から t a - C 層を反応性層除去する方法に関するものであり、この方法では、層除去されるべき基材が真空室の中の基材ホルダの上に配置され、気体形状での炭素の運び出しを促進する少なくとも 1 つの反応性ガスが真空室に装填され、コーティングされた基材の層除去のために必要な 1 つまたは複数の化学反応を促進するためにプラズマ放電が真空室内で点火され、反応性層除去は 1 つまたは複数のステップで実施され、プラズマ放電は、20 A から 1 0 0 0 A の間の、好ましくは 5 0 A から 3 0 0 A の間の放電電流と、最大 1 2 0 V の、好ましくは 2 0 V から 8 0 V の間の放電電圧とを有する直流低電圧アーク放電として生成される。

40

【 0 0 7 5 】

本発明に基づいて上に説明したコーティング除去方法は、次のように実施されるのが好ましい：

- ・ 基材は直流低電圧アーク放電のための陽極として配線され、それにより基材表面は、質量が小さいためにスパッタを起こし得ない電子でのみ実質的に衝撃され、または、
- ・ 基材は絶縁をするように直流低電圧アーク放電に投入され、それにより基材に当たるイオンは実質的に 2 0 e V よりも低いエネルギーを有しており、すなわちスパッタ閾値を

50

下回っており、または、

・直流低電圧アーク放電のために基材ホルダおよび室壁とは区別される電極が陽極として利用され、基材は浮動電位に保たれる。

【 0 0 7 6 】

本発明によるコーティング除去方法は、炭素コーティングの少なくとも1つの部分を基材から除去するために、反応性層除去の少なくとも1つのステップのあいだ、好ましくは反応性層除去の最後のステップのあいだ、窒素ガスを含んだガスが反応性ガスとして利用され、好ましくは、使用される窒素ガスを含んだ反応性ガスは主として窒素ガスを含んでおり、さらに好ましくは、使用される窒素ガスを含んだ反応性ガスは実質的に窒素ガスを含んでいるように実施されるのが好ましい。

10

【 0 0 7 7 】

さらに、本発明に基づくコーティング除去方法は、炭素コーティングの少なくとも1つの部分を基材から除去するために、反応性層除去の少なくとも1つのステップのあいだ、ただし反応性層除去の最後のステップのあいだにではなく、好ましくは反応性層除去の最初のステップのあいだ、酸素ガスを含んだガスが反応性ガスとして利用され、好ましくは、使用される酸素ガスを含んだ反応性ガスは主として酸素ガスを含んでおり、さらに好ましくは、使用される酸素ガスを含んだ反応性ガスは実質的に酸素ガスを含んでいるように実施される。酸素ガスを含んだ反応性ガスの流れは、炭素層が何らかの基材個所で酸素との反応により完全に除去され、そのようにして層除去された基材表面が酸素との反応により酸化され始める前にオフにするのが好ましい。水素ガスは、酸素ガスを含んだ反応性ガスの流れがオフになった後でコーティング除去室に導入されるのが好ましく、それにより、層中の酸素成分が低減されるだけでなく、基材表面上の望ましくない残留酸素も低減される。

20

【 0 0 7 8 】

本発明は、基材から炭素層を反応性層除去する方法、特にコンポーネント表面や工具表面から $t a - C$ 層を反応性層除去する方法も同じく対象としており、この方法では、層除去されるべき基材が真空室の中の基材ホルダの上に配置され、気体形状での炭素の運び出しを促進する少なくとも1つの反応性ガスが真空室に装填され、コーティングされている基材の層除去のために必要な1つまたは複数の化学反応を促進するために真空室でプラズマ放電が点火され、反応性層除去は1つまたは複数のステップで実施され、炭素層の少なくとも1つの部分を基材から除去するために、少なくとも反応性層除去の最後のステップで窒素ガスを反応性ガスとして含むガスが利用される。窒素ガスを含んだ反応性ガスは主として窒素ガスを含んでいるのが好ましく、窒素ガスを含んだ反応性ガスは実質的に窒素ガスを含んでいるのが特別に好ましい。

30

【 0 0 7 9 】

本発明によるコーティング除去方法は、炭素層でコーティングされた基材の層除去にも適用することができ、このとき炭素層は炭素以外に、特に水素 (H)、ホウ素 (B)、ケイ素 (S i)、および/またはゲルマニウム (G e) のようなその他の非金属元素を含んでいる。

【図 1】

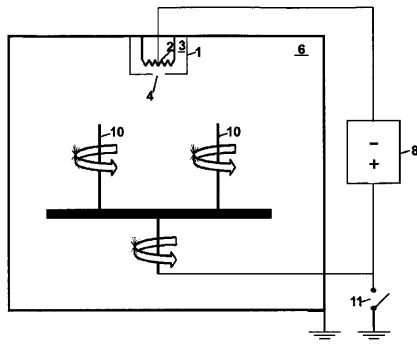


Abb. 1

【図 3】

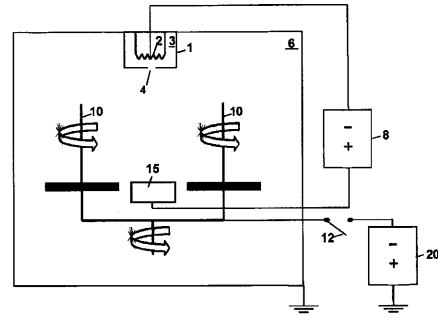


Abb. 3

【図 2】

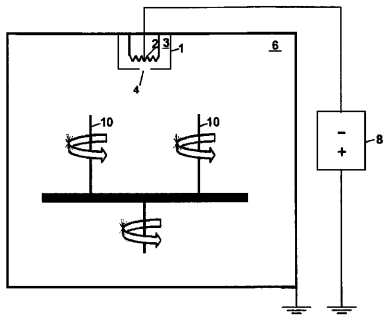


Abb. 2

フロントページの続き

審査官 宮本 靖史

- (56)参考文献 特開平05-339758(JP,A)
特表2008-513225(JP,A)
特開平05-098412(JP,A)
特開2009-241252(JP,A)
特開昭63-211630(JP,A)
特開2007-134425(JP,A)
特開平03-271200(JP,A)
特開2001-107246(JP,A)
特開2001-295044(JP,A)
国際公開第2008/026712(WO,A1)
米国特許出願公開第2001/0028919(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23G	1/00	-	5/06
C23F	1/00	-	4/04
H01L	21/302		
H01L	21/461		
H01J	37/30	-	37/36
B23B	7/00	-	29/34