(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4210141号
(P4210141)

(45)発行日　平成21年1月14日(2009.1.14)　(24)登録日　平成20年10月31日(2008.10.31)

(51)Int.Cl.		F I		
C23C 14/06	(2006.01)	C23C	14/06	A
C23C 14/32	(2006.01)	C23C	14/32	H

請求項の数 7　(全 7 頁)

(21)出願番号	特願2003-103317(P2003-103317)
(22)出願日	平成15年4月7日(2003.4.7)
(65)公開番号	特開2004-307936(P2004-307936A)
(43)公開日	平成16年11月4日(2004.11.4)
審査請求日	平成18年3月17日(2006.3.17)

(73)特許権者　000231464
株式会社アルバック
神奈川県茅ヶ崎市萩園２５００番地
(74)代理人　100087745
弁理士　清水　善廣
(74)代理人　100098545
弁理士　阿部　伸一
(74)代理人　100106611
弁理士　辻田　幸史
(72)発明者　稲川　幸之助
茨城県つくば市東光台５－９－７　株式会社アルバック　筑波超材料研究所内
(72)発明者　野末　竜弘
茨城県つくば市東光台５－９－７　株式会社アルバック　筑波超材料研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬質窒化炭素膜の形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

被処理材の表面に硬質窒化炭素膜を形成するための方法であって、処理室内において、アンモニアガスを導入しながら、原料炭素類をホローカソード放電を利用して加熱、昇華させ、前記被処理材の表面に硬質窒化炭素膜を蒸着形成することを特徴とする硬質窒化炭素膜の形成方法。

【請求項２】

前記ホローカソード放電のホローカソード電流を１５０～３００Ａとしたことを特徴とする請求項１に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法。

【請求項３】

前記アンモニアガスの導入量を３０～４００ｓｃｃｍとし、その時の成膜中の圧力を０．０５～０．７Ｐａとしたことを特徴とする請求項１又は２に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法。

【請求項４】

前記アンモニアガスを導入するガス導入ノズルへの直流印加電圧を０～２００Ｖとしたことを特徴とする請求項３に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法。

【請求項５】

前記ホローカソード放電時の生成プラズマをコイル磁場で収束することを特徴とする請求項１乃至４の何れかに記載の硬質窒化炭素膜の形成方法。

【請求項６】

前記コイル磁場は、原料炭素膜を収容するハースの周囲に配置されるコイルによって生成されるものであることを特徴とする請求項５に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法。
【請求項７】
前記コイルに通電するコイル電流を１２０～２４０Ａとしたことを特徴とする請求項５又は６に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、耐摩耗性、摺動性、装飾、耐凝着性、離型性などの目的でダイヤモンド状炭素（ＤＬＣ）膜よりも硬質な窒化炭素膜を形成することが可能な方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来法による硬質窒化炭素膜の形成は、ＰＶＤ（物理蒸着）法として、反応性ＤＣスパッタリング、反応性ＲＦスパッタリング、レーザーアブレーション、イオン注入、イオンアシストＤＣスパッタリング、イオンアシストダイナミックミキシング、アークイオンプレーティング、ホローカソード放電（ＨＣＤ）イオンプレーティングなどが、また、ＣＶＤ（化学蒸着）法としてＲＦプラズマＣＶＤがある。
これらの手法における原料としては、ＰＶＤ法では炭素源としては黒鉛が、また、窒素源としては窒素ガスが使用されている。ＣＶＤ法では炭素源としてCH_4などの炭化水素が窒素源としては窒素ガスが用いられている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、従来法では、窒素供給源としては窒素ガスが用いられているが、窒化炭素膜の硬質膜としての理論的化学量論組成β－C_3N_4の組成比Ｎ／Ｃ＝１．３３よりかなり小さな値で、ほとんどの場合０．５程度であり、また、大きくても１未満である。より良質の窒化炭素膜にするためには窒素をより多く含ませる必要があった。
【０００４】
そこで、本発明では、窒化炭素膜の窒素含有量を多くして、より良質な窒化炭素膜を形成する方法を提供することを目的とする。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
上記課題を解決するために、本発明者等は鋭意検討の結果、ＰＶＤ法で窒化炭素膜を形成する際の窒素の供給源として、窒素ガスよりも反応性の高いアンモニアガスを使用することにより、上記課題を解決すること見出した。
即ち、本発明の硬質窒化炭素膜の形成方法は、請求項１に記載の通り、被処理材の表面に硬質窒化炭素膜を形成するための方法であって、処理室内において、アンモニアガスを導入しながら、原料炭素類をホローカソード放電を利用して加熱、昇華させ、前記被処理材の表面に硬質窒化炭素膜を蒸着形成することを特徴とする。
また、請求項２に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法は、請求項１に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法において、前記ホローカソード放電のホローカソード電流を１５０～３００Ａとしたことを特徴とする。
また、請求項３に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法は、請求項１又は２に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法において、前記アンモニアガスの導入量を３０～４００ｓｃｃｍとし、その時の成膜中の圧力を０．０５～０．７Ｐａとしたことを特徴とする。
また、請求項４に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法は、請求項３に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法において、前記アンモニアガスを導入するガス導入ノズルへの直流印加電圧を０～２００Ｖとしたことを特徴とする。
また、請求項５に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法は、請求項１乃至４のいずれかに記載の硬質窒化炭素膜の形成方法において、前記ホローカソード放電時の生成プラズマをコイル磁場で収束することを特徴とする。

また、請求項６に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法は、請求項５に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法において、前記コイル磁場は、原料炭素膜を収容するハースの周囲に配置されるコイルによって生成されるものであることを特徴とする。また、請求項７に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法は、請求項５又は６に記載の硬質窒化炭素膜の形成方法において、前記コイルに通電するコイル電流を１２０～２４０Ａとしたことを特徴とする。

【０００６】

【発明の実施の形態】

本発明の硬質窒化炭素膜の形成方法は、緻密なダイヤモンド状炭素（ＤＬＣ）膜より硬い硬質窒化炭素膜の形成に際し、そのＮ／Ｃ組成比を高くできるようにしたものであり、ガラス、金属、セラミックス、半導体等からなる任意の被処理材の表面に良質なアモルファス構造の硬質窒化炭素膜を形成できるようにしたものである。

【０００７】

本発明では、成膜速度を上げるため、大電流の電子ビームで原料の固体黒鉛などの炭素類を加熱、昇華させ、導入アンモニアガスとともに被処理材の表面に蒸着させるために、ホローカソード放電を利用するようにしたものである。

このホローカソード放電では、真空排気系に連通させて所定の圧力に設定した処理室内において、例えば、処理室内にアンモニアガスを導入しながら、ホローカソード放電ガンより、銅製水冷ハース内の原料固体黒鉛に対してアルゴンガスを流し込み、このアルゴンガスを前記ホローカソード放電ガンと前記水冷ハース間にかけた直流電圧によりイオン化することで大電流を得、原料固体黒鉛を加熱、昇華させるようにしたものである。このホローカソード放電の大電流により導入アンモニアガスや炭素のイオン化が促進され、硬質窒化炭素膜の高い成膜速度が実現できる。

前記ホローカソード放電では、３０～４０Ｖの低電圧で、１００～１０００Ａの大電流の電子ビームが得られるが、原子のイオン化が最大値をとる電離電圧（１００Ｖ近傍）の電圧に近く、また、大電流であるため、原子と電子の衝突確率が極めて大きく、そのため、蒸発材料のイオン化が極めて大きい。従って、ホローカソード電流が大きいほど、成膜速度は大きくなるが、あまり大きすぎると、得られる硬質窒化炭素膜の表面が粗くなるため、ホローカソード放電を利用した蒸着で硬質窒化炭素膜を成膜するには、ホローカソード電流は１５０～３００Ａが適切である。

尚、イオン化されたアルゴンガスを被処理材に印加した電場で加速衝突させることで、被処理材表面のクリーニング効果を高めることができる。

【０００８】

前記アンモニアガスはホローカソード放電ガンに併設されたガス導入ノズルから、或いは、前記ホローカソード放電ガンから導入され、ガス導入ノズルから導入する場合は、ガス導入ノズルに直流電位を印加して窒化ガスのイオン化を促進することが好ましい。この場合、前記アンモニアガスを導入するガス導入ノズルへの直流印加電圧を０～２００Ｖとするのが好ましい。

また、良好な膜質とするためには、前記アンモニアガスの導入量は、３０～４００ｓｃｃｍ程度が好ましい。また、その時の処理室内の圧力は、０．０５～０．７Ｐａ程度とすることが好ましい。

【０００９】

また、ホローカソード放電に際してのコイル磁場の形成により、このコイル磁場によって、生成プラズマが収束され、窒素、炭素、アルゴンのイオン化が促進され、形成された硬質炭素膜は密着性に優れ、硬度も増大することとなり、膜の硬度を向上させた上に、成膜速度を速くすることができる。

【００１０】

前記コイル磁場は、原料炭素類を収容するハースの周囲に配置されるコイルによって生成されるようにすることが好ましく、この場合、前記コイルに通電するコイル電流を１２０～２４０Ａとすることにより、ＨＶ３１００～３６００の硬さの膜が形成される。

このコイル電流の増加に略直線的に比例して硬質窒化炭素膜の硬度が増加することとなる

。
尚、硬質炭素膜の場合と異なり、硬質窒化炭素膜の場合は、被処理物にバイアス電圧をかけなくとも、コイル電流の増加に略直線的に比例して硬質窒化炭素膜の硬度が増加することとなる。
【００１１】
尚、被処理物は、浮遊電位、接地電位、或いは、外部からの電位を印加した状態においてもよい。
また、前記外部印加電位は直流、高周波、或いは、低周波の任意の電位を用いることができる。
この場合、直流では、－２００Ｖ、１～２Ａ、商用周波数の交流では２００Ｖ、２～３Ａ、高周波電位の場合の電力は１００～５００Ｗである。
【００１２】
図１は本発明の硬質窒化炭素膜の形成方法を実施するための装置の一例を示すもので、図中１はステンレス製の処理室を示し、この処理室１は図略の真空排気系に連通され、処理室１内を所望の圧力（真空度）に調整自在とされている。
処理室１内の底部には、銅製水冷ハース２が設けられ、該ハース２内に原料の固体黒鉛Ｃなどを収容できるようになっている。
この水冷ハース２の直上にはアルゴン供給管３に連通されるタンタル製のホローカソード放電ガン（以下、「ＨＣＤガン」という。）４が配置されている。これら水冷ハース２とＨＣＤガン４とはＨＣＤガン電源５に連通されている。
【００１３】
図中６はガス供給通路７に連通されるアンモニアガス導入ノズルを示し、前記水冷ハース２の側方に隣接配置され、処理室１内にアンモニアガスを導入できるようになっている。このガス導入ノズル６はノズルバイアス電源８に連通され、バイアス電圧を印加できるようになっている。
【００１４】
かくして、ＨＣＤガン４より、水冷ハース２内の原料固体黒鉛Ｃに対してアルゴンガスを流し込み、ガス導入ノズル６から処理室１内にアンモニアガスを導入しながらＨＣＤガン電源５からの通電により、このアルゴンガスとアンモニアガスを、前記ＨＣＤガン４と前記水冷ハース２間にかけた直流電圧によりイオン化することで大電流を得、原料固体黒鉛を加熱、昇華させ、窒化炭素膜を形成させることができるようになっている。
【００１５】
また、前記水冷ハース２の周囲にコイル用電源９に連通されるコイル１０が配置され、前記イオン化せれたアルゴンガスのプラズマを収束できるようになっている。
【００１６】
また、処理室１内の天井部には被処理材ホルダー１１が設けられ、被処理材Ａを支持自在とされ、この被処理材ホルダー１１の背面に設けられたヒータ１２で被処理材Ａを所定温度に加熱自在とされている。
前記基板は加熱しても、或いは、加熱せずに室温状態でも硬質窒化炭素膜が得られるが、硬質窒化炭素膜と被処理物の密着性を向上させるためには、加熱することが好ましく、この場、４００℃以下に加熱するのが好ましい。
【００１７】
また、被処理材ホルダー１１には被処理材バイアス電源１３が連通され、必要に応じ、直流、高周波、低周波などの任意のバイアスをかけることができるようになっている。
【００１８】
【実施例】
次に本発明硬質窒化炭素膜の形成方法の具体的実施例について説明する。
（実施例１）
被処理材としてＳｉを設置し、図１の処理室を10^{-3}Ｐａ程度に排気した後、タンタル製ＨＣＤガンからアルゴンガスを導入し、２０Ｐａの圧力に調整した。

その後、ＨＣＤガン－ハース間に５０Ｖの電圧と、それに重畳し、高周波電圧を印加し、アルゴンガスのグロー放電を起こさせた。アルゴンガスのプラズマを収束させるためにコイルに約１００Ａの電流を流し、ガンとハース間の放電を促進するためにガンに併設した補助電極とガンの間に最大３５０Ｖの電圧をかけた。ガン－ハース間のアーク放電が点火した後、アルゴンガスの流量を変えずに、処理室を油拡散ポンプで排気し、０．１Ｐａ程度の圧力にした。

第一段階として、被処理材のクリーニングを以下の条件で行った。即ち、ＨＣＤガン電流１００Ａ、アンモニアガス流量０ｓｃｃｍ、コイル電流１８０Ａ、被処理材－接地間電圧－８００Ｖ、クリーニング時間５分間とした。

次に、第二段階で、窒化炭素膜の蒸着を行った。即ち、クリーニングの条件から１分間で以下のように装置の条件を変えていった。

ＨＣＤガン電流１５０Ａ、ＨＣＤガンからのアルゴンガス流量１０ｓｃｃｍ、ガス導入ノズルからのアンモニアガス流量２００ｓｃｃｍ、コイル電流２００Ａ、被処理材への電位印加なし、ノズル－接地間電圧５０Ｖとして、１５分間で厚さ約１．５μｍの窒化炭素膜が得られた。この時の成膜中の圧力は、０．３７Ｐａであった。

成膜速度は１００ｎｍ／ｍｉｎで、得られた膜の化学組成比Ｎ／Ｃは、ＥＰＭＡ（電子プローブマイクロアナライザー）によれば０．９８であった。

【００１９】

（比較例１）

アンモニアガスの代わりに窒素ガスを２００ｓｃｃｍで導入した以外は実施例１と同様にして窒化炭素膜を形成した。尚、成膜中の圧力は、０．３４Ｐａであった。

成膜速度は１００ｎｍ／ｍｉｎで、得られた膜の化学組成比Ｎ／Ｃは、０．７５であった。

【００２０】

（実施例２）

実施例１と同様に被処理材としてＳｉを使用し、実施例と同様の第一段階のクリーニングを行い、第二段階での硬質窒化炭素膜の蒸着を、ＨＣＤガン電流１５０Ａ、ＨＣＤガンからのアルゴンガス流量０ｓｃｃｍ、ＨＣＤガンからのアンモニアガス流量１００ｓｃｃｍ、ガス導入ノズルからのアンモニアガス流量０ｓｃｃｍ、コイル電流２００Ａ、被処理材への電位印加なしとして、１５分間で厚さ約１μｍの窒化窒化炭素膜が得られた。この時の成膜中の圧力は、０．１９Ｐａであった。

成膜速度は６６ｎｍ／ｍｉｎで、得られた膜の得られた膜の化学組成比Ｎ／Ｃは、１．０７であった。

【００２１】

（比較例２）

アンモニアガスの代わりに窒素ガスを１００ｓｃｃｍで導入した以外は、実施例２と同様にして窒化炭素膜を形成した。尚、成膜中の圧力は、０．１７Ｐａであった。

成膜速度は６６ｎｍ／ｍｉｎで、得られた膜の化学組成比Ｎ／Ｃは、０．７８であった。

【００２２】

以上の結果を表１にまとめた。

【００２３】

【表１】

	アンモニア流量 (sccm)	窒素流量 (sccm)	成膜速度 (nm/min)	化学組成 (N/C)
実施例1	200	−	100	0.98
比較例1	−	200	100	0.75
実施例2	100	−	66	1.07
比較例2	−	100	66	0.78

【００２４】

上記表１から、実施例１及び２では、比較例１及び２に比べて、Ｎ／Ｃ組成比の高い硬質

窒化炭素膜が得られることが判った。

【００２５】

【発明の効果】

このように、本発明によれば、処理室内において、反応性の高いアンモニアガスを導入しながら、原料炭素類をホローカソード放電を利用して加熱、昇華させ、前記被処理材の表面に硬質窒化炭素膜を蒸着形成することにより、窒素ガスを用いた場合よりもＮ／Ｃ化学組成比の大きな膜を得ることができる。

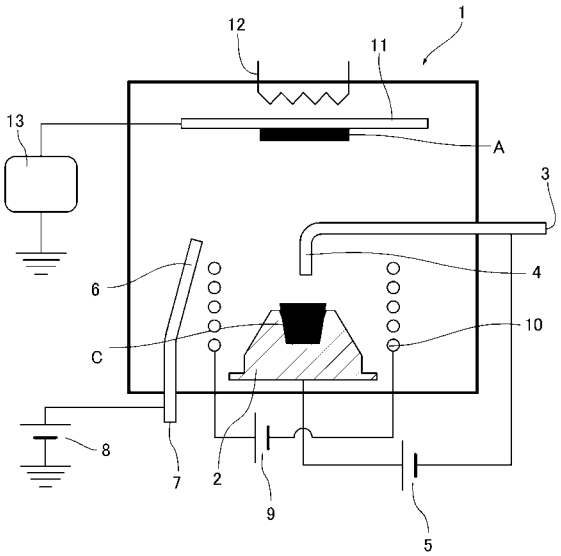
【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明硬質炭素膜の形成装置の一実施の形態の説明線図

【符号の説明】

１　処理室
２　銅製水冷ハース
３　アルゴン（アンモニア）供給管
４　ホローカソード放電ガン
５　ＨＣＤガン電源
６　アンモニアガス導入ノズル
７　ガス供給経路
８　ノズルバイアス電源
９　コイル用電源
１０　コイル
１１　被処理材ホルダー
１２　ヒータ
１３　バイアス電源
Ａ　被処理材
Ｃ　黒鉛

【図１】



フロントページの続き

審査官　宮澤　尚之

(56)参考文献　特開平０９－１７５９００（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２２７２９８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０７９３６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０７７５７３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C23C 14/00-14/58
JMEDPlus(JDreamII)