

FCVA 法による *ta-C* 膜の 3D コーティング（側面に形成される膜の機械的特性評価）
 3D coating of *ta-C* films using FCVA method
 (The mechanical properties of *ta-C* films deposited on the sidewall)

鳥取大・工（学）* 為野 悠人 鳥取大・工（正）石川 功 東工大（非）加藤 豊大
 東工大（非）川合 功太郎 東工大（非）赤坂 大樹 東工大（正）平田 祐樹
 東工大（正）大竹 尚登 鳥取大・工（正）松岡 広成
 Yuto Tameno*, Takumi Ishikawa*, Toyohiro Kato**, Kotaro Kawai**, Hiroki Akasaka**,
 Yuki Hirata**, Naoto Otake**, Hiroshige Matsuoka*
 *Tottori University, **Tokyo Institute of Technology

1. 研究背景及び研究概要

DLC (Diamond-like carbon) 膜とは sp^2 結合, sp^3 結合, 及び水素からなる炭素系の非晶質材料である。DLC 膜は低摩擦性, 高硬度性, 耐摩擦性などの優れた機械的特性を有しており, 多くの機械部品の表面改質に応用されている。DLC 膜による表面処理を必要とする部材の多くが複雑な三次元構造物である。しかし, 従来の成膜方法では, 炭素イオンがプラズマ中に含まれる非荷電粒子の影響を受けてしまうため, 均一な DLC 膜の三次元成膜は困難である⁽¹⁾。特に, DLC 膜の中でも炭素間 sp^3 結合が多く, 高硬度な *ta-C* (Tetrahedral amorphous carbon) 膜に関しては均一な三次元成膜技術が開発されていないのが現状である。そこで FCVA (Filtered cathodic vacuum arc) 法が注目されている。FCVA 法はアーカ放電により生成した炭素イオンを電圧が印加された基板に飛ばすことで成膜を行う。その際に電磁フィルターにより非荷電粒子を取り除くため, イオン種のみによるより均一な三次元成膜が期待できる^(2,3)。

本研究では FCVA 法による均一な三次元成膜技術の開発を目的とし, そのために FCVA 法を用いて三次元構造物側面に成膜した *ta-C* 膜の内部構造及び硬さについて評価を行う。

2. 実験方法

成膜の際には Fig. 1 に示すようなトレンチ形状物を用いる。このトレンチ形状物の側面に Si 基板を設置することで *ta-C* 膜の三次元成膜を行う。成膜条件と各パラメータを Table 1 に示す。トレンチ形状物の側面での位置をトレンチ側面深さとしトレンチ側面深さが 2, 4, 6, ..., 18 mm の位置で計 9 点の測定を行った。また, 同じ条件で傾斜をつけずに成膜した試料についても測定を行った。以降では簡単化のためトレンチ形状物上で傾斜をつけて成膜した試料を三次元成膜試料, 平面上で成膜した試料を二次元成膜試料と呼称する。

作成した二次元成膜試料と三次元成膜試料についてラマン分光法による内部構造の評価とナノインデンテーション試験法による機械的特性の評価を行った。

3. 実験結果

3.1 トレンチ側面深さによる内部構造の変化

二次元成膜試料のラマンスペクトルと三次元成膜試料のトレンチ側面深さ 2 mm と 18 mm の位置でのラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。また, 二次元成膜試料と三次元成膜試料のラマンスペクトルをフィッティングすることで得られた G ピーク位置, G ピーク半値幅 (FWHM(G)) とトレンチ側面深さの関係を Fig. 3 に示す。

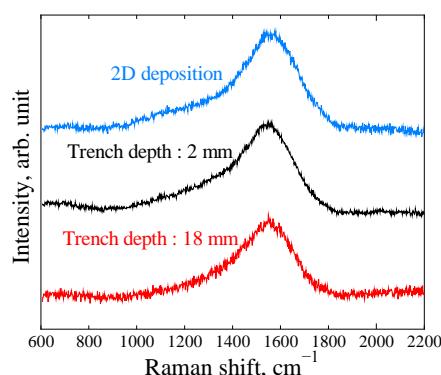


Fig. 2 Raman spectra of *ta-C* film

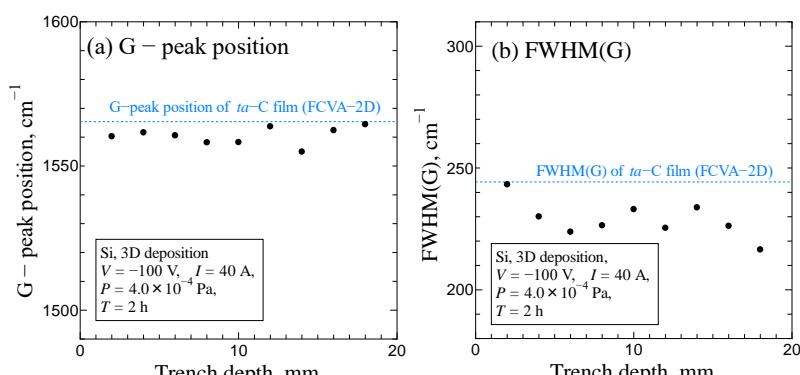


Fig. 3 Raman parameters of *ta-C* film deposited on the trench side wall

(a) G-peak position, (b) FWHM(G)

Figure 2 より、トレンチ側面の上部と下部のラマンスペクトルの概形はおおよそ一致しており、二次元成膜試料と近い形状を示している。このことから、膜の内部構造はトレンチ側面深さによる変化が小さく、二次元成膜試料に近い均一な膜の作成ができると考えられる。

G ピーク位置はグラファイト結晶度を表し、 sp^2 結合の割合と相関がある。Figure 3(a)より、トレンチ側面深さによる三次元成膜試料の G ピーク位置の変化は小さいことが分かる。また、二次元成膜試料の測定値と比べても同程度の値をとっている。つまり、今回成膜した ta-C 膜の sp^2 結合の割合はトレンチ側面深さによっては変化しておらず、二次元成膜試料と同程度だと考えられる。G ピーク半値幅は格子振動数のばらつきを表し、格子振動数のばらつきが大きいほどよりアモルファスな構造になる。先行研究より G ピーク半値幅は硬さと正の相関があることが示されている⁽⁴⁾。Figure 3(b)より、G ピーク半値幅はトレンチ側面深さによって変化しており、トレンチ側面上部では G ピーク半値幅は大きくなっているのに対してトレンチ側面下部では小さくなっている。三次元成膜試料の G ピーク半値幅には右下がりの傾向がある。先行研究では CVD 法を用いて三次元成膜した DLC 膜の FWHM(G)は二次元成膜した場合を大きく下回る値となっていた⁽⁵⁾。それに比べ FCVA 法による三次元成膜試料の FWHM(G)は二次元成膜試料に近い値を示し、膜質の大幅な改善が見られた。

3.2 トレンチ側面深さと機械的特性の関係

Si 基板の三次元成膜試料と二次元成膜試料を行った硬さ試験の結果を Fig. 4 に示す。横軸をトレンチ側面深さ、縦軸をインデンテーション硬さとしている。試験荷重については 0.5 mN を用いた。また、図中には二次元成膜試料の平均値、Si 基板の平均値、従来の成膜方法である CVD (Chemical vapor deposition) 法によって Si 基板に成膜した二次元成膜試料の平均値を示している。インデンテーション硬さにはトレンチ側面深さが大きくなるにつれて小さい値をとる傾向が見られる。FCVA 法による三次元成膜試料は CVD 法による二次元成膜試料と比べると高硬度な膜が成膜されていることが分かる。先行研究では CVD 法を用いて三次元構造物側面に成膜した DLC 膜のインデンテーション硬さは 2~4 GPa 程度であり、CVD 法による二次元成膜試料と比較しても全く異なる性質の膜となっていた⁽⁶⁾。今回の結果から FCVA 法によって三次元成膜試料の膜の硬度は改善されているといえる。また、FCVA 法による三次元成膜試料は二次元成膜試料に近い性質を示していることから、膜の均一性の点でも改善されたと考えられる。

3.3 膜厚による影響の評価

トレンチ側面深さと膜厚の関係を Fig. 5 に示す。膜厚についてはレーザー顕微鏡によって成膜部分と非成膜部分の境界を撮影し、その段差を測定することで算出した。ナノインデンテーション試験では試料への押込み深さは膜厚の 10 分の 1 程度が妥当とされている。今回の試験での押込み深さは 20~30 nm 程度であった。また、Fig. 5 より、三次元成膜試料の膜厚には右下がりの傾向が見られる。このことから、トレンチ側面深さが 10 mm 以上の部分では膜厚が薄いため、Si 基板の影響を受けている可能性がある。よって、トレンチ側面下部での実際の膜の硬度は測定値より高い可能性がある。トレンチ側面深さが 16 mm, 18 mm の位置で膜厚が大きくなっていることについては今後検討する必要がある。

4. 結論

FCVA 法によって三次元構造物側面に成膜した ta-C 膜に対して、ラマン分光分析、超微小押し込み硬さ試験機による硬さ試験を行った。その結果、以下の結論を得た。

1. FCVA 法を用いて三次元成膜した ta-C 膜のラマンスペクトルは三次元構造物側面上部と下部で概形がおおよそ一致し、二次元成膜試料と同様の形状を示した。また、G ピーク位置は二次元成膜試料と同程度となり、G ピーク半値幅は三次元構造物側面上部で大きく下部で小さい値をとった。
2. FCVA 法を用いて三次元成膜した ta-C 膜のインデンテーション硬さは三次元構造物側面の上部から下部にかけて小さくなっていく傾向が見られた。
3. FCVA 法による三次元成膜は従来の三次元成膜と比べて内部構造、硬度ともに二次元成膜に近く、比較的均一な膜の成膜が可能である。

文献

- 1) Y. Hirata & J. Choi: Journal of Applied Physics, 118, 8 (2015).
- 2) J. Robertson: Materials Science & Engineering: R: Reports, 37 (2002) 129-281.
- 3) D. R. McKenzie: Reports on Progress in Physics, 59 (1996) 1611-1664.
- 4) M. A. Tamor & W. C. Vassell: Journal of Applied Physics, 76, 6 (1994) 3823-3830.
- 5) Y. Hirata, K. Kitamura, T. Ishikawa & J. Choi: Journal of Applied Physics, 125, 6 (2019).
- 6) Y. Hirata, T. Ishikawa, J. Choi & S. Sasaki: Diamond and Related Materials, 83 (2018).

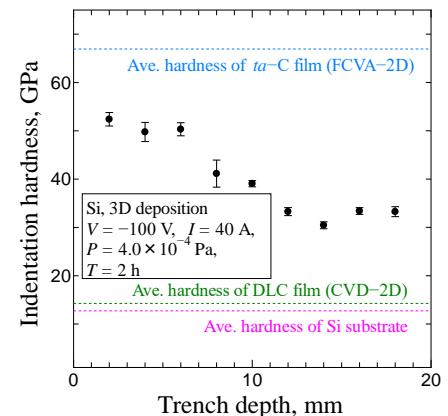


Fig. 4 Mechanical properties of ta-C film

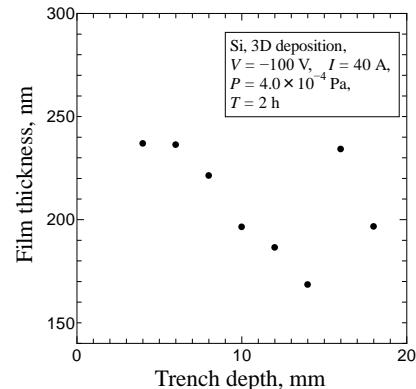


Fig. 5 Thickness of ta-C film