

FCVA 法による ta-C 膜の 3D コーティング (炭素イオンの入射挙動が膜に及ぼす影響評価)

3D coating of ta-C films using FCVA method

(Evaluation of the effect of the incident behavior of carbon ions on film properties)

鳥取大・工(院) *為野 悠人 東工大(非) 平田 祐樹 鳥取大・工(正) 石川 功
東工大(非) 赤坂 大樹 東工大(正) 大竹 尚登 鳥取大・工(正) 松岡 広成
Yuto Tameno*, Yuki Hirata**, Takumi Ishikawa*, Hiroki Akasaka**,
Naoto Ohtake**, 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, 様々な場面で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は複雑な三次元構造物である。しかし, 従来の成膜方法では, プラズマ中に炭素イオン以外の不純物を含んでしまうため, トレンチ側面をはじめとする局所的な三次元空間内の表面では DLC 膜が大きく劣化してしまうという問題点が指摘されている⁽¹⁾。 FCVA (Filtered cathodic vacuum arc) 法はアーク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照射することで成膜する手法であり, 成膜時に電磁フィルターにより非荷電粒子や水素を取り除くため, 炭素イオンのみによる成膜が可能である^(2, 3)。 FCVA 法で合成される DLC 膜は, 炭素間 sp^3 結合が支配的で高硬度な ta-C (Tetrahedral amorphous carbon) 膜であることから, これを用いることで従来手法を凌駕する硬質な三次元成膜技術の開発が期待される。

本研究は FCVA 法を用いて均一な三次元成膜技術を開発することを目的としている。その基礎研究として FCVA 法による三次元成膜時に炭素イオンの入射挙動が膜に及ぼす影響について調査を行った。

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 膜の三次元成膜を試みる。成膜条件を Table 1 に示す。トレンチ形状物の側面における炭素イオンの入射位置がトレンチ開口端から 2, 4, 6, ..., 18 mm の位置で測定を行った。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。作製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分析とナノインデンテーション試験を行うことで膜の内部構造と機械的特性について評価を行った。

3. 実験結果

3.1 炭素イオンの入射位置による内部構造の変化

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)) と炭素イオン入射位置の関係を Fig. 2 に示す。

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 2(a) より, トレンチ側面の各位置における G ピーク位置の変化は小さく, 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, 今回三次元成膜した ta-C 膜の sp^2 結合の割合は炭素イオン入射位置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

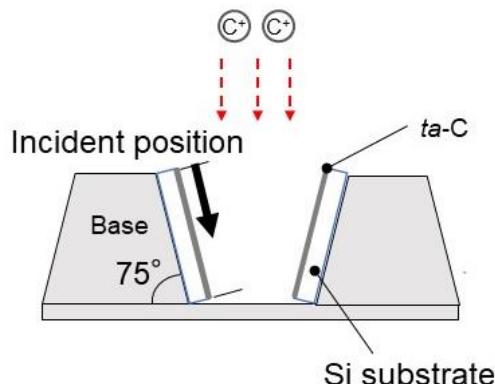


Fig. 1 Schematic of 3D deposition

Table 1 Deposition condition

Substrate bias voltage [V]	-100
Arc current [A]	40
Pressure [Pa]	4.0×10^{-4}
Deposition time [h]	2.0

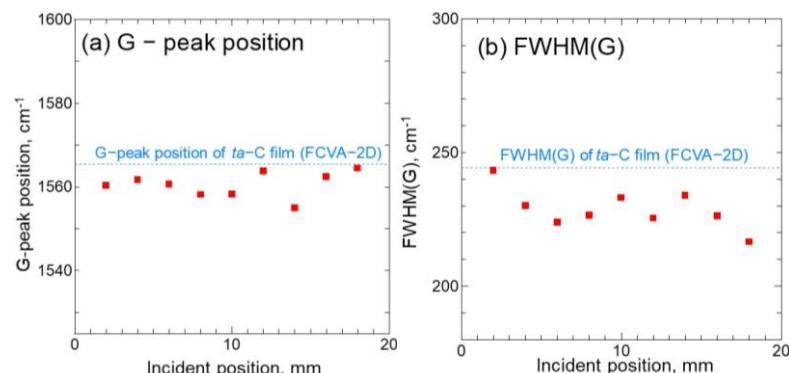


Fig. 2 Raman parameters of ta-C film deposited on the trench side wall
(a) G-peak position, (b) FWHM(G)

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 2(b)より、G ピーク半値幅はトレンチ側面の各入射位置によって変化しており、トレンチ側面上部からトレンチ側面下部に向けて減少する傾向が見られた。先行研究では CVD (Chemical vapor deposition) 法を用いて三次元成膜した DLC 膜の膜質は大きく劣化し、FWHM(G)の値は通常の DLC 膜に対して大幅に減少することがわかつている⁽⁵⁾。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ていることから、膜質の大幅な改善が見られたことを示唆している。

3.2 炭素イオンの入射位置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に行った硬さ試験の結果を Fig. 3 に示す。横軸にトレンチ側面での炭素イオン入射位置、縦軸にインデンテーション硬さを示している。試験荷重は 0.5 mN とした。また、図中には二次元成膜試料の平均値、CVD 法によって Si 基板に成膜した二次元成膜試料の平均値についても示している。FCVA 法による三次元成膜試料のインデンテーション硬さは、炭素イオン入射位置が深くなるにつれて小さい値をとる傾向が見られる。一方で、CVD 法による二次元成膜試料と比べても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 法を用いてトレンチ側面に成膜した DLC 膜のインデンテーション硬さは 2~4 GPa 程度であり、二次元成膜した場合と比較しても全く異なる性質の膜となっていたことから⁽⁶⁾、FCVA 法によって三次元成膜試料の硬度は改善されたと言える。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 炭素イオンの入射挙動と膜質の関係

被コーティング物である三次元形状物の形状依存性を評価するために、トレンチ側面の傾斜角を変更したサンプルを用意し、膜の作製とラマン分光分析を行った。使用した治具を Fig. 4 に示す。傾斜角 θ が 15° ~85° のトレンチ形状治具にシリコンを設置して成膜を行った。同様の条件で傾斜をつけずに成膜した試料についても作製し測定を行った。成膜条件を Table 2 に示す。

Figure 5 に各傾斜角における G ピーク位置と入射位置の関係を示す。この結果から傾斜角が大きいほど二次元成膜試料に対する各入射位置での膜質変質が大きいことが分かった。これは、傾斜角が大きくなることによって、サンプルへの炭素イオン入射エネルギーの垂直成分が小さくなるためであると考えられる。また、Fig. 2(a)で示す通り印加電圧が-100V の際には G ピーク位置にはほとんど変化がなかった一方で、印加電圧を-200V としたことで、二次元サンプルからの乖離が見られた。これは、印加電圧が大きくなることによって、側面に入射する炭素イオンの入射エネルギーもまた大きくなるためであると考えられる。サンプルの形状や印加電圧値といった成膜パラメータによってイオンの入射挙動（入射角度、入射エネルギー）が変化し、三次元成膜サンプルの膜質変質挙動に影響を及ぼしたといえる。

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。以下に結論を示す。

1. FCVA 法を用いて三次元成膜した ta-C 膜の 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での炭素イオン入射位置が深くなるほど小さい値をとった。
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、CVD 法による三次元 DLC 膜と比べて大きくなり、炭素イオン入射位置が深くなるにつれて小さくなる傾向が見られた。
3. トレンチ側面の傾斜角を変更して成膜を行い、その膜質の分析を行うことで、FCVA 法の三次元成膜においては、イオンの入射挙動が膜質に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

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).

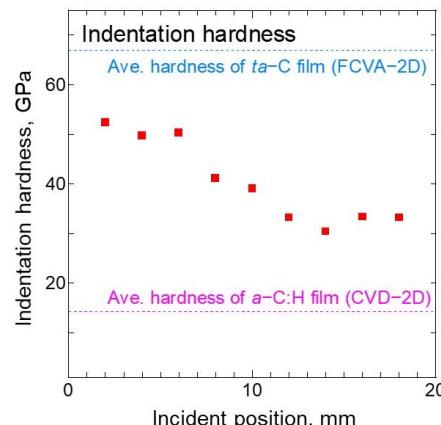


Fig. 3 Mechanical properties of ta-C film

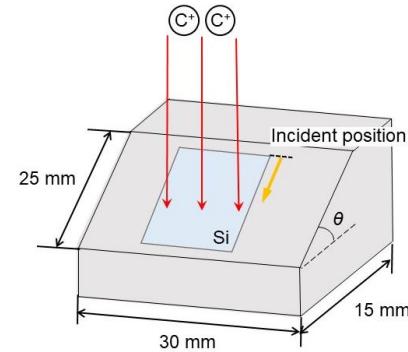


Fig. 4 Schematic of tilt sample

Table 2 Deposition condition of tilt sample

Substrate bias voltage [V]	-200
Arc current [A]	40
Pressure [Pa]	4.0×10 ⁻⁴
Deposition time [h]	1.0

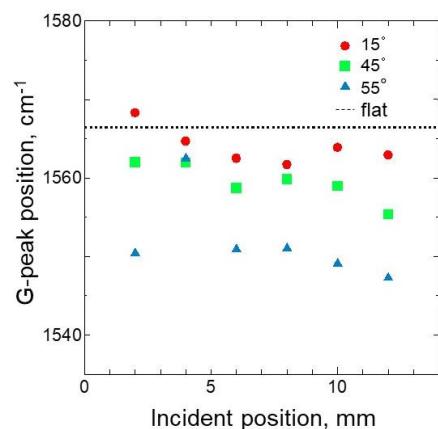


Fig. 5 G-peak position of tilt sample