

高硬度フッ素含有 DLC 膜の成膜に及ぼす炭化フッ素ガス導入過程の影響の解明

Clarification of effect of fluorocarbon gas introduction process on deposition of high hardness fluorine-containing DLC coating

名大（正）*齋藤 岳, 野老山 貴行, 梅原 徳次, 東京科学大（正）張 鋭璽

Gaku Saito*, Takayuki Tokoroyama*, Noritsugu Umehara*, Ruixi Zhang **

*Nagoya University, ** Institute of Science Tokyo

1. 緒言

我が国は現在、高齢社会の到来に直面しており、高齢者の QOL (Quality of life) の向上は重要な社会課題である。これに対し、劣化部位の人工器官を生体内に埋め込むことで機能を回復する、インプラント治療が近年発達してきた。炭素の sp^3 結合及び sp^2 結合からなる DLC (Diamond-Like Carbon) 膜は、優れた摩擦摩耗特性と高い化学的安定性を示すため、医療用コーティング材料として期待されている。特に、フッ素含有 DLC (F-DLC) は、C-F 結合の導入により表面自由エネルギーが低下し、疎水性や耐食性が向上することから注目を集めている。T 字型フィルタードアーク蒸着装置 (T-FAD) は、高密度でドロップレットのない DLC を作ることができる装置である。この装置を用いた、従来の F-DLC 膜の成膜方法では、炭化フッ素ガスをチャンバに流入させることでフッ素を含有させていた。しかし、この方法では炭化フッ素分子が十分に解離及びイオン化されず、炭素構造の形成が阻害されると考えられる。そのため、フッ素含有量が増えると、F-DLC 膜の硬度が低下するという問題があった。

本研究では、この問題を解決するため、T-FAD 装置のグラファイトターゲットへ照射されるアーク放電へ炭化フッ素ガスを直接供給する Gas Supply to Cathode (GSC) 法を提案する。アーク放電へ直接供給することにより炭化フッ素ガスを十分に解離及びイオン化させ、F-DLC 膜を成膜できると考え、フッ素含有 DLC 膜の成膜に及ぼす炭化フッ素ガス導入過程の影響を明らかにする。

2. 実験方法

2.1 成膜方法

本研究では F-DLC 膜を成膜するために図 1 に示す T-FAD 装置 (オンワード技研: VACS-110H) を用いた。グラファイトターゲット付近のアーク放電に炭化フッ素ガスを直接供給して解離及びイオン化させ、F-DLC 膜の成膜を行った。以降この方法で成膜した F-DLC 膜を GCS:F-DLC と表記する。また、GSC 法と従来の手法を比較するため、炭化フッ素ガスをチャンバに流入させる In-Chamber Supply (ICS) 法による成膜も行った。以降この方法で成膜した F-DLC 膜を ICS:F-DLC と表記する。バイアス電圧が硬度や構造に及ぼす影響を明らかにするため、5 水準の基板バイアス電圧を印加させて成膜を行った。その他成膜条件を表 1 に示す。

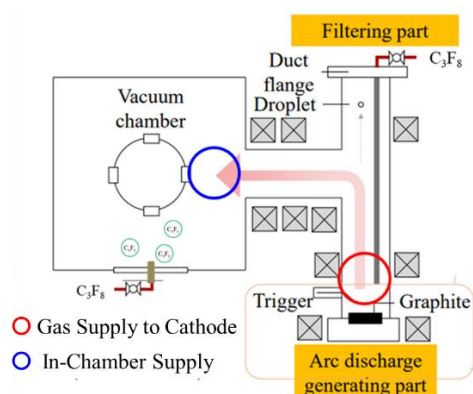


Fig. 1 Schematic diagram of the T-FAD

Table.1 Deposition condition

| Method | | GSC | ICS |
|---------|---|--------------------|-----|
| Pre-Arc | Arc Current [A] | 80 | |
| | Duct Bias [V] | 15 | |
| | Time [sec] | 300 | |
| Coating | Arc Current [A] | 80 | |
| | Bias Voltage [-V] | 0, 25, 50, 75, 100 | |
| | Duct Bias [V] | 15 | |
| | Subrot rotation [rpm] | 4 | |
| | Time [sec] | 1800 | |
| | C ₃ F ₈ mass flow rate [sccm] | 3 | 2 |
| | | | |

2.2 F-DLC 膜の機械的及び構造特性評価

F-DLC 膜の硬度を測定するため、超微小押し込み硬さ試験機 (エリオニクス製, ENT-5, ナノインデント) を用いた。圧子には頂角 65° の三角錐状ダイヤモンド圧子を用いた。F-DLC 膜のフッ素含有量を明らかにするため、X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, アルバック・ファイ社製 QUANTERA2) を用いた。また、DLC 膜の結晶構造を明らかにするため、ラマン分光測定器 (RENISHAW 製 inVia Raman microscope) を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 F-DLC 膜の硬度に及ぼす基板バイアス電圧の影響

ナノインデントにより得られた F-DLC 膜の硬度と基板バイアス電圧の関係を図 2 に示す。図に示すように、F-DLC 膜の成膜方法の違いによらず、硬度は-25 Vにおいて最も高い値を示し、その後基板バイアス電圧が増加するにつれて減少することが明らかとなった。また、-25 Vにおいて GSC:F-DLC は 35.0 GPa と ICS:F-DLC よりも 7.8 GPa 高い硬度を示した。これより、GSC 法により高硬度なフッ素含有 DLC 膜が成膜できることが示唆された。

3.2 F-DLC 膜のフッ素含有量に及ぼす基板バイアス電圧の影響

XPS により得られた F-DLC 膜の硬度と基板バイアス電圧の関係を図 3 に示す。図に示すように、GSC:F-DLC は基板バイアス電圧によらずフッ素含有量は概ね一定であることが明らかとなった。一方、ICS:F-DLC は基板バイアス電圧が大きくなるにつれてフッ素含有量が増加した、これは、導入された炭化フッ素ガスのイオン化過程による違いであると考えられる。GSC 法ではアーク放電により炭化フッ素ガスをイオン化させるため、基板バイアス電圧はフッ素含有量に影響を及ぼさないと考えられる。

3.3 F-DLC 膜の構造特性に及ぼす基板バイアス電圧の影響

ラマン分光分析により得られた F-DLC 膜の I_D/I_G 比と基板バイアス電圧の関係を図 4 に、G ピークの半値幅と基板バイアス電圧の関係を図 5 に示す。F-DLC 膜の成膜方法の違いによらず、 I_D/I_G 比は-25 Vにおいて最も低い値を示し、その後基板バイアス電圧が増加するにつれて増加することが明らかとなった。また、G ピークの半値幅は-25 Vにおいて最も大きい値を示し、その後基板バイアス電圧が増加するにつれて減少することが明らかとなった。これより、基板バイアス電圧が-25 V より大きい場合においては基板への入射エネルギーが過剰であり、膜内の結晶構造の乱れが大きくなることが示唆された。

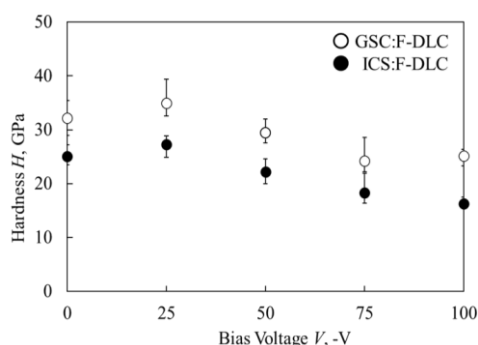


Fig. 2 The relationship between bias voltage and hardness

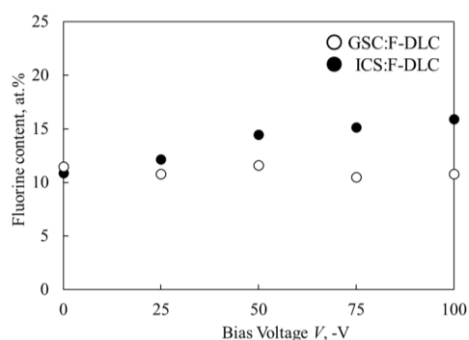


Fig. 3 The relationship between bias voltage and fluorine content

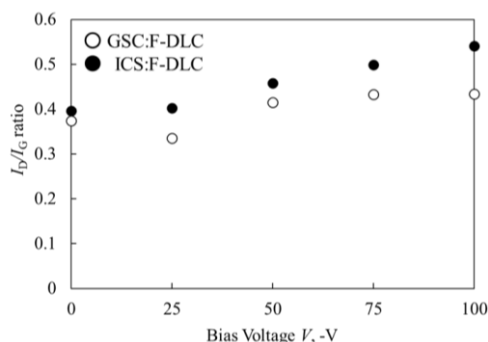


Fig. 4 The relationship between bias voltage and I_D/I_G ratio

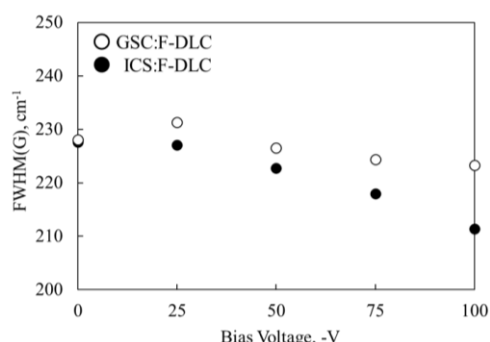


Fig. 5 The relationship between bias voltage and FWHM(G)

4. 結言

本研究では GSC 法及び ICS 法におけるフッ素含有 DLC 膜の成膜における基板バイアス電圧の影響を明らかにした。成膜手法によらず、-25 V において最も高硬度かつ結晶構造の乱れが小さくなることが明らかとなった。一方でフッ素含有量は GSC 法では基板バイアス電圧によらず、一定であることが明らかとなった。これらの結果から、GSC 法を用いることで ICS 法と比較して高硬度な F-DLC 膜が成膜可能であることが示唆された。

文献

- 1) Ru Lu, et al. "Hydrophobic, anticorrosion, and frictional properties of F-DLC films prepared by magnetron sputtering." Vacuum 217 (2023): 112567.
- 2) Imai Takahiro, et al. "Hydrogen-free fluorinated DLC films with high hardness prepared by using T-shape filtered arc deposition system." Vacuum 167 (2019): 536-541.