

三次元微細形状物上に作製した *ta*-C 膜の特性評価

東京工業大学工学院機械系 ○川合功太郎, 東京工業大学科学技術創成研究院 平田祐樹
東京工業大学工学院機械系 赤坂大樹, 東京工業大学科学技術創成研究院 ◎大竹尚登

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は, 高硬度, 低摩擦係数, 高耐摩耗性などの優れた特性を有することから表面特性を改善するための効果的な表面材料であり, 多くの分野で応用されている. しかし, 表面改質を必要とする工業製品の多くは三次元構造を有している中, 三次元成膜の成膜方法に関する研究は少ない. そこで本研究では, FCVA 法により DLC 膜を三次元微細形状物上に形成させ, その膜の特性評価を行った.

1. 緒言

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は, 炭素の sp^2 結合と sp^3 結合 (および水素) で構成される非晶質炭素膜である. DLC は高硬度性, 低摩擦性, 耐摩耗性, 化学的安定性等の優れた特性を備えているため, 様々な用途で保護コーティング材料として使用されている. 種々の DLC 膜の作製方法の中で, Filtered cathodic vacuum arc (FCVA) 法が現在注目を浴びている. FCVA 法では, アークプラズマによる炭素イオンの供給源と成膜チャンバーの間に幾何学的に曲げられた電磁フィルターが取り付けられており, これによりドロップレットを除去し, イオンのみを選択的に基板に到達させることで高品質な DLC 膜を作製することができる. FCVA 法で作製された DLC 膜は非常に高い sp^3 含有量を有しており, *ta*-C (Tetrahedral amorphous carbon) 膜と呼ばれている. しかしながら, *ta*-C 膜のコーティングを必要とするような機械部品のほとんどは三次元形状を有しているが, FCVA 法では, イオンは基板に向かって直線的に加速され入射することから二次元的に成膜されるのが一般的であり, 三次元形状物への成膜は非常に難しい. 現在では, FCVA 法を含む PVD 法を用いた三次元形状物上への DLC 成膜に関する研究はまだ不十分であり, 堆積メカニズムや膜の特性に関する研究はさらに限られている^{[1][2]}. そこで本研究では, 三次元構造を有する絶縁体への *ta*-C 膜作製手法を開発することを目的とする. 本目的を達成するため, 本研究ではまず FCVA 法によりミリメートルスケールのトレンチ形状物に三次元的に作製した *ta*-C 膜の特性を評価した. その後, その知見を活用して絶縁体ナノスケールトレンチパターン基板への *ta*-C 膜成膜を行い, *ta*-C の三次元成膜の可能性を追求した.

2. 実験方法

まず, *ta*-C 膜をミリメートルスケールのトレンチ形状物上に成膜し, トレンチ表面全体に堆積した膜を接触角計, ラマン散乱分光分析, X 線反射率法を用いて評価を行った. 平面の絶縁基板を用いてミリメートルスケールトレンチ形状物を模擬するため, Fig.1 のような治具を用い成膜した. 基板の材質は合成石英ガラスで, 平面基板の寸法は $32 \times 32 \text{ mm}^2$, $t = 11 \text{ mm}$ であった. 本研究では, 基板への印加電圧をパラメータ V_{sb} とし, $V_{sb} = -100, -200, -300, -400 \text{ V}$ の 4 つの条件で成膜した. 成膜条件の詳細は Table 1 に示す. 簡単のため以降では, Fig.1 にて, Top と表記している上面の平面基板を上面基板, Side と表記している治具により傾斜させトレンチの側面を模擬した平

面基板を側面基板と呼称する. また, Fig.1 にあるように, 側面基板の深さ方向にパラメータ軸を設定した. 深さ位置のパラメータを用いて, 側面基板の深さ方向での膜厚・膜厚変化の分析評価を行った. このミリメートルスケールトレンチ基板の分析評価の結果考察をもとに, ナノトレンチパターン基板への成膜を行い, 走査型電子顕微鏡, 透過型電子顕微鏡を用いて観察した. このときの成膜条件は, 成膜時間を 300 s, $V_{sb} = -400 \text{ V}$ とし, その他の条件は Table 1 と同じ数値を用いた. なお, ナノトレンチパターン基板の材質も同様に合成石英ガラスであり, パターン寸法は上面 50 nm ピッチ, 側面高さ 60 nm である.

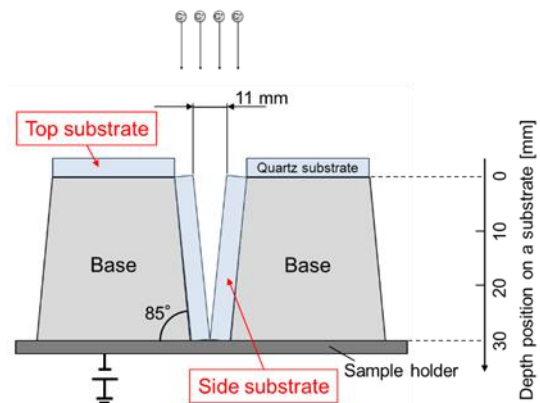


Fig. 1 Flat substrates placement during film deposition.

Table 1 Deposition conditions.

	Mixing layer	<i>ta</i> -C film
Substrate bias [V]	-500	V_{sb}
Arc current [A]	-40	-40
Target	Graphite	Graphite
Deposition time [s]	180	900

3. 実験結果と考察

Fig.1 の治具を用いて作製した *ta*-C 膜の膜構造をラマン分光分析を用いて評価した. G ピーク中心位置および G ピーク半値全幅と側面基板の成膜深さ位置の関係をそれぞれ Fig.2, Fig.3 に示す. 比較のため上面基板のデータを破線で表示した.

Fig.2, 3 から, 印加電圧を増加させることで, G ピーク位置は下方にシフトし, 半値全幅は増加することがわかった. 電圧の増加により, 膜内の sp^2 結合による六員環構造により大きな圧縮応力がはたらき, 応力のはたらき方

が不均一化したものと考えられる。また、成膜位置が深くなればなるほど、膜質は上面基板から変質していくことが確認された。さらに、深い位置ほど G ピーク位置が下方へシフトし半値全幅は減少していることから、深さ位置の増加により、 sp^2 結合による六員環構造により大きな圧縮応力がはたらき、応力のはたらき方が均一化するものと考えられる^[3]。

X 線反射率法により測定した側面基板の膜厚を Fig.4 に示す。印加電圧が大きくなるにつれ、側面基板の浅い位置での膜厚が小さくなり膜厚の均一性が向上することがわかる。これは印加電圧の大きさに比例してイオンが

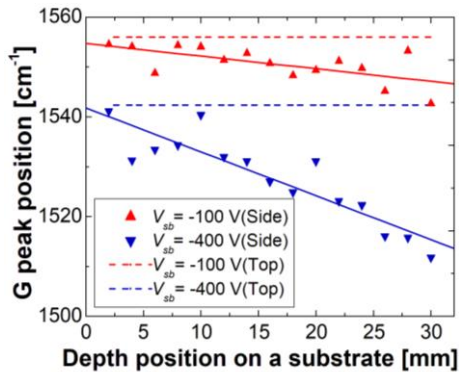


Fig. 2 Relationship between G peak position and depth position on a substrate with $V_{sb} = -100, -400$ V.

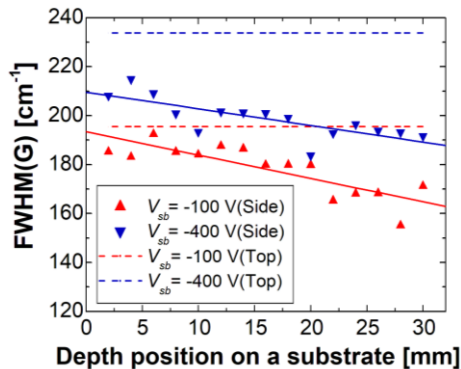


Fig. 3 Relationship between FWHM(G) and depth position on a substrate with $V_{sb} = -100, -400$ V.

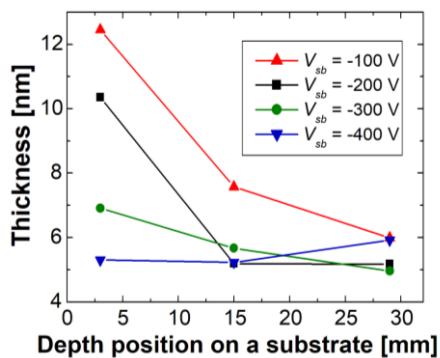


Fig. 4 Relationship between thickness and depth position on a substrate.

より大きな入射エネルギーでトレンチ開口端から入射するため、慣性力の影響が大きくなったことに起因する。つまり、入射エネルギーが小さい場合には慣性力が小さいため、トレンチ深部に到達するより前に、基板側面にトラップされてしまうものと考えられる。

同様に側面基板の成膜位置深さ方向に対し、接触角の計測を行った。未成膜の基板と比較して、成膜により接触角が増大し表面エネルギーが低下することが分かった。一方で接触角は成膜位置深さ方向に対して減少する傾向があった。

これら上面基板、側面基板上に作製した $ta-C$ 膜の膜特性評価結果より、最適な成膜条件を検討し、ナノトレンチパターン基板上に $ta-C$ 膜を作製した。Fig.5 に断面の TEM 画像を、そして、Fig.6 にパターン上面の SEM 像を示す。Fig.5,6 からナノトレンチパターンへトレンチ形状を維持したまま膜が作製できたことがわかる。

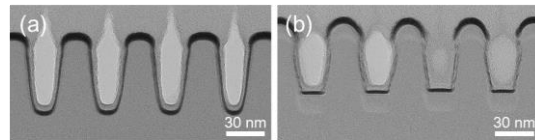


Fig. 5 TEM image showing cross section of nano-trench pattern substrate (a) without $ta-C$ film and (b) with $ta-C$ film.

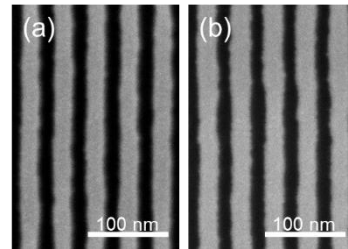


Fig. 6 SEM images showing top view of nano-trench pattern substrate (a) without $ta-C$ film and (b) with $ta-C$ film.

4. 結 言

ミリメートルスケールのトレンチ形状物及びナノトレンチパターンに $ta-C$ 膜を作製し、膜質変化の評価を行った。ミリメートルスケールのトレンチ側面の膜質分析結果から、側面においては深さが大きくなるにつれ、膜質が徐々に変化することが明らかになった。また、50 nm ピッチの超微細ナノパターンの全表面に $ta-C$ 膜を作製することができた。

文献

- [1] Y. Leia et al., Applied Surface Science, 2019
- [2] Y. Hirata et al., Journal of Physics D: Applied Physics
- [3] J. Robertson, Materials Science and Engineering, 2002