

プラズマ CVD 法にて成膜される DLC 膜の付き回り性に関する検討

福田 匠*

Study of the Coverage of DLC Coating Prepared by Plasma CVD Takumi Fukuda

ステンレス製の板材とパイプを組み合わせる作製した複雑形状を有するサンプルに対して、プラズマ CVD(chemical vapor deposition)法により DLC(diamond-like carbon)膜の成膜を行い、サンプル上の各位置に貼り付けたシリコンウェハ上に成膜された DLC 膜に対して、膜厚、インデンテーション硬さおよびラマン分光による膜質の分析を行った。その結果、複雑形状品上の位置によって、膜厚および硬さが変化すること、硬さが減少する箇所においてラマンスペクトルバックグラウンドの傾きが増加する傾向があることが分かった。

1. 緒 言

DLC(diamond-like carbon)膜は、高硬度、低摩擦、高い耐摩耗性など優れた機械的特性を有しており、現在様々な分野での応用が進んでいる。DLC 膜の成膜方法としては、物理気相蒸着法(PVD: physical vapor deposition)と、化学気相蒸着法(CVD: chemical vapor deposition)がある。CVD 法の代表的手法であるプラズマ CVD 法は、真空チャンバー内に導入された原料ガスが、種々の手法で形成されたプラズマ中でイオン化され、それらイオンが、負電圧を印可されたワークに向かって加速、表面に堆積して皮膜を形成する手法である。皮膜の前駆体であるイオンがワークに対して等方的に入射することから、一般的に、CVD 法は PVD 法と比較して、複雑形状品に対する皮膜の付き回り性が良好な手法とされている¹⁾²⁾。しかしながら、これまでの検討において、様々な形状のワークに対してプラズマ CVD 法により DLC 膜を成膜したところ、皮膜の付き回りが不十分となる箇所が確認されている。そのため本研究では、成膜対象品の形状が DLC 膜の付き回り性に及ぼす影響を明らかにすることを目的に、ステンレス製の板材とパイプ材を組み合わせた複雑形状の治具に評価用 Si ウェハを貼り付けたサンプルを作製し、プラズマ CVD 法により DLC 膜を成膜した際の DLC 膜の膜厚と膜特性の分布について検討を行った。

2. 実験方法

2・1 DLC 膜の成膜

付き回り性の評価には図 1 に示すようなサンプルを使用した。長辺 100mm、短辺 60mm、板厚 1.4mm の SUS304 板上に、約 30mm 四方の Si ウェハ①を設置し、更にその上にφ25mm、高さ 12.5mm、板厚 0.8mm の SUS304 パイプを設置した。SUS パイプの内壁側と外壁側には約 7mm×12.5mm の Si ウェハ③と④を貼り付けた。更にステンレスパイプの穴底中心から 30mm の位置に Si ウェハ②を設置した。これらサンプルをアセトン中で 15 分間超音波洗浄した後、プラズマ CVD 装置の真空チャンバー内に設置した。

成膜の前処理として、アルゴンイオンによるボンバード処理を行い、表面を清浄化した後、チャンパー内に DLC 膜の原料ガスであるトルエンを 5sccm 導入し、サンプルに接続された 13.56MHz の高周波電源を用いて電力を印可して、DLC 膜の成膜を行った。その際、電源出力を 100, 200, 300W と変化させ、電源出力が付き回り性に及ぼす影響を検討した。成膜条件を表 1 に、成膜時の様子を図 2 に示す。

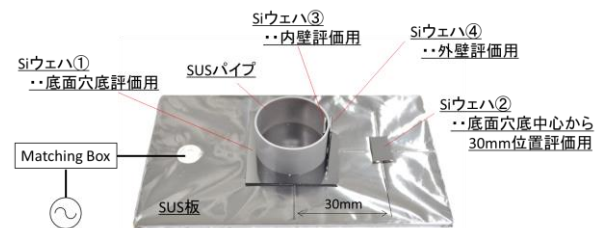


図 1 サンプル外観

表 1 成膜条件

原料ガス	トルエン
ガス流量	5 sccm
成膜時間	30 min
電源周波数	13.56 MHz
電源出力	100, 200, 300 W

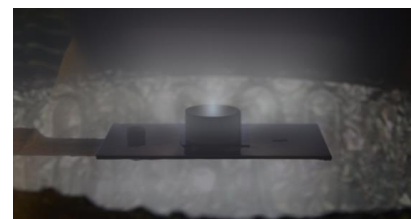


図 2 成膜の様子

2・2 皮膜の評価

皮膜の膜厚は、成膜後のシリコンウェハを劈開し、フィールドエミッション走査電子顕微鏡(日本電子製 JSM-7000F)を用いて、劈開面を観察し、測定した。皮膜の硬さは超微小押し込み硬さ試験機(Elionix 製 ENT-1100a)を使用し、押し込み荷重 1mN で 5 点測定し、中間値 3 点の平均をインデンテーション硬さとして算出した。皮膜の膜質の評価には、ラマン分光分析装置(日本分光製 NRS-2100)を使用し、皮膜の化学結合状態を分析した。

* 企業支援部材料技術グループ

3. 実験結果

3・1 膜厚測定結果

シリコンウェハの劈開面より測定した DLC 膜の膜厚測定結果を図 3 に示す。図 3(a) は、SUS パイプ穴底中心からの距離に対する底面の膜厚を、ウェハ①および②を用いて測定した結果を示している。図 3(a) の中心からの距離 11.5 ~ 12.5mm のプロットが途切れている箇所は、パイプが設置されていた箇所で、皮膜は形成されていない。同様に図 3(b) は、底面からの距離に対する内壁の膜厚をウェハ③を用いて測定した結果を、図 3(c) は、底面からの距離に対する外壁の膜厚をウェハ④を用いて測定した結果を示している。図より、膜厚はサンプル上の位置によって 1~4 μm と 4 倍程度異なっていることが分かる。全体的に電源出力が増加するに従って膜厚は増加する傾向にあるが、膜厚の不均一性に大きな変化は認められなかった。各面毎に結果を確認すると、底面においては、図 3(a) に示すように、パイプ外壁と比較して、パイプ内壁で膜厚がやや薄いこと、内壁、外壁どちらも、パイプ壁に向かうに従って、膜厚が減少することが分かる。また、内壁、外壁では、図 3(b) および図 3(c) に示すように、底面からの距離が増加するに従って膜厚が大きく増加する傾向があることが分かる。

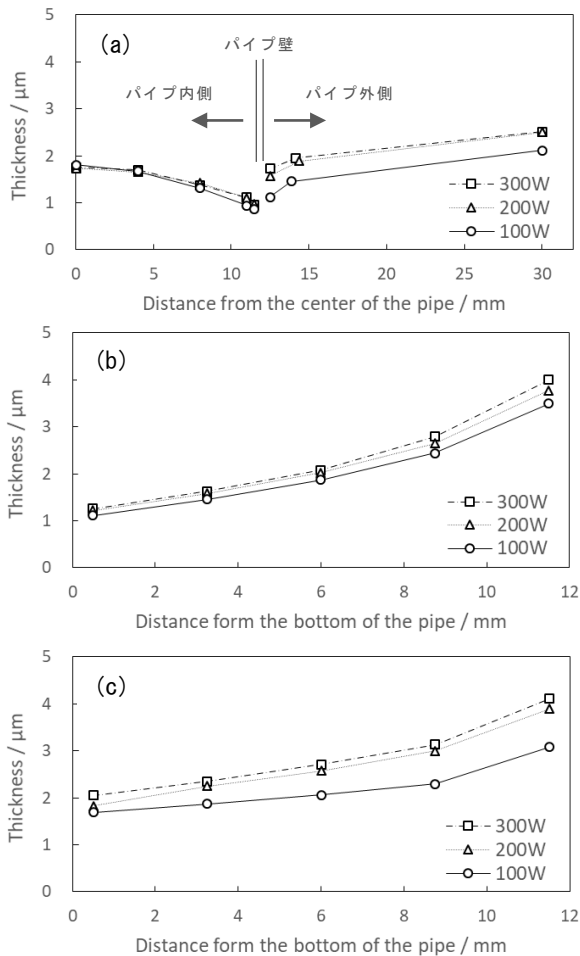


図 3 膜厚測定結果
(a)底面 (b)内壁 (c)外壁

3・2 インデンテーション硬さ測定結果

次に、膜のインデンテーション硬さを測定した結果を図 4 に示す。膜厚測定結果と同様、インデンテーション硬さはサンプル上の位置によって大きく異なっていることが分かる。全体的に電源出力が増加するに従って硬さが増加する傾向にあるが、硬さの不均一性に変化は認められなかった。図 4(a) に示すように、底面においてはパイプ壁周辺で硬さが低下すること、図 4(b) および図 4(c) に示すように、内壁および外壁においては底面からの距離が増加するに従って、硬さが増加する傾向があり、複雑形状品上の特にコーナー部において皮膜が軟化することが確認された。コーナー部のインデンテーション硬さは条件によっては 10GPa 以下となっており、これは一般的に 10~25GPa とされる DLC 膜のインデンテーション硬さを満たしていない³⁾。コーナー部においては DLC 膜の軟化の原因となるポリマー化やグラファイト化が生じているものと推察される。

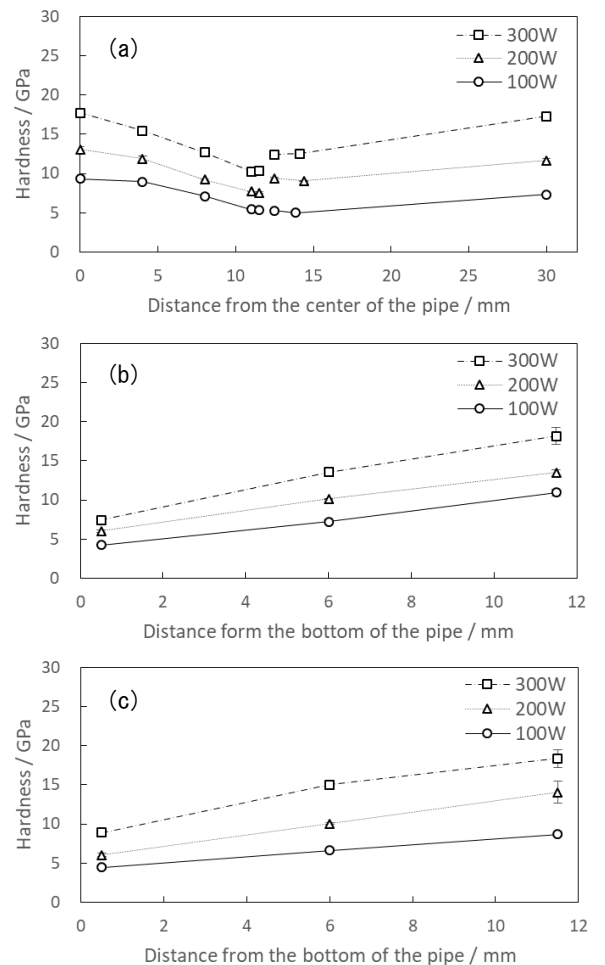


図 4 インデンテーション硬さ測定結果
(a)底面 (b)内壁 (c)外壁

以上の結果から、図 1 に示すような複雑形状品において、皮膜の膜厚および硬さはサンプル上の位置によって大きく変化するが、その傾向は成膜出力が増加しても変わらないことが分かった。特に、パイプと底面が接触するコーナー部において、膜厚、硬さ共に減少すること、パイプの上端部において膜厚、硬さ共に増加する傾向があることが確認された。

3・3 ラマン分光分析結果

電源出力 200W で成膜した DLC 膜のラマンスペクトルを図 5 に示す。ラマンスペクトルは、 1320cm^{-1} 付近の六員環のブリージングモードに起因する D ピークと、 1530cm^{-1} 付近の sp^2 結合のストレッチングモードに起因する G ピークからなる、DLC 膜特有のブロードなスペクトルを示しているが、位置によってバックグラウンドの傾きが大きく異なっていることが分かる。底面では穴底中心から外周側に向かって、内壁および外壁では底面側に向かうに従って、バックグラウンドの傾きは大きく増加している。

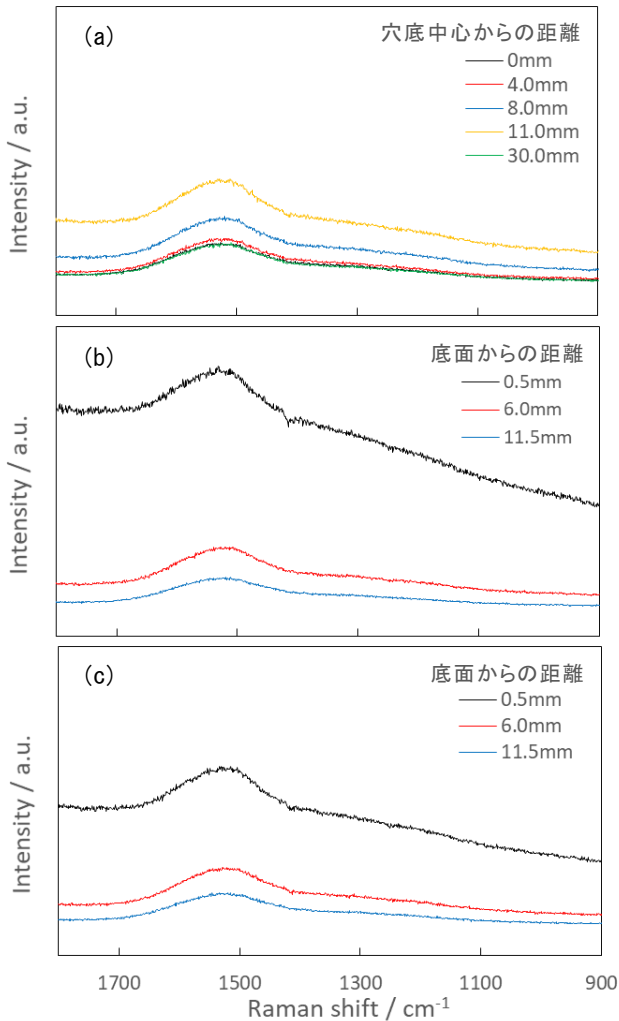


図 5 ラマン分光測定結果
(a)底面 (b)内壁 (c)外壁

4. 考察

Casiraghi らによると、図 6 に示すように、ラマンスペクトルを波形分離した結果、得られる G ピーク強度 $I(G)$ 、およびバックグラウンドの傾き m から算出される $m/I(G)$ と、DLC 膜中の水素濃度には高い相関性があり、水素濃度は下記の式より算出されると報告されている⁴⁾。

$$H[\text{at. \%}] = 21.7 + 16.6 \log_{10} \left\{ \frac{m}{I(G)} [\mu\text{m}] \right\}$$

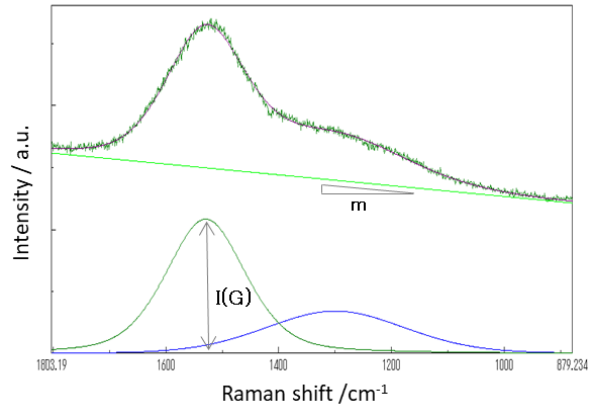


図 6 ラマンスペクトルの波形分離例

そこで、電源出力 100, 200, 300W 成膜品の各位置のラマンスペクトルから上式を用いて水素濃度を算出し、同位置の膜の硬さに対してプロットした結果を図 7 に示す。図より両者の間には高い相関性があることが分かった。以上の結果から、図 4 に示すように、複雑形状品においてはサンプル上の位置によって膜の硬さが異なるが、それは膜中水素濃度に起因している可能性が高いことが明らかとなった。

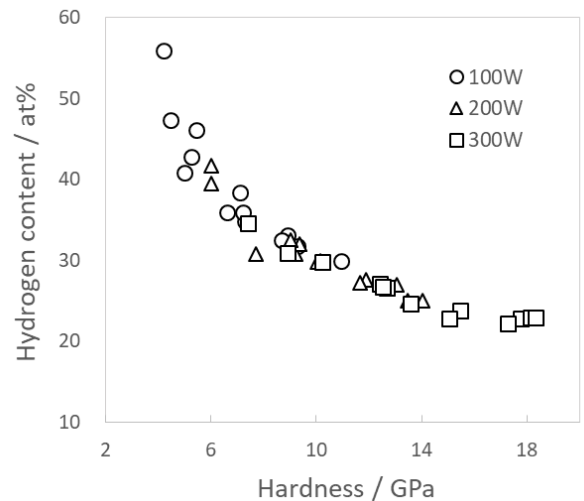


図 7 水素濃度と硬さの関係

複雑形状品上の各位置によって DLC 膜質が変化する現象について、平田らは、プラズマ CVD 法の一つであるバイポーラ PBII 法を用いて、トレンチ形状物に DLC 膜を成膜し、トレンチ内壁部での膜の硬さの低下および膜質の変化を確認しており、その原因として、イオンの入射エネルギーが低い箇所における、中性粒子を前駆体とする皮膜の形成を挙げている⁵⁾。本研究においても、複雑形状品上の各位置によって、イオンと中性粒子の成膜への寄与度が変化した結果、DLC 膜中の水素濃度が変化し、膜の硬さが変化したものと推察されるが、詳細については検証する必要がある。

5. 結 言

複雑形状を有するサンプルに対して、プラズマ CVD 法による DLC 成膜を行い、サンプル上の各位置における膜厚、インデンテーション硬さ、膜質の分析を行った結果、以下の知見を得た。

(1) 膜厚およびインデンテーション硬さは、複雑形状サンプル上の位置によって変化し、均一に付き回らないことが確認された。

(2) 電源出力を変化させても付き回り性に変化は認められなかった。

(3) ラマンスペクトルのバックグラウンドの傾きと G ピーク強度を用いて算出した DLC 膜中の水素濃度と、膜の硬さに高い相関性が確認された。このことから、複雑形状品上の各位置における DLC 膜のインデンテーション硬さの不均一性は、膜中水素濃度の差異に起因している可能性が高い

ことが分かった。

参考文献

- 1) 池永勝：高機能化のための DLC 成膜技術，日刊工業新聞社，p. 69(2007)。
- 2) 長田義仁：低温プラズマ材料化学，産業図書，p. 35(1994)。
- 3) 表面技術協会編：ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の応用，コロナ社，p. 237(2016)。
- 4) C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson: Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons, *Phys. Rev. B*, **72**, 085401(2005)。
- 5) 平田祐樹, 朴元敦, 崔峻豪, 加藤孝久: パイポーラ PBII 法によるトレンチ形状物への DLC 成膜, *トライボロジスト*, **58**(11), p. 841-847(2013)。