プラズマ CVD による硬質カーボン膜コーティング*

小早川 幹夫**・種村 誠太**・丹羽 博昭**
 斉藤 和雄**・池山 雅美**

(受付1988年12月1日, 掲載決定1989年2月22日)

Hard Carbon Film Coating by Plasma CVD

Mikio KOBAYAKAWA**, Seita TANEMURA**, Hiroaki NIWA**,
 Kazuo SAITOH** and Masami IKEYAMA**

(Government Industrial Research Institute of Nagoya, Hiratemachi, Kitaku, Nagoya)

(Received December 1, 1988, Accepted February 22, 1989)

1. ま え が き

プラズマ CVD・イオンプレーティング・イオンビーム法などによる硬質カーボン膜形成について、これまでに多くの研究¹⁾がなされ、製膜中におけるイオンの衝撃効果の重要性が認識されている。膜形成過程におけるイオンの衝撃は膜の諸特性にも大きく影響する²⁾。プラズマ CVD におけるイオンの衝撃効果に関する知見を得るため、平行平板容量結合型プラズマ CVD 装置を用い、低い基板温度で窒化シリコン膜・カーボン膜などセラミック膜を形成し、製膜条件と膜厚との関係について研究を進めている。本研究では、前報³⁾に引きつづき、メタンガスを原料ガスとしてカーボン膜を形成し、陰極バイアス電圧及びガス圧と膜質パラメータ(カーボン原子堆積速度・水素濃度比・膜の密度・硬度等)との関係を調べ、形成膜へのイオン衝撃効果について検討した。

2. 実験の方法

実験の方法は前報³⁾とはほぼ同じで、膜の形成には 13.56 MHz で作動する平行平板容量結合型プラズマ CVD 装置(日電アネルバ PED 301 型)を用いた。この装置の反応室にメタンガスを導入し、反応室内のガス圧力を一定に保ち、陰極に高周波電力を印加した時、陰極に誘起されるバイアス電圧は高周波電力によって変化す

る。反応室へのメタンガス流量 6 SCCM でガス圧力を 2 Pa, 10 Pa とした時陰極バイアス電圧 V_B と高周波電力 W_{rf} との関係を図 1 に示す。この図から分かるように、反応室内のガス圧一定の時高周波電力 W_{rf} を増加すると陰極バイアス電圧 V_B は単調に増加する。メタンガスの圧力 $P_g = 2$ Pa の場合 $W_{rf} = 0 \sim 250$ W に対応して $V_B = 0 \sim 1350$ V であり、ガス圧を 10 Pa に増加すると V_B の範囲は $0 \sim 1200$ V に減少する。

カーボン原子の堆積速度、膜中の水素原子濃度比、膜の密度などの測定において、カーボン膜試料は、反応室内へのメタンガス流量 6 SCCM で陰極バイアス電圧及びガス圧をかえ、シリコン基板上、グラシーカーボン基

Fig. 1 Relationship between cathode bias voltage V_B and input rf power W_{rf} .

* 昭和63年11月19日 第29回真空に関する連合講演会にて講演(11AP-4)

** 名古屋工業技術試験所(名古屋市北区平手町)

板上に厚さ約3000 Åのカーボン膜をつけたものである。カーボン原子の堆積速度と膜の密度は、シリコン基板上につけたこれらカーボン膜試料に対するRBSスペクトルと膜をつけないシリコン基板に対するRBSスペクトルとの比較から求めた。水素原子濃度比は、グラシーカーボン基板上につけたカーボン膜試料に対するRBSスペクトルと膜をつけないグラシーカーボン基板に対するRBSスペクトルとの比較から求めた。

膜の硬度測定では、ガス圧と陰極バイアス電圧をかけてシリコン基板上に厚さ約1 μmの膜をつけ、ヌーブ圧子に10 gの荷重を15秒かけ硬度を測定した。膜の付着状態観察では、ガス圧と陰極バイアス電圧をかけてシリコン基板上、グラシーカーボン基板上に厚さ数千オングストロームの膜をつけ、膜表面を先端のとがった炭化タングステンチップで引っかき基板からの膜の剝離状態を金属顕微鏡で観察し調べた。さらに、これらの試料を300~600°Cで50°Cおきに20分間づつ4×10⁻⁵ Paの真空中で加熱し、加熱による膜の付着状態変化を調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 カーボン膜に対するRBSスペクトル測定

カーボン原子の堆積速度、膜中の水素原子濃度比、膜の密度など膜質パラメータは高エネルギー(1.8 MeV)のHe⁺イオンによるRBSから測定できる³⁾。前報³⁾で述べたように膜中水素原子濃度比 N_H/N_C は、膜中水素原子のHe⁺イオンに対する阻止断面積 S_H^{Si} として気体水素に対する値 $S_H^{\text{g}}=16.4 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2/\text{atom}$ を用いると、

$$\frac{N_H}{N_C} = 2.92 \left(\frac{H_s}{H_t} - 1 \right) \quad (1)$$

で表わされる。ここで H_s , H_t はそれぞれグラシーカーボン基板及びこの基板上にカーボン膜をコーティングした場合のRBSスペクトルにおける試料表面からの散乱イールドである。膜中水素原子の S_H^{g} に対してガス状水素原子の値をとる明確な理由はないが、固体水素に対する値 $S_H^{\text{m}}=11.9 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2/\text{atom}$ を用いた前報³⁾において、膜の密度に対する水素濃度比が一般に得られるアモルファスカーボン膜¹⁾における密度と水素濃度比に比べて高いことや、形成膜に対するIRスペクトルにおいて波数3000 cm⁻¹附近のC-H結合による吸収ピークが小さく、膜中水素原子の多くは遊離していることなどのため、 S_H^{g} の値に対してガス状水素原子をとる方が合理的と考えられる。水素濃度比を求める(1)式において H_s と H_t の差は大きくないため測定誤差は大きく、測定誤差は30%程度である。

カーボン原子の堆積速度 D_C 、膜の密度 ρ はRBSスペクトルから得られるカーボン原子の面積密度 $N_C T$ を用

いて次式³⁾から求められる。

$$\left. \begin{aligned} N_C t &= \frac{\Delta E_{\text{Si}}}{S_C^{\text{Si}} + \frac{N_H}{N_C} S_H^{\text{Si}}} \\ D_C &= \frac{N_C t}{T} \\ \rho &= \frac{N_C t}{N_0 t} \left(M_C + \frac{N_H}{N_C} M_H \right) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここで S_i^{Si} はシリコン基板によって散乱された H_e^+ イオンの膜中 i 原子(C, H)によるエネルギー損失パラメータで $S_C^{\text{Si}}=54.9 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2/\text{atom}$, S_H^{Si} (ガス状水素)= $17.4 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{cm}^2/\text{atom}$ である。 ΔE_{Si} はシリコン基板とシリコン基板上にカーボン膜をコーティングした試料とのRBSスペクトルにおけるエネルギー差である。 T は製膜に要した時間(sec), N_0 はアボガドロ数であり、 M_i は膜中に存在する i 原子(C, H)の原子量である。

3.2 膜質パラメータの陰極バイアス電圧、メタンガス圧力依存性

RBSによって測定したカーボン原子の堆積速度 D_C 、水素原子濃度比 N_H/N_C 、膜の密度 ρ 及び膜の硬度 H_K と陰極バイアス電圧 V_B との関係をFig. 2に示す。 D_C はいずれのガス圧において形成された膜についても V_B の増加とともに増大し、 $V_B=900 \text{ V}$ 位までは直線的に増加する。 $V_B=900 \text{ V}$ 以上では飽和する傾向にある。 N_H/N_C

Fig. 2 Variation of deposition rate of carbon atoms D_C , concentration ratio of hydrogen atoms N_H/N_C , film density ρ and film microhardness H_K with cathode bias voltage V_B at the pressures of 2 and 6 Pa in methane gas.

N_C は V_B によって大きく変化せず0.35前後の値をとる。 ρ については、 $P_g=2$ Pa で形成された膜において V_B の増加とともに増大し、 $V_B=150\sim600$ V で 2 g/cm^3 以上の高い値となり、 $V_B=300$ V 付近で最大値 2.4 g/cm^3 となる。 $V_B=600$ V 以上では V_B の増加とともに減少し、 $V_B=1200$ V では 1.7 g/cm^3 となる。一方 $P_g=6$ Pa で形成された膜においては $P_g=2$ Pa の場合程 ρ に対する V_B 依存性はなく $\rho=1.8\text{ g/cm}^3$ 位の値をとる。この値は一般的に得られるアモルファスカーボン膜¹⁾の密度と同じである。硬度 H_K は密度に対応し V_B とともに変化している。前報²⁾における硬度とのちがいは膜の厚さ及び硬度測定の方法のちがいによると考えられる。

膜質パラメータ D_C , N_H/N_C , ρ , H_K などと P_g の関係を Fig. 3 に示す。 D_C は、 $V_B=300$ V 900 V いずれにおいて形成された膜についても P_g を増加するにつれて増大する。 ρ については、低バイアス電圧 ($V_B=300$ V) で形成された膜について $P_g=0.7\sim4$ Pa で 2 g/cm^3 以上の高密度となる。 $V_B=900$ V で形成された膜では $V_B=300$ V の膜におけるような ρ に対する P_g 依存性はない。

Fig. 1 から、ガス圧一定の場合電極間に印加する高周波電力 W_H を増加すると陰極バイアス電圧 V_B が増大する。 W_H (もしくは V_B) の増大によって電極間に発生したプラズマ中の電子温度 (運動エネルギー) は上昇し、

Fig. 3 Variation of deposition rate of carbon atoms D_C , concentration ratio of hydrogen atoms N_H/N_C , film density ρ and microhardness H_K with methane gas pressure P_g at the voltages of 300 and 900 V in cathode bias.

プラズマ中の正イオン ($C_nH_m^+$) か中性活動粒子 (C_nH_m) の密度は増加する。そのため加速、拡散によって基板に付着するこれらカーボン含有粒子の付着速度は増大し、 D_C は増加する。また高いバイアス電圧では、より高いエネルギーと電流の $C_nH_m^+$ イオンの衝撃によって基板表面に付着したカーボン含有粒子の一部がスパッタ除去され、 D_C は飽和傾向を示す。バイアス電圧を一定にしてガス圧を増加すると衝撃イオンのエネルギーと電流値は減少し、中性粒子の付着速度は増加する。そのためイオン衝撃効果は減少し D_C の飽和傾向は見られない。

Fig. 2, 3 において、低ガス圧 (2 Pa 附近) で低バイアス電圧 (300 V 附近) の場合に見られる膜密度の増大はイオン衝撃による効果と考えられる。すなわち、基板表面において、表面に付着したカーボン含有粒子の移動がイオンと表面付着粒子との衝突によって促進され、高密度となるようにつめこまれる。低ガス圧で高バイアス電圧の場合、衝撃イオンのエネルギーと電流が増加し、空孔、ボイド等放射線損傷が深い位置に形成され、密度の増大が行なわれにくくなる⁴⁾。バイアス電圧を一定にしてガス圧を上げると衝撃イオンのエネルギーと電流が減少し、また中性粒子の大きい付着速度のためイオン衝撃効果は小さくなり、原子のつめこみが行なわれにくくなると考えられる。

Fig. 4 の (a), (b) にシリコン基板上に形成した膜のひっかけ試験の写真を示す。 $P_g=2$ Pa で $V_B=300$ V の膜 (a) ではチップのすべり跡のまわりの広い部分が剥離し付着はよくない。 $P_g=2$ Pa で $V_B=1200$ V の膜 (b) ではチップのすべり跡の部分だけが剥離しており付着はよい。 $P_g=6$ Pa で $V_B=300$ V, $V_B=1200$ V で形成された膜の付着性は $P_g=2$ Pa の場合と同じでガス圧に関係なかった。一方、 $P_g=2$ Pa において $V_B=300$ V 及び $V_B=1200$ V でグラシーカーボン基板にコーティングした膜では、いずれも密着していた (Fig. 4(c)) これらのことから、膜の基板付着性は V_B によってまた基板によってもことなることが分かる。 $V_B=1200$ V でコーティングする場合、陰極基板に入射するイオン・電子のエネルギーが高くなり基板は加熱 ($\sim 150^\circ\text{C}$) される。そのため、膜内の内部応力は、 $V_B=300$ V の場合に比べ緩和され剥離しにくくなっていると考えられる。グラシーカーボン基板では基板を構成するカーボン原子の原子番号がシリコンの原子番号より小さいため、入射イオンのエネルギー損失が少なく深く侵入し原子のミキシングが起こり、強く付着していると考えられる。

加熱試験において $300\sim600^\circ\text{C}$ で加熱した場合、 $P_g=2$ Pa, $V_B=300$ V でシリコン基板上に形成した膜では

Fig. 4 Optical micrographs of scratch tracks on carbon films (a) prepared at $P_g=2$ Pa and $V_B=300$ V on silicon substrate (b) prepared at $P_g=2$ Pa and $V_B=1200$ V on silicon substrate (c) Prepared at $P_g=2$ Pa and $V_B=300$ V on glassy carbon substrate (d) received heat treatment for 20 min at the interval of 50°C between 300 and 600°C after prepared at $P_g=2$ Pa and $V_B=300$ V on silicon substrate.

Fig. 4(d)に示すように基板から完全に剝離した。 $P_g=2$ Pa, $V_B=1200$ V でシリコン基板上に形成した膜では加熱によっても剝離することはなかった。

4. ま と め

平行平板容量結合型プラズマ CVD 装置を用いて、メ

タンガスから陰極基板上にカーボン膜を形成した。陰極バイアス電圧、メタンガスとカーボン原子の堆積速度、膜中水素原子濃度比、膜の密度、膜の硬度、膜の付着性等膜厚パラメータとの関係を調べた。実験結果をまとめると、(1)カーボン原子堆積速度は陰極バイアス電圧やメタンガス圧力によってかわり、高いバイアス電圧ではプラズマ中イオンの衝撃によって影響を受ける。(2)膜の密度は陰極バイアス電圧とガス圧に依存し、低いガス圧ではイオン衝撃が基板表面上に堆積されたカーボン活性種の移動を促進させ、密度を増大させる。(3)膜の硬度は陰極バイアス電圧、ガス圧に関係し膜の密度と同じ傾向を示す。(4)形成膜の基板付着性は陰極バイアス電圧に依存し、低バイアス電圧の場合シリコン基板上の膜の付着はよくない。平行平板容量結合型装置を用いて陰極基板上にカーボン膜を形成する場合、陰極バイアス電圧、ガス圧は基板表面を衝撃するイオンのエネルギー電流に関係し、膜質パラメータに大きな影響を与える。

〔文 献〕

- 1) Hsiao-chu Tsai and D. B. Brogy: J. Vac. Sci. Technol. **A5** (1987) 3287.
- 2) 小早川幹夫, 種村誠太, 丹羽博昭, 斉藤和雄: 真空, **31** (1988) 167.
- 3) 小早川幹夫, 種村誠太, 丹羽博昭, 斉藤和雄: 真空, **31** (1988) 498.
- 4) J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, R. J. Gambino and H. R. Kaufman: **Ion Bombardment Modification of Surface** ed. O. Acuiello and R. Kelly (Elsevier, Amsterdam, 1984) p 127.
- R. P. Netterfield, W. G. Sainty, P. J. Martin, and S. H. Sie: Appl Opt. **24** (1985) 2268.
- K. H. Muller: Appl Phys. **A4** (1986) 209.
- K. H. Muller: J. Vac. Sci. Technol. **A5** (1987) 2161.