ダイヤモンド様炭素膜の高速堆積*

坂本 雄一*¹・斎藤 博紀*¹・多田 重和*¹
老川 晶久*¹・鈴木 剛*¹

(受理1997年11月26日, 掲載決定1998年6月6日)

High Speed Deposition of Diamond-like Carbon Film
Yuichi SAKAMOTO, Hironori SAITO, Shigekazu TADA,
Masahisa OIKAWA and Tuyoshi SUZUKI

(Nichimen Electronic Technology Corporation,
716-1 Ohnohara Shimoakasaka, Kawagoe Saitama, 350-1155)

(Received November 26, Accepted June 6, 1998)

A diamond-like carbon film is deposited on a 10 cm diameter silicon substrate with a deposition rate of about 100 Å/s, by using a microwave discharge plasma in an admixture of C₂H₄ and H₂ gases. The film has the hardness between 15 and 25 GPa, the hydrogen content of about 10% and the I_d/I_g of 0.68.

1. はじめに

ダイヤモンド様炭素 (DLC) 膜は, その1)高硬度, 2)耐食性, 3)低摩擦等の特性の故に, その応用分野は急速に広がりつつある. 例えば機械的な繰り返ししゅうどう面や磁気記録媒体の表面保護等は典型的な例である.

DLCの生成の歴史は長く, その生成法は多岐に渡っている. それらの中, 高硬度・低速度堆積法として, 熱フィラメントによる炭化水素の分解, 固体炭素のスパッタリング, レーザー・アブレーション等の方法があり, その堆積速度は10 Å s⁻¹以下である¹⁻³⁾. 又高速の堆積法としてプラズマCVDがあるが³⁾, その速度は30 Å s⁻¹以下に止まっている⁴⁾. 又成膜中の堆積室の壁の汚染の問題が未解決であった.

高速成膜には高密度ラジカルの存在が必要であり, そのためには安定な低電子温度-高密度プラズマの発生が必要であると言ふ予見から, 我々は無磁場マイクロ波放

電によるプラズマを用いるCVD法を選んだ⁵⁾. 無磁場の場合の利点は第一には磁場に補足され統計的加速を受けてできる高エネルギー電子が存在せず, 低電子温度プラズマの発生が保証される事であり, 第二には強磁性体が関係するDLC膜生成の場合にも応用できる事である. 要求される高速堆積 (~100 Å/s)を実現するためには, 高密度のラジカルの発生が必須であり, 比較的高い圧力 ($p \geq 10$ Pa)での高電力放電が必要となり, この条件は一般にマイクロ波導入窓を含む放電容器壁の汚れを惹き起こし, これは一方においては, 電力導入を妨げ, 他方においてはダストの発生源となり, 精密な成膜を妨げる. 壁の汚染を避ける為に, 我々は壁温の徹底的な管理を実施した.

2. 装 置

放電部とプロセッシング室を模式図としてFig. 1に示す.

Fig. 1においてサブストレート①は直径100 mmのシリコン板で, 支持台②に装着されている. 支持台は絶縁物③によって電気的に浮いており, 380 kHz, 250 Wの高周波発振器④により, 自己バイアスがかけられ,

* 平成9年11月7日 第38回真空に関する連合講演会で講演

*¹ ニチメン電子工研株式会社 (〒350-1155 埼玉県川越市下赤坂大野原716-1)

Fig. 1 Schematic diagram of discharge tube and processing chamber

① Microwave, ② Gas inlet, ③ Vacuum pump, ④ Hot air supply, ⑤ Air exhausted, ⑥ Si substrate, ⑦ Substrate holder, ⑧ Insulator ⑨ Radiofrequency power source for biasing (380 kHz, 250 W), ⑩ Processing chamber, ⑪ Quartz window ⑫ Circular waveguide, ⑬ Hot air distributor, ⑭ Door knob transition, ⑮ Rectangular waveguide.

DLC 膜中の水素濃度が変わえられる。サブストレートの温度は水冷により約20°C以下に保たれる。さてプロセッシング室⑤にはガス導入孔 G よりエチレン・ガスと水素の混合ガスが導入される。エネルギー源としてのマイクロ波 M は矩形導波管⑩と矩形・同軸変換器としてのドア・ノブ変換器⑨によりまず矩形 TE₀₁ モードから同軸モードに変換され、更に内導体のない空間で円形導波管⑦中の TM₀₁ モードに変換され伝搬し、真空封止の石英窓⑥を通して⑤中にプラズマを発生させる。図中 P は真空排気系を示す。壁温の調整に関しては、石英窓を一例として説明する。Ai から加熱または冷却された空気がガイド⑧を通して円形導波管内に導入され、石英窓に入射し Ao を通して排出される。窓に非金属のセンサーを接触させ、この信号をフィードバックして、導入空気温度を制御している。

3. 結 果

使用ガスは C₂H₄ と H₂ を 70 : 30 で混合し、全圧力を 2.7 Pa とした。使用マイクロ波は周波数 2.45 GHz で、電力は 1.5 kW 連続である。プラズマ・パラメーターは、ラングミュアー・プローブで測定したが、高速堆積過程のために、プローブ表面の汚染が激しく、精度の高い計

測は出来なかった。電子温度は $T_e = 2 \text{ eV}$ であり、電子密度はイオン飽和領域より求め約 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ であった。

3.1 堆積速度

1 分間堆積させ、所定の膜質を確認した後、膜厚を測定した。典型的な膜厚はほぼ 6000 Å であり、これより堆積速度は

$$R_d \sim 100 \text{ Å/s}$$

であった。

3.2 硬度

マイクロヴィカース硬度計による測定では

$$\text{Hardness} = 15 \sim 25 \text{ GPa}$$

3.3 水素含有量

エネルギー 2 MeV の Ar⁺ を用いる ERD (elastic recoil detection) により典型的には 10% と求められた。

3.4 I_d/I_g 比

Fig. 2 にラマン・スペクトラムの一例を示す。

フーリエ分析すれば、SP2 の disorder に関連する 1330 cm^{-1} 近くに極大値を持つ山と、グラファイト構造 (SP2) に関連する 1580 cm^{-1} 近くの山に別れ明らかに DLC 構造の特徴を示している。いわゆる I_d/I_g 比は

$$I_d/I_g = 0.68$$

であった。ここに I_d , I_g はそれぞれ、上記の SP2 の disorder 及びグラファイト構造関連の山と横軸が囲む面積である。この値は結晶化の進展の目安とされている⁶⁾。

3.5 壁温 T_w は $200^\circ\text{C} < T_w < 600^\circ\text{C}$ に保つ必要があった。 $T_w < 200^\circ\text{C}$ では、壁面にポリマーが付着し、逆に $T_w > 600^\circ\text{C}$ では煤が付着した。

4. 考 察

4.1 堆積速度について

やや大胆ではあるが、堆積速度が 100 Å/s である事を推論してみよう。ラングミュアー・プローブ測定によれば、荷電粒子密度は約 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ であった。DLC は C₂H₄ 分子の電子衝突による解離によって作られる、CH₃, CH₂ 等のラジカルのサブストレート表面への付着と、イオン衝撃による H 原子の弾き出しによって形成される。一般に、電子衝突による分子の解離の断面積は、電離の断面積よりおよそ 1 桁大きい。それ故ラジカル密度は、荷電粒子密度より約 1 桁大きいと見てよからう。ここで

$$n_r = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

としよう。また典型的なラジカルとして CH₃ をとり、温度を 300 K と仮定して平均速度は、

$$v_r = 6.5 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1}$$

となり、ラジカルは電氣的に中性であるから等方的に運

Fig. 2 A typical Raman spectrum of deposited DLC film; ① discharge gas ($C_2H_4:H_2=70:30$) ② pressure 2.7 Pa, ③ Microwave 1.5 kW and ④ bias voltage -380 V dc.

動しており、サブストレートへの入射フラックスは

$$\phi = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

であり、水素含有量は10%であるから殆どの水素原子はイオン衝撃で追い出され、炭素原子が堆積してアモルファス膜を形成する。アモルファスではあるが固体であるから、原子間隔を結晶に準じて考え、1原子層の原子の面密度を $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、原子層間隔を $3 \text{ \AA}$ と仮定すれば、堆積速度は約 $120 \text{ \AA s}^{-1}$ となり、桁として一致する。

4.2 壁の汚れ

マイクロ波導入窓等の汚れは、実験的には上記の如く $T_w < 200^\circ\text{C}$ ではポリマーとして、又 $T_w > 600^\circ\text{C}$ では煤として付着する。この事実は次のモデルを設定すれば理解できる。すなわち

1) 壁に付着したラジカルのもっている水素原子は、 $10^1 \sim 10^2 \text{ eV}$ のエネルギーを持ったイオンの衝撃か、 200°C 以上の温度に保たれた場合に熱脱離としてラジカルから脱離する。この場合温度の上昇とともに脱離速度は急速に増加する。

2) ラジカルからの水素原子の脱離が非常に遅い場合には、壁に付着したラジカルはポリマー膜を形成する。

3) 600°C 以上になる場合には、ラジカルの持つ水素原子は急速に熱脱離する。この場合の脱離は非常に完全であり、煤が形成される。

4) サブストレートにおいては、その温度は 20°C 以下であるから、ラジカルの熱分解は起こらず、RFバイアスの作るサブストレート表面のシース中の直流電界で加速されたイオンがラジカルの水素原子を衝撃脱離し、従って DLC 膜が形成される。

5. 結 論

エチレンと水素の混合ガス（混合比70:30）を圧力2.7 Paに保ち、2.45 GHzのマイクロ波1.5 kW投入して、無磁場マイクロ波放電によってCVDプラズマを作り 20°C 以下の温度に保たれたSi基板に380 kHzのRFバイアスを印加してDLC膜を生成し、次の結論を得た。

5.1 成膜速度として約 $100 \text{ \AA s}^{-1}$ を得た。

5.2 マイクロ・ヴィッカース硬度計による硬度は $15 \sim 25 \text{ GPa}$ であった。

5.3 2 MeVの Ar^+ イオンによるERDによって評価される水素含有量は約10%であった。

5.4 ラマン分光測定によって、堆積膜はDLCである事が確認され、 I_d/I_g 値は0.68であった。

5.5 壁温を 200°C 以上 600°C 以下に保てばポリマーや煤に依る汚れを回避できる事が分かった。

謝辞

理化学研究所の矢野勝喜先生研究員および阿部義道先生技師には、ラマン分光計測に関し、河野彰先生研究員にはマイクロヴィッカース計測に関し、名古屋大学工学部の森田健治教授にはERDによる水素濃度測定に関しお世話になった。ここに厚く御礼申し上げる次第である。

〔文 献〕

- 1) Robert E. Clausing, Linda L. Horton, John C. Angus and Peter Koidl ed.: *Diamond and Diamondlike Films and Coatings*, NATO ASI Series, Series B: Physics Vol. 266

- (Plenum Press, New York and London, Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division, 1991) see review papers, for example those by Y. Catherine or P. Koidl et al
- 2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L183
  - 3) S. F. Pellicori, C. M. Peterson and T. P. Henson: J. Vac. Sci. and Technol. **A4** (1986) 2350
  - 4) H. Kinoshita and A. Yamauchi: J. Vac. Sci. Technol. **A14**(3) May/Jun (1996) 1933
  - 5) Y. Sakamoto, H. Saito, S. Tada and M. Oikawa: *Proc. 13th Intern. Symp. of Plasma Chemistry III*, Aug. 18-22 1997, Beijing, China, ed. by C. K. Wu (ISPC, 1997) 1223
  - 6) R. O. Dillon, John A. Woollam and V. Katkanan: Phys. Rev. **B29** (1984) 3482.