

半導体部材に適したDLC薄膜作製技術の研究

吉村幸雄*, 山之内清竜**

Study on DLC Thin Film Deposition Technology Using Sputtering for a Semiconductor Component

Yukio YOSHIMURA, Kiyotatsu YAMANOUCHI

DLC (ダイヤモンド・ライク・カーボン) 膜は、硬質、耐摩耗性に優れるなどの特徴を有し、様々な手法で作製されているが、作製装置や作製条件によって、膜質や特性が変化することが知られている。そこで本研究では、半導体部材に適したDLC膜の作製技術のひとつとして、通常、硬質DLC膜の作製に使用されるUBMS装置と、マグネトロンスパッタリング装置を用いて、DLC膜の作製と膜質の比較を行った。その結果、スパッタリング装置でも、本研究で用いた条件においてUBMS装置で作製したDLC膜と同じような耐摩耗性を有する薄膜を作製することができた。また、スパッタリング装置で作製したDLC膜における作製条件と物性との関係を把握した。

Keyword : DLC, 薄膜, スパッタ, UBMS, 耐摩耗性, ラマン分光

1. 緒言

DLC (ダイヤモンド・ライク・カーボン) 膜は、炭素系アモルファス (非晶質) 構造の薄膜の総称であり、硬質、高絶縁性、高耐摩耗性、高化学安定性および高熱伝導性などの特徴を有し、また滑らかな表面形態が形成できるため、低摩擦、摺動性が求められる用途にも利用されている¹⁾。そのため、電気・電子機器 (ハードディスク、ビデオテープ、集積回路など) や切削工具 (ドリル、エンドミル、カミソリなど)、金型 (光学部品、射出成形など)、自動車部品 (ピストンリング、クラッチ板など)、光学部品 (レンズなど) PETボトルの酸素バリア膜、装飾品など幅広く応用されている²⁾³⁾。

DLC膜の作製方法には、物理気相合成法 (PVD; Physical Vapor Deposition)⁴⁾ や化学気相合成法 (CVD; Chemical Vapor Deposition)⁵⁾ など真空雰囲気を利用した手法が用いられている。しかし、薄膜の作製手法や装置および作製条件によって、DLC膜の膜質や特性が大きく変化することが知られている⁶⁾⁷⁾。

そこで、本研究は、DLCの持つ熱伝導率の高い特徴を活かした半導体部材 (熱伝導シート等) への可能性を探る要因のひとつとして、2種類のスパッタリング装置を用いたDLC膜の作製と膜特性の比較を行った。膜特性の評価としては、断面観察や耐摩耗性試験、膜構造の測定を行った。また、マグネトロンスパッタリング装置で作製したDLC膜における作製条件と物性の関係を併せて行った。

2. 実験方法

2.1 薄膜作製

DLC膜の作製には、長崎県工業技術センター所有のUBMS装置 (アンバランスド・マグネトロン・スパッタリング装置/UBMS202型: (株) 神戸製鋼所製) (図1) と、当センター所有のマグネトロンスパッタリング装置 (以下、スパッタリング装置) (SBH-3000: アルバック (株) 製) (図2) の2機種を用いた。UBMS装置⁸⁾ は、スパッタカソードの磁場を非平衡にすることで、基板へのプラズマ照射を強化したスパッタリング方式であり、硬質DLC膜を作製するのに適した装置となっている。今回、スパッタリング装置⁹⁾¹⁰⁾ との膜質を比較するために選定した。



図1 UBMS装置



図2 スパッタリング装置

DLC膜作製の基板 (20×20mm) には、①単結晶シリコン、②無アルカリガラス (EAGLE XG)、③FRP (繊維強化プラスチック) の3種類を用いた。薄膜原料には、焼結カーボンターゲット (UBMS装置: φ6インチ, スパッタリング装置: φ3インチ) を用い、スパッタガス種類はアルゴン (Ar) とし、DC出力にて薄膜作製を行った。それぞれの装置で調整した主な作製条件の項目と範囲は表1のとおりである。なお、両装置で、変更できる作製条件は、装置の構造や仕様で異なるため、表1以外にUBMS装置では、外部バイアス

*地域資源部シラス研究開発室

**地域資源部

の有無, CH₄ガス混合の有無について, またスパッタリング装置では, 作製時間 (60~180min) について調整した。

表 1 成膜条件の範囲

装置	DC出力 (W/cm ²)	Arガス圧力 (Pa)	T-S距離 (mm)	基板 回転
UBMS装置	11.0~16.5	0.7~0.9	160	あり
スパッタ装置	3.7~6.6	0.8~2.0	60	なし

2. 2 薄膜の評価

それぞれの装置で作製したDLC膜は, 断面観察, 耐摩耗性試験, 膜構造測定 of the 試験に供した。薄膜の形状観察および断面観察には, FE-SEM (JSM-6330F: 日本電子(株)製) を用い, 成膜速度は, 観察した膜厚を作製時間で割ることで算出した。耐摩耗試験には, ボールオンディスク (CSEM Instruments SA: スイス製) (図3) を用い, 金属ディスクに両面テープで固定したシリコン基板上に作製したDLC膜を用いた。直径6mmのタングステンカーバイド(WC) ボールを荷重2Nで印加し, 速度10cm/sで10000回転の摩擦摩耗試験を大気開放下で行った。その後, 摩耗痕の形状を表面形状測定装置 (Dektak 3ST: sloan製) (図4) で測定し, その摩耗痕面積から摩耗の度合いを求めた。

膜構造は, ラマン分光測定装置 (System 2000: Renisha



図3 耐摩耗性試験機



図4 表面形状測定装置

w Raman Microscope) (図5) により, DLC膜にArイオンレーザを照射し, これから得られるラマンスペクトル (図6) を, 1383cm⁻¹付近のD-バンドと1558cm⁻¹付近のG-バンドに対応するガウス



図5 ラマン分光装置

分布でピーク分離し, これからピーク面積強度比 (ID/IG) として求めた。

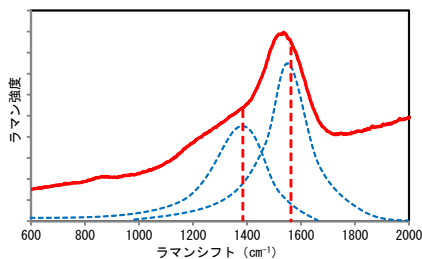


図6 ラマンスペクトル

3. 結果及び考察

3. 1 断面観察と成膜速度

スパッタリング装置では, 基板上に直接DLC膜を作製すると剥離したため, 基板とDLC膜の間にTi中間層を数十nm程度形成することで剥離がなくなった。一方, UBMS装置では, Crの中間層を成膜するようになっており, 表1の作製条件において, 剥離等はなく, いずれの基板でも表面が滑らかで黒色系の均一なDLC膜の作製ができた。(図7)



図7 UBMS装置で作製したDLC膜

シリコン基板上に, UBMS装置 (図8) とスパッタリング装置 (図9) で作製したDLC膜の電子顕微鏡による断面写真を示す。いずれの条件で作製したDLC膜についても, 表面が滑らかで, 1 μm程度の膜厚を持つ, 緻密な薄膜であることが分かる。

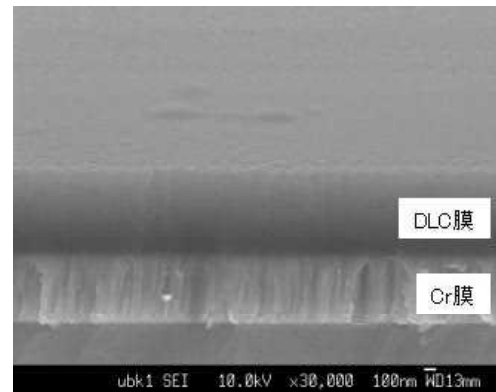


図8 断面観察 (UBMS装置)

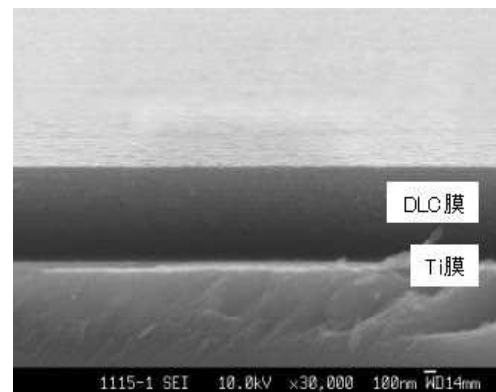


図9 断面観察 (スパッタリング装置)

3. 2 耐摩耗性試験

図10はシリコン基板上に作製したDLC膜のボールオンディスク試験後の写真を示す。膜質が弱いと写真のような円形状の摩耗痕が見られる。この摩耗痕の形状を表面形状測定装置の接触探針で測定した。測定例を図11に示す。摩耗痕の形状は、いずれの作製条件(各装置5条件)でも、おおよそ幅 $100\mu\text{m}$ 、摩耗段差 500\AA であった。耐摩耗性の度合いは、この摩耗痕面積を算出することで求めた。

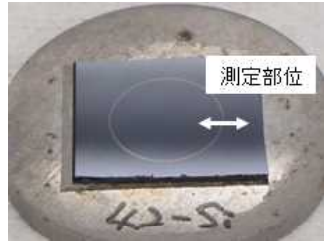


図10 摩耗試験後の試料

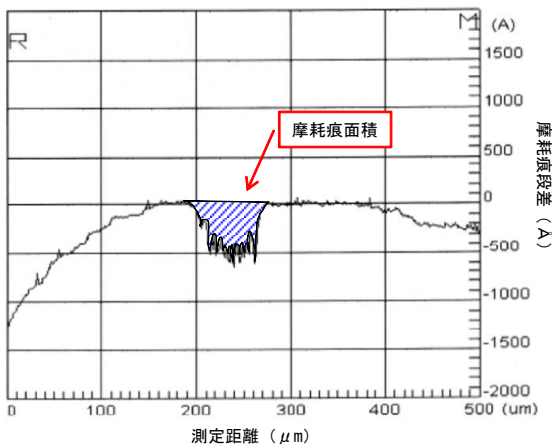


図11 摩耗痕の形状測定

図12に、両装置において作製条件をそれぞれ5条件ずつ変えることで作製し、摩耗痕の形状から求めたDLC膜の摩耗痕面積を示す。両装置とも、作製条件を変化させることで摩耗痕面積に違いが見られた。スパッタリング装置で作製した薄膜の摩耗痕面積は、 $2.3\sim 3.8\mu\text{m}^2$ となり、UBMS装置で作製した薄膜の $2.2\sim 4.2\mu\text{m}^2$ 範囲内となった。このことから、今回の作製条件の範囲においては、スパッタリング装置で作製したDLC膜は、UBMS装置で作製したDLC膜と同等の耐摩耗性であることが分かった。

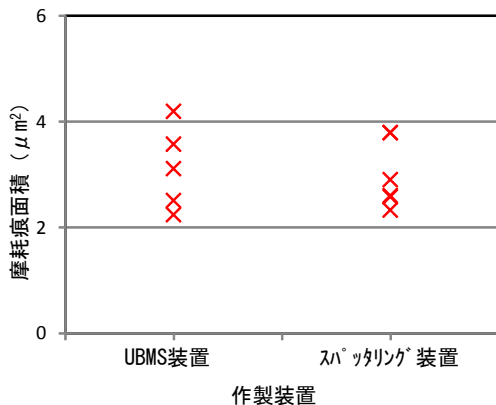


図12 DLC膜の摩耗痕面積

また、ボールオンディスク試験による摩擦係数は、図13のようにUBMS装置では $0.046\sim 0.146$ 、スパッタリング装置では $0.048\sim 0.074$ となり、両装置でのDLC膜とも無潤滑の大気開放下で報告¹¹⁾されている値の範囲となった。

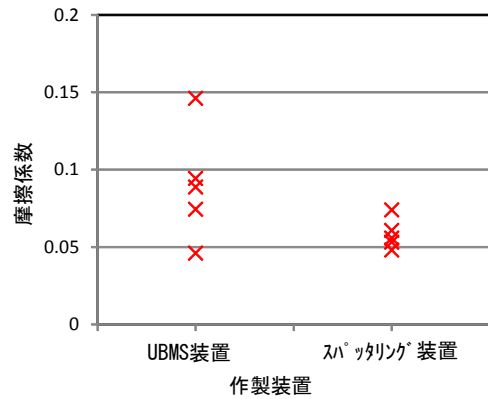


図13 DLC膜の摩擦係数

3. 3 ラマン分光測定

図14に、UBMS装置とスパッタリング装置で作製し、摩耗痕面積が同等だったDLC膜について、 $600\sim 2000\text{cm}^{-1}$ の波長域で測定したラマンスペクトルを示す。UBMS装置で作製したDLC膜はアモルファス炭素の典型的なブロードなスペクトルを示し、一方、スパッタリング装置でのDLC膜は強度が低く、明瞭なピークが見られないブロードなスペクトルとなった。しかし、いずれもG-バンド(1558cm^{-1})とD-バンド(1383cm^{-1})付近にピークは確認できた。この 1383cm^{-1} 付近のD-バンドはアモルファス(無秩序)構造に基づき、 1558cm^{-1} 付近のG-バンドはグラファイト構造を反映している。

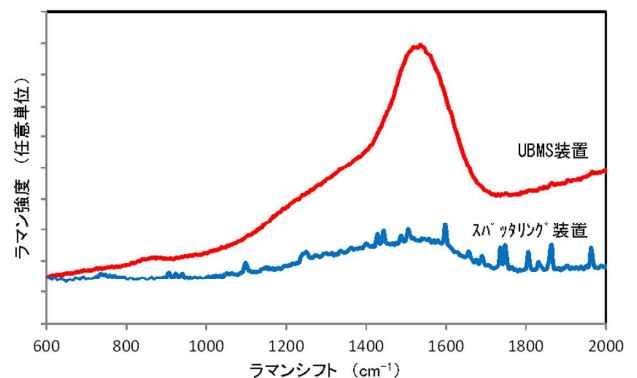


図14 DLC膜のラマンスペクトル

そこで、これらのスペクトルをガウス分布で、ピーク分離を行い、ピーク面積強度比(ID/IG)を求めた。その結果を図15に示す。作製条件を変えることでUBMS装置、スパッタリング装置ともID/IG比に違いが見られた。

この違いは、両装置とも作製出力(DC出力)で大きく変化し、作製出力を上げるにつれ、ID/IG比は小さくなった。また、それ以外の作製条件として、UBMS装置では、外部バ

イアスの無印加や、CH₄ガスを用いない場合にID/IG比が大きくなる傾向を確認した。一方、スパッタリング装置では、Arガス圧力を高くするにつれID/IG比が大きくなった。

ID/IG比は、DLC膜中のグラファイト結晶子サイズと関係づけられており¹²⁾、本研究のようにピーク分離を行った際のG-バンドの半価幅が150cm⁻¹より小さいときは、結晶子サイズが大きくなるとID/IG比も増加する。このことから、作製出力が大きくなるに伴い成膜速度が増加し、グラファイト構造の成長が抑制され、微細化したものと考えられる。

一方、スパッタリング装置の作製において、Arガス圧力が高くなるにつれID/IG比が大きくなったことは、Arガス圧力が高くなるに伴いプラズマ密度が高くなり、T-S間距離が60mmと短いために基板の温度が上昇し、グラファイト結晶子の成長が起こったものと考えられる。

このことから、作製出力がID/IG比に大きく影響し、そのほかの要因は若干影響することが分かった。また、今回の調整した作製条件の範囲においては、UBMS装置およびスパッタリング装置でもID/IG比が同じような範囲となったことから同じような結晶子サイズを持つ膜構造になっていると思われる。

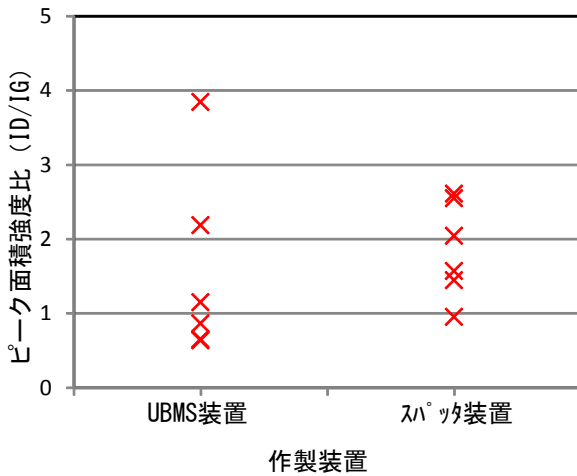


図15 DLC膜のID/IG比

3. 4 スパッタリング装置による作製条件と膜特性の関係

当センター所有のスパッタリング装置におけるDLC膜の作製条件と膜特性の関係を調べ、装置特性の把握を行った。作製条件は、表1の範囲で調整した。

図16に成膜速度と作製条件の関係を示す。この成膜速度は、断面観察による膜厚を測定し、それを作製時間で割ることで求めた。

成膜速度は7~14nm/minとなり、作製出力の増加におおよそ比例して単調に速くなり、作製出力の効果が大きいことが分かった。しかし、Arガス圧力については、ガス圧力の増加に伴い若干の成膜速度の増加があったが、ほとんど

影響しなかった。これは、カーボン (C) のスパッタリング率が0.2atoms/ionと低い¹³⁾ために、Arガス圧力を上げても成膜速度に大きく寄与しなかったものと考えられる。

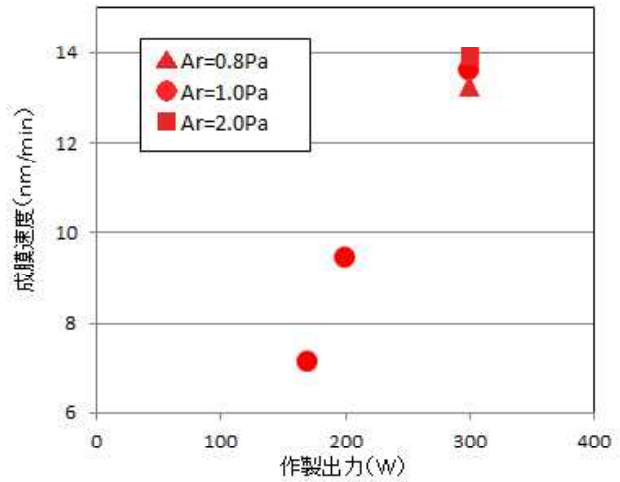


図16 成膜速度に及ぼす作製条件の影響

次に、図17にボールオンディスク試験後のDLC膜の摩耗痕面積を示す。作製出力が低い場合、あるいはArガス圧力が高い場合に摩耗痕面積が大きくなり、特に、Arガス圧力による影響が大きかった。Arガスは、スパッタ用ガスとして使用しているが、Arガス圧力が高くなることで、ターゲットから弾き出されたスパッタ粒子が基板までに飛行する途中で、Arガスと衝突する確率が増え、飛行エネルギーや速度が低減し、耐摩耗性の低い膜質になったと考えられる。

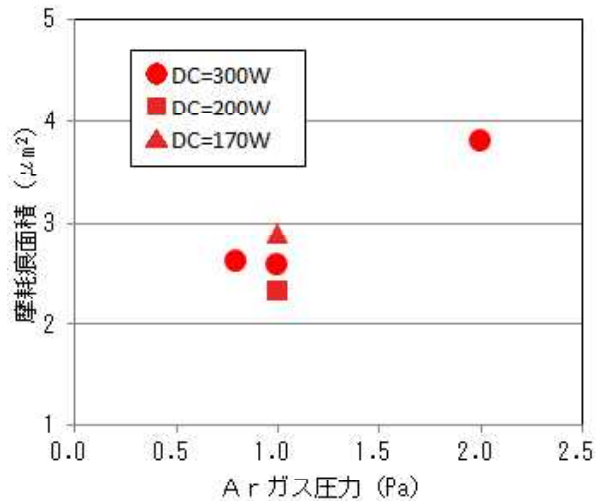


図17 摩耗痕面積に及ぼす作製条件の影響

図18にDLC膜のラマンスペクトルからピーク分離することで算出したID/IG比のグラフを示す。作製出力およびArガス圧力の作製条件により変化し、作製出力の減少あるいはArガス圧力が高くなるとともにID/IG比は増加した。ID/IG比は、膜中のグラファイト結晶子サイズに由来し、結晶子サイズが大きいかほどID/IG比は高くなる。作製出力が低く、あるいはArガス圧力が高くなるにつれID/IG比が大き

くなったことは、作製出力が低く、またArガス圧力が高くなるに従って基板温度が上昇し、グラファイト結晶子の成長が起こったためと考えられる。

摩耗痕面積の結果と照らし合わせると、Arガス圧力が低い方が耐摩耗性に優れた薄膜となっている。このことは、結晶が微細化し、緻密な膜質となったためと思われる。

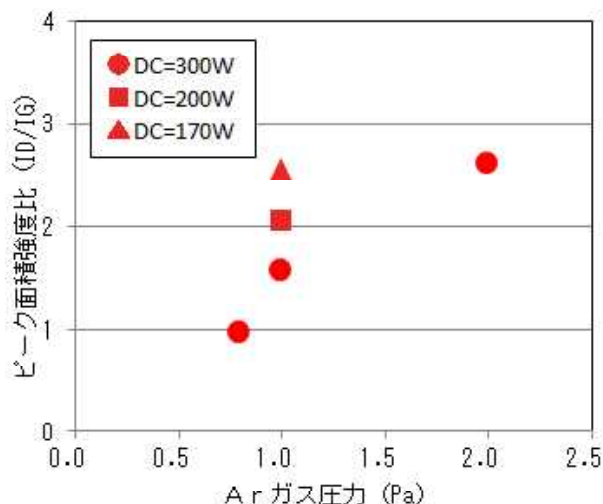


図18 ID/IG比に及ぼす作製条件の影響

以上のことから、スパッタリング装置で、作製出力やArガス圧力、時間を調整することで、膜質の異なるDLC膜を作製でき、成膜条件による膜特性との関係を把握することができた。

4. 結 言

今回、UBMS装置とスパッタリング装置の2種類の薄膜作製装置を用いて、DLC膜の作製と膜特性の比較を行い、以下のことが分かった。

- (1) スパッタリング装置では、基板とDLC膜の間にTi中間層を数十nm程度形成することで剥離がなくなった。
- (2) いずれの装置も、シリコン基板上において、滑らかな表面で、1 μm 程度の膜厚を持つ、緻密なDLC膜を作製することができた。
- (3) ボールオンディスク試験後の摩耗痕面積は、スパッタリング装置で2.3~3.8 μm^2 、UBMS装置で2.2~4.2 μm^2 となり、今回の作製条件の範囲では、スパッタリング装置とUBMS装置で作製したDLC膜は、同等の耐摩耗性であった。
- (4) ラマン分光測定により求めたID/IG比は、作製出力が大きく影響した。これは、作製出力の増加に伴い、グ

ラファイト構造の成長が抑制され、結晶子サイズが微細化したものと考えられる。

- (5) スパッタリング装置によるDLC薄膜作製において、成膜速度は作製出力の増加とともに速くなり、摩耗痕面積はArガス圧力による影響が大きく、Arガス圧力が低い方が耐摩耗性に優れた薄膜となった。また、ID/IG比の増加は、作製出力の減少およびArガス圧力の増加に影響された。

以上のことから、今回の作製条件の範囲では、スパッタリング装置でもUBMS装置と同程度の耐摩耗性が得られた。また、当センター所有のスパッタリング装置におけるDLC膜の作製条件と物性との関係が把握でき、半導体部材としての可能性のひとつとして、物理的特性を評価することができた。

謝 辞

研究を進めるに当たり、成膜装置や測定装置の使用および有益なご指導、ご助言をいただきました長崎県工業技術センター所長の馬場恒明氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) A. Hirai and H. Kawarada, TANSO, 128, 41-49 (1987)
- 2) 齋藤秀俊監修：DLCハンドブック，NTS出版（2006）
- 3) 大竹尚登：DLCの応用技術，シーエムシー出版（2007）
- 4) 権田俊一監修：21世紀版薄膜作製応用ハンドブック，株式会社エヌ・ティー・エス（2003）
- 5) 中東孝浩：DLCハンドブック，NTS出版，p56（2006）
- 6) 池永勝監修：高機能化のためのDLC成膜技術，日刊工業新聞社（2007）
- 7) 大竹尚登：表面，45, 9, 22-35（2007）
- 8) 赤利孝一郎：DLCハンドブック，NTS出版，p63（2006）
- 9) 麻蒔立男：薄膜作成の基礎，日刊工業新聞社，p202（1996）
- 10) 小島啓安：現場のスパッタリング薄膜Q&A，日刊工業新聞社，p59（2008）
- 11) 大花継頼：第38回薄膜・表面物理基礎講座，（社）応用物理学会薄膜・表面物理分科会（2009）
- 12) J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", Materials Science and Engineering R37, 129-281 (2002)
- 13) 小島啓安：現場のスパッタリング薄膜Q&A，日刊工業新聞社，p32（2008）

