

1 2 DLC 膜への導電性付与に関する研究

縄稚典生, 伊藤幸一, 坪田敏樹*

A preliminary study of electrically conductive diamond-like carbon films

NAWACHI Norio, ITOH Koichi and TSUBOTA Toshiki

A deposition of electrically conductive diamond-like carbon (DLC) films has been investigated. The DLC films were deposited by using silver plate as the negative electrode for radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (RF PECVD). The DLC films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The electric conductivity of DLC films was measured by resistivity meter. The surfaces of DLC films deposited by RF PECVD were smooth as well as the ones of conventional DLC films. However, the electric conductivity of DLC films did not increase because the Ag atoms, which were sputtered from negative electrode plate, were hardly included in these DLC films. It was clarified that improvement of deposition method was necessary.

キーワード: DLC, 導電性

1 緒 言

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は, 高硬度, 耐摩耗性, 低摩擦係数といった特長から自動車部品や金型, 切削工具などへの応用が進められている^{1)~3)}。しかし, DLC 膜は絶縁性であることから, 電気接点や帯電防止品などへの適用には課題がある。DLC 膜の優れた機械的特性に導電性を付与することができれば, 応用分野が広がることが期待できる。

DLC 膜への導電性付与については, 宮川らがプラズマ利用イオン注入法 (PBII: Plasma Based Ion Implantation) を用いて, 電気抵抗率 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ を実現しているものの, 耐摩耗性の両立までには至っていない⁴⁾。その他, スパッタリングによる金属元素添加といった手法が検討されている⁵⁾。当センターでも, ニッケル (Ni) を添加したカーボン (C) 粉末ターゲットを用いて, 高周波 (RF) マグネトロンスパッタリングによる炭素膜形成を試みた結果, 膜のシート抵抗 $2.88\times 10^2\Omega/\square$ という数値を得ている⁶⁾。しかし, スパッタリング法は, 一般的に成膜速度が遅く, 量産化の課題となっている。

そこで本研究では, DLC 膜の導電性向上を目的として, 量産性を考慮した DLC 成膜技術の基礎的検討を行った。具体的には, 成膜速度の比較的速いプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition: 化学的気相成長) 法をベースに, 基板ステージ材のスパッタリング現象を利用した DLC 膜中への金属元素添加を試みた。

2 実験方法

2.1 成膜方法及び条件

基板には, 面方位 (100) のシリコン (Si) を使用した。RF プラズマ CVD 装置の外観を図 1 に, 概略図を図 2 に示す。通常の DLC 膜形成は, まず真空引きしたチャンバ (真空容器) 内に原料となる炭化水素系ガスを導入する。次にステージ上にセットした基板に RF を印加, ガスをプラズマで分解して基板表面に膜を堆積する。本研究では, 基板ステージの材質にスパッタ率の高い銀 (Ag) を使用した。成膜プロセスを図 3 に示す。アルゴン (Ar) イオンボンバードにより基板表面を清浄化した後, ガスを導入して DLC 膜形成を行った。導入ガスには, ステージ材からのスパッタ効果をより高める目的で, 炭化水素系ガス (ベンゼン: C_6H_6 , テトラメチルシラン: TMS) に Ar または窒素 (N_2) を加えた混合ガスを使用した。成膜圧力は 13Pa とし, 炭化水素系ガスと Ar または N_2 ガスが各々 6.5Pa で構成されるようメインバルブによって調整した。具体的には, まず炭化水素系ガスを規定量導入した後, メインバルブを閉め, 6.5Pa に圧力を調整する。次にバルブ位置を固定した状態で, 圧力 13Pa に到達するまで Ar または N_2 を導入した。成膜条件を表 1 に示す。

2.2 作製した膜の評価方法

作製した膜の構造解析には, レーザラマン分光装置 (SPEX 製 Triplemate) を使用した。また, 走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope, 日本

*九州工業大学



(a) 全体 (b) 基板ステージ

図1 DLC 膜形成に用いた RF プラズマ CVD 装置

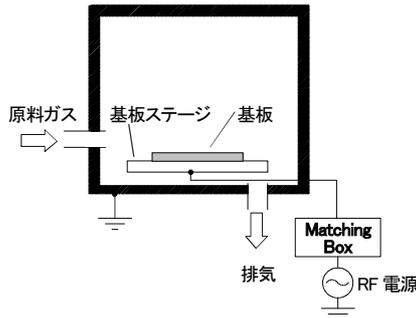


図2 RF プラズマ CVD 装置の概略図

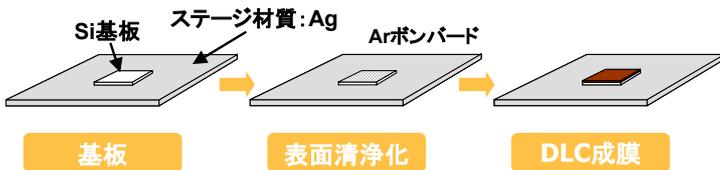


図3 導電性 DLC 成膜プロセス

表1 成膜条件

試料	ガス	圧力(Pa)	出力(W)	時間(分)
DLC-1	C ₆ H ₆ +Ar	13	90	5
DLC-2	C ₆ H ₆ +N ₂			
DLC-3	TMS+Ar			

電子顕微鏡 (JSM-6510A) を用いて、表面性状の観察とともに SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX : Energy Dispersive X-ray Spectrometer) により元素分析を行った。触針式表面形状測定器 (株式会社アルバック製 Dektak³ST) を用いて膜厚測定を行い、膜厚から各成膜条件における成膜速度を求めた。さらに、抵抗率計 (三菱油化株式会社製 ロレスタ-AP) を用いて、形成した膜の導電性を評価した。

3 実験結果および検討

3.1 膜の構造解析と元素分析

各試料のラマンスペクトルを図4に示す。DLC 膜は、1580cm⁻¹ 近傍に G バンドと呼ばれるグラファイトに起因するブロードなピークをもつことが知られている⁷⁾。いずれの試料もシャープなピークは存在せず、1530cm⁻¹ 付近にブロードなピークが認められる。このことから、作製した膜は DLC 膜であることが確認された。

作製した DLC-1~3 の外観および SEM 観察の結果を図5に示す。DLC-1, -2 の膜色は濃い紫色で、DLC-3 は青色であった。色合いから DLC-3 の方が DLC-1, -2 と比べて膜厚が薄いことが伺える。各試料の膜厚を測定したところ DLC-1 : 582nm, DLC-2 : 600nm, DLC-3 : 265nm であり、色合いからの推定と一致する結果となった。DLC-1, -2 では原料ガスに C₆H₆を、DLC-3 は TMS (Si (CH₃)₄) を使用しており、原料ガス以外の成膜条件は同じである。このことから DLC-3 の膜厚が薄いのは、DLC 膜形成の原料となるガスの炭素量が DLC-1, -2 よりも少ないためと考えられる。また、SEM 像から、3 試料とも凹凸はほとんどなく平滑な面が形成できていることが確認できた。

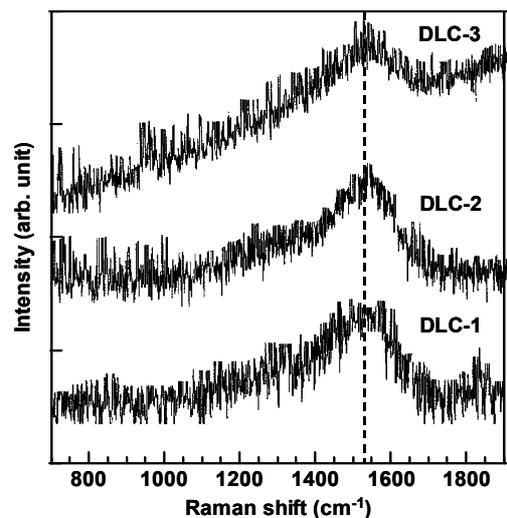
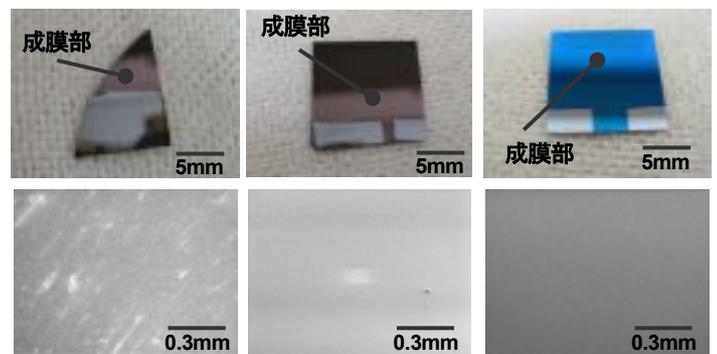


図4 ラマンスペクトル



(a) DLC-1 (b) DLC-2 (c) DLC-3

図5 試料の外観 (上段) と SEM 像 (下段)

次に DLC-1 について EDX による元素分析した結果を **図6** に示す。加速電圧 15kV では、基板の Si、DLC 膜を示す C のほか Ag が検出された。しかし、加速電圧を 5kV にして分析すると、Ag は検出されず、他の 2 試料についても同様の結果であった。EDX による分析では、試料の厚みに対し、加速電圧を高くすると、深い方向の情報得られ、その逆に電圧を低くするとより表面に近い情報が得られる。また、加速電圧 5kV の EDX 結果を見ると、基板である Si が検出されていないことから、加速電圧 15kV で検出された Ag の大半は Si 基板と DLC 膜の境界付近に存在することが推察された。そこで、Si 基板の一部をマスクングした状態で、**図2** に示すプロセス中の清浄化後に試料を取り出し分析を行った。その結果、外観で明らかな金属光沢が認められ、また線分析からも Ar ボンバードされた部分（非マスクング部）に Ag が検出された（**図7**）。このことから **図3** の

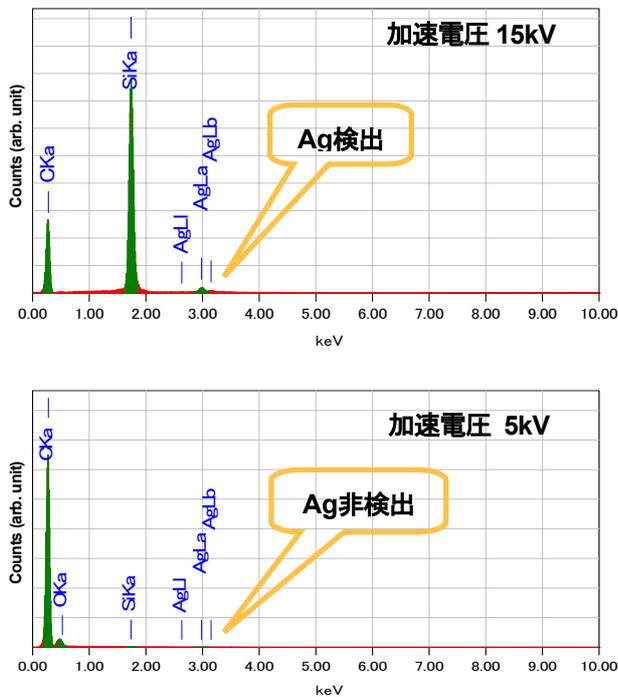


図6 加速電圧による EDX 分析結果の違い (DLC-1)

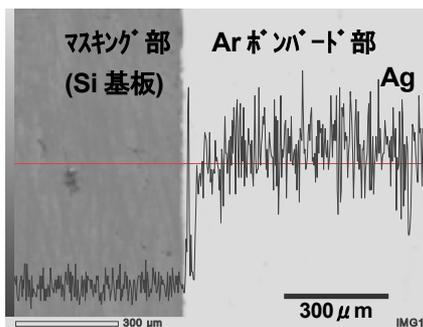


図7 Ar ボンバード後の試料表面の線分析

プロセスで作製した試料は、表面清浄化工程において、ステージ材の Ag がスパッタされ、膜として Si 基板に形成されていたことがわかった。通常のステージ材の銅 (Cu) では、同様の現象は発生しておらず、この結果から Ag のスパッタ率の高さが確認された。

3.2 成膜速度および導電性評価

各試料の膜厚値をもとに、成膜速度を算出し、当センターで実施した CVD (C_6H_6) 及びスパッタ (粉末 C ターゲット) での成膜速度と比較した結果を **図8** に示す。DLC-1 (C_6H_6+Ar)、-2 ($C_6H_6+N_2$) の成膜速度は、CVD (C_6H_6) よりもわずかに向上している。これは、混合ガスに使用した Ar と N_2 によって C_6H_6 のイオン化が促進され、膜の堆積が速まったためと推察される。また、DLC-1、-2 の成膜速度は、ほぼ同じであり添加ガスによる成膜速度への影響は認められなかった。しかし、原料ガスに TMS ($Si(CH_3)_4$) を使用した DLC-3 ($TMS+Ar$) については、DLC-1、-2 の原料ガスである C_6H_6 よりも炭素量が少ないことから、成膜速度の低下が見受けられた。

成膜速度については、既報 ⁹⁾ のスパッタ (粉末 C) と比べると、DLC-1~3 とともに全て上回っており、RF プラズマ CVD 法の方が量産には適していることがわかった。

次に、四端子四探針方式による抵抗率計を用いて、各試料の導電性を評価した。その結果、いずれの試料も測定値が安定せず over load となり、作製した DLC 膜の導電性向上は認められなかった。

本研究では、原料ガスとなる炭化水素系ガスが基板の上に堆積する際、Ar 等によりスパッタされたステージ材の Ag が DLC 膜中に取り込まれ、それにより導電性が得られると期待していた。しかし、導電性が発現するほどの Ag は膜中にドーピングされていないことが明らかになった。この原因として、まず原料ガスの炭素数の影響が考えられる。

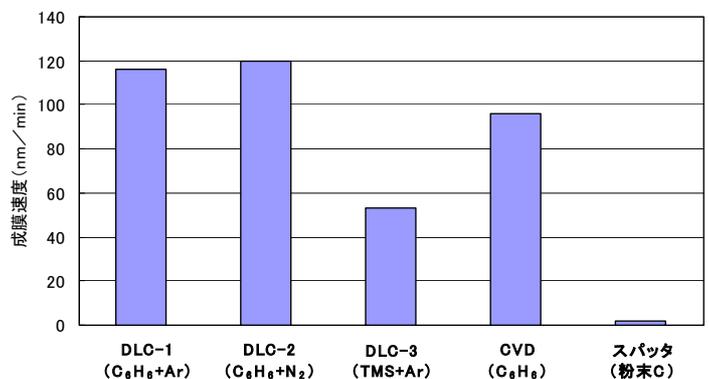


図8 各成膜条件における DLC 成膜速度の比較

DLC 膜を生成する原料ガスには、 C_6H_6 と TMS ($Si(CH_3)_4$) を使用した。各ガスとも比較的炭素数が多いことから、プラズマにより分解された炭素がプラズマ中でより支配的となり、添加ガス (Ar , N_2) による Ag ステージのスパッタを阻害した可能性が考えられる。改善策として、 C_6H_6 と比べ成膜速度は若干低下が予想されるもののスパッタ (粉末 C) よりも高い成膜速度が見込めるメタン (CH_4) やアセチレン (C_2H_2) などを原料ガスに使用することが考えられる。

また、基板バイアス電圧の不足も一因として上げられる。基板バイアス電圧が高いほど、イオンの引き込みが強くなり、Ag ステージ材のスパッタ率は高まることが予想される。今回の成膜では、RF 電源を使用しており、RF 出力によって決まる自己バイアス電圧が基板バイアス電圧となる。しかし、今回 RF 出力は一定としたため、自己バイアス電圧 (基板バイアス電圧) が制御できておらず、スパッタに必要な電圧が基板に十分印加されていなかったことが考えられる。Ag のスパッタ率を増加させるには、RF 電源に直流を重畳するなどして、基板バイアス電圧の増加を図ることが必要といえる。

4 結 言

本研究では、DLC 膜の導電性向上を目的に、成膜技術の検討を行った。その結果、以下のことがわかった。

(1) 作製した膜の表面は、従来の DLC 膜と同様に平滑であった。

(2) 元素分析において Ag が検出され、検証から Ag は表面清浄化工程 (Ar イオンボンバード) で、Si 基板上に膜として形成されていたことがわかった。

(3) 導電性を評価したところ、本手法で形成した DLC 膜に関しては、導電性向上は認められなかった。

今後は、成膜ガスの変更、基板ステージへのバイアス電圧増加といった成膜方法の改善を図っていく予定である。

文 献

- 1) M. Suzuki, T. Watanabe, A. Tanaka and Y. Koga: *Diamond Relat. Mater.* 12(2003), 2061
- 2) M. Suzuki, A. Tanaka, T. Ohana and W. Zhang: *Diamond Relat. Mater.* 13(2004), 1464
- 3) S. K. Pal, J. Jang and E. I. Meletis: *Surf. Coatings Technol.* 201(2007), 7917
- 4) S. Miyagawa, S. Nakao, J. Choi, M. Ikeyama, Y. Miyagawa: *New Diamond and Frontier Carbon Technol.* 16(2006)1, 33
- 5) 大野, 竹野, 三木, 高木: *日本機械学会論文集 (C 編)*, 76(2010)762, 367
- 6) 伊藤, 山本, 本多: *広島県立西部工技研究報告*, 54(2011), 57
- 7) 斎藤: *DLC 膜ハンドブック*, (株)エヌ・ティー・エス (2006)