

マイクロスリット内面への高硬度 DLC 成膜

東京大学 大学院工学系研究科

チェ ジュン ホ
崔 俊豪

1. はじめに

一般的に Diamond-Like Carbon (DLC)膜として知られている非晶質硬質炭素膜(以降、a-C:H (hydrogenated amorphous carbon)膜)は、水素を含有した非晶質炭素膜であり、優れた機械的特性や化学的安定性を有するため[1]、様々な工業製品において構成部品の耐久性等为了提高するために応用されている[2]。a-C:H 膜の成膜手法はいくつか存在するが、中でも複雑な三次元形状部材への成膜に適した手法としてバイポーラ PBII&D (Plasma Based Ion Implantation and Deposition) 法が注目を集めている[3,4]。この手法では、被成膜物に直接正と負の高電圧を交互に印加することで高密度のプラズマを生成し、被コーティング物の周囲にイオンシースによるポテンシャルの傾斜層を形成する。プラズマ中のイオンはイオンシースのポテンシャルにより加速されるため、成膜種である炭化水素イオンを引き込むことができ、これにより被成膜物に全方向から三次元的に成膜することが可能である(Fig. 1)。しかし、三次元構造が微細になると、Fig. 2のように被成膜物がイオンシースに浸漬し、イオンシースと垂直な表面ではイオンの入射エネルギーが低下する[3,4]ことにより膜の密着性が悪化する問題が存在する。ここで微細構造とは、イオンシースに比べて小さいスケールの構造を差す。

a-C:H 膜の密着性改善手法としては、成膜前の基板に炭素イオンを注入することで表面にミキシング層を形成する手法[5]と、密着性に優れる中間層を導入する手法[6]が一般的に用いられている。しかしながら、三次元形状物について応用された報告例はない。

2. 研究の目的

本研究では、a-C:H 成膜の前処理として、マイクロスリット部材に対して炭素イオン注入、中間層の成膜を行い、スリット側面における a-C:H 膜の密着性を向上させることを目的とする。また、スリットの材質、幅や深さを変化させることで、密着性向上のメカニズムを明らかにするために研究を行った。

3. 実用的な価値、実用化の見込など

複雑形状の金型など、三次元形状を構成する基本要素は、スリットやホール構造であり、スリット側面への高密着性 a-C:H 成膜技術の確立は、スリット形状のみならず、ホール形状お内面成膜にも応用でき、微細な複雑三次元形状の金型の耐久性を画期的に改善することが可能になる。

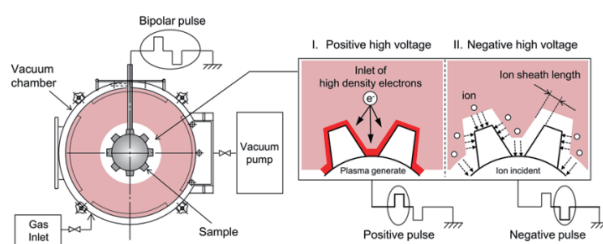


Fig. 1 Conceptual diagram of Bipolar PBII [3]

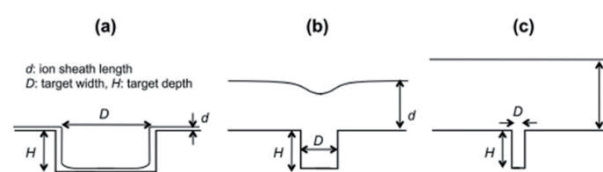


Fig. 2 Plasma molding over a trench-shaped pattern with various widths, D, and depths, H [4]

4. 研究内容の詳細

4.1 実験手法

スリット形状のモデルサンプルとして、アルミ製のトレンチ部材(トレンチ幅:1 mm, 3 mm)を作製し、その側面に配置したシリコン基板と鉄鋼材(SUS430)基板に対し、バイポーラ PBII&D 法を用いて a-C:H 膜を成膜した。用いたトレンチ幅のスケールは、イオンシースより十分小さいスケールであり、トレンチ部材はイオンシースに浸漬される条件である。a-C:H 成膜の条件および成膜の前処理として用いた炭素イオン注入、中間層成膜条件の詳細を Table 1 に示す。各種処理の条件はすべて固定し、(a)成膜前に前処理を行わないものと(b)成膜前処理として炭素注入のみ行ったもの、(c)中間層(a-SiCx:H 膜)の成膜のみ行ったもの、(d)両方を行ったものを作成した。また、成膜を行わずに(e)炭素注入または(f)中間層成膜のみ行ったサンプルも合わせて作成した(Table 2)。なお、条件(e)についてはトレンチではなく平板の Si 基板に注入したサンプルも作成し、トレンチ側面のものと比較した。作成されたサンプルに対して、走査型電子顕微鏡による膜厚の測定、マイクロクラッチ試験による密着性評価、X 線光電子分光分析(XPS)による組成分析を行った。

炭素注入の際に基板のどの程度の深さまで炭素原子が到達するか調べるため、シミュレーションソフト TRIM を用いて炭素イオン注入挙動の解析を行

Table 1 Conditions of deposition and ion implantation

	Carbon ion implantation	Interlayer (a-SiC _x :H film)	a-C:H film
Precursor Gas	CH ₄	Si(CH ₃) ₄	C ₇ H ₈
Pulse frequency (Hz)	1000	4000	4000
Pulse voltage (kV)	+1.5/-2.0	+1.5/-2.0	+1.5/-18.0
Deposition pressure (Pa)	0.2	0.4	0.4
Deposition time (h)	1	1	4

Table 2 List of the samples

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Carbon ion implantation		○		○	○	
a-SiC _x :H interlayer			○	○		○
a-C:H deposition	○	○	○	○		

Table 3 Calculation conditions of TRIM

Ion	Element	C
	Energy	18 keV
	Angle of incidence	0°, 80°
Target	Compound	• Si 100 % • Fe 85%, Cr 15 %
	Width	10000 Å
Parameters	Total number of ions	5000
	Plotting window depths	3000 Å

った。計算条件は実際の実験条件を考慮して Table 3 の通りに設定した。イオン入射角については、平板に対してはイオンが垂直に注入されるため 0°とし、トレンチ側面の場合は、先行研究のプラズマシミュレーション結果[3]を参考に 80°に設定した。なお、入射角とはターゲットの表面の法線方向からの傾斜角を指す

4. 2 実験結果と考察

4. 2. 1 膜厚・成膜率

Fig. 3 に、トレンチ側面に成膜された a-C:H 膜の膜厚のトレンチ深さ方向の変化を示す。なお、グラフ中の凡例では左から、基板、トレンチ幅、成膜条件の順に示されている。

全てのサンプルにおいて、深さと膜厚の間に負の相関関係がみられた。そのうち 4 時間の a-C:H 成膜を行った条件(a)~(d)については、基板とトレンチ幅が同じサンプルにおいて同様の傾向が得られ、前処理の有無が成膜後の膜厚に与える影響は無視できることがわかる。中間層の膜厚(条件(f))は 200 nm 以下と小さく、a-C:H 成膜後の膜厚には影響がなかったものと考えられる。

Fig. 3 の条件(a)~(d)の膜厚を、アスペクト比と成膜率の関係に改めたものを Fig. 4 に示す。Si 基板ではトレンチ幅によらずアスペクト比と成膜率の間に負の相関がみられたが、先行研究[4]ではシミュレーションによりアスペクト比が大きいほど成膜因子で

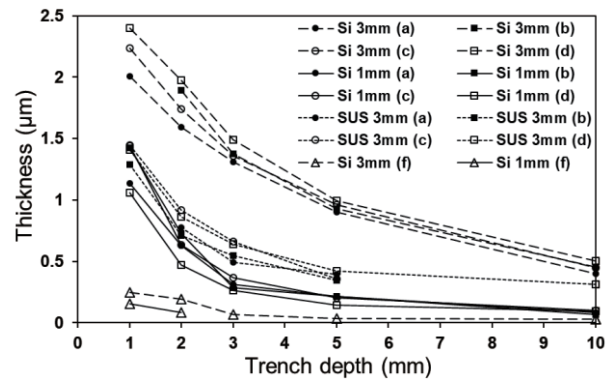


Fig. 3 Film thickness deposited on the trench sidewall

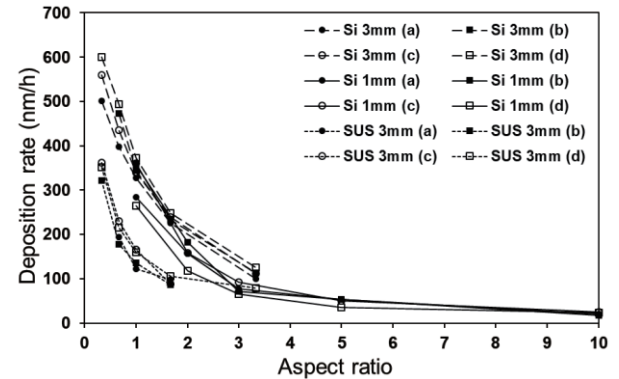


Fig. 4 Deposition rate with respect to the aspect ratio

あるイオンやラジカルのフラックスが低下することが示されており、このため成膜率も低下したと考えられる。SUS 基板でも同様の傾向が見られたが、Si 基板と比較して成膜率は小さくなった。

4. 2. 2 密着性の評価

スクラッチ試験により得られた各サンプルの剥離臨界荷重を Fig. 5 に示す。剥離臨界荷重が大きいほど、膜と基板の密着性は大きいことを意味する。

成膜前処理が同じもので比較すると、どの条件においても同様の傾向が見られ、密着性はトレンチ深さが 1 mm の箇所より 2 mm の箇所の方が高く、また Si 基板よりも SUS 基板の方が高くなった。先行研究[7]では平板に対する成膜において、110 nm 以上の非晶質炭素膜においては膜厚と密着性の間に負の相関があると報告されており、膜厚が増加するにつれて膜内の圧縮応力が大きくなるのが原因と

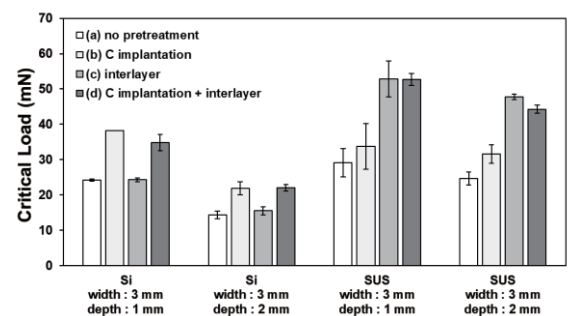


Fig. 5 Critical loads measured with a micro-scratch tester

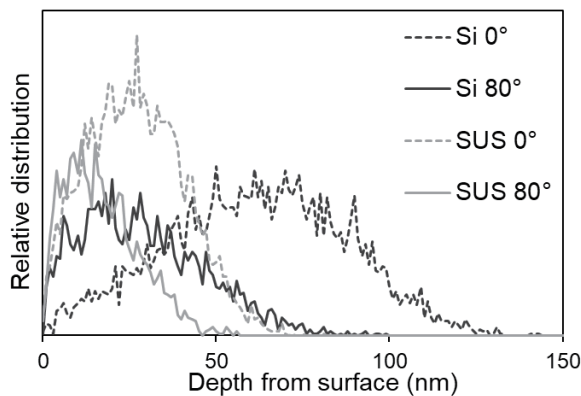


Fig. 6 Depth profile of C ion implantation calculated with TRIM

考えられている。Fig. 3 からわかるように膜厚は Si 基板の方が SUS 基板よりも大きい。これは Si 基板より SUS 基板の方が密着性が高いのはこれが原因と考えられる。一方、トレンチ深さが大きい方が密着性が小さいのは先行研究[7]の傾向とは逆であり、これについてはトレンチ深さの違いによるイオン、ラジカルの入射時の角度やエネルギーの変化、また開口端の影響等によって膜質が変化した可能性が考えられる。

成膜前処理の違いによる影響に着目すると、すべての基板、トレンチ幅、深さにおいて前処理なしの条件(a)の臨界荷重が最も小さくなっており、前処理によって密着性が向上していることが確認できる。Si 基板においてはトレンチ幅、深さによらず、炭素注入を行った条件(b)の方が中間層を成膜した条件(c)よりも高い密着性を示しており、Si 基板に対しては炭素イオン注入の方が中間層よりも密着性向上の効果が大きいといえる。逆に、SUS 基板においては深さによらず条件(b)よりも(c)のほうが高い密着性を示し、炭素イオン注入よりも中間層による効果の方が大きいといえる。また、どちらの基板においても条件(d)の臨界荷重は(b),(c)の大きい方と比較して同程度または小さい値となっており、炭素イオン注入と中間層を組み合わせることによる密着性向上の効果はみられなかった。これについての考察は次節で記述する。

4. 2. 3 密着性に対する前処理の影響

(1) 炭素イオン注入シミュレーション結果

Fig. 6 に TRIM による炭素イオン注入シミュレーションで得られた炭素イオンの注入深さ分布を示す。ターゲットの材質による違いに着目すると、Si 層よりも SUS 層に対する注入深さの方が小さくなっており、本実験で用いた SUS430 基板は Si 基板よりも炭素イオン注入されづらい材質であるといえる。また、トレンチ側面に対しては平板への注入に比べて注入深さは小さくなり、Si 基板では 130 nm、SUS 基板では 50 nm 程度の深さまで炭素イオンが達する結果となった。

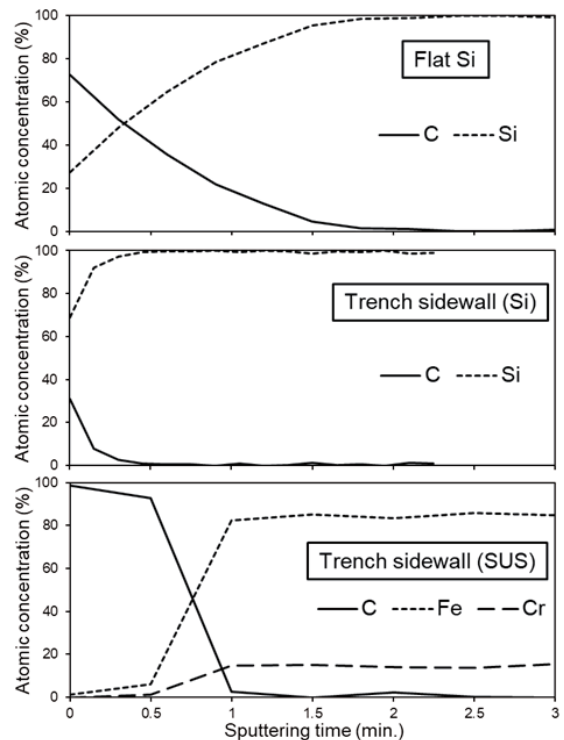


Fig. 7 Depth profiles of atomic ratio on the trench sidewall

(2) XPS による炭素イオン注入の評価

Fig. 7 に XPS 測定により得られた、炭素イオン注入のみ行ったサンプル(e)の表面からの深さ方向元素組成分布を示す。横軸の Ar^+ イオンのスパッタ時間は表面からの深さに対応しており、スパッタ率は約 20 nm/min である。Si 基板の結果を比較すると、平板に対しては深さ 40 nm 程度まで炭素イオンが注入されていることがわかり、トレンチ側面(幅 3 mm, トレンチ深さ約 2 mm)においては表面から 10 nm 以下の領域まで注入されていることがわかる。つまり、トレンチ側面では平板よりも炭素イオンが深くまで注入されにくく、しかし平板と同様に、注入によって表面付近に炭素の比率が傾斜的に変化する層が作成されるといえる。平板、トレンチ側面共にシミュレーション結果よりも注入深さは小さくなったが、トレンチ側面で平板よりも注入深さが小さくなるという傾向は一致しており、したがってトレンチ側面では炭素イオンが基板に斜めに入射するために注入深さが小さくなるものと考えられる。また、SUS 基板では表面付近に炭素比率が 100% に近い層がみられ、炭素イオンの一部が基板表面に侵入せずに堆積して炭素薄膜が形成されている可能性が高い。SUS 基板だけで堆積が起きたのは、Fig. 6 のシミュレーション結果が示すように SUS 基板が Si 基板よりも炭素が注入されづらく、トレンチ側面に配置された SUS 基板に対しては、炭素イオンが入射時に SUS 基板内部に入り込むために十分なエネルギーを持っていないためであると考えられる。

(3) 前処理が密着性に及ぼす影響

まず、炭素イオン注入の効果について考える。ト

レンチ側面において、SUS 基板では炭素の堆積がみられた一方で、Si 基板ではたしかに炭素が基板に注入された層が確認できた。したがって Si 基板の表層において炭素の傾斜層および基板中の Si 原子と炭素原子の結合が多く形成され、これにより Fig. 5 が示すように SUS 基板より Si 基板の方が炭素イオン注入による密着性向上の効果が高かったものと考えられる。また、SUS 基板においても炭素イオン注入により密着性が向上したため、Si 基板ほどではないが、堆積と同時にある程度炭素イオンの注入が起きた可能性が高い。これについてはさらに詳細な測定で検証する必要がある。

次に、中間層と炭素イオン注入による効果について比較する。Si 基板において中間層により密着性が向上するのは、Si 基板と a-C:H 膜の間にその中間の組成の領域ができることで元素組成に傾斜が生まれるためと考えられているが、炭素イオン注入によっても同様の効果が発生すると考えられる。炭素イオン注入においてはそれに加えて高いエネルギーでイオンが注入されることによって基板表面の構造がアモルファス化された混合層ができるため [5]、中間層が密着性に与える影響が炭素イオン注入による影響よりも小さかった可能性が考えられる。SUS 基板については、Si 基板とは逆に炭素イオン注入よりも中間層の方が密着性を向上させているが、注入時には堆積によって Si の含まれていない炭素膜が形成されたのに対して、中間層を導入した場合、基板と膜を結びつける Fe-Si 結合が多く作られたためと考えられる [8]。

また、炭素イオン注入と中間層を組み合わせたことによる効果がみられなかったことから、基板と膜の界面の密着性へ二つの前処理が与える影響はどちらか一方によるものが支配的であるといえる。Si 基板においては炭素イオン注入によりすでに表層に組成の傾斜層ができているためにその上に Si を含む層を成膜する効果が表れなかったと考えられる。SUS 基板においては堆積した炭素の層が 10 nm 前後と非常に薄いため基板の Fe と中間層に含まれる Si が結合することによる効果が表れたと考えられる。

5. まとめ

本研究ではバイポーラ PBII&D 法においてスリット形状物のモデルサンプルとして作製した幅 1, 3 mm のトレンチ側面に a-C:H 膜を成膜し、基板やトレンチ形状の違いによる膜の密着性について調べるとともに、成膜前処理による膜の密着性向上を試みるという目的に対し、次の結論を得た。

- ① Si 基板よりも SUS 基板に成膜された膜の方が密着性は高くなった。成膜率の違いにより SUS 基板の方が膜厚は小さくなっていったため、膜内の圧縮応力が小さくなったことが原因と考えられる。
- ② 成膜前処理として炭素イオン注入、a-SiCx:H 中間層の作成を行ったところ、いずれもトレンチ側面

の a-C:H 膜の密着性を向上させる効果がみられた。

- ③ Si 基板への成膜においては、a-SiCx:H 中間層よりも炭素イオン注入の方が密着性改善の効果は大きかった。炭素イオン注入においては界面に組成の傾斜層を作る効果に加え、Si 基板表面の構造を破壊しアモルファス化させる効果が表れたことが原因として考えられる。
- ④ SUS 基板への成膜においては、炭素イオン注入よりも a-SiCx:H 中間層の方が密着性改善の効果は大きかった。SUS 基板は Si 基板よりも炭素イオン注入がされづらく、大部分の炭素が基板内部に到達せずに堆積したため注入による効果が小さかったためであることが分かった。
- ⑤ Si 基板、SUS 基板ともに、炭素イオン注入と a-SiCx:H 中間層を組み合わせることによる密着性改善の効果はみられず、基板と膜の界面において、それぞれの基板に対しより有効な方の前処理による影響が支配的であることを示唆した。

参考文献

- [1] S. Aisenberg and R. Chabot, "Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon," *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 7, pp. 2953–2958, 1971.
- [2] A. Matthews and S. S. Eskildsen, "Engineering applications for diamond-like carbon," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 3, no. 4–6, pp. 902–911, 1994.
- [3] Y Hirata and J Choi, "Structure and mechanical properties of a-C:H films deposited on a 3D target: comparative study on target scale and aspect ratio," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, pp. 155204, 2017.
- [4] Y. Hirata, T. Kato, and J. Choi, "DLC coating on a trench-shaped target by bipolar PBII," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 49, no. 1, pp. 392–399, 2015.
- [5] M. Yatsuzuka, Y. Oka, M. Nishijima, and K. Hiraga, "Microstructure of interface for high-adhesion DLC film on metal substrates by plasma-based ion implantation," *Vacuum*, vol. 83, no. 1, pp. 190–197, 2008.
- [6] L. Ji, H. X. Li, F. Zhao, J. M. Chen, and H. Di Zhou, "Adhesion studies of diamond-like carbon films on 202 stainless steel substrate with a silicon interlayer," in *Key Engineering Materials*, vol. 373–374, pp. 151–154, 2008.
- [7] D. Sheeja, B. K. Tay, K. W. Leong, and C. H. Lee, "Effect of film thickness on the stress and adhesion of diamond-like carbon coatings," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, no. 9, pp. 1643–1647, 2002.
- [8] F. Cemin, L. T. Bim, L. M. Leidens, M. Morales, J. R. Baumvol, F. Alvarez, and C. A. Figueroa, "Identification of the chemical bonding prompting adhesion of a-C:H thin films on ferrous alloy intermediated by a SiCx:H buffer Layer," *ACS Appl. Mater. Interface*, vol. 7, no. 29, pp. 15909–15917, 2015.