

P V D 法による超硬質薄膜の製造技術

—イオンプレーティングによるカーボン膜の生成—

鴨志田 武*

1. はじめに

ダイヤモンドは、工業材料としても高硬度、高熱伝導、高絶縁性、高屈折率など優れた特徴を持っている。これらを薄膜化できれば、広範囲の分野に 응용が期待できることから様々な方法により合成が研究されている。カーボン膜の生成法としてはC V D法およびP V D法があるがC V Dはダイヤモンド結晶を得ることを目的に研究が進められている。一方、P V Dは硬質カーボン膜のように構造的にはダイヤモンドとは異なっているが、特性的に類似した物質を得ようとするものである^{1) 2)}。

成膜技術としてはカーボンの供給源として炭化水素系のガスを用いた方法が多く、黒鉛を原料にしたイオンプレーティングによる作製報告は少ない。今回は広い面積に均一な膜が低温で成膜できるイオンプレーティング法による硬質カーボン膜作製の可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験はアーク放電型イオンプレーティング装置（神港精機（株）製A I F - 1065 S B）を用いた。装置の概要を図1に示す。この装置の特徴は黒鉛の安定蒸発のためにハースの連続回転機構がついていることである。

イオンプレーティングによる方法はまず蒸発源の黒鉛を電子ビームにより加熱蒸発させ、H₂ガス雰囲気中で蒸発物の蒸気圧と熱電子を利用してイオン化し、その粒子を加速し基板にたたきつけて皮膜を堆積させるものである。

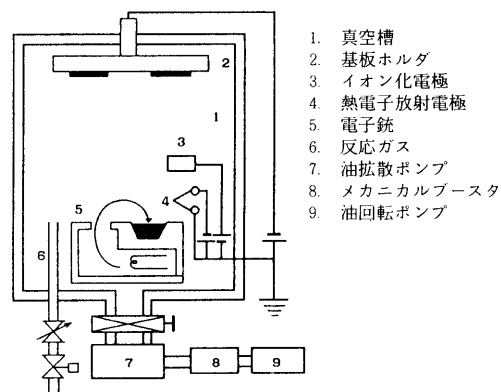


図1 イオンプレーティング装置の概要

2.2 基板および前処理

基板材料には、S i ウエハーとS K D 1 1, S U S 304 の鏡面研磨したものをを用いた。

各々の基板は超音波洗浄を 10 分間行い、成膜する前にA r ガス 0.025 T o r r, 基板電圧 300 V で 5 分間イオンボンバードクリーニングを行った。

2.3 蒸発材料および反応ガス

蒸発材料は純度 99.9%の黒鉛を 140 φ × 20 t に加工して蒸発源とした。反応ガスはH₂ガス純度 99.99

* 機械金属部

%のものを用了。

2.4 成膜条件および皮膜の評価

実験は最初に黒鉛を安定して蒸発させイオン化するための条件を選定し、その後、表1の条件で反応ガスの圧力基板電圧、基板温度を変化させて膜を作製した。得られた皮膜は、走査型電子顕微鏡による膜厚測定、表面および断面性状の観察、薄膜X線回折による相組成、結晶性の比較、ダイナミ

表1 カーボン膜の実験条件

処 理	電子銃出力			ハース 回 転 (rph.)	イオン化		反応 ガス	ガス圧力 (Torr)	基板 電圧 (V)	基板 温度 (°C)	ハース 基板距離 (mm)	時 間 min.
	Acc (kv)	IE (mA)	ビーム スキャン		電圧 (V)	電流 (A)						
スパッタリング	—	—	—	—	—	—	Ar	2.5×10^{-2}	300	300	—	5
蒸 着	9	430	X1.0 Y1.5	4	70	15	H ₂	0~ 5×10^{-4}	0~ 950	40~ 450	700	10

ック超微少硬度計による表面硬さの測定を行った。

3. 結 果

3.1 黒鉛のイオン化

黒鉛は高融点で昇華性物質であるために電子ビームで蒸発させる場合、穴掘れ現象などにより蒸発が不安定となる。今回の実験に用いた装置は蒸発物の蒸気圧と熱電子を利用してイオン化を行っているために安定した蒸発速度が不可欠となる。そこで蒸発に影響を及ぼす電子銃出力ハース回転速度、ビームスキャン幅について最適条件を求めイオン化電圧とイオン化電流の関係について調べた。図2, 3, 4にその結果を示す。

イオン化の度合いはイオン化電極に流れる電流でわかる。黒鉛は電子銃出力9kV, 400mA以上で蒸発が始まった。E・Bスキャンはスキャン幅が大きいほどイオン化電流が変動し、小さく絞るほどイオン化電流は大きくなり安定した。

ハースの回転は常にビームが新しい面に当たるような速度(4rph.)が必要でありそれ以上速くしても大きな変化は見られない。これらのイ

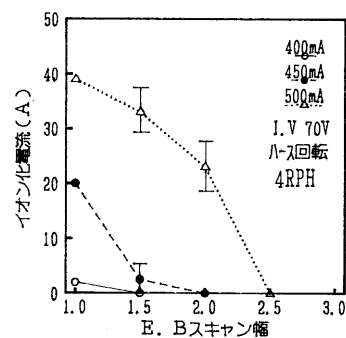


図2 E・Bスキャンとイオン化電流

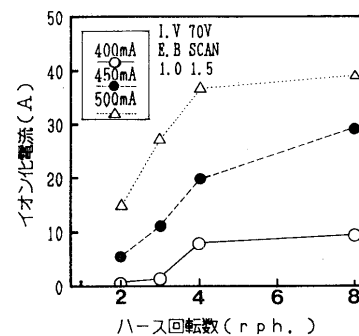


図3 ハース回転とイオン化電流

オン化電流の変化はE・Bスキャン幅やハース回転速度の変化によって蒸発量が変動するためと思われる。

イオン化電極には蒸発物質の電離電圧以上の電圧をかける必要がある。黒鉛の第一電離電圧は約11.3eVである。イオン化電流はイオン化電圧50V以上で急激に放電が盛んになり電子銃出力が増加するに伴ってイオン化電流も大きくなった。

そのほかにイオン化に影響を及ぼすイオン化電極形状や材質、ハースとの距離について検討した結果電極材質がカーボン製で板状のものをハースと電極との距離50mmにした時に最も安定したイオン化電流が得られた。

3.2 膜厚と表面形態

図5にSi上に生成したカーボン膜のSEM像を示す。膜厚は約1.5~2 μ m程度であり、この時の蒸発速度は0.52g/minである。基板距離を700mmと長くしたにもかかわらず成膜速度がかなり速い。また、膜が3 μ m以上になると基板によっては膜の剥離などが起こる。膜表面および断面は全体的には滑らかな膜であるが塊状で飛散してきたと思われるものがかなり見受けられる。生成条件が変化しても外観上は大きな変化は見られない。

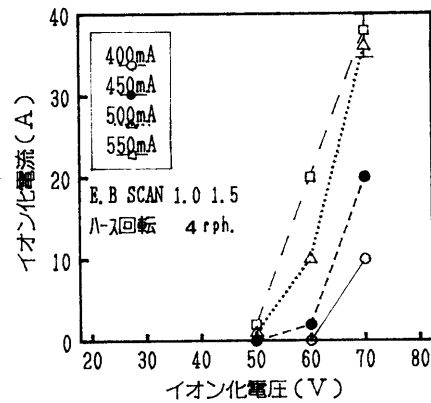


図4 イオン化電圧とイオン化電流

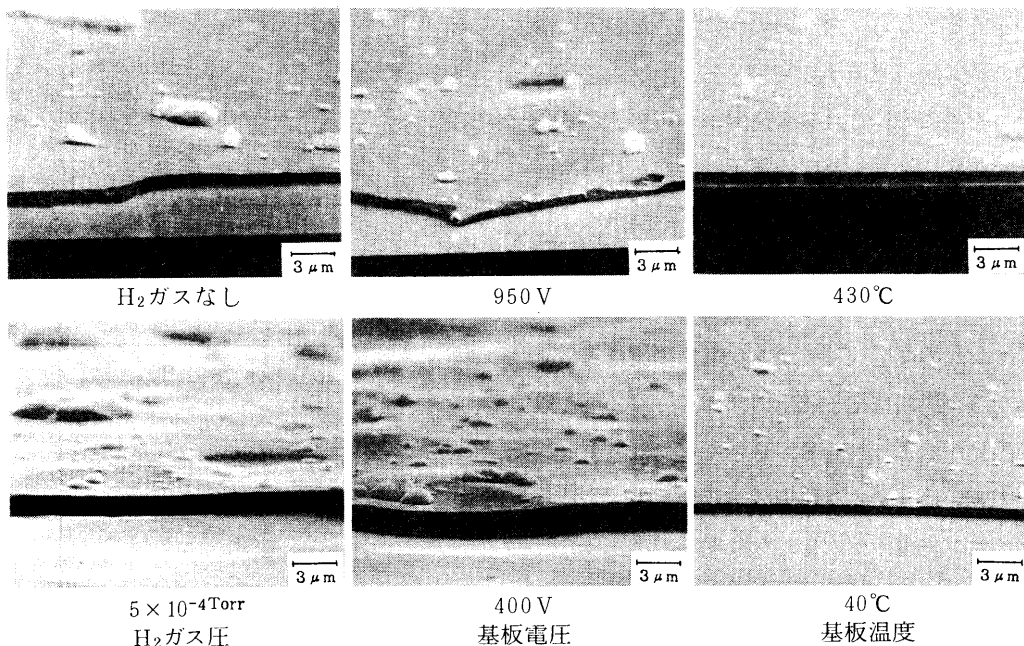


図5 各生成条件下におけるSEM像

3.3 膜組成と結晶性

得られた薄膜のX線回折結果を図6に示す。この結果より黒鉛のピークはほとんど検出されないブロードなことから膜はアモルファス構造になっていると思われる。しかし、グラファイトの主ピークである(0002)のピークが多少見られる。これはSEMで見られた塊状のカーボンが十分にイオン化されず未反応のまま基板に付着したものと思われる。詳細な検討にはラマン分光分析や電子線回折などが必要である3)。

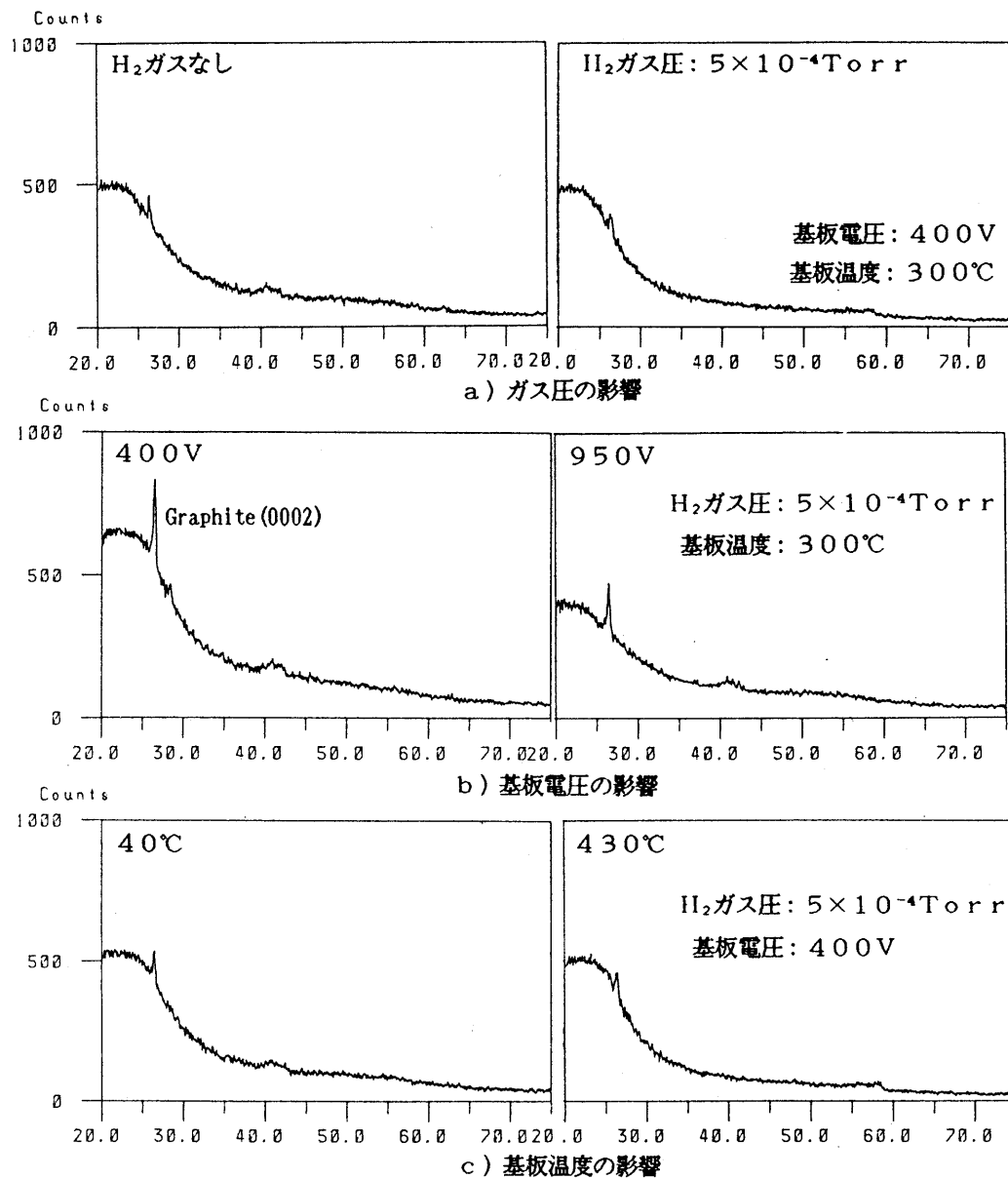


図6 生成皮膜のX線回折結果

3.4 硬さ

S K D 11 上の皮膜の硬さを図 7 に示す。生成条件を変化させても D H 1000 前後であった。今回目標とした D L C (ダイヤモンドライクカーボン) の硬さには至っていない。この原因としては、蒸発材料および反応ガスのイオン化、活性化が不十分であることが考えられる。これはカーボンが塊状で付着していることから原子状のカーボンになっていないことにも関係していると思わ

れる。また、成膜速度が速いために供給される炭素原子が多くなり、H₂ 原子によるグラファイト構造の除去が追いつかなくなり黒鉛となっていることも考えられる⁴⁾。D L C 膜が生成される条件としては、まず第一に運動エネルギーを持った炭素の単原子があること。第二に、供給される炭素原子の密度が少ないこと。最後にエネルギーを持った原子が下地に到着してある状態で凍結されることなどの条件が必要であり、それらの条件を十分に満たしていないと思われる。今回の方式ではイオン化するためにある程度の蒸発量が必要であり成膜速度を小さくするために蒸発量を抑えるとイオン化が困難になるので蒸発量を少なくしてもイオン化できるような工夫が必要と思われる。

4. まとめ

- 1) イオンプレーティング法による黒鉛の蒸発およびイオン化が安定して行えるようになり、広面積への成膜が可能になった。
- 2) 生成された皮膜はアモルファス構造であるがダイヤモンドライクカーボンにはなっていない。
- 3) ダイヤモンドライクカーボンの作製には成膜速度を抑えながら、さらに蒸発材料、反応ガスのイオン化率の向上と活性化を図る必要がある。

参考文献

- 1) 峰田ほか：1989 年度精密工学会秋季学術講演会論文集，P9～10
- 2) 広地ほか：精密工学会誌，v o 1 . 53，N o . 10，P17～20
- 3) 森河和雄ほか：技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト（1987）
- 4) 犬塚直夫：ダイヤモンド薄膜

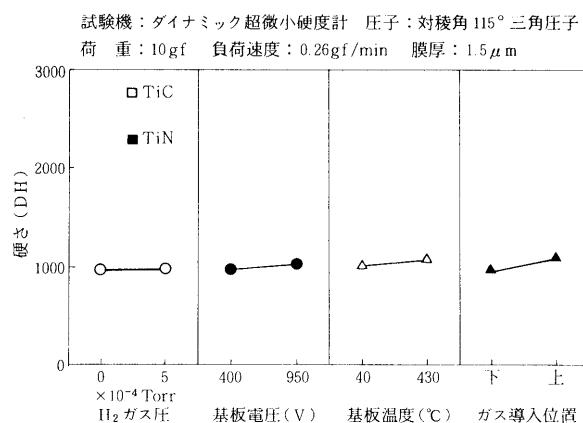


図 7 生成条件と硬さ