

希釈ガスとして H₂ を用いたプラズマ CVD 法による DLC 膜特性への Si および N 添加効果

Effects of Si- and N-Incorporation on the Properties of DLC Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Using H₂ as a Dilution Gas

弘前大院理工¹, 東北大通研² ○中村 和樹^{1,*}, 大橋 遼¹, 横山 大², 田島 圭一郎²,
遠藤 則史², 末光 真希², 遠田 義晴¹, 中澤 日出樹¹

Hirosaki Univ.¹, Tohoku Univ.² ○K. Nakamura¹, H. Ohashi¹, T. Yokoyama², K. Tajima²,
N. Endoh², M. Suemitsu², Y. Enta¹, H. Nakazawa¹

*E-mail: h16ms521@hirosaki-u.ac.jp

1. はじめに

DLC の更なる普及と応用分野の拡大のためには、DLC の内部応力の低減や基材との付着力の向上だけでなく、紫外・可視領域における光透過率の向上、電気的特性の制御、大気中における耐熱性の向上など、取り組むべき課題は多い。これらの課題に対して、DLC 膜への他元素添加がこれまで行われてきた。例えば、N 添加により内部応力が低減すること、電気抵抗率が減少することなどが報告されている。しかしながら、N 原子の結合状態の多様さ (sp¹, sp², sp³) のために、N 添加の詳細なメカニズムは完全には解明されていない[1,2]。一方 DLC 膜への Si 添加は、内部応力の低減、膜中の sp³ 成分の増加、耐熱性の向上などが報告されている[3]。しかしながら、Si および N を共添加した DLC 膜特性に関する報告は少なく未解明な部分が多い[4]。一方で、原子状水素は sp³ 成分を増加させる効果があることが知られている。本研究では、H₂ を希釈ガスとして用いたプラズマ DVD 法により Si/N 共添加 DLC (Si-N-DLC) を作製し、構造、化学結合状態、機械的特性、光学的特性および電気的特性を系統的に調べた。

2. 実験方法

DLC 膜の作製は RF(13.56 MHz)プラズマ CVD (PECVD) 法により行った。基板には Si ウェハおよび合成石英プレートを用いた。原料ガスとして CH₄、希釈ガスとして H₂、Si 源として MMS (モノメチルシラン; CH₃SiH₃)、N 源として N₂ を用いた。ガス総流量 44 sccm、H₂ 流量 22 sccm、MMS 流量 0.5 sccm として、N₂ 流量比 (N₂ / (CH₄+N₂+MMS)) を 0 ~ 20 % まで変化させた。基板バイアスには DC パルスバイアスを用い、電圧-500 V、デューティ比 25 %、パルス周波数 20 kHz とした。

3. 実験結果と考察

ラマン分光により膜構造を評価した。N 添加 DLC (N-DLC) の場合、N₂ 流量比の増加に伴い G ピークは高波数側にシフトし、G ピークに対する D ピークの比 (I(D)/I(G)) は増加したことから、N 添加により sp² 炭素のクラスタリングが促進されることがわかった。一方 Si-N-DLC 膜の場合、N₂ 流量比の増加による I(D)/I(G)比の増加量は N-DLC 膜の場合と比べて非常に小さかった。

高精度 3 次元レーザ顕微鏡を用いて Si ウェハの反りを測定することで内部応力を決定した。内部応

力は、N-DLC および Si-N-DLC 膜ともに、N₂ 流量比の増加と共に減少した。これは、sp² クラスターの形成によって歪緩和が起きたからだと考えられる。また Si-N-DLC 膜の内部応力は N-DLC 膜に比べて小さくなるということがわかった。ダイヤモンド圧子を用いたスクラッチ試験により DLC 膜の臨界荷重を測定した。その結果、Si-N-DLC 膜の臨界荷重は N-DLC 膜よりも高い値であった。FTIR および XPS 解析から、Si 添加によって sp³C-N 結合成分の増加と Si-N 結合の形成が示唆され、DLC 膜の機械的強度の増加が臨界荷重の増加の理由として考えられる。

図 1 は、N-DLC および Si-N-DLC 膜の光透過率の N₂ 流量比依存性を示している。N₂ 流量比に対する Si-N-DLC 膜の光透過率の変化の傾向は N-DLC とは対照的であった。すなわち、光透過率は N₂ 流量比の増加に伴い N-DLC 膜では減少し、Si-N-DLC 膜では増加した。これらの変化は、N-DLC 膜の場合にはラマン解析によって明らかにされた膜構造の変化、Si-N-DLC 膜の場合には FTIR および XPS 解析によって示された Si-N 結合成分の増加によって説明することができる。

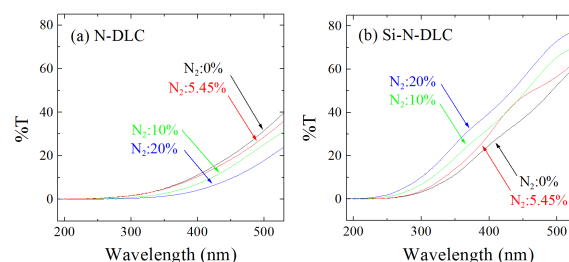


Fig. 1. Optical transmittance of (a) N-DLC and (b) Si-N-DLC films deposited at different N₂ flow ratios.

4. まとめ

Si-N-DLC 膜は N-DLC 膜に比べて sp² 炭素のクラスタリングが起こりにくいことがわかった。また N-DLC 膜よりも、Si-N-DLC 膜の内部応力は小さく、臨界荷重は大きな値であった。N₂ 流量比に対する Si-N-DLC 膜の光透過率の変化の傾向は N-DLC とは対照的であった。

参考文献

- [1] M. Tsuchiya *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 065502.
- [2] S. Kumar *et al.*, Vacuum 84 (2010) 882.
- [3] A. Bendavid *et al.*, Diamond Relat. Mater. 16 (2007) 1616.
- [4] H. Nakazawa *et al.*, Appl. Surf. Sci. 264 (2013) 625.