

プラズマ化学気相成長法により作製した Si および N 添加 DLC 膜特性への水素および Ar 希釈の効果

Effects of Hydrogen and Argon Dilution on the Properties of Silicon and Nitrogen Doped Diamond-Like Carbon Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

弘前大理工 [○]佐々木 祐弥*, 長内 公哉, 大谷 優介, 室野 優太, 佐藤 聖能, 小林 康之, 遠田 義晴, 鈴木 裕史, 中澤 日出樹

Hirosaki Univ., [○]Y. Sasaki, H. Osanai, Y. Ohtani, Y. Muro, M. Sato, Y. Kobayashi, Y. Enta, Y. Suzuki, H. Nakazawa

*E-mail: h21ms414@hirosaki-u.ac.jp

1. はじめに

プラズマ CVD 法は、工業的に利用されている DLC コーティング法の一つであり、PVD 法と比較して立体形状物へのコンフォーマルコーティングに優れている。また、プラズマ CVD 法では原料に炭化水素ガスを用いるため、水素を含む DLC 膜が得られる。しかしながら、水素化 DLC 膜は、高い内部応力、可視光領域での低い光透過率、大気中における高い摩擦係数、低い熱的安定性などの問題がある。DLC の膜特性を改善する方法の一つとして DLC への異種元素添加が知られている。Si および N 添加 DLC (Si-N-DLC) は、低い内部応力、大気中での低摩擦係数、高熱的安定性、高耐摩耗性など、Si-DLC 膜と CN_x 膜の両方の優れた特性を有することが報告されている [1-3]。また、希釈ガスとして H_2 を導入して Si-N-DLC を成膜した場合、Ar を導入して成膜した場合と比べて摩擦係数と比摩耗量が減少するが、内部応力が増加することが報告されている [2]。しかし、 H_2 と Ar の両方を導入したときの Si-N-DLC 膜の特性についての詳細は明らかになっていない。本研究では、希釈ガスとして H_2 と Ar を用いたプラズマ CVD 法により Si-N-DLC 膜を作製し、水素流量比 $[\text{H}_2/(\text{H}_2+\text{Ar})]$ が Si-N-DLC 膜の特性に与える影響について調べた。

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 CH_4 、N 源として N_2 、Si 源としてモノメチルシラン (MMS; CH_3SiH_3)、希釈ガスとして H_2 と Ar を用いた。ガス総流量 44 sccm、 N_2 流量 4.4 sccm、MMS 流量 0.5 sccm と固定し、水素流量比 $[\text{H}_2/(\text{H}_2+\text{Ar})]$ を 0%、27%、50%、73%、100% と変化させた。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

AFM 測定の結果、全ての Si-N-DLC 膜表面は RMS が 0.2 nm 未満であり、平坦性が高いことがわかった。内部応力は水素流量比の増加に伴い減少した。FTIR スペクトル解析から、内部応力の減少は C-H_n 結合と Si-H_n 結合が増加したことによる三次元ネットワークの緩和が考えられる。また、

スクラッチ試験によって得られた臨界荷重は水素流量比の増加に伴い増加した。図 1 は、縦軸に臨界荷重、横軸に内部応力をプロットしたもので、臨界荷重と内部応力は負の相関関係があることを示している。したがって、臨界荷重の増加は内部応力の減少と関連付けることができる。光学バンドギャップは、水素流量比の増加に伴い増加した。C1s 内殻準位スペクトル解析より、光学バンドギャップの増加は $\text{sp}^2\text{C}=\text{C}$ の増加によるものであると考えられる。摩擦係数と比摩耗量は、水素流量比の増加に伴い減少傾向を示した。FTIR スペクトル解析から、ダンダリングボンドの水素終端によって、凝着による摩擦・摩耗が抑制されたことが考えられる [4]。純水の接触角は水素流量比の増加に伴い増加した。FTIR スペクトル解析から、接触角の増加は疎水性の C-H_n 結合と Si-H_n 結合が増加したこと起因していると考えられる。したがって、接触角と摩擦係数は負の相関関係にあることがわかった。低い表面エネルギーは高い接触角を与えるため、摩擦係数と表面エネルギーは正の相関関係があることが示唆された。

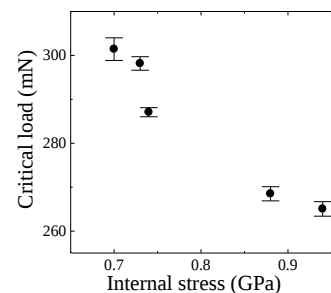


Fig. 1. Correlation of critical load and internal stress.

4. まとめ

Si-N-DLC 膜の密着性は水素流量比の増加に伴い改善されたが、これは内部応力が減少したこと起因していると考えられる。また、水素流量比の増加に伴い光学バンドギャップは増加し、摩擦係数と比摩耗量は減少した。接触角測定の結果、水素流量比が高いときの Si-N-DLC 膜は疎水性を示すことがわかった。

参考文献

- [1] H. Nakazawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 015603 (2012).
- [2] H. Nakazawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 075801 (2012).
- [3] H. Nakazawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 125501 (2016).
- [4] M. Suzuki *et al.*, Diamond Relat. Mater. 13, 2216 (2004).