

ECR スパッタ法による高硬度・極薄膜作成のための検討

千葉工大 ○若井俊 上方祥平 松井伸介 梅村茂

Consideration of making high hardness and ultrathin film with ECR sputtering method

Chiba Institute of Technology Shun Wakai, Shouhei Kamikata
Shinsuke Matsui, Shigeru Umemura

It can be expected mechanical characteristic improvement by high hardness ECR carbon film coated to a tip, when to perform nanomicroprocessing using the AFM. In this study, we report the electrical and mechanical characteristic of the hydrogenation ECR sputtering carbon film for the purpose of the application to this protective film. As a result, 3% hydrogenation hardened a film 2 times.

1. 緒言

ナノシステム・デバイスの実現には、ナノスケールの加工技術の確立が必要不可欠である。その一つの手法として、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy : SPM) を用いたナノスケール加工が注目されている。中でも、コンタクトモードでの原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM) を用いた加工は、一原子操作を行う超微細加工から、数十ナノメートルの加工を行うことまで可能なことから、従来の微細加工技術では困難なナノスケールの加工手法として期待されている。加工には工具として様々な材質の触針を用いるが、触針と試料が接触しているため、加工を行う対象の物性によっては触針の摩耗が問題になっており、優れた耐摩耗性を有する触針の保護膜が要望されている。この保護膜として、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマスパッタ法で形成したカーボン薄膜は C-Csp² 結合のグラファイトナノ結晶を C-Csp³ 結合が強固につなぐ構造を有するため¹⁾、高電気伝導性、高硬度・高耐摩耗性、高耐熱性等の特性を持ち^{1,2)}、有力であると考えられる。本報告では、このカーボン薄膜特性の更なる向上を目的に、薄膜への水素添加の効果を検討するため、各種濃度の水素添加カーボン薄膜の成膜条件を変化させて薄膜形成を行った。

2. 実験方法

ECR スパッタ法により、無添加カーボン薄膜をシリコン基板上 (比抵抗: 4Ω・cm) に、Ar をスパッタガスとして、マイクロ波パワー 550W、ターゲット電圧 500V、膜厚 40nm の条件で成膜した。その膜上にスパッタガス中の CH₄ 添加濃度が 1%, 3%, 5%, 7%, 10% の条件で水素添加カーボン薄膜を形成した。比較用として、下地膜なしで CH₄ 添加濃度が同条件の水素添加カーボン薄膜も形成した。また、CH₄ 添加量 3% 薄膜形成においては、ターゲット印加電圧を 0V, 50V, 300V, 500V と変化させての成膜も行った。これらの評価試料に対して、4 探針抵抗測定法による比抵抗の評価、AFM による膜厚測定、スクラッチ試験による硬さの評価を行った。AFM スクラッチ硬さにおける評価は、評価試料のスクラッチ痕深さとレファレンスカーボン薄膜試料のスクラッチ痕深さの比をとり、これを相対摩耗量と表記した。レファレンス試料は ECR スパッタ法により成膜したノンドープカーボン薄膜であり、ダイヤモンド探針を用いて 40μN でスクラッチした場合、摩耗深さは約 2nm と優れた耐摩耗性を持つ。

3. 結果および考察

図 1 にターゲット印加電圧 500V で成膜した水素添加カーボン薄膜の CH₄ 添加濃度と比抵抗値の関係を示す。10⁴Ω・cm 以上のプロットは使用した装置の測定限界を超えた値である。

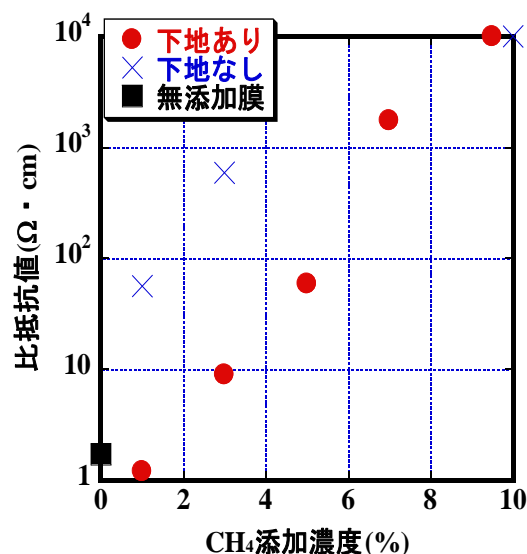


図 1 水素添加カーボン薄膜の CH₄ 添加濃度と比抵抗の関係

図1よりCH₄添加濃度の増加とともに比抵抗値は上昇した。これは、CH₄添加濃度の増加によるカーボンと水素の結合する量が増加したことで、カーボン薄膜中のC-Csp²結合のπ電子のネットワークが水素により分断され、その結果、比抵抗値が増大したと考えられる。下地ありの薄膜の比抵抗値が低い理由は、下地に低抵抗の無添加カーボン薄膜があるためである。

図2にCH₄添加濃度3%で形成した薄膜のターゲット印加電圧と比抵抗値の関係を示す。図2よりターゲット印加電圧の増加に伴い比抵抗値が低下した。これはターゲット印加電圧の増加に伴いスパッタ粒子のエネルギーが増加し、その結果カーボン薄膜の結晶性が向上したことでC-Csp²結合のπ電子のネットワークが成長したためと考えられる。ターゲット印加電圧が低い場合は、C-Csp²結合成分の割合は低下し、C-H結合主体の薄膜が形成されることで比抵抗値が上昇したと考えられる。

図3にターゲット印加電圧500Vで形成した薄膜のCH₄添加濃度とスクラッチ硬さの関係を示す。図3より、CH₄添加カーボン薄膜は、CH₄添加濃度3%の場合が最も摩耗深さが小さく、高硬度を示す。ノンドーパECRスパッタカーボン薄膜はC-Csp²結合のナノ結晶をC-Csp³結合がつなぐ構造であり¹⁾、水素添加カーボン薄膜では微量添加の水素が膜中のsp³結合を増加させることによって硬度が上がったと考えられる。さらに、CH₄添加濃度が高濃度になるにつれてスクラッチ硬さは低下した。これはCH₄添加濃度の増加に伴い、薄膜中に取り込まれる水素の総量が増加し、ポリマー化したためと考えられる。

図4にCH₄添加濃度3%で形成した薄膜のターゲット印加電圧とスクラッチ硬さの関係を示す。図4より、ターゲット印加電圧300V、500Vで形成した薄膜は共に高硬度を示した。また、ターゲット印加電圧0V、50Vで形成した薄膜において、スクラッチ荷重40μNではスクラッチ痕深さが下地膜ありの場合に下地膜まで、下地膜なしの場合はシリコン基板まで達するため、これらの薄膜のスクラッチ硬さは非常に低いと言える。

4. まとめ

AFM探針への保護膜としての応用を目的として、ECRスパッタカーボン薄膜への水素添加の効果を検討した。その結果、比抵抗値において、CH₄添加濃度が増加すると比抵抗値が上昇し、ターゲット印加電圧が増加すると比抵抗値が低下した。一方、スクラッチ硬さにおいては、ターゲット印加電圧500V、CH₄添加濃度3%のカーボン薄膜の相対摩耗量が0.3~0.5と最も優れた硬さを持つ薄膜の形成が可能であることが明らかとなった。しかし、CH₄添加濃度が高濃度になるに従ってスクラッチ硬さは低下する傾向を示した。AFM探針への保護膜への応用の際、高硬度・高耐摩耗性を有するコーティングとして水素添加濃度3%のECRカーボン薄膜を用いることが効果的であると考えられる。

参考文献

- 1) S. Hirono, et al.; Appl. Phys. Lett., 80, 3 (2002).
- 2) 鎌田智之ほか;日本材料科学会誌, 48, 29 (2011).

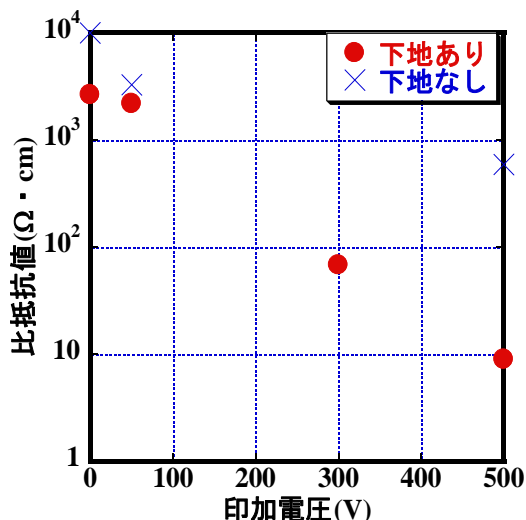


図2 水素添加カーボン薄膜のターゲット印加電圧と比抵抗値の関係

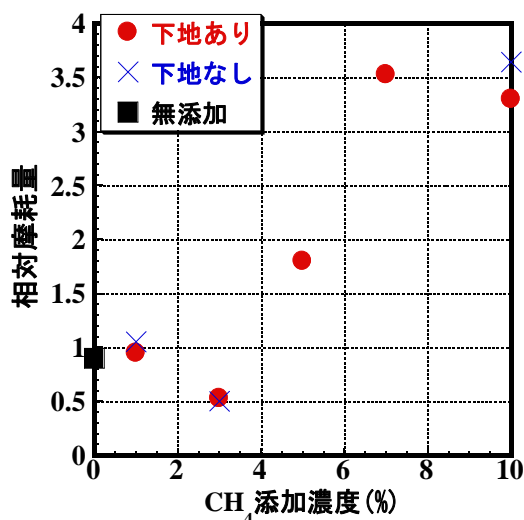


図3 水素添加カーボン薄膜のCH₄添加濃度と相対摩耗量の関係

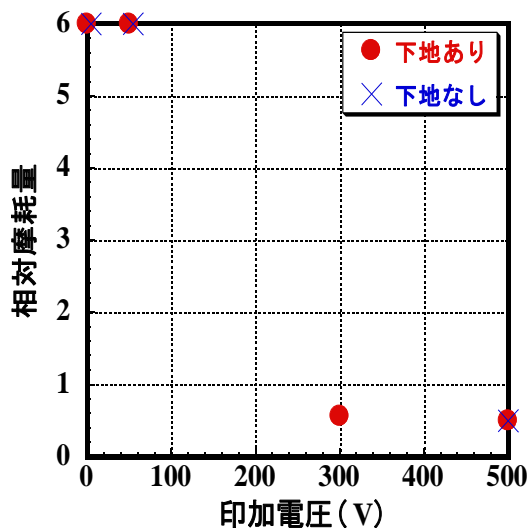


図4 水素添加カーボン薄膜のターゲット印加電圧と相対摩耗量の関係