

ハイブリッド DLC 膜合成およびエッチング技術開発と応用化研究

次長兼応用技術部長 馬場 恒明
長崎大学工学部 助 教 森村 隆夫
(独)産業技術総合研究所中部センター グループリーダー 池山 雅美
ファインコーティング(株) 代表取締役社長 古田 英司
ダムシュタット工科大学 教 授 W. Ensinger

ハイブリッドダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜作製法として、有機金属化合物を炭化水素プラズマ原料ガスに添加するとともに、マイクロ波、高周波などの外部プラズマ励起源を用い、基材に対し高電圧パルスを加えるプラズマソースイオン注入(PSII)法を用いた。そのために、先ず装置の改造を行い、種々原料および成膜条件を変えることによりDLC膜を作製し、成膜条件が膜構造および特性に及ぼす効果を明らかにした。また、スパッタ技術開発では、PSII法を基本原理とし、半導体製造プロセスで生成したダミー用シリコンウエハの再生、およびDLC膜をコーティングした各種治具の再生のために、生成膜を反応性スパッタにより高速で除去する技術開発を行い、これを多段化することによる量産化プロセスを開発した。

1. 緒言

半導体シリコンウエハサイズ300mm時代を迎え、研磨、搬送治具が大型化し、また研磨工程においては高い精度が要求されている。さらに治具が大型化するに伴い消耗部品のコストも高くなることから、コーティングなど表層改質による部品の高精度化、長寿命化が要求されている。このような産業ニーズに対し、DLC膜コーティングが適用され初められているがさらなる特性向上が望まれている。また、DLC膜は加熱により通常700K近傍からグラファイト構造への結晶化を始め、高温での使用に限界があった。

さらに、半導体製造において、工程管理のために商品とはならない多数のダミーウエハが用いられており、効率の良い製造を可能にするために、ダミーウエハの再利用プロセス開発が望まれている。また、DLC膜が産業に定着しつつあるが、再コーティングの必要性から、効率的なDLC膜の除去技術の確立が望まれている。

そこで、本研究では、保有しているプラズマとイオン注入に関するドライプロセス技術を要素技術として、このような産業ニーズに応えるために、従来の非晶質構造の中にナノハイブリッド構造を持つDLC膜作製技術開発、および反応性スパッタを用いた大面積スパッタ技術開発を行うものである。

なお、本研究は平成19年度から平成21年度までの3か年間の計画で行っており、本報は平成21年度の実施

研究内容についてまとめたものである。本報では、DLC膜の高機能化を目的にフッ素を添加したDLC膜を作製し、特性解析を行った。また、産業ニーズが高い細管内壁へのDLC膜コーティングについて検討した。さらに、DLC膜をコーティングした各種治具の再生のために、DLC膜のエッチング除去についても技術開発を行った。

2. 実験方法

2.1 含フッ素DLC膜の作製

薄膜作製に用いた装置は当所において開発したPSII装置である。薄膜作製用基板には、鏡面研磨したシリコンウエハ(100)およびステンレス鋼SUS304を用いた。PSII法によるDLC膜の作製方法は次のとおりである。DLC膜の炭化水素原料としてアセチレンガス(C_2H_2)を用い、フッ素を添加するために4フッ化メタン(CF_4)、フッ化ベンゼン(C_6H_5F)および6フッ化ベンゼン(C_6F_6)を用いた。基板に印加するバイアス電圧として、DC電圧は0と-2kVであり、パルスバイアス電圧は-18 - 16kVで、パルス周波数100Hz、パルス時間100 μ sである。これらを重畳した電圧を印加することによりイオン注入および薄膜作製を行った。

2.2 管内壁へのDLC膜作製

基板には、内径20mmおよび10mm、長さ100mmお

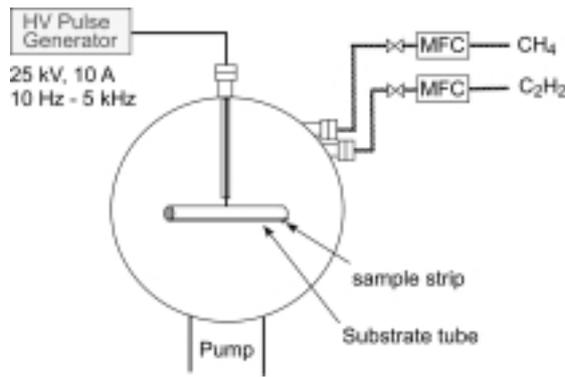


図1 管内壁処理用PSII装置

よび200mmのステンレス鋼を用い、分析用に約2mmのシリコンウエハストリップを管内部に設置した。炭素イオン注入用のプラズマ源としてメタンガスを用いた。パルス電圧条件は、電圧を-18kV、周波数1kHz、パルス幅10 μ sである。

DLC膜コーティングにはC₂H₂ガスを用いた。このときのパルス条件は、電圧-18kV、周波数100Hz、パルス幅100 μ sである。

2.3 DLC膜再コーティングのためのエッチング

厚さ約1 μ mのDLC膜をコーティングしたシリコンウエハ片を固定した300mm×300mm、厚さ1mmのステンレス鋼電極を縦方向に絶縁固定し、バイアス電圧印加用電線を接続した。エッチングには酸素ガスプラズマを用い、種々条件を変えてDLC膜の分解剥離速度を調べた。

2.4 表層分析および特性評価

PSII法により作製した薄膜の表面形態観察には走査型電子顕微鏡(SEM)および原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。生成した膜の膜厚測定には断面SEMを用いた。表層の組成および化学結合状態の分析にはオージェ電子分析(AES)、二次イオン質量分析(SIMS)、Mg K α 線を励起源としたX線光電子分析(XPS)を用いた。またDLC膜の構造解析にはラマン分光を用

表1 FDLC膜の作製条件

No.	gas	Pulse voltage (- kV)	DC voltage (- kV)	Repetition (Hz)	Duration (s)	CH ₄ Implantation(h)	Process time(h)
1	CF ₄	18		1 k	10		1
2	CF ₄	18		2 k	5		1
3	CF ₄	18		100	100		3
4	C ₂ H ₂ F	18		1 k	10		2
5	C ₂ H ₂ F	18		100	100		2
6	C ₂ H ₂ F	18		1 k	10	1.5	0.3
		18		100	100		1
7	C ₂ H ₂ F	18		1 k	10	0.8	0.3
		16	2	100	100		0.7
8	C ₂ H ₂ F	18		100	100		1.2
9	C ₂ H ₂ F	18		100	100		1.3
10	C ₂ F ₆	16	2	100	100		2
11	C ₂ H ₂	18		100	100		2

いた。

表層の特性評価として、DLC膜の硬度測定には最大荷重200 μ Nとしたインデンテーション法を用いた。また、トライボロジー特性を評価するために、直径6mmのWCボールを用い、ボール・オン・ディスク試験機を用いて、荷重2Nでの摩擦係数を測定した。薄膜の環境遮断性について検討するために、5% H₂SO₄水溶液中でのサイクリックボルタムメトリー(CVM)測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 含フッ素DLC膜

含フッ素DLC(FDLC)膜の作製条件を表1に示す。試料番号6および7については、薄膜作製に先立ちCH₄注入を行った。

作製した薄膜の表面をSEMで観察した結果、非常に平滑で、何ら特徴的な表面形態は観察されなかった。

DLC膜中のF原子の濃度および化学結合状態について調べるためにXPS分析を行った。FDLC6について、C1sおよびF1s光電子スペクトルを図2に示す。これらのピーク強度から、3.4at.%Fを含むDLC膜であることがわかった。C原子はC-C結合状態にあり、FはF-C結合状態に近いことがわかる。

図3に水の接触角に及ぼすDLC膜中のF濃度の効果について示す。Fを含まないDLC膜の接触角は約60°であり、F濃度増加に伴い大きくなり、F25at.%-DLC膜では98°まで増加している。ポリ四フッ化エチレンの接触角は115°であるので、F添加により撥水性が大きく付与されていることがわかる。

薄膜には種々の原因による欠陥があるため、1 μ m程度の薄膜で腐食環境における環境遮断性を付与することは困難である。そこで、Fを添加したDLC膜の撥水性を活かした環境遮断性付与効果について検討した。

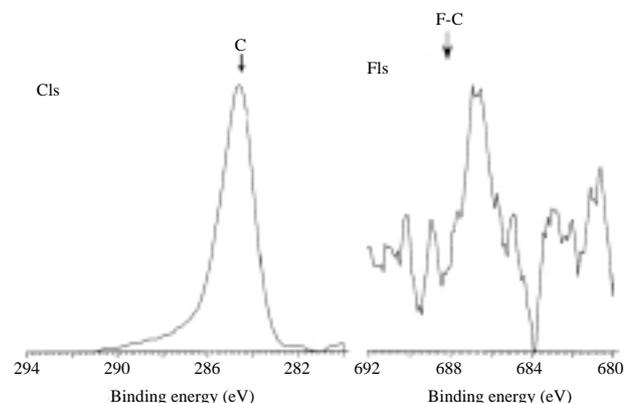


図2 XPSにより分析したFDLC6のC1sおよびF1s光電子スペクトル

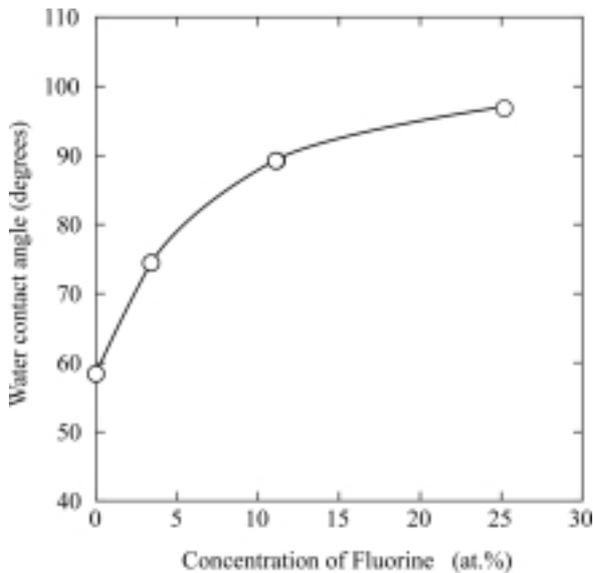


図3 水接触角のF濃度依存性

5% H₂SO₄水溶液中測定したCVMの第一掃引曲線を図4に示している。予めメタンイオン注入した試料では、電流密度は約3桁低く、環境遮断性が付与されていることがわかる。

F-DLC膜の耐摩耗性について調べるために、荷重2Nでボール・オン・ディスク試験を行った。その結果を図5に示している。C₆F₆から作製した25.2at.%F-DLCでは、測定初期においては低い摩擦係数を維持しているが、2000回から急激な増加を示している。一方、C₆H₅Fから作製した3.4at.%F-DLC膜ではパルス電圧とDC電圧の重畳の有無に関わらず0.05から0.1の低い摩擦係数が得られており、高い撥水性と優れたしゅう動性が得られていることがわかる。

3.2 管内壁へのDLC膜作製

図6にSIMSで分析したCH₄注入後の内径10mm、

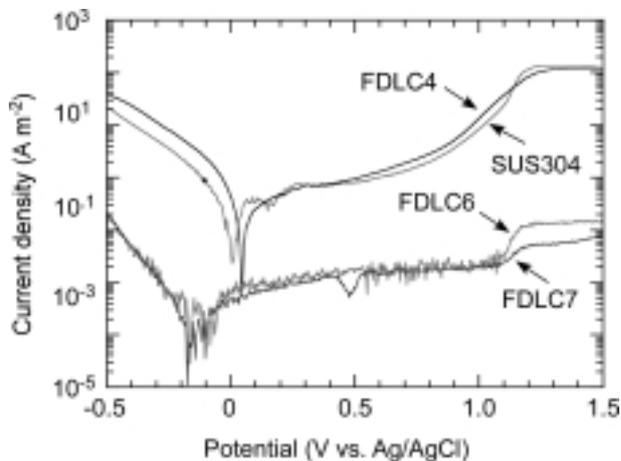


図4 5% H₂SO₄水溶液中で測定した分極曲線

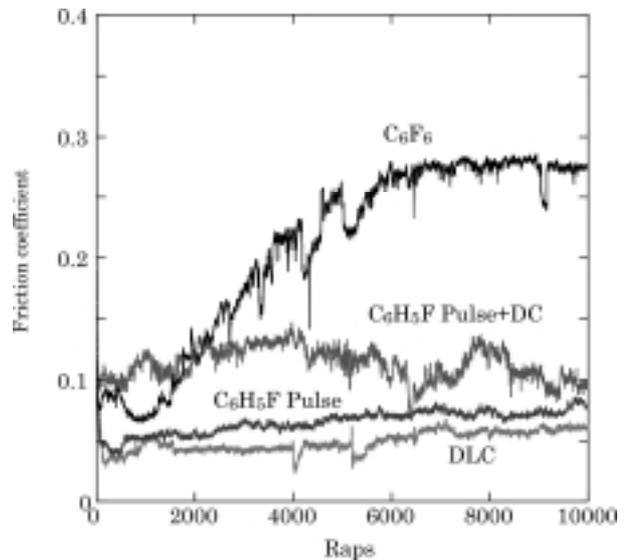


図5 DLCおよびF-DLC膜のボール・オン・ディスク試験結果

長さ200mmのステンレス管の両端と中央内壁のCおよびHの深さ分布を示している。何れの位置においてもCH₄の構成元素であるCおよびHが注入されていることがわかる。

DLC膜の管内壁への均一膜厚コーティングの可能性について調べた。図7に内径20mmおよび10mm、長さ100mmおよび200mmのステンレス鋼管内壁に生成したDLC膜の厚さの位置依存性を示している。

何れの管についても内壁全面にDLC膜が生成しており、また膜厚の違いも小さい。

以上の結果から、管内壁に対し、イオン注入およびDLC膜コーティングが可能であることがわかる。

3.3 DLC膜再コーティングのためのエッチング

プラズマによるエッチングにはアルゴンプラズマに

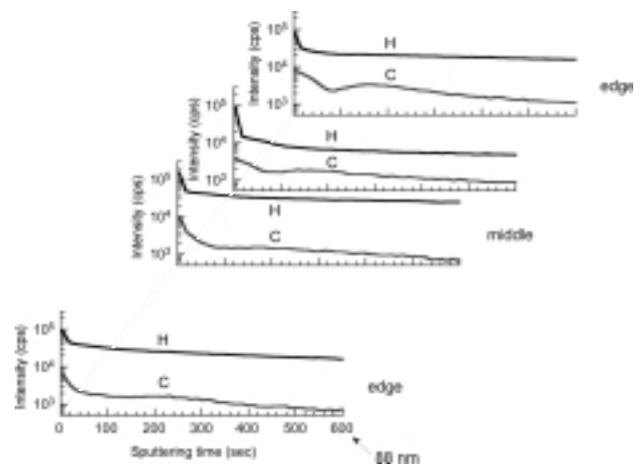


図6 SIMSで分析したCH₄注入後の内径10mm、長さ200mmのステンレス鋼管内壁のCおよびHの深さ分布

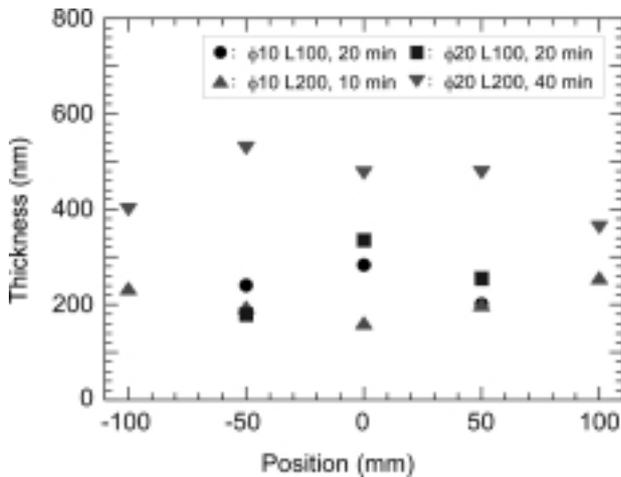


図7 C₂H₂プラズマにより作製したステンレス鋼管内壁のDLC膜の厚さ

代表される物理エッチングと活性種による化学エッチングがある。DLC膜の再コーティングのためには既存の膜を剥離する必要があり、DLC膜は炭素から成るので、酸素プラズマによる化学エッチングが効果的であることが予測される。図8にDLC膜のエッチング速度に及ぼす導入酸素ガス流量依存性を示す。ガス濃度増加に伴いプラズマ密度が増すが、一方ガス濃度増加に伴い気相に存在する種の平均自由行程が短くなり、DLC膜に衝突する酸素イオン、ラジカル数が減少することによりエッチング速度が減少すると考えることができる。

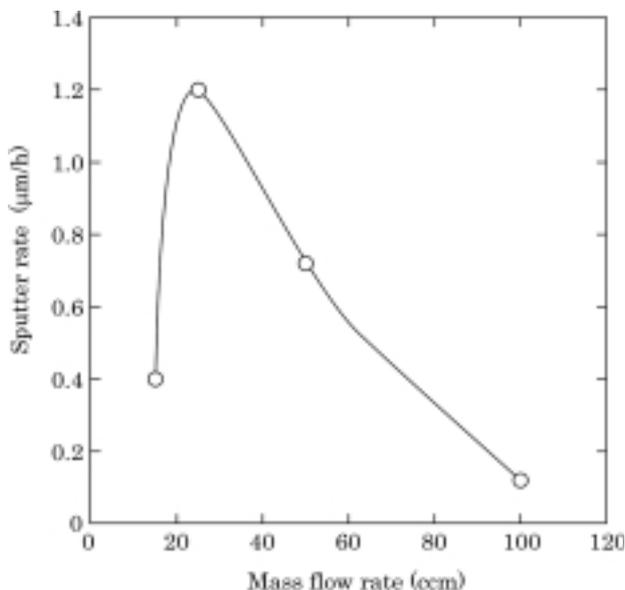


図8 酸素プラズマによるDLC膜のスputタ速度のガス導入量依存性

4. 結 言

本研究において、ハイブリッドDLC膜合成およびエッチング技術開発と応用化に関する技術開発を行った。3ヶ年間の研究成果を以下に要約する。

- (1) DLC膜作製の原料としてアセチレンガスに加えて種々の濃度のTMSを用いることにより、種々のSi濃度を持つDLC膜を作製し、TMS濃度が膜組成、膜構造に及ぼす影響が明らかとなった。
- (2) Siの添加はDLC膜の加熱結晶化を抑制し、DLC膜の高温での使用が可能となった。
- (3) Si添加により摩擦係数が減少し、24at.%Si-DLCにおいて0.03の低い摩擦係数が得られた。
- (4) DLC膜などコーティング膜の除去を行うために、アルゴンガスおよび酸素ガスによるプラズマを用いて、PSII法によりエッチングを行い、大面積への適用が可能であることが明らかとなった。
- (5) DLCコーティングをスクリーンマスクに適用し、従来品より性能が大きく改善された。
- (6) フッ素を添加したDLC膜作製と特性解析を行った。この膜は硬質で撥水性である。
- (7) 複合場プラズマを用いたPSII法により、大面積基材への硬度30GPaの高硬度低摩擦係数DLC膜作製技術を開発した。
- (8) シリコンウエハ再生およびDLC膜再コーティングのためのプラズマエッチング技術開発を行い、300mmサイズウエハの10枚同時エッチングが可能となった。
- (9) チューブ内壁面へのイオン注入、DLC膜作製技術を開発した。