

# 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㈱ 代表取締役社長 松 本 英 伸  
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する。

## 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 450℃ 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 年間の計画で行っており、本報は平成 20 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、DC 電圧とパルス電圧を重畳したバイアス電圧引加による DLC 膜作製とその構造および特性、および Cr, Mo および W に対するメタンイオン注入による表層改質について記述し、DLC 膜応用として、電子デバイスの印刷製造において用いられているスクリーンマスクへのコーティングについて検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 DLC 膜の作製

薄膜作製に用いた装置は既報 [1] の PSII 装置であり、これにマイクロ波および高周波電力が印加できるようにした。薄膜作製用基板にはシリコンウエハ (100) および Coating7059 スライドガラスを用いた。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 ( $C_2H_2$ ) を用いた。基板に印加するバイアス電圧として、DC 電圧は 0—4.8kV の範囲であり、パルスバイアス電圧は -18—13.2kV の間で、パルス周波数 100 Hz, パルス時間 100  $\mu$ 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 炭素イオン注入による表層改質

基板には、鏡面研磨した Ti, Ta, Al, Cu および Si であり、超音波洗浄した後 PSII 装置の基板ホルダーに固定した。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。プラズマを基板に印加した負パルス

電圧により発生させ、同時にパルス電圧により正イオンを吸引加速することによりイオン注入を行った。パルス電圧条件は、電圧を -20kV と固定し、周波数を 1kHz - 4kHz の間で変化させ、パルスデューティサイクルを 1% で 0.5、1、2 時間の注入を行った。

### 2.3 スクリーンマスクへの DLC 膜コーティング

感光性樹脂を紫外線露光することにより金属メッシュにマスクパターンを付けたスクリーンマスク両面に PSII 法により DLC 膜をコーティングした。

### 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 $\alpha$  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 $\mu$ 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。

DLC 膜の高温安定性について検討するために、DLC 膜をコーティングしたシリコンウエハを、大気中、温度 250-450 $^{\circ}$ C で 1 時間加熱した。

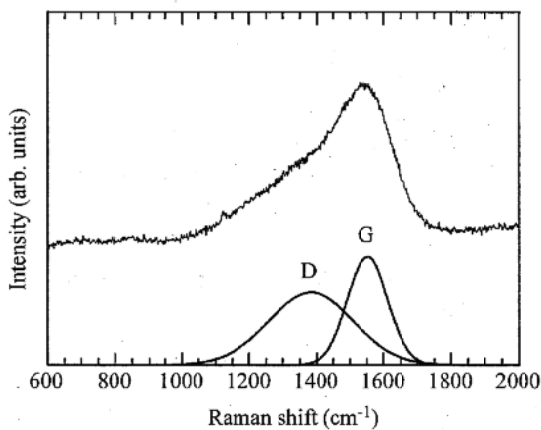


図 1 -18kV のパルス電圧のみで作製した DLC 膜のラマンスペクトル

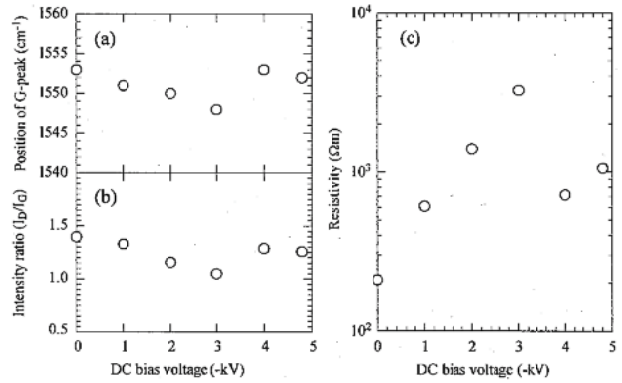


図 2 (a)G ピーク位置、(b)D および G ピークの面積強度比 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> および (c) 電気抵抗の DC 電圧依存性

DLC 膜をコーティングしたスクリーンマスクについて、印刷用ペーストを用いた実装試験を行い、ペーストの抜け性、パターンの伸び、耐刷性および耐溶剤性・撥水性の評価を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 DLC 膜

作製した薄膜の表面は平均粗さ Ra=0.18nm 以下であり、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 膜の成膜速度は DC バイアス電圧の増加に伴い増大した。

図 1 に -18kV のパルス電圧引加のみで作製した DLC 膜のラマンスペクトルを示す。DLC 膜特有のブロードなピークを示しており、中心波数 1384cm<sup>-1</sup> の D ピークおよび中心波数 1553cm<sup>-1</sup> の G ピークの二つのガウス分布に分離することができる。これら二つのピーク面積強度比 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 比は DLC 膜中の sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 混成軌道の比あるいはグラファイト結晶子のサイズに関係してい

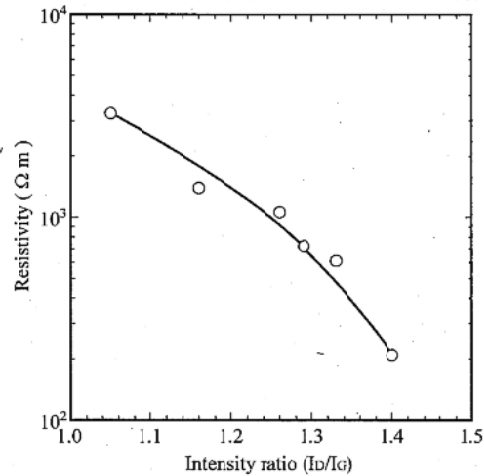


図 3 電気抵抗と I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 比の関係

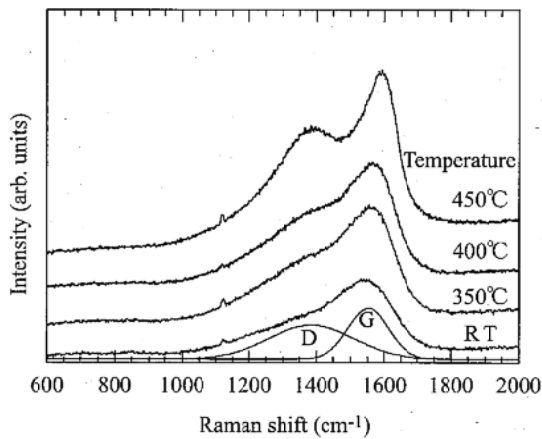


図4 パルス電圧のみで作製した DLC 膜の加熱後のラマンスペクトル

るとされている [2]。図 2(a) および (b) は G ピークの位置および  $I_D/I_G$  比の DC 電圧依存性を示している。DC 電圧 -3kV をパルス電圧に付加して作製した膜で G ピークの位置および  $I_D/I_G$  比に極小値が得られている。これらの  $I_D/I_G$  比の減少および G ピーク位置の低波数側へのシフトは非晶質炭素中の  $sp^2$  結合の減少を示しており、グラファイト結晶子サイズ  $L_a$  が 2nm 以下では、 $I_D/I_G$  比は  $I_D/I_G = cL_a^2$  の関係で減少することが報告されている [3]。従って、図 2(a) および (b) で見られた G ピーク位置および  $I_D/I_G$  比の減少は、パルス電圧が高くなるに伴い衝突するイオンのエネルギーが高くなり、膜中の C-C あるいは C=C 結合が切断され、これによりグラファイト結晶子サイズが小さくなることに起因している。さらに、G ピーク位置および  $I_D/I_G$  比の増加は、高いエネルギーのイオンが衝突したときに発散する運動エネルギーが熱エネルギーとなり、

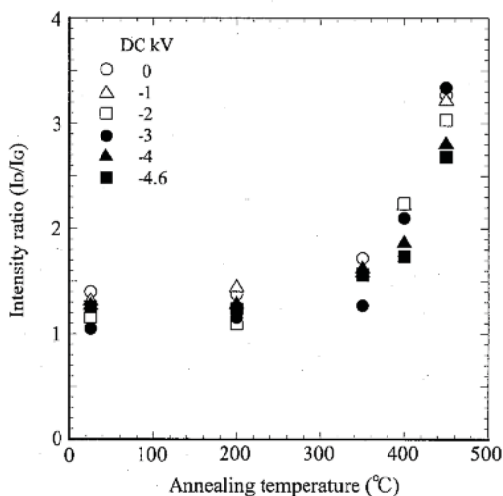


図5 D および G ピークの面積強度比  $I_D/I_G$  の加熱の伴う変化

局部加熱を引き起こし  $sp^2$  結合から成るグラファイト結晶子サイズの増加に起因していると考えられることができる。

図 2(c) には、パルス電圧に重畳する DC 電圧変化に伴う DLC 膜の電気抵抗の変化を示している。DC 電圧 -3kV で作製した膜について極大が得られている。DLC 膜の電気抵抗は、 $sp^2$  結合をしている C=C 結合による  $\pi$  電子の数およびグラファイト結晶子サイズなどにより影響されると考えることができる。そこで、図 3 に電気抵抗を  $I_D/I_G$  比に対してプロットした。図 3 からわかるように、電気抵抗は  $I_D/I_G$  比の増加に伴い単調に減少していることがわかる。

DLC 膜は加熱に伴いグラファイト結晶子サイズおよび数が増加することが予測される。これに伴う膜の電気抵抗の制御が期待される。そこで、200-450°C の範囲の温度で大気中で加熱を行った。先ず構造変化を調べるためにラマン分光測定を行った。その結果を図 4 に示す。高温加熱では  $1500\text{cm}^{-1}$  のブロードなピークが明確な D および G ピークに分離していることがわかる。これは、DLC 膜の非晶質構造が加熱により安定なグラファイト結晶に変化していることを示している。

図 5 に種々の DC 電圧で作製した DLC 膜の加熱に伴う  $I_D/I_G$  比の変化を示している。 $I_D/I_G$  比の DC 電圧による違いはほとんど見られず、いずれも温度 350°C から急激に増加している。この増加は加熱に伴うグラファイト構造化の進展を示している。

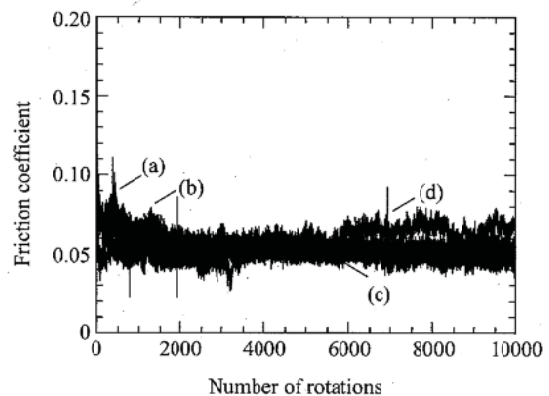


図6 ボール-オン-ディスク試験により測定した DLC 膜の摩擦係数。DC 電圧; (a) 0kV, (b) -1kV, (c) -2kV, (d) -4kV

DLC 膜の耐摩耗性を評価するためにボール-オン-ディスク試験を行った。図 6 に種々の DC 電圧をパルス電圧に重畳することにより作製した膜の試験結果を示している。何れの膜についても試験の始めから 10,000 回後まで 0.05-0.07 の低い値が得られた。



### 3.2 炭素イオン注入による表層改質

Ti 基板に対し注入時間を変えて炭素イオン注入を行った後の表層を SIMS で分析した結果を図7に示す。注入時間とともに注入深さおよび注入量が増していることが明瞭にわかる。この結果は、イオン注入に関する計算ソフトウェア Profile Code を用いた予測と良い一致を示した。他の種類の基板についても、基板の密度を反映した注入プロファイルが得られた。

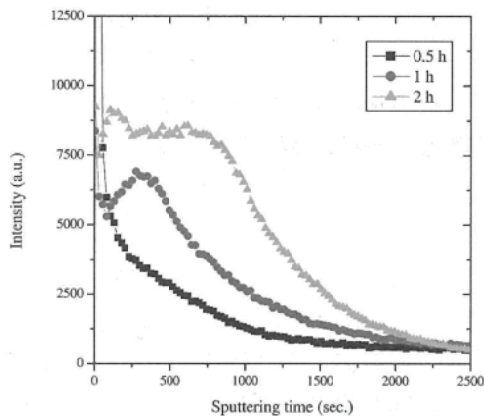


図7 炭素イオン注入後の Ti 基板の SIMS 分析結果

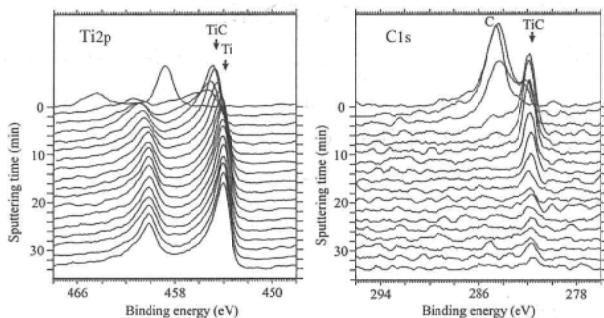


図8 2時間炭素イオン注入した Ti 基板の XPS スペクトル

注入した炭素の基材構成原子との結合状態について調べるために XPS 分析を行った。Ti 基板について測定結果を図8に示す。Ti2p 光電子については、表層は Ti-C 結合であり、内部になるに伴い金属状態の Ti となっていることがわかる。C1s 光電子については、最表層では C-C 結合が見られることから薄い炭素の膜が形成しており、内部になるに伴い Ti-C 結合となっており、表層内部も Ti-C 結合となっている。

X 線回折の結果、Ti, Ta, Al 基板について、炭素イオン注入によるそれぞれの金属炭化物の生成が確認された。

### 3.3 スクリーンマスクへの応用

DLC 膜をコーティングしたスクリーンマスクを図9

に示す。電子回路印刷用ペーストを用いて印刷特性について評価した結果、従来品に比べてペーストの抜け性が2倍以上向上し、5000回印刷後のパターンの伸びが抑えられた。さらにパターン乳剤の摩耗が軽減され、耐刷性および撥水性が向上し、従来品に比べ、スクリーンマスクの寿命が2倍以上に改善され、細線の印刷が可能となった。

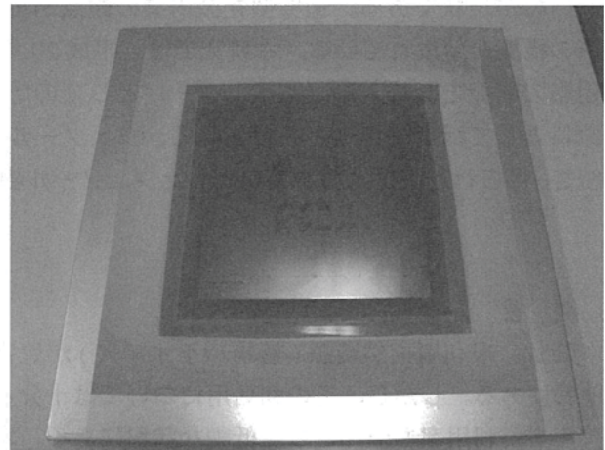


図9 DLC 膜をコーティングしたスクリーン印刷用マスク

## 4. 結 言

本研究において、PSII法を用いて基材に引加するパルス電圧とDC電圧を種々変更した条件でDLC膜を作製し、その特性について調べた。また、DLC膜応用として、電子部品製造用のスクリーンマスクに適用した。得られた主な結果は以下のように要約される。

- (1) DLC膜の電気抵抗は非晶質構造の程度を示す  $I_D/I_G$  比の増加とともに増加した。
- (2)  $I_D/I_G$  比はDLC膜の加熱温度上昇とともに増加し、DおよびGピーク位置は加熱温度上昇とともに高波数側にシフトした。
- (3) 膜の電気抵抗はグラファイト構造の進展のために、加熱温度とともに減少した。
- (4) 約0.05の低い摩擦係数が得られた。
- (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。

## 参考文献

- [1] K. Baba and R. Hatada, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B 206, 708 (2003).
- [2] M. Ramsteiner, J. Wanger, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1355.
- [3] J. Robertson, Mater. Sci. Eng., R 37 129 (2002).