

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246048

研究課題名(和文) フィルタードアーク蒸着装置の高機能化と高品質水素フリーDLC膜の形成・加工

研究課題名(英文) Advancement of Filtered Arc Deposition System and Fabrication and Processing of High-Quality Hydrogen-Free DLC Films

研究代表者

滝川 浩史 (Takikawa, Hirofumi)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90226952

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,200,000円

研究成果の概要(和文)：真空中で発生させたアーク放電を高度に技術利用したフィルタードアークプラズマビーム蒸着システムを更に高機能化し、4インチSiウエハ上に高品質で均一膜厚の水素フリー高密度アモルファスカーボン膜を形成する装置システムおよびノウハウを開発・構築・確立した。均一膜厚成膜を実現するため、純カーボンプラズマビームの挙動を電磁氣的に制御するとともに、基板(ウエハ)のモーションを制御する手法を確立した。膜厚約500nmにおいてウエハ内膜厚変化5%以下を実現した。さらに、同膜付基板をMEMS等への機能性基板として利用するため、成膜条件による膜質の変化を明確化し、膜の加工性についての基礎的知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In this research, the filtered arc plasma beam deposition system and technique were developed, constructed and established for the fabrication of high-quality hydrogen-free amorphous carbon (a-C) film had uniform thickness on 4-inch Si wafer. The techniques to control pure-carbon plasma beam and substrate holder motion were developed to achieve a-C films had uniform thickness. The thickness change of a-C film on Si wafer was inhibited below 5% in 500 nm thickness. In addition, the variations of the film properties for the deposition conditions of a-C films were clarified, and the primary knowledge for the processing of hydrogen-free a-C films was achieved. The fabricated high-quality a-C films on Si wafers are expected as the functional substrates for MEMS.

研究分野：プラズマ応用工学 / 薄膜/ナノ材料合成・表面処理 / 再生可能エネルギー

キーワード：フィルタードアーク蒸着 ダイアモンドライクカーボン膜 微細加工 ナノテクノロジー パターニング エッチング

1. 研究開始当初の背景

真空中の直流アーク放電は、陽極は一般に不活性であるが、陰極は激しく蒸発する。この特徴が着目され、電力機器技術を発端とした物理蒸着法として 1990 年代初頭から工業的利用が始まった。しかしながら、蒸発源である陰極から、陰極材料の突沸粒子（マイクロサイズの微粒子；以下、ドロップレット）が放出され、これが生成膜に付着すると膜の平坦性や組成均一性が失われてしまうため、高い表面精度が要求される応用への普及は進まなかった。申請者は、真空アーク蒸着装置の工業的利用初期から、薄膜形成用真空アークの放電基礎特性の解明を図るとともに、ドロップレット問題の解決を目指した数々の装置開発を、科研費などの支援を受けて進めてきた。具体的には、パルス放電法、シールド/拡張シールド法、およびフィルタードアーク法である。このうち、T 字状フィルタードアーク蒸着装置（T-FAD；特許第 3865570 号）は 2000 年代半ばから民間において利用され始めた。現在のところ、アルミニウム合金のドライ切削用工具の世界最高保護膜形成システムとして用いられている。現在特に、蒸着装置として更なる進化が期待されている。

ダイヤモンド成分（ sp^3 構造 = テトラヘドラル構造）を含むアモルファス炭素膜は、通常、ダイヤモンドライクカーボン膜（DLC 膜）と呼ばれる。プラズマ CVD 法、スパッタ法など様々な方法で形成できるが、水素を含まず、かつ、 sp^3 構造成分を最も多く含む高密度 DLC 膜は、ta-C 膜（テトラヘドラルアモルファスカーボン膜）と呼ばれる。同膜を高品質に形成できる手法は、フィルタードアーク蒸着法のみである。ta-C 膜は他の DLC と比べ、次の特異な特徴を呈する。アルミニウムやガラス等と凝着しない、極めて硬い（80 GPa；（参考）ダイヤモンドは 100 GPa、ガラスは約 10 GPa）、耐熱性が高い（約 700 °C）、摩擦係数が低い（最低 0.01）、光学的消衰係数が低い（= 透明）、誘電率が高い、などである。これらの特徴により、工具・自動車部品等の機械分野への応用は進んでいるが、MEMS やデバイスへはまだ展開されていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、T-FAD 装置の高機能化により、高品質 ta-C 膜が得られる成膜条件を探るとともに、形成した高品質 ta-C 膜の微細加工を行い、MEMS などへの新たな DLC 膜の応用展開の可能性を検討した。

3. 研究の方法

本研究では、T-FAD 蒸着装置の高機能化、高品質 DLC 膜の形成、DLC 膜の加工性評価を行った。

装置の高機能化では、ドロップレットの低減に有効な静電トラップシステムを、本研究

で使用した T-FAD 装置（図 1）へ組み込んだ。精確な膜厚制御を目的にその場観察膜厚モニタシステムを構築し、均一膜形成のための回転基板ホルダシステムを導入した。新たな基板前処理方法を確立するために、イオンガン装置を T-FAD 装置へ取り付けした。

高品質 ta-C 膜の形成では、高機能化した T-FAD 装置を使用し、均一膜厚分布を持つ高品質 ta-C 膜の成膜を行った。また、異なる成膜条件により形成した ta-C 膜を分析し、他の炭素材料と比較することで、作製した ta-C 膜の位置付けを明確にした。

DLC 膜の加工評価では、マスクパターニングと ECR O₂ イオンシャワーエッチングによる DLC 膜加工を行い、DLC 微細構造体を作製した。

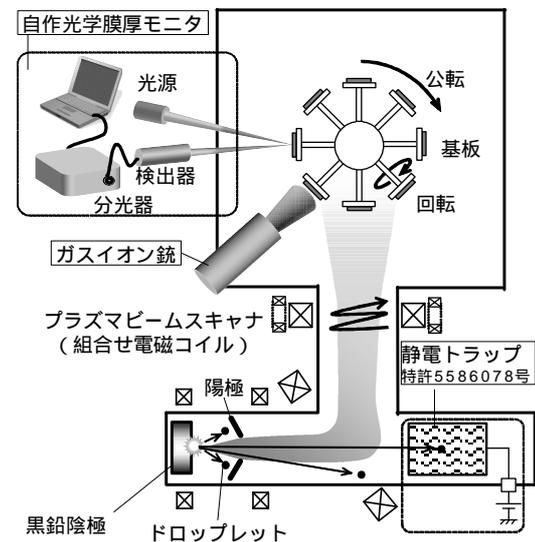


図 1 高機能 T-FAD の概略構成図

4. 研究成果

(1) ドロップレットの低減

T-FAD 装置による ta-C 成膜においては、T 字ダクト部においてプラズマを 90° 屈曲させる。ドロップレットは直進するため、成膜領域とドロップレットを分離して成膜することが可能となる。しかし、直進したドロップレットの一部は、ダクト壁で反射・炸裂し、ta-C 成膜領域へ侵入してしまう。成膜領域へ侵入したドロップレットは、ta-C 膜中に堆積し、ta-C 膜の膜質低下をもたらす。これを防ぐため、本研究では、T-FAD 装置に 2 通りの改良を加えた。

直進するドロップレットのうち、一部はプラズマ中を通過することにより帯電する。陰極側と対向する位置に静電トラップを設けることにより、帯電したドロップレットを捕捉し、ダクト壁で反射・炸裂したドロップレットの付着を抑制した。

従来、基板は、成膜領域において 90° 屈曲させたプラズマビームの正面に配置していた。本研究では、基板位置を従来位置から上方へ移動させ、プラズマビームを成膜領域において打ち上げ方向へ偏向し成膜することで、T 字ダクトから飛来するドロップレット

を避ける構造とした。

このように静電トラップの設置と基板位置の変更により、試料へのドロップレット付着数を減少させ、膜厚100nmあたり30個/mm²を達成した(2011年時点, 100個/mm²@100nm)。

(2) 光学膜厚モニタシステムの構築

DLC 膜の精確な膜厚制御を目的とし、in-situ 膜厚モニタシステムを構築した(図1)。本モニタシステムでは、はじめに生成膜に対して、可視光領域の反射率測定を行う。測定した反射率と、光学シミュレータより得た反射率を比較することにより、膜厚を把握する。膜厚の制御は、まず、標準成膜速度(従来の平均的な成膜速度)を基準とした成膜時間をもとに、所望膜厚の90%を成膜する。その際に得られた膜厚で成膜速度を補正し、追加成膜を行い、所望膜厚を得る。図2に、構築した光学膜厚モニタシステムを用いた、ta-C 成膜結果を示す。図2は、Si ウェハ上に膜厚500nmの ta-C 膜形成を目標とした結果である。追加成膜を行うことで、膜厚488nmと所望膜厚の3%以内の膜厚誤差を実現した。

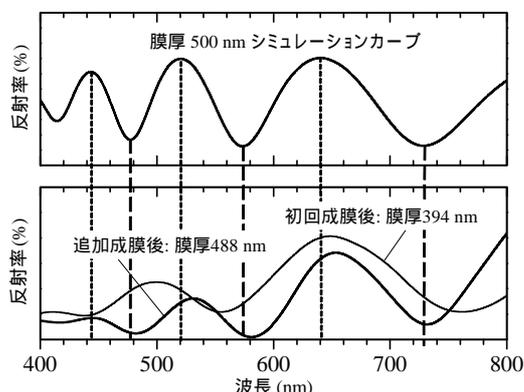


図2 膜厚制御成膜結果

(3) ガスイオン銃を用いた前処理の確立

大気中に放置された Si などの基板表面には、大気中の酸素による酸化層や有機物による汚染層が形成されている。再現性の高い DLC 成膜を行うためには、これら基板表面層を除去する前処理プロセスが必要である。従来は、DLC 成膜装置内に Ar ガスを導入し、アーク放電プラズマビームにより、表面層を除去していた。しかし、この手法では、前処理時にもドロップレットが発生し、基板へ付着する恐れがある。また、基板バイアス値は基板状態に依存するため、再現性の高い前処理を行うのは難しい。本研究では、T-FAD 装置へ新たにガスイオン銃を取り付け(図1)、基板前処理用プラズマ源を成膜用プラズマ源とは別にすることにより、上記の問題を解決するに至った。ガスイオン銃により発生した Ar プラズマビームを基板表面へ照射することにより、基板表面層を除去した。従来法と同等の前処理効果が得られ、独立プラズマ源による再現性の高い前処理プロセスを確立した。

(4) 高機能 T-FAD 装置による均一成膜

DLC 膜を MEMS や電子デバイスなどに用いる場合、Si 基板に均一な膜厚となるよう成膜する必要がある。T-FAD 装置による成膜はプラズマビームを用いており、ビーム径は50 mm 強である。また、ビーム断面方向のイオン密度分布はガウス状である。従って、プラズマビームをまっすぐ Si 基板に照射しても均一な膜厚分布を得ることはできない。

本研究では、均一な膜厚を得るために、プラズマビームをブラウン管テレビの電子ビームのようにジグザグ状にスキャンさせた。加えて、成膜基板側もビームの照射方向を考慮した可動式とした。本研究に導入したワークテーブルを図3に示す。本ワークテーブルは、一般的な1軸導入の自公転ワークテーブルとは異なり、3軸導入の4モーションシステムである。この3軸ワークテーブルは、ワークの面回転、振り、自転、公転の4モーションが可能である。図3では、斜め下を向いている4個の円状フランジにワークを固定する。均一膜厚分布成膜時には、ワーク固定フランジを回転させながら、固定フランジの振りモーションとプラズマビームのジグザグスキャンモーションとを同期させた成膜を行った。成膜を行った結果、4インチウエハの前面にほぼ均一分布の ta-C 膜を得た。可動式回転基板固定台とプラズマビームスキャンの導入により、ta-C 膜の最大・最小膜厚誤差5%以下を達成した。



図3 3軸ワークテーブル

(5) DLC 膜の成膜条件と膜質変化

DLC 膜の膜密度と硬さの関係を図4に示す。膜密度および硬さは、それぞれナノインデントおよび X 線反射率法を用いて計測した。図中の ta-C(H)と ta-C(S)は、それぞれ硬めおよび柔らかめの ta-C であり、基板バイアスを変えることで作り分けた。図4より、高密度な膜ほど硬いという関係が明確となった。水素フリー-DLC (ta-C, a-C) に関しては、密度と硬さがほぼ直線的な関係を示した。また、DLC 膜でも水素が入る (a-C:H) と密度が低くなり、硬さも低下した。

図5に膜密度と光学定数の関係を示す。比較のため、ダイヤモンドおよびグラファイトの光学定数を図5中に示した。ダイヤモンド

は密度が高く、屈折率は他の炭素材料に比べると低い。また、消衰係数は極めて小さい。グラファイトは密度が低く、高い屈折率と、極めて大きい消衰係数を持つ。屈折率において、水素フリーDLC (ta-C, a-C) は、ダイヤモンドとグラファイト (黒鉛) との間の値となった。グラファイトから水素フリーDLC, ダイヤモンドと密度の増加に伴い、屈折率は負の傾きを持つ直線的な変化を示した。消衰係数は、グラファイト, a-C, ta-C, ダイヤモンドの順に、密度と負の関係を持って低くなった。つまり、ダイヤモンドに近いほど、消衰係数が小さく、透明となることが確認できた。なお、水素が入ると、屈折率は大きく減少し、消衰係数も小さくなった。

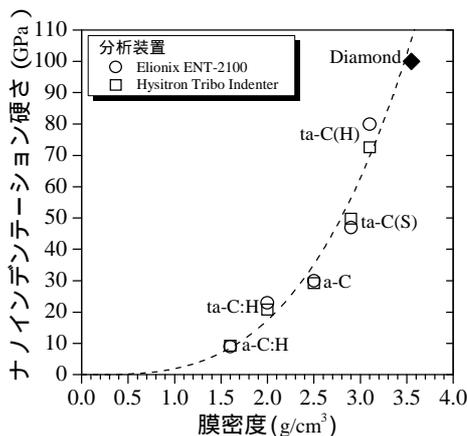


図4 各 DLC 膜の密度と硬さ

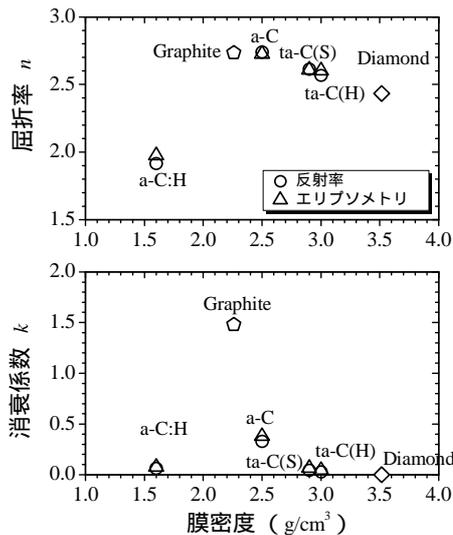


図5 各 DLC 膜の光学定数

(6) 酸素イオンシャワーエッチング

ta-C 膜の加工性を評価するために、T-FAD 装置から独立させたガスイオン銃に専用チャンパーを取り付け、ta-C 膜の O₂ イオンシャワーエッチングを行った。ガスイオン銃を用いた O₂ イオンシャワーエッチングにより、ta-C 膜は約数十 nm/min のレートでエッチング可能であることを確認した。

(7) DLC 膜の微細加工

低コストで高精度な微細加工パターン形成技術として期待されるナノインプリントリソグラフィ法を用いて、DLC 膜を加工し、ギア形状 DLC 微細構造体を形成した。以下にそのプロセスを示す。

Si 基板上に ta-C 膜を成膜し、DLC 上にマスク材としてポリシロキサンを塗布した。ポリシロキサン膜へマイクロギア形状を転写し、残存膜を CHF₃ イオンシャワーを用いて除去した。さらに、O₂ イオンシャワーで DLC 膜をエッチングすることにより、凹型ギア形状 DLC 微細構造パターンを形成した。O₂ イオンシャワーエッチングにおける ta-C 膜とポリシロキサン膜の選択比は、イオンエネルギー400eV 時におよそ 6 程度であった。

凹型の微細形状では、機能性マイクロデバイスとしての応用が難しい。そこで、モールド材・マスク材の再検討により凹型転写パターンを作製し、凸型ギア形状 DLC 微細構造体形成を実現した (図6)。

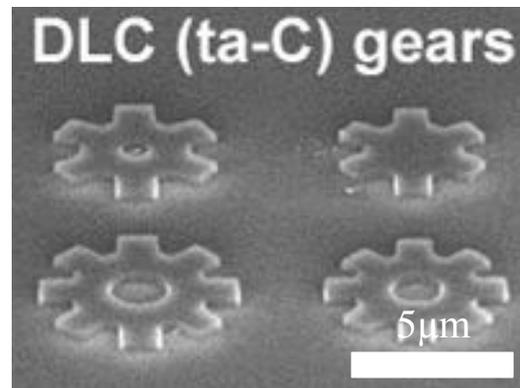


図6 室温ナノインプリントリソグラフィ技術による DLC マイクロギア

以下、本研究成果を要約する。本研究では、T-FAD 装置の高機能化による高品質 ta-C 膜の形成と加工を提案し、実現した。フィルタードーク蒸着法による DLC 成膜時に最も問題となるドロップレットを限りなく除去し、膜厚モニタ・プラズマビーム偏向スキャン・可動式基板ホルダの導入により、広範囲で均一な膜厚を持つ高硬度・高密度水素フリー DLC 膜の形成を実現した。基板前処理へ独立プラズマ源を持つガスイオン銃を用いることで、再現性の高い安定したプロセスを確立した。リソグラフィ法を用いた DLC 微細加工により、マイクロサイズの微細ギア形状 DLC 構造体を作製した。

本研究成果により、各研究機関や民間企業へ安定した高硬度 ta-C 膜のサンプル提供が可能となった。本研究で得られた ta-C 膜の示す特に優れた機械的特性は、精密機械加工ツール保護膜の性能向上につながると期待される。さらに、DLC 膜の微細加工が実現できたことから、デバイスや MEMS 材料としての発展も大いに期待するところである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計9件)

- (1) S. Kaneko, H. Torii, T. Amazawa, T. Ito, M. Yasui, M. Kurouchi, A. Fukushima, T. Tokumasu, S. Lee, S. Park, H. Takikawa, M. Yoshimoto, Expansion of lattice constants of aluminum nitride thin film prepared on sapphire substrate by ECR plasma sputtering method, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.53, 2014 11RA11_1-4, <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.11RA11>
- (2) 清原修二, 石川一平, 松田将平, PDMS モールドを用いた室温硬化ナノインプリント法による DLC のナノ加工技術, コンパテック, 査読無, 492 巻, pp.36-40, 2014
- (3) 滝川浩史, 水素フリー-DLC テトラヘドラルアモルファスカーボンの開発, 潤滑経済, 査読無, 586 巻, pp.6-9, 2014
- (4) 清原修二, 石川一平, 松田将平, 室温ナノインプリント法による DLC の超微細加工, ニューダイヤモンド, 査読無, 111 巻, PP.24-26, 2013
- (5) Ishikawa, K. Sakurai, S. Kiyohara, C. Ito, H. Tanoue, Y. Suda, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata, Y. Kurashima, Fabrication of Micro-OLEDs by Room-temperature Curing Contact-imprint Using DLC Molds, 査読有, Vol.1511, 2013 DOI: 10.1557/opl.2012.1711
- (6) S. Kiyohara, S. Matta, I. Ishikawa, H. Tanoue, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata, Y. Kurashima, Nanofabrication of DLC-dot Arrays by Room-temperature Curing Imprint-lift-off Method, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, Vol.1511, 2013 DOI: 10.1557/opl.2013.15
- (7) S. Kiyohara, T. Ikegaki, I. Ishikawa, H. Tanoue, H. Takikawa, Y. Taguchi, Y. Sugiyama, Y. Omata, Y. Kurashima, Fabrication of DLC-based Micro-gear patterns by Room-temperature Curing Nanoimprint Lithography Using Glass-like Carbon Molds, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, Vol.1511, 2013 DOI: 10.1557/opl.2013.21
- (8) 滝川浩史, フィルタードアーク蒸着で形成した DLC 膜の概要と応用 (特集 表面改質技術), 月刊トライボロジー, 査読無, 27 巻, pp.38-40, 2013

- (9) 田上英人, 滝川浩史, 須田善行, ピュアカーボンプラズマビームを用いた超硬質 DLC 膜の合成と応用, 化学工業, 査読無, 63 巻, pp.34-40, 2012

〔学会発表〕(計41件)

- (1) Y. Fujii, Y. Miyamoto, Y. Suda, H. Takikawa, H. Tanoue, M. Kamiya, M. Taki, Y. Hasegawa, N. Tsuji, Dry engraving of metales nameplates using cutter with super DLC coat, IS Plasma 2015, 2015.3.27-30, Nagoya (Japan)
- (2) Y. Miyamoto, Y. Fujii, Y. Suda, H. Takikawa, H. Tanoue, M. Nishiuchi, K.Kondo, Vacuum depositon of sodium chloride for using as a sacrifice layer, IS Plasma 2015, 2015.3.27-30, Nagoya (Japan)
- (3) 水光俊介, 藤井裕真, 滝川浩史, 平山朋子, 大西洋, 水素フリー超硬質 DLC 薄膜に接する混合有機溶媒の構造 * F M-A F M と中性子反射率による解析, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015.3.11-14, 東海大学 (神奈川県・平塚市)
- (4) 藤井裕真, 今井貴大, 宮本優, 須田善行, 滝川浩史, 田上英人, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 辻信広, 金子智, 安井治之, 國次真輔, 川口雅弘, 三浦健一, フィルタードアーク蒸着において DC バイアスで成膜した DLC 膜の諸特性, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015.3.11-14, 東海大学 (神奈川県・平塚市)
- (5) 宮本優, 山野将史, 藤井裕真, 須田善行, 滝川浩史, 田上英人, 西内満美子, 榊泰直, 近藤公伯, 浸漬離膜すくい上げ法による多孔基板上への自立 Au 薄膜の作製, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015.3.11-14, 東海大学 (神奈川県・平塚市)
- (6) 藤井裕真, 今井貴大, 宮本優, 須田善行, 滝川浩史, 田上英人, 神谷雅男, 瀧真, 長谷川祐史, 辻信広, 金子智, 安井治之, 國次真輔, 川口雅弘, 三浦健一, フィルタードアーク蒸着法で形成した DLC 膜の諸特性, 表面技術協会第 131 回講演大会, 2015.3.4-6, 関東学院大学 (神奈川県・横浜市)
【学会発表その他: 2014 年 8 件, 2013 年 17 件, 2012 年 10 件】

〔図書〕(計5件)

- (1) 滝川浩史, 潤滑通信社, 潤滑経済, T 字状フィルタードアーク蒸着装置と高品質スーパー-DLC 膜の開発, 2014, 80(pp.6-9)
- (2) 瀧真, 安井治之, 神谷雅男, 滝川浩史,

- 日本オプトメカトロニクス協会，光技術コンタクト，レンズ金型用離型膜へのDLCの応用，2014，50(15-21)
- (3) 滝川浩史 他，技術情報協会，光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御 第15節 真空アーク蒸着法による光学薄膜の成膜技術と膜質・膜厚の制御，2013，890(pp.299-305)
- (4) 滝川浩史 他，シーエムシー出版，DLCの応用技術 - 進化するダイヤモンドライクカーボンの産業応用と未来技術 - (普及版)，2013，306(pp.251-259)
- (5) S. Kaneko, M. Yoshimoto, H. Takikawa, Research in Condensed Matter Physics, Contract lattice constant in epitaxial MgO thin film from point view of ab initio calculation, 2012, total 324 pages(pp.4-7)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

- (1) 名称：炭素電極保持構造体
発明者：福田博人，辻信弘，長谷川祐史，瀧真，大村佳人，藤田裕希，滝川浩史
権利者：トヨタ自動車，オンワード技研，豊橋技術科学大学
種類：特許
番号：特願 2013-266282
出願年月日：2013年12月25日
国内外の別：国内

取得状況(計2件)

- (1) 名称：DLC膜及びDLCコート金型
発明者：滝川浩史，田上英人，神谷雅男，加藤裕久，瀧真，長谷川祐史
権利者：豊橋技術科学大学，伊藤光学工業，オンワード技研
種類：特許
番号：特許第5713362号
出願年月日：2013年02月04日
取得年月日：2015年03月20日
国内外の別：国内
- (2) 名称：DLC膜の製造方法
発明者：滝川浩史，田上英人，神谷雅男，加藤裕久，瀧真，長谷川祐史
権利者：豊橋技術科学大学，伊藤光学工業，オンワード技研
種類：特許
番号：特許第5669117号
出願年月日：2013年11月05日
取得年月日：2014年12月26日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等
プラズマエネルギーシステム研究室
<http://www.arc.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

滝川 浩史 (TAKIKAWA, Hirofumi)
豊橋技術科学大学・工学研究科・教授
研究者番号：90226952

(2) 研究分担者

清原 修二 (KIYOHARA, Syuji)
舞鶴工業高等専門学校・電子制御工学科・准教授
研究者番号：40299326

金子 智 (KANEKO, Satoru)
神奈川県産業技術センター・その他部局等・研究員
研究者番号：40426359

山田 健二 (YAMADA, Kenji)
石川工業高等専門学校・電気情報工学科・准教授
研究者番号：50249778

羽淵 仁恵 (HABUCHI, Hitoe)
岐阜工業高等専門学校・電子情報工学科・准教授
研究者番号：90270264

田上 英人 (TANOUE, Hideto)
北九州工業高等専門学校・電気電子工学科・講師
研究者番号：50580578

(3) 連携研究者

須田 善行 (SUDA, Yoshiyuki)
豊橋技術科学大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70301942

柴田 隆行 (SHIBATA, Takayuki)
豊橋技術科学大学・工学研究科・教授
研究者番号：10235575

川島 貴弘 (KAWASHIMA, Takahiro)
豊橋技術科学大学・工学研究科・准教授
研究者番号：50378270