

# コロナ放電を利用した表面電位測定による

## DLC 膜の電気的特性評価

熊谷 泰

ナノコート・ティーエス株式会社

### 1. はじめに

近年、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 薄膜は、高硬度と低い摩擦係数によるすぐれた耐摩耗性、耐凝着性、耐焼付き性、省エネルギー性、低環境負荷などの特性を利用して、広く機械部品・電子部品・光学部品の摺動部分にトライボコーティング膜として利用されている。

一方、DLC 膜の応用分野が広がるとともに、機械的特性だけではなく比抵抗や帯電特性等の電気的特性が合わせて要求されるケースが増えている。また、DLC 膜自体も成膜プロセスの多様化によって、水素を含有する DLC (a-C:H) から、水素を含まない DLC (a-C, ta-C)、金属成分を含有する DLC (Me-C:H) など、機械的特性のみならず電気的特性も広い範囲で制御できる可能性を秘めている。

本稿では、イオン化蒸着法により成膜された DLC (a-C:H) 膜について、コロナ放電を利用した表面電位測定器 (商品名コロナサーフ) を用いて、電荷を付与する前後の表面電位を測定し DLC 膜の帯電特性を評価した結果を報告する。また DLC 成膜時の基板バイアス電圧の帯電特性への影響について検討した。

### 2. コロナサーフの測定原理

コロナサーフは、フランスの CNRS の特許に基づき HEF 社により商品化されたコロナ放電機構付き表面電位測定器である。もともと金属表面の清浄度を管理する現場で使用可能な測定器として開発されたものである。

図 1 に測定器の模式図を示す。回転ヘッドには、電荷を付与するためのコロナ放電ヘッドとケルビン振動プローブによる表面電位測定ヘッドがあり、回転モーターにより測定試料表面下に各ヘッドが移動する。まず初期電位  $V_i$  を測定した後、コロナ放電により電荷が付与され、再び電荷付与後の表面電位の推移が測定される。典型的な測定サイクルは約 70 秒である。大型試料や壁面の測定は、ヘッド全体を持って、測定位置を観察窓で確認して測定することができる。

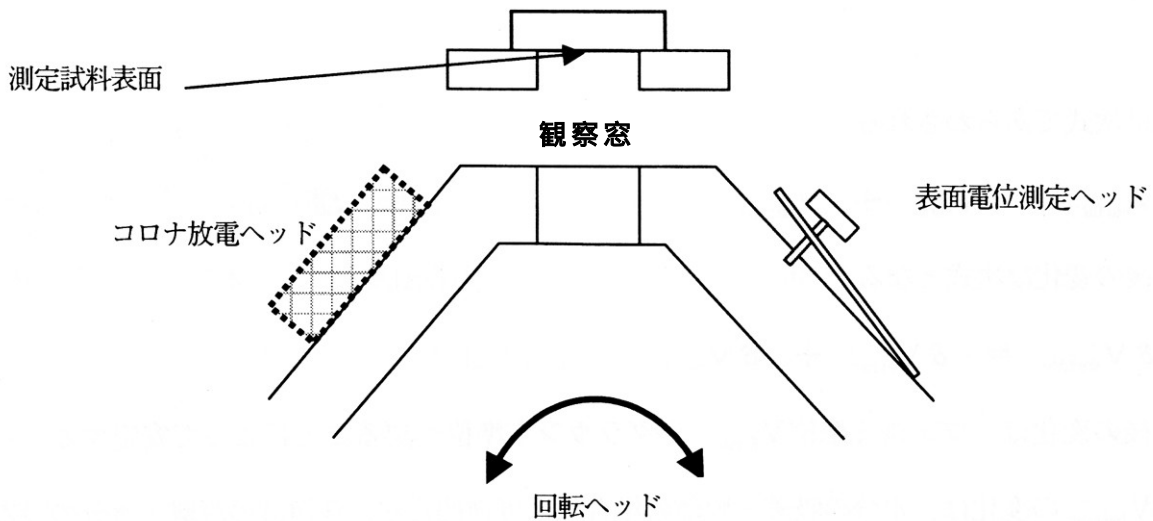


図1 コロナサーフの測定模式図

ケルビン振動プローブによる表面電位測定は、静電気測定や高真空中での金属表面の仕事関数測定などによく用いられている方法であるが、コロナ放電による電荷付与と組み合わせることによって、大気中で種々の汚染や酸化、気体分子の吸着に曝されている金属表面の清浄度を感度よく測定できることが大きな特徴である。

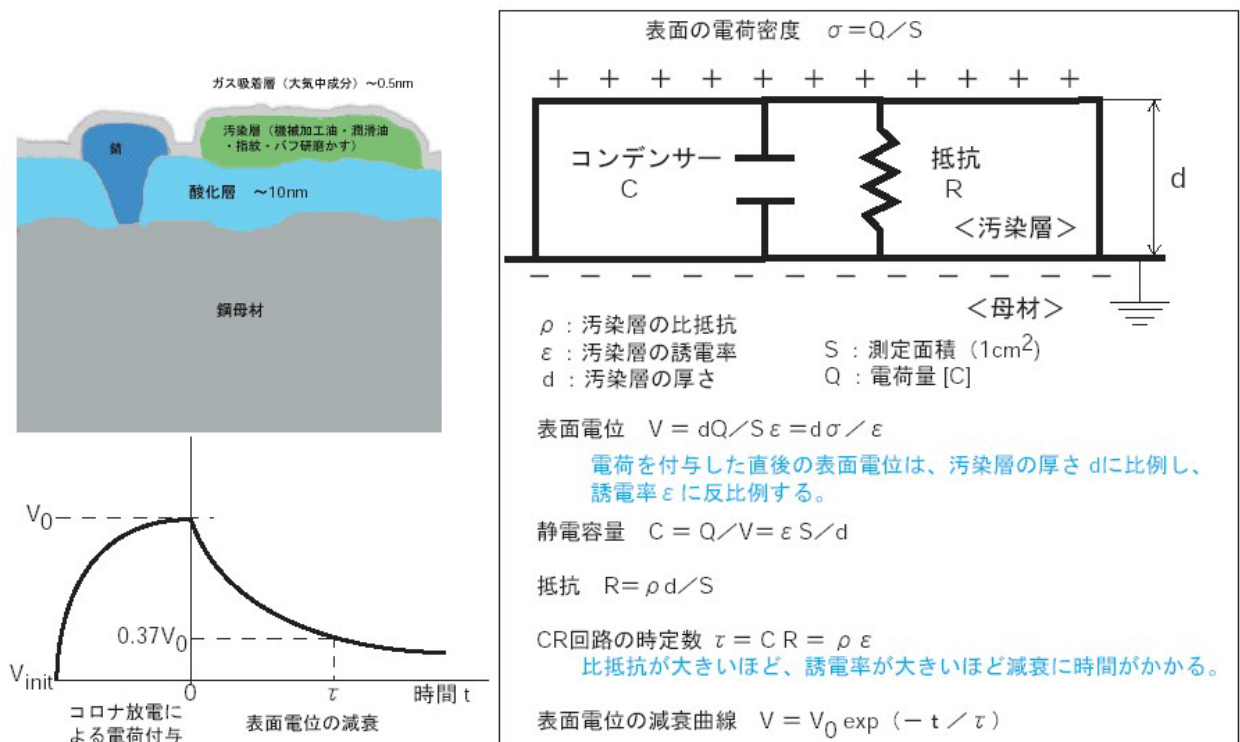


図2 コロナサーフの測定原理模式図

図2に測定原理の模式図を示す。金属母材上の汚染層や酸化層、吸着層あるいは意図的に成膜された薄膜は、電氣的に静電容量Cのコンデンサーと抵抗Rの並

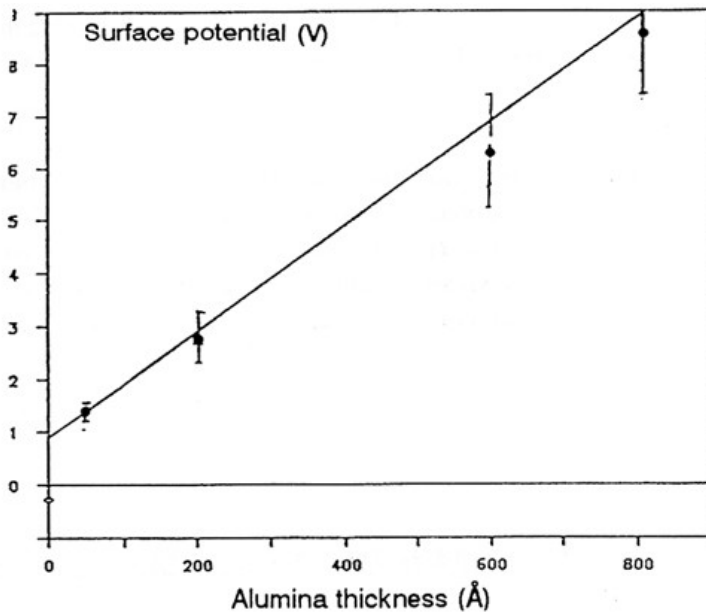


図3 プラチナ上のアルミナ被膜の  $V_0$  の関係を示す。式(1)のモデルと良い一致が見られる。一方、電荷の減衰曲線は式(2)のモデルと実験結果が一致しない場合も多く減衰メカニズムについて種々のモデルが提案されている。

列回路とみなすことができる。この時、表面に電荷密度  $\sigma$  の正の電荷を付与すると、その直後の表面電位  $V_0$  は、式(1)であらわされるように汚染層の厚さ  $d$  に正比例する。またその後の時間経過による電荷の漏洩は、式(2)であらわされるように汚染層の比抵抗  $\rho$  と誘電率  $\epsilon$  の積である時定数  $\tau$  に従って指数関数的に減衰する。

図3にプラチナ上に成膜したアルミナ被膜の膜厚と正電荷を付与した直後の表面電位  $V_0$  の

### 3. 測定例 - 清浄な金属表面の酸化

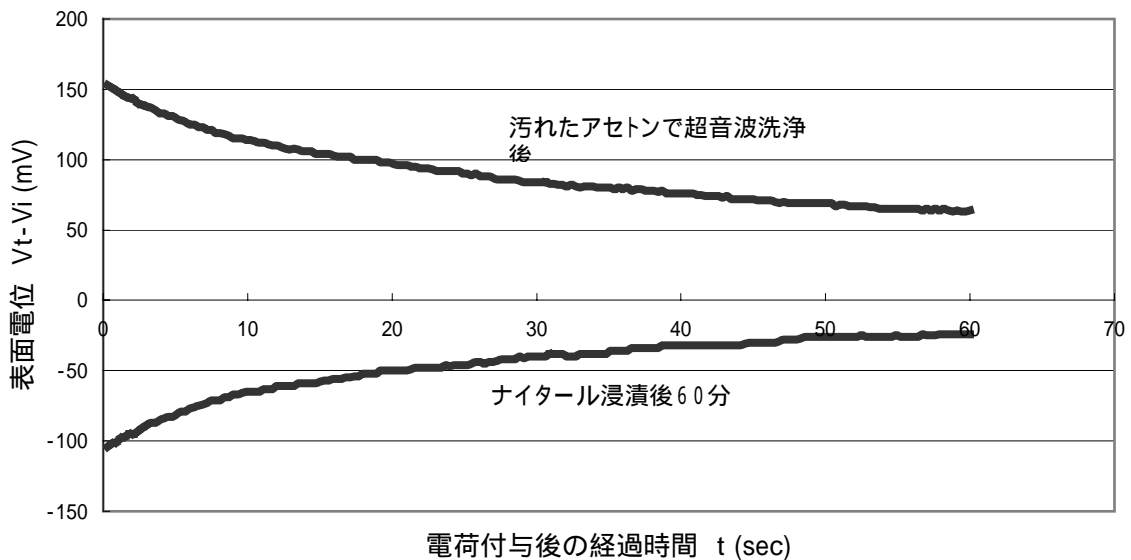


図4 銅板 ( 30 × 1mmt ) のコロナサーフ測定結果

図4に示すように、清浄な金属表面では通常コロナ放電によって正電荷を付与すると、表面電位  $V_0$  が初期電位  $V_i$  に対して負側にシフトし、その後徐々に増加する右上がりの推移曲線が観察される。この理由は十分に解明されていないが、表面に付与された正電荷の電界によって金属表面近傍の電子が放出され表面層にトラップされることによって生じるものと解釈されている。図5にフロン超音

波洗浄した鋼表面の大気中放置による表面電位推移曲線の変化を示す。大気中エージングにより酸化が進行するとともに、正電荷付与後の負側への電位シフトが小さくなり、徐々に酸化層により  $V_0$  が正側にシフトし絶縁層による減衰曲線が観察されるようになる。この結果から、金属表面の酸化状態をコロナサーフ測定によるパラメータ  $V = V_{end} - V_0$  および  $V_i = V_{end} - V_i$  で評価することができる。 $V - V_i$  のマッピング図から、接着・接合・塗装・薄膜蒸着前の金属母材表面の清浄度を管理し、接合強度や被膜の密着力を確保するツールとして利用可能である。絶縁性の油やグリースによる汚染についても酸化層と同様の考えにより汚染層の管理に適用されている。

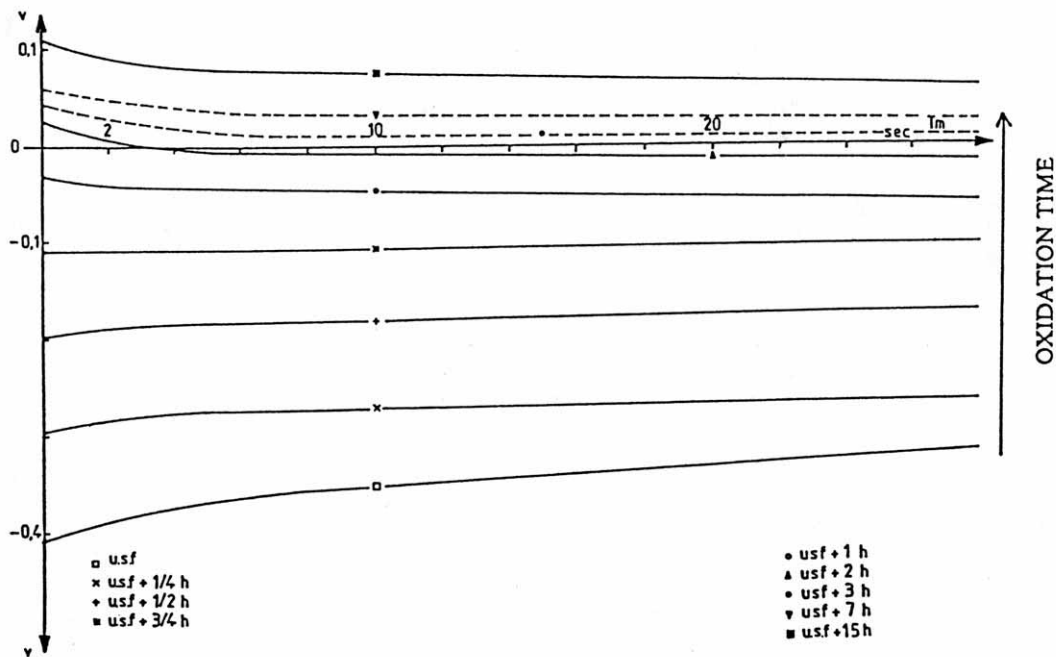


図5 フロン超音波洗浄した鋼表面の大気中放置による表面電位推移曲線の変化

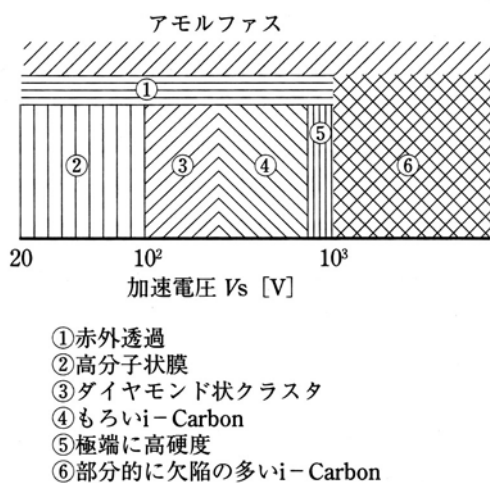


図6 基板電圧による DLC 特性の変化

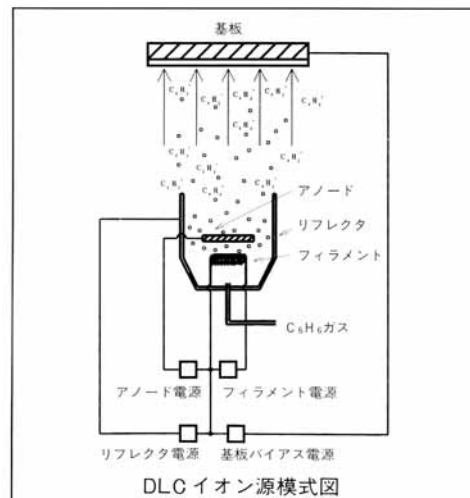


図7 イオン化蒸着法の模式図

#### 4 . DLC 膜の測定

イオン化蒸着法による DLC 膜の特性は、成膜時に基板に印加されるバイアス電圧によって大きく変化することが知られている。図 6 にワイスマンテルにより 1970 年代に発表された基板バイアス電圧による DLC ( 当時は i-カーボンと呼ばれた ) の特性の変化を示す。

図 7 のイオン化蒸着法により、成膜時の基板バイアス電圧を - 100V から - 3000V まで変化させて Si ウェハ-上に成膜した膜厚 0.4 ~ 0.6  $\mu\text{m}$  の DLC 膜について、コロナサーフ測定の結果を図 8、図 9、図 10 に示す。コロナ放電により付与する正電荷量は 1  $\mu\text{C}$ 、電荷付与後の表面電位推移の測定時間は 60 秒である。基板バイアス電圧 -100V の試料では、V0 および 60 秒間の表面電位が測定レンジの最大 10V を越えており絶縁性の高い被膜であることがわかる。電荷付与直後の表面電位 V0 は基板電圧の増加とともに減少し、-3000V ではわずかに上昇している。60 秒間の減衰  $\Delta V$  は基板電圧 -1500V 以上ではほぼ 10mV 前後で一定であり、基板電圧 -1000V と -1500V の間で電荷の漏洩特性が大きく変化していることがわかる。

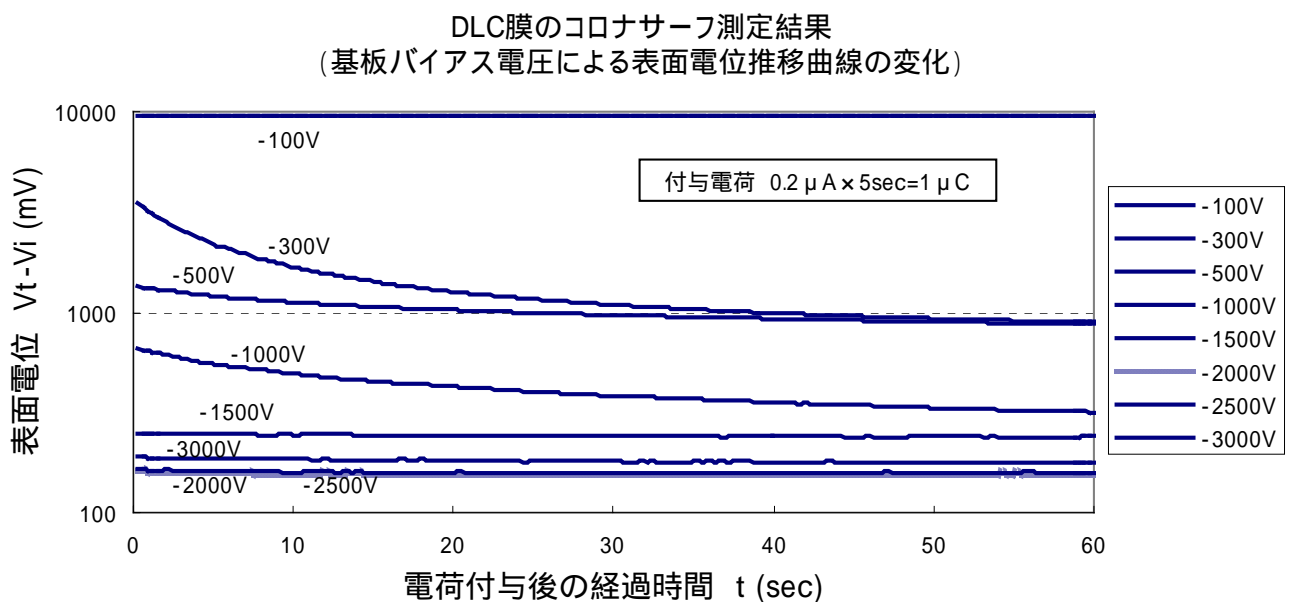


図 8 基板バイアス電圧による表面電位推移曲線の変化

DLC膜のコロナサーフ測定結果  
 (基板バイアス電圧による電荷付与直後の表面電位 $V_0$ の変化)

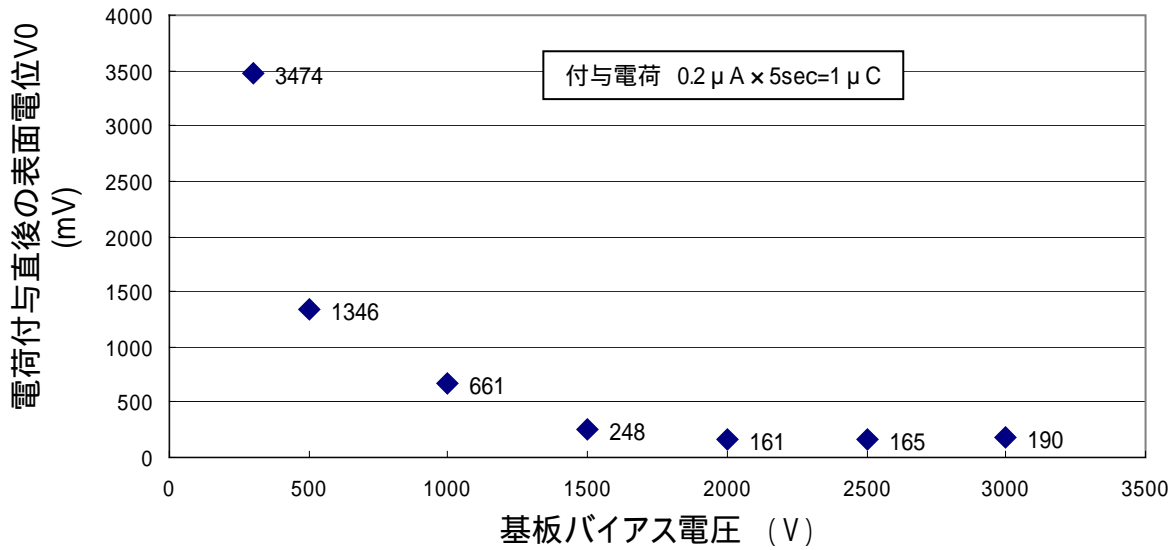


図 9 基板バイアス電圧による電荷付与直後の表面電位  $V_0$  の変化

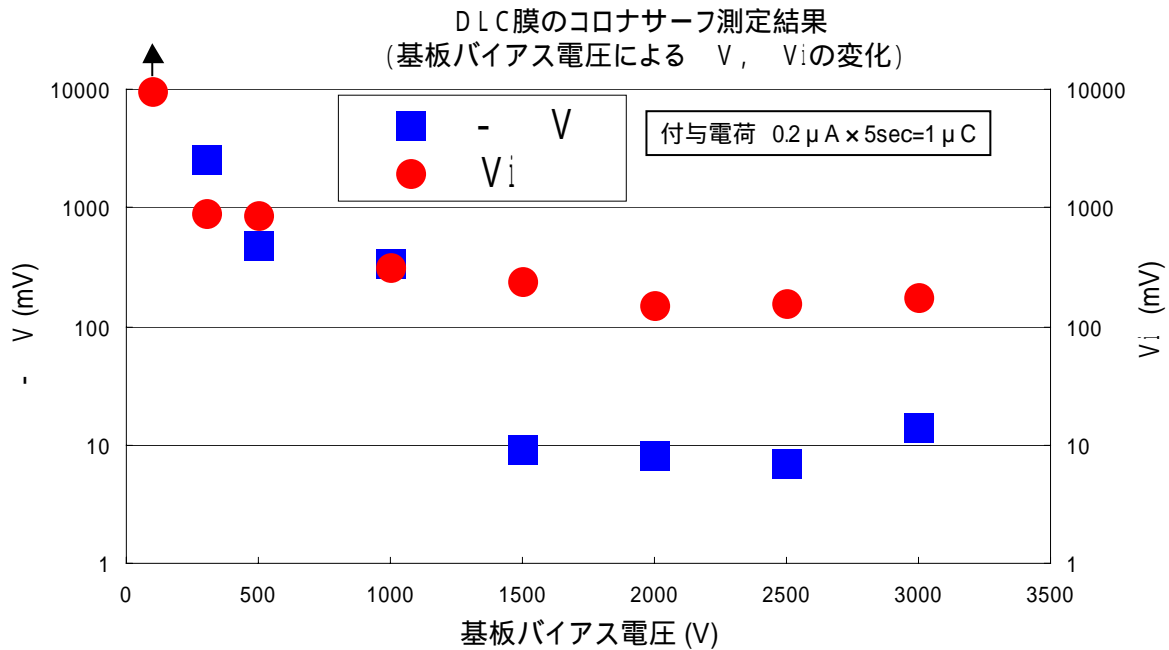


図 10 基板バイアス電圧による  $V$ ,  $V_i$  の変化

ワイスマンテルによって最初に報告された DLC 膜の基板バイアス電圧による特性変化は、主として原料ガスであるベンゼン ( $C_6H_6$ ) 中に含まれる水素が被膜中に取り込まれる量が、成膜時の基板に衝突するイオンの運動エネルギーによって変化し、炭素原子および水素原子の結合状態が変化するためと考えられている。図 11 にコロナサーフ測定試料のラマン分光分析の結果を示す。

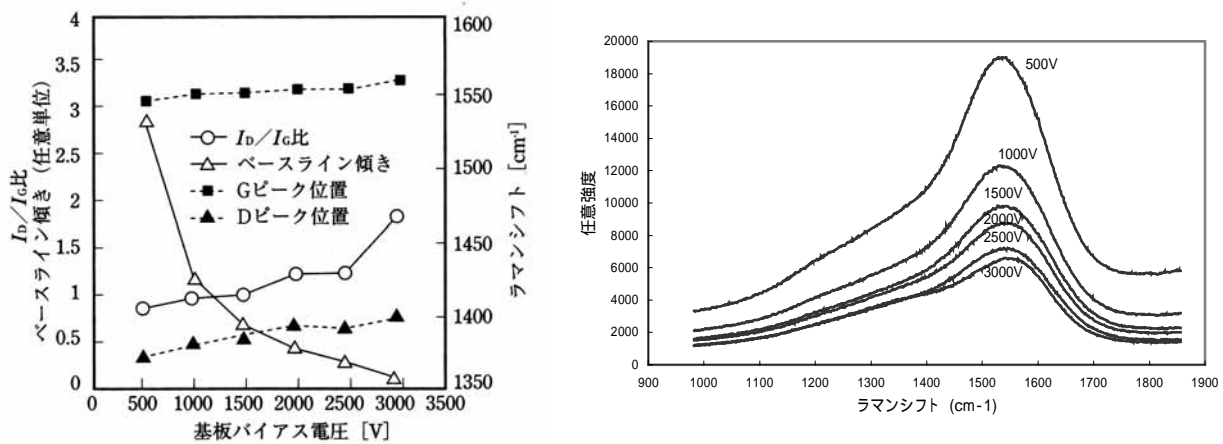


図 11 基板バイアス電圧によるラマンスペクトルの変化

## 5 . おわりに

コロナサーフ測定により非接触で簡単に DLC 膜の帯電特性を評価できることがわかった。DLC 膜の応用は半導体製造工程で用いられる Si ウェハの静電チャックなど機械的特性のみならず電気的特性も重要な用途が増えてきており、今後電気的特性評価の重要性は増すものと思われる。さらにコロナサーフによる表面電位測定の基本データを蓄積したい。

また DLC 膜のトライボロジー特性は雰囲気依存することが報告されており、低摩擦係数のメカニズムも十分に解明されていない。コロナサーフによる表面電位測定は原理的に表面吸着層に敏感な測定法であり、DLC 膜の各種環境下での摩擦メカニズムの解明に利用できないか可能性を検討したい。

## < 文献 >

J-P Terrat, J.Boissel:Mikrochim.Acta, 120,p.183(1995)

M.Martin:High Temp.Chem.Processes, 2 p.295(1993)

C.Weissmantel et al.:Thin Solid Films,96,p.31(1982)