



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103210114 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201180055302. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 11. 28

G23C 14/32(2006. 01)

C01B 31/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

2010-266837 2010. 11. 30 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/077333 2011. 11. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02012/073869 JA 2012. 06. 07

(71) 申请人 株式会社野村镀金

地址 日本大阪

(72) 发明人 北川晃幸 野村修平

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

11018

代理人 康泉 宋志强

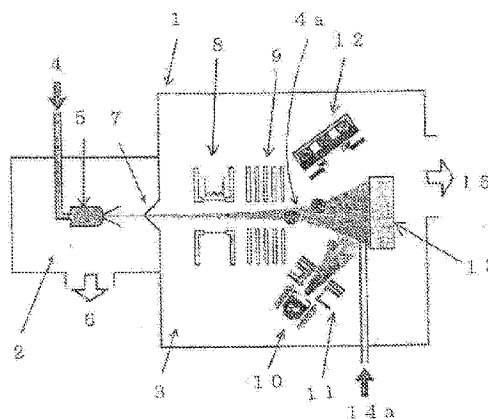
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

导电性硬质碳膜及其成膜方法

(57) 摘要

在真空减压下,向基材(13)照射气体团簇离子束(4a)而使基材(13)清洁化和/或平坦化的工序;以及使中间层膜形成材料蒸发汽化,使该蒸发汽化物附着在基材(13)的表面,并且向中间层膜形成材料照射气体团簇离子束(4a)形成中间层膜的工序,使包括硼材料和实质上不含氢的碳质材料的碳膜形成材料蒸发汽化,使该蒸发汽化物附着在上述中间层膜表面,并且向碳膜形成材料照射气体团簇离子束(4a)而进行成膜。



1. 一种导电性硬质碳膜的成膜方法,在真空减压下在基材上通过气相成膜形成导电性硬质碳膜,其特征在于,具有:

向基材照射气体团簇离子束而使基材清洁化和 / 或平坦化的工序;以及

使包括硼材料和实质上不含氢的碳质材料的碳膜形成材料蒸发汽化,使该蒸发汽化物电离,或者不电离而附着在上述基材表面,并且向碳膜形成材料照射气体团簇离子束而进行成膜的工序。

2. 一种导电性硬质碳膜的成膜方法,在真空减压下在基材上通过气相成膜形成导电性硬质碳膜,其特征在于,具有:

向基材照射气体团簇离子束而使基材清洁化和 / 或平坦化的工序;

使中间层膜形成材料蒸发汽化,使该蒸发汽化物电离,或者不电离而附着在上述基材表面,并且向中间层膜形成材料照射气体团簇离子束而形成中间层膜的工序;以及

使包括硼材料和实质上不含氢的碳质材料的碳膜形成材料蒸发汽化,使该蒸发汽化物电离,或者不电离而附着在上述中间层膜表面,并且向碳膜形成材料照射气体团簇离子束而进行成膜的工序。

3. 一种导电性硬质碳膜,其特征在于,通过权利要求 1 或 2 所述的方法成膜,具有 35 ~ 60GPa 的压痕硬度和 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。

4. 根据权利要求 3 所述的导电性硬质碳膜,其特征在于,碳质材料在分子中不含氢,硼材料为仅由氢与硼构成的硼化合物。

5. 根据权利要求 3 所述的导电性硬质碳膜,其特征在于,硼材料包括一种以上硼原子数为 1 ~ 18 范围的硼化合物。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的导电性硬质碳膜,其特征在于,硼化合物包括一种以上硼原子数为 2 ~ 18 范围的硼氢化物。

7. 根据权利要求 3、4、5 或 6 所述的导电性硬质碳膜,其特征在于,中间层膜的形成材料包括硅、铬、钨、钛、钼以及这些元素的碳化物和氮化物中的一种以上。

8. 一种导电性硬质碳膜,其特征在于,包括基材和形成在基材上的碳膜,实质上不含氢,硼的含量为 0.01 ~ 5 原子%,具有 35 ~ 60GPa 的压痕硬度和 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。

9. 根据权利要求 8 所述的导电性硬质碳膜,其特征在于,在基材与碳膜之间具有中间层膜,中间层膜的形成材料包括硅、铬、钨、钛、钼以及这些元素的碳化物和氮化物中的一种以上,膜厚为 0.05 ~ 0.2 μm 。

10. 根据权利要求 8 所述的导电性硬质碳膜,其特征在于,在基材与碳膜之间具有中间层膜,中间层具有使硅、铬、钨、钛、钼以及这些元素的碳化物和氮化物中的一种以上与包括硼材料和实质上不含氢的碳质材料的碳膜形成材料混合的组成,膜厚为 0.05 ~ 0.2 μm 。

11. 根据权利要求 10 所述的导电性硬质碳膜,其特征在于,为从基材向碳膜使碳膜形成材料的含有比例渐进式增加,并且从基材向碳膜使硅、铬、钨、钛、钼以及这些元素的碳化物和氮化物中的一种以上的成分的含有比例渐进式减少的渐进组成。

导电性硬质碳膜及其成膜方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可适用于需要导电性与耐磨损性、以及耐热性的各种部件的导电性硬质碳膜及其成膜方法。特别涉及适于对用于测定半导体、电子零件材料的电气特性等的探针(探头)进行表面处理、对设置在燃料电池的阳极与阴极之间的隔膜进行表面处理、对阴极电子发射元件进行表面处理等的导电性硬质碳膜。

背景技术

[0002] 近年来,具有导电性的 DLC (类金刚石碳)被用作用于测定半导体以及各种电子零件材料的电气特性的探针(探头)。以往,作为这种探头,使用在镀铜构成的基材上包覆镀金的物质,但具有如下所示的问题。

[0003] (1) 用于半导体、电子零件等的电极的焊料与探头在测定电气特性时多次反复接触造成焊料附着在探头表面使接触电阻变化。其结果是由于检查结果不稳定,导致品质参差不齐。

[0004] (2) 探头基材的耐磨损性不充分,需要频繁更换探头。其结果是由于探头镀金的更新频率增多,成本提高的同时,探头的更换耗费时间,导致生产率下降。

[0005] 为了解决如上所述的问题,开发了导电性 DLC,防止了焊料造成的污染并改善了耐磨损性(例如,专利文献 1、专利文献 2)。

[0006] 由于焊料造成的探头表面的污染主要因材料的表面自由能引起,通过使用有机物系的碳膜代替金,能够减小其表面自由能,因此作为结果焊料难以附着在探头表面。

[0007] 另一方面,兼顾硬度与导电性并不简单。之所以这样说是由于为了使碳膜具有高硬度,需要增多碳膜中的立方晶系的金刚石成分。其另一方面,金刚石成分增多时,碳显示出绝缘性。为了使导电性更好,增多碳膜中的石墨成分即可,但石墨成分增多时,碳膜变为非常柔软的材料(石墨的硬度为 0.1GPa 以下)。如此,由于在硬度与导电性之间本来就具有权衡关系,因此兼顾硬度与导电性并不简单。

[0008] 因此,通过使硼等杂质混入 DLC 膜中从而具备导电性与一定程度的硬度的薄膜被适用于上述技术领域(例如,专利文献 3)。当前被用作探头包覆膜的导电性 DLC 膜的硬度为 9 ~ 30GPa 的范围,另外,其体积电阻率为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的范围。

[0009] 但是,因半导体、电子零件等的制造工艺中的零件的微细化和制造线的高速化等,当前对于 DLC 膜要求以下的特性。即,要求(1)与已有的导电性 DLC 膜具有同等以下的低体积电阻率并且具有更高的硬度(耐磨损性)以及(2)在 200℃ 水平的高温区域下体积电阻率与硬度稳定。

[0010] 专利文献 1:特开 2004-217975 号公报

[0011] 专利文献 2:特开 2010-24476 号公报

[0012] 专利文献 3:国际公开 W02008/133156 号说明书

发明内容

[0013] 本发明有鉴于现有的导电性 DLC 膜具有的上述问题,其目的在于提供一种与已有的导电性 DLC 膜具有同等以下的低体积电阻率并且具有比已有的导电性 DLC 膜更高的硬度,在 200℃ 水平的高温区域下体积电阻率与硬度稳定的导电性硬质碳膜及其成膜方法。

[0014] 为了达到上述目的,本发明人等进行了深入研究的结果产生了本发明,如下所示构成。

[0015] (1) 在真空减压下照射气体团簇离子束进行气相成膜的方法以及通过该方法成膜的导电性硬质碳膜

[0016] 作为导电性硬质碳膜的第一成膜方法,在真空减压下在基材上通过气相成膜形成导电性硬质碳膜,其特征在于,具有:向基材照射气体团簇离子束而使基材清洁化和/或平坦化的工序;以及使包括硼材料和实质上不含氢的碳质材料的碳膜形成材料蒸发汽化,使该蒸发汽化物电离,或者不电离而附着在上述基材表面,并且向碳膜形成材料照射气体团簇离子束而进行成膜的工序。

[0017] 作为导电性硬质碳膜的第二成膜方法,在真空减压下在基材上通过气相成膜形成导电性硬质碳膜,其特征在于,具有:向基材照射气体团簇离子束而使基材清洁化和/或平坦化的工序;使中间层膜形成材料蒸发汽化,使该蒸发汽化物电离,或者不电离而附着在上述基材表面,并且向中间层膜形成材料照射气体团簇离子束而形成中间层膜的工序;以及使包括硼材料和实质上不含氢的碳质材料的碳膜形成材料蒸发汽化,使该蒸发汽化物电离,或者不电离而附着在上述中间层膜表面,并且向碳膜形成材料照射气体团簇离子束而进行成膜的工序。

[0018] 通过上述方法制造的导电性硬质碳膜的特征在于,具有 35 ~ 60GPa 的压痕硬度和 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。

[0019] 碳质材料优选为进行气化时变为团簇的物质。

[0020] 气体团簇优选为由稀有气体、碳氧化物、氮以及氮化物中的一种以上的原子或分子构成。

[0021] (2) 具有高硬度且导电性优异的导电性硬质碳膜

[0022] 本发明的导电性硬质碳膜的特征在于实质上不含氢,其制造方法并不限于利用气体团簇离子束的方法。

[0023] 导电性硬质碳膜中含有一定量以上的氢时,金刚石结合成分比例减少,硬度下降。但是,即使导电性硬质碳膜中不可避免地含有 1 原子% 以下的微量的氢,硬度也不会下降。

[0024] 即,本发明的导电性硬质碳膜的特征在于,包括基材和形成在基材上的碳膜,实质上不含氢,硼的含量为 0.01 ~ 5 原子%,具有 35 ~ 60GPa 的压痕硬度和 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。

[0025] 为了提高碳膜与基材的附着性,优选在碳膜与基材之间形成中间层膜,该中间层膜的形成材料优选包括硅、铬、钨、钛、钼以及这些元素的碳化物和氮化物中的一种以上。

[0026] 导电性硬质碳膜的成膜装置,在真空减压下在基材上通过气相成膜形成导电性硬质碳膜,包括:气体团簇的生成部、气体团簇的电离部、气体团簇离子的加速部、碳膜形成材料的蒸发粒子的生成部、碳膜形成材料的蒸发粒子的电离部和加速部以及硼材料的蒸发粒子的供给单元,可以根据需要设置中间层膜形成材料的蒸发粒子的生成部。

[0027] 根据本发明,能够形成体积电阻率为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 与现有的导电

性 DLC 膜同水平以上的导电性、且硬度为 35 ~ 60Gpa 与现有的导电性 DLC 膜相比高硬度的导电性硬质碳膜。进而,本发明的导电性硬质碳膜在 200℃ 以上的高温区域中也显示出稳定的体积电阻率和硬度。

[0028] 另一方面,由于已有的导电性 DLC 膜的成膜工艺使用包含氢的等离子体进行强等离子体照射,因此通过等离子体自身发出的温度,基材温度被加热至约 200℃。但是,本发明中的气体团簇工艺具有无需使用利用放电的包含等离子体和氢的碳质材料,通过适当的气体团簇离子照射,即使基材温度为 100℃ 以下,也能够形成金刚石结合成分多的高硬度的导电性碳膜的特征。因此,对于在 100℃ 以上材料特性变化的、例如由塑料等构成的基材也能够适用本发明。

[0029] 根据本发明的导电性硬质碳膜,由于能够一举解决已有的导电性 DLC 膜具有的问题,因此能够对于对用于测定半导体、电子零件等材料的电气特性的探针(探头)进行表面处理、对设置在燃料电池的阳极与阴极之间的隔膜进行表面处理、进而对阴极电子发射元件进行表面处理等的技术领域的发展做出巨大贡献。

附图说明

[0030] 图 1 表示在真空槽内具备气体团簇生成部与利用气体团簇离子的加工部的导电性硬质碳膜的成膜装置。是表示在利用气体团簇离子的加工部内,配置有碳质材料的蒸发粒子的生成部与其蒸发粒子的电离和加速部,在基材附近配置有硼材料的蒸发粒子的供给口,进而配置有中间层膜形成材料的蒸发粒子的生成部的导电性硬质碳膜的成膜装置的一例的示意图。

[0031] 图 2 表示在真空槽内具备气体团簇生成部与利用气体团簇离子的加工部的导电性硬质碳膜的成膜装置。是表示在利用气体团簇离子的加工部内,硼材料的蒸发粒子的供给口配置在气体团簇的电离部附近,具有能够使硼材料与气体团簇同时电离、加速以及照射的机构的导电性硬质碳膜的成膜装置的一例的示意图。

[0032] 图 3 表示在真空槽内具备气体团簇生成部与利用气体团簇离子的加工部的导电性硬质碳膜的成膜装置。是表示在利用气体团簇离子的加工部内,硼材料的蒸发粒子的供给口配置在碳质材料的蒸发粒子的电离和加速部附近,具有能够使硼材料与碳质材料同时电离、加速以及照射的机构的导电性硬质碳膜的成膜装置的一例的示意图。

[0033] 符号说明

[0034] 1 真空槽

[0035] 2 气体团簇生成部

[0036] 3 利用气体团簇离子的加工部

[0037] 4 团簇气体

[0038] 4a 气体团簇离子束

[0039] 5 喷嘴

[0040] 6 真空排气

[0041] 7 分流器

[0042] 8 气体团簇的电离部

[0043] 9 气体团簇离子的加速部

- [0044] 10 碳质材料的蒸发粒子的生成部
- [0045] 11 碳质材料的蒸发粒子的电离和加速部
- [0046] 12 中间层膜形成材料的蒸发粒子的生成部
- [0047] 13 基材
- [0048] 14a、14b、14c 硼材料的蒸发粒子的供给口
- [0049] 15 真空排气

具体实施方式

[0050] 如上所述,本发明的特征在于,向基材供给包括硼材料和实质上不含氢的碳质材料的碳膜形成材料,利用气体团簇离子束在基材上形成导电性硬质碳膜,如以下说明所示,具备使基材清洁化和 / 或平坦化的工序以及形成导电性硬质碳膜的工序,优选地,进一步具备形成中间层膜的工序,将向中间层膜形成材料和 / 或碳膜形成材料照射气体团簇离子束而进行成膜作为重要的元素。

[0051] 另外,本发明的导电性硬质碳膜的特征在于实质上不含氢,其制造方法并不限定于利用气体团簇离子束的方法。

[0052] 使基材清洁化和 / 或平坦化的工序

[0053] [基材的清洁化工序]

[0054] 通过向基材照射在常温、常压下使作为气体状的物质的原子或分子的集合体的气体团簇电离生成的气体团簇离子束,能够使基材清洁化。构成为为了该基材的清洁化的目的而使用的气体团簇的原子或分子,通常在常温、常压的条件下为气体状的原子或分子即可,只要是能够用于气体团簇生成的原子或分子,并不特别限定。例如,气体团簇用气体优选由选自稀有气体(例如,氩气、氦气、氖等)、碳氧化物(例如,CO、CO₂等)、氮以及氮化物(例如,N₂O、NO、N₂O₃、NO₂、N₂H₄等)中的一种气体或两种以上的混合气体构成。

[0055] 气体团簇离子束中的气体团簇通常由团簇气体生成。具体而言,在真空减压下,团簇气体从团簇生成用喷嘴放出时,此时通过绝热膨胀效应团簇气体被冷却,通过冷却,上述的原子或分子凝缩,生成气体团簇。

[0056] 构成气体团簇的原子或分子数(团簇尺寸)并不特别限定,优选为 10 ~ 200000(平均分子数 500 ~ 2000),更优选为 10 ~ 100000。此外,团簇尺寸的分布能够根据气体压力、温度等,气体团簇生成用喷嘴的大小、形状等适宜选择。

[0057] 气体团簇例如通过电子束照射等照射电离放射线的公知的方法被电离,接着,通过对电离粒子赋予(例如,利用高电压附加)加速能从而被加速,变为气体团簇离子束。用于得到气体团簇离子束的加速电压优选为 1 ~ 100kV,更优选为 1 ~ 50kV。

[0058] 用于清洁化的气体团簇离子束的照射可以连续,也可以断续。通过进行清洁化处理,能够提高中间层膜对于基材的附着性。

[0059] 本发明中基材的清洁化是指,为了去除基材表面的污染、异物等的有害物质,在厚度方向上仅仅刮掉极少量的基材的表层部分的处理,后述的基材的平坦化是指为了去除表面的凹凸,在厚度方向上以与用于清洁化的刮掉量相比更多的量刮掉基材的表层部分的处理。根据基材的种类、表面性状等会仅实施清洁化,或仅实施平坦化,或在清洁化之后实施平坦化,在某些情况下,也会在平坦化之后实施清洁化。

[0060] [基材的平坦化工序]

[0061] 通过向基材照射气体团簇离子束,能够使基材平坦化。构成了该基材平坦化的目的而使用的气体团簇的气体的种类、气体团簇的生成过程、团簇尺寸、气体团簇离子束的生成过程等如段落编号 [0018] 至 [0021] 中记载所示,因此省略重复说明。在上述的范围内,用于平坦化的团簇气体的种类、团簇尺寸、团簇尺寸的分布等可以与清洁化工序相同,也可以不同。另外,用于平坦化的气体团簇离子束的照射可以连续,也可以断续。但是,关于气体团簇离子的加速电压,平坦化与清洁化的优选的电压范围不同。如上所述,由于平坦化与清洁化相比刮掉更多的基材表层部,因此用于得到气体团簇离子束的加速电压优选在平坦化处理的情况下相比于清洁化提高,在平坦化中,用于得到气体团簇离子束的加速电压优选为 10 ~ 200kV,更优选为 10 ~ 100kV,这点与清洁化不同。通过进行平坦化处理,包覆导电性硬质碳膜的基材的平坦性提高,焊料等污染难以附着。

[0062] (2) 中间层膜形成工序

[0063] 也能够使中间层膜形成材料直接附着在基材表面,向中间层膜形成材料照射气体团簇离子束而形成中间层膜,能够在真空减压下,使中间层膜形成材料蒸发汽化,使该蒸发汽化物电离,或者不电离而附着在基材表面,并且向中间层膜形成材料照射气体团簇离子束而在基材表面上形成中间层膜。

[0064] 作为中间层膜形成材料,可以举出 Si、SiC、Si₃N₄、Cr、Cr₃C₂、CrC、CrN、W、WC、WN、WN₂、Ti、TiC、TiN、Mo、MoC、Mo₂C、Mo₂N 以及这些的混合物。

[0065] 作为中间层膜形成材料的蒸发汽化方法,例如可以举出溅射、激光烧蚀、离子束、电子束以及坩埚加热等公知的方法。作为中间层膜形成材料的电离方法,例如可以举出电子碰撞电离(electron impact ionization;EI)方法、解吸电子电离(desorption electron ionization;DEI)方法、场致电离(field ionization;FI)方法以及光电离方法等公知的方法。

[0066] 作为中间层膜的成膜条件,可以举出成膜时的真空减压度、成膜时的基材温度、中间层膜形成材料的蒸发粒子或其电离粒子的原子数或者分子数与气体团簇离子数的比率、以及气体团簇离子的加速电压等,这些可以考虑中间层膜形成材料的种类、中间层膜的特性、成膜速度等适宜确定。

[0067] 在中间层膜形成工序中使用的构成气体团簇的气体的种类、气体团簇的生成过程、团簇尺寸、气体团簇离子束的生成过程等如段落编号 [0018] 至 [0021] 中记载所示,因此省略重复说明。在上述的范围内,用于中间层膜形成的团簇气体的种类、团簇尺寸、团簇尺寸的分布、气体团簇离子的加速电压等可以与清洁化工序、平坦化工序相同,也可以不同。另外,用于中间层膜形成的气体团簇离子束的照射可以连续,也可以断续。

[0068] 中间层膜形成材料的蒸发粒子或其电离粒子的原子数或者分子数与气体团簇离子数之比特别优选为例如对于构成中间层膜形成材料的气体团簇的分子数 1 ~ 5000,将气体团簇离子数设为 1 ~ 10 (每一个气体团簇的平均分子数 1000 以上)。

[0069] 气体团簇离子与基材碰撞时,由于局部且瞬间产生高温高压状态,因此即使不加热基材,也会形成在常温下致密、性状不会随时间变化的稳定的中间层膜。当然,在不阻碍本发明的目的的范围内,也可以加热基材。通过在碳膜与基材之间形成中间层膜,能够提高碳膜与基材的附着性。

[0070] 另外,为了提高中间层膜与碳膜的附着性,优选将中间层作为使中间层膜形成材料与碳膜形成材料混合的混合层。进而,作为该混合层的成分组成,通过从基材向碳膜使碳膜形成材料的含有比例渐进式增加,并且从基材向碳膜使中间层膜形成材料的含有比例渐进式减少这样的渐进组成,能够进一步使中间层膜与碳膜牢固地附着。

[0071] (3) 导电性硬质碳膜的成膜工序

[0072] 在真空减压下,使包括硼材料和实质上不含氢的碳质材料的碳膜形成材料蒸发汽化,使该蒸发汽化物电离,或者不电离而附着在中间层膜表面,并且向碳膜形成材料照射气体团簇离子束,从而能够在中间层膜上成膜导电性硬质碳膜。

[0073] 作为碳质材料,例如可以举出除了金刚石以外的各种碳材料,具体而言,可以举出选自富勒烯、碳纳米管、石墨、无定形碳以及不含氢的卡宾等中的一种以上。这些碳质材料除了杂质以外不含氢对于碳膜的耐热性维持来说是理想的。其中,作为适合的碳质材料示例富勒烯、碳纳米管或者它们的同系物。

[0074] 作为硼材料,可以举出选自三甲基硼、乙硼烷、癸硼烷以及十八硼烷等中的一种以上,优选硼原子数为 1 ~ 18 范围的硼材料。进而,更优选选自乙硼烷、癸硼烷以及十八硼烷等的硼氢化物中的一种以上,硼原子数为 2 ~ 18 范围的硼氢化物。

[0075] 作为碳膜形成材料的蒸发汽化方法,例如可以举出溅射、激光烧蚀、离子束、电子束以及坩埚加热等公知的方法。作为碳膜形成材料的电离方法,例如可以举出电子碰撞电离(electron impact ionization :EI)方法、解吸电子电离(desorption electron ionization :DEI)方法、场致电离(field ionization :FI)方法以及光电离方法等公知的方法。

[0076] 作为碳膜的成膜条件,可以举出成膜时的真空减压度、成膜时的基材温度、碳膜形成材料的蒸发粒子或其电离粒子的原子数或者分子数与气体团簇离子数的比率、以及气体团簇离子的加速电压等,这些可以考虑碳膜形成材料的种类、碳膜的特性、成膜速度等适宜确定。

[0077] 在导电性硬质碳膜的成膜工序中使用的构成气体团簇的气体的种类、气体团簇的生成过程、团簇尺寸、气体团簇离子束的生成过程等如段落编号 [0018] 至 [0021] 中记载所示,因此省略重复说明。在上述的范围内,用于导电性硬质碳膜的成膜的团簇气体的种类、团簇尺寸、团簇尺寸的分布、气体团簇离子的加速电压等可以与清洁化工序、平坦化工序、中间层膜形成工序等相同,也可以不同。另外,用于导电性硬质碳膜的成膜的气体团簇离子束的照射可以连续,也可以断续。

[0078] 碳膜形成材料的蒸发粒子或其电离粒子的原子数或者分子数与气体团簇离子数之比优选为例如将构成碳膜形成材料的气体团簇的碳质材料的原子数设为 1000 时,硼材料的原子数为 0.1 ~ 5,与此相对将气体团簇离子数设为 1 ~ 10。

[0079] 气体团簇离子与基材碰撞时,由于局部且瞬间产生高温高压状态,因此通过其效应即使不加热基材,也会形成在常温下致密、性状不会随时间变化的稳定的导电性硬质碳膜。当然,在不阻碍本发明的目的的范围内,也可以加热基材。

[0080] 通过本发明得到的导电性硬质碳膜只要为导电性和耐磨损性优异的膜则并不特别限制,其膜厚优选为 0.1nm ~ 10 μm,更优选为 5.0 μm 以下,进一步优选为 0.1nm ~ 2 μm。

[0081] 另外,中间层的膜厚优选为 0.05 ~ 0.5 μm,更优选为 0.05 ~ 0.2 μm。

[0082] 如上所述得到的导电性硬质碳膜具有 35GPa 以上的压痕硬度和 $1.0 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的体积电阻率。

[0083] 为了成膜本发明的导电性硬质碳膜,使用以下的成膜装置,当然如果能够得到具备本发明的特征的导电性硬质碳膜,也可以使用其他成膜装置。

[0084] (4) 导电性硬质碳膜的成膜装置

[0085] 使用的导电性硬质碳膜的成膜装置,为在真空减压下在基材上通过气相成膜形成导电性硬质碳膜的装置,具有:气体团簇的生成部、气体团簇的电离部、气体团簇离子的加速部、中间层膜形成材料的蒸发粒子的生成部、碳膜形成材料的蒸发粒子的生成部、碳膜形成材料的蒸发粒子的电离和加速部、以及硼材料的蒸发粒子的供给单元。此外,不形成中间层膜时,则不需要中间层膜形成材料的蒸发粒子的生成部。

[0086] 下面,使用图 1 至图 3,对导电性硬质碳膜的成膜装置进行具体说明。

[0087] 图 1 所示的装置在真空槽 1 内具备气体团簇生成部 2 和利用气体团簇离子的加工部 3。气体团簇生成部 2 具有团簇气体 4 的供给单元、喷嘴 5 以及进行真空排气 6 的单元,分离从气体团簇未形成团簇的气体的分流器 7 被设置在利用气体团簇离子的加工部 3 的入口。在利用气体团簇离子的加工部 3 中配置有气体团簇的电离部 8 和气体团簇离子的加速部 9。另外,利用气体团簇离子的加工部 3 具有:碳质材料的蒸发粒子的生成部 10、碳质材料的蒸发粒子的电离和加速部 11、中间层膜形成材料的蒸发粒子的生成部 12、以及在通过支架(未图示)支撑的基材 13 的附近用于供给硼材料的蒸发粒子的供给口 14a。由于在基材 13 的附近具有硼材料的蒸发粒子的供给口 14a,因此能够使硼材料高效地附着在基材上。利用气体团簇离子的加工部 3 进一步具有进行真空排气 15 的单元。

[0088] 图 2 所示的装置在气体团簇的电离部 8 设置有用于供给硼材料的蒸发粒子的供给口 14b 这点与图 1 的装置不同,根据图 2 的装置,能够与气体团簇的电离同时使硼材料的蒸发粒子电离,通过向基材 13 进行加速和照射,使硼材料高效率地混入碳膜中。此外,在图 2 中,与图 1 相同的部件标注相同的参照符号并省略重复说明。

[0089] 图 3 所示的装置在碳质材料的蒸发粒子的电离和加速部 11 设置有用于供给硼材料的蒸发粒子的供给口 14c 这点与图 1 的装置不同,根据图 3 的装置,能够与碳质材料的蒸发粒子的电离同时使硼材料的蒸发粒子电离,通过向基材 13 进行加速和照射,使硼材料高效率地混入碳膜中。此外,在图 3 中,与图 1 相同的部件标注相同的参照符号并省略重复说明。

[0090] 接着,对图 1 至图 3 所示的装置的具体的形态进行描述。

[0091] 通过真空排气 6 对真空槽 1 内进行真空减压。在真空减压下,从喷嘴 5 向气体团簇生成部 2 内供给团簇气体 4 时,团簇气体的原子或者分子的能量被转换为平动能,同时通过绝热膨胀被转换为膨胀方向的动能。通过绝热膨胀失去热能从而被过度冷却的团簇气体的原子或者分子通过分子间力键合生成气体团簇。将生成的气体团簇通过分流器 7 导入气体团簇的电离部 8 和气体团簇离子的加速部 9,通过电子碰撞进行电离,接着使电离的气体团簇加速之后,向配置在加工部 3 中的基材 13 照射。在本发明中,还可以使用偏向部(未图示),扫描朝向该基材的气体团簇离子束 4a。

[0092] 另一方面,能够使用中间层膜形成材料的蒸发粒子的生成部(例如,溅射蒸镀机构) 12 使中间层膜形成材料蒸发汽化,使中间层膜形成材料的蒸发粒子附着在配置在加工

部 3 中的基材 13 上,同时照射气体团簇离子束,高密度地形成对于基材高附着力的中间层膜。

[0093] 中间层膜形成后,如以下说明所示,通过对基材同时进行碳质材料的蒸发粒子的附着、硼材料的蒸发粒子的附着、以及气体团簇离子束的照射,在中间层膜上形成导电性硬质碳膜。

[0094] 即,能够使用碳质材料的蒸发粒子的生成部(例如,坩埚和坩埚加热器)10 使碳质材料蒸发汽化,将碳质材料的蒸发粒子导入电离和加速部 11,通过电子碰撞进行电离,使电离的碳质材料的蒸发粒子加速并向配置在加工部 3 中的基材 13 照射,使碳质材料附着在形成于基材 13 的表面的中间层膜上。

[0095] 当该碳质材料附着时,通过被设置在图 1、图 2 或图 3 所示的装置中的任意的供给单元使硼材料的蒸发粒子同时附着。由于图 1 所示的装置在基材 13 的附近具有用于供给硼材料的蒸发粒子的供给口 14a,因此能够使硼材料高效地附着在基材 13 上。由于图 2 所示的装置在气体团簇的电离部 8 设置有用于供给硼材料的蒸发粒子的供给口 14b,因此能够与气体团簇的电离同时使硼材料的蒸发粒子电离,通过向基材 13 进行加速和照射,使硼材料高效率地混入碳膜中。由于图 3 所示的装置在碳质材料的蒸发粒子的电离和加速部 11 设置有用于供给硼材料的蒸发粒子的供给口 14c,因此能够与碳质材料的蒸发粒子的电离同时使硼材料的蒸发粒子电离,通过向基材 13 进行加速和照射,使硼材料高效率地混入碳膜中。

[0096] 如以上所述,由于能够从同一发生源得到用于基材的平坦化处理和清洁化处理的气体团簇离子、以及用于导电性硬质碳膜和中间层膜形成的气体团簇离子,因此能够在相同的真空槽内连续进行处理。

[0097] 实施例

[0098] 下面对本发明的实施例进行说明,但本发明并不限于下述实施例,在不脱离本发明的技术范围的范围内,能够适宜变更或修正。

[0099] [实施例 1]

[0100] 作为基材 13,使用 50mm×50mm 尺寸的正方形的硅片。将该硅片安装到图 1 所示的装置中,在 5×10^{16} 个 / cm^2 的条件下照射在 20kV 下加速的平均氩原子数为 1000 个的氩团簇离子,进行硅片表面的清洁化。构成一个团簇的氩原子数由飞行时间(Time of Flight)法测定。氩团簇离子自身从玻璃制的团簇发生喷嘴 5 发生,通过分流器 7 导入利用气体团簇离子的加工部 3,在电离部 8 通过电子碰撞法电离并与硅片 13 的表面碰撞。

[0101] 硅片表面的清洁化后,作为碳质材料的蒸发粒子经坩埚加热使富勒烯蒸发,同时作为硼材料的蒸发粒子通过图 1 所示的方法将 0.1sccm 乙硼烷的蒸发粒子供给到硅片 13 的附近,使其直接附着在硅片 13 上。而且,通过使在与上述表面清洁化的情况相同的条件下形成的氩团簇离子以 5kV 的电压加速从而进行氩团簇离子束援用照射,在硅片 13 的表面形成实质上不含氢的含硼碳膜直到膜厚变为 $1.0 \mu\text{m}$ 。作为硼材料的乙硼烷中含有氢,而形成在硅片上的含硼碳膜中实质上不含氢的理由如下所述。通过氩团簇离子与硅片碰撞时产生的高温高压状态,乙硼烷(或者后述的三甲基硼、癸硼烷)分子被分解为原子水平,固体成分的硼残留在膜中,但在膜中不存在气体成分的氢,或仅在含硼碳膜中存在不会对导电性造成不良影响的程度的极微量(1 原子 % 以下)的氢。

[0102] [实施例 2]

[0103] 除了使用图 2 所示的装置以外,与实施例 1 同样(作为硼材料的蒸发粒子使用乙硼烷的蒸发粒子)制作了形成有实质上不含氢的含硼碳膜的样品。

[0104] [实施例 3]

[0105] 除了使用图 2 所示的装置,作为硼材料适用三甲基硼以外,与实施例 1 同样制作了形成有实质上不含氢的含硼碳膜的样品。

[0106] [实施例 4]

[0107] 除了使用图 1 所示的装置,作为硼材料适用癸硼烷($B_{10}H_{14}$)以外,与实施例 1 同样制作了形成有实质上不含氢的含硼碳膜的样品。

[0108] [实施例 5]

[0109] 除了使用图 2 所示的装置,作为硼材料适用癸硼烷($B_{10}H_{14}$)以外,与实施例 1 同样制作了形成有实质上不含氢的含硼碳膜的样品。

[0110] [实施例 6]

[0111] 使用图 2 所示的装置,通过与实施例 1 同样的方法利用氩团簇离子对硅片表面进行清洁化后,对于硅片 13,通过磁控溅射使作为中间层膜形成材料的铬汽化蒸发,并且通过使在与上述表面清洁化的情况相同的条件下形成的氩团簇离子以 5kV 的电压加速从而进行氩团簇离子束援用照射,形成中间层膜直到膜厚变为 $0.1 \mu m$ 。此外,磁控溅射的条件为在 DC 电压 550V 之下,将 DC 电流设为 500mA 形成中间层膜。

[0112] 中间层膜形成后,对于形成在硅片 13 的表面的中间层膜,作为碳质材料的蒸发粒子经坩埚加热使富勒烯蒸发,同时作为硼材料的蒸发粒子,通过图 2 所示的方法将 $0.1 sccm$ 癸硼烷的蒸发粒子供给到气体团簇的电离部 8,与气体团簇的电离同时使癸硼烷的蒸发粒子电离,并且通过使在与上述表面清洁化的情况相同的条件下形成的氩团簇离子以 5kV 的电压加速从而进行氩团簇离子束援用照射,形成中间层膜的表面实质上不含氢的含硼碳膜直到膜厚变为 $1.0 \mu m$ 。

[0113] [实施例 7]

[0114] 使用图 2 所示的装置,通过与实施例 1 同样的方法利用氩团簇离子对硅片表面进行清洁化后,对于硅片 13,通过磁控溅射使作为中间层膜形成材料的铬汽化蒸发,同时作为碳质材料的蒸发粒子经坩埚加热使富勒烯蒸发,同时作为硼材料的蒸发粒子,通过图 2 所示的方法将 $0.1 sccm$ 癸硼烷的蒸发粒子供给到气体团簇的电离部 8,与气体团簇的电离同时使癸硼烷的蒸发粒子电离,通过使在与上述表面清洁化的情况相同的条件下形成的氩团簇离子以 7kV 的电压加速从而进行氩团簇离子束援用照射,形成铬与含硼碳材料以重量比计为 2 比 1 的比率混合的中间层膜直到膜厚变为 $0.1 \mu m$ 。

[0115] 然后,在作为上述的铬与含硼碳材料的混合层的中间层膜上,与实施例 6 同样,形成膜厚为 $1.0 \mu m$ 的实质上不含氢的含硼碳膜。

[0116] [实施例 8]

[0117] 与实施例 7 同样,使铬与富勒烯以及癸硼烷同时蒸发,并且进行氩团簇离子束援用照射形成混合组成的中间层膜时,开始将铬的蒸发输出为 100%,之后逐渐减少,使中间层成膜结束时的输出为零这样连续地调节。另一方面,富勒烯以及癸硼烷的蒸发输出开始为零,之后逐渐增加,使中间层成膜结束时的输出为 100% 这样连续地调节。如此,从硅片向含

硼碳膜使含硼碳膜形成材料的含有比例从 0 到 100 容积 % 渐进式增加,并且从硅片到含硼碳膜使中间层膜形成材料的含有比例从 100 到 0 容积 % 渐进式减少,具有这样的渐进组成,形成膜厚为 0.1 μm 的中间层膜。

[0118] 然后,在具有上述的渐进组成的中间层膜上,与实施例 6 同样,形成膜厚为 1.0 μm 的实质上不含氢的含硼碳膜。

[0119] [比较例 1]

[0120] 除了使用图 1 所示的装置,不供给硼材料,也不形成中间层膜制作了样品以外,与实施例 1 同样制作了形成有碳膜的样品。

[0121] (试验例 1) 导电性的评价

[0122] 使用三菱化学社制的电阻率计(机型名称:ロレスター(Loresta)GP)测定了由实施例 1 ~ 8 以及比较例 1 得到的各样品的导电性(体积电阻率)。此外,电阻值的值对于一枚样品随机测定同一样品内的表面上的 5 处,对于三枚样品测定总计 15 处值的平均值如以下表 1 所示。

[0123] (试验例 2) 硬度的评价

[0124] 使用海思创公司制超微小硬度测定装置(机型:トライボスコープ(TriboScope)TS70)测定了由实施例 1 ~ 8 以及比较例 1 得到的各样品的纳米压痕硬度。此外,硬度的测定与体积电阻率的测定同样,对于一枚样品随机测定同一样品内的表面上的 5 处,对于三枚样品测定总计 15 处值的平均值如以下表 1 所示。

[0125] (试验例 3) 耐热性的评价

[0126] 通过使用电炉在大气气氛下加热样品进行了由实施例 1 ~ 8 以及比较例 1 得到的各样品的耐热性的测定。试验条件为加热温度 250 $^{\circ}\text{C}$,加热时间 12 小时。由与对于加热前的样品测定的同样的方法测定了加热后的样品的体积电阻率和硬度。其结果如以下的表 1 所示。

[0127] (试验例 4) 硼含量的测定

[0128] 通过二次离子质量分析法(SIMS)对由实施例 1 ~ 8 以及比较例 1 得到的各样品的含硼碳膜中的硼含量进行了定量分析。实施例 1 ~ 8 以及比较例 1 的硼含量由与标准样品的比较来得到,所述标准样品是对通过化学气相合成法形成的金刚石薄膜离子注入确定的量的硼的。其结果如以下的表 1 所示。

[0129] (试验例 5) 氢含量的测定

[0130] 通过弹性反冲探测分析法(ERDA: Elastic Recoil Detection Analysis)对由实施例 1 ~ 8 以及比较例 1 得到的各样品的含硼碳膜中的氢含量进行了定量分析。其结果如以下的表 1 所示。

[0131] [表 1]

[0132]

	加热试验前				加热试验后	
	体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	硬度 (GPa)	硼含量 (原子%)	氢含量 (原子%)	体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	硬度 (GPa)
实施例1	1.2×10^{-1}	51	0.1	<0.1	1.3×10^{-1}	51
实施例2	2.1×10^{-2}	45	0.1	<0.1	2.0×10^{-2}	46
实施例3	5.5×10^{-2}	44	0.1	<0.1	5.7×10^{-2}	43
实施例4	8.8×10^{-4}	43	0.5	0.3	9.2×10^{-4}	41
实施例5	1.5×10^{-4}	38	1.1	0.5	1.7×10^{-4}	37
实施例6	0.8×10^{-4}	39	0.9	0.4	0.9×10^{-4}	39
实施例7	1.1×10^{-4}	42	0.9	0.4	1.2×10^{-4}	40
实施例8	1.0×10^{-4}	42	1.0	0.5	1.1×10^{-4}	40
比较例1	3.9×10^{10}	55	0	0	3.8×10^{10}	56

[0133] 由表1可以明确,根据本发明的实施例1~8,含硼碳膜中的氢含量为1原子%以下的微量,0.01原子%至5原子%,优选为使碳膜含有0.1原子%至1.5原子%的硼材料,从而具有以往没有的高硬度,并且碳膜的体积电阻率减少,其结果是能够提高导电性。另外,根据实施例1和2的比较以及实施例4和5的比较可知,关于体积电阻率,与不电离仅使硼材料在基材附近附着相比,通过使硼材料电离之后附着,体积电阻率降低。进而,根据实施例1和4的比较以及实施例2、3和5的比较可知,作为硼材料,与乙硼烷、三甲基硼相比,癸硼烷的体积电阻率降低,作为硼材料,每一分子的硼原子数为2以上的分子量大的硼材料更适合作为本发明的材料。另外,如实施例6、7、8所示,通过形成中间层膜,能够提高导电性硬质碳膜与基材的附着性。进而,可知在250℃的加热后,体积电阻率和硬度也没有变化,根据本发明,能够提供前所未有的具备高耐热性的导电性硬质碳膜。

[0134] 根据本发明,能够提供具备以往没有的高硬度(35GPa~60GPa)和导电性($1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$),表面难以被焊料等污染,进而在200℃水平的高温使用区域中,体积电阻率和硬度稳定的导电性硬质碳膜及其成膜方法。由于通常的导电性DLC成膜工艺进行强等离子体照射,因此通过等离子体自身发出的温度基材被加热至约200℃。另一方面,本发明中的气体团簇工艺无需使用利用放电的包含等离子体、氢等的碳质材料,通过适当的气体团簇离子照射,即使成膜时的基材的温度为100℃以下,也能够形成金刚石结合成分多的高硬度的导电性碳膜。因此,对于在100℃以上材料特性变化的、例如塑料等构成

的基材也能够适用本发明。

[0135] 因此,根据本发明,能够对于对用于半导体、电子零件等材料的电气特性的测定等的探针(探头)进行表面处理、对设置在燃料电池的阳极与阴极之间的隔膜进行表面处理、对阴极电子发射元件进行表面处理等的技术领域的发展做出巨大贡献。

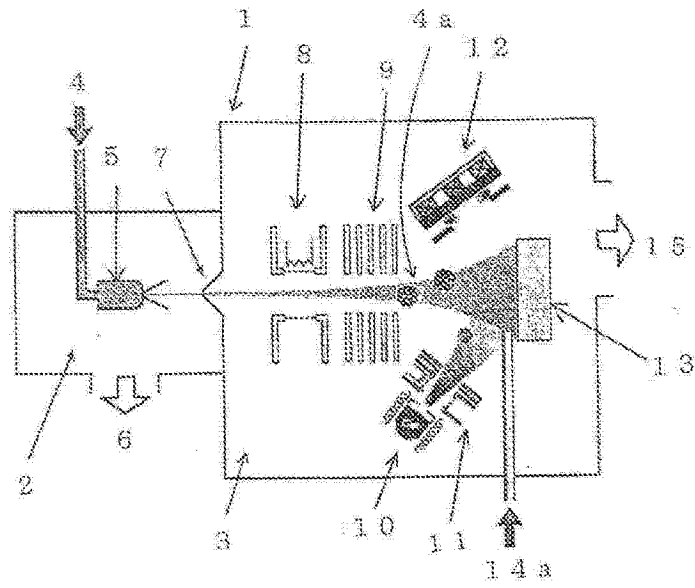


图 1

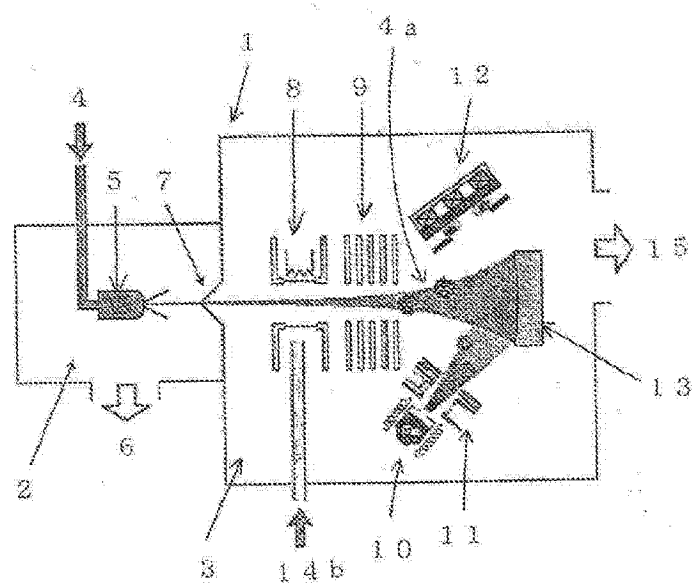


图 2

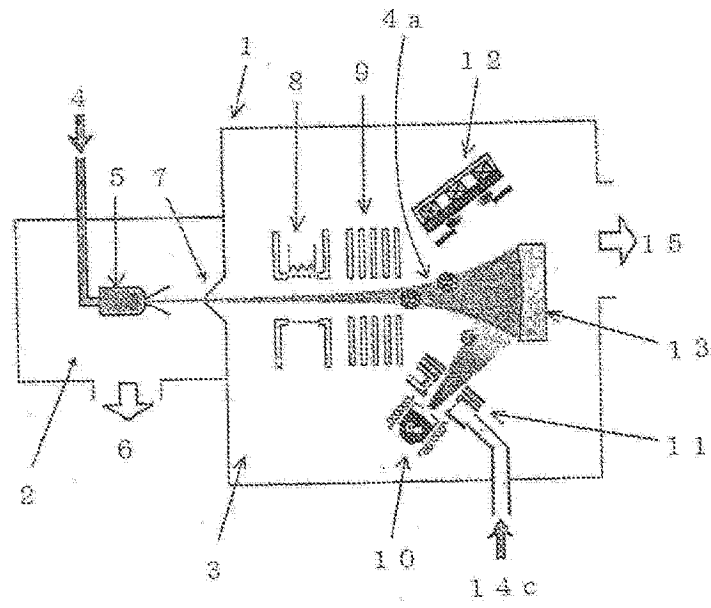


图 3