(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3781141号

(P3781141)

(45)発行日　平成18年5月31日(2006.5.31)　(24)登録日　平成18年3月17日(2006.3.17)

(51)Int.Cl.		F I		
C30B 29/04	(2006.01)	C30B	29/04	B
C01B 31/06	(2006.01)	C01B	31/06	
C23C 16/26	(2006.01)	C23C	16/26	
C23C 16/50	(2006.01)	C23C	16/50	
G11B 5/84	(2006.01)	G11B	5/84	B

請求項の数 4　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-350707
(22)出願日　平成8年12月27日(1996.12.27)
(65)公開番号　特開平10-194888
(43)公開日　平成10年7月28日(1998.7.28)
審査請求日　平成14年9月13日(2002.9.13)

(73)特許権者　000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川６丁目７番３５号
(74)代理人　100076059
弁理士　逢坂　宏
(72)発明者　川島　敦道
東京都品川区北品川６丁目７番３５号　ソニー株式会社内
(72)発明者　天野　俊二
東京都品川区北品川６丁目７番３５号　ソニー株式会社内
(72)発明者　本庄　禎治
東京都品川区北品川６丁目７番３５号　ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬質炭素膜の成膜方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

無置換の若しくは置換された炭化水素基を有し、下記の化合物群より選ばれた少なくとも１種の化合物をＣＶＤ法により分解し、この分解生成物の結合によって硬質炭素膜を形成する、硬質炭素膜の成膜方法。

化合物群：

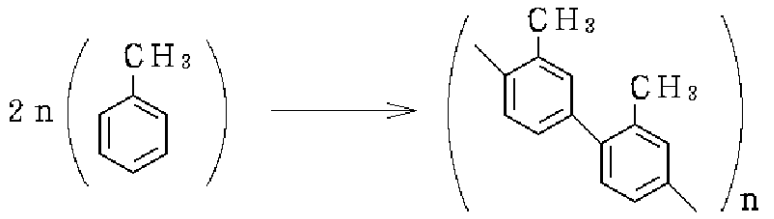
９，１０－メチレン－９，１０－ジヒドロフェナントレン、ジアジリン、ビシクロ［１．１．０］ブタン、$\Delta^{1,4}$－ビシクロ［２．２．０］ヘキサン、トリシクロ［１．１．０．$0^{2,4}$］ブタン、ペンタシクロ［５．１．０．$0^{2,4}$．$0^{3,5}$．$0^{6,8}$］オクタン、トリシクロ［１．１．１．$0^{1,3}$］ペンタン、テトラシクロ［２．２．０．$0^{2,6}$．$0^{3,5}$］ヘキサン、ペンタシクロ［４．２．０．$0^{2,5}$．$0^{3,8}$．$0^{4,7}$］オクタン、ペンタシクロ［５．４．１．$0^{3,1}$．$0^{5,9}$．$0^{8,11}$］ドデカン、ヘキサシクロ［５．３．０．$0^{2,6}$．$0^{3,10}$．$0^{4,9}$．$0^{5,8}$］デカン、トリシクロ［３．１．１．$1^{2,4}$］オクタン、ヘキサシクロ［４．４．０．$0^{2,4}$．$0^{3,9}$．$0^{5,8}$．$0^{7,10}$］デカン、ノナシクロ［１０．８．０．$0^{2,11}$．$0^{4,9}$．$0^{4,19}$．$0^{6,17}$．$0^{7,16}$．$0^{9,14}$．$0^{14,19}$］エイコサン、ウンデカシクロ［９．９．０．$0^{1,5}$．$0^{2,12}$．$0^{2,18}$．$0^{3,7}$．$0^{6,10}$．$0^{8,12}$．$0^{11,15}$．$0^{13,17}$．$0^{18,20}$］エイコサン。

【請求項２】

前記硬質炭素膜をダイヤモンド状炭素膜とする、請求項１に記載した成膜方法。

【請求項３】

前記ＣＶＤ法としてプラズマＣＶＤ法を用いる、請求項１に記載した成膜方法。
【請求項４】
前記硬質炭素膜を導電性基体上に成膜する、請求項１に記載した成膜方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、保護膜等として有用な硬質炭素膜（特にダイヤモンド状炭素膜）の成膜方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
硬質炭素膜は、ダイヤモンド状炭素膜（ダイヤモンドライクカーボン：ＤＬＣ）やｉ－カーボンなどと呼ばれ、sp^3 結合を主体として、ダイヤモンド構造やグラファイト構造が混在しているアモルファスな炭素膜（カーボン膜）である。
【０００３】
この硬質炭素膜は、非常に硬く、絶縁性、高屈折率で滑らかなモスフォロジー（形態）を有しており、化学的気相成長法（ＣＶＤ法：Chemical Vapor Deposition)やスパッタリング法による容易な成膜を特長として、磁気記録媒体（磁気テープ）や磁気ヘッド等の摺動部材の保護膜等として使用されその用途は広い。
【０００４】
従来のＣＶＤ法において、硬質炭素膜（ＤＬＣ膜）の原料として、トルエン、ベンゼン、キシレン等の比較的分子量の大きな分子（以下、大きな分子と称する。）、エチレン、メタン、アセチレン等の比較的分子量の小さな分子（以下、小さな分子と称する。）等が主に用いられている。
【０００５】
大きな分子として例えばトルエン（$C_6H_5CH_3$）は、熱力学的に比較的安定であり、これを原料として使用した場合、下記の反応式（１）に示すように、その安定性故に完全に分解せずに重合する傾向があった。
【化１】



反応式（1）

（但し、ｎは２以上の任意の自然数である。）
【０００６】
このため、ＤＬＣ膜の性質が重合膜の性質に近いものとなり、硬度や耐久性等のＤＬＣ膜の特長が明瞭に現れない等の問題があった。即ち、通常、芳香族化合物は重合しないが、プラズマ状態のように高電子温度の下では励起されて重合することがある。
【０００７】
このように、ＤＬＣ膜を成膜するに際し、プラズマ中で原料炭化水素が分解されてダイヤモンド構造を主とする膜が成膜される過程と、プラズマ中で原料炭化水素があまり分解されずに重合して高分子膜を主とする膜が成膜される過程とがあり、通常の条件下で、例えばトルエンを原料として成膜を行った場合、後者の過程を経て、高分子膜に近い性質の膜が得られることが多い。
【０００８】
即ち、形成した膜中に高分子膜的な構造の成分が多くなり、ビッカース硬度が８００ｋｇｆ／mm^2 未満と、ＤＬＣ膜の標準的な値（８００ｋｇｆ／mm^2 以上、更には１２００～１５００ｋｇｆ／mm^2）より小さくなる。ここで、前記硬度は、直径１ｍｍのアルミナボールに１００ｇの加重をかけて数百回往復運動させその表面形状を測定したものであ

り、ビッカース硬度が８００ｋｇｆ／ｍｍ^2 未満であると容易に磨耗され、また、鋼鉄製のピンセットで簡単に傷がつく。

【０００９】

この問題に対し、エチレン（C_2H_4）等の小さな分子を原料として使用すると、分子が重合してもその単位が小さいため、より緻密な３次元構造を有するＤＬＣ膜を成膜できるので、ＤＬＣ膜の硬度や耐久性等を維持することができる。このような膜は、直径１ｍｍのアルミナボールに１００ｇの加重をかけて数百回往復運動させても磨耗はほとんど認められず、また、鋼鉄製のピンセットで傷をつけることができない。

【００１０】

しかしながら、エチレン等の小さな分子を原料とすると、単位体積当たりの炭素原子の供給量が少なくなり、成膜速度が小さくなるといった欠点があった。成膜速度が小さくなると、生産コストがかかり、生産量にも限界がある。

【００１１】

また、ダイヤモンド構造を主とする硬質炭素膜は、炭素原子数が比較的少ない遊離基（例えば、メチレン遊離基、エチレン遊離基等）で形成されていると考えられており、比較的小さな分子がこのような状態になり易いのに対して、前述のトルエン、ベンゼン、キシレンのような比較的分子量の大きな分子は、強く分解されないとそのような成分になりにくい。

【００１２】

強く分解するためには、例えばプラズマＣＶＤ法においては、プラズマ放電時の印加電圧（又は供給電力）を増やしてプラズマのパワーを上げること等が考えられるが、この印加電圧（又は供給電力）を増やしすぎると異常放電が発生する等、強く分解することには限界がある。

【００１３】

即ち、上述したように、硬質炭素膜を成膜するに際し、例えばトルエン等の大きな分子からなる成膜原料を用いた場合、単位体積当たりより多くの炭素原子を供給できるので成膜速度は大きくなるが、膜の硬度や耐久性が十分であるとは言い難かった。また、例えばエチレン等の小さな分子からなる成膜原料を用いた場合、硬度が大きく、ダイヤモンド構造を主としたＤＬＣ膜を成膜することができるが、単位体積当たりの炭素原子の供給量が少なくなり、成膜速度が小さくなる等の課題があった。

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した従来の実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、成膜速度が大きく、かつ、十分な硬度や耐久性を有する硬質炭素膜を形成することができる、硬質炭素膜の成膜方法に関するものである。

【００１５】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上述した課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、硬度、耐久性に優れた硬質炭素膜を形成するに際し、前記硬質炭素膜の原料となる化合物が熱力学的に不安定であると、前記原料となる化合物が分解され易く、また、分解されてダイヤモンド状構造の原料となり得る小さな遊離基を高密度に生じ易いので、硬質炭素膜の成膜速度が大きく向上し、また、膜質にも優れた硬質炭素膜を形成することができることを見い出した。

【００１６】

即ち、本発明は、無置換の若しくは置換された炭化水素基を有し、下記の化合物群より選ばれた少なくとも１種の化合物をＣＶＤ法により分解し、この分解生成物の結合によって硬質炭素膜を形成する、硬質炭素膜の成膜方法（以下、本発明の成膜方法と称する。）に係るものである。

化合物群：

９，１０－メチレン－９，１０－ジヒドロフェナントレン、ジアジリン、ビシクロ［１．１．０］ブタン、$\Delta^{1,4}$－ビシクロ［２．２．０］ヘキサン、トリシクロ［１

．１．０．$0^{2,4}$］ブタン、ペンタシクロ［５．１．０．$0^{2,4}$．$0^{3,5}$．$0^{6,8}$］オクタン、トリシクロ［１．１．１．$0^{1,3}$］ペンタン、テトラシクロ［２．２．０．$0^{2,6}$．$0^{3,5}$］ヘキサン、ペンタシクロ［４．２．０．$0^{2,5}$．$0^{3,8}$．$0^{4,7}$］オクタン、ペンタシクロ［５．４．１．$0^{3,1}$．$0^{5,9}$．$0^{8,11}$］ドデカン、ヘキサシクロ［５．３．０．$0^{2,6}$．$0^{3,10}$．$0^{4,9}$．$0^{5,8}$］デカン、トリシクロ［３．１．１．$1^{2,4}$］オクタン、ヘキサシクロ［４．４．０．$0^{2,4}$．$0^{3,9}$．$0^{5,8}$．$0^{7,10}$］デカン、ノナシクロ［１０．８．０．$0^{2,11}$．$0^{4,9}$．$0^{4,19}$．$0^{6,17}$．$0^{7,16}$．$0^{9,14}$．$0^{14,19}$］エイコサン、ウンデカシクロ［９．９．０．$0^{1,5}$．$0^{2,12}$．$0^{2,18}$．$0^{3,7}$．$0^{6,10}$．$0^{8,12}$．$0^{11,15}$．$0^{13,17}$．$0^{18,20}$］エイコサン。

【００１７】

本発明の成膜方法によれば、無置換の若しくは置換された炭化水素基を有する熱力学的に不安定な前記化合物（例えば、９，１０－メチレン－９，１０－ジヒドロフェナントレン）は、その熱力学的な不安定さ故に比較的容易に分解されて、高密度の分解生成物（例えばエチレンやメチレン遊離基等）を生じ、この分解生成物が結合することによって硬質炭素膜が形成されるので、硬質炭素膜の成膜速度が大きく、かつ、十分な硬度や耐久性を有する硬質炭素膜を形成することができる。

【００１８】

ここで、無置換の若しくは置換された炭化水素基とは、例えばメチレン基（－CH_2－）やメチル基（－CH_3）であってもよく、また、前記炭化水素基において水素原子が他の原子（例えば塩素等）によって置換されていてもよいことを意味する。

【００１９】

また、熱力学的に不安定な化合物とは、本来、炭素原子が取り得る結合角からはずれた構造を有し、歪んだ構造をとっている化合物や、分子が共鳴構造をとる化合物である。

【００２０】

一般的に、Ｃ－Ｃ－Ｃ結合において、全く歪みのない時の（即ち、本来の）sp^3 混成軌道（一重結合）の結合角は、約１０９．５度であり、エチレン性の二重結合（sp^2 混成軌道）を含む分子では約１２０度、アセチレン性の三重結合（ｓｐ混成軌道）を含む分子では約１８０度である。即ち、分子内の結合部分において、本来の結合角からはずれるほど化合物は熱力学的に不安定になる。

【００２１】

また、例えば、分子式C_7 H_8 で表される炭化水素として、トルエンやビシクロ［２．２．１］ヘプター２，５－ジエン（２，５－ノルボルナジエン：構造式は図３（ａ）を参照）等が考えられるが、この場合、トルエンの標準生成エンタルピー（５０．４ｋＪｍｏｌ$^{-1}$）は２，５－ノルボルナジエンの標準生成エンタルピー（２４５．９ｋＪｍｏｌ$^{-1}$）より小さいので、トルエンの方が「熱力学的に安定である。」といえる。

【００２２】

ここで、標準生成エンタルピーは、ある化合物が構成元素に対しどれだけ安定であるかを示すもので、値が正であれば吸熱的化合物（成分元素単体より不安定）、負であれば発熱的化合物（成分元素より安定）である。下記の表１に、主な化合物について標準生成エンタルピーの値を示す。

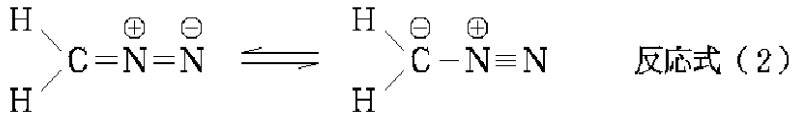
【００２３】

表１

	標準生成エンタルピー(kJ/mol)
トルエン	５０．４
2,5-ノルボルナジエン	２４５．９
イソオクタン	－２５９．２
シクロプロパン	５３．３
エチレン	５２．５
メタン	－７４．４
ケテン	－４７．５
メチレンラジカル	３８５
一酸化炭素	－１１０．５

【００２４】
このように、トルエンも成分元素単体から見れば「熱力学的に不安定」な化合物であるが、２，５－ノルボルナジエンから見れば「熱力学的に安定」な化合物といえる。
【００２５】
即ち、前記化合物が炭化水素分子からなる場合、炭化水素は炭素原子と水素原子とから構成されるが、同数の炭素原子と水素原子とが分子の構成要素であっても、結合状態の違いから異性体が生じ、ある異性体（異性体Ａと称する。）の標準生成エンタルピーの値が、別の異性体（異性体Ｂと称する。）の値より小さくなることがあり、この場合、異性体Ｂは異性体Ａより「熱力学的に不安定な炭化水素である。」といえる。また、前記化合物は炭化水素分子に他の原子が含まれているものであってもよいし、水素原子が他の原子に置換されている分子であってもよい。
【００２６】
　また、詳しくは後述するが、例えばジアゾメタンは共鳴構造を有する共鳴混成体であるが、熱力学的に不安定ではある。
【００２７】
例えば、上記の表１に示したように、メチレンラジカルの標準生成エンタルピーは非常に吸熱的であるため、メチレンラジカルを基準に考えるとジアゾメタンは恐らく熱力学的に安定であるといえる。しかし、メチレンラジカル２分子がエチレンを生成する場合、反応は発熱的になるのでジアゾメタンは「熱力学的に不安定」と言える。例えば、ケテンでは下記のような熱反応が生じる。
$CH_2CO = CH_2 + CO - ３２２kJ/mol$
$CH_2CO = 1/2\,C_2H_4 + CO + ３６．７５kJ/mol$
【００２８】
このように、ケテンはメチレンの生成については熱力学的に安定であるが、エチレンの生成については不安定である。しかし、２，５－ノルボルナジエンの質量スペクトルに見られるようにメチレンラジカルが分解過程で存在していると考えられるので、「メチレンの生成に対し熱力学的に安定」でも「分解過程でメチレンを生成する化合物」としての存在意義があると考えられる。
【００２９】

【発明の実施の形態】
本発明の成膜方法において、前記炭化水素基が複数の炭素原子を有し、これらの炭素原子間の結合角が本来の結合角から外れているものとすることができる。
【００３０】
即ち、複数の炭素原子を有することによって、単位体積当たり、より多くの炭素原子を供給でき、また、これらの炭素原子間の結合角が本来の結合角から外れていると、上述したように、この炭化水素基が十分に熱力学的に不安定になると考えられる。ここで、本来の結合角とは、上述したように、例えばＣ－Ｃ－Ｃ結合を有する飽和化合物では、全く歪みのない時のｓｐ^{3}混成軌道（一重結合）の結合角は、約１０９．５度であり、エチレン性結合等のように二重結合（ｓｐ^{2}混成軌道）を含む分子では約１２０度、アセチレン性結合のように三重結合（ｓｐ混成軌道）を含む分子では約１８０度である。但し、これらの結合角は炭素原子間や炭素原子－水素原子間のものであり、炭素原子とその他の原子との間の本来とりうる結合角は、これに限定されるものではない。
【００３１】
また、本発明の成膜方法において、前記炭化水素基が複数の炭素原子を有し、これらの炭素原子が不飽和結合を介して結合されていてもよい。
【００３２】
複数の炭素原子を有することによって、単位体積当たり、より多くの炭素原子を供給でき、また、例えば、ケテン類（特にアルドケテン：ＲＣＨ＝Ｃ＝Ｏ、Ｒはアルキル基）は不安定な化合物であり、その構造内での電気陰性度の偏りから極めて分解され易く、分解されるとカルベン（メチレン遊離基及びその誘導体）等の遊離基を放出するので、本発明の硬質炭素膜の原料として十分に使用可能である。
【００３３】
更に、前記炭化水素基が単数の炭素原子を有し、この炭素原子が共鳴構造を取り得る不飽和結合を介して他の原子と結合されていてもよい。
【００３４】
ジアゾメタン（N_2CH_2）においては、Ｃ－Ｎ－Ｎの構造は直線状であり、Ｃ－Ｎ間が１．３４±０．０５Å、Ｎ－Ｎ間が１．１３±０．０４Å、また双極子モーメントが１．４Ｄであることから、下記の反応式（２）に示されるように共鳴構造を取る共鳴混成体であると考えられている。
【化２】



反応式（２）

【００３５】
このように、ジアゾメタンにおいては、炭素原子が共鳴構造を取り得る不飽和結合を介して他の原子と結合されており、この炭素原子がメチレン遊離基として分離し易いので、硬質炭素膜の原料として使用可能ではある。
【００３６】
また、本発明の成膜方法においては、熱力学的に不安定な前記化合物を炭素原子数が４以上の環式化合物とすることが望ましい。更には炭素原子数６以上とすることが好ましい。
【００３７】
上記の表１に示すように、シクロプロパンの成分元素単体に対する不安定度はエチレンと同程度なので、これからもシクロプロパンを原料とした時の成膜速度がエチレンとあまり変わらないことが分かる。また、炭素原子数が３でもプロパジエン（$H_2C=C=CH_2$）のようなシクロプロパンより不安定な化合物もあるが、一般的には、炭素原子数が４以上と、比較的大きな分子量を有する化合物であれば、単位体積当たり、更に多くの炭素原子を供給し、高密度の分解生成物を放出することができ、成膜速度が大きくなる。また、熱力学的に不安定な環式化合物であれば、化合物全体が分解されやすく、分解時には高密

度の分解生成物を放出できる（但し、芳香族は熱力学的に安定なものが多い）。

【００３８】

また、本発明の成膜方法においては、熱力学的に不安定な前記化合物の分解によって遊離基（ラジカル）を生成し、この遊離基の結合によって前記硬質炭素膜を形成することが望ましく、更にこの遊離基はカルベン（メチレン遊離基及びその誘導体）であることが望ましい。

【００３９】

特に、カルベンとして代表的なメチレン遊離基の主な反応には、挿入反応、付加反応、引き抜き反応が挙げられるが、これらの反応は、前記化合物、即ち、原料炭化水素のプラズマ重合生成物を、硬度の大きい硬質炭素膜へと変えていく重要な反応であり、このような反応（連鎖反応）が、成膜された炭化水素の枝分かれを多くして網状の３次元構造（ダイヤモンド構造或いはダイヤモンドに近い構造）を形成していくのに効果的であると考えられる。

【００４０】

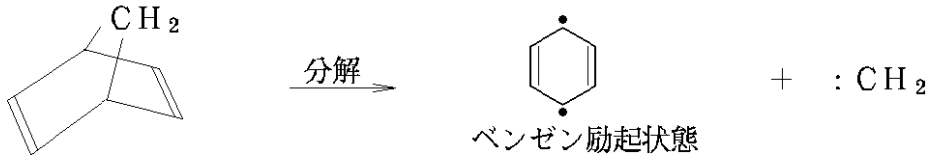
また、熱力学的に不安定な前記化合物は分解され易く、更に前記化合物の分子構造の再構成の過程で、カルベン、特にメチレン遊離基を生成し易くなり、それだけＤＬＣ膜の成膜速度が大きくなると考えられる。

【００４１】

以下に、本発明の成膜方法における遊離基（特にカルベン）の生成反応を反応式（３）を参考にして反応式（４）、（５）について例示する。

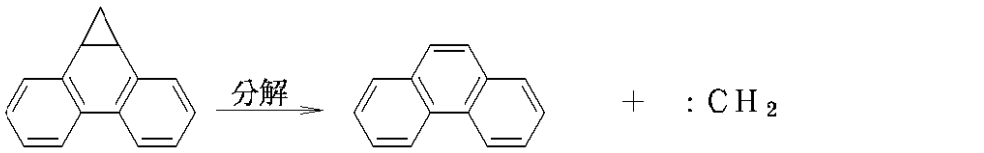
【化３】

反応式（３）



2,5－ノルボルナジエン　　構造式（Ｉ）　　カルベン（メチレン遊離基）

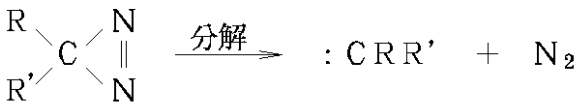
反応式（４）



構造式（Ⅱ）　　フェナントレン　　カルベン（メチレン遊離基）

9,10－メチレン－9,10－ジヒドロフェナントレン

反応式（５）



ジアジリン　　カルベン

（但し、Ｒ、Ｒ’はそれぞれ同一の若しくは異なる水素原子又はアルキル基、或いはこれらの置換基である。）

【００４２】

上記反応式（３）は、２，５－ノルボルナジエンを分解した時の分解反応である。２，５－ノルボルナジエンに直流や高周波エネルギーを与え、プラズマ化（分解）すると、構造式（Ｉ）で示される分子とメチレン遊離基とを生じる。

【００４３】

即ち、熱力学的に不安定な化合物である２，５－ノルボルナジエンは容易に分解され、構造式（Ｉ）で示される分子（励起状態のベンゼン）とメチレン遊離基とを生じ、この励起状態のベンゼンは、更にアセチレン等の分子に分解されていくと考えられる。これは、詳しくは後述するが、図１に示す２，５－ノルボルナジエンの分解時の質量のスペクトルからメチレン遊離基（質量数１４）、また、ベンゼン（質量数７８）がほとんど見られない等のことから判断される。

【００４４】

このように、２，５－ノルボルナジエンが分解されると、高密度に生じたカルベン、特にメチレン遊離基によって、緻密な網目状の３次元的な構造ができ、硬質なダイヤモンド構造的な硬質炭素膜が作製されると考えられる。

【００４５】

また、反応式（４）は、構造式（II）で表される分子が分解され、フェナントレンとメチレン遊離基を生成している分解反応である。このメチレン基によって、上述のような反応

が進行して、硬質炭素膜が作製されると考えられる。

【００４６】

また、反応式（５）は、ジアジリンからカルベンと窒素が生成されている分解反応であり、このカルベンによって上述のような反応が進行して、硬質炭素膜が作製されると考えられる。

【００４７】

本発明の成膜方法において、熱力学的に不安定な前記化合物が、９，１０－メチレン－９，１０－ジヒドロフェナントレン、ジアジリン、ビシクロ［１．１．０］ブタン、$\Delta^{1,4}$－ビシクロ［２．２．０］ヘキサン、トリシクロ［１．１．０．$0^{2,4}$］ブタン、ペンタシクロ［５．１．０．$0^{2,4}$．$0^{3,5}$．$0^{6,8}$］オクタン、トリシクロ［１．１．１．$0^{1,3}$］ペンタン、テトラシクロ［２．２．０．$0^{2,6}$．$0^{3,5}$］ヘキサン、ペンタシクロ［４．２．０．$0^{2,5}$．$0^{3,8}$．$0^{4,7}$］オクタン、ペンタシクロ［５．４．１．$0^{3,1}$．$0^{5,9}$．$0^{8,11}$］ドデカン、ヘキサシクロ［５．３．０．$0^{2,6}$．$0^{3,10}$．$0^{4,9}$．$0^{5,8}$］デカン、トリシクロ［３．１．１．$1^{2,4}$］オクタン、ヘキサシクロ［４．４．０．$0^{2,4}$．$0^{3,9}$．$0^{5,8}$．$0^{7,10}$］デカン、ノナシクロ［１０．８．０．$0^{2,11}$．$0^{4,9}$．$0^{4,19}$．$0^{6,17}$．$0^{7,16}$．$0^{9,14}$．$0^{14,19}$］エイコサン、ウンデカシクロ［９．９．０．$0^{1,5}$．$0^{2,12}$．$0^{2,18}$．$0^{3,7}$．$0^{6,10}$．$0^{8,12}$．$0^{11,15}$．$0^{13,17}$．$0^{18,20}$］エイコサンからなる群より選ばれた少なくとも１種であることが望ましい。

【００４８】

なお、ビシクロ［２．２．１］ヘプター２，５－ジエン（２，５－ノルボルナジエン）の分子構造については、反応式（３）及び図３（ａ）、

ジシクロペンタジエンは、図３（ｂ）、

ケテンは、図３（ｃ）、

ジアゾメタンは、図３（ｄ）、

９，１０－メチレン－９，１０－ジヒドロフェナントレンは、反応式（４）、

ジアジリンは、反応式（５）に各分子構造を示す。但し、上記ケテンは、一般には「ＲＲ’Ｃ＝Ｃ＝Ｏ」で表される化合物であり、図３（ｃ）においては、「$H_2C=C=O$」を示す。

【００４９】

また、図４（１）に、ビシクロ［１．１．０］ブタン、

図４（２）に、$\Delta^{1,4}$－ビシクロ［２．２．０］ヘキサン、

図４（３）に、トリシクロ［１．１．０．$0^{2,4}$］ブタン、

図４（４）に、ペンタシクロ［５．１．０．$0^{2,4}$．$0^{3,5}$．$0^{6,8}$］オクタン、

図４（５）に、トリシクロ［１．１．１．$0^{1,3}$］ペンタン、

図４（６）に、テトラシクロ［２．２．０．$0^{2,6}$．$0^{3,5}$］ヘキサン、

図４（７）に、ペンタシクロ［４．２．０．$0^{2,5}$．$0^{3,8}$．$0^{4,7}$］オクタン、

図４（８）に、ペンタシクロ［５．４．１．$0^{3,1}$．$0^{5,9}$．$0^{8,11}$］ドデカン、

図４（９）に、ヘキサシクロ［５．３．０．$0^{2,6}$．$0^{3,10}$．$0^{4,9}$．$0^{5,8}$］デカン、

図４（１０）に、トリシクロ［３．１．１．$1^{2,4}$］オクタン、

図４（１１）に、ヘキサシクロ［４．４．０．$0^{2,4}$．$0^{3,9}$．$0^{5,8}$．$0^{7,10}$］デカン、

図４（１２）に、ノナシクロ［１０．８．０．$0^{2,11}$．$0^{4,9}$．$0^{4,19}$．$0^{6,17}$．$0^{7,16}$．$0^{9,14}$．$0^{14,19}$］エイコサン、

図４（１３）に、ウンデカシクロ［９．９．０．$0^{1,5}$．$0^{2,12}$．$0^{2,18}$．$0^{3,7}$．$0^{6,10}$．$0^{8,12}$．$0^{11,15}$．$0^{13,17}$．$0^{18,20}$］エイコサン、

の各分子構造を示す。

【００５１】

また、本発明の成膜方法において、前記硬質炭素膜をダイヤモンド状炭素膜（ＤＬＣ膜）とすることが十分に可能である。

【００５２】

即ち、本発明に基づく前記硬質炭素膜は、一般的なＤＬＣ膜のビッカース硬度である８００ｋｇｆ／ｍｍ^2 以上、更には１２００～１５００ｋｇｆ／ｍｍ^2 を十分に満たすことが可能であり、直径１ｍｍのアルミナボールに１００ｇの加重をかけて数百回往復運動させても磨耗はほとんど認められず、また、鋼鉄製のピンセットで傷をつけることができないものとすることが十分に可能である。勿論、このように硬度が大きいと、耐久性に優れた膜であるとも言える。

【００５３】

また、前記硬質炭素膜とは、ダイヤモンド状炭素膜（ダイヤモンドライクカーボン：ＤＬＣ）やｉ－カーボン（「ｉ」は、イオンを表す。）などと呼ばれ、ｓｐ^3 結合を主体として、ダイヤモンド構造やグラファイト構造が混在しているアモルファスな炭素膜（カーボン膜）であり、非常に硬く、絶縁性、高屈折率な膜であり、滑らかなモスフォロジー（形態）を有する膜である。

【００５４】

また、本発明の成膜方法においては、ＣＶＤ法により前記化合物を分解させるが、ＣＶＤ法としてプラズマＣＶＤ法を用いることが好ましい。

【００５５】

ＣＶＤ法（Chmical Vapor Deposition：化学的気相成長法）は、熱、電場や磁場を用いて発生させたエネルギーを利用して、原料となる気体の分解、結合等の化学反応をおこさせ、膜を形成する化学的プロセスであり、成膜速度が比較的大きく、優れた膜質の薄膜を得ることができる。

【００５６】

前記ＣＶＤ法としては、ＤＣ（直流）プラズマＣＶＤ法、ＡＣ（交流）プラズマＣＶＤ法、ＲＦ（高周波）プラズマＣＶＤ法、マイクロ波プラズマＣＶＤ法、ＥＣＲプラズマＣＶＤ法等のプラズマＣＶＤ法の他、燃焼炎ＣＶＤ法や熱分解ＣＶＤ法等も採用できる。

【００５７】

勿論、原料ガスの種類や導入量、反応室のサイズ、成膜基体等によって異なるが、例えばＤＣプラズマＣＶＤ法においては、印加電圧０．７～２．０ｋＶ、反応圧力１０～３０Ｐａ、原料ガス導入量（成膜面積１ｃｍ^2 あたり）０．７～１．５ｃｍ^3 ／ｍｉｎ程度とすることができ、ＡＣプラズマＣＶＤ法においては、反応圧力１０Ｐａ前後、供給電力は１０Ｗ前後とすることができる。

【００５８】

また、本発明の成膜方法においては、前記硬質炭素膜を導電性基体上に成膜することが好ましい。

【００５９】

例えば、半導体基体としてのシリコン基板（Ｐ型シリコン又はＮ型シリコン）上に保護膜の目的で設けてもよいし、ホウ素や窒素、リン、砒素を添加してＮ型やＰ型の半導体デバイスを形成することも考えられる。また、磁気記録媒体（磁気テープ、磁気ディスク等）の金属磁性薄膜からなる磁性層上に保護膜として設けることもでき、更にビデオテープレコーダーの磁気ヘッドや磁気ドラム等の保護膜として設けることもできる。

【００６０】

以下、本発明を理解するための具体的な例を説明する。

【００６１】

例１

半導体基板としてのシリコン基板上に、ビシクロ［２．２．１］ヘプター２，５－ジエン（以下、２，５－ノルボルナジエンと称する。）を原料ガスとして、ＤＬＣ膜（ダイヤモンドライクカーボン膜）の成膜を行った。

【００６２】

この成膜の際に使用した成膜装置の要部構成を図５に示す。図５の装置は、シリコン基板９上に保護膜の形成を目的としてＤＬＣ膜を設けるプラズマＣＶＤ装置１０である。但し、ここでシリコン基板上にＤＬＣ膜を成膜するのは、ＤＬＣ膜のシリコンに対する付着力

が強くはがれにくいので評価を行い易いことと、シリコン基板の表面が非常に滑らかなためＤＬＣ膜の膜厚測定をし易いことにもよる。

【００６３】

プラズマＣＶＤ装置１０においては、その内部に、原料ガス導入口２の設けられた反応室３が設けられており、この反応室３内は、反応室３と対向電極４との間のギャップ８を狭くすることによって圧力１０～３０Ｐａに保たれる。また、反応室３の内部には直流（ＤＣ）電源６によって所定の電圧（０．７～２．０ｋＶ）、及び電流（０～５０ｍＡ）が印加される電極５と、これに対向して配置される対向電極４とが配されている。また、プラズマＣＶＤ装置１０の内部は真空排気系７により圧力５Ｐａ前後と真空状態にされる。

【００６４】

このプラズマＣＶＤ装置１０を用いて、シリコン基板９上に２，５－ノルボルナジエンを原料としてＤＬＣ膜を成膜した。

【００６５】

熱力学的に不安定な歪んだ構造の化合物として、２，５－ノルボルナジエンを原料とし、この原料ガスを、流量５ｃｍ^3／ｍｉｎ（２５℃、１気圧）で導入し、反応室内の反応圧力１０Ｐａ、印加電圧２．０ｋＶの条件下で分解して、シリコン基板上に６０秒間成膜した時の膜厚を測定し、ＤＬＣ膜の成膜速度を測定した。また、成膜されたＤＬＣ膜について、鋼鉄製のピンセットで引っ掻き試験を行い、硬度についても測定した。

【００６６】

但し、反応室３と対向電極４との間の狭いギャップ８によって、反応室３の内部は圧力１０～３０Ｐａに保たれているので、反応に供されなかったガス（例えば、２，５－ノルボルナジエンそのものや、水素ガス、エチレン、その他の炭化水素ガス、キャリヤーガス等）が反応室３と対向電極４との間のギャップ８から順次排気されている。

【００６７】

図８に２，５－ノルボルナジエンの四重極質量分析計（マスフィルター：ライボルト社製の「トランスペクター」：Ｑ－ＭＳ）のスペクトル、図７に図８の状態で電圧をかけてプラズマを生成させた時のスペクトルを示す。

【００６８】

Ｑ－ＭＳでは電子衝撃によって分子をイオン化するので、測定時にある割合で分子が分解する。図８によると、図１に比べて大部分の２，５－ノルボルナジエン（質量数９２）がＱ－ＭＳ中でエチレンに分解しているように見えるが、Ｑ－ＭＳの感度は質量によって異なるので正確な分解効率は不明である。この分解効率を図７にあてはめると、図７のエチレンのピークのうち約２／３はＱ－ＭＳ内でなくプラズマ中で生成したことが分かる。別に測定したエチレンの標準からこのガスの成分を計算すると以下のようになる。

当初：２，５－ノルボルナジエン　１００％

ＤＬＣを生成した残留ガス：２，５－ノルボルナジエン：約２８％

エチレン：約６８％

水素：約２％

【００６９】

従って、図８に示したように、プラズマを作用させない場合に比べて、図７に示したようにプラズマ中で分解させた場合の方が、２，５－ノルボルナジエンの分解が進んでいることが分かる。

【００７０】

ここで、原料ガスとして２，５－ノルボルナジエン（図３（ａ））の他に、シクロプロパン、トルエン（図３（ｅ））、２，２，４－トリメチルペンタン（イソオクタン：図３（ｆ））、エチレンを用いて、２，５－ノルボルナジエンの成膜条件と同様の条件でシリコン基板上にＤＬＣ膜を成膜した。

【００７１】

下記の表２に、原料の分子量、成膜速度、ビッカース硬度の測定結果を示す。但し、ビッカース硬度は、鋼鉄製のピンセットでその表面を引っ掻いたものであり、傷がつかないものに関しては、ビッカース硬度が８００ｋｇｆ／ｍｍ^2 以上であると判断した。

【００７２】

表２

原　料	分子量	成膜速度 (nm/min)	ビッカース硬度 (kgf/mm^2)
2,5-ノルボルナジエン	92	1058	>800
トルエン	92	451	>800
イソオクタン	114	138	>800
シクロプロパン	42	131	>800
エチレン	28	109	>800

【００７３】

また、成膜中（分解時）の２，５－ノルボルナジエンの質量スペクトル、及び成膜中（分解時）のトルエンの質量スペクトルを、上記の四重極質量分析計を用いて測定した。２，５－ノルボルナジエン分解時の質量スペクトル測定結果を図１に、トルエンの質量スペクトル測定結果を図２に示す。

【００７４】

但し、質量分析計は図５のプラズマＣＶＤ装置１０に接続した。即ち、反応室（試料イオン化室）と装置との間に真空ポンプを入れ、質量分析計を差動排気して高真空に保持するのと同時に試料ガスを吸引して測定した。また、図１及び図２において横軸は測定された質量数を示し、縦軸は検出電流値（単位Ａ）、即ちその質量数の物質の生成量を示す。

【００７５】

表２より、２，５－ノルボルナジエンを用いたものは、他の原料よりも十分に速く成膜できるトルエンよりも２倍以上成膜速度が大きく、イソオクタンに比べて約７．８倍、エチレンに比べては１０倍近く成膜速度が大きい。

【００７６】

また、２，５－ノルボルナジエンを用いたものは、そのビッカース硬度も他の原料と同様に十分大きく、硬質炭素膜として十分な硬さ、即ち耐久性を持つことがわかる。

【００７７】

また、２，５－ノルボルナジエンと同様に、熱力学的に不安定で歪んだ分子構造を有する炭化水素であるシクロプロパンは、図示しないが、上記四重極質量分析計を用いて測定した結果より、その分解時に遊離基を放出しにくいことがわかっており、また、シクロプロパンは分子量が小さいので、２，５－ノルボルナジエンに比べて成膜速度が小さく、熱力学的に不安定な化合物は、炭素原子数が４以上の環式化合物とすることが好ましいことがわかる。

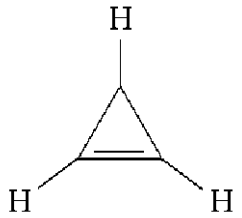
【００７８】

更に、上記四重極質量分析計による２，５－ノルボルナジエン分解時の質量スペクトル測定結果（図１）、及びトルエンの質量スペクトル測定結果（図２）から、トルエンでは質量数１４のメチレン遊離基がほとんど生成していないのに対し、２，５－ノルボルナジエンでは比較的多量のメチレン遊離基が生成していることがわかる。また、メチレン遊離基から生成するエチレン（質量数２８）の量や、エチレン遊離基（－C_2H_2－：質量数２

６）又はアセチレン（質量数２６）の量も２，５－ノルボルナジエンでは多い。なお、質量数１７と１８とに現れているピークは、検出器内の不純物であるH_2O分子によるもの、また、質量数＝３９、５０、６５に現れているピークは、以下のような化合物であると考えられる。

【化４】

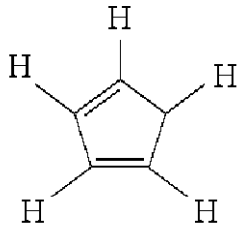
C_3H_3：シクロプロペニル（質量数３９）



C_4H_2：ブタジイン（質量数５０）

$HC\equiv C-C\equiv CH$

C_5H_5：シクロペンタジエニル（質量数６５）



【００７９】

ここで、上記のシクロプロペニルやシクロペンタジエニルは芳香族性を持つラジカルであり、他の分子より安定であると考えられる。またブタジインは水素の少ない高温の雰囲気下で安定に存在することが知られている。

【００８０】

また、全体的に、２，５－ノルボルナジエンの方が小さな分子を多く生成しており、トルエンよりも良く分解されていることがわかる。上述したように、硬質炭素膜の硬度を向上させる上で、このように小さな分子又は遊離基は緻密な３次元的構造を構成するために、小さな分子及び／又は遊離基が多量に生成している方が硬度が大きく、よりダイヤモンド構造に近いＤＬＣ膜が得られると考えられる。従って、２，５－ノルボルナジエンは、成膜速度が非常に大きく、成膜されたＤＬＣ膜の硬度も十分に大きいので、ＤＬＣ膜成膜用の原料として極めて有用であることがわかる。

【００８１】

例２

非磁性支持体上に金属磁性薄膜からなる磁性層が設けられている磁気記録媒体の表面保護膜として、２，５－ノルボルナジエンを原料とし、ＤＬＣ膜（ダイヤモンドライクカーボン膜）の成膜を行った。

【００８２】

この成膜に使用した成膜装置の要部構成を図６に示す。図６の装置は、酸素ガスを導入しながらコバルト（Ｃｏ）等の強磁性金属が非磁性支持体上に蒸着された磁気記録媒体３０上に保護膜としてＤＬＣ膜を形成するプラズマＣＶＤ連続膜形成装置２０である。

【００８３】

図中の２９は回転支持体、２７は磁気記録媒体３０が巻回されている巻き出しロール、２８は巻き取りロール、２１は直流（ＤＣ）放電部からなる反応室である。直流（ＤＣ）放電部である反応室２１においては、内部にメッシュ電極２３が組み込まれており、このメッシュ電極２３には直流（ＤＣ）電源２６により＋５００～＋２０００Ｖの電圧が印加さ

れる。また、この反応管２１に対向して、円筒状の回転可能な対向電極２５が設置されており、磁気記録媒体３０が順次走行するようになされている。また、３１は真空排気系である。

【００８４】

また、反応室２１とその外周部との間には、真空排気系３１により大きな圧力差が設けられているので、反応に供されなかったガス（例えば、２，５－ノルボルナジエンそのものや、水素ガス、エチレン、その他の炭化水素ガス、キャリヤーガス等）が反応管２１と対向電極２５との間のギャップ２４から排気される。

【００８５】

次に、ＤＬＣ膜の成膜手順を説明する。まず、２，５－ノルボルナジエンを主成分とする原料ガス１を、反応室２１の原料ガス導入口２２から導入し、直流電源２６によって所定の電圧を印加したメッシュ電極２３により、反応管２１内で、２，５－ノルボルナジエンを主成分とする原料ガス１を分解し、この分解生成物（例えばメチレン遊離基やエチレン等）を、回転可能な対向電極２５上の磁気記録媒体３０の表面に堆積させ、表面保護膜としてＤＬＣ膜を得た。

【００８６】

但し、ＤＬＣ膜の成膜条件は、反応室内の圧力を１０Ｐａ、印加電圧０．７～２．０ｋＶ及び電流０～５０ｍＡであった。

【００８７】

磁気記録媒体の表面保護膜としてのＤＬＣ膜の厚みは８ｎｍ程度とし、また、その成膜速度は４０００ｎｍ／ｍｉｎ、媒体の走行速度は１００ｍ／ｍｉｎとした。

【００８８】

このようにして得られた磁気記録媒体の表面硬度は、鋼鉄製のピンセットで容易に傷をつけることができなかったので、そのビッカース硬度が８００ｋｇｆ／mm^2以上であり、十分な硬さを有していると判断できた。

【００８９】

また、トルエンを原料ガスとして用い、その最適条件下で成膜を行った場合の成膜速度が、ＤＬＣ膜の厚みを８ｎｍにした場合、その成膜速度は２０００ｎｍ／ｍｉｎであるのに対して、２，５－ノルボルナジエンからなる原料ガスを用いればその成膜速度が大きく向上したことがわかる。また、この時のビッカース硬度は８００ｋｇｆ／mm^2以上であった。

【００９０】

従って、２，５－ノルボルナジエンを原料とすると、成膜速度が極めて大きくなり、トルエンを原料とした場合とほぼ同様の硬さを有するＤＬＣ保護膜が得られることがわかった。

【００９１】

【発明の作用効果】

本発明の成膜方法によれば、無置換の若しくは置換された炭化水素基を有する熱力学的に不安定な化合物（例えば、９，１０－メチレン－９，１０－ジヒドロフェナントレンのように比較的大きな分子量を有する分子）がその熱力学的な不安定さ故に比較的容易に分解されて、高密度の分解生成物（例えばエチレンやメチレン遊離基等）を生じ、例えばシリコンや磁気記録媒体等の基体上で前記分解生成物が結合することによって硬質炭素膜が形成されるので、成膜速度が大きく（従来成膜速度が大きいとされているトルエンに比べても２倍以上速度が大きい）、かつ、十分な硬度や耐久性を有する硬質炭素膜を形成することができる。即ち、生産コストの削減や、生産量の増大に大きく寄与できる。

【図面の簡単な説明】

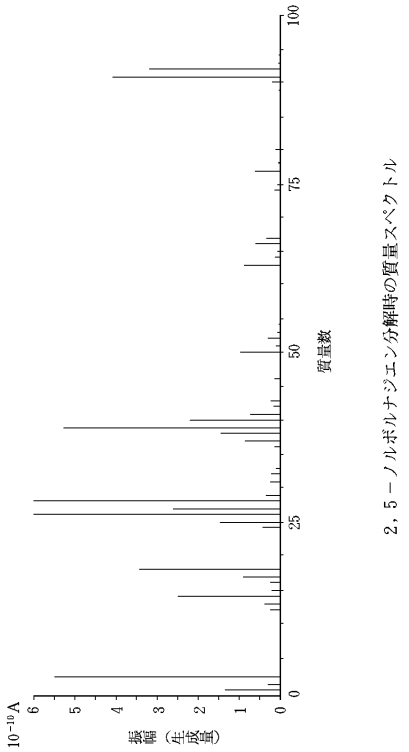
【図１】　２，５－ノルボルナジエンの分解時の質量スペクトルを示すグラフである。

【図２】従来から使用されているトルエンの分解時の質量スペクトルを示すグラフである。

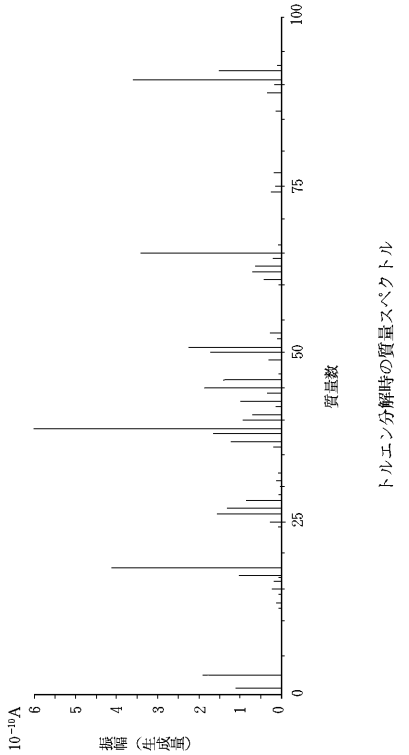
【図３】　使用可能な原料の分子構造（ａ）～（ｄ）、従来から使用されている原料の分

子構造（ｅ）及び（ｆ）を表す図である。
【図４】本発明に使用可能な原料の分子構造（１）～（１３）を示す図である。
【図５】同、使用可能なプラズマＣＶＤ装置の要部構成図である。
【図６】同、使用可能なプラズマＣＶＤ連続膜形成装置の要部構成図である。
【図７】２，５－ノルボルナジエンをプラズマ化した時の質量スペクトルを示すグラフである。
【図８】２，５－ノルボルナジエンをイオン化した時の質量スペクトルを示すグラフである。
【符号の説明】
１…原料、２、２２…原料ガス導入口、３、２１…反応室、
４、２５…対向電極、５…電極、６、２６…直流電源、
７、３１…真空排気系、８、２４…ギャップ、９…シリコン基板、
１０…プラズマＣＶＤ装置、２０…プラズマＣＶＤ連続膜形成装置、
２３…メッシュ電極、２７…巻き出しロール、２８…巻き取りロール
２９…回転支持体、３０…磁気記録媒体

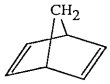
【図１】

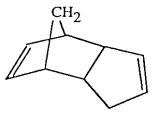


【図２】



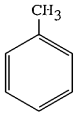
【図３】

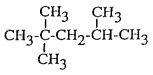
(a) 

(b) 

(c) $H_2C=C=O$

(d) $H_2C=N=N$

(e) 

(f) 

【図４】

(1)  ビシクロ[1.1.0]ブタン

(2)  $\Delta^{1,4}$－ビシクロ[2.2.0]ヘキサン

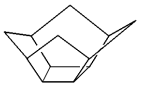
(3)  トリシクロ[1.1.0.$0^{2,4}$]ブタン

(4)  ペンタシクロ[5.1.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$.$0^{6,8}$]オクタン

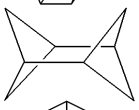
(5)  トリシクロ[1.1.1.$0^{1,3}$]ペンタン

(6)  テトラシクロ[2.2.0.0^{2,6}.$0^{3,5}$]ヘキサン

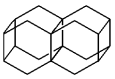
(7)  ペンタシクロ[4.2.0.0^{2,5}.$0^{3,8}$.$0^{4,7}$]オクタン

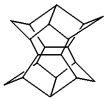
(8)  ペンタシクロ[5.4.1.$0^{3,11}$.$0^{5,9}$.$0^{8,11}$]ドデカン

(9)  ヘキサシクロ[5.3.0.0^{2,6}.$0^{3,10}$.$0^{4,9}$.$0^{5,8}$]デカン

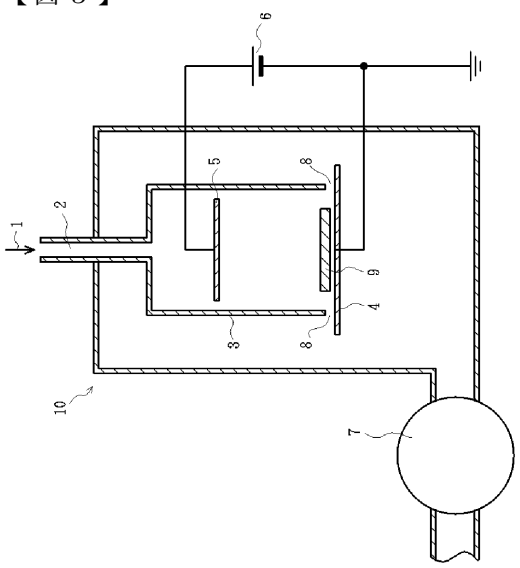
(10)  トリシクロ[3.1.1.1.^{2,4}]オクタン

(11)  ヘキサシクロ[4.4.0.0^{2,4}.$0^{3,9}$.$0^{5,8}$.$0^{7,10}$]デカン

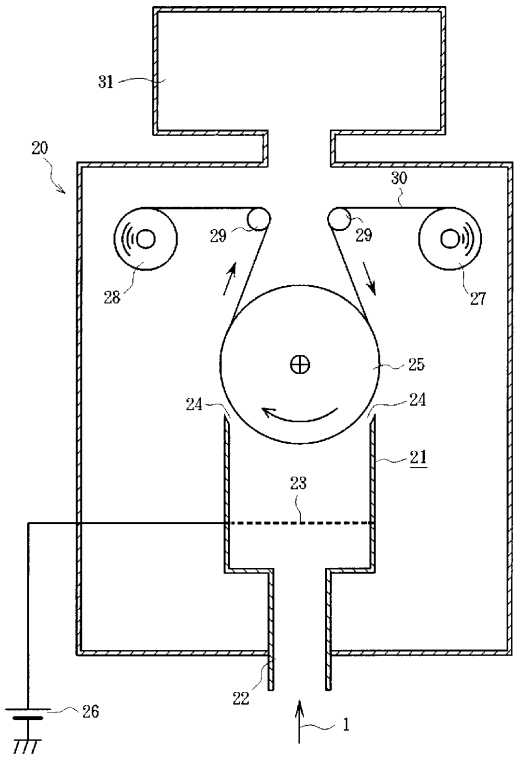
(12)  ノナシクロ[10.8.0.0^{2,11}.$0^{4,8}$.$0^{4,18}$.$0^{6,17}$.
$0^{7,16}$.$0^{9,14}$.$0^{14,18}$].エイコサン

(13)  ウンデカシクロ[9.9.0.0^{1,5}.$0^{2,12}$.$0^{2,18}$.$0^{3,7}$.
$0^{6,10}$.$0^{8,12}$.$0^{11,15}$.$0^{13,17}$.$0^{18,20}$]エイコサン

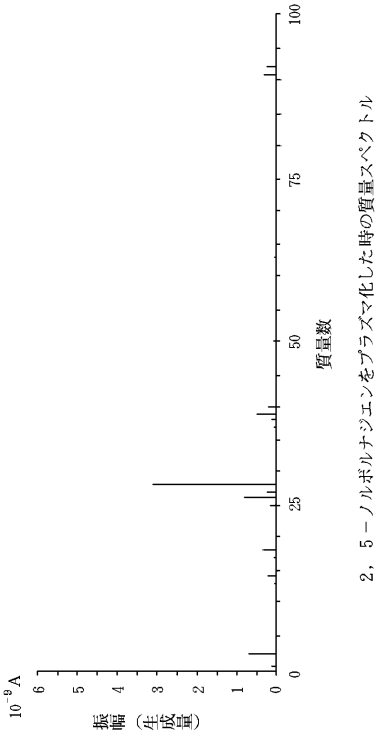
【図５】



【図６】

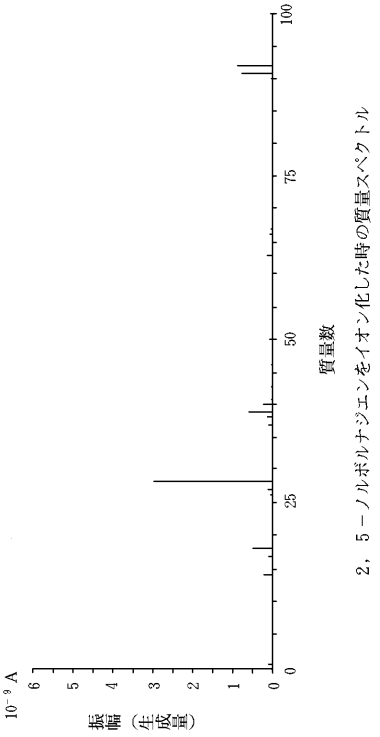


【図７】



２，５－ノルボルナジエンをプラズマ化した時の質量スペクトル

【図８】



２，５－ノルボルナジエンをイオン化した時の質量スペクトル

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G11B 5/72 (2006.01) G11B 5/72

(72)発明者 林 弘志
東京都品川区北品川６丁目７番３５号 ソニー株式会社内
(72)発明者 宮井 清一
東京都品川区北品川６丁目７番３５号 ソニー株式会社内

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開昭６２－１０３３６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１２７８９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１１６６０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２６１２９９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１５５６９０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C30B1/00-35/00
C23C16/00-16/56