

.....
解 説 (2)
.....

プラズマ CVD 法による炭素膜の作成とその特性

皆 川 秀 紀・日 野 友 明・山 科 俊 郎・渡 辺 正 夫*

北海道大学工学部 〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

* (株)アドバンテスト研究所 〒047-02 小樽市星野町 250 番地 1

(1988 年 9 月 5 日 受理)

Properties of Carbon Films Produced by Plasma CVD

Hideki MINAGAWA, Tomoaki HINO, Toshiro YAMASHINA
and Masao WATANABE*

Dep. of Engineering, Hokkaido University
Kita-13, Nishi-8, Kitaku Sapporo 060

* Advantest Laboratories Ltd.
250-1, Hoshino-cho, Otaru-shi 047-02

(Received September 5, 1988)

Physical properties of carbon films, prepared by using a plasma CVD apparatus, have been studied in terms of crystal structure, chemical bond, hardness, depth composition profile, and hydrogen concentration. The relation between the film properties and the plasma parameters was also studied. The structure of carbon films became amorphous carbon at a total pressure of 1.3 Pa, while the graphite like structure was grown at a lower total pressure and higher plasma space potential. When the structure became graphite type, the hydrogen concentration decreased from 40 to 5%, leading to an increase in the Knoop hardness from 80 to 500 kg/mm². These results are discussed in comparison to the properties of the carbon films prepared by using different deposition techniques.

1. はじめに

炭素材料は規則的な結晶構造を有する黒鉛およびダイヤモンドや、その様な構造を有しないいわゆる無定形炭素等と各種の構造をとりうる事が知られている。この無定形炭素から完全黒鉛結晶までの間にはいろいろな中間的な構造が存在し、その構造に依存した物理的、化学的特性が数多く報告されている¹⁾。グロー放電を用いたプラズマ CVD 法はこれら炭素膜の低圧合成法の一つとして半導体産業や石油化学工業、さらには核融合炉での材料開発などの各種分野で利用されている。このプラズマ CVD 法による薄膜作成過程は大別すると、(1)プラズマ中の高エネルギー (1~10 eV) 電子による分子の励起、ラジカル化、(2)ラジカルの基板表面への輸送、(3)表面反応による膜形成の 3つの過程に分けて考えることができる。これら諸過程を解明し、プラズマ中に存

在するイオン、ラジカルの薄膜の特性への影響を把握することができれば、プラズマ CVD 法による薄膜の特性の制御が可能となる。本研究では高周波プラズマ CVD 法により炭素膜を作成し、その特性を各種分析法により評価した。また、ラングミュアプローブによりプラズマの電子温度、電子密度、空間電位などのプラズマパラメータを測定し、それらパラメータと炭素膜の特性との関係について考察した。さらに、核融合炉開発を目的とした実験装置 TEXTOR (西独, KFA)^{2,3)}, Heliotron-E (日本, 京都大学)^{4,5)} などにおいて大面積に被膜した炭素膜の特性、および電子サイクロトロン共鳴 (ECR) 放電 (理化学研究所, プラズマ物理研究室)^{6,7)}, 電子線真空蒸着 (EBE) 法 (北大・工) などで作成した炭素膜の特性についても評価した。

2. 炭素膜の作成法および特性評価方法

2.1 プラズマ CVD 装置

Fig. 1 に成膜に用いたプラズマ CVD 装置の概要図を示す⁸⁾。本装置では 13.56 MHz の高周波 (出力 50~300 W) 電力により高周波グロー放電を行うことが可能である。反応気体にはメタン, メタンと水素の混合気体を使用した。放電管内には直径 150 mmφ 長さ 1000 mm の円筒状プラズマが形成される。被覆領域は放電管内壁全面に及ぶが, 特性評価は試料ホルダー上の Si(100) 面上に析出した炭素膜に対して行った。

2.2 特性評価方法

炭素膜の特性を特徴づけるパラメータとしては炭素膜の結晶構造, 炭素原子の結合状態, 硬度, 組成, 膜中水素濃度などがあげられる。膜の特性は作成方法や作成条件により大きく変化するが, この特性を評価する手段として次の方法を用いた。

- (1) 結晶構造 : ラマン分光分析 (RS)
- (2) 結合状態 : 赤外分光法 (FT-IR), X線光電子分光法 (XPS)
- (3) 硬度 : ヌープ硬度測定装置
- (4) 組成 : オージェ電子分光法 (AES)
- (5) 膜中水素濃度 : 昇温脱離分析法 (TDS), 共鳴核反応分析法 (NRA)

その他, 膜の密度, 誘電率, 電気抵抗, そして実効的表面積 (あるいはポアサイズ) などが特性評価の対象となる。これらについてはラザフォード後方散乱分光 (RBS), エリプソメータ, 4端子抵抗測定法, そして微小表面測定装置 (SRF) などを必要に応じて用いた。さらに, 表面の形態観察および膜厚測定には走査型電子顕

微鏡 (SEM), 表面形状測定器 (Stylus) そして膜厚干涉計 (Interferometer) を用いた。また特に核融合炉開発の観点からは耐イオン照射特性が重要視されているが, これに関しては単色化イオンビームによるエロージョン測定から評価した。

3. 分析結果

炭素膜作成時のプラズマのパラメータを高周波プラズマについては Table 1 に, 電子サイクロトロン共鳴 (ECR) 放電, TEXTOR, Heliotron-E などの核融合実験装置については Table 2 にそれぞれ示す。以下に炭素膜に対する特性評価およびプラズマパラメータとの関係について記述する。

3.1 ラマン分光

薄膜の結晶構造解析にはX線回折が通常使用されているが, 炭素膜の場合, 微視的構造や結合状態の解析においてはラマン分光分析が有力な分析手段となる。Fig. 2 (a) は圧力 5.1×10^{-2} Pa メタン 100% の高周波放電で作成した炭素膜の典型的なラマンスペクトルである。スペクトルは 1575 cm^{-1} と 1360 cm^{-1} にそれぞれピークを有しているが, この2つのピークは黒鉛の特徴的なスペクトルと等しい。すなわち, 1575 cm^{-1} のピークは黒鉛の格子振動モード (E_{2g}) を表し, 1355 cm^{-1} のそれは欠陥性黒鉛構造を反映している⁹⁾。基板温度を 500°C まで上昇させると, あるいはプラズマの空間電位が大きいほど 1575 cm^{-1} のピークは増大する。ただし圧力が高くなりプラズマの空間電位が低くなると2つのピークは減少する。圧力が 2 Pa 以上, 又はプラズマの空間電位が 100 V 以下の場合, 何らピークは検出されない。以上の事実は炭素膜の黒鉛化には入射イオンのエネルギーが関与

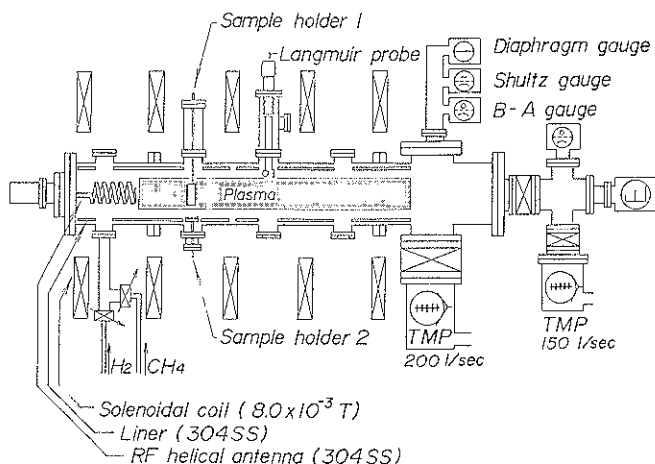


Fig. 1 Schematic diagram of RF plasma CVD apparatus.

Table 1 Plasma parameters of RF plasma discharges.

RF power (W)	Gas	Pressure (Pa)	Electron temp. (eV)	Electron density (cm^{-3})	Plasma space potential (V)
50	CH ₄	5.1×10^{-2}	6.2	2.7×10^{10}	120
50	CH ₄	2.5×10^{-1}	4.0	3.0×10^9	66
50	CH ₄	1.3	2.1	9.7×10^7	5.6
100	CH ₄	5.1×10^{-2}	13.6	4.2×10^{10}	125
100	CH ₄	2.5×10^{-1}	4.6	3.3×10^9	68
100	CH ₄	1.3	2.3	3.4×10^8	8.5
100	H ₂ +CH ₄ (CH ₄ : 40%)	4.1×10^{-1}	4.0	6.7×10^9	150
100	H ₂ +CH ₄ (CH ₄ : 40%)	1.3	4.2	7.2×10^9	137

Table 2 Plasma parameters in several plasma devices.

Device	Plasma	CH ₄ ratio (%)	Discharge power	Wall temp. (°C)	Electron temp. (eV)	Electron density (cm^{-3})	Plasma space potential (V)
TEXTOR	RG	20	3.0 A (300 V)	170	3.0	1.4×10^9	280
Heliotron-E	DC glow	50	2.0 A (400 V)	30	0.2~1.0	8×10^8	290~380
ECR-11	ECR	50	200 W	~70	4.0~6.0	1×10^{10}	60

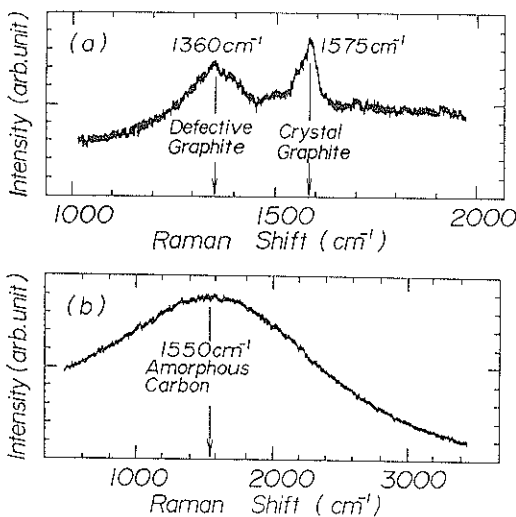


Fig. 2 Typical Raman spectra of carbon films produced by RF plasma method with power of 50W. (a) Pure methane gas at the pressure of 5.1×10^{-2} Pa. (b) Mixture gas of hydrogen and methane at the pressure of 1.3 Pa.

していることを示している。Fig. 2 (b)は水素とメタンの混合気体放電で作成した炭素膜のラマンスペクトルである。圧力は 1.3 Pa, メタン分圧 40% である。スペ

クトルは 1550 cm^{-1} にブロードなピークを有している。このピークはアモルファスカーボンに由来すると考えられているが、これは Weissmantel らにより “i-カーボン” と名づけられた炭素膜に類似している¹⁰⁾。“i-カーボン”は $1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークを有する炭素膜であるが、その構造は成分比の違いはあっても、黒鉛、ダイヤモンド、重合材 (polymer) などの混合物であると考えられている。本実験における高周波プラズマ CVD では、このアモルファスカーボン構造は基板温度が室温の場合に生成し、基板温度 200°C 以上では、Fig. 2 (a) のような黒鉛型構造が生成することが確認されている。

Fig. 3 (a), (b), (c), (d) にそれぞれ TEXTOR, Heliotron-E, ECR 放電, EBE で作成した炭素膜のラマンスペクトルを示す。炭素膜の構造はそれぞれ、TEXTOR と ECR 放電で作成した炭素膜に対してはアモルファスカーボンと黒鉛構造の混合状態、Heliotron-E ではアモルファスカーボン、EBE では黒鉛型構造となっている。TEXTOR と Heliotron-E とで作成した炭素膜の構造上の相違はおそらく壁温の違いが原因であろう。すなわち高周波放電による成膜と同様に基板温度が高温であるほど黒鉛化が進行するものと考えられる。一方、ECR 放電による炭素膜作成は基板温度は室温で

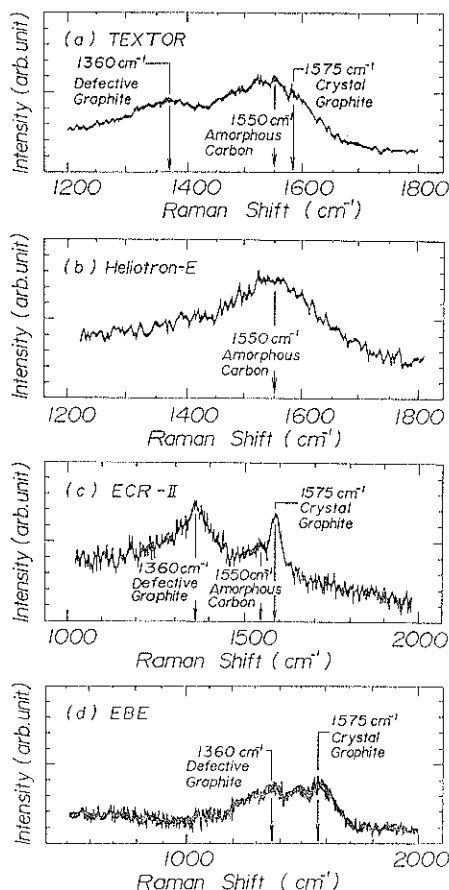


Fig. 3 Raman spectra of carbon films produced in various devices.

あり、またプラズマの空間電位も 60V 程度である。しかし、プラズマ中には原子状水素が多量にあることが報告されており¹¹⁾、この原子状水素は後述のように、メタン分子からの水素の引き抜き反応を促進し、膜の黒鉛化を進めたものと考えられる。

3.2 赤外分光

赤外分光は炭素原子の結合状態を調べる上でラマン分光と相補的に用いられている。プラズマ CVD 法で作成した炭素膜の赤外分光分析の典型的なスペクトルを Fig. 4(a), (b) に示す。Fig. 4(a) は黒鉛結晶構造を有する水素濃度 5at. % の炭素膜の赤外吸収スペクトルである。3000 cm^{-1} 付近に C-H の伸縮振動モードのみが検出される。一方、Fig. 4(b) はアモルファスカーボン構造で水素濃度 40at. % の炭素膜の赤外吸収スペクトルであるが、スペクトル中には C-H の他に 500~2000 cm^{-1} 付近に C=C, C≡C などの 2 重結合、3 重結合の伸縮振動および変角振動モードが検出されている。ECR 放電により作成した炭素膜のスペクトルは Fig. 4(b) と

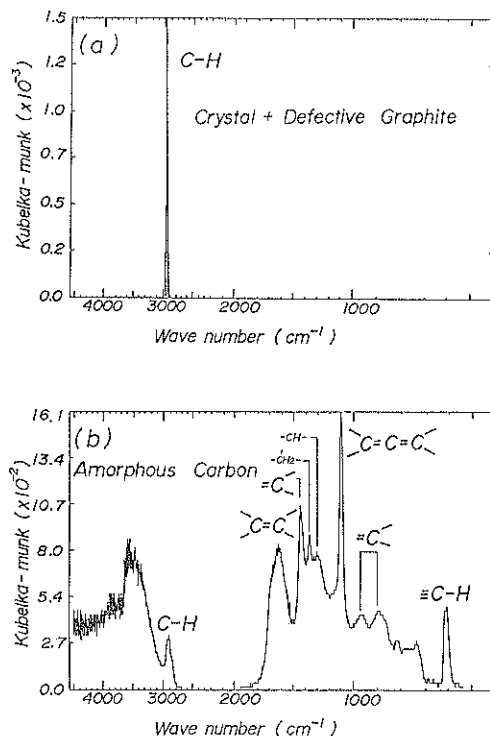


Fig. 4 Typical FT-IR spectra of carbon film produced by RF plasma. (a) crystal + defective graphite; (b) amorphous carbon.

同様なスペクトルが得られており、この結果から水素とメタンの混合放電で作成したアモルファスカーボン構造には 2 重結合、3 重結合が存在していると言える。メタン 100% の放電により作成した炭素膜中にはこのような不飽和結合が存在しなかったことから、これら不飽和結合は単にプラズマと基板との表面化学反応だけではなく、プラズマ中での水素とメタンの反応に起因するものと考えられる。

3.3 硬 度

硬度評価法にはビッカース (又はヌープ) 硬さ、ブリネル硬さ、ロックウェル硬さの他に特に黒鉛材料ではショア硬さなどが用いられている¹²⁾。ビッカース (ヌープ) 法とは、形状の決まったダイヤモンド (圧子) に一定時間荷重をかけたとき、その物体についたくぼみ (圧痕) と荷重から硬度を算出する方法である。圧子の形状によりビッカース、ヌープ法などに分けられる。作成条件の違いはあるが、重合材料 (ポリマー)、黒鉛、そしてダイヤモンドのビッカース硬度はそれぞれ ~30 kg/mm^2 , 30~2000 kg/mm^2 , 8000 kg/mm^2 以上と大きく異なる¹³⁾。炭素膜の硬度も作成方法の違いにより大きく硬度が変化する。Fig. 5 は放電圧力に対する炭素膜

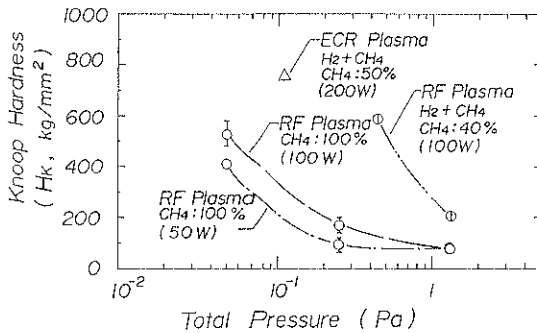


Fig. 5 Variation in microhardness of carbon films as a function of gas pressure.

のヌープ硬度の変化である。圧力の増加とともに硬度はメタン 100% 放電では 500 から 30 kg/mm² へ、水素とメタンの混合放電では 500 から 200 kg/mm² へと減少する。この硬度の変化は炭素膜の構造変化によるもので、黒鉛構造からアモルファスカーボン構造へ変化するのとともに硬度が減少したものである。また特に低圧放電においては放電用高周波出力を 50 W から 100 W に増加させると膜の硬度も増加する傾向がみられる。放電出力の増加という点で同様な実験結果が CH₄/CF₄ 混合気体の直流放電による炭素膜作成において得られている¹³⁾。低圧放電または高出力放電では一般にプラズマの空間電位が高く、基板に入射するイオンのエネルギーも高い。この高エネルギーイオン入射が膜の硬度を増加させたものと考えられる。ここで興味深いことは、膜生成時の圧力が等しくとも、水素とメタンの混合気体で作成した炭素膜の方が硬度が大ききことである。Table 1 に示したプラズマパラメータを比較すると、両者のプラズマの空間電位に大きな差がなくとも膜の硬度が異なる場合がある。従って、炭素膜の硬度は、単にプラズマ空間電位の違いによる基板入射イオンエネルギーの相違だけではなく、すなわち基板表面上の反応だけではなく、水素を混入したことで、プラズマ中で水素とメタンが反応した結果、変化するものと考えられる。

3.4 組成分析

Fig. 6(a), (b) はそれぞれ黒鉛構造炭素とアモルファスカーボンの AES 深さ方向組成分析の結果である。両者とも膜中に不純物は検出されていない。深さ方向分析においては 3 keV のアルゴンイオン (6.6 μA/cm²) を使用した。黒鉛状炭素膜のスputタエッチング速度は約 0.5 nm/min であるのに対し、アモルファスカーボンのそれは約 0.2 nm/min と半分程度である。一方、TEXTOR, Heliotron-E や ECR-II などで作成された膜のエッチング速度はそれぞれ 1.5, 0.5, 0.7 nm/min であった。膜中に不純物が存在しないことから、これら

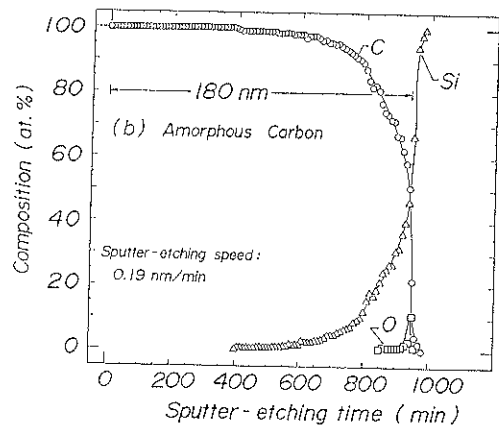
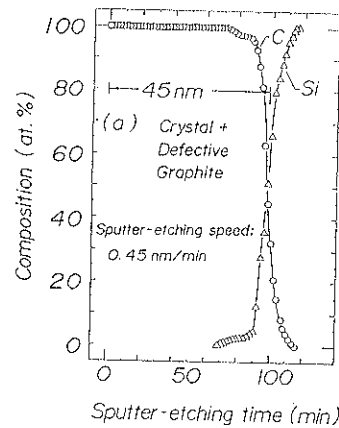


Fig. 6 Typical AES depth profile of a carbon film produced by RF plasma. (a) crystal + defective graphite; (b) amorphous carbon.

スパッタエッチング速度の違いの原因として膜の結晶構造、炭素の結合性の相違あるいは水素濃度の大小に起因するスパッタ率の違いによるものが考えられる。そこで、次に膜中水素濃度に関する評価が必要とされる。

3.5 水素濃度

赤外分光分析においては水素濃度の違いが炭素原子の結合状態や結晶構造に影響を及ぼすことを示した。イオンビームスパッタ法による炭素膜作成では水素濃度が 10~30% 程度増加すると電気抵抗が 10^{-4} ~ $10^3 \Omega\text{m}$ と 7 桁近く増加することが報告されている¹⁴⁾。この他、水素濃度の大小でイオンビームによる炭素膜のエロージョン速度が変化する場合がある。Fig. 7 はそれぞれ異なる作成条件の各種炭素膜の水素濃度とそれに対するアルゴンイオンエッチング速度の関係を示している。高周波プラズマ CVD 法で作成した炭素膜は水素濃度の減少とともにエッチング速度が増大している。図中に Heliotron-E (京都大学, 日本) や TEXTOR (KFA,

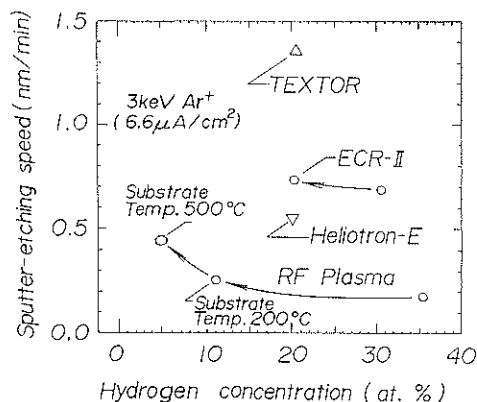


Fig. 7 Relation between hydrogen concentration and argon ion sputter-etching speed of carbon films produced by various plasmas.

西独)などの大型核融合実験装置内部で in-situ に作成した炭素膜と ECR プラズマ CVD (理研, 日本) で作成した炭素膜に関するデータも示した。これら炭素膜の水素濃度は各々 20% 程度であるが, それぞれイオンエッチング速度が異なっている。この理由の一つとして結晶構造の違いがあげられる。ラマン分光による結晶性分析から Heliotron-E, ECR プラズマ CVD, TEXTOR の順に黒鉛結晶化が進んでいることが確認されている。従って黒鉛結晶化の増加にともないエッチング速度が増加するといえる。

4. 考 察

各種分析を通し炭素膜の特性を調べた。ここで炭素膜形成過程におけるプラズマおよび基板の条件を整理してみる。

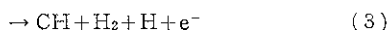
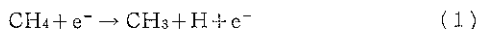
(1) 炭素膜の黒鉛化には 200°C 以上の基板加熱か, あるいはエネルギー 100 eV 以上の炭化水素イオン入射が必要である。

(2) 水素とメタンの混合気体放電により不飽和結合を内部に含有するアモルファスカーボンが生成する。この膜の水素濃度は 20~40% と高く, また硬度も 200~500 kg/mm² と比較的大きい。

以上の事実から各放電に対する各々の膜形成過程を考察した。

4.1 メタン (100%) 放電

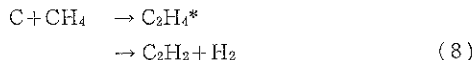
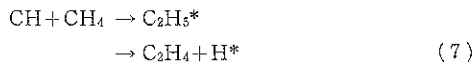
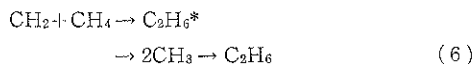
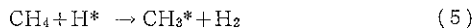
プラズマ中の電子によるメタンの直接分解反応として (1)~(4) が考えられる。



R. Gorden らのメタンの光分解および放射線分解の研究結果によると反応 (2), (3) が主反応で, (1) は重要ではないらしい¹⁵⁾。この反応の結果発生した CH₂, CH ラジカルや CH₂⁺, CH⁺ イオンが基板上で解離し炭素膜の黒鉛化が進むものと思われる。赤外分光分析ではこの C-H 結合が検出されたものと考えられる。

4.2 水素とメタンの混合気体放電 (メタン 40~50%)

低圧放電プラズマ中ではメタン (100%) 放電と同様にメタンの分解反応が支配的であるが, 1.3 Pa 以上の圧力では電子と分子の衝突頻度と分子同士, 特に水素とメタンの衝突頻度とがほぼ等しくなり, 反応 (5) のような原子状水素によるメタンからの水素の引き抜き反応の他, 重合化などの反応が生じている可能性が強い。平岡らの放電気体中のガスクロマトグラフの報告¹⁶⁾にもあるように, 特に反応 (2)~(4) で発生した CH₂, CH, C ラジカルはそれぞれが前駆体となりメタン分子と挿入反応を起こし, 反応 (6)~(8) によりエタン, エチレン, アセチレンなどをプラズマ中で生成する。これらが基板上に堆積して不飽和結合を有する炭素膜が形成されたものと考えられる。しかし, この不飽和結合も基板加熱などにより容易に分解し, 200°C 以上の温度下では C-C 結合が支配的な黒鉛構造へ変化するものと見なされる。



4.3 核融合炉実験装置への応用

核融合実験装置では特に高温プラズマ制御, および真空工学的観点から水素リサイクリングが小さく, かつ水素イオンによる損耗の小さな膜の内面被覆が必要とされている^{2,3)}。アモルファスカーボン膜は構造上, 結合性の上からも興味深い特性を有するが, 一般に水素濃度が 40% 程度と高いことや, 基板温度上昇, イオン照射にともない脱離する水素量が多いことなどもあって, 核融合炉に適しているとは言いがたい。黒鉛構造膜で低水濃度 (20% 以下) の炭素膜が有望であるが, ECR 放電による室温での炭素膜作成はその意味で最適であるといえる。

ここ 2~3 年の間に ECR 放電により作成した炭素膜からダイヤモンド構造を得る研究が各種分野で進められているが, このダイヤモンド構造を有する炭素膜を内壁に被覆することも可能であろう。

5. ま と め

炭素材料は従来バルク材料として位置付けられてきた。しかしながら現在では、制御された作成法と多面的な特性評価により、新しい機能を有する新材料として注目されている。本研究では各種分析機器を駆使し、多方面から炭素膜の特性評価を行い、プラズマの状態との関係を調べた。その結果、炭素膜の特性は主にプラズマ中での解離、重合反応と基板表面での分解、再結合反応に依存することがわかった。例えば、100 V 以上の空間電位をもつプラズマで炭素膜を作成した場合、炭素膜は黒鉛構造を有する。一方、水素とメタンの混合気体放電により炭素膜を作成すると、原子状水素が介在するメタンからの水素の引き抜き反応、あるいは重合反応などによりアモルファスカーボン炭素膜が得られることなどがあげられる。

核融合炉開発における内壁炭素膜被覆の研究は、現在これら多くの表面分析手段により、高精度の評価にもとづき進められていることを付記する。

謝 辞

本研究を行うにあたり京都大学ヘリオトロン核融合研究センターの本島修教授、そして東洋大学工学部の坂本雄一教授には理化学研究所主任研究員の時から有益な御助言、御協力をいただいた。ここに謹んで謝意を表する。本研究は文部省科研費“核融合特別研究”の一環として行われた。

文 献

- 1) “改訂炭素材料入門” (炭素材料学会, 1984).
- 2) J. Winter: J. Nucl. Mater. **145-147**, 131 (1987).
- 3) N. Noda, Y. Hori, K. Akaishi, A. Miyahara, H. Amemiya, S. Ishibe, H. Oyama, Y. Sakamoto, T. Satake, M. Hashiba, H. Minagawa, T. Yamashina, J. Winter, T. Banno, H. G. Esser, P. Wienhold and F. Waelbrock: J. Nucl. Mater. **145-147**, 55 (1987).
- 4) N. Noda, T. Mizuuchi, K. Akaishi, O. Motojima, A. Iiyoshi, K. Uo, H. Minagawa, T. Hino, T. Yamashina, S. Kato, H. Oyama, H. Amemiya, Y. Ishibe, K. Okazaki, Y. Sakamoto, S. Amemiya, H. Toyoda, S. Yoshida, H. Sugai and Heliotron group, to be published in J. Nucl. Mater.
- 5) H. Minagawa, T. Hino, T. Yamashina, M. Watanabe, N. Noda, T. Mizuuchi, O. Motojima, A. Iiyoshi and K. Uo, to be published in J. Nucl. Mater.
- 6) Y. Sakamoto, H. Amemiya, Y. Ishibe, S. Kato, K. Okazaki, H. Oyama, K. Yano, K. Akaishi, N. Noda, T. Masuda, Y. Turita, S. Amemiya, H. Minagawa, T. Hino, T. Yamashina and S. Matsumoto: J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 2297 (1987).
- 7) H. Minagawa, T. Hino, T. Yamashina, H. Amemiya, Y. Ishibe, S. Kato, K. Okazaki, H. Oyama, Y. Sakamoto and K. Yano: J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 2293 (1987).
- 8) H. Minagawa, T. Hino and T. Yamashina: Proc. of Int. Conf. of Plasma Chemistry 1987, Aug (Tokyo).
- 9) Y. Sakamoto: Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research **81**, 45 (1987).
- 10) C. Weissmantel, G. Reisse, J. Erler, F. Bewilogu, V. Ebersbach and C. Schmidt: Thin Solid Films **63**, 315 (1979).
- 11) T. Tuinstra and J. L. Koenig: J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970).
- 12) “核融合炉第一壁としての黒鉛共通材料の総合的特性評価” 昭和 61 年度文部省科学研究費“核融合特別研究”第 1 班“炉内材料研究”研究成果報告書, 研究代表者 山科俊郎.
- 13) 柳原健児, 木村光夫, 沼田公志, 茶碗谷仁, 堤健児, 土井秀之: 表面 **26**, 197 (1988).
- 14) D. B. Kerwin, I. L. Spain, R. S. Robinson, B. Daundin, M. Dubus and J. Fontenille: Thin Solid Films **148**, 311 (1987).
- 15) R. Gorden, Jr. and P. Ausloos: J. Chem. Phys. **46**, 4823 (1967).
- 16) 平岡賢三, 青山清文, 森瀬和也: 表面処理研究 **2**, 11 (1983).