

# 福岡工業大学 学術機関リポジトリ

## 高周波CH<sub>4</sub>-ArプラズマCVDによるダイヤモンド状炭素薄膜の生成

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 福岡工業大学 公開日: 2021-03-02 キーワード: deposition, PCVD, DLC film 作成者: 工藤, 孝一 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11478/00001682">http://hdl.handle.net/11478/00001682</a>

# 高周波 CH<sub>4</sub>-Ar プラズマ CVD によるダイヤモンド状炭素薄膜の生成

工 藤 孝 一 (電気工学科)

## Deposition of Diamond-like Carbon Films from CH<sub>4</sub>-Ar Plasma CVD using rf Discharge

Kouichi KUDO (Department of Electrical Engineering)

### Abstract

For technological applications of a diamond film, smoothness of its surface is necessary. In general diamond film which was prepared by plasma chemical vapor deposition was composed of diamond multi-particles. O. Matsumoto reported that the diamond like film deposited from the CH<sub>4</sub>-Ar plasma appeared mica-like and did not contain diamond-like particles. The morphology of this mica-like film deposition was caused by a effect of dilution gas.

Diamond-like carbon was deposited from CH<sub>4</sub>-Ar plasma using rf discharge. It was identified by the X-ray diffraction analysis that the deposit was amorphous. The optical energy gap of the deposit which was prepared at rf power 50 [W], pressure 0.5 [Torr], substrate temperature 150 [°C] was 2.8 [eV]. The resistivity of the deposit was  $\sim 10^7$  [ $\Omega$ -cm]. The surface of the deposit was smooth less than few nano-meter.

Key words: deposition, PCVD, DLC film

### 1. はじめに

ダイヤモンドは機械的に優れた性質を有するとともに、電気的にも絶縁抵抗が大きい、熱伝導率が高い、不純物を加えると半導体となることなど優れた性質を有し、新材料としての可能性が注目されている。ダイヤモンドの人工合成法としては、高压合成法と気相成長法があるが、電気材料としての合成法は気相成長法が優れている。気相成長法に使用される原料ガスは、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub> や多種の炭化水素、アルコール類が用いられている。これらの原料ガスを水素などの希釈ガスと混合して気相成長は行われる。松本氏等<sup>1)</sup>の実験によると、水素を希釈ガスに用いると堆積される薄膜

はアモルファス中にダイヤモンド状粒子が含まれた状態になるが、アルゴンを希釈ガスとして用いるとダイヤモンド状粒子は含まずマイカ状になることが確かめられた。最近の実験においては希釈ガスとして水素が使用されることが多いようであるが、この場合薄膜は多結晶状<sup>2),3)</sup>となり表面の平滑性は良くない。ダイヤモンドを工業的に利用する場合、薄膜表面の平滑性は重要な要素になると考えられる。そこで、本研究ではマイカ状の薄膜が得られたアルゴンを希釈ガスとして用いて PCVD による薄膜生成を行い、得られた薄膜の特性を調べ、その性質を明らかにしたので報告する。

### 2. 実験装置と実験方法

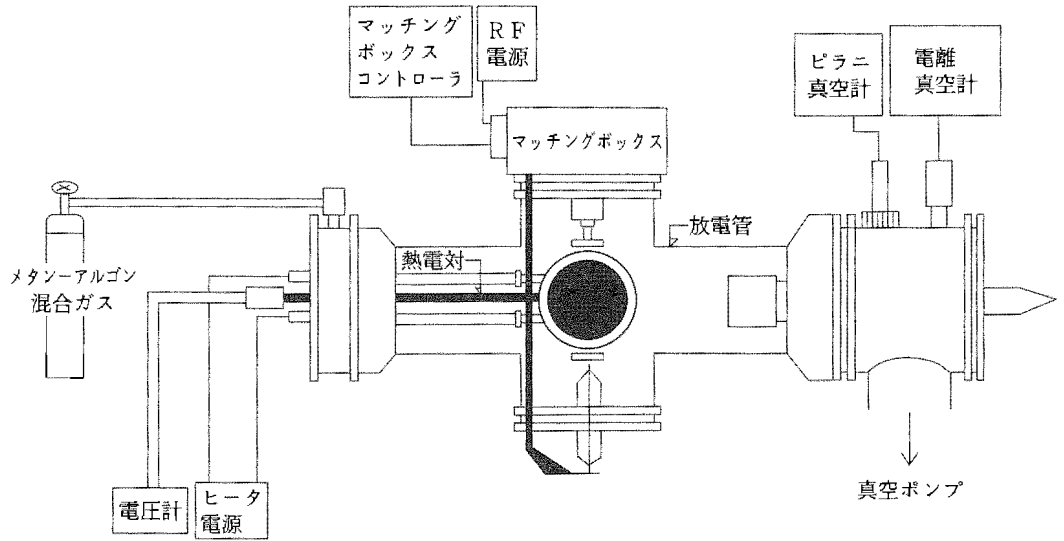


図1 実験装置図

装置の概略図である。真空容器は内径87mmのバイレックス十字管でロータリポンプと油拡散ポンプにより  $10^{-5}$  Torr まで排気可能である。プラズマ発生用電源は13.75MHzの高周波電源で最大出力は250Wである。堆積基板としては透過率測定用として石英ガラスおよび体積抵抗率測定用としてステンレス板を用いた。基板はフラットヒータを用いて加熱し、室温から450°Cまで変化させた。原料ガスは CH<sub>4</sub> (5%) で希釈ガスは Ar (95%) である。堆積時の気圧は 0.05Torr とし微調整バルブによりガスを流しながら調整した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 膜 厚

図2は多重反射干渉計を用いて測定した、石英ガラス基板に堆積した薄膜の膜厚の基板温度に対する変化を示す。図より明らかなように基板温度を上昇させると膜厚は減少し、室温では 110nm となり450°Cでは 15nm となった。なお、本実験の範囲内では粒状の結晶はみられず、多重反射干渉縞で観察可能な範囲内(数 nm)で、薄膜の表面は滑らかであった。ステンレス基板に堆積した薄膜の厚さは触針式膜厚計で測定を行ったが十分な精度が得られなかったので、体積抵抗率測定を行う際には同一堆積条件でのガラス基板の膜厚を用いた。

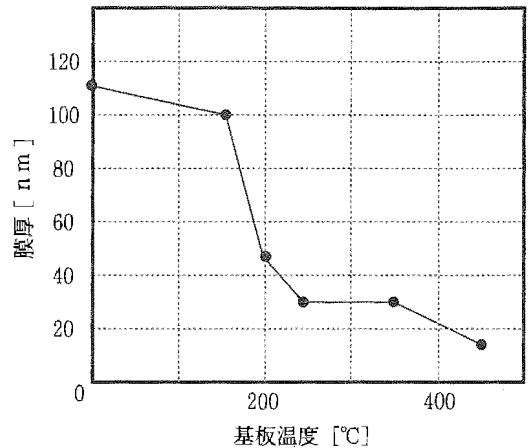


図2 基板温度—膜厚特性

#### 3.2 薄膜の光学測定

図3は紫外可視分光測定の結果の1例を示す。図3—(a)は基板温度150°C、膜厚 100.1nm のときの透過率測定の結果である。図中Aは基板に用いた石英ガラスの透過率を示し、Bは薄膜が堆積した部分の透過率を示す。図より可視領域の透過率は高く、紫外領域に入ってもいくらかの透過が確認できる。とくに波長200nm付近における透過率の減少が緩やかになっておりダイヤモンドの吸収端 225nm を越えて透過が認められることは注目に値すると考える。図3—(b)は基板温度が350°C、膜厚 28nm のときの透過率の測定

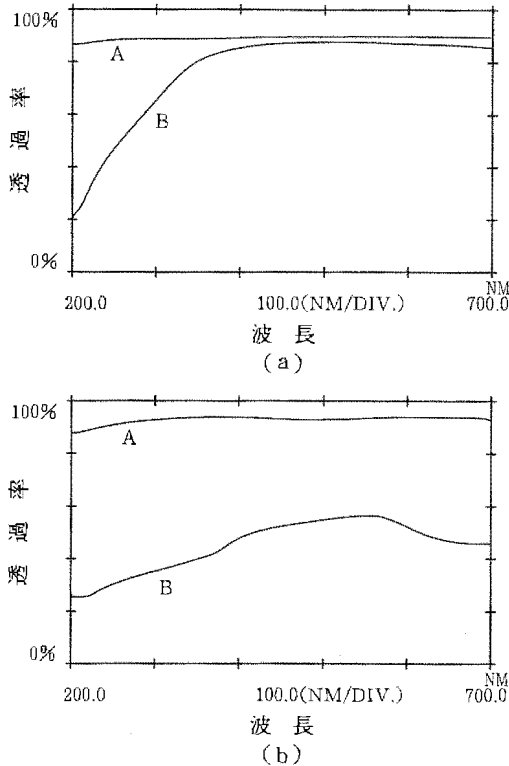


図3 波長—透過率特性 (a) 基板温度150°C (b) 基板温度350°C

結果である。可視光から紫外にいたるまで透過率が低くなっていることがわかる。図3—(a)に比較して図3—(b)の紫外部分の透過率が高く見えるのは膜厚が薄いためである。図4は吸収係数の波長特性を基板温度をパラメータとして示す。基板温度が上昇すると吸収係数が大きくなり、とくに可視光の部分でその増加の割合が大きくなっている。この吸収係数を用いて光学的能量ギャップを求めると表1のようになり、基板温度が低い室温と150°Cのときは2.7eV、2.8eVと高い値を示した。基板温度上昇とともに光学的能量ギャップは著しく減少した。なお、基板温度が350°Cおよび450°Cのときはエネルギーギャップの値を得ることができなかった。

### 3.3 体積抵抗率測定

図5は体積抵抗率測定の回路図である。表面抵抗による誤差を除去するために保護電極を用い確実に接地した。また、主電極、保護電極ともに試料との接触を確実にするために薄膜の表面には金属膜の蒸着を行っ

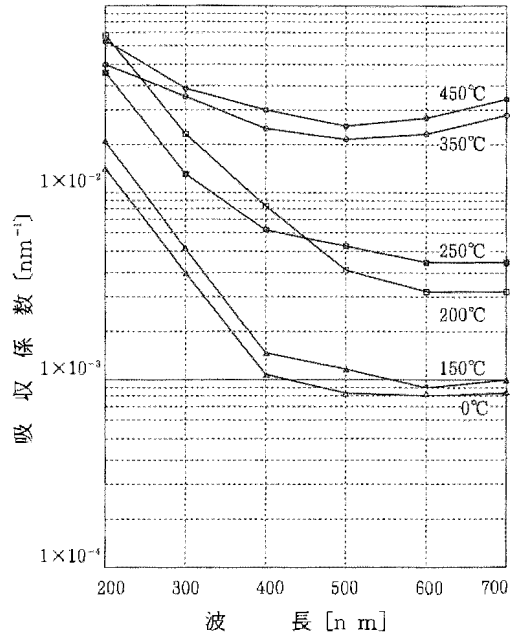


図4 波長—吸収係数特性 パラメータは基板温度

表1 光学的能量ギャップの測定値

基板温度	0°C	150°C	200°C	250°C	350°C
光学的能量ギャップ	2.7eV	2.8eV	1.3eV	0.9eV	—

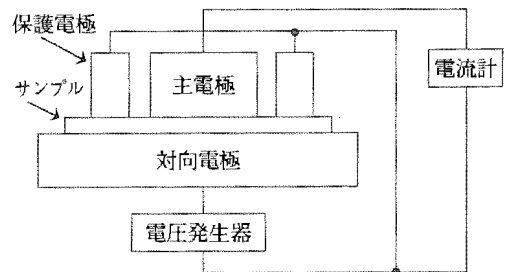


図5 体積抵抗率測定回路

た。

図6は基板温度変化に対する薄膜の体積抵抗率変化を示す。実験条件は気圧0.05Torr 高周波電力50W堆積時間2時間である。図6より明らかなように体積抵抗率は基板温度が室温から450°Cへ上昇すると約4倍に増加することがわかった。体積抵抗率の大きさは

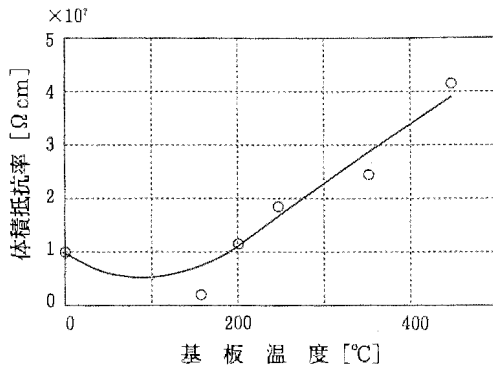


図6 基板温度—体積抵抗率特性

10<sup>7</sup> Ω-cmのオーダーであり、典型的なダイヤモンドの体積抵抗率10<sup>16</sup> Ω-cmに比較すると著しく小さかった。

### 3.4 X線回折測定

本実験で得られた薄膜の結晶性を調べるためにX線回折測定を行った。ただし、試料は2時間の堆積では量が不足したので、繰り返し実験を行った際に基板近くの放電管壁に堆積したものをを用いた。図7はその測定結果を示す。回折角の広い範囲にわたって回折X線のピークは得られず、ハロー状の回折信号となった。このような回折図形はアモルファスな固体物質であることを示している。

以上光学測定、X線回折測定の結果より、光学的エネルギーギャップはかなり大きく、紫外線領域まで透

過率は大きい、ダイヤモンド結晶が含まれるデータは得られず、薄膜はアモルファス状のダイヤモンド状炭素薄膜(DLC膜)であることが推定できる。DLC膜であるために体積抵抗率も小さいものと考えられる。得られた薄膜の表面は平滑であり、この特徴は堆積法を工夫することにより平滑な表面を持つダイヤモンド薄膜生成法開発に応用できるのではないかと考えている。

### 4. まとめ

アルゴンガスを希釈ガスとし高周波電源を用いると平滑な表面を有するDLC膜が得られることが確認できた。得られたDLC膜は基板温度が低いときは光学エネルギーギャップが2.8eVに達した。体積抵抗率は低く10<sup>7</sup> Ω-cm程度であったが基板温度上昇とともに増加することが確認された。またDLC膜はハロー状のX線回折を示し、アモルファス状であることが明らかになった。

松本氏等の結果では電子線回折によりダイヤモンド結晶性が確認されており、本実験結果とは異なる。実験条件の違いは、松本氏等は電源としてマイクロ波を用いていることおよび基板温度が800°Cであることがあげられるがこれらの実験条件の違いによる堆積状態への影響についての説明は今後の課題である。

本研究にあたり、93年度卒業研究生諸君(伊崎弘一、上杉秀一、北重治、綾部貴規、石橋由巨、佐藤英典、

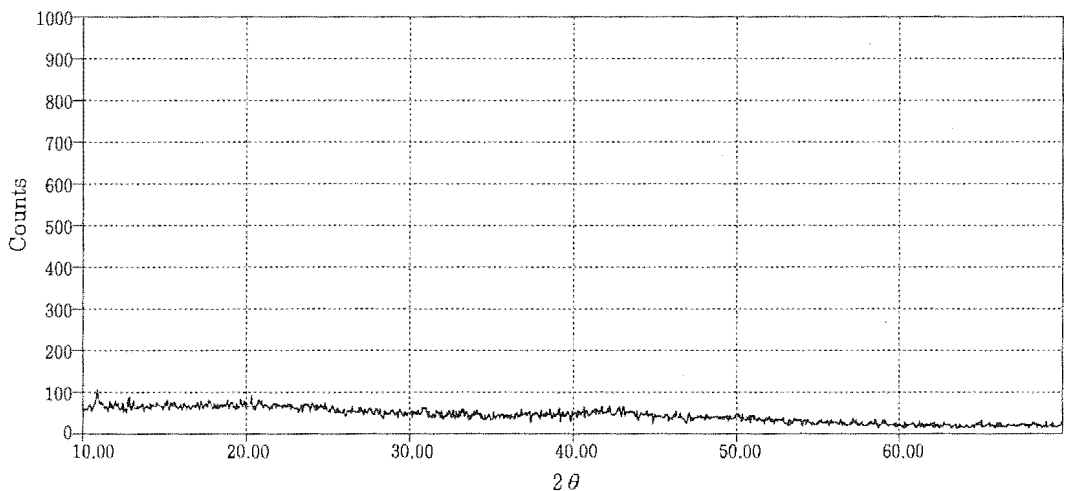


図7 X線回折特性 (管球: Co ターゲット)

清水政俊, 立石浩一, 西田朋喜) の多大な助力をうけたことを感謝する。

参 考 文 献

1) O. Matsumoto et al.: Thin Soloid Films 128

(1985) p. 341.

2) S. Yugo et al.: Appl. Phys. Lett. 58 [10] (1991) p. 1036.

3) P. N. Barnes et al.: Appl. Phys. Lett. 62 [1] (1993) p. 37.