



Title	a-C:H薄膜のプラズマ処理による構造変化
Author(s)	勢理客, 勝則; 山下, 秀和; 比嘉, 晃; 渡久地, 實
Citation	琉球大学工学部紀要(58): 99-103
Issue Date	1999-09
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/14427">http://hdl.handle.net/20.500.12000/14427</a>
Rights	

## a-C:H 薄膜のプラズマ処理による構造変化

勢理客 勝則\* 山下 秀和\*\* 比嘉 晃\*\*\* 渡久地 實\*\*\*

Structural Changes of Hydrogenated Amorphous Carbon Thin Films  
by Plasma Treatment

Katsunori SERIKYAKU\*, Hidekazu YAMASITA\*\*, Akira HIGA\*\*\* and Minoru TOGUCHI\*\*\*

## Abstract

This paper is described about structural changes of hydrogenated amorphous carbon films (a-C:H) exposed by inductively coupled hydrogen plasma. The a-C:H films were prepared by magnetron sputtering using VHF plasma. Structure and optical gap of the plasma exposed films were investigated by infrared (IR) absorption and UV/Visual (VIS) absorption. From IR measurements, it is found that hydrogen concentration in the films decreased with increasing exposed time. The number of  $sp^3$ -CH<sub>3</sub> and  $sp^2$ -CH bonds in the films decreased as compared with  $sp^3$ -CH,  $sp^3$ -CH<sub>2</sub> in the films by hydrogen plasma treatment. The optical gap decreased with the bonding hydrogen concentration.

**Key Words:** hydrogenated amorphous carbon, inductively coupled plasma (ICP), infrared (IR), UV/Visual (VIS).

## 1. まえがき

水素化アモルファス炭素(Hydrogenated amorphous carbon : a-C:H)薄膜は、炭素を構造の主成分とし、その未結合手に水素が結合したアモルファス構造を有する物質である。a-C:H 薄膜は、高硬度、高電気抵抗率、高熱伝導率、表面平滑性に優れる、化学的に不活性などの特長を有する材料であり、一般にダイヤモンドライクカーボン(Diamond-like carbon : DLC)とも呼ばれている。これらの特長を利用して、IC 基板のヒートシンク膜[1]、超伝導体の保護膜、心臓血管の手術に用いる医療用インプラントや人工弁[2]などの応用が期待されている。また、窒素をドーパしたアモルファ

スカーボン薄膜からは低電界による電子放出が報告されており、低電子親和力[3]を利用した電界放出ディスプレイ[4]、真空マイクロエレクトロニクスなど[5-7]の実現へ向け研究がなされている。

我々は、これまでにスパッタリング法により a-C:H 薄膜を作製し、作製時の水素分圧が膜成長速度や結合水素濃度に影響を与えることを報告している[8]。また膜中の結合水素濃度は、電気的物性、光学的特性と相関があり、a-C:H 薄膜の物性を制御するのに非常に重要である。

本研究では、作製された a-C:H 薄膜をプラズマ処理することによって、薄膜の組成や構造を変化させ、物性制御への可能性を探った。プラズマに着目した理由は、温度的には低温でありながら、励起原子やイオンが非常に活性で反応性に富むので、プラズマ処理によって薄膜表面あるいは内部での解離、再結合などの再反応が期待できるためである。また、様々な原料ガスが分解可能であり、励起原子の特性を活かしたプラズマ処理が可能となる。このプラズマ処理による薄膜の改質について、赤外吸光分析、紫外可視吸光分析によって膜構造、光学ギャップの変化を調べた。

受理：1999年6月7日

第46回応用物理学関係連合講演会にて発表

\*大学院理工学研究科電気電子工学専攻

(Graduate Student, Dept. of Electrical and Electronic Engineering)

\*\*三菱重工業株式会社

(Mitsubishi Heavy Industries Co.)

\*\*\*工学部電気電子工学科

(Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Fac. of Eng.)

## 2. 実験方法および評価方法

### 2-1. 薄膜作製法[8]

a-C:H 薄膜は反応性マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した。Fig. 1 にスパッタリング装置の概略図を示す。真空槽内は陰極と陽極による平行平板型の2極構造となっている。真空槽内は真空ポンプ(油回転ポンプ, ターボ分子ポンプ)を用いており,  $10^{-5}$  Pa程度の真空度まで到達する。陰極にはターゲットとして, 直径4 inch (=101.3 mm), 純度99.99%のグラファイトディスクを設置している。対向する陽極には, ターゲットの直上に基板ホルダーを設置し, 極板間距離は50 mmとした。電源には60 MHzの高周波電源を使用した。高周波電源と電極との間には, インピーダンス整合を図るために整合回路を設置している。スパッタガスには水素( $H_2$ )とヘリウム( $He$ )を用い, 流量計を介して所定の流量に設定し, 混合ガスとして槽内へ導入する。基板にはシリコンおよび石英ガラスを用いている。Table I に主な成膜条件を示す。

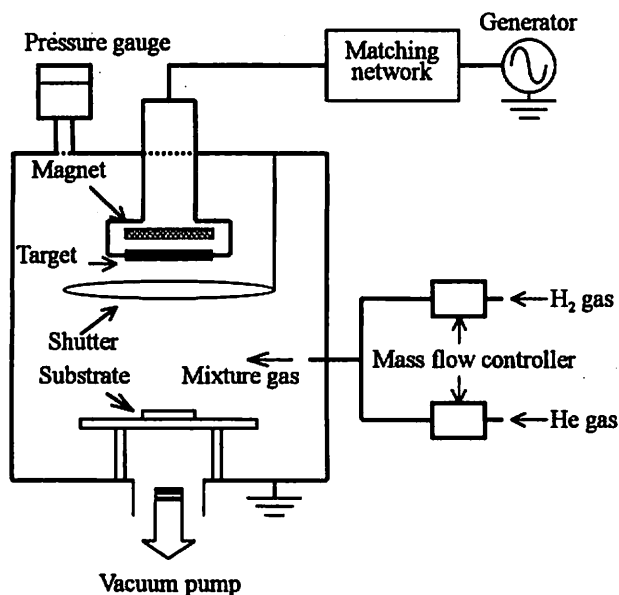


Fig. 1. Schematic diagram of the sputtering system.

Table I. Films deposition conditions.

Target [purity]	Graphite 99.99 %
Sputtering gas	$H_2+He$
Total gas flow rate [sccm]	40
Total gas pressure [Pa]	50
Hydrogen partial pressure $p_H$ [Pa]	0-0.7
Power [W]	300
Frequency [MHz]	60
Substrate	n-type Si, Fused silica
Target - Substrate distance [mm]	50
Sputtering time [h]	4

### 2-2. プラズマ処理法

プラズマ処理のためのプラズマは, 誘導結合型プラズマ(Inductively Coupled Plasma : ICP)を利用して行った。ICPはガラス製放電管の外部にコイルを巻きつけ, コイルに高周波電流を流し, 磁束の時間変化により生ずる誘導電界によりプラズマを保持する方式である。プラズマ処理装置の概略図を Fig. 2 に, 処理条件を Table II に示す。

このプラズマ処理法は, 無極放電による処理法のため, 純粋にプラズマのみによる効果が得られる。したがって, 種々の試料の改質が期待できる。試料は石英管内で発生したプラズマの中央部に位置し, 常に同条件内で処理を行った。基板温度は300℃とした。これは基板の温度が室温(約25℃)と低い場合には, 水素ラジカルによる再反応が生じにくいので, 基板側の温

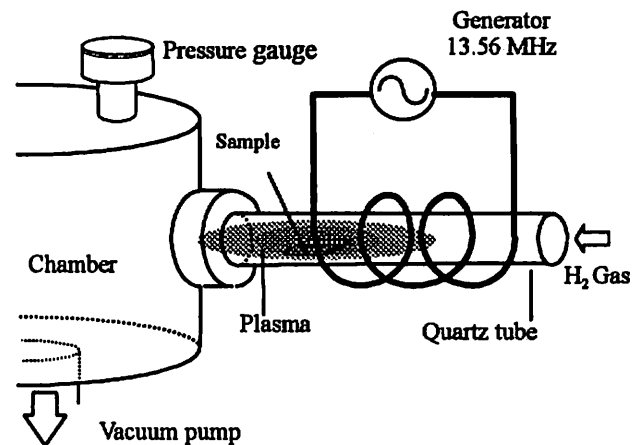


Fig. 2. Schematic diagram of the inductively coupled plasma (ICP) treatment system.

Table II. ICP treatment conditions.

Plasma gas	$H_2$
Gas flow rate [sccm]	3.0
Total pressure [Pa]	13.3
rf Power [W]	100
Frequency [MHz]	13.56
Substrate temperature [°C]	300
Process time [min]	5(5), 10(15), 15(30), 30(60), 30(90)
	( ): Total process time

度を上げて膜中の  $CH_n$  ( $n=1,2,3$ ) 結合の再結合を促進させるためである。基板温度を300℃に設定したのは, 通常の実験時の基板温度が約200℃であるので, その温度よりも高くしたいこと, また, これまでの熱処理の実験において基板温度が400℃以上になると, 水素の離脱が盛んになり, 膜構造が変化することがわ

かっているためである。したがって、基板温度は  $\text{CH}_n$  ( $n=1,2,3$ ) 結合の再結合を促進させ、且つ熱による膜構造変化を抑えられる中間の値  $300\text{ }^\circ\text{C}$  に設定した。

### 2-3. a-C:H 薄膜の評価法

本研究で作製した a-C:H 薄膜は、主成分である  $\text{CH}_n$  ( $n=1,2,3$ ) の吸収帯が赤外領域  $3200\text{ cm}^{-1}\sim 2700\text{ cm}^{-1}$  にあるため、赤外吸収係数スペクトルから膜構造変化を調べた。具体的には膜中の結合水素濃度を求め、さらに、 $\text{CH}_n$  ( $n=1,2,3$ ) 吸収帯にある複数の振動モードの変化を評価した。また、紫外可視分光光度計による光学ギャップの評価を行い、膜中の結合水素濃度との関係について調べた。

## 3. プラズマ処理による a-C:H 薄膜の構造変化と物性

### 3-1. プラズマ処理前の膜構造

Fig. 3 に膜成長速度の水素分圧依存性を示す。薄膜形成は全ガス圧  $50\text{ Pa}$  に対して水素分圧約  $0\sim 2\%$  の非常に狭い範囲 ( $0\sim 1\text{ Pa}$ ) で成膜され、膜成長速度 (Growth rate:  $R_g$ ) は  $0.2\text{ Pa}$  付近で最大値を示す。低水素分圧側では水素ガスの添加によってターゲットの化学スパッタの効果が高まるため、膜成長速度は高くなる。しか

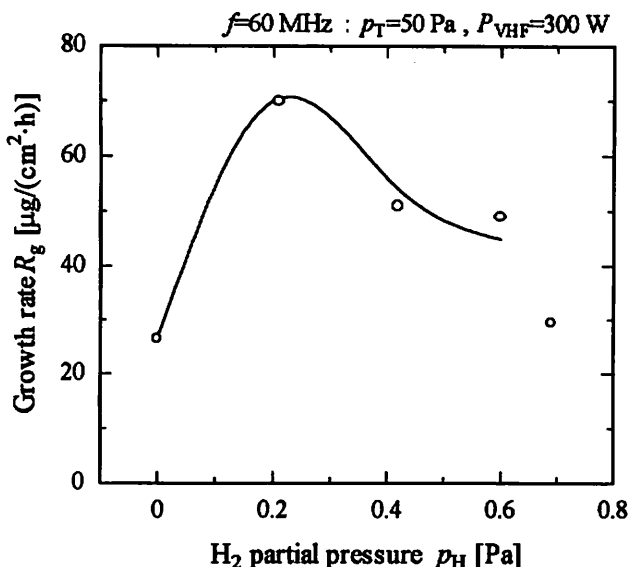


Fig. 3. Growth rate of the a-C:H films as a function of hydrogen partial pressure.

し、さらに水素ガス圧を高くすると、膜の成長を促進するよりも、水素による薄膜のエッチング作用が優位になるため、膜成長速度は低下する。結果として、適当な水素分圧で膜成長速度に最大値を持つと考えられる。本実験条件においては水素分圧  $p_H=0.2\text{ Pa}$  付近が

それにあたるものと考えられる。このように薄膜の形成は、成膜時の水素分圧に強く依存するが、後述するように形成された薄膜の構造についても違いが見られる。

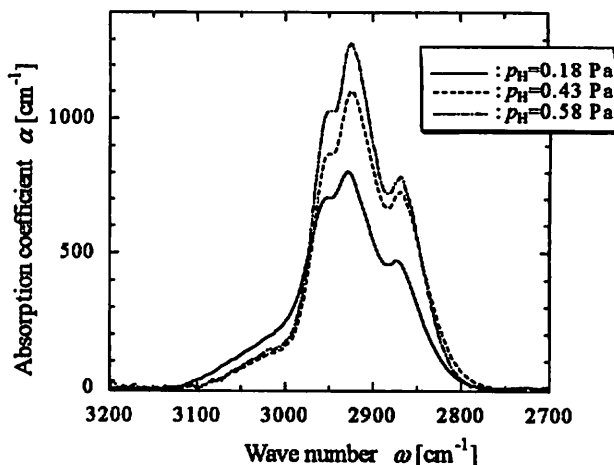


Fig. 4. IR absorption coefficient spectra in the C-H stretching region of the a-C:H films.

Fig. 4 に作製した薄膜の CH 伸縮振動領域における赤外吸収係数スペクトルを示す。図から、吸収強度およびスペクトルの形状が異なることがわかる。吸収強度の増加は、膜中結合水素濃度の増加を示し、またスペクトルの形状の変化は、CH の結合形態の違いを表している。したがって、Fig. 4 の吸収強度の変化から  $0.2\sim 0.7\text{ Pa}$  の水素分圧範囲において、水素分圧の増大と共に膜中の結合水素濃度が増加し、また炭素原子と結合している水素原子の結合状態、すなわち膜の構造が異なっていることがわかる。

### 3-2 プラズマ処理による膜構造変化

Fig. 5 に膜中の結合水素濃度に比例する積分強度の照射時間変化を示す。いずれの水素分圧で作製された試料も水素プラズマ処理によって膜中の結合水素濃度が減少していることがわかる。これは水素プラズマ照射による膜構造の変化を示唆している。膜中 CH 結合の解離が一因として、膜中の結合水素濃度は減少したものと考えられる。そこで  $\text{CH}_n$  結合の相対的な量を比較するため、吸光度の最大値を 1 として規格化した赤外吸収係数スペクトルの照射時間依存性を Fig. 6(a)~(c) に示す。(a)が  $p_H=0.18\text{ Pa}$ 、(b)が  $p_H=0.43\text{ Pa}$ 、(c)が  $p_H=0.53\text{ Pa}$  である。照射時間と共に、(a)~(c)におけるスペクトルの形状に変化が見られた。(b)、(c)においては、膜中の  $\text{sp}^3\text{-CH}$ 、 $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  結合に比較して  $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ 、 $\text{sp}^2\text{-CH}$  結合による吸光度の相対的な減少が見られた。

これより、高次の結合が多い膜ほど構造変化が顕著であることがわかった。

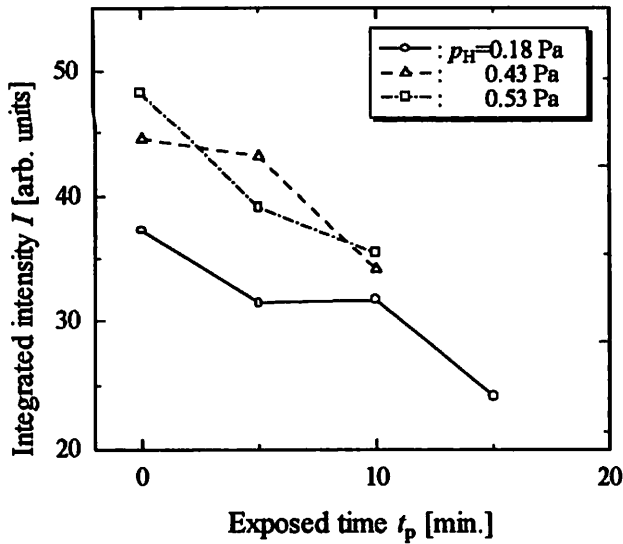


Fig. 5. Integrated intensity of the a-C:H films as a function of exposed time.

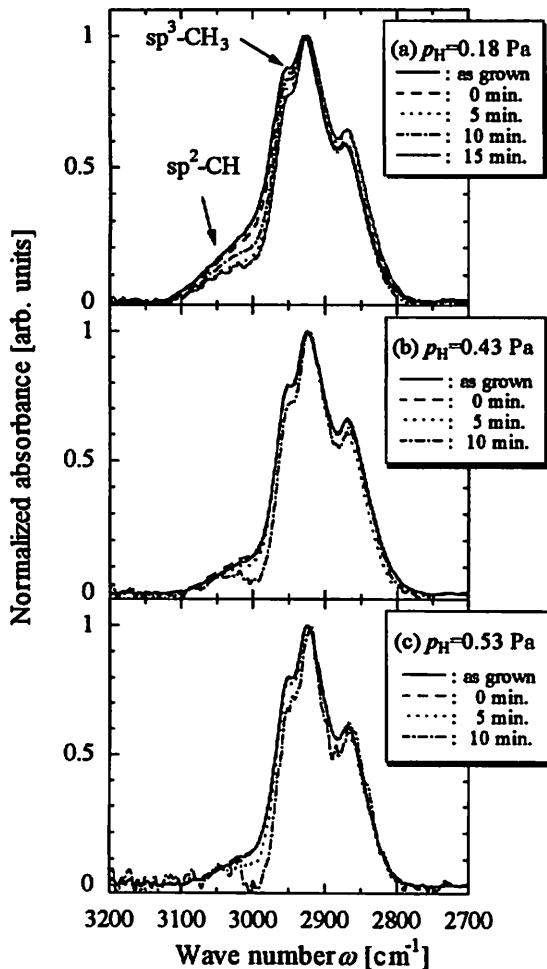


Fig. 6. Normalized IR absorbance spectra in the C-H stretching region of the a-C:H films for hydrogen plasma treatment times.

### 3-3. プラズマ処理による光学ギャップの変化

Fig. 7 に a-C:H 薄膜を水素プラズマ処理したときの光学ギャップの照射時間依存性を示す。この図より、照射時間の経過につれて、光学ギャップが減少していることがわかる。120 分後には、照射前に比較して 6.37%~11.38%減少している。このプラズマ処理による光学ギャップの減少は、Fig. 5 に示したように、プラズマ処理による膜中の結合水素濃度の減少によるものと考えられる。すなわち、膜中の結合水素濃度の減少より、炭素のダングリングボンドを補償していた水素が膜から脱離し、それによる局在準位の増加が光学ギャップの減少を引き起こすものと考えられる。光学ギャップは、グラファイト的結合である  $sp^2$  結合の存在によっても減少を示すが、本実験においてはそのような傾向は見られず、光学ギャップは主に膜中の結合水素濃度に依存するものと考えられる。

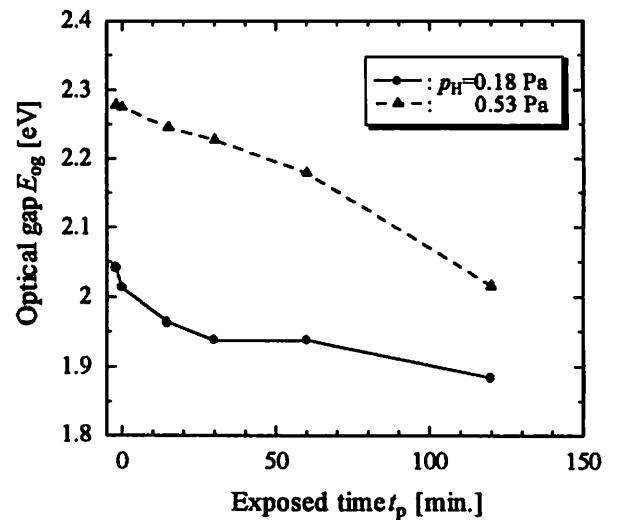


Fig. 7. Optical gap of the a-C:H films as a function of exposed time.

### 4. まとめ

本研究では、スパッタリング法で作製された a-C:H 薄膜のプラズマ処理による膜の構造および物性について調べた。基板温度 300 °C で水素プラズマ処理を行うと、a-C:H 薄膜の膜中の結合水素濃度が減少し、 $sp^3$ -CH、 $sp^3$ -CH<sub>2</sub> に比較して  $sp^2$ -CH、 $sp^3$ -CH<sub>3</sub> の相対的に減少することがわかった。また、それに伴って光学ギャップも減少する傾向を示すことがわかった。

## 謝辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金 (No.10650314) の援助を得て行った。

## 参考文献

- [1] Ganapathi, S. Giles, and Rama Rao: *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) pp. 993-995.
- [2] P. Niedzielski: *Diamond and Related Materials* **6** (1997) pp. 721-724.
- [3] B.S. Satyajarayama, A Hart, W.I. Miline, J. Robertson: *Diamond and Related Materials* **7** (1998) pp. 656-659.
- [4] O. Gröning, O. M. Kúttel, P. Gröning, and L. Schlapbach: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) pp. 2253-2255.
- [5] Rusil, J. Robertson, G A.J. Amaratunga: *Diamond and Related Materials* **6** (1997) pp. 700-703.
- [6] Eung Joon Chi, Jae Yeob Shim, and Hong Koo Baik, Sung Man Lee: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) pp. 324-326.
- [7] J. Robertson, M.J.Rutter: *Diamond and Related Materials* **7** (1998) pp. 620-625.
- [8] Minoru Toguchi, Akira Higa, Takaharu Shima and Masaki Miyazato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) pp. 747-750.