プラズマパルス堆積法による酸素含有硬質炭素薄膜の形成

山田秀雄・辻 理*

栃木県南工業指導所, 327-0847 栃木県佐野市天神町 950

*(株)サムコインターナショナル研究所, 612-8443 京都市伏見区竹田藁屋町 36

Oxygen Containing Hard Amorphous Carbon Thin Films by Plasma Pulsed Deposition Method

Hideo YAMADA and Osamu TSUJI*

Kennan Industrial Research Institute of Tochigi Prefecture, 950, Tenjin-cho, Sano-shi, Tochigi 327-0847

*Samco International Inc., 36, Takeda Waraya-cho, Fushimi-ku, Kyoto-shi 612-8443

Hard amorphous carbon thin films containing small amounts of oxygen were deposited by the radio frequency (13.56 MHz) self-bias method, using isopropanol as a starting material. The effect of the deposition temperature and the behavior of oxygen atoms during the film depositions were investigated in detail with controlling the deposition temperature by the plasma pulsed deposition technique. As a result, the deposition rates decreased by about 50% as compared with the diamond-like carbon film depositions from isobutane, because deoxygenation reactions from the films actively progressed. The effect of the deposition temperature was almost similar to that found in the diamond-like carbon film depositions but, an increase in the film density and a decrease of the film surface micro-roughness were recognized. The deposited films were considered to consist of a three-dimensional network structure of carbon chains, within which carbonyl structures and graphite-like carbon clusters were intermixed. Furthermore, as the film formation ability of the applied deposition method in this study was exceedingly high, C=C=O structures in the deposited films were observed by FT-IR spectroscopy, which was considered to be the precursors for the deoxygenation reactions from the films.

[Received September 24, 1998; Accepted December 3, 1998]

Key-words: Hard amorphous carbon thin film, Diamond-like carbon film, Doses of oxygen, Self-bias method, Isopropanol, Plasma pulsed deposition method, Precursor for the deoxygenation reaction

1. 緒 言

アルコールなどの酸素化合物を出発物質として用いた薄膜形成に関する研究事例はダイヤモンド薄膜の形成^{1)~12)}に関する報告等が知られているが、これらはダイヤモンドの合成を目的としたものであり、プラズマ中で発生するOHラジカル等を有効に活用して成膜を行おうとするものである。一方、アモルファス状の炭素薄膜を形成しようとする場合、出発物質中に酸素を含んでいると酸素の脱離反応が活発に進行するため薄膜を形成しにくいことが知られており、わずかにKomathらによるメタノールを出発物質として用いたダイヤモンド状炭素薄膜の形成¹³⁾や、Chenらによる酸素ガスを添加したときのダイヤモンド状炭素薄膜の形成¹⁴⁾等に関する報告がなされているに過ぎず、酸素を薄膜中に含有した硬質炭素薄膜の形成に関する報告はほとんど見られない。著者らはすでにいくつかのアルコール類を出発物質として、これに、基板側に高周波を印加し発生する自己バイアス電圧を積極的に活用する成膜方法(自己バイアス法)を適用することでアモルファス状の硬質薄膜が容易に形成されることを報告している¹⁵⁾。

一方、自己バイアス法は装置的な制約から、成膜温度を制御することが難しく、成膜温度が薄膜特性に及ぼす影響を詳細に検討することは困難であった。著者らはこれらを解決するために、蛍光式光ファイバー温度計を用い、しかもパルスの成膜手法を適用することで、自己バイアス法における成膜温度の影響について、すでにダイヤモンド状炭素薄膜の形成等に関してさまざまな視点から検討を加えてきた^{16)~20)}。

今回、酸素含有硬質炭素膜の作製において、同様な成膜手法を適応することで、成膜温度の影響について検討を行うとともに、従来から実施してきたイソブタンを出発物質とするダイヤモンド状炭素薄膜の形成との比較を行うこと等により、出発

質に含まれる酸素の挙動について詳細に検討を加えた。

2. 実 験

2.1 反応装置、及び反応パラメーター

本研究に用いたプラズマ反応装置(サムコインターナショナル研究所製, BP-1)は平行平板型の内部電極型で、下部電極側に高周波を印加することにより発生する自己バイアス電圧を積極的に活用し、成膜を行う装置である。今回は、高周波電源をコントローラーを用いて制御することによりパルスの(5 sの成膜と3 minの冷却期間の繰り返し)に成膜を行うことで、イオンインパクトによる成膜温度の上昇を制御しつつ、薄膜を形成した。高周波の出力は100 W及び200 W、反応圧力は20 Pa一定とした。出発物質はイソプロパノールで、市販のもの(純度99.5%以上)を液体窒素で凍結させ、真空引きによる脱気操作を行った後、ニードルバルブで所定の圧力に調整し、プラズマ反応器へ導入した。

2.2 成膜温度

既報¹⁶⁾と同様に、蛍光式光ファイバー温度計(安立計器製, AMOTH FX-8500)を用いて成膜中の温度を直接測定した。

成膜中は、下部電極上には自己バイアス電圧によりイオンシースが発生するが、温度センサーの挿入によるシースの乱れやプラズマ状態の乱れは、目視上全く観察されなかった。

又、基板側に15°Cの水を循環させ、高周波の出力を100 W及び200 Wとしたときの、12パルス分の温度変化は図1のとおりで、5 sの成膜による急激な温度上昇と、3 minの冷却による温度下降の繰り返しになる。このとき、各パルスにおける中間値を取り、その12パルス分の平均を成膜温度とした。この他の各成膜温度の設定は、下部電極側に設置されているヒーターの温度制御により行った。

Fig. 1. Deposition temperature trace recorded using a fluorescent/optical thermosensor probe.

2.3 成膜速度及び薄膜密度

従来の方法と同様な手法¹⁶⁾により膜厚及び質量を測定し、成膜速度を求めた。また、この測定値から薄膜の密度を算出した。

2.4 内部応力

触針法（東京精密製，575A3DF）により成膜後のそりを測定し、内部応力を求めた。このとき、成膜前のSi(100)基板自体のそりをあらかじめ測定しておくことで、補正を行った。用いた基板のサイズは径約76 mm、厚さは約0.5 mmで、薄膜は約0.2 μm の厚さに成膜した。また、測定温度を変化させたときの内部応力変化をFLX-2320 (KLA-Tencor製)により測定した。

2.5 薄膜硬度

シリコンウエハーの基板上に約2 μm の厚さに成膜した薄膜についてヌープ硬度を測定した。用いた硬度計はMVK-G2 (明石製作所製)で、荷重は 49×10^{-3} N、5回測定した平均値をヌープ硬度とした。

2.6 マイクロラフネス

試料はシリコンウエハー基板上に、高周波出力、及び成膜温度を変えて作製した。成膜時間はいずれの場合も30 s (6パルス分)一定とした。

表面観察及び粗さの測定は原子間力顕微鏡 (Seiko Instruments, SPA-300)を用いて行った。このとき、エタノールによる超音波洗浄を5 min行った試料表面について $2 \times 2 \mu\text{m}$ の範囲を観察し、粒子状の異物がない所を5か所選び、測定長約1 μm についての R_a (平均粗さ)を計測することで薄膜のマイクロラフネスとした。

2.7 赤外スペクトル

薄膜硬度を測定した各試料について、透過法により赤外スペクトルを測定した。用いた装置は、日本電子製のJIR-5500である。

2.8 ラマンスペクトル

薄膜硬度を測定した試料について、顕微ラマン法によりラマンスペクトルを測定した。用いた装置はJRS-SYSTEM1000 (日本電子製)であり、光源としてはAr⁺レーザー (514.5 nm)を用い、測定時間20 s、測定領域約20 μm 径、レーザー出力約0.6 mWの条件で測定した。

2.9 電子プローブ微小部分析

薄膜硬度を測定した各試料について、電子プローブ微小部分析 (EPMA)により組成分析を行った。装置はJCSA-733 (日本電子製)で、検出器は波長分散型X線分光器を用いた。試料は無蒸着状態とし、分析径50 μm 、加速電圧7 kVで分析した。

2.10 X線光電子分光分析

約0.2 μm の厚さの薄膜をシリコンウエハー上に膜付けした後、X線光電子分光分析 (XPS)を行った。測定に用いた装置はPHI 5600 (Perkin Elmer製)で、励起源はAl K α 線 (1486.6 eV)、分析径は約800 μm である。アルゴンによるスパッター処理を行う前と1 minのスパッター処理を行った後の試料についてそれぞれ表面分析を行った。

2.11 電子スピン共鳴スペクトル

電子スピン共鳴スペクトル (ESR)測定用の基板としては $3 \times 40 \times 0.5$ mmの合成石英を用いた。また、ESR測定用サンプルチューブは密栓ができるもので、サンプルチューブをプラズマ反応器内部の極力プラズマの影響を受けにくい所に設置し、同時に基板を下部電極上に設置した。排気後、出発物質であるイソプロパノールを導入し、所定の条件で成膜を行った後、出発物質の導入を止め、十分に真空引きを行った。その後、アルゴンガスをリークした後、反応器内のアルゴンガス雰囲気下において、成膜した基板をサンプルチューブ内に移した後密栓し、反応器から取り出し直ちにESRスペクトルの測定を行った。成膜終了後、ESRスペクトルの測定までおよそ7~10 minを要した。

用いた装置は日本電子製のJES-RE1Xである。

ESRスペクトルの測定はX-band, 100 kHz変調、キャビティに25°Cの恒温水を循環させながら行った。 g 値、半値幅 (ΔH_{pp})及び強度はMn²⁺及び4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxylを標準物質として用いて決定した。

ESRスペクトルの測定には、高周波の出力が100 Wの場合は6パルス (成膜時間30 s)、200 Wの場合は3パルス (成膜時間15 s)それぞれ成膜した薄膜を用いた。

3. 結果と考察

3.1 成膜速度

既報においても報告したように、通常のプラズマCVD法においては、出発物質としてアルコール等の含酸素化合物を用いると、その他の成膜パラメーターを同一にして比較した場合、自己バイアス法と比べて2%程度と堆積速度は極めて小さく、しかもわずかにパウダー状の生成物が基板状に堆積し、薄膜の形成は起こらないという現象を観察している¹⁵⁾。自己バイアス法はシース領域におけるイオン衝撃を有効に活用する成膜手法であるため、このような薄膜を形成しにくい物質であっても、成膜機構そのものがプラズマ中での反応とは異なることから、薄膜形成能力が極めて高く、しかも薄膜の成膜速度も速い²¹⁾。

図2に膜厚に関する成膜速度について示した。成膜速度は高周波の出力が高くなるにつれて、大きくなる。また、高周波の出力が同一の場合、成膜温度の上昇につれて減少するが、これは既報¹⁶⁾においても見てきたように基板表面における吸着確率が温度の上昇につれて減少するためと推定される。一方、この成膜速度をイソブタンを出発物質とするダイヤモンド状炭素薄膜の形成¹⁶⁾と比較するとその成膜速度はおおよそ50%程度と低かった。これは出発物質中に含まれる酸素が薄膜からの脱離反応を活発にし、アブレーションを促進させたことによるもの

Fig. 2. Deposition rate versus deposition temperature for the film deposited at 100 W and 200 W r.f. powers.

Fig. 3. Self-bias voltage generated in the film depositions at 100 W and 200 W r.f. powers.

である。また、質量に関する成膜速度についても測定したが、傾向は膜厚に関する成膜速度の場合とほぼ同様であった。

3.2 自己バイアス電圧

自己バイアス電圧は図3に示すように、印加した高周波出力に大きく依存する。また、各高周波出力において、温度の上昇につれて、自己バイアス電圧がわずかに変動する傾向が観察された。これはダイヤモンド状炭素薄膜において観察された結果¹⁶⁾と同様な傾向であった。この現象は反応器内の下部電極と支持体との間に絶縁のために用いられている石英板の温度特性の変化等によるものと思われるが詳細は不明である。

3.3 薄膜密度

膜厚と質量に関する成膜速度から薄膜密度を算出し図4に示した。薄膜密度は高周波の出力が100 Wで成膜温度が低い場合を除くと $1.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 程度であった。また成膜温度による密度の変化をみると、高周波の出力が増加するとわずかに上昇し、また、高周波出力が同一の場合、成膜温度が上昇すると、やはりわずかではあるが増加傾向を示すものの、イソブタンを出発物質としたダイヤモンド状炭素薄膜の形成の場合にみられたほどの高周波出力依存性や成膜温度依存性¹⁶⁾は観察できなかった。これは成膜表面からの酸素の脱離が薄膜構造を緊密化する方向にはたらく、薄膜の高密度化がより進行したためと考えることができる。

3.4 薄膜硬度

図5にヌープ硬度を示した。これによれば、各出力において成膜温度の上昇によって硬度が増加することが示されている。最終的には20 GPaを超えるような極めて硬質な酸素含有炭素薄膜が得られることが分かったが、この結果をイソブタンを出発物質としたダイヤモンド状炭素薄膜の形成の際に得られた硬度¹⁷⁾と比較すると、大きな差は観察されなかった。硬度は、薄膜内のネットワーク構造の緊密性と密接な関連があり、前述の密度の項と併せて考えると、酸素含有炭素薄膜の場合は、低い成膜速度と引き替えに高密度、高硬度という特性が得られることを示唆している。

3.5 内部応力

図6に薄膜の内部応力について、また図7に応力の測定温度を200°Cまで変化させたときの内部応力の測定温度依存性をそれぞれ示した。

既に報告したように¹⁶⁾薄膜の内部応力は薄膜自体が持つ真性応力と、基板と薄膜との熱膨張係数の差から生じる熱応力の和として現れるが、図7に示すように、測定温度を変化させ

Fig. 4. Film density versus deposition temperature for the film deposited at 100 W and 200 W r.f. powers.

Fig. 5. Knoop hardness versus deposition temperature for the film deposited at 100 W and 200 W r.f. powers.

ても内部応力はほとんど変化しないことから、この場合、熱応力は無視し得るものと思われる。このことから、図6に示した内部応力は薄膜自体が有する真性応力そのものと考えられることができる。

また、得られた薄膜の真性応力はいずれも圧縮応力であったが、高周波出力が高いと応力は増加し、成膜温度についても、

Fig. 6. Internal stress versus deposition temperature for the film deposited at 100 W and 200 W r.f. powers.

Fig. 8. Surface profile of the film deposited at 100 W r.f. power and various deposition temperatures. Si: surface profile of the Si substrate.

Fig. 7. Internal stress versus stress measurement temperature for the film deposited at 100 W r.f. power.

Fig. 9. Microroughness versus deposition temperature for the film deposited at 100 W and 200 W r.f. powers.

同様に高い方が応力が高くなる結果が得られた。この変化の傾向は薄膜が十分高密度化している場合、イオン衝撃による成膜表面への正イオンのくさび的な打ち込み効果が主として働くためであり、この様子はイソブタンを出発物質としダイヤモンド状炭素薄膜を形成した場合¹⁶⁾と同様であったが、真性応力の値そのものはダイヤモンド状炭素薄膜に比べてやや低い結果となった。

3.6 マイクロラフネス

成膜温度によって、薄膜の表面形状がどう変化するかを、原子間力顕微鏡によって調べた。その結果、図8に示すように、成膜温度の上昇による表面形状の平滑化は明確には確認できず、成膜温度による影響を受けにくいことが分かった。

粗さのパラメーターとして平均粗さ (R_a) を用い、表面形状を定量化して成膜温度との関係を示したのが図9である。イソブタンを出発物質としダイヤモンド状炭素薄膜を形成した場合は成膜温度依存性が明らかで、温度の上昇により表面形状は平坦化する¹⁷⁾。しかし出発物質に酸素が含まれていると、酸素の脱離等に伴って表面反応が活発化することにより、吸着種の移動性やイオン衝撃によって発生したフラグメントの自由度が成膜温度が低くても比較的活性な状態にあると推定されるため、明確な成膜温度依存性が観察できなかったものと思われる。

Fig. 10. IR spectra of the film deposited at 100 W r.f. power and various deposition temperatures.

3.7 赤外吸収スペクトル分析

図10に高周波出力を100 W としたときの各成膜温度における赤外吸収スペクトルを示した。得られたピークは2930 cm^{-1} 付近 (C-H 伸縮振動), 1440 cm^{-1} 付近 ($-\text{CH}_2-$ 変角振動), 1610 cm^{-1} 付近と860 cm^{-1} 付近がベンゼン骨格に由来するピークと推定され、これらの波形はイソブタンを出発物質とし

たダイヤモンド状炭素薄膜の赤外吸収スペクトル¹⁷⁾と類似していた。一方、 1710 cm^{-1} 付近と 2100 cm^{-1} 付近のピークはそれぞれ $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、 $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 逆対称伸縮振動に帰属されるものと考えられ、これらが薄膜中に酸素が含有されていることにより観察された新たなピークである。

ここで観察された $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 構造は、酸素が CO 等の形で薄膜中から脱離するときの前駆体構造と推定されるが、このような前駆体構造を薄膜中に確認した研究事例は他にないものと思われる。薄膜形成と形成された薄膜からの脱離反応が競争的に起きている状況の中で、本研究において用いた成膜法は薄膜形成能力が他の CVD 法と比較してかなり高いことから、このような脱離しようとする前駆体構造をも薄膜中に捉えているものと考えられる。

また、図10からも明らかなように、成膜温度の上昇による赤外吸収スペクトルの大きな変化は観察されず、成膜温度が低くても酸素の存在によって脱酸素や脱水素反応がかなり進行して、比較的均質な膜質を形成することを示している。しかしながら、 2930 cm^{-1} と、 2100 cm^{-1} 付近のピーク強度が成膜温度の上昇につれてわずかに低下する傾向を示していることから、成膜温度の上昇はわずかではあるが脱酸素と脱水素、それに伴う脱炭素反応を進行させるものと思われる。これらの結果は、上述した薄膜密度等において得られた結果と良く対応しており、比較的低い成膜温度でも薄膜構造の緊密化が進行することを説明付けるものと考えられる。

また、高周波の出力が200 W の場合の赤外吸収スペクトルも100 W の場合とほぼ同様な傾向を示した。

3.8 ラマンスペクトル分析

図11に高周波出力を100 W としたときの各成膜温度におけるラマンスペクトルを示した。得られたスペクトルはいずれも 1530 cm^{-1} 付近にピークを持ち、 1350 cm^{-1} 付近にブロードな肩を持つスペクトルであった。これらはダイヤモンド状炭素薄膜を形成した場合に観察された波形¹⁷⁾と極めて類似している。ダイヤモンド状炭素薄膜の場合、それぞれのピークは G ピーク (1530 cm^{-1} 付近) 及び D ピーク (1350 cm^{-1} 付近) と呼ぶことが多く、いずれも薄膜中のグラファイト状構造に起因するものとの考察がなされており^{22)~25)}、本薄膜中にも炭素鎖による3次元的なネットワーク構造の中にグラファイト状のカーボンクラスター構造が存在しているものと考えられる。ここではそれぞれのピークをピーク I (1530 cm^{-1} 付近) 及びピーク II (1350 cm^{-1} 付近) として波形分離を行い、成膜温度

Fig. 11. Raman spectra of the films deposited at 100 W r.f. power and various deposition temperatures.

Fig. 12. Raman shift of peak I and peak II versus deposition temperature for the films deposited at 100 W r.f. power.

に対してそれぞれのピーク位置を示すと図12のようになり、いずれのピーク位置とも成膜温度の上昇につれて、ピーク位置が高波数側にシフトしていく様子が示されている。これは、薄膜の内部応力の変化等と良く対応するもので、薄膜構造がより緊密になり内部応力が増加するにつれてピーク位置が高波数側にシフトしたものと考えられる。

3.9 組成分析

EPMA の分析結果から薄膜中の O/C 比を求め、図13に示した。EPMA の場合、分析径や加速電圧、薄膜の密度等により分析領域が決められるが、最表面だけでなく薄膜内部の組成情報についても得られる利点がある。図13の結果は薄膜の組成としては炭素原子がかなり豊富に存在することを示しているものの、酸素原子も薄膜中に少量ではあるが取り込まれており、O/C 比で0.04程度であることを示している。しかもその元素比は高周波の出力や成膜温度にほとんど依存せず、ほぼ一定であることから、成膜温度や高周波の出力が低くても薄膜中からの脱酸素反応は極めて活発で、薄膜の均質化に貢献していることを示しており、薄膜密度の項で得られた結果と良く一致する。

一方、XPS 分析からも O/C 比を求め、図14に示した。この結果を先の EPMA の結果と比較しながらみていくと、明らかに Ar スパッター処理前の O/C 比の値は XPS の結果の方が大きい値となっている。しかも高周波の出力が低いほど O/C 比

Fig. 13. O/C ratio by electron probe microanalysis for the films deposited at 100 W and 200 W r.f. powers.

Fig. 14. O/C ratio by X-ray photoelectron spectroscopy for the films deposited at 100 W and 200 W r.f. powers.

が大きく、更に成膜温度が低いほど O/C 比が大きくなっており、高周波出力依存性と成膜温度依存性が観察され、EPMA の分析結果とは大きく異なっている。XPS の場合、EPMA とは異なり、最表面の組成に関する情報が得られるので、得られた結果はおそらく最表面に形成された酸化皮膜の組成であり、すなわちこの結果は薄膜自体の最表面における空気中の酸素との反応性を現しているものと考えられる。この観点から考察すると、成膜条件として高周波の出力が高いほど、また、成膜温度が高いほど得られた酸素含有炭素薄膜の耐酸化性は優れており、このことは上述した薄膜の緊密性等と関連づけて考えることができる。

次に、Ar スパッター処理後の XPS の結果を見ていくと、O/C 比はいずれも 0.015~0.02 程度であり、これは EPMA で得られた結果よりも更に低い値ではあったが、やはり薄膜中に酸素が存在していることを示している。その存在傾向は EPMA で得られた結果とはほぼ同様であり、高周波の出力や成膜温度にほとんど依存しない。しかし XPS の場合 EPMA の結果と比べて、O/C 比自体が小さい値となったのは、恐らく Ar スパッター処理によって選択的に酸素がエッチングされたことによるものと推定される。

これらの結果は、薄膜中には酸素が存在せず、ダイヤモンド状炭素薄膜を形成したとする Komath ら¹³⁾の報告とは異なり、明らかに膜中に酸素が存在することから、本手法においては自己バイアス法による成膜能力の高さがこのような結果をもたらしたものと考えられる^{15), 21)}。更に、薄膜中における酸素の存在形態は先に示した赤外スペクトルの結果等と併せて考えると C=O 及び脱酸素反応の前駆体形として C=C=O 等の形で炭素鎖による三次元的なネットワーク構造の中に取り込まれていると考えるのが妥当である。

3.10 電子スピン共鳴スペクトル分析

高周波の出力が 100 W, 200 W いずれにおいても、各成膜温度においてブロードなピークが g 値 2.0028~2.0029 に観察された。この g 値は既報¹⁹⁾において報告したダイヤモンド状炭素薄膜の g 値 2.0027 とほぼ同じであり、得られたスペクトルは炭素ラジカルに起因するものと考えられる。図 15 に高周波出力を 200 W としたときの ESR スペクトルを示したが、既報においても報告した¹⁹⁾のと同様に E' センターと呼ばれる基板として用いた石英基板表面に発生したケイ素ラジカルに起因するシグナルを検出した。しかしこの E' センターはピークとしては小さく微量と考えられることから特に炭素ラジカルとの分離

Fig. 15. ESR spectra of the films deposited at 200 W r.f. power and various deposition temperatures.

Fig. 16. Spin density versus deposition temperature for the films deposited at 100 W and 200 W r.f. powers.

Fig. 17. Line width of ESR spectra versus deposition temperature for the films deposited at 100 W and 200 W r.f. powers.

操作は行わなかった。また、パーオキシドラジカルの生成も当然予想されるが、このシグナルは極めてブロードであり、例えば生成していたとしても今回の測定条件下では検出することはできない。しかし E' センターを検出したことから、基板表面にケイ素ラジカルが発生していることは確かなので、このラジカルと炭素ラジカルが反応して基板表面において Si-C 結合を形

成している可能性は十分考えられる。

図16にスピンの濃度を、図17に線幅の変化を示した。スピン濃度に関しては明確ではないものの成膜温度の上昇につれてやや低下する傾向を示しており、ラジカル同士の反応が成膜温度の上昇につれて活発になり薄膜の緊密化が進むことと対応しているものと思われる。しかしながら、薄膜中に残存している炭素ラジカル濃度はダイヤモンド状炭素薄膜において観察されたラジカル濃度¹⁹⁾と比較すると20%程度と低く、これが出発物質及び薄膜中の酸素の影響であることは明らかではあるが、パーオキシドラジカルに関する情報が得られないので、全ラジカル濃度の挙動に関しては明確ではない。一方、線幅については、高周波出力が100 Wの場合、線幅は明確に低下する傾向を示すものの、200 Wの場合はその傾向は小さい。この詳細は明らかではないが、100 Wの場合成膜温度の上昇につれて薄膜の均質化が進むことで、炭素ラジカルに及ぼす各種の相互作用が低下することによるものと考えられる。一方200 Wの場合は既に均質化がかなり進んだ状況と考えられるので、線幅の変化への影響は少なかったものと推定される。また、薄膜中にグラファイト状のカーボンクラスター構造が存在するものと思われる、この存在量の変化等による線幅への影響も十分考えられる。

4. 結 論

イソプロパノールを出発物質とし、基板側に高周波を印加する自己バイアス法を用いてパルスの手法により成膜温度を制御しつつ硬質炭素薄膜を作製した。このとき、少量ではあるが薄膜中に酸素を含有した硬質炭素薄膜を形成することができた。これは自己バイアス法の薄膜形成能力が極めて高いことによるものと思われるが、薄膜形成時の脱酸素反応は極めて活発に進行し、イソブタンを出発物質としてダイヤモンド状炭素薄膜を形成する場合と比較すると成膜速度は50%程度まで低下した。一方、成膜温度の影響としてはダイヤモンド状炭素薄膜を形成した場合とほぼ同様な傾向を示したが、脱酸素反応による薄膜の均質化がより進行し、薄膜密度の増加や表面形状の平坦化等が観察された。

薄膜の構造としては炭素鎖を主体とした三次元的なネットワーク構造の中にカルボニル結合等により酸素が取り込まれ、更に微量、微小なグラファイト状のカーボンクラスター構造がネットワーク構造の中に点在する系が最も妥当なものと推定された。また、このとき、酸素が脱離する時の前駆体構造と思われるC=C=O結合が薄膜中に存在することが分かったが、これは本研究において用いた自己バイアス法の薄膜形成能力が高いため、このような活性な構造をも薄膜中に取り込むものと考えられた。

謝 辞 XPS スペクトルの測定及びその解析において、適切な御指導・御助言を頂きました工業技術院物質工学工業技術研究所複合材料部・越崎直人氏並びに佐々木 毅氏に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) I. Watanabe and K. Sugata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** 1397-400 (1988).
- 2) A. Inspektor, Y. Liou, T. McKenna and R. Messier, *Surf. Coat. Technol.*, **39/40**, 211-21 (1989).
- 3) 瀬高信雄, 表面技術協会講演大会講演要旨集, **84**, 290-98 (1991).
- 4) R. A. Rudder, G. C. Hudson, J. B. Posthill, R. E. Thomas, R. C. Hendry, D. P. Malta and R. J. Markunas, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 329-31 (1992).
- 5) R. A. Rudder, G. C. Hudson, R. C. Hendry, R. E. Thomas, J. B. Posthill and R. J. Markunas, *Surf. Coat. Technol.*, **54/55**, 397-402 (1992).
- 6) M. Kadono, T. Inoue, A. Miyazaki and S. Yamazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3231-36 (1993).
- 7) M. Ikeda, M. Hori, T. Goto, M. Inayoshi, K. Yamada, M. Hiramatsu and M. Nawata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 2484-88 (1995).
- 8) 水野悦子, 山田浩二, 平松美根男, 縄田正人, 池田雅延, 堀勝, 後藤俊夫, 電気学会プラズマ研究会資料, EP-95 (1995) pp. 27-34.
- 9) D. R. Gilbert and R. Singh, "Adv. Coat. Technol. Corros. Wear Resist. Coat.," Ed. by A. R. Srivatsa, C. R. Clayton and J. K. Hirvonen, The Minerals, Metals & Materials Society (1995) pp. 273-79.
- 10) M. Ikeda, E. Mizuno, M. Hori, T. Goto, K. Yamada, M. Hiramatsu and M. Nawata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4826-32 (1996).
- 11) T. Suzuki, T. Ishihara, T. Yamazaki and S. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L504-06 (1997).
- 12) M. Ito, K. Murata, K. Aiso, M. Hori and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2141-43 (1997).
- 13) M. Komath, M. Zambare, S. A. Gangal and S. K. Kulkarni, *Diam. Relat. Mater.*, **4**, 15-19 (1994).
- 14) P. L. Chen, M. Y. Tsai and G. R. Lai, *Appl. Surf. Sci.*, **113/114**, 238-43 (1997).
- 15) H. Yamada, T. Hiraide, O. Tsuji, T. Tatsuta, M. Sawai and P. Murawala, *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem.*, **4** (1991) pp. 323-28.
- 16) H. Yamada, O. Tsuji and P. Wood, *Thin Solid Films*, **270**, 220-25 (1995).
- 17) 山田秀雄, 辻 理, 炭素, **172**, 105-10 (1996).
- 18) H. Yamada and O. Tsuji, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 62-67 (1997) [in Japanese].
- 19) H. Yamada and O. Tsuji, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 41-46 (1998) [in Japanese].
- 20) 山田秀雄, 辻 理, 炭素, **181**, 2-7 (1998).
- 21) 山田秀雄, 辻 理, 炭素, **182**, 101-08 (1998).
- 22) M. Ramsteiner and J. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1355-57 (1987).
- 23) 吉川正信, 表面技術, **42**, 1217-22 (1991).
- 24) 若木守明, 倉田保英, 奥山直樹, 安永 均, 大久保優生, プレーティングとコーティング, **8**, 307-11 (1988).
- 25) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani, *Solid State Commun.*, **66**, 1177-80 (1988).