研究速報

イオン注入による蒸着炭素膜の改質

(株)豊田中央研究所 樋口 和夫, 野田 正治, 上垣外修己

Kazuo Higuchi, Shoji Noda and Osami Kamigaito: Modification of Evaporated Carbon Film by Ion Implantation.

A carbon film of 200nm thickness was vacuum-deposited on Si wafer at 573 K. The carbon film was implanted with 280keV Ar⁺ to doses up to $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$. Implantation temperatures were 90 K to 773 K. Raman and XRD studies showed that the as-deposited carbon was graphite-like amorphous carbon, and implantation above 523 K resulted in growth of graphite microcrystals in the film while implantation below 213 K destroyed graphite-like structure in the film.

(Received January 13, 1989)

1. 緒言

材料プロセス技術としてのイオン注入法の特徴の一つは、その非平衡性にある。私達はこれまでにイオン注入により多数の格子欠陥を導入し、セラミックス表面を圧縮応力状態にする、さらには表面層を非晶質化出来ることを示した。¹⁾ またZr蒸着膜に低温でイオン注入すると α - ω 相転移が起こることを見だし報告した。²⁾ この α - ω 相転移の機構は定かではないが、イオン注入温度がイオン注入効果に大きな影響を与えることが注目される。

炭素にはダイヤモンドとグラファイトという性質の著しく異なる同素体が存在する。このほかに無定形炭素と呼ばれる一群の炭素が存在する。炭素原子がSP, SP², SP³電子配置を取り得るため炭素材料の化学結合状態は複雑である。硬く、透明ないわゆるダイヤモンド様非晶質炭素膜の合成が報告されて以来非晶質炭素膜の化学結合状態について多数の研究がなされた。非平衡プロセスであるイオン注入が非晶質炭素膜中の炭素原子の化学結合状態にいかなる影響を与えるかは興味深い。ここでは、種々の温度でイオン注入した炭素膜の化学状態をラマン分光およびXRD法を用いて検討した結果を報告する。

2. 実験

アーク放電用黒鉛電極を蒸発源として、EB蒸着法により約573Kに加熱したSi基板上に膜厚約200nmの炭素膜を形成した。蒸着時の真空度は約 2×10^{-6} torrであった。蒸着炭素膜は真空中に保持すれば形態に変化をきたさないが、大気に晒し、しばらく放置すると剥離して皺がよる。そこで蒸着後すばやく試験片をイオン注入用ホルダーに取り付け排気するようにした。280keV Ar⁺イオンを90K ~ 773Kに保持した炭素膜に注入した。炭素の存在状態をレーザーラマン分光法($\lambda_{\text{ex}} = 514.5\text{nm}$)およびXRD法により検討した。

3. 結果と考察

3. 1 炭素膜の表面形態 蒸着炭素膜は、既に述べたように、大気中にしばらく放置すると剥離し皺が発生する。これは蒸着膜には大きな圧縮応力が入っており、界面に気体分子が拡散し付着力が低下して生じると考えられている。³⁾ イオン注入によりこの膜の剥離は抑制された。ただし、523K 以上の注入においては、注入量が $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 以上で炭素膜には多数のプリスター発生していた。また、773K 注入において、注入量が $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 以上で注入面全体に亀裂が発生した。これは後で述べるようにグラファイト結晶の成長により膜の密度が向上して、膜に引っ張り応力が発生して生じたと推定される。イオン注入による蒸着膜の剥離の抑制は、一つにはイオンミキシングによる付着力の向上に因ると推定される。イオン注入による炭素/Si 界面でのミキシング層の形成はラザフォード後方散乱法により確認された。

3. 2 炭素膜の化学状態 ラマン分光は炭素の化学状態を調べる有力な方法である。グラファイトは 1580cm^{-1} (G-line, E_{2g} モード)、ダイヤモンドは 1332cm^{-1} にラマンスペクトルを与える。グラファイトにおいては結晶格子が乱されたり、結晶子サイズが小さくなると本来ラマン活性でなかった A_{1g} モードもラマン活性となり 1355cm^{-1} (D-line) にもスペクトルを与えるようになる。⁴⁾ 通常、無定形炭素は六角網面の相関長さ (L_a) と網面の積み重なる相関長さ (L_c) により特徴づけられる。一般に、 L_a , L_c はそれぞれグラファイトの XRD (110) および (002) 線の広がりから評価される。F. Tuinstra と J. L. Koenig は L_a の逆数とグラファイトのラマンスペクトルにおける D-line と G-line の強度比 (I_{1355}/I_{1580}) の間に良い直線関係があることを見いだした。⁴⁾ この関係を用いると、 L_a はラマンスペクトルの解析からも推定出来る。図1 (A), (B) に 213 K, 773 K で Ar^+ イオンを注入した炭素膜のラマンスペクトルを示した。213 K で $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 注入した炭素膜のラマンスペクトルは未注入炭素膜のそれと差が認められなかった。これはグラファイトの G-line と D-line の重なったスペクトルと判断される。 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 以上注入した炭素膜では $\sim 1500\text{cm}^{-1}$ に極大をもつ非対称で幅の広いラマンスペクトルとなる。これは i-カーボン すなわち ダイヤモンド様炭素膜で観測されたスペクトルに似ている。蒸着により形成した非晶質炭素膜の局所的なグラファイト (六角網面) 構造が低温でのイオン注入によりさらに壊されたものと推定される。しかし、この炭素膜において炭素原子の電子配置が SP^2 か SP^3 かはラマン分光からのみでは分からない。^{5, 6)} この点を明らかにするためには電子エネルギー損失スペクトルによる検討が必要である。他方、773K で注入した炭素膜では注入量の増加と共にグラファイトの G-line と D-line の分離が良くなった。なお、図1 (B) で annealed と示したスペクトルは $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した炭素膜の未注入部分で測定したものである。イオン注入条件から推定してイオン注入時に試料温度は 50 度内外上昇したと考えられる。イオン注入部と未注入部のラマン測定点は 2 mm 前後離れているのみで、従ってイオン注入部と未注入部で温度に大きな差があったとは考えられない。773 K 程度の温度での真空熱処理のみではグラファイト結晶は成長せず、イオン注入によりグラファイト結晶の成長が促進されたといえる。F. Tuinstra と J. L. Koenig が与えた関係を使うと 773 K で $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ および $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した炭素膜中のグラファイト結晶の L_a はそれぞれ $\sim 3 \text{ nm}$, $\sim 5 \text{ nm}$ と評価された。

Fig.1 Raman spectra of carbon films implanted with Ar^+ to a variety of doses at 213 K (A) and 773 K (B), and to a dose of $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ at varied temperatures (C).

以上の結果から、イオン注入温度によりイオン注入炭素膜の状態が大きく異なることが分かる。注入温度を変えて280keV Ar^+ イオンを $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した炭素膜のラマンスペクトルを図1 (C)に示した。523 K 注入した炭素膜のラマンスペクトルは分離は悪いが G-line と D-line の重なりと判断される。また300K 注入した炭素膜は $\sim 1550\text{cm}^{-1}$ に極大をもつ幅の広いラマンスペクトルを与えた。このスペクトルは i-カーボンのそれに似ているが、 1300cm^{-1} 付近のスペクトルの形状から、むしろ分離が著しく悪い G-line と D-line の重なりからなると推定された。以上、ラマン分光の研究から低温注入では非晶質炭素中のグラファイト局所構造が壊され、他方 高温注入ではグラファイト局所構造が成長すること、さらに室温注入では局所構造が乱されるが、全体としてはグラファイト局所構造が保たれることが明らかになった。次に、XRD法によりイオン注入炭素の状態を検討した結果を述べる。図2は 773 K で Ar^+ イオンを $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した炭素膜のXRDスペクトルである。Si 基板の回折線の他にグラファイトの (002), (004) に帰属される回折線のみが認められる。グラファイトがその底面を基板に平行に析出していることがわかる。(002) 線の回折角から $d_{002} = 0.344\text{nm}$ 、また回折線の半値幅から $l_c \sim 9\text{nm}$ と見積もられた。なお、天然黒鉛は $d_{002} = 0.3345\text{nm}$ である。イオン注入炭素膜において、XRDスペクトルでグラファイトが観測されたのは

Fig.2 XRD spectrum of carbon film implanted with Ar^+ to a dose of $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ at 773 K.

図3に示したように 注入温度が 523 K 以上で、注入量が $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 以上の場合であった。図3には (002) 回折線の積分強度、 $I(002)$ と層間距離、 d_{002} を注入温度をパラメータとして注入量の関数として示した。注入温度が高い程グラファイトの生成量は多く、かつその層間距離が短いことが分かる。

ラマンおよびXRDスペクトルの解析から773Kで $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した炭素膜中には $L_a \sim 5 \text{ nm}$, $L_c \sim 9 \text{ nm}$ のグラファイト微結晶がその底面を基板面に平行に析出していると推定された。以上、注入温度によりイオン注入炭素膜の状態に差を生じることを述べた。イオン注入により誘起された炭素原子の変位が、非晶質炭素膜中の局所的グラファイト構造に対して、低温では“破壊”的に高温では“建設”的に作用し、室温ではこれら二つの作用が拮抗して生じたと推定される。この状態の差に応じた、炭素膜の表面電気抵抗、引っ掻き特性に差が認められた。未注入の炭素膜の表面抵抗は 約 $8\Omega/\square$ である。グラファイト結晶の成長が見られた高温注入した炭素膜の表面抵抗は約 $4\Omega/\square$ であった。他方、グラファイト局所構造が大きく乱されたと推定された低温注入炭素膜の表面抵抗は約 $4 \times 10^5 \Omega/\square$ 、また室温注入炭素膜では 約 $40\Omega/\square$ であった。また、先端径0.2 mm のダイヤモンド針（垂直荷重 0.49 N）を大気中、室温で40回往復摺動させた後の条痕を見ると、グラファイトのXRDスペクトルが観測された高温注入炭素膜では炭素が掻き取られ、基板が露出していた。しかし、その他のイオン注入炭素膜では条痕に沿って細かな摩耗粉が僅かに認められるものの、基板が露出するようなことは無かった。先に、773 K で $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 以上注入した炭素膜では表面に亀裂が入ることを述べた。これはグラファイト結晶の成長により炭素膜の平均密度が上昇して、膜に引っ張り応力が入るためと推定した。これはダイヤモンド針を用いた引っ掻きにより炭素膜が掻き取られ易くなることと良く対応する。

謝辞 入谷澄子氏にはラマンスペクトルの測定をしていただいた事を感謝します。

文献

- 1) T. Hioki, A. Itoh, M. Ohkubo, S. Noda, H. Doi, J. Kawamoto and O. Kamigaito, J. Mat. Sci., 21(1986) 1321.
- 2) 野田正治、上垣外修己, 粉体および粉末冶金 35(1988) 704.
- 3) A. Kimbara, S. Baba, N. Matuda and K. Takamisawa, Thin Solid Films 84(1981) 205.
- 4) F. Tuinstra and J. I. Koenig, J. Chem. Phys., 53(1970) 1126.
- 5) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani and A. Akamatu, Solid State Commun., 66(1988) 1177.
- 6) N. Wada, P. J. Gaczi and S. A. Solin, J. Non-Cryst. Solids., 35/36(1980) 543.

Fig.3 Yields, $I(002)$ and basal plane spacings, $d(002)$ of graphite in carbon films implanted with Ar^+