【論文】

メタンおよびアセチレンを原料として RF プラズマ CVD 法により成膜した DLC 膜の熱伝導率

Thermal conductivity of DLC Films deposited from methane and acetylene by RF plasma enhanced CVD

宮井清一*、小林知洋**、寺井隆幸*

Seiichi Miyai, Tomohiro Kobayashi, Takayuki Terai

RF プラズマ CVD 法によりメタン、アセチレンを原料として成膜したダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の熱伝導率を 3ω 法により測定した。DLC 膜の熱伝導率に影響する要因を明らかにするため、ラマン分光測定による非晶質性、ラザフォード後方散乱/反跳原子検出法 (RBS/ERDA) による膜中の水素濃度や密度に対する熱伝導率の依存性を考察した。メタン原料では膜中の水素濃度が高く熱伝導率が顕著な密度依存性を示さなかったが、アセチレン原料では、非晶質性が低い場合には熱伝導率が密度と共に高くなり、非晶質性が高い場合には密度依存性を示さなかった。

The thermal conductivity of diamond-like carbon (DLC) films prepared by RF plasma enhanced CVD were investigated by 3ω method. With the results of Raman spectroscopy and Rutherford Back Scattering / Elastic Recoil Detection Analysis (RBS/ERDA), the influence of amorphousness and density on the thermal conductivity of DLC film was discussed. DLC films from methane showed no obvious dependence on density. On the other hand, depending on deposition condition, DLC films with low amorphousness from acetylene showed dependence on density, while DLC films with high amorphousness from acetylene did not show such dependence on density.

[Keywords: DLC, thermal conductivity, 3ω method, Raman spectroscopy, RBS/ERDA]

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は非晶質炭素膜 (a-C) あるいは非晶質炭化水素膜 (a-C:H) と呼ばれ、高硬度、低摩擦係数、化学的安定性などにより、蒸着テープ、ハードディスクや治工具の保護膜等に応用されている。近年では、PET ボトルのガスバリアー膜やステントの抗血栓性向上など医療応用の研究も盛んに行われている。DLC 膜の構造、機械特性については広く研究が行われているが [1]、熱伝導率に関しては報告が少ない。炭素の sp^3 結合から成るダイヤモンドは立方晶系

結晶構造のフォノンによる格子振動で熱が伝わり、熱伝導率が約 2000 W/mK である。炭素の sp^2 結合から成る六方晶系層状構造のグラファイトは主に六方晶系結晶平面内のフォノンの格子振動により熱が伝わり、熱伝導率が約 1000 W/mK である。一方 DLC 膜は炭素と水素とから成る非晶質物質で、炭素の sp^3 結合と sp^2 結合が混在した構造のため、結合構造の乱れや水素終端によるフォノンの散乱により、ダイヤモンドやグラファイトに比べて報告される熱伝導率が低い [1-6]。また、DLC 膜の熱伝導率は、原料、成膜条件により報告される測定値に差があり、その原因にはまだ不明な点が多い。Jerky Bozentel は基板に垂直方向の DLC 膜の熱伝導率は基板と DLC 膜との界面に存在する抵抗のために 0.2~0.3 W/mK であると報告した [4]。George Chen らは FCVA 法による ta-C 膜の熱伝導率を光熱法で測定した結果、4.7 W/mK であると報告した [5]。Andrew J. Bullen らは熱伝導率を 3ω 法により測定した結果、遠隔プラズマ成膜法による DLC 膜では 0.2 W/mK、Filtered Arc 法による DLC 膜では 2.2 W/mK で、

* 東京大学大学院工学系研究科, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1. Grad. School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, 113-8656.

FAX: 03-5689-7349 E-mail: miyais@nuclear.jp, tera@n.t.u-tokyo.ac.jp

** 理化学研究所, 〒351-0198, 埼玉県和光市広沢 2-1,

The Inst. of Physical and Chemical Research,

2-1, Hirosawa, Wako-shi, Saitama, 351-0198

FAX: 048-462-4623, t-koba@riken.jp

熱伝導率は密度と共に増加すると報告した [6]。

本論文ではメタンおよびアセチレンを原料としてRFプラズマCVD法により成膜したDLC膜の熱伝導率の3 ω 法による測定結果と、ラマン分光測定による I_D/I_G 及びFWHM $_G$ やラザフォード後方散乱/水素前方散乱(RBS/ERDA)による水素濃度や密度の測定結果とを関連付けて考察する。

2. 実験

2.1 DLC 膜成膜、RBS/ERDA 及びラマン分光測定

原料ガスとしてメタン及びアセチレンを用い、容量結合型RFプラズマCVD法によりRF電極側にSi(100)基板を設置してDLC膜を成膜した。RF周波数は13.56MHz、RFパワーは100～1500W、成膜圧力はメタンでは1.3～1.9Pa、アセチレンでは0.2～0.7Paで、基板温度制御は行わなかった。

DLC膜の水素含有量と密度はラザフォード後方散乱/反跳原子検出法(RBS/ERDA)により測定した。入射イオンは He^+ 、入射エネルギーは2.3MeV、入射角は75.0°、散乱角は160°、反跳角は30°であった。

DLC膜のArレーザー(20mW, 15A, 波長514.5nm)によるラマンスペクトルを、Gaussian/Lorentzian近似で、乱れたグラファイト二重結合に起因するDピーク(1330 cm^{-1} 付近)と鎖状二重結合及び全てのグラファイト二重結合とに起因するGピーク(1580 cm^{-1} 付近)とに分離し、Dピーク強度のGピーク強度に対する比 I_D/I_G を算出した。DLC膜中のグラファイト結合のクラスターサイズ L_a は1nm以下で、 I_D/I_G は L_a の2乗に比例して増加するとされる[1]。

2.2 熱伝導率測定

熱伝導率は3 ω 法により測定した[8]。3 ω 法は細線状金属を目的試料上に成膜して、その細線状金属膜に周波数 ω ($=2\pi f$)の電流を流し、そのときの細線状金属膜の温度変化を測定して熱伝導率を求める手法である[9]。細線状金属膜の温度変化を、細線状金属膜両端間の交流電圧の3 ω 成分を用いて検出することから3 ω 法と呼ばれている。当初、測定対象はバルク材料だったが、厚さ10nm～ μm オーダーの薄膜試料の測定技術が報告され[10]、半導体デバイス薄膜材料の測定に応用した報告もされている[11]。Fig. 2に測定原理図を示す。膜厚350nm～500nmのDLC膜上のスパッタ法により形成した幅25 μm ×長さ3mmのAl細線に異なる周波数(10～100Hz)の電流を印加し、細線の温度上昇を測定して、(2)式以下の解析により熱伝導率を

Fig.2 Schematic Figure of the Principle of 3 ω Method

計算する[8]。基板(熱伝導率 λ_s 、熱拡散率 D_s)上に作製した薄膜試料(熱伝導率 λ_f 、厚さ d_f)の表面に細線状Al膜(幅 $2b$ 、長さ L 、抵抗 R)を作製し、この細線に電流密度 P 、周波数 ω の交流電流 $I \propto \exp(i\omega t)$ を印加した時の細線上Al膜の交流温度 $\Delta T(\omega)$ は式(2)で表される。

$$\Delta T(\omega) = \frac{P}{\pi\lambda_s} \left\{ \frac{1}{2} \ln \left(\frac{D_s}{b^2} \right) + 0.923 - \frac{1}{2} \ln(\omega) - \frac{i\pi}{4} \right\} + \frac{Pd_f}{2b\lambda_f} \quad (2)$$

温度振幅の実数(in-phase)成分 $\Delta T_{\text{in-phase}}(\omega)$ 対 $\ln(\omega)$ プロットの傾き a から式(3)により基板の熱伝導率が求められる。

$$\lambda_s = -\frac{P}{2\pi a} \quad (3)$$

基板のみの場合と薄膜試料がある場合の $\Delta T_{\text{in-phase}}(\omega)$ の差 $\Delta T_{\text{s+f}}(\omega) - \Delta T_s(\omega)$ から、式(2)第2項から導出される式(4)により薄膜試料の熱伝導率が求められる。

$$\lambda_f = \frac{Pd_f}{2b \{ \Delta T_{\text{s+f}}(\omega) - \Delta T_s(\omega) \}} \quad (4)$$

以上の式で用いられた交流温度 ΔT は細線状Al膜の抵抗値の温度変化から求められる。細線状金属膜に周波数 ω の交流電流が印加されると細線には 2ω の電力が発生し、細線の温度が周波数 2ω で振動して、細線の抵抗が $R_0 \{1 + \alpha \Delta T(\omega) \exp(i2\omega t)\}$ と周波数 2ω で振動する。ここで、 α は細線状金属膜の抵抗の温度変化に対する係数($=1/R_0 \cdot dR_0/dT$)である。したがって、細線上金属膜の両端間の交流電圧 $V(t)$ は式(6)のようになる。

$$\begin{aligned} V(t) &= I(t)R(t) \\ &= I_0 \exp(i\omega t) R_0 \{1 + \alpha \Delta T(\omega) \exp(i2\omega t)\} \\ &= I_0 R_0 \exp(i\omega t) + \end{aligned}$$

$$(1/2)I_0R_0\alpha\Delta T(\omega)\exp(i\omega t)+$$

$$(1/2)I_0R_0\alpha\Delta T(\omega)\exp(i3\omega t) \quad (6)$$

式(6)の第1項および第2項は周波数 ω の成分、第3項が細線の抵抗が温度変化により 2ω で振動することにより発生する周波数 3ω の成分である。この周波数 3ω の成分を $V_{3\omega}\exp(i3\omega t)$ とすると、式(7)の関係が成り立つ。

$$\Delta T(\omega)=2V_{3\omega}/\alpha I_0R_0 \quad (7)$$

従って、 $V_{3\omega}$ を測定すれば細線上金属の交流温度 $\Delta T(\omega)$ が求められる。

Fig.3 に本研究で用いた交流温度測定回路のブロックダイアグラムを示す。測定は 10-200Hzにおいて、25℃、真空中で行った。ファンクションジェネレータにより周波数 ω の交流電流を印加し、ブリッジ回路の非平衡電圧 $v_{3\omega}$ をロックインアンプにより測定し、式 (8) により $V_{3\omega}$ を算出する。

Fig.3 Block diagram of alternating current

$$V_{3\omega} = \frac{(R_0 + R_1)(R_2 + R_3) + R_1(R_0 + R_1 + R_2 + R_3)}{R_1(R_2 + R_3) + R_1(R_1 + R_2)} i \cdot v_{3\omega} \quad (8)$$

3. 結果と考察

3.1 自己バイアス電圧

本報告で用いた平行平板容量結合型 RF プラズマ CVD 法では印加した RF パワーに応じて RF 電極に負の直流自己バイアス電圧が生じる。Fig.4 に自己バイアス電圧の RF パワー依存性を示す。自己バイアス電圧は RF パワーと共に増加し、RF パワーが 500W から 1500W において、アセチレン原料がメタン原料より約 1.2–1.3 倍高い値を示した。これはイオン化ポテンシャルがアセチレンでは 11.4eV とメタンの 13.2eV より低いため

Fig.4 Dependence of Self-bias voltage on RF power

プラズマ化しやすいことによる。

負の自己バイアス電圧が高くなると RF 電極に引き付けられる正イオンの入射エネルギーが高くなり、正イオンが基板に衝突する際の水素脱離反応の促進、炭素と炭素の結合エネルギー増加、炭素–炭素の結合の乱れなどにより、Si 基板上に成膜される DLC 膜の膜質が変化する。

3.2 水素濃度と密度

ERDA により求めた DLC 膜中の水素濃度を Fig.5 に示す。メタン、アセチレンいずれの原料も電極側に生じる自己バイアス電圧の増加と共に膜中の水素濃度が減少した。これは自己バイアス電圧の増加によりイオンが基板により多く引き付けられ、基板に衝突して DLC 膜が成膜される場合の水素の脱離量が増加することを示す。メタン原料では自己バイアス電圧と共に

Fig.5 Dependence of Hydrogen content on self-bias voltage

ほぼ34at%まで単調に減少したが、アセチレン原料では膜中水素濃度は自己バイアス電圧と共に26at%まで減少し飽和した。Fig.6にRBS/ERDAより求めた密度のRFパワー依存性を示す。メタン原料の場合はRFパワーと共に密度は単調に減少し、

Fig. 6 Dependence of density on self-bias voltage

疎な構造になることを示唆している。アセチレン原料の場合は自己バイアス電圧と共に増加し、-1000V付近で最大値を示した。アセチレン原料ではメタン原料より緻密な膜になることを示唆している。

3.3 ラマン分光測定による I_D/I_G

Fig.7にメタン原料、Fig.8にアセチレン原料DLC膜のラマ

Fig. 7 Raman spectra of DLC films from methane

Fig.8 Raman spectra of DLC films from acetylene

Fig. 9 Dependence of I_D/I_G on RF power

ンスペクトルを示す。いずれもRFパワーの増加と共にDピーク強度が増加している。これはRFパワーの増加と共に負の自己バイアス電圧が増加し、正イオンの基板に対する衝突エネルギーの増加と共にグラファイト結合が増加していることを示している。ラマンスペクトルのDピークとGピークとの強度比 I_D/I_G の自己バイアス電圧依存性をFig.9に示す。メタン原料、アセチレン原料いずれの場合も自己バイアス電圧が増加するにつれて I_D/I_G は増加する。これは高い衝突エネルギーによる成膜でDLC膜の非晶質性が高くなることを示す。また、アセチレン原料よりメタン原料の方が I_D/I_G が大になり、より非晶質性が高くなることを示している。

3.4 交流温度からの熱伝導率の算出

Fig. 10にSi基板上DLC膜の交流温度の実験値とSiウェハ

Fig.10 Dependence of alternating temperature on frequency

一の計算値との差から熱伝導率を算出する場合の一例を示す。基板の交流温度の周波数依存性は文献より求めた。

3.5 熱伝導率の成膜条件（自己バイアス電圧）依存性

Fig. 11 に熱伝導率の成膜条件依存性として、自己バイアス電圧依存性を示す。アセチレン原料の場合は自己バイアス電圧と共に熱伝導率が増加、 -680V において最大値 2.1W/mK を示し、自己バイアス電圧がさらに増加すると熱伝導率は減少した。メタン原料の場合は最大値が 1.4W/mK であり、自己バイアス電圧依存性は顕著ではなかった。本研究における熱伝導率は膜厚の測定精度などを考慮すると約 $\pm 20\%$ 程度と見積もられる。熱伝導率に影響を及ぼす DLC 膜の構造的な要因について以下で考察する。

Fig. 11 Dependence of thermal conductivity on self-bias voltage

3.6 熱伝導率の密度、 I_D/I_G 依存性

Fig. 12 に熱伝導率の密度依存性を示す。メタン原料の場合、

熱伝導率の密度依存性は顕著ではなかった。アセチレン原料の場合、密度が 1.8g/cm^3 から 2.1g/cm^3 への1.2倍の増加に対して熱伝導率は 1.2W/mK から 2.1W/mK へ1.5倍増加し、最大値を示した。自己バイアス電圧が -240V から -680V への変化に対応し、水素の脱離による密度の増加が熱伝導率の増加に寄与したと考えられる。さらなる自己バイアス電圧の増加により密度

Fig.12 Dependence of thermal conductivity on density

が 2.3g/cm^3 へ増加しても熱伝導率は 1.4W/mK に減少し、密度の増加が熱伝導率の増加に繋がらなかった。これは -680V 以上の自己バイアス電圧の増加に対してFig.9 に示すように I_D/I_G が増加し、非晶質性が増加するためと考えられる。すなわち非晶質性が大きくなると熱伝導率は密度依存性を示さなくなること示す。Fig. 13 に熱伝導率の非晶質性 I_D/I_G 依存性を示す。メタン原料の場合は熱伝導率が I_D/I_G

Fig.13 Dependence of thermal conductivity on I_D/I_G

メタン原料の場合は熱伝導率が I_D/I_G と共に減少する傾向があるが、顕著な依存性は示さなかった。アセチレン原料の場合は

熱伝導率が I_D/I_G の増加と共に大きく減少した。これにより、密度が高く、水素濃度が低くとも熱伝導率が低い原因は非晶質性 I_D/I_G が増加することによると推察される。

3.7 DLC 膜の熱伝導率と膜構造との関係

Table1 にメタン原料とアセチレン原料の DLC 膜の熱伝導率がそれぞれ最大になる成膜条件における特性値の比較を示す。アセチレン原料はメタン原料の 1.5 倍の熱伝導率が得られた。前述のように、 I_D/I_G は La^2 に比例するとされるので、メタン原料、アセチレン原料それぞれについて熱伝導率が最大値を示す I_D/I_G は0.38 及び0.4 とほぼ同等で、 La は約0.8nmと算出される。いずれもグラファイト結合クラスターの熱伝導率は同等と考えられるので、DLC膜全体としての熱伝導率の差は水素濃度及び密度の差に依存し、水素濃度が低く、密度が高いアセチレン原料の方がメタン原料より熱伝導率が高い値が得られたと考えられる。アセチレン原料の La が大きくなることにより熱伝導率が低下したのは、非晶質物質の熱伝導メカニズムがフォノンによる波動ではなく、フォノンの波長の1/2の大きさの局在化した減衰振動子によったCahill-Pohlモデル[4]により説明されると考えるが、詳細な検討は今後の課題である。

Table 1 Comparison of structural parameters for DLC films

	Methane	Acetylene
Thermal conductivity (W/mK)	1.4	2.1
I_D/I_G	0.38	0.40
Hydrogen content (at. %)	38.0	27.0
Density (g/cm ³)	1.84	2.15

4. 結論

RF プラズマ CVD により成膜した DLC 膜の熱伝導率を 3ω 法により測定した結果、最大値はアセチレン原料の場合では2.1W/mK、メタン原料では1.4W/mKであった。メタン原料の場合は膜中水素濃度が大きいので、熱伝導率は自己バイアス電圧、密度及び I_D/I_G に対する依存性が顕著ではなかった。一方、アセチレン原料の場合は非晶質性が低い成膜条件では熱伝導率は密度依存性を示し、非晶質性が高くなる成膜条件では密度が高くとも熱伝導率が低く、密度依存性を示さなかった。いずれの原料も La が0.8nmにおいて、熱伝導率が最大値を示すことが分かった。

NOMENCLATURE

I_D	: Intensity of D-peak
I_G	: Intensity of G-peak
$\Delta T(\omega)$	: Temperature oscillation of metal line, K
P	: Power density applied on to metal line, W/m
λ_s	: Thermal conductivity of substrate, W/mK
D_s	: Thermal diffusivity of substrate, W/m ² K
$2b$	: Width of metal line, m
d_f	: Thickness of thin film, m
a	: Slope of the plots of $\Delta T_{in-phase}(\omega)$ vs. $\ln(\omega)$
λ_f	: Thermal conductivity of thin film, W/mK
ΔT_{s+f}	: Temperature oscillation of substrate and film, K
ΔT_s	: Temperature oscillation of substrate, K
I_0	: Supplied amplitude of alternating current, A
R_0	: Resistance of metal line, Ω
α	: Coefficient of resistivity of metal line
$V(t)$	: Alternating voltage between metal line, V
$V_{3\omega}$	: Third-harmonic voltage drop across metal line, V
La	: Cluster size of graphite bonds, nm

参考文献

- [1] J. Robertson, Mat. Sci. Eng., **R37** (2002) 129-281
- [2] J. Diaz, G. Paolicelli, S. Ferrer, F. Comin, Phys. Rev. B, **54** (1996) 8064-8069
- [3] P. Merel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, Appl. Surf. Sci., **136** (1998) 105-110
- [4] J. Bodzenta, Chaos, Solitons & Fractals, **10** (1999) 2087-2098
- [5] G. Chen P. Hui, S. Xu, Thin Solid Films, **366** (2000) 95-99
- [6] A. J. Bullen K.E. O'Hara, D.G Cahill, J. Appl. Phys., **88** (2000) 6317-6320
- [7] H.Kakiuchi, T. Kobayashi, T. Terai, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B, **166-167** (2000) 415-419
- [8] 山根常幸, 金属, Vol.70, **10** (2000) 889-893
- [9] D.G Cahill, Rev. Sci. Instrum., **61** (1990) 802-808
- [10] D.G Cahill, M.Katihar, J. R. A. Abelson, Phys. Rev. B, **50** (1994) 6077-6081
- [11] S.-M.Lee, D.G Cahill, J. Appl. Phys., **81** (1997) 2590-2595
- [12] J.H. Kim, A. Feldman, D. Novolonty, J. Appl. Phys., **86** (1999) 3959-3963
- [13] 山根常幸他; 第20回日本熱物性シンポジウム講演論文集(東京, 1999)

[Received Mar. 28, 2007, Accepted June 11, 2007]