アセチレンプラズマを用いたアモルファス炭素膜の 成膜過程の赤外分光解析[†]

篠原正典¹・川副大樹¹・稲吉孝紀¹・河上貴聡¹・原幸治郎¹

松田良信²・藤山 寛¹・新田祐樹³・中谷達行³

¹長崎大学大学院生産科学研究科 ☎ 852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14

²長崎大学工学部電気電子工学科 ☎ 852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14

³トーヨーエイトック株式会社 ☎ 734-8501 広島県広島市南区宇品東 5-3-38

(2010 年 3 月 17 日受付 ; 2010 年 6 月 22 日掲載決定)

Infrared Spectroscopy of Amorphous Carbon Film Deposition Process using Acetylene Plasma

Masanori SHINOHARA¹, Hiroki KAWAZOE¹, Takanori INAYOSHI¹, Taka-aki KAWAKAMI¹, Kojiro HARA¹
Yoshinobu MATSUDA², Hiroshi FUJIYAMA¹, Yuki NITTA³ and Tatsuyuki NAKATANI³

¹Graduate School of Science and Technology, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo, Nagasaki 852-8521

²Department of Electrical and Electronic Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo, Nagasaki 852-8521

³Toyo Advanced Technologies Co., LTD., 5-3-38 Ujina-Higashi, Minami-ku, Hiroshima 734-8501

(Received March 17, 2010 ; Accepted June 22, 2010)

We have investigated the acetylene-plasma deposition of amorphous carbon film using “in-situ”, “real-time” infrared absorption spectroscopy in the multiple internal reflection geometry (MIR-IRAS). We showed that sp-hydrocarbons are dominant species at the initial stages of deposition, while sp³-hydrocarbon components increase their densities with film growth. IRAS data obtained for the deposited amorphous carbon film exposed to deuterium plasma showed that the density of the sp-hydrocarbon components is relatively high in the vicinity of the film surface. On the basis of the present experimental results, we suggest that the sp-hydrocarbons are transformed into the sp²-, sp³-hydrocarbon components at the film surface through the addition reaction.

KEYWORDS : infrared spectroscopy, amorphous carbon, acetylene plasma, addition reaction

1. は じ め に

炭素を主要な構成要素としたアモルファス状の膜であるアモルファス炭素膜は、摺動性や化学的・機械的安定性に優れ、ダイヤモンドにも匹敵する硬度をもつ膜であることからダイヤモンド・ライクカーボン (DLC) と呼ばれることも多い。さらに、プラズマ化学気相堆積法 (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) を用いれば、低温で様々な箇所への成膜も可能である。そ

れゆえ、現在、機械部品や電子部品をはじめ医療器具に至るまで様々な部材のコーティング材として用いられている¹⁾。応用される分野が広がるとともに、それぞれの分野で膜質に対して要求される条件は非常に厳しいものになっている。例えば、ハードディスクの場合には、容量が年々大きくなるためこれまで以上に薄く頑丈な膜が必要になっている²⁾。ステントをはじめとする生体内へ挿入する医療材料の場合には、さらにわずかな膜質の乱れさえも人命に係わる問題となるため、剥離がおこらず生体親和性がある膜質が求められる^{3,4)}。

アモルファス炭素膜の膜質は、膜の組成・結合状態により大きく異なるため、原子レベルで制御した成膜プロ

[†] 第 29 回表面科学学会講演会 (2009 年 10 月 27 日～10 月 29 日) にて発表

E-mail : sinohara@nagasaki-u.ac.jp

セスの創製が必要である。そのプロセス創製のためには、プロセスを理解することが、第一に必要なことである。これまでプラズマプロセスについては、主に気相中のプラズマの状態について精力的に研究されてきた⁵⁻⁷⁾。これに加え、気相中だけでなく膜化する反応がおこる表面反応を理解することも、原子レベルで制御された成膜プロセスを実現するために必要である。しかし、荷電粒子の集合体であるプラズマ中での表面反応の観察は難しく、プラズマ中での表面反応の研究は進んでいない。

そこで我々は、アモルファス炭素膜の成膜過程、とくにメタンプラズマを用いた表面反応について、多重内部反射赤外吸収分光法 (Infrared Absorption Spectroscopy in Multiple Internal Reflection : MIR-IRAS) を用いて調べてきた^{8~10)}。MIR-IRAS は、半導体基板内に入射した赤外光を基板内部から表面で多重回反射させることで検出感度を向上させるものである¹¹⁾。この方法は水素化物に対する感度が高く、基板の雰囲気に関わりなく、基板表面の化学状態の「その場」「実時間」観察が可能である。それゆえ、原料となる炭化水素分子の解離および膜表面での反応をプラズマ中での観察が可能であり、PECVD プロセスを用いたアモルファス炭素膜の成膜プロセスを観察するのに適している。アセチレンプラズマを用いた場合、メタンプラズマに比べ成膜速度を向上できるなどの利点があるため¹²⁾、産業応用上ではアセチレンを原料とした PECVD プロセスが用いられることも多い。しかし、成膜プロセスについてはメタンプラズマを用いた場合と比べて不明な点が多い。そこで本研究では、アセチレンプラズマを用いたアモルファス炭素膜の成膜過程について MIR-IRAS により調べた。

2. 実 験

本研究で用いた PECVD 反応解析装置は、Fig. 1 に示すように、真空槽の PECVD 装置と真空槽外の MIR-IRAS の光学系から成り立っている。真空槽には真空ポンプ、高周波 (RF) プラズマ源、サンプルを取り付けるマニピュレータおよびガス導入系で構成され、実験を開始する前に複合ポンプと油回転ポンプにより 2×10^{-4} Pa 以下まで真空引きをした。真空槽外の光学系は赤外分光干渉計、MCT 赤外検出器、および赤外光路により構成されている。図に示すように、赤外検出器と鏡の位置を変えることで、気相中の状態も観察が可能である。本実験では用いた MIR-IRAS 用の Si プリズムは両面研磨された 10×40 mm の矩形で、厚さ 0.5 mm、比抵抗 $10 \Omega\text{cm}$ 、P ドープの n 形 Si 基板である。この Si プリズム表面を RCA 洗浄したあと、サンプルホルダーにセットして真空槽に導入した。アセチレンプラズマによる成膜

Fig. 1. Experimental setup.

に先立ち、化学酸化膜で覆われた Si 表面を酸素プラズマに曝露することにより表面に残留している炭化水素を除去した。この表面の反射スペクトルを、成膜中の表面の赤外吸収スペクトルを測定する際の参照スペクトルとして用いた。真空槽のアセチレンの圧力は 6.7 Pa、アセチレンの流量は 1 sccm に設定して、13.56 MHz で 10 W の高周波電力を直径 3 cm のガラス管に印加することで、アセチレンプラズマを生成した。本研究ではアセチレンプラズマによる膜堆積の基本的特性を調べるため、成膜中には、基板加熱を行わず、また、基板にはイオンを引きつけるためのバイアス電圧を印加していない。

反応モデルについて検証するために、堆積したアモルファス炭素膜表面を重水素ラジカルに曝露し、表面水素を重水素に置換する実験を行った。Si プリズム近傍でイオンを消滅させ重水素ラジカルだけが到達できるように、重水素プラズマを 66.5 Pa という比較的高圧で 20 W の高周波電力で生成した。

赤外分光法で得た結果の解析には表面状態と膜厚の相関を考慮する必要があるため、膜堆積後に表面段差計で膜厚を測定し、算出した成膜速度と成膜時間から成膜中の膜厚を推定した。

3. 結果と考察

Fig. 2 に、プラズマを生成する前の気相中のアセチレン分子、アセチレンプラズマ生成中の気相、およびアセチレンプラズマで 75 nm 堆積した膜の赤外吸収スペクトルを示している。アセチレン分子の赤外吸収スペクトルには $\text{sp}^{\text{-}}\text{CH}$ 構造に由来する 2 本の C-H 伸縮振動のピークが 3300 cm^{-1} 付近に観察される¹³⁾。プラズマを生成中の気相の赤外吸収スペクトルには、これらのピークは観察されず、わずかに 3100 cm^{-1} 付近に $\text{sp}^2\text{-CH}$ 構造に起因するピークが観察されるのみである¹³⁾。原料分子の解離・重合が進むことで、原料ガスの分子構造が変化したと考えられる。一方、堆積された膜の赤外吸収スペクトルには、 2930 cm^{-1} 付近の $\text{sp}^3\text{-CH}$ や $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ (以降、

Fig. 2. Infrared spectra of acetylene molecule, gas phase in acetylene plasma, and deposited amorphous carbon film (thickness of 75 nm).

sp³-CH₁₋₂と記す)構造に起因するピークに加え、2870, 2960 cm⁻¹にはsp³-CH₃構造に起因するピークも現われている¹⁴⁾。メタンプラズマで形成したPLC (Polymer-like Carbon: ポリマー状のアモルファス炭素膜)の場合には、sp³-CH₃に起因するピークが明瞭に現われるが¹⁰⁾, アセチレンプラズマではこの成分強度が相対的に小さいことから、sp³-CH₃成分が生成され難いと考えられる。膜特有の成分は成膜中の反応により生成されるものであり、それらの生成過程を明らかにできれば成膜反応の理解や制御につながる。そこで、成膜中の赤外吸収スペクトルをその場計測した。

成膜中の一連の赤外吸収スペクトルをFig. 3に示す。膜厚が2 nm以下の膜成長初期段階では、sp-CH構造に起因するピークの強度がsp³-CH_x (x=1-3)構造に起因するピークの強度よりも大きく、1600 cm⁻¹付近のsp²-Cのピーク¹³⁾と同程度の強度を示している。このことから、プラズマで生成される化学種にsp-CH構造が多量に含まれるか、膜表面に吸着するときにsp-CHの構造を形成するかのいずれかであると考えられる。しかし、Fig. 2で示したプラズマの気相中での赤外吸収スペクトルには、3300 cm⁻¹付近に現われるsp-CH構造に起因するピーク¹³⁾は観察されず、3100 cm⁻¹付近にsp²-CH構造に起因と考えられるピークが観察されている。したがって、膜表面に吸着するときにsp-CH構造が形成された可能性が高い。Fig. 4のアセチレンプラズマの発光スペクトルが示すように、アセチレンプラズマには水素ラジカルが多く生成されている。プラズマで生成され膜表面に吸着したsp²-CH_x (x=1-2)構造が、水素ラジカルによる水素の引き抜きの効果によりsp-CH構造に変

Fig. 3. Infrared spectra of amorphous carbon film deposition process, observed at the different film thickness.

Fig. 4. Optical emission spectroscopy of acetylene plasma.

化したと考えられる。しかし、この反応の詳細については今後更なる検討が必要である。

Fig. 3に示された結果からわかるように、膜厚が増加するにつれて、sp-CH構造のピークに比べ、sp³-CH_x構造やsp²-C構造のピーク強度が増大する。膜厚の増大と共に、膜中の炭化水素成分の組成が変化することを示している。この変化の様子を明瞭にするために、Fig. 5に膜厚に対するsp³-CH₁₋₂構造のピーク強度をプロットした。同図には、sp³-CH₁₋₂構造に対するsp-CH構造とsp²-C構造のそれぞれのピーク強度比の膜厚依存性も示している。膜厚の増加とともにsp³-CH₁₋₂構造を有する成分が増加していく一方で、sp³-CH₁₋₂構造に対するsp-CH構造の割合は膜厚が50 nmに到達するまで低下し、sp²-C構造の割合も膜厚が5 nmになるまで低下している。これらの変化の要因として、アセチレンプラズマ中での生成種が膜厚によって大きく変化することは考えにくく、また、プラズマ中で生成される水素ラジカル

Fig. 5. Evolution of $\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$ peak intensity, peak intensity ratio ($\text{sp-CH}/\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$ and $\text{sp-C}_2/\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$) plotted as calculated film thickness.

によって sp-CH 構造が水素化されて $\text{sp}^2\text{-C}$ あるいは $\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$ へ変化することも考えにくい。なぜならば、水素ラジカルは成膜初期から存在するため、成膜初期のほうが水素ラジカルとの衝突頻度は多いはずで、初期段階で $\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$ が表面で多く形成されるはずである。それゆえ、 sp-CH 構造から $\text{sp}^2\text{-C}$ 構造や $\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$ 構造への転換は成膜中の表面で起こっていると考えられる。 $\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$ 構造に対する $\text{sp}^2\text{-C}$ 構造の成分比の飽和は sp-CH 構造の成分比の飽和よりも早い段階で起こっていることから、膜表面で sp-CH 構造から $\text{sp}^2\text{-C}$ 構造へ、さらに $\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$ 構造へと変化すると推測できる。

$\text{sp}^2\text{-C}$ 構造の生成に関しては

といった反応が考えられ、また、 $\text{sp}^3\text{-CH}_x$ ($x=1-3$) 構造の生成に関しては

あるいは、

などが考えられる。すなわち、近傍の sp-CH 構造を有する成分同士が付加反応により互いに結合して $\text{sp}^2\text{-C}$ 構造を形成する。さらにこの $\text{sp}^2\text{-C}$ 構造を有する成分に sp-CH 構造を有する成分が吸着することにより $\text{sp}^3\text{-CH}_x$ 構造を形成すると考えられる。 $\text{sp}^2\text{-C}$ 構造や $\text{sp}^3\text{-CH}_x$ ($x=1-3$) 構造はこのように付加反応により形成でき、水素の引き抜きによるダンゲリングボンドの形成^{12,15)}を必要としない。その結果、これまで報告されているように高速な膜成長が可能になると考えられる。

Fig. 5 からわかるように、5 nm 程度の膜厚のときに $\text{sp}^2\text{-C}/\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$ の傾きが一定になり、 $\text{sp}^3\text{-CH}_{1-2}$ の増加傾向も緩やかになっている。本研究で用いている MIR-IRAS では反応がおこる表面層だけでなくバルク層の情

Fig. 6. Infrared spectra of the deposited amorphous carbon film exposed to D_2 plasma, observed at different exposure time (in minutes).

報も計測している。膜厚が 5 nm 程度に成長した場合、安定したバルク領域が表面の反応層に比べ大きくなるためと考えられる。換言すれば、プラズマで誘起される表面反応層の深さは 5 nm 程度からそれより薄い領域であると推測できる。本実験では基板バイアスの印加によるイオンの引き込みを行っていないため、ラジカルが主に成膜反応に関わっている。ラジカルは、イオンとは異なり、運動エネルギーが低いいため表面から数層程度の領域でしか反応しない。それゆえ、上述の反応層の深さはラジカルの反応領域に対応すると考えられる。

さて、上述のような反応が表面で起こっていれば、膜表面では膜の内部の領域とは異なる組成になっていると考えられる。すなわち、表面近傍には sp-CH 構造が他の成分よりも多いはずである。これを明らかにするためには、XPS を用いた表面分析が有力な手段と考えられるが、XPS では炭素の単結合、二重結合、三重結合の分離が難しい。そこで、堆積されたアモルファス炭素膜に重水素ラジカルを曝露して表面を重水素置換させ、赤外吸収スペクトルの変化から膜表面状態の評価を試みた。Fig. 6 に、重水素ラジカル曝露前のスペクトルと曝露後のスペクトルの差を示している。この図において、下に凸ならばラジカル曝露により減少した成分であり、上に凸ならば増加した成分である。Fig. 6 では、曝露時間の増加とともに、 $2000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ のピークの強度が増大し、 $2700\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度が減少している。 $2000\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ のピークは $\text{sp}^3\text{-CD}_x$ 構造に¹⁶⁾、 $2300\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ のピークは sp-CD 構造に対応し、 $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ のピークは $\text{sp}^3\text{-CH}_x$ 構造に、 $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$

のピークは sp-CH 構造に起因する¹⁷⁾。したがって、Fig. 6 のスペクトルの変化は膜中の C-H 構造の減少および C-D 構造の増加を示しており、アモルファス炭素膜への重水素ラジカルの曝露により、水素と重水の交換 (H-D 交換) が起こったことを示している。また、20 分間の重水素ラジカルの曝露により、sp-CH のピークが大きく減少する一方で、sp-CD のピークが大きく増加している。5 nm 以上堆積された膜には sp³-CH_x のピークの方が sp-CH のピークよりも大きいことも考慮すると、表面近傍の sp-CH 構造の成分が多く含まれ、その成分が反応の進行とともに sp²-C や sp³-CH_x 構造に変化しながら炭素膜が形成されたと考えられる。

4. ま と め

アセチレンプラズマを用いて基板にバイアスを与えない場合のアモルファス炭素膜の成膜過程を多重内部反射赤外吸収分光法を用いて調べた。成膜初期には sp-CH 構造が sp²-C, sp³-CH_x (x=1-3) 構造に比べて密度が高いが、膜厚が増加するにしたがって、sp-CH 構造の割合は減少していくことがわかった。堆積した膜に重水素プラズマを照射し H-D 交換をさせたところ、膜中の組成とは異なり sp-CD 構造に由来するピークが観察され、表面には sp-CH 成分の割合が高いことがわかった。以上のことから、表面に吸着している sp-CH 構造が付加反応により sp²-, sp³-構造に変化しながら炭素膜が形成されていくと考えられる。

謝 辞

この研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金若手研究(A)No. 20684027 (2008-2011) の援助を受けました。ここに、関係諸氏に感謝いたします。

文 献

- 1) A. Grill : Diam. Relat. Mater. **8**, 428 (1999).
- 2) N. Yasui, H. Inaba, N. Kasahara, H. Murakami and N. Ohtake : Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **21**, 523 (2007).
- 3) Y. Nitta, K. Okamoto, T. Nakatani, H. Hoshi, A. Homma, E. Tatsumi and Y. Taenaka : Diam. Relat. Mater. **17**, 1972 (2008).
- 4) T. Hasebe, A. Shimada, T. Suzuki, Y. Matsuoka, T. Saito, S. Yohena, A. Kamijo, N. Siraga, M. Higuchi, K. Kimura, H. Yoshimura and S. Kuribayashi : J. Biomed. Mater. Res. Part A **76**, 86 (2006).
- 5) D.J. Dagel, C.M. Mallouris and J.R. Doyle : J. Appl. Phys. **79**, 8735 (1996).
- 6) J.R. Doyle : J. Appl. Phys. **82**, 4763 (1997).
- 7) T. Fuji : Phys. Rev. B **58**, 6495 (1998).
- 8) M. Shinohara, T. Katagiri, K. Iwatsuji, H. Shibata, Y. Matsuda and H. Fujiyama : Thin Solid Films **506/507**, 710 (2006).
- 9) M. Shinohara, H. Shibata, K. Cho, T. Nakatani, K. Okamoto, Y. Matsuda and H. Fujiyama : Appl. Surf. Sci. **253**, 6242 (2007).
- 10) M. Shinohara, K. Cho, Y. Matsuda, T. Inayoshi, H. Kawazoe, H. Fujiyama, Y. Nitta and T. Nakatani : J. Vac. Sci. Technol. A **27**, 813 (2009).
- 11) Y.J. Chabal : Surf. Sci. Rep. **8**, 211 (1988).
- 12) J. Robertson : Mater. Sci. Eng. R **37**, 129 (2002).
- 13) G. Socrates : "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies" Third Edition (John Wiley & Sons, LTD., Chester, 2001).
- 14) A. Vanhulsel, J.-P. Celis, E. Dekempeneer, J. Meneve, J. Smeets and K. Vercammen : Diam. Relat. Mater. **8**, 1193 (1999).
- 15) A. von Keudell and W. Jacob : Prog. Surf. Sci. **76**, 21 (2004).
- 16) S.G. Westre and P.B. Kelly : J. Chem. Phys. **90**, 6977 (1989).
- 17) D. Forney, M. E. Jacox and W. E. Thompson : J. Mol. Spectrosc. **170**, 178 (1995).