プラズマ CVD による高導電性カーボン膜の生成*

小沼義治**・加藤芳健**・中尾真人**・松島久夫***

(昭和57年11月8日 受理)

High Conductive Carbon Films Obtained by Plasma CVD

Yoshiharu ONUMA**, Yoshitake KATO**

Masato NAKAO** and Hisao MATSUSHIMA***

** (Shinshu University, Faculty of Engineering, Wakasato, Nagano)

*** (Nagano Technical College, Electrical Engineering, Tokuma, Nagano)

(Received November 8, 1982)

Carbon films have been prepared by R.F. plasma decomposition of benzene vapour, intending to obtain high conductive films at low decomposition temperature. The surface morphology, structure, IR absorption and electrical properties have been investigated.

By this method, carbon films can be obtained at decomposition temperature range of 400~1000°C. Electron transmission microscopy and electron diffraction analyses show that carbon films consist of microfine particles and have graphite like structure. Increasing the decomposition temperature, the intensity of absorption corresponding to the vibration of C-H bonds tends to decrease and the resistivity of carbon films rapidly decrease, owing to the crystallization and evaporation of hydrogen. Conductivity of carbon films prepared at low decomposition temperature rapidly increases with increasing the ambient temperature as like semiconductor. On the other hand, carbon films prepared at high decomposition temperature show weak dependence of conductivity on the ambient temperature as like narrow gap semiconductor, and have p type conduction.

1. 序

最近、カーボン膜に関する興味ある研究は、硬質性カーボン、あるいはダイヤモンド状カーボン¹⁻⁴⁾といわれる超硬質の応用で機械的損傷、摩耗に対して抵抗力のある被膜へ向けられている。一方カーボンおよびカーボン化合物の電子デバイスに向けられた研究としては非晶質カーボン膜のスイッチング素子⁵⁻⁶⁾、カーボン-シリコンヘテロ接合⁷⁾としての研究はじめカーボン-金属化合物の超電導膜としての研究⁸⁾、シリコンとの化合物であるシリコンカーバイト膜の生成および半導体材料としての基礎研究がなされている⁹⁾。このように単体および化合

物として使用されるカーボンは、半導体材料としてのシリコンと同様資源的にも豊富に存在し、また容易に得られるので、カーボンおよびその化合物は電子、機械材料として応用開発が望まれる。

通常、カーボン膜を得るには炭化水素ガスを常圧もしくは減圧下で熱分解する化学的方法 (CVD)¹⁰⁾ とイオンビーム蒸着¹⁻²⁾、真空蒸着⁵⁾等の物理的方法があるが、1100°C以上の高温を必要とする。常温では生成カーボン膜は非晶質か或は高抵抗 (抵抗率; 10^{12} ohm cm) のものである。

本研究においては、高導電性カーボン膜の低温生成を目的としてプラズマエッチメント下における低圧CVD (プラズマ CVD) により気相炭化水素 (ガス化 C_6H_6)¹¹⁾ の熱分解によってカーボン膜を得る方法を取りあげ、導電性が要求される太陽電池用電極、超電導性カー

* 昭和57年4月2日 第29回応用物理学関係連合会講演会で講演

** 信州大学工学部 (長野市若里500)

*** 長野工業高等専門学校 (長野市大字徳間)

Fig. 1 Deposition rate as a function of decomposition pressure. R.F. power, 42W; Decomposition temperature, 400°C.

ボン複合膜を得るための初期段階として、カーボン膜の生成条件、表面観察、結晶構造、赤外線吸収、その電気的基礎特性について研究を進めた。

2. 試料の生成

反応容器内に導入された炭化水素ガスをプラズマ化するには DC または RF グロー放電を利用する方法があるが、ここでは後者の方法によって得た結果について述べる。

誘導コイルに巻かれた外径42 mmφの石英管の一端をロータリポンプに接続して排気し、他端からガス化した C_6H_6 をニードルバルブの微調整によって導入し、ほぼ圧力1.2 Torr になるようにした。ピラニ真空計を排気口に設け、真空度を測定した。高周波発振器 (1 MHz) に接続した誘導コイルの出力を約50Wに保ち、無電極放電によってガス化 C_6H_6 をプラズマ化した。基板としては石英板 ($10 \times 10 \times 1$ mm³)、シリコン板等を用いた。それらの基板を、石英管の中央部に設けたモリブデンヒータによって加熱し、その温度を 400°C ~ 1000°C の範囲で変えた。

3. 実験結果および考察

膜の成長速度は熱分解温度、ガス圧力、RF 出力によ

Fig. 2 Transmission electron micrographs of carbon films prepared at 1000°C (a) and 700°C (b).

って変わる。一例として、**Fig. 1** に熱分解温度 400°C、RF 出力42Wで生成したカーボン膜のガス圧力と成長速度の関係を示す。この図のようにガス圧力1.2 Torr 近傍で成長速度が極大になる。ガス圧力と成長速度との関係において、成長速度が極大になる現象は、CVD によるシリコンカーバイド膜の生成時においても見られる¹¹⁾。本実験においてはガス圧力を一定に保つため、 C_6H_6 の入った容器を17°Cに保った。

3.1 カーボン膜の結晶性

石英基板、単結晶シリコン基板上に生成したカーボン膜は巨視的には、熱分解温度に拘らず鏡面状を呈する。**Fig. 2** に、単結晶シリコン基板上より剝離し、シートメッシュ上にすくい上げたカーボン膜の透過電子顕微鏡像を示す。同図において、微細結晶粒子が観察され20 Å ~ 30 Å と概算される。

Fig. 3 に、カーボン膜の電子線回折パターンを示す。熱分解温度700°C以上で製作されたカーボン膜に関して、三つの回折リングがはっきりと認められ、内側からそれぞれグラファイト結晶の(002)、(100)、(110)に対応するものであり、グラファイト結晶の面間隔とほぼ一致する。このように熱分解温度700°C以上で得られたカーボン膜はかなり結晶化が進んでおり、透過電子顕微鏡像を参考にとすると、黒鉛の微細結晶の集りからなっているものと考えられる。

Decomp. temp.
(1000 °C)
(a)

Decomp. temp.
(700 °C)
(b)

Fig. 3 Electron diffraction patterns of carbon films prepared at 1000°C (a) and 700°C (b).

3.2 赤外線吸収

カーボン膜中に含まれる水素結合の状況を知るために、赤外線吸収の測定を行った。基板上(石英)に付着したカーボン膜を削り取り、その少量(0.5~1 mg)とKBr粉末(150~300 mg)とを混合した後、低圧気中で(10^{-2} Torr)圧縮成形して錠剤状に固めたものを分析試料とした。Fig. 4に、熱分解温度(基板温度)400°C, 700°C, 1000°Cで生成したカーボン膜の赤外線吸収スペクトルを示す。

カーボン膜は、波数3410(A), 1610(B), 1010(C), 785(D) (cm^{-1})付近で吸収ディップを持つ。吸収ディップ(A)はC-H伸縮振動、(B)はC $\equiv$ C環伸縮、(C)はC-H面内変角振動、(D)はC-H面外変角振動に対応する。

液相などの芳香族は、急峻な吸収ディップを持つが、固相であるカーボン膜は液相ほど自由度がないためブロードな吸収スペクトルが得られると思われる。熱分解温度1000°Cより低い温度になるにつれ、C-H伸縮振動(A)の吸収は徐々に大きくなっているが、これはカーボン膜中の結合水素濃度が増加しているためである。またC-H変角振動(C, D)はとくに低温で顕著であることから炭素六員環の水素置換数が増大している。環伸縮振動(B)は熱分解温度に拘らずほぼ一定とみられ、低温熱分解から炭素六員環が形成されていることがわかる。以上のことから熱分解温度が高いほどC-H結合の水素基が離脱し、カーボン膜中より減少することを示している。

3.3 カーボン膜の生成過程

CH₄, C₄H₁₀ガスの分解過程に関する研究があり¹²⁻¹⁴⁾,

これらを参考にしてC₆H₆ガスのプラズマ分解過程を考察する。C₆H₆はカーボン膜の単位構成要素である炭素六員環であること、CH₄のプラズマ分解のラジカル分子がダイヤモンド状カーボン膜を生成し易いことを考慮すると、C₆H₆の場合は、CH₄などのプラズマ分解過程とは異なるものと考えられる。C₆H₆はその安定分子のためCH₂, CH₃ラジカル分子反応とはならず、C₆H_xラジカル分子またはイオン分子反応が主流であると考えられる。C₆H_xラジカル分子またはイオン分子がプラズマ重合により或は基板への衝突付着により、水素原子離脱を重ねて(C₆H_x)_nとなり、基板に平行に成長し、微細結晶(アモルファス)または多結晶構造カーボン膜を生成するものと考えられる。カーボン膜は多くの水素原子が結合しているため水素含有カーボン膜(C:H)とよぶことができる。

3.4 電気的特性

純粋な炭素結晶形にはダイヤモンドと黒鉛の二形態がある。前者は炭素原子の三次元結合からなる巨大分子で絶縁体であり、後者は導電性をもち六方晶形に属する二次元の層状構造をなし電氣的に異方性であって、a軸, c軸方向の導電率は室温でそれぞれ 2.6×10^4 , 1×10 ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹と報告されている¹⁵⁾。

本研究によって得られたカーボン膜に関する抵抗率の熱分解温度依存性をFig. 5に示す。低い熱分解温度で得たカーボン膜の抵抗率は 10^2 ($\Omega\text{-cm}$)と高い。低温熱分解されたカーボン膜は、その中に多くの水素を含みもつことと、グラファイト構造への結晶化過程のため抵抗率は大きく、半導体的状態(アモルファスカーボン)と思われる。

熱分解温度を上げるとともに得られるカーボン膜の抵抗率は著しく低下する。赤外線吸収の測定結果からもわかるように、高温熱分解温度になるに従ってカーボン膜中に編入されている水素原子が離脱するとともに結晶化が進み抵抗率が 10^{-3} ($\Omega\text{-cm}$)まで下がる。このオーダの値は、一般的には、常圧または減圧下で熱分解温度約1200°Cで得られるものであり¹⁰⁾, 1000°C以下ではカーボン膜の生成は認められていない。このようにプラズマエンハンスメントによると低温で高導電性カーボン膜を得ることができる。このカーボン膜の導電率-周囲温度特性(σ -T)をFig. 6に示す。

低温熱分解温度(400~500°C)で生成したカーボン膜の導電率-周囲温度特性において、その導電率の温度依存性が大きく、次式で示されるような半導体的特性を示す。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(E_{ai}/kT) \quad (1)$$

ここでK; ボルツマン定数, E_{ai} ; 活性化エネルギーであ

Fig. 4 IR transmission spectra of carbon films prepared at 400°C (a), 700°C (b) and 1000°C (c).

Fig. 5 Dependence of resistivity on decomposition temperature. (measured at 300K)

る。一方高温熱分解温度 (900~1000°C) で生成したカーボン膜に関しては、導電率-周囲温度特性において、その導電率は、次式で示されるよう一次式で与えられる。

$$\sigma = \beta T + \gamma \quad (2)$$

ここで β , γ ; 定数である。しかしその温度係数 β は依然正で、不純物の多い (多量ドーブ) 半導体のように振舞う。

導電率-周囲温度特性において、周囲温度の低温 ($T < -100^\circ\text{C}$)、高温 ($T > 0^\circ\text{C}$) 領域で求めた活性化エネルギー (E_a) の値を熱分解温度に関して求めた結果を Fig. 7 に示す。カーボン膜の特性変化についての研究は以前より行われており、そのバンドモデルと伝導との関係が明らかにされている¹⁰⁾。それによると、低温熱分解で得たカーボン膜のフェルミレベルは禁止帯中にあり、その温度が高くなるに従って禁止帯から価電子帯へ入り込み、約1200°Cに達すると伝導帯と価電子帯は重なるといわれているように、活性化エネルギーがそれに対応して変化するものと考えられる。本実験において、高温で得られたカーボン膜は、その抵抗率が低くなること、導電率-周囲温度特性においてその導電率の温度上昇に伴う傾向が正でほぼ直線に近いことなどから、前述のようにフェルミレベルが価電子帯に近くなっている状態と考えられる。

低温熱分解で生成したカーボン膜は活性化エネルギーが大きく顕著な半導体的特性を示す。更に詳細に検討す

Fig. 6 Dependence of conductivity on ambient temperature for carbon films prepared at various decomposition temperatures.

Fig. 7 Activation energy versus decomposition temperature characteristics for two ambient temperature regions.

Fig. 8 Replot of conductivity against $T^{-1/4}$ for carbon films prepared at 400°C (a), 500°C (b) and 700°C (c).

るために熱分解温度 400°C, 500°C, 700°C で生成した試料の導電率-周囲温度特性を次式に示す関数に描き変える。

$$\ln \sigma = f(T^{-1/4}) \quad (3)$$

すなわち導電率を温度 ($T^{-1/4}$) に関して、プロットしなおした結果を **Fig. 8** に示す。

400°C の熱分解温度で得たカーボン膜の場合、周囲温度 -4°C 以下の領域では近似的に次式で与えられる。

$$\ln \sigma = A + B \cdot T^{-1/4} \quad (4)$$

ここで A, B ; 定数である。

一方 500°C, 700°C の熱分解温度で得たカーボン膜の場合において、式(4)で与えられる直線性を示す領域は、前者に比較してより低温側 ($T < -9^\circ\text{C}$) にずれる。

一般にアモルファス半導体では、原子配列の不規則と価電子条件の不均一のために禁止帯中になだらかに裾を引く局在準位状態ができたり、また格子欠陥やダングリングボンドなどにより深い局在準位をもつ。このアモルファス半導体の直流伝導機構においては、低温領域で局在準位間のトンネル電流で考えられ、高密度局在準位間でのトンネリングによって説明され、その直流導電率は

Fig. 9 Dependence of Hall coefficients on ambient temperature for carbon films prepared at 400°C, 500°C, 600°C (a) and 700°C, 800°C, 1000°C (b).

次式で与えられる¹⁷⁾.

$$\sigma \propto \exp\{-C \cdot (S^{3/4} \cdot N_t^{-1/4} \cdot T^{-1/4})\} \quad (5)$$

ここで C ; 定数, S ; 電子の波動関数の減衰定数, N_t ; 局在準位付近での状態密度, T ; 温度である.

熱分解温度 400°C, 500°C, 700°C で得られたカーボン膜の導電率-周囲温度特性が, 周囲温度領域 ($T < -4^\circ\text{C}$) において, 式(4)で与えられる関係を満足することは, ホッピング伝導であることを示す. 特に熱分解温度 (400°C) で得られたカーボン膜はベンゼン環が多数縮合した炭素六員環をもち, これらが有機半導体の性質と関連しているように考えられる.

Fig. 9 に, カーボン膜のホール係数-温度特性を示す. 熱分解温度 700°C 以上で得られたカーボン膜は, 測定温度領域 ($-73 \sim 162^\circ\text{C}$) で正孔伝導を示し, それ以下の熱分解温度 (例えば 600°C) で得られた膜は, 測定温度を低温 (-73°C) から高温 (162°C) に上げた時, 135°C 付近で正孔伝導から電子伝導への反転が見られる.

カーボン膜中には多くの水素が含まれており, C-H 結合を形成している. しかし多くの非補償ダングリングボンドが存在し, これらがアクセプタとして働き低温側すなわち僅かのエネルギーで正孔を供給する. キャリアの温度依存性を調べる場合, 測定温度を上げて行くと, 電

子-正孔対の発生および電子, 正孔移動度の値に差があるため ($\mu_e < \mu_p$), ホール係数が反転するものと考えられる. ホール係数が測定温度範囲で二度符号を反転する例として, 僅かにインジウム砒素膜についてなされた実験結果¹⁸⁾があるのみで, 詳細は述べられていないが, この現象は膜の表面状態の変化に帰因するといわれている. また有機半導体の $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, $\text{C}_{28}\text{H}_{14}$, $\text{C}_{34}\text{H}_{18}$ などの結晶表面に吸着した酸素が電氣的ならびに磁氣的性質に著しい影響を与えることが知られている. 結晶表面に酸素が結合して酸化物を作ることがあり, 化学吸着で表面層ができる. この場合一種の電荷移動型錯化合物が表面にできていと考えられる¹⁹⁻²⁰⁾. カーボン膜の表面に膜生成時または生成後, 酸素, 水分の影響により電子供与性置換基 CH_3 , OH , OCH_3 , NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ が形成されており, これが低温で電子伝導性を示すことが考えられる.

4. 結 言

カーボン膜に関して得られた結果をまとめると次の通りである.

1) 入手容易な炭化水素ガス C_6H_6 を用い, プラズマエンハンスメントによる低圧 CVD 法では, 比較的低温

度 (400~1000℃) の熱分解で高導電性のカーボン膜を得ることができる。

2) カーボン膜中には水素が編入されており, C-H結合を形成しているが, その編入水素は熱分解温度の上昇とともに減少する。

3) 透過電子顕微鏡観察, 透過電子線回折によると, カーボン膜は黒鉛の微細結晶粒子から構成されており, 優越配向は認められなかった。

4) 高温熱分解 (1000℃) で得られたカーボン膜は正孔伝導で, その抵抗率は $1.75 \times 10^{-3} (\Omega\text{-cm})$ と従来常圧または低圧, 1200℃で得た値と同程度である。

5) 低温熱分解 (例えば 400℃) で得られたカーボン膜は半導体特性を示す。

このように, 比較的低温熱分解でも高い導電性のカーボン膜が得られるので, 各種高導電性電極, 電子デバイス用電極として有用と思われる。この手法によってさらに導電性の高いものとして, カーボン膜を主材料にした複合膜とか耐熱性材料としてシリコンカーバイド膜を得るための基礎資料を得ることができた。

〔文 献〕

- 1) E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. J. Sansalone: Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 118.
- 2) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys. **42** (1971) 2953.
- 3) 佐藤, 加茂, 神田, 瀬高: 表面科学 **1** (1980) 60.
- 4) K. Enke, H. Dimigen and H. Hübsh: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 291.
- 5) K. Antonowicz, A. Jesmanowicz and J. Wiczorek: Carbon. **10** (1972) 81.
- 6) H. Morisaki, K. Saigo, S. Shintani and K. Yazawa: J. Non-Crys. Solid. **15** (1974) 531.
- 7) G. K. Bhagavat and K. D. Nayak: Thin Solid Films. **64** (1979) 57.
- 8) M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, C. H. Chen and W. M. Walsh Jr.: Appl. Phys. Lett. **36** (1980) 867.
- 9) Y. Murayama and T. Takao: Thin Solid Films. **40** (1977) 309.
- 10) A. H. White and L. H. Germer: J. Chem. Phys. **9** (1941) 492.
- 11) M. Katz, D. Ithhak, A. Grill and R. Avni: Thin Solid Films. **72** (1980) 497.
- 12) Y. Catherine, G. Turban and B. Grolleau: Thin Solid Films. **76** (1981) 125.
- 13) H. Yoshihara, H. Mori and M. Kiuchi: Thin Solid Films. **58** (1979) 125.
- 14) S. Berg and L. P. Andersson: Thin Solid Films. **58** (1979) 117.
- 15) P. R. Wallace: Phys. Rev. **71** (1947) 622.
- 16) S. Morozowski: Carbon. **9** (1971) 97.
- 17) N. F. Mott: *Amorphous and Liquid Semiconductors* (North-Holland, Amsterdam) 1970.
- 18) 酒井: 新しい半導体素子 (誠文堂新光社) 1961, p. 168.
- 19) W. G. Schneider and T. C. Waddigton: J. Chem. Phys. **25** (1956) 358.
- 20) H. Kuroda and E. A. Flood: Canad. J. Chem. **39** (1981) 1475.