アセチレンのイオン化蒸着による ダイヤモンド状カーボン膜

鄭 海涛*・毛利敏男**・難波義捷**

(昭和58年2月17日 受理)

Diamond-like Carbon Films Obtained by Ionized Deposition of Acetylene

Hai Tao ZHENG*, Toshio MÖRI** and Yoshikatsu NAMBA**

*(Xian Jiaotong University, China)

** (Faculty of Technology, Tokyo Noko University, 2-24 Nakamachi, Koganei 184)

(Received February 17, 1983)

Electrically insulating, mechanically hard and chemically corrosion resisting diamond-like carbon films have been produced by ionized deposition of acetylene gas. The structure of these films have been examined by means of electron diffraction. Obtained diffraction patterns show that the interlayer spacings of these films are very close to those of diamond. Growth mechanism of the films are discussed in connection with mass spectrometric analysis of ionized acetylene gas.

1. はじめに

近年、薄膜化技術の進歩とともに高周波プラズマ法^{1,2)}、あるいはイオンビーム蒸着法^{3,4)}などを用い、一段と優れたダイヤモンド状カーボン膜が作製されるようになった。即ち、この膜は光学的透明で、抵抗率も高く、耐腐蝕性も良く、しかも、非常に超硬質で、ダイヤモンドによく似た性質を示すカーボン膜である。膜の構造については、まだ明らかにされていないので多くの研究者が注目を集めている。Spencer ら⁵⁾はX線と電子線回折により膜の結晶構造を調べ、その膜は50~100Åの結晶粒から構成されており、膜中に5μm程度のダイヤモンド結晶粒子も存在していることを報告している。しかし、彼らの電子線回折像の中には、ダイヤモンド構造の場合には生じないはずのスポットも出現した。Vora ら⁶⁾は、高周波プラズマ法とイオンビーム蒸着法で作製

した膜の構造を電子線回折で調べ、膜全体としてはアモルファスで、膜中にダイヤモンドと類似した結晶が分散しているとし、Spencer らとは違う結論を主張している。

一方、高周波プラズマ法とイオンビーム蒸着法の他にイオン化蒸着法^{7,8)}、スパッタ法⁹⁾、パルスプラズマ法¹⁰⁾等によりダイヤモンド状カーボン膜が作製されたと報告されているが、いずれにしても膜の作製条件と膜の性質についてはまだ不明な点も多い。また原料ガスの方も、メタン、ブタン、ペンゼンなど^{11~14)}がよく使われ、アセチレンについては詳細な報告がまだあまりなされていない。

これに対して、われわれはイオン化蒸着法を用い、炭素含有量の多いアセチレンガスを使って、ダイヤモンド状カーボン膜を作製し、膜の電気抵抗率、硬度、耐腐蝕性、結晶構造等を調べ、さらにメタンガスを用いた膜との比較検討も行った。以下その内容について報告する。

* 中国西安交通大学 (現在東京農工大学留学中)

** 東京農工大学工学部 (小金井市中町2-24)

Fig. 1 Schematic diagram of ionized deposition system.

2. 膜の作製法

イオン化蒸着装置の概要を Fig. 1 に示す。まず、操作はベルジャ内を 10^{-5} Torr (1.3×10^{-3} Pa) 程度に排気し、炭化水素ガスをイオン源に導入し、ガス圧は $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Torr ($0.13 \sim 13$ Pa) の範囲内に保った。導入されたガスはイオン源のフィラメントにより熱分解及びイオン化される。

炭化水素ガスには CH_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} , C_2H_2 , C_6H_6 などがあるが、ここでは炭素含有量の多い不飽和炭化水素 C_2H_2 を使用した。

基板材料にはガラス、シリコン、酸化マグネシウム単結晶等種々のものを選んだ。基板温度は膜の性質にかなり関係があるのでこれを可変とした。また、基板には図に示したように負の直流電圧（アースに対し $0 \sim -1$ kV）を印加した。加速電界を均一にするため、基板とイオン源の間にメッシュのグリッドを配置しグリッドの電位は基板と同電位に保った。

イオン化蒸着の場合、基板温度の外にイオン源の磁束密度、イオン源内の放電電流、基板に流入するイオン電流、基板電圧、ガス圧力等も膜の形成に大きな影響を与える。したがって本実験の場合、作製条件は Table 1 のように設定した。

Table 1 Experimental conditions

Vapor pressure	0.01 Torr
Substrate temperature	200~500°C
Substrate potential	0~1000 V
Ion current	5~10 mA
Discharge current	0.1~0.4 A
Magnetic flux density	0~500 G

Fig. 2 Relation between the resistivity and substrate potential.

3. 結 果

3.1 膜の抵抗率

カーボン膜の諸性質は蒸着条件によって大きく変化する。電気抵抗率に対して、特に基板温度と基板電圧の影響が大きかった。基板温度が高い程抵抗率は低く、基板温度 500°C 以上になると膜の表面に黒いすすができ、抵抗率も導体に近くなった。基板電圧が低い場合は (50 V 以下)、膜と基板の密着性は悪くなり、空气中で剝離し易くなった。また、基板電圧が $1,000$ V 以上になると抵抗率は著しく低下した。

Fig. 2 は抵抗率と基板電圧及び基板温度の関係を示す。測定した膜は基板との密着性が良く、しかも割合に硬い膜である。なお、基板は抵抗率が $0.1 \Omega\text{cm}$ 以下の単結晶シリコンを用いた。同図で、実線はアセチレンガス、点線はメタンガスの場合である。したがって、アセ

Fig. 3 Vickers hardness depending on substrate potential.

チレンガスで作製した膜の抵抗率はメタンガスを用い、同じ条件で作製した膜より2桁程小さくなっていることがわかる。

3.2 膜の硬さ

イオン化蒸着によるカーボン膜は非常に硬いので、膜の硬さについてはかなり注目されている。Fig. 3は磁束密度をパラメータとしたときの基板電圧とビッカース硬度の関係を示す。膜の硬度はマイクロビッカース硬度計で測定し、そのときの荷重は50 g、膜厚は1~1.5 μm とした。Fig. 2と同様に実線はアセチレンガスで、点線はメタンガスの場合である。図中、 Al_2O_3 (サファイヤ) 及び Si の値は比較のため実測した値で、 B_4C は表¹⁵⁾より求めた値である。

図より、硬さは基板電圧、磁束密度の上昇とともに増していることがわかる。基板温度も硬さには大きな影響を与えていて、200℃以下と500℃以上の温度で硬い膜は得られなかった。図中硬さのピーク値は3,000 kg/mm^2 位であるが、適当な条件を選ぶことにより、さらに硬い膜のできることもある。

3.3 膜の耐腐蝕性

ダイヤモンドは優れた耐腐蝕性を持っていることは衆知の通りであるが、ダイヤモンド状カーボン膜の耐腐蝕性に関する詳細な報告はまだほとんどなされていない。したがって、われわれはこの点に着目し実験を行った。

Fig. 4 The diamond-like films on silicon wafer submerged in a solution of hydrogen fluoride, nitric acid and water in the ratio of 1 : 1 : 2.

- (a) Before submersion.
- (b) After submersion for 2 hours.
- (c) After submersion for 5 hours.
- (d) After submersion for 8 hours.

シリコン基板の上に蒸着したダイヤモンド状カーボン膜は硫酸や塩酸の中に一昼夜浸漬しても、ほとんど腐蝕されないで、ここではさらに腐蝕性の強いフッ酸混合液を使用した。混合液の組成は容積比でフッ酸1、硝酸1、水2の割合であり実験は室温で行った。厚さ200 μm のシリコン基板上にカーボン膜を1 μm 蒸着しフッ酸混合液に浸漬した。その結果をFig. 4に示す。(a)、(b)、(c)、(d)はそれぞれ浸漬前、浸漬2時間後、5時間後、8時間後の写真である。

Fig. 4からわかるように、8時間後シリコンは完全にフッ酸混合液に溶解しているのに対し、ダイヤモンド状カーボン膜は大部分残っている。膜自身はいくらか腐蝕されたが、これは膜中の不純物の影響だと考えられる。膜の中に水素を含んでいることはすでに報告した⁷⁾。これらの不純物を含んでいるところが先に溶かされたと思われる。

3.4 電子顕微鏡による膜表面の観察

アセチレンガスを用いてカーボン膜を作製した場合は、メタンガスの場合と比較してイオン源の内壁、基板ホルダ等にすすがで易く、また、基板温度と基板電圧が高い程膜の表面にすすがで易いという現象がある。ここでは、基板温度を500℃まで上げて、基板電圧を変化させ、すすができる前とできた時の表面状態について観察した結果を述べる。

Fig. 5は基板温度が500℃で一定とし、基板電圧がそ

Fig. 5 Surface morphology of carbon films at substrate temperature of 500°C under various substrate potentials.
(a) 100 V. (b) 150 V. (c) 300 V.

れぞれ(a)100 V, (b)150 V, (c)300 Vの条件で作製した膜のSEM像である。写真(a)の場合、膜を形成している粒子は非常に均一であり、(b)の場合の粒子も均一であるが直径は少し大きくなっている。また、(c)の場合、直径はさらに大きく、しかも粒子が不均一の塊状集合体になる。このようなカーボン膜の外観は、(a)と(b)の場合、表面にすずがなく均一で平滑であるが、(c)の場合は膜の表面に非常に微小なすずがある。以上の観察結果から、基板温度が高いとき、例えば500°Cのとき、基板電圧が高い程膜を形成する粒子の直径は大きく、できた粒子の塊状集合体はすずであることがわかった。また基板温度が200°C程度ではこのような変化は見られなかった。この現象は3.1と3.2で述べた膜の抵抗率と硬さに密接な関係をもっていると考えられる。

3.5 膜の構造

イオン化蒸着では、パラメータが多く、膜の成長機構も複雑である。得られた膜の構造は電子線回折で調べ

Fig. 6 Electron diffraction patterns of films obtained by ionized deposition of
(a) methane gas, (b) acetylene gas and (c) acetylene gas.

た。**Fig. 6** (a)はメタンガスで、(b)と(c)はアセチレンガスで作製したカーボン膜の回折像である。一般には、(b)のようなハローに近い回折像であるが、作製条件によって膜中に2 μm程度の結晶化している粒子が得られることもあった。(c)はこのような結晶粒の回折像である。

Fig. 6の回折像を解釈するために、Agおよび作製したカーボン膜を同じメッシュ上に並べ、加速電圧200 kVの電子顕微鏡で観察し、得られたAgの回折像のリング径とAgの格子定数4.08 Åよりカメラ長を求め、これを基に、カーボン膜の格子の面間隔を求めてダイヤモンドの値と比較した。その結果を**Table 2**に示す。

Fig. 6(a)のリングと(c)のスポットより求めた面間隔は(111)面を除いていずれもダイヤモンドの値と1%以下の誤差で一致した。これより、膜に含まれている結晶粒はダイヤモンド構造を持っていることが確認できた。スポットの出た結晶粒の透過像を**Fig. 7**に示す。

以上の結果から、膜の構造はダイヤモンド構造を持つ

Table 2 Lattice spacing of diamond and diamond-like carbon films

(hkl)	Diamond-like films		
	Diamond <i>d</i> (Å)	Methane gas, <i>d</i> (Å)	Acetylene gas, <i>d</i> (Å)
111	2.06	2.10	2.15
220	1.26	1.26	1.26
311	1.08	1.09	1.09
400	0.89	—	—
331	0.81	0.81	0.82
422	0.73	0.73	0.73
511	0.69	—	—
440	0.63	0.63	0.63

Fig. 7 Transmission electron micrograph corresponding to Fig. 6 (c).

ている微細な結晶粒とアモルファスの部分から成っていると考えられる。また、結晶粒が多い程、リングはシャープで、条件によっては、膜中に $2\mu\text{m}$ 程度の結晶粒の存在も認められた。

4. 検 討

ここでは、ダイヤモンド状膜の形成過程について検討する。**Fig. 8** はイオン源を出たアセチレンガスとメタンガスをそれぞれ4重極質量分析計で、フィラメントを off にし、測定した質量スペクトルである。

図に示すように、イオン源の内部で熱分解があっても、イオン源から出て来るイオンの主成分は、炭素のイオンではなく、1価の炭化水素イオンである。ダイヤモンド状カーボン膜の形成にかかわるのは、炭素よりもむしろ炭化水素イオンであることがこの分析からわかる。

イオン源から出て来る正イオンは、イオン源に対し負電位に保たれた基板方向に加速され、基板と衝突し、膜を形成する。アセチレンの場合、 C_2H_2^+ 中の $\text{C}\equiv\text{C}$ 結

Fig. 8 Mass spectra of ionized acetylene gas and methane gas.

合エネルギーは 230 kcal/mol であり、 $\text{C}-\text{H}$ 結合のエネルギーは $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合より小さく $80.9\text{ kcal/mol}^{16)}$ である。したがって、イオンは基板と衝突するとき、Hが先にスパッタされ、加速エネルギーがより大きい場合は $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合が $\text{C}=\text{C}$ と $\text{C}-\text{C}$ になる可能性があり、炭素の間でも結合を作り、カーボン膜が成長していくものと推定される。

特に、基板に衝突するイオンのエネルギーが 50 eV 程度あると、衝突の際その周辺数 10 Å の領域では温度が 10^3 K 以上に上昇し、同時に高圧が発生する¹⁷⁾。このとき、局部的にカーボン原子がダイヤモンド構造をとる可能性が十分に考えられる。

さらに、イオンのエネルギーが増加していくと、 $\text{C}-\text{C}$ 結合のCまでがスパッタされ、膜が形成されなくなる。

したがって、イオンが基板と衝突する際、イオンのエネルギーが適当であれば、膜はダイヤモンド状の結晶構造をとるものと思われる。

5. 結 論

以上の実験結果から、アセチレンガスで作製したカーボン膜の電気抵抗率、機械的硬度および耐腐蝕性等の性質はダイヤモンドに良く似ており、同時に、膜はダイヤモンド構造の結晶粒を多量に含んだ構造になっているこ

とがわかった。また、メタンガスを用いてもアセチレンガスを用いてもダイヤモンド状膜を作製できたが、アセチレンの場合はメタンの場合より抵抗率が低く、また基板温度が高いとき膜の表面にすすができ易いことが明らかになった。膜の性質は作製条件と密切な関係にあり、適当な条件をいかにして把握するかが、重要な課題である。この方面の詳細については、今後の実験結果が期待される。

〔文 献〕

- 1) L. Holland and S. M. Ojha: *Thin Solid Films* **38** (1976) L17.
- 2) S. Berg and L. P. Anderson: *Thin Solid Films* **58** (1979) 117.
- 3) S. Aisenberg and R. Chabot: *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 2953.
- 4) C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H. -J. Erler, H. -J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowich and G. Reisse: *Thin Solid Films* **72** (1980) 19.
- 5) E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. J. Sansalone: *Appl. Phys. Lett.* **29** (1976) 118.
- 6) H. Vora and T. J. Moravec: *J. Appl. Phys.* **52**

- (1981) 6151.
- 7) 毛利敏男, 熊田忠真, 難波義捷: *表面科学* **3** (1982) 75.
- 8) T. Mori and Y. Namba: *J. Vac. Sci. Technol.* **A,1(1)**, (1983) 23.
- 9) J. J. Cuomo: *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 299.
- 10) M. Sokolowski, A. Sokolowska, B. Gokeili, A. Michalski, A. Rusek and Z. Romanowski: *J. Crystal Growth* **47** (1979) 421.
- 11) D. S. Whitmell and R. Willamson: *Thin Solid Films* **35** (1976) 255.
- 12) S. M. Ojha and L. Holland: *Thin Solid Films* **40** (1977) L31.
- 13) K. Bewilogua, D. Dietrich, L. Pagel, C. Schurer and C. Weissmantel: *Surface Science* **86** (1979) 308.
- 14) T. J. Moravec and T. W. Orent: *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** (1981) 226.
- 15) 吉沢武男: 硬さ試験法とその応用 (裳華房, 1971) p. 256.
- 16) R. C. Weast: *Handbook of Chemistry and Physics* (Chemical Rubber Co., Ohio, 1970) p. F158.
- 17) C. Weissmantel: *J. Vac. Sci. Technol.* **18** (1981) 174.