炭素系薄膜の光学定数*

坂本 敏行**・伴野 達也**・金原 繁**

(昭和62年1月9日受理)

Optical Constants of Carbon Films*

Toshiyuki SAKAMOTO**, Tatsuya BANNO** and Akira KINBARA**

** (Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, University of Tokyo,
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

(Received January 9, 1987)

1. はじめに

炭素系薄膜は赤外で透明で非常に硬く良い絶縁体で化学的耐性に優れているなど非常に有用な特性を持っており、保護膜、光学素子、絶縁材料としての応用が期待されている。炭素系薄膜は、Aisenberg と Chabot がイオンビーム法で作製して以来¹⁾、イオンビーム法、RF プラズマ CVD 法、スパッタリング法などいろいろな方法で作られてきた。

炭素系薄膜の屈折率は、特に RF プラズマ CVD 法において良く調べられており、例えば Bubenzer らは膜の屈折率が RF パワーを加える電極のバイアス電圧とガスの圧力の比の関係であると報告している²⁾。イオンビーム法やスパッタリング法で作製された膜の光学定数と薄膜作製条件との関係はあまり研究されておらず、もっぱら TEM や電子分光による構造や組成の研究に関心が寄せられている。そこで我々はスパッタリング法及びイオンビーム法で炭素系薄膜を作製し、放電やイオン生成に用いたメタンと水素の混合ガス中のメタン分圧など作製条件に対する光学定数の変化を調べた。

2. 実験方法

スパッタリングには RF マグネトロンスパッタリング装置を用い、反応ガスにはメタンと水素の混合ガスを使用した。ターゲットにはグラファイト、基板にはスライドガラスを用い、RF パワー 100 W、全圧 6.7 Pa、流量

0.8~1.7 sccm の条件でスパッタリングを行った。イオンビーム法には、スパッタイオンガンをそのままメタンと水素の混合ガスに用いた。

Fig. 1 は今回使用したイオンビーム蒸着装置の概略図である。蒸着時の圧力は 2.0×10^{-3} Pa でイオンをシリコン基板に照射した。

両方法とも反応ガスの混合はタンク中で行い、タンクからリークバルブを通して真空槽に供給された。

屈折率、消衰係数は Ar-He レーザー (6328Å) を使った偏光解析法により消光法を用いて 4 つ以上の入射角についての測定値から最小 2 乗法で決定した。

3. 結果及び考察

Fig. 2 は、スパッタリング法で作製した炭素系薄膜のメタンと水素の混合ガス中のメタン分圧に対する成長速度、屈折率、消衰係数の関係をあらわしている。成長速度は $14 \sim 49 \text{ Å/min}$ の範囲で、メタン分圧が増加するほど増加している。屈折率は $1.8 \sim 2.0$ の範囲で、メタン分圧が増加するほど減少している。消衰係数は $0 \sim 0.3$ の範囲にあるが傾向はわからなかった。

放電ガスに純粋のアルゴンを用いてスパッタリング法で作成した炭素系薄膜の光学定数は、wyon らによれば屈折率 2.2, 2.4, 消衰係数 0.3, 0.6³⁾、Savvides によれば屈折率 2.2~3.0, 消衰係数 0.15~0.42⁴⁾と報告されており、本実験で得られた屈折率はこれらの値より小さい。McKenzie らはアルゴンと水素の混合ガスを用いたスパッタリング法で作製した膜について屈折率約 1.9, 消衰係数 0.3, 0.6 を報告しており⁵⁾、この値は我々の測定し

*昭和61年11月13日 真空に関する連合講演会において講演 (13Ap11)

** 東京大学工学部 (東京都文京区本郷7-3-1)

Fig. 1 Schematic diagram of the ion beam equipment.

Fig. 2 CH₄ fraction in CH₄, H₂ mixture vs. deposition rate and optical constants of sputtered carbon films.

た値に近い。

Fig. 3 にメタンのみ、メタン対水素 3:2、水素のみの放電ガスによりスパッタリング法で作製された炭素系薄膜についてのラマンスペクトルを示す。スペクトルの

Fig. 3 Raman spectra of carbon films sputtered by various gases.

特徴は 1600 cm^{-1} 付近のピークと 1350 cm^{-1} 付近の肩の部分にあらわれており、メタンの分圧が増加するにつれて、 1350 cm^{-1} 付近の肩の部分が大きくなることがわかる。

Miyasato らは水素を用いたスパッタリング法で作製した炭素系薄膜についてフォトルミネッセンスが観測されたと報告しているが⁶⁾、我々が純粋の水素を用いたスパッタリング法で作製した炭素系薄膜のラマンスペクトルにはルミネッセンスが観測されなかった。水素を用いたスパッタ炭素系薄膜のラマンピークの形は、Wada らが電子ビーム蒸着法やアルゴンを用いたスパッタリング法で作製した炭素膜のラマンスペクトル⁷⁾や Dillon らがイオンビームスパッタリング法で作製した炭素膜のラマンスペクトル⁸⁾の様な一般に i-Carbon と呼ばれている薄膜のラマンスペクトルに類似している。 1350 cm^{-1} 付

Fig. 4 Acceleration voltage vs. deposition rate, optical constants of ion-beam deposited carbon films.

近の肩はグラファイトの微結晶効果による。(Tuinstra⁹⁾)したがってメタン分圧の増加はアモルファス状からのグラファイト微結晶への成長を促進すると考えられる。

Fig. 4 はイオンビーム法で作製した炭素系薄膜について、イオンの加速電圧に対する成長速度、屈折率、消衰係数の関係を表している。純粋のメタンを用い基板温度は約50°Cであった。成長速度は2.7~10.7 Å/minの範囲で650 Vで最大になっている。屈折率の平均は、約2.1でイオンの加速電圧が650 V以下では加速電圧に余り関係せずほぼ一定になっている。また消衰係数も平均が約0.1でイオンの加速電圧に余り関係せずほぼ一定になっている。

Fig. 5 はイオンビームに用いたメタンと水素の混合ガス中のメタン分圧に対する炭素系薄膜の屈折率、消衰係数の関係を表している。イオンの加速電圧は500 Vで基板温度は約50°Cであった。屈折率は1.9~2.2の範囲で

Fig. 5 CH₄ fraction in CH₄, H₂ mixture vs. optical constants of ion-beam deposited carbon films.

Fig. 6 Substrate temperature vs. optical constants of ion-beam deposited carbon films.

メタン分圧20%を除いて、メタン分圧が増加するほとんど屈折率は大きくなっている。消衰係数は約0.1でほぼ一定である。

Fig. 6 はイオンビーム法による炭素系薄膜の膜作製時

の基板温度に対する屈折率，消衰係数の関係を表わしている．ガスは純粋のメタンを用い流量は0.25～0.29 sccm で，イオンの加速電圧は500 Vであった．屈折率は，1.9～2.2の範囲で基板温度が高くなるほど減少している．消衰係数は0.1～0.6の範囲で基板温度が高くなるほど増加している．

Miyazawa らは質量分離をした C^+ イオンビームで作製した炭素膜について屈折率2.3～2.4，消衰係数0を報告しているが¹⁰⁾，今回我々が作製した炭素系薄膜では屈折率はほぼ同じ値のものが得られたが，消衰係数が0の膜を得ることができず最小のものでも約0.1であった．

その他我々の結果と比較できる論文をあげてみる．

Khan らは RF プラズマ CVD 法とイオンビームスパッタリング法で作製した炭素膜について，両方法とも屈折率約2.0，消衰係数約0.1であり，水素中で500°Cまで加熱しても屈折率，消衰係数とも余り変化をしないと報告している¹¹⁾．Smith は DC プラズマ CVD 法を用い膜作製中の基板温度が250°Cという条件で炭素膜を作製し，その後アニールを行ってアニール温度に対する屈折率，消衰係数の変化を報告している¹²⁾．アニール温度が250°Cから450°Cに高くなるにつれて屈折率は1.7から1.8へと増加し，消衰係数は0から0.1へと増加すると報告している．

これらの論文と我々の結果を比較すると，屈折率や消衰係数が同程度の値でも温度による変化の傾向が異なることから考えて，膜の作製方法によって薄膜の構造がかなり異なることが予想される．

4. 結 論

我々はスパッタリング法及びイオンビーム法で作製した炭素系薄膜について，作製条件と屈折率，消衰係数の関係を研究した．

スパッタリング法でメタンと水素の混合ガスをスパッタガスとして作製した炭素系薄膜は，メタンの分圧が増加するほど屈折率が減少した．またラマンスペクトルか

ら，メタン分圧が増加するほどアモルファス状からグラファイトの微結晶への成長が進んでいると考えられる．

イオンビーム法で作製した炭素系薄膜の光学定数は，イオンの加速電圧に余り依存しない．メタンと水素の混合ガス中のメタン分圧に対してメタン分圧40%以上でメタン分圧が増加するにつれて屈折率は単調に増加した．メタン分圧に対して消衰係数は余り変化しない．膜作製中の基板温度が高くなるにつれて屈折率は減少し，消衰係数は増加する．

屈折率が大きく透明な炭素系薄膜を作れることを目標と考えるなら，スパッタリング法よりイオンビーム法の方が優れている．またイオンビーム法で基板温度を高くすることは好ましくない．イオンビーム法における膜の成長速度は遅いので，成長速度を上げることが今後の課題である．

【文 献】

- 1) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys. 42 (1971) 2953.
- 2) A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidl: J. Appl. Phys. 54 (1983) 4590.
- 3) C. Wyon, R. C. Gaczi and L. Lombard: Thin Solid Films, 122 (1984) 203.
- 4) N. Savvides: J. Appl. Phys. 59 (1986) 4133.
- 5) D. R. McKenzie, R. C. McPhedran, L. C. Botten, N. Savvides and R. P. Netterfield: Appl. Optics, 21 (1982) 3615.
- 6) T. Miyasato, Y. Kawakami, T. Kawano and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L234.
- 7) N. Wada, P. J. Gaczi and S. Solin: J. Non-Cryst. Solid 35 & 36 (1980) 543.
- 8) R. O. Dillon, J. A. Woollam and V. Katkanant: Phys. Rev. B29 (1984) 3482.
- 9) F. Tuinstra and J. L. Koenig: J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
- 10) T. Miyazawa, S. Misawa, S. Yoshida and S. Gonda: J. Appl. Phys. 55 (1984) 188.
- 11) A. A. Khan, D. Mathine, J. A. Woolam and Y. Chung: Phys. Rev. B28 (1983) 7229.
- 12) F. W. Smith: J. Appl. Phys. 55 (1984) 764.