プラズマイオン注入法を用いて ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に成膜したカーボン薄膜の特性*

末弘 正臣*¹・渡邊 悟志*²・田中 武*¹・高木 俊宜*¹

(受理2003年11月13日, 掲載決定2004年2月14日)

Characteristics of Carbon Thin Film Formed on PET by Plasma Based Ion Implantation

Masaomi SUEHIRO*¹, Satoshi WATANABE*²,
Takeshi TANAKA*¹ and Toshinori TAKAGI*¹

*¹Electronics and Photonic Systems Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima Institute of Technology,
2-1-1 Miyake, Saeki-ku, Hiroshima 731-5193, Japan

*²Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima Institute of Technology,
2-1-1 Miyake, Saeki-ku, Hiroshima 731-5193, Japan

(Received November 13, 2003, Accepted February 14, 2004)

Amorphous carbon films were deposited on polyethylene terephthalate (PET) films by plasma-based ion implantation (PBII). The effect of the rf power of an external inductively coupled rf field on the characteristics of the amorphous carbon films is examined.

The oxygen transmission rate was measured as an index of the oxygen barrier effectiveness of polyethylene terephthalate films using a MOCON instrument (OX-TRAN 2/20). X-ray photoelectron spectroscopy and laser Raman spectroscopy were employed to analyze the structure and chemical bonding state of the amorphous carbon layers.

The carbon layer reduced the oxygen transmission rate by up to 100 times when compared to untreated PET films for a carbon layer thickness of 20-110 nm. The thickness of the carbon layer decreased with increasing rf power, however this did not change the oxygen transmission rate. In future work, the relationship between rf power, the carbon layer thickness and oxygen transmission rate will be considered.

1. はじめに

プラズマベースイオン注入 (PBII) 法は, プラズマに浸された試料に, 負の高圧パルス電圧を印加する表面改質法である. 複雑形状を有する試料の近辺に形成され

るイオンシース幅を低減させる. その結果, イオンシースが複雑形状試料表面に沿い, イオンがイオンシース電界により試料表面に注入される. PBII 法は, 複雑形状を有する試料表面処理方法として有効な手法として有望視されている¹⁾.

著者等は, PBII 法を用いてポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にカーボン膜の形成²⁾, およびカーボン膜の堆積により酸素透過率が低減できることを報告した³⁾.

本研究では, プラズマイオン注入時にイオン量を変化

* 平成15年11月13日 第44回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 広島工業大学工学部電子・光システム工学科 (〒731-5193 広島市佐伯区三宅 2-1-1)

*² 広島工業大学大学院工学研究科電子工学専攻 (〒731-5193 広島市佐伯区三宅 2-1-1)

Fig. 1 Experimental apparatus.

させるために、外部からの RF 電力を変化させて、PET フィルム上にカーボン薄膜を形成し、薄膜/PET フィルムの酸素透過率を評価した。

2. 実験装置・方法

本研究で使用した装置の概略図を Fig. 1 に示す。本装置のチャンバーサイズは高さ450 mm、幅590 mm、奥行き470 mm である。外部プラズマを生成するための RF アンテナは5 回巻きの銅製コイルで直径は約250 mm であり222 kHz で動作させている。チャンバー内を 7.0×10^{-4} Pa まで排気し、 C_2H_2 ガスを導入しガス圧を5.5~5.8 Pa として処理を行った。サンプルとなる PET フィルムは厚さ38 μm でありチャンバー中心に設置された試料台にセットし、PBII 処理によりカーボン薄膜を成膜した。印加電圧は最大-12 kV、パルス幅10 μs とし処理時間は15分とした。RF 電力は0~374 W まで変化させた。PBII 処理を行った PET の化学結合状態と結晶構造を X 線光電子分光法 (XPS) および、ラマン分光法を用いて評価した。薄膜/PET フィルムの酸素透過率を、酸素透過率測定装置 (MOCON 製) を用いて評価した。酸素透過率の測定条件は温度25°C、湿度30~48% とした。

3. 実験結果・考察

3.1 放電特性

Fig. 2 に RF 電力を変化させた際の印加電圧・電流波形を示す。RF 電力が374 W の時、印加電圧の立ち上がりは緩やかである (Fig. 2(a))。また印加電流の立ち上がりは鋭いがピークを迎えた後、減少する。これはパルスの初期の段階の電流は主に RF 電力によって作られたプラズマによって生成されるためであり RF 電力の減少に伴い電流も減少する可能性が示唆された。RF 電力が

Fig. 2 Waveform of discharge using C_2H_2 at rf power of (a) 374 W, (b) 170 W, (c) 0 W (no rf field).

低い場合、また RF 電力が0 W の場合の印加電圧・電流の立ち上がりは鋭くなっており、電流の減少も示されなかった (Fig. 2(b)及び(c))。

3.2 カーボン薄膜の特性

Fig. 3 に RF 電力374 W で成膜した膜の XPS スペクトルを、Fig. 4 に RF プラズマを使用せずに成膜した膜の XPS スペクトルを示す。両方のスペクトルにおいて284.5 eV 付近にピークが示された。このことから、成膜された両方の膜がカーボン系の膜であること示唆された。また、これらのスペクトルはC-C (sp^3) 結合、C=C (sp^2) 結合、 sp^2 サテライトピーク、C=O 結合の4つのピークに分割された。 sp^3 は炭素がダイヤモンド構造であることを示しており、 sp^2 は炭素がグラファイト構造であることを示している。また、 sp^2 はC-H の

Fig. 3 XPS spectra of carbon layers formed with and without an external rf field.

Fig. 4 XPS spectra of carbon layers formed without an external rf field.

結合を含んでいる。スペクトルが4つのピークに分割されたことにより RF プラズマを使用せずに成膜したカーボン膜のほとんどが sp^2 結合および C-H 結合でできていることが示唆された。このことから RF プラズマを使用せずに成膜したカーボン膜はグラファイト構造が中心の膜であることが示唆された。RF 電力374 W で成膜したカーボン膜は RF プラズマを使用せずに成膜した膜にくらべ sp^3 結合を多く含んでいることから、このカーボン膜はグラファイト構造とダイヤモンド構造の混在する膜である DLC (Diamond-like carbon) 膜である可能性が示唆された。Fig. 3 と Fig. 4 では RF 電力が高い Fig. 3 の方がピーク位置が高結合エネルギー側にある為、若干 sp^3 結合に差が表れる。XPS スペクトルの波形分離においては {C-C (sp^3) 結合, (285.3 eV), C=C(sp^2) 結合, (284.5 eV), sp^2 サテライトピーク, (286.6 eV), C

Fig. 5 Raman spectra of carbon layer formed at rf power of (i) 374 W, (ii) 170 W and (iii) 0 W (no rf field).

=O 結合, (284.5 eV)} の各ピークの分布がガウス関数と仮定して波形分離を行った。

Fig. 5 にラマン分光法の結果を示す。未処理の PET フィルムでは 1300 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} 付近に PET フィルム特有のピークが示されるが、PBII 処理後にはこのピークが無くなり、 $1360\sim 1370\text{ cm}^{-1}$, $1540\sim 1555\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが示された。 $1360\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは非対称なラマンピーク (D-peak) であり、グラファイトとダイヤモンドの混合状態を示している。また $1540\sim 1555\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークはグラファイト層内の伸縮振動によるラマンピーク (G-peak) であり、カーボン膜がグラファイト構造であることを示している。RF 電力の増加に伴い D-peak が顕著に示されていることから、RF 電力の増加に伴いダイヤモンド構造を多く含むカーボン膜になっていることが示唆された。

XPS およびラマン分光法の結果より、RF 電力の増加に伴い、ダイヤモンド構造を多く含むカーボン膜が成膜されることが示唆された。これは、RF 電力の増加に伴い、放出されるイオンが増加し、そのイオンが C-H 結合の割合の減少と sp^3 結合の増加に影響を与えている可能性が示唆された。

3.3 酸素透過率の評価

Table 1 に酸素透過率の測定結果を示す。PBII 処理を行った PET フィルムは RF 電力の有無に関わらず、酸素透過率が $63.3\text{ cm}^3/(\text{m}^2/\text{day})$ から $0.5\text{ cm}^3/(\text{m}^2/\text{day})$ まで低減し、その低減率は約 1/100 であった。Fig. 6 に堆積膜厚と RF 電力の関係を示す。堆積膜厚は RF 電力の増加に伴い減少する。RF 電力の増加に伴いカーボン膜内の sp^3 結合が増加し、 sp^2 結合が減少したことから、RF 電力が高いと PET 膜に注入されるイオン量の

Table 1 Oxygen transmission rate for carbon/PET formed by PBII with C_2H_2 at 5.5 Pa

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
RF power [W]	Untreated	0	170	192	374
Deposited layer thickness [nm]	—	110	100	25	20
Oxygen transmission rate [$cm^3/(m^2/day)$]	63.3 (± 0.1)	0.5 (± 0.01)	0.5 (± 0.01)	0.5 (± 0.01)	0.5 (± 0.01)

Fig. 6 Deposited layer thickness as a function of RF power.

増加及び、堆積された DLC 膜、あるいはミキシング層内の原子密度が増加の可能性が示唆された。

また、RF 電力の増加により堆積膜厚は減少することから、RF プラズマにより生成されたイオンによる膜のエッチングの可能性が示唆された。

4. ま と め

PBII 処理により、DLC 膜を PET フィルム上に成膜した結果、カーボン/PET フィルムは未処理のフィルムに比べて酸素透過率が約 1/100 に低減した。さらに、RF 電力の増加に伴い堆積膜厚は減少し、酸素透過率に大きな変化は観測されなかった。今後の課題として、堆積された DLC 膜とミキシング層と酸素透過率の関係を最適化することが重要である。

〔文 献〕

- 1) J. R. Conrad: J. Appl. Phys., **777** (1987) 62.
- 2) T. Tanaka, M. Yoshida, M. Shinohara and T. Takagi: J. Vac. Sci. Technol. **A20** (2002) 625.
- 3) M. Yoshida, T. Tanaka, M. Shinohara, S. Watanabe, J. W. Lee and T. Takagi: J. Vac. Sci. Technol. **A20** (2002) 1802.