論文 イオン化蒸着法による水素化アモルファス炭素膜蒸着における 発光分光分析と水素化アモルファス炭素膜の評価*

植 田 稔 晃¹ 井 手 幸 夫²
中 村 崇³ 向 井 楠 宏⁴

Optical Emission Spectroscopy (OES) and Characterization of Hydrogenated Amorphous Carbon (a-C : H) by Ionization Deposition

by Toshiaki UEDA¹, Yukio IDE², Takashi NAKAMURA³ and Kusuhiro MUKAI³

1. Graduate Student of Kyushu Institute of Technology, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804
2. Industrial Technology Institute, Yamaguchi Prefectural Government
3. Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology

Gaseous species in the plasma during deposition influence the amount of sp^2 , sp^3 site and hydrogen in hydrogenated amorphous carbon (a-C : H) films. Then the observation of plasma conditions were considered to be useful for a-C : H film deposition. The gaseous species were identified by optical emission spectroscopy (OES) using a spectral multichannel photodetector. And the effect of helium as an additive gas was also investigated by OES. The deposited a-C : H films were characterized by Fouriertransform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to find the relationship with the results of OES.

The identified emission spectra were H_α , H_β and CH in plasma of methane. Emission spectra H_α , H_β , CH and C_2 were observed in the plasma of benzene and acetone, and the intensity ratio C_2/H_α of acetone became higher than that of benzene. The decomposition of benzene was promoted owing to Penning effect of helium, as the results of OES and probe current measurement. On the other hand, Penning effect was not observed in the case of mixing methane or acetone with helium.

Sharp spectra of CH, CH_2sp^3 bondings were found in a-C : H film deposited from methane. Spectra of CH_x bonds, however, were hardly observed in a-C : H films deposited from benzene and acetone. The CH was considered to be the main precursor of a-C : H film deposition from methane. Relatively strong emission spectra of C_2 appeared during deposition in plasma of benzene and acetone. It was suggested that the C_2 was the main precursor in the plasma of benzene or acetone, which corresponded to finding few C-H bonding in the a-C : H films obtained from benzene and acetone as a source. It was concluded that the results of FT-IR were in accord with the results of OES.

The results of XPS showed that a-C : H films deposited by ionization deposition method in the present work were extremely broad bonding and amorphous situation in comparison with diamond, graphite, polyethylene, glassy carbon and a-C : H film deposited by RF CVD.

KEY WORDS : Hydrogenated Amorphous Carbon, Ionization Deposition Method, Optical Emission Spectroscopy

1. 結 言

アモルファス炭素 (a-C) と水素を含有しているアモルファス炭素 (a-C:H) 膜は、高硬度等の優れた機械的性質のほか、電気的絶縁性、赤外線領域における光学的透過性、耐薬品性等の優れた性質を有している。それらは、磁気ディスク装置のコーティング材料や赤外線窓の低反射コーティング材として応用されている。

イオンビーム蒸着法 (IBD)^{1)~3)}、イオン化蒸着法 (ID)⁴⁾、高周

波 (RF)^{5)~7)}、高周波 (RF) スパッタリング⁸⁾⁹⁾、直流 (DC)¹⁰⁾、マイクロウェーブ (MW)¹¹⁾ プラズマ蒸着法、サイクロトロン蒸着法¹²⁾ 等、a-C および a-C : H 膜を作成する方法が、各種開発され研究が行われた。これらの方法では、いずれも次の (1)、(2) の過程を経て膜が作られると考えられている。(1) a-C や a-C : H 膜の原料であるグラファイトや炭化水素ガスが、熱や放電により分解、イオン化され、活性種に変化する。(2) この活性種は、基板まで輸送され、基板表面上に衝突し、エネルギーを失い、膜が蒸着する。a-C : H 膜は sp^2 および sp^3 サイトと水素を広い範囲で含有することができるため、蒸着した a-C : H 膜の性質は、それらの蒸着方法に強く依存する。例えば、a-C : H 膜中の sp^3 サイト増加により a-C : H 膜の硬度が大きくなり、アモルファス膜中の水素量が増加すると a-C : H 膜の硬度や被覆性は低下する。よって、工業的に一

* 1994年1月17日受付 5月23日受理

1. 九州工業大学大学院生 (現 三菱マテリアル㈱ 中央研究所)

2. 山口県工業技術センター 専門研究員

3. 正会員 工博 九州工業大学教授 工学部物質工学科

4. 工博 九州工業大学教授 工学部物質工学科

キーワード : アモルファス炭素, イオン化蒸着法, 発光分光分析

Fig. 1 Schematic illustration of ionization deposition apparatus.

Table 1 Experimental conditions of ionization deposition.

Substrate	Si
Substrate temperature, T_s	350 ~ 400 K
Source gases	methane, benzene, acetone
Additive gases	helium, argon
Total pressure, P_T	5×10^{-2} Pa
Probe voltage, V_P	25 ~ 200 V
Probe current, I_P	0.3 ~ 1.5 A
Filament voltage, V_F	7 ~ 11 V
Filament current, I_F	18 ~ 26 mA
Negative self-bias voltage, V_B	800 V
Negative self-bias current, I_B	0.05, 0.80 A

定の性質を有する a-C:H 膜を得るためには, sp^2 , sp^3 サイト, 水素含有量を制御する必要がある。

イオン化蒸着法で作成する a-C:H 膜中の sp^2 , sp^3 サイト, 水素含有量は, 原料ガスの種類並びに流量, プローブ電圧, バイアス電圧等の条件に大きく影響される。また, それらの条件には非線形的な相互作用があるため, 実用プロセスで安定した再現性ある a-C:H 膜の蒸着には, プラズマ中のガス種の発光スペクトル強度を制御することが有効となる。そこで, 発光分光分析 (OES) により, プラズマ中のガス種の同定およびその発光スペクトル強度を観察した。また, フーリエ変換赤外線分光分析 (FT-IR) や X 線光電子分光分析 (XPS) により, 蒸着した a-C:H 膜の評価を行い, OES と FT-IR や XPS の結果と比較することにより, いくつかのガス種の役割について調べ, 実用プロセスでの OES の有効性についても調べた。

2. 実験装置および方法

Fig. 1 に, 本実験で使用したイオン化蒸着法の実験装置の概略図を示す。この実験装置は, 蒸着室, 電源供給部 (プローブ, フィラメント, 負の自己バイアス) として OES により構成されている。a-C:H 膜の原料ガスのメタン, ベンゼン, アセトンおよび添加ガスのヘリウムの流量は, マスフローコントローラにより制御した。

蒸着室を所定の圧力にした後に, 原料ガスを蒸着室内のフィラメント付近へ導入した。フィラメントより放出された熱電子により一部の原料ガスは分解され, フィラメントとプローブ電極間でプラズマを形成した。基板に向かってガス種を移動, 加速させるために, 基板に負のバイアス電圧をかけ, 基板表面上にガス種を衝突させ, a-C:H 膜の蒸着を行った。

基板周辺の発光は, 蒸着室の石英製の窓を通してスペクトルマルチチャンネル検出器により観察を行った。蒸着した a-C:H 膜中の C-H の伸縮振動は FT-IR (日本電子 JIR-5500) により調べ, a-C:H 膜の結合エネルギーを XPS (日本電子 JPS-90SX) により測定した。Table 1 に a-C:H の蒸着条件を示す。

Fig. 2-a Optical emission spectrum in plasma of methane. T_s 400K, V_B 800V, I_B 0.05A, V_P 150V, I_P 0.3A methane $7.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ Fig. 2-b Optical emission spectrum in plasma of benzene. T_s 400K, V_B 800V, I_B 0.05A, V_P 150V, I_P 0.3A benzene $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ Fig. 2-c Optical emission spectrum in plasma of acetone. T_s 400K, V_B 800V, I_B 0.05A, V_P 150V, I_P 0.3A acetone $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

3. 結果および考察

3・1 メタン, ベンゼン, アセトンからの a-C:H 膜蒸着での発光分光分析 (OES)

Fig. 2-a, b, c に, メタン, ベンゼン, アセトンのプラズマ中の典型的な発光スペクトルをそれぞれ示す。本実験で, 同定された発光スペクトルを Table 2 に示す。メタンを原料としたプラズマ中の発光スペクトル中で, はっきり確認できたのは CH バンド, H_α , H_β であった。これら観測された発光種は, 他の研究報告と類似していた¹³⁾⁻¹⁵⁾。400~700nm の波長範囲では, H_α の強度が強く, ついで CH バンド, H_β の順となった。また, H_2 の発光スペクトルは, 観察されなかった。一方, Wagner ら¹⁵⁾ は 380~440nm の波長範囲で, 最も高強度の発光スペクトルは CH であり, H_2 の発光スペクトルを観察したことを報告している。Wagner ら¹⁵⁾ の実験

Table 2 Identified optical emission spectra in plasma of ionization deposition.

spectra	Identified emission spectra in plasma						
	CH ⁽¹⁾	C ₂ ⁽²⁾	C ₂ ⁽³⁾	C ₂ +H _β ⁽⁴⁾	H _β ⁽⁵⁾	C ₂ ⁽⁶⁾	H _α ⁽⁷⁾
methane	○				○		○
I/I ₀	0.45				0.32		1.00
benzene	△	×	×	×		×	○
I/I ₀	0.28	0.12	0.12	0.14		0.14	0.37
acetone	○	△	△	×		△	○
I/I ₀	0.54	0.28	0.24	0.17		0.24	0.38

I₀ intensity of emission spectra H_α in methane plasma

○ identified strong intensity of optical emission spectra

△ identified middle intensity of optical emission spectra

×

identified weak intensity of optical emission spectra

methane flow rate $7.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

benzene flow rate $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

acetone flow rate $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

は、高周波 (13.56MHz) プラズマ CVD 法で、本研究で行ったイオン化蒸着法と異なっている。このことは、プラズマの発生方法が異なると、プラズマ中のガスの解離反応が異なることを示している。ベンゼンを原料としたプラズマ中の発光スペクトルは、CH バンド、C₂, H_α, H_β であり、C₂ の存在を除き Wagner ら¹⁵⁾ の実験結果と一致した。ベンゼンを原料としたプラズマ中の CH バンドの発光スペクトルの強度は、メタンを原料としたプラズマの CH の強度と比較して、相対的に弱くなった。アセトンを原料としたプラズマ中では、CH バンド、C₂, H_α, H_β の発光スペクトルが同定された。それらの中で CH バンドの発光スペクトルの強度が最も強かった。また、ベンゼンにもまして C₂ スペクトルの強度が相対的に大きくなった。以上のように、メタン、ベンゼン、アセトンと原料ガスの種類が異なると観察される発光種が異なり、プラズマ中での分解反応、活性種が異なる。

プローブ電圧とメタン、ベンゼン、アセトンと原料ガスを変えて蒸着した CH⁽¹⁾ バンド、H_α⁽⁷⁾, C₂⁽⁶⁾ スペクトルの強度の関係を、Fig. 3-a, b, c にそれぞれ示す。メタンの場合、C₂ の発光スペクトルが確認できなかったため、CH バンド、H_α スペクトル強度のみである。メタンを原料としたプラズマでは、プローブ電圧が 75V でプラズマが形成され、CH バンドと H_α の発光スペクトルは、プローブ電圧と直線的な関係にある。定性的であるがプローブ電圧の増加が原料ガスの分解を促進していることを示している。ベンゼンを原料としたプラズマでは、プローブ電圧が 25V でプラズマが形成され、メタンの場合と比較してプラズマができ易いことがわかった。プローブ電圧の増加に伴い、CH バンド、H_α, C₂ の発光スペクトルの強度は増加したが、これらの関係は直線的ではなかった。アセトンを原料としたプラズマはプローブ電圧 30V で形成され、プローブ電圧の増加に伴い、CH バンド、H_α の発光スペクトルの強度が増加し、メタンと同様な傾向が得られた。

C₂ スペクトルは、マイクロ波 (MW) プラズマ CVD でも確認され、ダイヤモンド合成時のプラズマ中で重要な働きをしている¹⁶⁾。そこで、C₂ スペクトルが観察されたベンゼンとアセトンについては、同時に観察された H_α との強度比 (C₂/H_α) をとり、プローブ電圧に対してプロットした。その結果を Fig. 4 に示す。プラズマが形成されはじめた頃は C₂/H_α 比が大きく、プローブ電圧の増加に伴い C₂/H_α が減少した。これは、プローブ電圧の増加により原料ガスの分解反応が促進されたためである。

3・2 イオン化蒸着におけるヘリウムの添加効果について

原料ガス+ヘリウムを原料としたプラズマ中で観察された発光スペクトルを Table 3 に示す。メタン+ヘリウムを原料としたプラズマ中の観察された発光種は、松本¹¹⁾らの実験結果と一致した。メタ

Fig. 3-a Relationship between probe voltage and intensity of CH and H_α emission spectra in plasma of methane.
T_B 400K, V_B 800V, I_B 0.05A, I_P 0.3A
methane $7.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 3-b Relationship between probe voltage and intensity of CH, H₂ and C₂ emission spectra in plasma of methane.
T_B 400K, V_B 800V, I_B 0.05A, I_P 0.3A
benzene $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 3-c Relationship between probe voltage and intensity of CH, H₂ and C₂ emission spectra in plasma of acetone.
T_B 400K, V_B 800V, I_B 0.05A, I_P 0.3A
acetone $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

ンおよびアセトンを原料としたプラズマの H_α の強度は、ヘリウムの添加により減少し、ベンゼンの H_α の強度はヘリウムの添加により増大した。

Fig. 5 は、添加ガスのヘリウム流量とメタン、ベンゼン、アセトンを原料としたプラズマ中の H_α の強度の関係を示す。メタンを原料としたプラズマの H_α の発光スペクトルの強度は、ヘリウム流量の増加に伴い徐々に減少した。ベンゼンを原料としたプラズマの場合、H_α の発光スペクトルの強度は、ヘリウム流量 1.0×10^{-5}

Fig. 4 Relationship between probe voltage and intensity ratio $C_2(6)/H_\alpha(7)$.
 T_s 400 K, V_B 800 V, I_B 0.05 A, I_P 0.3 A
 (b) benzene $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$
 (a) acetone $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

Table 3 Identified optical emission spectra in plasma of source gas + helium of ionization deposition.

spectra	Identified emission spectra in plasma						
	$CH^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$	$C_2+H_\beta^{(4)}$	$H_\beta^{(5)}$	$C_2^{(6)}$	$H_\alpha^{(7)}$
methane	○		△		○		○
I/I_0	0.32		0.21		0.26		0.86
benzene	○		×		×		○
I/I_0	0.30		0.12		0.19		0.51
acetone	○	△	△	×			△
I/I_0	0.31	0.25	0.23	0.16			0.23

I_0 intensity of emission spectra H_α in methane plasma

○ identified strong intensity of optical emission spectra

△ identified middle intensity of optical emission spectra

×

identified weak intensity of optical emission spectra

methane flow rate $7.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ + helium flow rate $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

benzene flow rate $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ + helium flow rate $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

acetone flow rate $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ + helium flow rate $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 5 Relationship between helium flow rate and intensity of H_α emission spectra.
 T_s 400 K, V_B 800 V, I_B 0.05 A, V_P 150 V, I_P 0.3 A
 (m+He) methane $7.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ + helium
 (b+He) benzene $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ + helium
 (a+He) acetone $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ + helium

$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ まで増加し、 $1.0 \sim 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ の間で徐々に増加した。また、 H_α の発光スペクトルの強度は、ヘリウム流量 $2.5 \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ の間で単調減少した後に、一定になった。定性的に H_α 強度は、原料ガスの分解の程度と対応すると考えられるので、ヘリウムの添加によりベンゼンの分解が促進されたと推察される。アセトンにヘリウムを添加した場合、ヘリウム流量の増大に伴い、

Fig. 6 Relationship between helium flow rate and probe current.
 T_s 400 K, V_B 800 V, I_B 0.05 A, V_P 150 V
 (m+He) methane $7.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ + helium
 (b+He) benzene $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ + helium
 (a+He) acetone $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ + helium

Fig. 7 Infrared transmission spectrum in C-H stretching region of a-C:H film.
 T_s 400 K, V_B 800 V, I_B 0.8 A, V_P 150 V, I_P 0.8 A
 (m') methane $7.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$
 (b') benzene $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$
 (a') acetone $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$
 1 : $2,920 \text{ cm}^{-1} \text{ sp}^3 \text{ CH}, \text{CH}_2$, 2 : $2,850 \text{ cm}^{-1} \text{ sp}^3 \text{ CH}_2$

H_α の発光スペクトルの強度の変化は、認められなかった。

以上の結果より、ヘリウムの添加による Penning 効果が原因で、ベンゼンを原料としたプラズマ中の H_α の強度が増大した。プローブ電流の増加は、分解したガス種の総数に比例しているために、プローブ電流とヘリウム添加流量の関係を調べ、Fig. 6 にこの関係を示す。Fig. 5 のベンゼンを原料としたプラズマ中の H_α の最大強度の時のヘリウム流量と Fig. 6 のベンゼンを原料としたプラズマのプローブ電流の最大値の時のそれとがほぼ一致し、ベンゼンを原料としたプラズマではヘリウムの添加による Penning 効果が確認できた。

3・3 赤外線分光分析 (FT-IR) および X線光電子分光分析 (XPS) による a-C:H 膜の評価

前節までの結果と蒸着した a-C:H 特性との対応を検討するために FT-IR により赤外線スペクトルを測定した。赤外線スペクトルピークの a-C:H 膜の C-H 振動モードは、C-H 結合の情報を詳細に伝えるとされている^{17)~19)}。メタン、ベンゼン、アセトンから蒸着した a-C:H 膜の C-H 伸縮領域の赤外線透過スペクトルを Fig. 7 に示す。メタンから蒸着した a-C:H 膜の C-H 伸縮領域において、 $2,920 \text{ cm}^{-1}$ の CH (sp^3), CH_2 (sp^3) ピークと $2,850 \text{ cm}^{-1}$ の CH_2 (sp^3) ピークが観察された。ベンゼンを原料とした a-C:

H 膜の場合、非常にブロードなピークが観察され、明確なことがわからないが、 $2,930\sim 40\text{cm}^{-1}$ にかけては sp^2 軌道を持つ CH_2 の振動、 $3,020\sim 30\text{cm}^{-1}$ のピークは同じく sp^2 軌道を持つ CH_2 の振動と類推され、メタンと異なり sp^3 軌道を示すピークはないものと考えられる。一方、C-H 伸縮領域のアセトンから蒸着した a-C:H 膜中で、強い赤外線スペクトルは現われなかった。他の原料ガスから蒸着した a-C:H 膜と比較して、アセトンから蒸着した膜中の水素含有量が少ないと推察される。

以上の a-C:H 膜の FT-IR の結果より、メタンから蒸着した sp^3 結合を持つ C-H 赤外線振動モードの鋭いスペクトルが観察され、ベンゼン、アセトンと原料を移すと、C-H 結合によるピーク強度が減少する傾向が明らかになった。この結果は、OES で同定した発光種と対応している。つまり、メタンを原料とした場合、発光種として CH バンドと H_α , H_β であり、 C_2 等が見られない。この CH が前駆体の中心となり sp^3 結合を持つ a-C:H 膜をつくる。一方、ベンゼン、アセトンの場合、CH バンドも観察されるが、 C_2 の特長的なスペクトルが強くみられ、これが主体となって蒸着しているものと考えられ、特にアセトンの場合、その結果がベンゼンを原料とした場合より相対的な $\text{C}_2/\text{H}_\alpha$ 比が大きく、FT-IR の結果に

Fig. 8 $\text{C}_{1\text{s}}$ X-ray photoelectron spectrum of a-C:H film deposited from methane, benzene and acetone.
 $T_s 400\text{ K}$, $V_B 800\text{ V}$, $I_B 0.8\text{ A}$, $V_P 150\text{ V}$, $I_P 0.8\text{ A}$
 (m') methane $7.4 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (b') benzene $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (a') acetone $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 9 $\text{C}_{1\text{s}}$ X-ray photoelectron spectrum of a-C:H film deposited from benzene and benzene+helium.
 $T_s 400\text{ K}$, $V_B 800\text{ V}$, $I_B 0.05\text{ A}$, $V_P 150\text{ V}$, $I_P 0.3\text{ A}$
 (b) methane $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (b+He) benzene $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ + helium $1.9 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$

Table 4 Peak position, FWHM, HWHM, and intensity of $\text{C}_{1\text{s}}$ spectrum of a-C:H films.

source gases	Peak Position 10^{-19} J	FWHM 10^{-19} J	HWHM 10^{-19} J	Intensity cps
m'	456.14	4.33	1.97	9,282
b'	456.27	4.14	1.73	8,581
a'	456.75	4.47	2.09	8,032
b	456.53	4.16	2.15	8,876
b+He	456.21	4.19	1.98	9,609

(m') methane $7.4 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (b') benzene $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (a') acetone $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (b) benzene $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (b+He) benzene $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ + helium $1.9 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (m') (b') (a') $T_s 400\text{ K}$, $V_B 800\text{ V}$, $I_B 0.8\text{ A}$, $V_P 150\text{ V}$, $I_P 0.8\text{ A}$
 (b) (b+He) $T_s 400\text{ K}$, $V_B 800\text{ V}$, $I_B 0.05\text{ A}$, $V_P 150\text{ V}$, $I_P 0.3\text{ A}$

Fig. 10 Relationship between HWHM and FWHM of $\text{C}_{1\text{s}}$ X-ray photoelectron spectrum.

(m'), (b'), (a') $T_s 400\text{ K}$, $V_B 800\text{ V}$, $I_B 0.8\text{ A}$, $V_P 150\text{ V}$, $I_P 0.8\text{ A}$
 (b), (b+He) $T_s 400\text{ K}$, $V_B 800\text{ V}$, $I_B 0.05\text{ A}$, $V_P 150\text{ V}$, $I_P 0.3\text{ A}$
 (m') methane $7.4 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (b') benzene $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (a') acetone $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (b) benzene $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$
 (b+He) benzene $3.7 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ + helium $1.9 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$

反映している。

したがって、イオン化蒸着法で a-C:H 膜を作成する場合、OES により発光スペクトルを観察し、蒸着する膜の特性を推定できる可能性がある。

さらに蒸着した a-C:H の特性評価を XPS により行った。メタン、ベンゼン、アセトン、ベンゼン+ヘリウムから蒸着した a-C:H 膜の $\text{C}_{1\text{s}}$ スペクトルを Fig. 8, 9 に示し、これから求めた $\text{C}_{1\text{s}}$ のスペクトルのピーク位置、FWHM ($\text{C}_{1\text{s}}$ スペクトルの半値幅)、高結合エネルギー側の HWHM ($\text{C}_{1\text{s}}$ スペクトルの半値幅半値)、強度を Table 4 に示す。すべての a-C:H 膜の $\text{C}_{1\text{s}}$ スペクトルは非対称で、高結合エネルギー側で、ブロードであった。これらは、典型的な a-C:H 膜の $\text{C}_{1\text{s}}$ スペクトルである²⁰⁾。

飯島²⁰⁾は、Fig. 10 に示すように、グラファイト、ポリエチレン、ダイヤモンドは、HWHM と FWHM の関係で、直線に並ぶと指摘した。これは、長範囲構造で C-C 結合が秩序良く配置されているためであると説明している²⁰⁾。ガラス状炭素や高周波プラズマ CVD 法によるアモルファス炭素は、長範囲構造で C-C 結合が無秩序なために、この直線から離れたところに位置していた。本実験で蒸着した a-C:H 膜の $\text{C}_{1\text{s}}$ スペクトルの FWHM と HWHM の関係を、Fig. 10 上にプロットした。本実験のイオン化蒸着法により作成した a-C:H 膜は、ダイヤモンド、グラファイト、ポリエチレン、ガラス状炭素のような C-C 結合と比較して、さらに高周波プラズマ CVD で作成した a-C:H 膜よりもさらに大きく直線から

はずれていた。この結果は、C-H の結合の影響を受けているためとも考えられるが、C-H 結合の少ないアセトン为原料ガスとした場合が最も直線から離れており、その理由について明らかにできなかった。いずれについても、イオン化蒸着法で作成した a-C:H 膜は、C の結合状態の広がり非常に大きく、完全なアモルファス状態になっているものと推定される。

4. 結 言

イオン化蒸着法でメタン、ベンゼン、アセトン为原料として a-C:H 膜の蒸着を行い、以下の結果が得られた。

(1) メタン为原料としたプラズマ中で、同定された発光種は CH, H_{α} , H_{β} で他の研究者の実験結果と一致した。ベンゼンとアセトン为原料としたプラズマ中ではそれに加え C_2 を観察し、両者を比較すると、アセトンの方が C_2/H_{α} スペクトル比が大きいことがわかった。

(2) OES および FT-IR の結果より、CH が sp^3 結合を持つ a-C:H 膜の前駆体であると考えられた。一方、 C_2 が観察された場合、 sp^2 結合を持つ a-C:H 膜が得られる傾向が見られた。

引 用 文 献

- 1) Aisenberg, S. and Chabot, R. : J. Appl. Phys., Vol. 42, p. 2953 - 2958, (1971)
- 2) Spencer, E. G., Schmidt, P. H., Joy, D. C. and Sansalone, F. J. : Appl. Phys. Lett., Vol. 29, p. 118-120, (1976)
- 3) Miyazawa, T., Misawa, S., Yoshida, S. and Gonda, S. : J. Appl. Phys., Vol. 55, p. 188-193, (1984)
- 4) 鄭海[・毛利敏男・難波義捷 : 真空, Vol. 7, p. 622-627, (1983)
- 5) Vora, H. and Moravec, T. J. : J. Appl. Phys., Vol. 52, p. 6151-6157, (1981)
- 6) Bubenzer, A., Dischler, B., Brandt, G. and Koidl, P. : J. Appl. Phys., Vol. 54, p. 4590-4595, (1983)
- 7) 小林宏司・林 秀高・大西良彦・西村耕造・宮田浩一 : 神戸製鋼所技報, Vol. 39, p. 43-46, (1989)
- 8) T. Miyasato, Kawakami, Y., Kawano, T. and Hiraki, A. : Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 23, p. L234-L237, (1984)
- 9) Comelli, G., Shó'hr, J., Robinson, C. and Jark, W. : Phys. Rev. B, Vol. 38, p. 7511-7519, (1988)
- 10) Fujii, K., Shohara, N., Mikami, M. and Yonezawa, M. : Appl. Phys. Lett., Vol. 47, p. 370-372, (1985)
- 11) Matsumoto, O., Toshima, H. and Kanzaki, Y. : Denki Kagaku, Vol. 52, p. 128-129, (1984)
- 12) Nagaki, I., Ishitani, A., Kuroda, H., Yoshikawa, M. and Nagaki, N. : J. Appl. Phys., Vol. 67, p. 2890-2893, (1989)
- 13) Andersson, L. P., Berg, S., Norström, H., Olaison, R. and Towta, S. : Thin Solid Films, Vol. 63, p. 155-160, (1979)
- 14) Kampas, F. J. and Corderman, R. R. : J. Non-Cryst. Solid, Vol. 59 & 60, p. 683-686, (1983)
- 15) Wagner, J., Wild, Ch., Bubenzer, A. and Koidl, P. : Mat. Res. Symp. Proc., Vol. 68, p. 205-210, (1986)
- 16) Mitsuda, K., Kojima, Y., Yoshida, T. and Akashi, K. : J. Mat. Sci., Vol. 22, p. 1557-1562, (1987)
- 17) Robertson, J. : Prog. Solid St. Chem., Vol. 21, p. 199-333, (1991)
- 18) Dischler, B., Bubenzer, A. and Koidl, P. : Appl. Phys. Lett., Vol. 42, p. 636-638, (1983)
- 19) MacKenzie, D. R., McPherran, R. C., Savvides, N. and Botten, L. C. : Phil. Mag. B, Vol. 48, p. 341-364, (1983)
- 20) 飯島善時 : JEOL APPLICATION NOTE, Vol. XP07, p. 1-18, (1990)