

琉球大学学術リポジトリ

水素ガス反応性RFマグネトロンスパッタリング法によるダイヤモンド状炭素薄膜の作製と評価

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2008-04-02 キーワード (Ja): キーワード (En): Diamond-like-carbon film, Amorphous carbon film, Diamond film, Passivation film, Reactive rf-magnetron sputtering, Gaseous phase deposition 作成者: 渡久地, 實, 新垣, 修, 山下, 崇, Toguchi, Minoru, Arakaki, Osamu, Yamashita, Takashi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/5547

水素ガス反応性RFマグネトロンスパッタリング法 によるダイヤモンド状炭素薄膜の作製と評価

渡久地 實* 新垣 修** 山下 崇*

Synthesis of Diamond Like Carbon Film by Hydrogen Gas Reactive RF Magnetron Sputtering, and its Properties

Minoru TOGUCHI*, Osamu ARAKAKI** and Takashi YAMASHITA*

Summary

Diamond like carbon (DLC) films prepared by hydrogen gas reactive rf magnetron sputter deposition from a graphite target onto low temperature substrate (room temperature~160℃) have been examined using techniques of electric resistivity measurement and transmission electron microscopy. Electric resistivities of these films were the order of $10^{10} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, which increased with increasing hydrogen gas pressure. Electron diffraction patterns of these films indicated predominantly amorphous structure. Although 8 rings pattern in the electron diffraction observed by the selected area, the observed interplanar spacings coincided with the data by ASTM card for diamond (6-0675), and the number of these area increased with decreasing the gas pressure. Oblique-texture electron diffraction patterns were observed in the films which were prepared at the higher gas pressure (0.6~1.0 Torr).

Key Words: Diamond-like-carbon film, Amorphous carbon film, Diamond film, Passivation film, Reactive rf-magnetron sputtering, Gaseous phase deposition.

1. まえがき

ダイヤモンドは、非常に硬い、熱伝導が良い、電気絶縁性が高い、化学的に安定であるなどのきわだった特性ゆえに工業材料として広い応用の可能性を秘めている。特に種々の低圧合成法によって高温基板(700℃以上)に明確な自形を有するダイヤモンド薄膜の合成

研究が報告されるようになって^(1,2), その工業材料に適用するための応用研究も各所で活発に行なわれるようになってきた^(3,4)。一方、反応性マグネトロンスパッタ法やイオンビーム蒸着法などを用いた低温基板(室温~160℃)上で合成される薄膜は、ダイヤモンドの明確な自形は見られないものの高硬度、高電気絶縁性および高熱伝導性等の特徴を有し、ダイヤモンド状

受付: 1988年5月9日, 本論文の一部については昭和62年度電気関係学会九州支部連合大会において
発表済

*工学部電気工学科

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering

**大学院工学研究科電気・情報工学専攻

Graduate Student, Electrical and Information Engineering

炭素薄膜 (diamond-like-carbon, 以下 DLC 薄膜と呼ぶ) と呼ばれている。この DLC 薄膜は、半導体基板に熱的ダメージを与えることなく堆積させることができ、しかも表面の平滑性に優れた特徴を有するために IC 基板のヒートシンク用の薄膜、パッシベーション膜や MIS デバイスのゲート絶縁膜への適用等^{4,5)}が期待されている。しかし、DLC 薄膜は、その作製条件 (ガス圧、投入電力、基板の性質、基板温度等) によって電気的特性、結晶性および基板への付着強度等が著しく変化することが知られている。

本論文においては、水素ガスによる反応性 rf マグネトロンスパッタ法で各種基板 (Si, ガラス, ステンレス) 上に DLC 薄膜を堆積させ、その作製条件による膜質の変化を電気的および結晶学的な立場から評価し、その結果いくつかの知見を得たので報告する。

2. 実験装置及び実験手順

DLC 薄膜の作成法とその分析について項目別に順をおって以下に説明する。

2.1 基板作製

蒸着基板の材質によって膜堆積速度や膜質等に違いが生じないかを調べるため、基板にはそれぞれ約 5 mm 角に切り出した p 型 Si、ステンレス、マイクロカーガラス等を用い、TEM 観察試料用に銅メッシュ基板を用いた。Si、ステンレス基板は研磨材 (Al_2O_3) で $1\text{ }\mu\text{m}$ 鏡面研磨処理の後、 $1/4\text{ }\mu\text{m}$ ダイヤモンド研磨材でポリッシング処理を行なった。

とくに DLC 薄膜の電気抵抗率測定に使用する p 型 Si 基板にオーミックな電極を作製するためには電極蒸着時に基板温度を約 $600\text{ }^\circ\text{C}$ まで上げる必要があり、DLC 薄膜の変質を避けるため、この段階で電極の蒸着を行なった。電極蒸着の手順については電気抵抗率測定の項に示す。

研磨、電極蒸着の完了した各基板は、メタノール、アセトン、トリクロロエチレン等の有機溶媒で超音波洗浄した。また、基板表面に研磨による傷のない状態では DLC 薄膜の堆積速度や結晶状態がどのようになるかを調べるため、 $1/4\text{ }\mu\text{m}$ 研磨した Si 基板のいくつかを $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ 混合液中で煮沸して酸化膜等を溶かし去った後、5% HF 溶液で化学エッチングを行ない、表面の傷を消去した。洗浄、エッチングを終了した基板は DLC 薄膜蒸着装置にセットされるまで

に再び汚染されるのを防止するためジ・エチル・エーテル中に保存した。

2.2 スパッタリング装置

図 1、図 2 にそれぞれスパッタ装置の全体の構成および真空槽内の詳細図を示す。真空槽は内径 260 mm、高さ 300 mm の円筒形をしたステンレス (SUS 304) 製である。Si、ステンレス、マイクロカーガラス、銅メッシュ等の各基板は陽極上に固定された基板ホルダーにステンレス製のねじで固定した。このとき保存液のジ・エチル・エーテルから基板を取り出した際に基板表面に付着したエーテルの乾き方によって基板表面の汚れの有無を判別しており、乾き方にむらがあったり、基板表面が曇ったりしないもののみを清浄なものと判定して使用した。なお、基板の取り付けは、室内のはこり等の付着を防止するために、密閉されたはこりの少ない部屋の中で行なった。基板がセットされた陽極は、基板ホルダー上に熱電対を固定した後スパッタ装置内の陰極に対向して設置し、陰極と陽極の電極間隔が 50 mm になるように調整した。陰極上にはターゲットとして直径 75 mm、純度 99.99% のグラファイトディスクが設置されている (図 3)。マグネトロンスパッタリングの手法を用いるために陰極内には永久磁石が設置されている。これによって放電電子は陰極上を通る磁力線の周りを螺旋回転し、ガス分子との衝突、電離を促進し、低ガス圧状態でのスパッタ効率を上げ、また陽極へ到達する電子の速度を抑制できるので基板上に付着した DLC 薄膜への電子衝撃をやわらげ、膜の変質を防止することができる。なお、スパッタリング中に陰極の温度が上昇するのを防止するために、陰極中には冷却水を流している。

基板 (陽極)、ターゲット (陰極) を設置した後真空槽のふたを閉め、真空引きを行なった。 10^{-1} Torr 程度までの真空引きには油回転ポンプを使用した。 $10^{-3}\sim 10^{-7}\text{ Torr}$ の高真空領域では油拡散ポンプを使用し、油拡散ポンプと真空槽間には水冷パッフルと液体窒素トラップを設け、油粒子が真空槽内に逆流して真空槽内部を汚すことがないようにしている (図 4)。真空引き中には真空槽全体をヒーターで加熱 (ベーキング) して内壁に吸着したガス分子を追い出し、高真空への到達を助けている。真空度の測定は、低真空領域 ($\sim 10^{-1}\text{ Torr}$) ではガイスラー管と水銀マノメーターを使用し、高真空領域 ($10^{-4}\sim 10^{-7}\text{ Torr}$) では電離真空計を使用した。

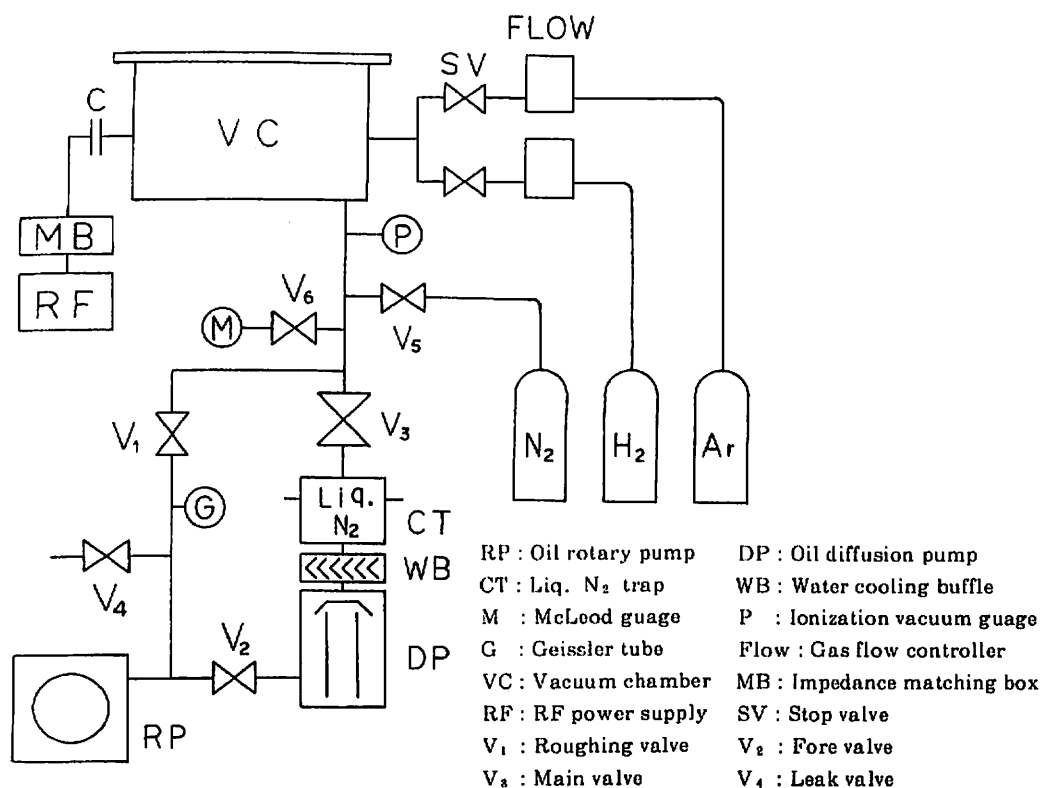


Fig. 1.1 Experimental set-up

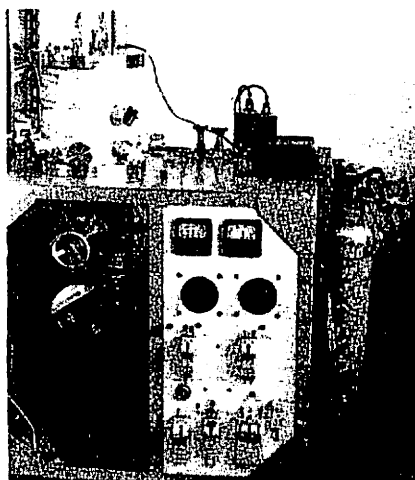


Fig. 1.2 RF-magnetron sputtering system

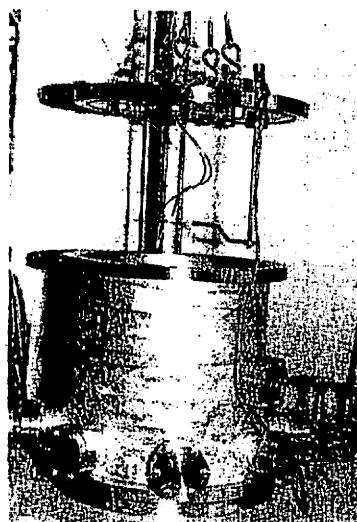


Fig. 1.3 Vacuum chamber

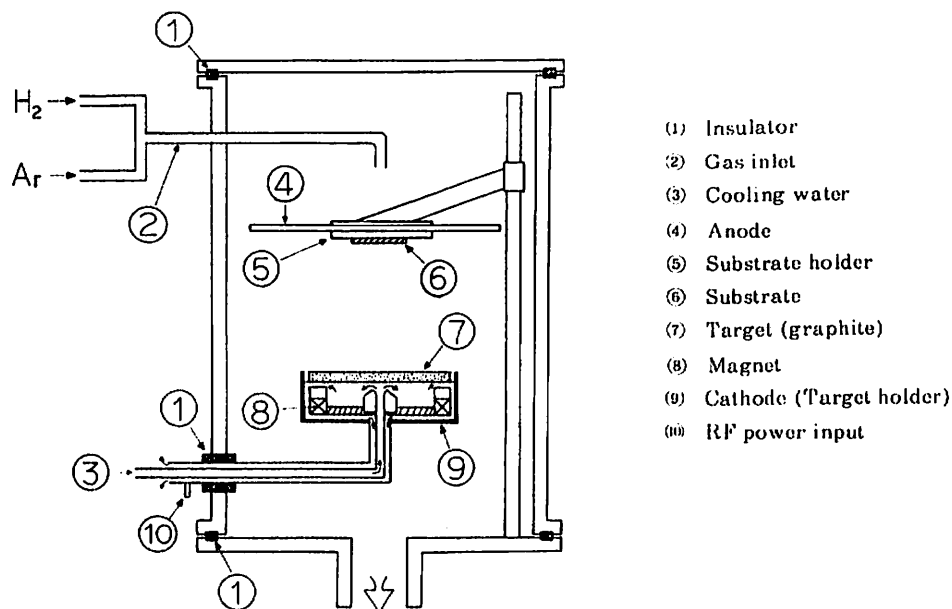


Fig. 2 Details of vacuum chamber

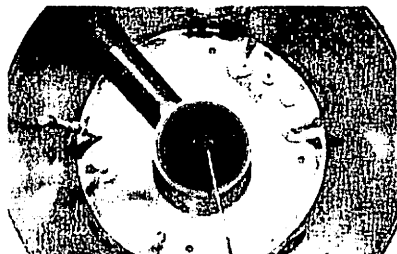


Fig. 3 Cathode and target

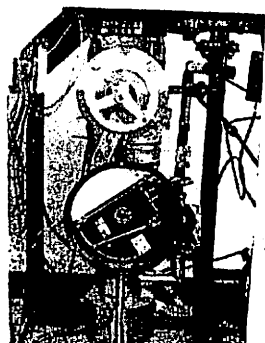


Fig. 4 Evacuation system

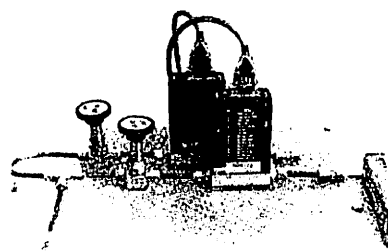


Fig. 5 Gas flow controller

真空度が 3×10^{-7} Torr に達した後、真空槽内に純度 7 N の水素ガスを流量 40 SCCM 一定で導入する。ガスの流量はマスフローコントローラーで所定の値に保たれるようになっている (図 5)。ガスの導入を続けたまま、真空槽と真空ポンプ間の主バルブの開閉度を調整して真空槽内のガス圧が所定の値 (0.1~1.0 Torr) となるように排気量を調整した。真空槽内のガス圧が安定した後、陰極と陽極間に電圧を印加し放電を開始した。放電用電源には周波数 13.56 MHz の高周波電源装置を用い、ターゲット表面に正イオンと電子を交互に衝突させターゲット表面の正電位帯電を防止するようにした。電源装置からはインピーダンスマッチングボックスを経て、スパッタ装置へ給電を行

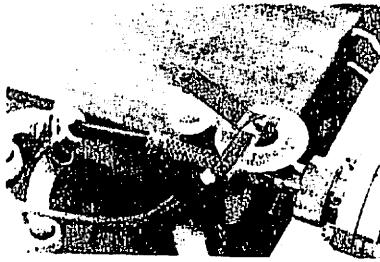


Fig. 6 Capacitor for cathode bias

なっている。スパッタ装置の陰極側電源端子には容量1500 PFのコンデンサが直列に接続されており、高周波スパッタ実行中に陰極が負電位にセルフバイアスされるようになっている。(図6) これによってターゲット表面への正イオン衝突が増え、スパッタ蒸着の効率を上げている。

放電開始直後は放電状態が不安定なため基板ホルダーとターゲット間に直径約55 mmのステンレス製シャッターを挿入し基板にDLC薄膜が堆積しないようにしており、約30分そのままの状態でプレスパッタを行った。放電状態が安定すると真空槽外部からの操作でシャッターを移動させ、スパッタ蒸着を開始する。基板温度は30分毎に基板ホルダー上に固定されたクロメル-アルメル熱電対によって測定した。

スパッタ蒸着終了直後は基板温度が100℃以上になっているため、約1時間ほどガスを導入し続けたまま30℃以下になるまで自然冷却を行なった後水素ガスを排気した。基板取り出しの際には真空槽内部の汚染を防ぐため、乾燥した窒素ガスを槽内に導入し、内部のガス圧を大気圧にもどした後に蓋を開けた。基板、蒸着膜の汚染を防ぐために手早く基板ホルダーから試料をはずし、真空デシケーター内に保存した。

2.3 膜厚測定及び膜表面観察

膜の作製条件と膜堆積速度との関係を調べるため、得られた膜の厚さを光学顕微鏡を利用して測定した。

膜が付着していない基板の表面が見える部分に焦点を合わせた後、蒸着膜表面に焦点を合わせるときのレンズ-試料間距離の変化から膜厚を求めた。

1つの試料で数か所膜厚測定を行ない、その平均をその試料の平均膜厚とした。膜堆積速度は測定された膜厚をスパッタ蒸着時間で割り、1時間あたりの堆積

量として求めた。なお、膜厚測定と同時に膜表面の観察を行ない、特徴的な構造が見られる部分は写真を撮り、膜質評価の資料とした。

2.4 膜付着強度の評価

膜の作製条件と膜の付着強度の関係を調べるため、基板にDLC薄膜が付着したままの試料を有機溶媒中に浸し、基板から膜がはがれるまでの時間から膜付着強度の相対的な変化を調べた。有機溶媒にはメタノールを用いた。なお、このようにしてはがしたDLC薄膜はそのままTEMの試料として利用した。

2.5 抵抗率測定

DLC薄膜は非常に高い電気抵抗率($\sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)を有するため、通常の導体、半導体の電気抵抗率測定に用いられる四探針法では表面電流の影響が大きく、測定誤差が大きくなるものと予想され不適当である。そこで我々は図7に示すようなDLC薄膜を基板と電極ではさみサンドイッチ構造を形成し、二端子法を用いて電気抵抗率を求めた。

2.5.1 電極蒸着

二端子法によるDLC薄膜の電気抵抗率測定のためDLC薄膜表面と基板表面に真空蒸着法によって電極を作製した。図8に真空蒸着槽内の概略図を示す。

Si基板表面の電極はSiとオーミックな接触を形成するためにp型Si基板表面にAlとの合金層を形成し、高不純物ドーピングによるトンネル効果を利用したオーミック接触を形成する必要がある。しかし、DLC薄膜の作製温度が約140℃であるのに対し合金層作製時の基板温度が約600℃であることから、DLC薄膜の熱による変質を避けるため基板表面の電極はDLC薄膜蒸着前にあらかじめ作製しておくこととした。洗浄したSi基板を4 mm角の穴を開けたタングステン製のマスクに乗せて蒸着を行ない、穴の開いている部分のみに電極が蒸着されるようにした。このマスクに直接電流を流してSi基板を約600℃に加熱してAlを蒸着した後、約10分間そのまま約600℃に保ち、AlとSiの合金を行なった。引き続き、合金処理の終了したAl電極表面には酸化防止のためにAuを蒸着した。

以上のように裏面に電極を蒸着したSi基板の表面にDLC薄膜をスパッタ蒸着し、再び真空蒸着器内で

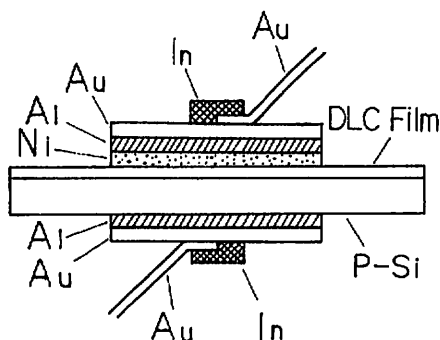


Fig. 7 Configuration of electrodes for electrical measurement of specimen

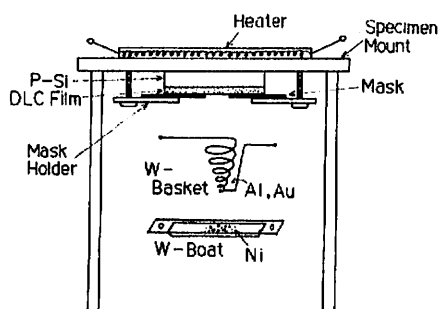


Fig. 8 Evaporation system of electrode for electrical measurement

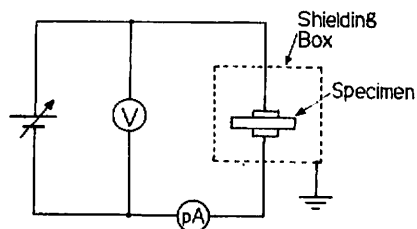


Fig. 9 Resistivity measurement circuit

そのDLC薄膜表面にもう一方の電極を蒸着した。DLC薄膜表面を一定面積 ($2 \times 2 \text{ mm}^2$, 又は 3×3

mm^2) の穴を開けたマスク (アルミ箔) で覆い、電極の面積 S を特定できるようにした。蒸着時には電極とDLC薄膜表面のなじみをよくするため、試料台のヒーターで試料を加熱した。この時DLC薄膜の作製時の温度が 140°C 前後であることから、膜質の変化を防止するため、試料温度が 130°C 程度になるように調整した。電極はまずNiを蒸着し、続いてAl, Auを蒸着した。Niは電極材料がDLC薄膜内に拡散するのを防ぐ拡散防止層となり、Alは電気伝導層、Auは表面酸化防止層となる。

2.5.2 抵抗率測定

試料への配線はAuの細線を用い、試料上の電極にInで圧着することによってなされた。In圧着は電極上に配線用Au線を乗せ、その上からメタノールで油脂分等をふきとった清浄なカッターで切り出したInの清浄な面を接着面としてすばやく乗せ、ピンセット等で押しつぶして圧着している。

図9は電気抵抗率測定用の回路図である。電源にはリップル分が含まれるのをさけるために乾電池を使用し、可変抵抗器による分圧回路で試料にかけるバイアス電圧を調整した。DLC薄膜の膜厚は数 μm 程度と非常に薄いことから、電極間電圧が数ボルトでも電界は 10^6 V/m と非常に高く、膜が破壊されてしまうおそれがある。よって膜の破壊を避けるため、測定電圧はミリボルトオーダーとし、最小桁 0.1 mV のデジタルボルトメーターで計測した。なお、DLC薄膜の電気抵抗が高いことから測定電圧がミリボルト程度のとき測定電流はピコアンペア程度の非常に小さな値となるため、電流測定にはピコアンペアメーターを使用した。このように測定電流が非常に小さいので電氣的雑音を遮蔽するため、試料はシールドボックス内に設置した。各器具ともケースをアースし、配線も同軸ケーブルを使用した。

抵抗率は試料を流れる電流 I 、試料の電極間電圧 V 、DLC薄膜表面の電極面積 S 、DLC薄膜の膜厚 L より $\rho = (V/I) \cdot (S/L)$ の式で計算される。測定では電圧 V を変化させ、電流 I を測定した。又、バイアス電圧の極性も逆転させて測定し、電極とDLC薄膜、あるいは電極と基板間のオーミック接触がなされていることを確認した。

2.6 電子顕微鏡像観察および電子線回折

得られたDLC薄膜の結晶性を評価するため、透過

型電子顕微鏡(日本電子(株), JEM-200CX)によって膜中の構造物を観察し, 電子線回折によって結晶状態を調べた。試料には基板からはがした膜や銅メッシュに付着した膜を使用した。

TEMで観察される透過像からは膜中に含まれる構造物の形や大きさ等がわかり, 結晶粒子の成長状態を観察することができる。膜中に構造物が見られる部分や特徴的な電子線回折像が得られる部分を写真撮影し, 電子線回折像と対比して膜の結晶状態の評価の資料とした。

電子線回折像からは膜や膜中に含まれる物質の結晶状態と結晶物質の種類を知ることができ, また, 約4 μm の制限視野をかけて観察することにより同定された物質の存在する位置を確定できる。各回折リングの半径やスポットの間隔等は拡大プロジェクターを利用して測定した。同心円状の回折リングの半径の比率は物質の結晶系(面心立方, 体心立方等)によって一定の値をとることから, その比較によって膜中の物質の結晶系を判定し, 結晶物質特定の手助けとした。また, 各回折リングの半径やスポットの間隔をもとにブラッグの反射条件から, 膜中の結晶の格子面間隔を算出した。この時, 電子線回折装置の個体誤差による電子線の波長の変化を補正するため, 格子面間隔が判明している標準試料から得た回折リングを用いてカメラ定数を算出し, 各試料の格子面間隔の計算に利用した。この標準試料には化合物ができにくく, 容易に純粋な蒸着膜を作製できるAuを用いた。格子面間隔は結晶物質によって固有の値をとるため, 各試料から求めた格子面間隔を各種物質の格子面間隔のデータを収集したASTMカードと照合することによって, 膜中に含まれる結晶物質の同定を行なった。

3. 結果及び考察

3.1 基板温度と膜堆積速度

図10は, 投入電力250W, ガス圧0.4Torr, ガス流量40SCCM一定とし, 陽極の大きさを変えて放熱量をコントロールすることによって基板温度を変化させた場合の膜堆積速度の変化を示している。この図より基板温度150℃から165℃の範囲では, 基板温度が高くなるにしたがって膜堆積速度が低下している。この特性からさらに基板温度を165℃以上にとると, ほとんど膜が付着しないであろうと予想することができる。このことからスパッタリングによるDLC薄膜の

作製で十分な膜堆積速度を得るためには, 基板温度を165℃以下に設定する必要があることが判明した。このように基板温度が高くなると膜の成長が困難になることは他の文献でも報告されており⁽¹⁰⁻¹²⁾, スパッタ蒸着法によるDLC薄膜の作製に対する本質的な特性であらうと考えられる。ここで基板温度165℃は, $E = kT$ (k :ボルツマン定数, T :絶対温度)の式から, 約37meVのエネルギーに相当し, この値は層状構造を持つグラファイトの層間の結合エネルギーにはほぼ一致している。このことから, アモルファス状の構造を持つDLC薄膜の各原子間の結合とグラファイトの層間結合にはなんらかの関連があるものと考えられ, DLC薄膜を物性的に解析する場合において非常に興味深い問題であると考えられる。

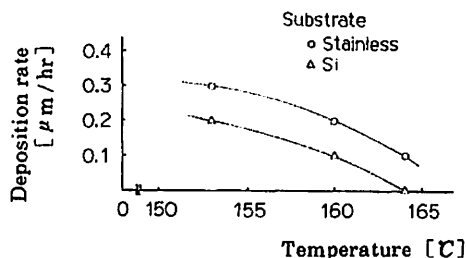


Fig. 10 Deposition rate versus substrate temperature

3.2 ガス圧と膜堆積速度

図11は投入電力250W, 水素ガス流量40SCCM, 陽極直径180mm一定として, ガス圧を変化させた場合の膜堆積速度の変化を示している。この図から膜の堆積速度が最大となるガス圧は基板の材質によって異なり, Si基板の場合は約0.4Torr, ガラス基板の場合は約0.8Torrでピークを示す。またステンレス基板の場合は1.0Torrから0.2Torrと, ガス圧が下がるとに下がって膜堆積速度が大きくなる傾向があることがわかった。なお, ガス圧0.1Torrのとき膜堆積速度が急激に小さくなっているのは, 高周波電源装置とスパッタ装置間のマッチングがとれず放電状態が不安定になったためと考えられる。基板の抵抗率はステンレス, Si, ガラスの順に大きくなっていることを考慮すると, 基板の抵抗率が高くなるにしたがって膜堆積速度が最大となるガス圧は高い値となることがわかる。このことから, 膜堆積速度は基板の電気抵抗率に依存すると考えられる。

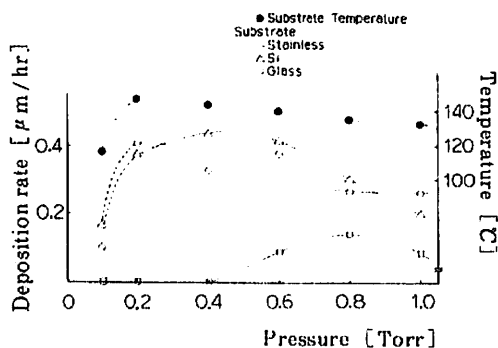
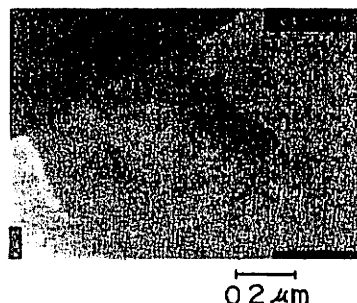


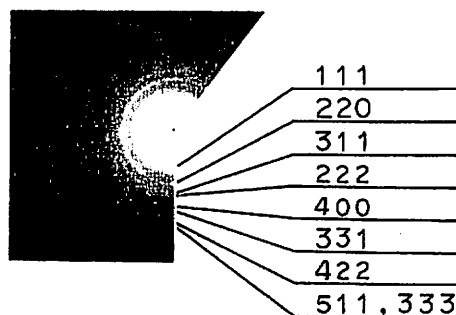
Fig. 11 Deposition rate and substrate temperature versus gas pressure

3.3 ガス圧と膜付着強度

膜付着強度の変化を測定した結果、ガス圧が低くなるにしたがって膜付着強度が高くなる傾向があることがわかった。このことは、スパッタ法によるDLC薄膜合成においては、ガス圧が高いほど膜中の結合水素量が増加するという報告⁽¹⁰⁻¹²⁾を考慮すると、ガス圧が高くなると膜中の炭素原子は水素と結合しているものが増え、このために基板原子と結合する炭素原子が減り、付着強度が弱くなっていくのではないかと考えられる。なお、基板の種類によっても膜の付着強度は、Si、ガラス、ステンレス基板の順に強かった。ステンレス基板の場合、表面が荒れた状態であったために膜と基板の結合状態が悪くなったものと考えられるが、Siに比較してガラスへの付着強度が弱いのはガラスの表面が化学的に不活性であるため、膜中の炭素原子と基板間の結合が少なくなるためではないかと考えられる。



a. bright field image



b. electron diffraction pattern

Fig. 12 Transmission electron microscope photograph and electron diffraction pattern

3.4 DLC薄膜の結晶学的評価

図12はガス圧0.4 Torr、投入電力250 Wで銅メッシュ基板上に蒸着された膜より得た電子線回折像及び同一箇所透過像である。電子線回折像に見られるデバイリングから格子面間隔を算出したところすべてダイヤモンドの格子面間隔と一致することがわかった。図の電子線回折像には、各回折リングとミラー指数の対応を示してある。また、各種物質の格子面間隔のデータを収集したASTMに記載されているダイヤモンドの格子面間隔のデータ(6-675)と算出した格子面間隔との比較を表1に示す。なお、消滅則によってダイヤモンドからは観察されないはずである(222)面に一致する回折リングが得られているが、これは(111)面からの二重回折によるもので、低圧合成で得たダイヤモンドからはよく観察されている^(11,12)。このようなダイヤモンドの回折像は膜の一部からのみ観察されており、膜の他の大部分から得られる回折像はハロー状であることから、得られた膜はアモルファス状の炭素膜の一部にダイヤモンドの微結晶領域が成長しかけているものであることがわかった。なお、図12に示したダイヤモンド多結晶領域の透過像には明確な自形を有する結晶面は見られないことから、ダイヤモンドは極微細な粒子状になっているものと考えられ、このような微結晶領域を膜全体に成長させることができればダイヤモンドの多結晶膜でありながら表面平滑性に優れたダイヤモンド薄膜の合成が可能となることと期待される。

図12に示したようなダイヤモンドの結晶が示す電子線回折パターンは、スパッタ蒸着時のガス圧が0.4 Torr以下で作製された薄膜から観察され、作製時

Table 1 Comparison of observed interplanar spacings with reported values

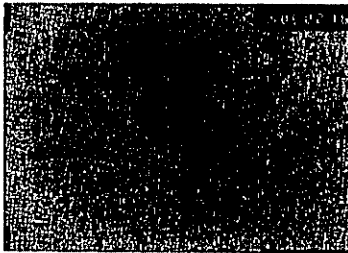
Observed		Reported (ASTM6-675, Diamond)		
d [Å]	I	d [Å]	I/I ₁	hkl
2.066	s	2.06	100	111
1.258	s	1.261	25	220
1.081	s	1.0754	16	311
1.023*	w	—	—	222
0.893	w	1.8916	8	400
0.820	m	0.8182	16	331
0.730	m	0.7280**		422
0.689	w	0.6864**		511, 333

* : double diffraction from 111 plane

** : calculated ($a_0 = 3.5667 \text{ Å}$)

のガス圧を低くするにしたがってそのような領域が増加する傾向が見られた。このことは、ガス圧を高くするにしたがって膜中の結合水素量が増える⁽¹⁰⁻¹²⁾ことから、ガス圧が低くなり膜中の結合水素量が減少するに

したがってダングリングボンドが増加し、それにともなって炭素原子間の結合が促進され、ダイヤモンド状の結合である SP^3 結合が増加するためではないかと推察される。



a. bright field image



b. oblique-texture electron diffraction pattern

Fig. 13 Transmission electron microscope photograph and oblique-texture electron diffraction pattern

0.6 Torr 以上の比較的高いガス圧領域で作製した薄膜からはダイヤモンドの電子線回折像はほとんど見られず、図13に示すような楕円状の回折像が得られた。このような楕円状の回折像は膜中の結晶が繊維質構造を持つ多結晶であることを示している⁽¹⁵⁾。気相合成ダイヤモンド薄膜中に積層欠陥が含まれることによって禁制反射が観察されることが報告されており⁽¹⁶⁾、このような積層欠陥において欠陥面に垂直な軸の周りに無秩序な方位角配向を持つ結晶が成長することによって繊維質構造が形成されるものと考えられる。なお、作製時のガス圧を0.6~1.0 Torrの範囲で高くするにしたがって、このような楕円状の回折像を示す領域が増加することが観測された。このことは、ガス圧

を高くすると膜中の結合水素量が増加することから、欠陥が増加することが予想され、それにともなって繊維質構造を持つ多結晶領域が増加するものと考えられる。

3.5 DLC薄膜の電気的特性

二端子法による電気抵抗率測定ではDLC薄膜に対して基板の電気抵抗が無視できるほど十分に小さいものである必要がある。そこで基板であるp型SiにAl, Auを蒸着合金してオーミックな電極を二つ作製し、基板の電気抵抗を測定すると同時に電極のオーミック性を確認した。図14はその測定結果より得たp型Si基板のV-I特性である。この図より、V-I特性は

かなり良い直線性を示していることから作製された電極は期待通りのオーミック接触を形成していることが確認された。また、基板の電気抵抗は約900 Ω が得られており、このことからサンドイッチ構造の試料にしたDLC薄膜の電気抵抗がメガオーム以上（一般的な値として、 $S = 9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 、 $L = 2 \times 10^{-4}$ を与えるとDLC薄膜の抵抗率 ρ は $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上）の場合にSi基板の電気抵抗は無視して差し支えないことがわかった。

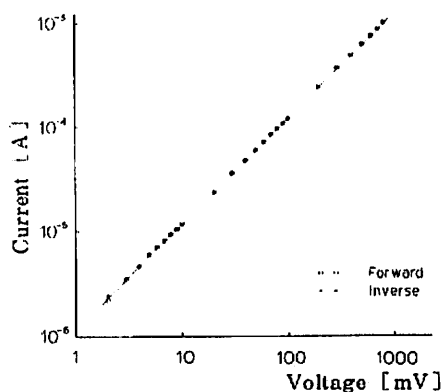


Fig. 14 Current versus voltage of p-Si substrate

作製したDLC薄膜の両面に電圧をかけた時の電流特性を調べた結果、大部分の試料からは目的とした良好なオーミック特性が得られたものの、一部の試料からは整流特性が観察された。以下、整流特性が得られた試料については（a）項に、良好なオーミック特性が得られた試料については（b）項にそれぞれ考察する。

（a） DLC薄膜と電極間の整流特性

図15はガス圧0.4 Torr、投入電力235 W、基板温度137 $^{\circ}\text{C}$ の条件で6時間スパッタ蒸着を行ない、エッチング処理を行なったp型Si基板上に作製した薄膜より測定された電界強度E-電流密度J特性である。この図にはバイアス電圧の極性を反転させた特性も示す。図より、DLC薄膜表面から基板の方向に電流を流した時に電気抵抗が高くなっていることがわかる。この特性は整流特性を示す試料では常に見られる現象である。この整流作用が現われる原因として基板と電極間、あるいはDLC薄膜と電極間にショットキー接触が形成されている可能性が考えられる。しかし、基板表面への電極作製はオーミック接触が形成されるよ

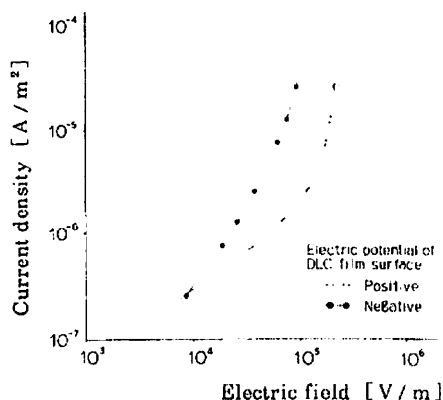


Fig. 15 Current density versus electric field in the case of the Schottky contact

うに工夫されており、さらに基板がp型Siであることから基板表面と電極間にショットキー接触が形成された場合には基板側からDLC薄膜方向へ電流を流す時に電気抵抗が高くなる特性とならなければならないことから、ショットキー接触はDLC薄膜と電極間に形成されているものと考えられる。このことからDLC薄膜は常にp型半導体として振舞っていることがわかる。なお、誘導結合型グロー放電法によって作成したDLC薄膜はn型半導体的な特性を示すことが報告されている¹⁰⁾が、天然ダイヤモンドにはp型のダイヤモンドしか見られないことや、ドナー(P, As等)はアクセプタ(B, Al等)に比べてドーピングが困難であるとの報告もある¹¹⁾ことから、我々が作製したDLC薄膜がp型半導体の特性を示すことは妥当な結果であると考えられる。

（b） ガス圧と電気的特性

スパッタ蒸着時のガス圧を0.1 Torrから0.8 Torrまでの各値で作製した試料の電界強度E-電流密度Jの特性を測定した。図16にそのE-J特性をスパッタ蒸着時のガス圧をパラメーターとして示す。この図より抵抗率測定時のバイアス電圧の極性を反転させても、特性がほとんど変化しないことから電極-DLC薄膜間に良好なオーミック接触が実現されていることがわかる。また、ガス圧が0.1, 0.2, 0.4 Torrの時は特性がほぼ直線的で、傾きの角度もほぼ45度であることから、オームの法則が成立する通常の電気伝導状態であることがわかる。なお、ガス圧0.8 Torrの場合、 10^5 V/m 以上の高電界の領域ではE-J特性の直線性が失われているが、これは非常に高い電界のため

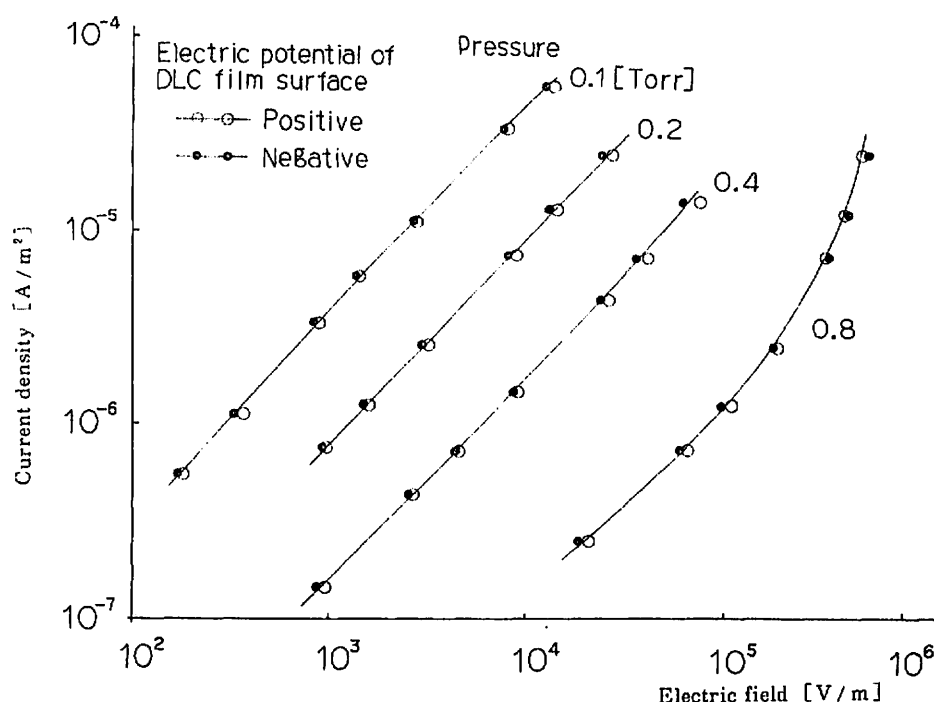


Fig. 16 Current density versus electric field in the case of ohmic contact

に膜中のキャリアの運動エネルギーが異常に高められる, いわゆるホットキャリア現象のためオームの法則が成立しなくなってしまうためと考えられる。

図 17 にガス圧と電気抵抗率 ρ の特性を示す。抵抗率測定時の電流密度は $5 \times 10^{-7} \text{ A/m}^2$ 一定とした。この図から電気抵抗率は, $10^{10} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ が得ら

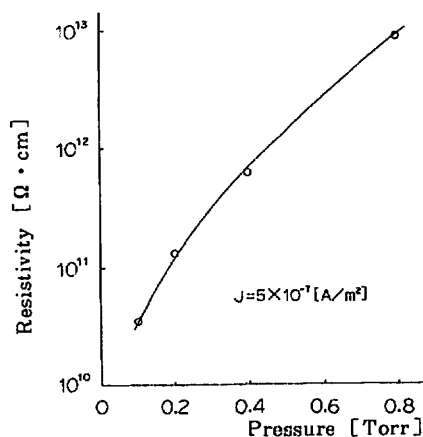


Fig. 17 Resistivity versus pressure

れていることがわかる。この値はこれまで報告された DLC 薄膜やダイヤモンド薄膜の電気抵抗率の中でも最高レベルの値である^(10-12, 14)。また, この図からスパッタ蒸着時のガス圧が高くなるにしたがって DLC 薄膜の電気抵抗率は高くなる傾向があることがわかる。このような特性はスパッタリング法による DLC 薄膜の合成では多く報告されている⁽¹⁰⁻¹²⁾。これは, ガス圧を高くするにしたがって膜中の結合水素量が増加し, それに伴って薄膜内のダングリングボンドが減少していることが考えられ, それによってアモルファス物質特有のバンドギャップ内のギャップ中電子状態密度が減少し, 価電子帯から伝導帯への電子の励起が抑制されるためではないかと考えられる。⁽¹⁴⁾

4. まとめ

作製した DLC 薄膜の各特性を評価した結果を以下にまとめる。

- (1) DLC 薄膜を成長させるための基板温度の上限は約 160 °C である。

- (2) 膜堆積速度が最大となるガス圧はステンレス基板では0.2 Torr以下、Si基板では0.4 Torr、ガラス基板では0.8 Torrとなり、基板の電気抵抗率が高くなるにしたがって堆積速度が最大となるガス圧も高くなる傾向がある。
- (3) 膜の付着強度は1.0 Torrから0.1 Torrの範囲でガス圧を低くして作製するにしたがって付着強度は強くなる傾向がある。
- (4) 膜中の結合水素量が増加すると基板原子と結合する原子が減少し、膜の付着強度が弱くなるものと考えられる。
- (5) 得られた薄膜にはアモルファス状の領域中に微結晶領域が点在していることがわかった。
- (6) 0.4 Torr以下の低ガス圧領域で作製した薄膜からはダイヤモンド多結晶領域が多く観察され、ガス圧を低くするにしたがってダイヤモンドの多結晶領域は増加する傾向が見られた。

低ガス圧領域で作製した薄膜は、膜中の結合水素量が減少するため、ダングリングボンドが増加し、炭素原子間の結合が促進され結晶性が向上するものと考えられる。

- (7) 0.6 Torr以上の比較的高いガス圧領域で作製した薄膜からは繊維構造を持つ多結晶領域が多く観察され、ガス圧を高くするにしたがって繊維構造の多結晶領域が増加する傾向が見られた。
- (8) DLC薄膜と電極間には目的とした良好なオーミック接触を得ることができた。
- (9) DLC薄膜と電極間にショットキー接触が構成されることがあり、この時DLC薄膜は常にp型半導体として振舞うことがわかった。
- (10) DLC薄膜の電気抵抗率としてはこれまで報告された中で最高レベルの $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 台が得られた。
- (11) DLC薄膜の電気抵抗率はガス圧を高くして作製した膜のほうが高くなる傾向がある。

高いガス圧領域で作製した薄膜は膜中の結合水素量が増加するにともなう、ダングリングボンドに水素が結合し、ギャップ中電子密度が減少することから、伝導帯への電子の励起が抑制され、薄膜の電気抵抗率が高くなるものと考えられる。

謝 辞

実験装置の設計にあたって一方ならぬ御教示をいただいた九州工業大学電子情報工学部宮里達朗教授に感謝申し上げます。電子顕微鏡および電子線回折観察につ

いて御教示、御助力いただいた本学部機械工学科兼城英夫教授、電気工学科前濱剛廣助教授に感謝申し上げます。また当研究室において卒業研究生として実験装置の作製、データの分析、整理に協力いただいた下記の諸氏に感謝する。

清水圭一郎：東京エレクトロン
城間 修：三洋電気
長崎 好仁：防衛庁
伊計 斉：東芝
内田 浩文：沖電気工業
金武 行雄：三洋電気
内藤 和人：富士通セナラル
宇都野紀久生：沖マイクロデザイン宮崎
金城 一：ソニー
河野 光明：沖電気工業
下田 剛：電気興業
城間 武：富士電機

参考文献

- (1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) pp. L183-L185.
- (2) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: J. Cryst. Growth 62 (1983) pp. 642-644.
- (3) B. V. Spitsyn, L. L. Bouelov and B. V. Derjaguin: J. Cryst. Growth 52 (1981) pp. 219-226.
- (4) H. Vora and T. J. Moravec: J. Appl. Phys. 52 (1981) pp. 6151-6157.
- (5) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys. 42 (1971) pp. 2953-2958.
- (6) 廣地久美子, 北島真, 山崎攻, 応用物理 56(1987) pp. 256-262.
- (7) 吉川昌範: 精密工学会誌 54 (1988) pp. 293-297.
- (8) 濱川悠介, 宮里達朗, 小茂田治, 長谷川繁彦, 中村勝吾: 電子通信学会論文誌 J69-C (1986) pp. 167-175.
- (9) 奥山直樹, 山崎一雄, 三原昌弘, 安永均: 電子情報通信学会電子デバイス研究会資料 ED87-55 (1987) pp. 1-6.
- (10) T. Miyasato, Y. Kawakami, T. Kawano and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) pp. L234-L237.
- (11) 羽場方紀, 渡辺三鈴, 林正夫: 第1回ダイヤモンドシンポジウム予稿集 (1986) pp. 9-10.
- (12) 大石司, 長友隆男, 大本修: 第1回ダイヤモンド

- シンポジウム予稿集 (1986) pp. 11-12.
- (13) 広瀬洋一: 第48回応用物理学会予稿集 17p-A-8 (1987) p. 897.
 - (14) 犬塚直夫, 澤邊厚仁: 応用物理 55 (1986) pp. 640-653.
 - (15) V.A.Drits: "Electron Diffraction and High-Resolution Electron Microscope of Mineral Structures" Springer Verlag (1987).
 - (16) 西川一人, 森野弘樹, 石黒孝, 山本直紀, 一ノ瀬幸雄: 第49回応用物理学会予稿集 28a-T-10 (1988) p. 410.
 - (17) 藤森直治: 応用物理学会応用電子物性分科会研究報告 420(1987) pp. 31-33.
 - (18) N. F. Mott and E. A. Davis: "Electronic Processes in Non-crystalline Materials", 2nd ed., Oxford University Press, London (1979).