

琉球大学学術リポジトリ

VHFスパッタリング法により作製した水素化アモルファス炭素薄膜の基板バイアスの効果

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2010-01-04 キーワード (Ja): キーワード (En): hydrogenated amorphous carbon, VHF plasma, sputtering, substrate bias, infrared(IR), UV-VIS, hydrogen content, optical energy gap, dangling bond 作成者: 松井, 謙治, 喜友名, 達也, 比嘉, 晃, 渡久地, 實 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/14409

VHF スパッタリング法により作製した 水素化アモルファス炭素薄膜の基板バイアスの効果

松井謙治* 喜友名達也** 比嘉晃*** 渡久地實***

Influence of Substrate Bias on Hydrogenated Amorphous Carbon Films Prepared by VHF Sputtering

Kenji MATSUI*, Tatsuya KIYUNA**, Akira HIGA*** and Minoru TOGUCHI***

abstract

Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films were prepared by reactive very high frequency magnetron sputtering at hydrogen partial pressure of 0 Pa to 1 Pa and substrate biases 0 V, 50 V and 100V. Influence of substrate bias on hydrogen content, bonding hydrogen configuration and optical energy gap in the a-C:H films were investigated by FT-IR spectroscopy and UV-VIS spectroscopy. As applying substrate bias, the range of hydrogen partial pressure in which the films were able to be formed become narrow. The trend of the dependence of hydrogen content in the a-C:H films prepared with substrate bias is similar to that without substrate bias. However, the position of partial pressure at the maximum of the hydrogen content shifts toward low pressure with substrate bias. We considered that these results could be due to enhancement of etching process on growing surface by increasing substrate bias. It is also found that optical energy gaps of the films were dependent on strongly the hydrogen content. This result would suggest that the compensation of dangling bond in the films by hydrogen was concerned in optical energy gap.

Key Words: hydrogenated amorphous carbon, VHF plasma, sputtering, substrate bias, infrared(IR), UV-VIS, hydrogen content, optical energy gap, dangling bond

1. まえがき

水素化アモルファス炭素 (hydrogenated amorphous carbon : a-C:H) 薄膜は、高硬度、高熱伝導率、高電気抵抗率そして化学的に不活性などのダイ

ヤモンドに近い性質を有するアモルファス構造の物質で、炭化水素基の一つとして知られている。近年、これらの特長から多くの関心が寄せられており、ダイヤモンドライクカーボン (Diamond like carbon : DLC) 薄膜とも呼ばれている。

a-C:H 薄膜は、アーク放電堆積[1,2], イオンアシスト堆積[3], イオンビーム法[4,5,6], 真空蒸着法, CVD 法[7,8,9], スパッタリング法[10,11,12]などにより、作製され常温から約 200°Cの比較的低温で作製できることから大量生産ができ、IC 基板のヒートシンク膜や超伝導体の保護膜[13]などの電子材料への幅広い応用が期待されている。すでに、ハードディスクを保護するための表面コーティング材料等として工業的に利用されている[7,14]。

受理：1999年12月6日

平成11年度電気関係学会九州支部連合学会にて発表

*琉球大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻
(Graduate Student, Dept. of Electrical and Electronic Eng.)

**東芝 (Toshiba corporation.)

***琉球大学工学部電気電子工学科
(Dept. of Electrical and Electronic Eng., Fac. of Eng.)

a-C:H 薄膜の硬度、電気特性および光学特性は、膜の構造および膜中の結合水素量に大きく依存するため、この水素量を制御することが、非常に重要である。

本研究では、膜堆積中に基板に交流バイアス電圧を印加し、薄膜に入射するイオンの量を制御することにより、膜の構造および物性の変化を調べた。

2. a-C:H 薄膜の作製方法および評価

Fig.1 に a-C:H 薄膜の作製に用いた VHF スパッタリング装置の概略図を示し、Table. I に成膜条件を示す。本研究では、VHF(very high frequency)帯の 60 MHz の高周波電源を用いて反応性マグネトロンスパッタリング法により a-C:H 薄膜を作製した。作製した a-C:H 薄膜は、フーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)により赤外吸収スペクトルを測定した。得られた赤外吸収スペクトルより膜中の結合水素濃度を評価した。また、紫外可視分光光度計(UV-VIS)により光学ギャップを求め、光学的特性についても評価した。

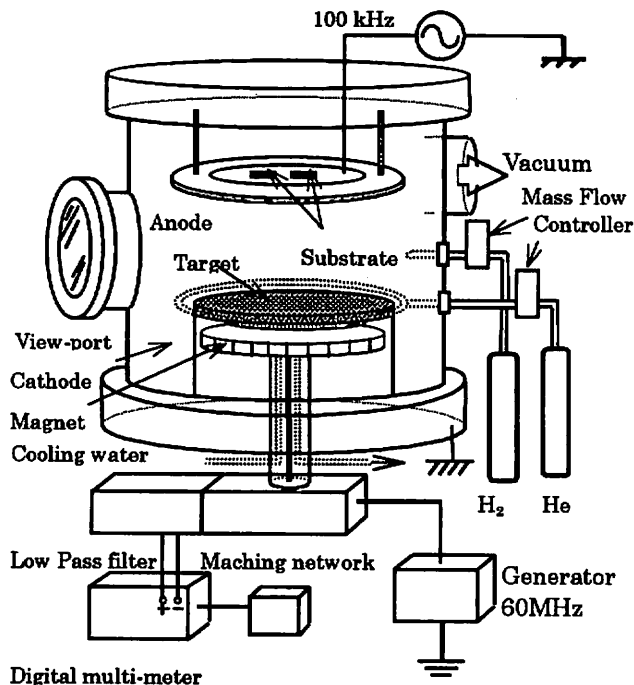


Fig.1. Schematic diagram of the sputtering system.

Table I. Films deposition conditions.

Target Gas	Graphite disk(99.99%) H ₂ +H ₂
Total gas flow rate	40 sccm
Total gas pressure : P _T	50 Pa
H ₂ partial pressure	0~1 Pa
Frequency	60 MHz
VHF power : P _{VHF}	300 W
Target-substrate distance : d _{s-T}	50 mm
Substrate	n-type Si, Fused silica
Substrate bias voltage : V _b	0, 50, 100 V
Sputtering time	4 hours

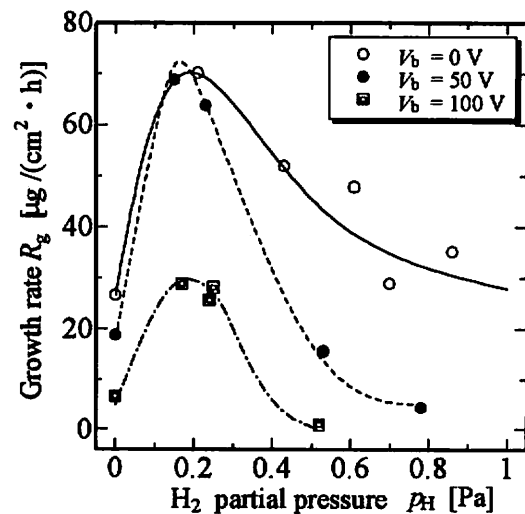


Fig.2 Growth rate of the a-C:H films as a function of H₂ partial pressure in applied substrate bias voltage.

3. 実験結果及び考察

3.1 膜成長速度のバイアス印加による変化

Fig.2 に膜成長速度の水素分圧依存性を示す。Fig.2 より膜成長速度は、基板バイアス電圧に関わらず水素分圧 $p_H = 0.2$ Pa 付近で最大となることがわかる。また、バイアス電圧を印加しない場合において成膜可能な水素分圧範囲は全ガス圧 50 Pa に対して約 2% 未満 ($p_H = 0 \sim 1$ Pa) と非常に狭くなる。電圧が $V_b = 50, 100$ V と高くなると膜が形成される水素分圧領域はさらに狭くなり、成長速度も減少することがわかる。水素ガスの添加によってターゲットの化学スパッタの効率が高まるため、膜成長速度は高くなる。しかし、さらに水素ガスを添加すると、同時に薄膜のエッチングが起きるため、結果として適当な水素分圧で膜成長速

度に最大値を持つと考えられ、本実験条件においては、水素分圧 $p_H = 0.2$ Pa 付近がそれにあたるものと考えられる。RF 13.56 MHz のプラズマにおいても同様の傾向が見られるが、ピークをとる水素分圧はさらに高い位置にある[15]。また、水素分圧 $p_H = 0.2$ Pa 以上で、基板バイアス電圧が高くなると膜成長速度の減少は顕著である。これは、基板バイアス電圧を印加することにより水素イオンが、基板により多く引きつけられたことによって起こるエッチングが、水素分圧の増加によって促進されたものと考えられる。

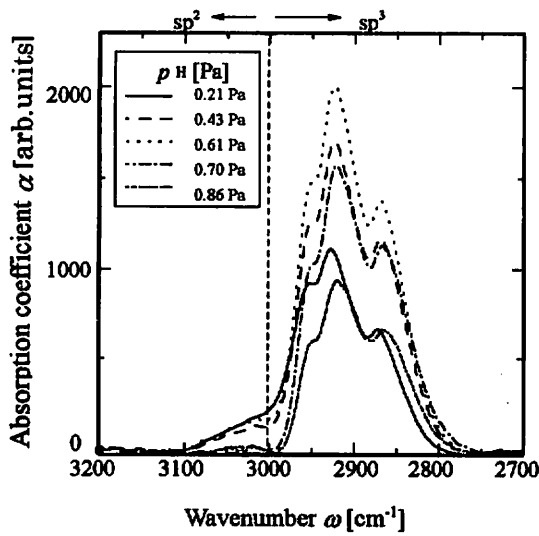


Fig.3 Absorption coefficient of the a-C:H films as a function of H_2 partial pressure for $V_b = 0$ V.

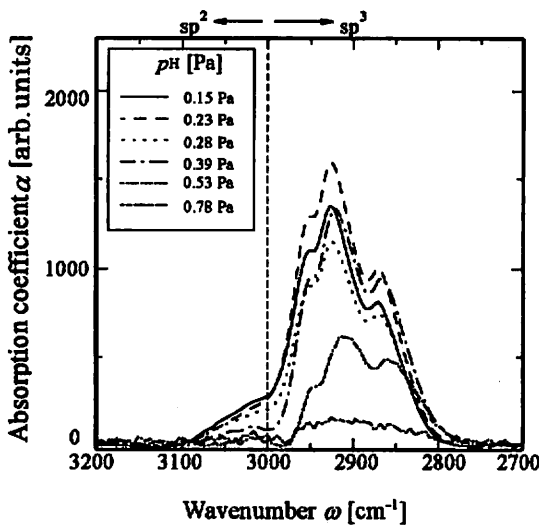


Fig.4 Absorption coefficient of the a-C:H films as a function of H_2 partial pressure for $V_b = 50$ V.

このように強い水素分圧依存性を示すのは、VHF プラズマ特有のもので、これは VHF プラズマを利用することにより、活性な水素イオンが効率的に生成されることによると考えられる。

3.2 バイアス印加による a-C:H 薄膜の結合水素濃度の水素分圧依存性.

Fig.3, Fig.4 に $V_b = 0$ V, $V_b = 50$ V で各水素分圧で作製した a-C:H 薄膜の CH_n 伸縮振動領域による赤外吸収スペクトルを示す。

Fig.3, Fig.4 のスペクトルを比較すると、両者ともに、成膜時の水素分圧が高くなると 3000 cm^{-1} 以上の吸収が減少し sp^2 結合がない sp^3 -rich なスペクトルが得られていることがわかる。 $V_b = 0$ V では $p_H = 0.7 \sim 1.0$ Pa で sp^3 -rich な薄膜が得られるのに対し、 $V_b = 50$ V では、さらに低い水素分圧領域 $p_H = 0.4 \sim 0.8$ Pa で形成されることがわかる。このように水素分圧の増加に伴って sp^2 結合が減少するのは、 $p_H = 0 \sim 1$ Pa の領域では、水素分圧の増加に従い、プラズマ中に活性な水素イオンがより多く存在するため、結合の弱い sp^2 結合が水素イオンのエッチングを受けた結果であり、特に V_b を印加するとその現象が顕著にあらわれるためと考えられる。

Fig.3, 4 に示したスペクトルは、炭素と水素の伸縮振動による吸収スペクトルでありこれらの面積（積分強度）が、膜中の結合水素濃度に対応する。

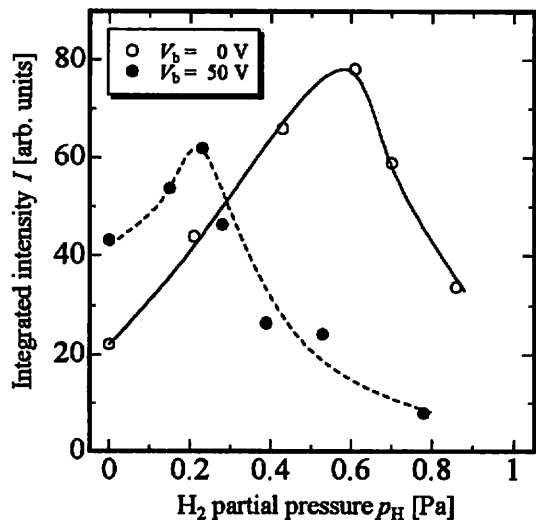


Fig.5 Integrated intensity of the a-C:H films as a function of H_2 partial pressure in applied substrate bias voltage.

Fig.5は、 $V_b = 0$ V, $V_b = 50$ V時の積分強度の水素分圧依存性である。積分強度は、基板にバイアス電圧を印加すると、ピークをとる水素分圧が低水素分圧側にシフトすることがわかる。これらの振る舞いは、基板に到達する水素イオン量と基板バイアス電圧によるイオン衝撃の違いによるものであると推測される。すなわち、基板バイアス印加により水素イオンのエッチング効果が大きくなり、低い水素分圧から膜中の結合水素濃度が減少するものと考えられる。

基板バイアス電圧の印加により、赤外吸収スペクトルの変化や積分強度の振る舞いが異なる要因として、赤外吸収に関わるいくつかの振動モードのうち、 2890 cm^{-1} のCH伸縮振動 $\nu(\text{sp}^3\text{-CH})$ の吸収や CH_3 伸縮振動 $\nu(\text{sp}^3\text{-CH}_3)$ が大きく関わっていると考えられ、膜の結合様式を調べる必要がある。

3.3 膜中の CH_n 存在比と sp^2 , sp^3 量の比率

Fig.3, 4に示した吸収係数スペクトルは、Table. IIに示す CH_n 伸縮振動モードの吸収の重なりで一つのスペクトルとして現れる。したがって、膜中の結合様式を知るためには、それらのスペクトルを分離する必要がある。そこで、作製したa-C:H薄膜の吸収係数スペクトルにカーブフィッティングを行い、スペクトルを分離し、 CH_n 存在比と sp^2 , sp^3 量の比率を算出した。

$3200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収は、Table. IIに示すように、いくつかの CH_n 伸縮振動によるもので、それぞれ吸収強度が異なる。特に $\text{CH}_{2,3}$ の伸縮振動で逆対称伸縮振動と対称伸縮振動では、Table. IIに示すように、吸収強度が異なる。これらフィッティング関数の高さの比が、約1.7倍になるようにカーブフィッティングを行った[19]。Fig.6に、ガウス関数を用いて、吸収係数スペクトルにカーブフィッティングを行った一例を示す。

Table II. Infrared absorption bands of CH_n [16,17,18]

帰属	中心波数[cm^{-1}]	吸収強度
$\nu(\text{sp}^2\text{-CH[aromatic]})$	3050	weak
$\nu(\text{sp}^2\text{-CH[olefinic]})$	3000	weak
$\nu_{\text{as}}(\text{sp}^3\text{-CH}_3)$	2960	75
$\nu_{\text{as}}(\text{sp}^2\text{-CH}_2)$	2920	150
$\nu(\text{sp}^3\text{-CH})$	2890	weak
$\nu_{\text{s}}(\text{sp}^3\text{-CH}_3)$	2870	45
$\nu_{\text{s}}(\text{sp}^2\text{-CH}_2)$	2850	90

ν : stretching vibration, s: symmetric, as: asymmetric

IRスペクトルを測定したすべてのa-C:H薄膜に、Fig.6と同様にしてカーブフィッティングによりスペクトルの分離を行い、それぞれのガウス関数の積分強度(面積) $I(\text{CH}_n)$ を求めた。その積分強度を用いて sp^3 結合領域における膜中の CH_n 結合の相対的比率 $R(\text{CH}_n)$ を以下に示す式により求めた。その式を式(1)~(4)に示す[15]。

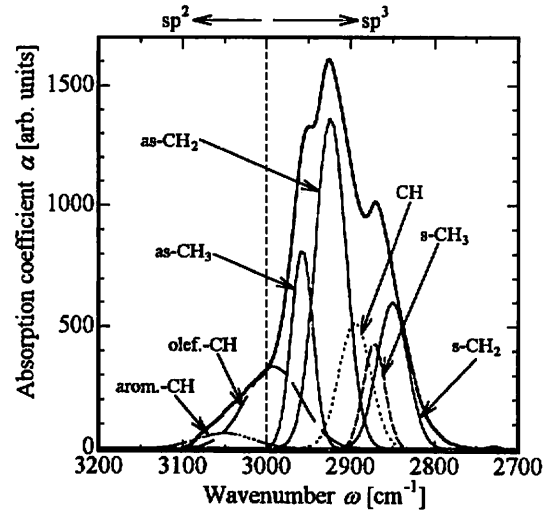


Fig.6 Schematic diagram of curve fitting.

$$R(\text{CH}_1) = \frac{I(\nu(\text{sp}^3 - \text{CH}_1))}{\sum_k I(\nu(\text{sp}^3 - \text{CH}_k))} \quad (1)$$

$$R(\text{CH}_2) = \frac{I(\nu_{\text{s}}(\text{sp}^2 - \text{CH}_2)) + I(\nu_{\text{as}}(\text{sp}^3 - \text{CH}_2))}{\sum_k I(\nu(\text{sp}^3 - \text{CH}_k))} \quad (2)$$

$$R(\text{CH}_3) = \frac{I(\nu_{\text{s}}(\text{sp}^3 - \text{CH}_3)) + I(\nu_{\text{as}}(\text{sp}^3 - \text{CH}_3))}{\sum_k I(\nu(\text{sp}^3 - \text{CH}_k))} \quad (3)$$

ただし、

$$\begin{aligned} \sum_k I(\nu(\text{sp}^3 - \text{CH}_k)) &= I(\nu(\text{sp}^3 - \text{CH}_1)) \\ &+ I(\nu_{\text{s}}(\text{sp}^3 - \text{CH}_2)) + I(\nu_{\text{as}}(\text{sp}^3 - \text{CH}_2)) \\ &+ I(\nu_{\text{s}}(\text{sp}^3 - \text{CH}_3)) + I(\nu_{\text{as}}(\text{sp}^3 - \text{CH}_3)) \end{aligned} \quad (4)$$

Fig.7に、 $V_b = 0$ Vおよび $V_b = 50$ Vで堆積させたa-C:H薄膜の $\text{sp}^3\text{-CH}_n$ 伸縮振動帯領域における CH_n 存在比 $R(\text{CH}_n)$ の水素分圧依存性を示す。ここで、 $V_b = 50$ Vの $p_{\text{H}} = 0.78$ Paのデータに関しては、Fig.4で

も示したように吸収強度が非常に低く, S/N 比が低い
ため, 考察の対象からはずした。

Fig.7より, 低水素分圧においては, 両者とも $R(\text{CH}_n)$
は同様な比率を取り, 水素分圧が増加していくと相対
的に $R(\text{CH}_3)$ が低くなるのがわかる。また, Fig.3
および Fig.4 に示したスペクトルと関連させると, 両
者とも sp^3 -rich な a-C:H 薄膜は, すべて $R(\text{CH}_3)$ が低
い値となっている。特に, $V_b = 50 \text{ V}$ では, その現象
が顕著に起きていることがわかる。

a-C:H 薄膜の形成に寄与するものは, スパッタ中の
プラズマに存在する CH , C_2 , H , He の活性種またはそ
のイオンだと考えられ, 特に, 水素イオンのエッチン
グが膜堆積速度等に影響を与えることを踏まえて
Fig.7 の $R(\text{CH}_n)$ の振る舞いを考察する。

高水素分圧における水素イオン量の多いプラズマ中
では, 基板 (膜) には, より多くの水素イオンが到達
する。その結果, 膜中に形成された CH_3 結合につい
ては, その一部が水素との反応によりメタン(CH_4)ガ
スとなって膜から放出されるため, 水素分圧が増加す
ると $R(\text{CH}_3)$ が低い値となると考えられる。 $R(\text{CH}_3)$ の
減少は, Fig.5 に示す $V_b = 50 \text{ V}$ の積分強度のピーク
位置が, 低水素分圧側にシフトしたことを説明するこ
とができる。

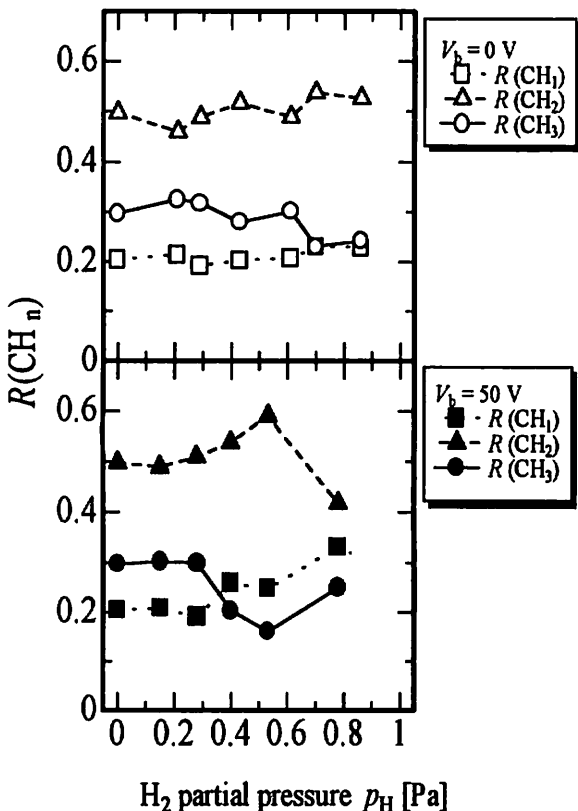


Fig.7 CH_n existence rate of sp^3 region in the film.

3.4 a-C:H 薄膜の光学ギャップ

Fig.8 は, VHF スパッタで作製した a-C:H 薄膜の
光学ギャップの水素分圧依存性を示す。図より, $V_b = 0$
V および $V_b = 50 \text{ V}$ で堆積させた a-C:H 薄膜の光学
ギャップは, それぞれ, $p_{\text{H}} = 0.6 \text{ Pa}$, 0.2 Pa でピーク
を取ることがわかる。ここで, 積分強度 (結合水素濃
度) の特性を示した Fig.5 と比較すると, 最大を取る
ピーク値の位置(p_{H})は一致していることがわかる。 V_b
 $= 0 \text{ V}$ および $V_b = 50 \text{ V}$ の両者で, 積分強度の最大値
をとる水素分圧で光学ギャップも最大値を示しており,
膜中の結合水素濃度との相関があることが示された。

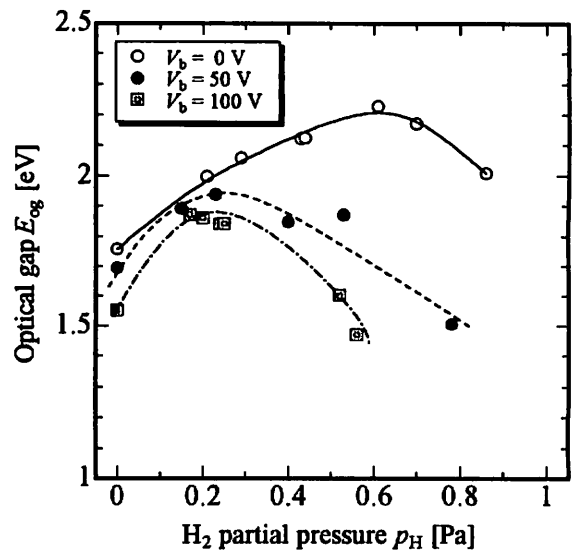


Fig.8 Optical gap of the films as a function of H_2 partial pressure in applied substrate bias voltage.

4. まとめ

バイアス電圧を増加させると, 水素イオンによる
薄膜へのエッチングが促進され, 膜形成領域が狭まる
ことがわかった。また, バイアスを印加した薄膜は,
印加しないときに比べ sp^2 結合の減少がより低い水素
分圧で起こることがわかった。

水素分圧の増加に伴い IR スペクトルの CH_3 結合
の積分が相対的に減少する。この効果が, バイアス電
圧を印加すると低い水素分圧より起こることがわかっ
た。

カーブフィティングの結果からバイアスを印加し
た薄膜では, 結合水素濃度のピーク以降で CH_3 結合
の減少が大きいことがわかった。また, 光学ギャップ
は, 膜中の結合水素濃度と相関があることがわかった。

謝辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金（No. 10650314）の援助を得て行った。

参考文献

- [1] D.R. Mckenzie, Y. Tin, N.A. Marks, C.A. Pailthorpe, G.A.J. Amaratunga and S. Veerasamy : *Diamond Relat. Mater.*, 3 (1994) 361.
- [2] P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne and J. Koskinen : *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 4777.
- [3] F. Rossi, B. Andre, A. Van Veen, P.E. Mijinarends, H. Schut, M.P. Delplancke, W. Gissler, J. Haupt, G. Lucazeau and L. abello : *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 3121.
- [4] J. Robertson : *Prog. Solid State Chem.*, 21 (1991) 199.
- [5] Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, I. Avigal, C. Marton, J.W. Rabalais : *Diamond Relat. Mater.*, 4 (1995) 318.
- [6] Joungchel Lee, R.W. Collins, V.S. Veerasamy, J. Robertson : *Diamond Relat. Mater.*, 7 (1998) 999.
- [7] K. Donnelly , D. P. Dowling , T.P. O'Brien, A. O'Leary, T.C. Kelly : *Diamond Relat. Mater.*, 5 (1996) 445-447.
- [8] C. De Martino, F. Demichelis, A. Tagliaferro : *Diamond Relat. Mater.*, 4 (1995) 1210.
- [9] Joydeep Dutta, Ulrich Kroll, Patrick Chabloz, and Arvind Shah : *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 3220.
- [10] E. Mounier, Y. Pauleau : *Diamond Relat. Mater.*, 6 (1997) 1182.
- [11] C. De Martino, F. Demichelis, A. Tagliaferro : *Diamond Relat. Mater.*, 4 (1995) 1210.
- [12] S. Logothetidis : *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 158 M. Gioti, S. Logothetidis : *Diamond Relat. Mater.*, 7 (1998) 444.
- [13] L. Ganapathi, S. Giles, and Rama Rao : *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 993.
- [14] Shu-Han Lin and berbard J. Feldman : *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 2373.
- [15] Minoru Toguchi, Akira Higa, Takaharu Shima and Masasi Miyazato : *Jpn.J.Appl.Phys* 33(1994) 747.
- [16] B.Dischler, A.Bubenzler and P.Koidl : *Solid State Commun.* 48(1983)105.
- [17] P.Couderc and Y.Catherine : *Thin Solid Films* 146(1987)93.
- [18] Y.Shimada, N.Matukura and Y.Machi : *J.Appl.Phys.* 71(1992)4019.
- [19] J.J.fox and A.E.Martin : *Proc.R.Soc. A*175(1940) 208.