

メタン及びエチレンプラズマによる炭素膜の 調製と水素含有量の評価

藤野 健太郎*、芦田 完、渡辺 国昭、岡部 俊夫*

富山大学・理学部物理学科結晶学講座*

富山大学・水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福3190番地

Characterization of Hydrogen-containing Carbon Films Prepared by RF Discharge of Methane and Ethylene

K. Fujino*, K. Ashida, K. Watanabe and T. Okabe*

Hydrogen Isotope Res. Centr.,

*Faculty of Science,

Toyama Univ., Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received February 9, 2000; accepted March 31, 2000)

ABSTRACT

Interest has recently been shown in amorphous carbon films from the viewpoint of fuel recycling and inventory in magnetically confined fusion devices. In this study, amorphous carbon films were prepared on silicon substrates by RF discharge of methane and ethylene, and they were characterized by gas analysis and FR-IR and Raman spectroscopies. The results of gas analysis showed that the carbon film prepared by methane (a-C/CH₄) contained a larger amount of hydrogen than that by ethylene (a-C/C₂H₄); the hydrogen-to-carbon ratios in the films, [H]/[C], were evaluated to be 1.84 and 1.40 for a-C/CH₄ and a-C/C₂H₄, respectively. The FT-IR and Raman spectroscopies showed that the films consisted of a carbon framework comprised of C-C and C=C bonds, but the fraction of C=C contained in the a-C/CH₄ film was smaller than that in the a-C/C₂H₄ film. It was concluded that the difference in the hydrogen contents was mainly due to the difference in the relative contents of these bonds in the films.

1. 緒 言

水素化アモルファス炭素膜（以下「a-C:H」と略記）は、高い強度、低い摩擦係数、赤外光透過性といった物理的性質と、酸及びアルカリに対して不活性であるという化学的特性[?]を備えている。また作成条件を変えることで、複雑な構造の高分子膜（polymer-like carbon: PLC）から、基本的に非晶質構造でありながらダイヤモンド型結合（sp³混成軌道、三次元結晶）とグラファイト型結合（sp²混成軌道、二次元結晶）を含む硬くて結晶粒界がない

滑らかな表面のダイヤモンド状炭素膜 (diamond-like carbon : DLC) まで、多様な素材の調製が可能である。それゆえ a-C:H は、高記憶密度の要求される磁気ヘッド・ディスクの保護膜、光電装置の反射防止膜、摩擦低減膜などとして利用されているが [2]、更に高機能な炭素膜の開発を目指し、現在でも膜の構造と物性に関する研究が精力的に行われている [3-9]。一方、磁場閉じ込め型核融合反応実験装置におけるプラズマ対向材料としての炭素系材料の利用が広まるにつれ、装置内壁上に生成する炭素と水素 (あるいは水素同位体) の堆積層 (co-deposit layer) が問題視されてきている。すなわち、この炭素堆積層そのものの除去や、堆積層中から燃料である水素同位体を回収し再利用するための方法について検討が重ねられている。さらに、この炭素堆積層と他の材料、特に高熱負荷が予想されるダイバータ材料であるタングステン、モリブデンを始めとする高融点材料、また、ベリリウム、ボロンなどの低原子番号との物理的あるいは化学的相互作用についての知見が求められている [10]。

この様な観点より、本研究ではメタン及びエチレンプラズマによる炭素膜を調製し、従来の炭素膜研究では等閑視されてきた高水素含有膜の物性を赤外線吸収スペクトル測定及び気相分析を通じて評価することを目的とした。

2. 実 験

2-1. 実験装置

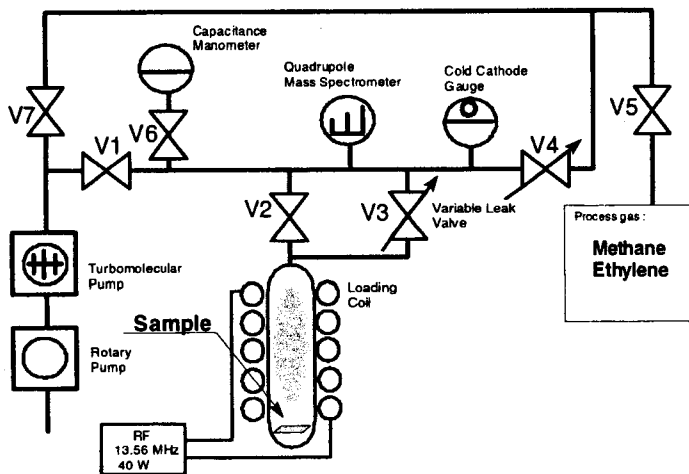


Fig. 1. Block diagram of the experimental apparatus for P-CVD のガス組成の経時変化はリークバルブ V3 によりサンプリングを行い、四重極型質量分析装置 (全圧分圧真空計 QMG064, QMS) により追跡した。

Fig.1 は炭素膜作成に使用した高真空装置の概略図である。装置はロータリーポンプ (ALCATEL 製 2033A) とターボ分子ポンプ (LEYBOLD HERAEUS 製 TURBO VAC 50) によって排気され、装置内は、通常 8×10^{-6} Pa 以下の真空中に保たれている。なお反応管内に導入するメタンあるいはエチレンはリークバルブ V4 を介して導入した。また、プラズマ成膜中

2-2. 実験方法

2-2-1. 炭素膜の作成法

基板素材には信越化学工業 (株) 社製の直径 100 mm、厚さ 0.5 mm の (100) 面シリコ

ンウェハを用いた。これより $0.5 \times 10 \times 10$ mm に切り出したものを堆積膜基板として用いた。この基板をフルウチ化学 (株) 製の半導体用洗浄液 (セミコクリーン 23) で 10 分間超音波洗浄した後、真空装置に取り付けられた石英製の反応管の中に入れ、反応管を含む真空装置全体を 2×10^{-5} Pa 以下に排気した。原料ガスとしてエチレン (住友精化 (株) 製 pure- C_2H_4) およびメタン (日本酸素 (株) 製 pure- CH_4) を用いた。

なお、炭素膜作成 (以下「P-CVD」と略記する) は以下の手順で行った。すなわち、基板を反応管内に入れた後、原料ガスを 40 Pa 導入し、次いで室温で外部コイルにより 13.56MHz の高周波を 40W で導入してプラズマを生成した。炭素堆は反応管下部においた基板上に堆積させた。P-CVD を行った後は、反応管内の残留ガスを排気し、同じ手順で P-CVD を 6 回繰り返した。なおこれ以降、エチレンより調製した炭素膜を a-C/ C_2H_4 , メタンより調製したものを a-C/ CH_4 と略記する。

2-2-2. 炭素膜の評価法

炭素膜中の水素含有量は、P-CVD 中の全圧及び組成の変化より求めた。反応管内の全圧は絶対圧真空計で測定した。ガス組成は、P-CVD を所定の時間毎に止めて、Fig.1 の V3 からサンプリングを行い、QMS を用いて測定した。その際に必要な質量分析計の感度を求めるために、Fig.1 の V1 を開き、V4 から重水素、メタン、エチレンガスをそれぞれ同量流したときのピーク強度を測定し、相対感度を求めた。なお、所定時間でのガス分析を行う毎に反応管内のガスをすべて排気した。この操作を繰り返し、P-CVD 中のガス組成の変化を追跡した。

炭素膜の構造は赤外吸収スペクトル (以下「IRS」と略記する) より評価した。IRS は、試料を反応管から取り出し、透過型の試料ホルダーを用いて観察した。なお、測定条件は分解能 2 cm^{-1} 、積算回数 256 回で、作成した炭素膜とそれがのっているシリコンウェハとの差スペクトルを測定した。なお、IRS には JASCO FT-IR 230 を用い、測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果

3-1. P-CVD 中の反応管内の圧力変化

エチレンを原料ガスとして用いた場合のガス組成変化の一例として、放電前、放電 80 秒後及び放電 300 秒後での質量スペクトルを Fig. 2 (a), (b), (c) に示す。なお図の縦軸のスケールはそれぞれで最大のピークで規格化してある。Fig.2 (a) 中の $M/e = 28$ のピークがエチレンであり、27、26 はそのフラグメントピークである。そして、放電 80 秒後 (Fig.2 (b)) には、 $M/e = 2$ のピーク強度が増加し、 $M/e = 28$ (C_2H_4) のピーク強度は減少した。さらに放電を続けると (Fig.2 (c))、やがて、 $M/e = 2$ のピークのみが観測されるようになり、原料

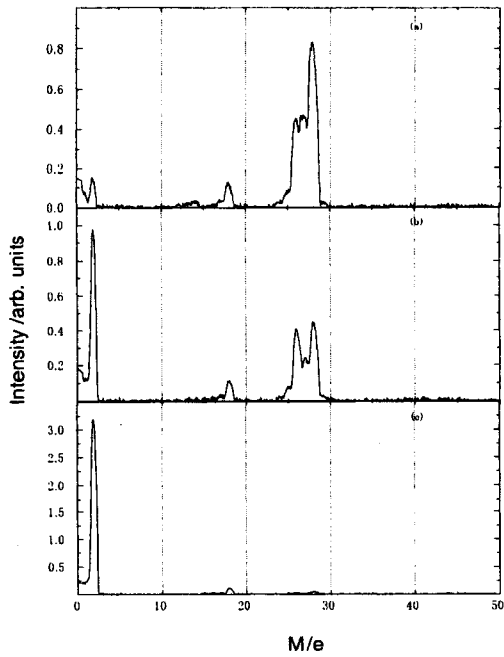


Fig. 2. Change in QMS spectrum during P-CVD of C_2H_4 ; (a) before P-CVD, (b) after 80 s, (c) after 300 s

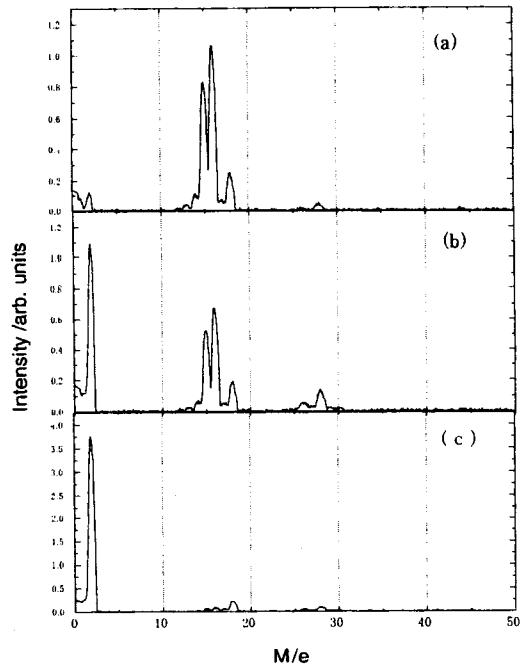


Fig. 3. Change in QMS spectrum during P-CVD of CH_4 ; (a) before P-CVD, (b) after 70 s, (c) after 400 s

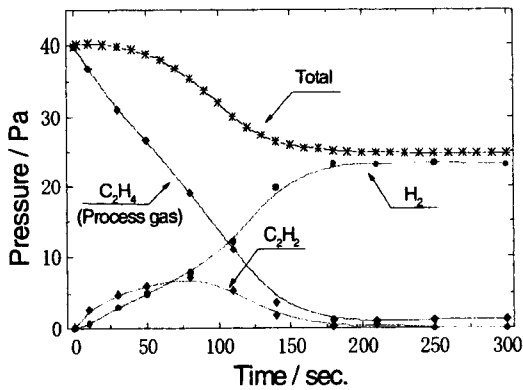


Fig. 4. Change in the total and partial pressures during P-CVD of C_2H_4

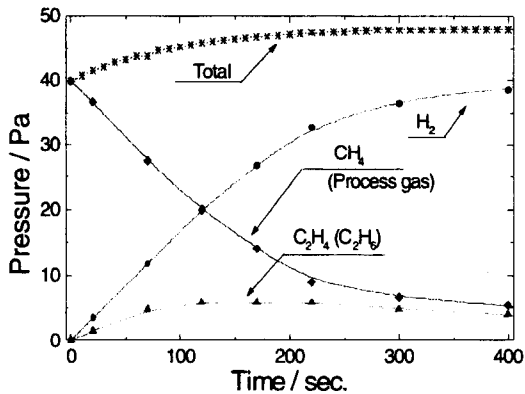


Fig. 5. Change in the total and partial pressures during P-CVD of CH_4

の C_2H_4 はすべて分解したことが知られた。

一方、メタンを原料ガスとして用いた場合の残留ガスの質量分析スペクトルの一例として、放電前、放電 70 秒後、放電 400 秒後について、それぞれ Fig. 3 (a), (b), (c) に示す。Fig.3 (a) 中の $M/e = 16$ のピークがメタンであり、15、14 はそのフラグメントピークである。そして、放電 70 秒後 (Fig.3 (b)) には、 $M/e = 2$ のピーク強度が増加し、 $M/e = 18$ (CH_4) のピーク強度は減少した。また、 $M/e = 28$ のピーク強度が増加した。さらに放電を続けると ((Fig.3 (c))、やがて、 $M/e = 2$ のピークのみが観測されるようになり、原料の CH_4 はほとんど分解したことが知られた。

次に、Fig.4、Fig.5 はそれぞれエチレン、メタンを原料ガスとして P-CVD を行った際の気相の経時変化を QMS で測定した結果をまとめたものである。

Fig.4にエチレンを原料ガスとしたP-CVDの際の圧力変化を示す。全圧は40から25 Paにまで減少した。原料ガスがほぼ直線的に減少している一方、気相中では放電直後から80秒あたりまでアセチレン ($M/e = 26$) の形成が見られた。また、原料ガスの分解により放出される水素は、80秒あたりまでは緩やかに増加し、80秒をこえたあたりから急激な増加を示す。そして、原料ガスの減少とともに一定の値を示した。数回のP-CVD操作における到達圧力は殆ど同じで、実験の再現性は良好であった。

Fig.5はメタンを原料ガスとした時のP-CVD操作時の圧力変化を示したものである。メタンの場合は、エチレンの場合と異なり、全圧は40Paから48 Paまで増加した。これは、原料ガスの分解にともなう水素の増加によるものである。また、気相中ではの放電直後からエチレン (またはエタン) の形成が見られた。メタンの場合にも、複数回のP-CVD操作時の到達圧力は再現性の良いものとなった。

3-2. 炭素膜の赤外吸収スペクトル

Table 1. C-H vibrational frequencies reported for hydrogen containing carbon films [11]

Wavenumber / cm^{-1}	Configuration	Symmetry
3300.	$\text{sp}^1 \text{CH}$	
3060.	$\text{sp}^2 \text{CH}$	
3025.	$\text{sp}^2 \text{CH}_2$	
3000.	$\text{sp}^2 \text{CH}$	
2970.	$\text{sp}^3 \text{CH}_3$	asym.
2945.	$\text{sp}^2 \text{CH}_2$	
2920.	$\text{sp}^3 \text{CH}_2$	asym.
2875.	$\text{sp}^3 \text{CH}_3$	sym.
2850.	$\text{sp}^3 \text{CH}_2$	sym.

外吸収スペクトルの一例をFig.6に示す。この領域にはTable 1のような吸収があり、作成した炭素膜の吸収スペクトルには CH_3 (逆対称伸縮) ; 2960cm^{-1} 、 CH_2 (逆対称伸縮) ; 2925cm^{-1} および CH_3 (対称伸縮) ; 2875cm^{-1} の吸収が明瞭に観測された。

3-2. 炭素膜のラマンスペクトル

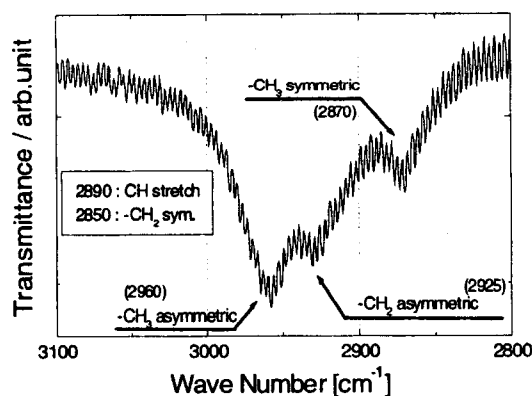


Fig. 6. IR spectrum of a-C/ CH_4 prepared on Si-substrate

赤外分光スペクトルは透過型の赤外分光器によって測定した。4000 - 400cm^{-1} の領域での測定を行ったが、原料ガスによる炭素膜の違いは見られなかった。また、表面に吸着した水の振動モードであるOH変角振動、OH伸縮振動がそれぞれ 1600cm^{-1} 付近、 3500cm^{-1} 付近に観測された。炭素と水素の結合による吸収がはっきりと現れる 2800cm^{-1} - 3100cm^{-1} 領域の赤

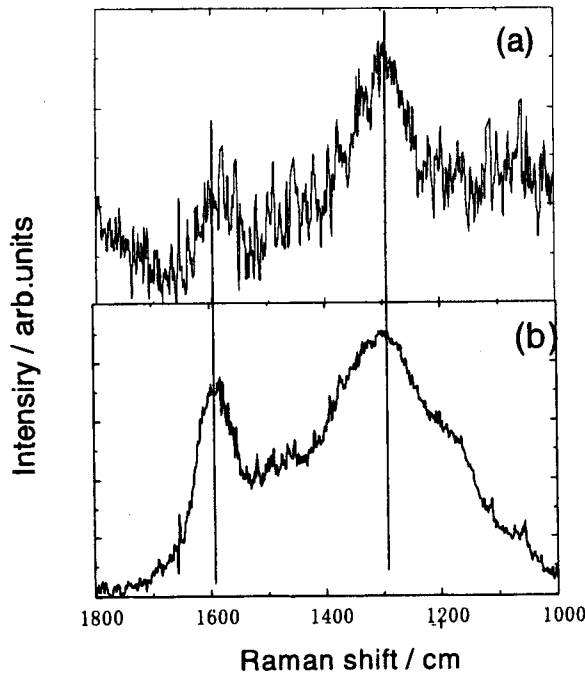


Fig. 7. Raman spectra for; (a) a-C/CH₄, (b) a-C/C₂H₄

ラマンスペクトルは 1000 - 1700 cm⁻¹ の領域で測定した。Fig.7 はその一例で、(a) は a-C/CH₄、(b) は a-C/C₂H₄ で観測されたものである。両者に共通の特徴的なピークが 1300 と 1600 cm⁻¹ 付近に観測された。但し、スペクトル (a) では 1300 cm⁻¹ のピーク強度が 1600 cm⁻¹ のピークに比べ大きいのに対し、スペクトル (b) ではそれらほぼ等しい強度であった。

4. 考 察

4-1. 気相組成及び炭素膜の水素含有量

Fig.4 の様にエチレンを原料ガスとして P-CVD を行った場合、(1) 全圧の減少、(2) 放電開始後約 150 秒という短い時間でのアセチレンの生成と分解、および (3) 放電開始後約 80 秒を境とする水素の増加パターンの変化、等の特徴的傾向が見られた。この水素の増加パターンの変化は、アセチレンの生成と分解に対応している。一方、メタンを原料ガスとした場合には、(1) 全圧の増加、および (2) エチレンの生成と長時間にわたる気相中への残留、という特徴が見られた (Fig.5)。この様にエチレンが気相中に長く残留するのは、放電のために投入した rf パワーの大半が水素放電に消費されたためであると考えられる。

Table 2 はそれぞれの反応ガスを用いた場合の反応前後のガス組成と炭素膜の水素含有量をまとめたものである。水素含有量は、放電前後で気相中に残留していた炭素、水素のモル数を計算し、その差分が炭素膜中に含まれるとして推定した。表より

Table 2. Gas composition and hydrogen content in the films

Reactant gas	CH ₄	C ₂ H ₄
Gas composition	H ₂ : CH ₄ : C ₂ H ₄	H ₂ : C ₂ H ₄
Before CVD	0. : 100. : 0.	0. : 100.
After CVD	87. : 8. : 5.	95. : 5.
[H]/[C] ratio	1.84	1.44

a-C/CH₄ は a-C/C₂H₄ に比べて、水素を約 30% も多く含むことが知られた。

4-2. 炭素膜形成過程

Fig.8 は Fig.6 の IRS をピーク分離したものである。ピーク分離の結果、この領域の IRS は CH₃ (逆対称伸縮)、CH₂ (逆対称伸縮)、および CH₃ (対称伸縮) のピークからなっており、CH 伸縮および CH₂ (対称伸縮) の寄与は極めて小さいことが知られた。このことから、調整した炭素膜の末端炭素の大半は sp³ 結合型であると結論される。Gotoh らは黒鉛に水素イオ

ンを照射した試料を用い、同じ波数領域の測定を行った [12]。それによれば、水素イオン照射部の IRS には、 2920 cm^{-1} ($>\text{CH}_2$, asym.) 及び 2850 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$, sym.) 付近のピークが大きな強度で観測されているが、 2960 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$, asym.) 及び 2900 cm^{-1} (C-H stretching) のピーク強度は比較的小さい。いずれにしろ、この結果は末端炭素としては $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}$ 、及び $>\text{CH}_2$ などの多様なものが生成することを示している [12]。また、これらの末端炭素は、水素イオン照射により黒鉛格子中に欠陥が生成し、次いでこれらの欠陥に水素が捕獲されることにより生成するものと解釈される。

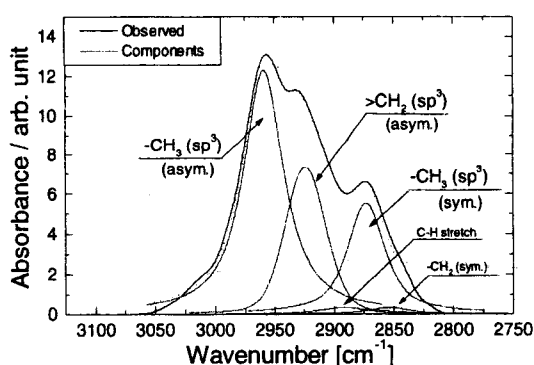


Fig. 8. Deconvolution of the IR spectrum shown in Fig.6

一方、メタンやエチレンなどの炭化水素の分解により調製した炭素膜中には原料ガス分子の結合が残留するものと考えられる。実際、両者のラマンスペクトルに明瞭な相違が検出された。まず 1600 cm^{-1} に見られたピークは G-band と呼ばれるもので [13-15]、炭素・炭素二重結合 (sp^2) が存在するときに現れる。D-band と呼ばれる 1300 cm^{-1} のピーク [13-15] は炭素・炭素一重結合 (sp^3) に由来するか或いは炭素・炭素架橋結合の伸縮に対応するラマンシフト [16] である。a-C/ C_2H_4 では、これらが 1500 cm^{-1} を中心とするブロードなピークを構成している。このブロードなピークはアモルファスカーボンに特有なものであり、ヘリウム照射などで損傷を受けた黒鉛で観察されている [17]。また、これらの二つのピークの強度比から、炭素膜中の sp^3 と sp^2 軌道の寄与の相違を比較できる。即ち、a-C/ CH_4 の場合 (Fig.7 (a)) には 1300 cm^{-1} ピーク強度の方が 1600 cm^{-1} ピークよりも明らかに強く、炭素膜には一重結合 (sp^3) が二重結合 (sp^2) よりも多く存在すると考えられる。他方、a-C/ C_2H_4 の場合 (Fig.7 (b)) ではこれらのピーク強度はほぼ等しく、この炭素膜では sp^2 型結合の寄与がメタンの場合に比べてより大きいことを示している。

エチレンを原料ガスとする場合には、原料ガスと副生成物であるアセチレンの分解によって膜形成がおこる。形成過程の詳細は不明であるが、作成した炭素膜のラマンスペクトルに炭素の二重結合残っていることから、メタンの場合と形成過程は少し異なると考えられる。すなわち、エチレンから作成した炭素膜、a-C/ C_2H_4 、には炭素の”骨格”に、原料ガスであるエチレンに由来する炭素の二重結合の他に、副生成物のアセチレンに由来する三重結合が存在しているために、a-C/ CH_4 と比較して水素含有量の低い炭素膜が形成されたと考えられる。

5. まとめ

本研究では、メタンまたはエチレンを原料ガスとする P-CVD 法による炭素膜を調製し、膜中の含まれる水素の含有量を評価した。メタン及びエチレンを原料ガスとした炭素膜の水素含有量は、 $[H]/[C]$ 比で表すと、それぞれ 1.84 及び 1.44 で、メタンを原料とした方約 30 % 程多くの水素を含有することが知られた。しかし、 $2800 \sim 3100\text{cm}^{-1}$ の C-H 振動領域の赤外線吸収スペクトルには、両者の間に有意の差は認められなかった。他方、エチレンを原料とする炭素膜のラマンスペクトルには、メタンから調製した膜に比べ、炭素・炭素二重結合に由来するピークがより大きな強度で観測された。このことから、両者における水素含有量の違いは炭素膜中の炭素・炭素結合の”骨格”部分の相違に基づくものと結論された。

References

- [1] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidl, *J. Appl. Phys.*, 54 (1983) 4590
- [2] 平尾 孝, 吉田哲久, 早川 茂, 「薄膜技術の新潮流」, 工業調査会 (1997)
- [3] C. Wild, P. Koidl and J. Wagner, *E-MRS Meeting, June 1987*, vol. XVII, p.137
- [4] H. Kobayashi, A. T. Bell and M. Shen, *J. Appl. Polymer. Sci.*, 17 (1973) 885
- [5] J. M. Tibbit, A. T. Bell and M. Shen, *J. Macromol. Sci.*, A11 (1977) 139
- [6] Z. L. Akkerman, H. Efstathidis and F. W. Smith, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996) 3068
- [7] Ch. Wild and P. Koidl, *J. Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 1506
- [8] M. Malhotra and S. Kumar, *Diamond and Related Materials*, 6 (1997) 1830
- [9] D. S. Patil, K. Ramachandran, N. Venkatramani, M. Pandey, S. Venkateswaren and R. D'cunha, *J. Alloys and Compounds*, 279 (1998) 130
- [10] 芦田 完, *プラズマ・核融合学会誌*, 75 (1999) 394
- [11] B. Dischler, *E-MRS Meeting, June 1987*, vol. XVII, p.189
- [12] S. Gotoh and S. Kajiura, *J. Nucl. Mater.*, 266/269 (1999) 1051
- [13] J. Wagner, M. Ramsteiner, G. Wild and P. Koidl, *E-MRS Meeting, June 1987*, vol. XVII, p.219

- [14] G. T. Liang and F. C. N. Hong, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 (1999) 6438
- [15] S. Chiu, S. Turgeon, B. Terreaul and A. Sarkissian, *Thin Solid Films*, 359 (2000) 275
- [16] F. R. Dollich, W. G. Fateley and F. F. Bentley, "*Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*", (Wiley, New York, 1974)
- [17] K. Ashida, K. Kanamori, K. Ichimura and K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, 137 (1986) 288