



研究ノート

## ダイヤモンド硬質炭素膜の 新しい作成法とその応用

平 木 昭 夫\*

### § 1. はじめに

ダイヤモンドは地球上に存在する固体物質の中で最高の硬度を有し、電気的には絶縁体であり30~650°Cで熱伝導率が最も高く(例えば銅の約5倍)、また光学的には赤外領域の一部を除いて紫外、可視、赤外線領域に亘る広い範囲で光透過率が優れている。

また特定の不純物をドーピングすると半導体特性を示すことも知られている。

このように広い分野において優れた特性を有するため、例えば硬度を利用してダイヤモンドペースト、カッターなどに使用されているが、その合成法がもっぱら高圧法に依存しているため平板状のものは得られず、実用上の観点から電子デバイス技術分野においての利用がなされないでいる。

しかし、ダイヤモンドはバンドギャップが広いいため適当な不純物ドーピングによりP型、n型のダイヤモンド薄膜ができ、p-n接合ができれば動作温度に制約を受けるSi、GaAs等を主体としている現在の半導体デバイスに代って熱的に安定な材料として使用できるし、太陽電池の窓材にも使用できる。さらにまた、現在強く希求されているGaAsのパシベーション膜に最も有望と期待されている。

最近では、上述の要請に応じることのできる薄膜材料を人工的に合成する試みが多くなされてきた。これらをダイヤモンド状炭素(DLC〔diamond-like-carbon〕)と呼ぶ。しかし、これらDLC膜のほとんどは、1,000°Cに近い高温やイオンビームを用いるなど作製法の複雑さから応用範囲は極端にせまい。例えば、気相か

らの合成法が研究されている。これらは総じてCVD法(Chemical Vapor Deposition method)を使い原料ガスとして $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ などの炭化水素と $\text{H}_2$ の混合ガスをプラズマ放電分解させ、あるいは、およそ2,000°C以上に加熱したタングステン・フィラメント上で熱分解させることにより薄膜ができることとされている。

しかし、これらの方法は、その条件あるいはその効率などの面において非常に困難な要素を含んでおり、研究室的実験はともかく工業化することは難しい。特に、このDLCの半導体デバイスへの応用にはこれが室温から高々150°C程度の低温で、しかも容易に任意の面積をもって作成されねばならぬ。平木らは数年来高周波や直流電力などで励起された水素ガスプラズマの有する効率の良い化学的スパッタ作用をSi、GeなどのIV族半導体に適用して、それによる薄膜作製と作成過程や物性を研究してきた。その結果、容易に入手可能な炭素すなわちグラファイトからDLCが低温で、しかも広面積なものを簡単に作成できるのではないかとこの予想に達した。そうして、研究を開始し、この全く新しい作成法についてほぼ所定の目的を達することができた<sup>1)2)</sup>。この方法は従来のDLC作成法に比して、低温、簡便、高面積化などの点で極めて優れている。また、これにより作られたDLC膜は表1のごとき特徴をもつもので、その応用性が充分期待されることがわかる。そこで次に、本作成法のポイントになった水素ガスの働き(役割)について述べてみる。これは一口に言えば、その大きなスパッタ作用とダイヤモンド状炭素、すなわち炭素の $\text{SP}^3$ -混成軌道の水素による安定化である。

\*平木昭夫(Akio HIRAKI), 大阪大学, 工学部,  
電気工学科, 助教授

§ 2. 本作成法における水素の役割

一般にスパッタリングまたはスパッタ法により標的物質（ターゲット）成分を放出させ、基板上にデポジット（堆積）させて、薄膜を作成するには、スパッタ用のガスとしては質量の大きい元素ほど有利である。たとえば、アルゴン（Ar）の代わりにヘリウム（He）を用いるとデポジション速度は Ar の場合に比して約 1 桁以上小さくなる。また、資源的なこともあって、普通スパッタ法にはこの Ar のガスが用いられる。

平木らは太陽電池材として最近注目を受けている水素（H）を含有する非結晶質 Si（a-Si:H）膜の作成をこのスパッタ法により試みた。つまり、商用マグネトロン・スパッタ装置を用い、そのターゲットホルダー（電極）上に Si を置き、高周波電力を加えて Ar と H<sub>2</sub> の混合ガスのプラズマにより Si 成分を放出（スパッタ）させ、基板上に a-Si:H 膜をデポジットさせたのであった。しかし、Ar ガスが存在するため当然のことながら、できた a-Si:H 膜中に Ar 原子が混入した。Ar は重いだけでなく、そのサイズ（原子半径）が大きいため、膜中に結合欠陥（ダングリングボンド）を導入するので、膜は太陽電池用として余り良質のものではなかった。そこで、Ar の代わりに軽くて原子半径の小さな He ガスを用いた。これにより作成された a-Si:H は期待通り良い性能を示したのであるが、一方、既述したごとくそのデポジション速度が Ar の時に比して極めて小さくなり、これが問題となった。この点の解決に試行錯誤している間に、偶然にもスパッタ用のガスにおいて He より更に軽い H<sub>2</sub> の成分（H<sub>2</sub> の分子比率（%））を増加させてゆくとデポジション速度が上昇することに気付いた。そうして、最後には He を全く含まない 100% の純粋 H<sub>2</sub> ガスによりスパッタするとその速度は Ar ガスの時と同等になることもわかった<sup>3)</sup>。この事情は図 1 に示されている。質量の軽い H が数段重い Ar と同等のスパッタ効率を示すのは、スパッタ現象に 2 種あることを教えている。重い元素ほど効率の高いのはターゲット成

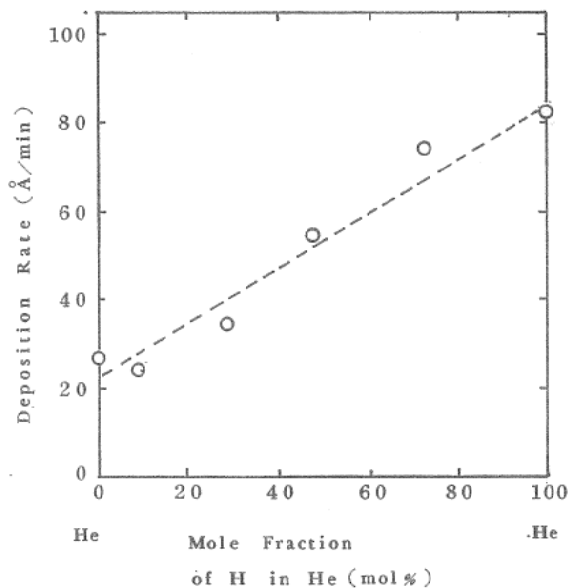


図 1 He+H<sub>2</sub> ガスによるスパッタ堆積速度 (Depositin Rate). H<sub>2</sub> の分子比率 (Mole Fraction) を増すと速度が上昇する。

分を原子的衝突によってたたき出す現象で物理スパッタと呼ばれる。Ar ガスのスパッタがこれに当たる。一方、H の場合は物理スパッタに用いられる Ar などの不活性ガスと異なり、極めて化学的に活性であるため、ターゲット物質表面に H<sub>2</sub> ガスのプラズマ化により強く活性化された H 原子が吸着し、そこでターゲット成分原子と結合して分子を作り、その表面での結合を弱め、それを分子の形で昇華せえめるといふ、化学スパッタと呼ばれるべきものである。この H による化学スパッタはデポジション速度を充分大きくするという効果の他に、もう一つの重要な役割をしていることがわかった。

表 1 本 DLC の特長

- 低温生成\* (室温～150°C)
- 製法簡単 (グラファイトの水素スパッタリング)
- 広面積化が容易 (イオンビームなどを用いないため)
- 光学的に透明
- 化学的に極めて安定
- 硬度が充分高い (サファイヤ並み)
- 表面に水分 (H<sub>2</sub>O) や酸素 (O<sub>2</sub>) が附着しない

\*従来まで試みられている方法は例外なく高温生成 (400°～1000°C) である。

固体炭素にはグラファイトとダイヤモンド状態がそれぞれあり、前者はCの $SP^2$ -混成軌道、後者は $SP^3$ -軌道により構成されている。従って、グラファイト化を抑えてダイヤモンド状炭素を効率よく作成するには如何にして $SP^3$ -成分を安定化するからである（衆知の如く $SP^2$ -軌道の方が通常の状態〔超高压、高温を除き〕安定であるため、普通の方法では固体炭素はグラファイト的なのである）。HはCの $SP^3$ -軌道を安定化するのに極めて効果的である。このことは図2に示す如き構造をもつメタンやトリメチルメタンなどの分子が極めて安定であること

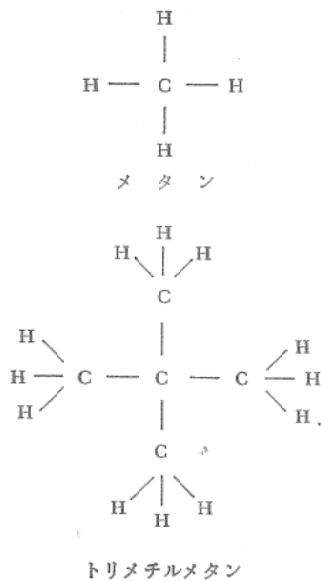


図2 HによるCの $SP^3$ -状態の安定化  
〔実際は3次元（立体的）であるが  
平面的（2次元的）に書いてある〕

からもわかる。つまり上記の化学スパッタ過程においてターゲットのグラファイト表面からCが昇華する際、このような分子が形成されるのであり、そのためダイヤモンド性が強い膜が得られることがわかったのである。これは膜中のCの $SP^3$ -と $SP^2$ -軌道成分を評価すると判明する。これについて次に述べる。

### §3. 本DLC膜のダイヤモンド性の測定

水素ガス・プラズマによる本ダイヤモンド状炭素膜を始め、炭化水素ガスを原料として得られるDLC膜は当然のことながら、膜中にCと結合したHをある程度含有する。この意味では

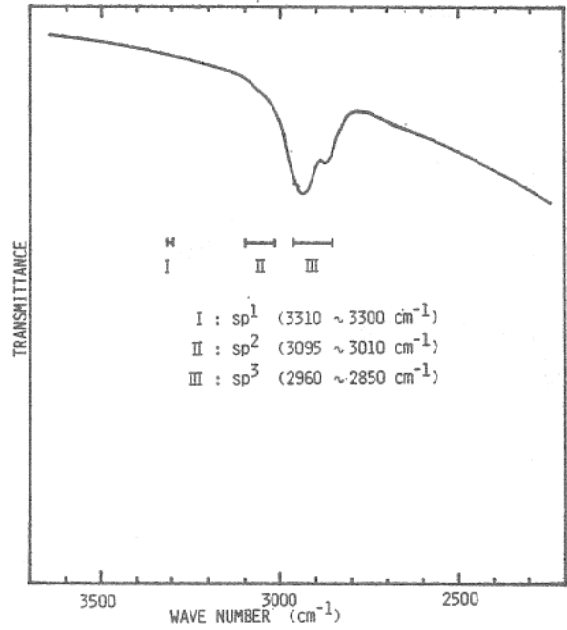


図3 本DLC膜中のHによるC-Hの（伸縮）振動の位置（スペクトル）からCの $SP^2$ 、 $SP^3$ 性の判定（ $SP^1$ も示してある）。  
———の範囲に吸収があれば $SP^3$ 性である〔文献1）より〕。

これらDLCは前述した非晶質Si (a-Si:H)に類似したところがある。このa-Si:H膜のHの定量によく用いられるのが、膜中でSiと結合しているHによるSi-H結合間の振動に伴う赤外吸収測定である。この方法により、DLC膜のC-H振動を調べると、Hと結合しているCの $SP^3$ や $SP^2$ 性の判別ができる。

詳説は避けるが、C-H結合の強さが両者で異なり（ $SP^2$ の方が強い）、そのため赤外吸収の位置、またはスペクトルにより判るのである。図3にこの事情と共にマグネトロンによるグラファイトの $H_2$ ガス・スパッタで室温にて作成した本DLCの吸収スペクトルが示されている。これより $SP^3$ （すなわちダイヤモンド）性が90%以上であることが結論できたのである。

しかし、この結果からのみで、本DLC膜がダイヤモンド的であるという結論を出すには少し抵抗があるであろう。それは、赤外吸収はHと結合していないCの状態はどうであろうか？これについては、その説明は省くが、DLC中のC-C結合について、その電子状態を知らせ

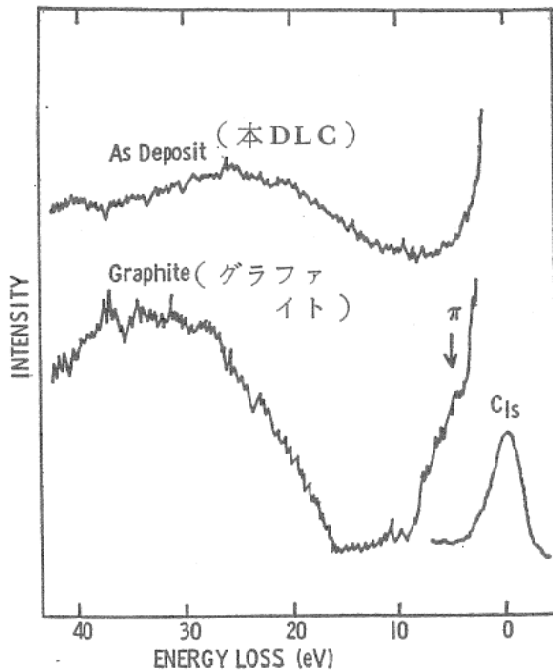


図4 電子分光 (XPS 法) による C-C 結合状態にある C の電子状態グラファイト (SP<sup>2</sup> 的) であれば  $\pi$  結合の位置に構造 (肩) が現れる [文献 2) より].

る電子分光法, また, C-C の振動より調べるラマン分光法などにより知ることができる.

図4に電子分光法 (詳しく表現すると, XPS 法による C-C 結合にあずかる 2s と 2p 価電子のプラズマ損失の測定) による本 DLC 膜と比較用のグラファイト膜の測定結果を示している. もし, 膜中にグラファイト成分 (SP<sup>2</sup> 性, または  $\pi$  結合) があれば, 5 eV 附近 (図中の矢印) にグラファイト膜に認められるのと同様のピークが存在するのであるが, 明らかにこれが欠除しており, 本 DLC 膜がダイヤモンド的であることをまた示している.

これら赤外吸収や電子分光法の外に, 電気抵抗, 硬度, 誘電率, 光学的性質, 耐熱・薬品性などについての測定もなされ, これらも膜のダイヤモンド性を示した. また, ダングリングボンド密度が  $10^{17}/\text{cm}^3$  程度であることも電子磁気共鳴の測定から判り, このドーピングによる n, p 化の可能性も判明した.

#### § 4. ま と め

紙面の都合で詳細には及ばなかったが (詳し

くは文献を参照されたい), グラファイト板を室温附近の低温度にて, 水素ガスでマグネロン・スパッタするという従来にない全く新しい方法で, 極めて簡単に DLC 膜を作成し得ることを見出し, 表1に示されるごとき特性をもった膜を作ることができた. この膜を電子デバイスを始め, 種々の使用目的に応じて使用するには, まだなすべきことが多く残っている.

例えば, この膜を GaAs のパシベーションとして用いるには, 比抵抗・耐電圧性や比誘電率をさらに高めることが必要となる. また, これから直接, 半導体素子を作るためには, 水素ガス中に PH<sub>3</sub> や B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> のガスを混入せしめて, それぞれ n 型化や p 型化を試みるなどがある.

なお, この DLC 膜は酸素や水分を極めて強くはじく性質をもつので, レーザー材料としてよく用いられる吸湿性の強いイオン結晶材のコーティングなどにも有望な物質であることも付け加えておく.

最後にこの仕事は, 既述の如く H<sub>2</sub> ガスによる Si ターゲットのスパッタ現象とその応用についての研究にその源流がある. これは当研究室の井村助手 (現在, 広工工学部助教授) と数多くの学生の成果によるものであり, また, DLC については産業科学研究所の宮里助手との共同研究により, 現M1の川上, 川野両君と (黎明電舎からの研究生林君らの努力によるものである).

#### 文 献

- 1) Tetrahedral Carbon Film by Hydrogen Gas Reactive RF-Sputtering of Graphite onto Low Temperature Substrate : by A. Hiraki, T. Kawano, Y. Kawakami, M. Hayashi and T. Miyasato, Solid State Communications Vol. 50 (1984) p. 713
- 2) Preparation of SP<sup>3</sup>-rich Amorphous Carbon Film by Hydrogen Gas Reactive RF-Sputtering of Graphite and Its Properties : by T. Miyasato, Y. Kawakami, T. Kawano and A. Hiraki, Japanese Journal of Applied Physics Vol. 23 (1984) P. L 234
- 3) Hydrogenated Crystalline Silicon Fabricated by Reactive Sputtering in He-H<sub>2</sub> atmosphere : by T. Imura, K. Mogi, A. Hiraki, S. Nakashima and A. Mitsuishi, Solid State Communications Vol. 40 (1981) P. 161