

# プラズマCVDによるカーボン膜の生成\*

松 島 久 夫\*\*

## 1. ま え が き

カーボン膜に関する研究は、従来より広く行なわれ、硬質性カーボン、ダイヤモンド状カーボン<sup>(1~4)</sup>など超硬質性を有するもの、また、カーボンおよびカーボン化合物の電子デバイスへの応用など興味ある報告がなされている。硬質膜については、耐摩耗性など機械的強度のある被膜への応用が検討され、電子デバイスに向けられた研究としては非晶質カーボン膜のスイッチング素子<sup>(5~6)</sup>、カーボン-シリコンヘテロ接合<sup>(7)</sup>、カーボン金属化合物の超電導膜<sup>(8)</sup>、半導体材料としてのシリコンカーバイト膜<sup>(9)</sup>の生成などをあげることができる。このようにカーボンは単体としてまた化合物としても使用され、資源的にも豊富であること、容易に得られることなど従来から半導体材料として使用されているシリコンと同様、機械材料としての応用開発が望まれる。

一般に、カーボン膜を得る方法としては、炭化水素ガスを常圧あるいは減圧下で熱分解するCVD<sup>(10)</sup>、イオンビーム蒸着<sup>(1~2)</sup>、真空蒸着<sup>(5)</sup>等があるがいずれも1100°C以上の高温を必要とする。カーボン膜を常温で生成した場合は、非晶質かあるいは高抵抗（抵抗率： $10^{12} \Omega\text{-cm}$ ）のものとなる。

本研究においては、プラズマエンハンスメント下における低圧プラズマCVDにより気相炭化水素（ガス化 $\text{C}_6\text{H}_6$ ）を熱分解し、低温でカーボン膜を生成させ、さらに太陽電池用電極などえ使用できる高導電性を持つカーボン膜を得るための生成条件、結晶構造、電気的特性などについて考察を行った。

## 2. 試 料 生 成

図1に示すように炭化水素ガスは、ニードルバルブにより反応容器内に導びかれ、圧力はほぼ1.2Torrに保たれる。反応容器は外径42mmの石英管でこの周囲には誘導コイルが巻かれている。これに高周波発振器（1MHz）の出力（約50W）を加えることにより、石英管内に無電極放電を生じ炭化水素ガスはプラズマ化される。また、石英管の一端はロータリーポンプに接続されて排気が行なわれるが、石英管の排気口にはピラニ真空計が接続されている。

使用した基板は石英板（ $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ ）、シリコン板などでこれらの基板を、反応管の中央部に設けたモリブデンヒーターによって加熱し、その温度を400°C~1000°Cの範囲で変化させ試料を生成した。

\* 昭和57年4月 第29回応用物理学関係連合会講演会で発表

\*\* 電気工学科 助教授

原稿受付 昭和58年9月30日

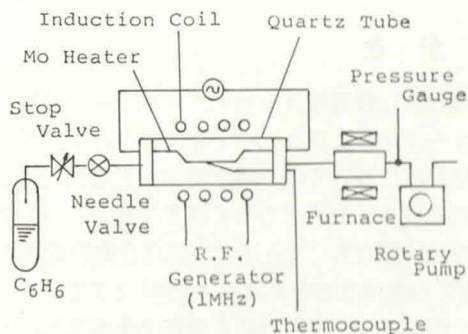


図1 実験装置図

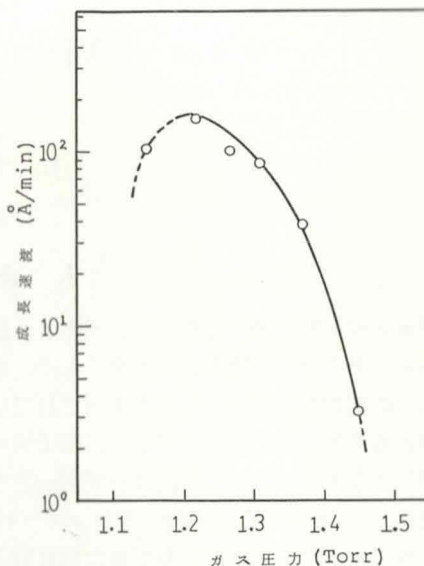


図2 カーボン膜成長特性

### 3. 実験結果および考察

図2に熱分解温度 $400^{\circ}\text{C}$ 、R.F. 出力42Wのもとにおけるカーボン膜の成長速度とガス圧の関係を示してある。図よりガス圧1.2Torrのところで生長速度が最大となっているが、これと同様な現象がCVDによるシリコンカーバイド膜の生成時にも存在することが報告されている<sup>(1)</sup>。

#### 3-1 結晶性

生成したカーボン膜の結晶性を検討するため電子線回折を行った。回折パターンを図3に示す。これにより熱分解温度が $700^{\circ}\text{C}$ 以上で生成されたカーボン膜については三つの回折リングが明瞭に認められ、内側のリングよりそれぞれグラファイト結晶の(002)、(100)、(110)に対応するものであり、グラファイトの面間隔とほぼ一致している。

次に透過電子顕微鏡像を図4に示す。これは単結晶シリコン基板上に生成したカーボン膜を剝離して試料としたものの透過像である。図において微細結晶粒子が観察されるがその大きさは、 $20\sim 30\text{\AA}$ と推測される。以上より熱分解温度が $700^{\circ}\text{C}$ 以上で得られたカーボン膜は、かなり結晶化が進んでおり、グラファイトの微細結

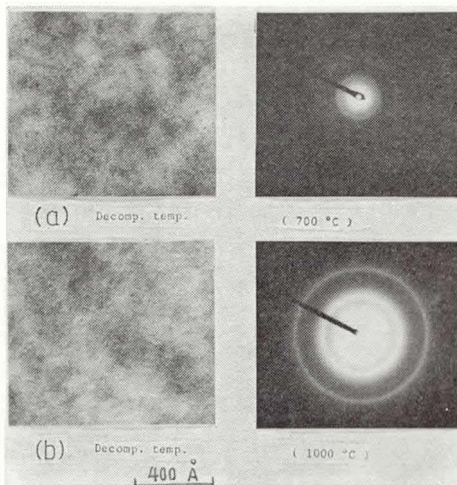


図4 透過電子顕微鏡像 図3 電子線回折像

品の集まりからなっていると考えられる。

### 3-2 赤外線吸収

カーボン膜中の水素結合の状態は膜の性質はもとよりその生成過程を検討するうえにも重要である。そこで赤外線吸収の測定により水素結合の状態をしらべた。

図5, 6に400°C, 700°Cの各熱分解温度に対する赤外線吸収スペクトルを示す。図に示すようにカーボン膜はいくつかの吸収ディップを持っているが、これを図中の記号に対応させると次のようになる。

- (A) 波数3410 C—H伸縮振動      (B) 波数1610 C—C環伸縮振動  
(C) 波数1000 C—H面内変角振動      (D) 波数 785 C—H面外変角振動

液相などの芳香族は、非常に急峻なディップを持つが、固相であるカーボン膜は液相ほど自由度がないため図のようにブロードな吸収スペクトルが得られている。以下、各ディップについてその温度による影響をみると、(A)の伸縮振動による吸収は熱分解温度が低くなるにつ

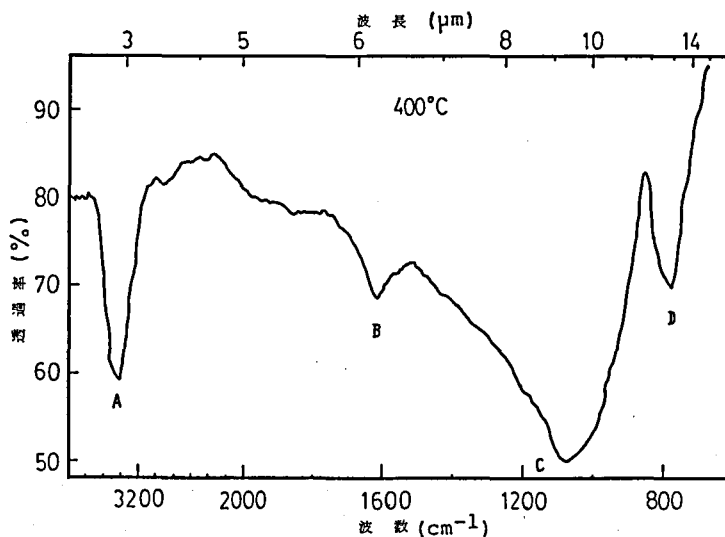


図5 赤外線吸収スペクトル (400°C)

れて次第に大きくなっている。これは、カーボン膜中の結合水素濃度が増加しているためである。(B)の環伸縮振動による吸収は熱分解温度にかかわらずほぼ一定である。よって低温熱分解から炭素六員環が形成されていることが分かる。(C), (D)の変角振動は特に低温で著しい。このことから炭素六員環の水素置換数が増大していることが分かる。

以上より低温でカーボン膜中に含まれているC—H結合の水素基は、熱分解温度が高いほどカーボン膜中より離脱していることを示している。

### 3-3 電気的特性

図7に生成カーボン膜の抵抗率の熱分解温度依存性を示す。図より熱分解温度が低いとカーボン膜の抵抗率は非常に大きく、その値はほぼ $10^2$  ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) に達する。また、熱分解温度

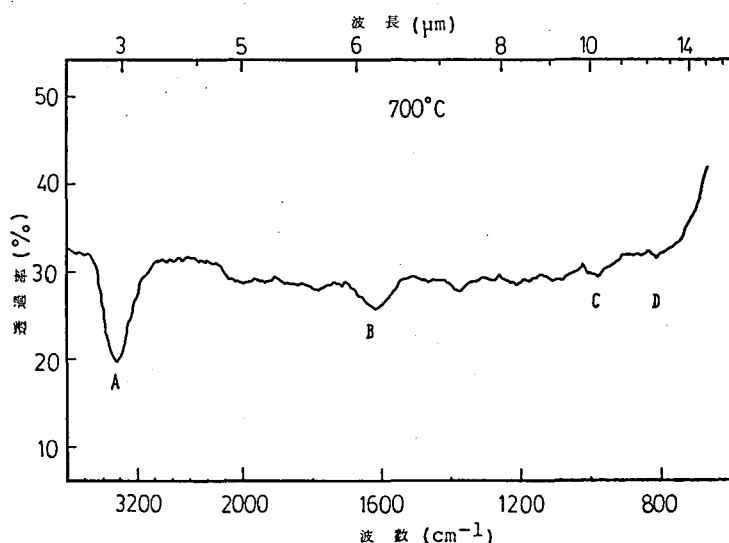


図6 赤外線吸収スペクトル(700°C)

が高くなるにつれカーボン膜の抵抗率は、急激に低下して $10^{-3} (\Omega\text{-cm})$ 程度になる。

低温熱分解で生成したカーボン膜は、その中に多くの水素結合を含む。また、ダイヤモンドと黒鉛いづれも炭素結晶であるが、ダイヤモンドは共有結合性結晶で炭素原子が三次元的に広がった構造の絶縁体であり、グラファイトは六方晶系の二次元的な層状をなした構造で導電性を持つ。a軸方向の導電率は室温で $2.6 \times 10^4 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ 、c軸方向では $1 \times 10 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ と異方性であることが報告されている<sup>10)</sup>。このことからカーボン膜は結晶化されていない状態、つまり、グラファイト構造へ移行途中であると考えられアモルファスカーボンの状態にあると思われる。

高温熱分解の場合は、温度上昇につれて赤外線吸収スペクトルで示したようにカーボン膜中の水素原子が離脱し、結晶化が進行するため図7のように抵抗率は急激に低下しおよそ $10^{-3} (\Omega\text{-cm})$ の値となる。これと同じオーダーの値を持つカーボン膜を一般的な方法で得るためには、常圧または減圧下で $1200^\circ\text{C}$ の熱分解温度を加えてはじめて得られる値であり<sup>10)</sup>、 $1000^\circ\text{C}$ 以下ではカーボン膜の生成は認められていない。以上のようにプラズマエンハンスメントにより高導電性カーボン膜を低温で得ることができる。

図8にカーボン膜の導電率—周囲温度特性を示す。熱分解温度が高くなるにつれて結晶化が進み金属導体的な特性を示す。また、熱分解温度が低いと半導体的な特徴をみることができる。この様子は、それぞれ次式であらわせる。

$$\text{熱分解温度 } 900 \sim 1000^\circ\text{C} \quad \sigma = \beta T + \gamma \quad (1)$$

ここで $\beta$ 、 $\gamma$ ：定数である。この場合導電率 $\sigma$ は一次式で与えられるが温度係数 $\beta$ は、依然正であり不純物の多い半導体のように振る舞う。

$$\text{熱分解温度 } 400 \sim 500^\circ\text{C} \quad \sigma = \sigma_0 \exp (E_{ai}/kT) \quad (2)$$

ここで  $k$  : ボルツマン定数,  $E_{ai}$  : 活性化エネルギーである。

カーボン膜のバンドモデルと伝導との関係については、以前から研究が行なわれ明らかにされている<sup>4)</sup>。それによるとカーボン膜のフェルミレベルは熱分解温度により変化し、低温では禁止帯中にあり温度上昇とともに禁止帯から価電子帯へ移動し、1200°C では伝導帯と価電子帯は重なるといわれている。また、活性化エネルギーもこれに対応して変化すると考えられる。図9 は周囲温度の低温 ( $T < -100^{\circ}\text{C}$ )、高温 ( $T > 0^{\circ}\text{C}$ ) の各領域での活性化エネルギーを求めたものである。熱分解温度が低い場合はカーボン膜の活性化エネルギーが高く半導体的特徴が強くあらわれている。

図10は、図8の熱分解温度400°C, 700°C について導電率を温度  $T^{-1/4}$  に関してプロットしなおしたもので400°C の場合、 $-4^{\circ}\text{C}$  以下の領域では近似的に次式で与えられる。

$$\ln \sigma = A + B \cdot T^{-1/4} \quad (3)$$

ここで  $A$ ,  $B$  : 定数である。この関係を満足することは、ホッピング伝導であることを示し700°C の場合はこの領域が低温側へ大きくずれていることが分かる。

次に図11はカーボン膜のホール係数—温度特性を示す。熱分解温度が700°C の場合、測定温度領域 ( $-73 \sim 162^{\circ}\text{C}$ ) の範囲で正孔伝導を示したが、600°C 以下の場合、図に示すように測定温度を ( $-73^{\circ}\text{C}$ ) から ( $162^{\circ}\text{C}$ ) へ上げた場合 ( $70 \sim 135^{\circ}\text{C}$ ) の間で正孔電導か

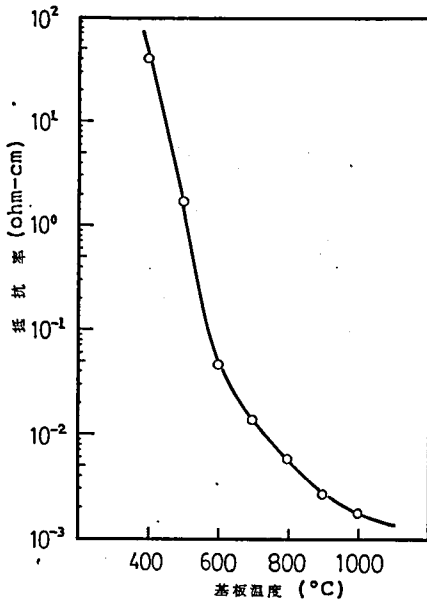


図7 抵抗率温度特性

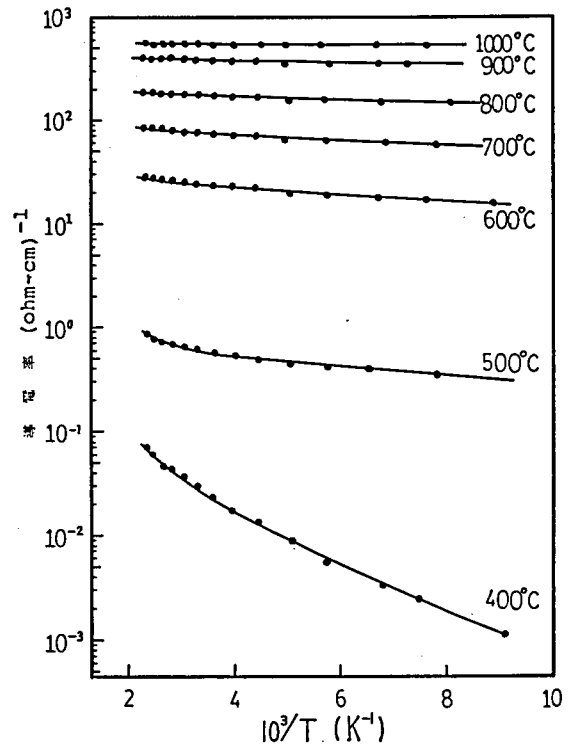


図8 導電率温度特性

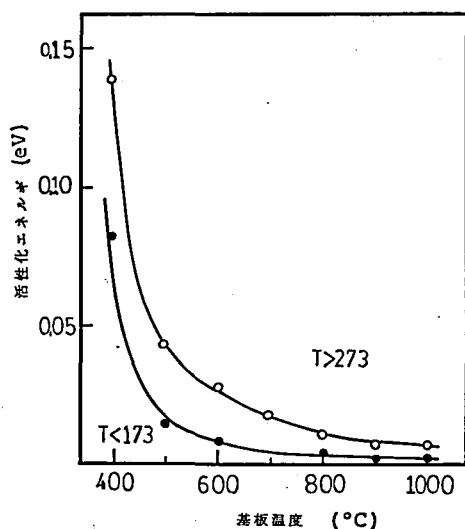


図9 活性化エネルギー-温度特性

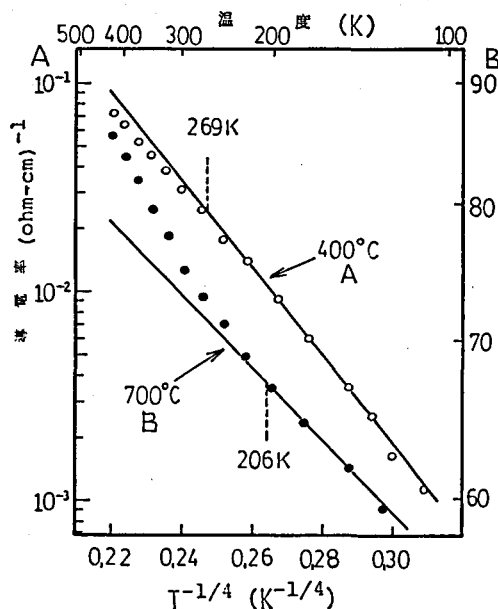
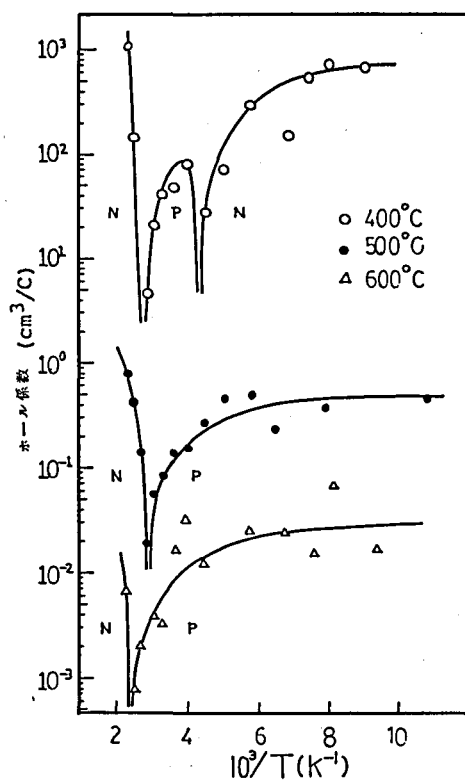
図10 導電率- $T^{-1/4}$ 特性

図11 ホール係数温度特性

ら電子伝導への反転が見られる。これは、非補償ダングリングボンドが存在しアクセプタとして僅かのエネルギーで正孔を供給すること、および測定温度上昇にともない、電子-正孔対の発生と、電子、正孔の移動度に差があるためホール係数が反転すると考えられる。

#### 4. あとがき

炭化水素ガスをプラズマエンハンスメントによる低圧CVD法により、比較的低温(400~1000°C)の熱分解温度で高導電性のカーボン膜を得た。このカーボン膜は黒鉛の微細結晶粒子から構成され、熱分解温度が高いと正孔伝導となり、抵抗率は $1.75 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ でこの値は従来、常圧あるいは低圧、1200°Cで得られたものに近い。また、熱分解温度が低いと半導体的特性を示す。以上のことからこの方法により得られたカーボン膜は、各種高導電性電極、複合膜の主材料などとして有用と思われる。おわりに本研究は、信州

大学工学部小沼義治教授との共同研究として行なわれたものであることを付記します。

### 参 考 文 献

- (1) E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. J. Sansalone: Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 118.
- (2) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys. 42 (1971) 2953.
- (3) 佐藤, 加茂, 神田, 瀬高: 表面科学 1(1980) 60.
- (4) K. Enke, H. Dimigen and Hübsh: Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 291.
- (5) K. Antonowicz, A. Jesmanowicz and J. Wiczorek: Carbon, 10 (1972) 81.
- (6) H. Morisaki, K. Saigo, S. Shitani and K. Yazawa: J. Non-Crys. Solid. 15 (1974) 531.
- (7) G. K. Bhagvat and K. D. Nayak: Thin Solid Films. 64 (1979) 57.
- (8) M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, C. H. Chen and W. M. Walsh Jr.: Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 867.
- (9) Y. Murayama and T. Takao: Thin Solid Films. 40 (1977) 309.
- (10) A. H. White and L. H. Germer: J. Chem. Phys. 9 (1941) 492.
- (11) M. Katz, D. Ithak, A. Grill and R. Avni: Thin Solid Films. 72 (1980) 497.
- (12) P. R. Wallace: Phys. Rev. 71 (1947) 622.
- (13) S. Morozowski: Carbon, 9 (1971) 97.