

L-63

マグネトロンスパッタ法及び赤外アニール(IR)によるダイヤモンド状炭素薄膜の生成

Deposition of Diamond like carbon by Method of Magnetron sputtering and IR

○渡邊恵太¹, 當麻誠仁², 胡桃聡³, 鈴木薫^{3, 4}Keita Watanabe¹, Tomohito Taima², Satoshi Kurumi³ and Kaoru Suzuki³

Abstract: Diamond Like Carbon (DLC) is an amorphous carbon. It has various features such as high hardness, abrasion resistance, low coefficient of friction and more. The hydrogen-free DLC thin film has thermostability. Magnetron sputtering method can synthesize hydrogen-free DLC films. Infrared light assist (IR) change the crystal structure. DLC films are deposited by magnetron sputtering method. After deposition, DLC films are annealed by IR. Bandgap has increased as a result. We in this study report the properties of DLC film growth by IR after magnetron sputtering method.

1. はじめに

近年、化石燃料の枯渇が危惧されており化石燃料に替わる新しいエネルギーとして太陽電池が着目されている。現在主流の太陽電池はSiを主原料としているが、Siはバンドギャップが1.17eVで効率に限界がきている欠点がある。そこで我々はダイヤモンド状炭素(DLC)太陽電池に着目した。DLCはダイヤモンド結合とグラファイト結合の両方の結合が混在しているアモルファス状炭素であり、バンドギャップがグラファイトの0eVからダイヤモンドの5.47eVまで可変できるので従来のSi太陽電池より効率が良くなると考えられる。また成膜方法や条件によりバンドギャップを可変させることが可能なので広範囲な光の波長領域を得られ変換効率の向上に期待できる。

DLCの成膜方法はPVD法であるマグネトロンスパッタ法¹⁾を用いた。この方法は磁石の磁力線に沿って高周波(RF)電源を印加し、電離したイオンをターゲットに衝突させることで基板にターゲットの粒子を堆積させ成膜する。DLCの主原料はターゲットのカーボンで、雰囲気ガスにアルゴンを使用し、電離・イオン化させる為、水素が少ない条件で生成可能となる。またガスを流入し赤外光アニール(IR)を行った。

今研究では、DLC薄膜の結晶構造を変化させダイヤモンド寄りのDLC薄膜を作るため、マグネトロンスパッタ法を用いて水素の少ないDLC薄膜を生成させ、その後生成した薄膜の結晶構造をダイヤモンド寄りにする為高温化となるIRを行い、薄膜の結合構造を変化させ、その薄膜の特性を顕微ラマンと透過率測定をし検討した。

2. 実験方法

2-1. DLC成膜

マグネトロンスパッタ法の概略図をFig. 1示す。

チャンバー内を真空状態(2.0×10^{-4} torr)にさせ、Arガ

スを流入(30sccm)し、高周波電源(100 W, 200 W, 300 W)によりArガスを電離させプラズマを発生させる。電離しArイオンが炭素ターゲットに衝突し、炭素粒子が弾き飛ばされる炭素粒子をターゲット上部に設置されたSUMCO社のn型Siと石英基板(Siは2×2cm、石英は1×1cm)に成膜時間60minとしDLCの膜厚は300nmとした。

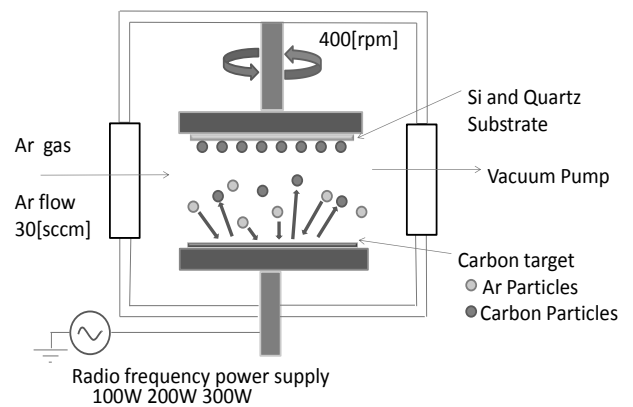


Fig. 1 DLC films deposition by Magnetron sputtering

2-2. DLC薄膜の赤外光アニール(IR)

DLC薄膜ををチャンバー内にセットし 10^{-3} torrまで排気する。その後Ar、N₂、O₂分けて流入し、チャンバー内の雰囲気圧を 8.0×10^{-2} torrとした。アニール条件は昇温100°C/minまで上げ70分間400°Cで熱し降温約1°C/minまで下る。

3. 結果と検討

3-1. 顕微ラマンによるDLCの構造測定

マグネトロンスパッタ法でDLC薄膜を生成し、O₂、N₂、Arをそれぞれ別々に流入しIRを行った試料のラマン分光測定結果をFig. 2とし、またIRの流入ガスを酸素としマグネトロンの高周波電力を変えた時のラマン分光法の結果をFig. 3に示す。いずれの結果もDLCの特徴であるブロード波形が見られる。また波形分離を行うことで 1560cm^{-1} にグラファイトのsp²結合に起

因するピークである G ピーク、 1360cm^{-1} にダングリングボンドを持つ炭素原子の sp^3 結合に起因するピークである D ピークに分離できる。Fig. 2 において IR を行うと T ピーク^[2]が大きくなっていることが分かった。Fig. 3 において 200W の時 100W,300W に比べ G ピークが高くなっていることが分かる。

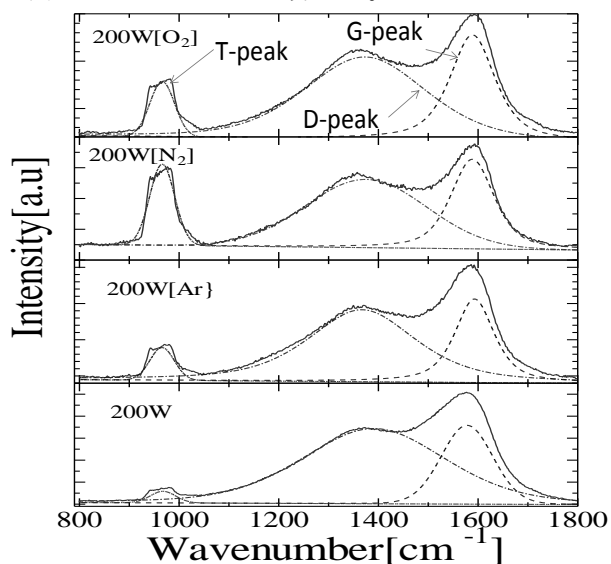


Fig. 2 Raman spectra of DLC films (200W)

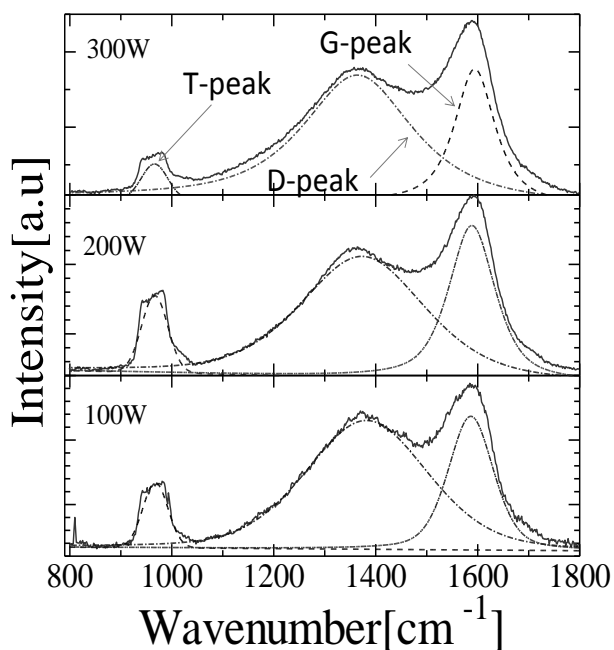


Fig. 3 Raman spectra of DLC films (IR;O₂)

3-2. CCD 分光器による透過率、バンドギャップ

Fig. 4 は 200w の時に IR をした時の透過率の結果である。IR を行うとどれも透過率が高くなっていることが分かる。

Fig. 5 において 200w で生成した DLC 薄膜を IR を行うことによって O₂ 混入で 1.84eV、N₂ で 1.86eV、Ar で 1.78eV となり、IR を行うことでバンドギャップが高くなっていることが分かった。

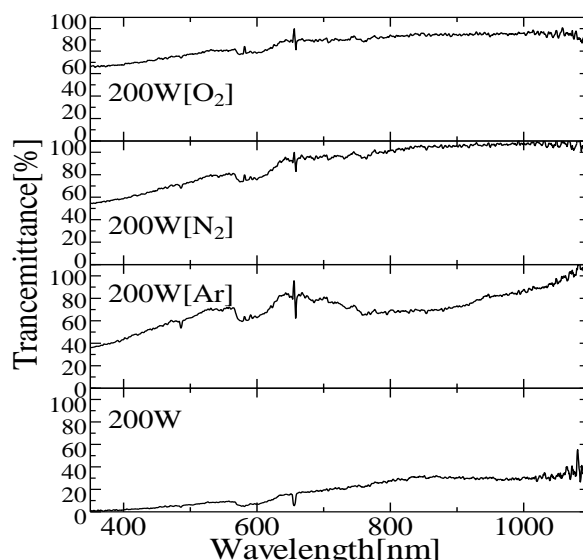


Fig. 4 Transmittances of DLC films(200W)

Table5 Optical bandgap of DLC films(200w)

生成条件	バンドギャップ[eV]
200W	1.42
200W(O ₂ アニール)	1.84
200W(N ₂ アニール)	1.86
200W(Ar アニール)	1.78

4. まとめ

マグネトロンスパッタ法を用いて生成すると限りなく水素が少ない状態で成膜される。今回この方法で生成したところラマン分光法により測定すると DLC のブロード波形が確認できた。透過率を測定したところアニールを行うと透過率が上がったことも分かった。またバンドギャップもアニールを行うと大きくなったので、マグネトロンスパッタ法で生成した DLC 薄膜をアニールすることで結晶構造が sp^3 結合になったと考えられる。

5. 謝辞

本研究では日本大学学術研究戦略プロジェクトにより支援されている。

6. 参考文献

- [1]放電ハンドブック,電気学会(1998)
- [2] A.C. Ferrari, J. Robertson *Phy. Rev. B* 64 075414 (2001)
- [3] A.podpirks, et al. *Appl. Phys. Lett.* 922129068(2008)
- [4] R. Fu, et al. *Carbon* 33, No.5,657(1995)
- [5] Akashi Nagai, Keisuke Tanaka, Tomoo Uemura, Hideki Ida, Daisuke Nikai, Kaoru Suzuki: "Synthesis of n-DLC:P/p-Si Photovoltaic Cell Using an Ion Beam Plating Method", Special Issue of Nihon University CST 2008 Annual Conference-Report of RISTNU-, pp,87-89