

c-C₄F₈ 極低温凝縮層への低速電子線照射により合成した a-C:F 薄膜の物性評価

Characterization of Fluorinated Amorphous Carbon Films Fabricated by Low-energy Electron Beam Irradiation on c-C₄F₈ Solid Thin Films Condensed at Cryogenic Temperature

山梨大学 大学院医学工学総合研究部 曾我遥華、和光賢司、山田竜太郎、胡雪冰、佐藤哲也、中川清和

Univ. of Yamanashi, Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering

H. Soga, K. Wako, R. Yamada, X. Hu, T. Sato, K. Nakagawa
e-mail: t09aa032@yamanashi.ac.jp

【諸言】我々は、H 原子の極低温トンネル反応(Low-Temperature Tunneling reaction : LTTR)と、電子線誘起化学気相堆積法(Electron-Beam-Induced-Chemical Vapor Deposition : EBICVD)とを組み合わせた新規成膜法(EBICVD-LTTR)を開発した¹⁾。本研究の目的は、本成膜法を半導体のエッチングプロセスや液晶製造プロセスなどで排気されるフッ素含有温室効果ガス(F-GHG)を極低温で分解し、フッ素含有非晶質カーボン膜(a-C:F)として固定化する新しい除外技術を開発することにある。我々はこれまでに CF₄ や C₃F₈ を用いて a-C:F 薄膜を合成してきた²⁾。本発表では、c-C₄F₈ を用いて、水素、ヘリウム及び窒素放電 DC プラズマで生成した低速電子線および活性種を照射することにより極低温合成した a-C:F の物性について報告する。

【実験】高真空下(1×10⁻⁶Pa)にて、極低温(10~100K)に冷却した Si 基板上に、キャピラリー法を用いて c-C₄F₈ を一定の流量で蒸着しながら、放電ガス(H₂, He, N₂)の直流放電により生成した低速電子線および活性種を同時照射(spray)することにより a-C:F を成膜した。放電電圧は約 2.4kV、放電電流は 2.4mA とし、基板温度は 11~100K、c-C₄F₈ 蒸着速度は 12~120ML/min (ML: monolayer) とした。FT-IR を用いて極低温成膜時および昇温時の反応性生成物の in-situ 観察を行った。また、分光エリプソメトリ(SE)から光学定数および膜厚を、X 線光電子分光法(XPS)により化学結合状態や組成を評価し、それらの基板温度や放電ガス種依存性などについて調べた。【実験結果と考察】100K で合成した薄膜の表面約 10nm を Ar⁺ (3keV)エッチング処理した後の C1s スペクトルを Fig.1 に示す。C1s と F1s の信号強度比 (F/C 値)は、約 0.4 で放電ガス種依存性は小さかった。基板温度が 77K 以下の場合には F/C 値が約 0.3 と小さくなり、成膜速度が減少しカーボンの組成が増大する傾向が見られた。Raman 測定より、H₂ 放電成膜の場合 11K で、He 放電成膜の場合 11K および 30K で G, D ピークが観察されたことから、基板温度が低い程、放電ガスから生成した H 原子の付着確立が高くなり、解離生成した F 原子との再結合反応や、F の引き抜き反応が起こり、C-C の網目構造が形成されやすくなったためと考えられる。N₂ 放電成膜の場合には、N₂ が凝縮する近傍の 30K において、F/C 値が 0.15 と最も低かった。30K において約 8% の N が含有されていることが確認できたことから、この基板温度近傍では、膜成長表面における活性窒素(N, N₂*)濃度が増大し、活性な薄膜成長表面近傍で C-N 結合が形成されやすくなったと推測される。Fig.2 に N₂ 放電成膜で合成した薄膜の SE で求めた屈折率 n と消衰係数 k を示す。n, k 共に基板温度が低くなるに連れて増大することから、低温ほど C-C ネットワークが成長し緻密性が高くなったと考えられる。

【参考文献】

- [1] T. Sato et al., Thin solid films, 508, pp.61-64(2006).
- [2] 胡雪冰 他, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 16a-ND-10(2010)
- [3] 胡雪冰 他, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 16a-A6-11(2012)

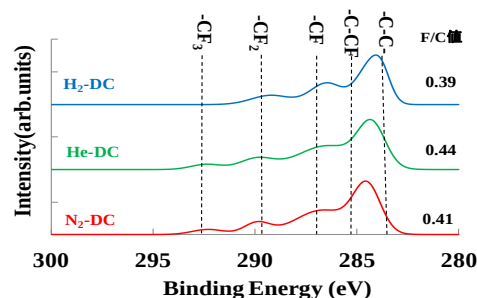


Fig.1 C1s XPS spectra of the a-C:F films.
(T_s=100K, after Ar⁺ ion etching)

Table 1. Summary of F/C ratio and growth rate of a-C:F films

		11K	30K	77K	100K
F/C	H ₂ -DC	0.28	0.30	0.28	0.39
	He-DC	0.27	0.33	0.23	0.44
	N ₂ -DC		0.15	0.43	0.41
growth rate (nm/min)	H ₂ -DC	2.5	4.1	3.3	4.2
	He-DC	2.5	3.1	3.4	4.3
	N ₂ -DC		2.7	3.5	4.8

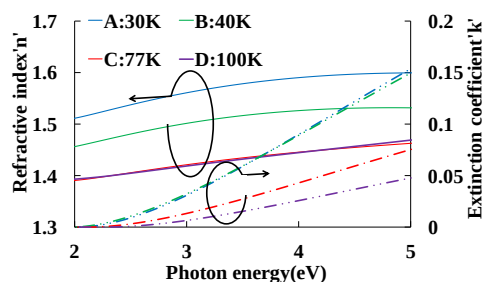


Fig.2 Optical constants (n, k) of the a-C:F films.