

「光と薄膜」—プラズマの分光計測にもとづく炭素系薄膜の材料設計

”Spectroscopy and Thin Films”

Toward the Design of Carbon-related Films Based on the Plasma Spectroscopy

長岡技科大工 [○]伊藤治彦 Nagaoka Univ. of Tech. [○]Haruhiko Ito

E-mail: bu7dd8@nagaokaut.ac.jp

1. 序 アモルファス炭素系薄膜材料の合成に、気体分子の放電分解を利用したプラズマ CVD 法が広く用いられている。炭素材料の性質は C 原子の sp^2 、 sp^3 混成軌道成分の割合によって大きく異なり、さらに N や Si などのヘテロ原子を含む場合には、それらの含有率や結合状態にも大きく依存する。プラズマの内部状態の計測と、それらの結果を薄膜の形成に結びつける方法論が望まれる。本講演では発光スペクトル (OES)、レーザー誘起蛍光分光 (LIF) と静電プローブを組合せた解析法により、炭素系薄膜材料の形成過程をどの程度知ることができるか、例を示す。

2. CN ラジカルの付着確率 薄膜形成過程を考察する上で最大の困難は膜形成の前駆体の特定である。最も直接的な方法は特定のラジカルだけを選択的に生成するようなプラズマ化学反応を見つけることである。Ar の放電生成物による BrCN の分解は数少ない例で、CN ラジカルが高効率で生成することが 1970 年代には分子科学分野で知られていた[1]。我々はまず、この反応で CN ラジカルが選択的に生成しそれが堆積して a-CN 膜を形成することを LIF 分光にもとづいて確認し[2]、CN ラジカルの付着確率が条件により 0.22 ± 0.02 – 0.11 ± 0.01 の範囲にあることを見出した[3]。このことを用いると、a-CN 膜を形成する他の反応で、膜の窒素源が CN ラジカルであるか否かを判定できる。Ar の放電生成物による CH_3CN の分解では a-CN:H 膜が生成し、窒素源は CN ラジカルに特定された[4]。また、 N_2 ガスに希釈された C_6H_6 の混合気体放電では、膜の窒素源のほぼ半分が CN ラジカル、残りは N 原子であることが見出された[5]。

3. H_2O 添加法による原料の分解機構の解明 プラズマによる原料の分解過程は多くの場合電子衝撃であるといわれているが、反応速度定数が求められていない場合が多く、確実な証拠がない。我々は Ar のマイクロ波放電フローおよび希ガス ECR プラズマにおいて、原料分子の分解機構を決定する簡便な手法を見出している。それは反応系に微量の H_2O など外部ガスを添加することである。原料の分解に寄与する放電生成物は電子の他にイオン、準安定原子などの励起種が考えられ、微量の H_2O を添加することによりそれらの濃度および運動エネルギー分布が変化する。これらの変化のしかたと原料の分解で生成するラジカル種の濃度 (OES または LIF の強度) を H_2O の濃度を変化させて比較すると、分解に寄与する活性種が特定される。例えば a- $SiC_x:H$ 膜の原料である $Si(CH_3)_4$ の場合、Ar のマイクロ波放電フローでは Ar の準安定原子 ($^3P_{0,2}$) が[6]、Ar の ECR 放電では電子衝撃で[7]、 $CH(A^2\Delta)$ 状態が生成することが見出された。

文献 [1] Coxon et al. J Chem Phys **58** 2244 (1973) [2] Wada et al. J Phys D **43** 045021 (2010) [3] Ito et al. Spectrochim. Acta A **86** 256 (2012) [4] Ito et al. DRM **24** 121 (2012) [5] Ito et al. Trans. MRS-J **38** 31 (2013) [6] Ito & Gappa, Trans. MRS-J **38** 245 (2013) [7] Ito & Gappa, JJAP, in press