

フッ素化非晶質炭素薄膜の極低温合成および物性評価

Cryogenic synthesis and characterization of fluorinated amorphous carbon thin films

山梨大学 大学院医学工学総合研究部

○齋藤登之, 年森 隆明, 小林直樹, 佐藤哲也

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

○T. Saito, T. Toshimori, N. Kobayashi, T. Sato

E-mail: g14ma016 @yamanashi.ac.jp

【序】我々は、H 原子のトンネル反応と電子線誘起反応を組み合わせた薄膜合成法(EBICVD-LTTR 法)により、種々の炭化水素 (CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) やパーフルオロカーボン (CF_4 , C_3F_8 , C_4F_8) を原料に用いてアモルファスカーボン薄膜(a-C:H, a-C:F)の極低温合成を試みてきた。a-C:H は昇華温度よりやや低い温度で合成した場合緻密性が高く、サブサーフェスにおける水素定常濃度が薄膜の物性および構造を支配する主要因子であることを見出している¹⁻³⁾。本実験の目的は炭化水素に F を添加することにより H の引き抜き効果と非晶質カーボン膜の構造変化に関する知見を得ることにある。

【実験】ベンゼン (C_6H_6) およびアセチレン (C_2H_2) に四フッ化炭素 (CF_4) を混合し、全圧力を 30 Torr, 流量 12 ML/min として、30K に冷却した Si 基板上に蒸着しながら He の直流放電により生成した低速電子線および準安定励起種(He^*)を同時に照射することにより a-C:H:F を合成した。高感度反射赤外分光法によりその場・実時間観察 (in-situ IR-RAS) を行った。大気圧下における赤外透過吸収法により観察した C-H_n 伸縮振動スペクトルの波形分離を行い、結合水素濃度(C_H)や sp^2/sp^3 比率を調べた。分光エリプソメトリにより膜厚および光学定数を、レーザーラマン散乱分光により D , G バンドの強度比 ($\text{I}_\text{D}/\text{I}_\text{G}$ 比)を求め、XPS より組成比と結合状態を調査した。さらに透過電子顕微鏡観察により炭素膜構造を解析した。

【結果】Table 1 に薄膜の sp^2 , sp^3 の割合、結合水素濃度、成膜速度、F 濃度、 $\text{I}_\text{D}/\text{I}_\text{G}$ 比を示す。 C_2H_2 に CF_4 を 50%未満の割合で添加した場合には、 C_H が減少し sp^2 や $\text{I}_\text{G}/\text{I}_\text{D}$ 値が増大した。これは F による H 引き抜き反応が進行し、黒鉛化が進んでいることを示唆している。ベンゼンの場合にも同様の傾向は見られるが、アセチレンに比べ堆積レートが大きく D , G バンドは観測されなかった。講演では、F 添加によるカーボン薄膜の構造変化について考察する。

Table 1 Characteristics of a-C:F:H films .

Sample gas	C_2H_2	$\text{C}_2\text{H}_2:\text{CF}_4$ =3:1	$\text{C}_2\text{H}_2:\text{CF}_4$ =2:1	$\text{C}_2\text{H}_2:\text{CF}_4$ =1:1	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_6:\text{CF}_4$ =1:1
sp^2 (%)	28	47	37	12	35.1	49.5
sp^3 (%)	72	53	63	88	64.9	50.5
C_H (at. %)	2.3	<0.1	0.7	0.7	2.7	1.4
F (at. %)		13	18	28		5.4
Growth rate (nm/min)	2.1	1.6	1.4	1.6	3.4	5.5
E_g (eV)	1.6	1.7	0.9	1.5	2.6	2.0
$\text{I}_\text{G} / \text{I}_\text{D}$	0.42	0.56	0.69			

【引用文献】

- [1] 佐藤哲也 他, New Diamond, 96, pp.29-32 (2010).
- [2] 小林直樹 他, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 28p-PB3-10 (2013).
- [3] 齋藤登之 他, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 19a-PG1-2 (2014).
- [4] 曾我遥華 他, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 11a-P4-15 (2015)