

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 6 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008 ～ 2012

課題番号：20684027

研究課題名（和文） プラズマプロセスの制御によるアモルファス炭素膜の揺らぎのない成膜プロセスの創成研究

研究課題名（英文） Development of the smart deposition process of amorphous carbon films due to the control of plasma process

研究代表者

篠原 正典（SHINOHARA MASANORI）

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：80346931

研究成果の概要（和文）：

プラズマ化学気相堆積法を用いたアモルファス炭素膜の成膜メカニズムについて、多重内部反射赤外吸収分光法を用いて調べた。メタンを原料とした場合、 CH_3 を含む CH_2CH_3 などの sp^3 -結合をもつ炭化水素が膜成長の主な前駆体であり、水素の引き抜きが起こりながら膜が成長する。一方、アセチレンを原料とした場合、 C_2H 等の sp -結合をもつ炭化水素が膜成長の主な前駆体であり、この前駆体は水素の引き抜きを伴わず付加反応で吸着し膜が成長するため堆積速度が向上することがわかった。

研究成果の概要（英文）：

We investigated plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) mechanism of an amorphous carbon film with infrared spectroscopy in multiple internal reflection geometry (MIR-IRAS). If methane plasma is used, sp^3 -hydrocarbon species, such as CH_2CH_3 , are main precursors, contributed to film deposition. In the deposition process the releases of hydrogen from the precursors is needed to film growth. On the other hand, sp -hydrocarbon species, such as C_2H are the main precursors if acetylene plasma used. The species can be deposited through addition reaction without the release of hydrogen. Then, the film deposition rate is higher with acetylene plasma than with methane plasma.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
総計	16,300,000	4,890,000	21,190,000

研究分野：プラズマ科学(プラズマ-表面相互作用)

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：反応性プラズマ、プロセス診断、プラズマ-固体表面相互作用、プラズマプロセス制御、アモルファス炭素膜

1. 研究開始当初の背景

半導体産業の衰退とともに、これまでの技術を新たな産業の創出が望まれ、バイオ応用・医療技術が注目されていた。この状況は、

現在でも変わらない。本研究開始当初は、プラズマのバイオ・医療応用の第一段階として、これまでのプラズマ成膜・加工技術を応用し、生体への親和性の高い膜を医療器具へのコ

ーティングすることが注目されていた。コーティング材料に適した膜の有力な候補として、炭素を主な構成要素とするアモルファス状の炭素膜が挙げられる。この膜は、ダイヤモンド・ライクカーボン(DLC)と呼ばれることもある。ダイヤモンドやグラファイトなどの結晶構造をしていないにもかかわらず、化学的安定性・機械的強度に優れている上に、プラズマプロセスを使えば低温で膜を堆積できる。それゆえ、これまでエンジンのピストン部、ドリルや刃物など機械部品へのコーティングに使われていた。生体内でも安定に存在できることから、生体内に入れるステントや人工臓器などの医療用具へのコーティング剤として注目されてはじめていた。

アモルファス状の炭素膜を体内に入れる医療用具のコーティング材として用いた場合、機械部品と異なり、膜中の原子レベルでの欠陥があれば患者の命にかかわる事故につながってしまう。それゆえ、安全で安心して使える膜をコーティングする必要がある。膜はアモルファス状のため、多くの組成や構造を持ち、膜質の制御は難しい。これまでの研究手法は、様々な成膜条件から所望の膜質が成膜できる条件を最適化するという方法が取られてきた。この方法では、致命傷を誘発する原子レベルでの欠陥をなくすためには、膨大な条件の最適化を行わなければならない、最適化できない可能性も高い。さらに、アモルファス状の炭素膜はプラズマ化学気相堆積法(PECVD法)で形成されることが多く、その反応は複雑で、制御すべきパラメータの数が多。これまでの延長線上の成膜方法ではなく、新たなゆるぎのない制御法が求められていた。

2. 研究の目的

膜がどのようにできるのかという成膜メカニズムを理解した上で、時々刻々変化する反応に対して「その場」「実時間」で制御を行い、所望の膜質をもつ膜をゆるぎなく堆積する技術の開発が求められる。これまで、本研究の研究代表者はプラズマ中での表面反応を高感度に計測できる多重内部反射赤外吸収分光法を開発し、この方法を用いてプラズマプロセスの反応計測の開発に成功してきた。そこで、この方法を用いて原子レベルでの成膜反応を調べ、その制御法について調べることを目的とした。

3. 研究の方法

多重内部反射赤外吸収分光法を用いて、プラズマ-固体表面相互作用の計測を行う。さらに、堆積後の膜厚から成膜速度を調べる。両者の結果から、成膜メカニズムを明らかにする。

ここで、多重内部反射赤外吸収分光法につ

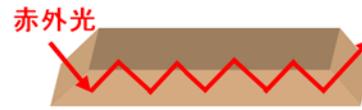


図1 多重内部反射赤外吸収分光法の概念図
多重回反射による検出感度の向上させている

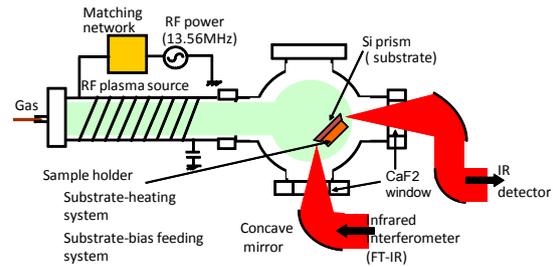


図2 実験装置

赤外分光計測システムを備えた PECVD 用真空チャンバー

いて簡単に説明する。赤外分光法とは、赤外光が照射された分子や化学種は分子振動や官能基の振動を起し、赤外光を吸収する。その吸収を測定し、分子や化学種の官能基を特定する方法である。図1のように、基板に用いる半導体プリズム内で赤外光を多重内部反射させて、検出感度を向上させる方法を多重内部反射赤外吸収分光法という。

図2に示すように、このプリズムを PECVD 用の真空チャンバー内部に取り付け、真空チャンバーの外部に置かれた赤外光度計から出力された赤外光をプリズムに入射させ、プリズムから出力された赤外光を検出器に集光させて、プラズマ中における基板表面の反応を計測している。すなわち、PECVD法によりアモルファス状の炭素膜を成膜し、成膜した状態のまま、真空チャンバーの外に取りださずに、膜の赤外吸収スペクトルを取得でき、時々刻々変化する表面の化学結合状態の変化を計測可能である。

さらに、成膜メカニズムを知る重要な手掛かりである成膜速度を膜厚と堆積時間から算出した。膜厚は、赤外分光計測が終わったプリズムを真空チャンバーから取りだし、堆積された膜を段差計により測定した。

4. 研究成果

ここで紹介する研究では、プラズマの状態

と堆積された膜との相関を強め、基板表面での反応を抑えるため、基板温度を室温とした。さらに、プラズマ中のイオンを引き込むために基板に負バイアスを印加するという事は行わず、浮遊電位で成膜を行った。それゆえ、本成果は PECVD 法によるアモルファス炭素の成膜の基本的な情報が得られると考えられる。

(1) 堆積速度の比較

膜堆積の速度は、成長メカニズムを知る上でも重要な要素である。そこで、赤外吸収分光法による結果を示す前に、堆積速度を示す。メタンを用いた場合にはおおよそ 0.56 (nm/min)、アセチレンの場合はおおよそ 2.1 (nm/min)であった。4 倍程度アセチレンを用いた方が、成膜速度が増大している。1 個の分子中の炭素の数は、メタンが 1 個に対しアセチレンは 2 個である。成長速度の増大は、分子中の炭素の数だけでは説明できない。膜堆積時の反応に違いがあると考えられる。この違いを赤外分光法により明らかにできたので、その結果を紹介する。

(2) 原料としてメタンとアセチレンを用いた場合のアモルファス炭素膜の化学結合状態の比較

図 3 は、原料ガスとしてメタンまたはアセチレンを用いて PECVD 法でアモルファス炭素膜を堆積させた際の赤外吸収スペクトルである。どちらの赤外吸収スペクトルも、膜厚が 75 nm 程度の時点のものを用いている。炭素と水素で構成された膜であるが、スペ

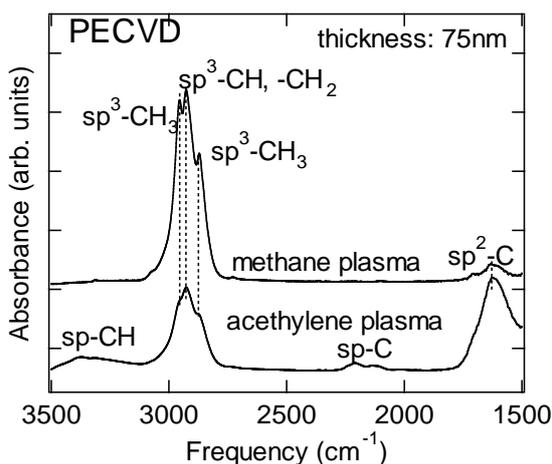


図 3 赤外吸収スペクトルの比較
メタンプラズマとアセチレンプラズマを用いて 75nm 程度堆積したアモルファス状の炭素膜の化学結合状態を計測した赤外吸収スペクトル

クトルの形は違っており、膜中の化学結合状態が異なることがわかる。両方のスペクトルに共通して、1640 cm^{-1} 付近にピークが見られる。このピークは、 $\text{sp}^2\text{-C}$ 結合の振動に起因するものである。また、2700 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} の間にピークが見られる。このピークは、 $\text{sp}^3\text{-CH}_x$ 結合における C-H 伸縮振動に起因するものである。特に、その中で 2875 cm^{-1} 付近と 2960 cm^{-1} 付近に位置するピークは $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ 結合の伸縮振動に起因し、2930 cm^{-1} 付近に位置するピークは、 $\text{sp}^3\text{-CH}$ や $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ 結合の伸縮振動に起因するものである。メタンプラズマの場合は、この $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ 結合によるピークがはっきりと観察された。

それに対して、アセチレンプラズマの場合は、はっきり観察されなかった。一方、アセチレンプラズマの場合には、2300 cm^{-1} 付近と 3400 cm^{-1} 付近にピークが観察された。これらのピークは、それぞれ sp-C 結合の C-C 間の伸縮振動に起因し、 sp-CH 結合の C-H 間の伸縮振動に起因するもので、両者ともに sp -結合の存在を示すものである。ここから、メタンプラズマを用いると CH_3 が膜中に形成される、アセチレンプラズマを用いた場合に、 CH_3 の形成は抑制されるが、 sp^2 -結合や sp -結合をもった炭素で構成された膜となることがわかる。

これらの化学種は、膜中の表面反応で生成されたのか、プラズマの気相中で生成されたのかを明らかにするために、成膜初期化からの膜の化学結合状態の変化を調べた。以下に結果を紹介する。

(3) 原料としてメタン用いてアモルファス炭素膜を堆積におけるプラズマプロセスの反応解析

図 4 には、メタンプラズマを用いてアモルファス炭素膜を堆積させている間に、「その場」「実時間」で取得した赤外吸収スペクトルである。この場合は堆積速度が遅いため、積算回数を 40 回と短くし短時間でスペクトルを取得している。

ここで、本条件下では、 sp-CH 結合に起因するはっきりとしたピークは観察されなかった。これは、アセチレンを用いた場合に比べ、 C_2H 結合などの sp-CH 結合をもつ化学種が生成されにくいとめだと考えられる。一方で、 $\text{sp}^3\text{-CH}_x$ 結合に起因するピークは、堆積初期の段階から観察された。特に、 $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ 結合に起因する二つのピークがはっきりと観察された。このことから、気相中で生成された CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 など CH_3 結合を含んだ化学種がプラズマ中で生成され、それらが基板に吸着しているのではないかと考えられる。

膜厚が増加するにつれて、2930 cm^{-1} 付近に位置する $\text{sp}^3\text{-CH}$ や $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ 結合のピーク

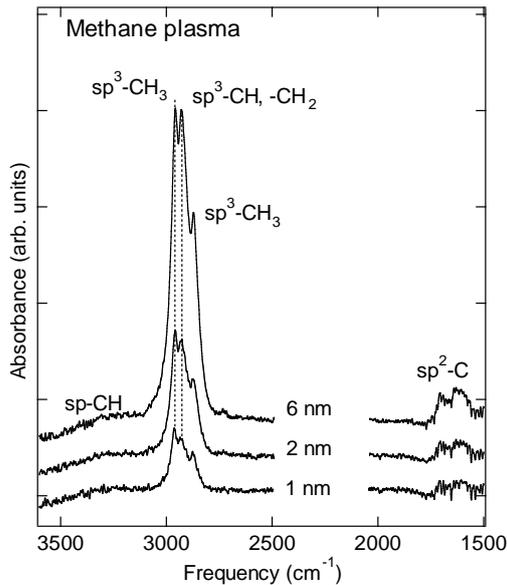


図4 メタンプラズマを用いた際のアモルファス炭素膜を堆積過程の赤外吸収スペクトル
「その場」「実時間」計測により取得した。

が、 2960 cm^{-1} 付近に位置するピークは $\text{sp}^3\text{-CH}_3$ 結合のピークに比べ、増大している。すなわ、表面に吸着した化学種は膜化するに伴い、 $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}$ 、 CH_2 へと化学種中の水素の結合の数を減らし、炭素同士の結合を増加させながら、成長が進んでいると考えられる。このときには、化学種が2重結合をもつようになれば、スペクトル中にも2重結合をも示すピークが現れるが、それらのピークは観察されていない。 sp^3 の結合から sp^2 に遷移することなく成長が続いていると考えられる。

吸着した化学種から H を解離させなければならぬが、この役割を担っているのがプラズマ中の H ラジカルであると考えられる。H ラジカルが CH_3 から水素を引き抜き、ここに、新たな化学種が結合することで、膜の成長が進むと考えられる。

以上のことから、原料ガスとしてメタンを使用した場合は、アモルファス炭素膜は次のような堆積過程を経て堆積されると考えられる。

- ① 気相中でメタンから解離や重合反応により、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 などの CH_3 結合を含んだ sp^3 結合をもつ炭化水素が生成される。
- ② これらの炭化水素が基板表面のダングリングボンドに吸着する。
- ③ 気相中で生成された H ラジカルが膜中の H を引き抜くことでダングリングボンド

を形成する。

- ④ ①～③の現象が薄膜の最表面で繰り返して起こる事で、薄膜が形成されていく。

(4) 原料としてアセチレンを用いてアモルファス炭素膜を堆積におけるプラズマプロセスの反応解析

図5は、原料ガスとしてアセチレンを使用して、アモルファス炭素膜を堆積させている間に、取得した赤外吸収スペクトルである。図中の数字は、スペクトルを取得した時の膜厚を示している。詳細に初期過程を調べるために、膜厚が2 nm以下と考えられるプラズマの曝露時間では、一旦、プラズマを止めた後に400回積算してスペクトルを取得した。これを繰り返すことで、基板に吸着、あるいは膜化している化学種を赤外分光法で測定した。基板は常にチャンバー内部に設置しているので、大気と反応することはないので、堆積過程を詳細に調べることができると考えられる。膜厚が2 nm以上と考えられる曝露時間以降は、プラズマ曝露を曝露しながら、40回積算してスペクトルを取得した。

スペクトルを解析すると、メタンプラズマの場合に比べ、 2300 cm^{-1} に位置する sp-CH 結合に起因するピーク、 3400 cm^{-1} に位置する sp-CH のピーク、 1640 cm^{-1} に位置する $\text{sp}^2\text{-C}$ のピークがはっきり観察される。膜厚が薄い場合には、 2930 cm^{-1} に位置する $\text{sp}^3\text{-CH}_x$ に比べ、 sp-CH のピーク、 $\text{sp}^2\text{-C}$ のピークの強度は大きい。膜厚が増加するのに伴って、

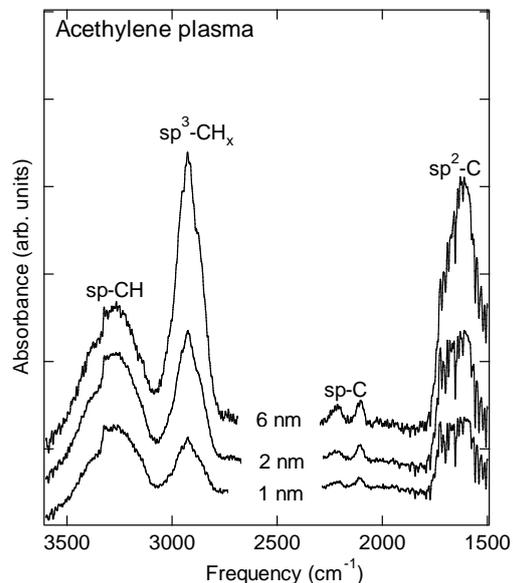


図5 アセチレンプラズマを用いた際のアモルファス炭素膜を堆積過程の赤外吸収スペクトル
「その場」計測により取得した。

sp^3 -CH_x 結合のピークが増加し、 sp -CH のピーク、 sp^2 -C のピークの強度が相対的に小さくなると分かる。このことから、まず、気相中で生成された C₂H 種や C₂ 種が基板に吸着する。その後、膜が成長するとともにそれらの化学種が水素化され、 sp^3 -CH_x 結合の密度が上昇している。このことは、初めに基板に吸着した C₂H などの化学種には、 sp^2 -や sp -の化学種は反応性の高い 2 重結合、3 重結合を存在すると考えられる。順次、表面に到達する C₂H などの化学種は、基板に吸着している化学種と、2 重結合、3 重結合同士で結合する付加反応が生じる。その結果、メタンプラズマの場合に考えられる水素の引き抜きを必要としないために、成長速度が増大すると考えられる。

この結果をまとめると、原料ガスとしてアセチレンを使用した場合には、アモルファス炭素膜は次のような堆積過程を経て形成されると考えられる。

- ① 気相中でアセチレン(H-C≡C-H)から H が解離し、C₂H 結合や C₂ 結合などの sp -結合をもつ炭化水素が生成される。
- ② これらの炭化水素が基板表面に到達し、表面の C₂H などの sp -結合と持つ炭化水素の化学種と付加反応により吸着する。その結果、 sp -結合が sp^3 -に遷移して行く。
- ③ ①～②の現象が薄膜の最表面でくりかえし起こる事で、薄膜が形成されていく。

(5)まとめ

原料ガスによるアモルファス炭素膜の堆積過程の違いについて多重内部反射赤外吸収分光法(MIR-IRAS)を用いて調べた。

メタンを使用した場合は、 sp^3 -CH₃ など sp^3 -CH_x 結合が形成されやすい。堆積初期の段階では sp^3 -CH₃ 結合が多く形成されることが多く観察されることから、プラズマ中では sp^3 -CH₃ 結合をもつ化学種が形成され、膜を堆積する際の前駆体となっていると考えられる。赤外スペクトルでは、膜の成長するにしたがい、膜中の sp^3 -CH₃ が sp^3 -CH や -CH₂ に比べ、強度が減少することから、次のような反応が考えられる。 sp^3 -CH₃ 結合をもつ化学種が膜に堆積し、水素の引き抜きで生成されたダングリングボンドに sp^3 -CH₃ 結合をもつ化学種が吸着することで膜が成長すると考えられる。

一方、アセチレンを使用した場合は、メタンを使用した場合に比べ、堆積された膜中には sp^3 -CH_x 結合の形成が抑えられるものの、 sp -CH 結合が形成されやすいことがわかった。堆積初期の段階では sp -CH 結合が多く形成されることより、プラズマ中では sp -CH 結合をもつ化学種が形成され、膜を堆積する際の前駆体となっていると考えられる。この化学種が基板に到達し、これらの化学種が付加

反応により、 sp^3 -CH_x 結合の化学種に遷移すると考えられる。

(6)本研究の位置づけ、インパクト、今後の展望、

これまでアモルファス炭素膜は、産業上の応用が先行し、科学的に調べた研究例は少なかった。特に、「その場」計測による反応解析のデータは非常に少ない。反応過程を知るためには、大気中での酸化等を抑制した「その場」計測が是非とも必要であった。この状況に対し、アモルファス炭素膜の成膜過程のプラズマ中での表面反応について多重内部反射赤外分光法を用いて、計測することに成功した。アモルファス炭素膜成膜のプラズマ中の詳細な表面反応の「その場」計測に、本研究が初めての成果である。その結果、膜堆積の前駆体を明らかにすることに成功した。膜形成過程を計測した結果から、この前期体の構造が変化し膜化する過程を、世界で初めて実験的に明らかにできた。本方法・本解析方法はアモルファス炭素膜の堆積反応の反応解析、および水素化や酸化などの反応解析には有力な方法であることが示すことができ、科学的にも、プラズマ科学に新たな計測法を提起したものと位置づけられる。

それゆえ、これまでの多数の実験条件から最適化を図るといふ名人芸ともいえる試行錯誤型実験から、成膜メカニズムを知った上で、反応を制御して行くという科学的に制御を行う膜堆積の道を開くもので、今後の研究開発に与えるインパクトが高い。さらに、これまではプラズマ科学の研究はプラズマ自体を調べる研究が多いが、プラズマ-固体表面相互作用(基板表面での反応)をも調べることで、膜成長に必要な前駆体をも明らかにできるという新たなプラズマ研究の道を開くものである。これらの点からも、非常にインパクトの高い研究である。

医療器具へのアモルファス炭素膜のコーティングの研究は、現在に至るまで重要なものである。本研究を通して、アモルファス炭素膜成膜の成膜メカニズム・制御法の端緒を明らかにすることに成功した。今後さらに詳細なメカニズムおよび制御法を明らかにしていく。

赤外分光法を用いてプロセスを理解した上で所望の膜質が得られるようにプロセスを制御するという方法を、燃料電池など材料開発、特に固体高分子型燃料電池のメンブレン・電極の材料開発にも適用していく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

① M. Shinohara, Y. Takaki, Y. Takami, Y. Matuda, and H. Fujiyama, "Surface modification of DLC film due to oxygen plasma exposure, observed by IR absorption spectroscopy in multiple-internal-reflection geometry" IEEE Trans. of Plasma Science, 査読有, Vol. 40, No. 10, 2012, pp. 2756-2761. DOI: 10.1109/TPS.2012.2208766.

② M. Shinohara, H. Kawazoe, T. Kawakami, T. Inayoshi, Y. Matuda, and H. Fujiyama, Y. Nitta, and T. Nakatani, "Substrate Bias Effects on Amorphous Carbon Film Deposition Process during Acetylene Plasma, Investigated with Infrared Spectroscopy" Trans. of MRS-Japan, 査読有, Vol. 35, No. 3, 2010, pp. 563-566.

③ M. Shinohara, H. Kawazoe, T. Inayoshi, T. Kawakami, Y. Matsuda, H. Fujiyama, Y. Nitta, and T. Nakatani, "Difference of deposition process of an amorphous carbon film due to source gases" Thin Solid Films, 査読有, Vol. 518, No. 13, 2010, pp. 3497-3501. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.11.033

④ M. Shinohara, K. Cho, Y. Matsuda, T. Inayoshi, H. Kawazoe, H. Fujiyama, Y. Nitta, and T. Nakatani, "Substrate temperature effects on amorphous carbon film growth, Investigated by infrared spectroscopy in multiple internal reflection geometry" J. of Vac. Sci. and Technol. A, 査読有, Vol. 27, No. 4, 2009, pp.813-817. DOI: 10.1116 /1.3077278

[学会発表] (計 90 件)

① M. Shinohara, "Investigation of amorphous carbon film deposition process" 1st International Workshop on Plasma Sciencetech for All Something, 2010年5月15-16日, 北京/中国 (招待講演)

② M. Shinohara, K. Hara, Y. Takami, Y. Takaki, A. Fukae, K. Amano, Y. Matsuda, and H. Fujiyama, "In-situ Infrared Spectroscopy of Plasma Induced Surface Reactions" The 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2011) 2011年9月20-22日, 大連/中国 (招待講演)

③ M. Shinohara, "In-situ Monitoring of Plasma-induced Reactions with Infrared Spectroscopy", 3rd International Workshop on Plasma Sciencetech for All Something, 2011年10月7-9日, 北京/中国 (招待講演)

[図書] (計 0 件)
なし

[産業財産権]
○出願状況 (計 1 件)

名称: 親水性炭素質膜の製造方法及び製造装置

発明者: 中谷達行, 新田祐樹,
篠原正典, 藤山 寛

権利者: 国立大学法人 長崎大学
トーヨーエイテック株式会社

種類: 特許
番号: 特願 2009-115707
出願年月日: 平成 21 年 5 月 12 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: ダイヤモンド様薄膜、その製造方法及び製造装置

発明者: 篠原正典, 松田良信, 藤山 寛,
中谷達行, 岡本圭司

権利者: 国立大学法人 長崎大学
トーヨーエイテック株式会社

種類: 特許
番号: 特許第 5092623
取得年月日: 平成 24 年 9 月 24 日
国内外の別: 国内

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
篠原 正典 (SHINOHARA MASANORI)
長崎大学・工学研究科・助教
研究者番号: 80346931

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし