

平成 31 年 3 月 28 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26390095

研究課題名(和文)凝縮ガスのプラズマ励起によるナノ構造制御カーボン系薄膜の低温合成に関する研究

研究課題名(英文) Study on the ultra-low temperature synthesis of amorphous carbon thin films obtained by plasma excitation method of condensed gas.

研究代表者

佐藤 哲也 (SATO, Tetsuya)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：60252011

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、極低温に冷却した基板上に種々の炭化水素やフルオロカーボンガスを凝縮し、低速電子や活性種(希ガス準安定励起子、水素原子)およびイオンを照射し薄膜を合成した。水素原子のトンネル反応や、薄膜成長表面における電子励起による誘起反応により合成したカーボン系薄膜の物性や構造を解析した。アモルファスカーボン薄膜へSi、N、F、およびHを添加することによる構造変化や、欠陥密度を調べた。グラスシーカーボン構造の特異な構造をTEM観察により解析し、基板温度や基板材質など成膜諸条件との関連の解明に努めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題で用いた低温薄膜合成法は、低速電子誘起反応と水素原子トンネル反応を利用しており、従来のプラズマ化学気相成長法(PECVD法)に比べ、イオン衝撃によるダメージがほとんど無く、薄膜・基板界面の良好な密着性を有する合成法である。本研究で得られたカーボンナノ構造形成における基礎的な知見は、PECVDにおける複雑な表面化学反応を解明する手掛かりを与えるものと思われる。炭化水素の凝縮の電子励起により、Si基板表面上にグラフェンが室温以下で選択的かつ高効率に形成可能であることを示唆しており、次世代半導体デバイスや分子デバイスへなど機能材料創成の新しいプロセス技術としての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research project, various hydrocarbons and fluorocarbon gases are condensed on a substrate cooled to an extremely low temperature and irradiated with slow electrons, active species (rare gas metastable, hydrogen atoms) and ions to form an amorphous carbon thin film. Physical properties and structures of carbon based thin films synthesized by tunneling reaction of hydrogen atom and induced reaction by electron excitation on thin film growth surface were analyzed.

We investigated the effect of adding atoms(Si, N, F, H) in stabilizing the structure of amorphous carbon thin film and reducing defect density. We observed the peculiar structure of the glassy carbon structure by TEM and tried to elucidate the correlation with various film forming conditions such as substrate temperature and substrate material.

研究分野：物理化学

キーワード：アモルファス カーボン 極低温 電子衝撃 凝縮

1. 研究開始当初の背景

本研究課題で開発する低温薄膜合成法は、水素原子ラジカルによる水素引抜き反応が極低温において起こることを利用しており、従来のプラズマ化学気相成長法(PECVD法)に比べ、イオン衝撃によるダメージが少なく界面特性に優れた合成法と考えられる。本製膜技術は、既存のプラズマプロセスと融合することにより、従来法では困難であった低温領域で高品質のカーボン系薄膜を形成する可能性を秘めている。この基本原理を解明することは、薄膜・表面界面の学術領域において重要な知見を与えるばかりではなく、次世代半導体デバイスや太陽電池用半導体に加え、応用有機半導体デバイスや分子デバイスなど将来のナノ・バイオテクノロジーを融合した機能材料の合成法など、様々な分野に幅広く応用できる可能性がある。研究代表者は、原子レベルで構造を制御した新しい機能性薄膜形成法の開発に取り組んでいる。研究代表者の先の研究課題(2009年~2011年、基盤研究(C))において、極低温(10-30K)に冷却した基板上にメタンと同時に低速電子を照射してダイヤモンド状カーボンを合成し、物性を評価した。従来のプラズマ気相堆積法(PECVD)に比べて遥かに低い結合水素濃度($C_H = 1 \sim 6\%$)をもつダイヤモンド状カーボン(DLC)であり、H濃度の制御により sp^2/sp^3 の比や光学バンドギャップ(E_g)を制御可能(0.9 ~ 2.5 eV)であることがわかった。透過電子顕微鏡観察から、非晶質カーボンに部分的に3000の高温処理で形成されるグラッシーカーボンが形成されていることが判った。本成膜法の特色は、既存のプラズマ技術やビーム技術と融合することにより、形成する材料の位置とモフォロジーを制御し、多様な種類の薄膜を低温で合成することができる可能性を秘めていることが示唆された。

2. 研究の目的

本研究課題では、極低温に冷却した基板上に希ガスと混合した種々の炭化水素ガスを凝縮し、低速電子や活性種(希ガス準安定励起子、水素原子)およびイオンを照射し、解離・生成した水素原子のトンネル反応を利用しナノレベルで構造を制御したカーボン系薄膜の合成プロセスに関する基礎的な知見を得ることが目的である。プラズマで生成した低速電子、イオンの衝突エネルギーや照射量を独立に制御して照射し、極低温薄膜成長表面における化学反応プロセスや炭素ネットワークの成長機構を原子・分子レベルで解明することを目指す。(1)水素化アモルファスカーボン/ダイヤモンド状カーボンの半導体薄膜合成プロセスの確立
研究代表者によるこれまでの研究から、極低温において種々の不純物を添加すること

により合成したカーボン膜の欠陥密度を $4 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17}$ (個/cm³) という半導体グレードまで軽減することが可能であることを見出した。本研究課題では、半導体特性に優れ、均一性が高い薄膜を合成するために、マイクロ波プラズマ源を利用した製膜、種々の炭化水素系原料ガスへの不純物添加によるバンド制御および半導体特性評価を行う。

(2) ナノ構造体の構造制御と形成過程の解明

極低温下で合成したカーボン膜のTEM観察から、非晶質カーボンに部分的にグラッシーカーボンや、数nm幅のカーボンナノウォール(CNWs)に似た構造、および独特の泡状模様が併存していることが判った。本研究において、1)ナノカーボン構造の基板材料依存性を調べるためのTEM観察並びに、試料作製法の検討を行う。2)ガス吸着法や、陽電子プローブマイクロアナライザー(PPMA;産総研、依頼分析)による非破壊計測により、細孔構造に関する知見を得る、2)Si、Fの添加濃度や製膜条件の異なるサンプルを用い、膜におけるナノサイズの細孔に関する知見や、欠陥密度などとの相関を明らかにする。

3. 研究の方法

電子発生装置としては、これまでHeや水素ガスを、ステンレス製キャピラリーチューブ(外径0.3mm、長さ1000mm)を通して流し、その鋭い先端に直流高圧電圧を印加することにより放電を生起し、生成した電子を引き出す“ボトルネックDC放電管”を用いた。数10~100eVの低速電子と希ガスの準安定励起種やラジカルを試料ガスと同時に極低温に冷却したSi基板(4inch)に照射する。試料ガスとして、メタン(CH₄)、アセチレン(C₂H₂)、ベンゼン(C₆H₆)、アダマンタン(C₁₀H₁₆)を用い、カーボン薄膜を形成した。合成したアモルファスカーボン薄膜の構造安定化や欠陥密度軽減および電気的特性における種々の元素(Si、N、F、H)の添加効果を、基板温度をパラメーターとして系統的に調べた。Fの添加のためにはCF₄やC-C₄F₈、およびSiF₄を、NやH添加にはN₂およびH₂の放電により生成したH、Nを用いた。

各種分光法計測により薄膜の物性を評価した。分光エリプソメーターやフーリエ変換赤外分光光度計(FTIR、現有)を用いて膜厚および水素含有量をその場・実時間観察した。欠陥密度は電子スピン共鳴装置(ESR)にて、また化学状態分析はX線光電子分光装置(XPS)にて評価した。レーザーラマン分光、X線回折や、透過型電子顕微鏡(TEM)により結晶性を評価し、ナノレベルで構造に関する解析を行った。これらの物性評価で得られた知見を、原料ガスの蒸着量や基板温度、水素照射量、電子照射量および電

子の衝突エネルギーなど成膜条件にフィードバックした。薄膜の水素含有量や欠陥濃度と薄膜のモフォロジー（アモルファス/結晶）との相関を系統的かつ詳細に調べ、極低温における薄膜形成メカニズムの解明に努めた。

アモルファスカーボン薄膜の基板との密着性が良好であることを、マイクロスクラッチ試験から実証した。

4. 研究成果

本研究で得られた主な知見は下記のとおりである。

(1) 種々の炭化水素を用いてのカーボン薄膜の極低温合成と物性評価

原料ガスとして、メタン (CH_4)、アセチレン (C_2H_2) やベンゼン (C_6H_6) の昇華温度よりやや低い温度で合成した a-C:H は緻密性が高く、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因子であることを見出した。アダマンタン ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) を原料として a-C:H を合成し、各種分光計測により物性を評価し、 CH_4 や C_2H_2 を原料ガスとした場合の膜質と比較することにより、a-C:H の構造における原料ガスの依存性に関する知見を得た。

30~40K に冷却した Si 基板上に原料ガスを蒸着しながら He または Ar-DC 照射により生成した低速電子線および準安定励起種 (He^* , Ar^*) を同時に照射することにより a-C:H を合成した。この基板温度領域では Ar を放電ガスに用いた場合、薄膜（凝縮膜）中への Ar 吸着が起こるため電子衝撃により成長表面近傍における準安定励起種 (Ar^*) によるペニング効果が期待できる。

a-C:H の赤外透過吸収法により観察した C-Hn 伸縮振動スペクトルの波形分離を行い、結合状態や結合水素濃度 (C_H) を調べた。He-DC 照射の場合、 CH_4 と $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ はともに sp^3 結合の炭素結合が支配的である。 C_2H_2 や C_6H_6 を原料とした場合には、炭素結合は sp^3 に次いで sp^2 が支配的であり、僅かに sp 結合が形成されている。 C_6H_6 を原料とし Ar-DC 照射した場合、He-DC 照射に比べ sp^2 の割合が増大している。これは Ar^* の内部エネルギーが He^* のに比べ低いため、比較的ソフトな分解が起こったと推測される。以上の結果から、膜質は原料ガス種や、希ガスの吸着（凝縮）状態に依存することが分った。

(2) F 添加効果

種々の炭化水素 (C_2H_2 , C_6H_6) にパーフルオロカーボン (CF_4) を添加し、アモルファスカーボン薄膜 (a-C:H, a-C:F) の極低温合成を行った。

C_2H_2 に CF_4 を炭化水素へ添加 (<50%) した場合、 sp^2 が増大し D/G 比が小さくなり、バンドギャップ低下する傾向がみられた。 C_6H_6 に CF_4 を添加した場合にも同様の傾向は見られるが、 C_2H_2 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。TEM 観察結果も CF_4 添加により結晶性の向上が認められたことから、F による H 引き抜き反応により、より黒鉛化が進んでいるものと考えられる。また、希ガスを原料ガスに添加することにより製膜温度速度の増大と緻密性向上が認められたことから、薄膜成長表面の凝縮層において準安定励起種による原料ガスの分解促進やマイグレーションに効果があるものと考えられる。

(3) c- C_4F_8 凝縮層のプラズマ照射による a-C:F 合成と Si 基板との密着性評価

高真空下 ($1 \times 10^{-6}\text{Pa}$) にて、極低温 (10~100K) に冷却した Si 基板上に、キャピラリーチューブを用いて一定の流量 (12~120 ML/min (ML: monolayer)) で c- C_4F_8 を蒸着しながら、放電ガス (H_2 , He, N_2) の直流放電により生成した低速電子 (200eV) 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。Si 基板との密着性はマイクロスクラッチ試験 (RHESCA 製 CSR-2000) により評価した。水素および He 放電製膜の場合、限界荷重値は約 280mN であり、10K~100K 殆ど基板温度に依存しないことが分かった。 N_2 放電の場合、基板温度が 30K より低くなるにつれ限界荷重値は低下している。 N_2 放電の場合、N 含有量は基板温度が低くなるにつれ増大しており、薄膜内および基板との界面における N 濃度が増大すると、基板との密着性が低下すると考えられる。

(4) a-Si:H:F の極低温合成

極低温 (30K~70K) に冷却した石英基板上に SiF_4 -Xe 混合ガス (ガス比 4:1) を蒸着しながら、 H_2 ガスの直流放電 (H_2 -DC) 照射により a-Si:H:F 薄膜を合成した。 SiF_4 のガス流量は 90 分子層 (Monolayer)/min とした。 H_2 -DC 照射により製膜した a-Si:H:F のラマン散乱分スペクトルは、30K の場合には a-Si 由来のブロードなピークが、70K の場合には a-Si に加え微結晶 Si 由来のピークが観測された。70K の場合、前駆体 a-Si:H:F の短距離秩序性が比較的高い部分が形成されていると推測される。凝縮固体薄膜の昇華温度は SiF_4 の場合は約 83K、Xe では約 77K であり、これら温度よりやや低い 70K においてはマイグレーション効果により Si の凝縮性が高まり緻密性の高い前駆体の a-Si:H:F が形成されたと推測される。これらの知見は、アモルファスカーボン中に含まれるグラッシーカーボンの形成メカニズムを考察する上で示唆に富んだものである。

(5) 種々の基板上への a-C:H 堆積と TME 観察

Si 基板上の非晶質カーボン中の特異なグラッシーカーボン構造の TEM 観察のための試料片作製法として、イオンビーム加工や機械的研磨を使用した場合、ダメージが入りやす

く試料本来の構造を損なう恐れがある。そこで、断面構造の観察のために切断が容易な薄いテフロン製フィルム (PTFE) 上に、熱膨張率など物性が似ている F 含有カーボン薄膜を形成した。30K の冷却した PTFE フィルム表面を水素の直流放電で生成した低速電子及び水素原子を $c\text{-C}_4\text{F}_8$ を蒸着しながら同時照射した。XPS の深さ分解測定および TEM 観察から、PTFE 基板上に a-C:F は隙間なく密着しており、TEM 観察に耐えられる密着性に優れていることが分かった。

次に C_2H_2 を用いて a-C:H を堆積し同様に TEM 観察したところ、密着性が良好の TEM 像が観察された。しかし、高分解能観察のために狭い範囲で電子ビームを照射すると、テフロン表面から a-C:H 薄膜が剥離したため、観察ができなかった。これは局所的に温度が上昇するため、もしくは局部的に帯電するために剥離したものと考えられる。そこでニードルにより薄膜組織を削ぎ取り、Cu マイクログリッド上にその小片を落として付着して TEM 観察したところ、大部分は非晶質成分であり、Si 基板上に堆積した場合に観測されるグラッシーカーボンとは形成されていないことが判った。基板として導電性が高く原子レベルで平滑な場合にはグラッシーカーボンが形成されることを示唆している。これは、絶縁性基板の場合には、基板がマイナスに帯電することに起因した薄膜成長メカニズムが、Si 基板の場合と異なると推測される。導電性のアルミニウム薄を用いた場合には結晶構造が確認されなかったことから、表面が酸化され凹凸が大きい場合にはグラファイト成長が起こり難く、平滑性の高い導電性を持つ基板界面において、その構造が発現する可能性が高いことが示唆された。

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)

[学会発表](計 8 件)

佐藤哲也, 山井孝太, 森川恭兵, 曾我遥華, 山本千綾, 山中淳二, 中川清和, 「PFC 凝縮層へのプラズマ照射による a-C:F 形成と PTFE 表面改質」, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会 2017, 8a-PB4-16, 2017 年 9 月 8 日 (福岡国際会議場)

齋藤登之, 年森隆明, 小林直樹, 佐藤哲也, 「フッ素化非晶質炭素薄膜の極低温合成および物性評価」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 21p-P3-13, 2016 年 03 月 21 日 (東京工業大学、大岡山キャンパス)

坂巻直, 佐藤哲也, 中川清和, 「 SiF_4 凝縮層の低速電子線誘起反応と水素原子のトンネル反応を利用した a-SiNx の極低温合成」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 19p-P6-8, 2016 年 03 月 19 日 (東京工業大学、大岡山キャンパス)

齋藤登之, 内藤瑛慈, 小林直樹, 佐藤哲也, 「種々の炭化水素を原料として極低温合成した a-C:H の物性評価」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 11a-P4-11, 2015 年 03 月 11 日 (東海大学湘南キャンパス)

曾我遥華, 山井孝太, 森川恭兵, 佐藤哲也, 中川清和, 「極低温合成 a-C:F 膜のマイクロスクラッチ試験による密着性評価」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 11a-P4-15, 2015 年 03 月 11 日 (東海大学湘南キャンパス)

坂巻直, 佐藤哲也, 中川清和, 「a-Si:H:F の極低温合成とレーザーアニーリングによる結晶化」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 12p-P10-7, 2015 年 03 月 11 日 (東海大学湘南キャンパス)

曾我遥華, 山井孝太, 森川恭兵, 佐藤哲也, 中川清和, 「PFC 凝縮層へのプラズマ照射により合成した a-C:F 薄膜の物性評価」第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-PB5-5, 2014 年 09 月 18 日 (北海道大学)

赤池 祐輝, 佐藤 哲也, 山本 千綾, 山中 淳二, 「低速電子線誘起堆積法により低温合成したグラッシーカーボンのナノ構造制御と TEM 観察」第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10p-PB5-7, 2019 年 3 月 10 日 (東京工業大学、大岡山キャンパス)

[その他]

ホームページ等

山梨大学研究者総覧 佐藤哲也

<http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/336/0033566/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 哲也 (SATO, Tetsuya)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号: 60252011

(2) 研究分担者

中川 清和 (NAKAGAWA, Kiyokazu)
研究者番号：40324181
山梨大学・大学院総合研究部・教授