

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340144

研究課題名(和文)炭化水素プラズマ中の高次ラジカル・イオン制御による機能性膜の堆積法の開発研究

研究課題名(英文) Study on the deposition of functionalized membrane with high-molecular-weight radicals and ions during hydrocarbon plasma

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,100,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者は、炭化水素のプラズマを用いたアモルファス炭素膜の成膜プロセスにおいて、分子量の大きいラジカルやイオン(高次のラジカル・イオン)の反応も重要であることを明らかにしてきた。そこで、ベンゼンプラズマを生成し、その成膜過程を多重内部反射赤外吸収分光法を用いたその場・実時間計測により調べた。プラズマ中でフェニルラジカルが形成され、基板に吸着する際にはすでに吸着したフェニルラジカルと互いの二重結合を単結合にして吸着する反応が見られた。基板に負バイアスを印加し、イオン成分を基板に引き込むと、付加反応は見られるものの、基板上のフェニルラジカルは分解されアルカン成分に変化することも分かった。

研究成果の概要(英文)：The amorphous carbon film deposition was investigated during plasma-enhanced chemical vapor deposition with a deuterated benzene as a source, by using in situ and real-time infrared absorption spectroscopy. A prominent peak attributed to the deuterated phenyl group was observed, indicating that the benzene ring structure is retained during the adsorption. The evolution of peaks observed during the plasma exposure suggested that the addition reaction occurs during the adsorption. The addition reaction occurs, even with applying negative bias to the substrate, while a lot of the benzene ring structures in the film were disrupted and the amount of alkane components increased, with the negative bias applied.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：炭化水素プラズマ アモルファス炭素膜 高分子量のラジカル・イオン 成膜 反応過程 赤外分光
付加反応

1. 研究開始当初の背景

アモルファス炭素膜は、炭素と水素を主な構成元素とするアモルファス状の膜である。高硬度、化学的・機械的安定性、表面平滑性、摺動性に優れるなど、様々な有用な性質を持っている。さらに、プラズマを用いれば、低温でも成膜できるため、機械部品のコーティング材など工業的にも応用が進んでいる。さらに、生体内でも安定性であることから、医療用機器へのコーティング材としても開発が進んできた。しかし、アモルファス状の炭素膜を作製すればすべての性質を持つだけでなく、使用する目的に応じて数多くの実験条件の中から最適条件を探し出すことが必要であった。そのため研究例は非常に多くあるものの、原子レベルでの反応機構についての研究例は非常に少なく不明点も多い。成長機構を理解できれば、所望の膜質を得るためのプロセス制御法を効率的に短時間で決定できると考えられる。

様々な成膜法で堆積が行われているが、原料ガスをプラズマで分解して膜の堆積を行うプラズマ化学気相堆積 (PECVD) 法が装置も簡便であり、成膜プロセスの基本となると考えられるため、この PECVD 法に注目した。最も単純な構造の炭化水素ガスであるメタン (CH_4) 分子を原料とした PECVD 法が、様々な炭化水素分子を原料として用いた PECVD の基本となると考えられ、これまで申請者は精力的にそのプロセスを調べてきた。その結果、 C_2H_5 など分子量の大きい高次のラジカル・イオンが膜の堆積プロセスに大きく影響を与えることが分かってきた。また、アセチレン (C_2H_2) を原料として用いて膜堆積を行った場合、気相中でも二重結合をもつ炭素が観察され、炭素の二重結合・三重結合が膜中に多く含んだ膜が堆積された。堆積された膜の結合状態が原料分子により異なるのは、膜堆積の前駆体となるラジカル・イオンが異なり、 C_2 以上の大きさのも重要な役割を果たしているためと考えられる。すなわち、炭素系膜の堆積では、前駆体として分子量の大きい高次のラジカル・イオンを考慮に入れなければ、膜堆積の理解ができないと考えられる。

さらに、分子量の大きい前駆体を成膜に効果的に用いることができれば、前駆体である分子の機能を備えたままで膜堆積が可能となり、分子の機能も備えた新たな機能を持った膜が形成できると考えられる。分子量が大きい分子は様々な官能基やベンゼン環などの構造を含み、分子自体で機能をもつためである。そのひとつの可能性として、固形高分子型燃料電池のイオン交換膜として有用なナフィオンに代わる安価なアモルファス炭素膜を使っての形成が挙げられる。

2. 研究の目的

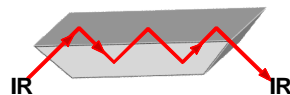
本研究では、プラズマ中での高次のラジカル・イオンの生成反応および基板表面でのプラズマ-固体表面相互作用を明らかにするこ

とが目的である。さらに、分子中の官能基がプラズマとの相互作用の中でどのように反応していくかについての知見を得ることも目的としている。

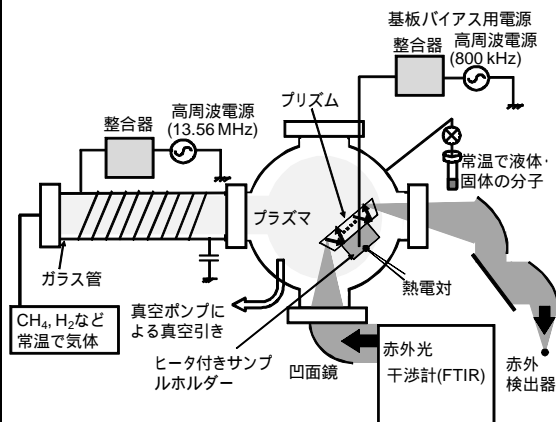
3. 研究の方法

原料分子がプラズマ中および基板上でどのように分解して膜となっていくのか、その際の分子の結合状態の変化を明らかにするために、多重内部反射赤外分光法を用いた。赤外光が分子に照射された場合、分子や官能基に振動を生じ、その振動に対応した特定の波長の赤外光が吸収される。どの波長が減衰したかを調べれば、分子・官能基の種類および、他の原子と結合しているなどの結合状態が分かる。この赤外分光法は検出感度が低いため、図1のように、半導体プリズム内で赤外光を多重内部反射させて、プリズム表面での検出感度を向上させている。本研究では、両面が鏡面研磨された n 形 Si(100) 面のウエハからプリズムを作製した。

赤外光は雰囲気真空度に関係なく進行し、またプラズマと相互作用しない。それゆえ、低真空中で荷電粒子・電子で構成されるプラズマ中においても、プリズム表面近傍の反応が計測できる有力な方法である。本実験では、図2に示すように、プリズム自体を基板として使い、プリズム自体にプラズマを曝露してそのプリズム上の膜の化学結合状態の変化をその場・実時間で調べることのできる装置を構築した。この装置において、赤外光源・赤外干渉計および赤外検出器は真空チャンバー外に置かれている。凹面鏡を用いて



(図1) 多重内部反射赤外分光法の概念図、赤外光(IR)がプリズム内を多重反射している。



(図2) 実験装置の概略図

チャンパー内のプリズムに光を集光し、さらにプリズムから出てきた光は真空チャンパーの外の検出器に集光している。真空チャンパーには高真空ポンプが備えられ、 10^{-4} Pa まで真空にすることができる。さらに、ガラス管に巻かれたコイルに、13.56MHz の高周波電力を印加してプラズマを生成する高周波プラズマ源も取り付けられている。原料とする液体状・固体状の分子を用いる際には、その分子を気化させてプリズムの下方から真空チャンパー内に導入した。チャンパー内の圧力は、真空ポンプの排気量をバタフライバルブで調整した。基板として用いるプリズムには 800kHz の高周波電源により負バイアスを基板ホルダーを通して与えることができる。また、基板ホルダーはヒータにより温度調節が可能である。

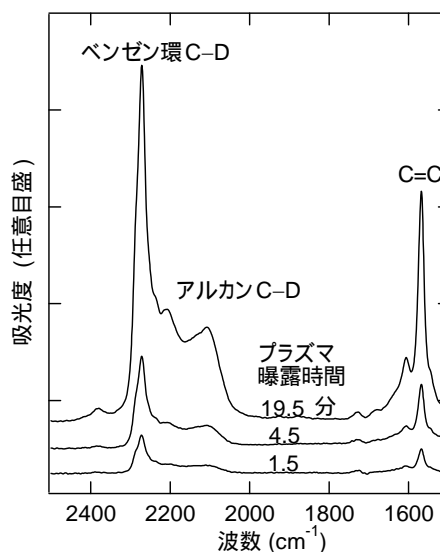
多重内部反射赤外分吸収分光法を用いて、プリズムの表面に膜を堆積される反応の詳細を調べるために、スペクトルの積算回数を 80 回として 1 分間ごとに 1 本のスペクトルを取得した。得られたこれらのスペクトルと、プラズマ曝露前のプリズムのスペクトルを比較して、吸収スペクトルを作った。基板上に赤外光を吸収する分子や官能基があれば、上向きのピークとして現れる。得られた結果より、反応過程をモデル化に取り組んだ。

高分子を考える上で重要な要素となるベンゼンを用いた膜堆積の反応過程についての結果を示す。ここでは、重水素置換されたベンゼンを用いた。C-H の伸縮振動は、 $2600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ にあり、 $3000 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ にある O-H の伸縮振動領域と一部重なってしまう。原料に水分が含まれていたり真チャンパー内に残留推移分があったりする場合には詳細な解析ができなくなる可能性がある。一方、C-D の振動は $2000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ に存在し、O-H の振動ピークとの重なりを避けることが可能である。そこで、本研究では重水素化ベンゼンを用いて実験を行った。

4. 研究成果

図 3 に、ベンゼンプラズマに曝露されたプリズムの赤外吸収スペクトルを示す。基板にバイアスを印加せず浮遊電位で曝露を行った。そのため、プラズマ中で生成されるイオンの大多数は基板付近で消滅し、基板ではプラズマ中で生成されるラジカルにより成膜されると考えられる。また、基板加熱も行わず、基板温度はプラズマ曝露中でも室温程度であった。図中の数字は、曝露時間を分の単位で示している。スペクトルでは $2000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ にかけての 3 本のピークと、 $1500 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ にかけてのピークが現れる。プラズマの照射時間の増加とともに、これらのピーク強度は増大する。プラズマ中で生成されたラジカルが堆積し、膜堆積が進んでいると考えられる。

2270 cm^{-1} 付近に現れたピークは、ベンゼン環の C-D 結合に起因するピークである。この

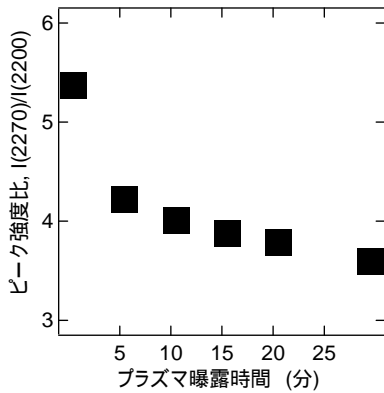


(図 3) 室温で浮遊電位の状態でベンゼンプラズマによって堆積した膜の赤外吸収スペクトルの曝露時間変化

ピークは曝露をはじめた直後の段階から顕著に現れている。 $2100 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、炭素 - 炭素の結合が単結合となったアルカン成分の C-D 結合によるものである。初期段階では特に、ベンゼン環の C-D のピーク強度に比べ、アルカン成分の C-D のピーク強度が小さい。基板加熱を行っていない基板上での表面反応は遅いと考えられるため、吸着のごく初期は気相中の化学種の状態を反映しているものと考えられる。それゆえ、ここで示した結果は、プラズマ中でもベンゼン環は分解しないで吸着するモードがあり、浮遊電位の場合にはこのモードが支配的であるとされる。すなわち、プラズマ中で C_6D_6 から水素を解離しフェニル(C_6D_5)ラジカルなどが生成され、これが吸着に寄与している可能性が高いと考えられる。一方、曝露時間の増大とともに、アルカン成分の C-D のピーク強度が、ベンゼン分子の C-D のピーク強度に比べ、増大している。

そこで、ベンゼン環の CD のピーク (2270 cm^{-1}) とアルカン成分のピーク (2200 cm^{-1}) の強度比に注目し、その強度比のプラズマ曝露時間による変化を示したグラフを図 4 に示す。0.5 分の場合の強度比は、おおよそ 5.4 倍であったのに対して、19.5 分後には 3.8 倍に減少している。これは、膜の形成過程において、ベンゼン環の構造をもった成分が減少し、アルカンの成分が増大していることを示唆している。

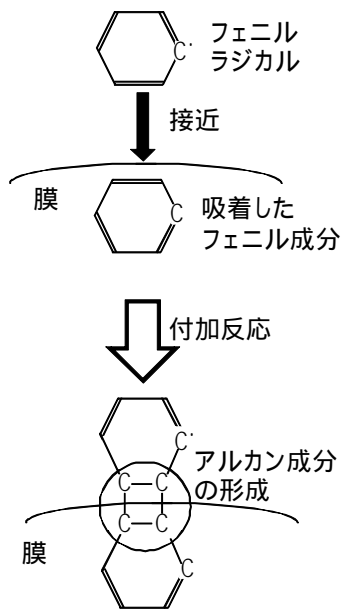
プラズマの生成条件は一定に保っているため、気相のプラズマの状態は変わらないと考えられる。それゆえ、プリズム上に吸着する際の表面反応によると考えられる。この反応の可能性として図 5 に示すように、プリズ



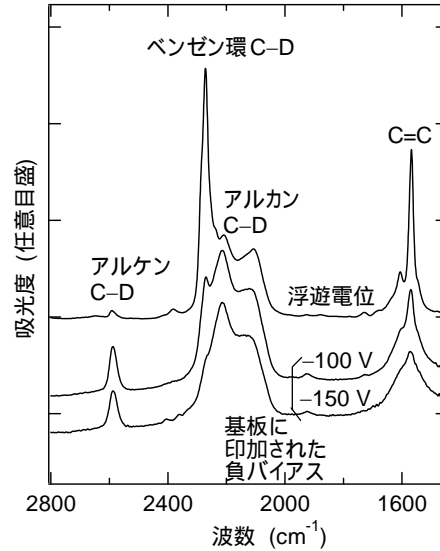
(図4) プリズムに堆積されたベンゼン環の C-D ピーク強度とアルカン成分の C-D ピーク強度の比率のプラズマ曝露時間変化

ム表面にラジカルが吸着して形成された化学種の近傍に気相中のラジカルが吸着する場合、吸着している化学種の中の炭素の二重結合部(C=C)と気相中のラジカルの炭素の二重結合部同士が結合して吸着が起こる付加反応が挙げられる。この結果、プリズムに吸着した成分の炭素の二重結合数が減少しアルカンの CD 結合数が増大するものと考えられる。

硬いアモルファス炭素膜を得るためには、基板バイアスを印加して成膜する必要がある。バイアスによりイオン引きつけられるため、分子の構造が壊れてしまう可能性もある。



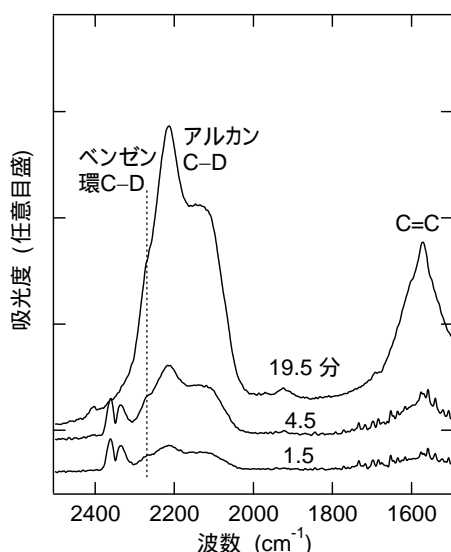
(図5) 浮遊電位で成膜した際の反応モデル図



(図6) ベンゼンプラズマによって堆積した膜の赤外吸収スペクトルの基板バイアス印加による変化

基板加熱を行わないで、印加する基板バイアスの大きさをかえて、ベンゼンプラズマの成膜過程を調べた。まず、図6におおよそ180nmの厚さに堆積させた膜の赤外吸収スペクトルを示している。基板に与えた負バイアスが大きくなるほど、ベンゼン環の C-D によるピークの強度よりも、アルカン成分の C-D のピーク強度が強くなっていく。これは、基板バイアスが大きくなり引き込まれるイオンのエネルギーが高くなり、原料のベンゼンの分解が進んだことを示している。さらに、1600 cm^{-1} 付近に表れるピークは炭素の二重結合(C=C)によるものであるが、このピークはバイアスが増加すると半値幅が増大する。これは負バイアスの印加により様々な炭素の結合状態が生成されるようになったためと考えられる。このように、基板にバイアスを印加して成膜すると分子の構造が崩れてしまうことが分かる。分子の構造を保つためには、基板にバイアスを印加しない、浮遊電位の状態で、成膜をしなければならないと考えられる。

基板バイアスを印加した状態のプリズムにベンゼンプラズマを曝露した場合にも、2270 cm^{-1} 付近にベンゼン環の C-D に由来するピークは、その強度は低いものの、存在が確認できる。この場合にも、付加反応は生じるのかについても検討した。図7に、-150Vのバイアスを加えた状態での膜堆積過程について調べた赤外吸収スペクトルを示す。ベンゼンプラズマの曝露初期から、アルカンの C-D 成分が大きく、ベンゼン環の C-D は小さいことがわかる。曝露時間が増大した場合、

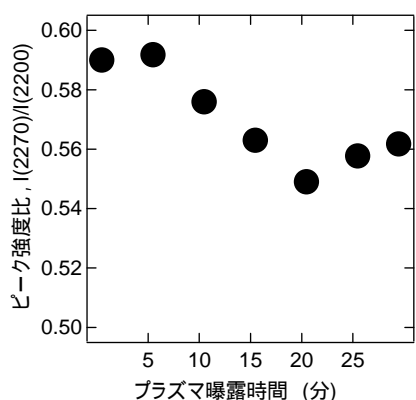


(図7) 室温で -150V を基板に印加しベンゼンプラズマによって堆積した膜の赤外吸収スペクトルの曝露時間変化

それぞれのピークの強度は増大する。とくに、アルカンの C-D のピークが増大している。

そこで、ピーク強度の比率をプロットしたものが、図8である。図4の場合とほど顕著ではないが、曝露時間が増大するにつれ、ベンゼン環の C-D 成分のピーク強度は減少し、アルカン成分の C-D のピーク強度が増大する傾向が見られる。ここでもプラズマ中で形成されたフェニル基が膜中に取り込まれた場合には、基板上で付加反応によりアルカン成分に変遷していくことを示している。

この知見をもとに、分子量の大きい様々な分子を原料とし成膜、その膜とプラズマとの反応について調べた。分子量が大きくなると、



(図8) -150V の基板バイアスプリズムに堆積されたベンゼン環の C-D ピーク強度とアルカン成分の C-D ピーク強度の比率のプラズマ曝露時間変化

蒸気圧も下がる。その結果、分子量の大きい分子は加熱が必要になり、真空中チャンパー内の一部の冷えた壁等に吸着してしまうなど、プラズマ CVD 法においては安定的な膜形成の原料とするには難しい。それゆえ、ベンゼン程度の大きさ、分子量が 80 程度までのラジカルがアモルファス炭素膜の形成には重要であると考えられる。また、様々な官能基を有する分子とプラズマ中での反応を調べた。NH, SH や SO₃ などの官能基を持った分子とプラズマとの反応を調べた結果、官能基と分子の骨格となる炭素との結合、すなわち、N-C, S-C などの結合とプラズマが反応しやすいことも分かり、炭化水素(C_xH_y; x, y は整数)部分の反応を制御することが重要であることも分かった。今後、これらの知見をもとに、研究をさらに発展させていきたいと考えている。

最期に、長年あたためてきた計画を実証できる研究の機会をいただいた日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(B)に厚く御礼申し上げます。

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 23 件)

1. M. Shinohara, K. Amano, N. Maruno, Y. Yoshida, Y. Matsuda and H. Fujiyama, "Infrared Absorption Spectroscopic Study on Reaction between Self-Assembled Monolayers and Atmospheric-Pressure Plasma," J. Spectroscopy, Vol. 2015, Article ID 417024 (7 pages) (2015.1), 査読有, DOI:10.1155/2015/417024.
2. M. Shinohara, N. Maruno, Y. Yoshida, Y. Taniguchi, K. Ito, Y. Nakano, Y. Matsuda, H. Fujiyama, "Infrared spectroscopic study on reactions of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer with Plasmas," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 54 No. 1 (2015.1) 01AB04-1 (6 pages), 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.54.01AB04
3. M. Shinohara, Y. Taniguchi, Y. Takaki, Y. Matsuda, H. Fujiyama, "Adsorption of hydrocarbon components generated in deuterated benzene plasma studied by in situ real-time infrared absorption spectroscopy," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 53, No.9. p. 096202 (6 pages) (2014.9), 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.53.096202
4. M. Shinohara, T. Kawakami, K. Hara, S. Yagi, Y. Matsuda, H. Fujiyama, "Reactions of Surface Hydrogen on Amorphous Carbon Films with Hydrogen Plasma," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 53 No. 1 (2014.1) 010204 (6 pages), 査読有, DOI: 10.7567/JJAP.53.010204.
5. M. Shinohara, Y. Takaki, Y. Takami, Y. Matsuda, 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. Plasma Science, Vol. 40, No. 10, pp. 2756-2761 (2012.10), 査読有, DOI:10.1109/TPS.2012.2208766

〔学会発表〕(計 140 件)

- 1) M. Shinohara, Y. Taniguchi, K. Ito, N. Maruno, Y. Matsuda, and H. Fujiyama, "Infrared Absorption Spectroscopic Study on Deposition Process Induced by Benzene Plasma Exposure," International Conference on Microelectronics and Plasma Technology 2014, PBAF-TuM-3, Gunsan, Korea (2014.7.8-11).
- 2) S. Yagi, Y. Taniguchi, N. Maruno, M. Shinohara, Y. Matsuda, H. Fujiyama, "Effects of carbon sources on deposition process of amorphous carbon film with plasma enhanced chemical vapor deposition, investigated with infrared spectroscopy: benzene and naphthalene," 8th International conference on reactive plasmas (ICRP-8), 5P-PM-S12-P34, Fukuoka-Japan (2014.2.3-2.6).
- 3) N. Maruno, Y. Yoshida, Y. Taniguchi, S. Yagi, M. Shinohara, Y. Matsuda, H. Fujiyama, "Reactions of Plasma with Self-Assemble Monolayer for plasma-bio application," 8th International conference on reactive plasmas (ICRP-8), 6P-AM-S06-P22, Fukuoka-Japan (2014.2.3-2.6).
- 4) M. Shinohara, S. Yagi, Y. Taniguchi, N. Maruno, Y. Yoshida, Y. Matsuda, H. Fujiyama, "Infrared spectroscopy of reactions induced by plasma," Atomic data Forum, National Institute of Fusion Science, Toki-Gifu, Japan (2013.10.30-11.1). (Invited Talk).
- 5) M. Shinohara, Y. Matsuda, and H. Fujiyama, "Diagnostics for Plasma-Induced Surface Reactions with Infrared Spectroscopy," 5rd International Workshop on Plasma Sciencetech for All Something, Tokyo-Japan (2013.6. 21-22).

〔図書〕(計 4 件)

- 1) 篠原正典, 松田良信, 藤山 寛, 「アモルファス炭素膜の成膜プロセス・表面反応」, 電気学会誌 2015 年 3 月号 Vol. 135, No.3 (2015.3) pp.139-141. (解説記事)
- 2) 篠原正典, 金 載浩, 「プラズマ工学の最新動向 —プラズマプロセスの赤外分光解析, グラフェン研究におけるプラズマプロセス—」, 電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌) Vol. 134 No. 1 (2014) pp. 41-46. (解説記事)

- 3) 篠原正典, 松田良信, 藤山 寛, 「多重内部反射赤外吸収分光法を用いたプラズマが誘起する表面反応の解析～気相プラズマから液中プラズマ～」, 化学工業 vol. 63 No. 12, pp.46-50(pp.942-946), (2012.12). (解説記事)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)
なし
取得状況 (計 0 件)
なし

〔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

松田 良信 (MATSUDA, Yoshinobu)
長崎大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 60199817