

## 炭化水素プラズマによるアモルファス炭素膜の堆積反応 Deposition Reaction of amorphous carbon film during hydrocarbon plasma

篠原正典, 猪原武士, 柳生義人, 大島多美子, 川崎仁晴  
M. Shinohara, T. Ihara, Y. Yagyū, T. Ohshima, H. Kawasaki

佐世保工業高等専門学校  
National Institute of Technology, Sasebo College

炭化水素分子を原料として生成されたプラズマを基板上に照射して、ダイヤモンド、カーボンナノチューブなど様々な構造を持ったカーボン膜が形成されている。我々はこれまで、炭化水素プラズマを用いたアモルファス炭素膜の成膜に注目してきた。アモルファス炭素膜は低温での形成が可能であるものの、高硬度・化学的安定性など様々な有用な性質を付与することができるため、産業応用が進んでいるからである。もっとも、炭化水素プラズマ中で膜を堆積すれば、高硬度・化学的安定性など様々な有用な性質をもつ膜を堆積でわけではなく、膜堆積を制御する必要である。すなわち、膜の堆積条件を最適化することが必要である。一方、膜堆積メカニズムが分かれば、必要な膜質をスマートに堆積することができる。しかしながら、プラズマ中で生成された多くの様々なラジカル・イオンが、膜堆積に寄与するという、非常に複雑なプロセスである。アモルファス状の炭素膜は、必要に応じて、イオンあるいはラジカルで成膜されるからである。

そこで、炭化水素プラズマで生成されたラジカルによるアモルファス炭素膜の成膜プロセスの解明に取り組んできた。これまで、メタン( $\text{CH}_4$ )、アセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )などを用いた膜の堆積過程について、多重内部反射赤外吸収分光法(MIR-IRAS)を用いて、膜中の化学結合状態の変化から調べてきた。メタンは $\text{sp}^3$ の化学結合状態をもった分子であり、メタンプラズマにより生成された $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ が主に膜に吸着することにより成膜が進む。この際には、吸着するためのダングリングボンドを表面水素の引き抜きにより生成している。一方、アセチレンは $\text{sp}$ 結合をもった分子であり、アセチレンプラズマにより形成された $\text{C}_2\text{H}$ が主に膜に吸着し膜の堆積が進む。この際には、水素の引き抜きを必要とせず、膜に吸着した $\text{C}_2\text{H}$ に、気相から供給された

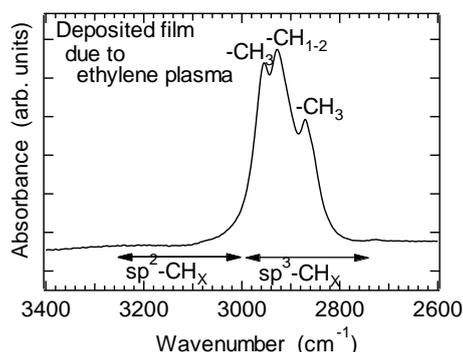


Fig. IR spectrum of deposited film due to ethylene plasma

$\text{C}_2\text{H}$ 中の $\text{C}\equiv\text{C}$ が吸着する付加反応により反応が進むと考えられる。

両者は原料に用いた分子により、プラズマ中で生成されるラジカルが変わる。その結果、成膜に関与するラジカルもかわり、成膜プロセスにも当然違いが生じるというものである。

今回、エチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )で分子を使ってプラズマを生成し、エチレンプラズマによる成膜プロセスについて調べた。エチレンは $\text{sp}^2$ の化学結合状態をもった分子であり、生成される化学種もこれまでの研究報告例では $\text{C}_2\text{H}_3$ が挙げられる。この化学種中の $\text{C}=\text{C}$ を残しながら吸着した場合には、当然ながら、 $\text{sp}^2\text{-CH}_x$ が生成されると予想される。MIR-IRASで膜中の化学結合状態を調べたところ、 $\text{sp}^2\text{-CH}_x$ は計測されなかった。 $\text{sp}^2$ の炭化水素成分とは違い、気相中の $\text{sp}^2\text{-CH}_x$ 成分が吸着する際には、 $\text{sp}^3\text{-CH}_x$ に遷移しやすいことが示唆されている。本発表では、エチレンプラズマの堆積過程の赤外吸収スペクトルの変化を示し、反応過程について議論する予定である。

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(C)(No. 16K04994)の援助のもと行われたものです。ここに感謝いたします。