



極低温合成非晶質カーボン薄膜の化学結合状態評価

北原 広貴¹, 佐藤 哲也¹, 塩澤 佑一朗²¹ 山梨大学, ² 山梨県産業技術センター

キーワード：低温, 電子線誘起堆積, DLC, 放射光 XAFS

1. 背景と研究目的

我々は水素化非晶質カーボン (a-C:H)やフッ素含有非晶質カーボン (a-C:F)を極低温下で成膜し、化学結合状態、光学定数等および NEXAFS 測定から得られた $sp^2 / (sp^2 + sp^3)$ 値との相関から諸物性を明らかにしてきた^{1,2)}。今回、ジフルオロメタン (CH_2F_2)に TMS(テトラメチルシラン、 $Si(CH_3)_4$)を添加し、 $sp^2 / (sp^2 + sp^3)$ 値の Si 濃度依存性について検討した。C-K 吸収端を全電子収量法 (TEY)、全蛍光収量法 (TFY) およびオージェ電子収量法 (AEY)により測定した。

2. 実験

He クライオ冷凍機により 77 K に冷却した Si 基板に CH_2F_2 と TMS の混合ガスを真空蒸着しながら He の直流 (DC) 放電により生起した低速電子と He^* を照射する、“低速電子線誘起堆積法”により、a-C:H を成膜した。化学組成は XPS (NEXSA G2 (FEI))から求めた。

3. 結果および考察

図 1 に C-K 吸収端 NEXAFS スペクトル (TEY、TFY, AEY)を示す。ピークエネルギーの低い順から① $\pi^*(C=C)$ 、② $\pi^*(C-OH)$ 、③ $\sigma^*(C-H)$ 、④ $\pi^*(C=O)$ 、⑤ $\sigma^*(C-C)$ 、⑥ $\sigma^*(C=C)$ 、⑦ $\sigma^*(C\equiv C)$ の 7 本のピークで波形分離して面積積分を行い、試料と基準試料 (HOPG) の $\pi^*(C=C)$ ピーク面積を、対応するエネルギー範囲 (289.0 eV~330.0 eV) におけるスペクトル全体の面積で規格化して比をとり、その比率から sp^2 炭素の割合を算出している。つまり、 $\pi^*(C=C)$ ピーク強度の全体スペクトルに対する相対値を基準試料と比較することで、試料中の sp^2 構造の量を推定している。 π^* 成分値 (at. %)を算出した (表 2)。

Sample 1 の TMS による a-SiC:H 膜の場合 (F1s: 0.5at. %) には sp^2 割合は 9.2%と低く、中程度の F 濃度 (11.9at. %) では sp^2 割合は 48.2%に増加した。しかし、F 濃度がさらに高い領域では、 sp^2 割合は 26.1%、16.9%と低下した。この傾向から、 sp^2 構造割合は F 濃度の増加に伴い一旦増加した後、過剰な F 導入により低下することが示唆された。

表 1 成膜条件、元素組成

	1	2	3	4	5
CH_2F_2 :TMS	0:1	3:1	4:1	9:1	1:0
一次圧(Torr)	30		20		30
t(min)	5		30		120
膜厚(nm)	58.1	55.0	16.0	31.0	145.5
F1s(%)	0.5	11.9	2.5	14.3	27.6
C1s(%)	69.4	54.4	50.5	69.9	65.6
O1s(%)	7.9	18.6	27.9	11.4	6.6
Si2p(%)	22.0	15.1	18.9	4.2	-

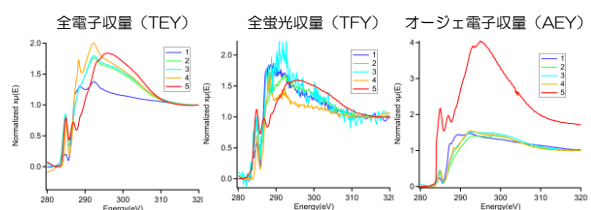


図 1：C-K 吸収端スペクトル (TEY、TFY、AEY)

表 2 π^* 成分値 (%)

TEY	1	2	3	4	5
sp^2 割合(%)	9.2	48.2	56.1	26.1	16.9

参考文献

- 北原広貴, 秋山恒樹, 佐藤哲也, 塩澤佑一朗, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 24p-P02-6 (2024)
第 73 回応用物理学会春季学術講演会 16p-P09-8(2025).
- あいちシンクロトロン成果報告書—実験番号：202306125, 202206107, 202205099