

氏 名	辻 幸 一
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
学 位 論 文 題 目	グロー放電におけるスパッタリングならびに析出 現象の分光化学的測定による研究
指 導 教 官	東北大学教授 広川吉之助
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 広川吉之助 東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 八田 有尹

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

グロー放電プラズマは、様々な材料の表面処理や薄膜作製法として利用されている。これは、グロー放電プラズマの電極表面上で生じる諸現象を利用したものである。そのため、材料開発を推し進めるためには、グロー放電プラズマ-固体表面反応についてより深い理解が必要とされている。また、プラズマ-固体表面反応を制御していくためには基板表面上で生じている反応の進行状況をモニターする必要が生じる。このような観点から発光分光法という手法を用いて実験を行うこととした。

発光分光法は、それほど大がかりな実験装置を必要とせず、また、測定系を全く乱さないという特徴も有する。さらに、発光分光法からは励起状態にある化学種の濃度の情報が得られるが、このような情報は他の分析法からは得ることができない貴重なものである。発光分光法は、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光法に代表されるように、従来から元素分析の簡便な手法として発展してきた。この優れた特徴を有する発光分光法を元素分析のみならず、他の応用分野に広げていくべきである。そこで、本研究ではプラズマ-固体表面反応の機構解明やその制御に発光分光法を適用し、その有効性を示すことを目的とした。

本研究で注目したプラズマ-固体表面反応は、物理スパッタリング、化学スパッタリング、析出現象の3つであった。そこで、これらの諸現象に対して発光分光法、および、他の分析法を併用し

ながら行った結果とその考察を述べることにした。

第2章 グロー放電プラズマ

本章では、グロー放電プラズマ中での諸反応やグロー放電プラズマ-固体表面反応、及び、発光分光法についての基礎を述べている。

第3章 グロー放電発光分光法による深さ方向分析

直流グロー放電プラズマでは、陰極表面で陰極スパッタリングが生じている。これは、プラズマ中で生成したイオンが電場勾配に従い陰極に加速され、陰極表面を衝撃することにより生じている。よって、陰極スパッタリングはイオンガンを用いた物理スパッタリングと基本的に同じである。

グロー放電における陰極スパッタリングの研究を行う際には陰極表面をその場観測する容易な手法がないため、陰極直上のプラズマからの発光を測定することが陰極スパッタリングの研究に非常に有効な手段となってくる。つまり、陰極スパッタリングによって陰極表面からたたき出された原子がプラズマ中で電子衝突などによって励起・発光することが利用できる。今まで研究の対象とされてきた基板としては主に純金属や合金であり、酸化皮膜に注目して陰極スパッタリングの研究を行った報告は少なかった。その理由の1つとして考えられるのは、直流グロー放電では陰極基板が電気伝導性を有することが必要条件となっている点である。

本章では、純金属上の酸化皮膜に対しても放電は充分可能であり、多くの知見が得られることが分かった。特に合金酸化皮膜に対しては、酸化皮膜層の構造についての情報を得ることが可能であることが示された。

Cu-Ni合金上の酸化皮膜の深さ方向分析を行った結果、 I_{Cu}/I_{Ni} の発光強度比が酸化皮膜層において大きく観測された。これは、酸化皮膜層の表面近傍に銅酸化物が偏析していることを示している。また、Fe-Cr合金上の酸化皮膜の深さ方向分析を行った結果、酸化皮膜層の最表面には鉄の酸化物が存在し、酸化皮膜層の内部にクロムの酸化層が形成されていることが分かった。

解決すべき問題点として着目したのは、酸化皮膜層に対するスパッタ速度の変化である。スパッタ速度の変化は、深さ方向分析を行う際重要となってくる問題である。スパッタ速度に影響を与えるパラメーターとしては、従来から放電電流や電圧が取り上げられ、調べられて来ている。本論文では合金組成も1つのパラメーターとして捉え、スパッタ速度との関係を考察した。この結果をもとに放電時間を深さ方向の距離に変換し、より真の depth profile が得られることを示した。

第4章 グロー放電における化学スパッタリング

本章で扱う化学スパッタリングは、従来、核融合炉の炉壁と核融合プラズマとの表面反応として研究されて来た現象であった。近年は、半導体産業を中心とする分野でプラズマエッチングや反応性イオンエッチングという形で化学スパッタリングが利用されているが、化学スパッタリングの基礎的な研究は多くない。

本章では、水素イオンによるシリコンやカーボン基板に対する化学スパッタリングについて発

光分光法を用いて研究を行った。対象としたプラズマは、Ar-H₂、He-H₂の混合ガスを用いたグロー放電プラズマである。その結果、シリコンやカーボン基板に対してのスパッタ速度が水素濃度の増加に伴い急増することが分かった。また、スパッタ速度の増加に伴いスパッタ種の発光強度も増加した。ただし、カーボンを陰極とした場合には水素濃度の増加に伴い発光強度の減少が観測された。これは、化学スパッタリングの過程で生成したCH₄分子がアルゴンの準安定原子をクエンチするためと考えられる。しかし、低い水素濃度下では問題はなかった。

そこで、スパッタ速度と発光強度比との関係を調べたところ、1対1の対応関係が成立することが示された。モニターした発光強度比は、Ar-H₂プラズマにおけるシリコン基板に対しては、 $I(\text{Si I } 288.2\text{nm})/I(\text{Ar I } 750.4\text{nm})$ 、カーボン基板に対しては $I(\text{CH } 431.4\text{nm})/I(\text{Ar I } 750.4\text{nm})$ であった。さらに、He-H₂プラズマではカーボン基板に対して1重項間遷移に基づくヘリウム原子の発光線 He I 501.6nmを対称線として選択し、発光強度比 $I(\text{CH } 431.4\text{nm})/I(\text{He I } 501.6\text{nm})$ をモニターすることにより、スパッタ速度と良好な相関関係が得られることが分かった。このことは、化学スパッタリングを用いた表面処理において、発光測定が表面反応をモニターする手段として有効であることを示している。

また、He-H₂グロー放電プラズマでは水素ガスの導入・排気に伴う発光強度の時間変化を追跡することにより、陰極表面上で生じる化学スパッタリングの機構について考察が可能であることが示された。つまり、CHとC₂分子からの発光強度が最大となる水素分圧に差があり、C₂の方がCHの場合より水素分圧の高い時にその発光強度が最大値を示すことが分かった。これは、化学スパッタリングの最終過程でスパッタされる化学種の種類に水素分圧依存性があるためと考えられた。このように緩和法と発光分光法を併用して化学スパッタリングの機構について考察した例はみられないが、有効な実験方法であると考えられる。

第5章 グロー放電における炭素析出現象

本章では、H₂-CH₄、Ar-CH₄プラズマにおける炭素の析出現象に注目して研究を行った。炭素の析出は、高CH₄濃度、低電力の放電条件下で生じることが分かった。これらのプラズマ中の陰極表面上では炭素の析出のみならず、スパッタリング現象も生じている。特に、シリコン基板上では水素イオンによる化学スパッタリングが生じていることが考察された。Ar-CH₄プラズマでは、CH₄分子から解離生成した水素イオンによる化学スパッタリングが生じていると考えられた。つまり、炭素の析出現象は、スパッタリング現象との競合反応の結果生じることが明らかとされた。

析出した炭素膜はフーリエ変換赤外分光法やラマン分光法を用いて分析を行った。赤外透過吸収測定の結果、H₂-CH₄プラズマから析出した炭素膜中にはプラズマ中に大量に存在する水素原子が取り込まれておりC-Hの結合状態が形成されていることが分かった。また、ラマン分光測定の結果、析出炭素膜はアモルファス状であることが分かった。

析出状況を判断するために、陰極基板をX線光電子分光法を用いて表面分析した。X線光電子分光法で測定されるのは10nmの深さの表面近傍のみであるため、必然的に炭素析出の初期過程に注目して考察を行った。その結果、析出炭素と基板として用いたシリコンやチタンとの界面にSi-C、

Ti-C, の結合層が存在し, この結合層の上に炭素が析出することが分かった。

さらに, CH の発光強度と C 1s XPS スペクトル強度との間には比例関係が成立することが示された。また, 自作のスリットを用いた空間分解分光測定結果から陰極近傍には CH 分子が高濃度に存在することが分かった。このような実験結果から炭素の析出現象に CH 分子が関与していることが考察された。

第 6 章 総 括

本章は本研究で得られた結果の総括である。

プラズマ固体表面反応の研究に発光分光法が適用でき, 多くの知見が得られることが分かった。また, これら諸反応の進行状況のモニターとしても発光分光測定が有効であることが示された。今後, さらに, 発光分光法による研究を進めることによって, プラズマ-固体表面間の諸反応の理解が深まると共に, グロー放電プラズマを用いる材料の実際の表面処理の制御に役立つと考えられる。

審 査 結 果 の 要 旨

グロー放電プラズマは素材の膜形成や固体表面の深さ方向分析におけるスパッタリング手段として、広く使われている。本論文は、これらグロー放電プラズマの分光測定により、固体の深さ方向分析ならびに膜形成過程が迅速、かつ容易に測定できる事を示したもので全編6章よりなる。

第1章は序論であり本研究の背景と目的について述べている。

第2章ではグロー放電プラズマの特性、すなわち放電の維持機構、発光現象、固体表面反応などについて述べている。

第3章ではアルゴンの Grimm・グロー放電発光分光法による固体表面、特に合金の酸化皮膜の深さ方向分析法を研究し、放電時間の深さ方向距離への変換方法を提案している。これは深さ方向の迅速分析に対する重要な知見である。

第4章ではアルゴン-水素混合ガスのグロー放電プラズマによる化学スパッタリングについて述べている。スパッタ対象として炭素、珪素、ならびに2、3の金属をとりあげ、プラズマガスならびにスパッタ元素の原子、分子発光スペクトルの強度変化に対するスパッタ速度の変化、ならびに水素ガス濃度の依存性など基礎データを蓄積し、水素の固体表面における化学スパッタリングの役割を明らかにしている。

第5章では水素-メタンならびにアルゴン-メタン混合ガスのグロー放電における炭素析出現象について述べている。アルゴン、水素、炭素などの原子、分子発光スペクトル線強度の時間変化に対する炭素の析出状態、基板温度の変化、メタンガス分圧の依存性などと共に析出炭素膜の状態変化をX線光電子分光法ならびにフーリエ変換赤外分光法で分析し、グロー放電プラズマの分光測定が膜形成のその場・迅速計測に応用できる事を明らかにしている。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文はグロー放電プラズマを応用した薄膜形成ならびに固体表面スパッタリングの状態がプラズマの分光測定により迅速かつその場計測できることを実験的に明らかにしたものであり、表面計測ならびに金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。