

報告番号 <sup>\*</sup> 甲 第 2063 号

## 主論文の要旨

題名 プラズマによる薄膜形成と  
その応用における  
水素の制御に関する研究

氏名 豊田浩孝

## 主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	豊田浩孝
<p>プラズマを利用して、水素化物などから薄膜を生成する方法（プラズマCVD法）は近年幅広い分野において応用されており、この方法を用いて生成される新材料の研究は目ざましい発展を遂げている。特に水素化アモルファスシリコン膜と硬質カーボン薄膜はそれぞれ機能性および構造的薄膜として代表的なものである。しかしながらこれらの薄膜の生成機構については未だに不明な点が多く、膜質の制御および改善が難しいのが現状である。水素化物を原料とする膜の生成においては、水素原子が重要な役割を果たすものとして考えられ、本研究は水素原子と膜との相互作用について、水素化アモルファスシリコン、水素化アモルファスボロンおよび水素化アモルファスカーボン薄膜を対象として研究を行った成果をまとめたものである。</p> <p>第一章においては、本研究の背景を述べるとともに本研究の目的および意義について述べる。最後に本論文の構成について説明する。</p> <p>第二章においては本研究において用いたプラズマCVD用トロイダル放電の二つの形式、すなわち水素化アモルファスシリコン膜の生成実験において用いた熱陰極放電および、水素化アモルファスボロン膜生成および水素プラズマ壁相互作用の実験において用いた冷陰極放電について、放電の特性について述べた。熱陰極放電の特性については、プラズマの二次元的構造をプローブ測定により調べ</p>				

# 主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 豊田浩孝

るとともに、この放電の構造を理論的に説明する。さらに放電条件(圧力、放電電流)に対するプラズマ条件の変化を調べ、電子密度および電子温度がこれらの条件により制御可能であることを確認した。この結果は第三章において述べる実験の基礎となるものである。また第四章以降の実験において用いる冷陰極放電の特性については、その放電の特性として均一なトロイダルプラズマが生成されていることを述べた。またトロイダルプラズマの電位が真空容器(カソード)に対して極めて高い電位となっており、プラズマ中のイオンがプラズマ電位とほぼ同じエネルギーで真空容器表面に達していることを示した。

第三章では水素化アモルファスシリコン膜の生成過程を調べるために行なった一連の実験について、その結果をまとめた。まず放電条件と膜質の相関を調べる際に重要と思われる気相中のイオンおよび中性粒子の粒子組成について、四重極質量分析器を用いた測定を行なった。その結果粒子組成は放電電流あるいは放電時のシラン圧力により大きく異なり、低い圧力および大きな放電電流において水素イオンあるいは水素分子の増加がみられることが、また圧力の増加にともない  $\text{SiH}_3^+$  が増加することが明らかとなった。この実験結果を説明するため、シランおよび水素の分解あるいは相互の反応を含む反応方程式を立て、これを解くことにより粒子組成の計算

## 主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	豊田浩孝
------	-----	---	----	------

を行なった。その結果は実験と定性的に一致しており、低圧における水素イオンの増加はシランの分解が進んだためであること、また  $\text{SiH}_3^+$  の増加は  $\text{SiH}_2^+$  と  $\text{SiH}_4$  の反応によるものであることが予想された。この結果を踏まえ、放電圧力あるいは基板バイアスを変化させてアモルファスシリコン膜を生成し、膜質の評価を行なった。その結果、低圧において生成された膜はおもにイオンで生成されたものであり、膜中水素量も多いことが明らかとなった。そして粒子組成の測定結果から、この原因を水素イオンあるいは水素原子の存在によるものと予想した。さらに膜中水素量を増加させている原因が水素イオンあるいは水素原子のどちらにあるかを調べるため、水素イオンを磁気的に取り除いた実験を行ない、この結果から水素イオンが膜中水素量を増加させる原因であると結論した。

第四章においては核融合炉壁の in-situ コーティング材料として検討されている、プラズマ CVD 法によってジボランから生成される水素化アモルファスボロン薄膜について、膜質を改善するために行なった実験の成果を述べた。まずコーティング条件として必要とされている低水素含有の膜を得る方法を知るため、成膜時の基板温度の膜中水素量に及ぼす影響を調べた。その結果、常温において生成されたものに対し、基板温度を増加 (300℃) して得られた膜の水素量は極めて少なくなることが明らかとなった。しかしながら実際の核

## 主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	豊田浩孝
<p>融合実験装置への応用を考えると、成膜温度を150℃程度にまで低く抑える必要があることから、つぎに成膜時のジボラン流量・放電電力に対する膜質の依存性を調べた。その結果、放電電力を低く抑えると共にジボランの流量を増すことにより比較的低温においても膜中水素量の低い膜が得られることが明らかとなった。またボロンの特徴の一つである酸素に対する吸着性に対して、オージェ電子分光法による測定を行なうとともに、酸素を微量混合した放電における酸素吸着特性を調べた。これより水素化アモルファスボロン膜が酸素、特に酸素原子に対して極めて活性であり、よくこれを吸着することを確認した。また水素化アモルファスボロン膜だけでなく、硬質の膜が期待されているボロンカーバイド膜についてもメタンガスをジボランに混合することにより成膜を行なった。そして膜中水素量の観点から若干の検討を加えた。</p> <p>第五章においてはこれまで述べてきた膜に共通する問題として、水素プラズマとプラズマCVD法で生成された膜との相互作用について実験的な検討を加えた結果について述べた。膜に対する水素プラズマの及ぼす作用としては、まず第一に膜への水素の取り込みあるいは膜からの水素の脱離（水素リサイクリング）が考えられる。またさらには、水素原子あるいはイオンによる膜の分解も考えられる。そこでまず水素化アモルファスボロン膜を例にとって水素プラ</p>				

## 主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	豊田浩孝
<p>ズマによる膜のエッチングの効果を調べた。膜のエッチングにおいては基板の温度が重要な役割を果たすと共に、エッチング時における水素イオンの存在が重要であることを、静電的に水素イオンを除去したエッチング実験によって明らかとした。次に膜からの水素原子の脱離、あるいは吸収の現象を、簡単なモデルを用いることにより解析的に検討した。そのモデルにおいては膜からの水素の引き抜き、未結合手との水素原子の結合を重水素および軽水素に対して考慮している。一方カーボン膜に対し重水素を用いた放電を行なうことにより、このモデルに対する実験的な検討を行なった。実験結果は理論的な考察と矛盾なく、放出あるいは吸収される水素原子の時間変化は指数関数的になることが明かとなった。さらに理論的考察および実験結果より膜の評価、すなわち膜中の重水素、軽水素、あるいは未結合手密度の推定を行なった。その結果、膜の生成において用いる希釈ガスの種類、希釈度、放電電力、あるいは成膜後のヘリウム放電による膜表面処理により膜質は大きく異なり膜中水素あるいは未結合手密度が変化することが明らかとなった。</p> <p>第六章においては本研究のまとめを行なうとともに、今後の課題について述べた。</p>				