

論文の内容の要旨

論文題目 高エネルギー粒子プロセッシングによる炭素系機能性薄膜の合成と特性改質

氏名 柿内 宏憲

情報・通信、エネルギー、環境など今日の中心的産業分野に関し、種々の機能を持つ薄膜、すなわち機能性薄膜の果たす役割は非常に大きいものがある。物理学・工学の進歩と工業の発展を背景に、薄膜の特徴である自然界には存在し得ないような組成・構造・物性を持つ材料を任意の形で形成することが可能であるという利点を生かすことにより、種々の機能性薄膜が実現し、様々な分野への応用、実用化が可能となった。さらに近年研究が進んでいるナノテクノロジーによる、ナノ構造のより精密な構造制御による高機能性薄膜の合成が可能となれば、この分野の重要性はますます高まると考えられる。

このように様々な構造・特性をもつ機能性薄膜を合成する手法として、現在プラズマスパッタリングやプラズマ CVD などのプラズマプロセッシングや、イオンビーム蒸着・イオンビームスパッタなどのイオンビームを用いた手法などが広く用いられている。また、機能性材料の特性改質手法として、keV~MeV に加速したイオンを、固体や薄膜の表層に打ち込み、その特性を制御する手法であるイオン注入法もよく用いられる。これらの上記の手法に共通する点としては、高いエネルギーを持つイオンや原子などの粒子を用いて非平衡状態をプロセス中に導入することにより、平衡状態下では合成が非常に困難な構造や特性を持つ材料を、比較的容易に合成することが可能であるということが挙げられる。

本研究では、薄膜に対しさらなる機能を付加するための手段として、プロセスの際粒子が持つエネルギーの異なるプラズマプロセッシング(0.1~10eV) とイオン注入法(10~数 100keV)

の二つの手法を同一の機能性材料の特性改質に導入することを試みると共に、その手法を「高エネルギー粒子プロセッシング」と命名した。

高エネルギー粒子プロセッシングによる機能性薄膜合成の対象として、本研究では炭素系薄膜に注目した。マイクロ構造に応じて幅広い特性を持ちうると共に高い安定性を持つ炭素系の機能性薄膜は、高エネルギー粒子プロセッシングによる機能性薄膜合成及び特性改質の対象として適している。

本研究は、高エネルギー粒子プロセッシングにより合成したダイヤモンドライクカーボン薄膜及び非晶質窒化炭素薄膜という二種類の新しい炭素系機能性薄膜の合成と特性改質を試みると共に、特性改質のために必要である薄膜のマイクロ構造とマクロな特性の関連についての知見を得ることを目的とした基礎研究である。以下に各章の内容をまとめる。

第一章においては、機能性薄膜の特徴とその応用例について紹介すると共に、本研究で用いる高エネルギー粒子プロセッシングの手法として、スパッタリング法、プラズマCVD法及びイオン注入法の概要とその特徴について説明を行った。また炭素材料の特徴について紹介し、炭素材料のマイクロ構造により大きく変化するという特徴が、「高エネルギー粒子プロセッシング」の対象として適していることについて説明を行った。

第二章においては、「プラズマプロセッシングによる DLC 薄膜の合成とその特性評価」というサブテーマで、RF マグネトロンスパッタリング装置及び RF プラズマ CVD 装置という二種類のプラズマプロセッシング装置を用いてダイヤモンドライクカーボン薄膜の合成を行った。両手法により合成された DLC 薄膜のマイクロ構造の違いから、水素原子と膜中の炭素原子結合様式の関連について考察を行った。また本研究で合成した DLC 薄膜の電気的特性としては、電気伝導が sp^2 -C に起因していること、伝導形式は p 型であることがわかった。また光学遷移は間接遷移であり、バンドギャップエネルギーは約 0.9eV であると評価できた (Fig.1 参照)。

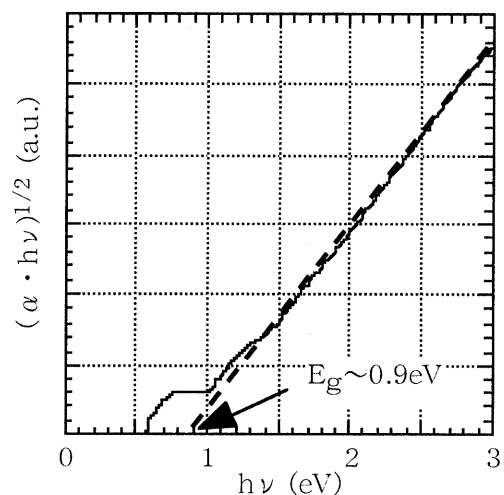


Fig.1 DLC薄膜のの光吸収の入射光エネルギー依存性

第三章においては、「イオン注入法による DLC 薄膜の特性改質とその評価」というサブテーマで、RF マグネトロンスパッタリング装置にて成膜したダイヤモンドライクカーボン薄膜に対し各種イオン注入を行うことにより、Fig.2 に示すとおり、その電気伝導率を最大約 10 桁変化させることができた。この電気伝導率の変化については各種マイクロ構造特性の測定結果から、

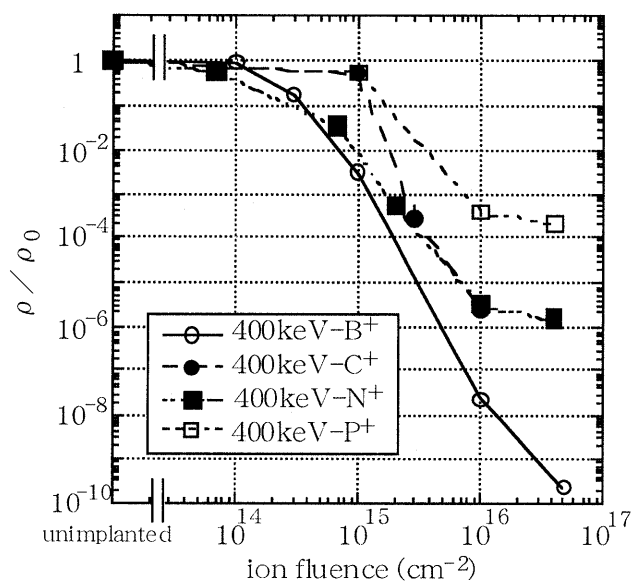


Fig.2 DLC薄膜のシート抵抗におけるイオン注入量依存性

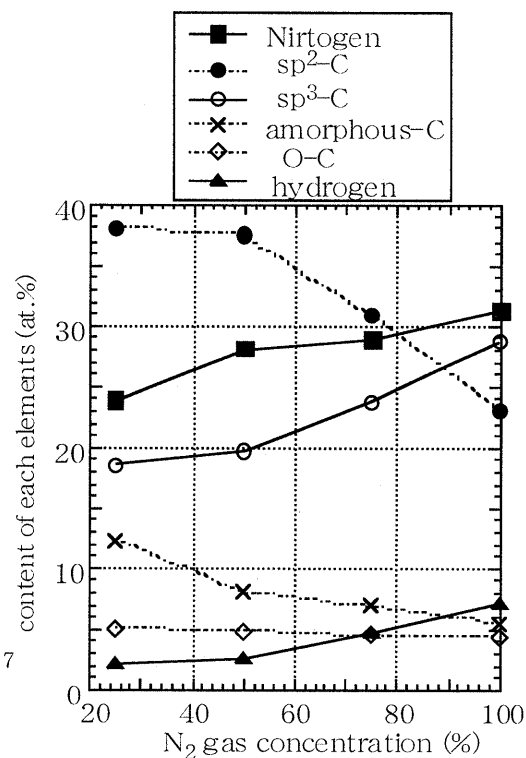


Fig.3 a-C:N薄膜中の構成元素と成膜時の窒素ガス割合の関係

注入イオンからのエネルギー付与によって sp^3 -C からより安定な sp^2 -C への遷移が起こると共に、水素原子濃度減少による DLC 構造の乱れが促進され、その結果パーコレーション現象により伝導パスの形成され、シート抵抗の急激な減少が起こっていると推測した。

第四章においては、「プラズマプロセッシングによる a-C:N 薄膜の合成とその特性評価」というサブテーマで、RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて非晶質窒化炭素薄膜の合成を行い、マイクロ構造やマクロな特性についての評価を行った。薄膜中の構成元素に関して XPS 及び ERDA により評価を行ったところ、Fig.3 に示すように不純物に起因する水素原子が検出されたが、 sp^3 -C との相関性から DLC と同様非晶質膜中での sp^3 -C の安定化に寄与しているものと考えられる。また膜中の窒素原子の割合が増加するに従い、炭素原子の結合様式は sp^3 -C が優勢になることがわかった。この傾向は、 sp^3 -C と窒素原子のみで構成される β - C_3N_4 理論予測と一致する。

原子の結合状態に関しては、FT-IR (Fig.4 参照) 及びラマンスペクトルから、三重結合に起因するピークが観測されたが、この範囲のピークはこれまで考えられてきた $C\equiv N$ 結合のみならず、 $C\equiv C$ に起因するピークも存在することがわかった。

本研究で合成した a-C:N 薄膜の電気的特性としては、電気伝導率が $1.5\sim 150(S/m)$ 、光学遷移は DLC と同様間接遷移であり、光学バンドギャップエネルギーが $0.43\sim 0.60(eV)$ である

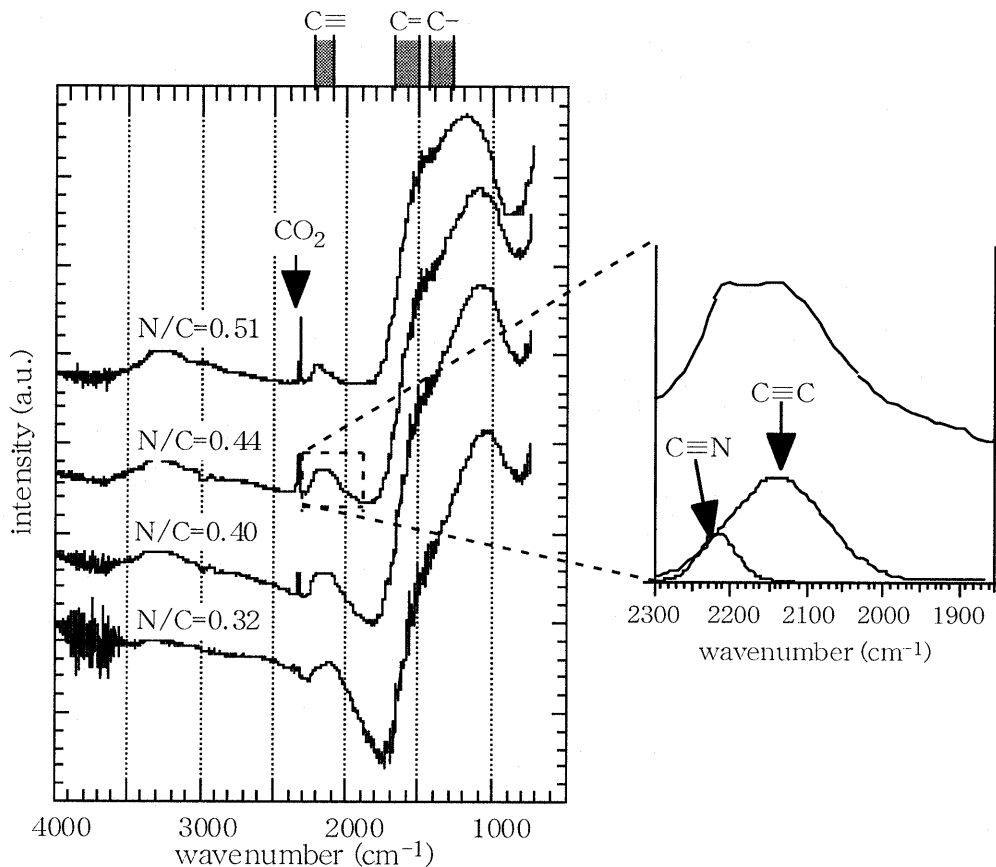


Fig.4 a-C:N薄膜のFT-IRスペクトル

ことと、これらの電気的特性は膜中の構成元素に大きく依存することがわかった。また一部試料では電界電子放出現象が観測された。

第五章においては、「イオン注入法によるa-C:N薄膜の特性改質とその評価」というサブテーマで、RFマグネトロンスパッタリング装置にて成膜した非晶質窒化炭素薄膜に対し各種イオン注入を行い、その特性変化について次のような考察を行った。

薄膜中の構成元素の変化に関しては、XPS及びRBS測定からイオン注入により表層約100nmまでの領域で窒素原子が優先的にはじき飛ばされる選択スパッタリング現象が起きていることがわかった (Fig.5 参照)。イオン注入試料のN/C比変化の測定結果に対し、Sigmundのスパッタリング理論を適用して炭素原子及び窒素原子の表面結合エネルギーを計算したところ、炭素原子が2eV、窒素原子が0.4eVとかなり低い値になることがわかった。特に窒素原子の値は著しく低いが、この炭素原子との結合エネルギーの違いが理論予測されている β -C₃N₄の合成を困難にしている一因であると推測した。

膜中の原子結合状態の変化に関してFT-IR及びラマンスペクトルより評価を行ったところ、C≡Nピークの増加が観測された。この現象はC≡N結合の誘起というよりむしろ、他の結合が注入イオンにより切断される中、最も結合エネルギーの高いC≡Nが安定して残るため、相

対的に強度が大きくなったものと推測した。

イオン注入による a-C:N 薄膜の光学バンドギャップの変化に関しては、注入初期段階では減少したバンドギャップエネルギーがある程度注入した後は増加に転じ、高注入量では未注入時より大きくなることがわかった。この現象に関しては、注入初期段階では注入イオンのエネルギー付与による sp^2 -C への遷移が優勢であるのに対し、後期段階ではグラファイト基底面や三次元的面間接合が注入イオンにより切断されるため、バンドギャップエネルギーが増加するためと推測した。

イオン注入による a-C:N 薄膜の光学的特性の変化に関しては、未注入時に約 2.1 である屈折率 (n) を約 1.8~2.3 まで制御が可能であること、約 0.32 である消衰係数 (k) を最小 0.1 まで改善することが可能となることがわかった。またこの測定結果に基づき、a-C:N イオン注入試料の反射防止膜への適用を提案した。

このように高エネルギー粒子プロセッシングにより合成した炭素系機能性薄膜のマイクロ構造特性とマクロな特性についての関連についてのさまざまな知見を得ることができたと共に、プラズマプロセッシングにより合成した炭素系機能性薄膜に対しイオン注入を行うことにより、より広範囲のマイクロ構造やマクロな特性を持つ薄膜を合成することが可能であることがわかり、「高エネルギー粒子プロセッシング」が機能性薄膜の特性改質に有効な手段であると結論できる。

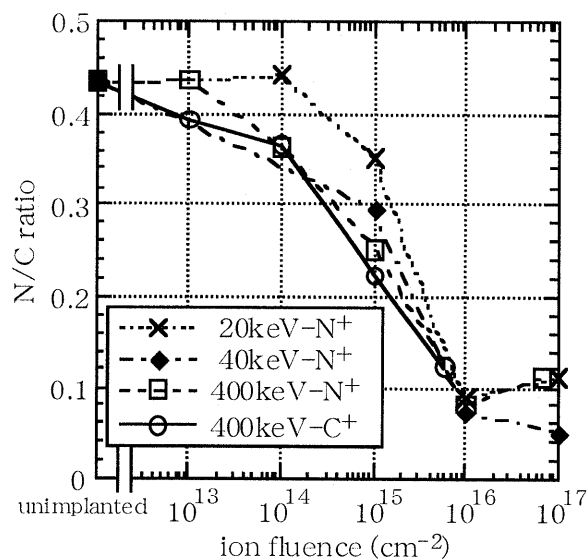


Fig. 5 イオン注入によるa-C:N薄膜のN/C比変化