

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 柿 内 宏 憲

本論文は、新しい構造・特性を持つ炭素系機能性薄膜を合成する手法として新たに「高エネルギー粒子プロセッシング」という概念を導入し、本手法により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の成果をまとめたものであり、全体は6章から構成されている。

第1章は序論であり、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ている。また炭素材料の特徴について紹介し、そ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述べている。

第2章は、「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」と題し、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い、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の結合様式の関連について考察を行った結果について述べている。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、バンドギャップエネルギーは約 0.9eV であることを明らかにしている。

第3章は、「イオン注入法による DLC 薄膜の特性改質とその評価」と題し、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、その電気伝導率を最大約 10 桁変化させることができることを述べている。その理由としては、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ためであると考察している。

第4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」

という題で、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ている。薄膜中の構成元素に関しては、不純物に起因する水素原子が検出され sp^3 -C との相関性から DLC と同様膜中の sp^3 -C の安定化に寄与しているものと推測された。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、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 CN 三重結合のみならず、CC 三重結合に起因するピークも同時に存在することがわかった。また、a-C:N 薄膜の電気的特性としては、電気伝導率が 1.5~150(S/m)、光学バンドギャップエネルギーが 0.43~0.60(eV)であること、これらの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。さらに一部の試料では電界電子放出が観測された。

第5章は、「イオン注入法による a-C:N 薄膜の特性改質とその評価」と題し、RF マグネトロンスパッタリング装置によって合成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考察を行っている。薄膜中の構成元素割合の変化に関しては、イオン注入により表層の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こっていると述べている。膜中の原子結合状態の変化に関しては、CN 三重結合ピークの増加が観測された。この現象は CN 三重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 CN 三重結合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考えている。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考察している。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 である屈折率を約 1.8~2.3 まで制御することが可能であること、約 0.32 である消衰係数を最小 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ている。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果を総括している。

以上を要約すると、本論文は、機能性材料の合成方法として、「高エネルギー粒子プロセス」という概念を新たに提唱し、本手法の一つであるプラズマプロセスによって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をさまざまな観点から検討すると共に、その炭素系機能性薄膜に対しイオン注入を行うことにより、さらに幅広い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を確認し、「高エネルギー粒子プロセス」が機能性薄膜の特性改質に有効であると結論したものであり、システム量子工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。