

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 王 新華 (Wang, Xinhua)

本論文は「High rate Deposition of SiC Coatings by Thermal Plasma PVD (熱プラズマ PVD による SiC 厚膜の高速堆積)」と題し、SiC のナノ構造厚膜形成を SiC 超微粉を原料とした熱プラズマ PVD(TPPVD)法により可能とするための実験を中心とした応用研究をまとめたものである。

SiC は機械特性、熱的・化学的安定性を併せ持つ等の優れた材料特性から、近年注目を集めてきた物質である。これらの特性から SiC は研磨材や切削工具保護コーティング等の硬質材料としての応用や、その高い電子移動度、ワイドバンドギャップを生かした高周波、高出力デバイス、高温動作デバイスとしての応用が期待されている。それゆえ、SiC のコーティングや薄膜堆積プロセスが精力的に研究されてきている。しかし、既存の堆積手法を生産プロセスに転用するには幾多の制約があり、今もってその特性に見合う応用への道が開けていないのが現状である。本研究の目的は、本状況を克服するため、SiC の熱プラズマ PVD 過程の堆積機構を解明し、プロセスの最適化を図り、高品位 SiC のナノ構造厚膜の高速成膜技術を確立し、もって熱電素子への応用展開をはかることである。論文は 6 章から成っている。

第 1 章では、SiC に関する研究の歴史的な経緯とその意義について述べるとともに、多様な SiC 薄膜プロセスをまとめ、現在の研究の流れとの対比で本研究の動機と目的について述べている。

第 2 章は実験装置、実験手法に関する。熱プラズマ PVD 装置の構成、コーティング手法の詳細に始まり、走査電子顕微鏡(SEM)、X 線回折(XRD)、赤外吸収スペクトル(FT-IR)、X 線光電子分光(XPS)、高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)、エネルギー分散 X 線分光法(EDX)、ナノインデンテーション、マイクロビッカース、熱電能、比抵抗測定等の様々な角度からの厚膜評価手法の詳細がまとめられている。

第 3 章はナノ構造 SiC 厚膜の TPPVD 及び膜の機械的性質と熱電特性の実験結果に関する。対象とした堆積プロセスを (1) 大面積均質膜の形成に有利な回転基板を用いた場合、(2) プラズマからの直接加熱により高い基板温度が得られるグラファイト固定基板を用いた場合、(3) トーチ先端にノズルを付けフレーム線速をあげた場合の三通りに分け、比較検討している。(1)での基板温度は 1000K 程度であり、230nm/s 程度の堆積条件により、ミクロ構造としてはアモルファス構造から 3~15nm の結晶粒まで、またマクロ構造としては等軸緻密膜から成長方向に大きな異方性を有する柱状構造までの組織制御が可能であることが示されている。(2)での基板温度は 1800K に達し、条件によっては不均質な表面組織を呈するが、最大で 140nm/s の緻密膜が堆積され、300~400 μ m 程度の厚膜のビッカース硬度は 35GPa と焼結体と同等であることが示されている。(3)では緻密な構造からカリフラワー状の構造を有する特異な構造を有する膜が 330nm/s 程度で得られるとしている。他方、熱電特性の評価には 100 μ m 以上の膜が必要なこと

から(2)のプロセスで堆積された厚膜が使用され、組成とドーパントの効果を検討している。すなわち、ドーパしない厚膜はいずれも n 型伝導を示しパワーファクターは C/Si 比に対して単調に減少すること、プロセスパラメータの最適化によりゼーベック係数は $-480 \mu\text{V/K}$ に達することが示されている。一方、プラズマ中への窒素ガス導入による大幅な N ドーピングにより、パワーファクターが 10^{-4} から $10^{-3}\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ へと飛躍的に増大すること、およびボロンおよび B_4C 粒子によって p 型ドーピングも可能であることが示されている。

第 4 章はプラズマ-基板境界層における SiC クラスターの核生成及び成長についてのシミュレーションに関する。実験条件に対応した、プラズマの温度場、速度場を計算し、プラズマと基板間の境界層における SiC クラスター核生成及び成長についてシミュレーションを行っている。SiC 粉末供給速度が 10mg/min および 20mg/min の場合、平均クラスターサイズはそれぞれ 0.65nm および 0.85nm となり、分子数では 7 および 16 個に対応する。結果として、 10mg/min 以下では堆積種は主に原子、分子であり、 20mg/min 以上ではクラスター堆積に移行する可能性のあることが示されている。

第 5 章では第 3 章と第 4 章の結果を踏まえ、膜成長プロセスモデルが提案されている。すなわち、(1) プラズマにより原子状に分解された化学種の基板直上の境界層における SiC_2 、 Si_2C 、 H_2 、 SiH_x 及び炭化水素化合物 CH_x 、 C_2H_2 の形成と Si_xC_y 、C、Si から構成されるクラスターの発生。(2) SiC 前駆体の堆積と H_2 、炭化水素化合物、 SiH_x の離脱、さらには一部炭化水素化合物による表面反応。(3) コーティングの形成という過程である。本モデルにより、実験で得られた、膜モルホロジー、堆積速度、膜組成とプロセスの相関を半定量的に説明しうることを示されている。

第 6 章は総括であり、本論文全体の成果がまとめられている。

以上を要約すると、本研究は他の気相成長プロセスとは大きく異なる特長を有する熱プラズマ PVD 法による SiC 膜の成長機構を実験と理論の両面から検討し、高品位 SiC 厚膜の高速成膜に関する基礎となる知見を供するとともに、熱電素子としての応用展開を詳細に検討したものである。これらの成果は単に SiC の高速成膜プロセス開発のみにとどまらず、高温における気相プロセス全般に寄与し、マテリアル工学への貢献が大である。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認められる。