

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 梁 士金

本論文は、四面体結合性アモルファスカーボン膜に高エネルギーの電子線や軟 X 線を照射すると  $sp^3$  的結合から  $sp^2$  的結合へと構造変化が起こる現象を明らかにし、その特徴を系統的に調べ、これら現象が電子励起効果によって起こるものであることを実験的に示したものである。

本論文は英文で書かれ、6 章よりなる。

第 1 章は緒言であり、本論文の背景となっているナノスケールの分解能を持った新しい方式のナノリソグラフィ技術のアイデアについて紹介し、その開発にはナノスケールでパターニングされた電子エミッターパネルが必要であること、またその材料としてアモルファスカーボン膜が有望であることが述べられている。さらに、そのような工学的応用の基礎としての本研究の目的が述べられ、論文全体の構成が示されている。

第 2 章では、本研究にあたって必要となる基礎的知識がまとめられている。まず、非金属物質においてしばしば観測される電子励起で誘起される原子移動現象を理解するのに頻繁に用いられる配位座標モデルが説明され、引き続き、電子励起原子移動の機構として本論文に関係する可能性のある 3 つの機構—オージェ崩壊を含む種々のイオン化励起による結合不安定化機構、ヤンテラー・擬ヤンテラー効果、フォノンキック機構—についてやや詳しい解説がなされている。さらに、カーボン物質に特有な現象として、ダイヤモンドやグラファイトの結晶では内殻励起子の生成に伴いカーボン原子が格子位置から大きく変位する現象を示唆する実験と、その機構に関するヤンテラー・擬ヤンテラー効果にもとづく理論が紹介されている。

第 3 章は、電子線照射によって誘起される構造変化現象に関するものである。試料はイオン堆積法によって Si 基板上に堆積した  $sp^3$  成分の非常に多いアモルファスカーボン(tetrahedral amorphous carbon = ta-C)膜で、基板を除去した ta-C 薄膜 (50nm 厚) に透過電子顕微鏡で用いられる 80keV-200keV の電子線を照射すると、マルチウォールカーボンナノチューブ様の  $sp^2$  結合的な秩序構造が発生する。この現象は、電子エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy = EELS)スペクトルの炭素内殻吸収端の微細構造に最初ほとんど存在しなかった  $sp^2$  的結合に由来する  $\pi^*$  ピークの増大として観測され、構造変化量を定量的に評価できる。これに注目し、一般に電子線照射で考えられる 3 つの効果—電子線照射による加熱効果、高エネルギー電子線の衝突によるはじき出し効果、電子励起効果—のいずれが原因であるかを明らかにするため、照射強度依存性を系統的に調べた。構造変化量の時間依存性は照射時間に比例しない特異な S 字型カーブを描くが、これを核生成・成長に関する Johnson-Mehl-Avrami モデルを用いて解析した結果、 $sp^2$  的秩序構造の‘相境界’の進展速度は照射強度に比例すること、 $sp^2$  的‘相’は既存の核から 3 次元的に成長することを明らかにしている。さらに‘相境界’進展速度は熱活性化型の温度依存性を示し、その活性化エネルギーは約 0.03eV と非常に小さいことから、電子線励起によって解離拡散的機構が誘起されたと結論づけている。

第 4 章は、軟 X 線照射によって誘起される構造変化現象に関するものである。試料は電子線照射効果の実験に用いたと同じ ta-C 膜で、これに対し、SPring-8 にある BL27SU において高強度の軟 X 線を照射し、その効果を照射前後の X 線吸収スペクトル(XAS)を比較して調べている。表

面敏感な全電子収量(TEY)検出—XAS スペクトルでは、電子線照射効果と同様の  $sp^2$  的構造の増加を示す変化が認められる。炭素 1 s 内殻吸収端付近の比較的広いフォトンエネルギー範囲で、構造変化の励起スペクトルを測定したところ、照射光のエネルギーに依存しない非共鳴的成分と、ある特定のエネルギーで照射効果が増大する共鳴的成分が存在することが明らかになった。さらにこの共鳴成分の励起スペクトルを詳細に測定した結果、XAS-TEY スペクトルでもバルク敏感な蛍光 X 線(FL)検出—XAS スペクトルでも、ta-C 膜に特有の 288eV に存在する XAS 吸収ピークに近い 289eV の照射光で、構造変化が共鳴的に増大することが分かった。本論文では、288eV の XAS ピークの起源として、炭素内殻励起子の生成と、グラファイト的構造に付随する Interlayer 状態への励起、のふたつの可能性を論じたのち、共鳴励起による電子移動の機構として、結晶と本質的に同じ炭素内殻励起子様状態におけるヤンテラー・擬ヤンテラー効果による原子移動モデルにもとづく議論を展開している。

第 5 章では、電子線照射効果と軟 X 線照射効果の統一的モデルとして、電子励起効果によって直接引き起こされる現象の本質は、いずれの場合もアモルファス中で安定位置にあった炭素原子が隣接する準安定位置に変位するという、一種の Disordering であることが提案されている。実際にグラファイト的秩序構造ができるか否かが、表面に存在する既存核の有無、試料温度、照射強度によって異なるという本研究で明らかにされた諸事実は、準安定状態に移った炭素原子が小さなバリアを熱的に越えてグラファイト様の核まで拡散し安定化するための条件が整っているか否かで決まると考えると、よく説明できることが示されている。

第 6 章は本論文のまとめである。本論文では、 $sp^3$  から  $sp^2$  への構造変化には長距離の熱活性化拡散が関与するとの結論から、最終的に落ち着く構造は熱力学的に安定なグラファイト的構造であり、出発状態として ta-C 膜を用いればナノサイズで電子放出特性に大きな差がある電子エミッターパネルを実現できる見通しが得られたとしている。

以上を要するに、本研究は、 $sp^3$  的結合性の強いアモルファスカーボンに透過電子顕微鏡の電子線を照射すると起こるグラファイト様秩序構造の発生は、電子線による加熱効果でもはじき出し効果でもなく、電子励起効果によるものであることを示すために、原理上はじき出しの起こらない軟 X 線照射でも同様の現象が起こることを初めて系統的な実験により明らかにしたものである。これらの業績は、学術的な意義のみでなく、新しい超微細加工技術の開発に寄与するものと評価できる。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。