

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 宮井 清一

本論文は、「非晶質炭素系薄膜のミクロ構造と熱特性及び機械特性」と題し、7章から構成されている。非晶質炭素系薄膜は高硬度、低摩擦係数、化学的安定性などの特徴を持ち、成膜方法や原料の選択により様々な特性を持った膜が、ハードディスク、治工具、生体材料の保護膜などに広く応用されている。トライボロジー的応用においては、機械的特性だけでなく、摩擦熱を効率的に系外へ逃がし、膜の熱的な変化を防止するために、高熱伝導率の膜が必要である。機械的な特性評価にはこれまで多くの研究報告があるが、熱的特性については、測定の困難さなどにより研究報告はそれほど多くない。熱伝導率の密度依存性を論じた報告があるが、密度だけではミクロ構造の違いが明確ではない。このような状況に鑑み、本論文は、成膜条件が膜のミクロ構造に及ぼす影響とナノインデンテーション法による硬度、及び $\omega$ 法による熱伝導率に及ぼす影響を論じ、高硬度、高熱伝導率の膜を得るための諸条件を明らかにするとともに、ミクロ構造による考察をトライボロジー的特性にも応用することを目的としたもので、全7章から構成されている。

第1章では、序論として、非晶質炭素系薄膜の概要とこれまでの研究報告例を比較検討し、本研究の目的と研究手法について述べている。

第2章では、炭素のみから構成されるテトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C) 膜について、Si基板とWC/Co基板上に成膜した場合の、ラマン分光法による $I_D/I_G$ 、ラザフォード後方散乱/弾性散乱検出分析法 (RBS/ERDA) による密度、及びX線分光分析法 (XPS) による $sp^3/sp^2$ などのミクロ構造パラメータの成膜条件依存性について議論し、ta-C膜のミクロ構造モデルとして、Random Covalent Network (RCN) モデルに比べて、 $I_D/I_G$ から求めたクラスターサイズ $L_c$ の $sp^2$ 結合のクラスターが $sp^3$ 結合のマトリックス中に包摂されているとするクラスターモデル構造の方が、XPSから求めた $sp^3/sp^2$ の $sp^2$ 分率依存性を考察するのに適していることを明らかにしている。さらに、WC/Co基板上のta-C膜の方がSi基板上のta-C膜に比べて $L_c$ が小さく、マトリックス部分の体積分率が大きいこと、 $sp^3/sp^2$ が大きく、密度が高くなることを示している。また、このWC/Co基板上のta-C膜の方が硬度、熱伝導率の最大値がそれぞれ、44.5GPa及び2.9W/mKとSi基板上の最大値31GPa及び1.7W/mKより高い値が得られるのは、上述したミクロ構造の違いによることを明らかにしている。

第3章では、メタン及びアセチレンを原料として、Si基板上に成膜した非晶質炭素 (a-C:H) 膜について、いずれも自己バイアス電圧が-500~-700V付近で $I_D/I_G$ が最小となり、 $L_c$ が最小となることを示している。また、メタン原料では $sp^3/sp^2$ と密度が $I_D/I_G$ と共に減少するが、アセチレン原料では $sp^3/sp^2$ と密度が $I_D/I_G$ と共に増加することがRCNモデルでは説明できず、クラスターモデルによる解釈が適切であることを示している。このミクロ

構造の違いにより、メタン原料の硬度と熱伝導率の最大値はそれぞれ19.2GPa及び1.4W/mKであるのに対して、アセチレン原料ではそれぞれ24.2GPa及び2.1W/mKが得られている。

第4章ではアセチレンと窒素を原料とする非晶質窒化炭素膜 (a-CN:H) について、アセチレン：窒素=3：1においては、硬度、熱伝導率はいずれも自己バイアス電圧が-500~-700Vで最大値を示し、これは炭素と窒素の比 $N/C$ が0.02から0.05に増加し、密度も増加するため、硬度、熱伝導率が増加、最大値をとり、アセチレンのみの場合よりいずれも低くなることを示している。RFパワー500Wにおいて原料ガスの窒素濃度を増加させると、 $N/C$ の増加に伴い密度が減少し、 $I_D/I_G$  ( $L_a$ )が増加し、硬度、熱伝導率は $N/C$ が0.03~0.21まで増加すると共に減少し、それぞれ14~15GPa、1W/mK付近で飽和することを示し、これは $L_a$ の増加によりマトリックス部分が減少し、 $sp^3/sp^2$ が減少することに起因することを示し、窒素が含まれた場合でもクラスターモデルが適用可能であることを示している。

第5章では、第2章から第4章までの結果より、非晶質炭素膜の硬度、熱伝導率は $I_D/I_G$ 依存性すなわち $L_a$ 依存性があり、ta-C膜はa-C:H膜及びa-CN:H膜と同程度の $L_a$ でも硬度、熱伝導率は高く、これはマトリックス中の $sp^3$ 結合が多く、密度が高いことによることを明らかにしている。また、硬度、熱伝導率いずれも $L_a$ の2次式で実験式が得られ、 $L_a=0$ まで外挿できることを示している。

第6章ではボールオンディスク法による摩擦磨耗試験において、試験したいずれの膜もボールと膜との接点における温度上昇は熱変性温度以下で、熱変性は起こらず、摺動による圧力により、 $L_a$ が変化し、ta-C膜では摺動後密度が増加し、a-C:H膜及びa-CN:H膜では密度が減少することを明らかにし、このような場合においてもクラスターモデルが適用できることを示している。

第7章では本研究により得られた結論をまとめている。

以上を要約すると、本論文は、原料や基板、成膜条件を変えた場合の非晶質炭素膜のミクロ構造の検討のためには、パラメータとして、密度だけでは十分でなく、 $L_a$ や $sp^3/sp^2$ が重要であることを明らかにし、WC/Co基板上のta-C膜は $L_a$ が小、 $sp^3/sp^2$ が大、密度が大であるため、高硬度、高熱伝導率であり、摺動後、より $L_a$ が小さくなり密度の高い耐久性の高い膜に変化することを示すとともに、 $L_a$ や $sp^3/sp^2$ をパラメータとしたクラスターモデルが機械的特性、熱的特性およびトライボロジ的特性の考察に有用であることを明らかにしたものであり、システム量子工学に寄与するところが小さくない。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。