

論文要旨

論文題目

a-C:H薄膜における結合水素量の制御とその物性に関する研究

Study on control of bonding hydrogen concentration and properties of a-C:H film

本論文では、高周波(RF)スパッタリング法を用いて様々な成膜条件の下で作製した水素化アモルファス炭素(a-C:H)薄膜に対して結合水素濃度およびその他の膜構造や物性を評価した。そして、成膜条件と結合水素濃度の関係および結合水素濃度とその物性に関する研究成果をまとめた。また、膜構造の評価に際して、ラマンスペクトルを用いて膜中の $(CH)_x$ 鎖状構造を評価する手法を提案した。さらに、RFスパッタリング法により極微量の水素ガスを用いることによって、還元性雰囲気反応する化合物半導体基板等へ適応可能な低損傷成膜プロセスを提案した。

現在 a-C:H 薄膜は、主に硬質で表面平滑性に優れた保護膜として利用されている。しかし、生体親和性など他にも優れた特長を持っており、それらの特長を利用した応用が今後期待されている。a-C:H 薄膜の応用を広げる上で、硬質膜に比べて研究報告の少ない軟質な a-C:H 薄膜まで含めた系統的な膜構造および物性の評価は重要である。そこで本研究では、a-C:H 薄膜の構造および物性を決める一つの要因となる結合水素量の制御を行い、そして結合水素量と物性の関係を系統的に調べた。

水素ガス流量比 R_H をパラメータとして、様々な成膜条件下で a-C:H 薄膜を作製し、その結合水素量やその他の膜構造および物性の評価を行った。その結果、作製される a-C:H 薄膜の結合水素濃度は $R_H \leq 1\%$ の範囲でピークをとることから、極微量の水素導入と水素を多く導入して作製した場合で同程度の結合水素濃度を持った a-C:H 薄膜を作製できることが分かった。さらに、a-C:H 薄膜の膜構造や物性は、成膜条件によらず、結合水素濃度と一定の関係にあることが分かった。これらのことから、 $R_H \leq 1\%$ の範囲における成膜を行うことで水素プラズマの影響を極力抑えつつ、所望の物性を持った a-C:H 薄膜を作製できることを示した。

さらに本研究では、ラマンスペクトルによる a-C:H 薄膜中の $(CH)_x$ 鎖状構造の評価法を提案した。結合水素濃度の高い a-C:H 薄膜の可視ラマン分光測定ではバックグラウンド成分が大きく現れ、一般に行われる D ピークおよび G ピークを用いた評価は行うことができない。そのため、結合水素濃度の高い a-C:H 薄膜に対してラマンスペクトルを用いた構造評価はこれまでほとんど行われてこなかった。しかし、本研究では、結合水素濃度の高い a-C:H 薄膜で強く現れるトランスポリアセチレンのピークに注目し、それを用いて評価する方法を提案している。この手法を用いて、a-C:H 薄膜が結合水素濃度の増加とともにポリマー状の膜になっていくことおよび $(CH)_x$ 鎖状構造の長さの評価法について論じた。

氏名 大城 竹彦

(様式第5-2)

平成19年 2月19日

琉球大学大学院
理工学研究科長 殿

論文審査委員

主査 氏名	渡久地 實	印
副査 氏名	前 濱 剛廣	印
副査 氏名	米 須 章	印
副査 氏名	比 嘉 晃	印

学位（博士）論文審査及び最終試験の終了報告書

学位（博士）の申請に対し、学位論文の審査及び最終試験を終了したので、下記のとおり報告します。

記

申請者	生産エネルギー工学専攻 大城 竹彦 学籍番号 [REDACTED]	
指導教員	渡久地 實	
成績評価	学位論文 合格	最終試験 合格
論文題目	a-C:H薄膜における結合水素量の制御とその物性に関する研究	
審査要旨（2000字以内）		
本論文は、水素化アモルファス炭素（a-C:H）薄膜の組成およびその結合状態と物性に関する知見を述べている。 a-C:H薄膜は、高周波マグネトロンスパッタリング法によって、水素とヘリウムガスを用いて作製された。薄膜は、主に周波数(13.56MHz, 60MHz)、水素ガス流量比および全ガス圧をパラメータとして作製された。薄膜作製時の発光強度の分析から、周波数60MHzの方が13.56MHzに比較して、気相中のラジカルが多くなり、水素によるグラファイトターゲットへの化学スパッターが顕		

(次頁へ続く)

著になり膜成長速度が高くなることを示した。

a-C:H薄膜中の結合水素濃度と膜密度、硬度および光学ギャップとの関係を定量的に測定し、膜組成とその物性の関係を示している。これらの知見によって、高周波スパッタリング法で作製されたa-C:H薄膜においては結合水素量によってその物性を決定できることを示した。

a-C:H薄膜を作製する際に膜中の炭素結合同士のストレスを緩和するために炭素のダングリングボンドに対する水素によるその終端が不可欠である。そのため薄膜作製中に水素のラジカルを必要とするが、膜を付着させる基板が水素に敏感な還元性の材料（例：CdTe等の化合物半導体）においては極力水素量を減らすことが求められる。本研究において初めて定量的に極微量水素雰囲気下でのa-C:H薄膜の作製の詳細な検討がなされた。

本論文においてa-C:H薄膜はスパッタリング法によってきわめて硬いものから軟質膜まで作製可能であることが示されている。近年、その軟質膜については生体適合材料としての応用上注目されていることから、本論文において、軟質膜中の構造やその物性評価についてラマン分光スペクトルによる手法が初めて提案されたことは意義あることである。膜中に含まれるトランスポリアセチレンの鎖状構造の連鎖長を基準にした評価方法が提案され、これからのこの分野での評価指針を示した。

a-C:H薄膜の結合水素濃度と膜構造について、本研究グループが集積した過去のデータを整理補強することによって詳細な検討を加えている。特に、IRスペクトルやESRスペクトルの詳細な分析による薄膜の構造解析がなされている。膜中での全結合水素量が増加すると共に sp^3C-H_n 結合様式が増加することを示した。さらに、全結合水素量が増加すると共に、 sp^3C-H は減少し、 sp^3C-H_2 の量は変化せず、 sp^3C-H_3 が増大することを示した。結合水素量が増加すると共に薄膜はよりポリマーライクな結合（鎖状構造等）が増加することがラマン分光の結果から示された。ESRスペクトルから膜中のスピン密度いわゆる不対電子密度を算出し、膜中の結合水素量との関係について考察している。

最後に、a-C:H薄膜の結合水素濃度とその物性について系統的なまとめを述べている。

ラマン分析によって評価基準となる薄膜の $I(D)/I(G)$ と硬度に関する詳細な考察がなされ、新しい知見を述べている。さらに、トランスポリアセチレンの鎖状構造の長さや膜の硬度との関係について新しい知見を述べている。

a-C:H薄膜の光学ギャップと $I(D)/I(G)$ 、不対電子密度との関係について考察を加え、特に、膜中の不対電子は π 電子によるものであり、その欠陥準位はフェルミ準位近傍に形成されることから低エネルギーの光も吸収するギャップの低い膜となることを示している。

a-C:H薄膜に関する上記の成果は博士論文の内容として十分な成果であり、論文審査の結果合格とする。公聴会における種々の質疑についても博士としての十分な答弁がなされたことにより最終試験も合格とする。