

報告番号	甲 第 11508 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目

Study on structural control of hydrogenated amorphous carbon films
using plasma-enhanced chemical vapor deposition
(プラズマ化学気相堆積法における水素化アモルファスカーボン
膜の構造制御に関する研究)

氏 名 賈 凌雲

論 文 内 容 の 要 旨

アモルファスカーボンは、幅広い物理と化学的な特性を示し、科学研究と工業実用両方にも意味があり、注目されている。アモルファスカーボンは、グラファイト構造とダイヤモンド構造及び水素が混在した構造をもつ。その三つの基本元素 (sp^2 -C, sp^3 -C, H) の組成比率により、導電性とか硬さなどの物性が幅広く変化することがあげられる。例えば、より結晶している膜は、ダイヤモンドライクカーボン膜と呼ばれ、サファイアより硬くかつ光透過性がよいから、保護コーティングとしてよく利用されている。一方、アモルファスカーボンはエネルギーバンドギャップが 0 eV から 5.5 eV の間で幅広く変化できる特性を持つのに、電子半導体デバイス材料として、なかなかうまく利用できなかった。例えば、現在までにアモルファスカーボンだけを接合した太陽電池で光起電力が発現した報告はない。その問題を解決するために、世界中の研究者がプラズマ物理とか材料化学などの視点から、大量な基礎研究を行い、色々な成果を出した。その中に、アモルファスカーボン膜の成膜原理に関する研究が多いである。プラズマ中の原料ガス解離、ラジカル種の生成についてがよく調べられている。また、ラジカル種 (C_2 , CH_3 など) と膜構造の関係についても報告がある。よく知られているのは、イオン衝突が膜構造及び膜質に大きな影響が寄与しているのである。しかしながら、単純にイオン衝突過程の調整により、膜質をうまく制御できていない、特に半導体電子構造の制御はまだ難しいである。だから、唯 sp^2 -C, sp^3 -C, H の比率の制御で、アモルファスカーボン膜の電子構造をうまく制御できないと思う。それ以外のパラメーターを探さなければ行けない。我々の着目点はプラズマ中のラジカルである。今まで、ラジカルと膜構造の関係に関する研究がすこし報告されたが、プラズマ中の解離現象の把握から、膜の結合構造の形成メカニズムや電子構造までを全面的な議論は、

必要だと思う。本研究は原料ガスの総流量を変化させ、それに対し、プラズマ中のラジカルの変化が膜の結晶構造、結合構成、電子構造などへの影響についてを総合的に調べた。

以下に本論文の各章の概要を示す。

第1章 序論

本章では、まず sp^2 -C と sp^3 -C 構造が混在しているアモルファスカーボンの構造と特性を簡単に説明した。その前に、 sp^2 -C と sp^3 -C 構造をはっきりイメージするために、100% sp^2 -C を持つグラファイトと 100% sp^3 -C をもつダイヤモンドについて、記述した。次は、膜の製法と今まで出した成膜メカニズムについてをまとめた。そして、それらを踏まえた上で、本論文の目的と概要を述べた。

第2章 実験装置と CNWs の評価手法

本章では、まず本研究で使用したプラズマプロセス装置について述べた。 a -C:H 膜はラジカル注入型プラズマ化学気相堆積 (RI-PECVD) 装置を用いた作製した。また、製膜プロセスの詳しい手順と注意点などの情報を記述した。次は、作った膜の評価手法についてを述べた。段差系、ラマン分光法、FT-IR、分光光度計といった分析手法を使う時の測定条件、注意点、データの取り方などを詳しく説明した。

第3章 膜堆積プロセス特性

本章では、第4、5章に膜質を表す前に、先にプロセス中のプラズマ条件、膜の成長過程と膜の general 性質を交代するつもりで、どういうプラズマでどういう成長過程で、どういう膜が作ったのを記述した。まず、プラズマ条件ですが、OES を使い、Emission lines of H α (Balmer, 656.2 nm), H β (Balmer, 486.1 nm), C2 (Swan band, 516 nm), and CH ($A2\Delta \rightarrow X2\Pi$, 431.4 nm) に由来するピークを確認した。また、Actinometry 法で、各ラジカル相対密度 $[CH]/[Ar]$, $[H]/[Ar]$ and $[C2]/[Ar]$ が滞在時間の減少に対して、変化傾向についてを議論した。その結果、短い滞在時間では、 $[CH]/[Ar]$ は明らかに増えて行ったが、 $[H]/[Ar]$ and $[C2]/[Ar]$ が大きな変化なかった。その結果から、メタンガスの解離が弱くなって行ったかと推測した。次は、膜の堆積速度を示した。結果として、滞在時間が 18 ms から 6 ms まで下がった時、堆積速度が増えて行った。その後、逆に減って行った。分析として、前半が流量(原料供給量)が増えて行ったから、膜の成長速度が速くなったと思い、後半は滞在時間が短いので、原料ガスメタンの解離が弱くなり、プラズマ中の dominant ラジカルが変わる可能性が高い、それと共に、膜の成長速度が遅くなったかと思う。OES と成長速度の結果は、両方とも滞在時間の変化により、プラズマ中のラジカルが変わったのを証明した。最後に nano-indenter から取った膜の硬さですが、大体 12-18 GPa くらいである。PECVD 法で作った a -C:H として、rare な硬い膜だと思う。

第4章 滞在時間が膜質への影響

本章では、滞在時間の変化に伴い、膜の optical bandgap, 導電率、crystallographic properties, H 含有量などの性質を評価した。その結果、滞在時間の減少に伴い、optical bandgap が 0.6 eV から 0.9 eV まで増えた。それと共に、導電率も減った。しかし、FT-IR

と SIMS 両方のデータでも、水素含有量大きな変化が見えなかった。一方、ラマンの結果として、ID/IG の減少と G バンドの FWHM の増加から見ると、膜中のグラファイト成分が下がり、disorder になって行ったかと思う。だから、滞在時間の減少により、膜の電子構造と電気特性の変化が、本質的に、膜の結晶構造と関係あると推測した。

第 5 章 滞在時間が膜の結合構造への影響

本章では第 4 章に最後の結論を確認するために、EELS と NEXAFS で膜の結合構造を詳しく分析した。その結果、滞在時間の減少に伴い、EELS から取った π^* の比率は減って行った。一方、NEXAFS から取った $\text{sp}^2\text{-C}$ の比率は 6ms まで、52% から 46% まで減って行ったが、その後滞在時間がもっと短い時、 $\text{sp}^2\text{-C}$ の比率は逆に 46% から 70% に上がって行った。また、ピーク $\pi^*\text{-C-C}$ の FWHM が太くなって行った。分析として、前半は滞在時間の減少により、メタンの解離が弱くなり、 C_2 が減少したから、 $\text{sp}^2\text{-C}$ の比率が下がったかと思う。後半は、メタンの解離が続いて弱くなって行ったが、 CH_3 などのラジカルが多くなり、表面の H を吸収し、表面に $\text{sp}^2\text{-C}$ に形成したかと考えている。また、太くなった $\pi^*\text{-C-C}$ の FWHM から見ると、膜の fluctuation が増えたと考える。

第 6 章 結論

本章では、本論文を総括し、今後の課題と展望について述べた。本論文では、PECVD で rare な、より硬い a-C:H 膜が出来た。また、滞在時間を変化させ、ラジアルの変化と膜質の変化が定性的に関係あると分析した。しかし、滞在時間の減少に伴い、プラズマ中の解離反応が複雑である。それをもって解明するため、今後のプランとして、1) OES 以外の手法でラジカルを評価した方がいい。2) 今回発現した滞在時間とイオンエネルギー、doping などの他のパラメーターを総合利用し、幅広い範囲に変化できる膜を作り、色々な領域への応用に繋ぐつもりである。