

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14059 号
------	---------------

氏 名 BAE Hansin

論文題目

Study on high-speed plasma-enhanced chemical vapor deposition of conductive carbon by microwave power
(マイクロ波電力を用いたプラズマ気相成長法による導電性炭素膜の高速堆積に関する研究)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	豊田 浩孝
委員	名古屋大学	低温プラズマ科学研究センター	教授	堀 勝
委員	名古屋大学	低温プラズマ科学研究センター	特任教授	関根 誠
委員	岐阜大学	機械工学科	教授	上坂 裕之

論文審査の結果の要旨

Bae Hansin君提出の論文「Study on high-speed plasma-enhanced chemical vapor deposition of conductive carbon by microwave power」は、電気伝導性を保ちつつ高い耐腐食性を持つ導電性炭素膜に着目し、マイクロ波プラズマを用いた新たな気相成長法によって実用化に向けての課題であった大面積均一かつ高速な製膜を実証したものである。各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、本研究の背景および目的について述べている。製膜手法によってさまざまな性質を示す炭素膜の特性とその製膜手法を概観するとともに、その多岐にわたる応用分野を示している。また、炭素膜のひとつである導電性炭素膜について、その製膜手法を述べるとともに従来手法における低製膜速度(~ 1 nm/s)が大きな課題であることを指摘している。そのうえで導電性炭素膜の均一高速製膜を本研究の目的と設定するとともに、(1)高密度プラズマ源であるマイクロ波プラズマを採用、(2)2kVまでの負バイアスパルス高電圧を製膜表面に印加、(3)高速製膜を実現するため材料ガスとしてベンゼンを採用、することを課題の解決手法とすることについて述べている。

第2章では、本研究において用いたマイクロ波プラズマ源である表面波プラズマ(Surface-Wave excited Plasma: SWP)源および電子サイクロトロン共鳴(Electron Cyclotron Resonance: ECR)プラズマ生成法について述べている。両手法におけるプラズマへの電磁エネルギー吸収の原理を示すとともに、双方のプラズマともに高いプラズマ密度が得られることを述べている。さらに本研究において重要な役割を果たしている磁気ミラー効果についても解説している。また、プラズマ評価手法として用いたラングミュアプローブ法によるプラズマ電位、浮遊電位、プラズマ密度および電子温度評価法を述べるとともに、プラズマの時分解測定法についても解説している。また、得られた炭素膜の評価手法として、電気伝導性評価に用いた四端子法、膜構造評価に用いたラマン分光法、X線光電子分光法、走査型透過電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光法、赤外吸収分光法について、それぞれその原理と評価方法を述べている。

第3章では、表面波プラズマ装置を用いた導電性炭素膜堆積に関する結果について述べている。自ら立ち上げた表面波プラズマ装置の基礎特性としてプラズマ密度の空間分布を評価し、最大で 8×10^{17} m⁻³の高密度なプラズマが誘電体面にそって均一に生成されていることを示すとともに、負バイアス印加したステージ上に炭素膜が均一かつ高速に堆積されることを確認している。また、負バイアス電圧の増加とともに炭素膜の電気伝導性が変化し、1.5kV以上において膜の電気伝導性が急増し高い電気伝導性を示すとともに、その際の堆積速度が6 nm/sと従来手法よりも高い製膜速度が得られていることを明らかにしている。さらに電気伝導性が空間的にも均一であることも実証するとともに、膜堆積位置やベンゼン流量比が膜質に大きな影響を及ぼすことも指摘している。このような電気伝導性発現の原因を調査するため、さまざまな観点からの膜評価を進め、赤外吸収分光法から高バイアス電圧印加時における膜中水素の減少を、ラマン散乱分光法から高バイアス電圧印加による炭素膜構造のsp³からsp²構造への変化を確認している。さらに電子エネルギー損失分光法により、数nmの微細なsp²構造が膜中に多数存在していることが確認され、これらの結果より、バイアス印加時に得られた炭素膜は、大きな結晶サイズを持つグラファイトではなく、小さなグラファイト構造の集合体としての炭素膜の形成が電気伝導性をもたらしていることを明らかにしている。

第4章では、イオン衝撃が電気伝導性に重要な役割を果たしている点に着目し、高密度プラズマである電子サイクロトロン共鳴プラズマを立ち上げるとともに、これを用いた導電性炭素膜形成に関する結果について述べている。まず実験に用いた装置を説明するとともに、高透磁率と低透磁率の2種のステージ材質を用いることにより製膜位置近傍における磁場構造を変えることができることについて、シミュレーション結果をもとに示している。これは、後に述べるバイアス電圧印加時におけるプラズマ密度の変化において重要な役割を果たしている。つぎに本プラズマ装置においてステージバイアス電圧印加実験を行ったところ、低透磁率ステージにおいてバイアス電圧印加によるステージ電流の急激な増加を確認するとともに、時分解ラングミュアプローブ測定および時分解発光分光測定によりステージ電流の増加がプラズマ密度の増加によるものであることを明らかにしている。この原因を調査するため、ステージ表面から放出される高エネルギー二次電子によるプラズマ生成を考慮したパワーバランスモデルを構築しプラズマ密度増加の時定数を実験結果と比較したところ、モデルの妥当性が示されている。さらにこのような高エネルギー二次電子のプラズマ生成への寄与において、ステージ表面近傍の磁場構造が電子の磁気モーメントに大きく影響を与え、高磁場側における磁気ミラー効果をともなって高エネルギー電子の閉じ込めと電離効率の向上に重要な役割を果たしていることを明らかにしている。さらに、本装置によって得られた炭素膜を評価したところ、表面波プラズマにおける場合よりも低いバイアス電圧(~ 1 kV)において炭素膜の電気伝導性が発現することを明らかにしている。以上の結果より、バイアス電圧印加によるプラズマ密度および製膜表面へのイオンフラックスの増加は炭素膜の導電性向上に重要な役割を果たしていることを明らかにしている。

第5章では、本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では高密度プラズマであるマイクロ波プラズマと高バイアス電圧印加、さらにベンゼンを用いることにより高い電気伝導性を持つ導電性炭素膜を高速均一に堆積できることを実証するとともに、ステージバイアス電源の電力を利用したプラズマの高密度化により導電性炭素膜を効率的に生成できることを明らかにしている。これらの結果は導電性炭素膜の工業応用において重要な知見であり、工学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文の提出者であるBae Hansin君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。