

# 論文内容の要旨

## 【本研究の背景と目的】

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon: DLC) は、高硬度や低摩擦係数といった優れた特性を有し、磁気ヘッドやエンジンバルブなどへのハードコーティング材料として産業的に広く用いられている。また近年では、その生体適合性の高さが注目され、バイオマテリアルとして医療機器へのコーティングなども試みられている。DLC 成膜における課題の多くは、成膜対象となる基材と DLC との密着性にあり、密着性における問題の理解と解決には、基材と DLC とのナノ界面における評価技術が重要となる。

柱状や円錐状のナノ構造体は、物理的・電氣的・光学的に基材特性を変化させることが知られている。ナノ構造体形成方法の中でも、プラズマプロセスは、ナノ構造体をナノスケール間隔で大面積に形成可能な技術として注目され、多様なプラズマ源、ガス種、基材の組み合わせによる研究が報告されている。

薄膜形成やナノ加工などに用いるプラズマプロセスは、現在の産業において欠かせない技術となっている。さらなる技術の発展に伴い、プラズマプロセスの対象はマイクロ領域からナノ領域へと拡大し、プラズマナノテクノロジーとして、より精密な制御が求められている。プラズマナノテクノロジーでは、プラズマに対して対象となる領域が非常に狭く、プラズマから照射されるイオンやラジカルの影響が限定的となるため、形状や再現性に問題がある。課題解決には、プラズマとその対象領域の間におけるナノ界面での現象を解明することが重要となるが、プラズマが本質的にもつ空間的・時間的揺らぎや観測領域がナノサイズであるために、現象の直接観察が難しく、理解が進んでいない。

本論文では、プラズマプロセスによる DLC ナノ材料の作製とその形成過程を明らかにすることを目的とし、DLC 応用拡大の可能性を探求した。プラズマと基材となる DLC 薄膜の界面に生じるナノ領域に着目することで、ナノ領域とプラズマとの関係を明らかにすることを目指した。

## 【本論文の要旨と構成】

本論文は、DLC の応用を拡大する上で重要となる基材-DLC 界面、DLC-プラズマ界面に着目した、X 線反射率法 (X-ray Reflectometry: XRR) を用いた DLC 薄膜の初期成膜過程の分

析と酸素プラズマエッチングによる DLC ナノ構造体の作製と応用に関する研究をまとめたものである。また、DLC 応用拡大探求の一つとして、膜中の水素含有量によって膜特性が異なる DLC 薄膜の特徴から、水素を含まない一酸化炭素 (Carbon Monoxide: CO) ガスを原料としたプラズマ化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法による DLC の成膜を行った結果を本論文にまとめた。

本論文は第 1 章から第 6 章により構成され、以下に本論文の構成について述べる。

## 第 1 章 序論

第 1 章は序論であり、DLC 膜の成膜手法と分類、プラズマプロセスによるナノ構造体形成、プラズマナノテクノロジーにおける課題に関して説明し、本研究の位置付けおよび目的を明確にした。

DLC 膜は、主に炭素原子から成るアモルファスカーボン膜である。成膜手法には、アーク蒸着法、スパッタリング法、プラズマ CVD 法などが広く用いられており、成膜条件により DLC の特性は大きく異なる。DLC と呼ばれるアモルファスカーボン膜は、テトラヘドラルアモルファスカーボン (Tetrahedral Amorphous Carbon: ta-C)、水素化テトラヘドラルアモルファスカーボン (Hydrogenated Tetrahedral Amorphous Carbon: ta-C:H)、アモルファスカーボン (Amorphous Carbon: a-C)、水素化アモルファスカーボン (Amorphous Carbon: a-C:H) の 4 種類に分類されることが多い。このうち、炭化水素ガスを原料としてプラズマ CVD 法により成膜した DLC 膜のほとんどは、a-C:H 膜に分類される。

柱状や円錐状のナノ構造体は、物理的・電氣的・光学的に基材特性を変化させることが知られており、プラズマプロセスによるナノスケール間隔を持ったナノ構造体形成がダイヤモンドやシリコン (Silicon: Si) を基材として多数報告されている。

プラズマナノテクノロジーにおける課題は、プラズマが本質的にもつ空間的・時間的揺らぎや観測領域がナノサイズであるために、現象の直接観察が難しい点にある。近年では、新学術領域研究の一つとして、プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成が推進されるなど、プラズマとナノ領域における関係を明らかにすることが求められている。

これらの背景を踏まえ、本研究の目的および方針を示す。

## 第 2 章 実験方法

第 2 章では、本論文における実験方法、評価方法についてまとめた。

DLC 薄膜の成膜と加工に用いた高周波 (Radio Frequency: RF) プラズマ CVD 法およびエッチング法、各種電子顕微鏡や XRR などの評価技術について説明する。

CVD 法やエッチング法に用いられる RF プラズマは、絶縁電極を用いた放電が可能であり、RF 印加電極にセルフバイアスと呼ばれる負の電圧が直流的に誘起される。RF 印加電極上に基板を配置することで、セルフバイアスを利用した CVD やエッチングを行うことが可能である。

XRR は、試料に対して X 線を入射し、各入射角における反射 X 線強度を測定する。強度プロファイルを解析することで、試料の膜構造、膜厚、密度、表面・界面粗さに関する情報を、非接触・非破壊で評価することが可能である。波長  $1.5418\text{\AA}$  程度の X 線を用いることから、膜厚が数 nm 程度の非常に薄い膜の分析に適した分析手法である。

### 第 3 章 XRR による DLC 初期成膜過程の分析

第 3 章では、DLC 極薄膜の XRR による初期成膜過程の分析とサブサーフェス (Sub-surface) 層の除去、DLC 薄膜の電気抵抗について述べた。

ミリ秒単位で制御したシングルパルスプラズマ CVD 法により、Si 基板上へ成膜時間の異なる DLC 極薄膜を形成した。XRR による分析から DLC 極薄膜は、Si と炭素から成るミキシング (Mixing) 層、バルク DLC 層、膜密度の低いアモルファスカーボンが堆積した Sub-surface 層から構成されていることが明らかになった。各層は、成膜開始に伴って Mixing 層が形成され、Mixing 層上へ Sub-surface 層が堆積後、Mixing 層と Sub-surface 層の間にバルク DLC 層が形成されることを確認した。DLC を構成する各層の形成過程より、Sub-surface 層の役割について考察した。

XRR による分析から明らかになった DLC 薄膜に存在する Sub-surface 層を、酸素プラズマにより除去した。ナノ膜厚である Sub-surface 層の除去を XRR により確認した。また、Sub-surface 層を除去したことで、バルク DLC 層の密度勾配を示唆する結果を得た。

DLC 成膜基板として、自然酸化膜付 Si 基板を用いた場合、RF プラズマ CVD 法による成膜では、Si 基板と Mixing 層の間に自然酸化膜に由来する酸化 Si 層が残存していることを明らかにした。XRR により酸化 Si 層残存の有無を確認し、基板貫通方向における電気抵抗測定から DLC 薄膜の電気抵抗を明らかにした。

### 第 4 章 RF 酸素プラズマエッチングによる DLC ナノ構造体の作製と応用

第 4 章では、酸素プラズマエッチングによる DLC ナノファイバーおよびナノ構造体の作製と応用について述べた。

DLC 薄膜を酸素プラズマによりエッチングすることで、ファイバー状の DLC ナノ構造体を形成した。DLC ナノファイバー先端には、金属などのマスクは確認できず、ナノファイバー先端に比べ、ナノファイバーの形成されていないバルク DLC 表面は 5 倍以上のエッチングレートであることを明らかにした。ナノファイバーの形成過程から、ナノファイバー先端のエッチングレートが極端に遅い要因を考察し、エッチング中に発現したナノ構造体がプラズマに与える影響を考慮した DLC ナノファイバーの長尺化モデルを提案した。

DLC ナノファイバーの発現要因が、エッチング中の意図しない微量金属の堆積であることを特定し、プラズマスパッタにより金属を意図的に堆積させ、その後酸素プラズマによるエッチングを行う 2 段階のプロセスによる DLC ナノ構造体の形成を行った。意図的に金属堆積を制御したことにより、ナノ構造発現に与える金属元素の影響を明確にした。

短尺な DLC ナノ構造体または長尺な DLC ナノファイバーを DLC 薄膜表面に形成することにより、水接触角を  $12^{\circ}$  から  $130^{\circ}$  まで変化させ、DLC 表面のナノ構造化による親水性、撥水性表面を実現した。

## 第 5 章 CO ガスを用いた RF プラズマ CVD 法による DLC 薄膜の作製

第 5 章では、CO ガスを原料としたプラズマ CVD 法による DLC 薄膜の作製について述べた。

一般的に炭化水素ガスを原料とするプラズマ CVD 法において、CO ガスを用いた DLC 薄膜の成膜を行った。成膜範囲や水素含有量、硬さ、膜構造などを評価し、アセチレン (Acetylene:  $C_2H_2$ ) ガスを用いて作製した DLC 薄膜との比較を行った。CO ガスを用いてプラズマ CVD 法により作製した DLC 薄膜は、グラファイト成分の多い膜であるが、DLC 膜としての硬さを十分有していることを明らかにし、CO ガスを用いたプラズマ CVD 法による DLC 薄膜形成が可能であることを示した。

## 第 6 章 総括

第 6 章では、本論文で得られたプラズマプロセスによる DLC の成膜過程とナノ構造化およびそれらの応用に関する知見を総括した。