

Title	プラズマプロセスによるDLC薄膜の成膜とナノ構造化に関する研究
Author(s)	針谷, 達
Citation	高知工科大学, 博士論文.
Date of issue	2015-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10173/1279">http://hdl.handle.net/10173/1279</a>
Rights	
Text version	ETD



Kochi, JAPAN

<http://kutarr.lib.kochi-tech.ac.jp/dspace/>

学位論文

プラズマプロセスによる DLC 薄膜の  
成膜とナノ構造化に関する研究

Deposition and Nanostructuring of DLC Films by Plasma Processes

---

学籍番号 1166006

針谷 達

Toru Harigai

---

平成 27 年 3 月

高知工科大学 大学院工学研究科基盤工学専攻

# 目次

<b>第1章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 DLC 薄膜と XRR 分析.....	1
1.2 プラズマエッチングによるナノ構造体形成.....	2
1.3 DLC 薄膜の水接触角とナノ構造多形成による膜表面特性の変化.....	2
1.4 プラズマ CVD 法による DLC 成膜.....	2
1.5 本研究の目的と構成.....	4
<b>第2章 実験方法</b> .....	<b>5</b>
2.1 XRR による DLC 初期成膜の分析に用いた DLC 薄膜の成膜条件.....	5
2.2 RF 酸素プラズマエッチングによる DLC ナノファイバーの形成条件.....	6
2.3 スパッタリングとエッチングの2段階プロセスによる DLC ナノ構造体の形成条件.....	8
2.4 CO ガスを用いた DLC 薄膜の成膜条件.....	11
<b>第3章 XRR による DLC 初期成膜過程の分析</b> .....	<b>13</b>
3.1 DLC 極薄膜の XRR 分析 0.10-5.00s.....	13
3.2 DLC 極薄膜の XRR 分析 4-80ms.....	15
3.3 RF プラズマ CVD による DLC 薄膜の初期成膜過程.....	16
3.4 酸素プラズマによる sub-surface 層の除去.....	17
3.5 DLC 薄膜のラマンスペクトル変化.....	18
3.6 TEM による DLC 極薄膜の断面観察.....	19
3.7 まとめ.....	20
<b>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</b> .....	<b>21</b>
4.1 酸素プラズマエッチングによる DLC ナノファイバーの形成.....	21
4.2 DLC ナノファイバーの長尺化.....	24
4.3 DLC ナノファイバーのラマンスペクトル.....	25
4.4 RF 電極スパッタの抑制.....	26
4.5 スパッタリングとエッチングの2段階プロセスによる DLC ナノ構造体の作製.....	28
4.6 スパッタ金属をマスクとした DLC ナノ構造体の発現.....	31
4.7 ナノ構造体形成による DLC 薄膜表面の水接触角変化.....	32
4.8 まとめ.....	33

<b>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.....</b>	<b>34</b>
5.1 CO ガスを炭素源とした RF プラズマ CVD 法による DLC 薄膜の作製.....	34
5.2 RF プラズマ CVD 中の CO プラズマ発光分光分析.....	37
5.3 RF CO プラズマが DLC 成膜に与える影響.....	38
5.4 CO ガスを用いて作製した DLC 薄膜の膜特性.....	39
5.5 まとめ.....	44
<b>第6章 総括.....</b>	<b>45</b>
参考文献.....	47
研究業績.....	50
謝辞.....	53

# 第1章 序論

本章では、はじめに DLC 薄膜の特徴と DLC 薄膜の XRR 分析における現状について述べる。また、プラズマエッチングによるナノ構造体形成の利点について説明する。さらに、プラズマ CVD 法による DLC 成膜について述べ、最後に本論文の目的と構成を記す。

## 1.1 DLC 薄膜と XRR 分析

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like carbon: DLC) 薄膜は、高硬度・低摩擦係数・高い化学的安定性・高生体適合性などの優れた特性を持つアモルファスカーボン膜である。<sup>1)</sup> DLC コーティングには、様々な方法が存在し、高速かつ広範囲へ成膜が可能なことから工業的に広く利用されている。DLC 極薄膜は、ハードディスク内の磁気ヘッド保護膜として研究が行われている。<sup>2-4)</sup> DLC 薄膜の特性は、膜内のマイクロ・ナノ構造によって大きく異なり、膜内の構造は成膜時の条件に大きく依存する。精確で再現性のある成膜制御には、DLC 薄膜の成膜メカニズムへの十分な理解が必要となる。<sup>5-8)</sup>

DLC 薄膜は、X 線反射率法 (X-ray reflectometry: XRR) によって分析が可能である。<sup>3-5, 7-21)</sup> XRR では、薄膜に対して X 線を低角から入射し、入射角ごとに反射した X 線の強度を検出する。検出した反射 X 線の強度プロファイルとして得られた X 線反射率曲線に対し、シミュレーション曲線をフィッティングさせることで分析を行う。シミュレーションは、膜の層数、厚さ、密度と各層の界面および膜表面ラフネスの値をフィッティング条件とする。DLC 薄膜より得た X 線反射率曲線の分析には、1 層モデル<sup>12)</sup>、2 層モデル<sup>9,14,15,19)</sup>、3 層モデル<sup>8,10,11,15,16,20)</sup> などの膜構造モデルが用いられる。1 層モデルは、基板と DLC 層で構成され、2 層モデルでは、基板と DLC 層の間に中間層が加わるモデル<sup>9)</sup> と、DLC 層上に sub-surface 層を加えたモデル<sup>19)</sup> の 2 種類が存在する。3 層モデルは、DLC 層と DLC 層上の sub-surface 層、基板と DLC 層の間の中間層の 3 層から構成される。<sup>10,11,15,16,20)</sup> また、一部では sub-surface 層がなく、中間層を 2 層にした 3 層モデルも提案されている。<sup>8)</sup>

基板と DLC 層の間に加えられた中間層は、DLC 膜成膜時に C イオンが Si 基板へ衝突することにより形成される Si と C の混合 (mixing) 層であると考えられている。また、DLC 層上の sub-surface 層は、DLC 層より低密度なカーボン層である。DLC 膜表面の低密度カーボン層の存在は、DLC 薄膜の表面特性に影響を与えている可能性も懸念される。

## 1.2 プラズマエッチングによるナノ構造体形成

ナノ構造材料は、基材のバルク時とは異なる特性を示すことで注目されている。シリコンやダイヤモンドでは、微細な針状や円錐状の構造にすることで、電界電子放出特性が向上する。<sup>22,23)</sup> ダイヤモンドナノ構造材料は、高い熱伝導率や化学的安定性などの優れた特性を持つダイヤモンドを基材とすることで、大電流で安定な電界電子放出材料としての応用が期待されている。また、シリコンやダイヤモンドと同様に、アモルファスカーボン膜においても、微細な針状構造化による電界電子放出特性の向上が報告されている。<sup>23)</sup> ダイヤモンド膜に比べ、DLC も含めたアモルファスカーボン膜は、高い成膜速度や広い成膜範囲、低い基板温度での成膜が可能であり、応用上の優位性を持つ。

プラズマエッチングは、フォトリソグラフィによるナノ構造化に比べ、高速かつ簡易なナノ構造化プロセスである。<sup>25,26)</sup> プラズマエッチングによるナノ構造化では、基材表面上のエッチングマスク形成が重要となる。しかし、RF 酸素プラズマを用いた DLC 薄膜のエッチングによる DLC ナノファイバーの形成では、意図的なエッチングマスクの形成を必要としなかった。<sup>27)</sup> DLC ナノファイバーの形成では、RF プラズマ化学気相堆積 (chemical vapor deposition: CVD) 法による DLC 薄膜の成膜と、RF 酸素プラズマによる DLC 薄膜のエッチングのみにより、DLC 薄膜表面のナノ構造化が可能であった。

## 1.3 DLC 薄膜の水接触角とナノ構造体形成による膜表面特性の変化

近年、生体材料として DLC を用いることを目的に、水や血液と DLC 薄膜との接触角に関する研究が報告されている。プラズマ CVD<sup>28-31)</sup> やスパッタリング<sup>32)</sup>、アーク蒸着<sup>33)</sup> といった様々な方法により成膜された DLC 薄膜の水接触角は、65° から 98° の間であった。

表面の化学状態とは別に材料表面の親水性や撥水性を制御するために、表面のナノ構造化に関する研究が行われている。<sup>34-38)</sup> Al のナノシートをコーティングしたガラス基板は、極めて高い親水性を示し<sup>34)</sup>、ナノサイズの針状シリコンが多数形成された表面では、水の接触角は 160° となり高い撥水性を示した。<sup>35)</sup> また、CF<sub>4</sub> プラズマエッチングにより表面をナノ構造化したポリエチレンは、超撥水性を示し、エッチング時の電力や時間を変化させることでナノ構造形状の異なる表面を形成した。<sup>26,36,37)</sup>

## 1.4 プラズマ CVD 法による DLC 成膜

プラズマ CVD は、低コスト、低温で、均一かつ広範囲に成膜が可能のため、様々な材料から成る基板上への DLC コーティングに広く利用されている。<sup>38,39)</sup>

一般的に、プラズマ CVD 法による DLC 薄膜の成膜では、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$  ガスのような炭化水素ガスを炭素源と用いる。<sup>40,41)</sup> 炭化水素ガスから得られた薄膜は、炭素源由来の水素を含むため、水素化アモルファスカーボン (hydrogenated amorphous carbon: a-C:H) となる。a-C:H 膜は、DLC 膜と呼ばれ、膜内の水素含有量は、原子結合や硬度、密度などの重要な膜特性に影響を与える。<sup>42-44)</sup> 水素を含まないテトラヘドラルアモルファスカーボン (tetrahedral amorphous carbon: ta-C) 膜は、カソーディックアーク蒸着法<sup>45)</sup> や、フィルタードカソーディックアーク蒸着法<sup>46,47)</sup> により成膜される。しかし、産業的な応用では、成膜速度の遅さや成膜範囲の狭さがデメリットとなる。また、ほとんど水素を含まない膜は、カーボンターゲットのスパッタリングにより成膜が可能である。<sup>48-50)</sup> しかし、スパッタリングにより堆積したカーボン薄膜は、硬度の低いグラファイトライクな膜として報告されている。プラズマ CVD 法により得られる水素を含まない DLC 薄膜は、a-C:H 膜より硬度な膜となる可能性がある。プラズマ CVD による成膜で、DLC 膜内の水素を減らすことためには、 $\text{C}_2\text{H}_2$  や  $\text{C}_6\text{H}_6$  のような C に対する H の割合が低い炭化水素ガスを用いる方法がある。しかし、炭化水素ガスでは、C と H の比率は 50 atm% が最小である。

炭化水素ガスの代わりに、炭素源として CO ガスを用いることで、プラズマ CVD 法による水素を含まない DLC 薄膜の作製が可能となる。Muranaka らの研究では、水素希釈したプラズマ CVD 法によるダイヤモンド薄膜の成膜に、炭素源として CO ガスを用いている。<sup>51)</sup> ダイヤモンドの CVD 成膜条件としてあげられる Bachman's diagram<sup>52)</sup> では、原料ガスの原子組成比が C:O=1:1 となる付近において高い結晶性を持つダイヤモンドが得られると示されている。ダイヤモンド成膜では、酸素濃度が高すぎると炭素が堆積できないため、炭素源である  $\text{CH}_4$  に対して酸素を混合する際には、ガス流量の精確な制御が要求される。これに対し、炭素源として CO ガスを用いることで、原子組成比は C:O=1:1 となる。

DLC やダイヤモンドの CVD 成膜において、CO ガスのみを使用して成膜が行われた例は、まだ報告されていない。また、CO プラズマは、真空紫外光源としての利用のために、マイクロ波による放電が研究されている。<sup>53)</sup> 密閉された管の中で、CO ガスは長時間真空紫外光源として放電を維持した。管の内壁に一時的に堆積する炭素を酸素がエッチングすることで、実質炭素の堆積は起こらない。この報告から、CO ガスを利用した炭素薄膜の堆積条件は、酸素によるエッチング効果の影響により、非常に限定されることが考えられる。

## 1.5 本研究の目的と構成

以上を踏まえ、本論文は、多くの優れた特性を持つ DLC 薄膜の応用性拡大を目的に、以下の研究を行い、結果をまとめたものである。

RF プラズマ CVD 法により Si 基板上に DLC 極薄膜を作製し、DLC 薄膜の層構造や膜特性を XRR 分析、TEM (transmission electron microscope) 観察、ラマン分光分析により調べた。DLC 極薄膜は、CVD 時間をシングルパルス信号により精確に制御し、形成した。また、DLC 層上の sub-surface 層を RF 酸素プラズマエッチングによって除去し、表面状態の異なる DLC 薄膜に対して XRR 分析を行った。

RF 酸素プラズマエッチングによる DLC 薄膜表面上でのナノファイバー形成メカニズムの分析を行った。ナノファイバー形成メカニズムの分析では、プラズマとナノ構造の間の相互作用に着目し、詳細な実験的観察に基づいて考察を行った。

DLC 薄膜上へ様々な金属を意図的な DC スパッタにより堆積した後、RF 酸素プラズマにより DLC 薄膜のエッチングを行った。金属元素の違いにより、形成されたナノ構造体の形状に変化が見られた。また、表面をナノ構造化した DLC 薄膜の水接触角を測定した。

CO ガスを炭素源として、水素含有量の少ない DLC 薄膜の成膜を行った。CO ガスと C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスを用いた DLC 薄膜を作製し、それぞれの膜特性をラマン分光、RBS (Rutherford backscattering spectrometry)、ERDA (elastic recoil detection analysis)、FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) などを用いて分析し、比較した。また、プラズマ CVD 中の CO 及び C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> プラズマの発光分光分析を行った。

## 第2章 実験方法

本章では、実験に用いた装置の概略構成図及び実験条件をまとめた。また、分析に用いた各種装置について述べる。

### 2.1 XRR による DLC 初期成膜過程の分析に用いた DLC 薄膜の成膜条件

本項目では、本論文第3章における DLC 薄膜の成膜条件と使用した分析機器について述べる。また、sub-surface 層を除去するために行った酸素プラズマエッチングの条件についても記す。

DLC 薄膜は n 形 Si 基板上に RF プラズマ CVD 法により成膜した。成膜装置の概略構成図を図 2.1 に示す。RF 電極は、ステンレス製の CVD チャンバー内に挿入した。Si 基板は、中心に直径 35mm の穴を持つ Al プレートで押さえ、RF 電極上に固定した。図 2.1 に示すように、中心に穴の開いた接地された電極カバーにより RF 電極の金属部分を覆うことで、Si 基板上にのみ成膜されるようにした。RF 電極は同軸構造を通して、マッチングボックス (matching box: MB) につながれた。短い CVD 時間の精密な制御のために、13.56MHz の RF 電源(ENI Power Systems OEM-12A)は、ファンクションジェネレータより供給されるシングルパルス信号により制御した。パルス信号幅は、0.10、0.25、0.50、0.75、1.00、5.00s とした。CVD 時間は、プラズマからの発光の検出により定義した。光ファイバーを通して光検出器によりプラズマからの発光を検出した。また、さらに短時間の成膜も行った。より短時間な成膜においては、RF 電源より出力される入射電力の制御電圧をモニターし、入射電力が導入されている時間を CVD 時間とした。パルス信号幅は、20、30、50、80、90ms とした。

$C_2H_2$  ガスは、マスフローコントローラを通してチャンバー内に供給し、ターボ分子ポンプとロータリーポンプにより排気した。CVD 中のチャンバー内ガス圧力は、真空計によりモニターし、排気バルブの開度調整により一定に保たれた。

4 インチ、厚さ 0.5mm の n 形低抵抗 ( $<0.02 \Omega \text{ cm}$ ) Si ウェハを 4 分割し、Si 基板として使用した。DLC 成膜条件は、到達圧力  $8.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、RF 電力 100W、 $C_2H_2$  流量 89sccm、チャンバー内圧力 10Pa とした。成膜時のセルフバイアス電圧は、-1kV であった。

反射 X 線強度の測定には、Rigaku SmartLab X-ray diffractometer ( $\text{CuK}\alpha \lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )を使用した。測定した XRR 強度プロファイルは、シミュレーションソフト(Rigaku Goal Fit)を用いて解析した。ラマン分光分析は、励起波長 532.08 nm のレーザーを使用した。

sub-surface 層除去のために用いた RF 酸素プラズマエッチングの条件は、到達圧力  $8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、RF 電力 2W、 $O_2$  流量 10ccm、チャンバー内圧力 10Pa とした。エッチング

中のセルフバイアス電圧は-130V であり、エッチング時間は 15 秒とした。

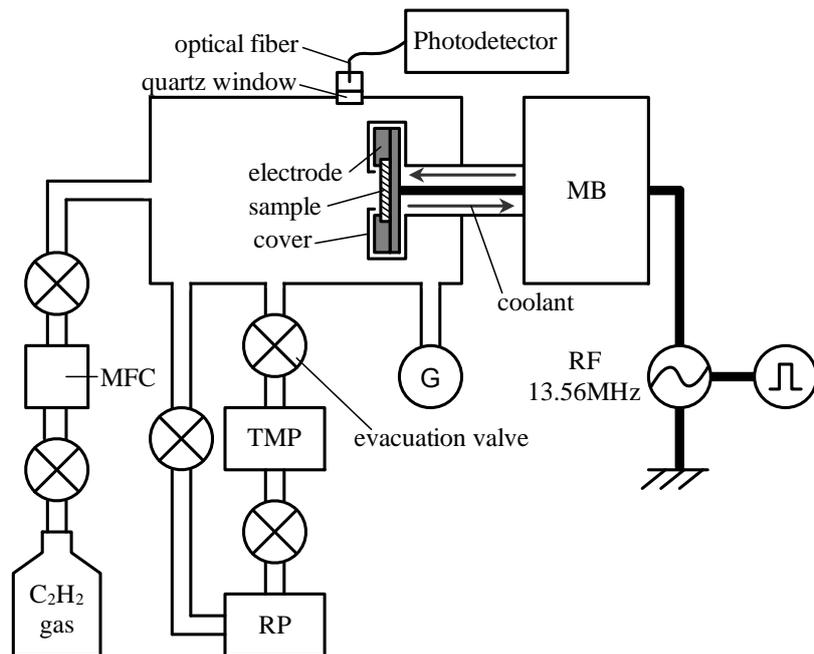


図 2.1 DLC 薄膜の成膜に用いた RF プラズマ CVD 装置の概略構成図

## 2.2 RF 酸素プラズマエッチングによる DLC ナノファイバーの形成条件

本項目では、本論文第 4 章における DLC ナノファイバーの形成条件について述べる。

DLC ナノファイバーの形成は、DLC 薄膜の成膜とエッチングの 2 つのプロセスから成る。DLC 薄膜は、RF プラズマ CVD 法によって、Si 基板上へ成膜した。その後、RF 酸素プラズマによって DLC 薄膜のエッチングを行った。成膜とエッチングは、それぞれ異なる RF プラズマ装置を用いて行った。

図 2.2 に RF プラズマ CVD 装置の概略構成図を示す。RF 電極は、直径 60mm、厚さ 6mm の Al から成る。RF 電極は、同軸状の導波路を通してマッチングボックスに接続された。13.56MHz の RF パワーは、RF 電源からマッチングボックスを通して供給した。Si 基板は、カーボンテープによって RF 電極上に固定した。RF 電極は、同軸状の導波路中央を通して水を供給し、冷却を行った。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスは、マスフローコントローラー (MFC) を通してチャンバー内に供給した。排気は、ターボ分子ポンプ (TMP) とロータリーポンプ (RP) を用いて行った。CVD 中のガス圧力は、一定に保たれるよう排気バルブの開度調整により制御した。

DLC 薄膜の成膜に使用した基板は、厚さ 0.5mm の n 形低抵抗 (<0.02Ωcm) Si ウェハを 10×10mm<sup>2</sup>にカットしたものを使用した。DLC 薄膜の成膜条件は、RF 電力 150W、

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガス流量 70sccm、ガス導入時のチャンバー内圧力 5.6Pa、成膜時間 10min とした。CVD 中のセルフバイアス電圧は-1kV であった。成膜した DLC 薄膜の膜厚は、1.3 $\mu$ m であった。

エッチングプロセスは、図 2.2 とは異なる RF プラズマ装置を使用して行った。エッチングに使用した装置の概略構成図を図 2.3 に示す。Si 基板上に成膜した DLC 薄膜は、RF 電極上に直接置かれた。O<sub>2</sub> ガスは、MFC を通して供給し、TMP と RP を使って排気した。エッチング中のチャンバー内圧力は、真空計 (Bayard-Alpert type ionization gauge) によりモニターし、一定に保たれた。直径 26mm の Cu から成る RF 電極は、電極内側に水を流すことで冷却した。エッチング条件は、RF 電力 20W、O<sub>2</sub> ガス流量 20sccm、ガス導入時のチャンバー内圧力 2.0Pa とした。セルフバイアス電圧は-500V であった。エッチングは、10min から 105min の間で行った。

エッチング後の試料は、FE-SEM、EDX、TEM、ラマン分光 (励起波長 532.08nm) によって分析を行った。

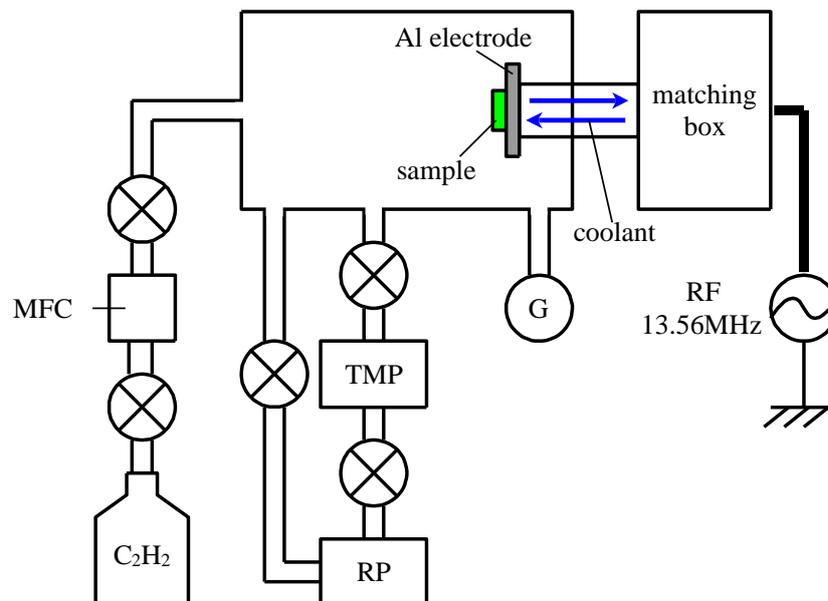


図 2.2 DLC 薄膜の成膜に用いた RF プラズマ CVD 装置の概略構成図

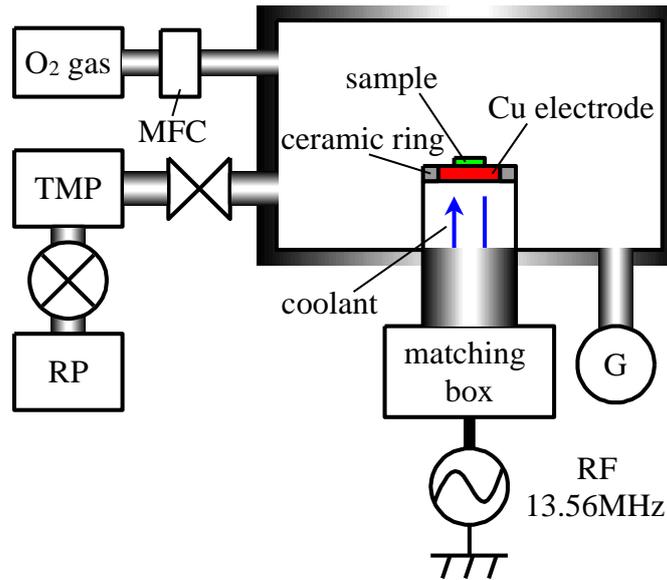


図 2.3 ナノファイバー作製に用いた RF プラズマエッチング装置の概略構成図

## 2.3 スパッタリングとエッチングの2段階プロセスによる DLC

### ナノ構造体の形成条件

本項目では、本論文第 4 章におけるスパッタリングとエッチングの 2 段階プロセスを用いた DLC ナノ構造体の形成条件について述べる。

DLC 薄膜は、n 形低抵抗の Si ウェハ上に RF プラズマ CVD 法により成膜した。成膜装置の概略構成図を図 2.4 に示す。Si ウェハは、水冷された基板ホルダー上に固定した。基板ホルダーは RF 電極も兼ねている。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスは MFC を通して流量 89sccm で供給し、チャンバー内圧力は 10Pa に保った。RF 電力は 100W とし、セルフバイアス電圧は、-900V であった。5min の成膜によって得られた DLC 薄膜の膜厚は、1.1 μm であった。

DLC を成膜した Si ウェハを 17×17 mm<sup>2</sup> のサイズにカットし、カットした試料はスパッタ・エッチング装置の RF 電極上に置かれた。スパッタ・エッチング装置の概略構成図を図 2.5 に示す。四角い穴 (15×15 mm<sup>2</sup>) の開いたステンレス製の接地した電極カバーを RF 電極上に置いた。図 2.6 は電極の構成を模式的に表す。電極カバーにより、Si 基板のないむき出しの Cu 電極部分は、プラズマからのイオン照射から守られる。

2 インチの DC マグネトロン陰極ターゲットは、RF 電極から 300mm 上部に取り付けた。酸素プラズマ中は、ゲートバルブを閉じることにより、上部と下部のチャンバーを隔離し、上部のスパッタターゲットの酸化を防いだ。酸素プラズマエッチング前に、少量の金属 (Ni, Pt, Fe, Au, Cu) を意図的に DLC 薄膜上にスパッタリングにより堆積した。スパッタ条件を表 1 にまとめた。それぞれの金属の堆積レートは、予

備実験により確認した。DC 放電は、最初にゲートバルブを閉じた状態で開始し、放電電圧を安定させた。放電電圧が安定したのちに、ゲートバルブを開け、DLC 薄膜上に金属の堆積を行った。予備実験より得た堆積レートから、金属の膜厚が 0.15nm になるようスパッタ時間を調整した。

金属を堆積した DLC 薄膜を RF 酸素プラズマによりエッチングした。エッチング条件は、O<sub>2</sub> 流量 20sccm、チャンバー内圧力 50Pa、RF 電力 9W とした。セルフバイアス電圧は、-360 V であった。エッチング時間は、30s と 5min とした。酸素プラズマエッチングによるナノ構造体形成後、DLC 表面を FE-SEM (field emission-scanning electron microscopy) を用いて観察し、水接触角を測定した。

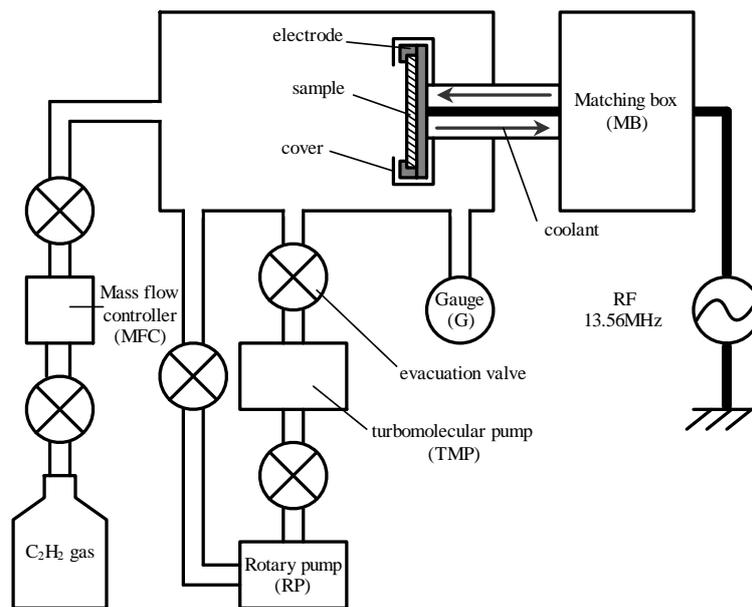


図 2.4 RF プラズマ CVD 装置の概略構成図

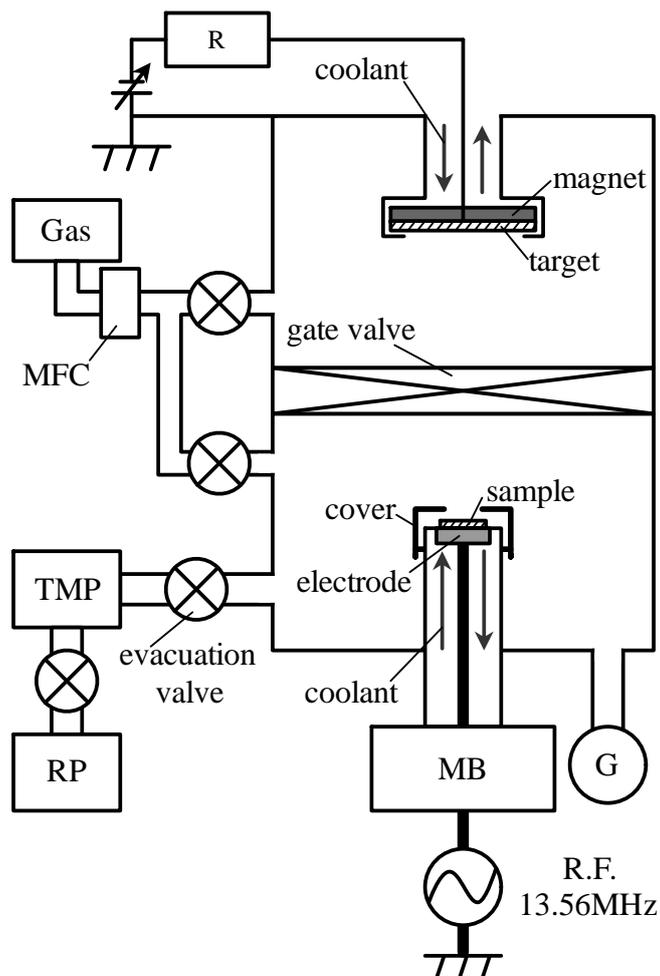


図 2.5 スパッタ・エッチング複合装置の概略構成図

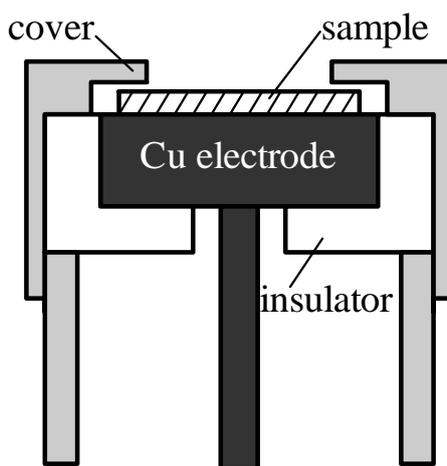


図 2.6 スパッタ・エッチング複合装置 RF 電極の模式図

表 1 各ターゲット金属における DC マグネトロンスパッタ条件

Ar flow rate [sccm]	Pressure [Pa]	Discharge current [mA/cm <sup>2</sup> ]	Sustain voltage [-V]	Target metal	Deposition rate [nm/min]	Duration [s]	Calculated thickness [nm]
1.4	3.2×10 <sup>-1</sup>	2.5	370	Fe	0.16	56	0.15
			370	Ni	0.12	75	0.15
			420	Au	1.60	6	0.16
			360	Cu	0.77	12	0.15
			420	Pt	0.89	10	0.15

## 2.4 CO ガスを用いた DLC 薄膜の成膜条件

本項目では、本論文第 5 章における CO ガスを用いた RF プラズマ CVD 法による DLC 薄膜の成膜条件について述べる。

DLC 薄膜は、CO と C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスを炭素源として、RF プラズマ CVD 法により Si 基板上に成膜した。4 インチの n 形低抵抗 (0.02 Ωcm) Si ウェハを 4 分割し、基板とした。図 2.7 に使用した RF プラズマ CVD 装置の概略構成図を示す。Si 基板は RF 電極上に置かれ、直径 30mm の穴が開いた Al プレートにより固定された。RF 電極上の Al プレートは、接地した電極カバーにより覆われた。

CVD チャンバー内の到達圧力は、8.0×10<sup>-3</sup>Pa であった。成膜条件を表 2 にまとめた。sample No. 10 の成膜条件は、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を用いた DLC 成膜に用いられる標準的な条件である。<sup>27,54)</sup> sample No. 1 から No.9 は、圧力と RF 電力が異なった条件下でそれぞれの成膜が行われ、CO ガスによる DLC 成膜が可能な条件範囲の調査を行った。sample No.10 と No.11 は、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> と CO のそれぞれ用いて成膜した DLC 薄膜の特性を比較するために準備した。

排気バルブを全開にし、ガス流量を 60sccm まで下げることでガス圧力を 2.6Pa とした。MFC によるガス流量を最大とし、排気バルブの開閉度を調整することで、ガス圧力 10Pa と 80Pa を得た。

全ての成膜条件において成膜レートを調べるために、各条件で 10min の成膜を行った。予備実験の結果より、すべての成膜条件から膜厚 500nm 程度の DLC 薄膜を得られるように成膜時間を調整した。また、sample No.1 から No.3 までは、成膜レートが遅すぎたために、膜厚が 200nm となるように成膜を行った。しかし、予備実験による成膜レートが不正確であったために、実際に得られた膜厚は、予備実験から推測された膜厚とは異なるものとなった。sample No.10 と No.11 では、膜厚が膜特性に影響を与えるため、同一になるよう十分に注意して実験を行った。

プラズマの発光分光分析は、石英ガラス、焦点レンズ、光ファイバー、分光器(Ocean Optics, USB4000)を用いて行った。DLC 薄膜の膜厚は、FE-SEM の断面観察から測定した。膜特性評価は、ラマン分光器 (HORIBA Jobin Yvon, HR-800)、FT-IR spectrometer

(JASCO, FT-IR-6100)、RBS/ERDA 装置 (NHV, NT-1700HS accelerator, Nagaoka Univ. Technol.)<sup>55)</sup> 等を用いて行った。

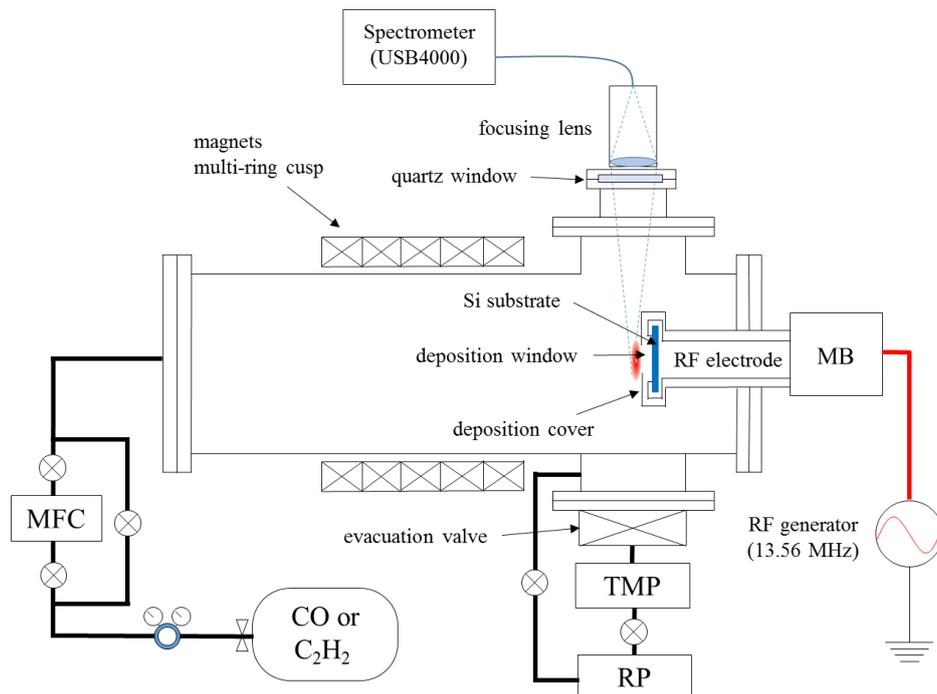


図 2.7 RF プラズマ CVD 装置の概略構成図

表 2 各 CVD 条件と得られた DLC 薄膜の膜厚

Sample number	gas	flow rate /sccm	pressure /Pa	RF power /W	self-bias /V	duration /sec	thickness /nm
1	CO	60	2.6	25	-550	12000	240
2				100	-1190	9000	520
3				200	-1840	13440	380
4		100	10	25	-490	3529	570
5				100	-1170	833	510
6				200	-1730	492	480
7		100	80	25	-320	923	440
8				100	-930	179	500
9				200	-1100	194	630
10	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	89	10	100	-1140	110	470
11	CO	100	10	100	-1150	671	460

## 第3章 XRR による DLC 初期成膜過程の分析

本章では、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、XRR 分析を行うことによって、DLC 薄膜の初期成膜過程を分析した。また、CVD 成膜後の DLC 薄膜に対し、短時間酸素プラズマエッチングを行い、sub-surface 層を除去した DLC 薄膜に対する XRR 分析を試みた。

### 3.1 DLC 極薄膜の XRR 分析 0.10-5.00s

CVD 時間は、RF 電源へ導入した 0.10、0.25、0.50、0.75、1.00、5.00s の幅を持つシングルパルス信号により制御した。プラズマからの発光時間より定義した実際の CVD 時間は、それぞれ 0.08、0.23、0.48、0.73、0.99、4.99s であった。パルス信号の導入からプラズマの発光までには、17ms の遅れが生じた。放電の遅れは、RF 電源内のスイッチング回路の影響であると考えられる。

図 3.1 は、CVD 前の Si 基板と 0.08、0.23、0.48、0.73、0.99、4.99 s の CVD 成膜を行った試料の XRR 曲線を示す。最適化したパラメータによりフィッティングを行った結果、シミュレーション曲線は測定によって得られた XRR 曲線とよく一致した。Si 基板上 DLC 薄膜に対してのフィッティングには、3 層モデルを用いた。実験に使用した Si 基板は、基板表面に自然酸化膜を持っており、XRR 分析の結果、酸化膜は、厚さ 1.70nm、密度 2.20 g/cm<sup>3</sup>、基材 Si と酸化層間のラフネス 0.20nm であることが確認できた。

図 3.2 は、測定した反射 X 線強度プロファイルに対してフィッティングを行った際の 3 層それぞれの層厚と密度及び層間と表面のラフネスを示す。CVD 時間 0.08s で厚さ 1.2nm の mixing 層は、CVD 時間を増加させてもほとんど変化しなかった。mixing 層の密度は、2.58 g/cm<sup>3</sup> であり、3 層の中で最も高密度であった。DLC 層は 2.11 g/cm<sup>3</sup> の膜密度を持ち、CVD 時間の増加とともに厚さが増加した。DLC 層の増加が DLC 薄膜全体の膜厚を増加させた。一番上の層は、際立って低い密度を示した。一番上の層の膜密度は、平均で 0.66 g/cm<sup>3</sup> であった。一番上の層の厚さは、成膜初期の 0.23s までわずかに増加し、その後、2.0nm 程度で一定となった。これらの各層の特徴から、フィッティングより得た各層は、Si と C から成る mixing 層、bulk DLC 層、DLC 層とは異なる低密度なカーボン層である sub-surface 層であると考えられる。0.08s 成膜時にはすでに 3 層構造となっていた。

図 3.2 (a) が示すように、CVD 時間 0.08s の成膜初期では、薄膜全体の厚さが急激に 4nm まで増加した。mixing 層と sub-surface 層を除いた DLC 層だけで、成膜初期に 1.7nm も増加した。0.08s の成膜初期における成膜レートは、21nm/s であり、その後のより長い成膜時間における DLC 層の成膜レートより著しく速かった。初期の高い

成膜レートの後、DLC層の成膜レートは5.9nm/sでほぼ一定となった。

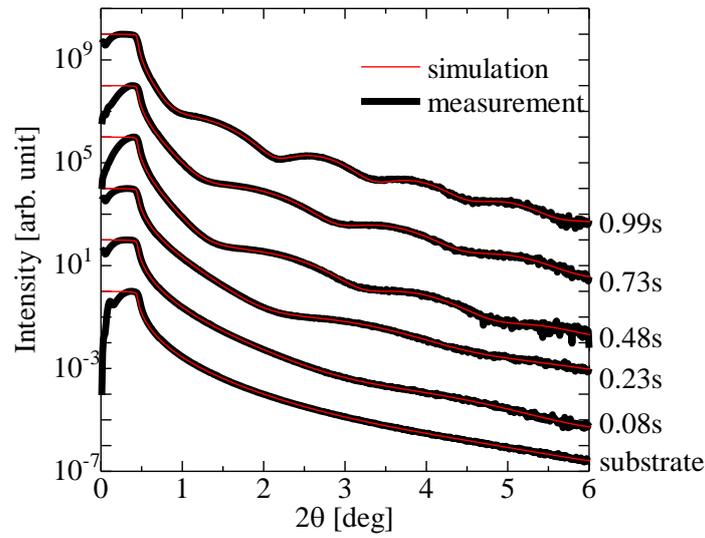
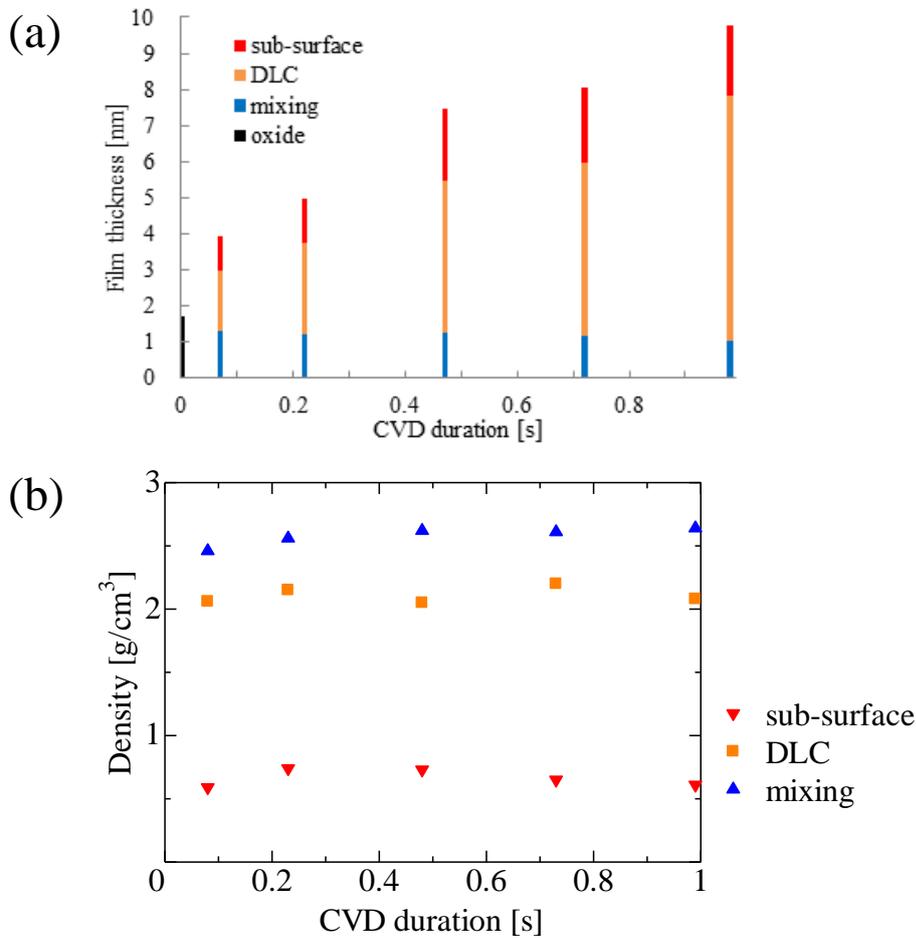


図 3.1 DLC 極薄膜の反射 X 線強度プロファイル。黒線は測定結果、赤線はフィッティング結果を示す。



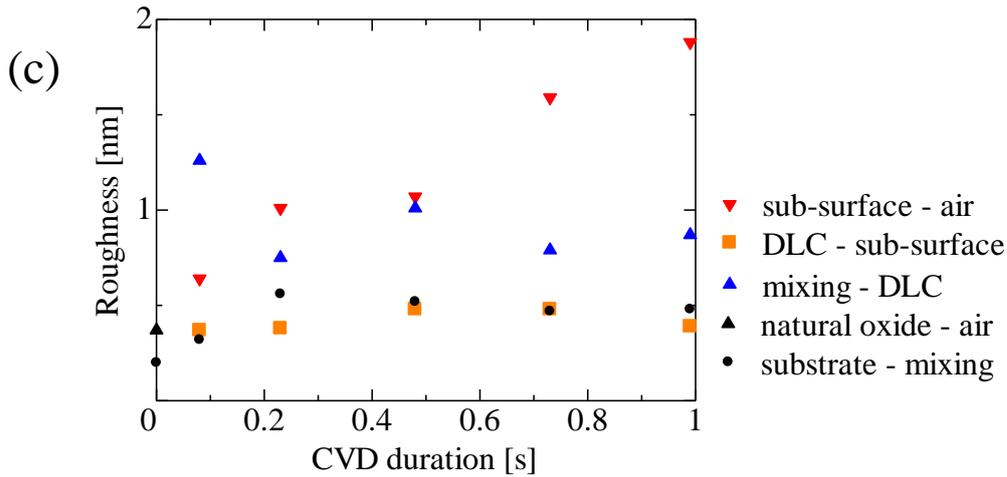


図 3.2 DLC 極薄膜の XRR 分析より得た各層の(a)層厚、(b)密度、(c)ラフネスの CVD 時間に対する変化

### 3.2 DLC 極薄膜の XRR 分析 4-80ms

RF 電源へ導入した 20、30、50、80、90ms の幅を持つシングルパルスにより制御し、RF 電源より出力された入射電力の ON 時間で定義した CVD 時間は、4、14、34、64、80ms であった。パルス信号の導入から RF 電力の出力までには、16ms の遅れが生じた。

図 3.3 は、極短時間成膜により作製した DLC 薄膜を XRR 分析し、CVD 時間に対する各層の膜厚をまとめたものである。CVD 時間 4ms と 14ms では、Si 基板上に mixing 層のみが形成していた。また CVD 時間 34ms の試料は、DLC 層を含まない mixing 層と sub-surface 層から成る膜構造であった。64ms、80ms と CVD 時間が長くなることにより、mixing 層、DLC 層、sub-surface 層の 3 層から成る膜構造となった。

図 3.3 より、プラズマ CVD によって形成した DLC 薄膜内の各層は、CVD 開始直後に mixing 層が形成され、次に mixing 層上に sub-surface 層が形成されることが確認できた。sub-surface 層の形成後、さらに CVD を続けることで、mixing 層と sub-surface 層の間に DLC 層が形成された。

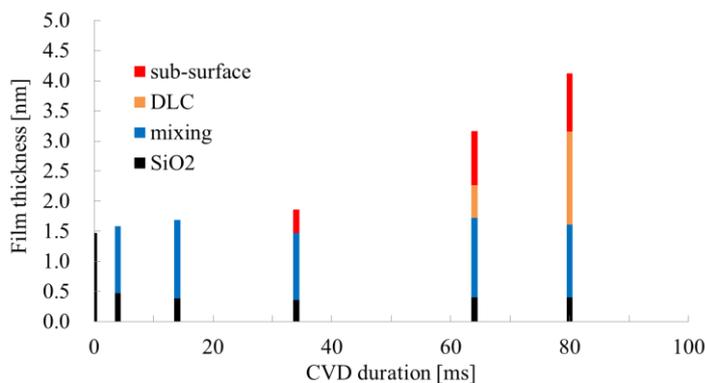


図 3.3 XRR 分析による極短時間成膜 DLC 薄膜の各層の膜厚変化

### 3.3 RF プラズマ CVD による DLC 薄膜の初期成膜過程

CVD の初期では、新鮮な原料ガスからのプラズマが立ち上がるため、初期成膜メカニズムは、連続的に成膜が起こっている定常時の成膜メカニズムとは大きく異なると考えられる。初期の成膜レートが速い理由の一つは、放電初期のプラズマの過渡現象、あるいは、新鮮な原料ガスによるプラズマ化学反応の非平衡状態が考えられる。または、DLC の成膜による基板表面状態の急激な変化などである。

プラズマの電子温度は、イオン化により電子密度が急速に増加する連続的な定常状態の放電時より、放電直後のプラズマ過渡現象ではより高いことがよく知られている。しかし、放電開始時の過渡現象状態は、10 $\mu$ s 程度である。放電開始時のプラズマ過渡状態は、その時間があまりにも短く、また放電直後は電子密度も低い。したがって、プラズマの過渡現象は、80ms スケールでの初期 DLC 成膜には大きな影響を与えていないと考えられる。

CVD 開始によりチャンバー内壁へカーボンが堆積し、プラズマ中のガス組成比が変化することも考慮する必要がある。初期の成膜では、ガス状態は最も C 濃度が高い純 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスである。しかし、CVD による成膜が起こることにより、原料ガスは、C 比率の低い炭化水素となり、また水素分子も生成される。このため、CVD の初期のみ、成膜レートは定常状態より高い値を示したと考えられる。

また、基板表面への DLC 堆積の影響も考える必要がある。RF プラズマ CVD による DLC 薄膜の成膜では、基板は RF 電力を導入する電極上に置かれる。基板は、RF 電力の導入によるプラズマの生成に伴い発生する負バイアスにより、エネルギーを持ったイオンの衝突に曝される。約 1kV の高いセルフバイアス電圧のために、基板表面は、CVD 中、高いエネルギーを持ったイオンの照射に曝される。成膜初期では、低抵抗であった Si 基板が、急激に高い絶縁性を持つ DLC 薄膜に覆われる。セルフバイアス電圧によるイオン照射も絶縁材料の堆積による影響を受け、イオン照射時のエネルギーが変化したと考えられる。

約 2nm の厚さを持つ sub-surface 層の密度は、DLC 層に比べ著しく低かった。また、DLC 薄膜の表面にあたる sub-surface 層と大気とのラフネスは、CVD 時間の増加とともに、0.64nm から 1.88nm に増加した。DLC 層上に存在した sub-surface 層には、3 つの形成要因が考えられる。一つは、成膜後に試料が大気に触れた際に、大気中の水分や有機物が付着して形成されたコンタミ層である。<sup>9-11)</sup> しかし、本研究から得られた sub-surface 層は、大気中の物質の吸収により形成されたコンタミ層としては厚すぎる。二つめは、エネルギーを持ったイオンの衝突により、低密度化された炭化水素の堆積によって形成されたポリマーライクなカーボン膜の堆積による層である。RF プラズマ CVD 法による DLC の成膜では、成膜中に常にこのような層が存在するとする報告がある。<sup>6,20)</sup> 三つめは、プラズマが消えた後に、チャンバー内に残留していた化学反応物の堆積である。電氣的に帯電した電子やイオンは、プラズマの放電終了後、数 10 $\mu$ s 程度で急速に消失する。しかし、プラズマによって励起された気相中の化学

反応物は、長い間チャンバー内に残存し、最終的に基板やチャンバー内壁へ堆積する。低密度なサブサーフェス層はイオン衝突なしでプラズマ放電の終わった後に堆積した可能性が考えられる。

また、極短時間成膜により形成した DLC 薄膜の XRR 分析から、各層の形成順が明らかになった。それぞれの層は、mixing 層が初めに形成され、次に sub-surface 層、そして DLC 層が形成された。mixing 層のみの形成や、初期に形成された sub-surface 層の膜厚 2nm が、CVD 時間が増加した場合でもほとんど変化しなかったことから、sub-surface 層は、プラズマ CVD 成膜特有のポリマーライクなカーボン膜の堆積により形成された層であると推測される。

### 3.4 酸素プラズマによる sub-surface 層の除去

図 3.4 は、4.99s 成膜した DLC 薄膜の酸素エッチング前後の測定とシミュレーションから得た XRR 曲線である。フィッティングには 3 層モデルを使用し、測定結果とよく一致する結果を得た。酸素プラズマによって DLC 薄膜表面のみのエッチングを行ったため、エッチング前後における DLC 層と mixing 層の各値は、固定パラメータした。測定結果と最もよく一致したフィッティングパラメータを表 3 にまとめた。DLC 成膜後に DLC 層上に存在した極めて低密度な sub-surface 層 ( $0.61 \text{ g/cm}^3$ ) は、エッチング後には存在しなかった。酸素プラズマエッチングによる sub-surface 層の除去後、DLC 層上に、DLC 層の密度 ( $2.21 \text{ g/cm}^3$ ) よりわずかに低密度な新たな層 (密度  $2.01 \text{ g/cm}^3$ 、層厚 3.7nm) を挿入することで、XRR 曲線はよく一致した。

DLC 層に対してわずかに低密度な新たな層は、CVD 成膜により sub-surface 層の下に形成されていたとしても、sub-surface 層が存在したときは、bulk DLC 層と密度がわずかしき違わないために、独立した層として識別できなかったと考えられる。sub-surface 層の除去により、密度のわずかな変化も顕著に表れたと考えられる。また、酸素プラズマエッチングの影響として、薄膜表面の sub-surface 層除去だけでなく、DLC 層表面へのイオン照射による DLC 層の変化も考慮する必要がある。DLC 層に対してわずかに低密度であった新たな層は、DLC 層が酸素プラズマに曝されたことにより形成された層である可能性もある。

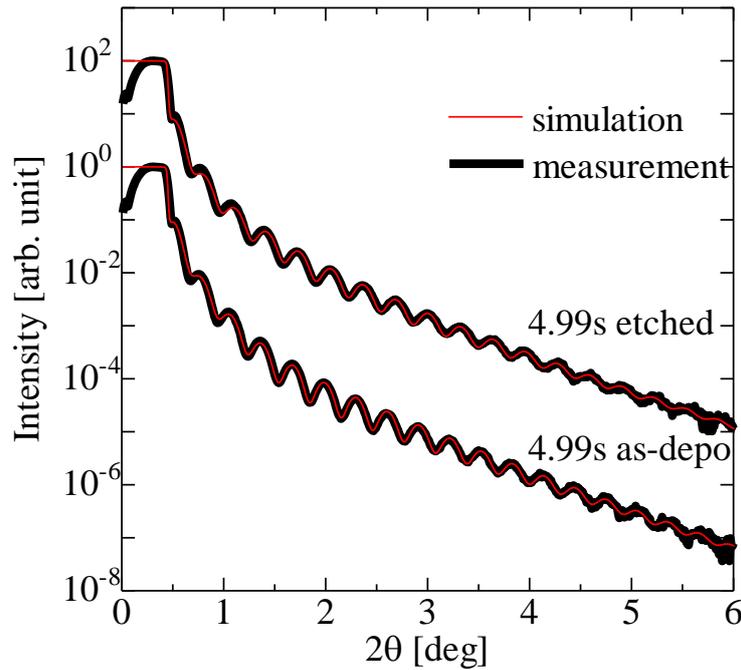


図 3.4 酸素プラズマエッチング前後の DLC 薄膜の反射 X 線強度プロファイル。黒線は測定結果を、赤線はフィッティング結果を示す。

表 3 酸素プラズマエッチング前後の DLC 薄膜に対する XRR 分析より得た各層の層厚、密度、ラフネス

Sample	As-deposited DLC film (4.99s)			Layer	Etched DLC film (4.99s)		
	Thickness (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Roughness (nm)		Thickness (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Roughness (nm)
sub-surface	2.06	0.61	1.33		-	-	-
DLC	27.79	2.21	0.38	Low-density DLC	3.72	2.01	0.36
				DLC	23.12	2.21	1.95
mixing	1.13	2.68	0.85	mixing	1.13	2.68	0.85
substrate	-	2.33	0.54	substrate	-	2.33	0.54

### 3.5 DLC 薄膜のラマンスペクトル変化

図 3.5 において、4.99s 成膜した DLC 極薄膜のエッチング前後と 60s 成膜した DLC 薄膜のラマンスペクトルを比較した。膜厚が 10nm 以下の極薄膜では、カーボン薄膜に由来するラマンスペクトルは検出できなかった。酸素プラズマエッチング前後では、ラマンスペクトルに変化はなく、酸素プラズマエッチングによって sub-surface 層を除去した影響は示唆されなかった。これは、元々 sub-surface 層からのラマン散乱が小さく、全体のラマンスペクトルに占める割合が小さかったためと考えられる。ラマンスペクトルは、a-C:H 膜を含む DLC 膜と考えられる広い幅をもったスペクトル形状であった。<sup>1)</sup> DLC 極薄膜のラマンスペクトルは、より厚い DLC 薄膜のラマンスペクトル

と比較して、 $1,350\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク強度が小さく、 $1,560\text{ cm}^{-1}$  のピーク位置が  $1,510\text{ cm}^{-1}$  へとわずかにシフトしていた。DLC 極薄膜のラマンスペクトルには、DLC からの散乱だけでなく、中間層からの散乱も含まれていたと考えられる。対して、より厚い DLC 薄膜では、DLC のみからの散乱によるラマンスペクトルが得られたと考えられる。よってラマンスペクトルの形状が異なると考えられる。

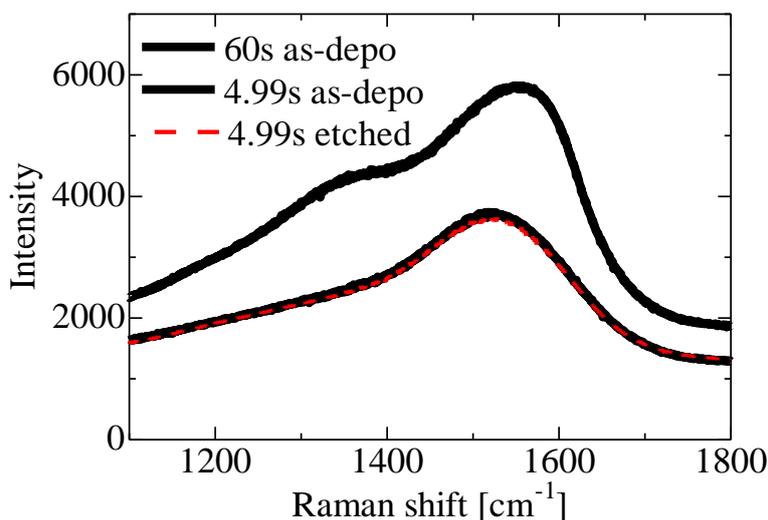


図 3.5 4.99s と 60s 成膜を行った DLC 薄膜のラマンスペクトル。実線と破線はそれぞれ、エッチング前とエッチング後の結果を示す。

### 3.6 TEM による DLC 極薄膜の断面観察

図 3.6 は 4.99s 成膜した DLC 薄膜の RF 酸素プラズマエッチング後の断面 TEM 像である。結晶性を持ったバルク構造とアモルファス領域の間に明確な界面を見ることが出来た。独特の 2 層から成るアモルファス領域のうち、一つは、 $27\text{nm}$  の厚さを持つ DLC バルクであり、もう一つは、DLC バルクより高いコントラストを示す中間層である。

アモルファス領域でのコントラストは、基材の電子密度や質量密度に関係するため、中間層は、DLC バルクより大きな質量密度を持っていると考えられる。よって、この中間層は、XRR 分析に表れた mixing 層であると考えられる。TEM 像の中間層は、 $2\text{-}3\text{nm}$  程度の膜厚を持っており、XRR 分析から得た mixing 層の厚さよりわずかに厚かった。バルク DLC の厚さは、XRR 分析結果とよく一致した。中間層の画像は、XRR 分析より得た mixing 層だけでなく、mixing 層と bulk DLC 層の間の  $1\text{nm}$  程度のラフネスも含んでいると考えられる。混合層と DLC 層の間は、Si と C の組成比が漸次的に変化していると推測できる。したがって、XRR 分析より得た中間層のラフネスは、TEM 像内で高いコントラストを示した漸次的に変化している領域を表していると考えられる。XRR 分析に用いた 3 層から成る膜構造モデルは、TEM 像と良く一致した。

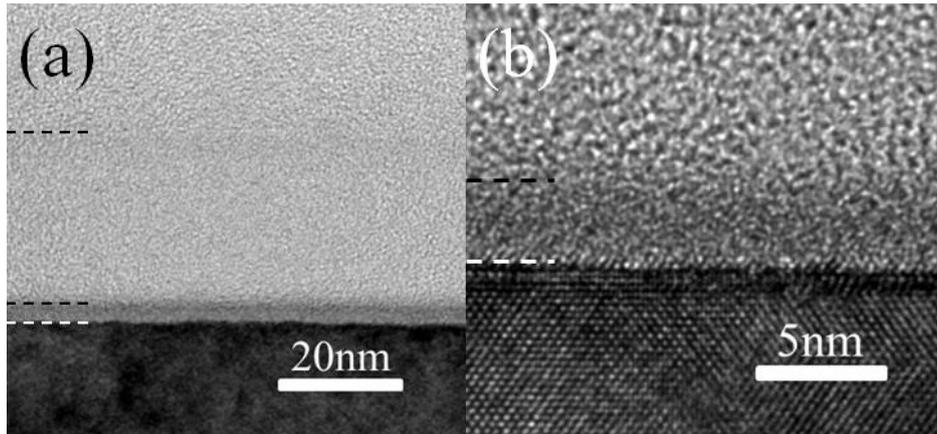


図 3.6 エッチング後の DLC 薄膜の (a) 断面 TEM 像と (b) 高解像度 TEM 像

### 3.7 まとめ

極短時間の RF プラズマ CVD 法により、Si 基板上に厚さ 10nm 以下の DLC 極薄膜の作製に成功した。XRR 分析から、DLC 薄膜は、C と Si の mixing 層、bulk DLC 層、sub-surface 層の 3 層から構成されていることが分かった。成膜開始直後の高い成膜レートのために、CVD 開始 0.08s ですでに Si 基板上へ膜厚 4nm の DLC 薄膜が存在し、3 層構造が形成されていた。各層は、Si 基板上で mixing 層、sub-surface 層、DLC 層の順に形成された。CVD 後の DLC 層上に存在した sub-surface 層を、RF 酸素プラズマによりエッチングした。XRR 分析より得た DLC 極薄膜の層構造は、断面 TEM 像とよく一致した。

## 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

本章では、RFプラズマCVD法によってSi基板の上に成膜したDLC薄膜に対し、RF酸素プラズマエッチングを行い、DLCナノ構造体の作製を試みた。ナノ構造体の長尺化及び発現要因に関する考察を行った。

### 4.1 酸素プラズマエッチングによるDLCナノファイバーの形成

図4.1は、エッチング時間の異なる試料表面の断面FE-SEM画像を示す。垂直配向したナノファイバーがすべての試料表面上に形成されていた。ナノファイバーの形状とサイズは、エッチング時間の増加に伴って変化した。エッチングを10min行った図4.1(a)では、DLC薄膜上に直径10nm、長さ100nmの微細なファイバー状のナノ構造体が形成していた。図4.1(b)のエッチング35min後の試料表面では、DLC薄膜上に直径20nm、長さ500nmのナノファイバーが形成していた。図4.1(a)と(b)では、エッチング後でもSi基板の上にDLC薄膜が残っており、そのDLC薄膜上にナノファイバーが形成していた。より長時間エッチングを行った図4.1(c)と(d)では、DLC薄膜は完全になくなっており、Si基板の上に直接ナノファイバーが形成していた。

図4.1(c)に示すエッチングを70min行った際に形成されていたナノファイバーのサイズは、直径40nm、長さ800nmであった。105minと最も長くエッチングを行った図4.1(d)に示す試料では、ナノファイバーの直径は増加していたが、長さは減少していた。エッチング時間70minから105minの間では、ナノファイバーは軸方向にエッチングされ、半径方向には増加した。ナノファイバーの密度は、エッチング時間の増加とともに減少した。

図4.2(a)はエッチングによるナノファイバーの形成とDLC薄膜の膜厚変化を模式的に表したものである。図4.2(b)は、FE-SEM画像より得たエッチング後のDLC薄膜の膜厚とナノファイバーの長さを示す。図4.2(b)中の破線は、ナノファイバー先端とDLC薄膜のエッチングレートを示す。ナノファイバーの底部にあたるDLC薄膜表面のエッチングレートは、30nm/minで一定であった。対して、ナノファイバー先端のエッチングレートは、エッチング初期とその後で大きく異なった。エッチング開始初期のナノファイバー先端のエッチングレートは20nm/minであった。しかし、ナノファイバー形成後、ナノファイバー先端のエッチングレートは3nm/minまで著しく低下した。同一のDLCを基材としているにも関わらず、ナノファイバー先端のエッチングレートは、DLC薄膜のエッチングレートに対して10分の1程度まで減少し

た。

図 4.2 (a) に示すように、DLC 薄膜の膜厚及びナノファイバーの長さに対する詳細な観察から、ナノファイバー先端は、成膜後の DLC 薄膜の表面ではないことが確認できた。酸素プラズマにより、DLC 薄膜表面だけでなく、ナノファイバー先端もエッチングされていた。ナノファイバーの先端がエッチングされるということから、ナノファイバーの長尺化は、ナノファイバーの先端がエッチングを完全に妨げるようなマスクによる結果ではないことを示している。

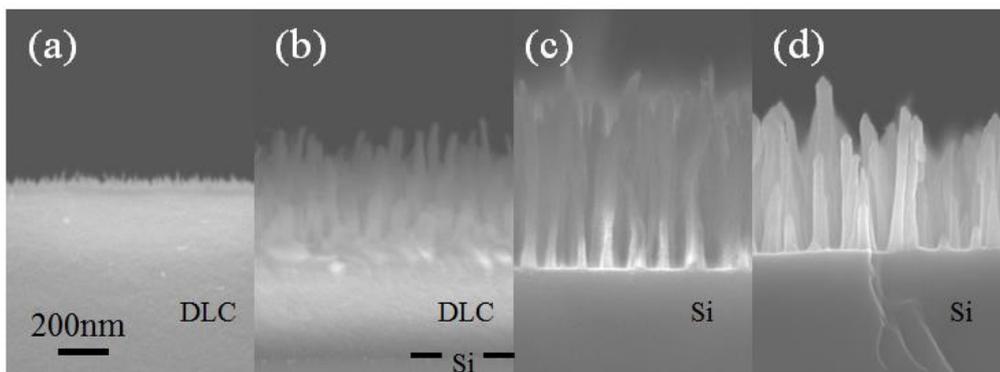


図 4.1 酸素プラズマによって、それぞれ (a) 10min、(b) 35min、(c) 70min、(d) 105min エッチングを行った後の試料断面 FE-SEM 画像

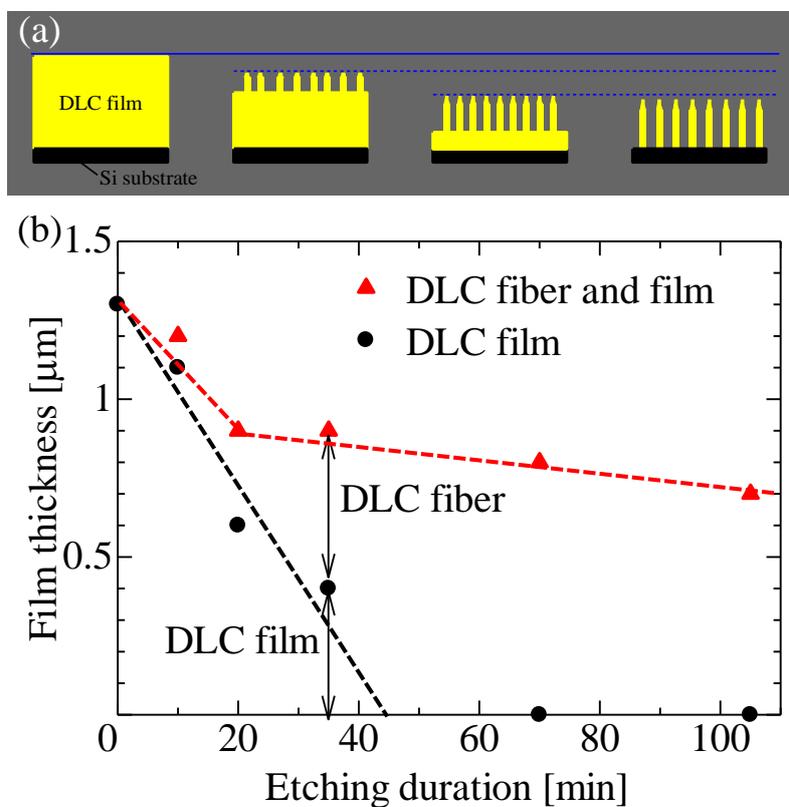


図 4.2 エッチング時間に対するナノファイバーの長さ及び DLC 薄膜の膜厚変化を表した (a) 模式図と (b) グラフ

図 4.3 は、図 4.1 (d) に示した DLC ナノファイバーの先端と底部の高倍率 FE-SEM 画像である。図 4.3 (a) に示すように、ナノファイバー先端部分は、半円状の先端を持つ円錐状の形状であった。また、図 4.3 (b) に示すように、ナノファイバー底部付近の形状は、傾きを持っているように見える。ナノファイバーは、エッチングにより円錐状の先端と中央付近の直径が細く、底部に向かって広がる方向に傾きを持った形状へと変化した。図 4.4 は、105min エッチングを行って形成したナノファイバーの TEM 像である。ナノファイバーは、コントラストの異なる 2 つのアモルファス層から構成されていた。ナノファイバー外側の層は、基材 DLC とは異なり、エッチング中に堆積し、形成された層であると考えられる。

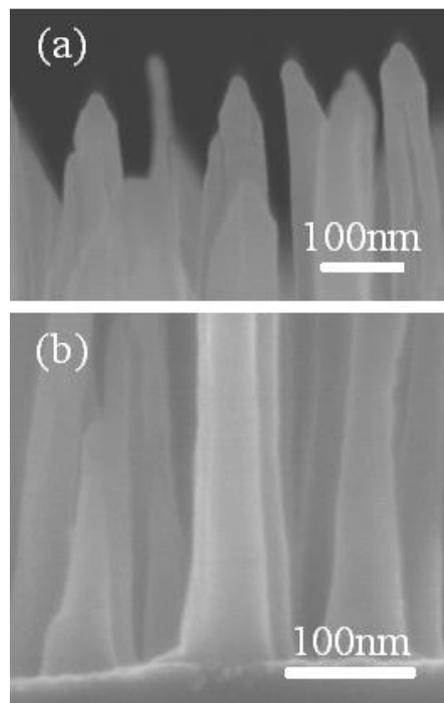


図 4.3 図 4.1 (d) に示した DLC ナノファイバーの (a) 先端と (b) 底部付近の高倍率断面 FE-SEM 画像

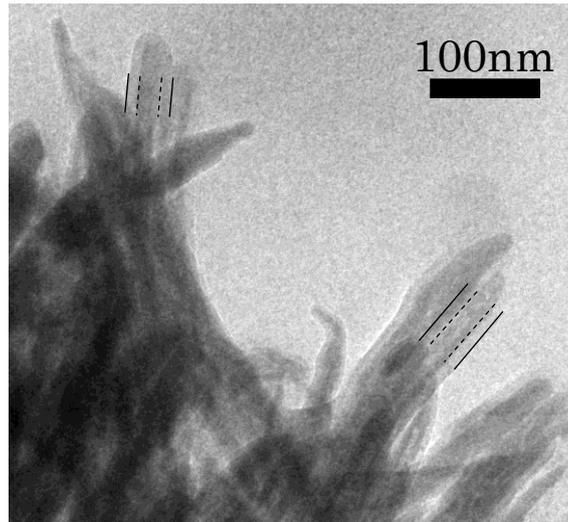


図 4.4 105min エッチングを行い形成した DLC ナノファイバーの TEM 像

## 4.2 DLC ナノファイバーの長尺化

図 4.5 は、酸素プラズマエッチングによる選択的エッチングとナノファイバーの形状変化を表した模式図である。DLC 薄膜の高い絶縁性のために、薄膜表面は、酸素プラズマからのイオン照射により、局所的に帯電すると考えられる。試料全体は、セルフバイアス電圧により負に帯電しているが、ナノファイバー先端は、イオン衝突に伴う二次電子放出により、試料全体に対して正に帯電すると考えられる。局所的な帯電は、表面電位分布を変化させ、図 4.5 に示すように、プラズマから試料へのイオン軌道を曲げたと推測される。軌道を曲げられたイオンは、ナノファイバー先端を避け、ナノファイバーの側面や DLC 薄膜表面に到達したと考えられる。したがって、ナノファイバー先端のエッチングは抑制され、ナノファイバー側面や DLC 薄膜表面が積極的にエッチングされた結果、ナノファイバーが長尺化したと考えられる。図 4.5 に示したナノファイバー長尺化モデルは、プラズマとナノ構造体間の相互作用を説明している。ナノファイバーは、プラズマとナノ構造体の相互作用により、自己組織的に長尺化したものと考えられる。

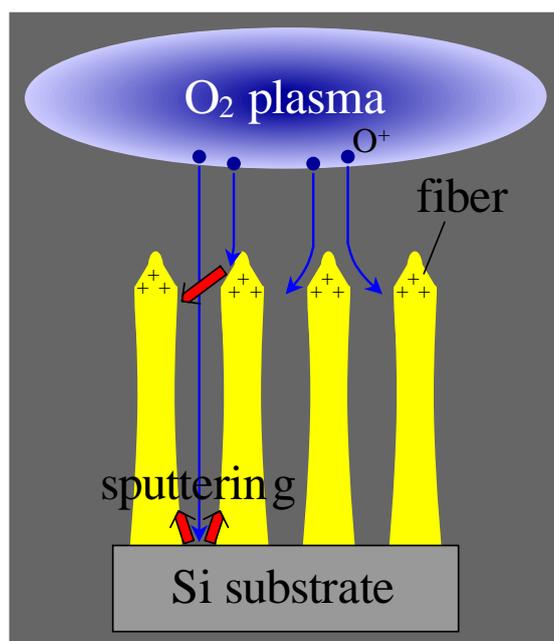


図 4.5 酸素プラズマエッチングによる DLC ナノファイバー長尺化モデル

エッチング時間の増加に伴い、ナノファイバーの直径も増加した。ナノファイバー直径増加の要因として、図 4.5 に示すように、酸素プラズマエッチング中に起こるスパッタリングによるナノファイバーへの炭素の再堆積が考えられる。エッチングプロセスでは、-500V のセルフバイアス電圧のために、DLC の物理的なスパッタリングも起こっていると考えられる。スパッタにより飛ばされた C 原子がナノファイバーの側面や底部付近へ堆積し、直径増加につながったと考えられる。特にナノファイバーの底部付近は、DLC 薄膜スパッタの影響が大きいためにナノファイバー側面より堆積量が多く、よい直径が増加したと推測される。図 4.4 に示す TEM 像に見られるナノファイバー外側の層は、エッチング中にスパッタされ再び堆積した炭素の再堆積層であると考えられる。ナノファイバー内側に存在するコア層は、基材 DLC 薄膜のエッチングにより形成された。さらに、エッチング中の炭素の再堆積により外側の層が形成され、ナノファイバーの直径が増加したと推測される。

### 4.3 DLC ナノファイバーのラマンスペクトル

図 4.6 は、Si 基板上へ成膜後の DLC 薄膜と、DLC 薄膜を 105min エッチングし、Si 基板上へ直接配向した DLC ナノファイバーのラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルは、それぞれピーク分離を行い解析した。破線はフィッティング曲線であり、測定したラマンスペクトルとよく一致している。図 4.6 のラマンスペクトルはどちらも  $1580\text{ cm}^{-1}$  と  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近に、DLC 薄膜に現れる G ピークと D ピークと考えられるピークを持っていた。<sup>56)</sup> しかし、図 4.6 (a) に示す DLC ナノファイバーの基材となった DLC 薄膜は、最も良いフィッティング結果を得るために、 $1306.9\text{ cm}^{-1}$  へ 3 つ

めのピークを必要とした。この3つめのピークの由来は明確ではないが、考えられる要因として、CVD 中の高エネルギーイオン衝突による薄膜内部応力の影響が挙げられる。ナノファイバー形成後では、薄膜時の応力が緩和されることにより、3つめのピークは現れなかったと考えられる。

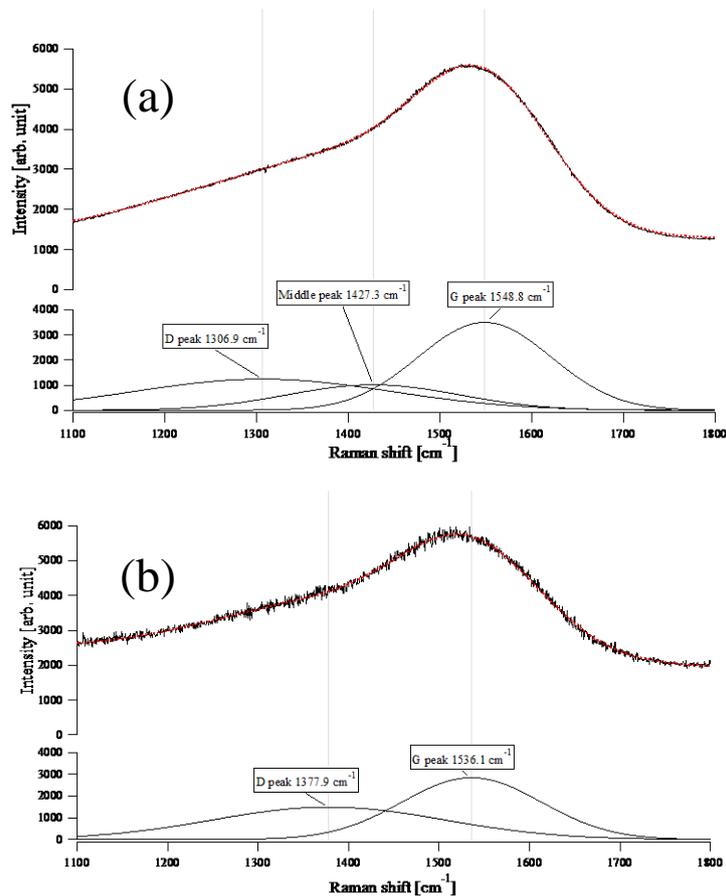


図 4.6 (a) Si 基板上に成膜した DLC 薄膜と、(b) DLC 薄膜のエッチングにより Si 基板上に直接配向した DLC ナノファイバーのラマンスペクトル。赤破線はピーク分離時のフィッティング曲線を表す。

#### 4.4 RF 電極スパッタの抑制

以前の研究において、DLC ナノファイバーを形成する際に、エッチング装置に Al 電極を使用した場合、エッチング中の Al 電極スパッタにより、DLC ナノファイバーをもつ DLC 薄膜表面上から Al が検出された。<sup>27)</sup> 本研究においても金属の堆積を確認するため、EDX 測定を行った。図 4.7 に成膜後の DLC 薄膜表面と、35min エッチングを行いナノファイバーを形成した DLC 薄膜表面の EDX スペクトルを示す。両方のスペクトルは、試料上  $4 \times 6 \mu\text{m}^2$  サイズの領域全体を電子線により走査することで得た。両方の EDX スペクトルに Si (1.739 keV, 3.478 keV) の存在を示すピークが確認できた。Si は基板に由来するものと考えられる。また、エッチング後のナノファイバ

ーが形成された DLC 薄膜表面からのみ、Cu と一致する 8.040 keV の位置にピークが確認できた。Cu はエッチング中に試料が置かれた RF 電極の材質である。また、試料のサイズは、RF 電極より小さく、エッチング中に RF 電極表面の一部は、直接酸素プラズマからのイオン照射に曝されていたと考えられる。図 4.8 にエッチング中の試料と Cu 電極及びプラズマの関係を表した模式図を示す。酸素プラズマからのイオン照射によって Cu で出来た RF 電極がスパッタされた。スパッタされた Cu が、DLC 薄膜上に堆積した結果、EDX により検出されたと考えられる。

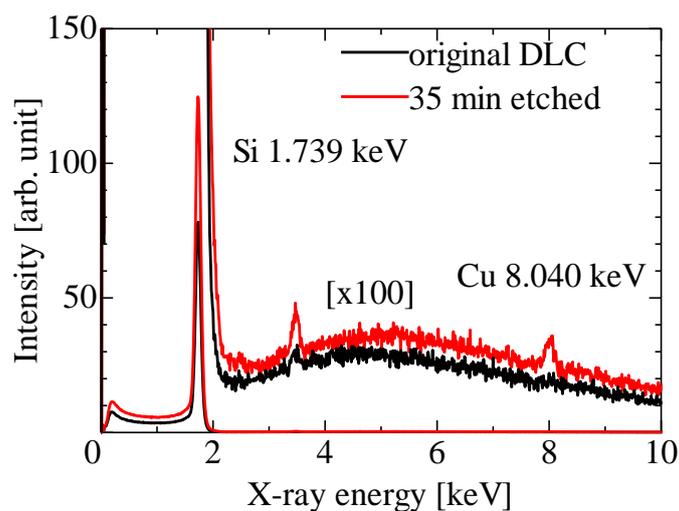


図 4.7 DLC 成膜後と、エッチングを 35min 行いナノファイバーを形成した DLC 薄膜表面の EDX スペクトル

ナノファイバー形成におけるエッチング中の Cu 堆積の影響を明確にするため、追加実験として、図 4.9 に示すように、RF 電極がスパッタされないよう電極付近に接地したカバーを取り付け、DLC 薄膜のエッチングを行った。エッチング中は、カバー中央に開けられた穴により、試料中央のみプラズマに曝される。エッチング中の電極スパッタを抑制したことにより、エッチングした DLC 薄膜表面上にナノファイバーは存在せず、平らなままであった。この結果から、意図しない Cu の堆積により、Cu がエッチング初期のマイクロマスクとして働き、DLC 薄膜の選択的エッチングが起こり、ナノファイバーの発現につながったと推測される。

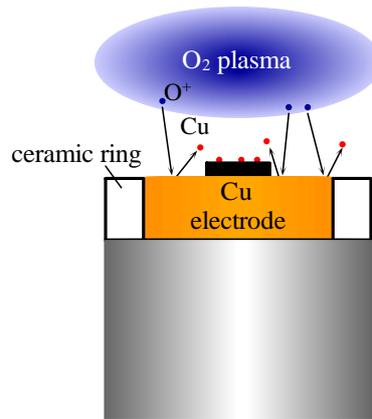


図 4.8 酸素プラズマ中の電極スパッタによる試料表面への意図しない Cu 堆積の模式図

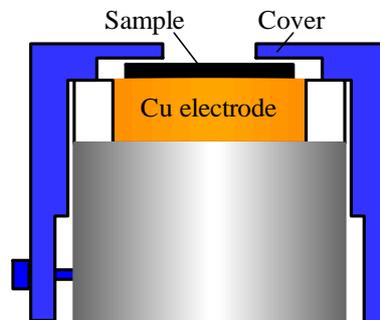


図 4.9 接地した電極カバーを取り付けた RF 電極の模式図

## 4.5 スパッタリングとエッチングの2段階プロセスによる DLC

### ナノ構造体の作製

図 4.10 と図 4.11 は、エッチング後の DLC 薄膜表面の上面と断面 FE-SEM 画像を示す。図 4.12 と図 4.13 は、FE-SEM 画像より得たナノ構造体の直径、長さ、密度をエッチング前に堆積した金属元素ごとにまとめたものである。30s エッチング後、金属を堆積した全ての DLC 薄膜表面に微細な構造が形成されていた。Ni を堆積し、30s エッチングを行った DLC 薄膜の表面形状は、ナノウォールのような形状であった。ナノウォールのサイズは 10nm 程度の厚さに数 10nm 幅を持ち、高さは 20nm であった。Ni を堆積し、エッチングを 5min 行い形成したナノ構造体の形状は、円錐状であり、サイズは数 10nm 幅で長さは 60nm であった。Ni を堆積した場合には、ナノ構造体は、エッチング時間の増加に伴って長尺化した。

Pt を堆積し 30s エッチングを行った DLC 薄膜の表面には、微細なナノウォール状の構造体が形成されていた。サイズは、厚さ 10nm 以下、幅数 10nm、高さは 20nm であった。しかし、5min エッチングを行った DLC 薄膜の表面には、円錐状の直径 14nm、

長さ 20nm の構造体が形成されており、密度は減少していた。

Fe を堆積したとき、30s エッチングを行ったなかでは、最も高密度にナノ構造体が形成していた。正確な形状を識別するには小さすぎるが、ナノ構造体は Ni を用いたときの形状とは異なっていた。エッチングを 5min 行ったものでは、ナノ構造体の形状は、柱状構造であり、直径 10nm、長さ 30nm であった。密度は、30s エッチングに対して減少していた。Fe を堆積し形成したナノ構造体は、酸素プラズマエッチングにより小さな突起形状から柱状の形状へと成長したように見えた。

Au を堆積し、30s エッチングを行った DLC 薄膜表面にも小さな円錐状のナノ構造体が形成しており、直径と長さは 10nm 以下であった。5min エッチング後では、密度が減少したが、形やサイズはほとんど変化がなかった。また、Cu を堆積した場合には、30s エッチングで、長さが 5nm 程度の極めて小さな構造が観察された。30s エッチングに対して、5min エッチングした DLC 薄膜上では、表面上にナノ構造体は確認できず、DLC 薄膜表面は、平らで滑らかであった。

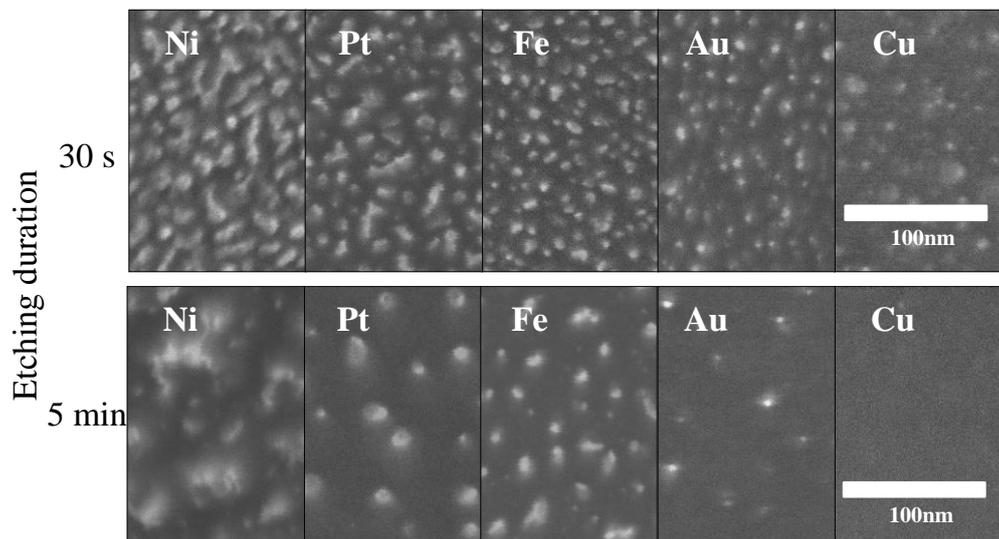


図 4.10 異なる堆積金属を用いて 30s と 5min エッチングを行った DLC 薄膜の上面 FE-SEM 画像

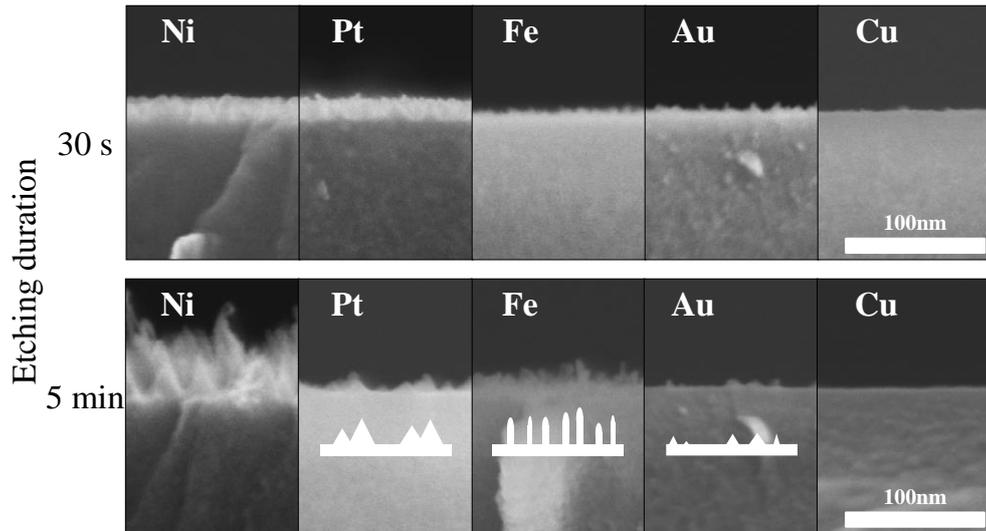


図 4.11 異なる堆積金属を用いて 30s と 5min エッチングを行った DLC 薄膜の断面 FE-SEM 画像

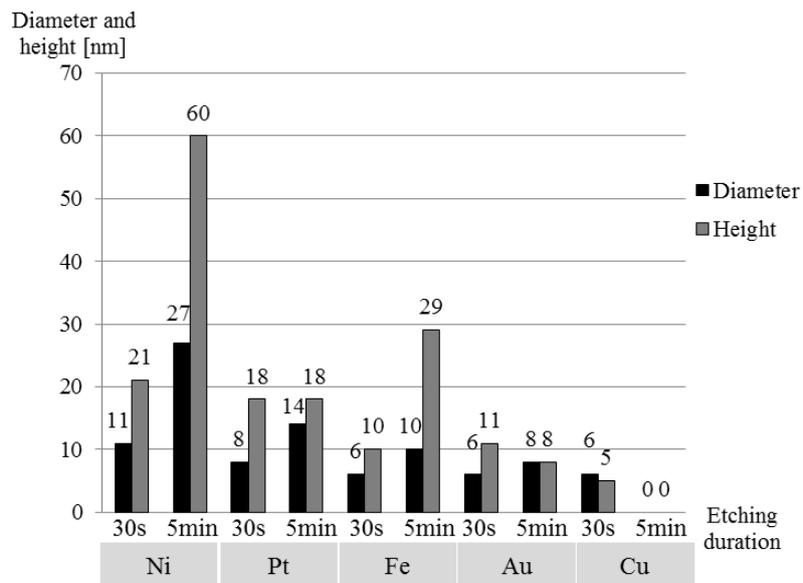


図 4.12 DLC 薄膜表面上に形成したナノ構造体の直径と長さ

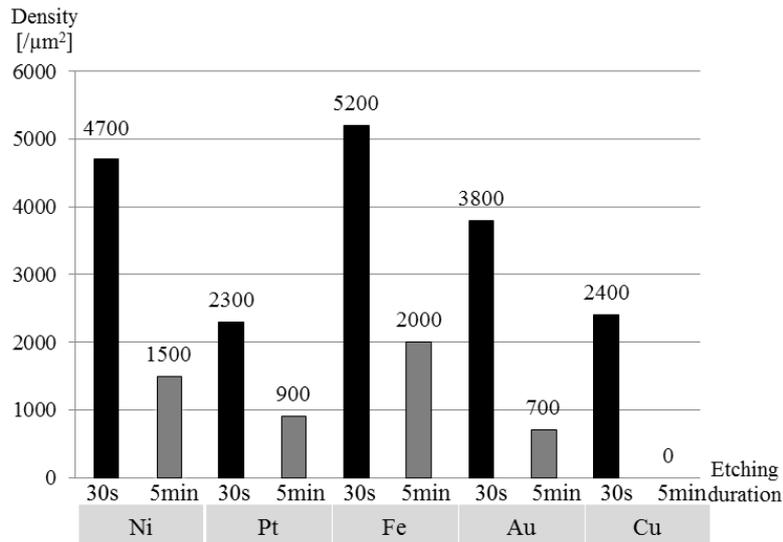


図 4.13 DLC 薄膜表面上に形成したナノ構造体の密度

#### 4.6 スパッタ金属をマスクとした DLC ナノ構造体の発現

エッチング初期のナノ構造体は、RF 酸素プラズマによる異方性エッチングとスパッタにより堆積した金属のマスク効果により発現したと考えられる。発現したナノ構造体の初期形状が異なった要因は、スパッタによる金属の堆積時やその後酸素プラズマに曝されたことにより、DLC 薄膜上での金属の堆積パターンが異なったためだと考えられる。Ni や Pt を堆積し形成されたナノウォール形状は、DLC 薄膜上での DLC 表面と金属との濡れ性の関係から、金属が網目状に堆積し、その堆積形状が反映されたものであると考えられる。対して、Fe、Au、Cu は DLC 表面上で凝集し、微粒子状となったために、微細な柱状や円錐状の構造となったと考えられる。

DLC 薄膜のエッチング中、金属マスクもまたイオン衝突によりスパッタされる。5min の長いエッチングの後、Ni を用いて形成したナノ構造体は、30s エッチングで形成した初期のナノ構造体と比較して長尺化した。Ni によるナノ構造体の長尺化は、Ni が酸素プラズマによるエッチングとスパッタに対して安定なマスク材料であることを示唆する。Ni の耐性と安定性は Ni と C との高い反応性のためであると考えられる。Ni や Fe のような金属は、C との高い反応性を持つために、カーボンナノチューブの成長触媒としてよく用いられる。<sup>57,58)</sup> Fe を堆積した場合でも、Fe は C との反応性が高いために、長い間ナノ構造体の先端に存在したと考えられ、その結果、長尺な柱状のナノ構造体を得られた。DLC 表面に対する金属の濡れ性の違いにより、Fe では凝集し微粒子状となり、Ni では DLC 表面に対して広がるといった違いを生み出したと推測され、その結果、短時間エッチング時のナノ構造体形状が異なったと考えられる。

Au や Cu では、金属は DLC 表面上で微粒子状に凝集し、マイクロマスクとして機能したと考えられる。しかし、短時間エッチング後、DLC 表面上の金属は、DLC に

対する密着性が低いために、DLC 表面から容易に消失したと考えられる。Au や Cu に対して、Ni や Fe は酸素プラズマエッチングに対して高い耐性を持つことが、ナノ構造体長尺化の結果から確認できた。

#### 4.7 ナノ構造体形成による DLC 薄膜表面の水接触角変化

図 4.14 に、成膜後の DLC 薄膜表面 (as-depo)、スパッタにより Ni を堆積した DLC 薄膜表面 (Ni depo)、金属を堆積せずエッチングを行った平らな DLC 薄膜表面 (flat etched)、スパッタにより Ni を堆積後エッチングを行いナノ構造体を形成した DLC 薄膜表面 (nanostructured)、それぞれの水接触角を示す。成膜後の DLC 薄膜表面の水接触角は  $71^\circ$  であった。微量の Ni を堆積した表面の接触角は、 $67^\circ$  であった。

金属を堆積せずにエッチングを行った DLC 薄膜表面は、ナノ構造体が形成されず、エッチング後も平らで滑らかであった。ナノ構造体を持たないエッチング後の DLC 薄膜表面の接触角は  $40^\circ$  を示し、エッチング前の表面より親水性よりの表面となった。スパッタにより Ni を堆積し、5min エッチングを行いナノ構造体を形成した DLC 薄膜表面の水接触角は、 $13^\circ$  を示した。DLC 表面のナノ構造化により、DLC 薄膜表面は親水性となった。DLC 表面の親水化は、微量の Ni 堆積、酸素プラズマエッチングによる表面酸化、表面のナノ構造化のすべての試料において確認できた。しかし、表面のナノ構造化による親水化が最も水接触角が低下し、高い親水性を示した。高い親水性を示した DLC 薄膜表面のナノ構造体は、直径 27nm、長さ 60nm、密度  $1500\mu\text{m}^{-2}$  であった。

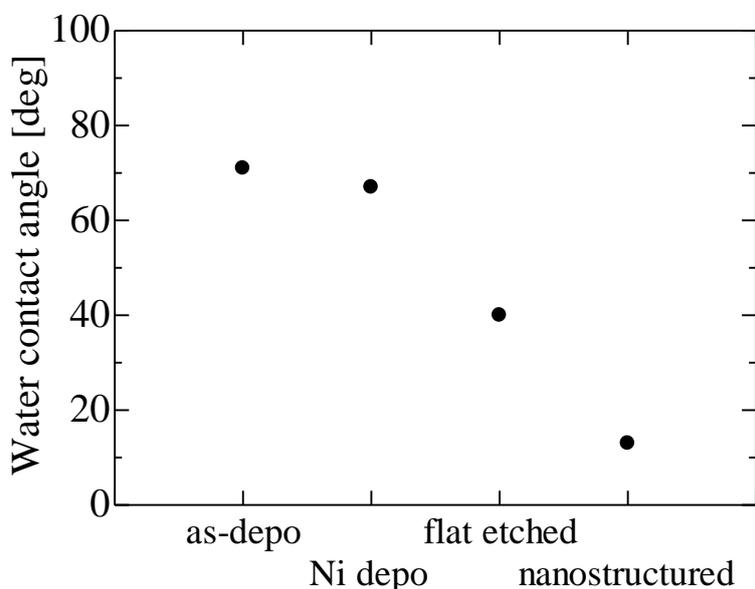


図 4.14 成膜後 (as-depo)、スパッタによる Ni 堆積後 (Ni depo)、金属を堆積せず平らにエッチング後 (flat etched)、Ni を堆積しナノ構造体を形成後 (nanostructured)、それぞれの DLC 薄膜表面の水接触角

## 4.8 まとめ

Si 基板上に成膜した DLC 薄膜の RF 酸素プラズマエッチングにより、DLC ナノファイバーを作製した。酸素プラズマエッチングにより、微細なナノ構造体がエッチング初期に DLC 表面全体に現れた。ナノファイバーは、エッチング時間の増加に伴って、直径が増加し、キャンドル形状へと徐々に変形した。DLC ナノファイバー先端のエッチングレートは、ナノファイバー底部にあたる DLC 薄膜表面のエッチングレートの 10 分の 1 程度であった。エッチングレートの違いは、イオン照射による局所的な帯電により生じたと推測された。エッチング初期の選択的なエッチングは、電極のスパッタによる意図しない Cu の堆積により生じ、ナノファイバーの発現につながった。

金属 (Ni、Pt、Fe、Au、Cu) のスパッタによる意図的な少量堆積と酸素プラズマエッチングにより、微細なナノ構造体が DLC 表面上に発現した。Ni や Fe のような炭素と反応性の高い金属元素を用いることにより、ナノ構造体は長尺化した。Ni を堆積しナノ構造体を形成した DLC 薄膜表面の水接触角は  $13^\circ$  と高い親水性を示した。

## 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

本章では、Si 基板上に CO ガスを用いた RF プラズマ CVD 法による DLC 薄膜の成膜を試みた。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスを用いて作製した DLC 薄膜と膜特性を比較することにより、CO ガスを用いて作製した DLC 薄膜の特徴を明らかにした。

### 5.1 CO ガスを炭素源とした RF プラズマ CVD 法による DLC 薄膜の作製

図 5.1 は sample No.1 から No.9 までの写真である。膜の堆積領域は電極カバーにより制限した領域とほぼ一致し、直径 30mm の領域に限定されていた。sample 4 と sample 5 は、圧力が 10Pa で同じであり、RF 電力が 25W と 100W で異なる。これらの表面は、均一で、堆積領域は直径 30mm のカバーにより制限された成膜領域とほぼ同じであった。sample 1、sample 2、sample 3 は 2.6Pa と低い圧力下で成膜した試料である。膜の堆積領域は、試料の中央付近に限られ、堆積しない領域も存在した。さらに、カバー下のプラズマに直接曝されない領域にも、膜の堆積した領域が存在した。これは、カバー下にもプラズマからの反応生成物が拡散したことを示している。

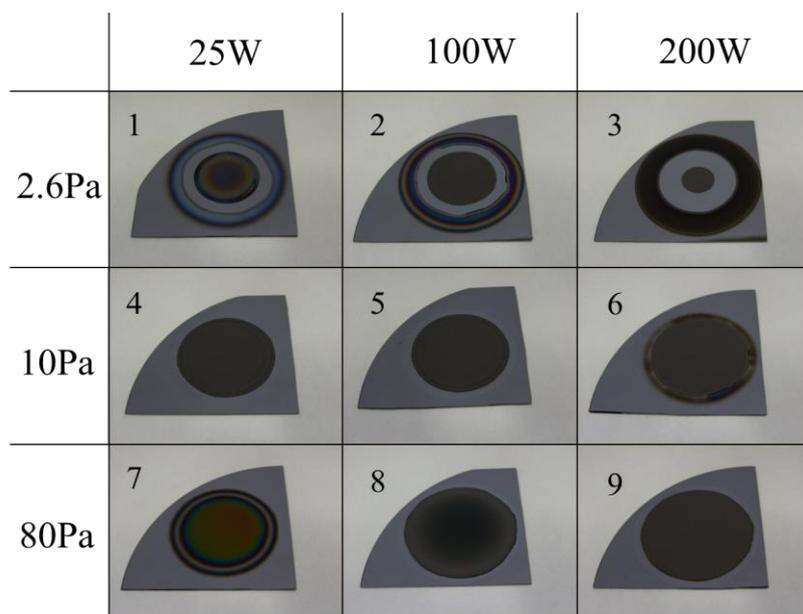


図 5.1 ガス圧力及び RF 電力を変化させて CVD 成膜を行った試料の写真

sample 6 では、基板中央に直径 30mm の円形かつ均一な堆積が見られた。さらにその外側には、境界が不均一な堆積領域が存在した。80Pa の高い圧力の下で行った成膜では、堆積領域はカバーの制限領域 (30mm) より広がった。sample 7 と sample 8 では、sample 6 と同様に基板中央に円形かつ均一な堆積が見られたが、中央付近より、その外側のほうがより膜厚が厚かった。sample 9 では、カバー制限領域の範囲で均一な堆積が見られた。

図 5.2 は、表 2 に示した条件において成膜を行った際の各条件における成膜レートを示す。成膜レートは、成膜範囲の中心における最大膜厚を用いて算出した。CO ガスを用いて成膜を行ったすべての条件で、成膜レートは、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスを用いた際の成膜レートより低かった。比較に用いた C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスによる成膜 (10Pa、100W) のレートは 250-260 nm/min であった (sample 10)。対して、CO ガスを用いて 10Pa、100W で成膜を行った際の成膜レートは、36 nm/min (sample 5) と 41 nm/min (sample 11) であった。また、80Pa の高い圧力下での成膜レートは、RF 電力が 100W と 200W の時、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスによる成膜時の成膜レートとかなり近い値を示した。

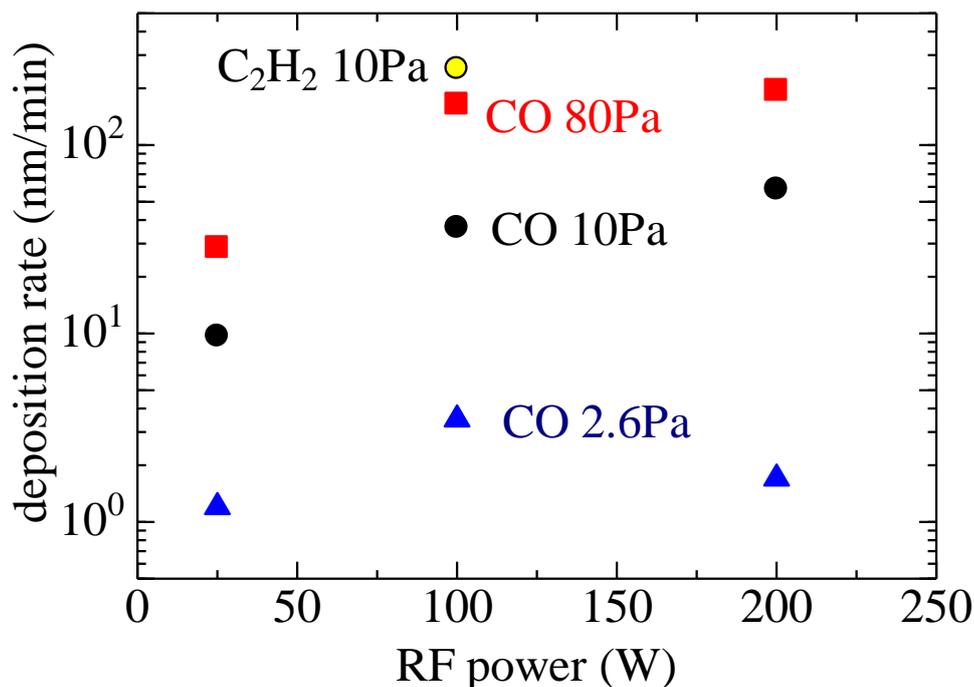


図 5.2 CO ガスまたは C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスを用いて、ガス圧力及び RF 電力を変化させた際の CVD 成膜レートの変化

成膜時の圧力 80Pa と 10Pa の成膜レートの比は、圧力の比とほぼ同じであった。成膜中の反応生成物量が、ガス圧力のような原料ガス密度によって支配されていると考えると、圧力比と成膜レート比の関係は妥当である。しかし、10Pa から 2.6Pa へさらに圧力を低下させると、成膜レートは約 90% も低下した。

成膜時の圧力 10Pa と 80Pa では、それぞれの圧力において RF 電力を 25W から 100W

へと増加すると成膜レートも増加した。しかし、さらに RF 電力を 100W から 200W へと増加させた場合では、成膜レートの増加はわずかであった。また、2.6Pa の低い圧力では、RF 電力を 25W から 100W に増加したときは、10Pa や 80Pa の場合と同様に成膜レートも増加したが、RF 電力 100W から 200W では、成膜レートの減少を確認した。

図 5.3 (a) と (b) は、10Pa、100W の条件で  $C_2H_2$  ガスと CO ガスをそれぞれ用いて成膜を行った際の試料半径における膜厚の変化を示す。図 5.3 に示した試料は、sample 10 と sample 11 とは別に準備された試料であり、sample 10、sample 11 と同一の成膜条件ながら、その膜厚はわずかに異なった。図 5.3 (a) が示すように、 $C_2H_2$  ガスによる成膜の場合、膜厚は薄膜全体で均一であった。しかし、圧力 10Pa での CO ガスによる成膜では、中心から外側に向けて徐々に膜厚が減少していた。また、図 5.3 (b) では、sample 11 とほぼ同条件で、圧力を 40Pa、成膜時間を 369s とした試料の膜厚変化も示す。圧力 40Pa では、膜厚は薄膜全体でほぼ一定であった。同様に CO ガス 80Pa で成膜を行った試料 (sample 8) でも、膜厚は一定であった。40Pa や 80Pa といった高い圧力下では、膜厚は膜の堆積した領域全体でほぼ一定であったが、圧力を 10Pa まで減少させると、膜厚の均一性は低下した。2.6Pa のより低い圧力下では、基板上でカバーに覆われていないプラズマに直接曝される領域においても、膜の堆積しない領域が存在するなど、基板上での成膜レートのばらつきが顕著となった。

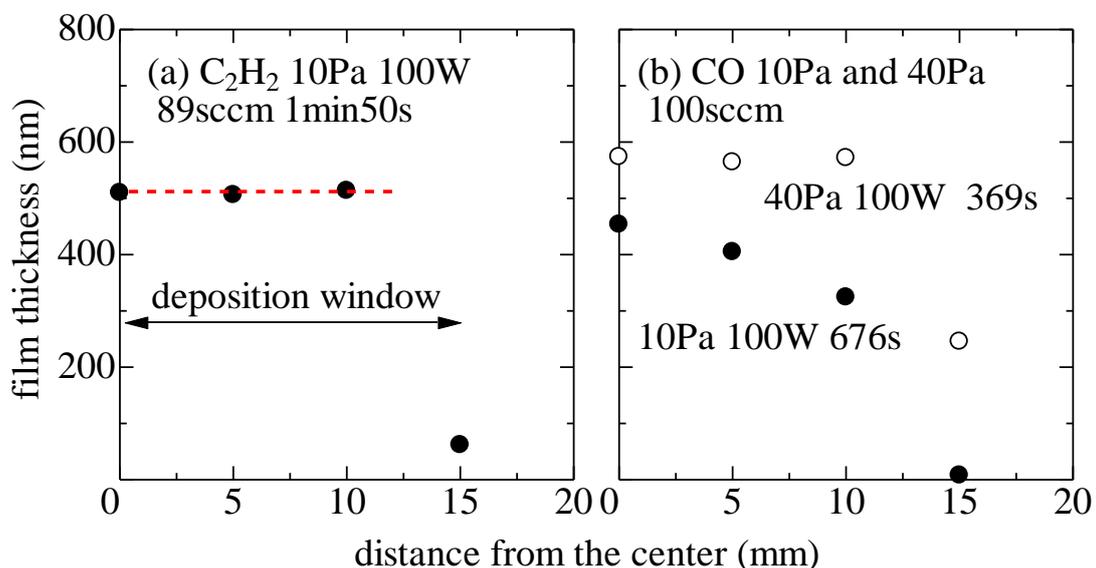


図 5.3 (a)  $C_2H_2$  ガスまたは (b) CO ガスを用いて成膜した薄膜の膜厚プロファイル

## 5.2 RF プラズマ CVD 中の CO プラズマ発光分光分析

図 5.4 は、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> プラズマと CO プラズマの発光分光スペクトルを示す。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> プラズマの発光分光スペクトルでは、CH ラジカルの最も強い発光ピーク (431nm) とともに、H 原子の強い発光ピーク (H<sub>β</sub>/486nm, H<sub>α</sub>/656nm) が観測できた。CO プラズマの発光分光スペクトルからは、CH ラジカルと H 原子の発光ピークは確認できなかった。しかし、CO 分子からの発光ピークである以下の波長域にピークが確認できた。<sup>59,60)</sup>

- 219.2, 230.2, 232.8, 242.2, 245.0, 247.8 nm (1st negative band peaks)
- 283.1, 297.5, 312.9, 330.4, 349.1 nm (3rd positive band peaks)
- 368.5, 389.9, 412.8, 438.2, 466.6 nm (Herzberg band peaks)
- 451.4, 483.9, 519.9, 561.3, 608.1, 662.1 nm (Angstrom band peaks)

また、CO プラズマの発光分光スペクトルの 800nm 付近を拡大すると、わずかながら O 原子の発光を示す 777nm と 845nm にピークが確認できた。発光分光分析の結果、CO プラズマに存在する化学反応物は、炭化水素プラズマとして代表的な C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> プラズマにおける化学反応物とは著しく異なることが確認できた。

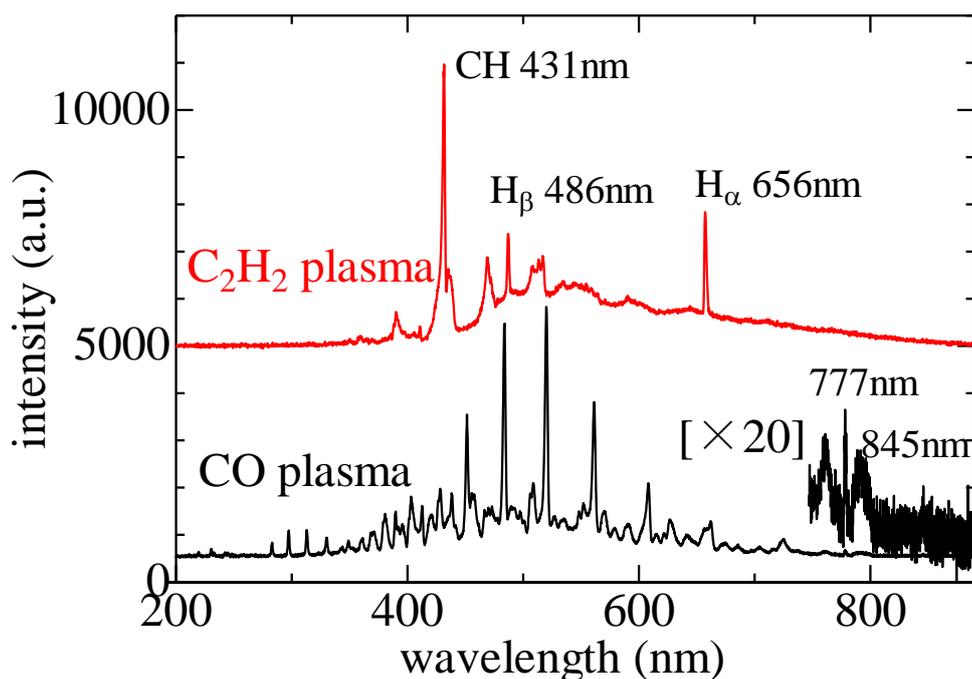
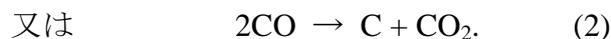
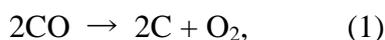


図 5.4 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> プラズマ及び CO プラズマの発光分光スペクトル

CO ガスを用いた炭素堆積における化学反応は、以下のように表すことができる。



気相状態で存在する CO<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> は、排気ポンプによって CVD チャンバー外へ排気される。プラズマ中の CO<sub>2</sub> 分子や O<sub>2</sub> 分子は、解離することにより、プラズマ中に炭素の

エッチング効果が高い O 原子を生成する。ガス圧力の減少により電子温度が増加したときや、RF 電力の増加により電子密度が増加したとき、プラズマ中の O 原子密度が増加し、炭素のエッチング効果が強くなる。したがって、プラズマ中で生成された O 原子によるエッチングのために、基板への成膜レートは減少し、条件によっては全く成膜出来ない場合もあると推測できる。

VUV 光源などに用いられる CO ガスを密封した管内でのマイクロ波放電では、ガラス表面上へ炭素が堆積することなく長時間放電を維持することが可能である。マイクロ波励起による高い電子温度を持つ CO プラズマでは、高密度な O 原子による高いエッチング効果が炭素の連続的な堆積を抑制していると考えられる。

### 5.3 RF CO プラズマが DLC 成膜に与える影響

2.6Pa の低い圧力では、基板上への成膜は局所的であり、膜の堆積した領域と同様にプラズマに曝されているにも関わらず、成膜されない領域が存在した。圧力を 2.6Pa まで減少させたとき、RF プラズマは CVD チャンバー内で広範囲に広がった。しかし、10Pa より高い圧力では、RF プラズマは電極周辺に局所的に発生していた。図 2.7 が示すように、本研究で使用した CVD 装置には、他の実験用に CVD チャンバー外側に永久磁石が備え付けられている。2.6Pa まで圧力を減少させたとき、プラズマは、チャンバー内で磁石による磁界の影響を受ける領域まで広がったと考えられる。圧力が減少し、磁界の影響を受ける範囲まで広がったプラズマの基板（電極）付近には、中心に明るい柱状の発光とその柱状の発光を囲むような円柱状の暗部からなる構造が観察できた。基板上の成膜された領域と成膜されない領域の分布は、磁界の影響を受け中心の明るい発光とその周辺の暗部からなる構造をもったプラズマの空間分布とよく一致しているように見えた。

図 5.3 に示すように、10Pa の同じ圧力下で CVD を行った場合でも、膜厚が均一であった  $C_2H_2$  ガスの成膜に対して、CO ガスでは不均一であった。 $C_2H_2$  ガスを用いた場合、CVD プロセスは基板表面へ到達する炭化水素量に完全に支配される。そのため、プラズマの空間的な変化は、直接成膜プロセスに対して大きな影響を及ぼさなかったと考えられる。しかし、CO ガスを用いた場合では、O 原子の炭素エッチング効果が大きいため、CVD プロセスは、原料ガスによる成膜と O 原子によるエッチングのバランスに大きく左右される。CO プラズマによる成膜では、プラズマの空間的な変化が、O 原子の局所的な生成に影響し、成膜レートのばらつきを発生させ、膜厚の不均一性につながったと考えられる。

## 5.4 CO ガスを用いて作製した DLC 薄膜の膜特性

図 5.5 は、 $C_2H_2$  ガス (sample 10) と CO ガス (sample 11) を用いて作製した試料の写真である。sample 10 では、カバーによって制限した成膜領域内で均一に膜が形成されており、均一成膜領域の外側周辺に厚いリング状の堆積が見られた。外側のリング状の堆積領域は、成膜領域を制限するために取り付けたカバーの下にあたる領域であった。sample 11 では、試料中の円形な成膜領域の外周に存在した狭いリング構造の堆積領域を除いて、均一成膜が見られた。Si 基板の色と比較して、CO ガスから作製した sample 11 は、より黒く見えるが、 $C_2H_2$  ガスから作製した sample 10 は、灰色に近い色であった。図 5.3 (b) に示すように、sample 11 は膜厚が均一でないため、以下に示す sample 10 と sample 11 の膜特性では、それぞれの膜の中心を比較対象とした。

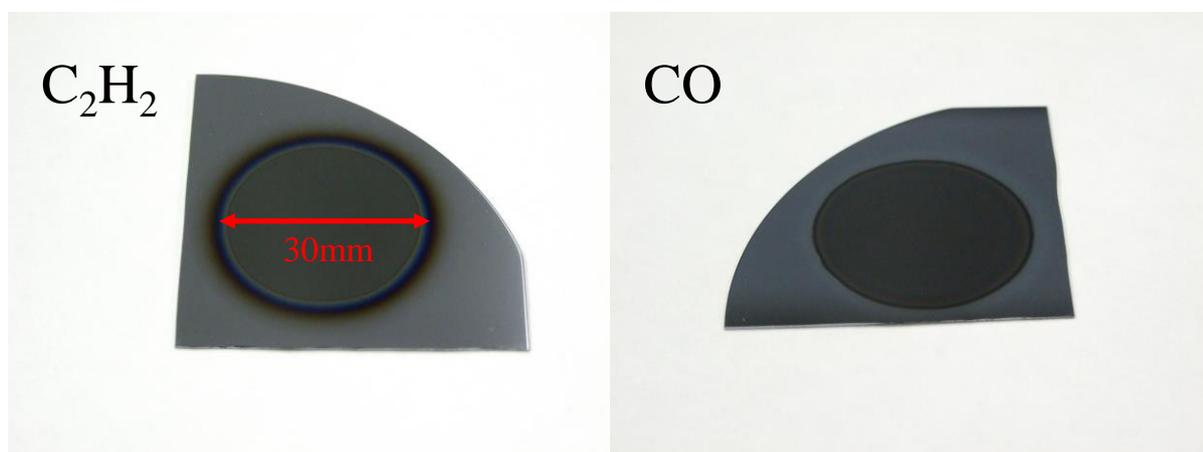


図 5.5  $C_2H_2$  (sample 10) 及び CO (sample 11) ガスを用いて Si 基板の上に成膜した DLC 薄膜の写真

表 4 sample 10 と sample 11 の膜特性比較

sample No.	10	11
source gas	$C_2H_2$	CO
H content (atm%) by RBS/ERDA	27	4
O content (atm%) by RBS	0	20
refractive index (@550nm)	2.3	2.1
extinction coefficient (@550nm)	0.27	0.45
hardness (GPa) by nano-indentation	21.5	15.1
electrical conductivity	highly insulating	conductive

sample 10 と sample 11 に対する RBS/ERDA による元素組成分析の結果を表 4 にまとめた。膜内の水素含有量は、 $C_2H_2$  ガスの場合では 27atm%、CO ガスの場合では 4atm% であった。水素フリーの原料ガスである CO ガスを用いた成膜でも、わずかながら膜

内に水素が含まれていた。また、RBS 分析から、CO ガスから作製した膜にのみ、膜内に酸素の存在を示すスペクトルが確認できた。膜内の酸素含有量はおよそ 20atm% であった。

CO ガスを用いたプラズマ CVD 中に、膜内へ水素が混入した要因の一つとして、ガス導入前の CVD チャンバー内の到達圧力が考えられる。CO ガスによる成膜では、 $C_2H_2$  ガスによる成膜を行った CVD 装置と同じ装置を用いて成膜を行った。そのため、チャンバー内壁には a-C:H 膜が付着しており、このチャンバー内壁に付着した a-C:H が水素や炭化水素ガスの供給源となった可能性がある。CO プラズマの発光分光分析では、H 原子や  $H_2$  分子または OH ラジカルのような水素に関係したピークは、検出されなかった。しかし、実際には、発光分光分析では検出できないほどの極微量の水素や炭化水素が膜内へ包含された可能性がある。

炭素膜への水素混入については、スパッタ堆積法による成膜でも報告されており、残留ガスからの水素混入が指摘されている。<sup>61)</sup> 膜中の H 濃度は、スパッタプロセス前の到達圧力と基板温度に依存し、15atm% の高い H 濃度を持つ膜は、350 °C の高い基板温度下で成膜することで得られたと報告されている。

本研究では、実験前に CVD チャンバーは、排気バルブを全開とした状態で到達圧力  $8.0 \times 10^{-3}$  Pa 以下まで排気した。原料ガス導入時には圧力を制御するために排気バルブの開度を調節する。成膜条件を 10Pa としたとき、排気バルブの開度調節後の CVD チャンバー内到達圧力は、チャンバー壁からの放出ガスなどにより  $2.0 \times 10^{-2}$  Pa まで上昇した。圧力 10Pa で CO ガスを原料とした成膜を行ったとき、成膜プロセス時のガス組成に占めるチャンバー壁などからの放出ガスの割合は、0.2% 程度であったと理解できる。チャンバー内壁から放出されたガスが水素や水蒸気であると仮定すると、H/C 原子濃度比は 0.4% となる。しかし、成膜した膜内の水素含有量は 4atm% であり、気相中の原子濃度のおよそ 10 倍であった。気相から膜中へ H 原子を包含した際の H 原子濃度増加は、炭素が堆積する際に C 原子同士の結合の一部が  $sp^2$  結合から  $sp^3$  結合へ変わることによって 2 重結合が解かれ、生じた C 原子のダングリングボンドへ H 原子が新たに結合することによって起こったと考えられる。CVD プロセス中の高いエッチング効果による低い成膜レートは、気相から膜への C 原子の取り込みレートを低減させ、膜内水素含有量の増加をもたらしたと考えられる。膜内の水素含有量を減少させるためには、CVD チャンバー内の十分なクリーニングによる到達圧力の減少が重要となる。

図 5.6 (a) と (b) は、それぞれ  $C_2H_2$  ガスから作製した sample 10 と CO ガスから作製した sample 11 のラマンスペクトルを示している。DLC 薄膜の典型的なラマンスペクトルは、D ピーク ( $1,360 \text{ cm}^{-1}$ ) と G ピーク ( $1,590 \text{ cm}^{-1}$ ) の 2 ピークから構成されている。<sup>62)</sup> 図 5.6 に示した 2 つのラマンスペクトルは、どちらも典型的な DLC 薄膜のラマンスペクトルとよく似たスペクトル形状であった。しかし、ラマンスペクトルのピーク分離解析を行った結果、図 5.6 に示した 2 つのラマンスペクトルはどちらも 4 つのピークを用いて分離することで、最も良いフィッティング結果を得ることが

出来た。それぞれのピーク分離解析結果を以下に示す。

■ D<sub>1</sub> ピーク C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO: 1190cm<sup>-1</sup>/1190cm<sup>-1</sup>

■ D<sub>2</sub> ピーク 1350cm<sup>-1</sup>/1362cm<sup>-1</sup>

■ G<sub>1</sub> ピーク 1546cm<sup>-1</sup>/1552cm<sup>-1</sup>

■ G<sub>2</sub> ピーク 1595cm<sup>-1</sup>/1592cm<sup>-1</sup>

CO ガスから作製した薄膜のラマンスペクトルでは、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスから作製した薄膜のラマンスペクトルに対して、D<sub>2</sub> ピークと G<sub>2</sub> ピークの強度が増加していた。CO ガスを原料ガスとした場合、スペクトル全体に占める G<sub>2</sub> ピークの強度比は、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を用いた場合に比べ、およそ2倍に増加した。G<sub>2</sub> ピークの増加は、膜中のグラファイト構造の増加を示唆していると考えられる。<sup>63)</sup> G ピークの増加に対する類似の研究報告は、Ar ガス中に酸素を加えた反応性スパッタによる炭素膜堆積の研究でも報告されている。<sup>64)</sup> CO ガスから作製した薄膜は、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスから作製した薄膜に比べ、膜中により多くのグラファイト構造を持つ膜であると推測される。H 原子は、C 原子と結びついて sp<sup>3</sup> 結合構造を構成し、C 原子による sp<sup>2</sup> 結合のダングリングボンドを終端する。CO ガスによる成膜では、グラファイト構造の成長を抑制する H 原子が減少したために、膜中のグラファイト構造が成長、増加したと考えられる。

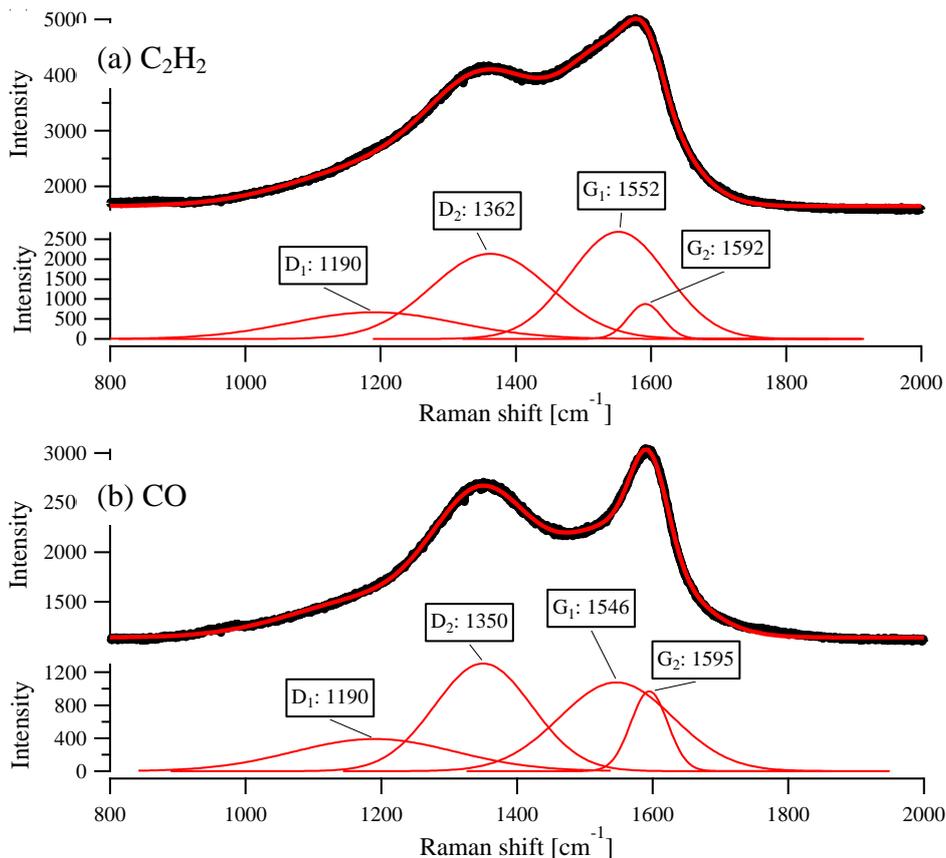


図 5.6 (a) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガス (sample 10) と (b) CO ガス (sample 11) から作製した DLC 薄膜のラマンスペクトル

図 5.7 は sample 10 と sample 11 の FT-IR スペクトルを示す。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスから作製した薄膜 (sample 10) では、C-H 伸縮振動に起因する 2,900cm<sup>-1</sup> 付近にわずかなスペクトルの隆起が確認できた。CO ガスから作製した薄膜 (sample 11) では、1,730 cm<sup>-1</sup>、2,120 cm<sup>-1</sup>、2,330 cm<sup>-1</sup> の 3 カ所に特徴的なピークが現れた。これらのピークはそれぞれ C=O 伸縮振動 (1,730 cm<sup>-1</sup>)、C≡C 三重結合 (2,120 cm<sup>-1</sup>)<sup>65)</sup>、CO<sub>2</sub> 分子の非対称伸縮振動 (2,330 cm<sup>-1</sup>)<sup>66)</sup> に起因する。C≡C 三重結合に起因するピークは、パルスレーザーアブレーション法により成膜した膜中から検出されたと報告がある。パルスレーザーアブレーションは、真空環境下でポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) をターゲットとして行われた。CO<sub>2</sub> 分子の鋭い吸収ピークは、試料表面上の意図しない CO<sub>2</sub> 吸収により現れることがある。一般的に CO<sub>2</sub> ピークは、FT-IR 分析装置の試料チャンバー内を真空排気することによって取り除くことが可能である。しかし、本実験では、真空状態で FT-IR 測定を行ったにも関わらず 2,320 cm<sup>-1</sup> に鋭いピークが確認された。真空環境下でも CO<sub>2</sub> ピークが確認されたことから、CO<sub>2</sub> 分子は膜中に存在し、とどまっていると考えられる。膜中に含まれる CO<sub>2</sub> 分子については、酸化アルミニウム薄膜中において報告されている。<sup>67)</sup>

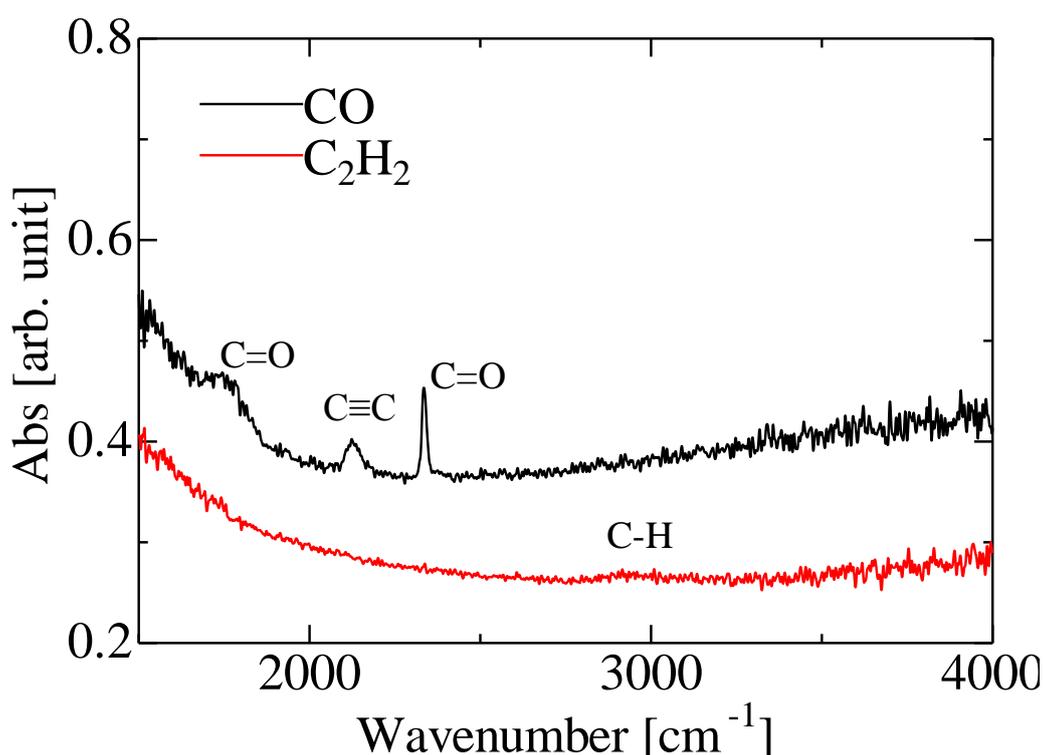


図 5.7 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガス (sample 10) と CO ガス (sample 11) から作製した DLC 薄膜の FT-IR スペクトル

sample 10 と sample 11 に対して、エリプソメトリーを用いた光学特性評価とナノインデンテーションによる機械特性評価の結果を表 4 にまとめた。sample 11 の消衰係

数 (extinction coefficient) は、sample 10 の約 2 倍であった。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスに比べ、CO ガスから作製した膜の消衰係数が高い要因として、膜中にグラファイト構造が多く含まれていることが挙げられる。また、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> と CO から作製した膜の消衰係数の違いは、図 5.5 に示した写真の結果とよく一致した。より消衰係数の高い CO ガスから作製した膜の方が、図 5.5 の写真でもより黒く見えた。ナノインデンテーション測定により得られた CO ガスから作製した膜の硬度 (hardness) は、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスから作製した膜の硬度に対して、25%程度の低下が見られた。しかし、DLC 薄膜としての硬度 (10-30 GPa)<sup>68)</sup> は十分有していることを確認した。膜硬度の低下は、膜中のグラファイト構造の増加と O 原子の混入が要因であると考えられる。

膜の電気伝導性は、標準的なデジタルマルチメーター (SANWA, PC700、測定レンジ 600~60.0 MΩ) を用いて評価した。膜の抵抗値は、膜表面上で 5mm 離れた位置に Au コーティングされた探針をそれぞれ接触させ、測定を行った。CO ガスから作製した DLC 薄膜は、導電性 (90 kΩ) を示した。一方で、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスから作製した DLC 薄膜は、高い絶縁性 (計測不可) を示した。CO ガスから作製した DLC 薄膜は導電性を示したことから、タッチパネルや電界電子放出材料、帯電防止膜などの導電性ハードコーティング膜としての利用が期待できる。

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスから作製した標準的な DLC 薄膜に対して、CO ガスから作製した DLC 薄膜は、膜中の水素含有量が 27atm% から 4atm% まで減少し、約 20atm% の酸素を含んでいた。また、CO ガスから作製した DLC 薄膜の膜中では、グラファイト構造の増加と、C=O 二重結合や C≡C 三重結合、CO<sub>2</sub> 分子の存在を確認した。

CO ガスを用いた DLC 薄膜の成膜では、プラズマ中の酸素によって引き起こされたと考えられる興味深い特徴が見られた。DLC 薄膜の成膜中に薄膜内へ O イオンや O<sub>2</sub> 分子イオンが打ち込まれたとき、薄膜中の C-C 結合や C=C 結合の一部が破壊され、新たに C=O 結合や CO<sub>2</sub> 分子を生成し、薄膜中に取り込まれると推測できる。薄膜中で生成した CO<sub>2</sub> 分子は、容易に膜内から抜け出すことができず膜中にとどまる。また、水素が存在するような環境では、膜中のダングリングボンドはすぐに水素によって終端される。しかし、CO ガスを用いた成膜のような水素フリーの環境下では、C-C や C=C の結合が切れた場合、必然的に C=C 二重結合や C≡C 三重結合に変化する。したがって、CO ガスから作製した DLC 薄膜は、炭化水素ガスから作製した DLC 薄膜より、C=C 結合から成るグラファイト構造を多く含んでおり、特有の C≡C 三重結合が観察されたと考えられる。

## 5.5 まとめ

CO ガスを炭素源とした RF プラズマ CVD 法により DLC 薄膜を作製した。CO ガスを用いた際の成膜レートは、CVD 条件により劇的に変化し、条件によっては、成膜されない領域が存在した。水素を含まない炭素源ガスを使っているにも関わらず、膜中には水素が含まれていた。膜中の水素は、CVD チャンバー内を真空にした際に、チャンバー内壁から放出されるガスに由来するものと考えられる。 $C_2H_2$  を用いた標準的な DLC 薄膜の水素含有量は、27 atm% であったが、CO ガスを用いることで DLC 薄膜中の水素含有量を 4atm% まで減少させることができた。また、CO ガスから作製した DLC 薄膜には、膜中に 20atm% の酸素が含まれていた。膜中には、C=O 結合、C≡C 結合、 $CO_2$  分子が存在しており、 $C_2H_2$  を用いた DLC 薄膜よりグラファイト構造を多く含む膜であることが分かった。CO ガスから作製した DLC 薄膜は導電性を示し、硬度は 15GPa と DLC 薄膜としての十分な硬さを有していた。

## 第6章 総括

本論文は、優れた特性を数多く有する DLC 薄膜のさらなる応用性拡大を目指し、プラズマプロセスを中心とした DLC 薄膜の成膜、加工を行い、各プロセスにおけるナノ領域での形成過程を実験的に研究し、結果をまとめたものである。

第1章は序論であり、DLC 薄膜の特性を述べるとともに、ナノ領域での分析方法として XRR 分析を取り上げた。さらに、DLC 薄膜の成膜・加工におけるプラズマプロセスの優位性を述べ、本論文の目的を明確にした。

第2章では、本論文で用いた実験装置及び実験条件をまとめた。XRR 分析に用いた DLC 極薄膜は、成膜時間をミリ秒単位で十分に制御したシングルパルス RF プラズマ CVD 法によって行った。長尺な DLC ナノファイバーは、RF 酸素プラズマによるエッチングプロセスのみで形成した。エッチング中の電極スパッタを抑制し、スパッタによる金属堆積とエッチングによる DLC 除去のプロセスを分離した 2 段階プロセスによる DLC ナノ構造体の作製を行った。プロセスを明確に分けることにより、ナノ構造体形成における堆積金属の影響が顕著となった。CO ガスを炭素源とした DLC 薄膜の作製を、RF プラズマ CVD 法を用いて行った。CO ガスを用いた RF プラズマ CVD 法による DLC 成膜の実験条件とともに、チャンバー内圧力及び RF 電力の変化に伴うセルフバイアス電圧及び DLC 成膜レートの変化をまとめた。

第3章では、極短時間成膜により作製した DLC 極薄膜を用いて、XRR 分析による DLC 初期成膜過程の分析を行った。XRR 分析から、プラズマ CVD 法により成膜した DLC 薄膜は、mixing 層、bulk DLC 層、sub-surface 層の三層から構成されていることを明らかにした。プラズマ CVD 時のプラズマと基板の関係性から、各層の成り立ちについて考察を行った。さらに、酸素プラズマに曝した DLC 薄膜の XRR 分析では、sub-surface 層とは異なった、bulk DLC 層よりわずかに密度の低い新たな表面層の存在が示唆された。また、TEM により DLC 薄膜の断面観察を行い、XRR 分析結果との整合性を確認した。

第4章では、酸素プラズマエッチングによる DLC ナノ構造体の形成を行った。エッチング時間の異なる DLC ナノファイバーの詳細な観察から、ナノファイバーの長尺化モデルを提案した。また、ナノファイバー発現要因が、エッチング中の電極スパッタによる DLC 上への金属堆積であることを明らかにした。スパッタによる金属堆積とエッチングによる DLC 除去プロセスを明確に分離した 2 段階プロセスによる DLC ナノ構造体形成から、堆積金属元素の違いによるナノ構造体の形状変化を確認した。DLC ナノ構造体は、炭素とより反応性の高い金属をマスクとして堆積させることでより長尺化することが明らかになった。また、DLC 薄膜表面をナノ構造化することにより、DLC 薄膜の表面特性を著しく変化させることに成功した。

第5章では、CO ガスを炭素源とした RF プラズマ CVD 法により、DLC 薄膜の作製を行った。CO プラズマによる成膜は、成膜条件の変化に対する成膜範囲の変化が著し

く、広範囲に均一な膜を得るための成膜条件は大きく制限された。CO ガスを用いて作製した DLC 薄膜の膜特性について分析し、まとめた。CO ガスを用いて作製した DLC 薄膜は、わずかに水素を含み、また酸素を包含していた。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスから作製した標準的な DLC 薄膜よりは劣るものの、DLC 膜として十分な硬度を有していた。

本論文により明らかとなったプラズマプロセスによる DLC 薄膜の成膜とナノ構造化の過程は、今後の DLC 応用拡大につながると期待される。DLC 薄膜の成膜過程に対する分析に XRR を用いることが可能であることが示され、基板と DLC の界面や表面、密度の分析を通して、DLC 薄膜の重要な特性である密着性や耐摩耗性と膜質との関係性を明らかにする方法として期待される。DLC 表面のナノ構造化による特性変化は、新たな撥水・親水特性を持つ膜として期待され、成膜が容易な DLC 膜の応用拡大につながると考えられる。CO ガスを用いて作製した DLC 薄膜は、プラズマプロセスによって成膜が可能となった新材料であり、今後の応用展開が期待される。

## 参考文献

- 1) J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R* 37 (2002) 129.
- 2) Z. H. Liu, P. Lemoine, J. F. Zhao, D. M. Zhou, S. Mailley, E. T. McAdams, P. Maguire, and J. McLaughlin, *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 1059.
- 3) M. G. Beghi, A. C. Ferrari, K. B. K. Teo, J. Robertson, C. E. Bottani, A. Libassi, and B. K. Tanner, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3804.
- 4) P. Lemoine, J. P. Quinn, P. D. Maguire, J. F. Zhao, and J. A. McLaughlin, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6165.
- 5) P. E. Kondrashov, I. S. Smirnov, Y. E. Lukashov, S. Yu. Yablokov, A. M. Baranov, D. P. Dowling, K. Donnelly, R. V. Flood, and M. L. McConnell, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 532.
- 6) A. von Keudell, M. Meier, and C. Hopf, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 969.
- 7) A. M. Baranov, V. V. Sleptsov, A. A. Nefedov, A. E. Varfolomeev, and L. Calliari, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 1356.
- 8) L. Calliari, A. Baranov, S. Fanchenko, A. Nefedov, and A. Varfolomeev, *Diamond Relat. Mater.* 14 (2005) 934.
- 9) M. F. Toney, and S. Brennan, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 1861.
- 10) C. A. Lucas, T. D. Nguyen, and J. B. Kortright, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 2100.
- 11) Y. Huai, M. Chaker, J. N. Broughton, E. Gat, and H. Pepin, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 830.
- 12) S. Logothetidis, and G. Stergioudis, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2463.
- 13) P. E. Kondrashov, I. S. Smirnov, E. G. Novoselova, S. Yu. Yablokov, and A. M. Baranov, *Diamond Relat. Mater.* 6 (1997) 1784.
- 14) Q. Zhang, S. F. Yoon, Rusli, J. Ahn, H. Yang, and D. Bahr, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 289.
- 15) A. LiBassi, A.C. Ferrari, V. Stolojan, B. K. Tanner, J. Robertson, and L.M. Brown, *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 771.
- 16) C. Meunier, E. Tomasella, S. Vives, and S. Mikhailov, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1491.
- 17) S. Santucci, L. Lozzi, L. Valentini, J. M. Kenny, and A. Menelle, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 1188.
- 18) N. Maitre, Th. Girardeau, S. Camelio, A. Barranco, D. Vouagner, and E. Breille, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 988.
- 19) N. Paik, *Diamond Relat. Mater.* 14 (2005) 196.
- 20) K. Ozeki, H. Saitoh, M. Takeda, Y. Ohgoe, K. K. Hirakuri, M. Yonemura, and T. Masuzawa, *Diamond Relat. Mater.* 19 (2010) 489.
- 21) R. Nüske, A. Jurgilaitis, H. Enquist, S. D. Farahani, J. Gaudin, L. Guerin, M. Harb, C. v.

- K. Schmising, M. Störmer, M. Wulff, and J. Larsson, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 101909.
- 22) M. Kanechika and Y. Mitsushima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (2000) 7111.
- 23) C. Y. Li and A. Hatta, *Diamond Relat. Mater.*, 14 (2005) 1780.
- 24) H. Akasaka, K. Iwashige, T. Saito, X. Yang, A. Hatta and N. Ohtake, *New Diamond and Frontier Carbon Technol.*, 16 (2006) 221.
- 25) K. Seeger and R. E. Palmer, *Appl. Phys. Lett.*, 74 (1999) 1627.
- 26) R. D. Mundo, V. D. Benedictis, F. Palumbo and R. d'Agostino, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 5461.
- 27) T. Harigai, H. Koji, H. Furuta, and A. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50 (2011) 08JF12.
- 28) M. Anil, S. F. Ahmed, J. W. Yi, M. W. Moon, K. R. Lee, Y. C. Kim, H. K. Seok, and S. H. Han, *Diamond Relat. Mater.*, 19 (2010) 300.
- 29) S. C. H. Kwok, J. Wang, and P. K. Chu, *Diamond Relat. Mater.*, 14 (2005) 78.
- 30) T. Nakatani, K. Okamoto, I. Omura, and S. Yamashita, *New Diamond Front. Carbon Technol.*, 17 (2007) 289.
- 31) S. Nagashima, T. Hasebe, A. Kamijo, Y. Yoshimoto, A. Hotta, H. Morita, H. Terada, M. Tanaka, K. Takahashi, and T. Suzuki, *Diamond Relat. Mater.*, 19 (2010) 861.
- 32) S. Zhang, X. Zeng, Z. Tang, M. J. Tan, *Int. J. Mod. Phys. B*, 16 (2002) 1080.
- 33) J. L. Endrino, J. F. Marco, M. Allen, P. Poolcharuansin, A. R. Phani, J. M. Albella, and A. Anders, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 5323.
- 34) E. Hosono, Y. Wang, M. Ichihara, and H. Zhou, *J. Ceram.Soc. Jpn.*, 117 (2009) 299.
- 35) N. J. Peter, X. S. Zhang, S. G. Chu, F. Y. Zhu, H. Seidel, and H. X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 101 (2012) 221601.
- 36) R. D. Mundo, F. Palumbo, and R. d'Agostino, *Langmuir*, 24 (2008) 5044.
- 37) R. D. Mundo, F. Palumbo, and R. d'Agostino, *Langmuir*, 26 (2009) 5196.
- 38) Y. Liou, R. Weimer, D. Knight, and R. Messier, *Appl. Phys. Lett.*, 56 (1990) 437.
- 39) N. Ohtake, T. Saito, Y. Kondo, S. Hosono, Y. Nakamura, and Y. Imanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) L1406.
- 40) M. Ban, T. Hasegawa, S. Fujii, and J. Fujioka, *Diamond Relat. Mater.*, 12 (2003) 47.
- 41) A. Grill and B. Meyerson, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology* (Wiley, New York, 1994) p.91.
- 42) Y. Lifshitz, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 1659.
- 43) Z.F. Li, Z.Y. Yang, and R.F. Xiao, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996) 5398.
- 44) R.S.R.P. Silva and G.A.J. Amaratunga, *Diamond Relat. Mater.*, 3 (1994) 817.
- 45) B.K. Tay, D. Sheeja, Y.S. Choong, S.P. Lau, and X. Shi, *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 819.
- 46) H. Inaba, S. Fujimaki, S. Sasaki, S. Hirano, S. Todoroki, K. Furusawa, M. Yamasaka, and X. Shi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41 (2002) 5730.
- 47) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano, and T. Sakakiba, *Surf. Coat. Technol.*, 163 (2003)

- 368.
- 48) S. Logothetidis, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 158.
  - 49) J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, and R. Brenn, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1416.
  - 50) H. Nakazawa, T. Mikami, Y. Enta, M. Suemitsu, and M. Mashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) L676.
  - 51) Y. Muranaka, H. Yamashita, and H. Miyadera, *Thin Solid Films*, 195 (1991) 257.
  - 52) P.K. Bachmann, D. Leers, and H. Lydtin, *Diamond Relat. Mater.* 1 (1991) 1.
  - 53) A. Hatta, *J. Light Visual Environ.*, 29 (2005) 79.
  - 54) T. Harigai, K. Iwasa, H. Koji, N. Nitta, F. Furuta, and A. Hatta, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 38 (2013) 447.
  - 55) H. Akasaka, N. Gawazawa, T. Suzuki, M. Nakano, S. Ohshio, and H. Saitoh, *Diamond Relat. Mater.*, 19 (2010) 1235.
  - 56) A. C. Ferrari and S. Praver: in *EMIS Datareviews Series*, ed. S. R. P. Silva, (Inspec, London, 2003) No. 29, p. 168.
  - 57) H. Koji, H. Furuta, K. Sekiya, N. Nitta, T. Harigai, and A. Hatta, *Diamond Relat. Mater.*, 36 (2013) 1.
  - 58) Y. Kusumoto, H. Furuta, K. Sekiya, H. Koji, and A. Hatta, *J. Vac. Technol. A*, 32 (2014) 031502.
  - 59) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Krieger Publishing Company, Florida, 1989) 2nd ed., p.452.
  
  - 60) R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra* (John Wiley & Sons, New York, 1976) 4th ed., p.108.
  - 61) E. Mounier, F. Bertin, M. Adamik, Y. Pauleau, and P.B. Barna, *Diamond Relat. Mater.*, 5 (1996) 1509.
  - 62) A.C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095.
  - 63) S. Nakao, J. Choi, J. Kim, S. Miyagawa, Y. Miyagawa, and M. Ikeya, *Diamond Relat. Mater.* 15 (2006) 884.
  - 64) T. McKindra, M.J. O'keefe, and R. Cortez, *Diamond Relat. Mater.*, 20 (2011) 509.
  - 65) R.J. Lade, I.W. Morley, P.W. May, K.N. Rosser, and M.N. Ashfold, *Diamond Relat. Mater.*, 8 (1999) 1654.
  - 66) Web [<http://www.colby.edu/chemistry/PChem/notes/NormalModesText.pdf>].
  - 67) A. Heilmann, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibig, R. Neuendorf, T. Sawitowski, and G. Schmid, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 398.
  - 68) J. Robertson, *Surf. Coat. Technol.*, 50 (1992) 185.

## 研究業績

### 学術論文

1. T. Harigai, K. Iwasa, H. Furuta, and A. Hatta, "Hydrophilic DLC Surface Induced by Nanostructures Formed by RF O<sub>2</sub> Plasma Etching with Metal Micromasks", IEEE Trans. Plasma Sci. (accepted, 2014)
2. T. Harigai, K. Iwasa, H. Koji, N. Nitta, H. Furuta, and A. Hatta, "Analysis on Self-Organized Formation of Nanofibers on Diamond-Like Carbon Film Surface during RF O<sub>2</sub> Plasma Etching", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **38**(3), (2013) 447.
3. T. Harigai, Y. Yasuoka, N. Nitta, H. Furuta, and A. Hatta, "X-ray Reflectivity Analysis on Initial Stage of Diamond-Like Carbon Film Deposition on Si Substrate by RF Plasma CVD and on Removal of the Sub-Surface Layer by Oxygen Plasma Etching", Diamond Relat. Mater. **38** (2013) 36.
4. T. Harigai, H. Koji, H. Furuta, and A. Hatta, "Formation of Nanofibers on the Surface of Diamond-Like Carbon Films by RF O<sub>2</sub> Plasma Etching", Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 08JF12.
5. Y. Yasuoka, T. Harigai, J.-S. Oh, H. Furuta, A. Hatta, T. Suzuki, and H. Saitoh, "Diamond-Like Carbon Films from CO Source Gas by RF Plasma CVD Method", Jpn. J. Appl. Phys. (accepted, 2014)

### 講演発表 (国際学会)

1. T. Harigai, Y. Yasuoka, Y. Kakuta, H. Furuta, and A. Hatta, "XRR Analysis on Multi-Layer Structure of DLC Film on Si Substrate by Single Pulse RF Plasma CVD", ICRP-8/SPP-31 (2014.02.06. Fukuoka, Japan).
2. Y. Yasuoka, T. Harigai, J.-S. Oh, H. Furuta, A. Hatta, T. Suzuki, and H. Saitoh, "Characterization of Diamond-Like Carbon Films Fabricated by RF Plasma CVD from CO Source Gas", ICRP-8/SPP-31 (2014.02.05. Fukuoka, Japan).
3. A. Hatta, T. Harigai, K. Iwasa, Y. Kakuta, Y. Yasuoka, and H. Furuta, "Hydrophilic DLC Surface Induced by Nanostructures Formed by RF O<sub>2</sub> Plasma Etching with Metal Micro-Masks", APSPT-8 (2013.12.21. Taiwan).
4. A. Hatta, T. Harigai, and H. Furuta, "Hydrophilic Surface of DLC Coating with Nano-Fibers Induced by Plasma Etching", THERMEC 2013 (2013.12.04. Las Vegas, USA).
5. T. Harigai, Y. Kakuta, Y. Yasuoka, H. Furuta, and A. Hatta, "Improved Wettability on DLC Film Surface with Nanostructures Fabricated by O<sub>2</sub> Plasma Etching with a Small Amount of Ni Depositon", SPSM-26 (2013.09.23. Fukuoka, Japan).

6. T. Harigai, Y. Yasuoka, H. Furuta, and A. Hatta, "Analysis on Diamond-Like Carbon Film by RF Plasma CVD from CO gas", Int. Conf. Dia. Carbon. Mat. 2013 (2013.09.04. Riva del Garda, Italy).
7. T. Harigai, J.-S. Oh, Y. Yasuoka, H. Furuta, and A. Hatta, "Ultra-Thin DLC Coating by Short Duration Single Pulse CVD", AEPSE 2013 (2013.08.27. Korea).
8. T. Harigai, Y. Kakuta, K. Iwasa, H. Furuta, and A. Hatta, "Hydrophilic Surface of DLC Film with Nanostructures Formed by Ni Deposition and subsequent O<sub>2</sub> Plasma Etching", ISPC 21 (2013.08.08. Cairns, Australia).
9. T. Harigai, Y. Kakuta, T. Sumida, H. Furuta, and A. Hatta, "Nanotexturing of DLC and Diamond Film Surfaces by RF O<sub>2</sub> Plasma Etching after Metal Deposition", APPC 12 (2013.07.15. Chiba, Japan).
10. T. Harigai, K. Iwasa, Y. Kakuta, Y. Yasuoka, H. Furuta, and A. Hatta, "Hydrophilic or Hydrophobic DLC Surface with Nano-Fibers Induced by Cu Contamination from Electrode Sputtered during RF O<sub>2</sub> Plasma Etching", ISSP 2013 (2013.07.12. Kyoto, Japan).
11. T. Harigai, K. Iwasa, H. Furuta, and A. Hatta, "XRR Analysis on Sub-Surface Layer of Diamond-Like Carbon Film Deposited by RF Plasma CVD", NDNC 2013 (2013.05.21. Singapore).
12. T. Harigai, K. Iwasa, H. Furuta, and A. Hatta, "Analysis on Initial Growth of DLC Films using RF Plasma CVD by X-ray Reflectivity", IC-PLANTS 2013 (2013.2.2. Gifu, Japan).
13. K. Iwasa, T. Harigai, H. Furuta, and A. Hatta, "Formation of nanostructures on DLC surface by O<sub>2</sub> plasma etching after depositing small amount of metal", ISPlasma 2013 (2013.01.30. Aichi, Japan).
14. T. Harigai, K. Iwasa, H. Koji, H. Furuta and A. Hatta, "Control of Nanotexturing on DLC Surface by RF O<sub>2</sub> Plasma Using Thin Metal Layer", IUMRS-ICEM 2012 (2012.09. 26. Kanagawa, Japan).

#### 講演発表 (国内学会)

1. 針谷達、安岡佑起、呉準席、古田寛、八田章光「酸素プラズマエッチングによる DLC ナノ構造体形成における基材膜質の影響」応用物理学会学術講演会 (2014.09.20. 北大)
2. 安岡佑起、針谷達、呉準席、古田寛、八田章光「CO 原料ガスを用いて合成した DLC 膜の電気特性評価」応用物理学会学術講演会 (2014.09.19. 北大)
3. 安岡佑起、針谷達、古田寛、八田章光、鈴木常夫、斎藤秀俊「CO ガスを用いた RF プラズマ CVD 法による DLC 膜の特性評価」応用物理学会学術講演会 (2014.03.19. 青学大)

4. 針谷達、安岡佑起、角田祥明、古田寛、八田章光「DLC のプラズマ CVD 法における初期高速成膜過程」応用物理学会学術講演会 (2013.09.19. 同志社大)
5. 角田祥明、針谷達、安岡佑起、古田寛、八田章光「DLC ナノファイバーの作製と撥水性の評価」応用物理学会中国四国支部学術講演会 (2013.07.27. 香川大)
6. 安岡佑起、針谷達、角田祥明、古田寛、八田章光「CO ガスを用いたプラズマ CVD 法による a-C 膜の作製と評価」応用物理学会中国四国支部学術講演会 (2013.07.27. 香川大)
7. 針谷達、岩佐向洋、角田祥明、古田寛、八田章光「スパッタ・エッチングプロセスによる DLC ナノ構造体の形状変化」応用物理学会学術講演会 (2013.03.29. 神奈川工科大)
8. 安岡祐樹、針谷達、岩佐向洋、古田寛、八田章光「CO ガスを用いた RF プラズマ CVD 法によるアモルファスカーボン膜の作製」応用物理学会学術講演会 (2013.03.28. 神奈川工科大)
9. 角田 拓也、中村 有希、陰山 和臣、針谷 達、古田 寛、八田 章光「ダイヤモンド膜の RF 酸素プラズマエッチングによる高密度ナノウイスカーの形成」第 30 回プラズマプロセッシング研究会(SPP-30) (2013.01.22. 浜松)
10. 針谷達、岩佐向洋、小路紘史、関家一樹、古田寛、八田章光「DLC 膜の RF 酸素エッチングによる高密度ナノ構造体形成」応用物理学会学術講演会 (2012.09.12. 愛媛・松山大)
11. 針谷達、岩佐向洋、小路紘史、古田寛、八田章光「プラズマ CVD 法による DLC 極薄膜の作製と評価」応用物理学会中国四国支部学術講演会 (2012.07.28. 山口大)
12. 岩佐向洋、針谷達、八田章光「異なる金属薄膜を用いた RF 酸素プラズマエッチングによる高密度ナノ構造体形成」応用物理学会中国四国支部学術講演会 (2012.07.28 山口大)

## 謝辞

本論文の研究は、高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻基盤工学コース、八田・古田研究室にて、八田章光教授、古田寛准教授の御指導を頂きながら行われたものであり、本研究の遂行及び本論文の執筆に際し、終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜りましたことに心から感謝の意を表します。

本論文の編纂にあたり、親切なる御指導を賜りました、古田守教授、古沢浩教授、百田佐多生准教授に深く感謝いたします。

なお、本論文の研究遂行に際し、終始親切なる御指導を賜りました、川原村敏幸准教授、新田紀子講師、呉準席助教に深く感謝致します。

また、同じ研究室でともに切磋琢磨し、研究活動を行った多くの諸先輩・後輩の皆様に心から感謝致します。

本研究は、科学研究費補助金特別研究員奨励費（課題番号 24・9423）の支援により実施しました。

以上、記して深く感謝の意を表す次第であります。