

学位論文題名

Plasma-Assisted Pulsed Laser Deposition of
Carbon Nanomaterials

(炭素ナノ材料のプラズマ支援パルスレーザ堆積)

学位論文内容の要旨

パルスレーザ堆積 (PLD) とは、高強度パルスレーザ光を固体ターゲットに照射することで発生するレーザアブレーション (LA) プルームを原料として薄膜や微粒子を生成する手法である。PLD は装置構成が極めて簡単、化学気相堆積のように原料をあらかじめガス化する必要がなく固体から直接薄膜や微粒子を生成することが可能、レーザ照射の強度と回数を変えることによるデジタル的な生成制御が可能、などの点が高く評価されている。これまでPLDにより $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温超伝導薄膜、フラーレン、カーボンナノチューブ (CNT)、Si微粒子など数多くの魅力ある物質が生成されてきた。これらの物質は、数~数百Torr程度のガス中のPLDで生成されることが多い。LAプラームは指向性が高く、プラーム粒子の運動エネルギーも非常に高い (~100 eV) ため、PLDはガス種ならびに圧力の選択性が大きく、ナノメートルサイズの微粒子 (ナノ微粒子) の生成に適している。このように多くの利点を有するPLDであるが、プラームと一緒に発生する直径数 μm のドロプレットが膜質の低下を招くといった問題点も残っている。また、PLDによる微粒子生成過程は未解明の部分も多い。

本研究では通常的气体中PLDに加えて、高周波プラズマ中にてPLDを行なう「プラズマ支援PLD (PAPLD)」を考案し、炭素ナノ微粒子ならびに薄膜を生成した。雰囲気ガスとしてArならびに O_2 を用いた。集光したArFエキシマレーザ ($\lambda = 193 \text{ nm}$) 光を真空装置内の焼結グラファイトターゲットに照射することでLAプラームを発生させ、対向する基板上にナノ微粒子・薄膜を堆積した。ターゲット周囲にRFコイルを設置し、RF電力を投入することでPAPLD実験を行った。またLAプラームを診断し、微粒子や薄膜の生成過程を考察した。また、電気炉により雰囲気を 1100°C まで加熱する装置を用いて、Arガス雰囲気にてCNTならびにカーボンナノファイバ (CNF) を合成した。これらの試料は走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X線光電子分光装置 (XPS)、ラマン分光装置等で分析評価した。LAプラームの発光スペクトルは紫外可視領域のマルチチャンネル分光器により診断した。

本論文は全6章で構成されている。以下に、各章の概要を述べる。

第1章では、PLD研究の背景について説明し、本研究の目的と意義を述べる。

第2章では、本研究で使用したPLD装置ならびに実験方法、また生成した試料の分析方法についてまとめている。

第3章では、LAプラームの診断について述べる。Arガス/プラズマ雰囲気にてLAプラームの観測と発光スペクトル測定を行った。ガス圧力が高くなるとプラーム発光は圧縮され、雰囲気ガスとの衝突によるプラームの閉じこめを確認した。発光スペクトルを解析し、アブレートされた炭素原子・イオン・分子 (C_2 および C_3) に加えArガス原子の発光も観測され、プラーム中の高エネルギー電子がAr原子を励起することを示した。発光スペクトルの強度比からプラーム中の電子温度を算出し、PAPLD中の電子温度はPLDのものより高い結果を得た。

第4章では、Arならびに O_2 ガス中PLD/PAPLDによる炭素ナノ微粒子・薄膜の生成について述べ

る。最初に、微粒子サイズのArガス圧力依存性を示し、PAPLDによる微粒子サイズがPLDに比べ約1.5倍の大きさとなった原因として、プラズマ中で負に帯電した微粒子と正に帯電した微粒子同士の凝集により微粒子が一層大きく成長するというモデルにより説明した。XPSにより炭素微粒子の sp^3/sp^2 結合比を評価したところ、微粒子サイズと sp^3/sp^2 比とが反比例した。大きな微粒子を得るために必要な高いガス圧力が、ガス分子との非弾性衝突によりLAプルーム中の粒子エネルギーを低下させ、結果的に sp^2 結合を多く含む微粒子が形成されたのではないかと考察した。

次いで、PAPLDによるドロプレット付着の抑制を検証した。PAPLDにおいてRF電力を増加させたところ、Si基板上に堆積したドロプレット数密度が減少した。この現象は O_2 PAPLDでも確認した。この理由として、ターゲットから発生したドロプレットが飛行中にプラズマ内で負に帯電し、静電気力の妨げによってプラズマ中より電位の低い基板表面へ到達できなかったことを挙げた。

また、 O_2 PAPLDにて基板温度を室温から 480°C まで変化させて実験し、ドロプレットが無く数nm程度の微粒子のみから構成されるa-C膜が堆積された。ダイヤモンド ($100\%sp^3$) とグラファイト ($100\%sp^2$) のXPS参照スペクトルを利用してa-C膜の sp^3 結合存在比を評価した。真空ならびに O_2 PLDで堆積したa-C膜では、基板温度が上昇するにつれ sp^3 存在比は単調減少したが、 O_2 PAPLDでは 300°C 以上で sp^3 存在比が上昇し、 410°C で最大値 ($\sim 58\%$) を迎え、それ以上の温度では急激に減少するとの結果を得た。基板温度が上昇すると、a-C膜のグラファイト化とプラズマ中で発生する酸素ラジカルによるa-C膜のエッチングとが影響し、 410°C 付近ではグラファイト成分のエッチングが優勢となり、高い sp^3 存在比が得られたのではないかと考察した。

第5章では、CNTおよびCNFの生成について述べる。

1100°C のArガス雰囲気 (圧力500 Torr、流量750 sccm) にて、直径20–50 nmで長さ $1\ \mu\text{m}$ 以上の多層CNTを生成した。一般的にLAでは可視もしくは赤外光レーザーを使用し単層CNTを生成するが、本研究では紫外光レーザー ($\lambda = 193\ \text{nm}$) のため多層CNTが生成された。レーザー繰り返し周波数を50 Hzまで上げることで、CNTの長さは3 μm 程度まで伸びた。グラファイトのLAにおいて、レーザー波長が短くなるとアブレートされる粒子サイズが小さくなり ($\lambda = 193\ \text{nm}$ では $C_{1,3}^+$ が支配的)、粒子の運動エネルギーも高くなるため、硬質 (sp^3 存在比の高い) のa-C薄膜を堆積するには有効だが、このことがCNT合成における違いとして現れているのかもしれない。エネルギー分散型X線分析 (EDX) を行なったところ、CNTの触媒となるNi微粒子がCNT中にあまり含まれていなかった。グラファイトとNiとの紫外光反射率の違いについても考察した。

次いで、触媒金属 (Ni, Fe) を蒸着させたSi基板をCNT生成装置内に設置し、LAにより炭素粒子を供給することで基板上にCNFを生成した。金属膜厚が薄くなるにつれてCNFは細くなり、Ni触媒から成長したCNF密度はFeの約2倍となった。これらの結果より、CNFは基板上の触媒から成長したこと、供給された炭素粒子は触媒金属中に取り込まれた後に過飽和状態となり、やがてCNFとして析出すると考察した。

第6章では、本論文全体を総括し、本研究で得られた結果をまとめ、今後の展望について述べる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 酒 井 洋 輔

副 査 教 授 雨 宮 好 仁

副 査 教 授 福 井 孝 志

学 位 論 文 題 名

Plasma-Assisted Pulsed Laser Deposition of Carbon Nanomaterials

(炭素ナノ材料のプラズマ支援パルスレーザ堆積)

近年、パルスレーザ堆積 (PLD) 法による材料表面のコーティング、ならびに次世代電子デバイス材料として期待されるナノメートルサイズの炭素微粒子やダイヤモンド状 (DLC) 薄膜の生成に関する研究が行われている。PLD は炭素のような高融点物質の気化、多元素物質の化学量論比を保持した薄膜堆積、雰囲気ガスやその圧力の広い選択性、等多くの利点を有するプロセスではあるが、アブレーションルームと一緒に発生する直径数 μm のドロップレットが膜質の低下を導くといった問題もある。また、ルーム特性、微粒子生成や薄膜堆積過程には不明な点も多い。

本論文は Ar と O_2 ガス中での PLD (光源として短波長 $\lambda=193\text{ nm}$ で短パルス $\tau=20\text{ ns}$ 光を発する ArF エキシマレーザを使用) に加えて、高周波 Ar (O_2) プラズマ中で PLD を行なう“プラズマ支援 PLD (PAPLD)”を導入し、炭素ナノ微粒子から構成される薄膜を堆積した成果ならびにカーボンナノチューブ (CNT) やファイバー (CNF) を生成させその成長機構を検討した成果を纏めたものである。この中で、PAPLD は膜堆積の制御性に対し幾つかの優位な点を明らかにした。更に本 PLD 手法を用いて低炭素クラスター $\text{C}_n^- / \text{C}_n^+$ ($n=1\sim 3$) 供給条件の下で、CNT や CNF 成長機構を検討した。本論文の特徴は炭素材料成長過程を気相/プラズマ相で形成される膜構成前駆体を含めて検討し、そこで得られた多くの新知見を纏めたことである。

本論文は6章からなり、以下のように構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的と構成について述べている。

第2章では、本研究に使用した PLD 装置と実験方法、および堆積薄膜の分析評価方法についてまとめている。

第3章では、アブレーションルームの診断について述べている。Ar ガス/プラズマ雰囲気にてルームの観測と発光スペクトル測定を行い、ガス圧力が高くなるとルーム発光は圧縮され、これは雰囲気ガスとの衝突によるルームの閉じこめによることを確認した。発光スペクトル観測結果はルーム中には $\text{C}_n^- / \text{C}_n^+$ ($n=1\sim 3$) に加え励

起 Ar 原子の存在を示し、更にプルーム中の Ar を励起する程の高エネルギー電子の存在を確認した。また、PAPLD 中でのプルーム内電子温度は、PLD での値より高いことを示した。

第4章では、Ar ならびに O_2 ガス中 PLD/PAPLD による炭素ナノ微粒子・薄膜の堆積結果について述べている。微粒子サイズ分布ならびにダイヤモンド結合/グラファイト結合 (sp^3/sp^2) 割合が Ar ガス圧力やレーザ光強度、ならびに PAPLD と PLD の違いに依存するが、これらを炭素クラスターの帯電と凝集過程、運動エネルギーの大きさを基に説明・考察した。PAPLD はドロプレットの堆積を抑制するが、この理由としてドロプレットがプラズマ内を飛行中に帯電し静電気力により基板表面へ到達を阻止するためであることを明らかにした。

O_2 ガス PAPLD 法により数 nm 程度の炭素微粒子のみから構成される一様な a-C 膜が堆積され、表面の sp^3/sp^2 比が基板温度 $410^\circ C$ で選択的に最大値 ($\sim 58\%$) となり、高密度の a-DLC 膜生成条件を得た。この結果はプラズマ中で発生した酸素ラジカルが大きく寄与することで説明された。

第5章では、CNT および CNF の生成実験の成果について述べている。紫外光レーザを用いた CNT および CNF 成長の報告は希であるが、アブレーションプルームに低炭素クラスターのみしか供給されない本 PLD 法は、成長機構を検討する上で好都合であり、Si 基板の上に作成した触媒金属 (Ni、Fe) 微粒子と触媒金属を混合したグラファイトターゲットを用い CNT/CNF を基板成長/気相成長させる両面から雰囲気条件、即ち雰囲気温度、ガス流量、レーザフルエンス、等を変えて実験を行い、成長に及ぼす因子を検討した。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果をまとめるとともに今後の展望について述べている。

以上のように、本論文はプラズマ支援 PLD 法により高密度のダイヤモンド状ナノ微粒子とその薄膜、およびカーボンナノチューブを生成し、その生成条件について検討したものであり、プラズマプロセス工学ならびにナノ材料プロセスの進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。