

## 論文の内容の要旨

論文題目	炭化水素熱分解法により作製した窒素添加アモルファスカーボン薄膜の微視的構造に関する研究
学位申請者	村田 悠馬

アモルファスカーボン (amorphous carbon: a-C) 薄膜は、 $sp^3$  結合炭素、 $sp^2$  結合炭素、水素が混在した非晶質炭素薄膜である。優れた機械特性を有する硬質 a-C は、ダイヤモンドライクカーボン (diamond-like carbon: DLC) とも呼ばれ、コーティング材料として様々な産業分野に応用されている。申請者らは、a-C 薄膜の作製方法として、大気圧下での炭化水素の熱分解を利用した安全・安価・簡便な独自の作製方法“炭化水素熱分解法”を発展させてきた。

a-C は、 $sp^3$  炭素と  $sp^2$  炭素の割合比、不純物添加等で異なるバンドギャップを有する。このことから、コーティング材だけでなく新規半導体材料や低環境負荷の機能性材料としての応用が期待されている。a-C のさらに大きな特徴は、長距離秩序をもたないが、短・中距離秩序をもつことである。つまりナノスケール領域の微視的な構造においては、 $sp^3$ 、 $sp^2$  炭素のそれぞれの単位ユニット ( $sp^3$ 、 $sp^2$  炭素ネットワーク) の集合体から構成される点にある。

この単位ユニットの大きさやユニット同士の結合状態などで a-C の種々の物性が特徴付けられる。その一例として、単位ユニット中にローカルに半導体・金属的に働くサイトが存在する場合、これらの構成割合によってバルク的な電気特性や光学バンドギャップなどの物性が決定づけられる。著者は、不純物(窒素)添加によって単位ユニットの性質を制御し、(a-C) バルク材料としての物性を制御できる可能性に着目した。a-C 中への窒素添加はこれまで研究されてきたが、微視的構造中の窒素の働きについての知見は十分に得られていない。本論文は、a-C 構造中での添加窒素の働きを構造的な見地から解明することを目的とした。

本研究対象となる non-doped a-C および異なる窒素添加量の窒素添加 a-C 薄膜は大気圧下での  $CH_4$ 、 $NH_3$  の熱分解により作製した。従来の半導体へのドーピング機構とは異なり、数 at.% の窒素添加によって、a-C の電気抵抗率や光学バンドギャップが増加する結果が得られた。この結果は、窒素添加により a-C の物性制御ができることを意味する。また、有機元素分析により窒素添加 a-C の水素量は 1 at.% 以下であり、窒素本来の作用を解析できる系となっていることも特徴である。

ラマン分光法で得られた結果に基づいて、a-Cの微視的構造とそこの中への窒素の取り込まれ方について考察した。炭化水素熱分解法で作製したa-Cは1 nm以下のサイズのグラファイトクラスターの集合体から構成され、各々のクラスター中に窒素が取り込まれている構造モデルを提案した。

X線/紫外光電子分光法(XPS/UPS)を用いて、構造中の窒素の働きを評価した。窒素添加量の増加に伴い、XPS C 1sスペクトルが高結合エネルギー側にシフトしていることがわかった。このシフトの理由は、母材である各炭素クラスター内に窒素が均一に添加され、母材全体に亘る“charge transfer”が起きたことによると解釈した。UPSの結果では、窒素添加によりフェルミ準位近傍の価電子帯構造が大きく変化していることがわかった。これは、a-Cが表面の性質に支配されるクラスターから構成されていることを支持する結果である。

XPS/UPSを用いた実験では、窒素添加a-Cとnon-doped a-Cの局所構造や表面構造の違いを、一酸化窒素(NO)をプローブ分子として評価した。Non-doped a-Cでは、表面に存在する欠陥がNO吸着サイトとして働くこと、窒素添加a-Cでは、表面上の欠陥が窒素により終端化され、O<sup>2-</sup>が主にNO吸着サイトとして働くことが示された。さらに、窒素がa-Cの表面を化学的に安定化させる働きがあり、a-C中に存在する欠陥が窒素のドーピングサイトとして働くことが指摘された。アモルファスな表面の局所構造の分析手法や、NO<sub>x</sub>浄化触媒機能の探索に繋がる独創的な研究であると評価できる。

最後に、a-Cを構成するsp<sup>3</sup>、sp<sup>2</sup>炭素の割合および微細構造内での窒素の働きについて固体核磁気共鳴法(固体NMR)を用いて評価した。当該分野において初めて<sup>13</sup>C同位体濃縮した窒素添加a-Cを作製し、窒素添加によるNMR化学シフトのわずかな違いを観測することに成功した。窒素添加によるsp<sup>3</sup>、sp<sup>2</sup>炭素の割合(sp<sup>3</sup>/(sp<sup>2</sup>+sp<sup>3</sup>)=4%)に明確な違いはなかったが、NMR共鳴線が高ppm側にシフトしていることがわかった。このシフトの起源は、静止NMR実験により詳しく調べられた。そして窒素の存在により、a-Cのπ電子密度が微細構造において変化していることを明らかにした。このことは、固体NMRによって(XPS/UPSやラマン分光法などでは識別できない)微細構造における窒素の働きを考察できたことを意味する。

本論文の主張は、a-Cがナノサイズの炭素クラスターから構成され、添加した窒素がこの小さなクラスター内に取り込まれるという考えに帰結する。小さな炭素クラスター中に取り込まれる窒素原子の特徴的な作用が、種々の分光学的手法により実験的に見出された。本研究で得られた知見は、a-Cを含む炭素同素体へのヘテロ元素置換による材料設計および炭素同素体の機能解明に対して大きく寄与することが期待される。

## 論文審査の結果の要旨

学位申請者氏名 村田 悠馬

審査委員主査 桑原 大介

委員 一色 秀夫

委員 水柿 義直

委員 中村 淳

委員 奥野 剛史

委員 田中 勝己

委員

本論文は、アモルファスカーボン (amorphous carbon: a-C) 薄膜を半導体材料とする設計指針を得るため、a-C構造中に添加した窒素の働きについて微視的な構造に基づいて研究したものである。本論文は、全7章から構成される。

第1章では、研究対象となるa-Cの特徴や構造評価手法、a-Cへの窒素添加に関する研究背景が概括的にまとめられている。中でも、a-Cの物性を決める重要な因子が、短・中距離秩序つまり微視的な構造にあることが強調されている。その上で、窒素を添加する意義や微視的構造中での窒素の働きを理解することの重要性について述べられている。

第2章では、a-Cの作製方法ならびに本研究に関連する分析手法の諸原理・解析方法論を紹介している。

第3章では、本研究対象となる炭化水素熱分解法により作製される窒素添加a-Cの基礎物性（電気抵抗率、光学バンドギャップ、水素含有量）の実験結果を示している。本研究対象となるa-Cは、金属的な電気抵抗率を有する。a-C中への数at.%の窒素添加により電気抵抗率と光学バンドギャップが増加する結果が得られた。この結果は、窒素添加によりa-Cの物性制御ができることを示唆している。また、有機元素分析により窒素添加a-Cの水素量は1 at.%以下であり、窒素本来の作用を構造解析できる系となっていることも特徴である。

第4章では、a-Cの構造および構造中での窒素の働きについて、ラマン分光法、X線/紫外光電子分光法(XPS/UPS)を用いて評価している。章のはじめは、ラマン分光法で得られた結果に基づいて、(a-Cの)単位ユニット中への窒素の取り込まれ方について議論している。この章では、a-Cが約1 nmサイズ以下のグラファイトクラスターの集合体で構成され、各クラスター中に窒素が取り込まれている構造モデルが提唱された。章の後半は、異なる窒素添加量を有するa-C中の窒素の働きについて、XPS/UPSを用いて詳細に評価している。窒素濃度増加に伴い、C 1sスペクトルが高結合エネルギー側にシフトすることがわかった。このシフトの理由は、窒素が小さなクラスター中に取り込まれ、母材全体に亘る“charge transfer”が

起きているためだと結論付けた。また、窒素ドーピンググラフェンとの比較検討を行うなかで、炭素と窒素の化学結合やクラスター特有の窒素の作用、窒素の反応過程など分野を横断した興味深い内容、視点・解釈も与えている。UPSの実験では、窒素添加によりフェルミ準位近傍の価電子帯構造が大きく変化していることがわかった。これはa-Cが表面の性質に支配されるクラスターから構成されていることを支持する結果である。

第5章では、一酸化窒素(NO)をプローブ分子として、窒素添加による局所構造や表面構造の違いがXPS/UPSの結果に基づき議論されている。Non-doped a-Cでは、表面に存在する欠陥がNO吸着サイトとして働くこと、一方、窒素添加a-Cでは、表面上の欠陥が窒素により終端化されるために、主に $O_2^-$ がNO吸着サイトとして働くことが示された。これは、アモルファスな表面の局所構造の分析手法やNOx浄化触媒機能の探索に繋がる独創的な研究と言えよう。

第6章では、固体核磁気共鳴(固体NMR)を用いて、窒素による微細構造への影響について述べている。当該分野において、初めて $^{13}C$ 同位体濃縮した窒素添加a-Cの作製を試みた。窒素添加によりNMR化学シフトが高ppm側へのシフトすることが観測された。このシフトの観測によって、窒素添加によりa-Cの $\pi$ 電子密度がローカルに変化していることが明らかになった。実験的に高い水準の遂行力が要求される固体NMRを用いたa-Cの分析は、当該分野だけでなく分光学、材料科学の発展においてきわめて重要な意義を有する。

第7章では、以上の研究成果をもとに、本論文の総括と今後の展望について述べている。本論文の成果は、ヘテロ元素添加による新しいa-C材料設計へつながるものと評価できる。また本研究は、炭素同素体材料におけるヘテロ元素の機能解明へも大きく貢献するであろう。

本論文は、nmサイズのa-Cクラスター中での窒素の働きに関して、詳細な知見を我々に与えてくれた。全体を通じて、材料の作製から分析まで、主体的かつ系統的に実験および解析・考察が遂行されている。本論文の内容は固体物性、物理化学、材料科学、炭素科学などの分野の進歩へ寄与することが期待される。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値を有するものと認める。