

一般セッション(口頭講演) | 6 薄膜・表面：6.2 カーボン系薄膜

■ 2023年9月20日(水) 13:30 ~ 18:00 | 会 C402 (国際交流会館)

[20p-C402-1~17] 6.2 カーボン系薄膜

中村 孝子(産総研)、伊藤 治彦(長岡技大)

13:30 ~ 13:45

[20p-C402-1] 光表面化学修飾を用いたフッ素フリー炭化水素系撥水コーティング技術

○中村 孝子¹ (1.産総研)

◆ 英語発表

13:45 ~ 14:00

[20p-C402-2] Direct Synthesis of Hydrogen-Substituted Graphdiyne on SiO₂ and Conductive Glass Substrates

○(PC)Jeganathan Chellamuthu¹, Masanori Hara¹, Kenta Kokado¹, Masamichi Yoshimura¹ (1.Toyota Techno. Ins.)

14:00 ~ 14:15

[20p-C402-3] X線光電子分光による非結晶カーボン膜内部の化学結合状態の評価

○村岡 祐治¹、榎本 奨²、岳 強³、岡崎 宏之⁴、脇田 高德¹、横谷 尚睦¹ (1.岡山大基礎研、2.岡山大院環境生命自然科学、3.岡山大院自然科学、4.量研)

◆ 奨励賞エントリー

14:15 ~ 14:30

[20p-C402-4] HF-HiPIMS法を用いたDLC膜のラマンスペクトルにおけるフィッティングバンド数の検討

○(D)福江 紘幸¹、中谷 達行¹、岡野 忠之²、黒岩 雅英²、國次 真輔³、鷹林 将⁴、太田 裕己⁵、米澤 健^{5,1} (1.岡山理大、2.東京電子、3.岡山工技セ、4.有明高専、5.ケニックス)

14:30 ~ 14:45

[20p-C402-5] アモルファス炭素膜の sp^2 結合炭素配向性のレーザ照射による変化

馬田 直樹¹、青野 祐子¹、新部 正人^{2,3}、神田 一浩³、平田 祐樹¹、大竹 尚登¹、○赤坂 大樹¹ (1.東工大、2.東大、3.兵庫県大)

◆ 奨励賞エントリー

14:45 ~ 15:00

[20p-C402-6] 単色化軟X線照射によるDLC膜の体積変化

○(M2)三嶋 友博¹、森田 恭司¹、中西 康次¹、赤坂 大樹²、鈴木 常生³、神田 一浩¹ (1.兵庫県大 高度研、2.東工大、3.長岡技科大)

◆ 奨励賞エントリー

15:00 ~ 15:15

[20p-C402-7] 昇温による高水素化DLC膜の自由体積の変化

○(M1)丹羽 大輔¹、三嶋 友博¹、中西 康次¹、福室 直樹²、木野村 淳³、神田 一浩¹ (1.兵庫県大高度研、2.兵庫県大、3.京大複合研)

15:15 ~ 15:30

[20p-C402-8] 電子線堆積カーボン探針のヤング率とカーボン結合状態の関係性の評価

○奥西 昂¹、宮澤 佳甫^{1,2}、古庄 公寿²、寺前 奎吾¹、福岡 剛士^{1,2} (1.金大院、2.金大WPI-NanoLSI)

◆ 奨励賞エントリー

15:45 ~ 16:00

[20p-C402-9] 水素化アモルファス炭素薄膜の細胞接着性評価

○北洞 涼雅¹、清水 敬行¹、宮城 恒成¹、鈴木 輝夫²、田村 豊²、小木曾 智²、杉村 智²、松浦 慶²、平栗 健二¹、大越 康晴¹ (1.電機大、2.春日電機)

16:00 ~ 16:15

[20p-C402-10] C_2H_2/N_2 混合気体に対するマイクロ波プラズマCVDで生成した高窒素含有 $a-CN_x:H$ 薄膜の形成

ー $[N]/([N]+[C]) > 0.5$ を達成する化学結合状態は何か？

○伊藤 治彦¹、佐藤 悠雅¹、鈴木 常生¹、斎藤 秀俊¹ (1.長岡技科大)

16:15 ~ 16:30

[20p-C402-11] 化学量論組成が窒素過剰な層状窒化炭素薄膜の作製

○佐々木 脩人¹、浦上 法之^{1,2}、橋本 佳男^{1,2} (1.信州大工、2.信州大 先鋭材料研)

16:30 ~ 16:45

[20p-C402-12] 酸素含有雰囲気下での層状窒化炭素膜の作製とその電気的特性への効果

○樋口 航太¹、橋 昌希¹、浦上 法之^{1,2}、橋本 佳男^{1,2} (1.信州大工、2.信州大 先鋭材料研)

16:45 ~ 17:00

[20p-C402-13] 窒化炭素膜によるリングゲート型電界効果トランジスタの作製

○橋 昌希¹、樋口 航太¹、浦上 法之^{1,2}、橋本 佳男^{1,2} (1.信州大工、2.信州大 先鋭材料研)

17:00 ~ 17:15

[20p-C402-14] リン添加層状窒化炭素膜の化学気相成長

○栗本 菜津子¹、浦上 法之^{1,2}、橋本 佳男^{1,2} (1.信州大工、2.信州大 先鋭材料研)

◆奨励賞エントリー

17:15 ~ 17:30

[20p-C402-15] 低周波成膜DLCの酸素還元反応

○(M2)松崎 充晃¹、小嶋 翔¹、小笠原 知大¹、鈴木 輝夫²、田村 豊²、小木曾 智²、杉村 智²、松浦 慶²、向山 義治¹、平栗 健二¹、大越 康晴¹ (1.電機大、2.春日電機)

17:30 ~ 17:45

[20p-C402-16] 光学定数に基づいて分類した非晶質炭素膜の電気絶縁性

○(M1)一條 瑛巴¹、平塚 傑工²、平栗 健二¹ (1.電機大工、2.ナノテック)

◆奨励賞エントリー

17:45 ~ 18:00

[20p-C402-17] コイル陽極フィルタードアークを用いた水素フリーDLC膜の高速形成

○渡辺 聖也¹、鬼頭 純平¹、坂東 隆宏¹、針谷 達¹、滝川 浩史¹、杉田 博昭²、服部 貴大²、儀間 弘樹² (1.豊橋技科大、2.オーエスジー (株))

光表面化学修飾を用いたフッ素フリー炭化水素系撥水コーティング技術
Fluorine-free Hydrocarbon-based Water-repellent Coating Technology
using Photochemical Surface Modification

産総研 ○中村 孝子

AIST, °Takako Nakamura

E-mail: takako-nakamura@aist.go.jp

【はじめに】ポリマー材料は軽量、フレキシブル性などの特性を有し、表面化学修飾を施すことによってより高付加価値の材料となることが期待される。撥水技術としては長年フッ素化合物を利用した表面処理が用いられてきた。演者も、これまで光化学修飾法を用い、種々の材料表面上への安全・簡便なフッ素官能基導入法を確立してきた。りしかしながら、近年は安全性に対する懸念の高まりから、国際的規制により代替技術の開発が求められている。本研究においては、紫外光照射支援によるポリマー基材のフッ素フリー炭化水素系撥水化コーティング技術について検討した。

【実験】各種板状ポリマー材料（PMMA、ポリ塩化ビニル、ABS樹脂、ポリカーボネート、ナイロン6、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、1 mm 厚）に末端二重結合を有する長鎖アルキル化剤を塗布し、室温下でキセノンエキシマランプを照射した。その後、洗浄および乾燥を行った後、XPS、FT-IR、UV-vis、接触角計等を用いて分析した。

【結果】長鎖アルキル官能基化反応処理前後の各種ポリマー材料の XPS 測定を行ったところ、未処理ポリマー材料と比較して C1s ピーク強度が増大した (Fig. 1)。同様に FT-IR (ATR) 測定においても処理前後において C-H 由来ピークが増大していることが確認された。この結果から、ポリマー材料表面への長鎖アルキル基導入が示唆される。

特性評価として水接触角測定を行ったところ、未処理基材と比較して 100° 以上の接触角を示し (Table 1)、フッ素官能基化と同レベルの撥水性を示した。また、処理前後サンプルの透過度測定より、紫外光反応による基材へのダメージはないことも明らかとなった。

1. 中村 孝子, "DLC の表面修飾法", DLC の基礎と応用展開, 大竹尚登 監, シーエムシー出版, 2016, p. 195-202.

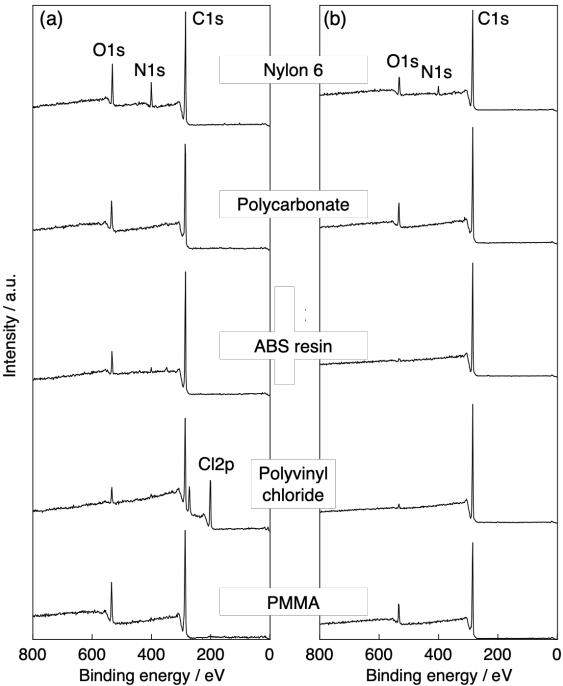


Fig. 1. XPS spectra of polymer materials (a) before and (b) after surface functionalization.

Table 1. Contact angles of polymer materials (a) before and (b) after surface functionalization.

	contact angles (water) /°	
	pristine	long-chain alkylation
PMMA	81	100
polyvinyl chloride	74	105
ABS resin	89	108
polycarbonate	90	100
Nylon 6	73	103
PET	68	103
polyimide	70	102

Direct Synthesis of Hydrogen-Substituted Graphdiyne on SiO₂ and Conductive Glass Substrates

Surface Science Laboratory, Toyota Technological Institute, Nagoya, Japan.¹, Polymer Chemistry Laboratory, Toyota Technological Institute, Nagoya, Japan.²,

Jeganathan Chellamuthu¹, Masanori Hara¹, Kenta Kokado² and Masamichi Yoshimura¹

E-mail: jeganathan@toyota-ti.ac.jp

The new sp-sp² hybridized materials such as graphyne, graphdiyne, hydrogen substituted graphdiyne and nitrogen substitute graphdiyne are recently gaining attraction because of their unique properties, such as highly-ordered pore structure, tunable bandgap, extended π -conjugation and chemical tailorability [1]. Among those, hydrogen substituted graphdiyne (HsGDY) can be easily synthesized with 1,3,5 tri-ethynylbenzene (TEB) molecule and it shows excellent physical-chemical stability. The three H atoms in the benzene ring and -C $\equiv$ C-C $\equiv$ C- bonds provide unique properties to HsGDY that endows many applications in sensors, energy, catalysts, medicine and environment remediation [2]. Earlier synthesis methods use copper foil as a substrate [3]. In most of the reports, particle/network morphology with amorphous or crystalline structure is demonstrated [3]. These disordered structural arrangements are due to unordered or uncontrolled cross-coupling reactions between adjacent TEB monomers. Synthesis of high-quality HsGDY is still lacking due to its low production rate and unordered cross-coupling reactions [4]. Recently, the direct synthesis of graphdiyne over various substrates is demonstrated with polyvinylpyrrolidone/copper acetate film as a catalyst and good structural morphology was obtained over a range of substrates [5]. The present work is focused to grow HsGDY directly on SiO₂ and fluorine doped tin oxide glass (FTO) substrates. In Fig.1(a), the C $\equiv$ C bonds and the G band has appeared at 2220 cm⁻¹ and 1581 cm⁻¹ on both substrates. Compared to SiO₂, FTO glass have more defects (broad D peak). Hence, HsGDY is formed on SiO₂ and FTO glass substrates. The AFM topography shows the networked structure with agglomerated small particles. The particle size (70 and 180 nm) and film thickness (250 and 490 nm) are for SiO₂ and FTO glass substrates, respectively. The electrical and thermal properties of the grown HsGDY film will be reported.

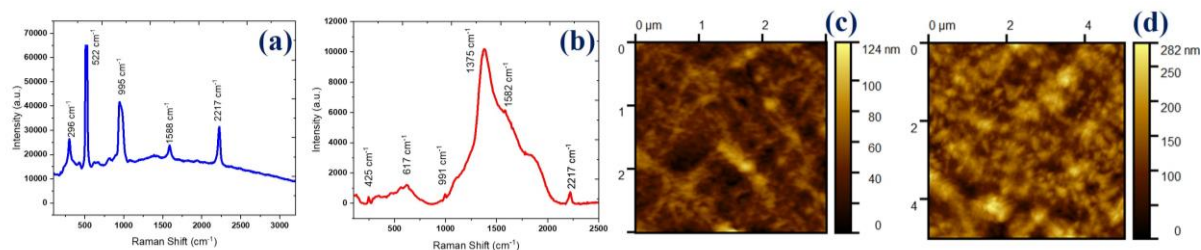


Fig.1 (a, b) Raman spectrum (785 nm; 170 μ W) and (c, d) AFM image of HsGDY grown on SiO₂ and FTO glass, respectively

References

1. Fang, Yan, et al. Chemical Society Reviews 51 (2022): 2681.;
2. Chen, Xinyue, Xin Jiang, and Nianjun Yang. Small 18.24 (2022): 2201135.;
3. Guo, Ying, et al. Nano Energy 86 (2021): 106099.;
4. Yang, Qi, et al. Nano Energy 78 (2020): 105283.;
5. Zhao, Fuhua, et al. Chemical Communications 54.47 (2018): 6004-6007.

X線光電子分光による非結晶カーボン膜内部の化学結合状態の評価

Evaluation of the chemical bonding states inside the amorphous carbon films

by means of X-ray photoemission spectroscopy

岡山大基礎研¹, 岡山大院環境生命自然科学², 岡山大院自然科学³, 量研⁴

○村岡 祐治¹, 榎本 奨², 岳 強³, 岡崎 宏之⁴, 脇田 高德¹, 横谷 尚睦¹

Okayama Univ. RIIS¹, Okayama Univ. Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology², Okayama Univ. Graduate School of Natural Science and Technology³, QST⁴ ○Yuji Muraoka¹, Sho Enomoto², Qiang Yue³, Hiroyuki Okazaki⁴, Takanori Wakita¹, Takayoshi Yokoya¹

E-mail: ymuraoka@cc.okayama-u.ac.jp

ダイヤモンドライクカーボンに代表される非晶質カーボン膜は硬度や耐摩耗性などに優れた性能を示す。これらの機械特性はカーボン膜内部の化学結合の状態に大きく依存するため、膜内部における炭素の化学結合状態を正しく評価することは膜特性を理解するうえで重要である。

我々はこれまでに膜厚20-500 nmの非晶質カーボン膜についてラマン測定を行い、膜厚の増大に従ってDピークとGピークの強度比 $I(D)/I(G)$ が増大する様子を観測している [1]。膜厚の増加により膜内の sp^3 結合分率が減少することを示唆している。本研究では、非結晶カーボン膜内部の化学結合状態を詳しく調べるため、表面スパッタが可能なX線光電子分光(XPS)測定を行った。

非結晶カーボン膜は KrF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積法によりサファイア(0001)基板上に作製した。XPS 測定を行った試料の膜厚は 493 nm である。XPS 測定時の Ar スパッタエネルギーは 1 keV に設定し、Ar スパッタを 5 分間した後 XPS 測定を行う操作を繰り返した。スパッタレートは 0.35 nm/min であった。

得られた C 1s 内殻準位スペクトルを Fig. 1 に示す。スペクトル解析により、膜内の sp^3 分率は表面付近で 17%、膜内部は 30% でほぼ一定の値を示し、基板との界面付近で 23% になることが分かった。膜内の sp^3 分率は表面と界面でのみ変化している。この様子は Si 基板上に作製した非結晶カーボン膜の結果とよく一致している [2]。一方で、我々の示したラマン測定の結果とは一見対応していない。当日は XPS 測定の詳細な結果を紹介する。また、XPS とラマン測定結果の整合性について議論したい。

参考文献

[1] 村岡祐治他、2022 年第 83 回応用物理学会秋季

学術講演会 講演予稿集 22a-A202-7. [2] C. A. Davis *et al.*, Phys. Rev. Lett, **80**, 3280 (1997).

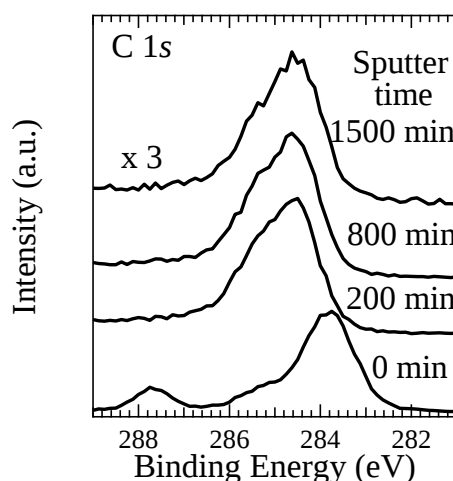


Fig. 1 Variation of C 1s core-level spectra for amorphous carbon films with sputter time

HF-HiPIMS 法を用いた DLC 膜のラマンスペクトルにおける フィッティングバンド数の検討

Investigation of number of fitting bands in the Raman spectra of DLC films using the HF-HiPIMS method

岡山理大¹, 東京電子², 岡山工技³, 有明高専⁴, ケニックス⁵,

○(D) 福江 紘幸¹, 中谷 達行¹, 岡野 忠之², 黒岩 雅英²,

國次 真輔³, 鷹林 将⁴, 太田 裕己⁵, 米澤 健^{5,1}

Okayama Univ. of Sci.¹, Tokyo Electronics Co., Ltd.², Ind. Technol. Cent. Okayama Pref.³,

National Inst. Technol., Ariake College⁴, Kenix Corporation⁵,

○Hiroyuki Fukue¹, Tatsuyuki Nakatani¹, Tadayuki Okano², Masahide Kuroiwa²,

Shinsuke Kunitsugu³, Susumu Takabayashi⁴, Hiroki Oota⁵, Ken Yonezawa^{5,1}

E-mail: t20sd02@ous.jp

【緒言】DLC (diamond-like carbon) 膜の化学構造解析には、ラマン分光法が広く用いられている。本研究グループではこれまでに構造対称性操作によるラマンスペクトルの 5 ピーク分離解析について報告しているが[1], 従来の 2 ピーク分離解析との優位性については明らかにされていない。本報告では、HF-HiPIMS (high-frequency inclusion high-power impulse magnetron sputtering) 法を用いた DLC 膜を例にラマンスペクトルにおけるフィッティングバンド数について検討したので報告する。

【実験方法】成膜条件は、圧力 0.5 Pa, スパッタガスとして Ar を 5 sccm 導入し、負カソード電圧を $-770 \sim -870$ V, 基板バイアス電圧を OFF とした。パルス条件は、予備放電パルス 20 μ s 後、休止区間 5 μ s を経て、主放電パルス 50 μ s 後、HF パルスを 36 μ s 印加した。膜密度の測定には X 線反射率測定法を、 sp^3 比の測定には X 線光電子分光法を用いた。2 ピーク分離解析のラマンスペクトルはガウス関数を用いて 2 つのバンド (D , G), 5 ピーク分離解析のラマンスペクトルはフォクト関数を用いて 5 つバンド (N , D , G^- , G^+ , D') に波形分離した[1]。

【結果と考察】Fig. 1 に sp^3 比と (a) 膜密度, (b) I_D/I_G 比, (c) N バンド面積比の関係を示す。Fig. 1 (a) から sp^3 比と膜密度が強い相関を示しており、HF-HiPIMS 法で成膜した DLC 膜が一般的なものであることが確認された。Fig. 1 (b) と Fig. 1 (c) を比較すると、5 ピーク分離解析の方が sp^3 比との相関が強いことが確認された。2 ピーク分離解析の D バンドは disorder, G バンドは graphite であり、いずれも sp^2 炭素に関するものである。一方、 N バンドは、 E_{1g} の振動モード (yz, zx) に由来し、ダイヤモンドの振動モード (xy, yz, zx) に類似していることから、相関が強いことが示唆される。以上より sp^3 比との相関関係から 5 ピーク分離解析の優位性を確認できた。

[1] S. Takabayashi et al., *Diamond & Related Materials*, 81, 16–26 (2018).

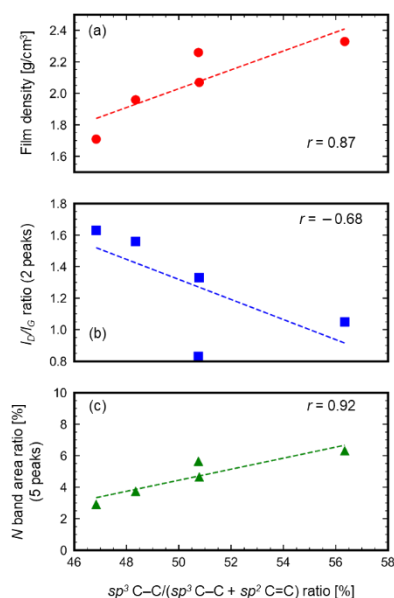


Fig. 1 Relationship between sp^3 ratio and (a) film density, (b) I_D/I_G ratio and (c) N band area ratio.

アモルファス炭素膜の sp^2 結合炭素配向性のレーザ照射による変化Orientation change of sp^2 bonded carbon in amorphous carbon films by laser irradiation馬田 直樹¹, 青野 祐子¹, 新部 正人^{2,3}, 神田 一浩³, 平田 祐樹¹, 大竹 尚登¹, [○]赤坂 大樹¹¹東京工業大学, ²東京大学, ³兵庫県立大学[○]Naoki Umada¹, Yuko Aono¹, Masahito Niibe^{2,3}, Kazuhiro Kanda³, Yuki Hirata¹, Naoto Ohtake¹, Hiroki Akasaka¹¹Tokyo Institute of Technology, ²The University of Tokyo, ³University of Hyogo

E-mail: umada.n.aa@m.titech.ac.jp

1. 緒言

X線吸収分光(XAS)のX線入射角度依存性から水素化アモルファス炭素膜の一部で、 sp^2 結合炭素から成る六員環に弱い配向性を有する膜がある事が示された¹⁾。一方、同膜にレーザ照射すると膜中の $sp^2/(sp^3+sp^2)$ 炭素比率が増加する²⁾。このことからレーザ照射により本六員環の配向性が変化する可能性がある。そこで本研究はアモルファス炭素膜の sp^2 炭素の配向性のレーザ照射による変化を評価した。

2. 実験方法

アモルファス炭素膜はSi(100)上に、 C_2H_2 (高純度アセチレン 98%)からパルスプラズマ CVD 法を用いて作製した。波長 1064 nm の Yb ファイバパルスレーザ(LP-S; Panasonic)をエネルギー密度 $1.01 \times 10^{-1} \text{ J/cm}^2$, パルス幅 20 μs で 100 μm 間隔でパターン照射した。本試料と高配向性ポリグラファイト(HOPG)をニュースバル放射光施設 BL09A で全電子収量法により 0-75°でX線を入射させてXASスペクトルを測定した。

3. 実験結果・考察

XAS スペクトルに 284.5 及び 290~310 eV に其々 π^* 及び σ^* ピークが図1に示す様に観測された。これら2ピークの強度比を入射角 0°で規格化し、図2の様にX線の入射角度に対してプロットした。六員環が平面方向に揃った HOPG の π^*/σ^* ピーク強度比は入射角度に比例した。一方、アモルファス炭素膜の強度比は入射角の増加に伴い減少し、基板に対し垂直に弱い配向性を持つと考えられた。レーザ照射すると入射角度に対する減少が大きくなり、レーザ照射により sp^2 結合炭素の配向性が高くなる事が示された。

4. 結言

レーザ照射によりアモルファス炭素膜の炭素 sp^2 結合の配向性が高くなる事が示された。

[謝辞] 本研究は科研 22H01355, ENEOS 東燃ゼネラル研究奨励・奨学会の支援で実施された。

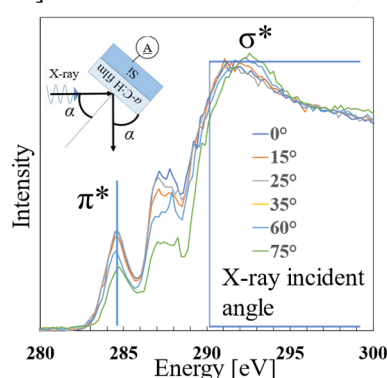


Fig. 1. XAS spectra of laser irradiated amorphous carbon film.

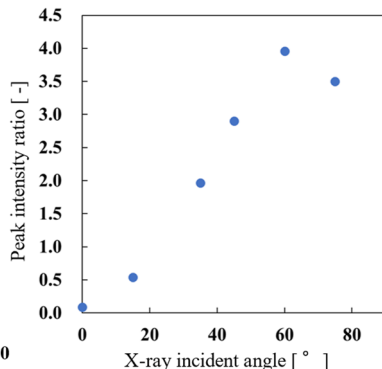
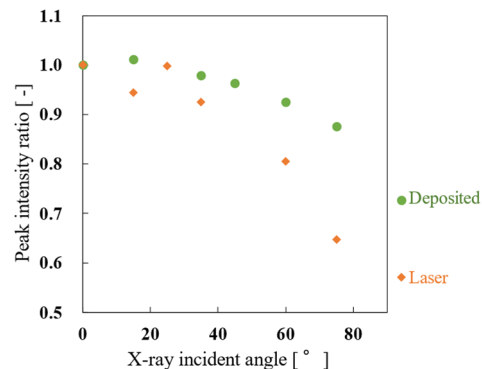


Fig. 2. X-ray incident angle dependence on peak intensity ratio of π^*/σ^* . HOPG (left), amorphous carbon films (right).



¹⁾N. Umada *et.al*, Dia. Relat. Mater.,131 (2022) 109533. ²⁾D. Harada *et.al*, Dia. Relat. Mater., 131 (2023) 109573.

単色化軟 X 線照射による DLC 膜の体積変化

Volume changes of DLC films by monochromatized soft X-ray irradiation

兵庫県高度研¹, 東工大工², 長岡技科大³

○(M1)三嶋友博¹, 森田恭司¹, 中西康次¹, 赤坂大樹², 鈴木常生³, 神田一浩¹

LASTI, Univ. Hyogo¹, Tokyo Inst. Tech.², Nagaoka Univ. Tech.³ ○Tomohiro Mishima¹, Kyoji Morita¹,

Koji Nakanishi¹, Hiroki Akasaka², Tsuneo Suzuki³, Kazuhiro Kanda¹

E-mail: yu244736@lasti.u-hyogo.ac.jp

【はじめに】我々のグループでは水素を 40 at.%以上含む高水素化 DLC 膜 (H-DLC 膜) について、1000 eV までの白色光照射によって水素が脱離して体積が減少すること、さらに、H-DLC 膜に Si を含有させることで軟 X 線照射による水素脱離を抑えられることなど、軟 X 線領域の光化学反応について報告してきた¹⁾。さらに光化学反応メカニズムの詳細を明らかにするため、単色化した軟 X 線を Si 含有高水素化 DLC 膜 (Si-H-DLC 膜) と H-DLC 膜に照射し、C の K 吸収端の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを測定して、H-DLC 膜は 80 eV の軟 X 線照射で価電子、300 eV で C の K 殻電子が励起され、Si-H-DLC 膜は 80 eV で価電子、155 eV で Si の L 殻電子の励起、300 eV で C の K 殻電子が励起されて C=C 結合が増加することを報告した²⁾。

本研究では、C=C 結合が大きく増加した 80 eV、300 eV の軟 X 線を H-DLC 膜と Si-H-DLC 膜に照射し、体積変化を観測して、H-DLC 膜と Si-H-DLC 膜の軟 X 線照射効果について考察した。

【実験】H-DLC 膜 (膜厚 100 nm, 水素含有量 55 at.%) と Si-H-DLC 膜 (膜厚 475 nm, 組成比 C : Si = 7 : 3) は Si ウエハー上にプラズマエンハンスド CVD 法で製膜した。ニュースバル放射光施設 BL07A で、80 eV、300 eV の単色化軟 X 線を DLC 膜に照射した。照射量は積算光量 2.69×10^{17} photons/cm² を基準として、積算光量を 5 倍、10 倍にした試料を作製した。DLC 膜には Au メッシュをかぶせて、照射領域と未照射領域を作り、両者の段差を触針式段差計 (DEKTAK 6M 垂直方向分解能 0.1 nm) で測定した。

【結果】図に H-DLC 膜の段差測定結果を示す。80 eV 光の照射と 300 eV 光照射のどちらも少ない照射量から体積減少が進行し、最終的に 50 nm 以上も体積が減少している。また、300 eV 光の照射の方が早く体積減少が進行することが分かった。Si-H-DLC 膜は、80 eV 照射、300 eV 照射のどちらも体積はほとんど減少していなかった。すなわち、Si を含有させることで、光化学反応が表面に限定されることが明らかになった。

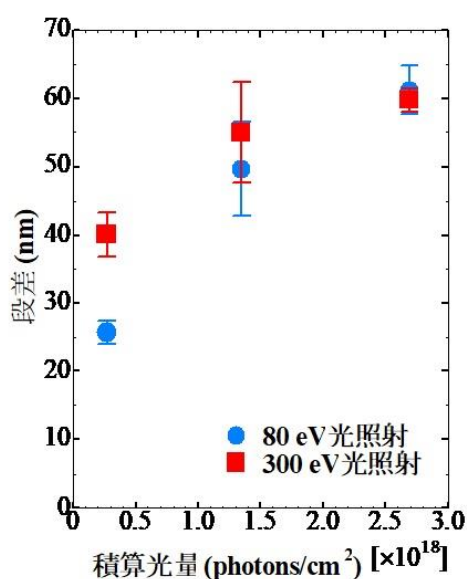


図. H-DLC 膜の軟 X 線照射による体積減少

1) K. Kanda et al., *Materials* **14** (2021) 924.

2) 三嶋友博 他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-A408-7, (2023).

昇温による高水素化 DLC 膜の自由体積の変化

Change in the free volume of highly hydrogenated DLC films with increasing temperature

1. 兵庫県高度研, 2. 兵庫県大工, 3. 京大複合研

○(M) 丹羽大輔¹, (M) 三嶋友博¹, 中西康次¹, 福室直樹², 木野村敦³, 神田一浩¹

(LASTI, Univ. Hyogo¹, Eng., Univ. Hyogo², KURNS, Kyoto Univ.³)

Daisuke Niwa¹, Tomohiro Mishima¹, Koji Nakanishi¹, Naoki Fukumuro²,

Atsushi Kinomura³, Kazuhiro Kanda¹

E-mail: tb18k084@lasti.u-hyogo.ac.jp

はじめに: 高水素化ダイヤモンドライクカーボン膜(H-DLC 膜)は、真空下で低摩擦係数という特性を持ち、固体潤滑剤として人工衛星や真空槽内などでの利用が期待されている。固体潤滑剤として使用する際、摩擦熱や太陽放射などの外的要因によって膜の温度が上昇する。これまでの研究で、H-DLC 膜の昇温温度が 360°C から 400°C までの間で水素分子、420°C から 480°C で炭化水素分子が脱離し、また、360°C 以上になると膜厚が減少することが分かっている[1]。今回の研究では、H-DLC 膜をいくつかの温度まで昇温し、低速陽電子線を用いて陽電子消滅寿命及び対消滅時に発生する γ 線エネルギーの拡がり具合を示す S パラメータを測定し、自由体積の変化から熱分解過程について議論した。

実験: PE-CVD 法により Si(100)基板上に成膜した H-DLC 膜を真空下において昇温速度 5°C/min で 200°C, 360°C, 400°C, 450°C, 550°C, および 700°C まで昇温した。京都大学研究用原子炉(KUR)の B-1 孔に設置された低速陽電子ビームシステムにおいて陽電子消滅分光法(PAS)測定を行った。なお、550°C と 700°C 昇温の試料では十分な膜厚がなかったため S パラメータのみを測定した。

結果: Fig. 1 に H-DLC 膜の陽電子消滅寿命と S パラメータの昇温温度依存性を示す。200°C 昇温の試料は昇温していない試料に比べ陽電子消滅寿命と S パラメータが増加した。これは H-DLC 膜に内包されていたメタンなどのガスの脱離によって自由体積が増加したためと考えられる。360°C から 400°C の間では陽電子消滅寿命と S パラメータが共に減少した。この温度の領域では膜厚と水素含有率が減少しており[1]、水素分子の脱離によって生成した炭素原子のダングリングボンドが再結合を起こすことによって自由体積が減少したと考えられる。400°C から 450°C の間では、陽電子消滅寿命と S パラメータが共に増加した。これは膜から炭化水素が脱離することで自由体積が増加していると解釈することができる。450°C 以上の高温域では S パラメータの値に大きな変化は見られなかった。この温度領域では、グラファイト化した膜が表面から脱離していると見られ、膜内の自由体積の割合や大きさの変化があまり起きていないと考えられる。

参考文献: [1] 丹羽他 第 70 回応用物理学会予稿 15p-A408-4 (2023).

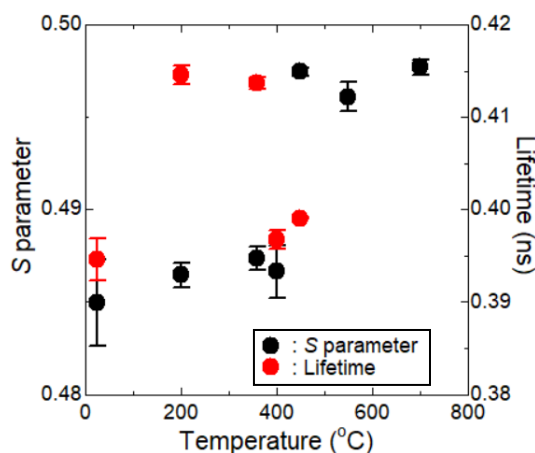


Fig.1 S パラメータと陽電子消滅寿命の昇温温度依存性

電子線堆積カーボン探針のヤング率とカーボン結合状態の関係性の評価

Relationship between Young's modulus and carbon bonding state of EBD carbon tips

金大院¹, 金大 WPI-NanoLSI²

○奥西 昂¹, 宮澤 佳甫^{1,2}, 古庄 公寿², 寺前 奎吾¹, 福岡 剛士^{1,2}

Kanazawa Univ.¹, WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.²,

○Subaru Okunishi¹, Keisuke Miyazawa^{1,2}, Hirotooshi Furusho², Keigo Teramae¹, Takeshi Fukuma^{1,2}

E-mail: subaru1208@stu.kanazawa-u.ac.jp

我々は、生細胞内部構造を直接可視化するナノ内視鏡 AFM という手法を開発している[1]。本手法では、直径 200 nm 以下のニードル探針を細胞内部に直接挿入し、探針が受ける相互作用力を 3 次元的に取得することで細胞内構造を可視化する。しかし、ニードル探針の機械的強度が弱い場合、計測中に探針が破損してしまう問題点があった。この問題を解決するために、我々は探針の機械的強度（ヤング率）を向上させることを検討している。これまでに、探針のヤング率 (E_Y) を直接計測する方法を確立し、電子線堆積法 (EBD) で作製したカーボン探針 (EBD 探針) の E_Y が探針作製時の加速電圧 (V_a) に依存して変化することを明らかにし、従来よりも高い E_Y の探針作製条件を得ることに成功した[2]。本研究では、 E_Y が V_a に依存して変化する詳細なメカニズムを探るために、電子エネルギー損失分光法 (TEM-EELS) を用いた解析を行った。

図 1a に示す通り、異なる V_a で EBD 探針を作製し、従来確立したヤング率計測手法 (図 1b) を用いて、各 EBD 探針の E_Y と V_a の関係性を計測した (図 1d・赤三角)。次に、TEM-EELS を用いて、各 EBD 探針のカーボンの結合状態を計測したところ、カーボンの π 結合と σ 結合を示す二つのピークが見られた (図 1c)。この計測結果から、 σ ピークと π ピークの強度の比 (σ/π) を計算し、 σ/π と V_a の関係性を示したグラフを図 1d (青丸) に示した。図 1d から、EBD 探針の E_Y と σ/π の V_a 依存性には直接的な相関性が見られ、カーボンの結合力の強い σ 結合が多い探針の方が E_Y は高くなることが明らかになった。この結果から、探針作製条件やカーボン材料を改良し、従来よりも σ 結合が多い EBD 探針を作製することで、探針の機械的強度を向上できる可能性が示された。本研究で得られた成果を基に、従来よりも機械的強度の高い EBD 探針が作製されることで、計測中に探針が破損しない安定なナノ内視鏡 AFM 計測が実現されることが期待される。

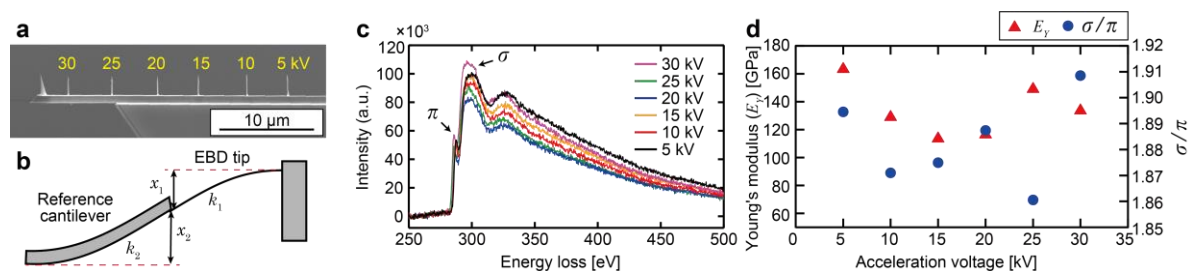


Fig. 1: (a) SEM image of EBD tips. (b) Illustration of Young's modulus measurement. (c) TEM-EELS measurements and (d) dependences of Young's Modulus and carbon bonding state of EBD tips.

[1] M. Penedo *et al*, *Sci. Adv.* 7 (2021) eabj4990, [2]奥西ほか、2022 年秋季応物講演会[20p-A205-10]

水素化アモルファス炭素薄膜の細胞接着性評価

Investigation of cell adhesion on hydrogenated amorphous carbon films

電機大¹, 春日電機² ○(M2)北洞 涼雅¹, (B)清水 敬行¹, (B)宮城 恒成¹, 鈴木 輝夫²

田村 豊², 小木曾 智², 杉村 智², 松浦 慶², 平栗 健二¹, 大越 康晴¹

Tokyo Denki Univ.¹, Kasuga Denki², °Ryoga Kitabora¹, Takayuki Shimizu¹, Kosei Miyagi¹,

Teruo Suzuki², Yutaka Tamura², Satoshi Ogiso², Satoshi Sugimura², Kei Matsuura²,

Kenji Hirakuri¹, Yasuharu Ohgoe¹

E-mail: 22rme04@ms.dendai.ac.jp

【研究背景】水素化アモルファス炭素薄膜 (DLC: diamond-like carbon) は, sp^2/sp^3 比率及び水素含有量によって膜物性および表面機能は変化し, バイオインターフェース機能の構築の手段として活用されている^(1,2). しかし, sp^2/sp^3 構造および水素終端構造に伴う表面状態と, 目的のバイオインターフェース機能を獲得するための指標は確立されていない. 本研究では, 基本構造の異なる DLC 表面について細胞培養を行い, これらが細胞の集合体形成に及ぼす影響について評価した.

【実験方法】カバーガラスに対し, CH_4 と H_2 の混合ガス (H_2 混合比: 0, 20, 40, 60 %) を原料 (ガス流量: $1.67 \times 10^{-6} m^3/s$, ガス圧力: 50 Pa) とし, 低周波プラズマ CVD 法 (電源周波数: 29.6 kHz, 電源電力: 50 W) を用いて, 縞模様上に DLC をパターン成膜 (成膜領域: $1 mm \times 10 mm$, 0.5 mm 間隔) した. 接着細胞培養用 24 ウェルプレートウェル内に, DLC を成膜したカバーガラスを設置後, D-MEM 培養液 (1 mL) にて調整した F2 細胞 ($1500 cell/mm^2$) を播種し, 細胞接着を観察した. 細胞培養は, インキュベータ内 (温度: $37.0^\circ C$, CO_2 濃度: 5.0 %) で 72 時間実施した.

【実験結果】Fig.1 に培養開始から 72 時間後の水素混合率の異なる DLC 表面における F2 細胞の様子を示す. 画像の暗い領域は DLC, 明るい領域は未成膜 (カバーガラス表面) の領域である. H_2 : 0, 20, 40 %では, DLC 成膜領域で細胞同士が集合し (白○で囲まれた領域) 集合体を形成したが, H_2 : 60 %では, 成膜領域で細胞が均一に接着し集合体は形成されなかった. これらの細胞接着は膜構造の違いに起因する. ラマン分析の結果, H_2 : 0, 20, 40 %は H_2 : 60 %と比較すると G band の中心ピークが高波数側にシフトし, sp^2 クラスタサイズは増加した. 更に XPS (C_{1s}) 分析でも, H_2 : 0, 20, 40 %は H_2 : 60 %と比較すると酸素官能基の形成が少なく, DLC 膜の構造変化が表面状態および接着細胞の集合体形成に影響を与えたと考えられる. 本研究の一部は JSPS 科研費 JP23K04589 の助成を受けて実施された.

【参考文献】

- (1) Xi Rao, Jihan Yang, Zilin Chen, Yidie Yuan, et al: Bioactive Materials, Volume 5, pp.192-200, (2020)
- (2) Benedict Rothhammer, Kevin Neusser, Marcel Bartz, et al: Wear, Volume 523, (2023)

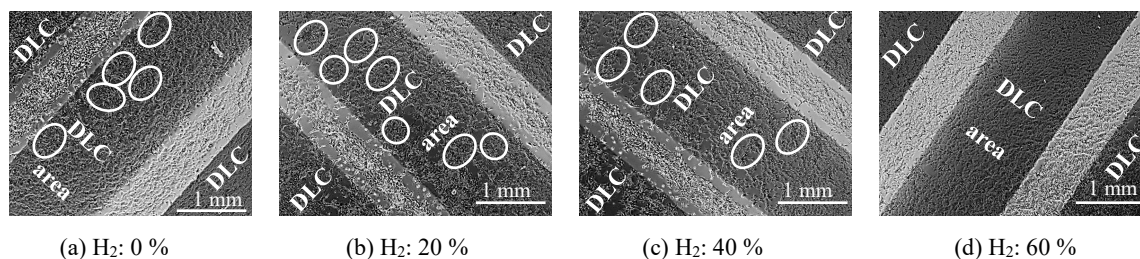


Fig.1 Cell aggregation on DLC films at 72 hours, ○: cell aggregation area

C_2H_2/N_2 混合気体に対するマイクロ波プラズマ CVD で 生成した高窒素含有 a- $CN_x:H$ 薄膜の形成 — $[N]/([N]+[C]) > 0.5$ を達成する化学結合状態は何か？

Fabrication of a- $CN_x:H$ films with high nitrogen content from the microwave plasma
CVD of the C_2H_2/N_2 gas mixture — What is the chemical bonding states to attain
 $[N]/([N]+[C]) > 0.5$?

長岡技科大（工） ○伊藤治彦、佐藤悠雅、鈴木常生、斎藤秀俊

Nagaoka Univ. of Tech., °Haruhiko Ito, Yuga Satoh, Tsuneo Suzuki, Hidetoshi Saitoh

E-mail: bu7dd8@nagaokaut.ac.jp

【序論】 我々の研究グループでは、窒素ガスと有機化合物蒸気の混合気体に対するマイクロ波プラズマ CVD を用いて、水素化されたアモルファス窒化炭素 (a- $CN_x:H$) の合成を行ってきた。特に、有機化合物原料にアセチレン (C_2H_2) を用い、アセチレンの分圧を窒素のそれに対して極めて低く抑制することにより、膜内部で $[N]/([N]+[C])$ 比が最大で 0.56 というきわめて高い窒素含有率を達成した (2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 22p-A202-3)。本研究では、そのような高窒素含有薄膜の化学構造について XPS のピーク分離解析を通じて調査した。

【実験】 マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた。ステンレス製の真空チャンバーの上部に設置した石英製放電管の内部に、 N_2 および C_2H_2 ガスを導入した。両者はそれぞれ P_2O_5 粉末を充填したガラスセルを通し、 C_2H_2 は内径 1 mm のステンレス製ノズルを通して導入した。混合気体を放電管内でマイクロ波 (2.45 GHz) により放電励起し、放電生成物をチャンバー内の Si 基板に堆積させた。 C_2H_2 の分圧は 5-20 mTorr、 N_2 の分圧は 0.1-0.4 Torr、マイクロ波の電力は 50-150 W と変化させた。成膜時間は 1 h とした。

生成した薄膜は XPS、RBS/ERDA、FTIR、Raman 散乱を用いて分析した。ここでは特に XPS Nexsa による元素分析と化学構造解析を詳述する。XPS Nexsa では、Ar の超音速分子線の電子衝撃イオン化により Ar クラスターのイオンビームを発生させ、それを薄膜表面に照射することで、薄膜の元素組成を変えずにエッチングを行うことが可能である。

【結果と解析】 Fig. 1 に高分解能 XPS C(1s) スペクトルを示す。左半分が薄膜表面、右半分が薄膜内部のスペクトルである。これらのスペクトルを C-1 から C-5 の 5 つの Gaussian プロファイルで解析した。解析の結果、薄膜表面から内部に進むにつれ、C-1 の成分の強度が著しく減少し、代わりに C-3 の成分の強度が増加した。同様に、

表面・内部どちらについてもマイクロ波の電力が上昇する ($[N]/([N]+[C])$ 比が増加する) につれ、C-1 が大きく減少し C-3 が増加した。C-1 は C-C ネットワーク構造に、C-3 は C-N 結合に起因する。 $[N]/([N]+[C])$ が 0.5 を超える高窒素含有でも C-1 の割合が 15% 程度あったが、C-3 では 1 個の C 原子に 2-4 個の N 原子が結合する構造であるため、高窒素含有率が達成されたと考えられた。

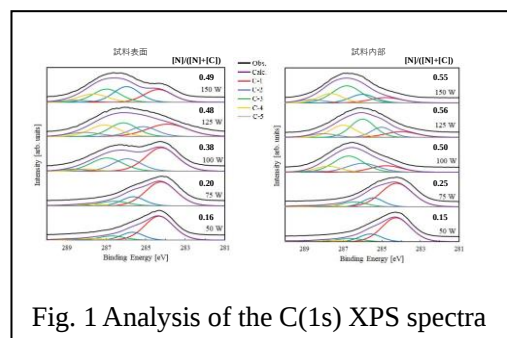


Fig. 1 Analysis of the C(1s) XPS spectra

化学量論組成が窒素過剰な層状窒化炭素薄膜の作製

Fabrication of layered carbon nitride thin films with nitrogen-rich stoichiometry

信州大工¹, 信州大 先鋭材料研² ○佐々木脩人¹, 浦上法之^{1,2}, 橋本佳男^{1,2}

Shinshu Univ.¹, Shinshu Univ. RISM² ○Haruto Sasaki¹, Noriyuki Urakami^{1,2}, Yoshio Hashimoto^{1,2}

E-mail: urakami@shinshu-u.ac.jp

窒素と炭素によって構成され層状構造を持つグラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)は、有害元素を含まない電子材料として注目されている。3つのヘプタジンユニットによって構成される g-C₃N₄ はバンドギャップエネルギー(E_g)が 2.8eV であり、我々はこれまでにメラミン(C₃H₆N₆)を前駆体とした化学気相体積により高配向性薄膜の作製に成功している[1]。他方、層状窒化炭素における窒素組成の増加が共役ネットワークを拡張して価電子帯内の電子密度が増加することで E_g は減少する[2]。本報告では、ヘプタジンユニットがアゾ基(-N=N-)によって架橋されている結晶構造の窒化炭素(C₃N₅)に着目し薄膜を作製した。

試料の作製には、図1に示すような CVD 装置を用いた。前駆体である 3-アミノ-1,2,4-トリアゾール(3-AT)および塩化アンモニウム(NH₄Cl)を c 面サファイア基板と共に石英管内に設置し、石英管内の雰囲気窒素を窒素で充満した。成長温度を 450~550 °C、成長時間は 3 時間として窒素組成が過剰な窒化炭素(C₃N₅)膜を成長させた。

図2に、g-C₃N₄ 膜および C₃N₅ 膜の透過率および反射率から推定した光吸収係数の光子エネルギー依存性をそれぞれ示す。g-C₃N₄ 膜は光子エネルギーが 2.8eV 付近から高エネルギー側に向かって光吸収係数が増加したのに対して、C₃N₅ 膜のそれは 2.0eV 付近から増加した。図3に、g-C₃N₄ 膜および C₃N₅ 膜の室温フォトルミネッセンス(RT-PL)スペクトルを示す。g-C₃N₄ 膜の発光スペクトルに対し C₃N₅ 膜のそれは、低いエネルギー側に得られた。これらの結果は、従来の g-C₃N₄ 膜と比較して C₃N₅ 膜の光吸収端および移動度端が小さいことを示唆しており、窒化炭素のナローギャップ化を期待し得る。

[謝辞] 本研究の一部は、科研費(21K14194)、マツダ財団(21KK-206)および池谷科学技術振興財団(0351081-A)の援助を受けて行われた。

[参考文献] [1] N. Urakami et al., Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 010907 (2019).

[2] P. Kumar et al., J. Am. Chem. Soc. **141**, 5415 (2019).

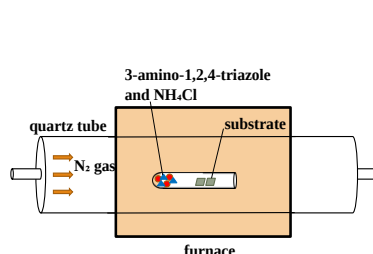


Fig.1 Schematic diagram of CVD equipment for the deposition of the C₃N₅ film.

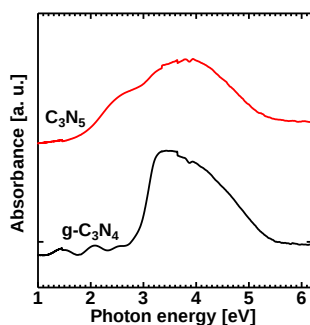


Fig.2 Normalized absorbance spectra of g-C₃N₄ and C₃N₅ films.

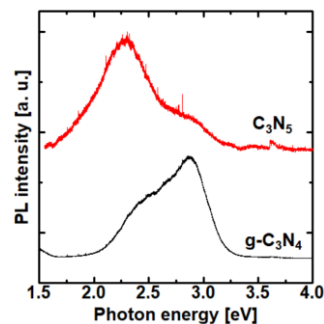


Fig.3 RT-PL spectra of g-C₃N₄ and C₃N₅ films.

酸素含有雰囲気下での層状窒化炭素膜の作製とその電気的特性への効果

Fabrication of layered carbon nitride films under an oxygen-containing gas atmosphere

and its effect on electronic property

信州大学¹, 信州大学 先端材料研究所² [○]樋口 航太¹, 橘 昌希¹, 浦上 法之^{1,2}, 橋本 佳男^{1,2}

Shinshu Univ.¹, Shinshu Univ. RISM²

[○]Kota Higuchi¹, Masaki Tachibana¹, Noriyuki Urakami^{1,2}, Yoshio Hashimoto^{1,2}

E-mail: urakami@shinshu-u.ac.jp

窒素(N)と炭素(C)から構成され層状構造をとるグラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)は、有害元素を含まず生体や自然と調和する電子材料として注目されている。g-C₃N₄ は結晶方位に依存した電流異方性が確認されており、積層方向が面内方向に比べて4桁程高い導電率を有す[1]。一般的にg-C₃N₄ はn型の導電性を示すが、先行研究で作製されたg-C₃N₄膜はp型の導電性を示すことが確認されている[1]。本報告では、作製雰囲気酸素割合制御によるg-C₃N₄の組成変化とn型導電性制御を目的とする。

試料の作製には、化学気相成長法(CVD)を用いた。前駆体のメラミン(C₃N₆H₆)とc面サファイア基板を石英管内に設置し、石英管内の雰囲気を窒素と酸素の混合雰囲気で充満した。雰囲気中の酸素割合は、10、20 および 30 %に設定した。成長温度は600、575 および 550 °C に設定し、それぞれの条件下にて作製した。成長時間は2時間20分とし、電気管状炉の温度勾配を利用することで前駆体を供給しg-C₃N₄膜を成長させた。その後、c面サファイア基板上に下部電極としてAlまたは剥離したグラファイト電極を配置し、作製したg-C₃N₄膜を転写後、上部電極としてAlまたは剥離したグラファイト電極を乾式転写により積層することで、g-C₃N₄の積層方向に沿う電流を測定した。

条件別に作製されたg-C₃N₄膜の電流-電圧特性の傾向を表1に示す。成長温度600 °C、窒素雰囲気下にて作製されたg-C₃N₄膜はp型の導電性を示すことが確認できている[1]。それに対して、本研究での成長温度600 °C および酸素割合30 %、成長温度575 °C および酸素割合20 %、成長温度550 °C および酸素割合10 %の三条件下で作製されたg-C₃N₄膜はAl電極とのオーミック接触が確認され、Schottky-Mott 則からn型の導電性であると考えた。また、より低い成長温度かつ作製雰囲気酸素割合が多い条件下で作製されたg-C₃N₄膜は、しきい値電圧を境に電流が急激に増加する特性が確認された。図1にその傾向が見られた成長温度550 °C および酸素割合20 %で作製されたg-C₃N₄膜の電流-電圧特性を示す。印加電圧2-3 V 以上にて、電流が多項式($I \propto V^{2.07}$)に従うことがわかった。

謝辞
本研究の一部は、科研費(21K14194)、マツダ財団(21KK-206)および池谷科学技術振興財団(0351081-A)の援助を受けて行われた。

[1] K. Takashima, *et al.*, Mater. Lett, **281**, 128600 (2020).
[2] P. Patra, *et al.*, Appl. Phys. Lett, **118**, 103501 (2021).

Tab.1 I-V characteristics of g-C ₃ N ₄ films grown under different conditions. Al is used as electrodes.			
	O ₂ 10 %	O ₂ 20 %	O ₂ 30 %
600 °C	N.D.	N.D.	Linear (Ohmic contact)
575 °C	N.D.	Linear (Ohmic contact)	Nonlinear
550 °C	Linear (Ohmic contact)	Nonlinear	Nonlinear

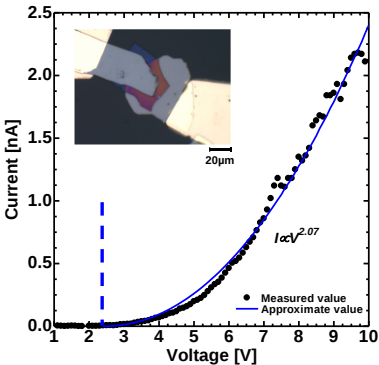


Fig.1 I-V curve of g-C₃N₄ deposited at 550 °C under atmosphere 20 % O₂ gas.

窒化炭素膜によるリングゲート型電界効果トランジスタの作製

Fabrication of the ring-gate structure field-effect-transistors using carbon nitride films

信州大工¹, 信州大 先鋭材料研² ○橋 昌希¹, 樋口 航太¹, 浦上 法之^{1,2}, 橋本 佳男^{1,2}Shinshu Univ.¹, Shinshu Univ. RISM²○Masaki Tachibana¹, Kota Higuchi¹, Noriyuki Urakami^{1,2}, Yoshio Hashimoto^{1,2}

E-mail: urakami@shinshu-u.ac.jp

窒化炭素は豊富に存在する元素で構成される化合物であり、人や自然への調和性を実現する機能性材料である。数ある結晶多型の中でもグラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)は層状構造を持ち、柔軟な特徴に加えて二次元でも三次元でも機能する。また、その電子構造は禁制帯幅(E_g)が 2.8 eV 程度の半導体であるため、電気電子材料としての潜在性を有している。最近では、絶縁層に Low-k 高分子絶縁体であるポリパラキシレン(ε_r = 3.0)を用いた g-C₃N₄ 膜の電界効果素子や high-k 絶縁体である二酸化ジルコニウム(ZrO₂) (ε_r >15)を用いた金属-絶縁体-半導体(MIS)構造(図 1(a))からなる電界効果トランジスタ(FET)の面内キャリア輸送制御が確認された[1,2]。しかし、いずれの場合も得られた電流は数十から数百 pA 程度であり、素子の大きさを考慮しても十分な値は得られていない。本研究では、素子構造の改善および電流電圧(I-V)特性の向上を目的として、前回発表時と同様に絶縁層に ZrO₂ を用いた MIS FET のデバイス構造について検討を行った。窒化ガリウム(GaN)高電子移動度トランジスタ(HEMT)で採用されているリングゲート型デバイスを参考に、g-C₃N₄ FET(図 1(b))を作製した。

g-C₃N₄ 膜の作製には化学気相成長法を用いた。前駆体であるメラミン(C₃H₆N₆)と洗浄したサファイア基板を入れた石英試験管を電気管状炉内に配置し、基板温度 600 °C で 1 時間加熱した。成膜中は窒素ガスを 1.0 L/min で流し続けた。サファイア基板上に成膜された g-C₃N₄ 膜の面内に沿う方向にソース/ドレインとして Au 電極を配置し、電子線蒸着法により ZrO₂ ゲート絶縁膜(20 ~ 50 nm)を成膜後、ゲートとして Au 電極を作製した(図 1(c))。

図 2 に、作製したリングゲート型 g-C₃N₄ FET の伝達特性を示す。従来の FET、リングゲート型 FET は共にゲート電圧(V_{gs})の増加に伴いドレイン電流(I_{ds})が増加し、電界効果が得られた。リングゲート型 FET は、V_{gs} = -4 V 付近で従来の FET と比較して約 15 倍の電流が得られた。以上より、リングゲート型を採用することにより電流の鋭い立ち上がりが実現でき、g-C₃N₄ FET の性能が向上した。

謝辞 本研究の一部は、科研費 (21K14194)、マツダ財団(21KK-206)および池谷科学技術振興財団(0351081-A)の援助を受けて行われた。

[1] N. Urakami *et al.*, AIP Advances, **11**, 075204 (2021)

[2] 橋昌希 他、第 70 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集、15p-A408-13。

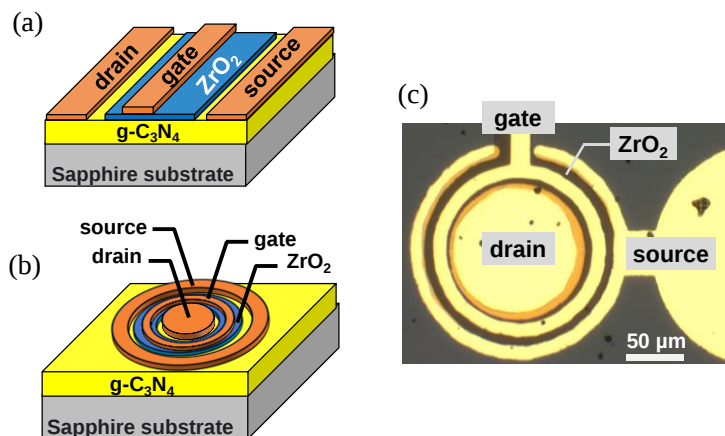


Fig.1 (a) Schematic image of conventional FET structure and (b) ring-gate FET structure. (c) Optical microscopy image of the ring-gate g-C₃N₄ FET.

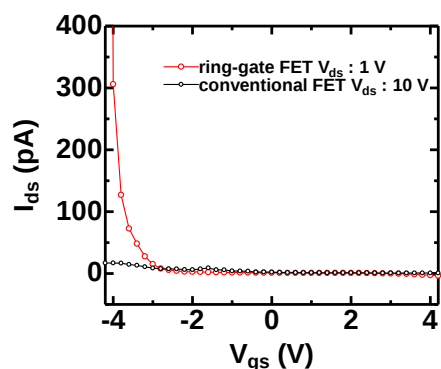


Fig.2 Transfer characteristics of the g-C₃N₄ FET with different device structures.

リン添加層状窒化炭素膜の化学気相成長

Chemical Vapor Deposition of Phosphorus-Incorporated Layered Carbon Nitride Film

信州大工¹, 信州大 先鋭材料研究所² ○栗本 菜津子¹, 浦上 法之^{1,2}, 橋本 佳男^{1,2}Shinshu Univ.¹, Shinshu Univ. RISM² ○Natsuko Kurimoto¹, Noriyuki Urakami^{1,2}, Yoshio Hashimoto^{1,2}

E-mail: urakami@shinshu-u.ac.jp

電気電子工学に関連する物理性質を融合した新たな電子素子を実現するための候補材料として、炭素(C)と窒素(N)のみから成り低環境負荷半導体である層状窒化炭素($g-C_3N_4$)に注目が集まっている。さらなる機能性向上のために、欠陥の導入や異種元素の添加など様々な方法が提案されている[1]。本研究室ではこれまでに、 $g-C_3N_4$ 膜へのホウ素や水素の添加が検討されてきた[2][3]。本研究では、新たに $g-C_3N_4$ 膜へのリン(P)原子の添加に着目し、結晶評価と性質に対するその効果の調査を行った。

試料の作製には、メラミン($C_3H_6N_6$)粉末を前駆体とした化学気相堆積(CVD)法を用いた[4]。無添加 $g-C_3N_4$ 膜および P 添加 $g-C_3N_4$ 膜を c 面サファイア基板上に窒素ガス雰囲気下にて作製した。P 源として赤リン粉末を用いた。基板温度および赤リンの重量を変え、 $g-C_3N_4$ 膜内における P 濃度の制御を試みた。X 線光電子分光(XPS)分析におけるスペクトル解析により、試料の化学結合状態の特徴付けを行い、原子組成比の赤リン重量依存性を調査した。

無添加 $g-C_3N_4$ 膜の XPS スペクトルから、288.0 eV 付近に C 1s ピーク、398.8 eV 付近に N 1s ピーク、532.4 eV 付近に O 1s ピークを示した。P 添加 $g-C_3N_4$ 膜の XPS スペクトルからはこれらに加えて、134.0 eV および 191.2 eV 付近にそれぞれ P 2p ピークと P 2s ピークが観測され、 $g-C_3N_4$ 膜に P 原子が組み込まれていることを示唆した。図 1 に基板温度 620 °C にて作製した $g-C_3N_4$ 膜の C 1s、N 1s および P 2p の XPS スペクトルを示す。N 1s スペクトルにおいて 397.8 eV、P 2p スペクトルにおいて 133.4 eV および 134.2 eV に位置する新たな成分が見られ、これらはそれぞれ、N-P、P-N、P=N 結合に由来する可能性がある[5]。また、赤リン重量の増加とともに C 1s スペクトルにおける N-C=N 由来のピーク(288.3 eV)、N 1s スペクトルにおける C-N=C 由来のピーク(398.8 eV)の信号強度が減少した。その一方で、N 1s スペクトルにおける N-(C)₃由来のピーク(400.0 eV)はその強度に大きな変化がないことから、P 原子の $g-C_3N_4$ 結晶格子内の端の C 原子と置換をしている可能性がある。基板温度 600 から 675°C に変化させて作製した P 添加 $g-C_3N_4$ 膜の C、N および P 組成比の赤リン重量の依存性を図 2 に示す。赤リン重量の増加とともに、C 組成の減少および P 組成の増加が見られ、 $g-C_3N_4$ 膜の格子における C 原子の P 原子による置換を示唆している。

[謝辞] 本研究の一部は、科研費(21K14194)、マツダ財団(21KK-206)および池谷科学技術振興財団(0351081-A)の援助を受けて行われた。

[参考文献] [1]例えば、Y. Liu, et al., Appl. Phys. Lett. **110**, 222403 (2017). [2] N. Urakami, et al., Phys. Status Solidi B **257**, 1900375 (2020). [3] N. Urakami, et al., CrystEngComm **25**, 877-883 (2023). [4] N. Urakami, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 010907 (2019). [5] J. Feng, et al., ACS Sustain. Chem. Eng. **6**, 6342-6349 (2018).

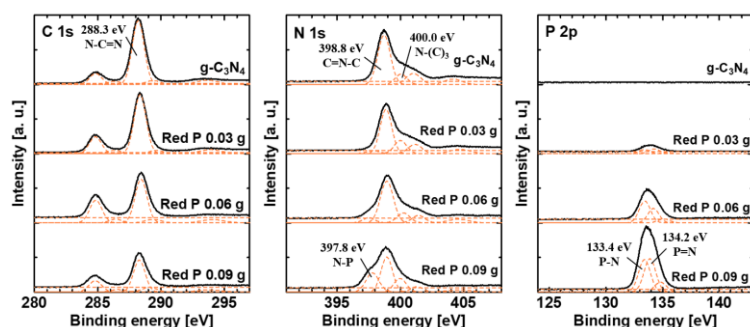


Fig. 1 C 1s, N 1s, and P 2p core signals of XPS.

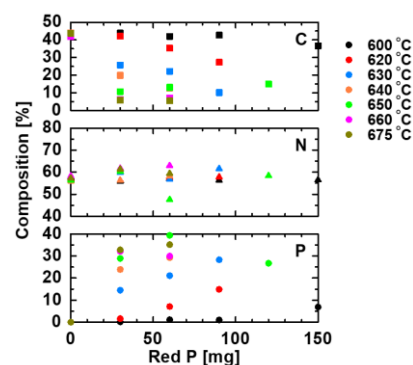


Fig. 2 Composition of C, N, and P atoms depended on weight of Red P.

低周波成膜 DLC の酸素還元反応

DLC film deposition by low frequency plasma for Oxygen reduction reaction

電機大¹, 春日電機² ○(M2) 松崎 充晃¹, (B) 小嶋 翔¹, (B) 小笠原 知大¹, 鈴木 輝夫²,

田村 豊², 小木曾 智², 杉村 智², 松浦 慶², 向山 義治¹, 平栗 健二¹, 大越 康晴¹

Tokyo Denki Univ.¹, Kasuga Denki², °Mitsuaki. Matsuzaki¹, Sho Kojima¹, Tomohiro Ogasawara¹,

Teruo Suzuki², Yutaka Tamura², Satoshi Ogiso², Satoshi Sugimura², Kei Matsuura²,

Yoshiharu Mukouyama, Kenji Hirakuri, Yasuharu Ohgoe

E-mail: 22rme20@ms.dendai.ac.jp

【研究背景】白金は燃料電池等における電極触媒として使用されているが、高コストといった課題がある[1]。その一方で、ダイヤモンド状炭素薄膜（Diamond-Like carbon : DLC）は、低コストで優れた電気化学特性を有することから[1]，酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction : ORR）の電極として機能することが期待できる。また、DLC の成膜を低周波化することで膜構造を可変させることができるということが報告されている[2]。そこで本研究では、低周波プラズマを用いた成膜に注目し、DLC の ORR 活性を評価すること目的とした。

【実験方法】CH₄を原料ガス(ガス圧力:50 Pa, 流量:1.67×10⁻⁶ cm³/s)とし、高周波(13.56 MHz, 100 W)および低周波(30 kHz, 50 W)電源を用いた CVD 法により、各種 DLC を成膜した。この時、膜厚をいずれも 300 nm とした。そして、三電極法を用いた CV (Cyclic voltammetry) 測定により、DLC の ORR を評価した。その際、電解質には 0.1 mol/L の NaOH, 作用極を DLC, 対極を Pt 線, 参照極を Hg/Hg₂SO₄電極とした。また、DLC の膜構造分析にはフーリエ変換型赤外分光分析法 (FT-IR), 表面分析には MgKα を X 線源として X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。

【実験結果および結論】Fig. 1 に DLC の電気化学特性を示す。縦軸は、ORR 測定において、

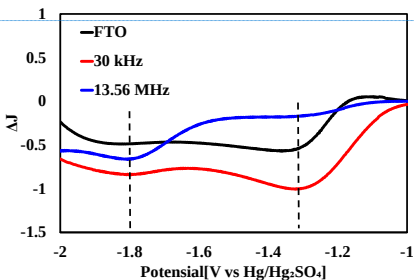


Fig. 1 Cyclic voltammogram of DLC film with low frequency plasma

酸素バブリングと窒素バブリングを行った際の電流値の差分を、溶存酸素雰囲気下の電流密度変化として示している。なお、1.3V および -1.8V に ORR に由来するピークが見られる。13.56 MHz 成膜に対し、30 kHz 成膜では ORR が増大した。このとき、FT-IR および XPS 分析より、13.56 MHz 成膜に対し、30 kHz 成膜の DLC では、水素終端部分の C-H 基が減少し、DLC 表面において酸素官能基の形成が増加した。このことから高周波成膜に対し、低周波成膜では、水素終端の減少と DLC 表面における酸素官能基形成の増加により ORR 活性が向上するため酸素還元電極して応用が期待できる。

【参考文献】

- [1] K. Honda *et al.*, ECS trans, 75, 1021, 2016.
- [2] J. A. Santiago *et al.*, Surf. Coat. Technol., 382, 124899, 2020.

コメントの追加 [向山1]: 東京電機大では？
電大所属の著者に 1 が付いていません

コメントの追加 [向山2]: 「白金は燃料電池等における電極触媒」の方が良いと思います。

コメントの追加 [Y03]: 文章を遂行してください。

コメントの追加 [充晃4R3]: 文章を修正しました

コメントの追加 [向山5]: 「活性を評価すること目的」

コメントの追加 [向山10]: 「ORR 活性が向上するため」が良いと思います。

コメントの追加 [向山6]: 文字数制限があるなら、線源に関する記述は削除できると思います。

コメントの追加 [Y07]: 実験方法の記載の順番に、CV 測定、FT-IR、XPS の実験結果について説明してください。その上で、結論を述べてください。
Fig. 1 については、本文中の -1.3 V や -1.8V の説明が分かりやすくなるように、まず最初に、縦軸と横軸の意味を丁寧に説明してください。

コメントの追加 [充晃8R7]: 修正しました。

コメントの追加 [向山9]: 「DLC の電気化学特性を示す」はどうでしょうか？

光学定数に基づいて分類した非晶質炭素膜の電気絶縁性

Electrical insulating properties of amorphous carbon films classified based on optical constants

東京電機大学¹, ナノテック株式会社²

Tokyo Denki University¹, Nanotec Corporation²

○(M1)一條 瑛巴¹, 平塚 傑工², 平栗 健二¹

○(M1)Eito Ichijo¹, Masanori Hiratsuka², Kenji Hirakuri¹

E-mail: 23kmj05@ms.dendai.ac.jp

1. まえがき

電子部品の更なる小型化や高機能化を目的に、高い電気絶縁性や耐腐食性を有する非晶質炭素膜コーティングが適用されている[1]。一方で、産業界の一般ユーザーが特定用途に適した非晶質炭素膜を容易に選択できるよう、非晶質炭素膜の光学定数に基づく光学的分類法が検討されている[2]。この分類法では特徴の異なる6種類の膜タイプに分けることが出来るが、それら膜タイプ間の電気絶縁性や耐腐食性の違いは現状未知である。そこで本研究では、光学定数に基づいて分類した各種非晶質炭素膜の電気絶縁性と耐酸性について調査した。

2. 実験方法

異なる真空成膜装置を用いて、Si 基板上に5種類の非晶質炭素膜をそれぞれ作製した。非晶質炭素膜の光学定数は分光エリプソメトリー分析(測定波長:450~900 nm)、膜構造は532 nm レーザーRaman 分光分析、電気絶縁性は直流絶縁耐電圧試験によって求めた。また、耐酸性は硫酸溶液(37.4 %)を用いた48時間の浸漬試験を実施し、膜構造と電気絶縁性の変化を確認した。

3. 実験結果

5種類の非晶質炭素膜は、波長550 nmの光学定数に基づいてa-C、a-C:H、ta-C:H、PLC、GLCに分類された。光学定数と電気絶縁性の結果を図1、2に示す。その結果、比較的消衰係数の高いa-CやGLCに比べてa-C:H、ta-C:H、PLCは高い電気絶縁性を有することが分かった。消衰係数が高い膜タイプはグラファイト構造に由来するsp²結合を多く含むためと考えられる[3]。また、全ての膜タイプにおいて硫酸浸漬前後の電気絶縁性や膜構造に明らかな変化は見られず、良好な耐酸性を有していることを確認した。

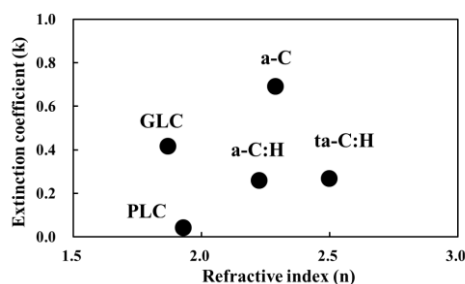


図1 非晶質炭素膜の光学定数

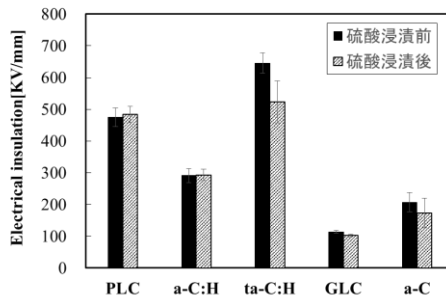


図2 非晶質炭素膜の電気絶縁性

参考文献

- [1] D. Nakajima et. al., Diamond-like carbon coating for effective electrical insulation of Cu and Al wires, *Diam. Relat. Mater.* 103 (2020) 107731
 [2] ISO 23216:2021, "Carbon based films – Determination of optical properties of amorphous carbon films by spectroscopic ellipsometry."
 [3] K. Kanasugi et.al., Classification of DLC films for cell proliferation based on optical constants, *Diam. Relat. Mater.* 113 (2021) 108-266

コイル陽極フィルタードアークを用いた水素フリーDLC 膜の高速形成 High-Speed Deposition of Hydrogen-Free DLC Films by Vacuum Arc Deposition System with a Coiled Anode

豊橋技科大¹, オーエスジー (株)²

○渡辺 聖也¹, 鬼頭 純平¹, 坂東 隆宏¹, 針谷 達¹, 滝川 浩史¹,
杉田 博昭², 服部 貴大², 儀間 弘樹²

Toyohashi Univ. Technol.¹, OSG Co., Ltd.²

°Seiya Watanabe¹, Jumpei Kito¹, Takahiro Bando¹, Toru Harigai¹,
Hirofumi Takikawa¹, Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima²

E-mail: watanabe.seiya.rd@tut.jp

1. はじめに

DLC のうち, tetrahedral amorphous carbon (ta-C) は, 高温ガラス成型金型やアルミニウム用切削工具の保護膜などに利用されている。ta-C 成膜には主に真空アーク蒸着 (VAD) 法が用いられるが, VAD 法では陰極点からドロップレットが放出するという問題がある。ドロップレット対策法として, フィルタードアーク (FAD) 法がある。我々は, ドロップレットの付着がほとんどない高品質膜を成膜可能な T-FAD を開発した²⁾。ところが, 応用によってはより速い成膜速度が求められている。

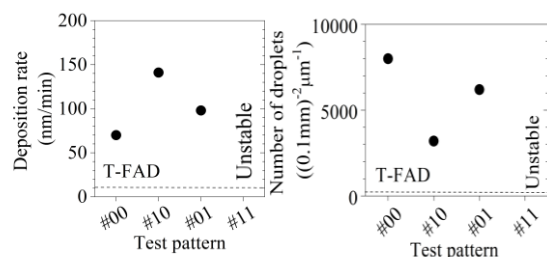
以上の背景から, 本研究では, ある程度の量のドロップレット付着を許容したうえで, より高速な成膜を実現できるシステムを開発することにした。我々は, 最近, 高速成膜を実現する FAD システムとして, 自己磁界を発生するコイル状陽極を用いてプラズマの輸送効率を改善した直線型的高速 FAD (High Rate FAD: HR-FAD) を開発した。これを TiN 膜に適用したところ, 優れた成膜性能および膜質が得られることがわかった²⁾。そこで, 本研究では, この HR-FAD を DLC 膜形成に適用し, 膜質を評価した。

2. 実験方法

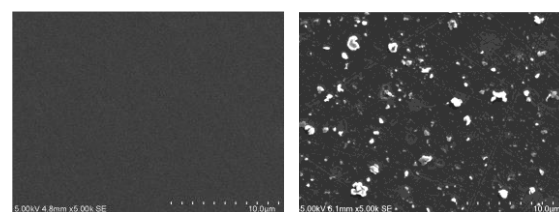
成膜条件は次の通りとした。陰極: 黒鉛, ベース圧力: 2.0×10^{-3} Pa, アーク電流: 30 A, チャンバ内温度は 70~75°C。印加磁界構成を次の 4 通りとした。#00: 磁界無し, #10: 外周電磁石磁界 (中心磁束密度: 3.2 mT) のみ, #01: コイル陽極磁界のみ, #11: 外周電磁石磁界 (中心磁束密度: 3.2 mT) およびコイル陽極磁界。作製した膜について, カロテストで膜厚を計測し, SEM を用いて表面様相を観察した。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 (a) には各条件および T-FAD における成膜速度を示す。#11 は放電が安定しなかったため, 評価に十分な膜厚が得られなかった。#00 は T-FAD に比べ成膜速度が大きい。#10 では磁界により成膜速度が大幅に向上したが消弧回数も増加してしまい放電が安定しなかった。こ



(a) Deposition rate (b) Number of droplets
Fig. 1 Deposition and film properties.



(a) T-FAD (b) HR-FAD (#01)
Fig. 2 Scanning electron micrographs of (a) T-FAD and (b) HR-FAD (#01).

れは, 磁界が強くなるとプラズマが絞られすぎてしまい, 放電が安定しなくなることに起因している。#01 では#10 と比べ成膜速度は小さいが, #00 や T-FAD に比べ成膜速度は大きく, さらに放電も安定していた。Fig. 2 に, 膜表面の SEM 画像を示す。T-FAD と比較し HR-FAD (#01) で成膜した膜にはドロップレットが多数付着している。HR-FAD は基板と陰極が対面に設置されているため, ドロップレットが多く付着したと考えられる。また, Fig. 1 (b) には, 面積膜厚あたりのドロップレット数を示す。#10, #01 は#00 に比べ, ドロップレット数が少ない。これは, 増強した磁界によりプラズマが効率的に輸送され, 成膜速度が向上したことで, 相対的に面積膜厚あたりのドロップレット数が減少したことを示唆する。

謝辞 本研究の一部は, 科学研究費補助金 (課題番号: 22H01470) の助成を受けて行われた。本研究では, 豊橋技術科学大学教育研究基盤センター機器の装置を利用した。

参考文献

- 1) H. Takikawa et al., Surf. Coat. Technol. **163**, 368 (2003).
- 2) J. Kito et al., Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SI1012 (2023).