

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

2024年9月19日(木) 9:00 ~ 11:30 皿 B3 (展示ホールB)

[19a-B3-1~9] 6.2 カーボン系薄膜

大越 康晴(電機大)

9:00 ~ 9:15

[19a-B3-1]

F₂レーザーによるアモルファス炭素薄膜の光化学的透明化○大越 昌幸¹、奥園 聡史¹ (1.防衛大電気電子)

9:15 ~ 9:30

[19a-B3-2]

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 (第2報)

○中村 孝子¹ (1.産総研)

9:30 ~ 9:45

[19a-B3-3]

層状窒化炭素膜の磁気光学特性

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

◆ 奨励賞エントリー

9:45 ~ 10:00

[19a-B3-4]

窒素ナノドープダイヤモンドライクカーボン薄膜の合成と電気特性

○(B)野田 浩矢^{1,2}、古賀 万尋¹、内藤 陽大¹、山本 圭介²、篠原 正典³、鷹林 将¹ (1.有明高専、2.九大、3.福岡大)

◆ 奨励賞エントリー

10:00 ~ 10:15

[19a-B3-5]

酸素ナノドープダイヤモンドライクカーボン薄膜の合成と電気特性

○(B)古賀 万尋¹、野田 浩矢^{1,2}、内藤 陽大¹、山本 圭介²、篠原 正典³、鷹林 将¹ (1.有明高専、2.九大、3.福岡大)

10:30 ~ 10:45

[19a-B3-6]

シリコンおよび窒素添加ダイヤモンドライクカーボン膜特性への 酸素添加効果

○山崎 雄也¹、鈴木 裕史¹、小林 康之¹、中澤 日出樹¹ (1.弘前大院理工)

10:45 ~ 11:00

[19a-B3-7]

Q-carbon の強磁性に関する第一原理計算

○YUE QIANG¹、横谷 尚睦¹、村岡 祐治¹ (1.岡山大基礎研)

◆ 奨励賞エントリー

11:00 ~ 11:15

[19a-B3-8]

光電子制御プラズマで成膜したダイヤモンドライクカーボン膜の応力

○(B)出村 翼¹、福田 旺土¹、小野 晋次郎²、恵利 真人²、古閑 一憲²、鷹林 将¹ (1.有明高専、2.九大)

◆ 奨励賞エントリー

11:15 ~ 11:30

[19a-B3-9]

高水素希釈中圧プラズマCVDにより作製したDLC膜におけるアニール処理の影響

○織田 悠雅¹、上野 瑞樹¹、垣内 弘章¹、大参 宏昌¹ (1.阪大院工)

F₂レーザーによるアモルファス炭素薄膜の光化学的透明化

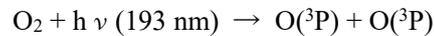
Photochemical Transparency of Amorphous Carbon Thin Films by F₂ Laser

防衛大 電気電子, °大越 昌幸, 奥園 聡史

National Defense Academy, °Masayuki Okoshi, Satoshi Okuzono

E-mail: okoshi@nda.ac.jp

1. 序論 本報告では、アモルファス炭素 (a-C) 薄膜中の sp³ 炭素と sp² 炭素の比を、薄膜形成後の表面に大気中で真空紫外パルスレーザーを照射することにより変化させることができる、新たな光化学表面改質法を見出した。具体的には、波長 157 nm の F₂ レーザーおよび波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを用い、a-C 薄膜表面に照射するとともに、その光路中の O₂ 分子をそれぞれ次のように光分解する: O₂ + hν (157 nm) → O(¹D) + O(³P)



F₂ レーザーを用いた場合、励起一重項酸素原子 O(¹D)が生成するが、ArF エキシマレーザーのときには、基底三重項酸素原子 O(³P)のみが生成することになる。この明確な雰囲気の違いにより、励起一重項酸素原子の sp² 炭素に対する選択的な光化学エッチングと、その結果生じる a-C 薄膜表面の光化学的透明化を明らかにしたので報告する[1]。

2. 実験方法 基板として厚さ 525 μm、大きさ 12×12 mm² の合成石英ガラスを用いた。合成石英ガラス基板に、真空中でのグラファイト棒のアーク放電により、a-C 薄膜を室温で形成した。そのときの膜厚は 30~150 nm とした。レーザー未照射部と照射部の境界を明瞭にするため、試料表面には予め開口 5×5 mm² の金属製マスクを密着させ F₂ レーザーを照射した。照射条件は、単一パルスのフルエンス 10 mJ/cm²、パルス繰り返し周波数 10 Hz、照射時間 30~60 min とした。また比較のため、F₂ レーザーに代えて ArF エキシマレーザーも用いた。

3. 結果 a-C 薄膜の膜厚を 30 nm としたときの、F₂ レーザー照射前後の試料表面の写真を Fig. 1 に示す。照射時間 30 min のとき、照射領域の透明化が認められた。そして 60 min の場合、透明性はより明確になり約 40%の可視光透過率を示した。透明化された a-C 薄膜では、X 線光電子分光分析より、sp² 炭素がわずかに減少していた。また屈折率も 4.0×10⁻³ 程度低下しており、薄膜の密度低下が考えられる。さらに、試料の抵抗率はわずかに減少し (0.8 Ω cm)、基板加熱により著しく減少した (3.1×10⁻² Ω cm)。一方 ArF エキシマレーザーではこのような光化学的透明化は起こらなかった。

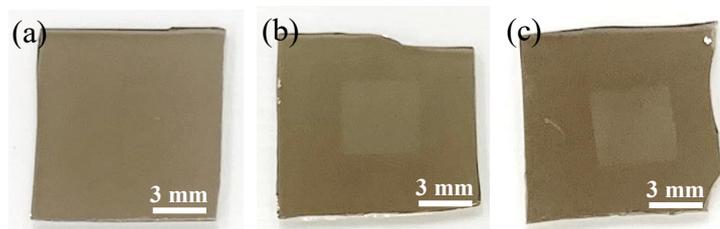


Fig.1 Photographs of the a-C thin film on synthetic fused silica glass substrate before and after F₂ laser irradiation; (a) 0, (b) 30, and (c) 60 min irradiation.

参考文献

[1] S. Okuzono, M. Okoshi: *Carbon* 227 (2024) 119234.

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 (第2報) Fluorine-free Hydrocarbon-based Water-repellent Coating Technology using Photochemical Surface Modification (2nd report)

産総研 ○中村 拳子

AIST, ○Takako Nakamura

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

【はじめに】近年、基材特性を維持しつつ、表面層に高機能性を付与する表面改質技術が注目されている。その中でも撥水化処理には長年フッ素化合物による表面処理が利用されてきたが、PFAS 規制により利用が非常に難しくなりつつあり、演者も光化学修飾法を用いたフッ素フリー撥水化技術を検討してきた。1)本研究においては、当該技術を合成繊維基材へ適用した事例について紹介する。

【実験】合成繊維布帛（ナイロン6、ポリエチレンテレフタレート）に末端二重結合を有する直鎖炭化水素化合物を長鎖アルキル化剤として塗布し、室温下でキセノンエキシマランプを照射した (Fig. 1)。その後、洗浄および乾燥を行った後、XPS、FT-IR、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合成繊維布帛の XPS 測定を行ったところ、未処理基材と比較して C1s ピーク強度が増大するとともに、C1s スペクトルにおいてはC-C結合に由来するピークが増大した (Fig. 2)。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、合成繊維布帛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、十分な撥水性を示した。この結果から、繊維布帛へのフッ素フリーかつバインダレスコーティングに成功した。

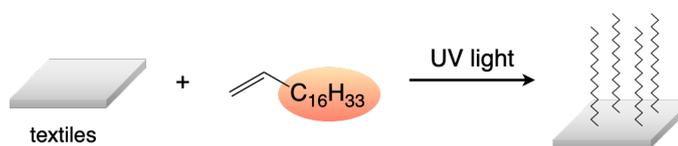


Fig. 1. Fluorine-free water-repellent coating of textiles using photochemical surface modification

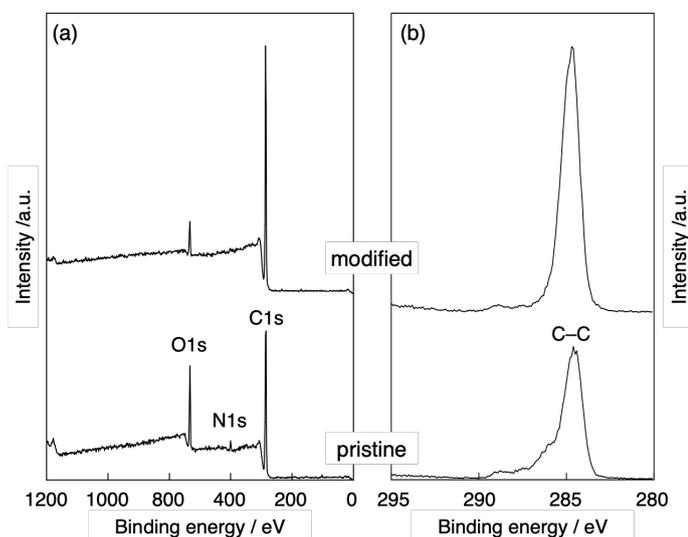


Fig. 2. (a) XPS and (b) C1s spectra of nylon 6 textile before and after photo surface functionalization.

謝辞：本研究の一部はJSPS 科研費 24K08255 の助成を受けて行われた。

1. 中村拳子, 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-C402-1.

層状窒化炭素膜の磁気光学特性 Magnetro-optical properties of 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}, 劉 小晰^{1,2}

Shinshu Univ.¹, Shinshu Univ. RISM²

◯Natsuko Kurimoto¹, Noriyuki Urakami^{1,2}, Yoshio Hashimoto^{1,2}, Xiaoxi Liu^{1,2}

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

炭素(C)と窒素(N)から構成される窒化炭素(C₃N₄)は、化学的な安定性をもつ非金属機能性材料として注目されている。特に層状窒化炭素(g-C₃N₄)は 2.8 eV 程度の禁制帯幅(E_g)をもち、その物理特性に着目した新たな半導体材料としての展開が検討されている[1]。それに加えて、g-C₃N₄は磁性金属を含まなくても室温強磁性の発現が指摘されている[2]。ただしこれまでの報告では、粉末に含まれている微小薄膜の試料が用いられており、その潜在性は明らかでない。我々は高い配向性を有する g-C₃N₄ の結晶性薄膜を作製する手法を構築できており[3]、それによる高い磁気秩序を実現することができれば、層状物質の特徴である柔軟性を活かした新たな電気磁気素子の実現に繋がる可能性がある。本報告では、磁気光学効果による g-C₃N₄ 膜の磁気特性の調査を目的とする。

メラミン(C₃H₆N₆)粉末を前駆体とした熱化学気相堆積法により、無添加 g-C₃N₄ 膜を両面鏡面の c 面サファイア基板上に基板温度 610 °C にて作製した。垂直方向に磁界を印加した試料に対して、レーザー光を照射し、室温にて g-C₃N₄ 膜の磁気光学特性を調査した。波長(λ)が 405 および 532 nm の直線偏光を試料の真上から照射すると、反射光を検出して磁気光学 Kerr 効果を観察することができた(Fig. 1)。特に、λ = 532 nm の光源を用いた際は、その Kerr 回転は 0.2 ° に達しており、これは g-C₃N₄ 膜の強磁性を示唆する結果である。g-C₃N₄ は点欠陥によりスピン偏極して磁性が発現する可能性が指摘されている[2]。π 共役系電子材料であるグラファイトも空格子の点欠陥により電子がスピン偏極し磁性を発現することから[4]、π 結合を面内構造に含む g-C₃N₄ も点欠陥による磁気秩序を発現する可能性は充分にあり得る。講演では、透過光の検出による Faraday 効果や g-C₃N₄ 膜へのリン(P)添加[5]が磁気光学効果に与える影響についても議論する。

[謝辞] 本研究の一部は、豊田理研スカラー制度の援助を受けて行われた。

[参考文献] [1] K. Takashima, et al., Mater. Lett. **281**, 128600 (2020). [2] X. Zhang, et al., J. Mater. Chem. C **1**(39), 6265 (2013). [3] N. Urakami, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 010907 (2019). [4] M. A. H. Vozmediano, et al., Phys. Rev. B **72**(15), 155121 (2005). [5] 栗本菜津子 他、第 71 回応用物理学春季学術講演会 予稿集、25p-12H-1。

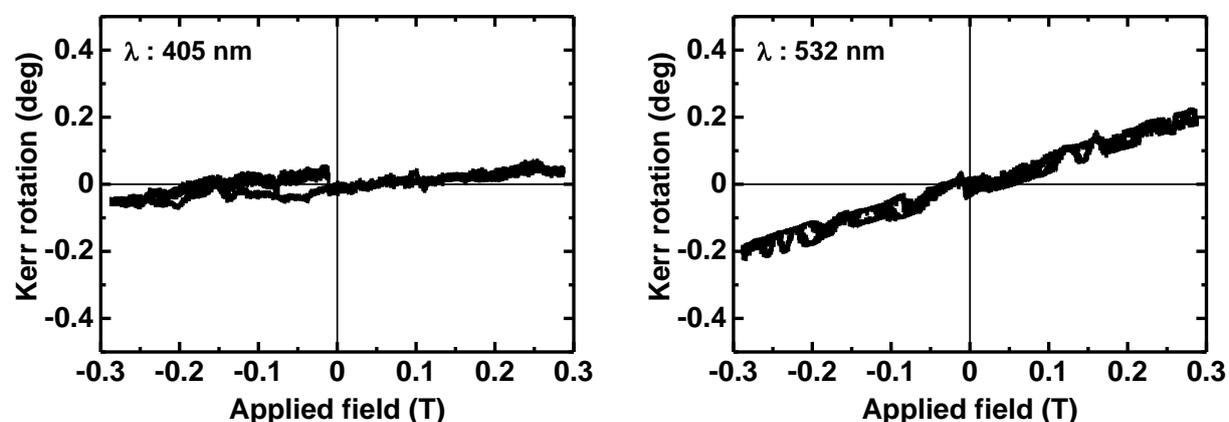


Fig. 1. The Kerr angle under illumination of light sources of different wavelengths.

窒素ナノドーパダイヤモンドライクカーボン薄膜の合成と電気特性

Synthesis and Electrical Characteristics

of Nitrogen-nano-doped Diamond-like Carbon Films

有明高専¹, 九大², 福岡大³, [○](B3)野田 浩矢^{1,2}, (B2)古賀 万尋¹, (B3)内藤 陽大¹,山本 圭介², 篠原 正典³, 鷹林 将¹NIT, Ariake College¹, Kyushu Univ.², Fukuoka Univ.³, [○]Hiroya Noda^{1,2}, Mahiro Koga¹,Haruhiro Naito¹, Keisuke Yamamoto¹, Masanori Shinohara³, Susumu Takabayashi^{1*}

*E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、 sp^2 炭素、 sp^3 炭素、および水素で構成されるアモルファス材料である。我々はこれまで、独自の光電子制御プラズマ CVD (PA-PECVD)法を用いて DLC 薄膜を合成してきた。PA-PECVD では、基板から放出される多量の光電子を初期電子として利用しており、結果として安定した電圧でプラズマを再現かつプラズマを光照射部位に局所化させて電流密度を正確に見積もることができる。PA-PECVD では α 作用が支配するタウンゼント放電

プラズマを活性化でき、これを光電子制御タウンゼント放電 (PATD)と呼んでいる。従来のタウンゼント放電電流に比較して、PATD ではその約 10,000 倍の大きさが得られるため、nm/min オーダーの精密で実用的な成膜が可能となる。本精密成膜を活用して異元素を制御ドーピングすることにより、さらなる DLC 物性の開拓が期待できる。これまで我々は Figure (a)のように、PATD を利用して Si 基板の上に窒素をサンドイッチ状にドーピングした複合膜の作製に成功した。その比誘電率は Figure (b)に示すように、極値をもたらすことが分かった。本発表では、窒素の影響をより詳細に調べるために、窒素ドーパ層のみの膜を成膜した。当日は薄膜構造と電気特性の評価を行い、本ドーピング構造の可能性について議論を行う。

謝辞: 本研究の一部は、九州大学 グローバルイノベーションセンターにて実施された。本研究は、「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラムの助成を受けた。謝辞: 本研究は、競輪の補助(2024M-435)を受けて実施した。

参考文献: 野田他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 25p-12H-4 (2024); S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **53**, 11 (2015); S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **22**, 118 (2012).

(a)

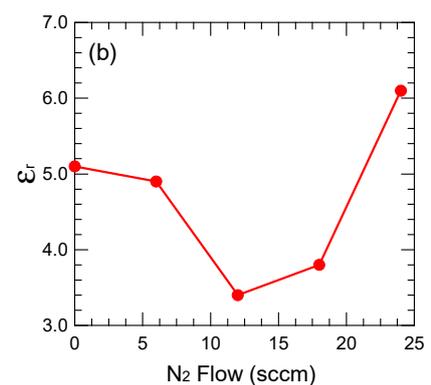
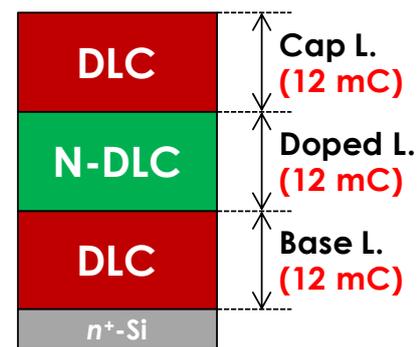


Figure. (a) Schematic of a nitrogen nano-doped DLC film; (b) Dielectric constant (ϵ_r) of the films as a function of N_2 flow in the doped layer synthesis.

酸素ナノドーパダイヤモンドライクカーボン薄膜の合成と電気特性

Synthesis and Electrical Characteristics of Oxygen-nano-doped Diamond-like Carbon Films

有明高専¹, 九大², 福岡大³, [○](B2)古賀 万尋¹, (B3)野田 浩矢^{1,2}, (B3)内藤 陽大¹,

山本 圭介², 篠原 正典³, 鷹林 将¹

NIT, Ariake College¹, Kyushu Univ.², Fukuoka Univ.³, [○]Mahiro Koga¹, Hiroya Noda^{1,2},

Haruhiro Naito¹, Keisuke Yamamoto¹, Masanori Shinohara³, Susumu Takabayashi^{1*}

*E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、 sp^2 炭素、 sp^3 炭素、および水素で構成されるアモルファス材料である。我々はこれまで、独自の光電子制御プラズマ CVD (PA-PECVD)法を用いて DLC 薄膜を合成してきた。PA-PECVD では、基板から放出される多量の光電子を初期電子として利用しており、結果として安定した電圧でプラズマを再現かつプラズマを光照射部位に局所化させて電流密度を正確に見積もることができる。PA-PECVD では α 作用が支配するタウンゼント放電プラズマを活性化でき、これを光電子制御タウンゼント放電(PATD)と呼んでいる。従来のタウンゼント放電電流に比較して、PATD ではその約 10,000 倍の大きさが得られるため、nm/min オーダーの精密で実用的な成膜が可能となる。本精密成膜を活用して異元素を制御ドーピングすることにより、さらなる DLC 物性の開拓が期待できる。これまで我々は Figure (a)のように PATD を利用して、Si 基板上に二酸化炭素をドーパントとして酸素をサンドイッチ状にドーピングした複合膜の作製に成功した。酸素は炭素材料に対してエッチングないしアッシングの懸念があるが、PATD 下ではそのような構造破壊なくドーピングすることができた。この複合膜の絶縁破壊電界は Figure (b)に示すように、 SiO_2 の値(10 MV/cm)を超える非常に絶縁性の大きいものとなった。本発表では、酸素の影響をより詳細に調べるために、酸素ドーパ層のみの膜を成膜した。当日は、薄膜構造と電気特性の評価を行い、本ドーピング構造の可能性について議論を行う。

謝辞: 本研究の一部は、九州大学 グローバルイノベーションセンターにて実施された。本研究は、「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラムの助成を受けた。本研究は、競輪の補助(2024M-435)を受けて実施した。

参考文献: 野田他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 予稿集 25p-12H-4 (2024); S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **53**, 11 (2015); S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **22**, 118 (2012).

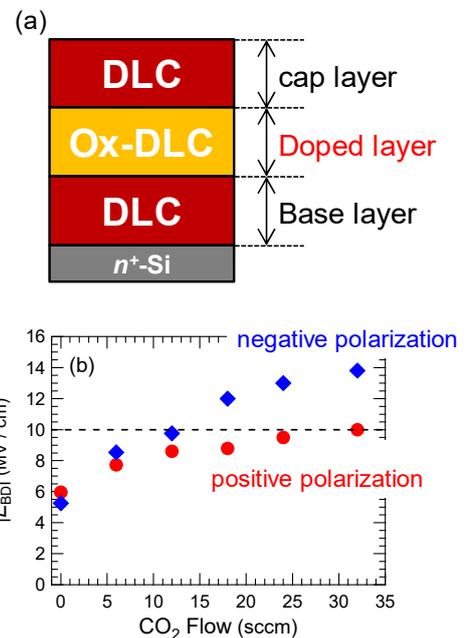


Figure. (a) Schematic of an oxygen nano-doped DLC film by CO_2 addition; (b) Breakdown strength (E_{BD}) of the films in positive and negative polarizations as a function of CO_2 flow in the doped layer synthesis.

シリコンおよび窒素添加ダイヤモンドライクカーボン膜特性への酸素添加効果

Effects of Oxygen Doping on the Properties of Diamond-Like Carbon Films Doped with Silicon and Nitrogen

弘前大院理工 [○]山崎 雄也, 鈴木 裕史, 小林 康之, 中澤 日出樹

Hirosaki Univ., [○]Y. Yamazaki, Y. Suzuki, Y. Kobayashi, H. Nakazawa *

*E-mail: hnaka@hirosaki-u.ac.jp

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、低摩擦係数、高耐摩耗性、高硬度、表面平滑性などの優れた特性を有するため、各種基材へのコーティングが行われている。以前われわれは、Si および N を共添加した DLC(Si-N-DLC)が Si 添加 DLC(Si-DLC)と比べて優れたトライボロジー特性および機械的特性を示すことを見出した[1]。しかし、生体医療機器への実用可能な DLC コーティングのためには、さらなるトライボロジー特性および機械的特性の向上が必要であり、また多接合型太陽電池への応用に際しては光学特性の制御が求められる。Si および O を共添加した DLC(Si-O-DLC)は Si-DLC より低い摩擦係数を示し、また無添加 DLC と比較して可視域における光吸収が小さいことが報告されている[2,3]。以上のことから、Si-N-DLC への O 添加によって、更なるトライボロジー特性の向上や、幅広いバンドギャップ制御が期待できる。本研究では、高周波プラズマ化学気相成長法により Si-N-O-DLC 膜を作製し、作製時の CO₂ 流量比[CO₂/(CO₂+CH₄)]が Si-N-O-DLC の膜特性に及ぼす影響について調べた。

2. 実験方法

高周波(13.56 MHz)プラズマ化学気相成長法を用いて Si-N-O-DLC を成膜した。真空チャンバー内のベース圧力は 8.0×10^{-5} Pa であった。基板には Si ウェハ、GaAs ウェハおよび石英プレートをを用いた。原料ガスとして、CH₄、モノメチルシラン(MMS; CH₃SiH₃)、N₂、および CO₂ を使用し、希釈ガスとして Ar を用いた。成膜時のガス総流量は 44 sccm とした。N₂ 流量 4.4 sccm、MMS 流量 0.5 sccm、Ar 流量 22 sccm と固定し、CO₂ 流量比[CO₂/(CO₂+CH₄)]を 0% から 20.5% までの範囲で変化させた。膜厚が 300 nm となるように成膜時間を設定した。

3. 結果と考察

EPMA による組成分析を行った。CO₂ 流量比の増加に伴い C 組成は 83.6 から 66.0 at.% に減少し、N 組成は 2.2 から 7.7 at.%、Si 組成は 14.1 から 16.7 at.%、O 組成は 0 から 11.1 at.% まで増加した。

図 1 に各 CO₂ 流量比で作製した Si-N-O-DLC のラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトル解析の結果、CO₂ 流量比の増加に伴い G ピーク位置がわずかに高波数側にシフトし、G ピークに対する D ピークの強度比(I_D/I_G)が増加した。これは CO₂ 流量比の増加により sp² 炭素クラスターのサイズおよび数が増加していることを示す。

スクラッチ試験によって得られた臨界荷重は、CO₂ 流量比の増加に伴い増加した。また臨界荷重と内部圧縮応力は負の相関関係をもつことがわかった。ラマンスペクトル解析の結果から、sp² 結合の増加が示唆されており、sp³ 結合から構成される硬い 3 次元ネットワークの歪が緩和されたことが考えられる。摩擦係数は CO₂ 導入により 0.05 以下に減少した。これは膜中に O を含んでいるため、相手材のステンレスボール表面に Si 酸化物の移着層が形成されやすくなったことが考えられる。また比摩耗量は、CO₂ 流量比の増加に伴い減少した後、徐々に増加した。この挙動は膜の摩擦係数および硬度に関係していると考えられる。摩擦係数の減少は凝着の抑制を示唆し、凝着摩耗が減少したことが考えられる。一方、高い CO₂ 流量比において Si および O 含有量が増加したことから、これにより膜硬度が減少したことが考えられる。

参考文献

- [1] H. Nakazawa, S. Okuno, K. Magara, K. Nakamura, S. Miura, and Y. Enta, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 125501, (2016).
- [2] M. Evaristo, R. Azevedo, C. Palacio, and A. Cavaleiro, Diam. Relat. Mater. 70, 201, (2016).
- [3] D. Franta, I. Ohlídal, V. Buršíková, and L. Zajíčková, Diam. Relat. Mater. 12, 1532, (2003).

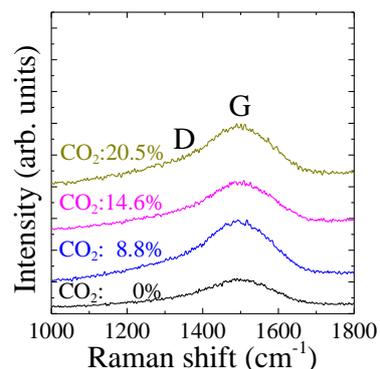


Fig. 1 Raman spectra of Si-N-O-DLC films deposited at various CO₂ flow ratios.

Q-carbon の強磁性に関する第一原理計算

First-principles calculations on the ferromagnetism in Q-carbon

岡山大基礎研¹, 岳 強¹, 横谷 尚睦¹, 村岡 祐治¹

Okayama Univ. RIIS.¹, Qiang Yue¹, Takayoshi Yokoya¹, Yuji Muraoka¹,

E-mail: p37126c5@s.okayama-u.ac.jp

新たな炭素系物質 Q-carbon はレーザーアニーリング法による非平衡プロセスの中で形成される [1]。Q-carbon は高 sp^3 量 (75%–85%) を有し、室温で飽和磁化 $0.4 \mu_B/\text{atom}$ の強磁性を示すことが知られている [2]。強磁性のメカニズムに関しては、理論 [3] [4] において 3.4 g/cm^3 以下の密度を持つ系で計算がなされているが、実験結果を説明できる結論には至っていない。近年、実験により Q-carbon の密度は 5.0 g/cm^3 であることが報告された [5]。この値はダイヤモンド (3.5 g/cm^3) や従来の理論計算における系の密度よりも大きい。高い密度を持つ系での計算に興味を持たれる。そこで本研究では、高密度を有する非晶質炭素体 (5.24 , 5.46 , 5.63 g/cm^3) に注目して、スピン制限第一原理計算を実施した。また、本研究では従来の計算研究とは異なり、Q-carbon が形成される過程を模して、液体状態にある系を指数関数 $T = 5000e^{-\alpha t}$ (T : 温度、 t : 時間) に従って急冷し室温構造を得た。この構造を基にして総磁気モーメントを固定しながら構造最適化を行った。シミュレーションは第一原理計算ソフトウェア CP2K [6] で実施した。

計算の結果、平均原子磁気モーメントを $0.4 \mu_B/\text{atom}$ 、密度を 5.63 g/cm^3 に設定した時に、 sp^3 量が 72.1% の系を達成できることを見出した。 sp^3 量を考慮すると、この系は Q-carbon と見なしてよい。また、各原子サイトにおける局所磁気モーメントを調べた結果、この系の総磁気モーメントは主に sp^2 混成状態にある炭素原子に由来することが分かった。加えて、配位数の異なる炭素原子の空間分布の解析から、この系内の sp^2 原子には主に 2 種類の形態があることが判明した。これらの sp^2 原子上に存在する孤立電子が強磁性の起源になっていると考えられる。

参考文献

- [1] J. Narayan *et al.*, *Apl. Mater.* **3**, 100702 (2015). [2] J. Narayan *et al.*, *J. Appl. Phys.* **118**, 215303 (2015). [3] Y. Sakai *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 074403 (2018). [4] B. Thakur *et al.*, *Diam. Relat. Mater.* **121**, 108725 (2022). [5] R. Sachan *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 1330 (2020). [6] T.D. Kühne *et al.*, *J. Chem. Phys.* **152**, 194103 (2020).

光電子制御プラズマで成膜したダイヤモンドライクカーボン膜の応力

Stress of Diamond-like Carbon Films Synthesized by Photoemission-assisted Plasma

有明高専¹, 九大², [○](B2)出村 翼¹, (B4)福田 旺土¹, (D1)小野 晋次郎²,
(M1)恵利 真人², 古閑 一憲², 鷹林 将¹

NIT, Ariake College¹, Kyushu Univ.², [○]Tsubasa Demura¹, Akito Fukuda¹, Shinjiro Ono²,
Manato Eri², Kazunori Koga², Susumu Takabayashi^{1*}

*E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、 sp^2 炭素、 sp^3 炭素、および水素で構成されるアモルファス材料である。その低摩擦性、平坦性、化学不活性、さらには生体親和性などの特長から、機械工具へのコーティング膜のみならず、ステントやインプラントなどの生体内医療材料へのコーティング膜へも幅広く適用範囲を広げている。このようなコーティング用途における開発課題の一つに、DLC 膜が基材にもたらす応力がある。応力は、膜の基材との密着性や剥離などに対して影響をもたらすため、その制御が望まれている。我々はこれまで、独自の光電子制御プラズマ CVD (PA-PECVD)法を用いて DLC 膜を成膜してきた。PA-PECVD は、放電開始トリガーの初期電子に豊富な光電子を用いていることが特長である。放電は紫外光照射部位に限定されて発生するため、放電電圧と電流密度を精密に評価できる。今回我々は、定電流制御によりその放電形態を光電子制御タウンゼント放電(PATD)から同グロー(PAGD)へと段階的に変化させていくことで、放電形態の膜応力への影響を調べた。

Figure に、Si 基板上に設定定電流を変えて成膜した DLC 膜の触針段差計による表面プロファイルを示す。電流値の小さい Figure (a)と(b)では、上向きの圧縮応力が観測された。ところが Figure (c)で設定電流を $150 \mu\text{A}/\phi 8 \text{ mm}$ に上げると、下向きの引張応力に変化し、Figure (d)に示す $200 \mu\text{A}/\phi 8 \text{ mm}$ にさらに上げてその傾向は続いた。これら電流値は PATDとPAGDの境界領域に位置しているため、放電形態の変化が応力に大きく影響していることが示唆される。当日は同試料のラマンスペクトル解析も踏まえて、これら DLC 膜の化学構造変化と応力との関係を議論していく。

謝辞: 本研究は、大澤科学技術振興財団による助成(2023年度 No. 19)を受けて実施した。

参考文献: 鷹林, 高桑, 炭素 **293**, 80-91 (2020).; G. C. A. M. Janssen et al., Thin Solid Films **517**, 1858 (2009).

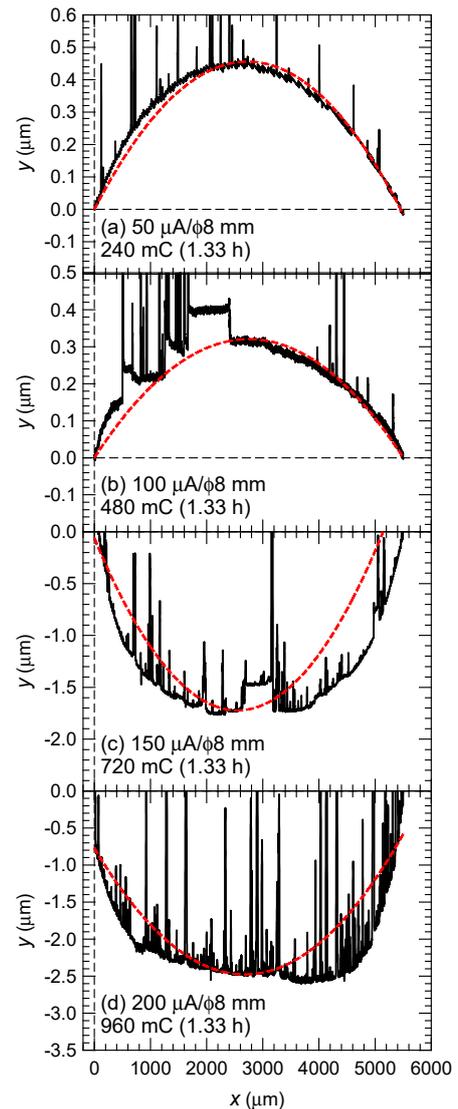


Figure. Surface profiles by a stylus profiler of DLC/Si films synthesized under constant current regulations (bold lines) and their fitting curves (broken lines). The regulation currents are (a) 50, (b) 100, (c) 150, and (d) 200 $\mu\text{A}/\phi 8 \text{ mm}$.

高水素希釈中圧プラズマ CVD により作製した DLC 膜における アニール処理の影響

Effect of annealing treatment on DLC film formed by
intermediate-pressure plasma CVD with high hydrogen dilution

阪大院工, °織田悠雅, 上野瑞樹, 垣内弘章, 大参宏昌

Osaka Univ., °Oda Yuga, Mizuki Ueno, Hiroaki Kakiuchi, Hiromasa Ohmi

E-mail: oda@ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp / ohmi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. 結 言

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は、構造や添加元素により、硬度、電気抵抗率、光透過率等を制御できるため、広い分野への応用が期待されている。これまでに我々は中圧域のプラズマ CVD を用い、高い原料 CH_4 ガス分圧下においても高水素希釈化することで、DLC 膜の高速形成が可能なことを報告してきた[1]。中圧域の高水素希釈プラズマ CVD で形成された DLC 膜では、膜中水素が多量に存在すると考えられる。そこで、アニール処理が膜質に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

図 1 に成膜装置の概略図を示す。成膜基板には種々の評価のため Si(001)基板を使用し、水冷ステージ上に設置した。チャンバー内を真空排気後、 CH_4 、 H_2 および He からなるプロセスガスを、圧力 100 Torr となるよう、チャンバー内へ導入した。その後、150 MHz の超高周波電力(VHF)を電極に供給し、成膜基板と電極間の約 1 mm の放電ギャップにプラズマを生成した。VHF 電力は、基板のプラズマ加熱を抑制するため、パルス変調(周波数: 2 kHz、デューティー比: 0.2)し、成膜時間は 5 分とした。得られた DLC 膜に対し種々の温度でアニール処理を行い、昇温時の脱ガス分析ならびに測定前後の膜質をラマン分光法によって評価した。

3. 結果及び考察

図 2 に、 $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 4 : 96$ のガス混合比で形成した膜の 900°C でのアニール処理前後のラマンスペクトルを示す。アニール前の試料では、高水素希釈での成膜によって 1580 cm^{-1} 付近の G ピークと 1360 cm^{-1} 付近の D ピークが重畳して表れており、4 Torr の CH_4 分圧で形成した膜が DLC 膜であることが分かる。一方、アニール後は G ピークと D ピークの半値幅が小さくなり、膜のグラファイト化が示唆された。また、アニール前のラマンスペクトルに見られる右上がりのベースライン成分も低減され、アニール後はほぼ平坦となっている。この結果から、アニールにより水素脱離が進むとともに、粒径の小さなグラファイトが多く形成されたことが示唆される。

4. 結 言

高水素希釈 CH_4 ガス雰囲気にて中圧域のプラズマ CVD 法によって形成された DLC 膜のポストアニール処理の効果を調査した。 900°C のアニールにより、水素脱離が促進され、膜中グラファイト成分の増大が見られた。当日は、アニール温度依存性について議論する。

参考文献

[1] 上野 他, 応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, **70** (2023) 17a-A205-6.

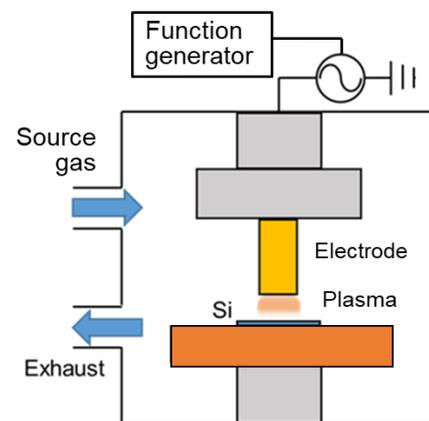


Fig. 1 Schematic illustration of the equipment.

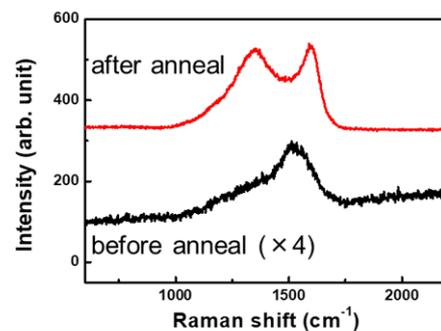


Fig. 2 Raman spectra of the films.