

GCIB 援用蒸着法により作製した DLC の化学結合状態

Chemical bonding state of DLC deposited by GCIB-assisted deposition

長岡技科大¹, 野村鍍金²○大和田 佑¹, 西山 昭雄², 吉川 亮太², 田口 純志², 小松 啓志¹, 齊藤 信雄¹, 齋藤 秀俊¹Nagaoka Univ. Tech.¹, Nomura Plating Co., Ltd.²○Y. Oowada¹, A. Nishiyama², R. Yoshikawa², J. Taguchi², K. Komatsu¹, N. Saito¹, H. Saitoh¹E-mail: hts@vos.nagaokaut.ac.jp

【緒言】Diamond-Like Carbon (DLC) 膜は sp^3 結合炭素、 sp^2 結合炭素の割合および水素量によって特性が大きく変化する事で知られている¹⁾。一般的に $sp^3/(sp^3+sp^2)$ の値が大きい場合にはダイヤモンドに近い緻密な構造となり高密度 ($\sim 3.0 \text{ g/cm}^3$) かつ高硬度な膜になる傾向がある²⁾。本研究室ではガスクラスタイオンビーム (GCIB) 援用蒸着法を用いて、蒸着源の炭素材料が単結晶 Si 基板上に蒸着する際にクラスタイオンビーム照射を行い、 sp^3 結合炭素の多いダイヤモンド構造に相転移させる手法で DLC 膜の製膜を行っている^{3,4)}。以前の報告では単結晶 Si 基板上に GCIB 援用蒸着法で製膜した DLC 膜は X 線反射率法 (XRR) より表面層の真密度が 2.77 g/cm^3 、基板側の層が 2.12 g/cm^3 、ナノインデンテーション法より硬度は 7034 N/mm^2 と求められた。これに対して、製膜後にクラスタイオンを再度照射した試料の真密度は 2.72 g/cm^3 、硬度は 6243 N/mm^2 となりいずれも低下していた⁵⁾。そのためクラスタイオン照射によって DLC 膜中の sp^3 結合炭素が減少していると考えられた。本研究では、軟 X 線発光分光法 (SXES) を用いて価電子帯からの電子遷移に起因する軟 X 線発光⁶⁾を測定し、GCIB 援用蒸着法により作製した DLC 膜の sp^3 結合炭素及び sp^2 結合炭素の状態を調査した。

【実験方法】単結晶 Si 基板上に GCIB 援用蒸着法を用いて製膜条件を変更し 2 種類の DLC 膜を製膜した。Sample 1 を基準として製膜後に再度クラスタイオン照射を行ったものを Sample 2 とした。膜表面から Si 基板近傍までの元素分布の測定にグロー放電発光分析 (GD-OES) を用いた。化学結合状態の測定には軟 X 線発光分光法 (SXES) を用い、測定条件は露光時間 60 s/times、測定範囲 83.9-801.4 eV、測定回数 10 回、加速電圧及びプローブ電流は 5 kV、50 nA とした。比較として同条件でグラッシーカーボンとダイヤモンドの測定を行った。

【結果と考察】グロー放電発光分析 (GD-OES) の測定において Sample1 及び Sample2 は、金属などの不純物はなく水素、炭素、酸素のみ確認でき同様なプロファイルを得られた。Figure 1 に GCIB 援用蒸着法により製膜した DLC 及びグラッシーカーボンとダイヤモンドの SXES プロファイルを示した。まず、ダイヤモンドでは sp^3 結合炭素の σ 結合由来のピークである 275 eV 付近の小さなピーク及び 278 eV、280 eV 付近のピークが繋がったブロードなピークを確認した。次にグラッシーカーボンでは 275 eV、277 eV に特徴的な sp^2 結合炭素の σ 結合、279 eV、282 eV 付近に sp^2 結合炭素の π 結合由来のピークを確認した。そして、GCIB 援用蒸着法により製膜した DLC は、ダイヤモンドの結果の sp^3 結合炭素の σ 結合由来のピークトップ 280 eV とグラッシーカーボンの結果の sp^2 結合炭素の σ 結合由来のピークトップ 277 eV の中間に位置する 279 eV 付近にブロードなピークを得られた。Sample1 及び Sample2 の SXES 測定結果に顕著な変化は確認できなかった。

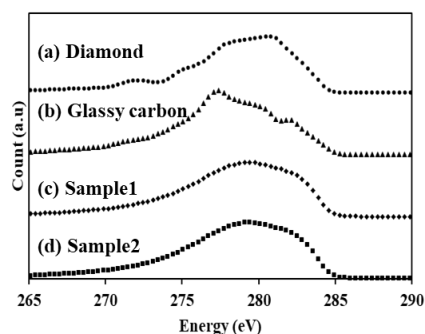


Fig.1. SXES profiles of (a) Diamond, (b) Glassy carbon and (c)(d)DLC films deposited by GCIB-assisted deposition (Sample1-2).

- 1)A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61**, 14095, (2000). 2)K.Miyake, *J. Vac. Soc. Jpn.* Vol. **60**, No.11, (2017). 3)N. Toyoda, *J. Vac. Soc. Jpn.* Vol. **59**, No.5, (2016). 4)N. Toyoda et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **216**, (2004). 5)大和田佑, 第82回応用物理学会秋季学術講演会, (2021). 6) 寺内正己, *日本結晶学会誌* **61**, 2-6, (2019).