

## 超高圧水素加圧処理による DLC 膜の構造変化

### Structural Change of DLC Films Introduced by Hydrogen Treatment under Ultra-High Pressure

長岡技術科学大学<sup>1</sup>

○(M1) 安井 晃美<sup>1</sup>, 小松 啓志<sup>1</sup>, 齋藤 秀俊<sup>1</sup>

Nagaoka Univ. Tech.<sup>1</sup>

○T. Yasui<sup>1</sup>, K. Komatsu<sup>1</sup>, H. Saitoh<sup>1</sup>

E-mail: [hts@vos.nagaokaut.ac.jp](mailto:hts@vos.nagaokaut.ac.jp)

【緒言】Diamond-Like Carbon (DLC) 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が知られている<sup>1)</sup>。先行研究では DLC 膜にクラスターイオンビームを照射し  $sp^3$ 、 $sp^2$  結合炭素の比を変化させることで、製膜後に DLC の改質を試みた<sup>2)</sup>。本研究では水素の超臨界状態<sup>3)</sup>に着目し、超臨界水素処理による DLC 膜の構造変化を試みる。水素は臨界点以上の高圧領域で表面張力がない超臨界流体となるため、DLC 膜中に水素が拡散すると期待できる。電子サイクロトロン共鳴プラズマ化学気相析出 (ECR プラズマ CVD) 法を用いて製膜した DLC に超高圧水素加圧処理を行い、構造解析を行った。

【実験方法】単結晶 Si 基板上に ECR プラズマ CVD 法を用いて DLC 膜を作製した。原料として  $CH_4$  ガスと Ar ガスをそれぞれ  $5\text{ cm}^3/\text{min}$  と  $30\text{ cm}^3/\text{min}$  の流量で導入し、負の基板バイアス電圧を  $0.4\text{ kV}$  印加して製膜した試料を Sample 1 とした。次に、超高圧の試料準備として各試料をアルミニウムバックに入れた。バックを 3 回真空引きした後、水素ガスを導入し密封した。水素雰囲気下での超高圧の印加方法として冷間等方加圧装置を使用し、 $100, 200\text{ MPa}$  でそれぞれ 2 分間保持した。構造解析には軟 X 線発光分光分析装置 (SXES: JXA-iHP200F, 日本電子) とレーザーラマン分光分析装置 (NRS-7200, 日本分光) を使用した。膜表面から基板近傍までの元素分布の測定にはグロー放電発光分析装置 (GD-OES: GD-Profilier2, HORIBA) を用いた。また、分光エリプソメータ (UVISEL, HORIBA) を用いて膜の屈折率と消衰係数を求め、DLC のタイプ分類を行った。

【結果と考察】SXES 法では、超高圧水素処理による  $sp^3$ - $\sigma$  結合、 $sp^2$ - $\sigma$  結合および  $\pi$  結合に起因するエネルギー位置の変化は見られなかった。レーザーラマン分光分析法では、炭素材料に特有の D バンドと G バンドのラマンピークに超高圧水素処理による違いはなかった。GD-OES 法による表面

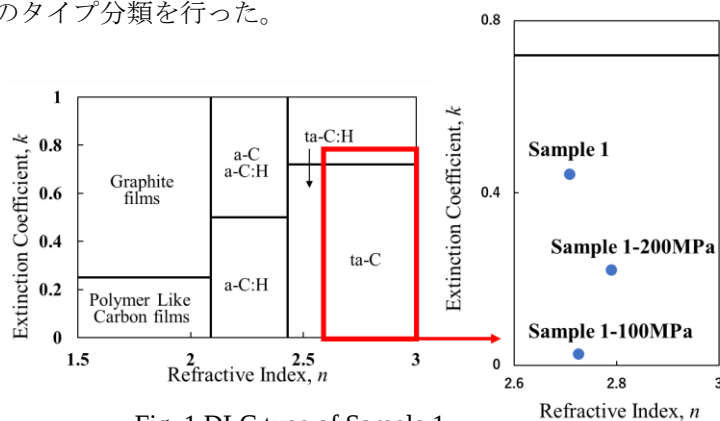


Fig. 1 DLC type of Sample 1.

プロファイルから、 $100\text{ MPa}$ ,  $200\text{ MPa}$  で超高圧水素処理を行った試料は、Sample 1 と比較して膜中の炭素に対する水素の強度比が増加する傾向が見られた。Figure 1 に DLC のタイプ分類表と、分光エリプソメトリ解析法で得た屈折率と消衰係数のプロットを示す。超高圧水素処理によって消衰係数は低下し、 $100\text{ MPa}$  のときは  $0.03$ 、 $200\text{ MPa}$  のときは  $0.22$  であった。このことから、超高圧水素処理によって炭素-水素結合が増加し、炭素の未結合手が減少した可能性が示唆された。よって、超臨界水素処理は DLC 膜の構造変化に寄与する可能性があるといえる。

1) A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61**, 14095, (2000). 2) Reimi MIYAMOTO, *The Japan Society of Applied Physics Express* **15**, 035501, (2022). 3) Eiichi. KONDOH, *The Japan Society for Precision Engineering* **86**, 9, (2020).