

## DLC 中の水素濃度が化学結合状態と光学特性に及ぼす影響

日大生産工（学部） 荒井優人 市澤将大 日大生産工（大学院） 焉域林 関理志  
イーグル工業株式会社 國崎佑介 日大生産工 小川 修一

### 1. まえがき

ダイヤモンドライクカーボン（DLC）は保護膜や機能性膜として表面にコーティングされる材料である。適切な組成を選択することで様々な特性を発揮する事が知られている。DLC 膜は低摩擦材料として知られており<sup>1)</sup>、条件によって超低摩擦（摩擦係数  $\mu < 0.01$ ）を発現する。このような低摩擦材料を大面積でかつ均一に成膜することが出来れば、DLC コーティングした機械部品のさらなる実用化が期待される。本研究では光電子制御プラズマ CVD によりシリコン基板上に DLC を大面積でかつ均一に成膜し、その DLC の化学結合状態や光学特性の取りうる範囲を調べた。

### 2. 実験方法および測定方法

DLC の成膜方法にはイオンプレーティング法やスパッタリング法、プラズマ CVD 法など多くの手法がある。本研究ではそのなかで光電子制御プラズマ CVD 法を選択した。光電子制御プラズマは、基板にエネルギー 7.2 eV（波長 172 nm）の紫外光を照射し放出された光電子を用いて生成される手法である。光電子が電場で加速され、原料ガスを電離・解離させて CVD プロセスを実施する<sup>2)</sup>。光電子制御プラズマの模式図を Fig. 1 に示す。成膜条件は、温度 100 °C～200 °C、圧力 100～200 Pa、バイアス

電圧 400V、原料ガスはそれぞれ Ar を 45～90 sccm、CH<sub>4</sub> を 5 sccm、H<sub>2</sub> を 5～45 sccm に振った。成膜した膜はラマン分光法で化学組成を、分光エリプソメーターで光学特性を調べた。

### 3. 実験結果および考察

成膜条件 Ar : 90 sccm、CH<sub>4</sub> : 5 sccm、H<sub>2</sub> : 5 sccm、温度 100°C、圧力 100 Pa で成膜した DLC のラマンスペクトルを Fig.2 に示す。ラマンスペクトルでは二つのピークが観察され、1350 cm<sup>-1</sup>に現れるのが D バンド、1550 cm<sup>-1</sup>に現れるのが G バンドと同定された。G バンドは C-C sp<sup>2</sup> 結合の伸縮振動に由来するピーク、D バンドは C 六員環の面内伸縮振動に由来するピークである。

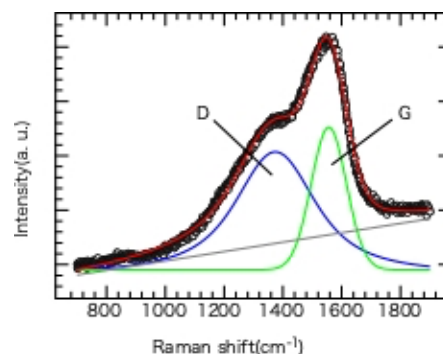


Fig.2 Raman Spectroscopy Measurement. Graph

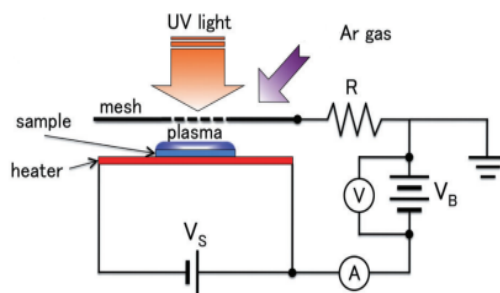


Fig.1 Schematic illustration of photoemission-assisted plasma.

このようにラマンピークはDLC材料の特性を表していると考えられ、光電子制御プラズマ CVD で成膜した DLC のラマンスペクトル分布を調べた。成膜した試料の D バンド位置と D バンド半値幅の相関を Fig.3、G バンド位置と G バンド半値幅の相関評価を Fig.4、屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  の相関を Fig.5 に示す。

Effects of Hydrogen Concentration in DLC on Chemical Bonding States and Optical Properties

Yuto ARAI, Yusuke KUNISAKI and Shuichi OGAWA

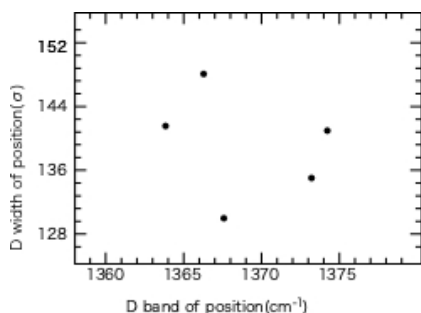


Fig.3 D Band D Width Evaluation

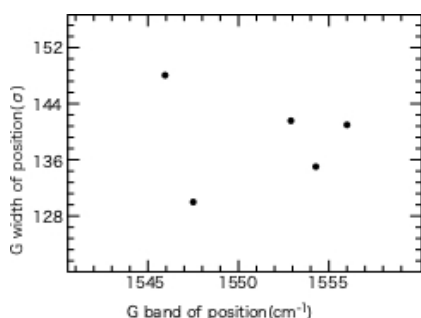


Fig.4 G Band G Width Evaluation

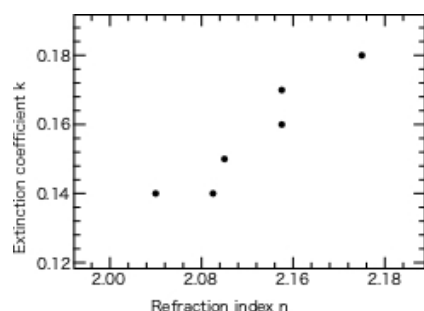


Fig.5 Evaluation of Refraction index and Extinction coefficient

Dバンドの位置は1364 cm<sup>-1</sup>から1374 cm<sup>-1</sup>の範囲のDLCを成膜できGバンドの位置は1545 cm<sup>-1</sup>から1555cm<sup>-1</sup>の範囲のDLCを成膜できた。Fig. 3、Fig. 4から分かる通りDバンド及びGバンドの位置と半値幅に相関が見られなかった。一方、Fig. 5から分かる通り屈折率nと消衰係数kには正の相関が見られた。

また、作製したDLC膜からH<sub>2</sub>ガス、Arガスの流量を増やすと屈折率n、消衰係数kが減少することが分かった。H含有量の多いDLCはより低摩擦になることが報告されていることから<sup>3)</sup>、今後DLC中のH含有量を多くすることが目的である。一方で、Nドーパ量を増加するとDLC膜中のsp<sup>2</sup>が増加することが示唆され、こ

のsp<sup>2</sup>の増加が低摩擦に寄与すると考えられる。このことは、水素混入DLCはsp<sup>3</sup>比率が高く透明であることにに対し窒素混入DLCは黒く不透明であることから推測される。今後は、水素と窒素の含有量によって摩擦特性への影響を調べる予定である。

#### 4. まとめ

本研究では、光電子制御プラズマ CVD 法を用いて成膜した DLC 膜において、水素濃度が化学結合状態および光学特性に与える影響を調査した。本研究により、光電子制御プラズマ CVD 法におけるプラズマ中の水素濃度が、DLC 膜の化学結合状態を制御する重要な因子であることが示唆された。ラマン分光測定とピーク分離解析の結果、水素関連ガスの流量を変化させることで、膜の sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 結合比率を示す G バンドピーク位置や D/G 幅が変動することを確認した。

#### 参考文献

- 1) C. Jongwannasiri, T. Charasseangpaisarn, S. Watanabe, "Preliminary testing for reduction of insertion torque of orthodontic mini-screw implant using diamond-like carbon films", J.Phys:conf.Series, 1380,012062(2019), doi:10.1088/1742-6596/1380/1/012062
- 2) T. Takami, S. Ogawa, H. Sumi, T. Kaga, A. Saikubo, E. Ikenaga, M. Sato, M. Nihei, Y. Takakuwa, "Catalyst-free growth of networked nanographite on Si and SiO<sub>2</sub> substrates by photoemission-assisted plasma-enhanced chemical vapor deposition", e-J. Surf. Sci. Nanotechnol., 7, pp.882-890 (2009).  
<https://ogawalab.ee.cit.nihon-u.ac.jp/kenkyu>
- 3) H. Okubo, K. Oshima, R. Tuboi, C. Tadokoro, S. Sasaki., "Effects of Hydrogen on Frictional Properties of DLC Films", Tribology Online., 10,pp.397-403(2015)  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/trol/10/6/10\\_397/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/trol/10/6/10_397/_article)