

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K13908

研究課題名（和文）シングルパルスカーボンイオン照射を用いた新炭素同素体Qカーボン薄膜の創製

研究課題名（英文）Preparation of Q-carbon thin films using single-pulsed-carbon-ion irradiation

研究代表者

針谷 達（Toru, Harigai）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・講師

研究者番号：20757108

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：Qカーボンは、高い炭素sp<sup>3</sup>割合を有し、強磁性の超硬質アモルファスカーボンである。本研究では、異なる2つのプラズマ源から成るプラズマ成膜法を用いることで、薄膜状Qカーボンの創製を目指した。フィルタードパルスアークプラズマ成膜装置をベースとし、高周波電圧を印加可能な基板ステージを作製した。アークプラズマ成膜では、3.14 g/cm<sup>3</sup>の高い膜密度を持つアモルファスカーボン膜が得られた。また、基板ステージを電極としてRF水素プラズマを生成した。本研究により、パルスアークプラズマ成膜装置内に、RFプラズマの生成が可能であることを示した。今後は、2つのプラズマ源を併用し、Qカーボン薄膜の創製を試みる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究期間内では、Qカーボン薄膜の合成には至っていないが、本研究を通じて得られた知見および開発装置は、今後のQカーボン薄膜合成の基礎となる。Qカーボンは、従来材料以上の高機能表面保護膜や、磁気抵抗ランダムアクセスメモリなどの次世代デバイス材料になり得る可能性を持っており、薄膜化によってQカーボン応用の劇的な進展が期待される。

研究成果の概要（英文）：Q-carbon is an ultrahard amorphous carbon with a high carbon sp<sup>3</sup> ratio and ferromagnetic property. In this study, a plasma deposition method consisting of two different plasma sources is presented for the preparation of Q-carbon films. A filtered-pulsed-arc-plasma deposition apparatus was used for a carbon film deposition. A substrate stage was fabricated to apply a radio-frequency voltage. Amorphous carbon films with a high film density of 3.14 g/cm<sup>3</sup> were obtained using the arc plasma deposition. RF hydrogen plasma was generated using the substrate stage as an electrode. These results show that it is possible to generate RF plasma in a pulsed arc plasma deposition apparatus. In the future, we will attempt to prepare Q-carbon thin films using a deposition system consisting of the two plasma sources.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：フィルタードパルスアークプラズマ RFプラズマCVD Qカーボン アモルファスカーボン 機能性薄膜

1. 研究開始当初の背景

Qカーボン (Quenched carbon: Q-carbon) は、2015年に初めて報告された新しい炭素同素体であり、80%程度の c-c sp<sup>3</sup> 結合を有したアモルファス材料である。Qカーボンは、室温強磁性や負の電子親和性、ボロンドープによる高温超伝導性など特異な材料特性を有するとされ、硬質アモルファス炭素材料として知られるダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like carbon: DLC) 膜とは異なる材料である。しかし、合成報告例は少なく、材料構造やその特性などは、いまだ不明な点が多い。

これまでに報告のある Qカーボンの合成法は、DLC 膜を基材としたナノパルスレーザーアブレーション (Pulsed laser ablation: PLA) 法のみである。PLA 法による DLC からの Qカーボン合成では、過冷却と急冷条件が重要であるとされている。ここで述べる過冷却は、液相 (液状炭素) が固相 (アモルファス炭素) へ遷移する過程において、その相変化を冷却速度が上回っている状態を示す。PLA 法によって得られる Qカーボンは、レーザー照射範囲に対し、限定的であり、アモルファス炭素間にフィラメント状に形成される。

アーク放電プラズマを用いた DLC 合成では、c-c sp<sup>3</sup> 結合構造比の高い DLC 膜が得られる。また、高周波グロー放電プラズマを用いた DLC 合成では、アーク放電プラズマを用いて合成した DLC 膜より sp<sup>3</sup> 結合構造比の低い DLC 膜となる。

2. 研究の目的

本研究では、Qカーボン薄膜の創製を目的とし、プラズマプロセスによる Qカーボンの合成条件を明らかにすることを目指す。

3. 研究の方法

sp<sup>3</sup> 結合構造比が低い DLC 膜を、高周波グロー放電プラズマを用いて基板上に作製し、さらにアーク放電プラズマを用いてカーボンイオンを DLC 上に照射することで、DLC 表面における局所加熱と急速な熱拡散からの急冷効果により Qカーボンが得られると考えた。

アーク放電プラズマを用いたカーボンイオン照射には、フィルタードパルスアーク蒸着法 (Filtered pulsed arc deposition: FPAD) を用いた。フィルター機構によるドロップレットの除去とともに、パルス放電とすることで、DLC 表面へのイオン照射による加熱からの冷却時間を設けた。

高周波グロー放電プラズマを用いた DLC 合成には、周波数 13.56 MHz の RF プラズマ化学気相堆積法 (Chemical vapor deposition: CVD) を用いた。RF 駆動電極を FPAD 装置の基板ステージとすることで、FPAD 装置内で RF プラズマ CVD 法による DLC 合成を可能とした。これにより、RF プラズマ CVD 法で作製した DLC 膜に対して、大気暴露せずにカーボンイオン照射が可能な装置とした。

4. 研究成果

図 1 に、本研究で作製した装置の概略構成図を示す。FPAD では、グラファイトを陰極ターゲットとし、沿面放電をトリガーとして生じたアーク放電プラズマを、装置内部に配置したコイルにより、基板ステージへ輸送する構造とした。プラズマからコイルへ電子が流入することで磁界が発生する自己電流型コイルである。プラズマを輸送することで、陰極ターゲットから生じたドロップレットが基板へ到達するのを防ぐ。

基板ステージを接地し、アーク放電プラズマを用いたカーボンイオン照射を試みた。真空チャンバーの到達圧力は、 $2 \times 10^{-3}$  Pa であった。基板には Si 基板を用いた。放電条件として、トリガー電圧を 7 kV とし、パルスアーク電流を 100 A とした。パルス周期は 8 Hz、パルス幅は 3.0 ms (放電回数 17000 回) または 5.0 ms (放電回数 8500 回) とした。

Si 基板上に堆積した膜のラマン分光分析結果を図 2 に示す。パルス幅 3.0 ms と 5.0 ms のどちらにおいても、1200~1800 cm<sup>-1</sup> の間にブロードなピークが現れた。このブロードピークは、DLC 膜によく見られるピークである。また、図 3 はパルス幅 5.0 ms で得られた膜の X 線反射率測定結果であ

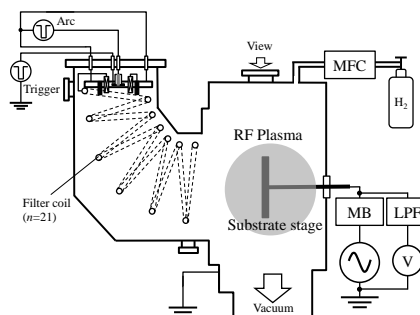


図 1 作製した装置の概略構成図

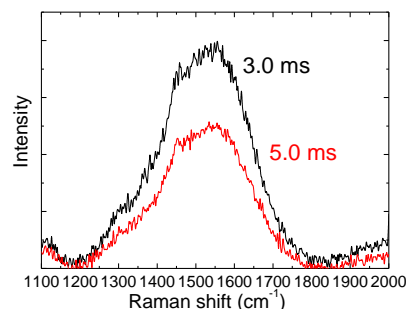


図 2 堆積膜のラマン分光スペクトル

る。測定データに対するフィッティング解析から得られた膜密度は、 $3.14 \text{ g/cm}^3$ であった。

ラマン分光分析と X 線反射率測定から、FPAD を用いて Si 基板上に堆積した膜は、DLC 膜の中でも硬質なテトラヘドラルアモルファスカーボン (tetrahedral amorphous carbon: ta-C) 膜であると考えられる。ta-C 膜はカーボイオン化率の高いプラズマによって生成されることから、本装置において、基板へカーボンイオンが到達していることが示唆された。

本研究では、RF 印加可能な基板ステージを作製した。作製したステージを用いて RF プラズマが生成可能であることを確認するため、RF 水素プラズマの生成を試みた。

周波数  $13.56 \text{ MHz}$  の RF 電源を用い、真空チャンバーへマスフローコントローラを介して、水素ガスを流量  $100 \text{ sccm}$  で導入した。プロセス圧力は、排気バルブの開度により調整した。

図 4 に、RF 電力を  $25 \text{ W}$ 、圧力を  $1 \text{ Pa}$  にした際のチャンバー内の写真を示す。基板ステージを電極として、RF プラズマが生成されていることを確認した。また、RF 水素プラズマの発光分光スペクトルを図 5 に示す。 $486 \text{ nm}$  と  $656 \text{ nm}$  に H 原子に起因するピークが確認できた。

図 6 は、RF 電力および圧力を変えたときのセ

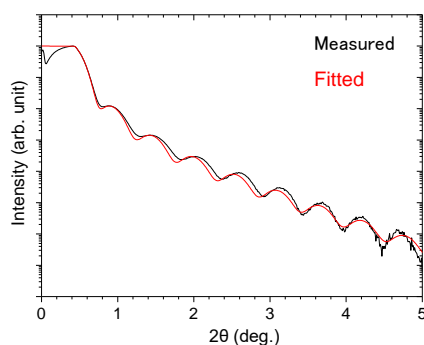


図 3 堆積膜の X 線反射率測定結果



図 4 RF 水素プラズマ

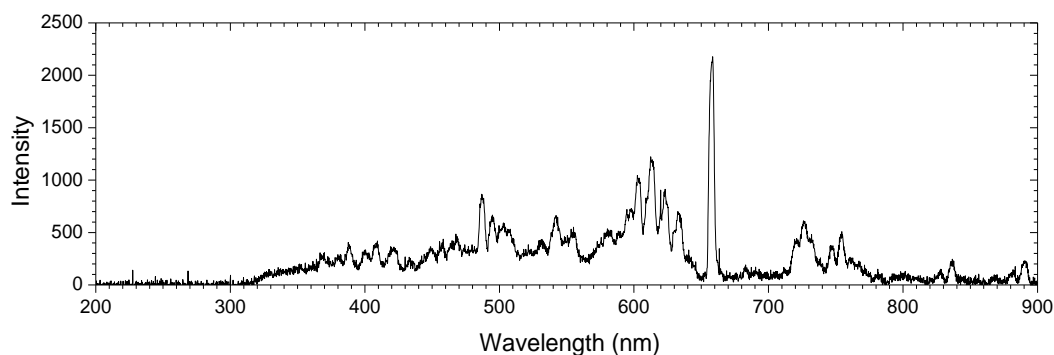


図 5 RF 水素プラズマの発光分光スペクトル

ルフバイアス電圧である。どの圧力においても、RF 電力の増加にともない、セルフバイアス電圧も増加した。また、一定の RF 電力に対して、圧力が低いほど、高いセルフバイアス電圧になった。セルフバイアス電圧は、電極への電子の流入時間に依存する。圧力が高く、プラズマ電子密度の高い条件では、電子の流入時間が長くなり、セルフバイアス電圧が低下したと考えられる。

以上より、炭素  $sp^3$  結合構造の割合が高いアモルファスカーボン膜を形成可能な装置内に、RF プラズマの生成が可能であることが確認できた。本研究期間内では、2つのプラズマ源を用いた Q カーボン薄膜の合成には至らなかったが、本研究により得られた知見と装置は、プラズマプロセスを用いた Q カーボン薄膜合成の基礎となる。今後は、本研究の知見を生かし、パルスアークプラズマと RF プラズマを併用した成膜プロセスを引き続き、進めていく予定である。

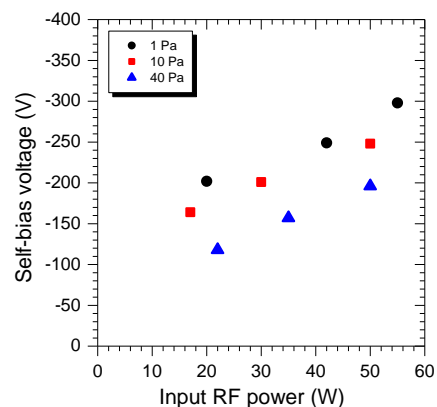


図 6 RF 水素プラズマのセルフバイアスの変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Toru Harigai, Keito Sagane, Hirofumi Takikawa
2. 発表標題 RF Hydrogen Plasma Generation in Filtered Pulse Arc Deposition Apparatus
3. 学会等名 ISPlasma2024/IC-PLANTS2024/APSPT-13 (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------