



高抵抗薄膜素材 ダイヤモンドライクカーボンの 特性評価とガス検出器への応用

山本 健介 (東大理)

大谷 航^A、大矢 淳史、越智 敦彦^B、鈴木 大夢^B、高橋 真斗^B、潘 晟^A、李 維遠
(東大理、東大素セ^A、神戸大理^B)

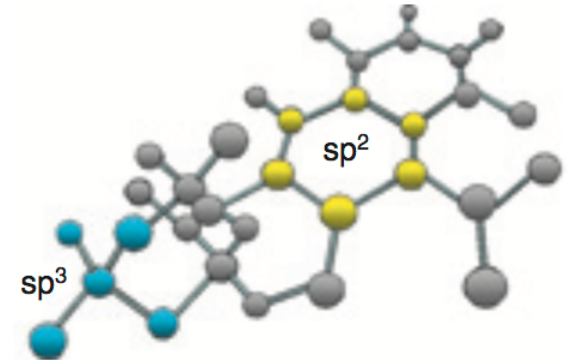
2024年3月18日(月)-21日(木)

日本物理学会2024年春季大会

21pT1-5

ダイヤモンドライクカーボン (DLC)

- DLC = アモルファスカーボン
 - グラファイト (sp^2) + ダイヤモンド (sp^3)
 - 水素によっても性質が変化する
 - 最近は半導体としての研究も盛ん

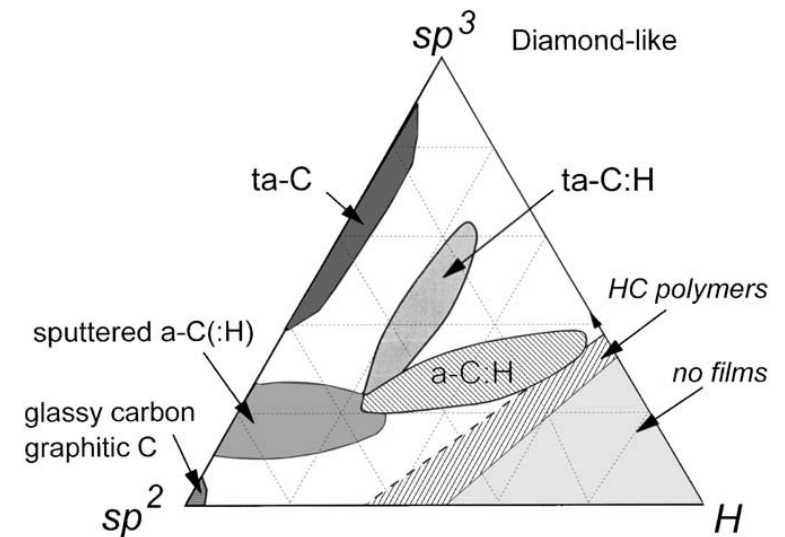


- 工業分野、特に表面処理の分野で利用されてきた



GPT-3.5 「ダイヤモンド・ライク・カーボン (DLC)」は、ダイヤモンドのような特性を持つカーボン素材のことを指します。通常、ダイヤモンドは非常に硬くて耐摩耗性が高いですが、加工が難しく高価です。一方、DLCは、カーボンをベースにしており、ダイヤモンドのような硬度や耐摩耗性を持ちながらも、より加工しやすく、比較的低コストで製造できます。

DLCは、潤滑剤としての優れた性能や化学的安定性も備えており、さまざまな産業分野で利用されています。例えば、自動車部品、工具のコーティング、医療機器、宝飾品などが挙げられます。その耐摩耗性や化学的特性から、様々な用途で利用され、高性能な製品の開発に貢献しています。



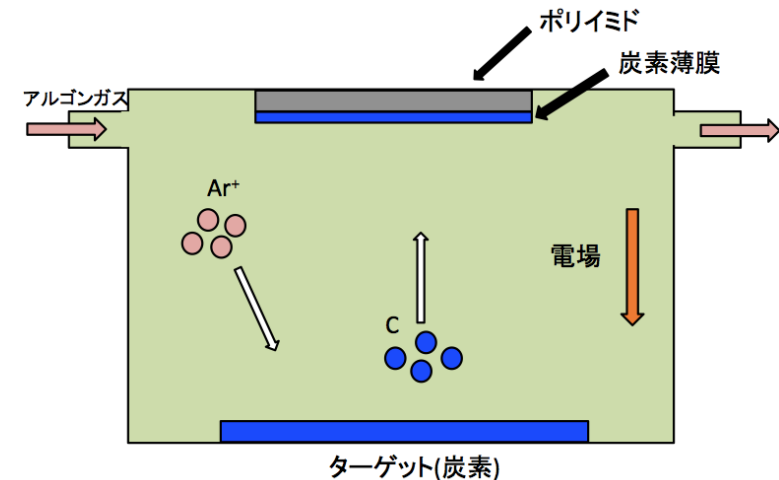
DLCの相図 [1]

ガス検出器へのこれまでの応用

DLCの強み

- $\mathcal{O}(10-100\text{ nm})$ の厚みの薄膜
- 膜厚により調整可能な抵抗率

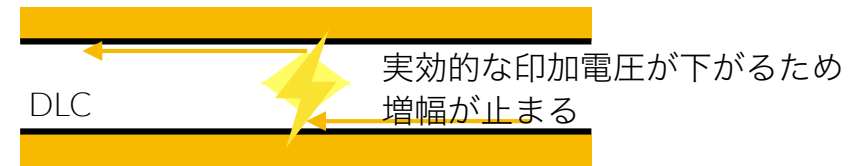
DLCの製法: 物理スパッタリング



• 高エネルギー分野でのガス検出器への応用

• 増幅層での放電を抑えるために利用

- 大電流が流れる → DLCの抵抗により電圧降下
→ 実効的な印加電圧が下がり増幅が止まる (クエンチング)



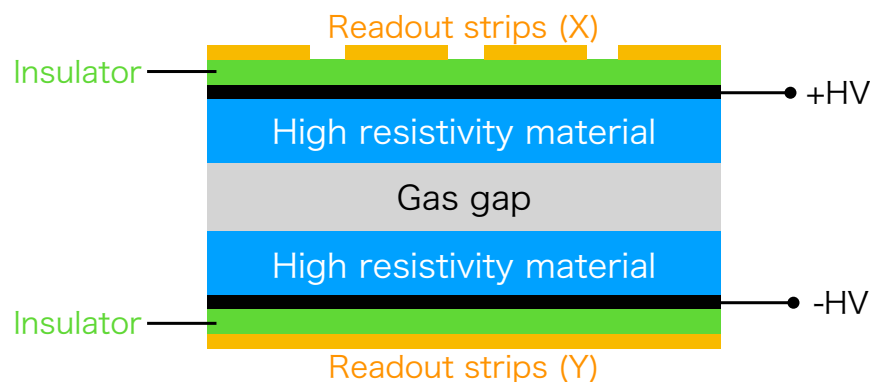
• 最初の応用: Micromegasの研究開発 for LHC-ATLAS [2]

• ポリイミドにスパッタリング

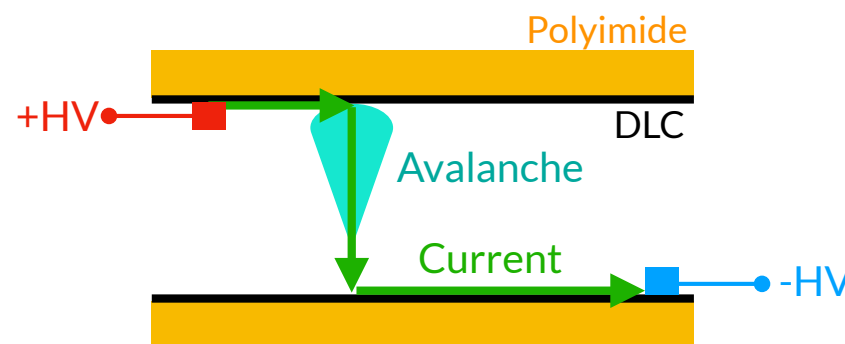
- 他にも Micro-Pattern Gaseous Detectorsへの応用例が多数

DLC-RPC for MEG II

- 低運動量・大強度 μ ビーム中でMIP陽電子を検出したい
 - $\sigma_t < 1 \text{ ns}$
- DLCを高抵抗電極に使用したRPC
- ➔ **超低物質質量 ($0.1\% X_0$) を実現**
- 表面抵抗率を $\mathcal{O}(10 \text{ M}\Omega/\text{sq.})$ に設定 + HV供給口の工夫
- ➔ **高レート耐性 ($\mathcal{O}(1 \text{ MHz}/\text{cm}^2)$) を実現**



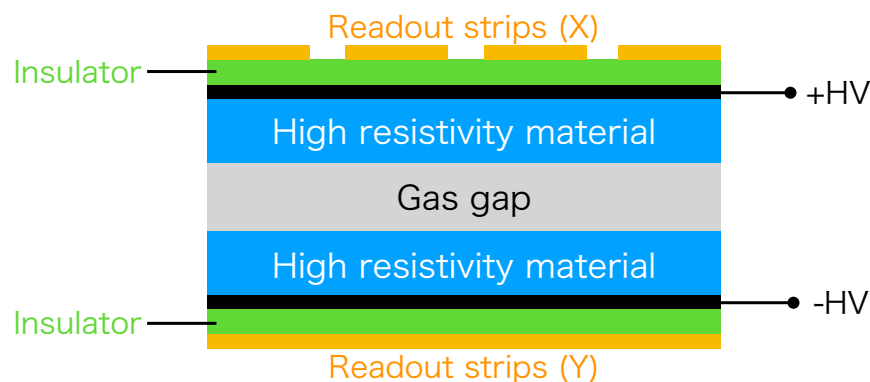
従来型のRPC



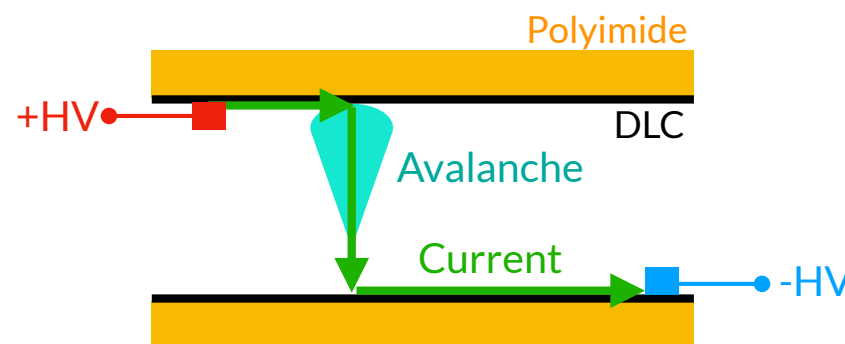
DLC-RPC

DLC-RPC for MEG II

- 低運動量・大強度 μ ビーム中でMIP陽電子を検出したい
 - $\sigma_t < 1 \text{ ns}$
- DLCを高抵抗電極に使用したRPC
- ➔ 超低物質質量 ($0.1\% X_0$) を実現
- **表面抵抗率を $\mathcal{O}(10 \text{ M}\Omega/\text{sq.})$ に設定** + HV供給口の工夫
- ➔ 高レート耐性 ($\mathcal{O}(1 \text{ MHz}/\text{cm}^2)$) を実現



従来型のRPC

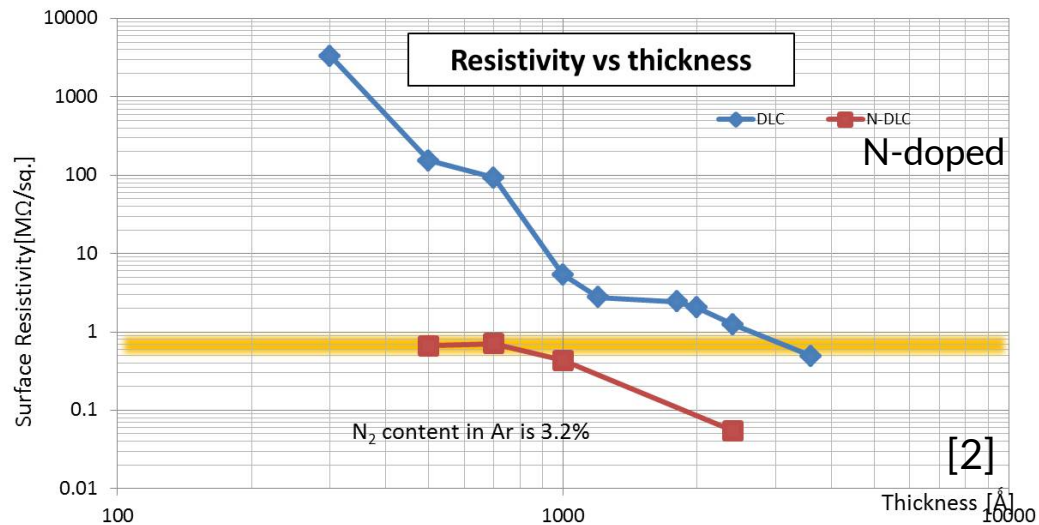


DLC-RPC

抵抗率の調整

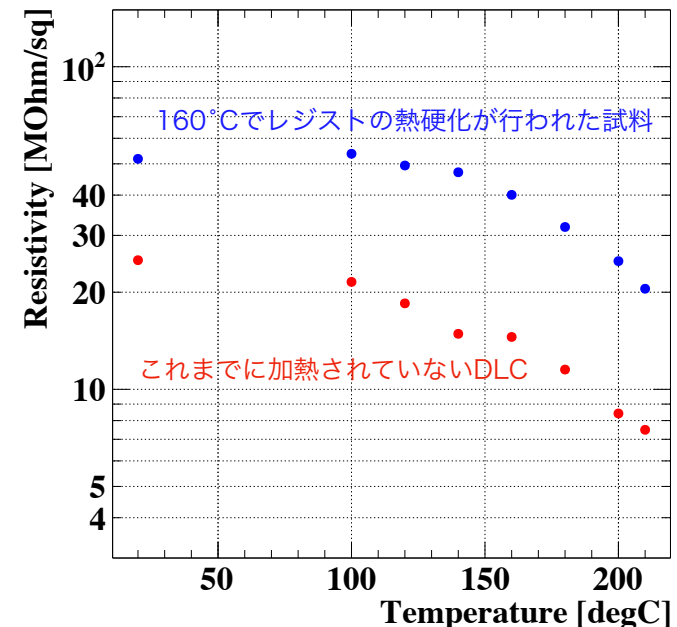
膜厚によるコントロール

- スパッタリングにより膜厚を調整することで、表面抵抗率を調整できる
 - その精度は良くない
 - 過去に製作した電極では**2倍-10倍程度**のばらつき



加熱によるコントロール

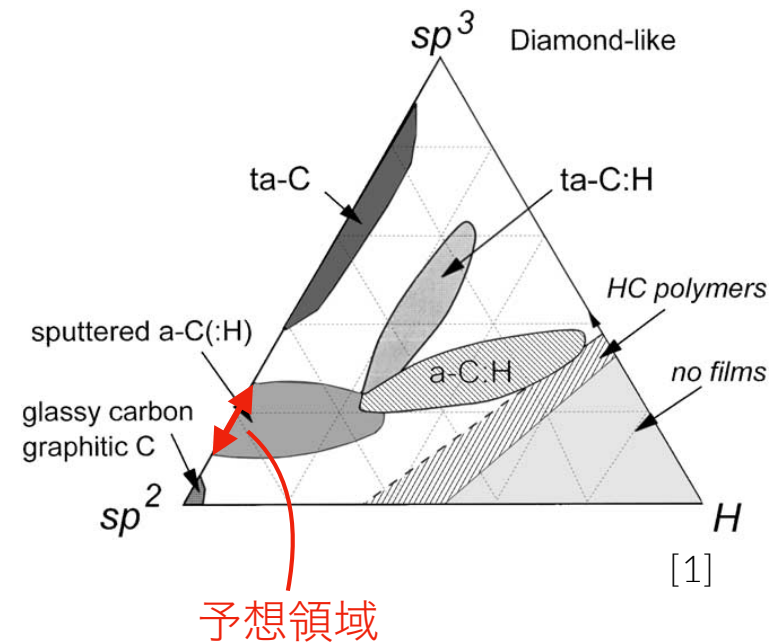
- 加熱によって減少する
 - 最大で75%減少 (210°Cで加熱)
 - メカニズムはわからなかった
- 加熱温度を調整することで、**精度良く抵抗率をコントロール**することが可能



目的とお品書き

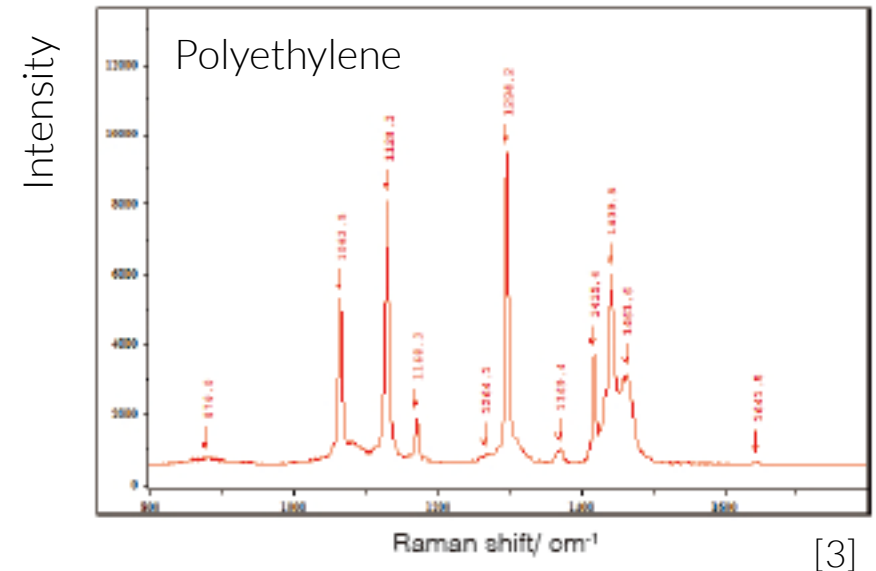
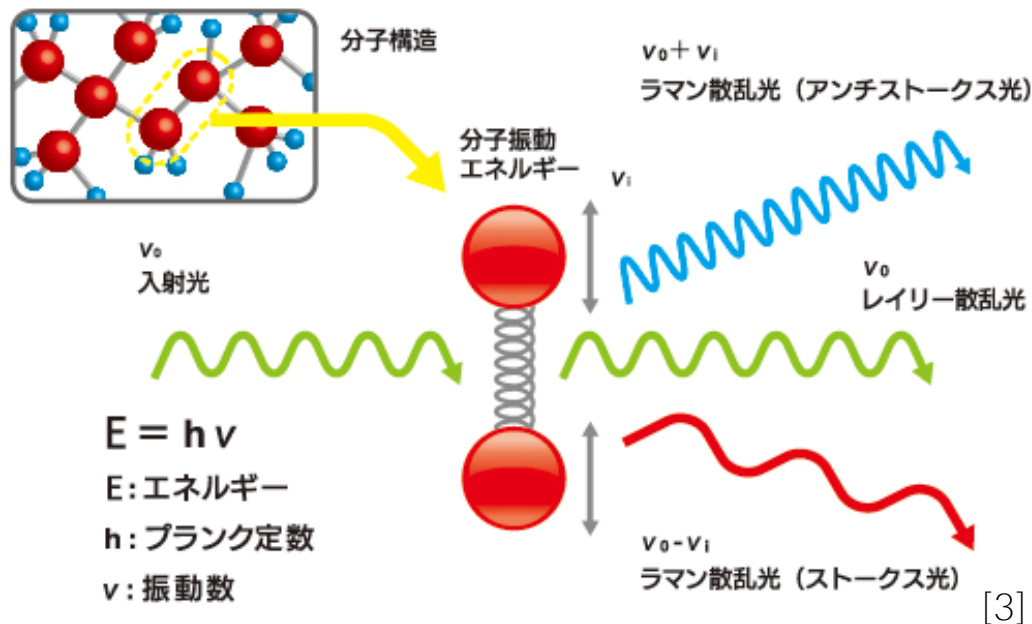
- 目的
 - 我々のDLCが相図においてどこに位置するのか調べ、材料科学分野での知見を勉強する
 - 検出器製作に応用できる知見を得る

- お品書き
 - ラマン散乱分光法
 - 加熱による抵抗率変化のメカニズム
 - 精度の良い抵抗率調整の教訓



ラマン散乱分光法

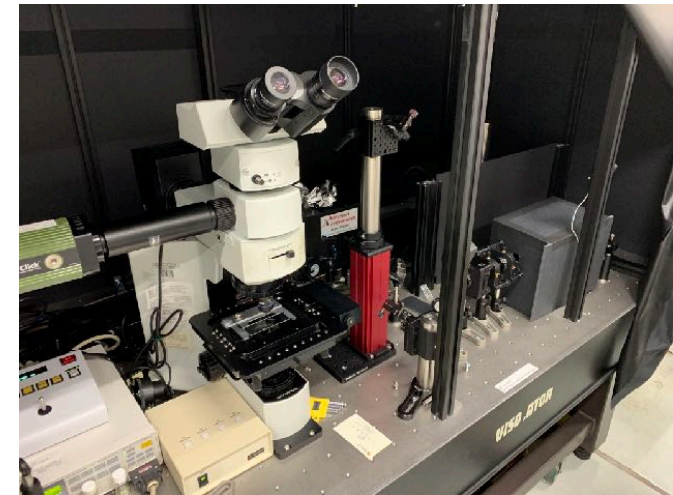
- ラマンスペクトルから分子構造を調べる
 - 強度比: 物質比
 - ラマンシフト: 構造 ← ラマンシフトから sp^2/sp^3 を調べる
 - ...



ラマン散乱光の波数 $1/\lambda_i = \nu_i/c$

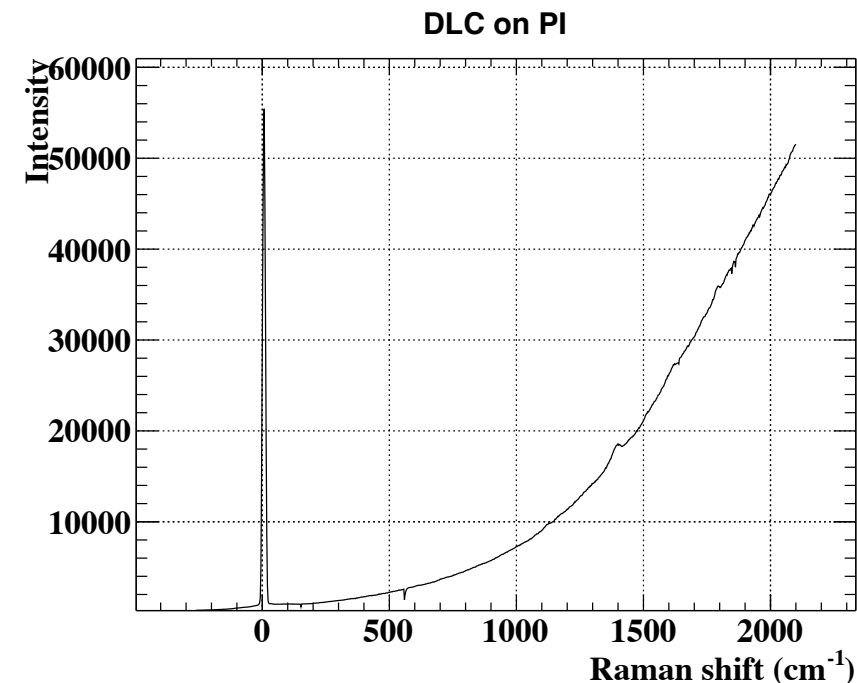
セットアップ

- ラマン分光用レーザー
 - 4種類の異なる励起波長 (488, 532, 633, 785 nm)
 - 東大工学系・千足研の装置を使用
- サンプル
 - DLC sputtered on 銅
 - With and without 加熱 (200°Cで30分)



なぜ銅サンプルが必要か

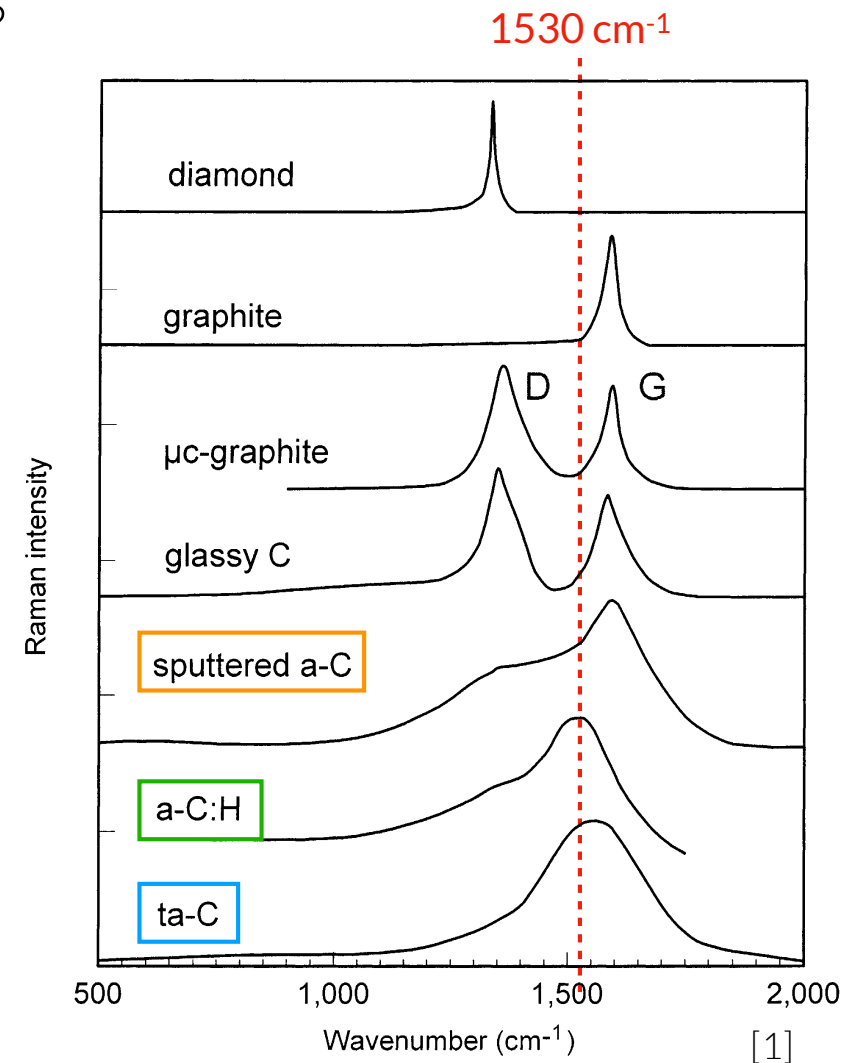
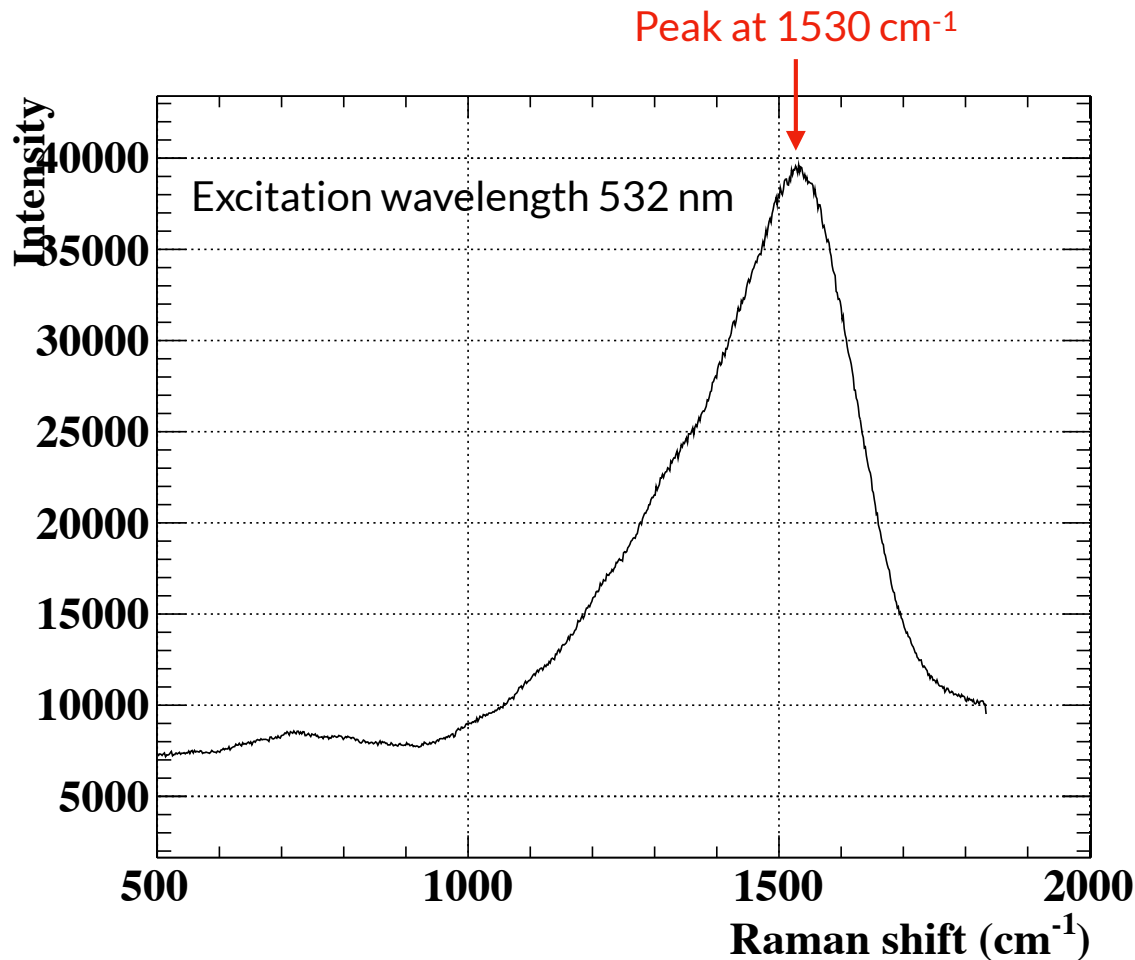
- 過去にDLC on ポリイミドのサンプルでラマンスペクトルを測定
- ポリイミドの構造と重なってしまって期待していたピークがまったく見えなかった



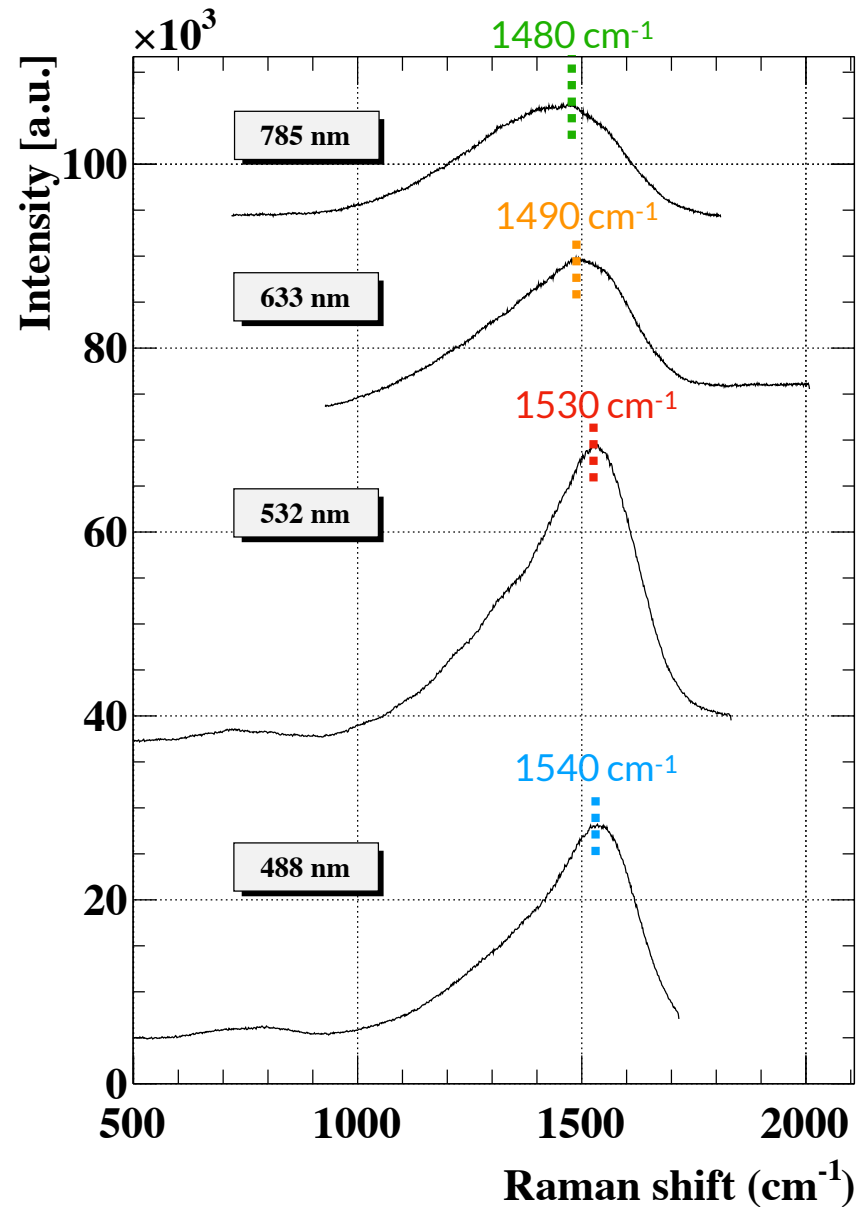
ラマンスペクトル

- 先行文献に似たスペクトルを得られた

- 分類は Sputtered a-C, a-C:H, or ta-C?



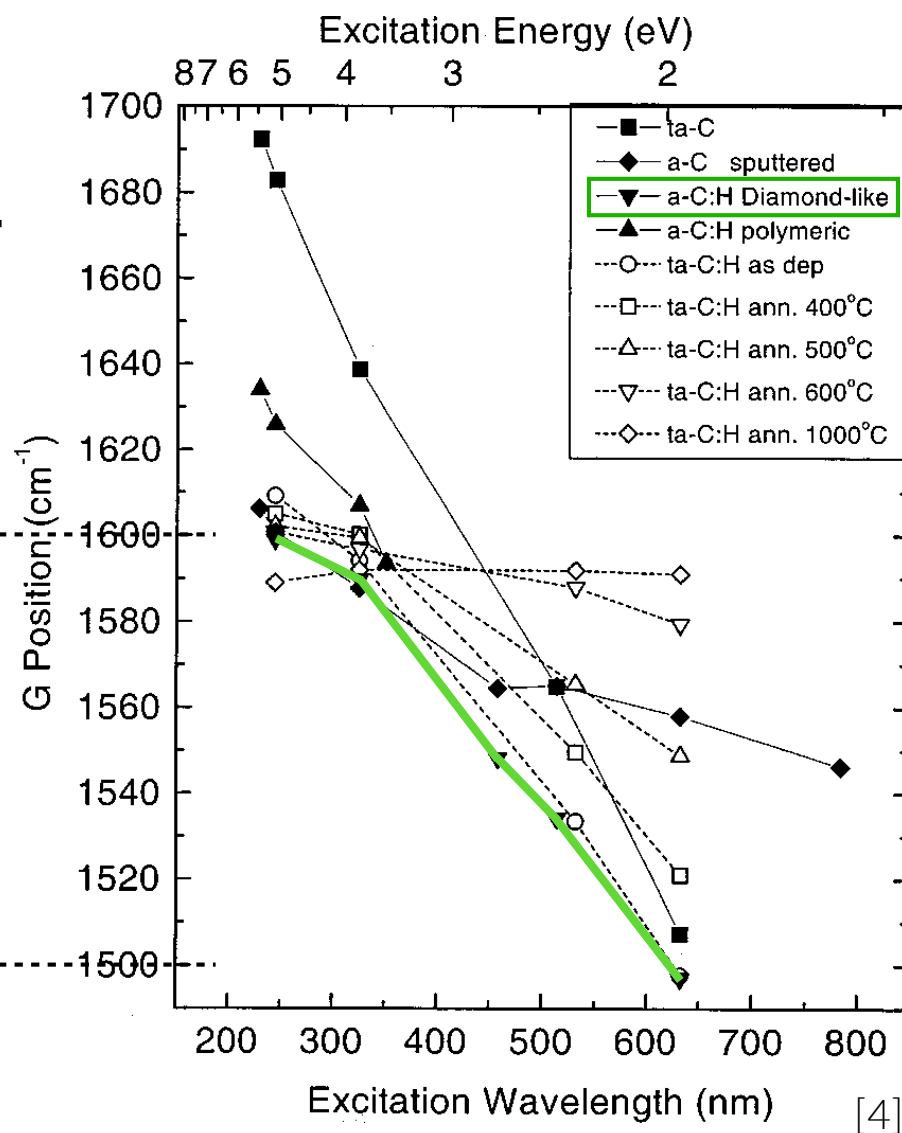
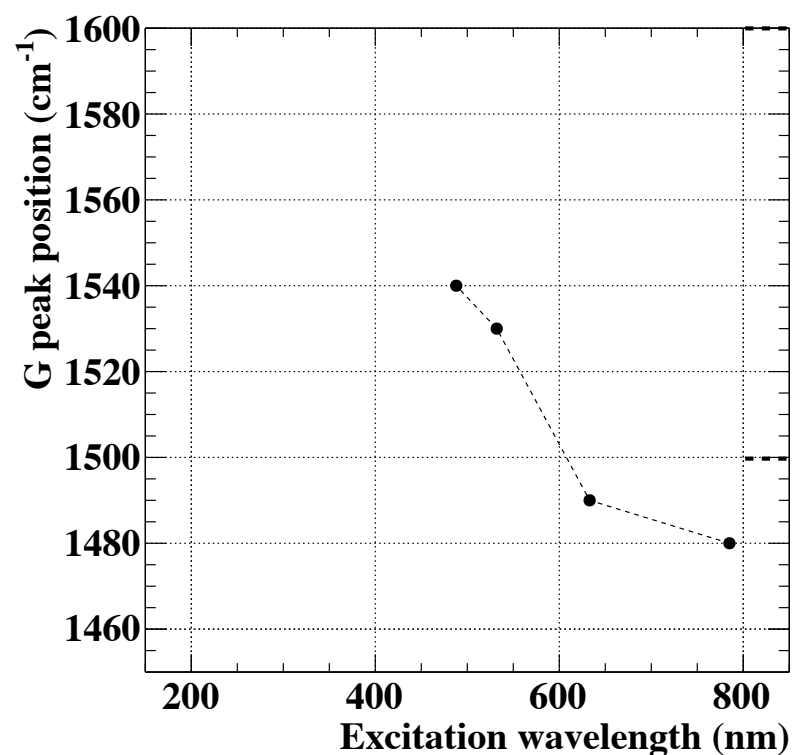
励起波長依存性



ラマンシフトの
励起波長依存性を確認

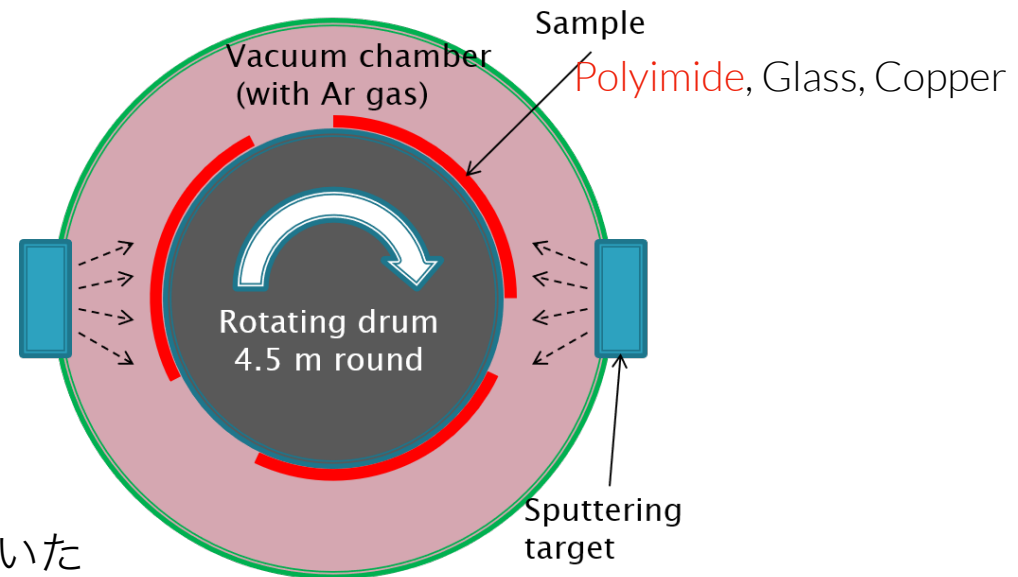
励起波長依存性

- 先行研究と比較
- **a-C:H**に似た励起波長依存性
 - 水素はどこから来た？



水素の起源とその対策

- 吸湿したポリイミドからのアウトガス
 - 抵抗率に不定性が大きかったこともこれが原因だと思われる
- CERNのスputタリング施設では、スputタリング前に一晩ほどベークしている



今回の銅サンプルを製作していただいた
ビースパッタ社のスputタリングチェンバーの概略図

アニーリングのメカニズム

- a-C:Hのアニーリングはすでに知られた現象

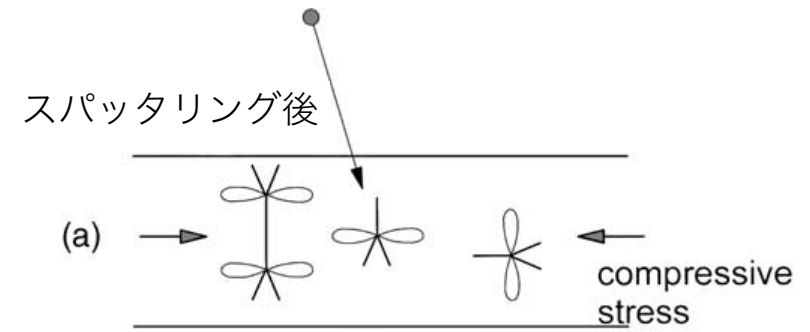
- **DLC表面の少量の sp^3 を sp^2 に変換する (2%)**

- sp^2 と sp^3 で原子間の距離が異なることが原因
- 生成された sp^2 構造の電子はその軌道が揃っている

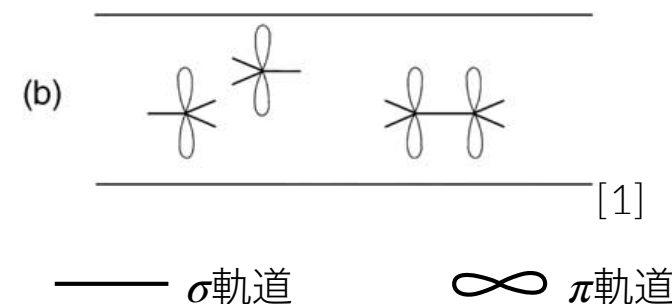
➔ **抵抗率が指数関数的に減少する**

➔ 圧縮応力の減少も引き起こす

- 厚いDLC膜を成膜したいときには重要になる

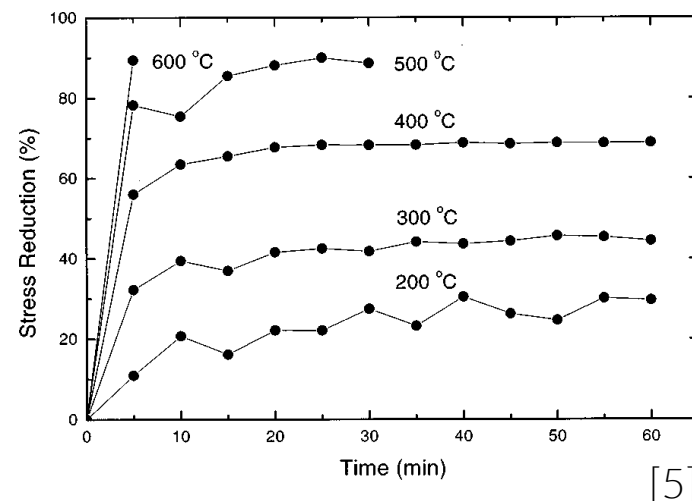
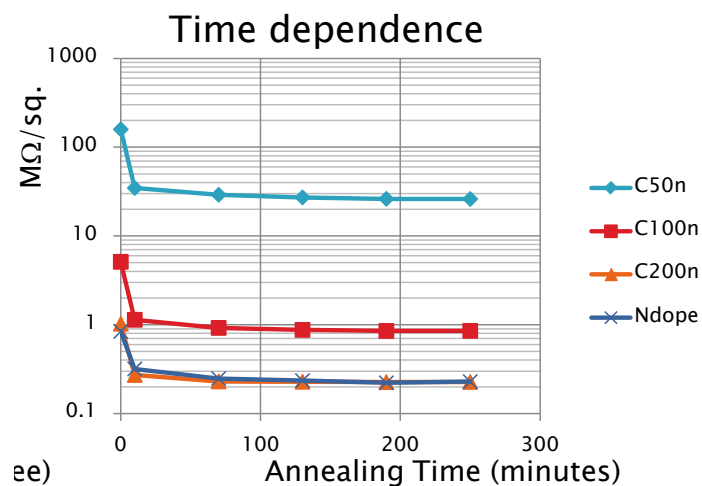
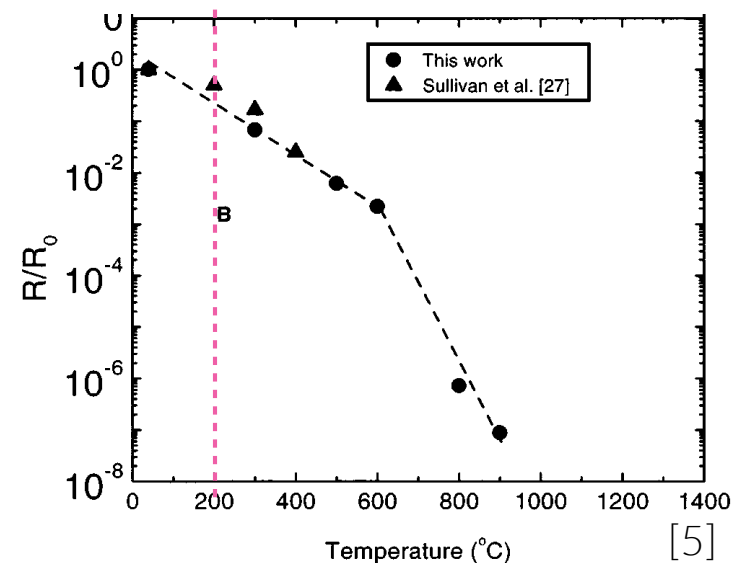
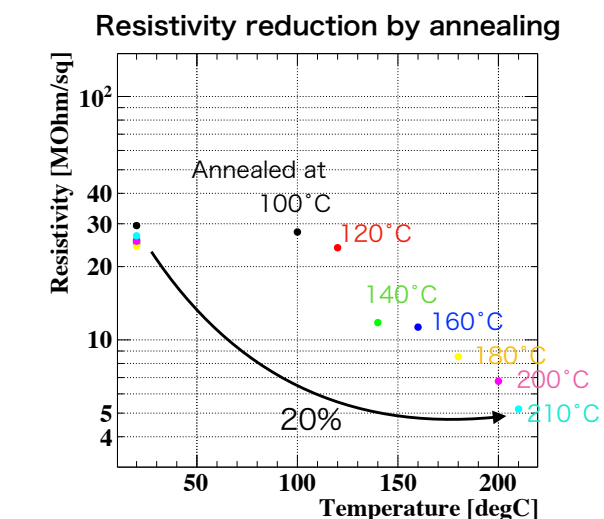


アニーリング (加熱) 後



圧縮応力 vs 表面抵抗率

- これまでの測定と文献がconsistenst



抵抗率調整の教訓

- **ポリイミドは事前にしっかりベークする**
 - 水素含有量で抵抗率が変化してしまう
- **オーダーレベルでの抵抗率の変化はスパッタリング環境のガスを変化させる**
 - 窒素を混ぜる → 抵抗率が下がる
 - 炭化水素ガスを混ぜる → 抵抗率が上がる
 - 混合比はもう少しスタディが必要か？
- **製造においてスパッタリング以降の工程での加熱を見据えて抵抗率を決める**
 - 100°C以上加熱すると抵抗率が変化してしまう
 - フォトリソグラフィのベーキングなど

- DLCの抵抗率の精度の良いコントロールに着目して研究を行った
- これまで製作してきたDLCはa-C:Hに分類できることが判明した
 - 水素の混入が認められ、吸湿したポリイミドからのアウトガスを疑っている
 - アウトガスの混入率が異なるために、膜厚でのコントロールが難しかった
 - アニールリングが分子構造の変化によって生じることがわかった
- 製作におけるパラメータを変化させることで、幅広い抵抗率に対応したDLCが製作できる
 - 水素含有量、ベーク時間、窒素ドーピング、加熱

謝辞 & 参考文献

- DLCのスパッタリングは株式会社ビースパッタに実施していただきました
- 東京大学大学院工学系研究科・千足准教授に実験装置を貸していただきました
- 参考文献

[1] J. Robertoson, *Mater.Sci.Eng. R Rep.* **2002**, 37, 129–281

[2] A. Ochi, et al., *PoS TIPP2014* **2014**, 351

[3] <https://www.horiba.com/jp/scientific/products-jp/raman-spectroscopy/about-raman/1/>

[4] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* 64, 075414

[5] A. C. Ferrari, et. al., *J. Appl. Phys.* **85**, 7191–7197 (1999)

Backup

Well-attached substrates

Material	Result	Material	Result
Polyimide	O	Zinc (Zn)	△
Glass-epoxy (FR4)	O	Nickel (Ni)	X
Heat-resistant glass	X	Lead (Pb)	△
Tempered glass	X	Copper (Cu)	O
Quartz glass	X	Iron (Fe)	X
		Aluminium (Al)	X