レーザ照射によるアモルファス炭素膜同士の接合可能構造領域の確定と接合メカニズムの探索

東京科学大学　工学院機械系
教授　赤坂　大樹
（2023 年度 一般研究開発助成 AF-2023212-B2）

キーワード：レーザ，アモルファス炭素膜，接合

１．研究の目的と背景

ダイヤモンドやグラファイト及びこれら構造を基本とした無機炭素材料は，常圧下では融点を持たない上，高温下では酸素と反応して CO_x になり，気化する．このため，無機炭素材料同士をレーザ溶接する事はできない．これはダイヤモンドとグラファイトに其々代表される sp^3 と sp^2 結合性炭素と水素からなり，無秩序構造を有するアモルファス炭素膜も同じであった．本膜は膜中の水素も熱分解を促進するため，400 ℃で水素脱離し，750 ℃で炭化水素が脱離し，600 ℃以上で炭素も sp^3 が sp^2 炭素に変化する [1]．

このアモルファス炭素膜は 10 GPa 以上の高い硬さ値と約 0.1 の鋼に対する低摩擦係数を有する膜状材料でダイヤモンド状炭素(Diamond-like Carbon: DLC)膜と呼ばれる [2]．この膜に 1064 nm のパルスレーザを焦点から約 5 mm 深い位置がアモルファス炭素膜の表面となるように設置し，デフォーカス照射すると，照射領域が図 1 の凸形状に変化でき，摺動時の接触面積を低減する事で摩擦係数を低減できることを示してきた [3]．この研究で突起の最先端に図 1 右のような滑らかで溶融した形状が観察された．この結果を受け，図 2 に示すように光学ガラス板と Si(100)の両表面にアモルファス炭素膜をそれぞれ形成し，これらの 2 試料のアモルファス膜同士を接触させ，ガラス側からレーザ照射したところ，ガラス側の照射領域のアモルファス炭素膜が Si 表面上の膜の表面へ接合・転写された．図 3 の走査型電子顕微鏡(SEM)像から 2 つのアモルファス炭素膜の接合面が連続的である事も示された．これは溶接された様に強固に接合されたが，無機炭素材料は常圧では融点がないため，メカニズムは不明であった．

本研究はこのレーザを用いたアモルファス炭素膜の常圧での接合できる膜の構造の領域を示し，更に本接合のメカニズムを明らかとする．

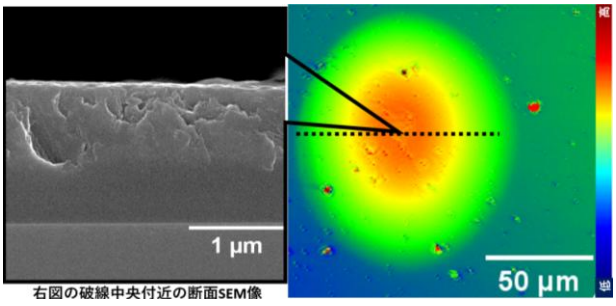


図 1　デフォーカスレーザ照射で生じた凸形状（右）とその中央部付近の断面 SEM 像（左）．

２．実験方法

２・１　膜の光吸収特性が接合に与える影響評価

アモルファス炭素膜は C_2H_2 から光学ガラス(Eagle XG glass)と Si(100)上に，パルスプラズマ化学気相析出(CVD)法で作製した．合成時の圧力を 2～5 Pa で変化させ，膜の構造および光吸収係数の異なる膜を準備した．ガラス上に 2～5 Pa で作製した膜と，Si 上に 5 Pa で作製した膜を接触させ，これらを図 4 と同じくデフォーカスレーザ照射し，接合を試みた．アモルファス炭素膜の光吸収係数をガラス基板上に膜を形成した試料を用い紫外可視(UV-Vis)吸収分光測定して，各膜の光学吸収特性を評価した．その上で，膜同士が接合される光吸収条件を探索した．

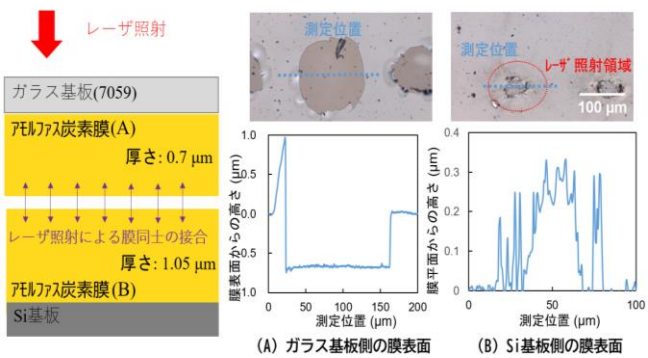


図 2　デフォーカスレーザ照射によるアモルファス炭素膜同士の接合，照射模式図（左），照射後の各試料表面（右）．

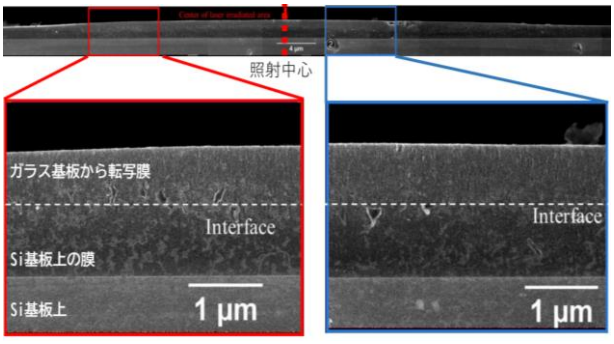


図 3　デフォーカスレーザ照射後の Si 側の試料の断面全域の SEM 像（上）及び高倍率像 2 箇所（下）．

2・2　接合時の発光分光からのメカニズム評価

研究当初は膜内に発光源となる元素を導入し，その遷移状態からメカニズムの探索をする手法を想定していたが，研究を進めると微弱で非常に短時間ながら，レーザ照射に際し，2 つの膜の界面付近で発光が観測された．このため，この発光を分光器を用い，積算して発光スペクトルを得，接合メカニズムを探索した．図 4 に示す様な測定系を付与して，2 Pa でアモルファス炭素膜を 2・1 と同様の手法で形成した光学ガラスまたは本膜を形成していないガラス基板と，同条件でアモルファス炭素膜を形成した Si，もしくは膜を形成していない Si 基板を組合わせて重ね合わせ，両方に膜のない条件(No films)，Si 上にのみ膜がある条件(Film on Si)，ガラス上にのみ膜がある条件(Film on glass)，Si，ガラス両方に膜の形成した条件(Films on both sides)で，デフォーカス距離 2.0 mm でガラス側からレーザを照射し，その際の発光を分光した．

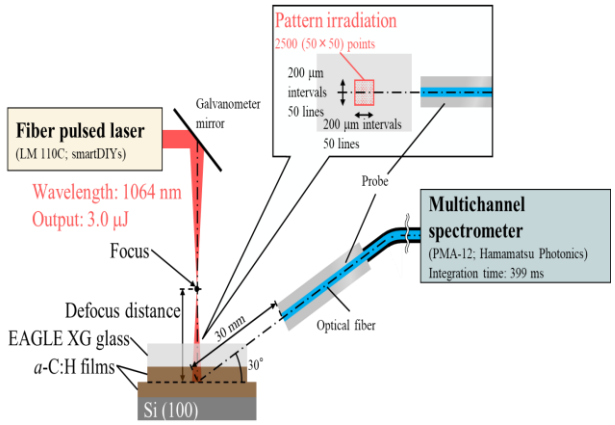


図 4　レーザ照射接合および接合時の発光分光分析測定系の概略図:常温常圧で 1 ショット照射．

3．実験結果

3・1　ガラス上の膜の光吸収特性が接合に与える影響

圧力 2～5 Pa でそれぞれ作製したアモルファス炭素膜の光吸収スペクトルを図 5 に示す．接合に用いるレーザ波長

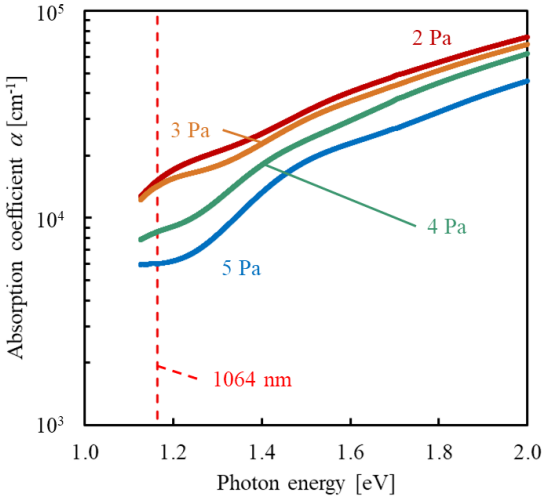


図 5　各圧力で作製した膜の光吸収スペクトル．

1064 nm での光吸収係数は 2～5 Pa で 1 Pa おきに作製したアモルファス炭素膜でそれぞれ，15163，14223，8580，6007 cm^{-1} であり，作製時の圧力減少に伴ってアモルファス炭素膜の光学吸収係数は増大した．

次にレーザ照射により接合を試みた後のガラス上及び Si 上のアモルファス炭素膜の表面を観察した．レーザ照射後のガラス上の膜の形状は図 6 の様に全条件で凹形状を呈し，その凹部の深さは 2～5 Pa で 1 Pa おきに作製した各アモルファス炭素膜で 700，630，700，490 nm であった．図 7 に示す Si 側は，2 及び 3 Pa で作製したアモルファス膜をガラス上に使用した場合に，高さ 180 nm の凸形状を呈し，ガラス上の膜が Si 上の膜と接合・転写されていた．一方で 4 と 5 Pa で作製した膜をガラス上に使用すると，深さが 60 nm の凹形状を呈し，膜は接合されなかった．

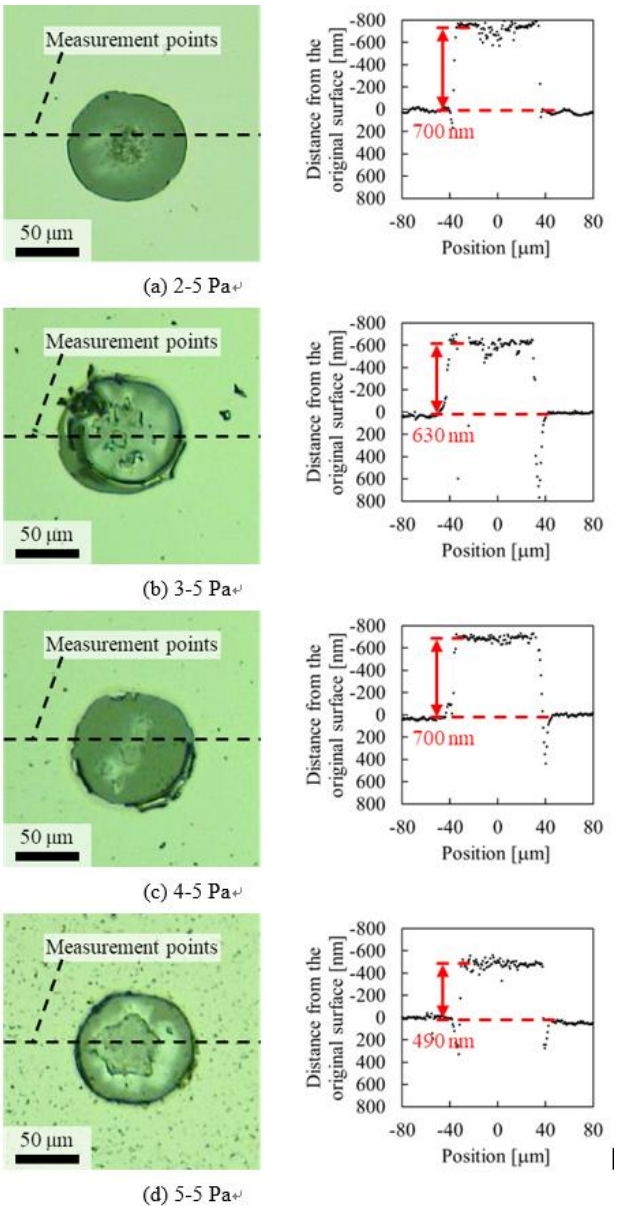


図 6　レーザ照射後のガラス上の膜表面の顕微鏡像と断面
左:光学顕微鏡像，右:顕微鏡像内の破線断面プロファイル．

これらの試料についてレーザ照射によるアモルファス炭素膜の体積変化を各試料 5 点ずつ算出し，レーザ照射による各条件での体積変化量の平均を得た．ガラス上の膜の体積の変化量の平均値は，2～4 Pa で作製した膜をガラス側に用いた場合には，それぞれ 2597，2423，2647 μm^3 であった一方，5 Pa で作製した膜を用いた際は 1946 μm^3 と他の条件に比べ小さい．Si 上の膜の体積変化は，膜が接合された 2 および 3 Pa でガラス上に作製した試料を用いた場合はそれぞれ 178，220 μm^3 増加し，接合できなかった 4 および 5 Pa でガラス上に作製した試料を用いた場合はそれぞれ 32，83 μm^3 減少した．

3・2　接合時の発光の分光分析

2･2 で述べた各組み合わせで 2 試料をそれぞれ重ねて，ガラス側よりレーザ照射した後の光学顕微鏡像とレーザ顕微鏡像から得た断面プロファイルについて，ガラス側は図 8 に，Si 側は図 9 にそれぞれ示す．照射後のガラス側の試料の形状は(a)No films では変化が無く，(b)Film on Si では高さ 60 nm 程の凸形状を呈し，(c)Film on glass と(d)Films on both sides では深さがそれぞれ 600，750 nm の凹形状を呈していた．一方で Si 側については(a)では変化は無く，(b)では深さ 470 nm の凹形状を呈し，(c)と(d)ではそれぞれ 100, 330 nm の高さの凸形状が観察され，膜が Si 側に転写されていることが示された．

これらレーザ照射時に 2 つの試料の界面付近から(b)Film on Si，(c)Film on glass，(d)Films on both sides の各組合せにおいて白色の発光が観測された．一方で(a)No films では発光せず，レーザ照射時の発光はアモルファス炭素膜がガラスと Si の間にある条件でのレーザ照射時に生じる事が示された．発光スペクトルを図 10（右）に示す．(a)では可視光領域外でも発光は無く，(b)，(c)，(d)では，可視光領域にブロードなピークを持つ発光スペクトル

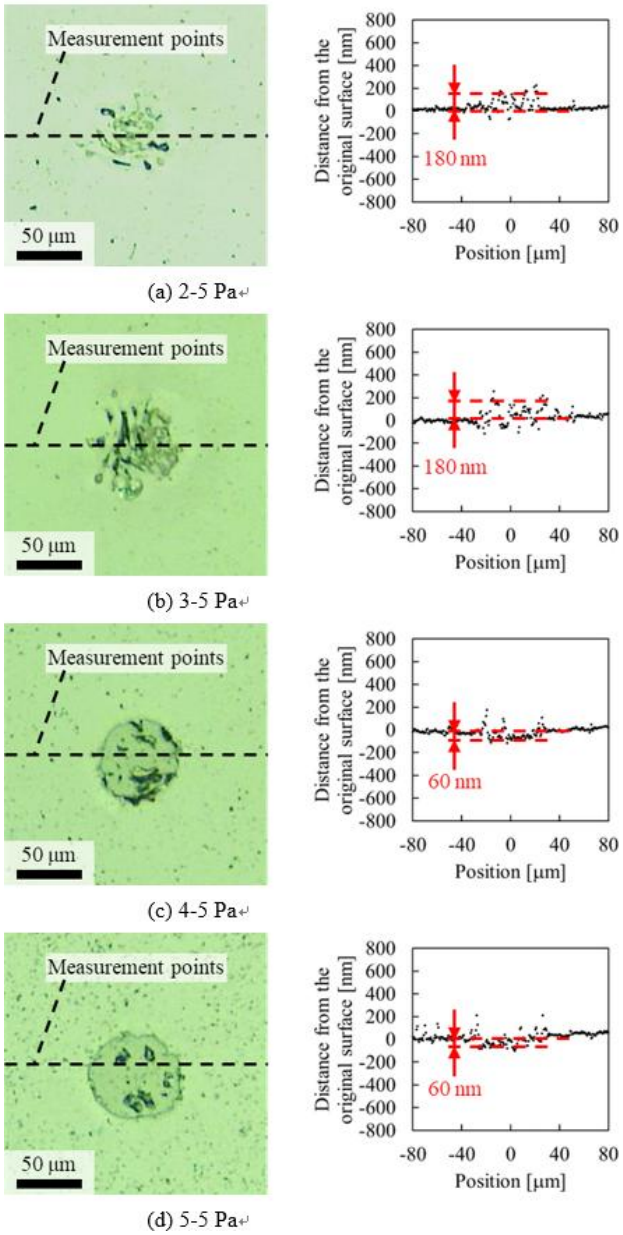


図 7　レーザ照射後の Si 上のアモルファス炭素膜の形状
左:光学顕微鏡像，右:顕微鏡像内破線断面プロファイル．

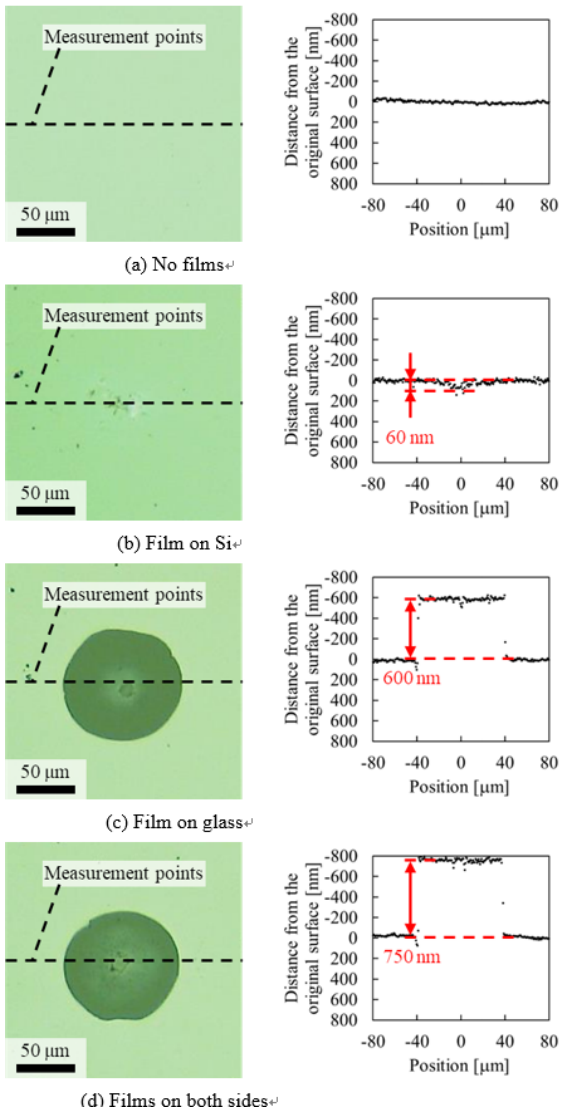


図 8　レーザ照射後のガラス側の形状
左:光学顕微鏡像，右:顕微鏡像内破線断面プロファイル．

が確認された．図 10（左）のスペクトルは S/N 比が低いため, 3.76 nm での単純移動平均をとりノイズを低減した．処理後のスペクトルを図 10（右）に示す．発光が生じた条件では C_2 に起因する 435，465，516，552 nm 付近のピークと，C^+に起因する 392，407，427，514，589，615，646，658，725 nm のピークが含まれる [4, 5]．744，777 nm 付近にはそれぞれ N と O の発光に帰属される発光も観測された [6]．

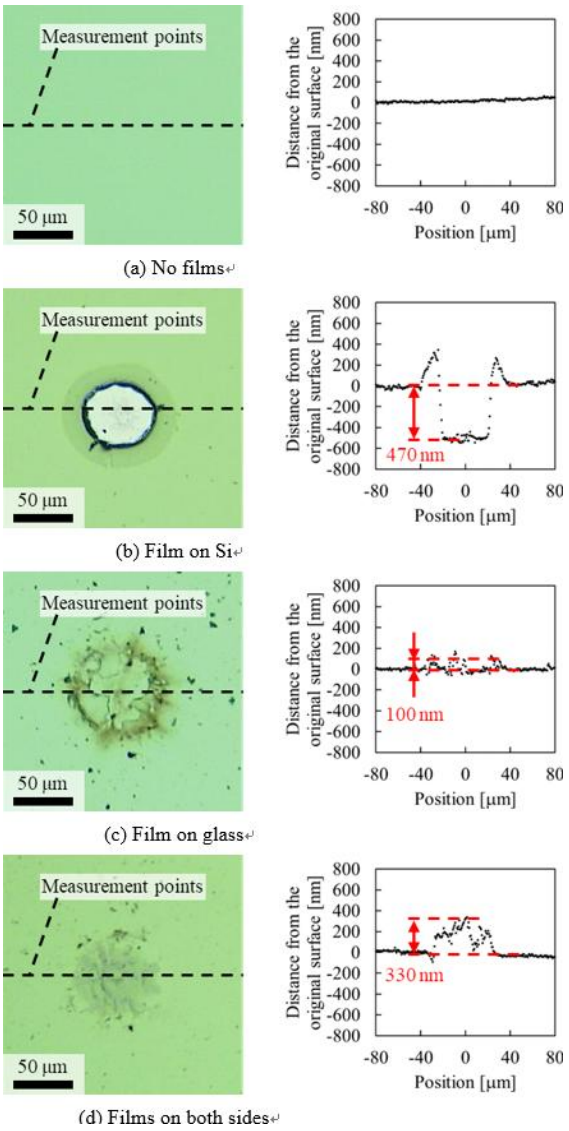


図 9　レーザ照射後の Si 側の形状
左:光学顕微鏡像，右:顕微鏡像内破線断面プロファイル．

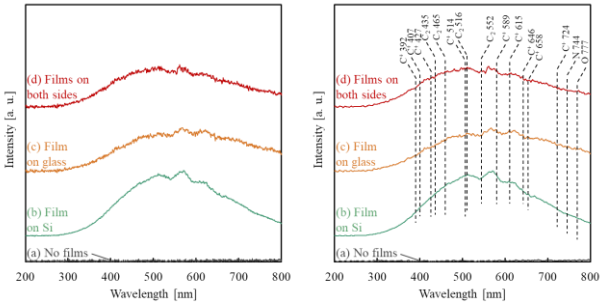


図 10　各組合わせへのレーザ照射時の発光スペクトル．
（左）測定データ，（右）ノイズを除去したスペクトル．

4．考察

レーザ照射時にアモルファス炭素膜が界面にある時にのみ，発光が観測されたことから，本発光はアモルファス炭素膜が照射したレーザの光子を吸収したと考えられる．そこで, 各アモルファス炭素膜の波長 1064 nm での光吸収係数と照射時のガラスおよび Si 上の膜の堆積変化量を図 11 の様にプロットすると光吸収係数が高い領域で Si 側に膜が転写され，Si 側の堆積が増加している．すなわち，本接合・転写ではレーザ光子を特にガラス側のアモルファス炭素膜が高い効率で, 吸収する事が必要であると考えられる．次に図 10 のスペクトルにおいて，C_2 や C^+といった励起やイオン化された炭素からの発光が観測されている．よって吸収された光子エネルギーがガラス表面のアモルファス炭素膜の励起・イオン化に，寄与していると考えられる．つまり，図 12 に示す様にガラス側のアモルファス炭素膜がレーザ光子を吸収し，励起・イオン化され，これらは下側の Si 上のアモルファス炭素膜と上側のガラスにより，閉空間内に閉じ込められ，これらが Si 上のアモルファス炭素膜上に CVD 法で観られるように堆積する事により，接合・転写されることが示された．

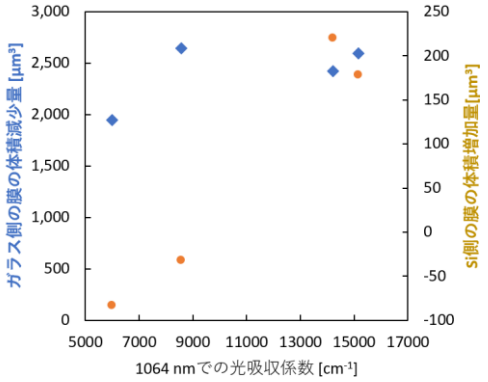


図 11　波長 1064 nm での光吸収係数と照射時のガラスおよび Si 上の膜の堆積変化量．

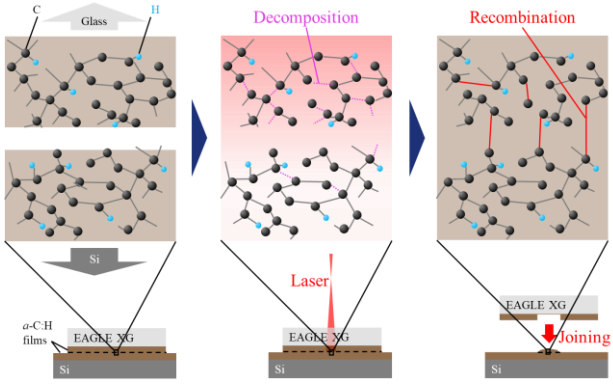


図 12　レーザ照射による接合・転写のメカニズムのモデル（a-C:H がアモルファス炭素膜）．

５．まとめ

光学ガラスと Si 上に，形成したアモルファス炭素膜を接触させ，1064 nm のレーザをガラス側から照射した際にガラス側のアモルファス炭素膜が常圧で Si 側のアモルファス炭素膜表面に接合されるメカニズムを明らかとした．本接合ではアモルファス炭素膜がレーザの光子を吸収し，励起・イオン化された後，Si 上のアモルファス炭素膜上に堆積する事により，接合・転写されることが示された．

謝　辞

本研究は天田財団による研究助成により実施する事ができました．さらに吸収端近傍 X 線吸収微細構造の測定にご協力頂きましたタイ放射光研究所の Tunmee 博士，XPS 分析にご協力頂きました東京工業高等専門学校玉田先生，物性評価にご協力を頂きました東京科学大学のアントレプレナーシップ教育機構担当およびコアファシリティセンター技術部の皆様にお礼申し上げます．また，本研究への関係各位へ深く，謝意を申し上げます．

参考文献

1） H.Akasaka, S. Kawaguchi, S. Ohshio, H. Saitoh. Thermal Decomposition on Amorphous Carbon Films, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 36 (2011) 505.

2） N. Ohtake, M. Hiratsuka, K. Kanda, H. Akasaka, M. Tsujioka, K. Hirakuri, A. Hirata, T. Ohana, H. Inaba, M. Kano, H. Saitoh. Properties and Classification of Diamond-Like Carbon Films, Materials, 14(2021) 1.

3） D. Harada, S. Tunmee, C. Euaruksakul, U. Rittihong, H. Nakajima, Y. Aono, Y. Hirata, N. Ohtake, H. Akasaka. Investigation of the structure and tribological properties of laser-irradiated hydrogenated amorphous carbon films, Dia. Relat. Mater., 131(2022) 109573.

4） K. F. Al-Shboul, S. S. Harilal, A. Hassanein, Emission features of femtosecond laser ablated carbon plasma in ambient helium, J. Appl. Phys., 113 (2013) 163305.

5） F. Kokai, Optical Emission Spectra from Laser Ablation of Graphite at 266 nm and 1064 nm under a Magnetic Field, Japanese J. Appl. Phys., 36 (1977) 3504.

6） V.Sturm, R. Noll, Laser-induced breakdown spectroscopy of gas mixtures of air, CO_2, N_2, and C_3H_8 for simultaneous C, H, O, and N measurement, Appl. Optics, 42 (2003) 6221.