

レーザーラマン法による炭素薄膜の評価

ANALYSIS OF CARBON THIN FILMS BY LASER RAMAN METHOD

金正倫計^{#, A)}, 神谷潤一郎^{A)}, 小泉欧児^{B)}, 那須昌吾^{B)}
Michikazu Kinsho^{#, A)}, Junichiro Kamiya^{A)}, Oji Koizumi^{B)} Shogo Nasu^{B)}

^{A)} Japan Atomic Energy Agency, J-PARC

^{B)} SUN-TECH LIMITED.

Abstract

Crystallinity, crystalline structure and internal force of thin films were measured by Laser Raman spectroscopy for the purpose of analyzing the fracture mechanism of the charge exchange foil due to beam hitting in this study. Thin films were used four types of HBC foil, pure carbon film (C foil) formed by arc discharge method, graphene, and carbon nanotube (CNT foil). As a result of changing the laser output and measuring the Raman peak shift of each foil, the HBC foil and the C foil had large Raman peak shift change, the D-band was negative and the G-band was opposite sign with positive. On the other hand, the graphene and the CNT foil showed small change in Raman peak shift, and both D-band and G-band were negative. From these results, it was found that a large stress occurs in the HBC foil and the C foil due to the heat load by the laser which was used for Raman spectrum measurement.

1. はじめに

J-PARC 3GeV シンクロトロン(RCS)では、リニアックで加速された負水素イオン(H⁻イオン)を薄膜で陽子に変換する荷電変換入射方式を採用している[1]。この薄膜の寿命が加速器の運転時間を決める。RCS では薄膜として、ホウ素を約20%ドーブした炭素薄膜(HBCフォイル)を使用している[2-4]。荷電変換膜のビームに対する破壊機構を知ることが、長寿命薄膜を開発する上で重要である。

本研究では、荷電変換膜のビームによる破壊機構を解明することを目的として、ラマン分光法により、薄膜の結晶性、膜組成、応力等を評価した。使用した薄膜は、HBCフォイル、アーク放電法により製膜した炭素フォイル(以下、Cフォイルと呼ぶ。)、グラフェン、及びカーボンナノチューブ(CNTフォイル)の4種類である。レーザーの出力を変化させ、各フォイルのラマンピークシフトを測定した結果、HBCフォイルとCフォイルは、ラマンピークシフト変化が大きくD-bandは負、G-bandは正と逆符号であった。一方、グラフェンとCNTフォイルは、ラマンピークシフト変化は小さく、D-bandとG-bandはともに負であった。これらの結果から、レーザーによる入熱に対して、HBCフォイルとCフォイルは、大きな応力が発生することが分かった。

2. レーザーラマン顕微鏡による評価

2.1 評価方法

レーザーパワーを変化させて、炭素薄膜の状態変化を観察、分析する。使用した装置、測定条件、及び測定試料は以下の通りである。

- 装置
ナノフoton社製レーザーラマン顕微鏡
- 測定条件
 - ① レーザー波長: 532 nm
 - ② 照射径: 約 1 μm (固定)
 - ③ 測定温度: 室温
 - ④ レーザーパワー: 変化、mW レベル
- 測定資料
 - ① HBC フォイル
ホウ素を約 20 %ドーブした炭素薄膜。
アーク放電法により製膜。
膜厚約 1.5 μm
 - ② C フォイル
アーク放電法により製膜した炭素薄膜
膜厚約 1.5 μm
 - ③ グラフェン
膜厚約 1 μm
 - ④ CNT フォイル
カーボンナノチューブを用いて製膜した炭素薄膜。
膜厚約 4 μm

2.2 ラマンスペクトル測定

レーザー出力パワーに対するラマンスペクトル測定結果を Fig. 1 に示す。HBC フォイルと C フォイルは、どちらもアーク放電法により製膜したものであるため、D-band と G-band の値はほぼ同じ値を示した。このことから、結晶性に関しては、ほぼ同じようなものであると考えられる。また、HBC フォイルの D-band と G-band がブロードで重なり合っていることから、測定時のレーザー照射により、結晶性が変化したものと考えられる。

[#] kinsho.michikazu@jaea.go.jp

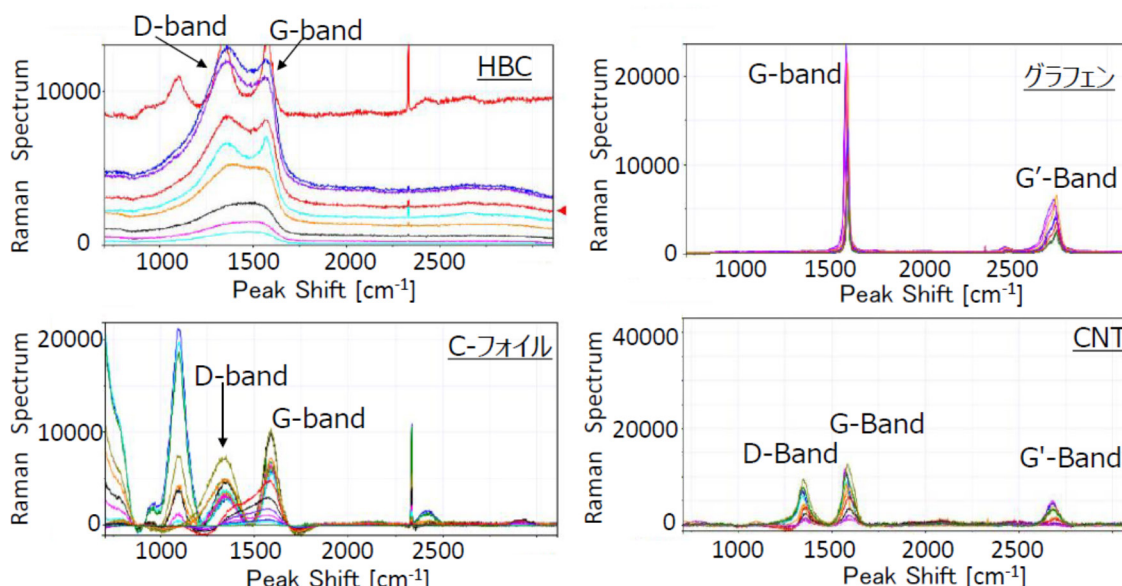


Figure 1: Measurement data of Raman spectrum of the thin foils which are HBC foil, C foil, graphene and CNT for several kind of laser power.

次に、D-band、及び G-band のレーザー出力パワーに対する変化と変化量のまとめを Fig. 2、及び Table1 にそれぞれ示す。HBC フォイルと C-フォイルは、レーザー照射後の G-band のシフトが増加していることから、原子間

Table 1: Raman Peak Shift and Internal Stress Estimated by G-band with DLC Foil Conversion Equation

	Band peak shift		Internal stress [GPa]
	D-band [cm ⁻¹]	G-band [cm ⁻¹]	
HBC	-40.2	35.7	-16.5
C-フォイル	-44.7	17.9	-6.49
グラフェン	-	-15.3	3.17
CNT	-13	-20.7	6.08

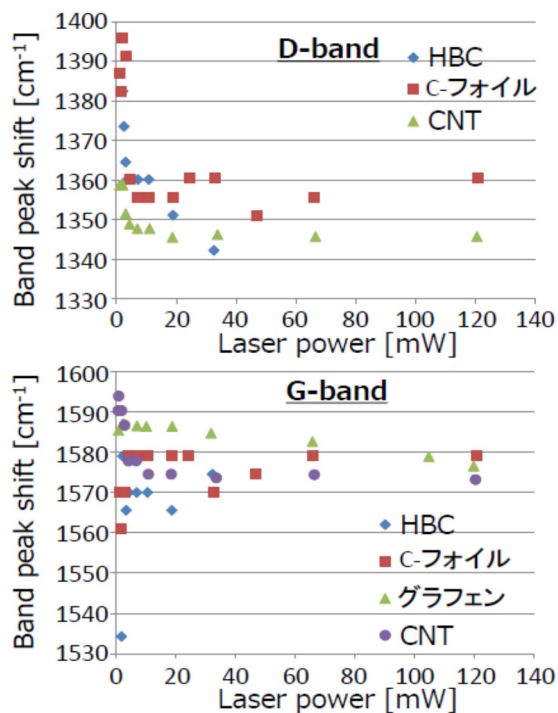


Figure 2: Measurements of band peak shift for laser power. Upper data are D-band peak shift and lower ones are G-band peak shift.

距離が小さくなり、一方、D-band のシフトが減少していることから、原子間距離が大きくなったことが分かる。グラフェンはレーザー照射による G-band、及び D-band のピークシフト変化はほとんどなく、CNT に関してもレーザー照射の影響は非常に小さかった。HBC フォイル及び C フォイルは、ラマンピーク変化量が大きく、D-band は負、G-band は正と逆符号であることから、引張り応力と圧縮応力がそれぞれ存在しており、また、これらの値は大きい。このことから、G-D 界面では大きな応力が発生していると考えられる。一方、グラフェンと CNT は D-band、及び G-band とも負の値で、引張り応力のみが存在することが分かった。

DLC 膜の残留応力は、一般的に Stoney の式[5]を用いて算出される。本実験で使用した試料は、膜質の違いがあるため、定量評価にはならないが、参考として、この式を用いて、本試料の残留応力を見積もった。結果を Table1 にまとめて示す。HBC フォイルは、-16.5 GPa、C-フォイルは-6.49 GPa、グラフェンは、3.17 GPa、そして、CNT は 6.08 GPa であった。

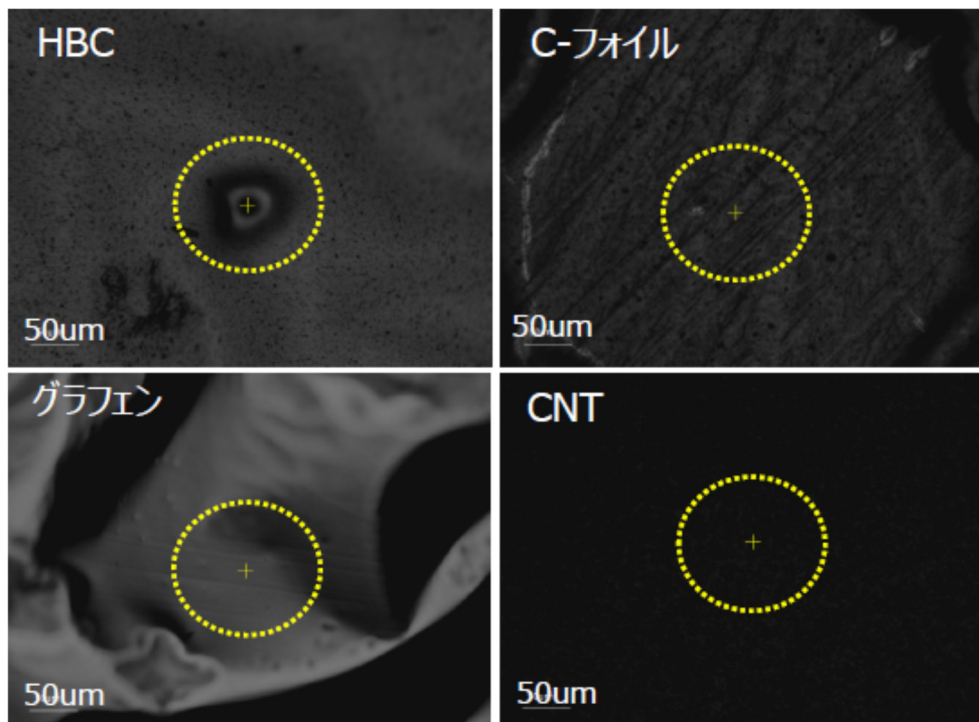


Figure 3: Pictures of thin foils after laser irradiation.

2.3 ラマンスペクトル測定後の表面観察

ラマン測定後の各試料の表面状態の写真を Fig.3 に示す。HBC フォイルとC フォイルは表面に損傷が見られたが、グラフェンと CNT の表面には損傷は見られなかった。

3. まとめと今後

荷電変換膜のビームによる破壊機構を解明することを目的として、レーザーラマン分光に用いるレーザー光を熱負荷として、組成の違う 4 種類の薄膜に対して、熱負荷の影響を調べた。本実験で用いた薄膜は、HBC フォイル、C フォイル、グラフェン、及び CNT フォイルであり、以下のことが分かった。

- HBC フォイルとC フォイルのラマンピークシフト変化量は大きかった。
- HBC フォイルとC フォイルのラマンピークシフトに関して、D-band は負、G-band は正と逆符号であった。
- グラフェンと CNT フォイルのラマンピークシフト変化量は小さく、D-band、及び G-band とともに正符号であった。
- HBC フォイルとC フォイルはラマン分光測定の入熱で表面破損が起こった。

これらの結果から、レーザーによる入熱に対して、HBC フォイルとC フォイルは、大きな応力が発生することが分かった。荷電変換フォイルの破壊機構の解明を今後も継続的に進める。

参考文献

- [1] H. Harada, Painting-injection study using a virtual accelerator in a high intensity proton accelerator, KEK-Report 2009-7 September 2009 A.
- [2] P. K Saha *et al.*, Quantitative monitoring of the stripper foil degradation in the 3-GeV rapid cycling synchrotron of the Japan Proton Accelerator Research Complex, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 299, 1041-1046 (2014).
- [3] M. Yoshimoto *et al.*, HBC Foil Beam Study and Long-term Observation at the 3-GeV RCS in J-PARC, Journal of Physics, Conference series 417, 012073 (2013).
- [4] Y. Yamazaki *et al.*, Analyses and the effect of impurities contained in charge stripper foils for the 3-GeV RCS of J-PARC, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 305, 859-864 (2015).
- [5] G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis", Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, Vol. 82, No. 553 (1909), pp. 172-1745.