

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06432

研究課題名(和文) シリコンおよび窒素を添加したダイヤモンドライクカーボンの新規機能の発現と高機能化

研究課題名(英文) Development and enhancement of novel functions of silicon/nitrogen-doped diamond-like carbon films

研究代表者

中澤 日出樹 (Nakazawa, Hideki)

弘前大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：90344613

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜は、高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数、高化学的安定性、高生体親和性などの優れた特徴を有している。本研究では、従来のDLC薄膜に比べて機械的・電気的・光学的特性などが向上するシリコン(Si)および窒素(N)を添加したDLC薄膜の研究開発を行った。また、DLCの特性を更に向上させるための基礎的知見を得るために、構造、化学結合状態と膜特性との相関関係を調べた。その結果、DLC薄膜へのSiおよびNの共添加は機械的・電気的・光学的特性の向上に有効であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Diamond-like carbon (DLC) films have excellent properties such as high hardness, high wear resistance, low friction, chemical inertness, and biocompatibility. In this study, we have developed silicon/nitrogen-doped DLC films that were superior to conventional DLC films in mechanical, electrical and optical properties. In addition, we examined correlations between the structure and chemical bonding and the properties of the DLC films to obtain fundamental knowledge for the further improvement of their properties. We demonstrated that the coinorporation of Si and N into the DLC films was very effective in improving the mechanical, electrical and optical properties.

研究分野：薄膜工学、半導体工学

キーワード：カーボン材料

1. 研究開始当初の背景

今後の環境規制に対応するためには、環境負荷の大きな油の使用量の削減や油を使わない固体潤滑への移行が強く求められる。ダイヤモンドカーボン(DLC)は sp^2 結合と sp^3 結合からなる非晶質炭素膜であり、高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数、高表面平滑性、高化学的安定性、高生体親和性、高赤外線透過性などの特徴を持っていることから、保護膜や固体潤滑膜として、工具、金型、機械部品、光学部品などに幅広く応用が進められている。これまでに DLC の内部応力の低減や諸特性の更なる向上のために、DLC への他元素添加が行われてきた。例えば、Si 添加によって内部応力および大気中・水中での摩擦係数が低減し、耐熱性が向上することが示されている。また、DLC 膜への窒素(N)添加(N-DLC)によって、膜硬度の増加や窒素雰囲気中での低摩擦化が示されている。

最近研究代表者らは、Si および N 源にヘキサメチルジシラザン $[(CH_3)_6Si_2NH; HMDS]$ 、メタン(CH_4)およびアルゴン(Ar)を用いたプラズマ化学気相成長(CVD)法により Si および N 共添加 DLC(Si-N-DLC)薄膜を作製し、従来 DLC に比べて機械的特性や摩擦摩耗特性が優れていることを実証した()。優れた耐摩耗性と低い摩擦係数を兼備する DLC だが、高温、高負荷条件下において、潤滑油を使用しない固体潤滑への移行を可能にするためには、DLC の機械的特性、摩擦摩耗特性および耐熱性が十分ではなく、諸特性の更なる向上が求められる。一方で、DLC の最近の研究開発動向として、低摩擦・高耐摩耗以外の機能を有する機能ハイブリッド化が進められており、DLC の電気的特性や光学的特性の制御により太陽電池などの新規分野への DLC 応用が期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、従来の DLC 薄膜に比べて機械的特性、摩擦摩耗特性、電気的特性、光学的特性および熱的安定性が向上する Si および N を共添加した DLC 膜の研究開発を行う。また、膜特性と組成・化学結合状態・構造との相関関係を詳細に調べることで、Si および N を共添加した DLC 膜のもつ機能を最大限に発現させるための基礎的知見を得ることを目的とする。DLC の諸特性が向上するための作製条件を探索し、そのときの組成・化学結合状態・構造を詳細に明らかにすることを具体的な研究内容とする。

3. 研究の方法

容量結合型高周波(RF)プラズマ化学気相成長(CVD)法およびレーザーアブレーション法により Si-N-DLC、N-DLC および Si 添加 DLC(Si-DLC)薄膜を作製し膜特性を評価した。作製条件を変化させて構造・組成・化学結合状態を変化させ、構造・組成・化学結合状態と膜特性との関連性を調べた。

4. 研究成果

(1) 希釈ガスとして H_2 を用いた RF プラズマ CVD 法により Si-N-DLC、N-DLC および Si-DLC 薄膜を作製して膜特性を評価し、N-DLC への Si 添加効果を調べた。Si 源としてモノメチルシラン(MMS; CH_3SiH_3)、N 源として N_2 、および CH_4 を用いた。 H_2 および MMS 流量を固定し、 N_2 流量比 $[N_2/(CH_4+N_2)]$ (N-DLC)、 $[N_2/(CH_4+N_2+MMS)]$ (Si-N-DLC)を 0~20% で変化させた。基板バイアスには DC パルスバイアスを用いた。また、p 型 Si(100) 基板とのヘテロ接合を作製し、電流電圧(I-V) 特性を評価した。

電子線プローブ微小部分分析法(EPMA)による組成分析の結果、N-DLC では N_2 流量比が 20% において N 組成が 4.83at.%、Si-N-DLC では 6.05at.% であった。また、Si-N-DLC における Si 組成は N_2 流量比に関わらず約 16at.% と一定であった。ラマンスペクトル解析の結果、 N_2 流量比の増加に伴い G(Graphite)ピーク位置は高波数側へシフトし、G ピークに対する D(Disorder)ピークの比 $[I(D)/I(G)]$ は増加する傾向がみられた。これは、 N_2 流量比の増加に伴い sp^2 炭素のクラスター化が促進されることを示唆する。しかしながら、Si-N-DLC における G ピーク位置および $I(D)/I(G)$ 比の変化量は N-DLC と比べて小さく、DLC 膜中への N 添加による環状炭素の形成が抑制されていることがわかった。X 線光電子分光(XPS)により化学結合状態を調べた。C1s 内殻準位スペクトル解析の結果、Si-N-DLC の sp^3 成分は N-DLC と比べて大きく、ラマン分光の結果と矛盾しない。N1s 内殻準位スペクトル解析より、Si-N-DLC では sp^3 C-N 成分、N-DLC では sp^2 C=N 成分が支配的であることがわかった。また、Si-N-DLC における Si-N 成分は sp^2 C=N 成分と比べて大きく、 N_2 流量比の増加に伴って増加した。フーリエ変換赤外吸収(FTIR)スペクトル解析の結果、Si-N-DLC および N-DLC のいずれについても、膜中で C 原子と結合している H 原子は、その多くが sp^3 炭素と結合を形成していることがわかった。また、N-DLC と比べて Si-N-DLC のピーク面積比 $[sp^3 C-H_n/(sp^3 C-H_n+sp^2 C-H)]$ は大きかった。さらには sp^2 炭素と H 原子の結合については、N-DLC では sp^2 C-H (aromatic)成分が大きいのに対し、Si-N-DLC では sp^2 C-H (olefinic)成分が大きく、N-DLC と比べて構造の無秩序性が大きいことが示唆される。

内部応力の N_2 流量比依存性を調べた。N-DLC および Si-N-DLC のいずれについても N_2 流量比の増加に伴い、内部応力は減少した。この結果は、ラマン分光で示された N_2 流量比の増加に伴う sp^2 C=C クラスターの数およびサイズの増加に起因すると考えられる。また、Si-N-DLC の内部応力は N-DLC と比べて小さい。これは、Si 添加により膜中の sp^3 C-C 結合がより結合エネルギーの低い Si-C 結合に置き換わることで応力の低減に寄与したと考えられる。ダイヤモンド圧子を用いたス

クラッチ試験の結果、Si-N-DLC の臨界荷重は N-DLC より高く、内部応力の減少により付着力が高くなったと考えられる。SUS304 ボールを用いた往復動摩擦摩耗試験の結果、大気中において Si-N-DLC の摩擦係数は N-DLC と比べて低く、Si 添加により摩擦係数が減少することが確かめられた。

紫外可視近赤外分光光度計(UV-Vis-NIR)を用いて DLC 薄膜の透過率および反射率を測定し、吸収係数を算出し Tauc プロットを行うことで光学バンドギャップを求めた。N₂ 流量比の増加に伴って、光学バンドギャップは N-DLC では 1.42 から 1.31 eV まで減少し、Si-N-DLC では 2.19 から 2.39 eV まで増加した。Si-N-DLC の光学バンドギャップは N-DLC と比べて大きい値であった。これは、sp³ 成分の増加および Si-N 結合の形成に起因すると考えられる。270°C のアニール前後における Si-N-DLC/p-Si および N-DLC/p-Si ヘテロ接合の I-V 特性の N₂ 流量比依存性を調べた。アニール前の I-V 特性について、N-DLC では N₂ 流量比の増加に伴って整流比は増加した。これは、イオン化ドナーの増加を示唆する。一方、Si-N-DLC では明確な整流特性が得られなかった。270°C の真空中アニール後、N-DLC では全てのサンプルについてアニール前と比べて I-V 特性の整流比が減少した。一方、Si-N-DLC では逆方向電流が抑制され、良好な整流特性が得られた。

最も電気特性が向上するアニール温度を調べた。また、構造、化学結合状態および光学バンドギャップのアニール温度依存性について調べた。FTIR を用いて化学結合状態のアニール温度依存性を調べた。N-DLC および Si-N-DLC のいずれについても、アニール温度 420 ~ 490°C で C-H_n および N-H 伸縮振動スペクトルの吸収強度が増加した。これは、膜中の未結合水素原子がアニールにより C や N と共有結合を形成したことを示している。また、Si-N-DLC ではアニール温度 420 ~ 490°C で Si-C および Si-N 伸縮振動スペクトルの吸収強度の増加がみられた。XPS により化学結合状態のアニール温度依存性を調べた。Si-N-DLC の C1s 内殻準位スペクトルから、アニール前と 270°C のアニール後のスペクトルを比較すると、ピーク位置およびピーク形状にほとんど変化はなかったが、420 ~ 490°C のアニール後のスペクトルは低結合エネルギー側にケミカルシフトした。これは、C-Si および sp² C=C 結合成分が増加していることを示している。N1s 内殻準位スペクトルでは、アニール前と 270°C のアニール後でピーク位置およびピーク形状にほとんど変化はなかったが、420 ~ 490°C のアニール後のスペクトルは、低結合エネルギー側にケミカルシフトした。これは、N-Si 結合成分の増加を示している。420 ~ 490°C のアニールによって、Si-N 結合成分が増加するのに対して sp³ C-N 結合成分は減少した。ラマンスペクトルのアニール温度依存性を調べた。N-DLC および

Si-N-DLC のいずれについても、アニール温度の増加に伴い G ピークは高波数側へシフトし I(D)/I(G)比は増加する傾向であった。これは、N₂ 流量比の増加に伴い sp² 炭素のクラスタリングが促進され、sp² C=C クラスターの数およびサイズが増加し、膜構造の秩序化が進むことを示している。しかしながら、Si-N-DLC の場合、その変化量は N-DLC と比べて非常に小さく、Si 添加により膜構造のグラファイト化に対する熱的安定性が向上したことが示唆される。また、N-DLC のアニール温度に対するラマンスペクトルのバックグラウンド強度の変化は小さく、490°C でわずかに減少した。一方、Si-N-DLC の場合、アニール温度 420 ~ 490°C ではスペクトルのバックグラウンド強度が増加しており、膜中の結合水素量の増加が示唆された。この結果は、FTIR の結果と矛盾しない。

光学バンドギャップのアニール温度依存性を調べた。アニール温度 235 ~ 347°C における光学バンドギャップの変化は非常に小さかった。一方、アニール温度 420 ~ 490°C では、アニールによる光学バンドギャップのわずかな減少がみられた。これは、アニールによる sp² 炭素のクラスタ化が原因であると考えられる。I-V 特性のアニール温度依存性を調べた。アニール温度 270°C で整流比は最大となり、347 ~ 490°C においてアニール温度の増加に伴い減少する傾向がみられた。一方、アニール温度 250°C における整流比は最も低かった。しかしながら、最適なアニール温度に対する理由は未だわかっていない。更なる I-V 特性の改善のためには、アニールによる局所的微細構造・化学結合状態・欠陥密度への影響を詳細に解明する必要がある。

(2) 希釈ガスとして Ar を用いた RF プラズマ CVD 法により N-DLC を作製し、膜特性を評価した。N 源として N₂、C 源として CH₄ を用いた。Ar 流量を固定し、N₂ 流量比 [N₂/(CH₄+N₂)] を 0 ~ 27.27% で変化させた。基板バイアスには DC パルスバイアスを用いた。

N₂ 流量比を 0、3.64、13.6、27.27% と変化させて N-DLC/p-Si ヘテロ接合を形成し、I-V 特性を評価した。ヘテロ接合の I-V 特性を比較した結果、DLC/p-Si では ±0.5 V における整流比が 1.28 であるのに対して、N₂ 流量比 3.64、13.6、27.27% で作製した N-DLC/p-Si の整流比は、それぞれ 35.8、11.1、3.53 であった。最も整流比の高かった N₂ 流量比 3.64% のときの順方向における I-V 特性は、電圧に対して電流密度が直線的に増加した。これは、直列抵抗成分が存在することを示唆し、N-DLC/Au 電極界面でのオーミック損失に起因していることが考えられる。例えば、N₂ 流量比 3.64% で作製した N-DLC の比抵抗は、13.6% で作製した N-DLC と比べて低かったが、N₂ 流量比 3.64% で作製した N-DLC/p-Si の順方向電流は、13.6% で作製した N-DLC/p-Si に比べて低かった。すなわち、N-DLC のバルク抵抗が順方向電流を制限していないことを

示している。Van der Pauw 測定で得られた比抵抗から、3.64%で作製した N-DLC 膜と Si 基板の 1 cm^2 当たりの抵抗はそれぞれ $\sim 10^{-7}$ と $\sim 1\ \Omega$ と計算される。一方、3.64%で作製した N-DLC/p-Si ヘテロ接合の 1 cm^2 当たりの抵抗は、順方向における I - V 特性から $70\ \Omega$ 以上であった。これらの計算結果は、主に N-DLC/Au 界面において電圧降下が起きていることを示唆する。同様の計算から、13.6%と 27.27%で作製した N-DLC/p-Si ヘテロ接合の順方向における電流密度の増加は、N-DLC/Au 界面におけるオーミック損失の減少に起因していることが示唆された。これは、高ドーパの N-DLC 薄膜が、低抵抗接触の形成に有効であることを示している。逆方向の電流密度は飽和傾向を示さず、電圧の増加に伴いほぼ直線的に増加した。これは、シャント抵抗成分が存在することを示唆する。シャント抵抗は N-DLC 膜内のピットや欠陥に起因していると考えられる。N-DLC 内の高い欠陥密度およびキャリアの生成/再結合は、 I - V 特性を劣化させる。N-DLC/p-Si ヘテロ接合の I - V 特性を更に改善するためには、N-DLC 薄膜中の欠陥密度および N-DLC/金属接触における接触抵抗を減少させることがきわめて重要である。

<参考文献>

H. Nakazawa, S. Miura, R. Kamata, S. Okuno, Y. Enta, M. Suemitsu, T. Abe, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 51, 2012, pp. 015603 1-7.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

H. Nakazawa, S. Miura, K. Nara, Impacts of substrate bias and dilution gas on the properties of Si-incorporated diamond-like carbon films by plasma deposition using organosilane as a Si source, Thin Solid Films, 査読有, Vol. 654, 2018, pp.38-48.

DOI: 10.1016/j.tsf.2018.03.075

H. Nakazawa, R. Osozawa, Y. Mohnai, Y. Nara, Synthesis of boron/nitrogen-incorporated diamond-like carbon films by pulsed laser deposition using nitrogen gas and a boron-containing graphite target, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, 2017, pp. 105501 1-7.

DOI: 10.7567/JJAP.56.105501

H. Nakazawa, K. Magara, T. Takami, H. Ogasawara, Y. Enta, Y. Suzuki, Effects of source gases on the properties of silicon/nitrogen-incorporated diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films, 査読有, Vol. 636, 2017, pp. 177-182.

DOI: 10.1016/j.tsf.2017.05.046

H. Nakazawa, S. Okuno, K. Magara, K. Nakamura, S. Miura, Y. Enta, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55,

2016, pp. 125501 1-9.

DOI: 10.7567/JJAP.55.125501

M. Tsuchiya, K. Murakami, K. Magara, K. Nakamura, H. Ohashi, K. Tokuda, T. Takami, H. Ogasawara, Y. Enta, Y. Suzuki, S. Ando, H. Nakazawa, Structural and electrical properties and current-voltage characteristics of nitrogen-doped diamond-like carbon films on Si substrates by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, 2016, pp. 065502 1-6.

DOI: 10.7567/JJAP.55.065502

[学会発表](計11件)

H. Nakazawa, K. Nakamura, H. Ohashi, T. Yokoyama, K. Tajima, N. Endo, M. Suemitsu, Y. Enta, Y. Kobayashi, Y. Suzuki, Preparation and characterization of nitrogen/silicon-incorporated diamond-like carbon films, Collaborative Conference on Materials Research 2018, 2018.

K. Nakamura, H. Ohashi, T. Yokoyama, K. Tajima, N. Endo, M. Suemitsu, Y. Enta, Y. Kobayashi, H. Nakazawa, Effects of nitrogen doping on the chemical bonding states and properties of silicon-doped diamond-like carbon films, The 8th International Symposium on Surface Science, 2017.

H. Nakazawa, M. Miura, Impacts of substrate bias and dilution gas on the properties of Si-doped diamondlike carbon films by plasma deposition using organosilane as a Si source, International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016, 2016.

H. Nakazawa, Characterization of doped diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition, Energy Materials Nanotechnology Cancun Meeting, 2016.

H. Nakazawa, S. Okuno, K. Magara, Thermal stabilities of silicon/ nitrogen codoped diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition, International Conference on Diamond and Carbon Materials 2015, 2015.

H. Nakazawa, Deposition and characterization of silicon/nitrogen-doped diamond-like carbon films, Energy Materials Nanotechnology Cancun Meeting, 2015.

[その他]

ホームページ等

http://hue2.jm.hirosaki-u.ac.jp/html/596_ja.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

中澤 日出樹 (NAKAZAWA, Hideki)

弘前大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：90344613