

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 4日現在

機関番号：11101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760523

研究課題名（和文） シリコンナノ粒子を分散させた炭素系新規半導体薄膜の創製と応用

研究課題名（英文） Creation of carbon semiconductor thin films containing silicon nanoparticles and their applications

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

研究成果の概要（和文）：メタンおよびシリコン源にモノメチルシラン、ジメチルシランなどの有機ケイ素化合物を用いた高周波プラズマ化学気相成長法により、球状微粒子を含む炭素系薄膜の作製を行った。モノメチルシランの場合、球状微粒子の主成分はシリコンであることがわかった。パルス化基板バイアスまたはモノメチルシランの間欠供給を用いることにより、微粒子の生成と成長を制御できることがわかった。また、希釈ガスの種類、成膜圧力、基板温度によっても微粒子サイズおよび密度が変化することを示した。

研究成果の概要（英文）：We have deposited carbon thin films containing spherical particles by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition using methane and organosilicon compounds such as monomethylsilane and dimethylsilane as the silicon sources. Chemical composition analyses revealed that particles from monomethylsilane were composed mainly of silicon. Pulsed substrate bias or intermittent supply of monomethylsilane was used to control the generation and growth of particles. In addition, the size and density of particles changed with dilution gases, deposition pressure, and substrate bias.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：電子・電気材料、ナノ材料、半導体物性、光物性

## 1. 研究開始当初の背景

近年ナノメートルオーダーの微粒子であるシリコン（Si）ナノ粒子が注目を集めている。Si ナノ粒子は、量子効果が支配するため、室温では発光しないバルク結晶 Si もナノ粒子化することで、効率高く室温で可視発光することで注目されている[1]。

現行のオプトエレクトロニクス分野で多用されている化合物半導体（GaAs、InGaN、InP、CdTe 等）は、主として稀少元素を用いており、これらは毒性の高いものが多く、生体への適合性が低い。例えば、In の資源寿命が 10～20 年程度とも言われており、資源の枯渇が心配される。資源が豊富で毒性のない環境や生体にやさ

しいシリコンおよびカーボンを利用した高効率・省エネの光デバイスの開発は、快適で安全な生活を送るうえで非常に重要な課題である。一方、従来の Si ナノ粒子の研究の多くは、電子や正孔の閉じ込めや発光特性の改善のために、主に絶縁体である Si 酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) によって覆われた Si/SiO<sub>2</sub> 系のナノ構造が作製されてきた。そのため、レーザー照射によるフォトルミネッセンス (PL) や電子線照射によるカーソルミネッセンス (CL) による発光特性の研究に限られる。また、Si/SiO<sub>2</sub> 系では界面準位からの発光が支配的であることから、発光波長の制御が不十分だった。

本研究の全体構想は、ワイドバンドギャップ半導体であるダイヤモンドライクカーボン (DLC; diamond-like carbon) 薄膜中に Si ナノ粒子を分散させた 3 次元ナノ構造を開発し、これを用いた次世代の環境調和型光デバイスを創製することである。DLC 膜は  $\text{sp}^3$  結合炭素を主成分とする機械的強度および化学的安定性に優れた非晶質炭素膜であり、最大 4 eV 程度のバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) をもつ半導体材料である。したがって、DLC 膜中に埋め込まれた Si 半導体ナノ粒子では、エネルギー障壁によってキャリアの拡散が阻止され Si ナノ粒子内においてキャリアの閉じ込め効果が期待される。一方、Si ナノ粒子は量子サイズ効果により、数 nm~数十 nm オーダーで粒子サイズを変化させることで、近赤外から青色まで波長を変えて室温で発光させることができることが報告されている [2, 3]。本研究では、半導体材料である DLC 薄膜中に Si ナノ粒子を分散できるため、これを用いた電流注入による発光素子が可能であり、光機能性 Si ナノ粒子を利用した次世代の環境調和型光エレクトロニクスデバイスの開発に道を開く。特に Si は大規模集積回路等に使用されているもっとも重要な半導体材料であり、Si を用いたオプトデバイスの実現が切望されている。また新規半導体薄膜は、量子ドットを用いた第三世代高効率太陽電池としての応用も期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、発光波長の制御のために、プラズマ化学気相成長 (chemical vapor deposition; CVD) 法を用いて Si ナノ粒子の粒径を制御すること、さらにナノ粒子をカーボン薄膜中に集積化することにより、無害な半導体材料を利用した環境調和型光エレクトロニクスデバイスを実現するための基盤技術を確立することを目的とした。本プロセスの重要な特徴として、研究代表者が開発したプラズマ CVD 装置を用いて DLC 膜を約 70°C 以下で作製できる点が挙げられる。したがって、軽量・低コストでフレキシブルなポリマー基板を用いた高効率・省エネの光デバイス等への応用が期待される。本研究では、Si 原料として有機ケイ素

化合物を用いたプラズマ CVD 法によって、作製条件を変化させて構造、組成、粒子サイズ、粒子密度などを詳細に調べた。

## 3. 研究の方法

本研究は、(1) Si 微粒子のサイズおよび構造制御法の開発、(2) Si 微粒子の DLC 膜への分散技術の開発、および (3) Si 微粒子を分散させた光機能性炭素系薄膜の光学特性の評価一からなる。

実験は到達圧力  $4.0 \times 10^{-5}$  Pa の高周波 (rf) プラズマ化学気相成長 (PECVD) 装置を用いて行った。基板には Si ウェハを用いた。基板は、エタノール/アセトン/エタノールの順に超音波洗浄を行った。その後、基板をアノード電極に設置し、RF 電力 40 W、直流基板バイアス -500 V、アルゴン (Ar) 流量 10 sccm、圧力 0.3 Pa で Ar スパッタクリーニングを 10 分間行った。成膜にはメタン ( $\text{CH}_4$ )、アルゴン (Ar)、水素 ( $\text{H}_2$ )、および Si 源としてモノメチルシラン ( $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ; MMS)、ジメチルシラン ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ ; DMS)、ヘキサメチルジシロキサン ( $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ; HMDSO) およびヘキサメチルジシラザン ( $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{NH}$ ; HMDSN) を用いた。成膜は RF 電力 40 W、全ガス流量 44 sccm とし、希釈ガス、基板温度、圧力、基板バイアスの各成膜条件を変化させて行った。基板には直流 (DC) バイアスおよびパルス (Pulse) バイアスを印加した。DC バイアスの電圧は -500 V であり、パルスバイアスの場合は電圧 -400、-500 V、周波数 5~100 kHz、デューティ比 5~90 % と変化させた。作製した薄膜の形態は、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。薄膜および微粒子の組成は電子プローブ微小部分分析法 (EPMA) を用いて評価した。特性 X 線の検出方法としては、波長分散型 X 線分光 (WDX) およびエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) を用いた。構造および化学結合状態は、透過型電子顕微鏡 (TEM)、透過電子回折法 (TED) を用いて評価した。光学特性は、分光光度測定およびフォトルミネッセンス (PL) を用いて評価した。

## 4. 研究成果

図 1 は、MMS、DMS を使い、 $\text{CH}_4$  に対する流量比を 30 % とし、基板バイアスに DC バイアスを用いたときの膜表面の SEM 像である。DC バイアス -500 V、Ar 流量 22 sccm、成膜圧力 0.3 Pa とした。MMS、DMS 共に微粒子の発生が確認された。MMS、DMS 流量比 30% で作製した膜表面の SEM 像から、これらの微粒子は直径約 1  $\mu\text{m}$  以下の様々なサイズの球状微粒子であることがわかる。両ガス間で、形状および微粒子密度も大きな違いはみられない。微粒子の組成を調べるために WDX による組成分析を行った。その結果、MMS の場合膜部の

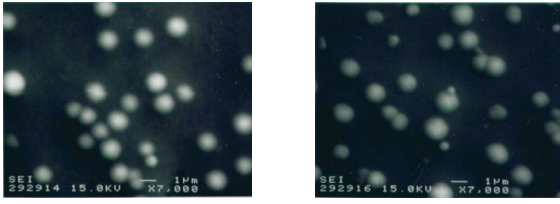


図1 MMS と DMS を用いたときの膜表面の SEM 像 (DC バイアス)

構成元素は C と Si であり、Si 組成は 43% であることがわかった。また、球状微粒子の Si 組成は 89% であることがわかった。TEM 観察での EDX 測定からも Si によるピークが大きく現れ、C ピークは非常に小さかった。以上の結果から、球状微粒子の Si 組成は膜部よりも大きく、微粒子は主に Si で構成されていることがわかった。MMS30% で作製した膜は、C 組成が大きい  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  であると考えられる。

MMS 流量比 30% で作製した膜の TEM 観察および TED 像のハローパターンから、膜部はアモルファス構造であることが確認された。また EDX 測定から C リッチの  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  膜であることがわかった。また、二体分布を調べた結果、アモルファス SiC (a-SiC) のときの曲線と類似していることがわかった。Si-C の結合距離に対応する明瞭なピークに加えて、C-C および Si-Si の結合距離に対応するピークも現れており、それらのピーク強度は a-SiC のときより大きいことがわかった。さらに C-C 結合に比べて Si-Si 結合は小さいことがわかった。以上のことから、MMS 流量比 30% で作製した薄膜の化学結合は Si-C および C-C 結合が支配的であり、Si-Si 結合も存在していることがわかった。この結果は、図 1 のようなミクロンあるいはサブミクロンオーダーの微粒子以外にも薄膜中にサイズのより小さな Si 微粒子が存在していることを示唆している。

RF プラズマ CVD 法によるシラン ( $\text{SiH}_4$ ) を用いたアモルファス Si (a-Si) の作製において、プラズマ中に Si の微粒子が発生することが知られている [4]。同様に、RF プラズマ CVD 法で  $\text{SiH}_4$  と  $\text{CH}_4$  を用いて SiC 微粒子を作製する研究が報告されている [5]。また、誘導結合型プラズマ CVD 法による DLC 膜の作製において、ヘキサメチルジシラン [ $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$ ] やヘキサメチルジシラザン [ $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ ] などの Si 含有ガスを用いることで、膜内に六方晶 SiC や  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ナノ粒子などが形成されるという報告がある [6]。しかし本研究のような、微粒子の主成分が Si であり、膜部が C リッチの  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  で構成されている結果はこれまで報告されていない。導入ガスの成分が Si、C であるのに対して、微粒子の構成成分のほとんどが Si であることは興味深い。

また、微粒子の TED 像から回折スポットが

みられ、それらは Si(111)、Si(113)、Si(220) 面に対応していることがわかった。したがって、微粒子の一部は結晶化していることが明らかになった。HMDSO または HMDSN を Si 源として用いた場合にも、微粒子が観察されたが、HMDSO を用いたときの微粒子は針状構造をもつ特異な形状を示した。

基板バイアス電圧を変化させたときの微粒子の形成について調べた。基板バイアスを印加しないで作製した膜には微粒子が発生しないことがわかった。すなわち、微粒子の形成には基板バイアスが必要不可欠である。また基板バイアスを増加させることで、微粒子密度が増加し、粒径のばらつきが大きくなることがわかった。バイアス電圧-1000 V まで増加させると、微粒子は三角形状になった。表面成長過程において微粒子における電界強度が大きくなり、それに伴うイオン衝撃によって形状が変化したと考えられる。

微粒子の発生は気相中で起こるものの、薄膜上で形成時間とともにそのサイズが大きくなることがわかった。また、微粒子は時間とともに薄膜中へ埋め込まれていくのが観察された。従来の Si 源 ( $\text{SiH}_4$ ) のみを用いた Si 微粒子の成長は気相中で起きると考えられており、薄膜表面での成長に関してはほとんど注目されることはなかった。すなわち、表面反応が関わる Si 微粒子の成長機構に関する新規なテーマを開拓した。また、本研究で用いられるプロセスでは、高周波プラズマ放電を連続して行った場合でも、基板負バイアスを印加しないと Si 微粒子が発生しないことから、Si 微粒子の形成には基板バイアスが不可欠である。これは、基板バイアスの各種パラメータを制御することで、微粒子のサイズを制御できる可能性が高いことを示している。

MMS を使い、基板バイアス方式を変化させた。基板バイアスは DC バイアス、パルスバイアスを用いた。DC バイアスは -500 V、パルスバイアスはバイアス電圧 -400 V、パルス周波数 100 kHz、パルス幅 3136 ns である。パルスバイアスを用いたときは微粒子の発生が著しく減少した。したがって、基板バイアスにパルスバイアスを用いると微粒子の成長が抑制されることがわかった。これは、パルスバイアスを用いたときにバイアスがオフの状態が存在するためであると考えられる。DC バイアス 0 V では微粒子の形成は見られなかった。DC バイアスを印加したとき、常にシースが発生する。微粒子は活性種の生成が盛んなプラズマ/シース境界領域において形成されると考えられる。しかし DC バイアス 0 V ではシースはほとんど形成されない。したがってパルスバイアスにおいても、バイアスオフのときシースが発生しないため微粒子は形成されにくいと考えられる。本研究

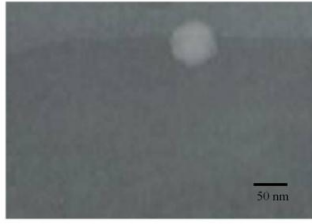


図2 MMS を用いパルスバイアスを基板に印加して作製した薄膜の TEM 像

で用いたパルスバイアスはバイアスオン時間がおよそ  $7 \mu\text{s}$ 、バイアスオフ時間がおよそ  $3 \mu\text{s}$  である。また、微粒子成長に主に関わる  $\text{SiH}_2$  ラジカルの寿命はおよそ  $2 \mu\text{s}$  である。微粒子は  $10 \text{ nm}$  以上に成長すると、その後プラズマ特性に支配され、急速成長、成長飽和期に移行する[7]。 $\text{SiH}_4$  を用いた微粒子では、 $10 \text{ ms}$  で  $\text{Si}_{10}\text{H}_x$ 、 $20 \text{ ms}$  で  $\text{Si}_{200}\text{H}_x$  まで成長すると報告されている。特に、 $\text{Si}_{200}\text{H}_x$  で数 nm サイズに相当する。つまりバイアスオン時で微粒子の核成長が行われても、バイアスオン時の時間が非常に短く、微粒子の核成長が十分になされないと考えられる。また、 $3 \mu\text{s}$  のバイアスオフ時では、 $\text{SiH}_2$  ラジカルの寿命もバイアスオフの時間よりも短い。このため、パルスバイアスでは微粒子の成長が抑制されたと考えられる。DMS、HMDSO を用いたときも同様の原因により微粒子が抑制されると考えられる。

また RF 放電を周期的にオンオフする RF 変調における微粒子の抑制効果があることが知られている。RF 放電がオフのときに微粒子が成長領域から拡散し、その後の微粒子成長に寄与しないと報告している。しかし、RF 放電オフのときの微粒子の拡散時間は  $0.25 \text{ ms}$  と報告されており[8]、本研究で使用したパルスバイアスのバイアスオフの時間よりも長い。したがって、微粒子の拡散が本研究のパルスバイアスによる微粒子抑制効果の原因であるとするには現時点では定かではない。しかしパルスバイアスを用いたときの微粒子抑制効果にはまだ不明な点があるため、今後はバイアスオフのときの微粒子拡散を考えた詳細な研究が必要である。

パルスバイアスのデューティー比を変化させたときの膜表面の微粒子の様子を調べた。パルス電圧は  $-500 \text{ V}$ 、周波数は  $20 \text{ kHz}$  である。DC バイアス(デューティー比  $100 \%$ )のものに対して、デューティー比  $90\sim 5 \%$  ではミクロンサイズの微粒子の形成はみられなかった。特に、デューティー比  $90\%$  の場合は  $50 \mu\text{s}$  中  $45 \mu\text{s}$  バイアスが印加されており、 $5 \mu\text{s}$  バイアスが印加されていない。微粒子成長に主に関わる  $\text{SiH}_2$  ラジカルの寿命はおよそ  $2 \mu\text{s}$  である。 $\text{SiH}_4$  を用いた微粒子では、特に、数 nm サイズに成長するまで数十 ms を必要とする。したがって、バイアス

オンの時間は微粒子が形成されるまでの時間よりも非常に短く、バイアスオフの時間は微粒子形成に関わると考えられている  $\text{SiH}_2$  ラジカルの寿命よりも長いことが微粒子抑制の主な原因であると考えられる。また、パルス電圧を一定にし、周波数を変化させ同様の実験を行った。パルス条件を周波数  $5 \text{ kHz}$  ではデューティー比  $90\sim 5 \%$ 、周波数  $35 \text{ kHz}$  ではデューティー比  $80\sim 10 \%$ 、周波数  $50 \text{ kHz}$  ではデューティー比  $75\sim 15 \%$  で変化させた結果、同様に微粒子の形成が抑制されることがわかった。

パルスバイアスを用いて作製した薄膜の TEM 観察を行った。図 2 は MMS を用い、 $\text{CH}_4$  に対する流量比を  $15 \%$  とし、基板バイアスにパルスバイアスを用いて作製した薄膜の TEM 像である。数十 nm の微粒子が形成されていることが確認された。

希釈ガスの種類、圧力、基板温度によって微粒子のサイズや密度が大きく変化し、これらのパラメータを制御することによっても微粒子の生成を制御することが可能であることを示した。

希釈ガスとして Ar と  $\text{H}_2$  を用いたときの微粒子の様子を調べた。基板には DC バイアス  $-500 \text{ V}$  を印加した。Ar あるいは  $\text{H}_2$  の流量を  $22 \text{ sccm}$ 、Si 源ガスに MMS を用い、 $\text{CH}_4$  との流量比を  $30\%$  とした。その結果、 $\text{H}_2$  を用いると微粒子が減少することがわかった。Ar と  $\text{H}_2$  を用いたときの膜部の Si 組成の差はほとんどなかった。したがって、微粒子の形成に関わる Si が膜中には取り込まれていないと考えられる。Ar と  $\text{H}_2$  を用いたときの微粒子の密度変化を調べた結果、 $\text{H}_2$  を用いたときの方が微粒子の密度は大きく減少した。 $\text{H}_2$  を用いた場合、H や励起  $\text{H}_2$  の発生により微粒子を形成するために必要な  $\text{SiH}_2$  ラジカルがこれらと結合し、 $\text{SiH}_2$  ラジカルが減少したことが、微粒子抑制の主な原因であると考えられる。

成膜圧力依存性を調べるために、圧力を  $0.3\sim 1.2 \text{ Pa}$  まで変化させた。成膜圧力の増加に伴い、膜表面の微粒子の数が増加して、微粒子の粒径が減少することがわかった。これは、成膜圧力の増加に伴う電子の平均自由行程の減少および負帯電粒子の増加によるものと考えられる。成膜圧力の増加に伴い、プラズマ中の電子温度が減少する。このとき電子の運動エネルギーは小さく、微粒子に付着し微粒子を負に帯電させると考えられる。したがって、負に帯電した微粒子の数が増加し、微粒子間に斥力が作用し成長が抑制されたと考えられる。また成膜圧力の増加に伴う微粒子の数の増加は、圧力増加により気相中での核形成が促進されたためだと考えられる。また膜部の Si 組成を調べた結果、 $0.3 \text{ Pa}$  では  $43\%$  であり  $1.2 \text{ Pa}$  のときは  $23.3\%$  であった。したがって、成膜圧力の増加により、



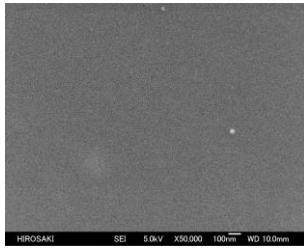


図3 MMSの間欠供給を用いて作製した薄膜のSEM像

膜中にSiが取り込まれにくくなっていることが明らかになった。

基板温度を室温から800℃まで変化させたとき、室温では微粒子が多数みられたが、基板温度の増加に伴い微粒子の形成が抑制され粒径が減少することがわかった。これは、成膜温度の増加によって、微粒子成長に寄与する中性粒子が熱泳動力により、成長領域から追い出され、微粒子成長に関わる中性粒子が減少したためであると考えられる。また基板温度の影響により形成された微粒子の核が分解され、それ以降の成長には寄与しなかった可能性が考えられる。また、基板温度を変化させたときの膜部のSi組成について調べた。その結果、基板温度を変化させてもSi組成はほとんど変化しないことがわかった。

MMSを間欠供給することで、Si微粒子の粒径および密度の制御を試みた。基板バイアスには直流バイアス(-500V)を用いた。間欠供給パラメータは、周波数0.5Hz、デューティ比2%とし、MMS流量比を0~2.27%まで変化させた。MMS間欠供給および連続供給共に、MMS流量比の増加に伴い微粒子の密度が増加した。また、間欠供給を用いることで微粒子の密度および粒径が減少した。連続供給を用いた膜では微粒子の最小径は約200nmであったが、間欠供給の場合では50nm未満であった。図3は、MMS流量比1.36sccmで間欠供給を行ったときの微粒子のSEM像である。次に、MMS流量比を2.27%に固定し、間欠供給の周波数を0.1Hzと0.2Hz、デューティ比を1%と2%と変化させた。いずれの条件においても微粒子の最小径は約30nm以下であった。デューティ比を小さくすることで膜表面の微粒子の密度が大幅に増加した。また、パルス周波数を減少させると膜表面の微粒子の密度が減少した。これはMMSの供給間隔が大きくなったことにより次の供給が起きる前にMMSが排気されることで微粒子の主成分である気相中のSi種が減少したことが考えられる。

DLC膜の光学バンドギャップ( $E_g$ )の評価を行った。DLC膜の構造変化による光学 $E_g$ の評価をおこなうため、MMSと $CH_4$ の流量比を変化させた。成膜は合成石英基板を用いて、成膜圧力0.3Pa、ガス総流量44sccm、基量比0~3%で行った。MMS流量比を増加させたとき

のDLC膜の屈折率は増加傾向を示した。この変化はDLC膜中にSiが添加されたことによってSiCやSi結晶の屈折率の値に近づいたと考えられる。SiCとSi結晶の屈折率はそれぞれ2.65、3.448であり、DLC膜の屈折率より値が大きい。MMS流量比による $T_{auc}$ プロットを行った結果、アモルファス半導体の光吸収に特有な、吸収端から低エネルギー側に裾をもつスペクトルになった。そこでプロット点の直線部に近似直線を引き、X軸との交点を光学 $E_g$ 値( $T_{auc}$ ギャップ)とした。MMS流量比およびSi組成比の増加にともない光学 $E_g$ は増加した。DLC膜の光学 $E_g$ は $sp^2$ 成分からなる $\pi$ バンドに依存すると考えられている。これを考慮すると、Si添加によってDLC膜中の $sp^2$ 環状炭素が減少したため光学 $E_g$ が増加したと考えられる。

DLC膜のMMS流量比に対するフォトルミネセンス(PL)評価をおこなった。成膜はSi基板を用いて、成膜圧力0.3Pa、Ar流量4sccm、ガス総流量44sccm、基板バイアス-500Vで行った。膜厚はすべて300nmとした。MMS流量比は0~3%まで変化させた。また、成膜圧力を変化させたときのPL評価を行った。成膜は、MMS流量比15.4%、Ar流量22sccm、ガス総流量44sccm、基板バイアス-500Vで行った。成膜圧力は0.3Pa~1.2Paまで変化させた。MMS流量比によるDLC膜のPLスペクトルの変化を調べた結果、全ての膜において広い波長領域での発光が確認できた。またMMS流量比1.75%のDLC膜のPLスペクトルは3.3eV近傍で発光強度が大きくなった。本研究においてPLピークエネルギーが大きな値を示した理由として、DLC膜内の局在した高いエネルギー準位に関係した発光が考えられる。また、3.3eV近傍での発光はDLC膜内でクラスター化したSiによる発光の可能性がある。成膜圧力を変化させたときのPLスペクトルは、0.3Paに比べ0.9Pa、1.2PaのPL発光強度が大きくなり、成膜圧力の増加にともないPLスペクトルのピーク波長は短波長側へシフトすることがわかった。すなわち、圧力増加に伴うSi微粒子のサイズの減少及び密度の増加が見られたこと、また膜の二対分布関数においてSi-Si結合の存在が確認されたことから、Siナノ粒子からの発光の可能性が考えられる。しかし、PL測定の結果は不明な点が多く、今後の詳細な研究が必要である。

半導体デバイスの作製のためには、電気特性を制御する必要がある。グラファイトおよびホウ素添加ターゲット(5、10%B)を用いたレーザーアブレーション法によりDLC膜へのドーピングによる効果を調べた。DLC膜および窒素添加DLC(N-DLC)膜、ホウ素添加DLC(B-DLC)膜を作製し、それぞれに対して電気的特性(比抵抗)を調べた。DLC膜にNを添加することで比抵抗は減少する傾向が

あった。特に、 $N_2$ を1 Pa 導入したN-DLC膜は0.15  $\Omega$ -cmと最も小さい比抵抗値を示した。しかし $N_2$ を2~4 Pa 導入することで、比抵抗が増加する傾向を示した。N-DLC膜がDLC膜よりも比抵抗が低くなる原因として、膜中のNがドナーとして作用した可能性がある。また別の原因として、膜構造の変化によって比抵抗が減少したことが考えられる。またBを添加することで比抵抗は減少した。B添加による比抵抗の減少は、膜構造の変化による効果よりもBが膜中でアクセプターとして作用した効果の方が大きい可能性を示した。

今後、独自の研究成果に基づく新規プロセス技術を開拓することで、無害な半導体材料を利用した環境にやさしい次世代光デバイスの創出を目指す。

#### 参考文献

- [1] R. J. Walters, G. I. Bourianoff, H. A. Atwater, Nature Mater. 4, 143, 2005.
- [2] L. Mangolini, E. Thimsen, U. Kortshagen, Nano Lett. 5, 655, 2005.
- [3] Y. Kanemitsu, H. Sato, S. Nihonyanagi, Y. Hirai, Phys. Status Solidi a 190, 755, 2002.
- [4] Y. Watanabe, M. Shiratani, K. Koga, Pure Appl. Chem. 74, 483, 2002.
- [5] F. Vivet, A. Bouchoule, L. Boufendi, J. Appl. Phys. 83, 7474, 1998.
- [6] L.-Y. Chen, F. C. Hong, Appl. Phys. Lett. 82, 7474, 2003.
- [7] H. Kageshima, K. Shiraishi, Surf. Sci. 380, pp.61-65, 1997.
- [8] M. Shiratani, S. Maeda, K. Koga, Y. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 287, 2000.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① H. Nakazawa, S. Okuno, S. Miura, R. Kamata, Hydrogen Effects on the Properties of Silicon/Nitrogen-Coincorporated Diamond-Like Carbon Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, 査読有, in press.
- ② H. Nakazawa, S. Miura, R. Kamata, S. Okuno, Y. Enta, M. Suemitsu, T. Abe, Characteristics of Silicon/Nitrogen-Coincorporated Diamond-Like Carbon films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.51, 2012, pp. 015603-1-015603-7.

- ③ H. Nakazawa, R. Osozawa, T. Okuzaki, N. Sato, M. Suemitsu, T. Abe, Effects of Hydrogen on the Properties of Si-Incorporated Diamond-Like Carbon Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, Diamond and Related Materials, 査読有, Vol.20, 485-491, 2011.
- ④ H. Nakazawa, T. Kinoshita, Y. Kaimori, Y. Asai, M. Suemitsu, T. Abe, K. Yasui, T. Endoh, T. Itoh, Y. Narita, Y. Enta, M. Mashita, Effects of Silicon Source Gas and Substrate Bias on the Film Properties of Si-Incorporated Diamond-Like Carbon by Radio-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.48, 2009, 116002-1-116002-8.

[学会発表] (計 36 件)

- ① H. Nakazawa, S. Miura, S. Okuno, R. Kamata, Hydrogen Effects of the Properties of Silicon, Nitrogen-Coincorporated Diamond-Like Carbon Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, 22th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 2011, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- ② H. Nakazawa, R. Osozawa, T. Okuzaki, N. Sato, M. Suemitsu, T. Abe, 21th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 2010, Budapest, Hungary.
- ③ 鎌田亮輔、中澤日出樹、三浦創史、阿部俊三、末光真希、パルスバイアスを用いたプラズマCVD法によるSi添加DLC膜特性のパルスパラメータ依存性、第71回応用物理学学術講演会、2010年、長崎大学。

#### 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