

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26790054

研究課題名(和文)アモルファス窒化炭素薄膜の光誘起体積変化

研究課題名(英文)Photo-induced volume change of amorphous carbon nitride thin films

研究代表者

青野 祐美 (Aono, Masami)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工・電気情報学群・准教授)

研究者番号：80531988

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：反応性スパッタ法で作製されたアモルファス窒化炭素薄に可視光を照射した際に、光が照射された部分のみ体積が変化する光誘起体積変形現象を発見し、その起源の解明と光駆動デバイス応用を目指した。分光測定の結果、光誘起体積変形の起源は、C=N結合に由来する熱を介さない直接的な光-力学的エネルギー変換であることが明らかとなった。また、ポリマーフィルムを基板として用いることで巨視的な変形が得られ、光のOn/Offに応じたポンピング挙動が確認できた。

研究成果の概要(英文)：Photoinduced volume change, which is a deformation induced by irradiation of visible light, is revealed in amorphous carbon nitride thin films prepared by reactive sputtering. The aim of this study is elucidation of the origin of the deformation. As a result of spectroscopic measurement, an existence of C=N bonding structure is the most important for the deformation. In addition, the deformation of amorphous carbon nitride films primarily induced by photon energy directly. Macroscopic deformation was observed in carbon nitride deposited on polymer films. Finally, we prototyped a light-driven pump with a diaphragm of amorphous carbon nitride film on quartz and polymer films. Pumping motion according to on/off of the visible light was observed.

研究分野：光機能材料

キーワード：窒化炭素 アモルファス 光 エネルギー変換 マイクロマシーン

1. 研究開始当初の背景

アモルファス窒化炭素 ($a\text{-CN}_x$) 薄膜は、理論的にダイヤモンドより硬いといわれる窒素と炭素の結晶 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の研究から生まれた、耐摩耗性に優れた無機炭素系コーティング材料である。窒素添加 DLC (ダイヤモンドライクカーボン) などとも呼ばれ、工具、ペットボトル、医療器具などへのコーティングに利用されている。さらに、作製方法によって窒素含有量 x や結合状態が大きく異なり、電気的には幅広い導電率を持つ材料として知られている。

申請者らは、 $a\text{-CN}_x$ 薄膜の物性評価の一つとして光電効果実験を行っていた際に、ある特定の条件で作製した $a\text{-CN}_x$ 薄膜が光照射中に基板から剥離することを発見した。これは光照射により試料が変形したことが原因であると考えた。そこで、基板の厚さを $500\ \mu\text{m}$ から $50\ \mu\text{m}$ に変更し、試料の一方を固定した片持ち梁の状態でも光を照射したところ、 $a\text{-CN}_x$ が収縮する方向に試料が変形することがわかった。また、光を切ると再び元の状態に戻ることから、この変形が光照射下でのみ起こる一時的な現象であることを発見した。

このような現象自体は、光誘起体積変形と呼ばれ、既に半導体材料ではアモルファスセレン薄膜などのカルコゲンや水素化アモルファスシリコン ($a\text{-Si:H}$) 薄膜でも知られていたが、カーボン系薄膜で見つかったのは我々の研究が初めてである。これらの半導体材料では、光照射の有無による可逆的な反応ではなく、光照射により生じた変形を元に戻すためにはアニールが必要である。

同じ炭素を骨格とする有機分子では、アゾベンゼン (C-N 結合を含む材料) のシス・トランス異性体による光誘起変形が知られているが、この場合、分子を一方向に並べることで変形方向を制御している。一方、 $a\text{-CN}_x$ 薄膜はアモルファスであるにもかかわらず、特定の方向に曲がるのが特異的な点である。

さらに、 $a\text{-CN}_x$ の光誘起体積変化は、光照射前後で結合状態や組成の変化がなく、光を切ると元の状態に戻るなどから、単純な熱膨張とは異なる機構であると推測された。

以上のことから、 $a\text{-CN}_x$ の光誘起体積変化は既存のどのメカニズムにも一致しないものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究の最も大きな目的は、 $a\text{-CN}_x$ の光誘起体積変化メカニズムの解明である。アモルファス窒化炭素 ($a\text{-CN}_x$) 薄膜は黒褐色をしており、光熱変換が起こるため、光誘起体積変化に熱膨張が全く含まれないとは言えない。そこで本研究では、光照射時に起こる体積収縮のメカニズムは、(1) 光→体積変化、(2) 光→熱→体積変化の2つを仮定し、最初に熱の影響を中心に調べた。

また、光照射により伸縮する特性を活かした光駆動デバイスを検討し、その試作を行うことを目的とした。 $a\text{-CN}_x$ 薄膜は、耐摩耗性に優れ、生体適合性を有する材料であることから、特に、生体内での細胞採取やドラッグデリバリー用マイクロマシン等の医療応用を念頭におき、デバイス開発につながる知見を得るための各種評価実験を行った。

3. 研究の方法

反応性高周波マグネトロンスパッタ法を用いて、 $a\text{-CN}_x$ 薄膜の作製を行った。原料には、グラファイトターゲット (純度 99.995%) と窒素ガス (純度 99.99995%) を使用した。

作製条件と光誘起体積変化の関係を調べるため、図1に示す測定系を構築した。この評価方法は光てこ法を応用したものである。基板には、幅 $2\ \text{mm}$ 、長さ 20 または $30\ \text{mm}$ 、厚さ $50\ \mu\text{m}$ のシリコン (Si) または合成石英 (SiO_2) の短冊形基板を使用した。光源には $150\ \text{W}$ のキセノンランプを使用した。光変形量の測定は、研究初期は方眼紙上のレーザースポットの移動距離を計測し、中期以降は、位置検出素子 (PSD) の電圧値から見積もった。得られた光照射時と暗状態の変位 δ_y の差を光変形量とした。基板が薄く、風の影響を受けやすいため、ごく初期の実験を除き、測定には専用のチャンバーを使用した。

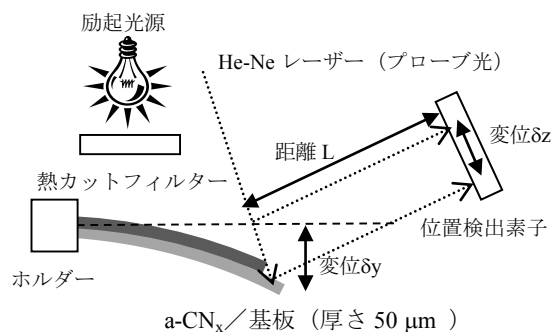


図1. 光誘起体積変化測定系

窒素含有量 x は、光電子分光法 (XPS) を用いて行った。また、化学結合状態の分析には、XPS のほか、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) およびラマン散乱分光法を用いた。欠陥密度は、電子スピン共鳴法 (ESR) を用いた。

4. 研究成果

(1). 熱の影響

$a\text{-CN}_x$ 薄膜は、可視光の広い波長範囲の光を吸収し、その大部分は熱に変わる。そこで、熱の寄与分を調べるため、光照射時の表面温度と光変形量との関係を調べた。図2は、赤外線カメラを用いて測定した光照射時の試料の表面温度と光変形量との関係を示す。基板には短冊形 SiO_2 を用いた。光変形量は表面温度が高くなるに従い、小さくなった。仮に $a\text{-CN}_x$ の光誘起体積変化が熱膨張であった場合、表

面温度の増加に従い、光変形量も増加するはずであるが、実験結果は逆の傾向を示した。

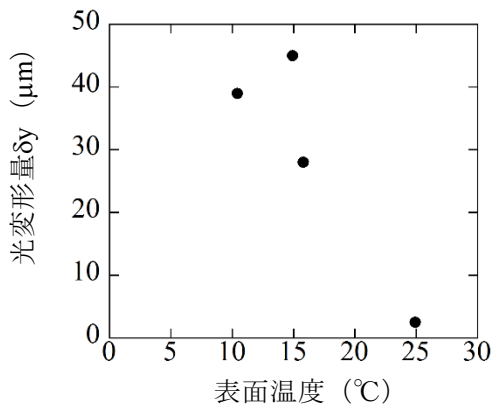


図2. 光照射時の表面温度と光変形量の関係

さらに熱の影響を調べるため、加熱しながら光変形量の測定を行った。その結果、外部加熱による温度上昇が大きいほど光変形量が小さくなった。

熱拡散係数の異なる Si と SiO₂ の 2 種類の基板を用いた場合、Si 基板の試料では光照射時に温度がほとんど上がらない (1 °C 未満) にもかかわらず、光変形量は SiO₂ 基板の試料と同程度となった。

以上の結果から、a-CN_x の光誘起体積変化は熱によるものではなく、光が直接引き起こす現象であると結論づけられた。

(2). 結合状態

次に、光誘起体積変形の原因の主要な部分を占めるとされる結合状態と光変形量の間関係を調べた。a-CN_x には、C-C、C=C、C-N、C=N、N=N、C≡N など、多くの結合状態が存在し、作製条件によりその存在比率が異なる。

図 3(a)は、XPS 測定の結果得られた N=C 結合と N-C 結合の比 ($I_{N=C}/I_{N-C}$) を示している。同程度の C=N 比率でも光変形量が大きく異なるなど、C=N 結合の体積変化に対する影響は明確ではない。図 3(b)は $I_{N=C}/I_{N-C}$ が同程度 ($x=0.61$) の試料のラマン散乱スペクトルの D ピークと G ピークの比 (I_D/I_G) に対する光変形量を示している。C=N が同程度の試料では、 I_D/I_G 比が大きくなるに従い、光に対する応答が小さくなっている。これらの結果から、光誘起体積変化は、単純に C=C、C=N 結合の量で決まるのではなく、C=C 結合が環状ネットワークを構成している場合は変形が抑制されるが、-C≡N で終端された C=C、C=N の鎖状結合は変形への寄与が大きいことが明らかとなった。

さらに光変形量最大となる吸収波長を調べた結果、2.7 eV で最大となることがわかった。この値は炭素と窒素がグラファイト状ネットワークを形成する g-C₃N₄ の光学バンドギャップの値と一致することから、C=N 結合に由来するものと考えられる。しかしながら、二重結合自体は、ねじれや伸縮がほとんどないこと

から、C=N 結合が作るエネルギー準位に遷移した電子が C-N、C-C 結合の結合角や結合長を変化させるものと考えられる。さらに、FT-IR の結果を踏まえると、C-N、C-C が短く終端されることで、変形時に動きやすくなり、より大きな変形量が得られるものと思われる。

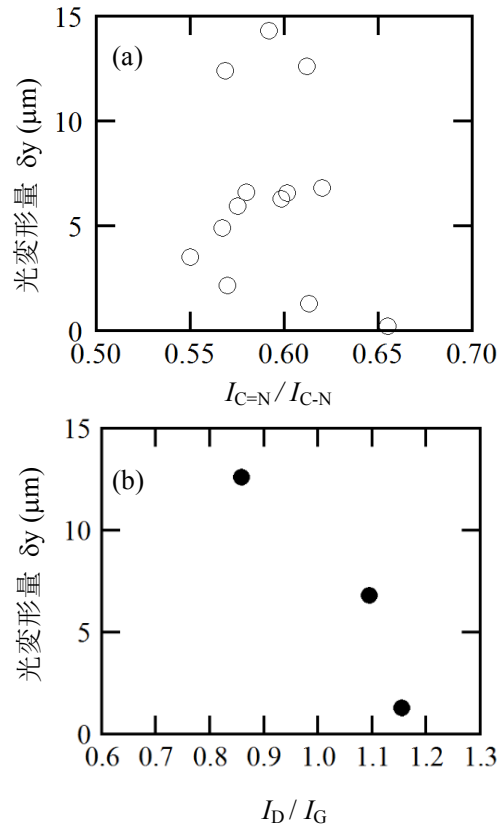


図3. 光変形量と結合状態との関係 ; (a) N1s 軌道の XPS スペクトルに占める C=N と C-N 結合ピークの強度比、(b) ラマン散乱スペクトルの D ピークと G ピークの強度比

(3). 安定性

図 4 は、光照射を繰り返し行った際の短冊形試料の変形挙動を示している。約 120 回の繰り返し測定を行ったが、試料の変形量は一定の値を示した。また、実験前後の ESR スペクトルに変化が見られなかった。12 時間を超

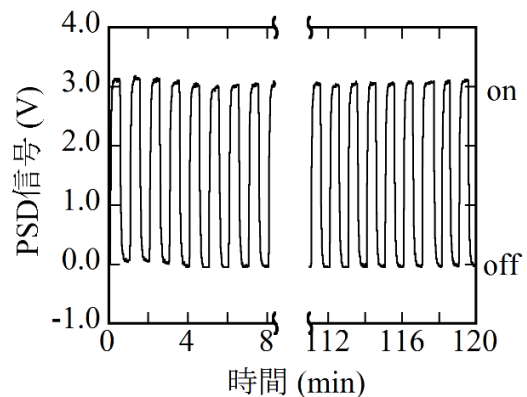


図4. 短冊形 SiO₂ 基板上に成膜した a-CN_x 薄膜の繰り返し応答特性

える長時間の連続光照射においても、ESR スペクトルはほとんど変化しなかった。以上の結果から、 $a\text{-Si:H}$ で見られるような、光照射による欠陥生成が原因の変形は、 $a\text{-CN}_x$ の場合、起きていないものと考えられる。

(4). デバイスの試作

$a\text{-CN}_x$ の光誘起体積変形の応用の一つとして、光駆動ポンプを試作し、その動作確認を行った。

図 5 は設計したマイクロ流路の模式図である。半導体レーザー（波長 375 nm、出力 20 mW）を励起光源とし、石英ガラス基板（厚さ 10 μm ）上に成膜した $a\text{-CN}_x$ の変位をレーザー変位計（プローブ光 He-Ne レーザー、波長 633 nm）を用いて測定した。

その結果、10 Hz 程度まで光の on/off に応じたポンピング挙動が見られた（図 6）。基板を石英ガラスと同程度の厚さのポリマーフィルム（ポリエチレンナフタレートフィルム、膜厚 12 μm ）にした場合、変形量は約 4 倍に増加した。

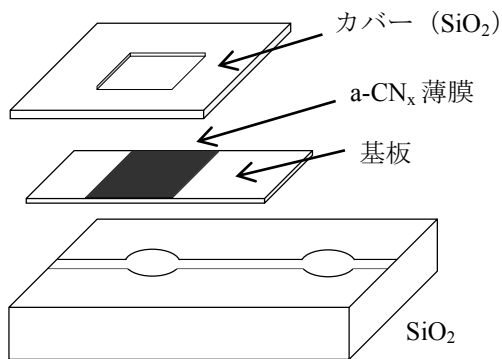


図 5. $a\text{-CN}_x$ をダイヤフラムとするマイクロ流路の模式図

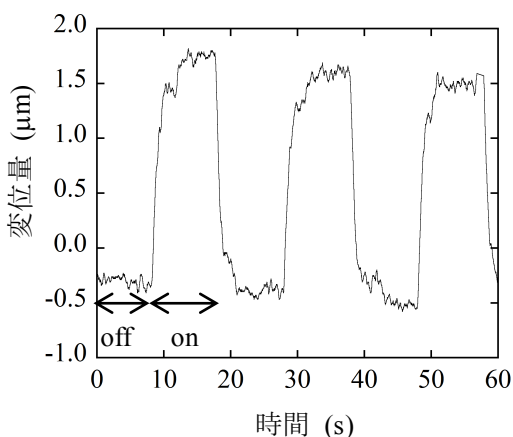


図 6. 周波数 0.05 Hz で波長 375 nm のレーザー光を断続照射した時の $a\text{-CN}_x$ ダイヤフラム中央部分の変位量

蒸留水、エタノール等の液体を用いた実験では、液体の継続的な押し出し動作は確認できなかった。これは流路の深さが浅く、流路

から漏れ出した液体が $a\text{-CN}_x$ 薄膜の剥離を引き起こしたためであると思われる。 $a\text{-CN}_x$ 光駆動ポンプ実現のためには、今後、流路の改良を行うとともに、 $a\text{-CN}_x$ と基板の付着力を向上させる必要がある。

光駆動ポンプの他に、本研究では、光駆動ピンセットとしての応用を検討し、光変位量が光量で調整可能であることを見出した。また、ナノサイズの繊維で作られた軽量かつ透明なセルロースナノペーパー上に $a\text{-CN}_x$ を作製した試料を用いて、光駆動モーターの原型となる回転運動、並進運動を試み、それぞれの運動が実現できることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① T. Harata, M. Aono, N. Kitazawa, Y. Watanabe, "Long-term irradiation effects of visible light on amorphous carbon nitride films", *Diamond and Related Materials*, Vol. 63, pp. 132-135 (2016) 査読有. 【10.1016/j.diamond.2015.09.011】
- ② M. Aono, T. Harata, N. Kitazawa, Y. Watanabe, "Response to visible light in amorphous carbon nitride films prepared by reactive sputtering", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 55, pp. 01AA03-1-5 (2016) 査読有. 【10.7567/JJAP.55.01AA03】
- ③ T. Harata, M. Aono, N. Kitazawa, Y. Watanabe, "Contribution of nitrogen to the photo-induced deformation in amorphous carbon nitride", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 55, pp. 01AA01-1-4 (2016) 査読有. 【10.7567/JJAP.55.01AA01】
- ④ T. Harata, M. Aono, N. Kitazawa, Y. Watanabe, "Photomechanical response of amorphous carbon nitride thin films on SiO_2 substrate", *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Vol. 13, pp. 352-356 (2015) 査読有. 【10.1380/ejsnt.2015.352】
- ⑤ T. Harata, M. Aono, N. Kitazawa, Y. Watanabe, "Correlation of photothermal conversion on the photo-induced deformation of amorphous carbon nitride films prepared by reactive sputtering", *Applied Physics Letters*, Vol. 105, pp. 051905-1-4 (2014) 査読有. 【10.1063/1.4892475】

[学会発表] (計 19 件)

- ① M. Aono, T. Harata, D. Orihara, H. Miyazaki, M. Nogi, "Deposition of amorphous carbon nitride films on flexible substrates by reactive sputtering", 9th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and

Nanomaterials, 中部大学 (愛知県春日井市) 2017年3月1-5日.

- ② 青野祐美, 原田人萌, 宮崎尚, 阿部洋, 石井信伍, 佐藤庸平, 寺内正己, “反応性スパッタ法で作製したアモルファス窒化炭素薄膜の化学結合状態と光エネルギー変換”, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市) 2016年9月13-16日.
- ③ 青野祐美, 浅井慎之介, 小田原啄, 原田人萌, 能木雅也, “セルロースナノペーパー上に堆積したアモルファス窒化炭素薄膜の光誘起変形”, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学 (東京都目黒区) 2016年3月19-22日.
- ④ M. Aono, T. Harata, N. Kitazawa, Y. Watanabe, “Visible-light-driven oscillation behavior of amorphous carbon nitride for microactuators”, 25th Annual Meeting of MRS-Japan, 横浜情報文化センター (神奈川県横浜市) 2015年12月8-10日.
- ⑤ T. Harata, M. Aono, N. Tamura, N. Kitazawa, Y. Watanabe, “Spectroscopic analysis of photo-induced deformation of amorphous carbon nitride films”, 6th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic materials and Applications, Leeds(UK), 27 July-1 August 2014.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青野 祐美 (AONO, Masami)
防衛大学校・電気情報学群・准教授
研究者番号: 80531988

(2) 研究協力者

原田 人萌 (HARATA, Tomo)
防衛大学校・大学院理工学研究科・学生

田村 尚之 (TAMURA, Naoyuki)
防衛大学校・大学院理工学研究科・学生

宮崎 尚 (MIYAZAKI, Hisashi)
防衛大学校・電気情報学群・助教
研究者番号: 30531991

岸村 浩明 (KISHIMURA, Hiroaki)
防衛大学校・電気情報学群・講師
研究者番号: 40535332

阿部 洋 (ABE, Hiroshi)
防衛大学校・電気情報学群・教授
研究者番号: 60535300