

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04688

研究課題名(和文) ケイ素および窒素の共添加による高機能ダイヤモンドライクカーボンの開発

研究課題名(英文) Development of silicon and nitrogen co-doped diamond-like carbon with high functionality

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数などの特徴を有していることから、ハードコーティング材料などとして応用が進められている。また、DLCを用いた太陽電池など半導体材料としての応用が注目されている。本研究では、シリコン(Si)および窒素(N)を添加したDLCを作製し、諸特性と構造・化学結合状態との相関関係を調べた。その結果、SiおよびN添加は、DLCの機械的特性・トライボロジー特性を向上させること、ならびにDLCに新しい機能を発現させるのに有効であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SiとNを添加したDLCはC原子とN原子の結合形態が3種類存在し、C、Si、N間の結合が多様であることから、化学結合状態を制御することでDLCの特性を幅広く変化させることができる。原子間結合制御によって、SiとNを添加したDLCの特性を向上させ、更には新たな機能を付与することで、高温環境下などの過酷な条件で用いられるコーティング材料や高機能電子材料などとして新たな応用展開が可能になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Diamond-like carbon (DLC) has a high mechanical hardness, high wear resistance, and low friction coefficient. Therefore, DLC films have industrial applications as protective hard coatings. In addition, DLC is of significant interest as a semiconductor material for solar cells. In this study, we have prepared silicon (Si) and nitrogen (N) doped DLC films and investigated correlations between the properties and the structure and chemical bonding. It was found that the addition of Si and N was very effective in improving the mechanical and tribological properties of the DLC films and developing their novel functions.

研究分野：薄膜工学、半導体工学

キーワード：カーボン材料 プラズマ化学気相成長法 電子・電気材料 コーティング材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は sp^3 結合と sp^2 結合からなる非晶質炭素であり、高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数などの特徴を有していることから、保護膜、固体潤滑膜などとして応用が進められている。優れた耐摩耗性と低い摩擦係数等を兼備する DLC だが、高温条件下において、従来の 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、摩擦特性の劣化、膜の剥離、破壊や分解が生じてしまう。研究代表者らは、シリコン(Si)と窒素(N)を共添加した DLC(Si-N-DLC)膜を開発し、従来 DLC 膜と比べて優れた機械的特性、摩擦摩耗特性および耐熱性を示すことを明らかにしてきた[]。Si-N-DLC の更なる諸特性の向上が期待できることから、Si と N の共添加による高機能化の理由を解明する意義は大きい。

一方、DLC は sp^3 結合と sp^2 結合の割合によってバンドギャップが変化することから、バンドギャップが異なる DLC を光吸収層に用いた高効率太陽電池の実現が期待されている。しかし DLC を半導体材料として利用するためには、DLC の電気伝導性制御の確立が必要である。特に n 型 DLC については難度が高く、十分な電気伝導特性を有する薄膜作製法の確立が急務となっている。

2. 研究の目的

本研究では、従来の DLC と比べて機械的特性、摩擦摩耗特性、熱的安定性、電気的特性が向上する Si および N を共添加した DLC(Si-N-DLC)の研究開発を行う。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-N-DLC 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。第一の目的は、Si-N-DLC の機械的特性、摩擦摩耗特性および熱的安定性の向上である。第二の目的は、電気伝導特性が制御された Si-N-DLC の開発である。諸特性が向上する作製条件、組成・化学結合状態・構造を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

ポストアニールが N 添加 DLC(N-DLC)および Si-N-DLC 膜の組成・化学結合状態・構造および諸特性に及ぼす影響を調べた。N-DLC および Si-N-DLC 膜の作製には、RF(13.56 MHz)プラズマ化学気相成長(CVD)装置を用い、基板には p 型 Si ウェハおよび合成石英プレートを用いた。原料ガスとして CH_4 、希釈ガスとして H_2 、Si 源にはモノメチルシラン(MMS; CH_3SiH_3)、N 源として N_2 を用いた。 N_2 流量比 $[N_2/(CH_4+N_2)]$ (N-DLC)、 $[N_2/(CH_4+N_2+MMS)]$ (Si-N-DLC)を 20%と固定した。基板バイアスには DC パルスバイアスを用いた。作製した試料のポストアニールは、真空容器内で基板温度を変化させて行った。また、真空容器内で試料のポストアニールを行い、フーリエ変換赤外分光(FTIR)のその場観察を行った。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。

プラズマ CVD 法における希釈ガスが Si-N-DLC 膜の組成・化学結合状態・構造および諸特性に及ぼす影響を調べた。原料ガスとして CH_4 、Si 源として MMS、N 源として N_2 、希釈ガスとして H_2 および Ar を用い、希釈ガス $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比を変化させた。ポストアニールは、真空容器内で基板温度を変化させて行った。

4. 研究成果

(1) 希釈ガスに H_2 を用いた N-DLC および Si-N-DLC を作製し、ポストアニールが組成・化学結合状態・構造および光学的・電氣的・機械的特性に及ぼす影響について調べた。電子線プローブ微小部分分析(EPMA)により N-DLC 膜の N 組成のアニール温度依存性を調べた。成膜後の N 組成は 4.81 at.%であった。N 組成は、アニール温度 235~347°C ではほとんど変化しなかったが、420°C 以上で減少する傾向がみられた。第一に、アニールによって $C\equiv N$ 結合を含む揮発性分子を形成し、気体となって脱離した可能性がある。しかし FTIR 測定の結果、 $C\equiv N$ 結合の吸収ピークが現れなかったため、この可能性は低いと考えられる。第二に、安定な窒素分子 N_2 として脱離した可能性が考えられる。

FTIR を用いて N-DLC 膜の化学結合状態のアニール温度依存性を調べた。C-H_n 伸縮振動領域において、アニール温度 235~270°C では吸収強度にほとんど変化がみられなかったが、アニール温度 347°C では 2900~2970 cm^{-1} 付近で吸収強度が増加した。これは、H 原子によってダングリングボンドが終端されたことを示唆している。一方、アニール温度 420°C~490°C で吸収強度が減少したが、これは N-DLC 膜から水素が脱離したことを示す。このとき 3035 cm^{-1} 付近で aromatic sp^2 -CH による吸収強度がわずかに増加したが、この結果はアニールによる sp^2 C のクラスタ化を示唆する。

X 線光電子分光(XPS)により N-DLC 膜の化学結合状態のアニール温度依存性を調べた。C1s スペクトルは、アニール温度 235~270°C ではほとんど変化しなかった。347°C では、 sp^2 C=C 結合成分は減少し、 sp^3 C-C/C-H 結合成分は増加した。この結果は、FTIR スペクトル中の C-H_n 結合の吸収強度が増加したと矛盾しない。対照的に 420~490°C では、 sp^2 C=C 結合成分は増加し、 sp^3 C-C/C-H 結合成分は減少した。この結果は、FTIR スペクトル中の C-H_n 結合の吸収強度が減少したこと、ならびに aromatic sp^2 -CH 結合の吸収強度が増加したと矛盾しない。

原子間力顕微鏡(AFM)を用いて N-DLC の表面観察を行い、二乗平均(RMS)粗さのアニール温

度依存性を調べた。RMS 粗さは、アニール温度 235 ~ 347°C ではほとんど変化しなかったが、420 ~ 490°C では増加した。490°C のときの AFM 像には高さ約 1 nm の多数の突起物が観察されたが、これは sp^2 C クラスタに対応していると考えられる。

紫外可視近赤外(UV-Vis-NIR)分光を用いて N-DLC 膜の光学特性のアニール温度依存性を調べた。吸収係数は、アニール温度 235°C ではわずかに減少したが、347 ~ 490°C では増加した。光学バンドギャップは、アニール温度 235°C でわずかに増加した。対照的に、アニール温度 420 ~ 490°C においては、光学バンドギャップは減少した。これは、FTIR および XPS 解析の結果から、水素脱離に伴う sp^2 C=C の増加とそのクラスタ化による π および π^* バンドテールの状態密度の増加に起因していると考えられる。

N-DLC 膜と Si-N-DLC 膜の内部応力および臨界荷重のアニール温度依存性を調べた。N-DLC と比較して、Si-N-DLC の内部応力は低く、臨界荷重は高かった。Si 添加により、膜中の sp^3 C-C 結合が結合エネルギーのより低い Si-C 結合に置換されることで応力が低減したと考えられる。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 で内部応力は減少し、スクラッチ試験によって得られた臨界荷重(付着力)は増加した。XPS 解析の結果から、 sp^2 C=C 結合成分が増加することによって、内部応力が減少したと考えられる。また臨界荷重の減少は、内部応力の減少と関連付けることができる。

N-DLC 膜と Si-N-DLC 膜のトライボロジー特性のアニール温度依存性を調べた。N-DLC と比較して、Si-N-DLC の摩擦係数は低かったが、比摩耗量は高くなった。アニール温度 347°C において N-DLC の摩擦係数および比摩耗量は減少した。FTIR 解析の結果から、 sp^3 -CH_n 結合の増加により凝着による摩擦・摩耗が抑制されたことが考えられる。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、摩擦係数および比摩耗量は増加した。アニールによる Si-N-DLC の摩擦係数および比摩耗量の増加量は、N-DLC と比較して十分小さかったことから、Si 添加により耐熱性が向上することが確かめられた。FTIR および XPS 解析の結果から、N-DLC の場合は C-H_n 結合が減少し sp^2 C=C 結合が増加したことで、摺動界面での凝着と凝着による摩耗が促進されたことが考えられる。

I-V 特性のアニール温度依存性を調べた。N-DLC/p 型 Si および Si-N-DLC/p 型 Si ヘテロ接合の電圧 \pm 1.5V における整流比は、それぞれ 347°C および 270°C で最も高い値が得られた。特に Si-N-DLC/p 型 Si ヘテロ接合の場合は、270°C でのアニールによって順方向電流が増加し逆方向電流が減少したことから、ドーピング効率が向上したことが示唆された。アニールを施すことで Si-N-DLC 膜からのフォトルミネセンス強度が増加したことから、バンドギャップ中の欠陥準位が減少した可能性が考えられる。しかし、これらの温度以上では両者共に整流比は減少した。以上の結果は、高ドーピング効率の n 型 DLC を実現する上で重要な知見である。

大気暴露による表面汚染の影響を排除するために、FTIR のその場測定を行うことで N-DLC 膜の化学結合状態のアニール温度依存性を調べた。C-H_n 伸縮振動領域において、アニール温度 261 ~ 299°C では吸収強度にほとんど変化がみられなかった。アニール温度 320°C では、2900 ~ 2970 cm^{-1} 付近で吸収強度が増加した。この結果は、H 原子によってダングリングボンドが終端されたことを示唆している。一方、アニール温度 368°C では吸収強度が減少し始め、475°C において吸収強度は大幅に減少した。このとき、 sp^3 -CH_n 吸収ピークだけでなく 3035 cm^{-1} 付近で aromatic sp^2 -CH 吸収ピークが観察された。aromatic sp^2 -CH 吸収ピークの存在は、 sp^2 C のクラスタ化を示唆する。以上のように、真空容器内で試料をアニール後乾燥空気中で FTIR 測定したときの結果と同様の結果が得られた。

(2) 適切な水素希釈量を調べるために希釈ガス流量比を変化させて、Si-N-DLC の膜特性に与える影響について調べた。 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴って成膜速度は増加した。 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比が少ない場合、膜表面の Ar スパッタエッチングが支配的になり、成膜速度が減少すると考えられる。

EPMA による組成分析の結果、 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴わずかに C 組成が減少し、N 組成および Si 組成は増加した。O 組成は 0.3 at.% 前後でありほぼ一定であった。原子状水素が C 原子と安定な C-H 結合を形成し、炭化水素として脱離した可能性が考えられる。

FTIR を用いた化学結合状態分析の結果、 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴い C-H_n、N-H_n、Si-H_n、Si-C、Si-N 伸縮振動の吸収強度が増加することがわかった。C-H_n 伸縮振動においては sp^3 C-H_n 結合、N-H_n 伸縮振動においては N-H₂ 結合、Si-H_n 伸縮振動においては Si-H₃ 結合が主に増加した。これらの結果は、水素終端によるダングリングボンドの減少を示唆している。また EPMA 測定の結果から、 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加と共に Si 組成と N 組成はわずかに増加しており、この結果は Si-C 結合および Si-N 結合の増加と傾向が一致する。

XPS による化学結合状態解析の結果、C1s スペクトルにおいて $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴い sp^2 C=C 結合成分が減少し、 sp^3 C-C/C-H 結合成分が増加することがわかった。この結果は、C-H_n 結合の増加を示した FTIR 分析の結果と一致する。また原子状水素による sp^2 C の選択エッチングの可能性が考えられる。N1s スペクトルにおいて、 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴い sp^3 C-N 結合成分は減少し Si-N 結合成分は増加した。また Si2p スペクトルにおいて、 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴い Si-C および Si-N 結合成分は増加した。これらの結果は、Si-C 結合および Si-N 結合の増加を示した FTIR 分析の結果と一致する。

UV-Vis-NIR 分光による光学特性の解析の結果、 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴い吸収係数は減

少することがわかった。光学バンドギャップは、1.88 から 2.06 eV まで増加した。XPS 解析の結果から、これは sp^2 C=C の減少による π および π^* バンドテールの状態密度の減少に起因していると考えられる。

内部応力は、 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴い減少した。内部応力が減少した理由として、Si 含有量の増加が考えられる。Si-DLC において、Si 含有量の増加と共に内部応力が減少することが知られている。また FTIR 分析の結果から、 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴う C-H_n 結合などの水素末端構造の増加によって、堅い 3 次元ネットワーク中の歪みが水素末端部において緩和されている可能性が考えられる。一方、 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴いスクラッチ試験で得られた臨界荷重(付着力)は増加した。臨界荷重の増加は内部応力の減少に起因していると考えられる。

往復動摩擦摩耗試験によってトライボロジー特性を調べた。 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴い摩擦係数および比摩耗量は減少した。FTIR 分析および XPS の C1s スペクトル解析の結果より、 $H_2/(H_2+Ar)$ 流量比の増加に伴い C-H 結合が増加することが示された。この結果は、水素末端によってダングリングボンドが減少したことを示唆する。すなわち、水素によってダングリングボンドが不動態化されることで滑り面での凝着が抑えられ、その結果摩擦力および凝着摩耗が減少したと考えられる。

$H_2/(H_2+Ar)$ 流量比 50% で Si-N-DLC 膜を作製し、347°C および 490°C でアニールを行ったときの化学結合状態および光学特性の変化について調べた。C-H_n 伸縮振動領域において、アニール温度 347°C では 2850-2930 cm^{-1} 付近の sp^3 -CH_n 結合の吸収強度が増加した。また 490°C においても sp^3 -CH_n 結合の吸収強度が増加し、347°C と比較してその増加量は大きかった。アニールによる C-H_n 結合の増加は、これまで報告されているこの温度付近における DLC や N-DLC 膜中からの水素脱離の結果とは対照的である。一方、Si-H_n 伸縮振動領域において、347°C では吸収強度にほとんど変化はみられなかったが、490°C では Si-H₂ および Si-H₃ 結合の吸収強度が減少した。Si-C と Si-N 伸縮振動領域において、347°C では吸収強度は増加した。また、490°C においても Si-C と Si-N 結合の吸収強度が増加し、347°C と比較してその変化量は大きかった。

UV-Vis-NIR 分光による光学特性の解析の結果、アニール温度 347°C および 490°C において吸収係数は増加することがわかった。光学バンドギャップはアニールによって減少したが、減少量は 347°C において 0.011 eV、490°C において 0.043 eV であり、アニール温度の増加に伴いわずかに増加した。これは、アニールによる膜中の sp^2 C の増加に起因していることが考えられる。しかし、光学バンドギャップの減少量はいずれも小さく、Si 添加によって熱的安定性が向上することがわかった。以上の結果は、高温環境下で DLC の利用が期待されている新たな応用分野への展開を加速する重要な知見である。

< 参考文献 >

- H. Nakazawa, K. Magara, T. Takami, H. Ogasawara, Y. Enta, Y. Suzuki, Thin Solid Films, 636, pp.177-182, 2017.
- H. Nakazawa, S. Okuno, K. Magara, K. Nakamura, S. Miura, Y. Enta, Jpn. J. Appl. Phys., 55, pp.125501-1-125501-9, 2016.
- H. Nakazawa, S. Miura, R. Kamata, S. Okuno, M. Suemitsu, T. Abe, Appl. Surf. Sci., 264, pp.625-632, 2013.
- H. Nakazawa, S. Okuno, S. Miura, R. Kamata, Jpn. J. Appl. Phys., 51, pp.075801-1-075801-7, 2012.
- H. Nakazawa, S. Miura, R. Kamata, S. Okuno, Y. Enta, M. Suemitsu, T. Abe, Jpn. J. Appl. Phys., 51, pp.015603-1-015603-7, 2012.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 中澤 日出樹
2. 発表標題 プラズマ化学気相成長法によるケイ素および窒素を添加したダイヤモンドライクカーボン薄膜の特性評価
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会（2020）（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長内 公哉、中村 和樹、郡山 春人、小林 康之、遠田 義晴、鈴木 裕史、中澤 日出樹
2. 発表標題 窒素添加ダイヤモンドライクカーボン膜特性へのポストアニール効果
3. 学会等名 2020年 日本表面真空学会 学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長内 公哉、室野 優太、佐藤 聖能、小林 康之、遠田 義晴、鈴木 裕史、中澤 日出樹
2. 発表標題 ポストアニールが窒素添加水素化DLC膜の機械的・光学的・電気的特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第34回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Osanai, Y. Sasaki, Y. Ohtani, Y. Murono, M. Sato, Y. Kobayashi, Y. Enta, Y. Suzuki, H. Nakazawa
2. 発表標題 Influence of Hydrogen Gas Flow Ratio on the Properties of Silicon and Nitrogen Doped Diamond-Like Carbon Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
3. 学会等名 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長内 公哉、中村 和樹、郡山 春人、小林 康之、遠田 義晴、鈴木 裕史、末光 眞希、中澤 日出樹
2. 発表標題 窒素を添加したDLC膜特性へのアニール効果
3. 学会等名 電子情報通信学会電子部品・材料研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長内 公哉、中村 和樹、郡山 春人、小林 康之、遠田 義晴、鈴木 裕史、中澤 日出樹
2. 発表標題 窒素添加DLC膜特性へのアニール効果
3. 学会等名 日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長内 公哉、中村 和樹、郡山 春人、小林 康之、遠田 義晴、鈴木 裕史、末光 眞希、中澤 日出樹
2. 発表標題 ポストアニールが窒素添加DLC膜特性に及ぼす効果
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Nakazawa, K. Nakamura, H. Osanai, H. Koriyama, Y. Kobayashi, Y. Enta, Y. Suzuki, M. Suemitsu
2. 発表標題 Annealing Effects on the Properties of Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films Doped with Silicon and Nitrogen
3. 学会等名 14th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2020/2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 和樹、大橋 遼、横山 大、田島 圭一郎、遠藤 則史、末光 眞希、遠田 義晴、小林 康之、鈴木 裕史、中澤 日出樹
2. 発表標題 Si添加DLC薄膜への窒素添加の効果
3. 学会等名 電子情報通信学会電子部品・材料研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中澤 日出樹、中村 和樹、長内 公哉、郡山 春人、小林 康之、遠田 義晴、鈴木 裕史、末光 眞希
2. 発表標題 ケイ素及び窒素を添加したDLC薄膜の熱的安定性
3. 学会等名 電子情報通信学会電子部品・材料研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中澤 日出樹、中村 和樹、長内 公哉、小林 康之、遠田 義晴、鈴木 裕史、末光 眞希
2. 発表標題 ケイ素及び窒素を添加したDLC膜特性へのアニール効果
3. 学会等名 第32回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中澤日出樹
2. 発表標題 炭素系薄膜の作製と評価
3. 学会等名 電子情報通信学会電子部品・材料研究会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

弘前大学 研究者総覧
http://hue2.jm.hirosaki-u.ac.jp/html/596_ja.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------