19a-PB1-3

^{13}C, ^{1}H 固体 NMR を用いた N-doped DLC 薄膜の構造解析

Characterization of N-doped DLC Thin Films using Solid-State ^{13}C and ^{1}H NMR

電通大 [1], 電通大国際交流センター [2]

○ 村田 悠馬 [1], Cheow-keong Choo[2], 小野 洋 [1], 桑原 大介 [1], 田中 勝己 [1]

Graduate School of Informatics and Engineering, Univ. of Electro-Comunications[1],
Center for International Programs and Exchange, Univ. of Electro-Comunications[2]

○Y.Murata[1], C-K Choo[2], H.Ono[1], K.Daisuke[1], K.Tanaka[1]

E-mail: murata@tanaka.ee.uec.ac.jp

1　序論

DLC(Diamond-like carbon) は sp^3 結合炭素、sp^2 結合炭素, 水素が混在したアモルファス硬化炭素薄膜である。我々の研究室では炭化水素の熱分解を利用した **安全・安価・簡便な 独自の作製方法”大気圧熱分解法”** [1] を発展させてきた。現在はこの方法で作製した DLC をコーティング材だけでなく半導体としての応用展開を目指している。2013 年度秋季応用物理学会 [2] では、この方法で作製した DLC に半導体としての機能をもたせるため、NH_3 ガスを用いた N 添加を行い、半導体としての機能付加に期待できる結果を報告した。さらに半導体としての応用展開をするためには、DLC の局所・電子構造を知ることは必要不可欠である。DLC において、その半導体的な特性は C の sp^3/sp^2 結合比, 水素量、C-H の結合状態によって決まるが、XPS 法やラマン分光法などではそれらの情報を正確に定量評価することが難しい。

従って、本研究では、それらの情報を高い精度で定量・定性評価可能な固体 NMR(Solid-state Nuclear Magnetic Resonance) を用いて、N-doped DLC 薄膜の局所・電子構造を解明することを目的とする。

[1] 特許第 5002803 号 (飯島, チュウ, 田中)

[2] 村田悠馬, 小野, チュウ, 永井, 田中, 2013 年度応用物理学会, 秋季学術講演会, 18p-D1-14

2　実験方法

管状電気炉内で、CH_4+Ar(1:9) 混合ガス、NH_3 ガスを大気圧下で熱分解させ、Al_2O_3 基板上に堆積させた。堆積した膜を剥離させ、粉末状にした。固体専用超伝導フーリエ変換 NMR(300MHz), ラマン分光法, XPS 法, UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) を用いて評価を行った。

3　実験結果

固体 NMR による ^{1}H Single-Pulse 測定ではメチル基由来に起因する約 0-1 ppm 付近と約 4 ppm 付近に共鳴線が観測された。^{13}C Hahn-echo CP-MAS の結果を Fig.1 に示す。^{13}C CP-MAS では、DLC に関する固体 NMR による研究で報告 [3] されているように、C-sp^2, C-sp^3 に起因する領域のスペクトルを観測した。また、sp^3 領域では二本の共鳴線 (約 36 ppm, 78ppm) が観測された。固体 NMR の結果から、ラマン分光法、XPS 法、UPS の分析結果を評価した。

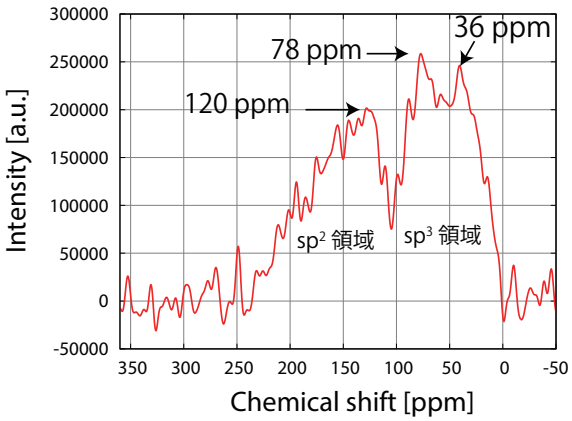

Fig.1. ^{13}C CP-MAS Spectrum of N-doped DLC
contact time = 1 ms, NS = 28000, ν_r = 10 kHz

4　結論

固体 NMR を用いた N-doped DLC 薄膜の構造評価から、ラマン分光法、XPS 法、UPS の構造評価では十分に解明できなかった水素, sp^3 炭素, sp^2 炭素に関する情報を得ることができた。加えて、今後の半導体としての応用展開に構造という観点から新しい知見を与えることができた。今後は、^{14}N,^{15}N 固体 NMR を用いて N についても解明していく必要がある。

Reference

[3] S. Kaplan et al. Appl. Phys. Lett.47, 750 (1985)

© 2014 年　応用物理学会