

ポストアニールが窒素添加 DLC 膜特性に及ぼす効果

Post-Annealing Effects on the Properties of Nitrogen-Doped DLC Films

弘前大院理工¹, 東北大通研² ○長内 公哉^{1,*}, 中村 和樹¹, 郡山 春人¹, 小林 康之¹,
遠田 義晴¹, 鈴木 裕史¹, 末光 眞希², 中澤 日出樹¹

Hirosaki Univ.¹, Tohoku Univ.² ○Hiroya Osanai¹, Kazuki Nakamura¹, Haruto Koriyama¹,
Yasuyuki Kobayashi¹, Yoshiharu Enta¹, Yushi Suzuki¹, Maki. Suemitsu², Hideki Nakazawa¹

*E-mail: h19ms504@hirosaki-u.ac.jp

1. はじめに

プラズマ CVD 法などによる水素を含む DLC は高温下では安定した膜特性を得られないことが問題である。温度の増加に伴い DLC 膜内部では、水素脱離、ダングリングボンドの形成、 sp^2 結合への変化及びクラスター化といった構造変化が起こる。DLC 膜構造のグラファイト化に伴い、硬度の低下、光学バンドギャップの減少、電気抵抗率の減少、結合水素量の減少などが生じる[1-3]。熱的安定性の向上のために、これまで他元素添加が試みられてきた。例えば、N 添加は熱的安定性の向上に加えて、内部応力・電気抵抗率・スピン密度の減少などが報告されている[4-6]。しかしながら、N 原子の結合状態の多様さ(sp^1 , sp^2 , sp^3)のために、N 添加の詳細なメカニズムは完全には解明されていない[7]。本研究では、ポストアニールが水素化 N 添加 DLC(N-DLC)膜の機械的・光学的・電気的特性に与える効果について調べた。

2. 実験方法

DLC 膜の作製は RF(13.56 MHz)プラズマ CVD 法により行った。基板には 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 、N 源として N_2 を用いた。ガス総流量 44 sccm、 H_2 流量 22 sccm、 N_2 流量比 $[N_2/(CH_4+N_2)]$ 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、電圧-500 V、デューティ比 25 %、パルス周波数 20 kHz とした。真空中アニールは、基板温度を 235、270、347、420、490°C と変化させて 15 分間行った。アニール中の真空容器内の圧力は 4.0×10^{-4} Pa 以下であった。

3. 実験結果と考察

EPMA による組成分析の結果、 N_2 流量比 20 % において DLC 膜中の N 組成は 4.8 at. % であった。

図 1 は、各温度についてアニール前の光学バンドギャップ値($E_{g(as-dep.)}$)とアニール後の光学バンドギャップ値($E_{g(annealed)}$)間の差(ΔE_g)をプロットしたものである。アニール前の N-DLC 膜の光学バンドギャップは 1.294 eV であった。235~270°C アニールでは、バンドギャップがわずかに増加した。これはバンドギャップ中の欠陥準位密度の減少を示唆する。一方、420~490°C では光学バンドギャップは減少し、490°C アニール後の減少量は

約 0.211 eV と比較的大きかった。ラマン分光および XPS 測定の結果、バンドギャップの減少は $sp^2C=C$ の増加および sp^2C のクラスター化に起因していることが示唆された。

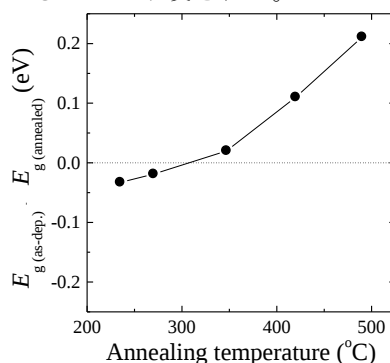


Fig. 1. Changes in the optical bandgap of N-DLC films before and after annealing.

内部応力は 420°C 以上のアニールにより減少した。この結果は、 $sp^2C=C$ の増加および sp^2C のクラスター化に起因していると考えられる。スクラッチ試験によって得られた臨界荷重は、420°C 以上のアニールにより増加したが、この結果は内部応力の減少と関連付けられる。摩擦係数は、270~347°C アニールするとき減少傾向を示したが、420°C 以上のアニールでは増加した。N-DLC/p 型 Si ヘテロ接合の I - V 特性から、347°C アニールのときの整流比は、as-dep.および他のアニール温度に比べて大きくなることがわかった。

4. まとめ

235~270°C のポストアニールによって N-DLC 膜の光学バンドギャップはわずかに増加した。420°C 以上のアニールでは光学バンドギャップおよび内部応力は減少し、臨界荷重は増加することがわかった。摩擦係数は、270~347°C アニールするとき as-dep.と比べて小さくなる傾向を示した。N-DLC/p 型 Si ヘテロ接合の整流比は、347°C アニールのとき最大となった。

参考文献

- [1] B. Dischler *et al.*, Solid State Commun. 48 (1983) 105.
- [2] S. Nakao *et al.*, Diamond Relat. Mater. 77 (2017) 122.
- [3] M.J. Son *et al.*, Surf. Coat. Technol. 329 (2017) 77.
- [4] H.L. Bai *et al.*, Thin Solid Films 353 (1999) 157.
- [5] S.R.P. Silva *et al.*, J. Appl. Phys. 81 (1997) 2626.
- [6] J. Schwan *et al.*, J. Appl. Phys. 84 (1998) 2071.
- [7] S. Kumar *et al.*, Vacuum 84 (2010) 882.