

## 液相合成法によるダイヤモンド様炭素膜の作製

## Deposition of diamond-like carbon film by chemical solution process

橋本 雄一\*

Yuichi Hashimoto

## Summary

Diamond-like carbon (DLC) films were deposited by the chemical solution process using negative bias on three substrates (cobalt, silicon, Indium Tin Oxide (ITO)). In the cobalt and ITO substrates, a solution of methanol at 60 degrees was employed as the electrolyte. In the silicon substrate, the electrolyte consisted of methanol and methanol-ammonia solutions at 60 degrees. From the results of Raman spectra and X-ray photoelectron spectroscopy, it was confirmed that: (I) the film on cobalt substrate was amorphous containing small amounts of diamond component, (II) the film on silicon substrate was composed of DLC structure and nitrogen atoms were doped in the film, (III) the Raman spectrum of film on ITO substrate showed lines at  $1130\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$ , inherent those of polyacetylene component.

**キーワード** : 液相合成, 炭素, ダイヤモンドライクカーボン, メタノール

**Keywords** : solution growth, carbon, diamond-like carbon, methanol

## 1. はじめに

近年、ダイヤモンドとグラファイトの骨格構造を有するダイヤモンド様炭素膜 (DLC : Diamond-Like Carbon) 膜は、高硬度・低摩擦係数・高耐摩耗性・高生体親和性・高ガスバリア性などの性質を持つため、工具や PET ボトルの内壁膜、自動車部品のほか、シリコンに替る新しい半導体用基板や電子放出材料として注目されている<sup>1)</sup>。

従来、DLC 膜の作製には、主に気相法が用いられており、例えば熱フィラメント化学気相蒸着 (CVD) 法、高周波プラズマ CVD 法、マイクロ波プラズマ CVD 法などの低圧気相法が盛んに研究されている<sup>2~5)</sup>。これらの製膜法では、真空装置や高周波電源、原料として高純度のメタン等の高圧ガスを用いるため高額な設備が必要である。また真空に要する時間や手間、膜を成長

させる基板温度 (数百℃) の制御などプロセスが複雑であると共に高コストである。

本研究では、これまで殆ど検討がなされていない新たな DLC 製膜法の試みとして、液相合成法 (電気分解法)<sup>6~8)</sup>により、メタノール (MeOH)、メタノール溶液中にアンモニア (NH<sub>3</sub>) を添加した溶媒 (MeOH- NH<sub>3</sub>) を用いて DLC 膜の作製実験を行った。アンモニアを添加する目的は、溶媒の導電率を向上させて製膜における印加電圧の低減及び膜への窒素ドーピングを行うためである。本研究は、得られた薄膜の膜物性と構造分析を評価した結果について報告するものである。

## 2. 実験方法

図 1 に DLC 作製のための装置図を示す。実験に用いた溶媒は、①MeOH 溶液、②アンモニアガスを 3 リッ

\* 大同大学 工学部 電気電子工学科

トル/分の流量で 3 分間バブリングした MeOH 溶液 (MeOH-NH<sub>3</sub>) の 2 種類である。また、陽極として炭素板を、陰極は Co (コバルト) 基板、Si (シリコン) 基板、ITO (Indium Tin Oxide) 基板の 3 種類を用意した。

Co 基板は、表面をバフ研磨した後、10%水酸化ナトリウム溶液中で洗浄したものを用いた。Si 基板は、5%フッ酸水溶液中に 10 分間浸漬し、酸化膜を除去したものを用いた。ITO 基板は、エタノール溶液中で 30 分間超音波洗浄し、ウォーターマークが残らないよう、ドライヤーで乾燥させた。

その後、上記各電極を溶媒中に電極間距離 2mm で固定し、溶媒温度 60℃、電流密度 0.29~4 mA/cm<sup>2</sup>、製膜時間 8 時間で各基板上に薄膜を堆積させた。

得られた薄膜の膜物性 (仕事関数) は接触電違法 (FAC-1, 理研計器) を用いて測定し、表面形状は原子間力顕微鏡 (AFM ; SPI-3800, SII ナノテクノロジー) により観察した。また、膜の構造分析をラマン分光法 (NRS-1000, 日本分光) と XPS (ESCA 5400MC, Physical Electronics) により評価した。

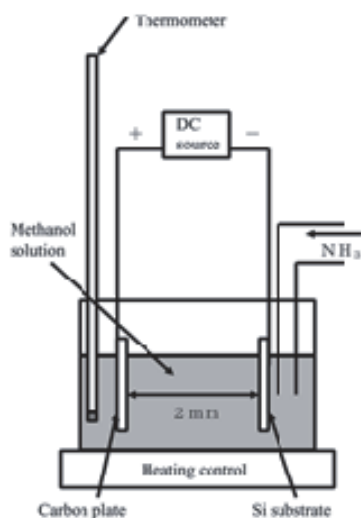


Fig.1. Schematic diagram of deposition system

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 Co 基板上への DLC 薄膜作製

図 2 は、MeOH 溶媒中で Co 基板上に電流密度 4 mA/cm<sup>2</sup>、溶媒温度 60℃で 8 時間製膜した薄膜のラマンスペクトルである。蛍光成分に伴う信号が多く含まれるが、1600 cm<sup>-1</sup> 近傍に非晶質炭素に由来するブロードなピークと 1400 cm<sup>-1</sup> 近傍にダイヤモンド構造に由来するブロードなピークが観測された。得られたスペクトルは、Novikov 等<sup>8)</sup>が Co 基板上に液体アンモニアとアセチレンガスを用いて作製した膜を評価したラマンスペクトルに非常に類似しており、MeOH 溶媒を用いた

作製法においても DLC 膜の作製が可能であることを示唆している。

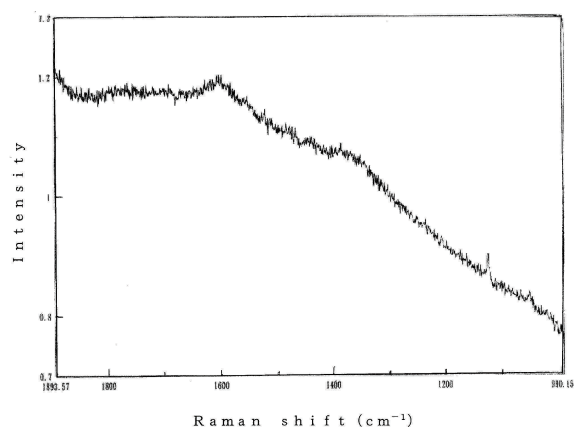


Fig.2. Raman spectrum of film on Co substrate

#### 3.2 Si 基板上への DLC 薄膜作製

図 3 は、MeOH 溶液及び MeOH-NH<sub>3</sub> 溶媒で炭素板と n-Si 基板間に 4 mA/cm<sup>2</sup> の定電流を流し、薄膜を作製した際の時間-電圧特性である。NH<sub>3</sub> を添加した場合、MeOH 溶液単独に比べて、一定電流を流す場合に必要な印加電圧値は、製膜開始直後で約 200 V、8 時間後で 800 V 低下した。NH<sub>3</sub> は、MeOH 溶液中で NH<sub>4</sub><sup>+</sup> や NH<sub>2</sub><sup>-</sup> 等のイオンになりやすいため、溶媒の導電性が向上するものと考えられる。

MeOH 溶媒中で製膜した薄膜の膜厚と体積抵抗率は、それぞれ約 2μm と約 10<sup>14</sup> Ωcm であった。一方、MeOH- NH<sub>3</sub> 溶媒中で作製した薄膜の膜厚と抵抗率は、それぞれ約 800nm、約 10<sup>8</sup> Ωcm と異なった値を示した。

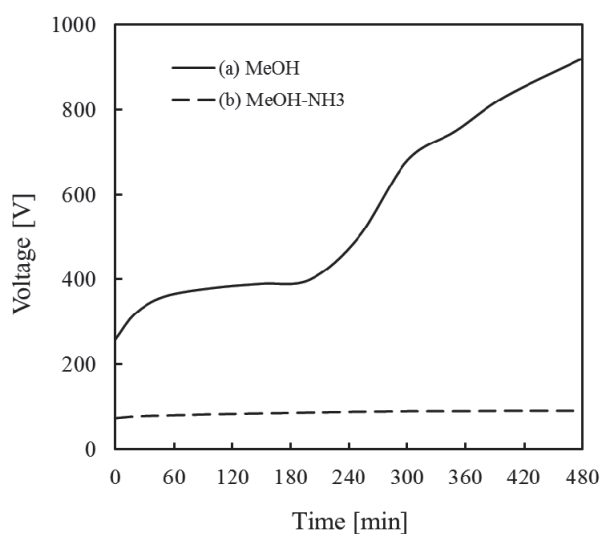


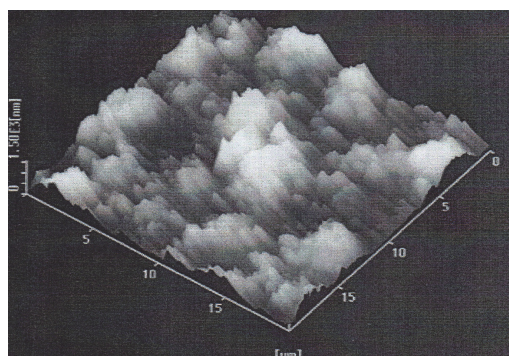
Fig.3. Voltage-time characteristic of films deposited for 8 h at 4 mA/cm<sup>2</sup> in (a) methanol and (b) methanol-ammonia solutions

Table 1. Work function values of DLC films

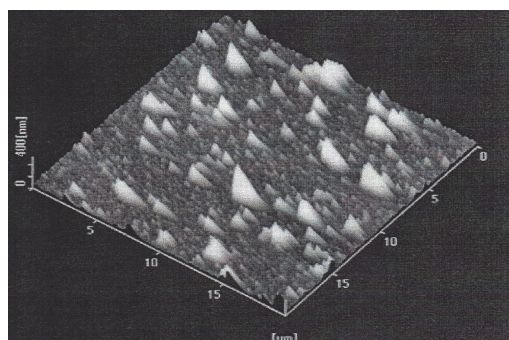
	Work function [eV]	
Solution	MeOH	MeOH-NH <sub>3</sub>
DLC film	5.02	4.68

表 1 は、製膜後の薄膜の仕事関数値の結果である。MeOH-NH<sub>3</sub> 溶媒中で作製した薄膜の仕事関数値は、MeOH 溶媒中で作製した膜に比べて、約 0.4eV 低下した。一般に、窒素原子が混入している膜は n 型半導体特性を示すという報告<sup>4,5)</sup>があることから、抵抗値及び仕事関数値が低下した原因として、窒素原子が薄膜中に混入しているものと推測される。

図 4 は、異なる溶媒中で作製した薄膜の AFM 像である。MeOH 溶媒中で作製した薄膜の平均面粗さ (Rz) は約 780 nm で、最大約 1 $\mu$ m の凹凸が認められた (図 4(a))。一方、MeOH-NH<sub>3</sub> 溶媒中で作製した薄膜の平均面粗さ (Rz) は約 300 nm であり、MeOH 溶媒の膜に比べて凹凸は小さくなった (図 4(b))。NH<sub>3</sub> を添加した系では、図 3 のように未添加の場合に比べて、溶媒の導電性が約 3~5 倍向上するため、膜成長時における基板への電界強度が小さくなることが予想される。従って、上記の膜形状の違いは、Si 基板表面上で成長する炭素化合物の運動エネルギーの大きさが膜成長に影響を及ぼしていることが一因であると考えられる。



(a) Methanol solution

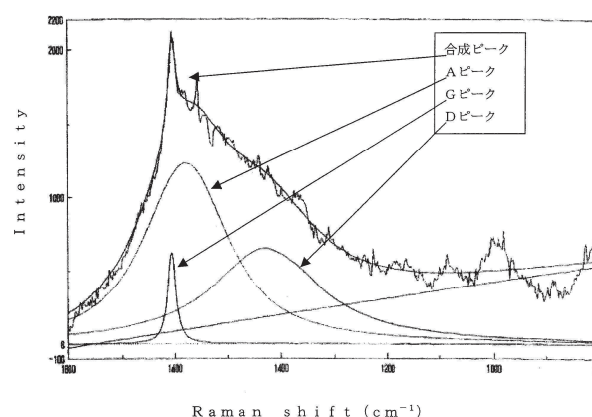


(b) Methanol-ammonia solution

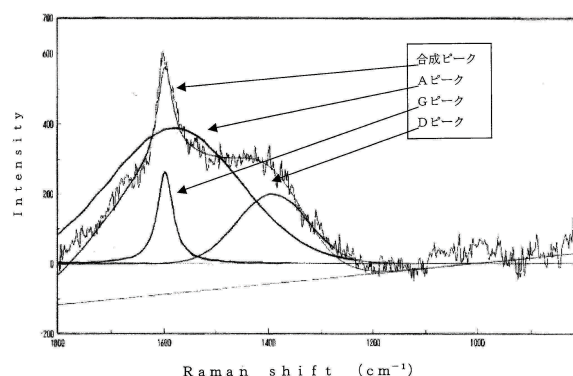
Fig.4. AFM images of films deposited in (a) methanol and (b) methanol-ammonia solutions

図 5 に、異なる溶媒中で作製した薄膜のラマンスペクトルを示す。2つの薄膜共に、1400 cm<sup>-1</sup> 近傍にダイヤモンド構造に起因する D ピーク、1580 cm<sup>-1</sup> 近傍に非晶質炭素構造に起因するブロードな A ピーク、1600 cm<sup>-1</sup> 近傍に結晶性の高いグラファイト構造に起因するシャープな G ピークが観測された<sup>4,7,9,10)</sup>。これらのピークの発現は、MeOH 及び MeOH-NH<sub>3</sub> 溶媒中で作製した薄膜が DLC 構造を有した膜であることを示唆している。次に 3 つのピークを分離し、各ピークの面積比を解析した結果、MeOH 溶媒ではダイヤモンド構造と非晶質炭素構造が約 1 : 1 の膜が、MeOH-NH<sub>3</sub> 溶媒では殆どが非晶質炭素構造で形成されている膜であることが明らかとなった。

表 2 は、これらの薄膜の XPS 元素分析の結果である。MeOH-NH<sub>3</sub> 溶媒中で作製した薄膜は、MeOH 溶媒の薄膜に比べて、窒素の含有量が約 5 倍増加しており、前述した体積抵抗率及び仕事関数値の低下を裏付ける結果となった。



(a) Methanol solution



(b) Methanol-ammonia solution

Fig.5. Raman spectra of films deposited for 8 h at 4 mA/cm<sup>2</sup> in (a) methanol and (b) methanol-ammonia solutions



Table 2. Atomic concentrations of films deposited for 8 h at 4 mA/cm<sup>2</sup> in (a) methanol and (b) methanol-ammonia solutions

elements	solutions	C	N	O	others
atom%	MeOH	27	2	55	16
	MeOH-NH <sub>3</sub>	34	11	40	15

### 3.3 ITO 基板上への DLC 薄膜作製

実験には、ガラス基板上にスパッタ法により膜厚約 100 nm の ITO 膜を設けた基板を用いた。また、液相合成中の膜形成に及ぼす基板表面の影響を調べるために、ITO 膜に -50 V の電圧を印加しながら、オゾナイザーで 1 分間オゾン処理を施した基板も併せて用意した。図 6 は、60℃ の MeOH 溶媒中において、定電流 0.29 mA/cm<sup>2</sup>、製膜時間 60 分の条件下で ITO 基板上に作製した薄膜のラマンスペクトルである。製膜中、印加電圧値は、約 100 V の一定値を示し、電圧の時間変動は認められなかった。

図 6 より、未処理 ITO では、1130 cm<sup>-1</sup>, 1180 cm<sup>-1</sup>, 1220 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup>, 1330 cm<sup>-1</sup>, 1460 cm<sup>-1</sup>, 1580 cm<sup>-1</sup> など多数のピークが観測された。1130 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup>, 1460 cm<sup>-1</sup> のピークは、ポリアセチレン (PA) 由来のピーク<sup>11)</sup>に類似しており、PA と DLC (1330 cm<sup>-1</sup>, 1580 cm<sup>-1</sup>) が混在する膜であるものと推測される。一方、オゾン (O<sub>3</sub>) 処理 ITO は、1400 cm<sup>-1</sup> 近傍にダイヤモンド構造に由来するブロードなピークと 1580 cm<sup>-1</sup> 近傍に非晶質炭素に由来するブロードなピークが観測され、典型的な DLC 構造を有した膜であると考えられる。

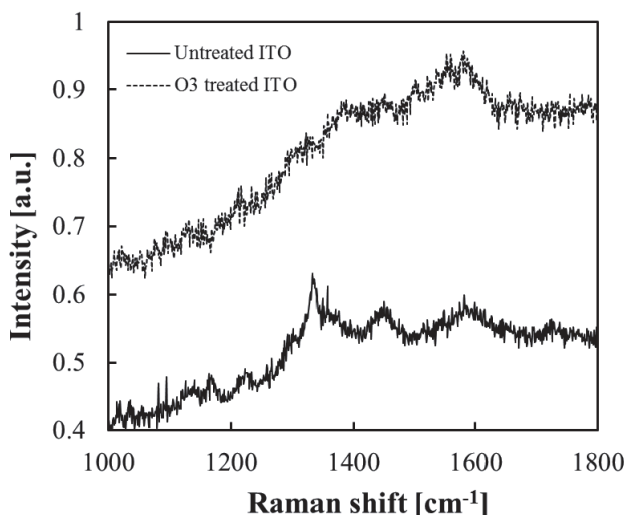


Fig.6. Raman spectra of films deposited on ITO substrates for 1 h at 0.29 mA/cm<sup>2</sup> in methanol

一般に、ITO 表面に対して酸素プラズマや UV オゾンを用いて処理を施した場合、酸素イオンやオゾンにより ITO 表面近傍の炭化水素系残留物質が除去され、清浄な表面が得られる。また同時に、ITO 表面の酸素原子や水酸基の配位状態が変化し<sup>12, 13)</sup>、ITO 表面上に形成される膜構造 (結晶性) に影響を及ぼす報告がある<sup>14, 15)</sup>。したがって、オゾン処理の有無により作製した膜の構造が変化した現象は、ITO 表面の電子状態の変化が、その後の液相合成中における膜形成に影響を及ぼしているものと考えられるが、詳細は不明である。

### 4. まとめ

本研究の電気分解法を用いて作製した膜は、ラマン分光法等の測定結果より、ダイヤモンドライクカーボン特有の構造を有し、膜内へ窒素等の添加物を容易にドーピングすることが可能であることが明らかとなった。

また、基板材料の種類や表面状態を変えることにより、代表的な導電性ポリマーの一つであるポリアセチレン構造を含む膜の形成が示唆された。

このように、有機溶媒を用いた液相合成法は、様々な性質を有する DLC 膜を創製するための有用な手法であるものと考えられる。

### 参考文献

- 1) “Diamond: Electronic Properties and Applications”, edited by L.S. Pan et al, Kluwer Academic Pub (1995).
- 2) R. Wachter, A. Cordery, S. Proffitt, J.S. Foord: *Diamond Relat. Mater.* **7**, 687 (1998).
- 3) A.V. Karabutov, V.I. Konov, V.G. Ralchenko, E.D. Obraztsova, V.D. Frolov, S.A. Uglov, H.J. Scheibe, V.E. Strelnitskij, V.I. Polyakov: *Diamond Relat. Mater.* **7**, 802 (1998).
- 4) I.H. Shin, T.D. Lee: *J. Vac. Sci. Technol.* **B18**, 1027 (2000).
- 5) J.H. Jung, N.Y. Lee, J. Jang, M.H. Oh, S. Ahn: *J. Vac. Sci. Technol.* **B18**, 933 (2000).
- 6) Y. Namba: *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 3368 (1992).
- 7) H. Wang, M.R. Shen, Z.Y. Ning, C. Ye, C.B. Cao, H.Y. Dang, H.S. Zhu: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1074 (1996).
- 8) V.P. Novikov, V.P. Dymont: *Appl. Phys. Lett.* **70**, 200 (1997).
- 9) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, T. Akamatsu: *J. Appl. Phys.* **64**, 6464 (1988).
- 10) A.C. Ferrari, J. Robertson: *Phys. Rev.* **B61**, 14095 (2000).
- 11) J.Y. Kim, E.R. Kim, D. Ihm, M. Tasumi: *Bull. Korean Chem. Soc.* **23**, 1404 (2002).
- 12) T. Ishida, H. Kobayashi, Y. Nakano: *J. Appl. Phys.* **73**, 4344 (1993).



- 13) D.J. Millron, I.G. Hill, C. Shen, A. Kahn, J. Schwartz: *J. Appl. Phys.* **87**, 572 (2000).
- 14) Y. Hashimoto, M. Hamagaki, T. Sakakibara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4720 (2001).
- 15) Y. Hashimoto, M. Hamagaki: *Electrical Engineering in Japan* **154**, 1 (2006).