713 窒素含有アモルファスカーボン半導体の電気的特性

Evaluation of Electric Property for Nitrogen containing Amorphous Carbon semiconductor

正 中村 雅史 (茨城大) 正 原口 忠男 (茨城大)

○ 青木 大輔 (茨城大院)

Masashi NAKAMURA, Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, 316-8511

Tadao HARAGUCHI, Faculty of Engineering, Ibaraki University

Daisuke AOKI, Graduate school, Ibaraki University

This paper presents an investigation of the influence of nitrogen addition on the electrical properties of diamond-like carbon (DLC) films on glass substrates using RF plasma chemical vapor deposition. The respective Hall effect of the DLC films were evaluated and compared as a function of Nitrogen concentration. And film composition and atomic bond structure were characterized using Raman spectroscopy and XPS. Hall effect measurement revealed that the difference by nitrogen concentration of specific resistance are expressed as a function of the carrier density and the carrier mobility respectively. Considering the results of Raman spectroscopy and XPS revealed that the sp³ bond in the DLC film increases with increasing nitrogen concentration. Thus, it was suggested that the electrical properties and semiconductor properties of DLC films depend on the sp²/sp³ fraction in the films.

Key Words: amorphous carbon, nitrogen, RF plasma chemical vapor deposition, electrical properties

1. 緒言

近年, DLC 被膜は高硬度のほか, 低摩擦性, 耐摩耗性などの特性を有することから, 切削ドリルやエンジン部品などのトライボロジーの分野において実用化が進んでいる。一方, 最近, DLC 被膜の持つ半導体的な性質にも注目が集まっている。しかし, DLC 被膜の比抵抗は従来の熱電材料の BiTe の値の 10¹⁰ 倍と非常に高いが, DLC 被膜に窒素を含有させることで比抵抗が減少するという報告がある¹⁾。

そこで本研究では, 窒素を含有させた DLC 被膜を作製し, この DLC 被膜の電気的特性を評価した。

2. 試験方法

2.1 供試被膜

DLC 被膜は RF プラズマ CVD 法を用いて成膜した。原料ガスに CH₄ ガスと N₂ ガスを用いることで, 絶縁体であるガラスの基板上に DLC 被膜を成膜した。また, 供試材の窒素含有率は, 成膜の際に用いた CH₄ ガスと N₂ ガスの比によって表記した。ここで, HMDSO (ヘキサメチルジシロキサン; C₆H₁₈Si₂O) ガスを用いて, Si を含んだ DLC 中間層を成膜した。これはガラス基板と DLC 被膜の密着性を考慮してのことである。被膜内に含まれる窒素量は, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)によって測定した。膜厚の測定には SEM(Scanning Electron Microscope)を用いた。

2.2 試験方法

窒素含有 DLC 被膜の比抵抗を Van der Pauw 法を用いて 25℃~200℃の温度範囲で測定した。

ホール効果の測定を Van der Pauw 法により供試被膜に電磁石で 0.5[T]かけ, 25℃~150℃の温度範囲で測定した。

3. 結果および考察

3.1 DLC 被膜の比抵抗

図 1 にこれら供試被膜の比抵抗と温度の関係を示す。図 1 において全供試被膜が高温になるにつれて比抵抗が減少することが分かる。また, 窒素含有量により比抵抗の傾きの減少が認められるのは 4[at%]までである。すなわち 4[at%]までの比抵抗の傾きは減少し, 4[at%]以上は同程度となった。

3.2 DLC 被膜のホール効果

窒素含有量の違いによるキャリア密度とキャリア移動度を検討するため, ホール効果測定を行った。

一般に比抵抗はキャリア密度とキャリア移動度の関数であり, 次式で表される。

$$\rho = 1 / \sigma = 1 / en\mu \quad (1)$$

ここで, ρ は比抵抗, n はキャリア密度, σ は導電率, e は電荷, μ はキャリア移動度である。

図 2 に供試被膜のキャリア密度と温度の関係を示す。図 2 において全供試被膜が高温になるにつれてキャリア密度が増加することが分かる。また窒素含有量の違いによりキャリア密度の値に違いが認められた。すなわち窒素含有量が約 4[at%]までは窒素含有量の増加によりキャリア密度の増加が認められ, 窒素含有量が 4[at%]以上ではキャリア密度は同程度となった。一般に半導体にドーピングをしていくと, ある点でキャリア密度の飽和現象が観測される²⁾。よって約 4[at%]以上窒素含有量を増加させるとキャリア密度が同程度となったのは, 飽和現象によるものだと考えられる。一方, 式(1)よりキャリア密度が増加するほど比抵抗が減少することが分かる。図 2 において比抵抗が 4[at%]で同程度となるのはキャリア密度の違いによるものと考えられる。

図 3 において N0 と N10 被膜は高温になるにつれてキャリア移動度が増加を示した。しかし, その他の供試被膜は高温になるにつれてキャリア移動度は減少した。一般に半導体のキャリア移動度はキャリアが散乱されることに影響される³⁾。窒素含有量 4[at%]以下ではキャリア移動度はイオン化不純物散乱が支配的であると考えられる。また 4[at%]以上では格子振動による散乱が支配的であると考えられる。この傾向は比抵抗が窒素含有量 4[at%]を境に変化していることと一致する。ここで窒素含有量が多いほどイオン化不純物散乱が小さいことが分かる。このことからイオン化不純物散乱に影響している元素は窒素ではないと考えられる。すなわち, 窒素含有量の違いによりキャリアの散乱機構の違いは説明できない。

以上から(1)式によって窒素含有量の違いによる比抵抗の違いがまとめられる。

3.3 DLC 被膜の化学構造解析

窒素含有量の違いによるキャリア密度とキャリア移動度の違いを検討するために, 供試被膜の構造解析をラマン分光法によっておこなった。各供試被膜の構造を調べるため, 文献をもとに⁴⁾スペクトルの解析を行った。

スペクトル解析の結果を図 4 に示す。図 4(a)は窒素含有量と G-band ピークの位置関係, 図 4(b)は窒素含有量と強度比 I(D)/I(G)の関係を示したものである。この結果を Ferrari らのモデルをもとに検討した。図 4(a)より窒素含有量が 0[at%]~

Table1 Content in the DLC as determined by XPS

Specimen	N0	N10	N20	N30	N40	N50
N[at%]	6.8	7.4	8.2	7.6	7.8	9.0

Fig.1 Temperature dependence of Resistivity for DLC films

Fig.2 Temperature dependence of Carrier density for nitrogen doped DLC films

4[at%]へと増加するに従って、G-peak の位置は低周波側へシフトを示し、 $I(D)/I(G)$ 値は減少していることが分かる。この変化は、非晶質構造の無秩序化が進むものと考えられる。一方、図 4(b)において窒素含有量を 8[at%]へと増やすと、G-peak の位置は高周波側へシフトを示し、 $I(D)/I(G)$ 値は一定となる傾向を示している。このことから N40 被膜へと被膜中の窒素含有量を増加させると非晶質構造からテトラヘドラル非晶質構造へと向かう変化が見られる。すなわち sp^2 結合主体の a-C の無秩序化がさらに進み、 sp^3 結合主体の ta-C へと変化していると考えられる。

そこで XPS にて sp^2 , sp^3 結合の比率について調査を行った。すなわち XPS によって得られた供試被膜の Cls スペクトルを解析することで sp^2 , sp^3 結合の各成分比を求めた。求めた結果より窒素含有量が多くなるほど sp^3 結合の比率が増大することが分かる。この結果は、ラマン分光法に得られた窒素含有量が多くなるほど sp^3 結合が増大する結果と一致する。

以上の結果から、窒素含有量の違いによるキャリア密度の違いは被膜の構造に違いがあることも要因であると考えられる。すなわち窒素含有量が約 4[at%]以上でキャリア密度が飽和するのは sp^2 結合主体の a-C から sp^3 結合主体の ta-C へと構造変化があったためと考えられる。

XPS の分析結果から C-N 結合と $C\equiv N$ 結合が含まれていることが分かった。また窒素含有量の増加と共にどちらの結合比率も増加していることが分かった。一方、DLC 被膜は CH_4 をもとに作成したものであるため、各供試被膜には水素を含有している可能性がある。以上から窒素含有量を増加させると炭素と結合していた水素は窒素と置き換わることが考えられる。すなわち水素量が減少していると考えられる。よってキャリアの散乱に関わる不純物は水素であると考えられる。

Fig.3 Temperature dependence of Carrier mobility for nitrogen doped DLC films

Fig.4(a) G-peak position and (b) $I(D)/I(G)$ ratio plotted as a function of N content

4. 結言

本研究では、DLC の半導体的な性質に着目し、RF プラズマ CVD 法を用いて DLC 被膜を作成し、DLC 被膜の組成(N 含有)の相違による電気的特性の評価を行った。得られた結果は以下の通りである。

- (1) DLC 被膜の比抵抗は窒素含有量が 4[at%]までは高温になるにつれ比抵抗は減少するが、4[at%]以上含有させると高温においても比抵抗は同程度となる。
- (2) ホール効果測定により窒素含有の違いによる比抵抗の違いは以下の式で説明できる。

$$\rho = 1/\sigma = 1/en\mu$$

- (3) ラマン分光法により窒素含有量が多くなると sp^2 結合主体の a-C から sp^3 結合主体の ta-C に構造が変化することが示唆された。
- (4) XPS を用いた化学構造解析により、窒素含有量の増加に伴い sp^3 結合が増加することが分かった。窒素含有量の違いによってキャリア密度やキャリア移動度に違いが見られるのは、被膜の構造が変化することが要因のひとつであると示唆された。

謝辞

本研究を行なうにあたりまして、DLC 被膜の作成に際して、日本コーティングセンター株式会社・取締役技術部長・川名淳雄氏にご協力頂いたことに対して深く感謝いたします。また、DLC 被膜の化学構造分析に関してご協力頂いた東京都立産業技術研究センター・三尾淳氏ならびに中村勲氏に感謝の意を表します。

参考文献

- (1) M.Nkamura, T.Haraguti, S.Uchiyama; The Surface Finishing Society of Japan, 61(4), p.325-329(2010)
- (2) T.Eisuke, T.IEE Japan, Vol.115-A, No.11, p.1043-1049 (1995)
- (3) T.tikoma; The Society of Instrument and Control Engineers, Vol.9 No.11, p.841-860(1970)
- (4) T.Mikami, H.Nakazawa, Y.Enta, M.Suemitsu, M.Mashita; The Surface Science Society of Japan, Vol.24, No.7, p.411-416(2003)