

整理番号	H26-J-035	報告者氏名	増田貴史
------	-----------	-------	------

研究課題名

液体 SiC 材料およびそれを用いた SiC コーティング技術の開発

<代表研究者> 機関名：北陸先端科学技術大学院大学 職名：助教 氏名：増田貴史

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

申請者が創出した「液体 SiC」は Si-C-H からなる高分子溶液であり、熱や光で H を除去することで良質な半導体 SiC となる新物質である。この高分子はその合成や架橋反応に金属触媒や不融化处理を必要とせず、なおかつ Si/C 組成を任意に設計できる点で従来のケイ素系ポリマーとは異なる。つまり半導体水準の高純度に物性制御された SiC 薄膜を、この高分子溶液を用いることで始めて塗布法によって実現可能となる。本研究ではこの塗布型 SiC 膜が有する摩擦摩耗特性の評価を行い、摺動部材の金属保護膜として優れた皮膜が溶液法によって形成できる事を実証する。

本研究では、スピコート法により Ti 金属の上におよそ 100nm の SiC 薄膜を形成し、その摩擦係数、摩耗評価、密着力評価を行った。従来の真空法 SiC としてスパッタ膜を比較対象とした。

最初に、液体 SiC→固体 SiC の転移過程の評価から、この材料は 380℃以上で Si-C のネットワーク構造が形成されることが明らかになった。その塗布型 SiC 膜とスパッタ膜との比較から、塗布型 SiC 膜は低い摩擦係数 (0.13)、高い摩耗特性、密着力を示す事が明らかになった。

焼成温度、製膜条件、添加物、炭素量の調整等は最適化できておらず、今後の更なる改善が必要ではあるが、スピコート法という簡便な印刷技術によって良質な SiC 膜が得られる事を実証した。

<研究発表 (口頭、ポスター、誌上別) >

掲載論文 (写真: 雑誌の裏表紙に採択)

・ **T. Masuda**, A. Iwasaka, H. Takagishi, and T. Shimoda, Polymeric precursor for solution-processed amorphous silicon carbide, *J. Mater. Chem. C*, 3, 12212 (2015).



Downloading research from the Japan Advanced Institute of Science and Technology. [www.aist.ac.jp](http://www.aist.ac.jp)  
 Polymeric precursor for solution-processed amorphous silicon carbide  
 Solution-processed amorphous silicon carbide films with good semiconducting properties are obtained by using a novel polymeric precursor produced in one step from a mixture of silicon and carbon compounds.



[www.rsc.org/MaterialsC](http://www.rsc.org/MaterialsC)

投稿中論文

・ **T. Masuda**, A. Iwasaka, H. Takagishi, and T. Shimoda, Properties of phosphorus-doped amorphous silicon carbide film prepared by a solution process, *J. Am. Ceram. Soc.* To be published (minor revision の指示を受けて訂正済).

・ **T. Masuda**, A. Iwasaka, H. Takagishi, and T. Shimoda, Effect of carbon content on the optoelectronic properties of solution-processed amorphous silicon carbide films, *J. Appl. Phys.*, to be submitted (査読中)

口頭発表

・ **T. Masuda**, H. Takagishi, A. Iwasaka, and T. Shimoda, Amorphous silicon carbide film prepared from a polymeric precursor solution, *Electronic Materials and Related Nanotechnologies*, OB3-O-1, June 16-19, 2015, Niigata, Japan.

ポスター発表 (写真: 優秀ポスター賞受賞)

・ A. Iwasaka, **T. Masuda**, K. Yamazaki, and T. Shimoda, Solution-processed amorphous silicon carbide films made from solutions with various carbon contents, *Electronic Materials and Related Nanotechnologies*, P1-23, June 16-19, 2015, Niigata, Japan.



・ 岩坂明、増田貴史、下田達也、”溶液法を用いたアモルファスシリコンカーバイド膜の研究” 応用物理学会北陸・信越支部 若手研究者サマーセミナー合宿研究会と研究討論会, P2, 8/31-9/1, 2015, 長野県, 日本

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【目的と意義】

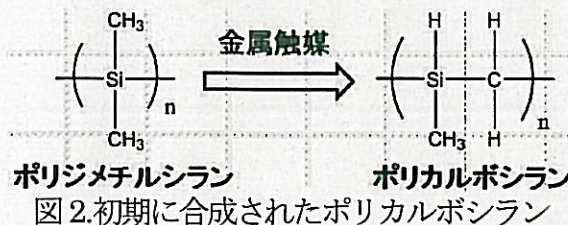
申請者が創出した「液体 SiC」は  $\text{Si}_5\text{H}_9\text{-C}_5\text{H}_9$  の化学式を持ち、熱や光で脱水素化する事で半導体 SiC となる新物質である (図 1)。この SiC は耐熱性、化学的安定性、ドーピングによる p,n 型半導体特性の出現等、優れた特性を兼ね備えている。本研究ではこの SiC 膜が有する機械特性 (ここでは摩擦摩耗特性を指す) の評価を通じて、摺動部材の金属保護膜として優れた皮膜が、溶液法によって形成できる事を始めて実証する。本研究は、真空製膜に立脚した従来の SiC 形成技術から脱却し、非真空の溶液法による SiC 膜の形成技術を提案するものである。本研究は SiC の分野における「持続可能な社会の構築」に即した低エネルギーなモノづくりを実現する。即ち真空設備やクリーンルーム等の多量のエネルギーを消費する現在の製造技術の在り方を変え、今後の SiC 産業が持続可能な発展を遂げるためにとるべき 1 つの方向を提示する事になると申請者は考え、これを研究意義とした。



図 1. 重合前後の液体 SiC の化学構造と外観写真。炭素ユニットは異なる官能基に変更可能。ここでは一例としてシクロペンタンを導入している

### 【経過】

液体材料からなる高機能な固体薄膜の形成は、材料自身はもとより、液体—固体転移における過程の科学的考察無しに達成は困難である。そこでまずは液体 SiC の特徴とその熱転移過程について簡単に述べる。Si と C を含む高分子の熱分解によって SiC を得る研究は 1970-80 年代に開発された。主鎖が Si-C-Si からなるポリカルボシランの熱分解によって優れた機械特性を有する SiC が得られる事が明らかになった(図 2)。しかしその SiC は純度が低く、半導体のような高純度を要求される素材に用いる事は困難であった。ポリカルボシランは主鎖内と側鎖に炭素鎖を有するため、その熱分解によって得た SiC は必ず炭素リッチとなる。また合成には金属触媒を用いるため、金属のコンタミが発生する。更に不融化处理 (架橋反応) で酸素の介在を要し、酸素のコンタミも発生する。以上の理由から現在のポリカルボシランに関する研究では、純度を如何に向上させるかが課題となっている。一方で液体 SiC では、その合成と架橋反応に触媒も酸化も用いず、更に Si/C 組成は任意に制御可能であるといった特徴から、従来のポリカルボシランでは達成不可能な、高純度に物性制御された SiC が実現可能である。本研究ではこの優れた特性に着目をし、高い機械耐性を有する SiC 皮膜の形成を目指した。



液体 SiC の特徴は、Si ユニット部が全て Si-H から構成されている点である。電気陰性度の点から見ると、C-H 結合や Si-C 結合では電子は C に寄るのに対し、Si-H 結合では電子は H に寄るのが特徴である。即ち Si ユニット部の H は電子と協同的であり、量子性を持った挙動を示す事が徐々に明らかになってきた。その H の特異的な転移反応により、液体 SiC は金属触媒や不融化处理を必要とせず、380°C 程度の加熱によって Si-C ネットワーク結合を形成してゆく。この水素の特異性は科学的側面から大変興味深く、今後の研究対象とするつもりである。そのような経路を経て得られた SiC 膜がどのような構造を有しているのかは、まだ全て明らかにはできていないが、そのいくつかは上述した論文に纏められた。

また液体 SiC は、化学的な手法によりドーピングが可能である。ドーピングは膜特性を劇的に変化させる。最近では主に電気的特性の制御を目的とした、ボロンと燐のドーピングによる、p 型と n 型 SiC の形成に成功した。同様の手法によって、機械耐性を向上させる事を目的としたドーピングの研究は今後の取り組みになる。一方で炭素量の制御は、実用上極めて重要である。上述したように従来のポリカルボシランが炭素リッチになるのに対し、液体 SiC はシリコンリッチな膜が形成できる事が明らかになった。これら様々に特異的な液体 SiC の特徴は、高い注目を集め、論文誌の裏表紙を飾ることになった。これら特徴を踏まえ、下記に耐摩耗性の評価結果について記述してゆく。

### 【実験方法】

液体 SiC は Si : C 比が 7 : 3 になるように合成をした。その液体 SiC をシクロオクタンに 30vol.% の濃度で溶解し、インクを得た。そのインクをスピコート法で 2000rpm、30 秒の条件でチタン基板上に製膜した。基板は表面研磨した 20×20mm 角のチタン基板 (TP340C, 株式会社スタンダードテストピース) を使用した。基板は事前にアセトン、IPA でそれぞれ超音波洗浄を 10 分、その後 UV オゾン洗浄 10 分を行った。基板上に製膜された塗膜を窒素雰囲気下でホットプレート上 400°C で 15 分加熱し、固体の非晶質 SiC 膜を得た。比較のため、スパッタ法によって作製した非晶質 SiC 膜も用意した。どちらの SiC 膜も厚み 100nm とした。

摩擦摩耗評価には CSM Instruments 社の Tibometer (図 3 左) を用いた。スクラッチ試験には CSM Instruments 社の Revetest scratch tester (図 3 右) を用いた。簡単な測定原理を図 4 に示す。



図 3.測定装置。いずれも石川県工業試験場の装置を有償で借りて測定を行った。(左) 摩擦摩耗評価装置 (右) スクラッチ試験機

#### 摩擦摩耗試験

ピン・オン・ディスク方式の摩擦摩耗試験機を使用した。下図左のようにディスク試験片に、ボールを押し付け、基板を回転させた時に生じる摩擦係数 $\mu$ を測定した。

#### スクラッチ試験

下図右のようにダイヤモンドのチップ先端に荷重をかけながら測定領域をひっかく試験である。膜の剥離が生じる荷重(臨界荷重)はアコースティックセンサ及び光学マイクروسコープを用いて検出した。今回の試験では、チップ先端に連続的に荷重を増やしながらスクラッチを行っていった。

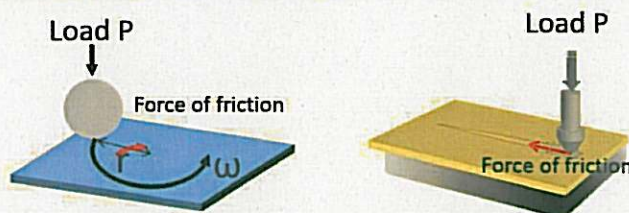


図 4.測定原理の説明

摩擦摩耗評価で用いたボールの材質は鋼 (SUJ-2)、測定時の加重が 6N、摺動半径 2mm、回転速度 5cm/s (239rpm) とした。スクラッチ試験では印加圧力の上限を 20N とし、10N/min で圧力を上昇させた。スクラッチ距離は 5mm とした。

## 【結果】

SiC の塗膜の焼成温度を決定する事を目的に、図5に焼成温度と膜の外観の関係を示す。ガラス基板膜厚上におよそ 80nm の SiC 膜が形成されている。焼成時間は 15 分である。液体 SiC 自体は無色透明だが、焼成温度が上昇するに伴い薄褐色に変化している。焼成温度が 380°C を超えるとほぼ色の変化はなくなり、この温度で安定な SiC 膜になったと判断できる。

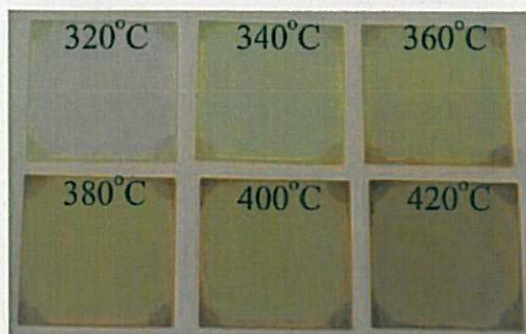


図5.塗布型 SiC 薄膜の焼成温度と色の関係

Si-C 結合の形成を確認するために、図6に、焼成温度 320°C と 420°C の XPS スペクトルを示す。また比較として炭素の入っていない非晶質の Si 膜のスペクトルも合わせて示す。(a)は Si 2p を示している。SiC 膜では、99.5 と 100.3 eV にそれぞれ Si-Si と Si-C の結合バンドが確認できる。焼成温度の上昇と共に Si-C バンドのピーク強度が増加している。(b)は C 1s 付近のバンドである。焼成温度 420°C の SiC 膜にある 282.4、283.5 eV のバンドはそれぞれ sp<sup>3</sup> C-Si と sp<sup>2</sup> C-Si バンドであり、焼成温度 320°C に見られる 284.8 eV は sp<sup>3</sup> C-C バンドである。焼成温度が 320°C では液体 Si 中のポリマー側鎖にある炭素鎖由来の C-C 結合が支配的だが、焼成温度が 420°C ではそれら C-C 結合が消失し、膜中炭素は全て Si-C として取りこまれている。この C-C 結合が消失する理由は未だ不明だが、液体 SiC は固体の SiC ネットワーク構造化の過程で炭素を Si-C のヘテロ結合として取り込む傾向が強い事が明らかになった。(c)は XPS のスペクトルから求められた、膜中の全結合 Si に対する Si-C 結合量の割合と焼成温度の関係である。焼成温度が 380°C を超えると、膜中の Si-C 量が急激に増加している。従って焼成温度が 380°C で Si-C 結合の形成が顕著に発生し、安定な SiC 膜になると判断できる。以後は焼成条件を 400°C とし、膜の機械特性の評価を進めた。

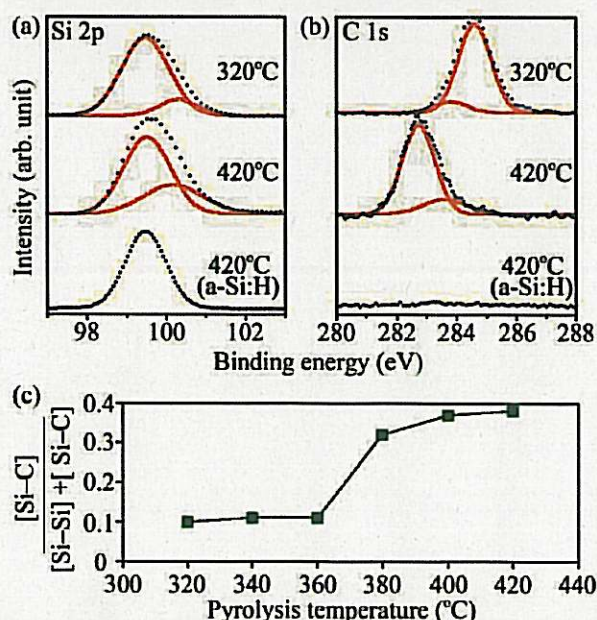


図6.塗布型 SiC 膜の XPS 測定結果 (a) Si 2p (b) C 1s (c) 全結合 Si に対する Si-C 量。99.5eV と 100.3eV の面積比から求めた。

図7に摩擦摩耗評価の測定結果を示す。黒線、赤線、青線はそれぞれTi基板、スパッタSiCを製膜したTi基板、スピコートSiCを製膜したTi基板である。縦軸は摩擦係数、横軸はボールの回転回数である。Ti基板単独の摩擦係数はおよそ0.4~0.6であった。スパッタ膜は評価開始直後にSiC膜が削れるか剥がれるかしてしまい、すぐにTi基板と同じ摩擦係数になっている。一方でスピコート膜は摩擦係数がおよそ0.13と低く、なおかつボールの回転回数が300回転程度までは比較的一定の値を示した。しかしボールの回転回数が増える徐々に摩擦係数は大きくなり、およそ800-900回転ではTi基板と同じ値となった。これはスピコート膜の厚みが約100nmと極めて薄く、摩耗によってTi基板が露出した為と考えられる。通常、摩擦摩耗評価では数ミクロンから数mmの厚みの膜で評価を行うが、今回はスパッタ膜に合わせて100nmとした。今後は厚膜によって、より詳細な摩耗評価を行う必要がある。摩擦摩耗評価の結果から、塗布法によって得たSiC膜が低い低摩擦係数を示すことを始めて明らかにする事ができた。

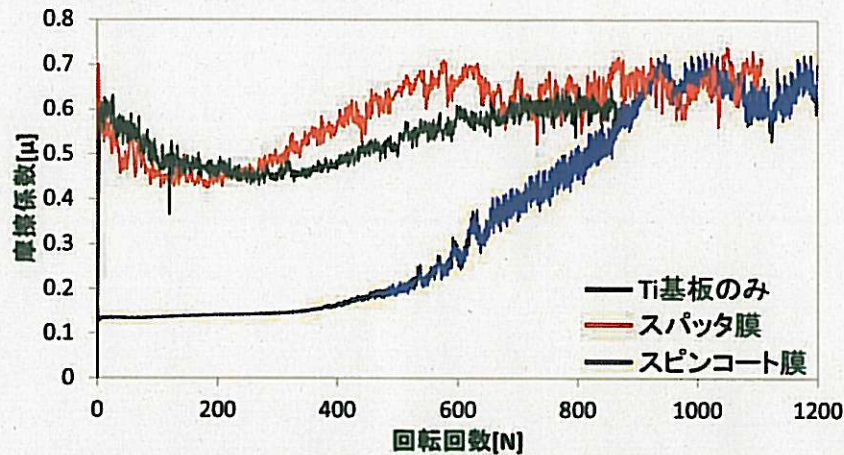
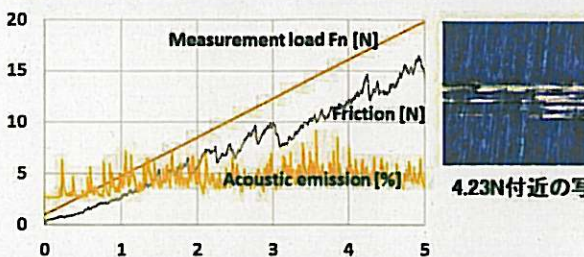


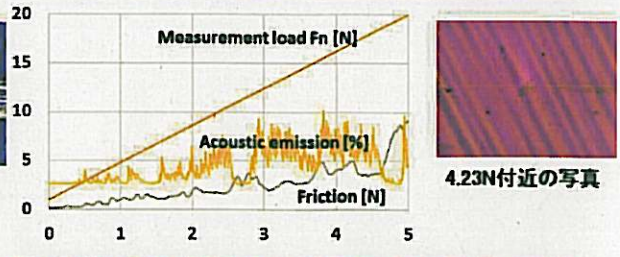
図7.摩擦摩耗評価の測定結果、縦軸は摩擦係数、横軸はボールの回転回数である。黒線はTi基板のみ、赤線はスパッタ膜、青線はスピコート膜である。スパッタ膜は測定直後に速やかに膜が削れてしまい、Ti基板と同じ摩擦係数となった。スピコート膜はSiCが持つ低い摩擦係数を示した。

図8にスクラッチ評価の測定結果を示す。左はスパッタ膜、右はスピコート膜である。膜の上に設置したボールに徐々に圧力を印加しながら、左側から右側に向かってボールを引きずった。グラフは縦軸が印加圧力、横軸はスクラッチ距離である。グラフ中には印加圧力、摩擦力、Acoustic emission (音響信号=引っかく際に発生する音)をプロットした。グラフの右側と下に顕微鏡写真を載せた。右側写真は、印加圧力が4.23N付近の膜の拡大写真であり、下側は測定後のパノラマ写真である。ただしスパッタ膜はCCDトラブルのため、パノラマ写真は撮影できていない。

サンプル	荷重 [N]	荷重レート [N/min]	スクラッチ距離 [mm]
スパッタ膜	1~20	10	5



sample	荷重 [N]	荷重レート [N/min]	スクラッチ距離 [mm]
スピコート膜	1~20	10	5



CCDトラブルのためパノラマ写真が撮影できず



図8 スクラッチ評価の測定結果 (左) スパッタSiC膜、(右) スピコートSiC膜

スパッタ膜では、4.23N 付近の写真からも明らかのように、測定開始直後にすぐに膜剥がれが発生した。摩擦力も印加圧に比例して上昇していることから、SiC 膜がない事が分かる。従ってスパッタ膜は Ti 基板との密着性が低い。一方でスピコート膜では、4.23N 付近の写真では顕著な膜はがれは発生しておらず、密着力が高い。摩擦力も印加圧力に対して比例にはなっておらず、スパッタ膜と比べて低い値を維持している。ただしパノラマ写真から分かるように印加圧力が 20N 付近では膜剥がれが発生している。密着力はスパッタ膜よりも優れている事が明らかになった。密着力の更なる改善には、基板の表面処理、製膜温度、添加剤等の検討を進める必要があるだろう。

摩擦摩耗評価およびスクラッチ試験から、400°C で焼成をした塗布型 SiC 膜が摩擦係数 0.13 と低い摩擦力、及びスパッタ膜と比べ優れた密着力を有している事が初めて明らかになった。その理由を考察するためには、膜の構造や基礎物性に立ち返った系統的な追加実験と議論が必要であり、残念ながら本研究ではそこまで至ることが出来ていない。また製膜条件や添加物の最適化もされておらず、更なる改善を検討する必要がある。また焼成温度に関しては、炭素を含まない塗布型 Si 薄膜で 80°C まで低温化できていることから、塗布型 SiC 薄膜も同様に 100°C 以下の低温製膜が可能であると考ええる。その取り組みも今後の検討項目である。

#### 【最後に・コメント】

本材料は申請者が合成した新材料であり、この1年は主に材料自身と、得られた薄膜の基礎物性評価を中心としてきた。従って上述した発表論文は主に膜の基礎物性評価結果であり、本助成の研究テーマである優れた機械特性評価にまでは深く言及できていない。しかしある程度ではあるが、この材料自身の特徴や膜物性が明らかになってきたので、今後はより本格的な機械特性評価に取り組む事が可能となる。液体 SiC 自身の発展性や新規性に関しては、論文査読の段階でエディターやレビュアーから非常に多くの肯定的なコメントを頂くことができた。また学会発表でも多くの肯定的意見を頂いた。更にいくつかの企業からも引き合いを頂いた。今後は本助成のように具体的な応用を見据えて研究を推進して行きたいと考える。

塗布型 SiC 膜の機械特性の評価は、今回の助成により始めて取り組む事ができました。そして本研究によって初めて溶液法によって作製した SiC 膜が優れた機械特性を示すことを明らかにしました。本研究は今後も続け、近い将来にきちんとした論文として纏め上げるつもりです。その際には改めてご連絡差し上げたいと思います。個人的なお話になりますが、今回の案件は、私の研究生活で初めて助成を頂いて取り組んだものとなりました。私の経験不足と力不足により、十分な進捗をご報告できていない事は十分に承知しており、心苦しくも思っております。しかし今回の成果によって、本研究に更なる発展性や展開の道が拓けた事は確かです。

最後になりますが、泉科学技術振興財団および選考委員の皆様には、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。