

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560319
 研究課題名（和文） 電子デバイス応用のためのアモルファス炭素薄膜のドーピング技術の開発
 研究課題名（英文） Establishment of doping technique of amorphous carbon thin films for application to electronic devices
 研究代表者
 比嘉 晃 (HIGA AKIRA)
 国立大学法人 琉球大学・工学部・教授
 研究者番号：50228699

研究成果の概要：アモルファス炭素薄膜（以下、a-C:H 薄膜と呼ぶ）の電子デバイス応用を実現するためには、a-C:H 薄膜の伝導度制御が必要不可欠である。本研究では、この伝導度制御を行うために化学ドーピング法によるヨウ素ドーピングを行った。本手法によるドーピング効果は、a-C:H 薄膜の膜構造に強く依存すること、また、ドーピングすることによって、薄膜の光学ギャップエネルギーや電気抵抗率が制御可能であることが明らかになり、電子デバイス応用のためのドーピング技術確立に対する重要な知見が得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：電子物性工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電気・電子材料工学

キーワード：アモルファス炭素薄膜，化学ドーピング，ヨウ素ドーピング

1. 研究開始当初の背景

これまで、アモルファス炭素薄膜の応用は高硬度、低摩擦等の性質を生かした保護膜への応用が主で、高硬度アモルファス保護膜の形成技術は各段に進歩がみられている。しかし、その一方、アモルファスシリコン材料のような半導体特性を生かした電子デバイスへの応用などの研究についてはいくつかの機関で行われているのみで、非常に少ないのが現状である。アモルファス炭素薄膜は、その構造の多様性から物性制御の可能性を有しており、その特長を生かせば、

例えば、太陽光の波長領域で光吸収を示す膜を設計して高効率太陽電池を実現するなど、エレクトロニクス分野への応用も十分に期待できる。しかし、アモルファス炭素薄膜の電子デバイスへの応用は殆ど研究が進んでいないのが実状であり、その主な原因としてアモルファス炭素薄膜の電気伝導制御が実現していないことが挙げられている。本研究でこうした背景の下、アモルファス炭素薄膜の電気伝導度制御のためのドーピング技術の確立を目指すものである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、1. で示したような背景の下、アモルファス炭素薄膜の電子デバイスへの応用に向けた、電気伝導度制御技術を確立することであり、具体的には、アモルファス炭素薄膜の欠陥密度を低減させる薄膜形成条件および不純物ドーピングの手法を検討し、それらの条件を明らかにすることである。

3. 研究の方法

本研究では、欠陥密度の低いアモルファス炭素薄膜の合成条件を明らかにすることと、伝導度制御のためのドーピング手法を確立することを目指し、以下に示す3項目の方法で研究を行った。

(1) 低欠陥密度のアモルファス炭素薄膜を合成：

一般に、薄膜中に結合水素濃度が高いほど、アモルファス炭素薄膜の欠陥密度は減少することがわかっているため、本実験では、結合水素濃度の高いアモルファス炭素薄膜を形成する条件を調べた。成膜法としてRFマグネトロンスパッタリング法を採用し、スパッタガス圧力やスパッタガス組成を変えて成膜し、赤外吸収分光法により膜中の結合水素濃度を評価した。

(2) アモルファス炭素薄膜への不純物ドーピング：

アモルファス炭素薄膜は、200°C程度以上になると構造変化がおきる場合があることから、ドーピング手法としてできるだけ低温かつ、膜にダメージを与えない手法が臨まれる。そこで本研究では、化学ドーピング手法を採用し、ドーパントとしてヨウ素を用いて実験を行った。

(3) 不純物ドーピングによるアモルファス炭素薄膜の物性変化：

不純物ドーピングを行ったアモルファス炭素薄膜の物性変化を調べるため、紫外可視吸収分光法、ラマン分光法、電流電圧特性等を用いて、光学ギャップエネルギー、薄膜構造、電気抵抗率等々を評価した。

4. 研究成果

(1) 膜中結合水素濃度と成膜時の導入水素量の関係：

図1は、RFスパッタリング法によりアモルファス炭素薄膜を形成する際に導入した水素ガス流量と形成した薄膜の赤外吸収スペクトルから算出したC-H結合に起因する吸収強度（膜中結合水素濃度に比例する量）の関係を示したグラフである。この結果から、アモルファス炭素薄膜の欠陥密度を減少させるためにより多く水素を導入するには、成膜時に適当な水素導入が必要であることが明

らかになった。本実験では水素ガス流量費比1%程度が最も結合水素濃度が高くなる結果となり、本実験の範囲では、この条件がドーピングを行う場合に最も適した合成条件であると判断される。

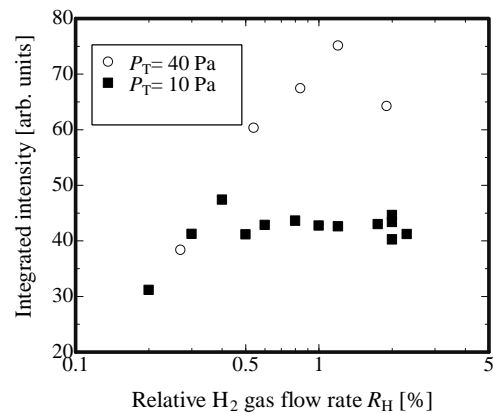
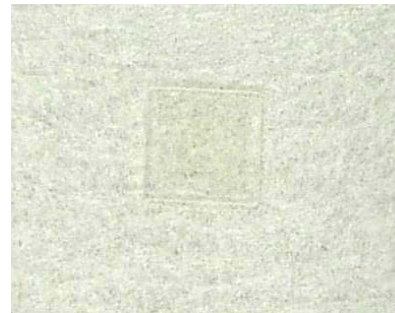


図1 結合水素濃度と水素ガス流量比の関係

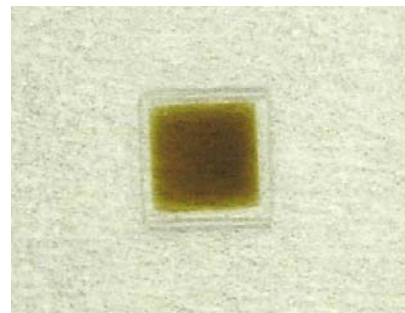
(2) アモルファス炭素薄膜へのヨウ素ドーピング：

化学ドーピング法を用いて、ヨウ素をドーピングした結果を示す。

図2は、石英基盤上に作製した100°Cでヨウ素をドーピングした時の薄膜の色の変化を示している。ドーピング前は、薄膜は可視光に対して透明であるため石英基板のみのように見える。しかし、ドーピング後は、明らか褐色の呈した状態となった。XPS測定の結果から、膜中には少なくとも3%程度のヨウ



(a) ドーピング前のアモルファス炭素薄膜



(b) ドーピング後のアモルファス炭素薄膜
図2 ドーピング前後の亜モルファン炭素薄膜の様子

素がドーピングされたことがわかった。以上のようにアモルファス炭素薄膜に対して化学ドーピング法によりヨウ素がドーピング可能であることが示された。

しかし、アモルファス炭素薄膜へドーピングされたヨウ素原子（または分子）は、時間の経過と共に薄膜外へ放出され最終的には、ドーピング前の状態に戻ることが明らかになった。この脱ドーピング現象は、導電性高分子においては観測されているが、アモルファス炭素薄膜において観測したのは本研究が初めてであった。この結果は、ドーピングされたヨウ素は、膜中の炭素原子と結合せず、膜中のネットワークの隙間に存在することを示唆するもので、ドーピングメカニズムに関する知見を与えるものである（雑誌論文①）。

(3) 不純物ドーピングによるアモルファス炭素薄膜の物性変化：

図3に、アモルファス炭素薄膜へヨウ素をドーピングした場合の、ドーピング前後の薄膜の紫外線可視吸収分光の測定結果を示す。

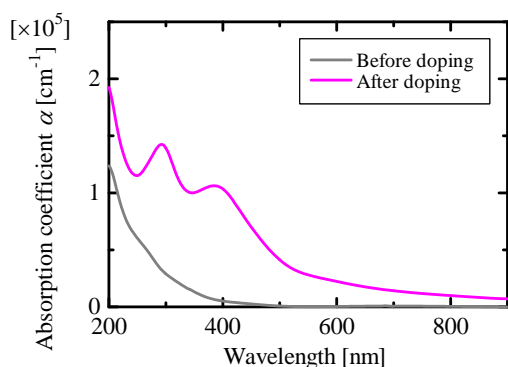


図3 ドーピング前後の紫外可視吸収スペクトルの変化

この図より、ドーピング前は、可視域に吸収がほとんどなく、透明であるのに対し、ドーピング後は290nm付近と390nm付近に明瞭な吸収ピークが見られ、さらに可視域の吸収度が増加していることがわかる。290nm付近と390nm付近に明瞭な吸収ピークはヨウ素に関連したピークであることがわかっており、この結果からもヨウ素が膜中に添加されたことをしめしている。また、可視域の吸収度が増加しており、このスペクトルから求めた光学ギャップは、ドーピング前が2.61 eVで合ったのに対し、ドーピング後は0.91 eVと大幅に減少した。このことは、ヨウ素ドーピングによって、アモルファス炭素薄膜の電子状態が変化していることを示しており、光学的特性だけでなく、次に示す電気的特性にも影響を与えること推察される。

図4は、成膜時の水素ガス流量を変えた作製したアモルファス炭素薄膜に対してヨウ素ドーピングした場合の薄膜の光学ギャップエネルギーの変化を示している。

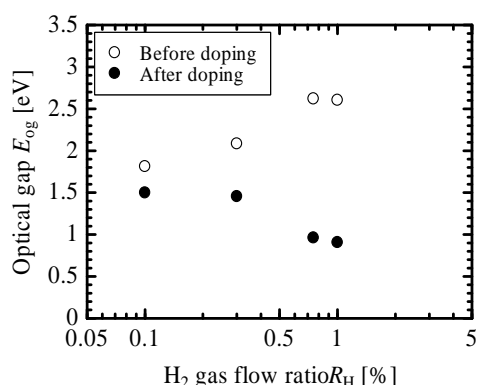


図4 条件を変えて作製したアモルファス炭素薄膜のドーピング前後の光学ギャップエネルギーの変化

この図より、同一条件でドーピングを行っても、薄膜によって光学ギャップエネルギーの変化の度合いに違いがある。この結果は、図1で示した結果を考え合わせると、膜中の結合水素濃度が高いほどドーピングの効果が高いことをしめしており、それは、膜中の結合水素濃度が高いほど、膜中の欠陥密度が低いことと、膜密度が低くヨウ素が膜中へ拡散しやすいことによるものと考えられる。

図5は、ドーピングの際のヨウ素分圧を変えた場合のアモルファス炭素薄膜の光学ギャップエネルギーの変化を示している。このように、ヨウ素分圧が高いほど光学ギャップエネルギーは減少することがわかる。これは、膜中へのヨウ素のドーピングが拡散によって起こっていることを示唆している。

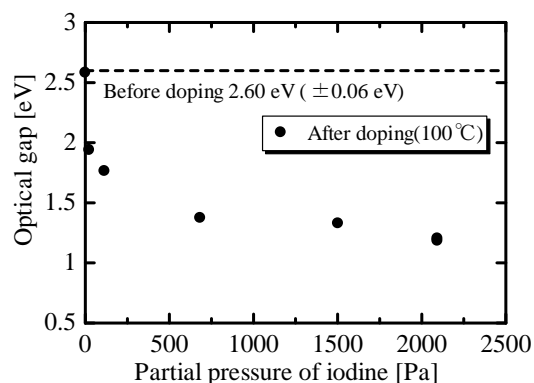


図5 ヨウ素分圧に対するアモルファス炭素薄膜の光学ギャップエネルギーの変化

図6は、ドーピング前後のアモルファス炭素薄膜の電流－電圧特性の変化を示している。図からわかるように、ドーピング後は、明らかに抵抗値が減少していることがわかる。抵抗率では、ドーピング前で $5.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であったのに対し、ドーピング後は $8.9 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ となり約4桁減少することがわかった。このように、ヨウ素ドーピングによってアモルファス炭素薄膜の電気伝導度を大幅に変化させることが可能であり、伝導

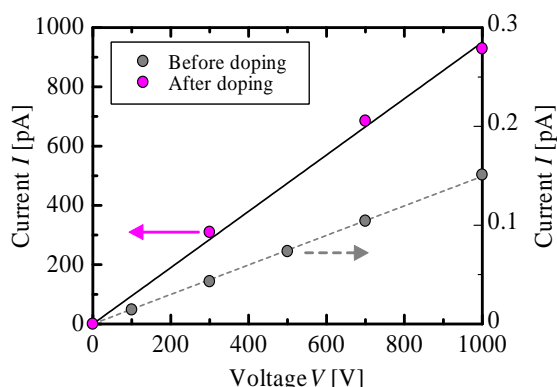


図6 ヨウ素ドーピング前後の電流電圧特性の変化
度制御の可能性が明確に示された。

以上のように、化学ドーピング法によるヨウ素のドーピングによって、アモルファス炭素薄膜の光学的特性および電気的特性は制御可能であることが示された。このようなアモルファス炭素薄膜に対する化学ドーピング法の詳細な検討は国内外においてもあまり報告されておらず、本研究の成果はアモルファス炭素薄膜の電子デバイス応用に関連して重要な知見を与えるものと考えられる。さらに、今回の研究で、アモルファス炭素薄膜においても脱ドーピング現象が観測されることが初めて明らかになり、このことは、学術的に重要な結果であると言える。しかし、この現象は、実際の応用を考えた場合、安定性などに大きな影響を与えることが考えられるため、そのメカニズムと抑制法を早急に検討することが必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Masaaki Yamazato, Yukihiro Saida, Akira Higa, Dedoping phenomenon of iodine-doped a-C:H films, *Diamond & Related Materials*, 17, pp.1652-1654, 2008. 査読有

[学会発表] (計6件)

- ① 遠江栄希, 増田幸久, 山里将朗, 比嘉晃, RFスパッタリング法で作製したa-C:H薄膜へのヨウ素ドーピング(v), 第56回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, March 30, 2009.
- ② 遠江栄希, 山里将朗, 比嘉晃, RFスパッタリング法で作製したa-C:H薄膜へのヨウ素ドーピング(IV), 第69回応用物理学学会学術講演会, 中部大学, September 2, 2008.
- ③ 斉田幸宗, 遠江栄希, 山里将朗, 比嘉晃, RFスパッタリング法で作製したa-C:H薄膜へのヨウ素ドーピング(III), 第55回応用物理学関係連合講演会, 日本大学, March 29, 2008.
- ④ 斉田幸宗, 遠江栄希, 山里将朗, 比嘉晃, スパッタ法で作製したa-C:H薄膜へのヨウ素ドーピング効果, 第21回ダイヤモンドシンポジウム, 長岡技術科学大学, November 21, 2007.
- ⑤ M. Yamazato, Y. Saida, A. Higa, M. Toguchi, Dedoping phenomenon of iodine-doped a-C:H films, 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Berlin (Germany), September 10, 2007.
- ⑥ 斉田幸宗, 佐藤政峰, 遠江栄希, 山里将朗, 比嘉晃, RFスパッタリング法で作製したa-C:H薄膜へのヨウ素ドーピング(II), 第68回応用物理学学会学術講演会, 北海道工業大学, September 5, 2007.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

比嘉 晃 (HIGA AKIRA)
琉球大学・工学部・教授
研究者番号：50228699

(2) 研究分担者

なし。

(3) 連携研究者

山里 将朗 (YAMAZATO MASA AKI)
琉球大学・工学部・准教授
研究者番号：10322299