

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月12日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360152

研究課題名（和文） ダイヤモンドライクカーボンワイドバンドギャップ半導体の創製と新規電気デバイス開発

研究課題名（英文） Fabrication of wide band gap semi-conductor materials based on amorphous carbon and development of new electronic devices

研究代表者

本多 謙介 (HONDA KENSUKE)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：60334314

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、アモルファスカーボン(DLC)ベースの新たなワイドギャップ半導体薄膜の創製を目的とした。N、Bの添加によりキャリア密度 $10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の n 型、p 型 DLC 半導体 が実現した。光学ギャップ (E_g) は 0.5 eV 程度となった。この n 型半導体に Si を 25% 添加すると、 E_g 値が 1.7 eV に拡張、キャリア密度、移動度が $4.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、 $0.30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、Xe ランプ (11.8 W m^{-2}) 照射下の光誘起電流が $153 \mu\text{A cm}^{-2}$ の半導体となった。光電変換効率が酸化チタンに近い半導体の実現に成功した。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study is to establish a method for fabricating novel wide gap semiconductor films based on amorphous carbon. Nitrogen and boron atoms could be incorporated in amorphous carbon films by plasma-CVD method using liquid carbon sources. These nitrogen-incorporated and boron-incorporated films showed n-type and p-type semi-conductivity, respectively. The carrier densities could be varied from $3.24 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ to $1.29 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Optical gaps of these films were quite low (0.655-0.507 eV). Then, Si atoms were added to N-doped amorphous carbon up to 25 atom%. Resulting films exhibited higher optical gap (ca. 1.7 eV). The carrier density and mobility were $4.789 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and $0.2981 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. In photoelectrochemical measurement, the photocurrent of $153 \mu\text{A cm}^{-2}$ was observed under Xenon-lamp illumination (11.8 W m^{-2}). The value was close to that of TiO_2 thin films. The quantum yield was 4.87%. It was concluded that high performance semi-conductive thin films of which incident photon-to-current conversion efficiency is equivalent to TiO_2 could be successfully synthesized.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 5,900,000 | 1,770,000 | 7,670,000 |
| 2010年度 | 4,600,000 | 1,380,000 | 5,980,000 |
| 2011年度 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 13,800,000 | 4,140,000 | 17,940,000 |

研究分野：プラズマ材料、電気化学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン、ワイドバンドギャップ半導体、電気・電子材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 新しいワイドバンドギャップ半導体開発の必要性

第4世代携帯電話において、基地局用ハイパワー高周波トランジスタによる高精度パワーアンプは、世界の単体市場で年間数千億円となり、数兆円におよぶ市場全体の成否を握る最重要デバイスである。ハイパワーアンプなどの高周波高出力用途において近い将来 Si や GaAs は、素子の微細化と破壊電界の関係から出力電力密度に限界(2 W/mm 程度)を迎えるため、SiC、GaN、ダイヤモンドなどのワイドバンドギャップ半導体の実用化が急務である。とりわけダイヤモンドは、Si に対してバンドギャップが約5倍、絶縁破壊電圧が10倍、飽和ドリフト速度が2倍と大きく、他のワイドバンドギャップ半導体 (SiC や GaN) と比べて絶縁破壊電圧が数倍高く、熱伝導率も最大となっている。このような物性的優位性を反映して、紫外線デバイス、SAW デバイス等の他に、耐高温、耐放射線等の環境デバイス、高パワーデバイス、高周波パワーデバイス用の材料として、未来の半導体材料として期待され、研究も盛んになっている。

(2) ダイヤモンド半導体の特性と問題点

ダイヤモンドを半導体材料として利用するためには、不純物として、窒素 (n 型半導体) やホウ素 (p 型半導体) をドーピングする必要がある。ホウ素を不純物とする p 型半導体ダイヤモンドは、CVD 法で容易に作製可能であり、ホウ素濃度に応じて伝導性を自由に制御可能である。ダイヤモンドの最大の欠点は、大型のバルク結晶がないことである。また、窒素やリンを高い濃度でドーピングすることが困難であることから、低抵抗な n 型半導体ダイヤモンドが得られておらず、物理素子への応用は p 型結晶を用いたユニポーラ型に限られている。さまざまな研究機関からダイヤモンド FET 開発に関する報告例があるが、現在のところ、最高作動周波数 81 GHz、1 GHz 時の増幅率は1万倍で、GaAs に比べて2倍以上の高出力を引きだせることが報告されているが、高周波トランジスタ実現のための低抵抗な n 型半導体ダイヤモンド結晶の作製が困難であることから、p・n 型両方が得られる新たなワイドバンドギャップ半導体への技術的ブレークスルーが求められている。

(3) ダイヤモンドライクカーボンによる n 型半導体実現

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、ダイヤモンドに近い化学結合様式(sp³結合)に由来する、高硬度・高耐摩耗性から、機械部品やペットボトルのコーティング膜として実用化されている。ダイヤモンドライクカーボンの半導体物理特性は、バンドギャップが4 eV程度とSiCの1.3倍、熱伝導率(10 W/cmK)

はSiCの2倍、GaNの7.5倍、電子移動度もGaNと同レベルと、ダイヤモンドには及ばないものの、高周波・高出力トランジスタに要求されているスペックを満たしており、新たなワイドバンドギャップ半導体材料として期待されている。しかしながら、このダイヤモンドライクカーボンをベースとしたn・p型半導体材料の作製は困難であるとされていた。我々の研究グループでは、プラズマCVD法によるDLC成膜の炭素源に、窒素原子を含んだ炭化水素化合物を使用することにより、DLCへの窒素ドーピングによるn型半導体性の賦与に成功した。この成果は、NEW DIAMOND誌に総説として紹介され、新たな半導体材料として注目を集めている。プラズマ出力によりドーピング量を制御可能であり、ドナー密度を $3.3 \times 10^{16} \sim 3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲でコントロールできる。したがって、ダイヤモンドでは困難であった低抵抗なn型半導体材料を、DLCにより実現することに成功したといえる。また、炭素・ホウ素源にホウ素原子を含んだ炭化水素化合物の適用という申請者の独自の手法により、高抵抗(シート値100 k Ω)ながらp型半導体DLCの成膜に成功しており、ダイヤモンドライクカーボンへのp型半導体賦与とアクセプター密度制御の可能性を確認している。現在、DLCのp型半導体性制御法の特許化に向け、ホウ素ドーピング量向上のための研究開発を推進中である。申請者の手法は、p・n型両方のそろった新たなワイドバンドギャップ半導体材料の開発において、最先端に位置するものである。

2. 研究の目的

本研究課題は、バンドギャップや移動度などの物理特性がダイヤモンドに近いダイヤモンドライクカーボン(DLC)をベースとした新たなワイドバンドギャップ不純物半導体成膜技術を確立することを目的とする。

具体的には、デバイス作製のための材料的基礎となる、p・n型それぞれの高品質なDLC半導体の成膜技術の確立を図る。

(1) ダイヤモンドライクカーボン半導体のキャリア濃度制御目標 ($10^{13} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)

我々の研究グループは、プラズマCVD法によるDLCへ窒素原子をドーピングすることにより低抵抗なn型半導体DLCを実現しており、高抵抗(シート値100 k Ω)ながらp型半導体DLCの成膜が可能なことをも確認している。p・n型DLC半導体のキャリア密度を、Si半導体のキャリア密度制御レベルと同等の、

・半導体から半金属領域に対応する
 $10^{13} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
に、任意に制御可能なDLC成膜技術の構築

を目標とした。

(2) ダイヤモンドライクカーボン半導体の高品質化目標 (光電流値 1 mA cm^{-2} 以上)

DLC半導体によるハイパワー高周波デバイスを実現させるためには、キャリア移動速度の低下を招く sp^2 炭素成分、リーク電流を増大させる不純物を低減、高品質化する必要がある。我々の研究グループが開発した、窒素ドーピングDLC半導体表面における、 1 W cm^{-2} 程度のキセノン(Xe)ランプ照射下の光電流値は $2 \mu\text{A cm}^{-2}$ 程度と、一般的なn型半導体電極 (Si半導体および酸化チタン) の約 1000 分の1の値である。そこで、p・n型それぞれのDLC半導体の高品質化に向けた目標値を、 1 W cm^{-2} 程度のXeランプ照射下における光電流値 1 mA cm^{-2} 以上として、高品質 DLC 半導体の成膜条件の最適化を図った。

3. 研究の方法

p・n型 DLC の伝導性制御および高品質化技術の確立

(1) DLC 半導体の伝導性制御技術の確立

本研究では、DLC 薄膜への導電性の賦与に、電気化学反応性に影響を及ぼさない不純物原子をドーピングする手法を採用する。我々の研究グループでは、プラズマ CVD 法による DLC 薄膜に、窒素原子を添加することにより、窒素ドーピング DLC 薄膜の作製と窒素ドーピング量コントロールが可能なることを見出しているが、更なる導電性向上、および p 型半導体実現に向け、p・n 型 2 つの様式によるアプローチを行う。

まず、窒素ドーピング量の向上に向け、プラズマ内 N 原子濃度上昇のための成膜条件の確立を図る。具体的には、

- ① メチルアミン等 N/C 比の高い炭素・窒素源の使用
- ② プラズマ出力、基板温度等の製膜条件の最適化を図る。
- ③ 高いキャリア密度を実現する不純物原子の探索も行う。

(2) p 型 DLC 半導体のキャリア密度制御

我々の研究グループは、ダイヤモンドライクカーボンへ p 型半導体性賦与する手法として、ホウ素(B)原子を不純物として添加することを既に試みている。炭素・ホウ素源としてトリメトキシホウ素を用いてダイヤモンドライクカーボンを成膜すると、シート抵抗値 $100 \text{ k}\Omega$ 程度のホウ素ドーピング DLC 薄膜 (膜厚 $1 \mu\text{m}$ 程度) が得られている。したがって、ホウ素をドーピングすることによるダイヤモンドライクカーボンへの p 型半導体賦与とアクセプター密度制御手法の可能性を確認してい

る。そこで、まず p 型半導体性付与のための不純物としてホウ素をターゲットとして、

DLC 成膜時の

① ホウ素・炭素源濃度、②ホウ素・炭素源濃度温度、③プラズマパワー④ 成膜・基板温度の成膜条件の最適を図り、ポロンドープ量制御手法の確立を図る。

また、⑤Ga、In などホウ素以外の不純物原子の探索も行う。

(3) DLC 薄膜の高品質化技術の確立

DLC半導体によるハイパワー高周波デバイスを実現させるためには、半導体のキャリア移動速度の低下を招く sp^2 炭素成分、リーク電流を増大させる不純物を低減させる必要がある。窒素ドーピングDLC薄膜の sp^2 成分比は、一般的なダイヤモンドライクカーボンにおける sp^2 成分比と同等であることが確認されている。しかしながら、窒素ドーピングDLC半導体表面における、 1 W cm^{-2} 程度のXeランプ照射下の光電流値は $2 \mu\text{A cm}^{-2}$ 程度と、一般的なn型半導体電極 (シリコン半導体および酸化チタン) の約 1000 分の1の値にとどまっている。

ダイヤモンドライクカーボンをベースとした高周波・高出力トランジスタの実現には、DLC中の sp^2 炭素成分比を低減させ、キャリア速度の向上と p-n 接合素子におけるリーク電流の低減が必要である。ノンドーピングDLCでは高温条件下 ($\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$) での成膜において高硬度薄膜 (低 sp^2 成分比) を実現可能であるとされている。そこで、n型半導体DLCの高品質化に向け、基板温度制御装置を導入したプラズマCVD装置により、

- ① 300°C 程度の高温基板条件での DLC 成膜条件の最適化を図る。また、
- ② DLC成膜時にキャリアガスとして水素ガスを添加 ~ 水素プラズマによる sp^2 炭素のエッチング効果 (sp^2 成分量の低減) を併用、DLC半導体薄膜の高品質化を図る。

上記の n 型半導体 DLC と同様の手法により p 型半導体 DLC の高品質化を図る。

4. 研究成果

(1) n 型 DLC 半導体のキャリア密度制御

n 型 DLC 半導体の導電性制御技術を構築し、高品質な n 型 DLC 半導体作製のため成膜技術の確立を図った。DLC は窒素をドーピングすることで n 型半導体性を示す。そこで、窒素ドーピング DLC (N-doped DLC) の化学組成の最適化により、キャリア密度が高く、高い n 型半導体特性を示す DLC 半導体の作製を試みた。さらに、バンドギャップや電気特性等の物理特性の明確化を図った。

N-doped DLC中の sp^2 成分を 72 %程度とし、

3 nm程度のサイズの sp^2 クラスターを膜中に均一に分散させることで、キャリア密度が高く、光電気化学的特性の優れたn型半導体性を示すことが判明した。この薄膜のキャリア密度は、成膜時のプラズマ出力を制御することで、 $3.24 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 6.13 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で制御することが可能であった。キャリア密度制御目標 ($10^{13} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) の上限には4桁低い。さらなるキャリア密度の向上が必要である。また、N-doped DLCの光学ギャップは、0.655~0.507 eVと非常に低い値にとどまった。ワイドギャップ半導体の実現には、 sp^3/sp^2 炭素比の向上が必要である。

この光学ギャップの値より、価電子帯の上端は+0.27 V vs. Ag|AgClに位置し、酸素発生電位より0.9 V程度卑電位に位置することが明らかになった。

このため、電極表面の紫外光励起による光電流の測定では、N-doped DLCの価電子帯よりも0.23 V卑電位に酸化還元電位を持つ $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ を溶液中に添加することにより、正孔の溶液側への移動効率が高まり、高い光電流を示した。また、光照射により電極電位が変化することから、電子が伝導帯に励起され、伝導帯中を移動することが確認出来た。したがって、価電子帯と伝導帯が分離した電子構造を持ち、光電気化学デバイスに应用可能なn型DLC半導体を具現化することに成功したと結論づけられる。

(2) p型DLC半導体のキャリア密度制御

ホウ素ドーピングによるp型DLC半導体(B-doped DLC)の実現において、Arガスを添加することにより、1.3%と高濃度のホウ素をDLC内に導入することに成功した。この薄膜は、キャリア密度、移動度が $1.29 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $7.59 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で体積抵抗率 $6.36 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ のp型半導体となった。この体積抵抗率は、窒素を高濃度にドーピングしたN-doped DLCよりも1桁低い体積抵抗率を示した。

DLCにホウ素を添加することにより、キャリア密度制御目標 ($10^{13} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) の上限に近いレベルにまでにp型キャリア密度をコントロールすることに成功した。

このB-doped DLCは、電気化学電極として使用した場合、水電解における水素・酸素発生反応が高い過電圧下でしか起こらず、3 Vにわたる広い電位窓を示した。また、フッ化ナトリウム溶液中における電位印加に対しても、腐食は観測されなかった。B-doped DLCは化学的安定性の高い分極電極として利用可能であることが明らかになった。高導電性とDLCの示す優れた物理特性を併せもつB-doped DLCは、さまざまな分野へ応用可能なポテンシャルの高い基礎材料であることが明らかになった。

(3) Si添加によるn型DLC半導体の光学ギャップ制御

n型DLC半導体のバンドギャップ(0.507 eV)をより広いものへ変更することを試みた。光学ギャップ拡張のため、DLC中に、 sp^3 結合のみを形成するSi原子の添加を試みた。

炭素に対してSiを25 atom%程度添加することにより、N-doped DLCの光学ギャップを1.7 eVへ拡張することに成功した。この薄膜は、キャリア密度、移動度が $4.789 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、 $0.2981 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示すn型半導体であった。

この半導体薄膜を光電気化学セルに導入し、電気化学的手法で光電変換デバイスとして機能するn型半導体材料としての評価を行った。11.8 W m^{-2} の出力のXeランプ照射下で、Si添加N-doped DLC半導体の電位を貴電位側に捜引すると、7.48 V vs. Ag|AgClにおいて、 $153 \mu\text{A cm}^{-2}$ の光誘起電流が得られた。この電流から算出される量子収率は4.87%であった。この光誘起電流値は、代表的なn型半導体である酸化チタン微粒子をITO電極上に成膜した電極の示す電流値と同レベルである。したがって、酸化チタン薄膜と同レベルの光電変換効率を示す、Si添加N-doped DLC半導体の開発に成功したと結論づけられる。

光電流の目標値は1 W cm^{-2} 程度のXeランプ照射下において光電流値1 mA cm^{-2} 以上が目標であったが、その1000分の1の照射強度で目標の約10分の1の光電流が得られていることから、目標の100倍近い光電変換特性を示す材料の創製に成功したと結論づけられる。

しかしながら、同じ電流値の得られる電位が、酸化チタン0.95 Vに対して、7.48Vと非常に高い。これは、作製したSi添加N-doped DLC薄膜のキャリア移動度が低く(体積抵抗率が高い)、抵抗損失が大きいことによるものであると推測される。これは、Si添加N-doped DLC半導体中の窒素濃度が高く、DLC薄膜内に微小SiNクラスタ(不導体)が形成しており、キャリア移動度の低下を引き起こしているものと推測される。

本研究課題の目標は、半導体特性の高いダイヤモンドライクカーボンワイドギャップ半導体の実現である。Si添加N-doped DLC半導体の光学ギャップは1.7 eVと一般的なワイドギャップ半導体(2.5 eV)よりもまだ低く、n型キャリア密度も $4.789 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と制御目標値($10^{13} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)の上限に及んでいない。

今後、さらにキャリア移動度が高く、光学ギャップが広い、ワイドギャップDLC半導体の実現に向け、添加するSi量およびDLC構造(sp^3/sp^2 比)を最適化、さらには、不純物原子をNからP、あるいはSに変更し、DLC薄膜の体積低効率の低減を図る。

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4件)

- ① Hiroshi Naragino, Kosuke Yoshinaga, Seiji Tatsuta, Kensuke Honda, "Improvement of Conductivity by incorporation of Boron atoms in Hydrogenated Amorphous Carbon Films fabricated by Plasma CVD methods and its Electrochemical Properties". ECS transaction., 査読有り, 41 (20), (2012), pp. 59.
- ② Yoriko Tanaka, Hiroshi Naragino, Kosuke Yoshinaga, Akira Nakahara, Takeshi Kondo, Akira Fujishima, Kensuke Honda, "Controllable Electrochemical Activities by Oxidative Treatment toward Inner Sphere Redox Systems at N-doped Hydrogenated Amorphous Carbon Films ", International Journal of Electrochemistry, 査読有り, Vol. 2012, Article ID 369130, 2012, 14 pages, 2012. doi:10.1155/2012/369130
- ③ Kensuke Honda, Masayoshi Yoshimatsu, Koichi Kuriyama, Ryosuke Kuwabara, a Hiroshi Naragino, Kosuke Yoshinaga, Takeshi Kondo, Akira Fujishima, "Electrically-Switchable, Permselective Membranes Prepared from Nano-structured N-doped DLC ", Diamond and Related Materials, 査読有り, 20, 2011, pp. 1110-1120, doi:10.1016/j.diamond.2011.06.017
- ④ Y. Tanaka, M. Furuta, Y. Kastuki, K. Kuriyama, R. Kuwabara, A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Properties of N-doped Hydrogenated Amorphous Carbon Films Fabricated by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Methods " Electrochimica Acta, 査読有り, 56 (3), pp. 1172-1181 (2011). DOI: 10.1016/j.electacta.2010.11.006

[学会発表] (計7件)

- ① 榎木野宏・吉永浩亮・中原亮・本多謙介“ホウ素ドーピングdiamond-like carbon薄膜のホウ素添加量に対する電気化学反応性”, 日本化学会第92春季年会2012年(26th, March 2012 慶應大学日吉キャンパス 横浜市) 2H4-44.
- ② 榎木野宏・吉永浩亮・中原亮・本多謙介“高効率太陽電池を目指したシリコン・カーボンベースワイドバンドギャップn型半導体薄膜の創製”, 日本化学会第92春季年会2012年(26th, March 2012 慶應大学日吉キャンパス 横浜市) 2H4-45.
- ③ 榎木野宏, 吉永浩亮, 中原亮, 本多謙介, “ホウ素ドーピングによるDLC薄膜の高

導電化と分極性電極としての電気化学応答性” 2011年日本化学会西日本大会(12th, November 2011 徳島大学工学部 徳島市) 1P-05.

- ④ 吉永浩亮, 榎木野宏, 中原亮, 本多謙介, “プラズマCVD法による窒素をドーピングしたアモルファスシリコンカーバイド半導体薄膜の作製とその物理・化学特性” 2011年日本化学会西日本大会(12th, November 2011 徳島大学工学部 徳島市) 1P-06.
- ⑤ 榎木野宏・栗山孝一・桑原遼輔・吉永浩亮・立田清治・本多謙介, “ホウ素ドーピングDLC薄膜の高導電率化と分極性電極としての電気化学応答性の評価” 日本化学会第91春季年会2011年(27th, March 2011 神奈川大学横浜キャンパス 横浜) 3F2-07.
- ⑥ 吉永浩亮・栗山孝一・桑原遼輔・榎木野宏・本多謙介, “プラズマCVD法による窒素をドーピングしたアモルファスシリコンカーバイド半導体薄膜の作成とその物理・化学特性”, 日本化学会第91春季年会2011年(27th, March 2011 神奈川大学横浜キャンパス 横浜) 3F2-08.
- ⑦ 栗山孝一・桑原遼輔・末盛秀美・藤嶋昭・本多謙介, “導電性DLCナノドットアレイ電極のドットサイズによる電気化学的触媒作用の制御”, 日本化学会第90春季年会2010年(28th, March 2010 近畿大学 大阪) 3C5-02.

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

- ① 名称: 有機化合物検出用電極及びそれを使用した有機化合物濃度の電気化学検出装置
発明者: 本多 謙介
権利者: 国立大学法人山口大学
種類: 特許
番号: 特許公開 2011-185910(特許出願 2010-54751)
出願年月日: 平成22年3月11日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.honda-lab.sci.yamaguchi-u.ac.jp/top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本多 謙介 (HONDA KENSUKE)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 60334314