

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760254

研究課題名(和文)アモルファス炭素膜の重水素終端による電子欠陥低減により拓かれる電子応用

研究課題名(英文)Development of electronic application on amorphous carbon films by electronic defect reduction by deuterium

研究代表者

赤坂 大樹 (AKASAKA, HIROKI)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：80500983

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：重水素の持つ同位体効果を利用し、アモルファス炭素系膜の電子欠陥密度を重水素により低減することを試みた。通常メタン及び重水素化メタンを用いてアモルファス炭素膜を合成し、電子欠陥密度を比較・評価した。この結果、全く同じ手法で作製した膜でその上、炭素のsp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>比率が同等な構造の類似した膜においてもその電子欠陥密度に違いがあることが示された。重水素化膜の方が電子欠陥密度が10<sup>18</sup>個/cm<sup>3</sup>と水素化膜に比べて約1桁低く、重水素によるアモルファス炭素系膜内の電子欠陥密度を低減できることを示した。

研究成果の概要(英文)：To reduce the electronic defect density on the amorphous carbon films, the deuterium was used for its isotope effect. Two types of amorphous carbon films were synthesized from normal methane and deuterated methane to compare their electronic defect density. Although these films were deposited same deposition condition and indicated similar structures such as the sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> carbon ratio, the electronic defect densities on the obtained films were different. Electronic defect density on the deuterated amorphous carbon film was lower approximately one digit than 10<sup>18</sup> /cm<sup>3</sup> and a hydrogenated amorphous carbon film. These results indicated that the deuteration for amorphous carbon film have effects on the electronic defect density reduction on amorphous carbon film.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：アモルファス炭素系膜 重水素 同位体効果 電子欠陥密度低減

### 1. 研究開始当初の背景

アモルファス炭素膜の作製技術は日本を中心に発展し、これまでの研究は硬さやトライボロジー等の機械的特性が中心であった。電気・電子特性の研究は未踏領域が大きい。温室効果ガスから作製できるアモルファス炭素膜は半導体として機能する報告もあるが報告数はSiに比べて遥かに少ない。アモルファス炭素系膜の電子特性の研究が少ない理由は、膜中に電子的欠陥が非常に多い事であり、電気分野の研究自体が敬遠されてきた。太陽電池等の報告があるがその変換効率は極めて小さい。この理由は電子欠陥密度が大きいことにある。一般の電子欠陥数は現在のSi系が $10^{16}$ 個/cm<sup>3</sup>であるのに対しアモルファス炭素は $10^{19}$ 個/cm<sup>3</sup>と1000倍多い。これら欠陥は膜中のダングリングボンドであり膜の作製段階で形成される。ダイヤモンド状炭素(DLC)膜に代表される高 $sp^3$ 含有膜の作製には磁気援用型イオン源によって生成する高エネルギーイオンを利用するPVDのイオンプロセスが主流であった。PVDでは膜の作製過程でイオンの運動エネルギーが堆積した膜中の弱い結合を切断し、未結合手が残り、電子欠陥となり、欠陥が多くなる。このため約 $10^{21}$ 個/cm<sup>3</sup>のSi系に比べて極めて欠陥密度の高いアモルファス炭素膜も多い。

現行のアモルファスシリコン系半導体の開発においても欠陥密度は当初 $10^{19}$ 個/cm<sup>3</sup>であったが水素による欠陥終端により欠陥密度を低減した。同様のアモルファス炭素系膜への水素を導入例もあるが欠陥低減には至っていない。この理由に欠陥の存在する空間の大きさ違いが挙げられる。Si-Siの結合距離2.4に対し、C-Cでは1.5となり、欠陥が作る空間が小さいために水素原子が入り込みにくい上、結合強度もSi-Hに比べC-Hは非常に切れやすい。このため欠陥終端に使用する原子は炭素(C)にHは適さない。

欠陥の終端に使用する元素を水素(H)から重水素(D)に換えると終端元素の質量は2倍になる。プラズマ中のC-D形成速度はC-Hより速い。この為、プラズマ中でイオン衝突により発生するダングリングボンドに水素よりも早く、D原子が付加する事で電子欠陥の効率的に終端できる。更に付加されたC-Dの終端基はその結合長がC-Hに比べて小さく、解離エネルギーも高くなり終端部位の再欠陥化を抑制できる。この結合長の短距離化は、欠陥の存在する空間への入り口を大きくし、結合欠陥の終端を促進する。この技術確立によってD付加量の制御を制御して欠陥低減を計る。この重水素導入による欠陥低減の実現によってアモルファス炭素系電子素子を作製し、電子材料としての応用を拓く。

### 2. 研究の目的

アモルファス炭素系膜の欠陥密度を重水素による電子欠陥の終端という新技術の適用により低減し、電子デバイスとしての応用

を開拓することが本研究の目的である。重水素終端技術は水素に対して質量が2倍である。この重水素の持つ同位体効果によって発生する”炭素原子と重水素原子間の結合距離が短いことによる膜作製時の欠陥形成の抑制効果”と”重水素分子の影響半径が小さいことによる欠陥への原子到達確率の向上による終端形成”により欠陥抑制する。本欠陥低減後に極性を制御し、アモルファス炭素膜の電子応用新領域を拓く。

### 3. 研究の方法

まず、炭素系膜の重水素欠陥終端による低欠陥化技術を構築するため重水素化メタン等の同位体化メタン原料からアモルファス炭素系膜を作製できる条件の探索を行った。

水素の同位体である重水素を用いることで得られるUbbelohde効果を用いて欠陥終端を効率化する。アモルファス炭素系膜内に含まれる水素(H)を重水素(D)で置き換えると質量は2倍になりC-H結合の形成速度はC-D結合と比べると6-10倍プラズマ中では速い。この為、プラズマ中でのイオン衝突により発生する欠陥であるダングリングボンドに水素よりも素早く重水素原子が付加することで電子欠陥の効率的終端化が予測される。更に付加されたC-D終端基はその結合長が有効質量数の増加によりC-Hに比べて小さくなり解離させるためのエネルギーが高くなり、終端部位の再ダングリングボンド化を抑制できる。水素と重水素は有効質量の違いから振動エネルギーが異なり、結合長が短く電子束縛力の強いDの方が非結合領域が作り出す空間を大きくできる。この結果、欠陥の存在する空間への入口が大きくなり、結合欠陥へのDの到達確率が上がり、欠陥の終端を促進する。電子欠陥の抑制の確認の為にこれらアモルファス炭素系膜の作製できる条件を探索し、通常メタンと同位体化メタンから同条件でアモルファス炭素系膜を合成した。

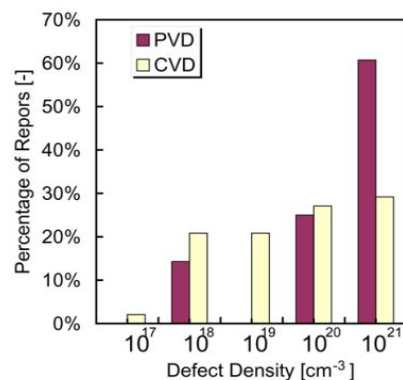


図1. アモルファス炭素膜の欠陥数

先に述べたようにPVD法で作製した膜の欠陥密度は高い。これに比べて図1の様に膜の欠陥密度が比較的低いCVD法により膜を作製した。膜の作製には現有のプラズマCVD装置により行った。<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>, <sup>12</sup>CD<sub>4</sub>, <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>の

3種類のメタン系の同位体原料から膜の合成を試みた。作製には最も一般的な合成手法である13.56 MHzの高周波電源を用いた高周波プラズマ化学気層析出装置を用いて実施した。電極配置は並行平板型である。印加電力は膜内の欠陥生成を抑えるため20 Wとした。通常の $^{12}\text{CH}_4$ メタンより作製した水素化 $^{12}\text{C}$ アモルファス炭素( $a\text{-}^{12}\text{C:H}$ )膜を基準試料とし各同位体メタンガスより重水素化アモルファス炭素( $a\text{-}^{12}\text{C:D}$ )膜およびアモルファス $^{13}\text{C}$ 炭素( $a\text{-}^{13}\text{C:H}$ )膜の作製を行った。作製した各膜の構造評価にはエックス線吸収微細構造(NEXAFS)による $sp^2/sp^3$ 比率の定量と膜内の水素もしくは重水素濃度をHe 静電荷加速器と検出系からなるラザフォード後方散乱(RBS)分析装置と弾性反跳粒子検出法(ERDA)装置を組み合わせたシステムにより、定量を行った。膜内の電子欠陥密度の定量には電子スピン共鳴(ESR)スペクトロメーターを用い定量測定を行った。この際の標準資料にはTEMPOLを用いた。また、赤外可視紫外分光分析(UV-Vis-NIR)法により光学バンドギャップの測定と禁制帯内の不純物準位の状況の変化を推測した。

#### 4. 研究成果

作製した膜の構造をまず、評価した。膜の $sp^2$ と $sp^3$ 結合炭素の比率をNEXAFSによって評価した。図2に各膜のNEXAFSスペクトルを示す。HOPGを標準資料として計算される $sp^2(sp^2+sp^3)$ は $a\text{-}^{12}\text{C:H}$ 膜で0.42、 $a\text{-}^{12}\text{C:D}$ 膜で0.41、 $a\text{-}^{13}\text{C:H}$ 膜では0.42であった。いずれの膜も炭素膜の $sp^2/sp^3$ 比率に差が無いことが示された。一方で膜内の電子構造に変化があることもNEXAFSスペクトルの変化から確認された。

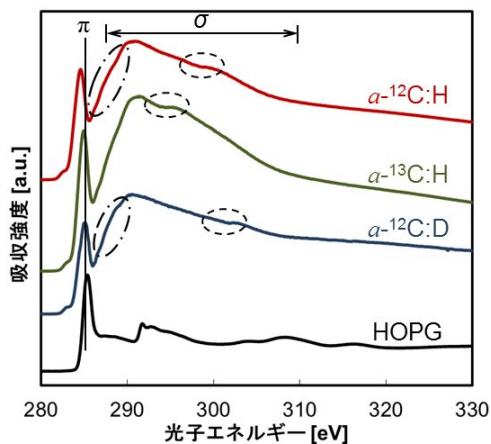


図2. 各アモルファス炭素膜のNEXAFSスペクトル

次に膜の水素もしくは重水素に対する炭素原子の比率を2 MeVのHeイオンを用いたRBS/ERDA測定および膜厚の測定から評価した。RBS/ERDAスペクトルを図3に示す。これらスペクトルから計算される水素及び重水素量は $a\text{-}^{12}\text{C:H}$ 膜で0.34、 $a\text{-}^{12}\text{C:D}$ 膜で0.24、 $a\text{-}^{13}\text{C:H}$ 膜では0.34であった。但し、重水素の

換算比率に用いた散乱断面積1.72の妥当性に疑問が残る結果となった。この結果より同条件で作製した膜においても重水素の方が膜無いに入りにくいという結果となった。

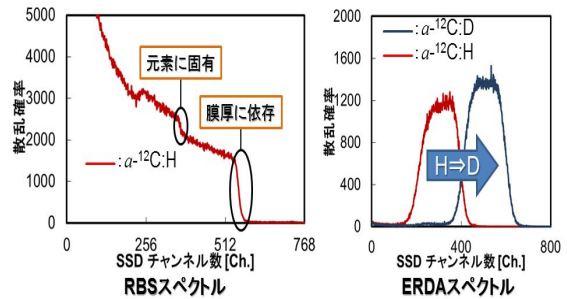


図3. 各アモルファス炭素膜のRBS・ERDAスペクトル

さらに、作製した膜の電子特性を可視紫外分光法により評価したところ、紫外域の吸収特性が3種類で異なり、 $a\text{-}^{13}\text{C:H}$ 膜及び $a\text{-}^{12}\text{C:D}$ 膜に通常のアモルファス炭素系膜と事なる特性を有する事が示された。UV-Vis-NIR測定により得られた各膜の光吸収スペクトルを図4に示す。アモルファス材料の光学バンドギャップとして一般的に採用されている、光吸収係数が $10^4 \text{ cm}^{-1}$ における光子エネルギー $E_{04}$ 及び光吸収スペクトルの $T_{auc}$ 領域を解析して得られる $E_{Tauc}$ を其々の膜に対して計算した結果を表1に示す。同じ作製条件においても膜ごとに異なる値を示した。更に、 $a\text{-}^{13}\text{C:H}$ 、 $a\text{-}^{12}\text{C:D}$ 膜の光吸収スペクトルにおいて、低エネルギー側での急峻な光吸収係数の上昇の後、 $a\text{-}^{12}\text{C:H}$ 膜のスペクトルとは異なる勾配の緩やかなエネルギー領域が存在する。この領域は構造欠陥の関与した光学的電子遷移に起因して現れると考えられ、同位体元素が膜内の欠陥準位に影響を及ぼすと考えられた。つまり重水素化では膜内に導入される重水素が水素と異なる事が示された。この結果は電子欠陥密度に差がある事が示唆するものであり本研究の主体である欠陥密度低減に大きな寄与がある事を同時に示す結果であった。

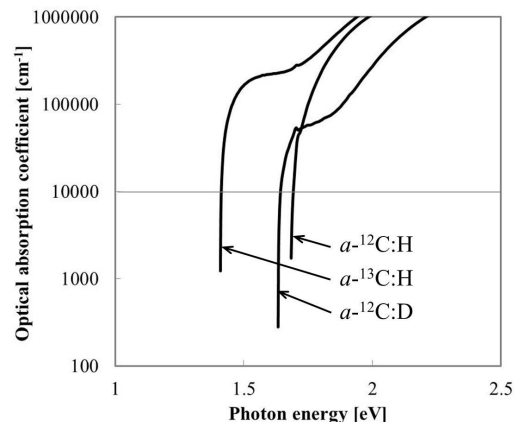


図4. 各アモルファス炭素膜の光吸収スペクトル

表1 各光学バンドギャップ

	$a\text{-}^{12}\text{C:H}$	$a\text{-}^{13}\text{C:H}$	$a\text{-}^{12}\text{C:D}$
$E_{04}$ [eV]	1.69	1.41	1.64
$E_{\text{Tauc}}$ [eV]	1.65	1.58	1.80

この結果を受けて、 $a\text{-}^{12}\text{C:H}$  および  $a\text{-}^{12}\text{C:D}$  膜の電子欠陥密度を ESR により評価した。ESR スペクトルを図5に示した。このスペクトルから電子欠陥密度を計算したところ、 $a\text{-}^{12}\text{C:H}$  膜では  $10^{19}$  個/cm<sup>3</sup>であったのに対し  $a\text{-}^{12}\text{C:D}$  では  $10^{18}$  個/cm<sup>3</sup>と約1桁低いことが示された。この結果は電子欠陥密度に差がある事を証明した結果であり本研究の主体である欠陥密度低減に重水素が効果があることを示す結果である。つまり本手法による電子欠陥密度の低減には効果があることが示されこれによりアモルファス炭素系膜の電子分野への応用の第一歩を得る事ができた。

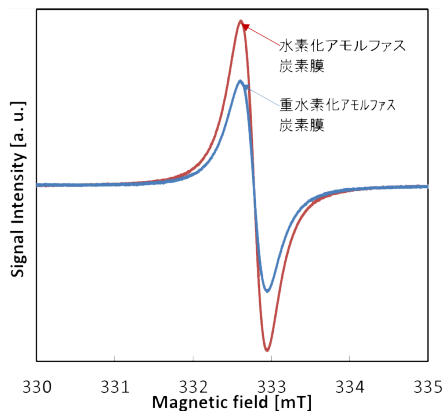


図5. 各アモルファス炭素膜の ESR スペクトル

## 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)

[学会発表](計6件)

Yutaro Suzuki, Tsuneo Suzuki, Kazuhiro Kanda, Naoto Ohtake, Hiroki Akasaka, Isotopic influence on amorphous carbon films, The 15th International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia, 2014.08.26-2014.08.30, 福岡大学

鈴木裕太郎, 藤井瞭, 大竹尚登, 赤坂大樹, 物理気相成長法によるアモルファス同位体炭素膜の作製, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014.03.15-2014.03.20, 青山学院大学

鈴木裕太郎, 藤井瞭, 齋藤啓, 大竹尚登, 赤坂大樹, <sup>13</sup>Cターゲットからのアモルファス炭素膜の作製, 第27回ダイヤモンドシンポジウム, 2013.11.20-2013.11.22, 日本工業大学

Yutaro Suzuki, Tsuneo Suzuki, Naoto Ohtake, Hiroki Akasaka, Deposition of stable isotopic amorphous carbon films from isotopic methane gases, 21st International Symposium on Plasma Chemistry, 2013.08.04-2013.08.09, Cairns Convention Centre (Australia)

鈴木裕太郎, 鈴木常生, 大竹尚登, 赤坂大樹, 同位体原料からのアモルファス炭素膜の作製, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013.03.27-2013.03.30, 神奈川工科大学

鈴木裕太郎, 鈴木常生, 大竹尚登, 赤坂大樹, 同位体メタン系ガスを用いたアモルファス炭素膜の作製, 精密工学会 2013年度春季大会, 2013.03.13-2013.03.15, 東京工業大学

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

赤坂 大樹 (AKASAKA HIROKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科 准教授

研究者番号: 80500983