

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18038

研究課題名(和文) 超高sp<sup>3</sup>比率アモルファス炭素膜への重水素終端低欠陥化による電子応用の開創研究課題名(英文) Development of electronic applications of high sp<sup>3</sup> ratio amorphous carbon films with assistance of deuterium termination by reduction of electronic defects

研究代表者

赤坂 大樹 (AKASAKA, HIROKI)

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：80500983

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：同位体から構成されるFCVAアモルファス<sup>13</sup>C炭素膜を作製し、さらにこれら膜を用いてMIS型素子を作製し、特性を評価した。FCVA法では一部のみを<sup>13</sup>Cとすると<sup>12</sup>Cとの界面抵抗により導入電流通過時の発熱により、良好な膜の堆積ができない。このため<sup>13</sup>CメタンよりCVD法で作製した膜を用いたMIS素子の特性より、その光吸収・起電力の評価から<sup>13</sup>Cの持つ電子状態が膜の電子特性に反映されていることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The amorphous isotope <sup>13</sup>C carbon films was fabricated by FCVA and the MIS type device was fabricated using these films and the characteristics were evaluated. We prepared <sup>13</sup>C target on <sup>12</sup>C usual target as target for FCVA. In the case of the FCVA method, it was impossible to deposit film due to heat generation by passage of current at boundary of <sup>12</sup>C and <sup>13</sup>C. Therefore, amorphous isotope <sup>13</sup>C carbon films were deposited by CVD method from <sup>13</sup>C methane. And Al/a-C:H/Si devices with MIS structure were investigated. It was suggested that the electronic state of <sup>13</sup>C effected these films properties from the evaluation of thier light absorption and thier photovoltaic characteristics.

研究分野：炭素材料

キーワード：アモルファス炭素膜

1. 研究開始当初の背景

$sp^3$ と $sp^2$ 結合性の炭素及び水素からなるアモルファス炭素膜の関連技術は日本を中心に発展し、これまでに硬さやトライボロジー等の機械的特性が利用されている。一方で電氣的な特性は未踏領域が大きい。アモルファス炭素膜は電子物性等の研究例もあるが数はSiに比べ遥かに少ない。

アモルファス炭素膜の電子特性の研究が少ない理由は膜中の電氣的欠陥が極めて多い為で、研究自体が敬遠されてきた。文献調査より、アモルファス炭素膜の電氣的特性において図1に示す様に光学バンドギャップが $sp^3$ 比と共に上昇し、共に膜の欠陥密度が減少する傾向が示された。つまり更に高 $sp^3$ の膜は低欠陥と予想された。

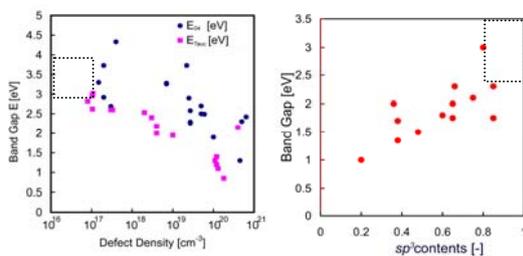


図1 報告された欠陥密度・ $sp^3$ 比率とバンドギャップの関係(点線内)

高 $sp^3$ アモルファス炭素膜はフィルタード陰極真空アーク(FCVA)法で作製される。固体炭素源をアーク放電でイオン化し、これを電磁コイルで曲げ、電界加速して膜を堆積する。一般に $sp^3$ 等の高密度相生成は膜合成時の粒子同士の大きな衝突エネルギーが必要で、本エネルギーを熱へと変換させず、高密度化に繋げる事が必要である。FCVAでは基板へのバイアス印加によって本エネルギーを制御できる。高 $sp^3$ 膜の形成には100 eVが最適エネルギーとされ、これ以上では熱変換され、 $sp^2$ が増大する。

現在、低欠陥アモルファスSi半導体も開発段階において $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の欠陥を水素中での熱処理による血管の水素終端化で $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に低減した。一方、アモルファス炭素は $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と1000倍多い。同じ水素熱処理での終端化も検討されたが欠陥の低減に至っていない。本理由は欠陥の存在する空間の容積の違いにあると考えられ、四面体構造のSi-Siの結合距離2.4 Åに対して、C-Cでは1.5 Åで、欠陥が作る空間が小さく水素原子が入り込みにくい上、結合強度がSi-Hに比べC-Hは非常に切れやすい。よって炭素(C)中の欠陥終端化にHは適さない。この為により分子半径の小さく結合エネルギーが高い元素による終端が炭素に必要となる。そこで終端化元素を

水素(H)から質量2倍の重水素(D)にすると質量効果により図2の様に結合長がC-Hに比べてC-Dは短く、解離エネルギーも上昇し、終端部位を強固に終端し、欠陥の再形成も抑制できる。更に原子結合長短距離化は、欠陥存在空間への入り口を狭げ、欠陥終端を促進できると考えられた。

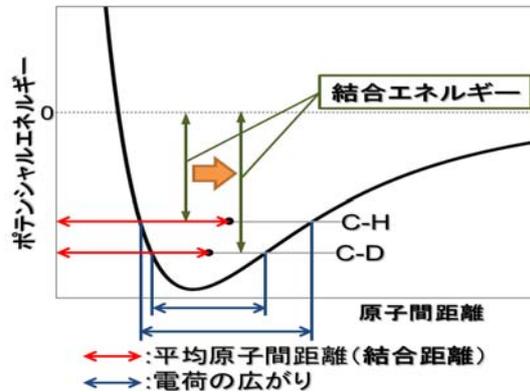


図2 質量数の違いによる結合短距離化と結合エネルギー上昇

2. 研究の目的

同位体から構成されるアモルファス炭素膜を作製し、原料質量の上昇による $sp^3$ 結合比率の増大と重水素による欠陥終端化の効果を検討し、アモルファス炭素膜を用いた素子を作製し、その特性を明らかとすることを目的とした。

3. 研究の方法

高質量同位体原料“ $^{13}\text{C}$ ”からの高 $sp^3$ 比アモルファス炭素系膜の作製

同位体炭素である $^{13}\text{C}$ を原料ターゲットに用いてFCVAによって、従来の $^{12}\text{C}$ 原料ターゲットでは合成が不可能な極めて高い $sp^3$ 比率のアモルファス炭素膜を実現し、結果、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の低電子欠陥アモルファス炭素膜を創製することを試みた。

一般に $sp^3$ 結合性炭素を多く含むアモルファス炭素膜を作製できるFCVAにおいては黒鉛ターゲット表面で真空アーク放電を発生させ、イオン化する。これらイオンを電磁コイルにより、炭素イオンのみ抽出し、負バイアス電圧を印加した基材に衝突・堆積させて $sp^3$ 比が約80%のアモルファス炭素膜を形成する。この時のバイアス電圧によって入射粒子の運動エネルギーは調整できる。通常の $^{12}\text{C}$ を原料として用いた場合、100 eVで $sp^3$ 比が最大の約80%を示す。更に入射イオンのエネルギーを上昇させると、先に堆積した炭素との間での熱的作用により黒鉛化して $sp^2$ 量を増大させて相対的に $sp^3$ 比を下げる。この為、本研究では原料の質量の上昇させる。結果、全運動量は大きい熱作用を抑制しながら、 $sp^3$ 比率を上昇させることを試みた。

$sp^3$ 比率はエックス線吸収微細構造(NEXAFS)測定によって、膜の合成は申請

者の研究室現有の装置で行った。 $^{13}\text{C}$  ターゲットは  $^{13}\text{C}$  粉より加圧焼成して特注した。

#### 光励起キャリア生成とドレインゲによるキャリア制御

次に、n-および p-Si 基板上に上記アモルファス炭素系膜を形成し、膜上に金属電極を形成して MIS 構造を構成した。各波長の光を照射し、起電力量の波長依存性を 10 K ~ 常温で測定し、アモルファス炭素膜と Si 界面での電子障壁状態を評価した。

#### 4. 研究成果

図 3(左)に示すとおり、純度 99.9% の  $^{13}\text{C}$  粉体より円盤状ターゲットを作製し、これを図 3(右)の様に FCVA 用の  $^{12}\text{C}$  ターゲット上にマウントして FCVA を試みた。アークの発生と数分の膜の堆積が確認できたが、その後、アークの熱の影響によると思われるが  $^{13}\text{C}$  円盤と  $^{12}\text{C}$  ターゲット間で剥離すると同時に  $^{13}\text{C}$  円盤が図 3(右)に示す通り、亀裂が入り破損する結果となった。また、数分の体積が確認できた試料は基板の膜の厚さが極めて薄く、各種評価での膜自体の検出がノイズレベル以下であった。このプロセスを数度、試みたが破損が発生し、結果として 1 体での  $^{13}\text{C}$  ターゲットの製作が必要となったが、本計画の研究予算では困難であるため FCVA による作製を断念し、CVD による炭化水素系同位体ガスからの同位体炭素膜の作製に切り替え、p および n 型 Si 上にこれら膜を作製し、膜上に Al 膜を形成した MIS 素子を作製し、評価した。

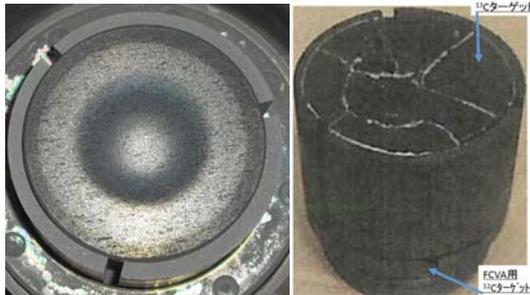


図 3 作製した  $^{13}\text{C}$  ターゲット (左) と FCVA に適用後亀裂の入ったターゲット

図 4 に、 $a\text{-C:H}$  系膜/n-Si 素子の電導度の温度依存性のアレニウスプロットを示す。 $a\text{-}^{12}\text{C:H/n-Si}$  においては光非照射/照射時共、正バイアス印加時に温度上昇に伴い電気伝導度が増加しており、勾配が約 240 K で変化した。一方、同素子の負バイアス印加時には、200 K 付近で電流値が上昇し、250 K 以上で再び電流値の低下が確認された。 $a\text{-}^{13}\text{C:H/n-Si}$  素子はどの条件下においても温度上昇に伴い電気伝導度が上昇した。正バイアス印加時には、170 及び 250 K 前後の 2 カ所の勾配の変化が確認された。図 5 には、 $a\text{-C:H}$  系膜/p-Si 素子の電導度の温度依存性のアレニウスプロットを示す。

$a\text{-}^{12}\text{C:H/p-Si}$  素子は、何れの条件においても電気伝導度が温度上昇と共に増加した。 $a\text{-}^{13}\text{C:H/p-Si}$  素子においても、正バイアス印加時には電気伝導度が温度上昇に伴い増加する事が確認された。また、n-Si 基板上への積層素子同様、240 K 近傍で勾配の変化が確認出来る。一方  $a\text{-}^{13}\text{C:H/p-Si}$  素子への負バイアス印加時には、390 nm 光照射時には電流値の温度依存性が確認されたが、非照射、605 nm 光照射時には温度依存性を示さなかった。これらのアレニウスプロットの高温領域における勾配から算出された各素子の活性化エネルギーを表 1 に示した。

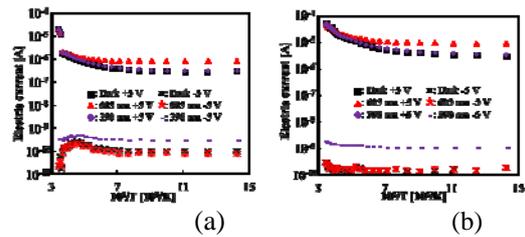


図 4 電導度の温度依存性  
(a)  $a\text{-}^{12}\text{C:H/n-Si}$ , (b)  $a\text{-}^{13}\text{C:H/n-Si}$

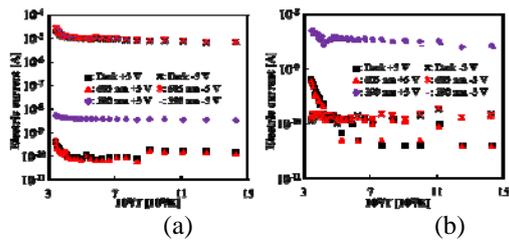


図 5 電導度の温度依存性  
(a)  $a\text{-}^{12}\text{C:H/p-Si}$ , (b)  $a\text{-}^{13}\text{C:H/p-Si}$

表 1 各素子の活性化エネルギー

Substrate	$a\text{-}^{12}\text{C:H}$		$a\text{-}^{13}\text{C:H}$	
	n-Si	p-Si	n-Si	p-Si
Dark +5 V	243	105	128	138
605 nm +5 V	230	87	118	131
390 nm +5 V	243	99	34	34
Dark -5 V	--	187	150	--
605 nm -5 V	--	179	150	--
390 nm -5 V	--	33	150	22

更に図 6 および 7 に、 $a\text{-C:H}$  系膜/n-Si 素子の各温度での I-V 特性を示す。測定温度は、電気伝導度に強い温度依存性が確認された高温領域 (290, 250 K) 及び温度依存性の小さかった低温領域の (190, 70 K) の 4 点とした。 $a\text{-}^{12}\text{C:H/n-Si}$  素子は、負バイアス印加時に整流性が確認出来る。605 nm 光照射時には正バイアス側の、390 nm 光照射時には負バイアス側の電流値が増加した。605 nm 光照射による電流値の変化は低温 (190, 70 K) で特に顕著であるが、2.0 V 以上の領域では I-V カーブの勾配が小さい。 $a\text{-}^{13}\text{C:H/n-Si}$  素子の I-V 特性は  $a\text{-}^{12}\text{C:H/n-Si}$  素子と殆ど同様であった。図 8 および 9 に、各温度での  $a\text{-C:H}$  系膜/p-Si 素子の I-V 特性を示す。 $a\text{-}^{12}\text{C:H/p-Si}$  素子は、正バイアス印加時に整流性を示した。390 nm

光照射時には正バイアス側で電流値の増加が確認されたが、605 nm の光照射による電流値の増加は生じなかった。 $a\text{-}^{13}\text{C:H/p-Si}$  素子は 250 K 以下で正バイアス印加時に整流性を示したが、290, 190 K の正バイアス印加時に、3 V 以上の高電圧領域で電流値が急激に増大した。また、何れの温度においても 605 nm 光照射の影響はなく、390 nm 光照射によって電流値が約 3~15 倍となった。

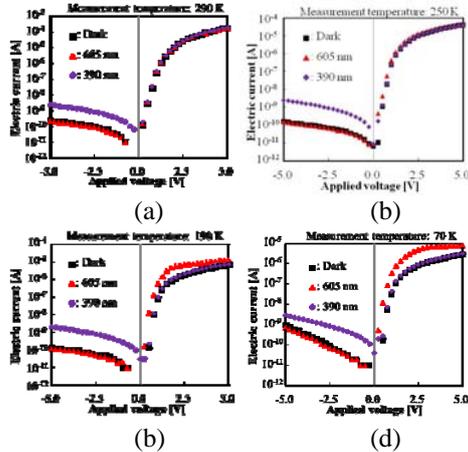


図 6  $a\text{-}^{12}\text{C:H/n-Si}$  の I-V 特性

(a) 290, (b) 250, (c) 190 and (d) 70 K.

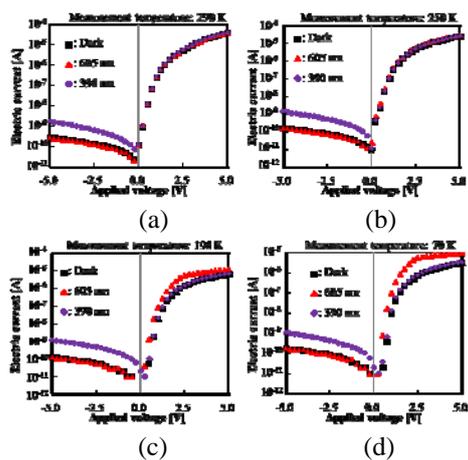


図 7  $a\text{-}^{13}\text{C:H/n-Si}$  の I-V 特性

(a) 290, (b) 250, (c) 190 and (d) 70 K.

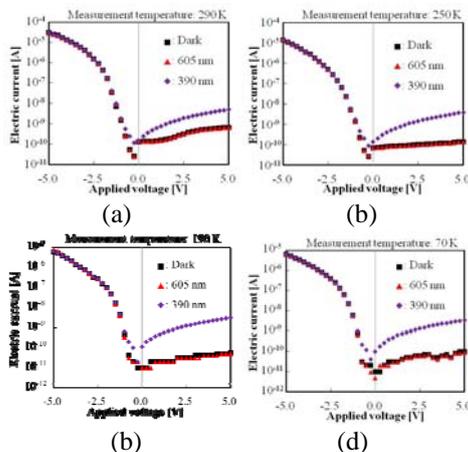


図 8  $a\text{-}^{12}\text{C:H/p-Si}$  の I-V 特性

(a) 290, (b) 250, (c) 190 and (d) 70 K.

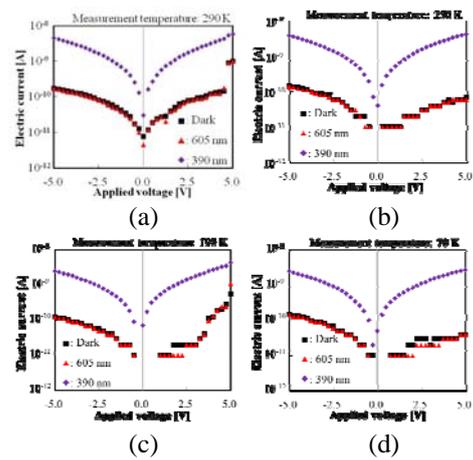


図 9  $a\text{-}^{13}\text{C:H/p-Si}$  の I-V 特性

(a) 290, (b) 250, (c) 190 and (d) 70 K.

MIS 型の素子より電子状態を推定するとまず、 $a\text{-C:H/Si}$  素子で共通して観測された傾向では、膜、基板、光照射の種類の違いにより、図 4 および 5 の  $a\text{-C:H}$  系膜/n-Si や  $a\text{-}^{13}\text{C:H/p-Si}$  素子等のアレニウスプロットにおいて、240 K 付近でプロットの勾配が変化した。これは、材料内部での電気伝導システムの変化が考えられる。即ち高温領域では熱エネルギーによりキャリアが伝導帯(価電子帯)に励起されるバンド伝導が発現したが、低温領域では温度依存性の低い、ホッピング伝導へ遷移し、勾配が小さくなったと考えられる。ホッピング伝導はドーパした結晶半導体でも生じる為、この勾配の変化は基板の Si 中のドリフト電流の影響も含まれる。390 nm 光照射により活性化エネルギーの減少が確認されたことから、高エネルギーの光照射により深い準位からキャリアが励起され、熱活性化プロセスが伝導帯下端(価電子帯上端)近傍の浅い準位からの励起が主となった為であると考えられる。一方、240 K での勾配変化が無い試料はこの活性化型の温度依存性を示さなかった。これらの測定条件は、電流値が 1 nA 以下と小さく、高抵抗領域の測定である事及びアモルファス半導体故の欠陥準位密度の高さから、拡散するキャリアの捕獲・再結合の影響が大きくなり、界面の電位障壁を超える拡散電流よりも、温度依存性の弱いトンネル電流の影響が大きくなったと考えられる。光照射の影響が高温程弱い、これは、高温領域での伝導が再結合中心におけるキャリアの再結合により律速される為である。390 nm 光照射により 1 nA 以下の微小電流領域における電流値の増大が全ての素子で確認されたのは、高エネルギーの光照射によりキャリアが高い電位障壁を乗り越え拡散、トンネルが可能となった為と示唆される。

次に、膜ごとの電気伝導特性の傾向を考える。 $a\text{-}^{12}\text{C:H/n-Si}$  素子は正バイアス印加時、605 nm 光照射によって電流値が増加した。

これは、Si 基板中のドリフト電流の影響と考えられる。図 10 に示す各膜の透過スペクトルをより、605 nm の光透過率は 65% 以上で、 $a\text{-}^{12}\text{C:H}$  膜を透過した光は赤外域に吸収端を持つ Si 中で吸収される。それにより生じた Si 中のドリフト電流が素子を通る電流値を増大させたと考えられる。一方、よりエネルギーの高い 390 nm 光照射では  $a\text{-}^{12}\text{C:H/n-Si}$  素子の正バイアス電流が 1 V 以上の高電圧領域で増加しなかった。これは、 $a\text{-}^{12}\text{C:H}$  膜の 390 nm 光の透過率が 30% 以下であり、Si 内部でのキャリア生成が行われなかった事、電位障壁の低い順方向電流の為、 $a\text{-}^{12}\text{C:H}$  膜中のキャリア生成の効果が小さい事が原因と考えられる。 $a\text{-}^{12}\text{C:H/p-Si}$  素子の順方向電流において 605 nm 光照射による電流値の増大が殆ど無かったのは、一般にドーパされていない  $ta\text{-C:H}$  系膜の多数キャリアは正孔であり、電子より移動度も低い為、 $p\text{-Si}$  で生成した正孔のドリフトの影響を受けにくいと考えられる。 $a\text{-}^{13}\text{C:H/n-Si}$  素子は正バイアス印加時、605 nm 光照射によって電流値が増加したのは、上述の  $a\text{-}^{12}\text{C:H/n-Si}$  素子の場合と同様の理由による。290、190 K における  $a\text{-}^{13}\text{C:H/p-Si}$  素子の正バイアス印加時に確認された電流値の急激な増加は、作製した  $a\text{-C:H}$  系膜の厚さが 200 nm と薄い上に transverse 型の電極構造である為、ピンホールやトンネル電流の影響を受けたと考えられる。

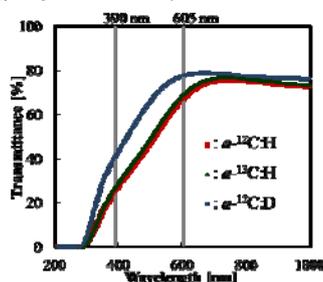


図 10 各膜の透過スペクトル

● まとめ

同位体から構成される FCVA アモルファス  $^{13}\text{C}$  炭素膜を作製し、さらにこれら膜を用いて MIS 型素子を作製し、特性を評価した。

- ・ FCVA 法では一部のみを  $^{13}\text{C}$  とすると  $^{12}\text{C}$  との界面抵抗により導入電流通過時の発熱により、良好な膜の堆積ができない。
- ・  $^{13}\text{C}$  メタンより CVD 法で作製した膜を用いた MIS 素子の特性より、その光吸収・起電力の評価から  $^{13}\text{C}$  の持つ電子状態が膜の電子特性に反映されていることが示唆された

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件 査読有)

- ①. Yutaro Suzuki, Yasuyoshi Kurokawa, Tsuneo Suzuki, Kazuhiro Kanda, Masahito Niibe, Masayuki Nakano, Naoto Ohtake, Hiroki Akasaka, Structure and physical properties of stable isotopic amorphous carbon films, *Diamond & Related Materials* 63 (2016) 115-119, DOI: 10.1016/j.diamond.2015.10.024

[学会発表] (計 3 件)

- ①. Yutaro Suzuki, Yasuyoshi Kurokawa, Tsuneo Suzuki, Kazuhiro Kanda, Masahito Niibe, Masayuki Nakano, Naoto Ohtake, Hiroki Akasaka, Electrical Properties of stable isotopic amorphous carbon films, The 2015 New Diamond and Nanocarbon conference (NDNC2015) 2015/5/25-5/28, 静岡グランシップ
- ②. Nasa Kawagoshi, Masayuki Nakano, Tetsuya Yamamoto, Junko Hieda, Naoto Ohtake, Hiroki Akasaka, Deposition of the  $a\text{-BCN:H}$  film formed from tri-methylborazine, The 16th International Conference on Precision Engineering, 2016/11/14 ~ 11/16 Hamamatsu city, Shizuoka, Japan
- ③. 河越奈沙, 大竹尚登, 赤坂大樹, 球へのダイヤモンド状炭素膜の形成, Sustainable Tribology Conference 2016 AMAMI, 2016/10/31 ~ 2016/11/02, 奄美山羊島ホテル 奄美市 鹿児島

6. 研究組織

(1)研究代表者

赤坂 大樹 (AKASAKA, HIROKI)

東京工業大学 工学院 機械系 准教授

研究者番号 : 80500983