

補助事業番号 2024M-435

補助事業名 2024 年度光制御プラズマを用いたナノ構造制御炭素材料の創成とエレクトロニクス応用に関する補助事業

1 研究の概要

光電子制御プラズマを用いて、炭素材料の一種であるダイヤモンドライカーボン(DLC)炭素材料のナノ構造制御を行い、そのエレクトロニクス応用を試みた。DLC は、 sp^2 炭素・ sp^3 炭素・水素の三成分で構成されるアモルファス炭素材料であり、これら三成分比が織りなす化学構造を制御することにより、導電体から誘電体まで幅広く電気物性をチューニングできる。本研究では、DLC をナノ構造制御することにより、その比誘電率や絶縁破壊電界特性など次世代炭素エレクトロニクスに求められる電気物性の制御を試みた。

2. 研究の目的と背景

2-1 プラズマの特性と電気的制御

プラズマは固体、液体、気体に次ぐ第四の物質状態であり、身近な自然現象としてはオーロラ、雷、火などが該当する。人工的なプラズマは、高電力電源をエネルギー源としたガス種や圧力を制御された閉鎖空間(チャンバー)における放電現象を利用することで、容易に生成させることができる(放電プラズマ)。プラズマの主要な産業用途であるプラズマ化学気相成長法(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)やスパッタリングは、単なる気相化学合成だけでなく、微細化が進展している電子デバイス・集積回路の作製にも適した物質合成および加工法である。

通常、放電プラズマを利用した固体薄膜材料の合成と成長には、エネルギー源として高周波電力を用いている。高周波を使う最たる理由は、電子と粒子との衝突頻度を増やして粒子の電離を促進し、プラズマを低エネルギーで安定的に生成することである。電波法の定める工業用周波数として、13.56 MHz や 2.45 GHz が最もよく用いられている。しかしここに、その成長構造解析への大きな障害が存在する。それは、高周波環境では電圧と電流を個々に測定するのは困難ということである。装置と測定系間の容量形成による変位電流の影響が正確な測定を難しくするため、代わりに両者の積である電力が制御変数として用いられている。

基本的な電気回路理論である二端子対回路網解析で具体的に考えてみる。図 1(a)に、被試験体(DUT)に関する電圧と電流の関係を求める Z (インピーダンス)行列解析を示す。 Z 行列では他方の二端子を開放状態にすることが要求される。図 1(b)に示す Y (アドミッタンス)行列解析では、逆に短絡状態にしなければならない。等価回路では開放状態はキャパシタ、短絡状態はインダクタで表現される。各リアクタンス $1/\omega C$ および ωL は角周波数の関数であるため、高周波においてキャパシタンスは 0 すなわち短絡状態、インダク

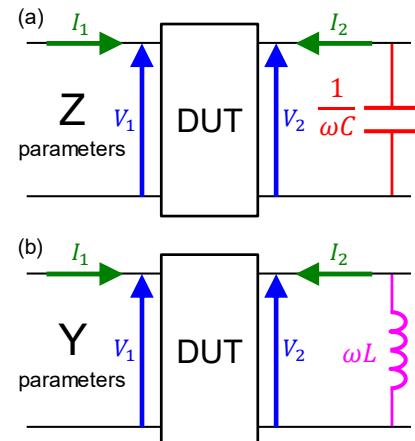


図 1. 電気回路の二端子対回路網解析: (a) Z パラメータ解析、(b) Y パラメータ解析。

タンスはすなわち開放状態となってしまい、電圧と電流を独立して測定できなくなる。

電気エネルギーを駆動源する化学反応を考えると、電圧は進行する化学反応の種類を「選択」するパラメータである。電流は、選択された化学反応の「速さ」を示す速度論的パラメータである。ある目的物質の質と量を得るためにには、系に外力を加えてその化学反応を平衡状態からずらさなければならぬが、電力では結果が電圧/電流どちらの変数をどの程度動かして得られたものかが明確ではない。ゆえに電力制御では、望む材料の精密さと成長構造解析は本質的に困難であり、経験に依存するしかなくなってしまう。

2-2 ダイヤモンドライクカーボン(DLC)と光電子制御プラズマ CVD (PA-PECVD)

ダイヤモンドライクカーボン(diamond-like carbon, DLC)は図2に示すように、 sp^2 炭素・ sp^3 炭素・水素の三成分から成るアモルファス炭素物質である。平坦性、低摩擦製、化学不活性、生体親和性などの優れた特長から、金型やハードディスクの表面コーティング膜からステントや歯科インプラントなどの医療材料への表面コーティングまで幅広く応用がなされている。しかしながらその化学・物理的本質は未だ不明の点が多く、諸応用特性と化学構造との関係は明確でない。

現状 DLC の成膜は、高周波電力を用いたプラズマ CVD 法が主となっている。これは一度に広範囲にプラズマを発生させて、高速度で成膜する量産に適した手法である。しかしながら上述のように、制御パラメータは電力となってしまい、電圧と電流を個別に制御し定めることはできない。

そこで我々のグループでは、図3に示すように、光を利用して「光電子制御プラズマ CVD (PA-PECVD)」と言う、基板からの放出光電子を利用する新規直流放電プラズマ CVD 法を開発している。光照射のない通常の系では、初期電子となる宇宙線などにより自然に存在している自由電子(偶存電子)の数が不定かつ著しく少ないとために放電開始電圧は一定しないが、光照射によりもたらされる光電子はこれを低く一定にすることができる。光電子制御プラズマは DC 法であるため、印加電圧を正確に測定できる。プラズマ発生面積は光照射部位に限定され、電流密度も精密に評価できる。したがって光電子制御プラズマを用いることで、プラズマ化学反応を精密に制御ならびに評価することが期待される。

2-3 ナノ構造 DLC による炭素エレクトロニクスの開発

「More than Moore」の言葉に示されるように、微細化限界に達している現在のシリコン(Si)テクノロジーの代替となり得るような、材料が模索されている。その代表の一つとして、周期表上 Si と同じ 14 族に属する炭素が注目されている。具体的には、グラフェン、ダイヤモンド、ならびに炭化ケイ素(SiC)の材料が上げられる。しかしながらこれらの電子デバイス化は既存の Si テクノロジーを基盤にしているため、これら炭素材料が秘める可能性を十分に生かし切れていない。例えば、電界効果トランジスタ(field effect transistor, FET)構造(後述の図4 参照)にした場合のゲート

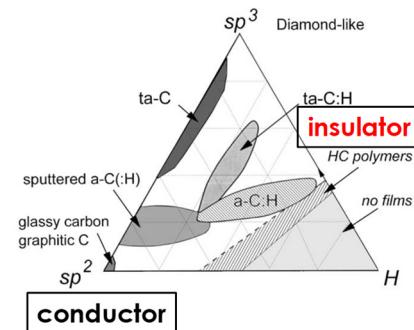


図2. DLCの三相図。 sp^2 炭素・ sp^3 炭素・水素三成分比を変えることにより、物性を自在に操ることができる。

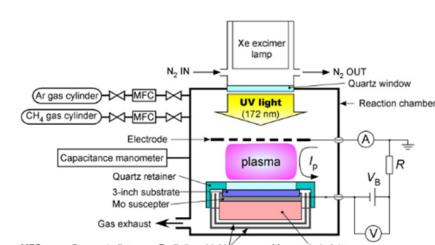


図3. 光電子制御プラズマCVD (PA-PECVD)法の模式図。紫外光(UV)励起光電子を用いることで、プラズマを超低電力で制御できる。

絶縁膜には、Si デバイス由来の無機酸化物が使用されているが、炭素材料に対して酸素はエッティング剤として働くため、多少なりともデバイスにダメージと劣化が生じてしまう。これに対して、同じ炭素材料であり、合成手法に依存して電気特性を自在に制御できる DLC を適用すれば、そのエレクトロニクスの新たな展開が期待できる。本研究はその第一歩として、PA-PECVD を用いた DLC の微細構造制御によるその電気特性の変調を試みた。

3 研究内容

助成者らは PA-PECVD を用いて、DLC の精密ドーピング制御を試みた。窒素を導入することにより、膜の誘電率(比誘電率)制御が期待される。比誘電率は電子デバイス開発において、低誘電率膜(low- k 膜)と高誘電率膜(high- k 膜)共に必要とされる。図4に示すグラフェンをチャネル材料とした電界効果トランジスタ(graphene FET, GFET)の断面模式図に示されるように、ゲート(G)電極直下は変調度を高くするために high- k 膜が必要とされる。一方で、G-S/D (ソース/ドレイン)間は、動作に支障を来す寄生容量を抑えるために low- k 膜が必要とされている。

窒素ドーピングの成否を明確にするために、図 5(a)に示すような、DLC/窒素ドーピング DLC (N-DLC)/DLC のサンドwich構造を n^+ -Si 基板上に作製した。メタン/アルゴン (CH_4/Ar)混合ガス雰囲気中、下から順に成膜していく、それぞれベース層(base layer)、ドープ層(doped layer)、キャップ層(cap layer)と名付けた。ドープ層の成膜時のみ窒素源として窒素ガスを添加した。成膜はそれぞれ電気量を 12 mC 一定として行った。で図 5(b)に、二次イオン質量分析法(SIMS)測定により得られた DLC/N-DLC/DLC 薄膜中の窒素量の表面からの深さ依存性を示す。窒素量は、DLC 全てに含まれる $^{12}\text{C}^-$ イオンに対する $^{26}\text{CN}^-$ イオンの量とした。 N_2 導入量を増やしていくことにより、窒素導入量も増加していることが分かる。図 5(c)に、作製した DLC/N-DLC/DLC 薄膜の比誘電率(ϵ_r)と N_2 導入量との関係を示す。比誘電率が N_2 量導入量に依存していることが分かる。このようにドーピング制御することにより、DLC の電気特性をさらに幅広くチューニングすることが期待される。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

2-3 で述べたように、微細化限界に達している現在のシリコンテクノロジーの代替となり得るよう、材料が模索されている。その代表として炭素材料が上げられる。しかしながらその電子デバイス化は既存の Si テクノロジーを基盤にしているため、炭素材料が秘める可能性を十分に生かし切れていない。これに対して、同じ炭素材料であり、電気特性を自在に制御できる DLC を適用すれば、炭素デバイスの可能性は単なる Si の代替という位置づけに止まらない。今回の一連の研究

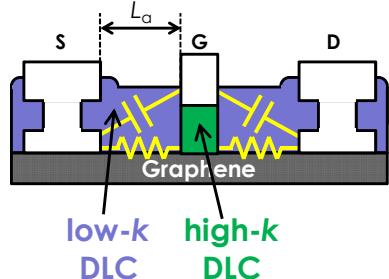


図4. 2種類のDLC膜(low- k , high- k)を用いたGFETの断面模式図。高容量が必要なゲート電極直下にはhigh- k 膜を、アクセス領域にはlow- k 膜を用いることで寄生容量を抑えることができる。

は、炭素エレクトロニクスの新たな展開の第一歩として社会に貢献するものと自負できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

担当者は 2005~2009 年の広島大学 研究員時代より始まるこれまで、DLC の光電子分光ならびにラマン分光を利用したその化学構造解析に従事してきた。一方で、2010~2015 年の間に所属した東北大学 電気通信研究所では、グラフェン炭素材料の光・電子デバイス応用に関する研究に従事した。炭素材料であるグラフェンをデバイス化していくには、既存の Si テクノロジーが使われている。しかしながら、炭素質であるグラフェンは Si 系で多用されている酸化物誘電体を適用することは、酸素が炭素をエッティングする以上、本質的に困難である。そこで担当者は、酸化物の代わりに DLC を誘電体としてグラフェンと組み合わせることを皮切りに、炭素エレクトロニクスの研究に邁進してきている。本事業はその一環である。

6. 本研究にかかる知財・発表論文等

・国際会議における招待/依頼講演(1 件)

1. Susumu Takabayashi, "Area-selective Deposition of DLC Using Optoelectronic-controlled Plasma CVD Method", ICMCTF 2024 (The 50th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films), The Town & Country Resort, San Diego, California, USA (May 2024).

国際会議における口頭発表(3 件)

3. Susumu Takabayashi, "Photoemission-assisted Discharge Plasma and Its Application for Carbon Electronics", GEC 2024 (The 77th Annual Gaseous Electronics Conference), The Double Tree by Hilton San Diego, San Diego, California, USA (Oct 2024).

2. Hiroya Noda, Mahiro Koga, Haruhiro Naito, Keisuke Yamamoto, Masanori Shinohara, Susumu Takabayashi, "Synthesis and Electrical Characteristics of Nano-doped Diamond-like Carbon Films", ISSS-10 (The 10th International Symposium on Surface Science), Kitakyushu International Conference Center, Kitakyushu, Fukuoka, Japan (Oct 2024).

1. Hiroya Noda, Mahiro Koga, Haruhiro Naito, Keisuke Yamamoto, Masanori Shinohara,

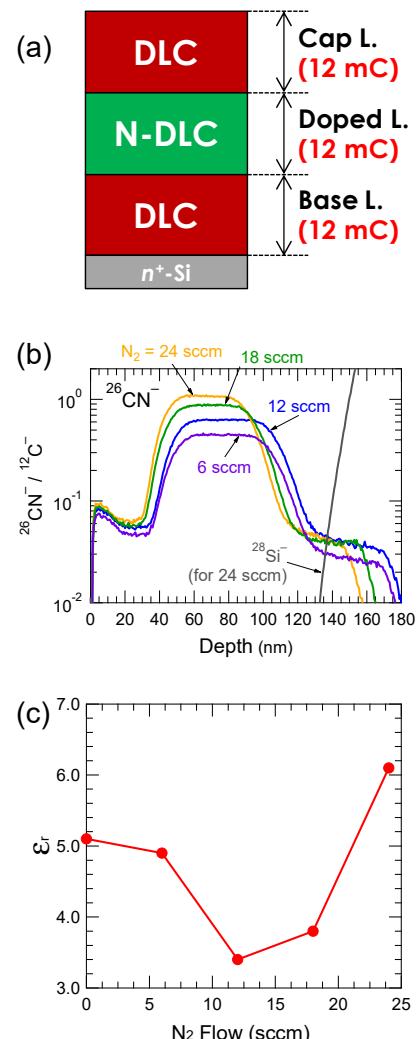


図 5. (a) DLC/N-DLC/DLC サンドイッチ薄膜の模式図。(b) SIMS 測定から得られた窒素ドープ量と表面からの膜深さの関係の N₂ 導入量依存性。(c) 比誘電率の N₂ 導入量依存性。

Susumu Takabayashi, "Synthesis and Electrical Characteristics of Nano-doped Diamond-like Carbon Films", GEC 2024 (The 77th Annual Gaseous Electronics Conference), The Double Tree by Hilton San Diego, San Diego, California, USA (Oct 2024).

国内会議におけるポスター発表(1 件)

1. 野田 浩矢, 古賀 万尋, 内藤 陽大, 山本 圭介, 篠原 正典, 鷹林 将, "ナノドープダイヤモンドライカーボン薄膜の合成と電気特性", 第 15 回半導体材料・デバイスフォーラム, 福岡国際会議場 (福岡県福岡市), 2024 年 9 月.

国内会議における口頭発表(3 件)

3. 古賀 万尋, 野田 浩矢, 内藤 陽大, 山本 圭介, 篠原 正典, 鷹林 将, "ナノドープダイヤモンドライカーボン薄膜の電気特性とバンド構造の推定", 2024 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 琉球大学 (沖縄県中頭郡西原町), 2024 年 12 月.

2. 古賀 万尋, 野田 浩矢, 内藤 陽大, 山本 圭介, 篠原 正典, 鷹林 将, "酸素ナノドープダイヤモンドライカーボン薄膜の合成と電気特性", 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市), 2024 年 9 月.

1. 野田 浩矢, 古賀 万尋, 内藤 陽大, 山本 圭介, 篠原 正典, 鷹林 将, "ヘテロ元素ドープダイヤモンドライカーボンの電気特性", 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市), 2024 年 9 月.

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

特になし

(2) (1)以外で当事業において作成したもの

特になし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 有明工業高等専門学校 (アリアケコウギョウコウトウセンモンガッコウ)

住 所: 〒836-8585

福岡県大牟田市東萩尾町 150

担当者: 准教授 鷹林 将 (タカバヤシ ススム)

担当部署: 創造工学科 エネルギーコース (ソウゾウコウガクカ エネルギーコース)

E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

URL: <https://team-takabayashi.org/>