

光微細制御プラズマによるダイヤモンドライクカーボン炭素膜の開発とその次世代電気電子材料応用

有明工業高等専門学校

鷹林 将

1. はじめに

シリコン電子デバイスの高速度化限界の有望な解として、 $200,000 \text{ cm}^2/\text{s}$ という超高移動度特性を有するグラフェンに大きな期待が集まっており、電界効果トランジスタ(FET)のチャネル材料として注目されている。ただし、グラフェンはグラファイトの単層膜であり、一般的なプラズマを用いた FET 構造形成では、グラフェンへのプラズマダメージが懸念される。図 1 に示すように、グラフェンチャネル FET (GFET) 形成時におけるシリコンプロセスに倣った現状の酸化高誘電体(high- k)成膜では、酸素プラズマによるダメージが懸念される。その保護のために高分子膜などの低誘電体(low- k)層の存在を要しており、結果的に誘電特性を下げている。

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[1]。平坦性、低摩擦性、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保護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等幅広い産業応用がなされている。電気電子工学視点からすると、DLC は絶縁体(誘電体)から導電体まで幅広く物性を振れることが魅力である。著者はこの点に注目し、DLC の電気電子材料応用、特にグラフェン等の次世代炭素材料とのコラボレーションを最終目標として目指している。

現状 DLC の成膜は、MHz 帯以上の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。しかしながら電気工学的観点からすると、高周波の制御パラメータは電力となってしまふ。高周波環境では日常見受けられる直流や低周波環境と異なり、電圧と電流を個別に制御し定めることはできず、結果的にプラズマの発生位置を定めることはできない。成膜は大雑把な者となってしまふ。電圧は示強変数の一つで熱力学指数であり、化学反応の種類を「選択」するパラメータである。電流は示量変数一つで速度論的指数であり、選択された化学反応の「速度」を示すパラメータである。電流—電圧曲線は得たい物質の相図を示し

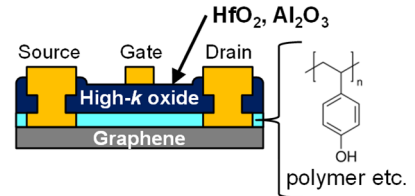


図1. グラフェンをチャネル材料とした電界効果トランジスタ(GFET)の断面模式図。

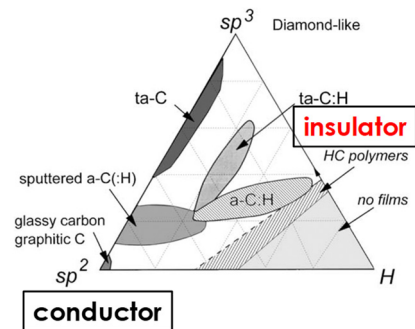


図2. DLCの三相図. sp^2 炭素・ sp^3 炭素・水素三成分比を変えることによって、その物性を自在に操ることができる[1]。

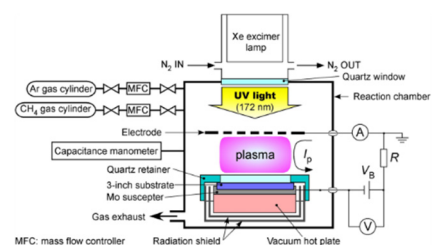


図3. 光電子制御プラズマの模式図。紫外光(UV)励起光電子を用いることで、プラズマを精密に制御することができる。

ているとも言え、電圧と電流の積である電力では、所望の化学反応に関してどの反応をどれだけ進めたかが明らかにできない。ゆえに電力制御では望む DLC の成膜と制御を進展させていくのは本質的に非常に困難であり、経験依存となってしまう[2]。

図3に示す著者らが開発した光電子制御プラズマは、プラズマの発生源となる初期電子を、基板へ紫外光照射をして光電効果により発生する光電子とする DC プラズマ法である。光電子制御プラズマでは、光電子を発生させる光照射部位にのみプラズマを発生させることができ、そのイオンエネルギーを 0.1 eV レベルで制御できるため、基板へのプラズマダメージを極小化できる。著者らは図4に示すように、グラフェンへのプラズマダメージを排除しながら DLC をその上に直接形成して作製した GFET が、グラフェンに特徴的な明瞭な ambipolar 特性を示すことを見出した[3]。このような直接成膜は光電子制御プラズマにのみ可能であり、世界唯一の事例である。本テーマではこれをさらに発展させ、DLC へのナノ制御ドーピング法を開拓し、電子電気材料としてのさらなる発展を目指した。

2. 成果

DLC の電子デバイス材料応用へ最も期待されるテーマの一つとして、そのドーピング制御が挙げられる。グラフェンのような単層膜では、シリコンデバイスに用いられているイオンインプランテーションを用いた高エネルギーイオン注入法は適さない。グラフェンへの低エネルギーイオン照射や DLC 自体にドーピング制御する手法が求められる。DLC を活用する後者のためには、ナノメートルレベルでの膜質制御が必要である。しかしながら通常成膜に用いられているプラズマやスパッタリングでは、加速イオンによるイオンダメージやミキシングが生じるため、制御は困難である。著者は光電子制御プラズマを用いて、DLC の精密ドーピング制御を試みた。図5に示すように、光電子制御プラズマには光電子制御グロー放電(PAGD)と光電子制御タウンゼント放電(PATD)の2種類の放電形態がある。後者は α 領域の Townsend 放電プラズマを活性化できる光電子制御プラズマに特徴的な領域である。従来の紫外光照射を用いない Townsend 放電電流は、薄膜合成などの各種化学反応を進行させるためには小さく

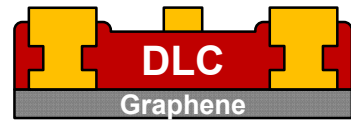


図4. DLCをトップゲート絶縁膜としたGFETの断面模式図。

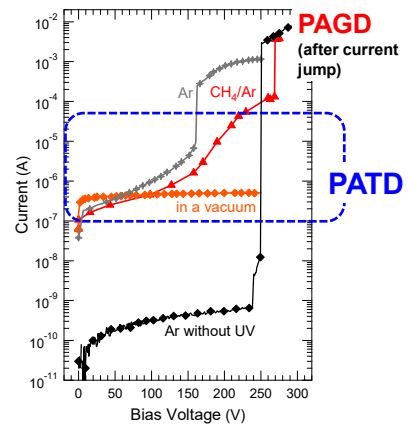


図5. 光電子制御プラズマの電流—電圧曲線(ArおよびCH₄/Ar雰囲気)。電流値が100倍以上にジャンプする電圧が火花電圧であり、その前後の放電形態がそれぞれ、PATDとPAGDである。UV光なし(without UV)の場合は、Townsend領域の電流は非常に小さくて活用できない。

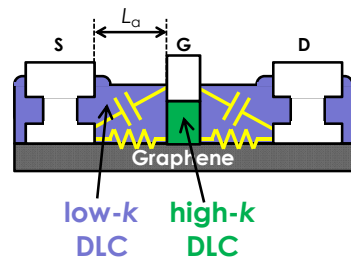


図6. 2種類のDLC膜(low-*k*、high-*k*)を用いたGFETの断面模式図。高容量が必要なゲート電極直下にはhigh-*k*膜を、アクセス領域にはlow-*k*膜を用いることで寄生容量を抑えることができる。

ぎて実用的ではないが、PATD ではその約 10,000 倍の電流が得られるため、実用的な成膜が可能となる。さらに PATD による成膜プロセスは基板表面にシース強電界を形成しないために、成膜へのダメージを最小化できる。

著者は PATD を用いて、DLC の精密ドーピング制御を試みた。これまで CO₂ ガスを酸素源とした酸素ドーピング DLC の開発には成功している[4]。今回 N₂ ガスを用いた窒素ドーピングを試みた。窒素を導入することにより、膜の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、低値材料膜(low-*k* 膜)と高値材料膜(high-*k* 膜)共に必要とされる。図 6 に示すこれら両誘電率膜を活用した GFET 構造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、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* 膜が必要とされる。

窒素ドーピングの有無を明確にするために、図 7(a)に示すような、DLC/窒素ドーピング DLC (N-DLC)/DLC のサンドイッチ構造を作製した。図 7(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 ¹²C-イオンに対する ²⁶CN⁻イオンの量とした。N₂ 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 7(c)に、作製した DLC/N-DLC/DLC 薄膜の比誘電率(ϵ_r)と N₂ 導入量との関係を示す。N₂ 量を増やすことにより、比誘電率が增大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。

3. まとめ

本研究助成において著者は、DLC という炭素材料の電気電子材料応用とその新規物性開拓に注力した。独自の光電子制御プラズマの特長を活かした成膜を行い、従来の DLC 活用にはないナノ構造体の作製とその比誘電率制御を成した。プラズマの発生位置と形態を精密に制御できる光電子制御プラズマを駆使することで、プラズマ気相化学反応を制御し、新たな電気電子材料科学の道筋を切り拓いていきたい。

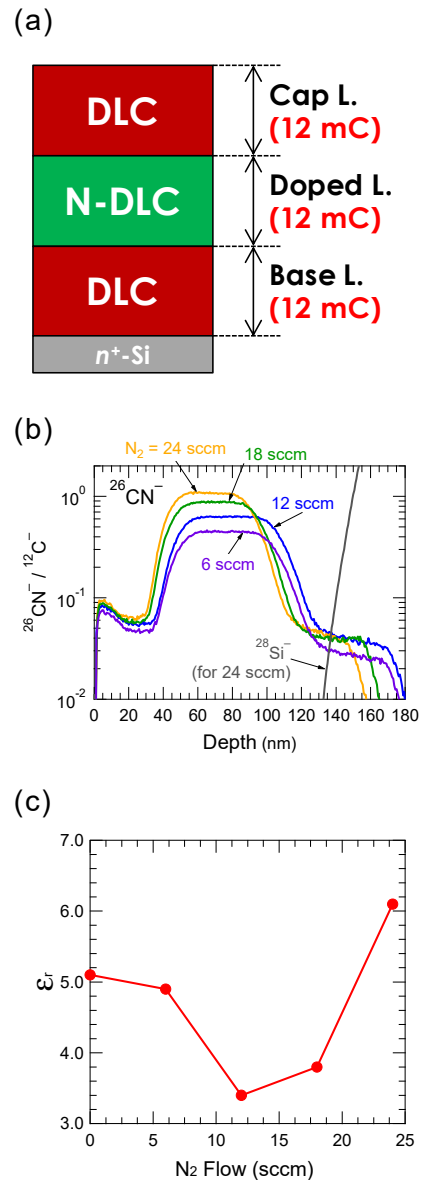


図7 (a) DLC/N-DLC/DLC サンドイッチ薄膜の模式図。(b) SIMS 測定から得られた窒素ドーピング量と表面からの膜深さの関係の N₂ 導入量依存性。(c) 比誘電率の N₂ 導入量依存性。

なお、本研究に関する成果は以下の通りである。

【国内学会発表】

3. **鷹林 将**, “光電子制御プラズマによる炭素材料エレクトロニクス”, 第 43 回プラズマプロセッシング研究会(SPP-43), 大阪公立大学 I-site なんば (大阪府大阪市), 2026 年 1 月.
2. **鷹林 将**, “光電子制御プラズマでつくる炭素質トランジスタ”, 第 41 回九州・山口プラズマ研究会、天ヶ瀬公民館 (大分県日田市), 2025 年 10 月.
1. 古賀 万尋, 野田 浩矢, 内藤 陽大, 山本 圭介, 篠原 正典, **鷹林 将**, “ナノドーパダイヤモンドライク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.

【国際会議発表】

2. Haruhiro Naito, Hiroya Noda, Keisuke Yamamoto, Masanori Shinohara, **Susumu Takabayashi**, “Synthesis and electrical characteristics of nano-doped diamond-like carbon films by photoemission-assisted plasma”, ICDCM 2025 (35th International Conference on Diamond and Carbon Materials), Hilton Glasgow, Glasgow, UK (Sep 2025).
1. **Susumu Takabayashi**, “Carbon materials and electronics by photoemission-assisted plasma”, ICDCM 2025 (35th International Conference on Diamond and Carbon Materials), Hilton Glasgow, Glasgow, UK (Sep 2025).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、デバイス作製は九州大学 半導体・デバイスエコシステム研究教育センターのクリーンルームを使用した。

参考文献

- 1) J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R **37**, 129-281 (2002)..
- 2) 鷹林, 高桑, 表面と真空 **67**, 59-64 (2024).
- 3) S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **22**, 118-123 (2012).
- 4) S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **53**, 11-17 (2015).