

# 窒素ドープ DLC のプラズマ CVD 合成における放電様式依存

<sup>1</sup> 日大生産工（院）、<sup>2</sup> 日大・工、<sup>3</sup> 日大生産工  
○焉 域霖<sup>1</sup>、関 理志<sup>1</sup>、池田 正則<sup>2</sup>、小川 修一<sup>3</sup>

## 1. まえがき

グラフェンは卓越したキャリア移動度を示し、高速動作が求められる次世代トランジスタにおけるFETチャネル材料としての応用が強く期待されている。なかでも、単一ゲート構成では電場印加による静電的制御の自由度が限定され、所望のキャリア密度や動作点に制約が残るのに対し、デュアルゲート・グラフェンFETはトップゲートとバックゲートを併用することで制御範囲を拡張し、しきい値近傍のバイアス条件やトランスコンダクタンスを含む電気的特性を柔軟に最適化し得る<sup>1)</sup>。

一方で、デュアルゲート化に際しては、バックゲート側は既存プロセスで再現良く作製可能であるのに対し、トップゲート絶縁膜の形成が問題となっている。酸化膜作製の工程においてグラフェンに欠陥が導入されやすいことが問題であり、これが移動度の低下やリーキ電流の増大といった性能劣化につながりうる。そのため、グラフェンの結晶性を損なわずに絶縁膜を堆積するプロセスの確立は依然として技術的に困難である。

この課題に対して、光電子制御プラズマCVD (photoemission-controlled plasma CVD) を用いて成膜したダイヤモンドライカーボン (DLC) が有望であると知られている<sup>2)</sup>。光電子制御プラズマCVD装置図をFig. 1に示す。本手法は、基板から放出される光電子を活用して放電を維持させることにより、低バイアス条件でも十分な放電電流を確保しつつ、基板に入射するイオンエネルギーを抑制できるため、グラフェン上への低ダメージ堆積が期待できる。また、タウンゼント放電領域の低密度プラズマを維持することでグラフェン表面へのイオン衝撃を抑え、実際にグラフェン上へのDLC直接成膜後もキャリア移動度などの電気的特性が保持されることが報告されている<sup>2)</sup>。また、DLCは炭素同素体であることから、グラフェンとの材料学的親和性の観点でも適合的であり、酸化雰囲気由来の移動度低下を回避しうる候補材料である。さらに、DLCに異種元素（本研究では窒素）を導入することで、分極率および誘電率の増加、ならびにバンド構造・バンドオフセットの制御が可能となり<sup>3)</sup>、トップゲート絶縁

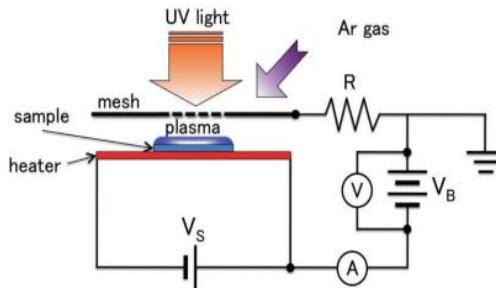


Fig.1 Schematic illustration of photoemission-assisted plasma.

膜としての静電制御性の向上とデバイス設計の自由度拡大が期待される。

本研究目的では、光電子制御プラズマCVDにより作製した窒素ドープDLC膜を対象に、ラマン分光およびX線光電子分光を用いて放電様式、ガス組成の窒素濃度依存について評価する。

## 2. 実験手法

本研究では、光電子制御プラズマCVDにより窒素ドープDLC (N-DLC) を成膜した。成膜はSi基板上で行い、基板に 7.2 eV (波長 172 nm) の Xe\* エキシマ紫外光を連続照射して光電子を取り出し、これを初期電子源として基板直上にプラズマを生成、維持した。本手法では基板を陰極として配置するため、プラズマ中で生成された陽イオンは電極—基板間に印加したバイアス電圧に応じたエネルギーで基板へ到達する。基板からは照射中、光電子が絶えず供給されるため、外部バイアスを低く抑えた条件でも十分な放電電流が確保でき、低エネルギー入射を保ったまま前駆体の活性化と堆積反応を進行させることが可能となる。さらに、光電子による初期電離が効率的に働くことで、通常の直流放電では電流が得にくい低電界領域のタウンゼント放電においても、必要量のイオン生成を実現できる点が本手法の特徴である。

成膜時の反応ガスには Ar/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスを用い、Ar 流量 85 sccm、90 sccm、CH<sub>4</sub> 流量 15 sccm、10 sccmを一定とし、N<sub>2</sub> は 5–15 sccm の範囲で変化させた。反応圧力は 200 Pa、基板設定温度は 100 °C とし、放電はグロー条件で

安定化させたうえで30min堆積した。得られた膜については、ラマン分光測定により D および G バンド位置および強度比を評価し、日本大学工学部にある光電子分光測定 XPS (PHI5000 VersaProbe III) により窒素の導入状態と組成を解析した。

### 3. 実験結果と考察

グロー放電条件下成膜した DLC のラマン分光スペクトルを Fig.2 に示す。得られたスペクトルから G バンド、D バンドの二つのピークを分離し、ピークフィッティングを行った。この解析から得られた G バンド、D バンド強度比 (D/G 比) と G バンド位置と D バンド位置を求めた。これらの  $N_2$  流量依存を Fig.3 に示す。

D/G 強度比  $I_D/I_G$  は窒素を原料ガスに加えた場合概ね 0.37 の付近で一定に保たれ、流量変化に対する大きな変動はなかった。一方窒素をドープしていない DLC では  $I_D/I_G$  比は 2.8 となった。このことからわずかな窒素ドープでも DLC の化学結合状態が変化することを示している。具体的には窒素ドープすることにより  $Sp^2$  結合が増え、D バンド由来の六員環の密度が減少したこと示唆された。一方、D・G バンドのピーク位置は系統的な変化を示し、低  $N_2$  流量の条

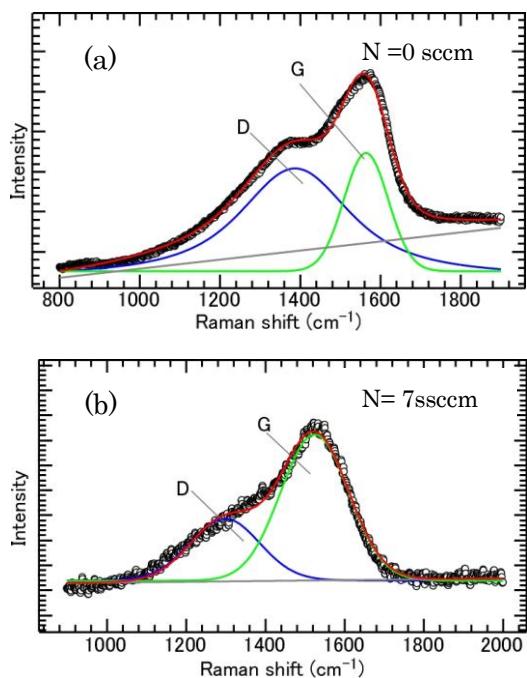


Fig.2 Raman spectra analysis of DLC, (a)  $N_2$  flow = 0 sccm, (b)  $N_2$  flow = 7 sccm,

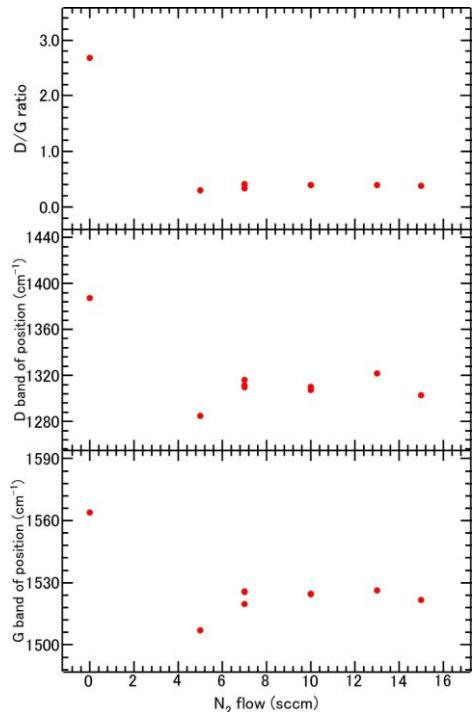


Fig.3 D/G ratio and nitrogen flow dependence of D and G bands

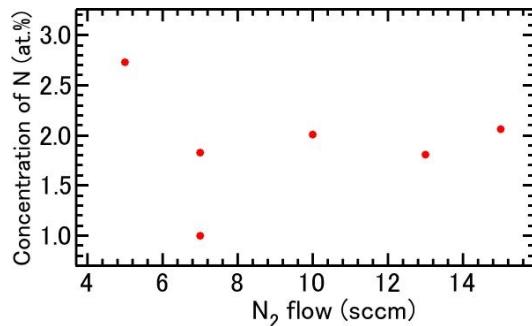


Fig.4 Flow rate dependence of nitrogen concentration in XPS

件で相対的な低波数側へのシフトが観察された。

次に XPS 測定にて、DLC 膜中の N 濃度を求めた。Fig.4 に示す通り、N 濃度は低  $N_2$  流量の条件では高く、 $N_2$  流量の増加に伴って徐々に低下する傾向が見られた。これらの結果は、Ar、 $CH_4$ 、 $N_2$  の反応違いによる、Ar 準安定粒子の寄与があることが示唆される<sup>4)</sup>。すなわち、低  $N_2$  流量条件では相対的に Ar ガスの比率が高く、Ar ガスを介した  $N_2$  ガスのペニング解離により原子状 N の生成、供給が促進され、膜中への窒素取り込みが進む一方、 $N_2$  を增量すると Ar 生成が抑制され、アルゴンの準安定粒子によるペニング解離機構の寄与が相対的に弱まるた

め、XPS 上の窒素量が低下するという解釈<sup>4)</sup>がラマンおよび XPS 双方の傾向と一致する。また、 $I_D/I_G$  がほぼ一定であることは、炭素骨格が本条件範囲で大きくは変化していないことを示す<sup>5)</sup>。ラマンピーク位置の変化が主として水素含有の影響、窒素元素導入に起因する微細な構造調整を反映している可能性がある。

#### 4. まとめ

光電子制御プラズマCVDにより作製したN-DLCについて、グロー放電下では  $I_D/I_G$  は概ね一定0.37で、骨格の大規模変化は示されず、低N<sub>2</sub>流量条件でラマンピークの低波数シフトとXPS ではN<sub>2</sub>濃度が増加した。これは、低N<sub>2</sub>流量で相対的にArガスの比率が高まり Ar準安定粒子によるN<sub>2</sub>のペニング解離が促進されて原子状Nの供給が増加したためと解釈できる。

今後は、条件内でのバイアス電圧、基板温度の最適化、ガスの流量とNの化学状態などを確認し、さらにタウンゼント領域での成膜性改善を検討することで、デュアルゲート・グラフェンFETに適した絶縁膜設計の指針を一層明確化できる。

#### 参考文献

- 1) Y. -M. Lin, H. -Y. Chiu, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, P. Avouris and A. Valdes-Garcia, "Dual-Gate Graphene FETs With fT of 50 GHz," in IEEE Electron Device Letters, vol. 31, no. 1, pp. 68-70, Jan. 2010, doi: 10.1109/LED.2009.2034876.
- 2) Takabayashi, S., Yang, M., Ogawa, S. et al. Dielectric-tuned Diamondlike Carbon Materials for High-performance Self-aligned Graphene-channel Field Effect Transistors. MRS Online Proceedings Library 1451,185–190(2012).  
<https://doi.org/10.1557/opl.2012.960>
- 3) Graphene–diamond-like carbon films heterostructure” – F. Zhao, A. Afandi, R. B. Jackman, Applied Physics Letters, 2015, DOI: 10.1063/1.4914495.
- 4) A. Mukherjee, M. Chakraborty, N. Sharma, and P. K. Saha, “Changing pattern of N<sub>2</sub> dissociation in N<sub>2</sub>–Ar RF plasma during E–H mode transition,” Plasma Sources Science and Technology, 32(8), 085005 (2023). doi:10.1088/1361-6595/aceaa7.
- 5) A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” Physical Review B,

61(20), 14095–14107 (2000).  
doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.