

# ワイドギャップ半導体デバイスの開発

## — CVDダイヤモンドの高品質化と検出器への応用 —

伊藤 利道

大阪大学大学院工学研究科  
電気電子情報工学専攻

概要: 多くの優れた物性を有するダイヤモンドは、パワーエレクトロニクスデバイスをはじめとして様々な応用が期待される材料ではあるが、多くの開発課題があったため、デバイス応用の観点からはあまり研究されて来なかった。近年、我々はマイクロ波プラズマ気相合成(MWPCVD)法を用いた高品質化及び成膜速度の高速化を両立できる作製プロセスを開発し、ダイヤモンドデバイスとして最も早期に実用化が期待される深紫外線・軟X線検出器を試作し、その高性能化に成功した。

### はじめに

ワイドバンドギャップ(5.5 eV)を有するダイヤモンドは、物質中で最大の絶縁破壊電界、常温近傍での最大の熱伝導率、化学的に安定で最大の電気化学電位窓など、多くの優れた物性を有するため、パワーエレクトロニクス分野をはじめとして、複数の分野で応用可能な材料と考えられている。しかしこれまで、結晶品質の良い大面積試料が容易に得られないこと、p-n制御のための有効なアクセプター(ホウ素)やドナー(燐)の準位が深く、特に、n型試料場合は作製も容易でないことなど、応用を現実的なものするには多くの開発課題があった。このため、SiCやGaNの場合には盛んに研究されているパワーエレクトロニクス分野のデバイス応用については、水素終端ダイヤモンドに特有な、縮退した表面電気伝導層を用いたものを除くとあまり研究されて来なかった。(水素終端ダイヤモンドの場合も、移動度が低くその安定性についても問題があった。)他方、結合力が非常に強いダイヤモンドは、最大の放射線耐性を有している半導体材料でもあるため、放射線検出器としての応用や、高温・高放射線照射下でも機能する電子デバイスの実現が期待されている。我々の研究グループではこれらの期待に応えるため、マイクロ波プラズマ気相合成(MWPCVD)法を用いたダイヤモンドの高品質化及び成膜速度の高速化を両立できる作製プロセスの開発を行うとともに、ダイヤモンドデバイスとして最も早期に実用化が期待される放射線検出器の高性能化について基礎的研究を行っている。

### 研究成果

標記の研究テーマに関して、この数年間で我々の研究室で得られた研究成果(シーズ)の主なものは以下の通りである。

#### <CVDダイヤモンドの高品質化>

高出力MWPCVD法を用いて、アンドープ高品質ダイヤモンドを5  $\mu\text{m/h}$ 程度の成長速度で、低品質(Ib)高压合成(HPHT)ダイヤモンド(001)基板上にホモエピタキシャル成長できる作製プロセスの開発に成功した<sup>1)</sup>。更に、(001)面から微小角傾いた微斜面(オフ角)HPHT基板を用いると、成長速度が上昇するだけではなく、(001) Ib基板の場合には、その低品質性に基いて発生してしまう成長丘が、3度以上のオフ角基板を用いることにより、その発生をほぼ完全に抑制できることを見出した(図1)<sup>2)</sup>。電子デバイスへの応用を目指すレベルのダイヤモンドの結晶品質は、室温でも安定に存在できる自由励起子(FE、結合エネルギー= 80 meV)の室温における発光強度や寿命の長さが有力な指標であり、カソードルミネッセンス法(CL)や時間分解フォトルミネッセンス法(PL)より得られる。上記の作製プロセスにより、図2に示すように、時間分解PLで求めた室温FEの寿命が30 nsを超えるホモエピタキシャル試料が作製できることを実証している<sup>3)</sup>。この室温FE寿命は、現時点では世界的にみてもトップクラスの値である。

また、我々は、低設備コストであるが高品質化には従来不適切と考えられていた石英管型低出力MWPCVD法を用いても、従来とは異なるパラメータ領域の合成条件に設定することにより、即ち、プラズマ密度を高出力MWPCVD法で得られるものと同

程度に高めた上、メタンガスをより高濃度にし、成長温度をより高温にすることなどにより、低品質HPHT Ib(001)基板上に高品質ダイヤモンドをホモエピタキシャル成長できることも実証している<sup>4)</sup>。以上のように、我々は、高品質CVDダイヤモンド作製プロセス技術の進展に貢献している。

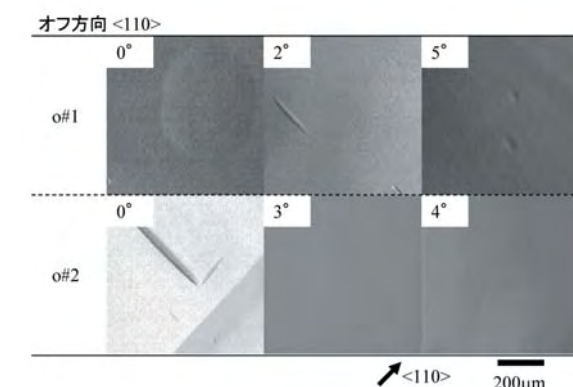


図1. <110>方位へオフ方向を有するHPHT Ib(001)微斜面基板上のアンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の典型的な光学顕微鏡像。

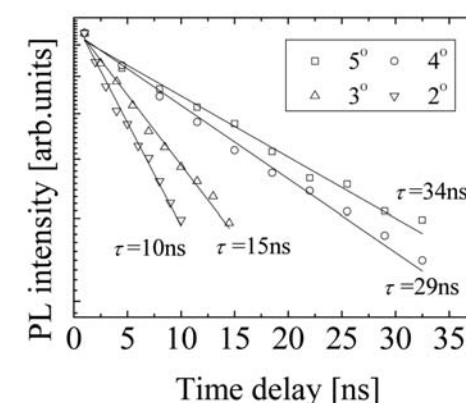


図2. 種々のオフ角の(001)微斜面HPHT Ib基板上に10時間ホモエピタキシャル成長したアンドープダイヤモンドにおける室温励起子発光強度の時間依存性。

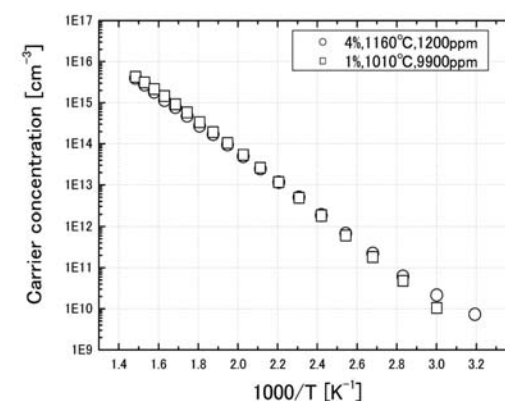


図3. 異なる条件下でホモエピタキシャル成長させた燐ドープn型(001)試料のキャリア濃度の温度依存性。活性化エネルギーは $\approx 0.6\text{eV}$ 。

一方、ダイヤモンド電子デバイスを実用化する上で、伝導制御技術の更なる進展は不可欠である。中でも、作製が容易でなかった燐ドープn型(001)試料の作製プロセスを進展させることが希求されている。(001)面での成長にこだわる理由は、MWPCVD法においては(001)面上での成長が最も高品質な試料を得ることができるためである。そこで我々は、上述の低設備コストの石英管型低出力MWPCVD法を用いて合成パラメータの適正化を図ることにより、燐ドープn型(001)試料のホモエピタキシャル成長にも成功している<sup>5)</sup>。図3は、得られたn型(001)試料の典型的なキャリア濃度の温度依存性を示している。一方、p型(001)試料については、ホウ素ドープにより比較的容易に得られるが、ホウ素濃度の増大とともにキャリア(正孔)移動度が急激に低下する問題があった。この開発課題についても、高出力MWPCVD法や高プラズマ密度石英管型MWPCVD法を用いることにより、キャリア(ドープしたホウ素)濃度の増大とともに低下していた正孔移動度の低下度合いを、従来より低減できており、p型(001)試料についても結晶品質の改善が図れている<sup>6)</sup>。このようなp型(001)試料における結晶品質低下の抑制は、p型層を中間層(挿入層)とする積層構造を形成する際に、そのp型層の上部に成長させる必要のあるホモエピタキシャル層の品質劣化を防ぐためには必要不可欠であり、重要な成果である。

現状では、燐ドープn型(001)試料の品質は、p型(001)試料に比べかなり劣るため、n型(001)試料の高品質化が必須であるが、それが実現した折には、p-n接合が形成できるため、深紫外光領域の発光・受光デバイス、あるいは、ダイヤモンドの負性電子親和力を利用する電子放出デバイス<sup>7)</sup>などへの応用が期待できるようになってきている。

#### <CVDダイヤモンド検出器の高性能化>

ダイヤモンド電子デバイスとして最も早期に実用化が期待されるのは、最も高品質なCVDダイヤモンドを形成できるアンドープホモエピタキシャル層がデバイスの主構造として活用できる検出器である。我々は、上記の作製プロセスによりHPHT Ib基板上にホモエピタキシャル成長させた高品質アンドープCVDダイヤモンド層にショットキー楕円電極を付けて軟X

線検出器を試作した。図4(a)はその一例を示した写真である。検出特性を評価したところ、単純な極薄膜金属-高絶縁性ダイヤモンド-極薄膜金属、すなわちM-I-M型素子構造の検出器に、局所的に高電界を印加することにより、大幅な信号増幅作用が発現することを見出した<sup>8)</sup>。図5はその性能を示す典型例であり、1.0 keVの軟X線光子に対しては印加電圧 $\approx 20$  Vでも信号増幅が生じていることが分かる。なお、これまで、そのような増幅性能を有するダイヤモンド検出器の報告例は見当たらない。

一方、ホモエピタキシャル層の高品質化がかなり進むと、ホモエピタキシャル層がある程度厚く(数十 $\mu\text{m}$ 程度)でも、高品質ホモエピタキシャル層中で生成されたキャリアのうち、無視できない量のキャリアが低品質HPHTダイヤモンド基板まで拡散するようになるため、その影響がホモエピタキシャル層の評価の際に現れるようになった。この問題の解決を目指し、高品質アンドープ層と低品質HPHT基板との間にp型層を埋め込んだ積層構造の作製プロセスを開発し、そのような積層構造のダイヤモンド深紫外線・軟X線検出器を試作した<sup>9)</sup>。図4(b)は、その構造の模式図を示している。図6に示した波長

210 nmの紫外光に対する時間応答例のように、低印加電圧領域における応答速度は12ms以下であり、人工ダイヤモンドを用いた検出器として、現状では世界的にトップクラスのDC応答速度を有するものが得られている。

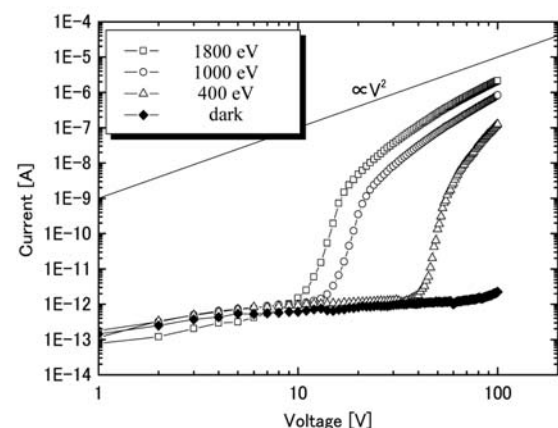


図5. 高品質ホモエピタキシャルダイヤモンドを用いて試作した軟X線検出器の特性例(信号強度の印加電圧依存性)。記載のエネルギーは照射軟X線光子のエネルギー。

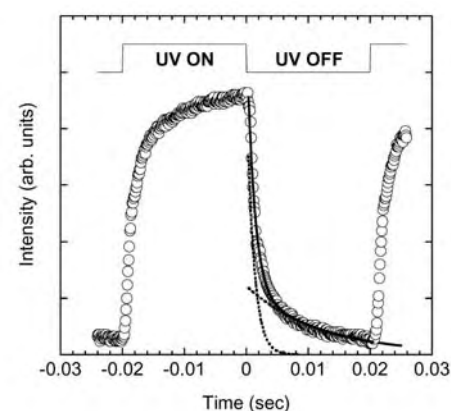


図6. 高品質ホモエピタキシャルダイヤモンドを用いて試作した深紫外線検出器の特性例(信号強度の時間応答)。波長210 nmの深紫外光が機械的チョッパーを経て照射されている。

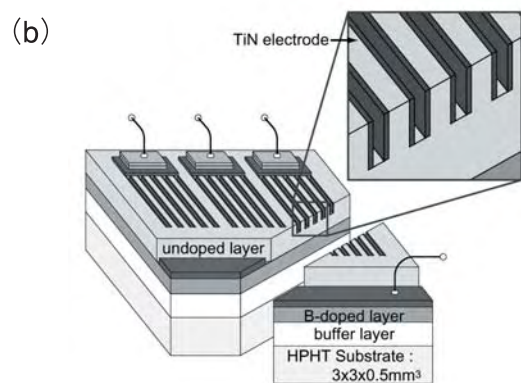
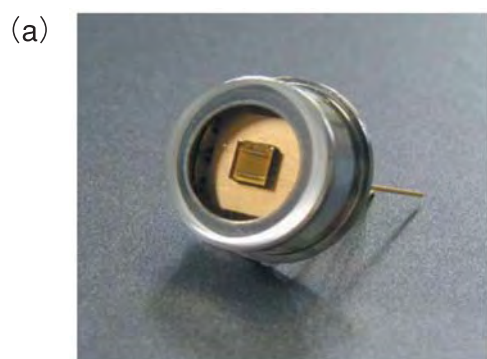


図4. 高品質ホモエピタキシャルダイヤモンドを用いて試作した検出器:  
(a) M-I-M型の外観(写真)及び  
(b) 積層構造型の詳細な構造(模式図)

### 最後に

ダイヤモンド電子デバイスの性能向上には、当然ながら、キャリアの生成や収集が行われるダイヤモンド層の高品質化が不可欠であるため、CVDダイヤモンド層の高品質化プロセス技術の更なる進展が必要であり、従来プロセスの改善や新規プロセスの開発が求められている。これらの課題に対しては、現在すでに研究を開始している微斜面(オフ角)(001)HPHT基板の活用により、その解決策の少なくとも一部は得られるものと考えられる。更に、上

述のように、ダイヤモンド電子デバイスは高電力密度増幅器として活用できることが示唆されており、例えば2次電子増幅器等の従来デバイスの小型化や集積化につながることも期待される。

### 参考文献

- [1] T. Teraji, T. Ito: J. Cryst. Growth 271 (2004) 409.
- [2] H. Miyatake, K. Arima, O. Maida, T. Teraji, T. Ito: Diamond Relat. Mater. 16 (2007) 679.
- [3] O. Maida, H. Miyatake, T. Teraji, T. Ito: Diamond Relat. Mater. 17 (2008) 435.
- [4] T. Nakai, K. Arima, O. Maida, T. Ito: J. Cryst. Growth 309 (2007) 134.
- [5] T. Nakai, O. Maida, T. Ito: Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6281.
- [6] T. Teraji, M. Hamada, H. Wada, M. Yamamoto, T. Ito: Diamond Relat. Mater. 14 (2005) 1747; K. Arima, H. Miyatake, T. Teraji, T. Ito: J. Cryst. Growth 309 (2007) 145.
- [7] T. Ito, T. Watanabe, W. Irie, J. Nakamura, T. Teraji: Diamond Relat. Mater. 12 (2003) 434.
- [8] H. Matsubara, Y. Saitoh, O. Maida, T. Teraji, K. Kobayashi, T. Ito: Diamond Relat. Mater. 16 (2007) 1044.
- [9] Y. Iwakaji, M. Kanasugi, O. Maida, T. Ito: Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6277.