

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360018
 研究課題名 (和文) 巨大増幅機能を有する高感度ダイヤモンド検出器の開発
 研究課題名 (英文) Development of highly-sensitive diamond detectors with a large amplification function
 研究代表者
 伊藤 利道 (ITO TOSHIMICHI)
 大阪大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：00183004

研究成果の概要：近年我々が見出した巨大増幅機能を有するダイヤモンド検出器について研究を推進した結果、縦型(積層型)素子構造の採用により検出効率が増大し従来の報告例より格段に早い応答速度が得られること、基板上部へのホウ素ドーピング p 型層の挿入により低印加電圧領域で検出効率が顕著に増大すること、あるいは、微斜面基板の採用により高品質層の成長速度の増加・ドーパント取込効率の増加・品質向上が同時に達成できること等を実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	12,500,000	3,750,000	16,250,000
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：薄膜・表面界面物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：CVD ダイヤモンド、マイクロ波プラズマ CVD、紫外線検出器、軟 X 線検出器

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは、エネルギーギャップが 5.5 eV で、化学的に安定であり、高い電気絶縁性を示す等、様々な卓越した物性を有しているにも拘わらず、これまでダイヤモンド電子デバイスが実用化されていないのは、十分な品質のダイヤモンドは非常に低い成長速度でのみ合成可能であるとされ、必要な膜厚を確保する上で許容される程度の成長速度で高品質膜が作製されなかったからである。

我々は、これまで”不適”とされていた合成条件で成長を行う「高出力マイクロ波プラズマ気相合成」(MWPCVD)法により、世界的レ

ベルで最高水準の結晶品質のよいホモエピタキシャルダイヤモンド膜を数～十 $\mu\text{m/h}$ の成膜速度で作製できる CVD プロセスを開発した。そこで、高品質ダイヤモンドを活用した「紫外光や軟 X 線の検出器」を実現するため、結晶品質の最も高い薄膜が形成できるノンドーピングダイヤモンド検出器を作製し、室温におけるダイヤモンドの雑音(暗電流)特性が、Si 検出器に比べ 3 桁から 4 桁程度良いことを報告した。その素子構造で、印加電圧が 10 V 程度までは通常の光検出器と同様な検出特性を示すが、印加電圧が 20 V 程度になると、印加電圧の増加と共に急激に検出電流が数桁に

わたり増大することを発見した。

近年、ダイヤモンドを用いたX線や粒子線検出器に関する研究報告が増えてきている。これまで特許申請のため、我々は、巨大増幅機能のあるダイヤモンド検出器については発表しなかったが、我々の知る限り、このようなダイヤモンド検出器に関する研究報告例は我々以外には未だ無い。「イノベーションジャパン2006」（平成18年9月 東京）で口頭発表したところ、検出器や増幅器としての実用化の期待が高かった。我国で培われてきたダイヤモンドの産業応用技術を一層進展させるためにも、本研究分野の研究推進が希求されている。

2. 研究の目的

上述のように卓越した物性定数を多く有するダイヤモンドを用いれば、特性の優れた電子デバイスが作製できると期待されるが、高品質ダイヤモンド薄膜の高速成長技術が開発されていなかったため、実用化が可能となる程度の性能を有するダイヤモンド電子デバイスはこれまで殆ど実現されなかった。

近年我々は、それらを可能にする作製プロセスを開発し、高品質ダイヤモンドを用いた紫外線や軟X線の検出器を試作した。その結果、高品質ダイヤモンドを用い、素子構造を工夫することにより、大幅な信号増幅作用を呈するダイヤモンド検出器が実現できることを見出した。

そこで本研究では、(1) そのような巨大増幅度を有するダイヤモンド信号検出・増幅素子を歩留まり良く作製できるプロセスを開発し、(2) その増幅機構の解明を行うことにより、信号増幅の制御に関する基盤技術の知見を得ることを目的とする。また、(3) そのような素子の使用範囲を広げる際に不可欠な技術となる、高品質ダイヤモンドの更なる高品質化・大面積化合成プロセスの開発にも取り組む。

3. 研究の方法

まず(1)については、MWPCVD法を用い、ホモエピタキシャルCVDダイヤモンド薄膜の更なる高品質化成長プロセスの開発を行う。成長条件の更なる適正化を図ることにより、ホモエピタキシャル膜の品質が、基板結晶の品質に対して可能な限り依存しないような、高品質・高速度成長プロセス条件を探求する。現時点では、素子電極としてTiNが好適な材料であり、その品質(膜質や膜厚の均一性)を向上させるとともに、更なる電極材料の探索も行う。この際、申請備品「ナノスケール顕微鏡」による評価・解

析が不可欠である。ダイヤモンド積層構造や電極構造を検討することにより、適切な検出器素子構造に関する知見を得る。特に、表面の影響を受けにくい、膜厚(縦)方向に電界を印加する素子構造の更なる改善を検討する。また、素子電極としてのTiNの品質を向上させるとともに、他の電極材料の探索も行う。この際、ナノスケール顕微鏡を用いた評価・解析が不可欠である。

次に(2)については、ダイヤモンド積層構造や電極構造を検討することにより、適切な検出器素子構造に関する知見を得る。異なる電極形状やダイヤモンド薄膜の半導体的品質に関して適正条件を探求することにより、検出器特性の更なる向上に努める。また、表面の影響が少なくなる、膜厚(縦)方向に電界を印加する素子構造を検討するとともに、そのような素子構造が及ぼす検出・増幅特性への影響を調べる。これらの結果に基づき、高品質膜で作製されたダイヤモンド検出器で観測される増幅機構の理解に努めるとともに、信号増幅の制御方法について検討する。

最後に(3)については、MWPCVD法を用い、アンドープ及び不純物ドープホモエピタキシャルCVDダイヤモンド薄膜の更なる高品質化成長プロセスの開発を行う。このため、オフ基板の活用や原料ガス組成等の成長条件の更なる適正化を図ることにより、比較的安価に入手できる低品質高圧合成Ib基板結晶の品質には可能な限り依存性の少ない、高品質・高速度成長プロセス条件を探求する。この際、作製されたダイヤモンド膜の品質の評価を、ナノスケール顕微鏡やその他の現有評価装置を用いて行うことにより、当該プロセスが高配向ダイヤモンド膜の品質向上に寄与する要因を明らかにする。

4. 研究成果

まず(1)については、(100) 基板上のホモエピタキシャル成長における伝導型制御プロセスの改善を行った。その結果、①ホウ

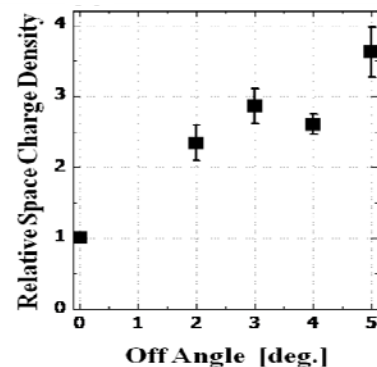


図1. ホウ素ドープ試料における基板オフ角の有効性(近似的ホウ素濃度のオフ角依存性)

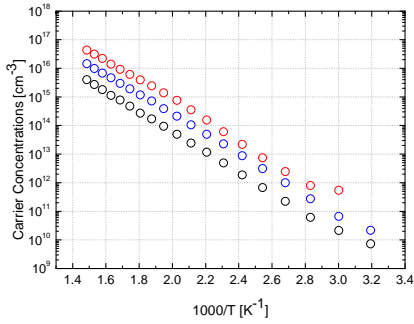


図2. 小型 MWPCVD 装置をプラズマの高密度化・基板の高温化により作製された燐ドーブ n 型ダイヤモンドのキャリア濃度の典型的温度依存性

素ドーブした p 型試料の作製プロセスについては、オフ角の 5 度までの増加に対して、p 型試料における成長速度の増大とホウ素の取込み率の増大(高効率化)が観測される等オフ基板の有効性を見出した(図1)。一方、②燐ドーブした n 型試料の作製プロセスにおいては、高プラズマ密度化及び基板温度の高温化の有効性を明らかにした(図2)。また、ダイヤモンド検出器の基本素子のサイズを微小化できる作製プロセスを開発した結果、③従来の 3mm 角の高圧合成基板を用いて、複数個の素子を作製できるようになり(図3、4)、検出器作製の歩留まりが改善された。更に、④表面汚染の影響を受けにくい検出器として、図3に示すような、膜厚(積層)方向に局所電界が効率よく印加できる素子構造を考案し、その作製プロセスを開発することにより、増幅機能のあるダイヤモンド検出器が試作できることを実証した。また、⑤検出層のダイヤモンドの品質が向上することにより顕在化した「ホモエピタキシャル成長に不可欠な低品質高圧合成ダイヤモンド基板へのキャリアの拡散」を、可能な限り検出層の結晶品質を低下させずに、抑制するため、図4のような積層構造を提案した。期待通り、低印加電圧領域での収集効率の大幅な改善が見られる等、その有

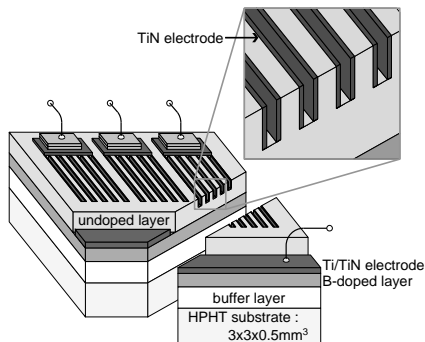


図3. 積層方向に電圧を印加する素子構造のダイヤモンド検出器(3素子の場合の模式図)

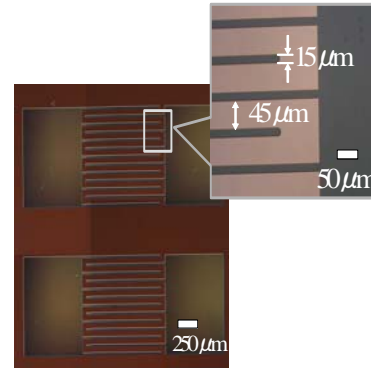


図4. ホウ素ドーブ層を挿入したアンドープダイヤモンド層上に櫛形電極を形成した検出器(2素子)の例

効性を実証した。

一方、(2)に対しては、従来構造(櫛形電極)とは異なる積層素子構造のダイヤモンド検出器を考案し(図4)、そのような素子構造に適した作製プロセスを新たに開発した。また、新素子構造を有する検出器を試作し、紫外光や軟 X 線に対する検出特性(静的検出信号電流の印加電圧依存性)を評価したところ、従来構造の素子に比べ、基板に使用した低品質の高圧合成基板の影響を大幅に低減することができ、紫外線や軟 X 線の検出効率が増大する(図5)とともに、検出器の応答速度も大幅に改善されることが判明した。

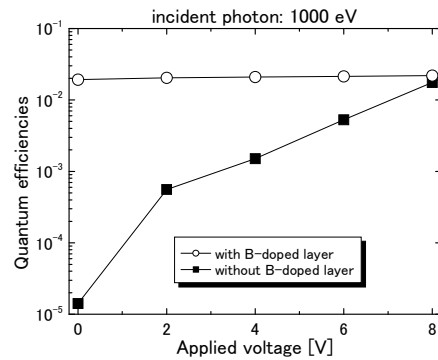


図5. 平面型検出器の低印加電圧領域の検出特性: 挿入ホウ素ドーブ層がない場合(■)とある場合(○)

また、10 T までの磁場印加下でも、試作ダイヤモンド検出器の静的検出特性はあまり変化しなかった。更なる各種作製プロセスの改善を図るとともに、これまでに得られた実験事実を基に、本ダイヤモンド検出器に特有の増幅機構の解明に向けて検討を行っている。更に、異なる電極形状に対しても薄膜電極端近傍に形成される高電界領域の電界分布をシミュレーションにより求め、その重要性を示した。また、(1)で提案・実証した積層構造を有する検出器について、低印加電圧領域での検出効率が大幅に増大することを実証したが、

その理由について、デバイスシミュレータを用いて、素子(検出器)のエネルギーバンド図を求めることにより明らかにした。

最後に(3)については、ホモエピタキシャルダイヤモンド膜の高品質化及び成膜速度の高速化に対して、オフ角(微斜面)基板の採用が非常に有効であ

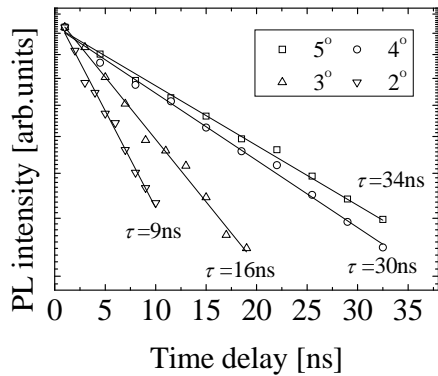


図6. 室温における自由励起子フォトルミネッセンス強度の減衰. 図中の凡例の角度は<100>方向のオフ角を表わす.

ることを実証した。特に、図6に示すように、オフ角の増加とともに、自由励起子の室温寿命が延びており、結晶品質が改善されること、及び、このような高品質化は少なくとも8度までの微斜面基板で生じることも確認した。また、不純物の均一ドーピングにも微斜面基板が有効になることを見出した。他方、ホモエピタキシャル膜の自立膜を作製した結果、高電力密度マイクロ波プラズマを用いることにより、窒素-空孔複合欠陥による発光ピークはホモエピタキシャル膜によるものではないこと、及び、ホモエピタキシャルプロセスの初期段階から高品質膜が形成されていること等が分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

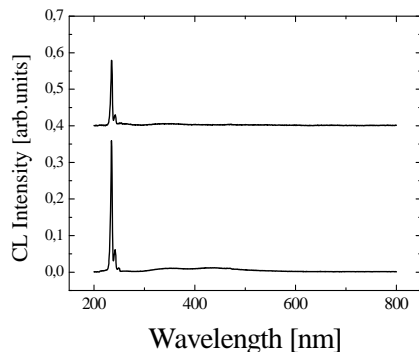


図7. 高品質自立膜の典型的なカソードルミネッセンススペクトル:(上) 除去した基板があった側から、(下) 成長層上面(表面)側から電子線を照射

は下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Y. Iwakaji, M. Kanasugi, O. Maida, T. Ito, "Fabrication and characterization of ultra-violet detectors using high-quality CVD diamond films", Applied Physics Letters, 2009年, 査読有(発表予定)
- ② Y. Iwakaji, M. Kanasugi, O. Maida, Y. Takeda, Y. Saitoh, T. Ito, "Characterization of the soft-X-ray detectors fabricated with high-quality CVD diamond thin films", Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 6277 - 6280, 2008年, 査読有
- ③ O. Maida, H. Miyatake, T. Teraji, T. Ito, "Characterization of substrate off-angle effects for high-quality homoepitaxial CVD diamond films", Diamond and Related Materials, Vol. 17, pp. 435 - 439, 2008年, 査読有
- ④ T. Nakai, O. Maida, T. Ito, "High-quality diamond films grown at high deposition rates using high-power-density MWPCVD method with conventional quartz-type chamber", Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 6281 - 6284, 2008年, 査読有
- ⑤ K. Arima, H. Miyatake, T. Teraji, T. Ito, "Effects of vicinal angles from (001) surface on the boron-doping features of high-quality homoepitaxial diamond films grown by the high-power microwave plasma chemical-vapor-deposition method", Journal of Crystal Growth, Vol. 309, pp. 145 - 152, 2007年, 査読有
- ⑥ T. Nakai, K. Arima, O. Maida, T. Ito, "High-quality diamond films grown at high deposition rates using high-power-density MWPCVD method with conventional quartz-type chamber", Journal of Crystal Growth, Vol. 309, pp. 134 - 139, 2007年, 査読有

[学会発表] (計 19 件)

- ① 毎田 修, 「ホモエピタキシャルCVDダイヤモンド層からHPHT基板へのキャリアの長距離拡散制御」、第56回応用物理学関係連合講演会、2009年4月1日、筑波大学、つくば市
- ② 日高輝洋, 「高濃度燐ドーパダイヤモンド(100)薄膜のホモエピタキシャル成長と特性評価」、第56回応用物理学関係連合講演会、2009年3月31

- 日、筑波大学、つくば市
- ③ 井口翔太、「高出力 MWPCVD 法により作製した高品質ダイヤモンド単結晶自立膜の評価」、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 31 日、筑波大学、つくば市
- ④ 美濃越裕介、「高電力密度マイクロ波プラズマ CVD 法により作製した高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド薄膜の評価」、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 31 日、筑波大学、つくば市
- ⑤ 毎田 修、「高出力マイクロ波プラズマ CVD 法により作製したホモエピタキシャルダイヤモンド(001)微斜面薄膜の評価」、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 31 日、筑波大学、つくば市
- ⑥ O. Maida, “Performance of stack-type soft-X-ray detectors fabricated with high-quality CVD diamond films”, The fourth vacuum and surface sciences conference of Asia and Australia, 2008 年 10 月 29 日、Matsue, Japan
- ⑦ S. Kawashima, “Homoepitaxial diamond films grown on vicinal substrates by high-power microwave plasma CVD”, The fourth vacuum and surface sciences conference of Asia and Australia, 2008 年 10 月 29 日、Matsue, Japan
- ⑧ 井口翔太、「高出力 MWPCVD 装置による高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド厚膜の成長」、第 49 回真空に関する連合講演会、2008 年 10 月 28 日、くにびきメッセ、松江市
- ⑨ 金杉将幸、「高品質 CVD ダイヤモンド積層膜中のキャリア拡散におけるボロンドープ層挿入効果」、第 69 回応用物理学学会学術講演会、2008 年 9 月 2 日、中部大学、春日井市
- ⑩ 川嶋慎也、「高出力マイクロ波プラズマ CVD 法によるホモエピタキシャルダイヤモンドの(001)面からの基板オフ角依存性」、第 69 回応用物理学学会学術講演会、2008 年 9 月 2 日、中部大学、春日井市
- ⑪ H. Sato, “Applications of high quality diamond to radiation detectors”, The first global COE student conference on innovative electronic topics, 2008 年 8 月 1 日、Osaka, Japan
- ⑫ O. Maida, “Fabrication and characterization of ultra-violet detectors using high-quality CVD diamond films”, The second international conference on new diamond and nano carbons 2008, 2008 年 5 月 27 日、Taipei, Taiwan
- ⑬ 岩鍛治陽子、「高品質 CVD ダイヤモンド薄膜を用いた軟 X 線・紫外線検出器の特性評価」、第 55 回応用物理学関係連合講演会、2008 年 3 月 27 日、日本大学、千葉
- ⑭ 川嶋慎也、「高出力マイクロ波プラズマ CVD 法によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の基板品質及びオフ角依存性」、第 55 回応用物理学関係連合講演会、2008 年 3 月 27 日、日本大学、千葉
- ⑮ 岩鍛治陽子、「高品質 CVD ダイヤモンド軟 X 線検出器の開発とその特性評価」、第 48 回真空に関する連合講演会、2007 年 11 月 14 日、学習院大学、東京
- ⑯ O. Maida, “Crystalline quality improvements of the homoepitaxial CVD diamond films on the vicinal substrates”, The Fifth International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, 2007 年 11 月 13 日、首都大学東京、東京
- ⑰ M. Kanasugi, “Diffusion control of soft-X-ray-excited carriers in high-quality CVD diamond layers to the HPHT substrate”, The Fifth International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, 2007 年 11 月 13 日、首都大学東京、東京
- ⑱ Y. Iwakaji, “Characterization of the soft-X-ray detectors fabricated with high-quality CVD diamond thin films”, The Fifth International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, 2007 年 11 月 13 日、首都大学東京、東京
- ⑲ 岩鍛治陽子、「高品質 CVD ダイヤモンド薄膜を用いた軟 X 線検出器の特性評価」、第 68 回応用物理学学会学術講演会、2007 年 9 月 6 日、北海道工業大学、北海道

[その他]

ホームページ

<http://daiyan.eei.eng.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 利道 (ITO TOSHIMICHI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00183004

(2)研究分担者

每田 修 (MAIDA OSAMU)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40346177

(3)連携研究者