

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 4日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2012

課題番号：21246011

研究課題名（和文）

高品質CVDダイヤモンドを用いた高機能電子デバイス開発の基礎研究

研究課題名（英文）

Development of Fundamental Fabrication Processes for Functionalizing Electronic Devices Composed of High-Quality CVD Diamond

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（和文）：高電力密度マイクロ波プラズマ気相合成法を用いた（001）微斜面基板上のホモエピ成長がダイヤモンド膜の高品質化・高堆積速度化に有効であることを実証し、高濃度ドーピングでの機能性低下が抑制可能な新規キャリア制御方法を見出した。また、深紫外線や軟X線の低電圧検出特性を格段に改善し、高放射線照射下のSi・ダイヤモンド複合型サーベイメータの有用性を実証し、室温動作ノーマリオフ型p-i-p FETデバイス構造を提案した。

研究成果の概要（英文）：We have demonstrated effectiveness of homoepitaxial growth on a vicinal (001) substrate using high-power-density microwave-plasma chemical-vapor-deposition on increases in the crystalline quality and growth rate of diamond films, and have found a new method for suppressing large degradations of carrier mobilities in highly doped samples. Detection efficiency of fabricated diamond detectors for deep-ultra-violet light and soft-x-ray at low bias voltages has been substantially improved. Effectiveness of Si-diamond survey meter at heavy radiation doses has also been demonstrated. In addition, a device structure has been proposed for a normally-off-type p-i-p diamond FET working at room temperature.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2010年度	14,000,000	4,200,000	18,200,000
2011年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2012年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
総計	34,800,000	10,440,000	45,240,000

研究分野：電子電気材料

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、微斜面(001)基板、ホウ素ドーピング、燐ドーピング、粒子検出器、パワーデバイス、不純物バンド伝導

1. 研究開始当初の背景

これまでダイヤモンドが電子デバイスとして実用化されていないのは、十分高品質なバルクダイヤモンドを許容できる成長速度で形成する技術がなかったからである。この

問題の解決のため、近年我々は、高投入電力密度マイクロ波プラズマ(MWP)気相合成法(CVD)を用いて、高品質(001)CVDダイヤモンドを数～十 $\mu\text{m/h}$ 程度で成膜できる技術を開発し、室温でも励起子発光が支配的な高品

質アンドープダイヤモンド層のみで作製できる電子デバイスとして、光子・粒子検出器を試作した。その結果、電極近傍の局所的な高電界を利用すると、 10^4 以上の巨大な信号増幅機能が有り、十分高品質なCVD膜を使用すれば、他材料と差別化できるダイヤモンド電子デバイスが実現できることを報告してきた。近年のダイヤモンド合成技術の進展を背景に、特に差別化が期待できるダイヤモンドを用いた紫外線、X線や粒子線検出器に関する研究報告が特に欧州で増えてきているが、現状では、その性能は汎用検出器の実用化レベルには未だ達していない。これも、使用されているダイヤモンドの結晶品質がまだ許容できるレベルに達していないことにその主たる理由がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、(1)このような巨大増幅機能に、2次元検出機能を加えることにより、室温で使用できる小型で高機能な光子・粒子検出器を実現することを目指す。また、(2)オフ角基板を使用すれば、成長膜の高品質化やドーピング効率の増大が生じる現象を見出しており、それらに基づくプロセスを適正化するとともにデルタドーブ法を適用してp型及びn型CVDダイヤモンドの高品質化を行い、最終的に(3)固有の卓越した物性値を反映したダイヤモンド電子デバイス作製の基礎プロセスを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

まず、(1)「2次元検出機能を有するダイヤモンド信号検出・増幅素子の作製」に関しては、素子の活性層であるアンドープダイヤモンド層の更なる高品質化と低品質HPHT基板の影響をなくすため、オフ角基板によるホモエピタキシャル膜の成長、及び、キャリア拡散障壁層の最適化・基板分離(自立膜作製)、のためのプロセス条件を最適化する。

次に、(2)「p型及びn型CVDダイヤモンドの高品質化プロセスの開発」に関しては、ホウ素ドーブp型試料及びリンドーブn型試料についてそれぞれ、オフ角基板を活用した作製プロセスの最適化による高品質化、及び、シミュレーションを援用したデルタドーブプロセスを開発する。

また、(3)「優れた物性値を反映した電子デバイス作製のプロセス開発」に関しては、(1)及び(2)の成果に基づき、高電力密度デバイスや電子注入デバイス等を試作するプロセスへの展開を図る。

4. 研究成果

上記の目的に沿って、得られた研究成果を以下に述べる。

(1)については、入射位置検出ダイヤモンド粒子検出素子の開発を行い、以下の成果を得た。

①素子構造による粒子検出特性の改善

電子線照射による実測データ及びデバイスシミュレータによる解析結果に基づいて検討した結果、入射粒子検出領域におけるアンドープダイヤモンド結晶が(電子状態の観点から)十分高品質である場合、位置検出機能に重点を置く素子の検出特性は、信号取出用電極のショットキー特性に強く依存する。また、低品質基板への励起キャリアの拡散を抑制できる素子構造として、ホウ素ドーブ層を挿入する方法を見出した。

②アンドープ層の高品質化に有効な結晶基板の前処理プロセスと高品質自立膜の作製

本研究では、高品質化の最重要プロセスであるホモエピタキシャル(以下ホモエピと略記)成長用の結晶基板は平坦性が重要であるため、現在は、機械研磨プロセスにより表面粗さが0.3 nm以下となったものを使用した研究により、以下のことを明らかにした。当該機械研磨により表面及び表面近傍に欠陥が導入されるが、水素プラズマ前処理等のホモエピプロセスの適正化によりその影響が明瞭には現れない程度にできる。機械研磨の影響はかなり深い領域まで残存しており、ホモエピ成長膜の更なる品質向上には、基板結晶の表面の平坦性の担保以外に、深部にまで及ぶ機械研磨の影響を適切に除去する必要がある。これらの問題を除去することにより、微斜面基板上の

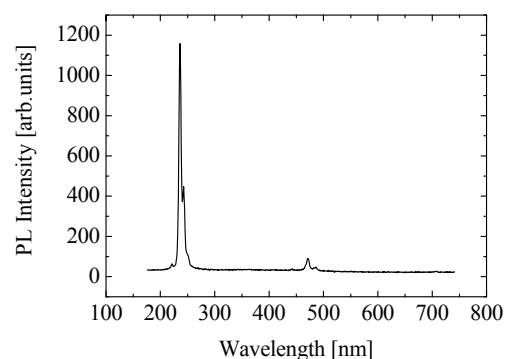


図1. 微斜面(001)基板上的ホモエピ成長により作製したCVDダイヤモンド自立膜の典型的室温CLスペクトル。

ホモエピ成長により、図1に示すような、室温ルミネッセンススペクトルにおいても励起子発光のみが観測されるような高品質CVDダイヤモンド自立膜が作製できる。また、高品質CVD膜はホモエピ成長のかなり初期より形成され始める。

(2)については、CVDダイヤモンドの高品質化に関する研究を行い、以下の成果を得た。

① 高濃度ホウ素のドーピングプロセス
 ダイヤモンドの高機能化に不可欠な高濃度ホウ素ドーピングに関する主な研究成果は以下の通りである。ホモエピした試料の格子定数は、ノンドーピング試料に比べ、原料ガス中のB/C比が3000 ppm以下の場合僅かに収縮し、5000 ppm以上の場合、逆に若干伸長する。B/C比1000~12000 ppmでホモエピした試料では、図2に示すよう

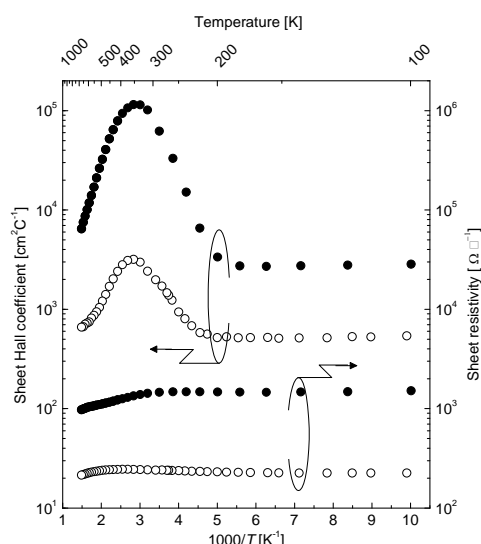


図2. 代表的な2つの高濃度ホウ素ドーピング試料(●及び○印)におけるシートホール係数(左軸)及びシート抵抗率(右軸)の典型的な温度依存性。

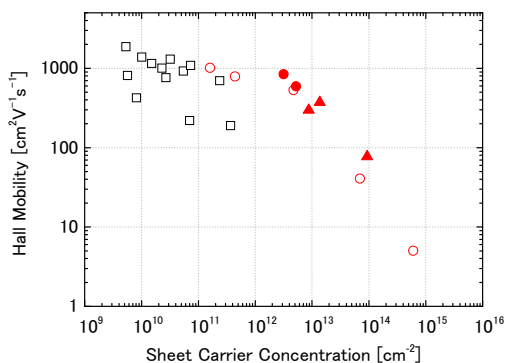


図3. 室温におけるホール移動度とシートキャリア濃度との相関。□印は従来報告値で、本研究結果は、◇印、○印、及び、▲印で示す。

に、少なくとも ≈ 150 K以下でキャリア(正孔)は縮退し金属的伝導を示す。そのような低温領域で縮退している全試料において、ホール係数の温度依存性にはピークが出現し(図2)、当該試料における輸送現象は移動度が大きく異なる複数のキャリア群、即ち、不純物バンドを移動する低移動度の正孔と、価電子帯を走る高移動度の正孔群によって担われている。

≈ 150 K以下の温度領域で金属的な電気伝導を示すホウ素ドーピング層は、適切な水素プラズマ照射によりマクロ的には概ね一様にエッチングされ、最終的には移動度が $\approx 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以下に低下し、金属的な不純物バンド伝導は生じなくなる。

更に、このような高濃度ホウ素薄膜層を100 nm程度の大きさの島状に分離・孤立化したり、上記の水素プラズマエッチングにより、nmスケールの領域に分離・孤立化すると、ホール係数の温度依存性にピークは出現しなくなり、単一のキャリア(正孔)群が平均的移動度で輸送されるモデルで記述でき、そのキャリア群に対するフィッティングにより得られた実効的活性化エネルギーは0.2 eV程度に低下する。

② 高濃度リンドーピングプロセスの適正化

n型試料に関しては、5度オフ微斜面(001)基板における高濃度リンドーピングホモエピCVDダイヤモンドの適正な合成温度範囲はかなり狭いことが判明した。具体的には、原料ガス中のメタン濃度が1%の場合の適正な合成温度は $\approx 1160^\circ \text{C}$ であり、ドーピング後の適切な熱処理がリンドーピングダイヤモンドの高品質化には有効であった。また、高濃度リンドーピングにおけるダイヤモンドのナノ構造化の有効性を見出した。

③ 高配向ダイヤモンド膜の高品質化

シリコン(001)基板上に、(001)面を高配向成長させたCVDダイヤモンド膜を基板として、水素に対するメタン比率4%の原料ガスを用いて、高電力密度MWPCVD法によりCVD成長すれば、成膜速度を許容範囲に保った状態で、高配向結晶粒間の融合(結晶粒界の低減)が促進されるプロセスパラメータが存在するが、その適正範囲は狭い、ことが分かった。

最後に、(3)については、CVDダイヤモンドデバイスに関する研究を行い、以下の成果を得た。

① Si-ダイヤモンド複合サーベイメータ

放射線耐性が高いダイヤモンドを用いて実用的なサーベイメータを作製するには、低照射率領域(単位時間当りの照射量が低い場合)における検出感度を高めることが現状では必要である。このため、エネルギーギャップが小さく照射率領域で検出感度が高い(放射線耐性はあまり高くない) Si 半導体を用いた検出素子と CVD ダイヤモンド自立膜検出素子とを複合的に組み合わせたサーベイメータを試作した。図4に示す様に、当該試作機は、サーベイメータとして要求される仕様”検出特性が(1 μ Gy/h ~ 1 kGy/h の範囲で) γ 線の照射率に殆ど依存しない(相対感度が 0.8 ~ 1.2 に収まる)こと”を十分満たすことが、実証された。また、当該試作器は、期待通り、放射線耐性が高いダイヤモンドの特性が生かされた性能も示した。

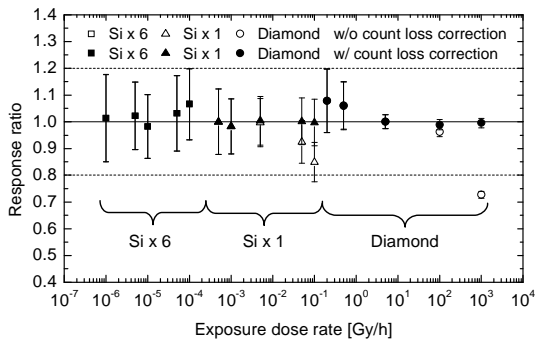


図4. シリコン検出器(6個)とCVDダイヤモンド検出器(1個)とを適切に組合せた複合型サーベイメータ(試作器)の素子特性。

② パワーエレクトロニクス素子

現状技術レベルを考慮すると、ホウ素ドープ p 型層とアンドープ i 層とを主体とす

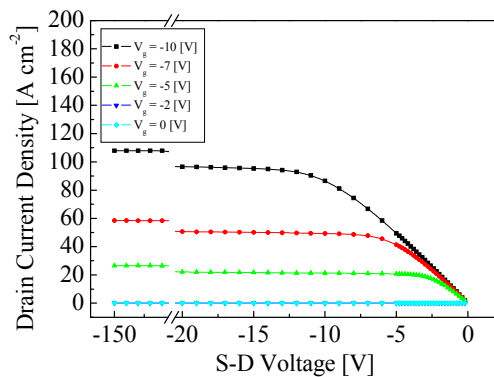


図5. ノーマリオフ型 p-i-p ダイヤモンド FET 素子の特性例(シミュレーション). V_g はゲート電圧。

るノーマリオフ型素子を検討することが肝要であるため、本研究では、まず、デバイスシミュレータにより、適切な構造を検討した。その結果、キャリア(正孔)の基板側への拡散を抑制することが重要であること、及び、そのためには、キャリアが走行する領域とホモエピ基板との間に適切な窒素ドープ層を埋め込む方法が有効であることが判明した。この結果を踏まえ、平面構造のノーマリオフ型 FET デバイスについて適切な作製プロセスを検討した結果、図5に示すような特性を有する素子構造を見出した。

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は下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

① H. Sato, A. Yamaguchi, O. Maida, T. Ito: Survey meter combining CVD diamond and silicon detectors for wide range of dose rates and high accumulated doses, Radiation Meas., 査読有, Vol.47, (2012), 266-271.

② H. Sato, O. Maida, T. Ito: Sensitivity improvement of γ -ray detector fabricated with self-standing CVD diamond by attaching heavy element film, Diam. Relat. Mater., 査読有, Vol.29, (2012), 2-7.

③ M. Aono, O. Maida, T. Ito: "Hall data analysis of heavily boron-doped CVD diamond films using a model considering an impurity band well separated from valence bands, Diam. Relat. Mater., 査読有, Vol.20, (2011), 1357-1362.

④ O. Maida, H. Sato, M. Kanasugi, S. Iguchi, T. Ito: Reduced influences of the HPHT substrates on the electronic quality of homoepitaxial CVD diamond layers and on their ultraviolet detector performance, Diam. Relat. Mater., 査読有, Vol.20, (2011), 242-245.

⑤ M. Kanasugi, Y. Iwakaji, T. Yamamoto, O. Maida, Y. Takeda, Y. Saitoh, T. Ito: Improvement in low-voltage performance of surface-electrode soft-X-ray detectors composed of undoped homoepitaxial CVD/HPHT Ib diamond layers, Nucl. Instr. Methods Phys. Research A, 査読有, Vol.621, (2010), 650-655.

⑥ S. Iguchi, O. Maida, T. Ito: Self-standing device-quality single-crystalline diamond films on vicinal (001) surfaces fabricated using micro-wave-plasma chemical-vapor-deposition method, Thin Solid Films, 査読有, Vol.518, (2010), S38-S41.

⑦ Y. Iwakaji, M. Kanasugi, O. Maida, T. Ito: Characterization of diamond ultraviolet detec-

tors fabricated with high-quality single-crystalline chemical vapor deposition films"; Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol.94, (2009), 223511-1-3.

〔学会発表〕 (計 60 件)

①S. Tada, H. Nishio, O. Maida, T. Ito: *Micro-wave-plasma chemical-vapor-deposition homo-epitaxial processes suitable for heavily P-doped diamond films on vicinal (001) surfaces*, 11th Asia Pacific Conf. on Plasma Sci. and Technol., 2012.10.2, Kyoto, Japan.

②T. Kuki, O. Maida, T. Ito: *Carrier transport property of heavily boron-doped degenerate diamond single-crystalline thin layers etched with hydrogen plasma*, 2012 Intl. Conf. on Solid State Devices and Materials, 2012.9.26, Kyoto, Japan.

③O. Maida, M. Aono, T. Ito: *Improvement on p-type performance of CVD diamond by isolating thin heavily-boron-doped layer as innumerable islands*, 15th Intl. Conf. on Thin Films, 2011.11.8, Kyoto, Japan.

④O. Maida, S. Iguchi, T. Igarashi, H. Sato, T. Ito: *Fabrication of self-standing device-quality single-crystalline diamond films on vicinal (001) surfaces and its application to the high-energy photon detectors*, 21st European Conf. on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2010), 2010.9.6, Budapest, Hungary.

⑤H. Sato, A. Yamaguchi, M. Maida, T. Ito: *Investigation of diamond radiation detectors combined with heavy elements*, 21st European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2010), 2010.9.6, Budapest, Hungary.

⑥O. Maida, S. Iguchi, T. Ito: *Reduced influences of the HPHT substrates on the electronic quality of homoepitaxial CVD diamond layers and on their UV detector performance*, 4th Intl. Conf. on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2010), 2010.5.17, Suzhou, China.

⑦M. Maida, T. Hidaka, T. Ito: *Growth and characterization of heavily phosphorus-doped homoepitaxial (001) diamond films grown using high-power-density MWPCVD method with a conventional quartz-tube chamber*, 4th Intl. Conf. on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2010), 2010.5.17, Suzhou, China.

〔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 TOSHIMCHI)

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

毎田 修 (MAIDA OSAMU)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40346177