

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360143

研究課題名(和文) パワーデバイス実用化に向けたダイヤモンド接合界面安定化に関する基礎研究

研究課題名(英文) Research on interface stabilization of diamond junction for developing practical device applications

研究代表者

寺地 徳之(Tokuyuki, Teraji)

独立行政法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主任研究員

研究者番号：50332747

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円、(間接経費) 4,590,000円

研究成果の概要(和文)：高耐圧特性が期待されるダイヤモンドショットキーダイオード(SBD)に関して、熱的・機械的耐性に優れた素子作製の指針を得た。電極材料に炭化タンゲステンを用いる事で、600K以下の温度範囲で安定にデバイス動作する事を示した。また、ダイオード界面の安定化には、SBD電極堆積後に、600Kで熱処理を施す事が有効であることを見出した。SBD特性向上を目的に、ダイヤモンド結晶の高品質化と厚膜化を両立する合成条件を探索した。また、高マイクロ波パワー合成条件で高濃度ホウ素ドーブ基板上へダイヤモンド薄膜を合成する場合、基板エッチングの抑制が重要であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Device fabrication procedure of diamond Schottky barrier diodes (SBD) for high voltage operation was investigated. By utilizing tungsten carbide as SBD metal, thermally stable device operation was obtained in the temperature range below 600K. Post annealing of SBD metals is found to be efficient for stabilizing the interface. For the purpose of improving SBD performance, growth condition that satisfies both higher crystalline quality and thicker diamond film growth was explored. Then suppression of substrate etching is crucial for diamond growth on highly boron doped substrate using higher microwave power density.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：ダイヤモンド ショットキーダイオード 高耐圧 高温耐性 界面輸送特性

1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素 (SiC) に続く次世代パワー半導体材料という位置づけで、ダイヤモンドダイオードの研究が国内で積極的に推進されている。近年では、ダイヤモンドショットキーダイオード (SBD) のみならず、ダイヤモンド pn ダイオードについても、その耐压特性が評価され始めている。また評価項目は逆方向耐压特性の改善にとどまらず、機械的耐性や 250 以上の熱的耐性といった、デバイス実用化に不可欠な要素についても検討され始めている。本研究を開始した時点では、ダイヤモンド SBD に関する電極密着性や熱的耐性に関する報告は限られており、一方で高耐压 SBD の報告が海外からもされ始めていることから、安定性に優れた界面形成を国内で実施することが急務であった。

2. 研究の目的

本研究は、ダイヤモンドショットキーダイオードを対象素子とし、超高耐压デバイス応用に適した素子設計・作製の指針を、安定界面形成を軸として導出し、具体的な作製プロセスを提案する事を目的とする。

3. 研究の方法

ダイヤモンドダイオード性能向上には、炭素材料固有の表面・界面設計が不可欠である。本研究では、高耐压化に適した金属/ダイヤモンド界面構造を、ダイヤモンド表面終端まで考慮して制御・作製する。また、ショットキー金属側への炭素外向拡散やダイヤモンド表面変性の抑制、機械的強固な界面の形成を目指し、高温・高耐压ダイヤモンドショットキーダイオードに最適な電極金属、及び表面保護膜の創成に関する指針を得る。

本研究課題では、実用化に適した電極材料として熱的・機械的に安定なカーバイド金属をショットキー電極としたダイヤモンドショットキーダイオード (SBD) を作製し、漏れ電流の発生機構と電極界面の熱的耐性について調べた。

H23 年度は炭化タングステン (WC) の電極特性を評価することを主眼に置き、ダイヤモンドの結晶欠陥が電気的特性に影響を及ぼしにくい横型構造の素子で評価を進めてきた。その結果、カーバイド金属に特徴的な漏れ電流機構や熱的耐性が明らかになった。

H24 年度は、前年度に得られた知見を基にして、実用的な縦型素子構造でダイヤモンドショットキーダイオード (SBD) 特製を詳細に調べた。

H25 年度は、縦型ダイヤモンド SBD の高温特性評価から、熱的安定性を向上させるための作製プロセスが必要である事を見出し、動作温度上限を見出した。

また、全研究期間を通して、ダイヤモンド結晶の高品質化と厚膜化を実施した。これは、ダイオード電気的特性の向上による物理的解釈の単純化と、デバイス高性能化への指針

を得るうえで、非常に有益であった。

4. 研究成果

(1) 「低ショットキー障壁高さパッチ形成要因の解明」

炭化タングステン (WC) をショットキー電極とするダイヤモンド SBD を用いて、界面の不均一性について調べた。電流 - 電圧測定したところ、図 1 に示すように、順方向特性に肩が現れ、逆方向特性では 10V ~ 500V にわたる広い電圧範囲で一定電流が流れる、即ち電流飽和する事が分かった。これは横型構造 WC ダイヤモンド SBD 特有の現象であり、漏れ電流の起源はギャップ間準位からの発生電流であると考えられる。逆方向飽和電流値の温度依存性から、ギャップ間準位のエネルギー位置は価電子帯上端から 0.12eV 及び 0.62eV 上方と見積もった。当初予定していた不均一界面の影響は、WC/p ダイヤモンド界面では顕著に現れなかった。このギャップ間準位は電極端部近傍に局在していることを同定した。

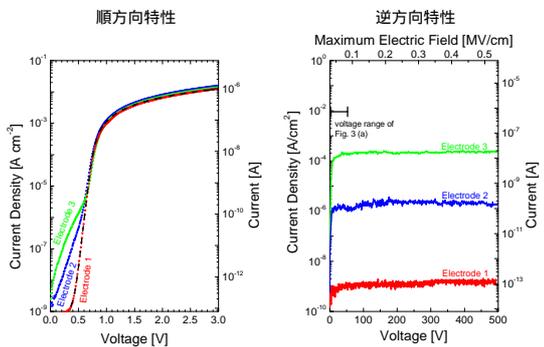


図 1 WC 横型 SBD の電流 電圧特性

機械的耐性については、従来 SBD 電極であった金やアルミニウムでは、電気的特性評価探針でのスクラッチや超音波洗浄によって簡単に剥離していたのに対して、本研究課題で導入した WC では剥離の問題は皆無であった。このことから、WC は機械的耐性に優れた SBD 電極であると結論付けた。

(2) 「ショットキー界面の熱的安定性の向上」

電極材料として、これまでほとんど検討されてこなかった炭素を含有するカーバイド金属 WC を用いて、その熱的安定性を調べた。横型構造 SBD を用いて 700K まで昇温をしても、逆方向電流の変化はほとんど見られず、高耐熱 SBD の可能性が示された。一方で、順方向特性は僅かに変化した。

界面の熱的安定性をより詳細に調べるために、縦型構造ダイヤモンド SBD を作製し、高温での電流 - 電圧測定を行った。横型構造では高温時の電気的特性がシリーズ抵抗成分に大きく影響を受け、適切なフィッティングを行う事が出来なかった。結果として、電気的特性の僅かな変性を見逃していたこ

とが分かった。

一方で、縦型構造では、800K においてもシリーズ抵抗のデータフィッティングへの影響は小さく、各温度での特性評価が可能となった。各熱処理温度での電流 - 電圧測定を系統的に行った結果、600K での熱処理後にダイオード特性の理想因子が最小（理想性が高い）となった。同時に、ショットキー障壁高さは低下し、最終的に 1.46eV で落ち着いた。これは、WC 蒸着時に自然に起こる界面反応が不完全に停止していたものを、600K の熱処理により均一化できたと考えられる。一方で、650K 以上では理想因子が増大（理想性が低下）した。

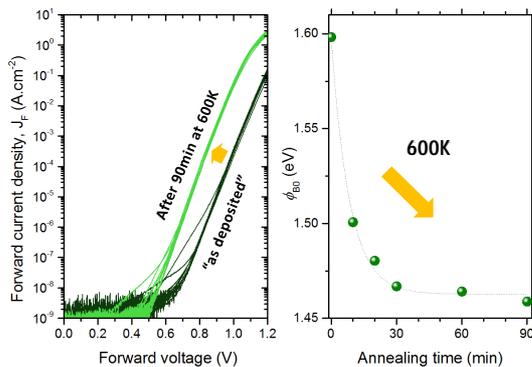


図2 WC 縦型 SBD の順方向電流特性
熱処理前後での電流電圧特性、及び
ショットキー障壁高さの変化

(3) 「縦型ダイヤモンド SBD の耐圧特性」

縦型 WC ダイヤモンド SBD を作製し、電流 - 電圧測定したところ、横型構造で観測された順方向特性の肩は現れず、シリーズ抵抗成分は約 2 桁特性向上した。逆方向特性については、横型構造 SBD の絶縁破壊電圧が 500V 以上であったのに対して、縦型素子では 50V ~ 150V と低く、広い電圧範囲に渡った。特性のばらつきは、ダイヤモンド結晶内での欠陥分布の不均一性を反映している。一旦、絶縁破壊を生じると、逆方向特性は変性した。この変性により順方向特性においては、新たに再結合電流が観測されるようになり、横型構造 SBD で見られていたギャップ間準位の発生が、絶縁破壊でも生じえることが明らかになった。

(4) 「ダイヤモンド結晶の高品質化と厚膜成長」

ダイヤモンド結晶の合成において、高品質結晶を比較的厚膜 (>10 μ m) を得るための合成条件最適化を行った。下地基板を(100)面から[110]方向のステップが多くなるように数度オフをつけ、更に適切に表面エッチング処理を施すことで、再現性良く膜厚が 10 μ m 以上であり、成長面が平滑な結晶が得られる合成条件を得た。この合成法を拡張する事で、超高純度・高品質結晶が CVD 法で得られる可能性がある。本研究課題期間内に膜厚

0.8mm を達成し、CVD 単結晶自立基板の作製に成功した(図3)。膜を厚くする事により下地基板から CVD 膜中への欠陥の伝搬の評価が容易となる事が期待された。

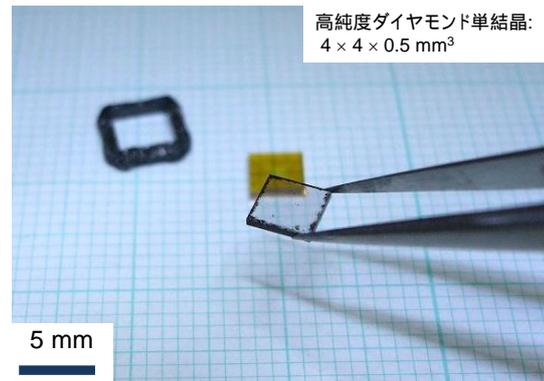


図3 CVD 単結晶自立基板

膜厚が 20 μ m のノンドーパダイヤモンドを導電性ダイヤモンド単結晶の上に合成し、耐圧特性を調べた。その結果、絶縁破壊電圧は約 2kV と高い耐圧特性を得た。一方で、導電性結晶基板上への合成においては、絶縁性結晶基板に比べてプラズマが結晶をエッチングしやすい事が明らかになった。つまり、導電性結晶基板上への合成を行う際に、まずエッチングを起こしにくい低密度プラズマを用いて基板表面にダイヤモンド極薄膜をパッシベーション膜として合成し、その後高成長速度合成に切り替える必要があることが分かった。そこで、導電性薄膜上へ低密度プラズマを用いてパッシベーション膜となるダイヤモンド極薄膜を合成した。これにより、導電性薄膜のエッチングを効果的に抑制し、偽縦型 SBD の作製に成功した。この素子の特性評価を行ったところ、順方向電流は横型 SBD よりも向上したが、漏れ電流が大きくなった。CL 像での評価から、高濃度極薄膜層の挿入による、新たな欠陥形成が示唆された。

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 28 件)

J. Michl, T. Teraji, S. Zaiser, I. Jakobi, G. Waldherr, F. Dolde, P. Neumann, M. W. Doherty, N. B. Manson, J. Isoya, J. Wrachtrup, "Perfect alignment and preferential orientation of nitrogen-vacancy centers during chemical vapor deposition diamond growth on (111) surfaces", *App. Phys. Lett.*, 査読有, **104**, 102407 (2014). DOI:10.1063/1.4868128

T. Teraji, Y. Koide, and T. Ito, "Schottky barrier height and thermal stability of

p-diamond (100) Schottky interfaces", Thin Solid Films, 査読有, **557**, 241 (2014). DOI:10.1016/j.tsf.2013.11.132

T. Teraji, "Isotopic enrichment of diamond by microwave plasma chemical vapor deposition with high carbon conversion efficiency", Thin Solid Films, 査読有, **557**, 231 (2014). DOI:10.1016/j.tsf.2014.01.018

A Fiori, F Jomard, T. Teraji, G Chicot, E Bustarret, "Improved depth resolution of secondary ion mass spectrometry profiles in diamond: A quantitative analysis of the delta-doping", Thin Solid Films, 査読有, **557**, 222 (2014). DOI:10.1016/j.tsf.2013.10.076

T. Yamamoto, T. Umeda, K. Watanabe, S. Onoda, M. L. Markham, D. J. Twitchen, B. Naydenov, L. P. McGuinness, T. Teraji, S. Koizumi, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, J. Wrachtrup, T. Ohshima, F. Jelezko, and J. Isoya, "Strongly coupled diamond spin qubits by molecular nitrogen implantation", Phys. Rev. B, 査読有, **88**, 201201 (2013). DOI:10.1103/PhysRevB.88.201201

T. Yamamoto, T. Umeda, K. Watanabe, S. Onoda, M. L. Markham, D. J. Twitchen, B. Naydenov, L. P. McGuinness, T. Teraji, S. Koizumi, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, J. Wrachtrup, T. Ohshima, F. Jelezko, and J. Isoya, "Extending spin coherence times of diamond qubits by high-temperature annealing", Phys. Rev. B **88**, 査読有, 075206 (2013). DOI:10.1103/PhysRevB.88.075206

P. London, J. Scheuer, J.-M. Cai, I. Schwarz, A. Retzker, M. B. Plenio, M. Katagiri, T. Teraji, S. Koizumi, J. Isoya, R. Fischer, L. P. McGuinness, B. Naydenov, and F. Jelezko, "Detecting and Polarizing Nuclear Spins with Double Resonance on a Single Electron Spin", Phys. Rev. Lett. 査読有, **111**, 067601 (2013). DOI:10.1103/PhysRevLett.111.067601

J. Zhang, J. H. Shim, I. Niemeyer, T. Taniguchi, T. Teraji, H. Abe, S. Onoda, T. Yamamoto, T. Ohshima, J. Isoya, and D. Suter, "Experimental Implementation of Assisted Quantum Adiabatic Passage in a Single Spin", Phys. Rev. Lett. 査読有, **110**, 240501 (2013). DOI:10.1103/PhysRevLett.110.240501

T. Teraji, T. Taniguchi, S. Koizumi, Y. Koide, and J. Isoya, "Effective use of source gas for diamond growth with isotopic enrichment",

Appl. Phys. Exp., 査読有, **6**, 055601 (2013). DOI:10.7567/APEX.6.055601

A. Fiori, F. Jomard, T. Teraji, S. Koizumi, J. Isoya, E. Gheeraert, and E. Bustarret, "Synchronized B and ¹³C Diamond Delta Structures for an Ultimate In-depth Chemical Characterization", Appl. Phys. Exp., 査読有, **6**, 045801 (2013). DOI:10.7567/APEX.6.045801

I. Niemeyer, J. H. Shim, J. Zhang, D. Suter, T. Taniguchi, T. Teraji, H. Abe, S. Onoda, T. Yamamoto, T. Ohshima, J. Isoya, and F. Jelezko, "Broadband Excitation by Chirped Pulses: Application to Single Electron Spins in Diamond", New Journal of Physics, 査読有, **15**, 033027 (2013). DOI:10.1088/1367-2630/15/3/033027

A. Lazea, Y. Garino, T. Teraji, S. Koizumi, "High quality p-type chemical vapor deposited {111}-oriented diamonds: Growth and fabrication of related electrical devices", phys. stat. sol. (a), 査読有, **209**, 1978-1981 (2012). DOI:10.1002/pssa.201228162

M. Liao, L. Sang, T. Teraji, M. Imura, J. Alvarez and Y. Koide, "Comprehensive Investigation of Single Crystal Diamond Deep-Ultraviolet Detectors", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, **51**, 090115 (2012). DOI:10.1143/JJAP.51.090115

T. Teraji, T. Taniguchi, S. Koizumi, K. Watanabe, M. Liao, Y. Koide, and J. Isoya, "Chemical Vapor Deposition of ¹²C Isotopically Enriched Polycrystalline Diamond", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, **51**, 090104 1-7 (2012). DOI:10.1143/JJAP.51.090104

T. Teraji, M.Y. Liao and Y. Koide, "Localized mid-gap-states limited reverse current of diamond Schottky diodes", J. Appl. Phys., 査読有, **111**, 104503 1-7 (2012). DOI:10.1063/1.4712437

K.D. Jahnke, B. Naydenov, T. Teraji, S. Koizumi, T. Umeda, J. Isoya, and F. Jelezko, "Long coherence time of spin qubits in ¹²C enriched polycrystalline chemical vapor deposition diamond" Appl. Phys. Lett., 査読有, **101**, 012405 1-5 (2012). DOI:10.1063/1.4731778

Y. Kato, H. Umezawa, T. Teraji, S. Shikata, "Local stress distribution of dislocations in homoepitaxial chemical vapor deposited single-crystal diamond", Diamond Relat.

- Mater., 査読有, **23**, 109-111 (2012).
DOI:10.1016/j.diamond.2012.01.024
- Y. Garino, T. Teraji, A. Lazea, and S. Koizumi, "Forward tunneling current in {111}-oriented homoepitaxial diamond p-n junction", Diamond Relat. Mater., 査読有, **21**, 33-36 (2011). DOI:10.1016/j.diamond.2011.10.007
- S. Ohmagari, T. Teraji, and Y. Koide, "Non-destructive detection of killer defects of diamond Schottky barrier diodes", J. Appl. Phys., 査読有, **110**, 056105 1-3 (2011). DOI:10.1063/1.3626791
- Y. Kato, H. Umezawa, H. Yamaguchi, T. Teraji, and S. Shikata, "CVD Diamond Dislocations Observed by X-ray Topography, Birefringence Image and Cathodoluminescence mapping", Materials Research Society Symposium Proceedings, 査読有, **1282**, 73-77 (2011). DOI:10.1557/opl.2011.446
- ⑳ Y. Kato, H. Umezawa, T. Teraji, and S. Shikata, "Local Stress-strain Structure in CVD Diamond Observed by Raman Peak-shift Mapping", Materials Research Society Symposium Proceedings, 査読有, **1282**, 61-65 (2011). DOI:10.1557/opl.2011.440
- ㉑ P. Muret, P.-N. Volpe, T.-N. Tran-Thi, J. Pernot, C. Hoarau, F. Omnès, and T. Teraji, "Schottky diode architectures on p-type diamond for fast switching, high forward current density and high breakdown field rectifiers", Diamond Relat. Mater., 査読有, **20**, 285-289 (2011). DOI:10.1016/j.diamond.2011.01.008
- ㉒ P.N. Volpe, P. Muret, J. Pernot, F. Omnes, T. Teraji, Y. Koide, F. Jomard, D. Planson, P. Brosselard, N. Dheilily, B. Vergne, and S. Scharnholz, "Extreme dielectric strength in boron doped homoepitaxial diamond" Appl. Phys. Lett., 査読有, **97**, 223501 1-3 (2010). DOI:10.1063/1.3520140
- ㉓ P.N. Volpe, P. Muret, J. Pernot, F. Omnes, T. Teraji, F. Jomard, D. Planson, P. Brosselard, N. Dheilily, B. Vergne, and S. Scharnholz, "High breakdown voltage Schottky diodes synthesized on p-type CVD diamond layer", phys. status solide., 査読有, **207**, 2088-2092 (2010). DOI:10.1002/pssa.201000055
- ㉔ M. Hamada, T. Teraji, and T. Ito, "Abnormal current increases induced under high electric fields in asymmetrical graphite-intrinsic-diamond-graphite structures fabricated with high-quality homoepitaxial chemical-vapor-deposited diamond layers" J. Appl. Phys., 査読有, **107**, 063708 1-6 (2010). DOI:10.1063/1.3327439
- ㉕ J. Pernot, P. N. Volpe, F. Omnès, P. Muret, V. Mortet, K. Haenen, and T. Teraji, "Hall hole mobility in boron-doped homoepitaxial diamond", Phys. Rev. B, 査読有, **81**, 205203 1-6 (2010). DOI:10.1103/PhysRevB.81.205203
- ㉖ M. Liao, X. Wang, T. Teraji, S. Koizumi, and Y. Koide, "Light intensity dependence of photocurrent gain in single-crystal diamond detectors", Phys. Rev. B, 査読有, **81**, 033304 1-4 (2010). DOI:10.1103/PhysRevB.81.033304
- ㉗ Y. Garino, T. Teraji, S. Koizumi, Y. Koide, and T. Ito, "Effects of shallow traps on the reverse current of diamond Schottky diode: An electrical transient study", phys. stat. sol. 査読有, (a), **207**, 1460-1463 (2010). DOI:10.1002/pssa.200925448
- [学会発表](計51件)招待講演のみ記載
T. Teraji, "(Invited) Homoepitaxial Growth of High-Quality Diamond Films and Their Semiconducting Properties", Workshop on Strategic Japanese-Croatian Cooperative Program 2013 (Todaiji Culture Center, Nara, 2013.11.14).
- 寺地徳之, "(招待講演)ダイヤモンド高耐圧ダイオードの現状と課題" ニューダイヤモンドフォーラム平成25年度第1回研究会(東京大学, 目黒, 2013.6.27)
- T. Teraji, "(Invited) Diamond Schottky Barrier Diodes: Current Transport Mechanisms and Thermal Stability", 1st French-Japanese Workshop on Diamond Power Devices (Majestic congress center, Chamonix, France, 2013.6.20).
- T. Teraji, "(Invited) p-Type Diamond Schottky Interfaces - Current Transport Mechanisms and Thermal Stability -" 6th Int. Symp. on Control of Semiconductor Interfaces (Kyushu Univ., Fukuoka, 2013.6.5).
- T. Teraji and Y. Koide, "(Invited) p-type diamond Schottky diodes -current transport mechanisms and defects" IUMRS-ICEM2012 (PACIFICO YOKOHAMA, Kanagawa, Japan, 2012. 9. 25)

鷺山瞬, 吉川太朗, 児玉英之, 寺地徳之, 鈴木一博, 古滝敏郎, 河野省三, 澤邊厚仁, “(招待講演)ヘテロエピタキシャルダイヤモンドの横方向成長過程における応力変化(「講演奨励賞受賞記念講演」)” 第58回応用物理学関係連合講演会(早稲田大学, 新宿, 2012.3.18).

招待講演 6 件、国際会議 21 件、
国内会議 24 件

〔図書〕(計 1 件)

物質・材料研究機構監修(寺地徳之 分担執筆) オーム社、環境・エネルギー材料ハンドブック 2011、859 ページ(分担 12 ページ)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: ダイヤモンド結晶成長方法及びダイヤモンド結晶成長装置
発明者: 寺地 徳之
権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 2011-134198
出願年月日: 2011 年 6 月 16 日
国内外の別: 国内

○取得状況(計 1 件)

名称: ダイヤモンド半導体デバイス
発明者: 寺地 徳之、小泉 聡、小出 康夫
権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 5360766
取得年月日: 2013 年 9 月 13 日
国内外の別: 日本、欧州、米国

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺地 徳之 (TERAJI, Tokuyuki)

物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・
主任研究員

研究者番号: 50332747

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: