

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560678

研究課題名（和文） 超低損失デバイス用 n 型ナノダイヤモンド薄膜の粒界伝導制御と性能評価

研究課題名（英文） Grain-boundary conduction control and electrical characterization of n-type nanodiamond thin films for ultralow loss devices

研究代表者 堤井 君元

(TEII KUNGEN)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：10335995

研究成果の概要：

ダイヤモンドは超低損失デバイスを実現し、省エネルギー・低環境負荷に貢献できる夢の半導体材料であるが、n型のドーピングが困難である。本研究では、窒素ドーブナノダイヤモンド薄膜のもつ特異な粒界伝導特性の制御によって、高いn型伝導性を実証した。またその成果をもとに、ヘテロ構造デバイスの試作と評価を行い、ダイヤモンド超低損失デバイスの実現に必要な技術基盤を確立した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研ひの分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：カーボン材料、プラズマ、半導体、ラジカル、ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

(1) 電力の制御・変換には、シリコン (Si) 半導体パワーデバイスが用いられているが、電力需要の増加や、情報通信機器の高度化に対応しきれず、Si の物性がデバイス性能限界を決める極限状況にある。省エネルギー・環境負荷低減を推し進めるには、超低損失パワーデバイスの開発が喫緊の課題である。

(2) Si を凌駕する半導体として、SiC、GaN、ダイヤモンド等のワイドギャップ半導体の開発研究が進められている。

(3) ダイヤモンドはデバイス性能の目安となる各種指数が最も大きいため、次世代デバイスへの応用が期待されている。ダイヤモンド単結晶は作製が困難で、その n 型伝導性は実用にはほど遠い水準である。それに対しナノダイヤモンド薄膜は、ナノ結晶粒子がアモルファスカーボンに分散した特異な複合構造を有しており、優れた n 型伝導性が実現可能である。

2. 研究の目的

(1) ナノダイヤモンド薄膜の n 型伝導性の制

御指針を見出し、高いn型伝導性を達成する。

(2) n型ナノダイヤモンド薄膜を用いた、超低損失デバイスの実現に必要な技術基盤を確立する。

3. 研究の方法

(1) マイクロ波 (2.45 GHz) プラズマ装置を用いた CVD 法により成膜を行った。基板には p 型 Si (100) ウエハー、あるいは高絶縁性石英を用いた。実験前に、ダイヤモンドパウダーを用いて、基板表面にスクラッチ処理を施した。赤外放射温度計を用いて、成膜時の基板表面温度を測定した。

(2) 炭化水素原料ガスの解離特性を利用するプラズマ CVD 法により、ナノ結晶粒子の再核生成を誘起する C_2 ラジカルの存在比を高め、膜中ナノ結晶粒子の高密度形成と集積化を図った。

(3) 膜形成後に雰囲気制御下で紫外光照射、または高温アニール処理を行い、アモルファス相の sp^3 結合から sp^2 結合への構造変化の促進を図った。

(4) 電気伝導性を制御して得られた n 型ナノダイヤモンド薄膜と p 型シリコンから成るヘテロ構造ダイオードの試作と評価を行った。

4. 研究成果

(1) C_2 ラジカルは、Ar と炭化水素ガスの反応によって効率的に生成する。したがって高濃度 Ar 希釈を行うことで、 C_2 ラジカル密度は高まる。また C_2H_2/Ar プラズマでは CH_4/Ar プラズマよりも高密度の C_2 ラジカルの生成が期待される。これは炭素三重結合に起因するものである。

高濃度 Ar 希釈のもと、 $C_2H_2/Ar/H_2$ および $CH_4/Ar/H_2$ プラズマ中で作製したナノダイヤモンド薄膜は、10 ~ 数十 nm のナノ粒子から成る平滑な表面を有することが分かった。SEM 像と XRD パターンのダイヤモンドピーク半値幅から平均結晶粒径と添加 Ar 濃度の関係を調べた結果、サブミクロン粒径からナノ粒径に変化するしきい Ar 濃度は、 $CH_4/Ar/H_2$ プラズマでは約 90 vol.% だったのに対し、 $C_2H_2/Ar/H_2$ プラズマでは約 70 vol.% に減少し、 C_2 ラジカルの生成促進によって、ナノ粒子が効率良く形成されることが分かった。

図 1 に、得られたナノダイヤモンド薄膜の代表的な可視光ラマンスペクトルを示す。 $CH_4/Ar/H_2$ プラズマで作製した膜では 1332 cm^{-1} に現れるダイヤモンドピークは、 1350 cm^{-1} 付近のアモルファスカーボンに由来する D ピークとの重なりによってほとんど観察で

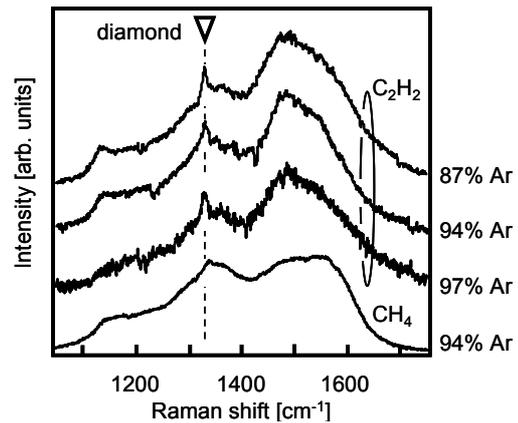


図 1 87%, 94%, 97% Ar / 0.6% C_2H_2/H_2 プラズマ、94% Ar / 0.6% CH_4/H_2 プラズマで作製した膜の可視光ラマンスペクトル。

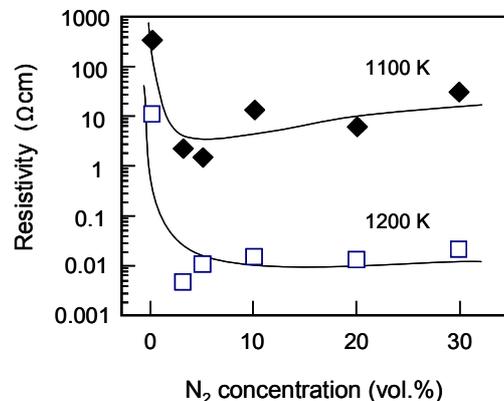


図 2 1% $CH_4/Ar/N_2$ プラズマで作製した膜の室温での抵抗率の添加 N_2 濃度に対する依存性 (成膜温度 1100、1200 K)。

きない。一方 $C_2H_2/Ar/H_2$ プラズマで作製した膜では明瞭なダイヤモンドピークが観察された。紫外光ラマンスペクトルでも、同様の結果が得られた。このことから C_2 ラジカルの効率的な生成によって、膜中ダイヤモンド粒子がより高密度に形成されたと考えられる。水素の代わりに窒素を添加した場合も同じ傾向を得た。

(2) 図 2 に、窒素ドーピング n 型ナノダイヤモンド薄膜の室温での抵抗率と添加 N_2 濃度の関係を示す。膜の抵抗率、電子濃度、電子移動度を、添加 N_2 濃度、または成膜温度の関数として調べた結果、膜の伝導性は添加 N_2 濃度よりも、むしろ成膜温度に強く影響されることが分かった。添加 N_2 濃度が 30 vol.% 一定として、成膜温度を 1100 から 1270 K まで増加した時、抵抗率は 10^1 から 10^{-2} $\Omega\cdot\text{cm}$ まで指数関数的に減少し、電子濃度は 10^{17} から 10^{20} cm^{-3}

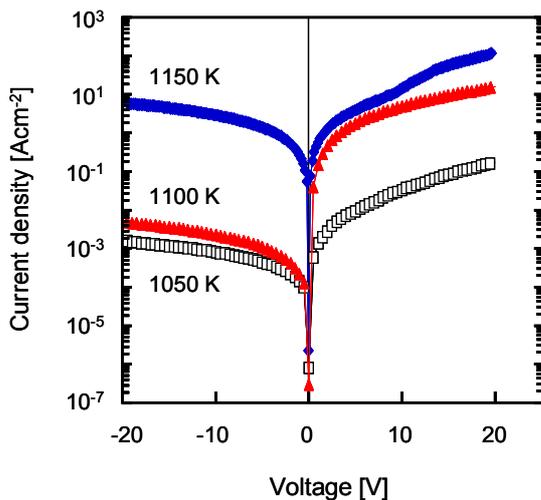


図3 69% Ar/1% CH₄/30 % N₂ プラズマで作製した膜を用いた n-ナノダイヤモンド/p-Si ダイオードの電流-電圧特性(成膜温度 1050、1100、1150 K)。

まで指数関数的に増加した。電子移動度は、成膜温度 1250 K 以下においては $4\text{-}8\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の範囲だが、1250 K 以上において減少する傾向が見られた。

膜形成後に紫外線照射処理、または高温アニール処理を行った結果、膜中の sp^2 結合の割合は、最大 80 % 程度に達することが分かった。その際、電子濃度は $\sim 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ に達するが、一方で sp^2 結合の結晶性の増加により、半導体特性の劣化(半金属的伝導性への遷移、電子移動度の減少等)が生じることが分かった。

(3)図3に、n型ナノダイヤモンド薄膜/p型シリコン接合のダイオード特性(電流-電圧特性)を示す。逆方向リーク電流は、成膜温度が高く、伝導率が高いほど高いことが分かった。その原因が、キャリアが強く非局在化することで連続的なバンド構造が形成され、少数キャリアの生成が促進されるためであることを見出した。したがって成膜温度を制御することによって、キャリアの非局在化を抑制しつつ伝導率を高め、順方向電流を増加させることによって、リーク電流を4桁低減(p-Si基板の場合 $\sim 10^{-3}\text{ A/cm}^2$)することに成功している。

リーク電流はナノダイヤモンド膜中の少数キャリア濃度、p型基板の価電子帯上端のポテンシャルに主に依存すると考えられる。高温で成膜すると、中間準位の電子が非局在化し、グラファイトに似たエネルギー的にほぼ連続な半金属的バンドを形成する。これは結果として少数キャリアである正孔の濃度を増加させ、リーク電流が増加する。

またナノダイヤモンド膜のバンドがSi価電子帯上端より低いポテンシャルまで伸びており、逆バイアスを印加するとナノダイヤモンド膜中の少数キャリアがバンドからSiの価電子帯に流れこむ。このため逆方向リーク電流が増加する。

したがってリーク電流を抑制し、ダイオードの電力損失を抑制するには、キャリアの非局在化を抑制することが必要である。また膜基板界面における価電子帯の接続を制御し、少数キャリアに対する電氣的障壁を高くしてすることが効果的と考えられる。

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6件)

“Conductive and resistive nanocrystalline diamond films studied by Raman spectroscopy”

K. Teii and T. Ikeda

Diamond and Related Materials Vol. 16, pp. 753-756, 2007. (査読有り)

“Phase control and electrical properties of undoped and nitrogen-doped nanodiamond films deposited from Ar-rich microwave plasmas”

T. Ikeda, K. Takeguchi, K. Teii

Proceedings of 18th International Symposium on Plasma Chemistry, CD-ROM, 27P-16 pp. 1-4, 2007. (査読無し)

“Effect of the sp^2 carbon phase on n-type conduction in nanodiamond films”

T. Ikeda, K. Teii, C. Casiraghi, J.

Robertson, A. C. Ferrari

Journal of Applied Physics Vol. 104, 073720 pp. 1-7, 2008. (査読有り)

“ナノダイヤモンド膜の形成機構と電気伝導特性”

池田知弘, 堤井君元

電気学会プラズマ研究会資料, PST-08-66 pp. 47-51, 2008. (査読無し)

“Origin of reverse leakage current in n-type nanocrystalline diamond/p-type silicon heterojunction diodes”

T. Ikeda and K. Teii

Applied Physics Letters Vol. 94, 072104 pp. 1-3, 2009. (査読有り)

“Origin of low threshold field emission from nitrogen-incorporated

nanocrystalline diamond films”
T. Ikeda and K. Teii
Applied Physics Letters Vol. 94, 143102 pp.
1-3, 2009. (査読有り)

[学会発表](計8件)

“Phase control and electrical properties
of undoped and nitrogen-doped nanodiamond
films deposited from Ar-rich microwave
plasmas”

T. Ikeda, K. Takeguchi, K. Teii
18th International Symposium on Plasma
Chemistry, 京都, 平成 19 年 8 月 27 日,
2007.

“Transition from semiconducting to
quasimetallic behaviour in nitrogen-doped
nanodiamond films”

T. Ikeda and K. Teii
18th European Conference on Diamond,
Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes,
and Nitrides, Berlin, Germany, 平成 19 年
9 月 10 日, 2007.

“Effect of sp^2 carbon phase on electrical
properties of nitrogen-doped nanodiamond
films”

T. Ikeda and K. Teii
6th Asian-European International
Conference on Plasma Surface Engineering,
長崎, 平成 19 年 9 月 28 日, 2007.

“ナノダイヤモンド薄膜の成長機構とn型
伝導特性”

池田知弘, 堤井君元
第 25 回プラズマプロセッシング研究会, 山口,
平成 20 年 1 月 25 日, 2008.

“ナノダイヤモンド/シリコンヘテロ接合
ダイオードの電気特性評価”

池田知弘, 堤井君元
第 69 回応用物理学会学術講演会, 愛知, 平
成 20 年 9 月 2 日, 2008.

“Optimization of electron transport
properties for fabrication of pn diodes
using n-type nanodiamond films”

T. Ikeda and K. Teii
19th European Conference on Diamond,
Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes,
and Nitrides, Sitges, Spain, 平成 20 年 9
月 8 日, 2008.

“ナノダイヤモンド膜の形成機構と電気伝
導特性”

池田知弘, 堤井君元

電気学会プラズマ研究会, 宮城, 平成20年
10月31日, 2008.

“n型ナノダイヤモンド膜の形成と電気特
性評価”

池田知弘, 堤井君元
第 26 回プラズマプロセッシング研究会, 愛知,
平成 21 年 2 月 2 日, 2009.

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: プラズマCVD法を用いたナノダイヤ
モンド/アモルファスカーボン複合膜の形成
方法

発明者: 堤井君元, 池田知弘

権利者: 九州大学

種類: 特許

番号: 特願 2007-239742

出願年月日: 平成 19 年 9 月 14 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

堤井 君元 (TEII KUNGEN)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教
授

研究者番号: 10335995

(2)研究分担者

岡田 勝行 (OKADA KATSUYUKI)

物質・材料研究機構・ナノセラミックスセ
ンター・主幹研究員

研究者番号: 10354432