超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン 混相膜の受光素子への応用

大曲 新矢・吉武 剛

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻 ☎ 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

(2012 年 6 月 29 日受付 ; 2012 年 8 月 2 日掲載決定)

Application of Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films to Photodetectors

Shinya OHMAGARI and Tsuyoshi YOSHITAKE

Kyushu University, 6-1 Kasuga-koen, Kasuga, Fukuoka 816-8580

(Received June 29, 2012 ; Accepted August 2, 2012)

Ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite (UNCD/a-C:H) film is a new candidate material applicable to optoelectronic devices owing to its unique electrical and optical properties. This paper describes a recent progress in the research on the application of semiconducting UNCD/a-C:H films to photodetectors. p-Type conduction accompanied by an enhancement in the carrier concentration was realized by boron doping. Spectral response measurement showed obvious photocurrent in the wavelength of shorter than 280 nm and above 500 nm, which probably originate from UNCD grains and mid-gap states owing to grain boundaries, respectively. Photodiodes comprising p-type UNCD/a-C:H films and n-type Si substrates exhibited a clear response for deep-ultraviolet light, and the external quantum efficiency and responsivity were more than 70% and 130 mA/W, respectively. It was experimentally proved that UNCD/a-C:H is a potential material for the application to photodetectors.

KEYWORDS : ultrananocrystalline diamond, optoelectronic devices, photodetectors, semiconducting, UV detectors

1. は じ め に

IV 族元素周期表において Si (シリコン) の一つ上に位置する C (カーボン) は, sp から sp^3 まで様々な原子構造を成すことが可能で, 半導体から金属, 絶縁体まで幅広い電子物性が発現する。電気絶縁性の高いアモルファスカーボンと半導体物性が付与可能なダイヤモンドが混在した, “超ナノ微結晶ダイヤモンド (ultrananocrystalline diamond, UNCD)/水素化アモルファスカーボン (hydrogenated amorphous carbon, a-C:H) 混相 (UNCD/a-C:H) 膜”¹⁾は, 新規ダイヤモンド系ナノカーボン材料であり, (a) 異種基板上への形成が容易, (b) 多結晶ダイヤモンドとは対照的にきわめて滑らかな膜表面を有する, (c) 膜中に無数の UNCD 結晶の界面・粒界が内在

し, それを起源とすると考えられる大きな光吸収係数が発現する²⁾, (d) 同起源と考えられる空素ドープによるキャリア濃度増加を伴った n 型化が可能である³⁾, 等の特徴を有する。

Table 1 に関連材料物質の一つである, ナノ微結晶ダイヤモンド (nanocrystalline diamond, NCD) 膜⁴⁾との物性比較を示す。NCD 膜の成長には, ダイヤモンドパウダーによる核植込みやスクラッチ処理など“シーディング処理”が必要不可欠であり, 結晶はシーディング核を起点とした柱状構造の成長様式をとる。粒径は膜厚に依存し, 100 nm 程度の大きさまで制御が可能である。 sp^3 比率がきわめて高いため, 透過性および熱伝導性も優れ, その物性は単結晶・多結晶ダイヤモンド薄膜に近い。それに対して UNCD/a-C:H 膜では, プラズマ中もしくは基板表面で連続的に起こる核生成プロセスで膜が形成されていく。そのため, 膜面内のみならず膜厚方向

Table 1. (color online). Comparison between NCD films and UNCD/a-C:H films.

	NCD films	UNCD/a-C:H films
Crystal Growth (Cross section view)	Columnar growth from seeded nanodiamond	Iterative nucleation, non-oriented
Fabrication technique	Chemical vapor deposition (CVD)	Chemical vapor deposition (CVD) or Physical vapor deposition (PVD)
Grain size	100 nm	3 to 10 nm
sp ³ ratio	More than 99%	Less than 95%
Absorption coefficient	Low absorption coefficient (transparent)	High (CVD) Very high : 10 ⁶ cm ⁻¹ at 3-6 eV (PVD)
Thermal conductivity	Very good	Good (CVD) Unknown (PVD)
Surface roughness (root mean square : RMS)	20~40 nm	Few nanometer order (CVD) 0.2~2.0 nm (PVD)
Growth on foreign substrates	Possible	Easy
Seeding pretreatment	Indispensable	Necessary in general (CVD) Unnecessary (PVD)

にも無数の UNCD 結晶とそれに伴う多くの結晶粒界が存在する。分子動力学シミュレーションによると、UNCD 結晶粒界によってダイヤモンドバンドギャップ間に新たなエネルギー準位、すなわち中間準位が発現し、また粒界への不純物ドーピングによってそれらの準位が拡大することが予測されている⁵⁾。UNCD/a-C:H の n 型化に関しては、ドーピングされた窒素はダイヤモンド格子内ではなく結晶粒界中に偏在し、フェルミ準位が伝導帯側にシフトすることが報告されている⁵⁾。UNCD/a-C:H では、粒界が膜の光・電気物性に関して重要な役割を担うと考えられる。

通常、ダイヤモンドの気相合成には化学気相成長 (chemical vapor deposition, CVD) 法が用いられ、UNCD/a-C:H 膜の合成に関しても同様である^{6,7)}。それに対して、我々は物理気相成長 (physical vapor deposition, PVD) 法の中でも非平衡性のきわめて強いレーザアブレーション (pulsed laser deposition, PLD) 法と同軸型アークプラズマ法で UNCD/a-C:H 膜の成長に成功している^{8,9)}。これらの PVD 法では、低温 (<550°C) かつ高速 (~80 μm/h) の成膜を、シーディング処理無しで可能である。物性では、CVD 法の膜と比べて光吸収係数が可視域で 1~2 桁大きく、また表面の平滑性を表す平均荒さ (root mean square, RMS) 値が約 1 桁小さくなることがわかっている。大きな光吸収係数は受光素子への

応用に有利であり興味深い。

これまでにダイヤモンドのフォノン物性に着目したヒートシンク¹⁰⁾、SAW デバイス¹¹⁾、NEMS/MEMS¹²⁾に関する研究が活発に行われてきたが、半導体物性、特に受光素子応用に注目した基礎物性探索はされてこなかった。我々はこれまでに UNCD/a-C:H 膜の創製および伝導制御に取り組み、ホウ素ドーピングによる p 型化¹³⁾、窒素ドーピングによる n 型化¹⁴⁾が再現性良く発現することを明らかにしてきた。本寄稿では、PLD 法の UNCD/a-C:H 膜に関して行った、ホウ素ドーピングによる p 型化と、それに基づいて試作した n 型 Si とのヘテロ接合フォトダイオードの動作例を解説する。

2. 半導体物性制御

Fig. 1 に PLD 法で作製した UNCD/a-C:H 膜の X 線回折パターンを示す。測定はデバイ-シェラー光学系で行い、イメージングプレートで回折像を記録した。diamond-111 に起因する明確な回折像および XRD パターンが得られており、膜中に UNCD 結晶が成長していることが確認できる。シェラーの式から見積もった平均粒径は約 5 nm であった。ホウ素ドーピングした試料では結晶粒成長促進の効果が認められ、粒径が 5 nm から 23 nm まで上昇した¹⁵⁾。ダイヤモンド膜の気相成長は、成長過程で一時的に形成される欠陥を起点に促進されるこ

Fig. 1. (color online). Debye-Scherrer rings of undoped UNCD/a-C:H films obtained by imaging plate. The inset shows the typical XRD pattern.

と、またその欠陥形成には成長表面のフェルミエネルギーのシフトが大きく影響することが過去に理論予測されている¹⁶⁾。p型ドーパントであるホウ素原子の添加により一時的な欠陥形成が容易になり、UNCD結晶の成長が助長されたことが考えられる。

ホウ素ドーパ UNCD/a-C:H 膜の電気伝導度温度依存性 (σ -T プロット) を **Fig. 2** に示す。ドーパ量により伝導度が大幅に上昇し、また熱起電力法で p 型伝導化を確認した¹³⁾。 σ -T プロットの傾きから見積もられる活性化エネルギーは約 100~200 meV であり、その値はホウ素原子がダイヤモンド格子内の置換原子位置にドーパされた場合のアクセプタ準位 (370 meV) と価電子帯上端とのエネルギー差より小さい。単結晶・多結晶ダイヤモンドにおけるキャリア発現機構とは異なると考えられる。電気伝導度の対数と $T^{-1/m}$ の温度依存性をプロットしたところ、 $m=4$ の 3 次元ホッピングでなく、 $m=2$ の 1 次元キャリア伝導¹⁷⁾が優勢であることがわかった。このことはキャリア伝導が、伝導路が空間的に制限された UNCD 結晶間の粒界で生じていることを示唆している。**Fig. 3** に、室温におけるキャリア密度および電気伝導度のホウ素ドーパ量依存性を示す。キャリア密度は約 $10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 範囲で幅広く制御可能であることがわかる。これは、不純物添加でほとんど電気伝導度は上昇しない a-C:H 単相膜の場合と、大きく異なる。

キャリア密度上昇の起源を探るために、膜中での化学結合状態を吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 解析で評価した。結果を **Fig. 4** に示す。スペクトルは error-function をステップ関数で差し引いた後、Gaussian ピークでフィッティングを行った。まずアンドープ膜とホウ素ドーパ膜に共通する結果として、 $\sigma^* \text{C-C}$ ピークが $\sigma^* \text{C-H}$ および $\pi^* \text{C}\equiv\text{C}$ と比べて大きくなることが挙げられる。 $\sigma^* \text{C-C}$ ピークはダイヤモンド結晶の基本格子を示しており、膜中の UNCD 粒に起因していると考えられる。ホウ素ドーパ膜に関しては、このピークが高エネルギー側にシフトし、ピーク強度の増大がみられた。

Fig. 2. (color online). Temperature dependence of electrical conductivity of boron-incorporated UNCD/a-C:H films.

Fig. 3. (color online). Carrier concentration and electrical conductivity estimated at room temperature as a function of amount of doped boron.

NEXAFS は結合距離の情報にきわめて敏感な測定法であり、ホウ素ドーパによる結晶粒上昇と格子定数の僅かな変化を反映しているものと思われる。3 試料間を比較すると、ドーパ量上昇に伴い $\sigma^* \text{C-H}$ ピークが減少し、 $\sigma^* \text{C-B}$ ピークが出現および増大することがわかった。 $\sigma^* \text{C-H}$ は主にダイヤモンド結晶表面を終端する水素基であり、ドーピングによってこの結合の一部がホウ素原子によって置換されることが考えられる。この考察は、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 測定で得られた結果の考察と首尾一貫する¹³⁾。ドーパされたホウ素原子は結晶表面および粒界中に偏在し、p 型伝導とキャリア密度上昇に寄与して

Fig. 4. (color online). NEXAFS C1s spectra of (a) undoped, (b) 3 at.% boron-incorporated, and (c) 13 at.% boron-incorporated UNCD/a-C:H films.

いると考えられる。詳細なメカニズムはよくわかっていないが、粒界の微細構造変化に伴う中間準位の状態変化が影響していると思われる。

3. 光 学 特 性

反射スペクトルと透過スペクトルにより算出したホウ素ドープ UNCD/a-C:H 膜の光吸収スペクトルを **Fig. 5** に示す。光吸収係数は光子エネルギー約 1 eV から立ち上がり、3~6 eV において 10^5 cm^{-1} 以上の大きな値を示す。これは結晶ダイヤモンドの光吸収係数より少なくとも 3 桁大きい値である。 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ プロットから間接バンドギャップ 1.0 eV と 5.5 eV が見積もられる。a-C:H の光学バンドギャップは sp^3 比率により 0~5.0 eV まで変化することを考慮すると、前者 1.0 eV の間接バンドギャップは膜中の a-C:H マトリックスによる π - π^* 遷移に起因すると考えられる。後者 5.5 eV の間接遷移は、ダイヤモンドのバンドギャップと一致しており、膜中に存在する UNCD 結晶による光吸収と考えられる。 $(\alpha h\nu)^2$ プロットからは、直接遷移バンドギャップ約 3 eV の吸収端が観測された。これは UNCD/a-C:H に特有であり、膜中に無数に存在する粒界に起因していると考えられる。バンド理論計算の結果と照らし合わせると、フェルミ準位付近にあるダングリングボンドによる欠陥準位か

Fig. 5. (color online). Optical absorption (α) spectrum of 3 at.% boron-incorporated UNCD/a-C:H films. The inset shows the plots in the ordinate axes of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and $(\alpha h\nu)^2$.

ら σ^* 準位への遷移に対応すると考えられる。a-C:H および結晶粒界による光学バンドギャップは太陽電池吸収層として、UNCD 結晶による間接遷移は紫外線ディテクター応用として有望である。

光起電力素子としての振る舞いを調べるためには、MSM (金属-半導体-金属) 接触, ショットキー接合, pn ホモ接合等の単一材料による評価が適しているが、UNCD/a-C:H 膜に関してこれらデバイス構造は未だ実現されていない。我々は紫外域でほとんど感度を持たない Si を用いたヘテロ接合フォトダイオードを形成することで、UNCD/a-C:H 膜の受光特性を評価した。この構造では、主に UNCD 結晶粒による紫外線受光特性の評価が可能となる。横型および縦型の電極構造で評価したヘテロ接合フォトダイオードの分光感度スペクトルを **Fig. 6** に示す。フォトレスポンススペクトルは三つの波長領域において特徴的な振る舞いを示した。まず両デバイス構造において波長 280 nm から短波長側へ向けて大きな光電流が観測された (領域 1)。前述の光学バンドギャップの結果を考慮すると、UNCD 結晶粒による紫外線受光が生じていると考えられる。単結晶ダイヤモンドではこの波長域の光電流のみを示し、可視光に対して高い選択性を持つソーラーブラインドの深紫外線センサーとして応用されている⁽¹⁸⁾。領域 2 において、光導電型である横型構造は光電流の変化がほとんど認められないのに対して、縦型の電極構造では緩やかな立ち上がりが見られる。これは基板の影響を反映しており、Si の光電流が観測されていると考えられる。特筆すべき点は、領域 3 において特異な立ち上がりが見られる二つのスペクトルで

Fig. 6. (color online). Spectral responses of heterojunction diodes comprised of n-type Si substrates and p-type UNCD/a-C:H films in the wavelength between 630 and 210 nm. The measurements were conducted in lateral and vertical diode configurations as shown in the right schematics.

観測されていることである。Si の光吸収のみでは説明することができず、UNCD 膜の粒界もしくは a-C:H による光吸収が関連していると思われる。

4. 深紫外線受光特性

縦型ヘテロ接合において、深紫外線受光特性を評価した。このフォトダイオードの明暗状態における電流電圧特性を Fig. 7 に示す。暗条件下においては整流比 10^2 以上 (± 1 V 間) の典型的な整流特性が確認された。ポロンドープ層が p 型半導体膜として動作していることがわかる。順方向電流で解析した理想因子 (n) は、低電圧印加域で $n=1$ の拡散電流, 0.1~0.5 V 域で $n=2.8$ のトンネル伝導が付随した再結合電流, 0.7 V 以上で $n=5.6$ のトンネル電流が支配的となる電流伝導機構となることがわかった¹⁹⁾。UNCD/a-C:H に特徴的な粒界がトンネル電流中心として働き、キャリア伝導機構を支配していると考えられる。254 nm の波長を持つ紫外光照射下においては、逆バイアス時の電流値が大きく増加しており、光電流を確認した²⁰⁾。Si 基板側で生成される紫外フォトキャリアは過剰励起状態となり熱緩和過程を経て消滅し光電流に寄与しないため、ここで得られた光電流は UNCD/a-C:H 膜の空乏層で生成されたフォトキャリアに起因するものと考えられる。Fig. 7 の挿入図に、見積もられた外部量子効率 (external quantum efficiency, EQE) と応答電流の逆方向電圧依存性を示す。逆方向電圧 5 V 印加時で外部量子効率, 応答電流はそれぞれ

Fig. 7. (color online). Current-voltage characteristics of heterojunction photodiodes evaluated in the dark and under illumination with a 254 nm monochromatic lamp. The inset shows the reverse voltage dependence of the responsivity and external quantum efficiency.

71%, 0.13 A/W といずれも市販の SiC, GaN 紫外線センサーを上回る特性が得られた。

Fig. 8 に機械式光チョッパー法で評価した時間応答特性を示す。照射光の波長およびパワー密度はそれぞれ 200 nm, $11.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ である。光照射開始および切断時の遷移過程における遅延要素は認められず、高速応答が

Fig. 8. (color online). Transient behavior of photodiodes to mechanically chopped 200 nm light with a light intensity of $11.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

確認された。また、波長 193 nm の ArF エキシマレーザ光照射に対する追従特性も同様に評価したところ、レーザパルスの半値全幅とほぼ一致するレスポンスが得られた。これら優れた紫外受光特性には、UNCD 結晶が紫外吸収部として働き、生成されたフォトキャリアは粒界でトラップされることなく伝導していく特徴的な構造がキーとなっていると我々は考えている。

5. ま と め

超ナノ微結晶ダイヤモンド/水素化アモルファスカーボン混相 (UNCD/a-C:H) 膜の構造および化学結合状態を概説し、半導体物性制御に基づいて試作した受光素子の動作を解説した。ホウ素ドーピングによる p 型化とキャリア濃度が再現性良くコントロール可能であることを明らかにし、ヘテロ接合フォトダイオードの試作および評価を行った。光学特性では UNCD 結晶粒、粒界にそれぞれ起因すると考えられる紫外域、可視域でのフォトキャリアの生成が観測された。前者は紫外線センサー、後者は太陽電池可視光吸収層への応用が期待できる。デバイス動作例として、紫外光照射下におけるフォトダイオードの受光特性を評価したところ、70% を超える高い外部量子効率を得られた。UNCD/a-C:H がダイヤモンドとも a-C:H とも異なった特徴的な光・電子物性を有することを明らかにした。アモルファス系の新しいオプトエ

レクトロニクス材料として今後の展開が期待される。

本研究の成果の一部は、ナノテクノロジー拠点ネットワーク事業 (九州シンクロトロン光研究センター: 090423N, 090662N), 文部科学省先端研究施設共用促進事業 (九州シンクロトロン光研究センター: 100320AS and 1104035AS), 科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発 (ALCA), およびマツダ財団の支援を受けた。

文 献

- 1) "Ultrananocrystalline Diamond", ed. by O.A. Schenderova and D.M. Gruen (William Andrew Publishing, Norwich, New York, U.S.A., 2006).
- 2) T. Yoshitake et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L936 (2007).
- 3) S. Bhattacharyya et al.: Appl. Phys. Lett. **79**, 1441 (2001).
- 4) O.A. Williams et al.: Diamond Relat. Mater. **17**, 1080 (2008).
- 5) P. Zapol et al.: Phys. Rev. B **65**, 045403 (2001).
- 6) K. Tsugawa et al.: Diamond Relat. Matter. **20**, 833 (2011).
- 7) C. Popov et al.: Diamond Relat. Mater. **13**, 1371 (2004).
- 8) T. Yoshitake et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 020222 (2009).
- 9) T. Yoshitake et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 015503 (2010).
- 10) T.H. Kim et al.: Adv. Mater. **20**, 2171 (2008).
- 11) Y.C. Lee et al.: Diamond Relat. Mater. **17**, 446 (2008).
- 12) A.R. Krauss et al.: Diamond Relat. Mater. **10**, 1952 (2001).
- 13) S. Ohmagari et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 031302 (2010).
- 14) S. Al-Riyami et al.: Appl. Phys. Express **3**, 115102 (2010).
- 15) S. Ohmagari et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 025503 (2011).
- 16) Y. Bar-Yam et al.: Nature **342**, 786 (1989).
- 17) T.B. Tran et al.: Phys. Rev. Lett. **95**, 076806 (2005).
- 18) Y. Koide et al.: Diamond Relat. Mater. **15**, 1962 (2006).
- 19) S. Ohmagari et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 035101 (2011).
- 20) S. Ohmagari et al.: Appl. Phys. Express **5**, 065202 (2012).