高品質気相合成ダイヤモンド薄膜を用いた 高電界印加型 $p-i-p$ 素子の電気的特性*

山本 道詞^{*1}・濱田 充弘^{*1}・寺地 徳之^{*1}・伊藤 利道^{*1}

Electrical Properties of High-quality CVD Diamond $p-i-p$ Structures at High Electric Fields

Michinori YAMAMOTO^{*1}, Mitsuhiro HAMADA^{*1}, Tokuyuki TERAJI^{*1} and Toshimichi ITO^{*1}

^{*1}Department of Electrical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

(Received November, 8, 2004, Accepted February 12, 2005)

In this study, we have fabricated high-electric-field-applicable $p-i-p$ structures using a photolithographic process with high-quality homoepitaxial diamond grown by means of high-power microwave-plasma chemical-vapor-deposition (CVD) method. Current-voltage ($I-V$) characteristics of the diamond $p-i-p$ devices revealed rapid increases in current due to impact excitation events of electrons from the valence band whereas such space-charge-limited currents as $I \propto V^2$ were observed at sufficiently high electric fields. Substantial differences in the $I-V$ characteristics observed among the $p-i-p$ devices strongly depended on the electronic properties of the CVD diamond i layers employed. Electroluminescence measured for a $p-i-p$ device was compared with cathodoluminescence taken from the diamond i layer.

1. はじめに

ダイヤモンドは広バンドギャップ (5.5 eV), 高熱伝導率 (21 W/cm·K), 高絶縁破壊電界 ($>1 \times 10^7$ V/cm), 高電気抵抗 ($>10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$) などの優れた特性を持っている。このため、深紫外光領域における発光素子や高感度紫外線検出器などの電子デバイス材料としてダイヤモンドは期待されている¹⁻⁵⁾。我々は、高出力マイクロ波プラズマ気相合成法 (MPCVD) を用いることにより、(100)面におけるノンドープ高品質ダイヤモンド膜及びボロンドープ高品質 p 型ダイヤモンド膜の合成に成功している^{6,7)}。しかし、 n 型(100)ダイヤモンド膜に関する確実な報告は未だになされていないため、現状では高品質 $p-n$ 接合を用いたダイヤモンドデバイスは実現されていない。そこで、我々はインパクトイオン化現象により生成されたホットエレクトロンを伝導電子として活用した、 n 型層不用のダイヤモンド電子デバイスを提案した⁸⁻¹⁰⁾。実際、モンテカルロ (MC) シミュレーションにより、ダイヤモンド中では約 1×10^6 V/cm 以上の高電界印加下でインパクトイオン化現象が発現することが示されている¹¹⁾。集束イオンビーム (FIB) を用いて高電界印加可能なダイヤモンド $p-i-p$ 構造を作製し⁸⁾、可視領域でのエレクトロルミネッセンス (EL) を実現した⁹⁾。しかし、この FIB プロセスでは、イオン照射欠陥の生成が避けられず、デバイス動作がその欠陥に左右されることが判明した。そこで、フォトリソグラフィ技術やプラズマエッチング技術を用いて同様なダイヤモンド $p-i-p$ 構造を作製した結果、イオン照射に起因した欠陥のない素子の作製に成功した¹⁰⁾。素子の特性は各ダイヤモンド領域の結晶品質に依存すると考えられるため、本研究では、結晶品質のより良い CVD ダイヤモンド

薄膜を用いて $p-i-p$ 素子を作製し、その特性を評価した。

2. 実験方法

Fig. 1 は、試作したダイヤモンド $p-i-p$ 構造の光学顕微鏡像とその断面の概念図である。高温高圧合成 (HTHP) ダイヤモンド(100)基板上に成長させたホモエピタキシャル CVD ダイヤモンドを絶縁層 (i 層) に用いた。ボロンドープ p 型ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜層で挟まれた i 層に、高電界が印加された。本研究では、HTHP 基板に関する研磨の影響を可能な限り除去するため、ダイヤモンド i 層を成長させる前に、1.3 Pa の酸素の電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマを基板表面に照射した。高品質 i 層の成長条件は、マイクロ波出力3800 W, 成長温度1000–1050 °C, 反応圧力 1.6×10^4 Pa, ガス流量 H_2 192 sccm^(注) 及び CH_4 8 sccm である。成長は2回に分けて行った。ダイヤモンド i 層の幅 (p 層間のギャップ) は約 $2 \mu\text{m}$, 同 p 層の幅は50または $100 \mu\text{m}$ の $p-i-p$ 構造 (Fig. 1 参照) を作製した。用いた作製プロセスは以下の通りである。(1)リフトオフプロセス (フォトリソグラフィ) により、ダイヤモンド基板上に Ti 薄膜パターン (プラズマ耐性マスク) を形成する。(2) 酸素 ECR プラズマを用いてダイヤモンドを選択的に約 $1 \mu\text{m}$ エッチングする。(3)エッチング領域にボロンドープダイヤモンド膜をホモエピタキシャル成長させる。成長条件は、マイクロ波出力3800 W, 成長温度1000–1050 °C, 反応圧力 1.6×10^4 Pa, ガス流量 H_2 479 sccm, CH_4 20 sccm, 水素希釈 1 ppm $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 1 sccm である。(4) Ti マスクを硫酸、硝酸、過塩素酸の混合溶液の加熱処理で除去後、ダイヤモンド上に形成された表面電気伝導層を除去するために、酸素プラズマエッチングを短時間行った。最後に、両 p 層に対して微

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

^(注) sccm 標準状態 (1 気圧 = 1.013×10^5 Pa, 0 °C) における気体流量を毎分 $\cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ を単位として示したもの。

Fig. 1 (a) Typical optical image and (b) schematic cross section of a diamond *p-i-p* structure fabricated in the present study.

Fig. 2 (a) Current-voltage characteristics obtained from *p-i-p* devices fabricated in this study and one previously reported¹⁰⁾. (b) F-N plots of the current-voltage characteristics for the former.

細な円形 Ti/Pt/Au 薄膜を電子ビーム蒸着し、オーミック電極を形成した。

3. 実験結果および考察

今回試作した素子、及び以前報告した素子¹⁰⁾から得られた電流-電圧(*I-V*)特性を Fig. 2(a)に示す。図中の数値は、素子の *p* 層の幅 (Fig. 1 参照) である。今回試作したいずれの *p-i-p* 素子でも、閾値電圧 ($V_{th}=200$ V 前後) を超えた電圧領域で、わずかな電圧の増加により、電流が 5~6 桁程度急激に増加した。各 *i* 層に印加された平均電界を見積ると、 $8 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ V/cm となるが、これらの値はダイヤモンド中でホールによる価電子の伝導帯への衝突励起が生じる電界について予測された MC シミュレーションの結果¹¹⁾ とはほぼ合致している。即ち、十分な高電界が *i* 層に印加されると、衝突電離機構により価電子帯から伝導帯へ電子が励起されるため、最初は *p* 層から *i* 層に注入された正孔により衝突励起された電子及び正孔が、さらに価電子を次々と雪崩的に衝突励起することにより、急激な電流増加が生じる¹¹⁾。観測された閾値電圧の *p* 層の幅による違いは、試作素子では局所的な電界集中が生じていることを示唆している。閾値電圧を十分超えた電圧領域では $I \propto V^2$ の関係が成り立っているため、電流は *i* 層もしくは *p* 層において空間電荷制限電流 (SCLC) で支配されていると考えられる。観測された

Fig. 3 Schematic energy band diagrams of such a *p-i-p* device with a high voltage applied between both *p* regions when the hole injection to the *i* region is governed by (a) the F-N tunnel mechanism and (b) the thermionic mechanism.

SCLC 領域の電流値が *p* 層の幅に依存せずほぼ同一であることは、上記の局所的電界集中に関する示唆を支持するものである。

Fig. 2(a)に示すように、以前報告した *p-i-p* 素子では電圧の増加に対して電流は相対的にゆっくりと増加しており¹⁰⁾、同じようにノンドープ CVD ダイヤモンド膜を *i* 層に用いた場合でも、得られる *I-V* 特性は大きく異なっていることが分かる。このような特性の違いは以下のように説明される。Fig. 3(a)に示すように、今回 *i* 層に用いた CVD ダイヤモンド薄膜のフェルミ準位が、以前用いた *i* 層の場合に比

べ、エネルギーギャップ中央により近づいたため、今回の $p-i-p$ 素子におけるキャリアの注入機構では、トンネル過程が支配的であるものと考えられる。これに対し、以前報告した試料では、Fig. 3(b)に示すように、 $p-i$ 界面におけるポテンシャル障壁が低く、ホールの注入過程は、熱イオン化機構が支配的になるものとして説明される¹⁰⁾。

そこで、今回の素子の $p-i$ 界面におけるホール注入過程が Fowler-Nordheim (F-N) トンネル機構であることを検証するために、閾値電圧付近の $I-V$ データを F-N 形式でプロットした (Fig. 2(b))。同図から分かるように、同データは次式の F-N 関係式に良くフィットしている。

$$\ln \left(\frac{I}{V^2} \right) = \ln \left[\frac{1.54 \times 10^{-6} A_e \beta^2 10^{4.52/\sqrt{\phi}}}{\phi d^2} \right] - \frac{6.53 \times 10^9 d \phi^{1.5}}{\beta V} \quad (1)$$

ここで、 A_e (m^2)、 β 、 ϕ (eV) 及び d (m) は、それぞれ、エミッション面積、局所的電界増大因子、仕事関数、及びギャップ長 (電流方向の i 層の幅) である¹⁰⁾。以上の議論から、今回試作した素子のホール注入機構は Fig. 3(a) のような F-N 機構が支配的であり、 $p-i$ 界面のポテンシャル障壁が十分大きい、と結論される。一般に、水素混入が問題視されている CVD ダイヤモンドでは、混入水素がアクセプタとして働く可能性が指摘されている¹²⁾。その場合にはフェルミ準位は価電子帯上端近くに位置するため、 $p-i$ 界面におけるポテンシャル障壁は低くなり、以前報告した CVD ダイヤモンド i 層はこのような状況にあったものと推察される¹⁰⁾。これに対し、今回作製したノンドープダイヤモンド層は、従来に比べより高温下で成長しているため、アクセプタ的振舞いをする混入水素量が低減され、その結果、フェルミ準位がバンドギャップ中央付近に近づいた、高品質ダイヤモンド i 層が形成されたものと考えられる。

最後にエレクトロルミネッセンス (EL) について述べる。Fig. 4 に、印加電圧 300 V 及び素子電流 14 μA の条件下で観測された $p-i-p$ 素子の EL スペクトルと、その i 層に関する室温カソードルミネッセンス (CL) スペクトルを示す。CL スペクトルには、235 nm と 525 nm にピークを持つ発光が観測されているが、前者はホモエピタキシャル膜からの励起子発光であり、後者は窒素含有 HTHP ダイヤモンド基板からの発光と同定されている⁶⁾。従ってこの CL データは、入射電子線で励起された i 層ダイヤモンドの伝導帯における電子の拡散長が、下地 HTHP 基板まで到達できる程度に十分長くなっており、同層の結晶品質がかなり向上したことを支持するものである。これに対し、 $p-i-p$ 素子の EL スペクトルには、励起子発光は観測されず、525 nm を中心にした弱いピークのみが観測されたため、この EL 信号は主として HTHP 基板からのものである、と結論される。即ち、今回作製した素子では、衝突電離機構により伝導帯に励起された電子のうち一部が、HTHP 基板まで拡散し、弱く再結合発光しているものと考えられる。従って、EL 発光により励起子発光させるには、少なくとも励起ホットキャリアをある領域に閉じ込め、高効率で再結合できるようにする等、素子構造の最適化が必要である。

Fig. 4 Cathodoluminescence (CL) spectrum taken from i region and electroluminescence (EL) spectrum of a diamond $p-i-p$ device. The latter was taken at 1.4×10^{-5} A and 300 V.

4. ま と め

高絶縁層をボロンドープ層で挟んだダイヤモンド $p-i-p$ 構造をフォトリソグラフィ、選択エッチングと p 型ダイヤモンド成長技術を用いて作製した。得られた電流-電圧特性には閾値電圧付近で 5 から 6 桁に及ぶ、急激な電流増加が観測された。電流が十分増大した高電圧印加領域では、空間電荷制限電流により電流-電圧特性が支配されている。このような閾値近傍におけるホール注入は F-N トンネル機構で説明されるため、 $p-i$ 層間のポテンシャル障壁が十分高く、 i 層は、そのフェルミ準位がギャップ中央付近に位置する高品質ダイヤモンドである、と結論される。CL スペクトルも室温で励起子発光を示しており、高出力マイクロ波 CVD 法で作製した i 層の高品質性を裏付けている。また、高压合成ダイヤモンド基板に由来する 525 nm の発光が EL スペクトルに観測されたことから、インパクトイオン化機構によりダイヤモンド i 層で励起されたキャリアが、同基板まで拡散していることが示唆される。

〔文 献〕

- 1) A. T. Collins: Mater. Resear. Soc. Symp. Proc., **162** (1989) 3.
- 2) R. F. Davis: J. Cryst. Growth, **137** (1994) 161.
- 3) M. W. Geis, N. N. Efremow and D. D. Rathman: J. Vac. Sci. Technol., **A6** (1988) 1953.
- 4) T. Teraji, S. Yoshizaki, H. Wada, M. Hamada and T. Ito: Diamond Relat. Mater., **13** (2004) 858.
- 5) S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa and H. Kanda: Science, **292** (2001) 1899.
- 6) T. Teraji, S. Mitani and T. Ito: Phys. Status Solidi A, **198** (2003) 395.
- 7) T. Teraji, K. Arima, H. Wada and T. Ito: J. Appl. Phys. in press.
- 8) M. Irie, S. Endo, C. L. Wang and T. Ito: Diamond Relat. Mater., **12** (2003) 1563.
- 9) T. Ito, T. Watanabe, M. Irie, J. Nakamura and T. Teraji: Diamond Relat. Mater., **12** (2003) 434.
- 10) M. Yamamoto, T. Watanabe, M. Hamada, T. Teraji and T. Ito: Appl. Surf. Sci. in press.
- 11) T. Watanabe, M. Irie, T. Teraji, T. Ito, Y. Kamakura and K. Taniguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) L715; J. Appl. Phys., **95** (2004) 4866.
- 12) H. Kawarada: Surf. Sci. Rep., **26** (1996) 205.