成長中の半導体ダイヤモンド薄膜の伝導タイプのその場測定

秋葉幸男*, 広瀬洋一*, 黒須楯生*, 飯田昌盛*

In-Situ Monitoring of Conduction Type on Semiconductive Diamond Thin Film

Yukio AKIBA*, Yoichi HIROSE*, Tateki KUROSU* and Masamori IIDA*

Key Words : Semiconductive Diamond, Electron Affinities, In-Situ Monitoring, Conduction Type

1. 緒 言

熱フィラメント CVD法においてダイヤモンドの合成中に、基板に負バイアス、フィラメントに正バイアスの電圧を印加し、基板とフィラメント間に流れる電流の変化を観測することによって、ダイヤモンドの成長過程が電気的に検出できることが報告されている^{1)~3)}。これらの報告は、不純物をドーピングしていない真性 (i 型) ダイヤモンドのみについてである。また、p 型や n 型ダイヤモンドについては報告例がまったくない。もし、成長中に半導体ダイヤモンドの伝導タイプが判別できれば、p-n 接合、p-i 接合のような 2 層構造またはそれらを組合せた多層構造の電子デバイスを製作する場合に、有効な手段になると思われる。

本研究は、熱フィラメント CVD法で合成したダイヤモンド薄膜が p 型または i 型ダイヤモンドであるかをその場測定で判別できる方法を見出したので報告する。この手法は、伝導タイプの異なる半導体ダイヤモンドを連続して 2 層以上積層する場合にも、その場測定しながらモニターできる特長をもっている。

2. 実 験

ダイヤモンド薄膜は簡易型熱フィラメント CVD装

* 東海大学 工学部 (〒259-12 神奈川県平塚市北金目 1117)
School of Eng., Tokai Univ. (1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-12)

置¹⁾によって合成され、また、成長中の半導体ダイヤモンド薄膜の伝導タイプの判定にも同装置を用いた。装置概略図を図 1 に示す。p 型ダイヤモンドの合成は、炭素源であるエタノールに酸化ホウ素を 500ppm 添加 (ボロンドープ) して行った⁵⁾。一方、i 型ダイヤモンド (アンドープダイヤモンド) の合成ではエタノールを炭素源とし、不純物は添加していない。合成されたダイヤモンドの室温における抵抗率は、p 型ダイヤモンドで約 $10^{-1} \Omega \text{cm}$ 、i 型ダイヤモンドで約 $10^6 \sim 10^7 \Omega \text{cm}$ である。基板とフィラメント間の電流 (I)-電圧 (V) 特性は図 1 に示すような回路構成で行った。

3. 実験結果及び検討

Si 基板上に多結晶アンドープダイヤモンド薄膜を合成しつつ、フィラメント-基板間の I-V 特性を測定すると、基板が正バイアス、フィラメントが負バイアスの極性で、図 2 (a) の第 3 象限に見られるような負性抵抗特性をともなったスイッチング現象が見出された。一方、多結晶 p 型ダイヤモンド薄膜では、図 2 (b) の第 3 象限に観測されるような非常に高い抵抗状態すなわち電流がほとんど流れない特性が得られた。この現象の再現性は非常に高い。

アンドープダイヤモンド薄膜における図 2 (a) の I-V 特性は、すでに先の文献でそのメカニズムは説明されている^{1)~3)}。要約すると、アンドープダイヤモンドは常温

Fig. 1 Schematic diagram of the CVD system.

Fig. 2 I - V characteristics. $V=50\text{V/div}$, $I=0.2\text{mA/div}$

下では絶縁体であるが、高温下では電子・正孔対が発生し、そのうちの電子がダイヤモンド(111)面における負の電子親和力⁶⁾によって電子がダイヤモンド表面から飛び出すのが容易になったものと解釈される。これらの電子は、反応空間中に存在しているプラスイオン（主に H^+ 水素プラスイオン）と電荷のやり取りをして、フィラメント-i型ダイヤモンド薄膜の間に電流が流れることになる。ここでは、p型ダイヤモンド薄膜の合成中の I - V 特性のメカニズムとして、以下の可能性を考えた。半導体においてよく知られている質量作用の法則の関係によって、アンドープダイヤモンド（i型伝導）とボロンドープダイヤモンド（p型伝導）とで異なる特性が現れたと考えた。p型ダイヤモンドでは多数キャリアである正孔が数多く存在し、高温下でも質量作用の法則（ $p \cdot n = n_i^2$ ，ここで、 p 、 n 、 n_i は各々正孔濃度、伝導電子濃度、真性キャリア濃度である）によって伝導電子の濃度は著しく小さくなるので、ボロンドープダイヤモンド表面から放出される電子の数はアンドープダイヤモンドより非常に少なくなると考えられる。したがって、フィラメント-ダイヤモンド間には電流が流れにくくなると考えられ、図2(b)の結果と定性的に一致している。この考え方に従えば、現在n型ダイヤモンドの合成は非常に難しいと言われているが、もしn型ダイヤモンドが熱フィラメントCVD法で合成できるとしたら、n型ダイヤモンドは電子が多数キャリアであるので、フィラメント-n型ダイヤモンド間にさらに多くの電流が流れることが予想される。

一般に、高温下では、ダイヤモンドの伝導タイプをゼーベック効果やホール効果を用いて判定することは極めて困難である。このようなとき、上述した手法は高温下でのダイヤモンドの伝導のタイプを決定することができる特長を持っている。

以上の結果を考察し、図3にi型ダイヤモンド表面とp型ダイヤモンド表面の電子放出機構についてのモデルを示す。図3(a)は図2(a)と、図3(b)は図2(b)と対応している。

Fig. 3 Comparison of electron emission from i type diamond and p type diamond.

4. 結 言

合成中の半導体ダイヤモンド薄膜の伝導タイプがi型であるか、またはp型であるかをその場測定できることを見出した。一般に、半導体における質量作用の法則（ $p \cdot n = n_i^2$ ）が成り立っているので、高温下においてi型半導体ダイヤモンドに伝導電子が生成されても、p型半導体ダイヤモンドではほとんど生成されない。この違いが図2の第3象限の I - V 特性の電流値の違いとなって現れる。すなわち、i型ダイヤモンド表面からは伝導電子が多く放出するために電流が流れ、一方、p型ダイヤモンドはほとんど電子を放出しないので、電流は流れず高抵抗状態を示したものと考えられる。

以上の結論は、多結晶ダイヤモンド薄膜においてであるが、エピタキシャル膜についても同様な特性が観測されると思われるので、現在実験中である。その結果は続報としたい。(Received April, 1994; Accepted June 7, 1994)

文 献

- 1) K. Hirose; *Diamond Films and Technology*, 1, (2), 85 (1991)
- 2) 広瀬洋一; ニューダイヤモンド, 7, (1), 34 (1991)
- 3) 広瀬洋一, 亀田常男, 飯嶋利彦, 木村 毅; 表面技術, 43, 97 (1992)
- 4) 広瀬洋一, 盛口 襄; 化学と教育, 37, (3), 314 (1989)
- 5) K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, Y. Hirose; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, (2), L173 (1988)
- 6) M. W. Geis, J. A. Gregory, and B. B. Pate; *IEEE Trans. Electron Devices*, 38, 619 (1991)