

高品質CVDダイヤモンドを用いた高感度検出器の開発



研究ノート

伊藤 利道*

Application of High-Quality CVD Diamond to Highly-Sensitive Detectors

Key Words : CVD, Microwave plasma, Diamond, Detector, Homoepitaxial growth

1. 半導体ダイヤモンドの卓越した諸物性

軽元素の炭素のみで構成されるダイヤモンドは、広いバンドギャップエネルギーで低誘電率の半導体材料であり、短い結合長で強い共有結合を有するため、最大の硬度、最高の絶縁破壊電界、最大の熱伝導率等、いくつかの卓越した特徴を兼ね備えている(表1)¹⁾。このため、ダイヤモンドの高速・大電力素子としての性能指数Johnson指数²⁾や高速・高集積素子としてのKeys指数³⁾は、Siに比べれば桁違いに大きく、高周波デバイス・パワーエレクトロニクスデバイスの次世代材料として開発が進められているSiCやGaNに比しても数倍程度あり、SiCやGaN

を越え得るエレクトロニクス材料の有力候補である。また、ダイヤモンドの化学的安定性や放射線耐性のため、極限環境センサー・デバイスの材料として期待でき、強腐食環境下用の電極や広い電位窓を有するため化学電極等としても使用される。他方、水素終端ダイヤモンド表面の伝導帯下端は真空準位より高くなるため、通常の冷陰極では電子の引き出しに必要な外部高電界無しで、ディスプレイや真空マイクロエレクトロニクス素子に不可欠な高輝度電子エミッタが実現できると期待されている⁴⁾。

2. 高出力MWPCVD法による ダイヤモンド薄膜合成

現状では高品質で大面積のダイヤモンドは容易には形成できない。通常温度・圧力領域では、炭素の安定相はグラファイトであり、ダイヤモンドは高温・超高压下での安定相であるためである。自然界に存在する天然ダイヤモンドは、地中深部の高温・超高压下で形成されたものであり、人工ダイヤモンドは、超高压発生装置により合成される (high-pressure/high-temperature synthesized, HPHT) のみであったが、近年、炭素成分を含む水素ガスを分解しダイヤモンドを選択的に合成する気相合成法の中でマイクロ波プラズマを用いた作製法 (microwave plasma chemical vapor deposition, MWPCVD) が発展してきた^{1, 5)}。HPHT試料には、不純物を取り込まれやすく、結晶の大型化にも限界がある等の問題があり、ダイヤモンドの電子デバイスへの応用には、MWPCVD技術の発展が不可欠である。

2. 1. 高品質アンドーブダイヤモンド

室温ルミネセンススペクトルの主構造が励起子発

物性値	半導体材料名 ダイヤモンド C	シリコン Si
バンドギャップ (eV)	間接: 5.47	間接: 1.11
真性半導体温度 (K)	3000	600
結合距離 (Å)	1.544	2.325
熱伝導率 κ (W/cm/K)	20.9	1.51
比誘電率 ϵ_r	5.7	11.9
飽和ドリフト速度 F_d (cm/s)	2.7×10^7	1.0×10^7
絶縁破壊電界 E_B (V/cm)	1×10^7	3×10^6
Johnson 性能指数 M_J	8100	1
Keys 性能指数 M_K	33	1

$$M_J \propto (E_B F_d)^2, M_K \propto \kappa (F_d/\epsilon)^{1/2}$$

表1 ダイヤモンドとSiの各種物性値(室温)の比較
(性能指数はSiに対する相対値)



* Toshimichi ITO

1952年7月生
大阪大学, 工学部, 電気工学科卒業
(1975年)
現在, 大阪大学, 大学院工学研究科, 電気電子情報工学専攻, 教授, 工学博士,
電気電子材料・半導体物性
TEL: 06-6879-7702
FAX: 06-6879-7704
E-mail: ito@eei.eng.osaka-u.ac.jp

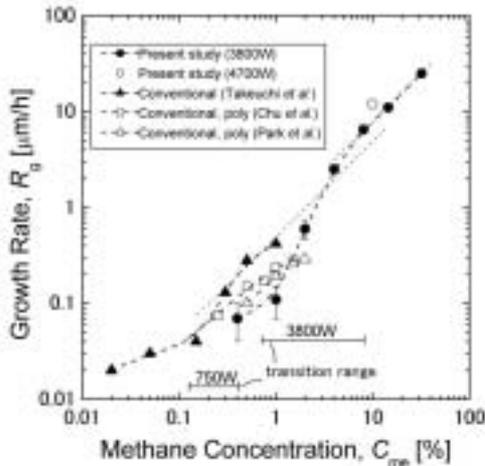


図1. ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長速度のメタンガス濃度依存性

光であることで特徴付けられる高品質CVDダイヤモンドは(低品質の)HPHT(001)基板上へのホモエピタキシャル成長によって得られる⁵⁾。図1は、MWPCVD法を用いて作製されるアンドープダイヤモンド(001)ホモエピタキシャル薄膜の成長速度と原料ガス中のメタン濃度との関係を表している⁶⁾。これまでのCVDダイヤモンド合成の研究により、高品質ダイヤモンドは、MWPCVD法では、1%以下の低濃度メタン領域における成長速度の非常に小さいホモエピタキシャル成長でなければ作製できないと考えられてきた(図1の低メタン濃度領域)⁵⁾。しかし、上述の優れた特性を生かしたダイヤモンドデバイスの実現には、ダイヤモンドの結晶品質の向上とともにその成長速度の大幅な増大が不可欠である。そこで我々は、高出力MWPを用いることにより、従来は不適であるとされた高成長温度・高メタン濃度領域でホモエピタキシャル成長すれば、数 $\mu\text{m/h}$ 程度の現実的な成長速度で、高品質CVDダイヤモンド薄膜を形成できることを実証してきた⁶⁻¹¹⁾。典型的な合成条件は、投入MW電力3.8 kW、基板温度 ≈ 1020 ，原料ガス濃度(CH_4/H_2 比)4.0%，全ガス流量200 sccmで、成長速度は、 $\approx 4 \mu\text{m/h}$ である。更に、近年我々は、研磨HPHT基板の表面処理方法が成長膜の高品質化に及ぼす影響⁷⁾や、基板結晶のオフ角制御がホモエピタキシャル膜の高品質化や成長速度の増大にもたらす効果を見出しており、今後もCVDダイヤモンド合成技術の更なる発展が期待される⁸⁾。

2.2. ダイヤモンド薄膜のp-n伝導制御

周期律表の隣接 族軽元素であるホウ素をドーブすることにより、p型ダイヤモンドは容易に形成されるが、そのアクセプター準位は0.37 eVもあるため、室温近辺では励起確率が低く、低抵抗の試料を作製するには、高濃度ドーブが必要である。しかし、図2に示すように、ドーブ量の増大とともにキャリア移動度が低下する一般的傾向は、中・低出力MWPを用いる従来法の場合に比して、我々の開発

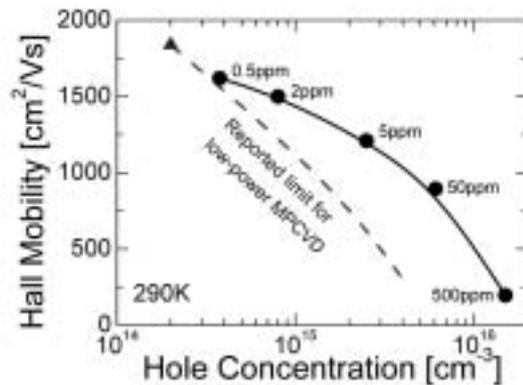


図2. ホウ素ドーブダイヤモンドのキャリア濃度と移動度との相関

した作製プロセスではかなり改善されるものの、実用的には、高濃度領域での移動度の低下をさらに抑制できる作製プロセスの開発が必要である⁶⁾。最近、このp型伝導制御においても、基板オフ角が重要な制御パラメータであることを見出しており、伝導制御技術の更なる発展が期待できる¹⁰⁾。これに対し、n型ダイヤモンドの場合は、試料そのものの作製が容易でなく、その高品質化はなお更困難である。周期律表の隣接V族原子の置換窒素は、ダイヤモンド中で深い準位(伝導帯下端から1.7 eV)を形成するため常温ではドナーとはなりえない。現在までに確認されている、室温近辺で有用な唯一のドナーは隣であるが、結合距離がC原子と比べかなり大きいIP原子はダイヤモンド中には取り込みにくく、その活性化エネルギーは、 $\approx 0.6 \text{ eV}$ もあり、アクセプターに比べ更に大きい結合エネルギーである。現状では結晶性の良い(001)面でのn型試料の作製に成功した報告例は限定されている¹¹⁾。我々も、より高い密度のプラズマを用いて漸くn型ホモエピタキシャル(001)試料の作製に成功したところである¹²⁾。なお、ダイヤモンドの伝導制御において、不純物バンドの形成による活性化エネルギーの低減化への期待も残

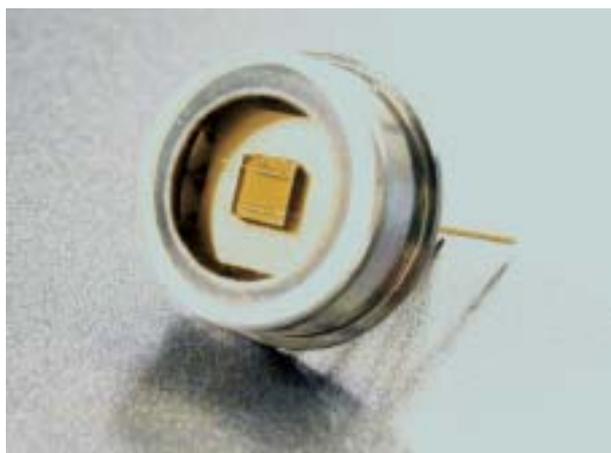


図3．試作したダイヤモンド軟X線検出器の概観

されている．

3．高品質ダイヤモンドを用いた高感度紫外線・軟X線検出器の試作

上述のように、バンドギャップ 5.5 eVで、内殻電子数が少ないダイヤモンドは、放射線耐性が強く、深紫外領域や軟X線領域の光子検出に適した材料の一つである．最もよく用いられているSi検出器では、エネルギー分解能や検出感度を向上させるためには、検出器自体の冷却機構が不可欠であるのに対し、ダイヤモンドの場合は、そのような冷却機構は不要となると期待される．試作したダイヤモンド検出器で実測したところ、暗電流は印加電圧を増加してもほとんど増加が見られず、市販のSi検出器に比べ、概ね 10^3 以下である⁹⁾．大きさ $3 \times 3 \text{ mm}^2$ のホモエピタキシャルダイヤモンド上に形成した試作素子の典型例を図3に示す．図4は、単位時間当たり

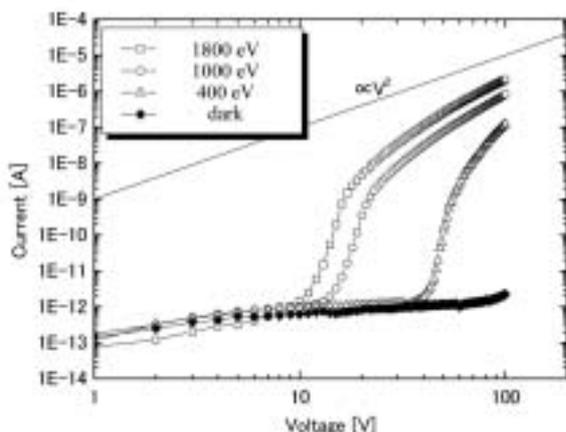


図4．ダイヤモンド軟X線検出器における信号電流及び暗電流特性の印加電圧依存性例

の入射光子数が $\approx 4 \times 10^6$ 個/sの場合における、光子エネルギー 400, 1000及び1800 eVの軟X線に対して、観測された検出信号電流及び暗電流の印加電圧依存性を示している¹³⁾．検出器への印加電圧が入射光子のエネルギーに依存した閾値電圧を超えると、信号電流が急激に増大していることが分かる．この検出器では、電極近傍に高電界領域が局所的に形成され、アバランシェ増幅が生じるような構造となっている．ダイヤモンドにおける軟X線光子の侵入長は、そのエネルギーが 400 eVから1800 eVへ増大すると、nm領域から $\approx 10 \mu\text{m}$ に亘り大きく変化するにも拘わらず、検出器の量子効率は照射光子のエネルギーが大きいくほど増大している．これは、試作したダイヤモンド検出器では、励起キャリアの拡散長が十分長く、ダイヤモンド層の高品質性を反映している．また、閾値電圧より十分大きい印加電圧では、信号電流は印加電圧の二乗に比例するようになっているため、この電圧領域では空間電荷制限電流機構が支配的になり、増幅電流が全電極に亘って均一には流れていないことが示唆される．紫外線領域についても信号電流の同様な印加電圧依存性が観測され、試作したダイヤモンド検出器は大きな増幅度を有するアバランシェ増幅機能¹⁴⁾を内蔵した高感度の紫外線・軟X線検出器として動作することが実証された．通常、Si半導体を用いた検出システムの場合、検出に十分な信号強度を得るためには、外付けの前置増幅器が不可欠であり、検出システムの大型化は避けられないのに対して、本ダイヤモンド検出器は外付けの前置増幅器不要で小型化できる可能性を示している．

他方、このような紫外線・軟X線の検出特性は、光電子増倍管の代替品としてのダイヤモンドの有用性を示唆しており、光学検出器の小型化やアレー化につながるとともに、将来的には、シンチレーション結晶との組合せにより、線を検出する陽電子断層法 (positron emission tomography, PET) やX線コンピュータ断層法 (computed tomography, CT) による医療診断装置への応用も期待される．特に、診断技術の向上には、磁気共鳴画像法 (magnetic resonance imaging, MRI) とのPETの併用が不可欠であると考えられているが、PETで使用される光電子増倍管は磁場に対する影響が強く、前者の強磁場印加状態では使用不可能であるため、PETの信

号増幅には半導体中で生じるアバランシェ増幅が活用されている。上述のダイヤモンドの検出特性は磁場鈍感性を有しており、この分野への展開も期待される。しかし、これらの実現のためには、ダイヤモンドの更なる高品質化、均質化、大面積化等が必要であり、自在に素子構造を形成できる各種ダイヤモンドプロセス技術の開発無くしては実現できないのは言うまでもない。

4. まとめ

高出力MWPCVD法を用いれば、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の室温ルミネセンスで励起子発光が支配的な高品質薄膜を数 $\mu\text{m/h}$ 程度の成長速度で形成できる。また、そのような高品質CVDダイヤモンド薄膜を用いて作製した紫外線・軟X線検出器は、室温で低い暗電流特性を示し、100V程度の印加により 10^6 倍以上の増幅度を有した高感度検出器として動作することが実証できた。また、基板オフ角の制御や合成パラメータの更なる調整により、今後も高品質化作製プロセス技術の進展が期待される。さらに、産業に直結するCVDダイヤモンドの電子デバイス化技術の中で残された最も重要な開発課題は、大面積化技術の開発であるが、現時点で、ヘテロエピタキシャル成長でその可能性が見出されており¹⁵⁾、今後の展開が待たれる。

参考文献

- 1) "Handbook of Industrial diamonds and diamond films", Eds. M. A. Prelas, G. Popovici and L. K. Bigelow, (Marcel Dekker, New York, 1998)
- 2) E. O. Johnson, RCA Rev. 26 (1965) 163.
- 3) R. Keys, Proc. IEEE 60 (1972) 225.
- 4) T. Ito, M. Nishimura, A. Hatta, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3739; 伊藤利道, 生産と技術 49 (1997) 63.
- 5) H. Okushi, Diamond Relat. Mater 10 (2001) 281.
- 6) T. Teraji, T. Ito, J. Cryst. Growth 271 (2004) 409; T. Teraji, M. Hamada, H. Wada, M. Yamamoto, T. Ito, Diamond Relat. Mater 14 (2005) 1747.
- 7) M. Yamamoto, T. Teraji, T. Ito, J. Cryst. Growth 285 (2005) 130; M. Hamada, T. Teraji, T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L216.
- 8) H. Miyatake, O. Maida, T. Teraji, T. Ito, Diamond Relat. Mater 16 (2007) 679; O. Maida, H. Miyatake, T. Teraji, T. Ito, *ibid. submitted*.
- 9) T. Teraji, S. Yoshizaki, H. Wada, M. Hamada, T. Ito, Diamond Relat. Mater. 13 (2004) 858.
- 10) K. Arima, H. Miyatake, T. Teraji, T. Ito, J. Cryst. Growth, *submitted*.
- 11) H. Kato, S. Yamasaki and H. Okushi, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 222111.
- 12) T. Nakai, O. Maida, T. Ito, *submitted to the Fifth International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-5) Tokyo, Nov. 2007*.
- 13) H. Matsubara, Y. Saitoh, O. Maida, T. Teraji, K. Kobayashi, T. Ito, Diamond Relat. Mater 16 (2007) 1044.
- 14) T. Watanabe, T. Teraji, T. Ito, Y. Kamakura, K. Taniguchi, J. Appl. Phys. 95 (2004) 4866.
- 15) Y. Ando, J. Kuwabara, K. Suzuki, A. Sawabe, Diamond Relat. Meter. 13 (2004) 1975.