

〔研究〕

金属/ダイヤモンド薄膜の接合特性とその制御

Control of Metal/Diamond Junctions Properties

山中貞則	渡辺幸志	三好比呂喜
S. YAMANAKA	H. WATANABE	H. MIYOSHI
政井茂雄	川田 栄	林 和志
S. MASAI	S. KAWATA	K. HAYASHI
竹内大輔	大串秀世	梶村皓二
D. TAKEUCHI	H. OKUSHI	K. KAJIMURA

Homoepitaxial diamond films with atomically flat surface were reproducibly grown by step-flow mode under the condition of CH_4/H_2 ratio lower than 0.1% in a microwave assisted plasma chemical vapor deposition system using mixture gas consisting of CH_4 and H_2 . Using these diamond films, high-quality Schottky junctions between Al and high-conductivity layers near the surfaces of the films have been successfully made. In particular, Al/diamond junctions fabricated with the film grown under the condition of 0.016% CH_4/H_2 using the substrate with the area of $4 \times 4 \text{ mm}^2$ showed excellent Schottky junction properties on the whole region of the film. Under the condition of more than 0.1% CH_4/H_2 , however, many unepitaxial crystallites (UC) and pyramidal hillocks (PH) were often formed on the surface of the films which were even mainly grown by the step-flow mode. The Schottky junction properties become worse with an increase in the density of UC and PH. These results indicate that diamond films grown by the step-flow mode without UC and PH is essential to obtain an ideal Schottky junction and the step-flow mode is reproduced under the condition of CH_4/H_2 ratio lower than 0.1%.

§ 1 はじめに

ダイヤモンド半導体は次世代の電子デバイスへの応用が期待されているが、このためには、純度の高い単結晶ダイヤモンドの合成をベースに、不純物ドーピングによって*p*型、*n*型を制御し、*pn*接合を形成する必要がある¹⁾。これまでも多くの研究例があるが、ダイヤモンドのバルク自体が電子デバイスに要求される品質に届いていなかったためと考えられる結果が示されてきた。このような観点から、まず我々は電子デバイスに適用できる高品質単結晶ダイヤモンド薄膜合成技術の確立を念頭に置き、理想的なダイヤモンド物性の発現を目指して、「クリーンエピタキシー」、「薄膜合成条件の精密制御」のコンセプトのもとで、アンドープホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜（アンドープ膜）の合成と評価を行ってきた²⁻⁵⁾。そして、ダイヤモンド薄膜の合成においても、

ステップフロー成長が実現できることを明らかにし²⁻⁴⁾、さらに水素(H_2)希釈による従来の合成条件[メタン(CH_4)濃度~1%]より極めて低い CH_4 濃度(<0.1%)に制御することによって、膜全体が原子レベルで平坦であり、かつ優れた電氣的・光学的特性をもつ高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成に成功した⁵⁾。

本研究では、電子デバイスへの応用上重要になる金属/ダイヤモンド薄膜の界面特性、特にショットキー接合特性を表面形態との関連から系統的に検討した⁶⁾。以下、その結果について述べることにする。

§ 2 実験

本研究のアンドープ膜は図1に示すマイクロ波プラズマCVD装置で合成を行った。反応ガスは CH_4 及び H_2 を用いた。本研究におけるダイヤモンド薄膜合成条件を表1

KEY WORDS: 金属/ダイヤモンド薄膜界面特性, ショットキー接合, 表面形態, 水素化ダイヤモンド, 超低メタン濃度

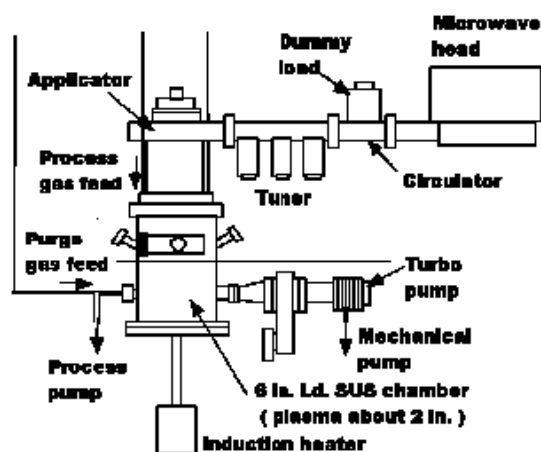


図1 マイクロ波プラズマCVD装置

表1 無添加ダイヤモンド薄膜の合成条件

原料ガス	CH ₄ /H ₂
ガス総流量	400 sccm
CH ₄ 濃度	0.016 %-0.5 %
基板温度	750, 800
反応圧力	25 Torr
マイクロ波出力	750 W
基板	高温高压合成1bダイヤモンド(001)面 : 大きさ4×4×0.3 ¹ mm ³ , オフ角±3°以内 合成時間/膜厚 6 hours / 約2 μm (CH ₄ 濃度0.5 %)

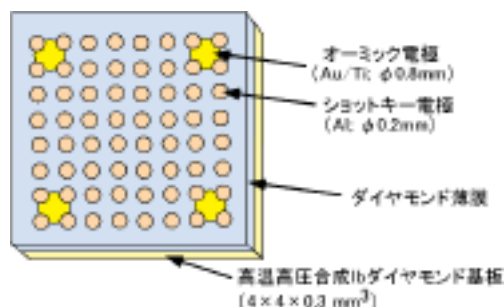


図2 電気的特性評価に用いた試料形状

に示す。ダイヤモンド薄膜合成前に、基板の脱脂及び酸洗浄を行った。ダイヤモンド薄膜の合成は、反応容器内をターボ分子ポンプで約 10^{-7} Torrまで一旦排気した後、H₂ガスを導入し、ロータリーポンプに切り替えてから行う。また、合成終了後の加熱された基板は、水素雰囲気中で室温まで冷却した。

合成後、得られたダイヤモンド薄膜の表面形態を光学顕微鏡により観察した。これにより異常成長粒子の存在が確認された膜においては、その膜の異常成長粒子密度を調べた。ショットキー接合による $I-V$ 特性評価は、図2に示すように水素化表面上にオーミック電極として直

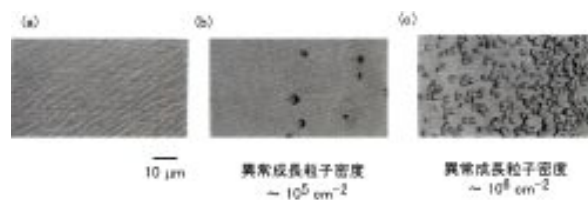
径0.8 mm, 膜厚約50 nmのTi電極を、ショットキー電極として直径0.2 mmのAl電極を形成し、 $I-V$ 測定により行った。なお、オーミック電極であるTi電極の表面酸化を防ぐために、膜厚約200 nmのAuをTi上に形成した。測定は、試料表面への水分等の物理吸着成分を取り除くために、 10^{-3} Torr程度の真空中400 K, 15 min程度の熱処理を施してから、温度を下げながら測定を行った。測定温度範囲は83 K~400 Kである。as-grown(水素化)ダイヤモンド薄膜には、表面近傍に p 型の電気伝導を示す表面伝導層が存在する⁷⁾。これによる電気伝導を利用して、アンドロップ膜の評価を行った。異常成長粒子密度とショットキー接合の $I-V$ 特性との相関とは、電極下の異常成長粒子密度とその電極におけるショットキー接合の諸特性との相関関係のことである。

§ 3 実験結果及び考察

3.1 ステップフロー成長したダイヤモンド薄膜のショットキー接合特性

図3に、CH₄濃度0.5%で合成した、異常成長粒子密度が異なる膜の光学顕微鏡像を示す。この合成条件下では、(a)異常成長粒子フリーではあるが、マクロスコピックなステップバンチングが観察される、(b)異常成長粒子密度が約 4×10^5 個/cm², (c)異常成長粒子密度が約 4×10^6 個/cm²の表面形態が観察された。表1に示す合成条件下での膜厚は約2 μmであり、異常成長粒子の粒径も約2 μmである。図3のようにCH₄濃度0.5%の合成条件下で異なる表面形態を持つ膜が得られる原因として、現在のところ(1)合成反応容器の清浄度により得られる膜の再現性が異なる、(2)基板ごとにオフ角、基板研磨によるラフネスが異なっている、ことが分かっている。従って先に述べた原因としては、合成反応容器、基板などの合成環境の揺らぎによるものと推測される。より再現よく、異常成長粒子フリーの膜を得る試みは3.6節で述べる。

図3(a)に示した異常成長粒子フリーであり、ステップフロー成長により極めて広い原子レベルで平坦なテラス

図3 0.5%CH₄濃度の合成条件下で得られたアンドロップ膜の光学顕微鏡像

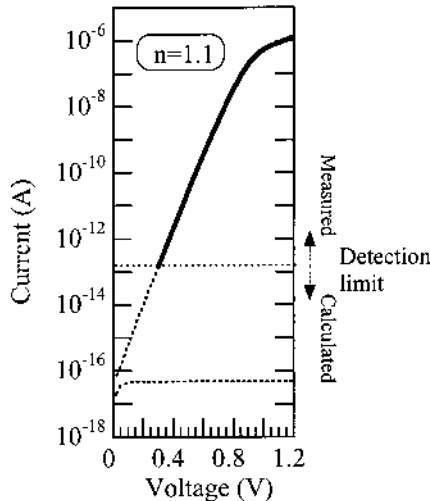


図4 ステップフロー成長した薄膜を用いて作製したAl / 水素化アンドープダイヤモンドショットキー接合のI-V特性

を有したアンドープ膜を用いて作製したAl / 水素化ダイヤモンドショットキー接合の400 KにおけるI-V特性を図4に示す。逆方向リーク電流が測定限界($\sim 10^{-13}$ A)以下であったため、実験結果としては順方向特性のみを示し、測定限界以下の特性は順方向特性から予想される計算結果を示す。順方向の飽和電流値は 10^{-5} A台であり、ほぼ一定の抵抗率を有する表面伝導層のバルク抵抗で決まる。ダイオードの式に基づく理想因子 n は約1.1であった。これは n 値を悪化させる不純物や構造欠陥が形成する再結合中心が少ないことに対応しており、結晶性及び平坦性が優れていることを示す。なお、この n 値はこれまでの蒸着電極による報告⁸⁻¹⁰⁾の中で最も理想値に近く、電極面積が小さいため一般に良好な特性が期待できる点接触での報告値^{8,9)}とほぼ同じ値である。整流比は1 V印加時で7桁以上であり、また3.5節で議論するこの特性の逆方向飽和電流値は 5×10^{-17} Aであった。これから、熱電子放出理論に基づくショットキー障壁は約1.5-1.6 eVである。これはSiのバンドギャップ1.1 eVより大きく、図4に示すショットキー接合のI-V特性はSiでは実現不可能である。以上の結果は、ダイヤモンドのワイドギャップ半導体としてのポテンシャルを示した結果である。

3.2 ショットキー接合特性の異常成長粒子密度依存性

本節では、ショットキー接合の諸特性と異常成長粒子の発生、混在により導入された欠陥との相関について、電氣的及び光学的特性を比較することにより、半定量的に議論する。

図5に図3に示した異常成長粒子密度が異なる膜を用いて作製したAl / 水素化アンドープダイヤモンドショットキー接合のI-V特性を示す。図5中の(a), (b), (c)は図3の(a), (b), (c)に対応する。これらのショットキー接合

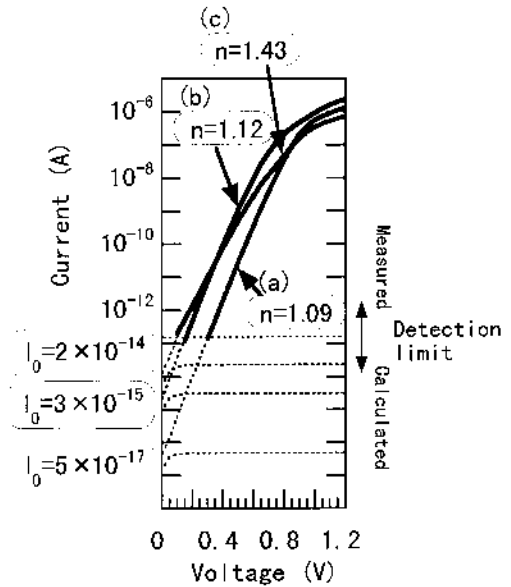


図5 図3の膜を用いて作製したAl / 水素化アンドープダイヤモンドショットキー接合のI-V特性

特性は、異常成長粒子の粒径がほぼ同じ膜において、ショットキー接合の諸特性の異常成長粒子密度依存性を測定し、その再現性、つまり異常成長粒子密度が同じ電極下においてはほぼ同じ特性が得られることを確認した上、膜内の電極において最も典型的なデータを示してある。図5のショットキー接合の n 値及び I_0 値はそれぞれ(a) $n=1.09$, $I_0=5 \times 10^{-17}$ A, (b) $n=1.12$, $I_0=3 \times 10^{-15}$ A, (c) $n=1.43$, $I_0=2 \times 10^{-14}$ Aであった。(a), (b), (c)の I_0 値は、本研究で用いている装置の測定限界約 10^{-13} Aより低い。 n 値の観点では、(a), (b)とも約1.1であった。しかし、 I_0 値は、異常成長粒子が発生、混在すると共に、約2桁大きくなっている。これはショットキー障壁高さで換算すると(a)が約1.6 eV, (b)が約1.4 eVであり、約0.2 eVの減少に対応する。

3.3 カソードルミネッセンスの異常成長粒子密度依存性

ショットキー接合特性では、ダイヤモンド薄膜の機能として、異常成長粒子密度が大きいほど n 値及び I_0 値が増大する系統的なデータを得たが、その起源は不明瞭である。このショットキー接合の諸特性における相関の原因を調べる目的として、異常成長粒子に注目したバルクの電子状態を調べるために、カソードルミネッセンスによる評価を行った。

図6に、異常成長粒子密度の異なる領域における20 KでのCLスペクトルを示す。図中の(a), (b), (c)は図3の(a), (b), (c)に対応する。励起電子線の加速電圧は10 kVであり、プローブ電流は約1 nAとした。KanayaとOkayamaの解析¹¹⁾によれば、この10 kVの加速電圧に対する電子線

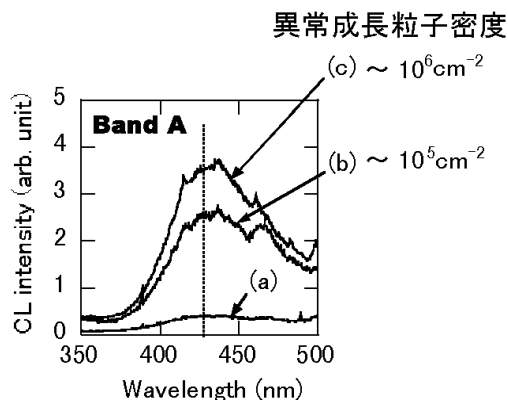


図6 異常成長粒子密度の異なる領域における20 KでのCLスペクトル

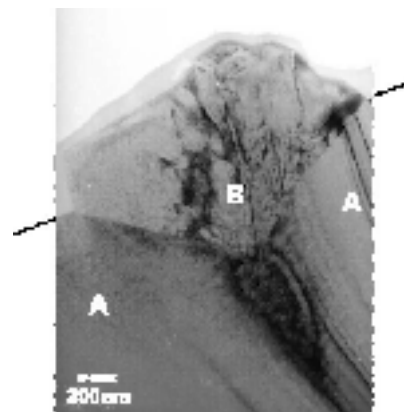


図8 異常成長粒子及びエピタキシャル膜のXTEM像

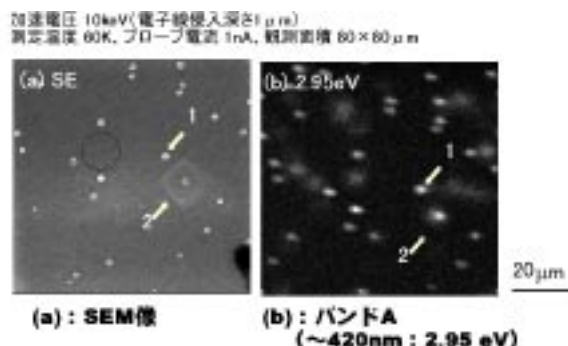


図7 異常成長粒子を有するダイヤモンド薄膜のSEM像と
同じ場所におけるCLマッピング像

侵入深さは約1 μ mである。図から、420 nm (~2.95 eV)付近にブロードなピーク、つまりバンドAが、図3(a)の異常成長粒子がない領域ではほとんど観測されないのに対して、図3(b)及び(c)の異常成長粒子を有する領域では明瞭に観測できる。また、このバンドAの発光強度は、異常成長粒子密度の増加に伴い増大することが分かった。この結果から、異常成長粒子密度の増加と、ショットキー接合特性とがよく対応することがわかる。次にバンドAはどこから発光しているのかをより明確にするために、2次元CL像の観察を行った。図7に異常成長粒子が混在する膜の走査型2次電子顕微鏡(SEM)像とそれに対応した60 KでのCL像を示す。空間分解能は約1 μ mである。図から、異常成長粒子部に対応してバンドAが発光し、その発光部も約2 μ mの粒径に対応していることから、異常成長粒子部全体から発光していると考えられる。本研究の膜においては、異常成長粒子がない領域からのバンドA発光はほとんど観測されなかった。これらの結果から、異常成長粒子密度の増加とショットキー接合特性の悪化及びバンドA発光の増大に強く相関があることが分かった。

3.4 ショットキー接合特性と異常成長粒子により導入される欠陥との相関

一般に、ショットキー接合における特性値 n 及び I_0 は、主にショットキー障壁で形成される半導体領域(空乏層)の電流輸送機構を反映する。本研究で得た実験結果、異常成長粒子密度の増加に伴い、 n 値及び I_0 値も増加することを示した。特に、 I_0 値の増加は n 値より異常成長粒子の増減に対して敏感である。

ショットキー接合の諸特性に影響を与える異常成長粒子の存在により、導入される欠陥に関して、直接的な知見を得るために、異常成長粒子とそれ以外の平坦部における断面透過型電子顕微鏡(XTEM)像を観察した^{12, 13)}。図8に異常成長粒子(図中のB)とそれ以外の平坦部(図中のA)のXTEM像を示す。異常成長粒子以外の領域では、全く格子の乱れは観察することはできなかった。異常成長粒子部では数種類の粒界及び拡張欠陥(点欠陥以外の線及び面欠陥の総称)を観察した。図9に粒界部のXTEM像を示す。図中のA, B, Cの格子像は左上図の異常成長粒子部におけるA, B, Cの領域に相当する。図9の格子像から、粒界部には(111) $\sqrt{3}$ の関係にある双晶面¹⁴⁾((111) $\sqrt{3}$ の模式図が右上図)が多く存在することが分かった。これらの観察から、異常成長粒子部で多様性のある拡張欠陥が生じていることが分かった。このような構造的欠陥は深い準位を形成することが予想され、その深い準位はキャリア生成・再結合過程或いはトンネル過程の電流輸送機構を生じさせる。この異常成長粒子に関する結果は、ショットキー接合特性における n 値の増大及びCLによるブロードなバンドA発光観測結果と良い一致が見られる。

以上の結果は、(1)本研究で得られたアンドープ膜の異常成長粒子部以外の膜領域ではショットキー接合特性における n 値の増大及びCLによるバンドA発光に起因

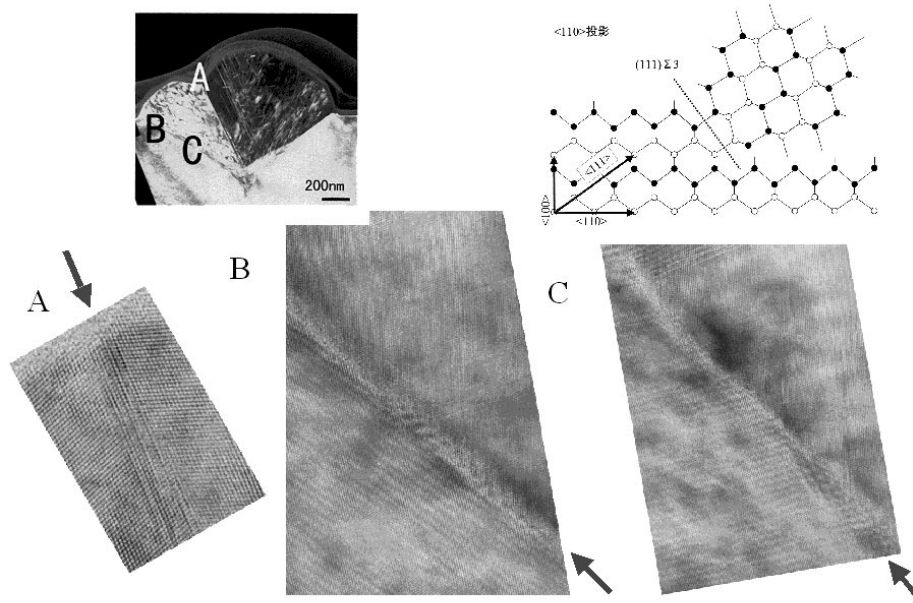


図9 異常成長粒子粒界部の格子像

する因子は極めて少ない、(2) 一般に観察される異常成長粒子部では、電氣的及び光学的特性に影響を与える因子があり、その拡張欠陥がショットキー接合特性における n 値を増大させ、バンドA発光の起源となっているものと考えられる。

3.5 水素化ダイヤモンドを用いた接合のショットキー障壁高さ

この ϕ_b を I - V 特性評価から得るためには、一般に熱電子放出理論に基づいたダイオードの式から見積もられる。しかし、ダイオードの式を基づいて解析するためには、理想的なショットキー接合特性、すなわち n 値が1に近いことが要求される。 n 値の大きいものを用いれば、ショットキー障壁高さの見積もりにも誤差が生じる。金属 / 半導体界面で重要な物性値であるショットキー障壁高さ ϕ_b をデバイス特性の観点から見れば、ショットキー障壁高さが高いほどショットキー障壁ダイオードの機能の一つである整流比が増加し、ワイドギャップ半導体の特徴を反映した結果となる。

上述したように、我々は原子レベルで平坦かつ不純物や欠陥が極めて少ない高品質なダイヤモンド薄膜を用いて、Al / 水素化ダイヤモンドを作製し、 n 値が1.1以下の理想的なショットキー接合を得てきた。これを用いることによって、より信頼性のある ϕ_b に関する研究が行えると考えられる。図5(a)、(b)の特性から ϕ_b を求めると、それぞれ(a)は1.5-1.6 eV、(b)は1.3-1.4 eVとなる。これ

らの ϕ_b は、Al / 水素化ダイヤモンド接合、すなわち p 型の表面伝導層が存在する界面においてAlショットキー接合の障壁高さに関するこれまでの報告値⁸⁻¹⁰より高い。これまでの報告では、 n 値が比較的理想的値1に近く、CO/H₂系の反応ガスで合成した膜における接合では0.8-0.9 eV^{8,9}、CH₄/H₂/B₂H₆系の反応ガスで合成した膜における接合では1.1-1.2 eV¹⁰である。これらの報告は熱電子放出理論、つまりダイオードの式に基づいて解析されている。

表面伝導層を用いたAlショットキー接合における順方向 I - V 特性は、熱電子電界放出理論によって説明できる。これは表面伝導層内に高濃度のアクセプタが存在するた

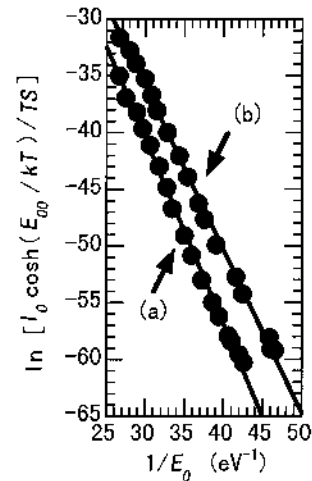


図10 図3の(a)及び(b)の電極において得られた I_0 値の温度依存性

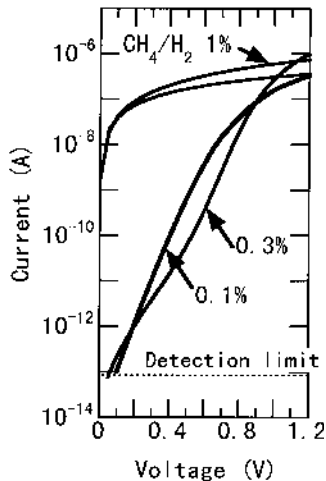


図 1 1 CH_4 濃度0.1%, 0.3%, 1%の条件でそれぞれ合成した水素化ダイヤモンド薄膜を用いたAlショットキー接合のI-V特性

めである⁷⁾。この熱電子電界放出理論に基づき、ショットキー障壁高さを求めた。図5の(a)及び(b)の電極において得られた I_0 値の温度依存性を図10に示す。これら直線の傾きから(a)は1.6 eV, (b)は1.4 eVと求められる。これらの ϕ_B は、熱電子放出理論に基づいて求めた ϕ_B と一致した。すなわち、本研究で得たショットキー接合の ϕ_B は、今までの報告値より実際に高いことがわかる。また、図10の結果は、図5の(a)及び(b)のように n 値は約1.1と理想に近いにも関わらず、異常成長粒子が発生、混在したことによって I_0 値の増加、すなわちショットキー障壁は低下をしたことを示す。つまり、 I_0 値の増加は n 値より異常成長粒子密度に対して敏感であるという本研究の解釈は妥当であることが分かる。これらは、異常成長粒子が発生、混在したことによって、ステップフロー成長で達成された原子層レベルの平坦性が損なわれたためと解釈され、さらに水素化膜で実現されている水素終端ダイヤモンド特有の特性である事が考えられる。

3.6 超低メタン濃度で合成したダイヤモンド薄膜のショットキー接合特性

アンドープ膜の合成において、 CH_4 濃度の低下に伴い、異常成長粒子の抑制及び膜の高品質化が実現される。図11に、 CH_4 濃度0.1%, 0.3%, 1%の条件でそれぞれ合成した水素化ダイヤモンド薄膜を用いたAlショットキー接合のI-V特性を示す。それぞれの膜の異常成長粒子密度は、0.1%で約 2×10^5 個/cm², 0.3%で約 1×10^6 個/cm², 1%で約 5×10^6 個/cm²と比較的異常成長粒子が多い膜を用いた。理想因子 n は0.1%で約1.2, 0.3%で約1.4であり、1%ではほとんど整流性が得られていないため、 n 値の評価はしない。 I_0 値は0.1%, 1%とも約 10^{-15} Aであり、0.5%で得られた異常成長粒子フリーの膜を用いた図4に示す I_0 値より高い。

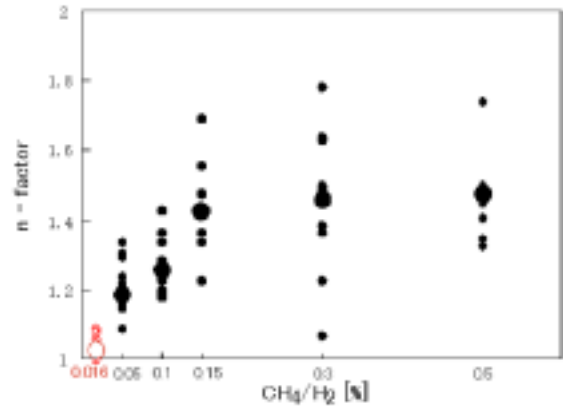


図 1 2 メタン濃度と n 値の関係からみたショットキー接合特性

り高い。

図12に CH_4 濃度に対する n 値の測定結果を示す。各測定は、ダイヤモンド薄膜表面上に多数形成したAl電極に、一つ一つプローブを落として測定したもので、同一薄膜表面上での各 CH_4 濃度における点の並び方は、ショットキー特性のばらつきを表している。0.1%以上のショットキー特性は非常にばらついた結果を示しており、平均的には CH_4 濃度減少により、ショットキー特性が向上しているという表現が許される。しかし、0.05%ではばらつきが小さくなり、0.016%では測定点43点すべてにおいて逆方向飽和電流が測定できず、しかもその90%以上の n 値は1.05以下の値を示すという極めて良好なショットキー接合が4 mm角の基板全面に得られたことが分かった。これらの結果を得る上で、ショットキー障壁ダイオードの作製環境については、大気搬送を伴う等十分な配慮をしていない状況であったにも関わらず、得られたショットキー接合特性は極めて優れたものであった。つまり高品質なダイヤモンド薄膜の表面は大気等の雰囲気にも曝されてもそう簡単には変化しないことを示しており、ダイヤモンド電子デバイス作製プロセスが他の半導体材料を用いたデバイス作製プロセスに比べて有利な特徴を有するものと期待できる。

§ 4 結 論

本研究では、ダイヤモンド固有の物性の発現を電子デバイスに応用すべく、高純度無欠陥単結晶CVDダイヤモンド薄膜合成の可能性を、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成および評価を通じて検証してきた。本稿では、その中でも電子デバイスへの応用上重要になる金属/ダイヤモンド薄膜の界面特性、特にショットキー接合特性と薄膜表面形態との相関について述べた。

CH₄/H₂ガスを用いるマイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド膜の合成において、CH₄濃度を極力抑えることにより、異常成長粒子の抑制が達成された理想的なステップフロー成長した原子レベルで平坦な表面形態をもつ、高品質な膜が実現される。これらの膜を用いることにより、比較的簡単な金属/半導体の形成プロセスだけで、高性能ダイヤモンドショットキー障壁ダイオードを再現よく作製できる事が分かった。これは、ダイヤモンド薄膜の表面は、成膜直後から成膜時に用いた水素原子によって終端されていて、且つかなり原子間結合が強いので、化学的に安定で理想的な水素終端の表面が実現しているからと考えられる。このため、それほど金属/半導体の形成プロセスに注意をしなくても、理想に近いショットキー特性が実現されると思われる。

謝 辞

本稿で紹介した結果において、カソードルミネッセンスによる結晶欠陥の解析で共同研究者としてご協力いただいている東北大学金属材料研究所助手の関口隆史氏、また電子顕微鏡を用いた詳細な構造解析で共同研究者としてご協力いただいている東京大学大学院工学系研究科材料学専攻助教授の市野瀬英喜氏、同大学大学院修士二回生の沢田英敬氏に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 荒井和雄, 吉田貞史, 大串秀世, 関川敏弘, エレクトロニクス 98 (1997.2).
- 2) K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, and K. Kajimura, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 416 (1996) 217.
- 3) K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, and K. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1220.
- 4) K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, and K. Kajimura, *J. Crystal Growth* 183 (1998) 338.
- 5) H. Watanabe, D. Takeuchi, S. Hara, T. Sekiguchi, H. Okushi, and K. Kajimura, *Diam. Films. Technol.* 7 (1997) 277.
- 6) S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Masai, S. Kawata, K. Hayashi, D. Takeuchi, H. Okushi, and K. Kajimura, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6095.
- 7) K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, and K. Kajimura, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 744.
- 8) H. Kawarada, M. Aoki, H. Sasaki, and K. Tsugawa, *Diam. Relat. Mater.* 3 (1994) 961.

- 9) M. Aoki and H. Kawarada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L788.
- 10) H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato, and M. Iida, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3596.
- 11) K. Kanaya and S. Okayama, *J. Phys. D5* (1972) 43.
- 12) H. Sawada, T. Koshimizu, E. Takkuma, H. Ichinose, D. Takeuchi, H. Watanabe, and H. Okushi, *Proc. Inter. Symp. on Hybrid Analyses for Functional Nanostructure* (Kyoto, 1998) p. 157.
- 13) D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Kawata, S. Masai, T. Sekiguchi, H. Sawada, H. Ichinose, and H. Okushi, *Diam. Films Technol.* 8 (1998) 317.
- 14) T. Tsuno, T. Imai, and N. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 4039.

(1999. 3. 5受付)

