

ダイヤモンドダイオード型 NEA 電子源の大型化に向けた基礎研究

電気電子情報通信工学専攻 生田和也

Basic study for large size diamond diode type NEA electron emitter

1. はじめに

ダイヤモンドは表面を水素終端することで負性電子親和力(Negative Electron Affinity: NEA)というユニークな性質が現れる。図1に表面を水素終端したダイヤモンドにおけるエネルギー準位を示す。表面を水素終端したダイヤモンドでは表面の伝導体底が真空準位よりも高くなり、電子が半導体から真空に放出されるのを妨げない状態となっている。実際に表面を水素終端したダイヤモンド pin ダイオードに電流を流すことで電子放出を確認することができる [1]。この現象を利用した電子源のことを NEA 電子源と呼ぶ。

pin ダイオードは i 層にそれぞれのキャリアが熱平衡状態での密度よりも十分多く注入されることで、i 層に多数のキャリアが存在するようになり抵抗が非常に小さくなる。また pin 接合構造を用いることで電子放出が生じると考えられている i 層に電子を連続的に供給でき、高効率な電子放出が実現できる。このダイヤモンド pin ダイオードを利用した NEA 電子源を真空パワースイッチ [1]として高効率なパワー半導体へ応用するための研究が進められている。

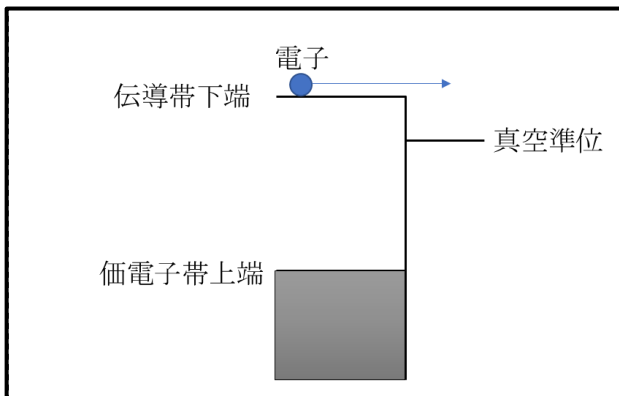


図1 水素終端したダイヤモンドのエネルギー準位

ダイヤモンドダイオード型 NEA 電子源をパワー半導体として応用する上で問題点がある。まずは大型基板の問題である。現状大型の単結晶ウェハは存在しない。その中でも面方位(001)のダイヤモンドは比較的大きいサイズの基板を作製可能で、モザイク基板と呼ばれる inch 級のウェハが存在する [2]。ただし(001)では直接高濃度の n 層をつくるのが難しいという問題があるため、(111)pin ダイオード作製の方が多く研究報告されている。本研究は(001)ダイヤモンド基板上で pin ダイオードの作製と評価を行うことでダイヤモンド pin ダイオードの型 NEA 電子源の大型化に向けた基礎研究を行った。具体的には、高温高圧(High Pressure High Temperature: HPHT)法でつくられた 3mm 角ダイヤモンド IIb(001)基板上で pin ダイオードを作製し、現状のプロセスによって作製される(001)pin ダイオードの特性の確認を行った。また、初めてハーフィンチ級モザイク基板上への pin ダイオードの試作も行った。

2.ダイヤモンド pin ダイオードの作製

図2に作製した HPHT 基板上 pin ダイオードの構造と写真を示す。本試料については n 層の接触抵抗を低減するために加藤らの論文 [3]で示された手法を利用して n 層[P:~1×10¹⁸cm⁻³]に n⁺埋め込み成長[P:~1×10²⁰cm⁻³]を行った。本研究では4つの HB, HB-MAT, LB-HPi, HB-HPI の試料を作製した。HB は高濃度 B ドープ基板[B:2×10²⁰cm⁻³]を利用した試料で、i 層中の B 濃度を可能な限り低くなるような条件で試料を作製した。HB-MAT は高濃度 B ドープ基板[B:2×10²⁰cm⁻³]上に MAT(Metal Assisted Termination)層と呼ばれる高濃度 p 層[B:~2×10²⁰cm⁻³&W:~5×10¹⁸cm⁻³]を成長後に HB と同じ条

件で作製した。過去に MAT 層を利用したショットキーダイオードにおいてダイオード特性改善が報告されており [4]本試料では pin ダイオードに MAT 層を利用し同様の改善がみられるかを目的として作製した。本試料は図 2a の試料構造の i 層と基板間に 4~5 μm の MAT 層が入った構造である。HB-HPi と LB-HPi はそれぞれ高濃度[B: $2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$]と低濃度 B ドープ基板[B: $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$]を利用したサンプルで、(111)で見られた基板の濃度による pin ダイオード特性の違いが確認できるかを目的として作製した。

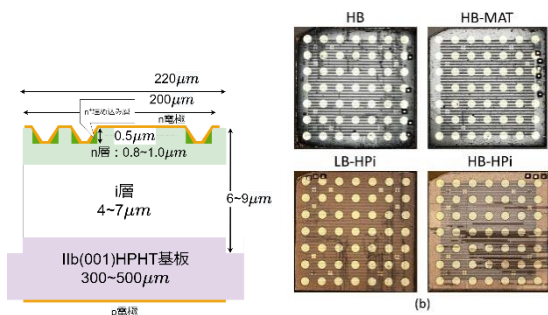


図 2 (001)HPHT 基板上 pin の構造 (a : 試料構造 (HB-MAT を除く)、b : 写真)

図 3 に作製したモザイク基板上 pin ダイオードの構造と写真を示す。モザイク基板上 pin ダイオードは前例がないため、本試料では n⁺埋め込み成長を行わず単純な pin ダイオードとして作製した。モザイク基板は絶縁性のため基板上に p⁺⁺(MAT)層を成長後に各層を作製しメサ構造を形成後、電極を p⁺⁺(MAT)層と n 層に形成した。

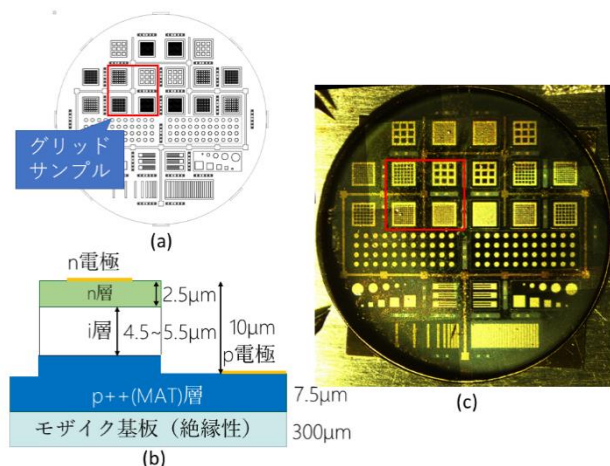


図 3 モザイク基板上 pin の構造 (a : 試料構造 (上からみた図)、b : (横からみた図)、c : 写真)

3.測定方法

HPHT 基板 pin ダイオード試料の水素終端処理は試料を水素化用高真空チャンバ内に設置し、熱フィラメントで生成させた水素ラジカルを試料表面に照射することで試料表面を水素化した。モザイク基板上 pin ダイオードについては CVD 装置で生成した水素プラズマを照射することで水素化を行った。

電気的特性の測定は到達真空度 10^{-8}Pa の超高真空プローブ内で行った。特に言及がない場合は室温で測定を行った。測定は n 電極側にダイオード電圧を印加した。従って試料に印加する電圧はマイナスの電圧がダイオード順方向、プラスの方向が逆方向電圧である。また、電子放出測定においてコレクタ用の電極は n 電極から $100 \mu\text{m}$ 高い位置に設置し 100V の電圧を印加して測定を行った。

4. IIb (001) HPHT 基板上 pin ダイオードの評価結果

図 4 に酸素終端における HPHT 基板上 pin ダイオードの I-V 特性を示す。グラフのデータは 49 個のダイオードのうち測定のテストで利用する両端の 2 列と逆方向電流がダイオード順方向 5V で $1 \times 10^{-5}\text{A}$ を超えるようなダイオードとしての動作が望めないものを除いたものである。

I-V カーブを見ると 4 つのサンプルとも整流性が得られていることがわかる。HB と HB-MAT についてダイオード順方向電流に差は見られなかった。これにより I-V 特性においては膜中のタンゲステンは電気的特性に影響を与えていないと考えられる。HB-HPi と LB-HPi についてはダイオード順方向電流において大きいばらつきがみられた。またこの 2 サンプルは基板の濃度が異なるがダイオード順方向電流に差は見られなかった。

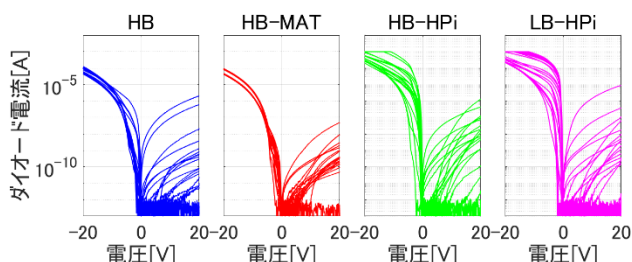


図 4 酸素終端における HPHT 基板上 pin ダイオードの I-V 特性

図 5,6 に水素終端における HPHT 基板上 pin ダイオードのダイオード電流と電子放出をそれぞれ示す。このグラフも図 4 と同様のダイオードを示している。HB-HPi の電子放出電流のバックグラウンドレベルがほかのものより高いが、これは測定機器の接触不良に起因するもので実際の電子放出電流と関連はない。

高濃度基板試料(HB,HB-MAT,HB-HPi)と LB-HPi を比べるとばらつきはあるが電子放出量は LB-HPi の方が 1 桁程度大きいことがわかる。電子放出電流をダイオード電流で割ることで求められる電子放出効率についても比較すると LB-HPi の方が高濃度基板試料よりも 1 桁大きい効率が得られていることがわかった。これにより (111)pin ダイオードで確認された濃度の異なる基板による特性の変化は(001)pin ダイオードでも生じていると考えられる。しかし過去の研究では(111)pin ダイオードにおいては濃度の異なる基板間で効率について 300 倍の違いが現れていた。HB と HB-MAT を比べると、電子放出電流についても差が見られなかった。これにより電気的特性においては MAT 層の有無で違いは見られなかった。

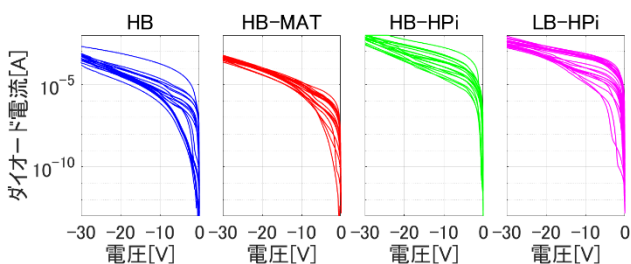


図 5 水素終端における HPHT 基板上 pin ダイオードの I-V 特性

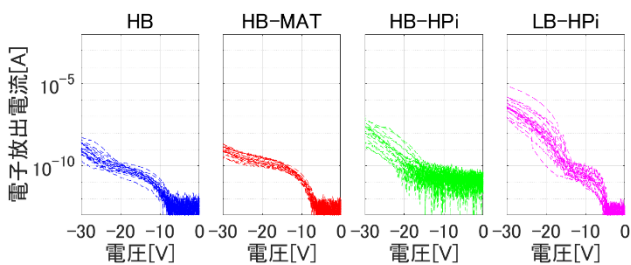


図 6 水素終端における HPHT 基板上 pin ダイオードの電子放出特性

温度依存性の測定を行った結果、LB-HPi では電流

について大きい温度依存性が確認できた。図 7 は水素終端における LB-HPi のダイオード電流と電子放出電流の温度依存性を示したものである。解析を進めていくと高電圧(15V~)・低電圧(~15V)と高温・低温でそれぞれの活性化エネルギーが変化すると考えられた。電子放出電流について低電圧・低温は 257meV、低電圧・高温で 615meV、高電圧・低温で 193meV、高電圧・高温で 37meV と求められた。電子放出現象は pin ダイオード自体の動作によって起こり、電流の大きさは単純に考えれば電子数の関数で表せると考えられる。これによりダイオード順方向電圧での動作メカニズムを説明できるか試みた。低電圧について低温においては電子は主に n+埋め込み成長-金属界面から流れ込んでいると考えられた。高温では P ドナーが活性化されることで電子が湧き出すと考えられ、n 層自体の温度依存性が顕在化していると考えられる。高電圧について、低温においては低電圧・低温と同様に電子は主に n+埋め込み成長-金属界面から流れ込んでいると考えられた。高温では温度依存性が見られなくなったことから電子の入り方のメカニズムが変化したと考えられる。高温・高電圧という条件のもとで考察を進めることで、高温・高電圧では電極-n 層接合部における電子注入が顕在化すると考えられた。ここまでの定性的な考えによって、実験結果が説明出来ると考えた。ただし、これらは物性だけではなく、接合部の設計などによっても決まっていると考えられた。つまり、(001)構造についても、電子注入効率をさらに向上させる設計があると考えられた。

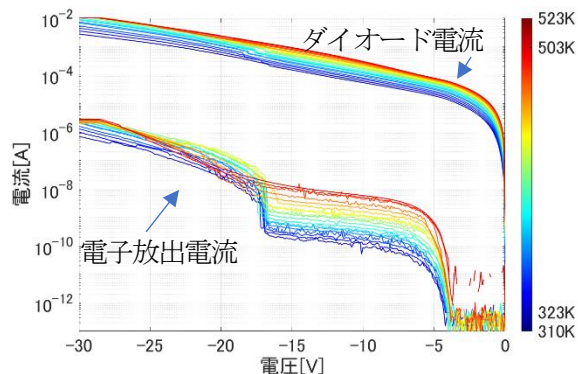


図 7 水素終端における LB-HPi のダイオード電流と電子放出電流の温度依存性

5.モザイク基板上 pin ダイオードの評価結果

図8に図3a,cの赤枠で囲ったグリッドサンプルにおけるI-V特性を示す。グリッドサンプルは1000 μ m角のダイオードで、ダイオード内部がそれぞれ20,50,100,200 μ m角で細かくくり抜かれた形状である。50 μ mグリッドは導通してしまっているがこれは二次イオン質量分析(SIMS)の測定箇所と被ってしまったためである。グラフを見ると3つのダイオードで整流性が得られていることがわかる。

続けて電子放出についても測定を行った。本試料のn層は室温付近では高抵抗であるため523Kで電子放出特性の測定を行った。図9に523Kでの水素終端におけるモザイク基板上 pin ダイオードのグリッドサンプルに関するI-V・電子放出特性を示す。グラフを見ると3つのサンプルで5Vから電子放出を確認できた。

モザイク基板上での(001)pinダイオード作製は世界初の試みである。本研究においてモザイク基板上にpinダイオードが作成可能であり、作製したダイオードで電子放出が起こること、つまり電子源として利用可能であることが確認できた。

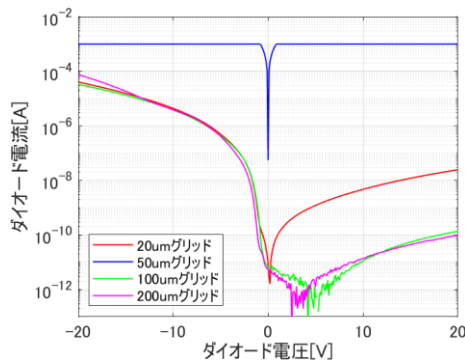


図8 水素終端におけるグリッドサンプルのI-V特性

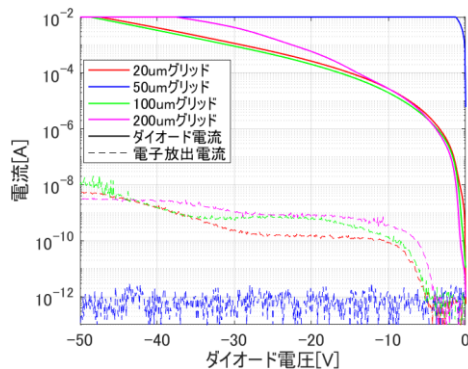


図9 水素終端におけるグリッドサンプルの523KでのI-V・電子放出特性

6.まとめ

HPHT基板上での実験により基板の濃度による違いが(001)でも確認できたが、(111)と比べると変化は小さかった。温度特性において、ダイオード順方向電圧での動作メカニズムが作製した試料における接合部の設計などによっても決まっていると考えられダイオード構造に改善の余地があると考えられる。またモザイク基板上での実験によりモザイク基板を利用した電子源が作成可能であると確認できた。

今後はこれらの知見から電子源としての(001)pinダイオードの構造の最適化を行うことでさらなる高効率な電子源の作製と大型基板への応用が期待できる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、研究活動すべてにおいて丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました、産業技術総合研究所・中央大学 連携大学院教授 竹内大輔博士に深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] D. Takeuchi, et al., “Negative electron affinity of diamond and its application to high voltage vacuum power switches,” Phys. Status Solidi, 2013.
- [2] H. Yamada, et al., “Fabrication of 1 Inch Mosaic Crystal Diamond Wafers,” Applied Physics Express, 2010.
- [3] H. Kato, et al., “Selective Growth of Buried n+ Diamond on (001) Phosphorus-Doped n-Type Diamond Film,” Applied Physics Express, 2009.
- [4] S. Ohmagari, et al., “Toward High-Performance Diamond Electronics: Control and Annihilation of Dislocation Propagation by Metal-Assisted Termination,” physica status solidi, 2019.