

リンドープ n 型ダイヤモンド半導体の  
電極界面特性の解明と低抵抗化

松本 翼

2014年2月

リンドープ n 型ダイヤモンド半導体の電極界面特性の解明と低抵抗化

松本翼

二〇一四年二月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体の  
電極界面特性の解明と低抵抗化

松本 翼

電子・物理工学専攻

# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 はじめに	1
1.2 研究背景	2
1.2.1 ダイヤモンド半導体	2
1.2.2 天然ダイヤモンドと人工ダイヤモンド	3
1.2.3 ダイヤモンド半導体の伝導型制御	5
1.2.4 ダイヤモンド半導体の物性	6
1.2.5 ダイヤモンド半導体のユニークな性質	7
1.2.6 ダイヤモンド半導体デバイス	10
1.3 ダイヤモンド半導体デバイス応用における課題	17
1.3.1 n型ダイヤモンド半導体薄膜の低抵抗化と電子輸送機構	17
1.3.2 電極/n型ダイヤモンド薄膜界面の低抵抗化	19
1.4 研究の目的と意義	25
1.5 本論文の構成	25
参考文献	27
<b>第2章 実験方法および解析方法</b>	<b>29</b>
2.1 はじめに	29
2.2 試料の作製方法	29
2.2.1 マイクロ波プラズマ CVD 法による ダイヤモンド半導体薄膜の作製	29
2.2.2 窒素イオン注入	33
2.2.3 グラファイト電極の形成	34
2.2.4 電極形成	35
2.3 試料の評価方法	37
2.3.1 ラマン分光法	37
2.3.2 van der Pauw 法	38
2.3.3 ホール効果測定	39
2.3.4 伝送長法	44
2.4 金属電極/リンドープ n型ダイヤモンド半導体薄膜界面の数値計算	48
2.5 まとめ	51
参考文献	52

<b>第3章</b>	<b>リンドーブ n 型ダイヤモンド半導体における電子の輸送機構</b>	<b>53</b>
3.1	はじめに	53
3.2	導電率の測定およびホール効果測定用の試料作製と評価	53
3.3	導電率の温度依存性	54
3.4	活性化エネルギーおよび導電率係数のリン濃度依存性	57
3.5	ホール効果測定	61
3.6	まとめ	63
	参考文献	64
<b>第4章</b>	<b>金属電極/リンドーブ n 型ダイヤモンド半導体界面における電子の輸送機構</b>	<b>65</b>
4.1	はじめに	65
4.2	金属/高濃度リンドーブ n 型ダイヤモンド半導体/金属構造の作製と電流-電圧特性	65
4.3	数値計算	68
4.3.1	ショットキー障壁の高さを変数とした数値計算	69
4.3.2	ショットキー障壁の幅（ドナー濃度）を変数とした数値計算	69
4.3.3	ホッピング準位を想定した数値計算	70
4.3.4	金属電極/ホッピング伝導層界面におけるショットキー障壁の高さを変数とした数値計算	71
4.3.5	深い不純物・欠陥準位を想定した数値計算	75
4.4	まとめ	77
	参考文献	78
<b>第5章</b>	<b>電極/リンドーブ n 型ダイヤモンド半導体界面における接触抵抗の低減</b>	<b>79</b>
5.1	はじめに	79
5.2	ダブルショットキー界面を想定した伝送長法	79
5.3	接触抵抗のリン濃度依存性	83
5.3.1	実験方法	83
5.3.2	結果と考察	84
5.4	窒素イオン注入による接触抵抗低減	85
5.4.1	実験方法	85
5.4.2	結果と考察	87
5.5	グラファイト電極を用いた接触抵抗の低減	88
5.5.1	実験方法	88
5.5.2	結果と考察	90

5.6	まとめ	92
	参考文献	93
<b>第6章</b>	<b>低接触抵抗を示すグラファイト電極を用いた ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの作製と評価</b>	<b>94</b>
6.1	はじめに	94
6.2	ダイヤモンド p-i-n <sup>+</sup> ダイオードの作製方法	94
6.3	ダイヤモンド p-i-n <sup>+</sup> ダイオードにおけるグラファイト電極の効果	96
6.4	まとめ	97
<b>第7章</b>	<b>結論および今後の展望</b>	<b>98</b>
7.1	結論	98
7.2	今後の展望	101
	<b>謝辞</b>	<b>103</b>
	<b>研究業績</b>	<b>105</b>

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

現在、私たちの身の回りには、情報が溢れている。特に、Facebook、Twitter、Line を始めとするソーシャル・ネットワーキング・サービス (SNS: social networking service) の爆発的な普及によって、人と人とを繋ぐものまでもが情報になりつつある。このような社会は、ユビキタス情報社会と呼ばれ、「いつでも、どこでも、何でも、誰でも情報へのアクセスが可能」な社会の実現が期待されてきた。

この情報社会を根幹から支えているのが、半導体デバイスである。しかしながら、様々なものの情報化により、ネットワーク上に流通、蓄積されるデジタル情報は爆発的に増え続けているだけでなく、個人情報への漏洩が大きな問題となっている。このため、半導体デバイスの高性能化や新しい機能を持つ半導体デバイスの開発が、この問題解決につながると期待されてきた。

実際、社会で扱う情報量が 2006 年 (637 Gbps: gigabits per second) 比で、2025 年 (121 Tbps: Terabits per second) には約 190 倍になり、情報技術機器消費電力量が 2006 年 (470 億 kWh) 比で、2025 年 (2400 億 kWh) には約 5 倍になると予想されている<sup>1)</sup>。上記の SNS の爆発的な普及など、ユビキタス情報社会の実現により、情報量や消費電力量の予想値はさらに大きくなることも考えられる。

数年前まで、情報技術機器に限らず、日本で消費する電力のおよそ 30 % と大部分が原子力発電により生み出されていた。しかしながら、近年、原子力発電を縮小し、より安全で環境に優しい再生可能エネルギー発電を拡充させようという動きが、日本だけではなく、世界各地で起こっている。そして、2011 年 3 月の東日本大震災にともなう福島第一原子力発電所事故が、その動きを加速させた。日本では、再生可能エネルギーの固定価格買取制度がスタートしたこともあり、2012 年 7 月<sup>2)</sup>には 81 ヶ所しか認定されていなかった 1 MW 以上の大規模太陽光発電所 (メガソーラー) が、2013 年 7 月<sup>3)</sup>には、認定所数で 2846、稼働した発電所だけでも 345 ヶ所を数えるようになった。

しかしながら、太陽光発電を始めとする再生可能エネルギー発電の多くは、その発電量が天候や気候に左右されるという不安定要素を持っている。実際に、ドイツでは、メガソーラーを中心とする大胆な再生可能エネルギー発電導入を行ったため、近年、電力の安定供給に対する問題 (特に瞬間停電) が浮き彫りとなってきた。ドイツの産業自家発電連合 (VIK) による電力供給品質調査結果によれば、過去 3 年間で電力の供給支障件数が 30 % 増加している。年間の停電に対する 1 秒以下の電圧低下による瞬間停電の割合は、2009 年 59 % であったものが、2011 年では 72 % にまで増加した。さらに、2011 年 1、2 月に比べて、原子力発電所が 8 基閉鎖された 3 月以降の月間瞬時電圧低下件数は 5 倍に増加している<sup>4)</sup>。現在、再生可能エネルギーだけでは、その不安定要素から、安定供給が困難であり、電力の安定供給のためには、火力発電などのバックアップ発電が必要である。また、再生可能エネルギー発電に関しては、電力需要の少ない時間帯に莫大な発電が集中したり、電力不足の際に遠方から送電線を伝って莫大な電力を供給したりするときの送電線への負荷も心配されている。

再生可能エネルギー発電の安定供給のために考えられている方法の一つが、スマートグリッドである。スマートグリッドとは、電力の流れを需要側、供給側の両方から情報で制御し、最適化する電力網のことであり、高効率で電力を変換、制御でき、高速に大容量の情報を扱うことのできる半導体デバイス (半導体パワーデバイスを含む) によるスマートグリッド全体、社会全体の省電力化が重要な課題の一つとなっている。

このように、半導体デバイスには、省電力化、情報の大容量化、情報の高速化、情報の安全性といった多くの重要な問題が課せられている。

省電力化に関して、シリコン (Si) に代わる低損失な半導体パワーデバイス用材料として、炭化ケイ素 (SiC: silicon carbide) や窒化ガリウム (GaN: gallium nitride)、ダイヤモンドなどのワイドバンドギャップ半導体が期待される。ワイドバンドギャップ半導体は、その名の通り、バンドギャップが Si よりも

大きく、高耐圧半導体パワーデバイス材料に向いている。実際に、SiC ダイオードは、鉄道向けモーター用インバータ装置（株式会社 東芝製、阪急 1000 系電車等）や家庭用のエアコン（株式会社 三菱電機製、霧ヶ峰ムーブアイ）などへ採用され、GaN 系パワー素子もサンプル提供の段階ではあるが製品化が始まっている。ダイヤモンド半導体は、半導体パワーデバイスとしての実用化こそ始まっていないが、Si だけではなく、SiC や GaN よりも大きなバンドギャップ、高い絶縁破壊電界、高い熱伝導率を有しているため、Si、SiC、GaN 半導体パワーデバイスの応用領域を越える半導体パワーデバイス材料として期待される。

近年では、水素原子で終端したダイヤモンド半導体が発現する負性親和力という電子が飛び出しやすいユニークな性質と、固体である半導体よりも、優れた絶縁性を示す真空を用いた真空パワースイッチの開発も報告されており、高耐圧半導体パワーデバイス材料としてのダイヤモンド半導体の期待度は大きい。

また、情報の大容量化、高速化の課題における解決策の一つとして量子コンピュータが期待され、情報の安全性の課題における解決策の一つとして量子暗号通信が期待されている。現在のコンピュータでは、すべての情報を「0」または「1」で表現するのに対し、量子コンピュータでは、すべての情報を量子ビットの重ね合わせ状態で表現する。重ね合わせ状態とは、複数の異なるエネルギー状態を同時に合わせ持つような状態のことである。例えば、原子核の周りの電子のように、電子が取ることのできるエネルギーは原子によって決まった離散的な値で複数の異なる状態が存在する。

量子コンピュータは、スーパーコンピュータが何百年もかかって解くような問題を数秒で計算でき、量子暗号通信は、盗聴されても情報が漏えいしない安全性を実現できる。後者の量子暗号通信では、送信した情報を盗聴しようとするとその情報が変化してしまう物理的現象を利用している。

これら量子デバイスは、半導体量子ドットや液体中の分子の核スピン、共振器中の原子と光子の相互作用などを用いる方法が考案され研究されているが、環境として極低温が必要であるなど大きな課題が残されている。一方、ダイヤモンド半導体は、ダイヤモンド中の窒素と空孔の複合欠陥 (NV センター) における電子のスピン緩和時間が室温でも長いことなどから、室温動作が可能な量子デバイス用材料としても期待される。

本論文は、Si を始めとする他半導体材料では本質的に対応できない応用分野への拡張や、新しい機能の発現に期待されるダイヤモンド半導体を研究対象とし、半導体デバイス応用において解決すべき研究課題となっている「n 型ダイヤモンド半導体における電子輸送機構の解明」および「n 型ダイヤモンド半導体の接触抵抗低減」に関する研究をまとめたものである。本章では、研究背景、本論文の目的と意義、構成について述べる。

## 1.2 研究背景

### 1.2.1 ダイヤモンド半導体

ダイヤモンドが宝石の一つであるということと、地球上の天然物質の中で、最大の硬度を示すことは広く知られている。もともと、ダイヤモンドという名前は、ギリシャ語で「征服されざるもの」や「懐かないもの」を意味する「ADAMAS」からきていると言われている。日本語では、仏経典の「金剛不壊（金属のように硬く、壊れにくい）」に由来して、金剛石（金剛：金属のように極めて硬いもの）と呼ぶ。これは、半導体としてのダイヤモンドの半導体デバイス応用を自由に行うことは、非常に困難であるが、一度完成してしまえば、半永久にどんな環境下でも使えることを暗示しているのかもしれない。

表 1.1 に、周期表と主な元素の金属結合半径または共有結合半径を示す<sup>5-10)</sup>。表 1.1 に示すように、ダイヤモンド半導体は、Si やゲルマニウム (Ge) と同じ IV 族元素の炭素 (C) からなる単元素半導体であり、真性半導体としては抵抗が非常に高く、絶縁体であるが、不純物元素を添加することにより半



導体にもなる。

図 1.1 に、ダイヤモンド半導体の結晶構造を示す。ダイヤモンド半導体の空間格子は、面心立方格子で、図 1.1 に示すように、(0,0,0)と(1/4,1/4,1/4)にある同一の原子の単位構造が、面心立方の各格子点に配置されている（図 1.1 は単位格子 8 個分）。炭素原子には 4 つの炭素原子が隣接し、不純物元素が添加されていないダイヤモンドでは、すべての電子が  $sp^3$  混成軌道による原子間結晶に寄与している。常圧における格子定数  $a$  は 0.3567 nm で、原子密度は  $1.76 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ 、最近接炭素-炭素原子間距離は 0.154 nm であり、同じ IV 族の Si や Ge の 0.235 nm や 0.245 nm よりも短く、ダイヤモンドは強い共有結合を示す。この強い共有結合は、元素単体最大の硬度（モース値は 10）、および、固体物質中最大の熱伝導率（20 W/cmK）の要因となっている。

表 1.1 周期表と主な元素の金属結合半径または共有結合半径（単位は pm）<sup>5-10)</sup>

周期\族	II	III	IV	V	VI
2	元素記号 元素名 共有結合半径	B ホウ素 81	C 炭素 77	N 窒素 71	O 酸素 60
3		Al アルミニウム 143	Si ケイ素 118	P リン 107	S 硫黄 103
4	Zn 亜鉛 134	Ga ガリウム 122	Ge ゲルマニウム 122	As ヒ素 122	Se セレン 117
5	Cd カドミウム 151	In インジウム 142	Sn スズ 140	Sb アンチモン 139	Te テルル 142

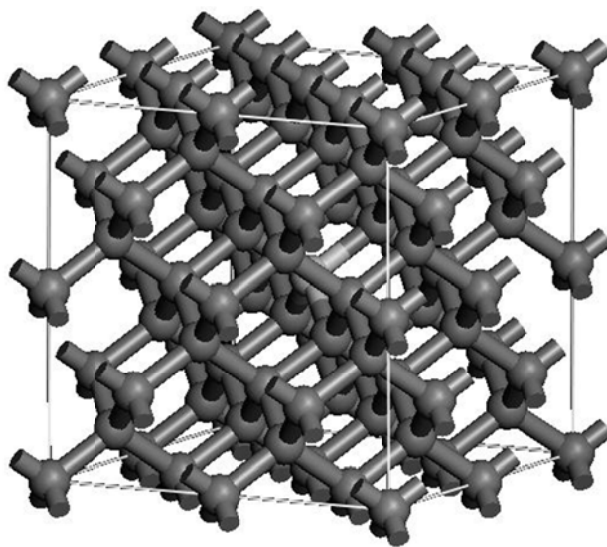


図 1.1 ダイヤモンド半導体の構造（単位格子 8 個分）

### 1.2.2 天然ダイヤモンドと人工ダイヤモンド

一般に、天然ダイヤモンドは不純物の含有によって四つの型に分類される<sup>11)</sup>。表 1.2 に、ダイヤモンドの分類表を示す。まず、窒素の含有量によって、大きく二種類に分類される。窒素を多く含むダイヤモンドが I 型、ほとんど含まないダイヤモンドが II 型である。さらに、I 型ダイヤモンドは窒素の含ま

## 第1章 序論

れ方により分類され、2個以上の窒素原子が凝集した状態で多く含まれるダイヤモンドを Ia 型、主に単一の窒素原子が含まれるダイヤモンドを Ib 型と区別される。天然ダイヤモンドの 98%が Ia 型である。また、II 型ダイヤモンドはホウ素 (B) の含有量によって分類され、ホウ素を多く含むダイヤモンドが IIb 型、ほとんど含まないダイヤモンドが IIa 型である。

表 1.2 ダイヤモンドの分類表<sup>1)</sup>

大分類	I 型		II 型	
窒素不純物	多い		少ない	
小分類	Ia 型	Ib 型	IIa 型	IIb 型
分類方法	窒素不純物の取り込まれ方		ホウ素不純物	
	凝集型	孤立置換型	少ない	多い

一方、人工ダイヤモンドの合成方法は、高温高压 (HPHT: high pressure and high temperature) 法と化学気相堆積 (CVD: chemical vapor deposition) 法に大きく分けられる<sup>1)</sup>。ダイヤモンドは熱力学的に高压下で安定であり、工業的には前者の HPHT 法が広く用いられる。

HPHT 法には、触媒を用いた溶解度差法や温度差法、無触媒変換法、衝撃圧縮 (爆縮) 法がある。半導体基板やヒートシンク、切削工具、耐摩工具、光学部品のように、比較的大型で良質な単結晶ダイヤモンドが必要な場合には、温度差法による合成が最も有効とされている。この方法は、1970 年代に米国で開発され、1 カラット (200 mg) 前後の単結晶ダイヤモンドが合成できることが示された。開発された当時は製造コストが非常に高くなるため、実用化は不可能とされたが、超高压発生技術の発展とともに結晶成長技術が大きく進展し、最近では直径 1 センチを越える 10 カラット前後の大型で、かつ完全結晶に近い高品質なダイヤモンド単結晶が合成されている。温度差法の概要について述べる。

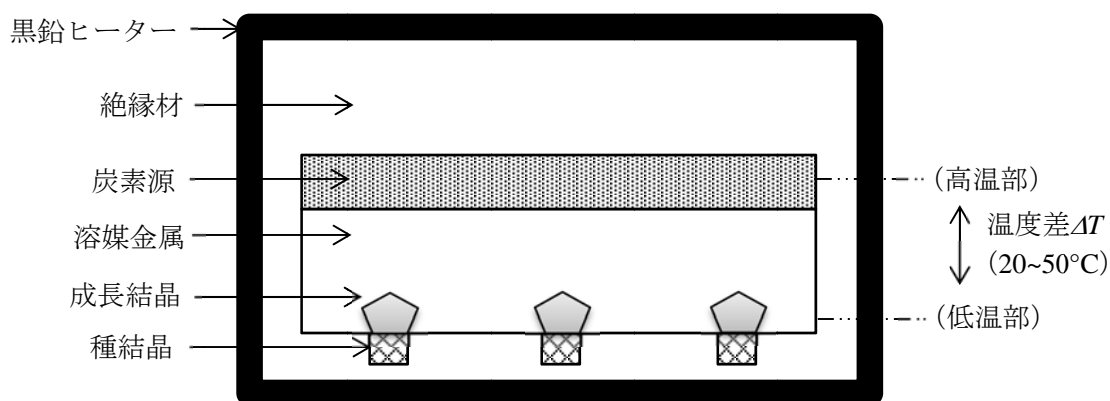


図 1.2 温度差法における試料室の概観

図 1.2 に、温度差法における試料室の概観を示す。超合金製のシリンダーとピストンからなる超高压容器の中に、図 1.2 に示す試料室が存在する。この試料室の上部に炭素源を、下部に成長の核となるダイヤモンドの種結晶を置き、その間に鉄族金属からなる溶媒を配置する。そして、試料室内の縦方向に温度の勾配が生じるようにヒーター構造を調整して、炭素源部と種結晶部との間に 20~50°C 程度の温度差 ( $\Delta T$ ) をつける。このような試料室構成で、上下ピストンで加圧して 5.5 GPa 以上の超高压を発生させ、ヒーターへの通電により試料部を 1300~1400°C 以上まで加熱する。この条件下で保持すると、原料の炭素は溶媒金属に溶解し、低温部の方に拡散輸送され、温度差に対する濃度差によって低温部で過飽和となつて、種結晶上にダイヤモンドが成長する。圧力温度条件を精度よく制御しながら長時間保持

すれば、良質な単結晶ダイヤモンドを育成することができる。このようにして合成されるダイヤモンドは通常、黄色ないし琥珀色をしている。これは窒素不純物が赤外域と紫外域に強い吸収バンドを生じさせるためである。HPHT法で合成されたダイヤモンドは、数十 ppm から数百 ppm の窒素を孤立置換型不純物として含んでおり、Ib型ダイヤモンドとなる。

このIb型ダイヤモンドには、窒素を始めとする不純物が無秩序に含まれるため、半導体として直接用いることはほとんどない。それでもIb型ダイヤモンドは、不純物混入の少ないIIa型ダイヤモンドよりも安価に手に入れることができるため、ダイヤモンド半導体薄膜の基板として用いられることが多い。

しかしながら、HPHT法では大型加圧設備を必要とするため、現状(1 cm)以上の大型化が困難であるといった制約もある。

一方、既に3インチ径の成長装置が市販されているCVD法は大きさの制約が少ないことから、CVD法による単結晶合成が盛んに研究されてきた。CVD法の概要について述べる<sup>12)</sup>。

CVD法は、大気圧以下の圧力で原料ガスであるメタン(CH<sub>4</sub>: methane)などの炭化水素ガスと水素(H<sub>2</sub>: hydrogen)を熱またはプラズマによって分解し、生じた成長種が基板表面で化学反応してダイヤモンドが成長する方法である。

1950年代、熱分解に基づくダイヤモンドのCVD合成は、極端に成長速度が遅く、またグラファイト成分の混入が問題となり、非実用的な方法と考えられていた。1960年代の終わりには、原子状水素の存在によってグラファイト相が選択的にエッチングされることが発見された。そして、CVDダイヤモンド研究が急速に拡大したのは、1982年に無機材質研究所(現:独立行政法人物質材料機構)が原子状水素の生成方法と、それを利用した毎時 $\mu\text{m}$ 台の成長速度でダイヤモンド合成が可能であることを報告してからである。現在、2200°C程度に加熱したタングステンフィラメント、あるいはマイクロ波プラズマによって、H<sub>2</sub>で希釈したCH<sub>4</sub>を分解し、減圧下で800°C程度の基板上に、ダイヤモンドを成長させる方法が主流である。

マイクロ波プラズマCVD法では、2.45 GHzのマイクロ波を利用して原料気体をプラズマ状態にし、原料ガスを分解・励起することで、化学的に非常に活性である励起分子・原子、イオン、ラジカルなどを作り出し、化学反応を促進させ、基板上に薄膜を作製させる<sup>13)</sup>。

ダイヤモンドの成長機構は、次のように説明される<sup>12)</sup>。成長表面を覆っている結合水素が、気相の水素原子と反応し水素分子が形成される過程で、成長表面から水素原子が引き抜かれた跡にダングリングボンドができる。次に、原料ガスが分解して生成したメチルラジカルCH<sub>3</sub>(この反応にも水素原子が関与する)が、このダングリングボンドに結合することによってダイヤモンドが成長すると考えられている。また、マイクロ波プラズマCVD法は、無電極放電を利用するため不純物の混入が少なく、半導体グレードの成膜が可能である。

本研究では、比較的安価で手に入りやすいIb型ダイヤモンド基板上に、高品質なダイヤモンド半導体薄膜を形成するため、マイクロ波プラズマCVD法を用いてホモエピタキシャル成長を行った。

### 1.2.3 ダイヤモンド半導体の伝導型制御

ダイヤモンド半導体デバイス応用のためには、不純物ドーピングの制御(濃度・深さ)が必要不可欠である。不純物ドーピングとは、母体原子とは異なる元素を100万分の1(parts per million, ppm)程度以上、意図的に添加し、半導体の電気伝導特性(伝導型、抵抗率、キャリア濃度)を広範囲にわたり制御する技術である。

ダイヤモンド半導体の不純物ドーピングには、CVD法による気相ドーピングが用いられる。一方、SiやSiCの不純物ドーピングでは、同じようにCVD法による気相ドーピングを用いることもできるが、プロセスの簡易性より、イオン注入が用いられることが多い。ダイヤモンド半導体の不純物ドーピングでは、下記の理由から、イオン注入を用いることがほとんどない。ダイヤモンド半導体の場合、イオン

注入により発生した欠陥がある一定量を超えると、アモルファス化やグラファイト化してしまう。イオン注入後、アモルファス化した試料を熱処理してもダイヤモンドには戻らず、グラファイト化してしまう性質がある。一度、安定状態であるグラファイトになってしまうと、準安定状態であるダイヤモンドに戻すことができない。それでも、イオン注入はデバイス作製プロセスに大きな自由度を与えるため、高温下でのイオン注入や、イオン注入後の高温高压熱処理などの方法が検討、実施されている。本節では、本論文でも用いた CVD 法による伝導型制御を紹介する。

ホウ素を含む p 型ダイヤモンドは、天然に IIb 型ダイヤモンドとして存在し、CVD 法を用いても比較的容易にホウ素を添加した p 型ダイヤモンドを合成することが可能である。アクセプタ原子であるホウ素は、価電子帯上 0.37 eV のエネルギー準位位置にアクセプタ準位を形成する。不純物ガスには、ジボラン ( $B_2H_6$ : diborane) やトリメチルボロン ( $B(CH_3)_3$ : trimethylborane) が主に用いられる。

一方、室温で n 型伝導を示すダイヤモンドは天然に存在せず、その人工合成が長年の研究課題とされてきた。ダイヤモンド半導体の n 型不純物元素としては、置換型のドナー原子として窒素やリン、硫黄 (S)、砒素 (As)、アンチモン (Sb) などが、格子間型のドナー原子としてリチウム (Li) やナトリウム (Na) などが多く研究されてきたが、明確に確認されているのはリン (ドナー準位: 0.57 eV) と窒素 (同: 1.7 eV) だけである。

しかしながら、窒素のドナー準位は、ダイヤモンド中のホウ素のアクセプタ準位と比べても桁で深く、室温では n 型伝導を示す量のキャリアを掃き出すことができない。このため、現在、合成されている n 型ダイヤモンド半導体薄膜の多くは、リンをドナー原子として用いている。不純物ガスには、フォスフィン ( $PH_3$ : phosphine) やトリメチルホスフィン ( $P(CH_3)_3$ : trimethylphosphine) が主に用いられる。

世界で初めてリンを添加した n 型ダイヤモンド半導体薄膜は、1997 年に、小泉らによって、マイクロ波プラズマ CVD 法を用いて(111)面で報告された<sup>14)</sup>。さらに、2005 年に、私の共同研究者らが、(001)面でも(111)面と同様に、マイクロ波プラズマ CVD 法を用いて、リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体薄膜の成長を報告した<sup>15)</sup>。現在では、ホウ素を添加した p 型ダイヤモンド半導体薄膜と同様に、基板面方位の制約なく、n 型ダイヤモンド半導体薄膜が人工合成可能となっているが、さらなる高濃度ドーピングや膜の高品質化など多くの課題が残っている。

### 1.2.4 ダイヤモンド半導体の物性<sup>16-18)</sup>

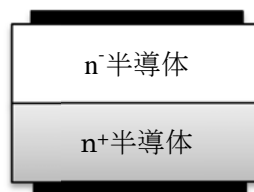


図 1.3 縦型 n/n<sup>+</sup>ダイオードの構造

大電力制御への半導体デバイスの適用において、Si の物性値からくる Si 素子の使用限界が重要な課題の一つとなっている。例えば、ターンオン、ターンオフ時における Si の破壊耐量の不足による素子の破壊であり、それが使用限界をもたらしている。Si に比べて熱伝導率が大きく放熱能力の大きい材料、あるいはバンドギャップが大きい半導体を用いれば、高温まで安定な動作が可能で、破壊に対する耐量が大きくなると考えられる。バンドギャップが大きいと、価電子帯の電子が伝導帯に励起する温度 (真性半導体温度) が高くなるため、

図 1.3 に示す縦型 n/n<sup>+</sup>構造を持つ Si ショットキーダイオードを、その耐圧を維持したまま、他の半導体材料で置き換える場合を考える。n/n<sup>+</sup>ショットキーダイオードでは、逆方向電圧印加時に n 層に広

がる空乏層が耐圧を決め、n層の抵抗が順方向電流を制限している。絶縁破壊電界と空乏層幅で耐圧が決まるため、絶縁破壊電界の高い材料でSiを置き換えれば、空乏層幅を狭くすることができる。すなわち、ドーピング濃度を高めて、n層の厚さを薄くすることができる。高いドーピング濃度と薄いn層は、n層の抵抗を低くする。その結果として、高耐圧素子のオン抵抗をSiパワー素子よりも数桁小さくすることができる。つまり、Siパワー素子の性能限界よりも低損失で高耐圧パワー素子が可能となる。

また、バンドギャップが大きければ、高温動作の制限の緩和によって大電流密度動作に有利となる。図 1.3 において、ターンオン特性を考えたとき、n層の膜厚を薄くできることは、電子が伝播する距離が短くなるため、オン状態の縦方向伝搬時間を小さくでき、電流の立ち上がり特性を向上することができると考えられる。飽和ドリフト速度が大きいことも、キャリアの拡散速度が大きくなり、オン状態伝搬時間短縮に有効であると考えられる。

このような観点から、Si半導体を、広いバンドギャップ、高い絶縁破壊電界、高い熱伝導度、速い飽和ドリフト速度を有する半導体への置換えは、パワー素子にとって多くのメリットがあると考えられる。

表 1.3 に、各種半導体材料の物性値を示す。室温におけるダイヤモンドのバンドギャップは 5.47 eV で、Si よりも 5 倍程度大きい。また、熱伝導率は Si の約 14 倍、電子移動度は約 1.2 倍、正孔移動度は約 4 倍、飽和ドリフト速度は約 3 倍、絶縁破壊電界は約 33 倍といずれも Si を上回っており、これらはダイヤモンド半導体におけるポテンシャルの高さを示している。

表 1.3 各種半導体材料の物性値比較<sup>16-18)</sup>

	ダイヤモンド	Si	4H-SiC	GaN
バンドギャップ (eV)	5.47	1.11	3.02	3.39
熱伝導率 (W/cmK)	20.9	1.5	4.9	1.3
移動度：電子	1800	1500	1000	900
正孔 (cm <sup>2</sup> /Vs)	1840 <sup>17)</sup>	450	120	400
飽和ドリフト速度 (cm/s)	2.7×10 <sup>7</sup>	1.0×10 <sup>7</sup>	2.7×10 <sup>7</sup>	2.7×10 <sup>7</sup>
絶縁破壊電界 (MV/cm)	> 10 <sup>18)</sup>	0.3	3.5	2.6
比誘電率	5.93	11.9	9.5	9.7

### 1.2.5 ダイヤモンド半導体のユニークな性質

ダイヤモンド半導体は、1.2.3 節で述べた優れた物性だけでなく、多くのユニークな性質も有している。例えば、一般の半導体材料 (Si、Ge) よりも水素 (H) の電気陰性度は大きく、さらにダイヤモンドを構成する炭素 (C) の方が大きいため、ダイヤモンド半導体の表面を水素原子で終端すると、負性電子親和力 (NEA: negative electron affinity) を発現する。また、バンドギャップが大きく、NV センターが深い準位を形成するため、窒素-空孔 (NV: nitrogen-vacancy) センターにおける電子のスピン緩和時間が長い。さらに、比誘電率が他の半導体材料と比較して約半分 (表 1.3 参照) であるため、電子-正孔対が強いクーロン力で引き付け合った室温で安定な高密度自由励起子を実現し、深いドナー、アクセプタ準位のため、室温でもホッピング伝導が発現する。このように、ダイヤモンド半導体には、ユニークな性質がいくつも報告されている。ここでは、NEA と NV センター、高密度自由励起子、ホッピング伝導について説明する。

#### (1) 負性電子親和力<sup>19)</sup>

ダイヤモンド表面を水素原子で終端すると、炭素原子と水素原子の電気陰性度の差から表面に正、バルク側に負の電気分布が生じる電気二重層が形成され、固体内部の準位に対して真空準位が下げられる。

このとき、電気二重層が十分に大きいと、真空中の電子のエネルギー準位が固体内部の伝導帯電子エネルギー準位よりも低くなる現象、すなわち負性電子親和力（NEA: negative electron affinity）が生じる。これは、内部の電子から見たとき、外部に放出障壁がない状態を意味している。水素終端ダイヤモンド表面ではこれが生じていると考えられている。このような条件下では、伝導帯に生じた電子は、障害なく外部に放出されることになる。

表 1.4 の各元素の電気陰性度を眺めると<sup>20)</sup>、他物質の安定表面では実現できないダイヤモンドに特有のものであることが分かる。

表 1.4 周期律表（電気陰性度）<sup>20)</sup>

周期\族	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B
1	H 2.1						
2	Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 3.9
3	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
4	K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.5	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
5	Rb 0.8	Sr 1.0	In 1.5	Sn 1.7	Sb 1.8	Te 2.1	I 2.5

(2) NV センター<sup>21, 22)</sup>

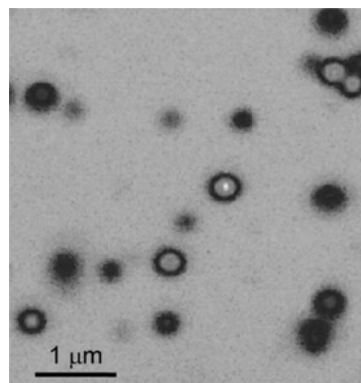
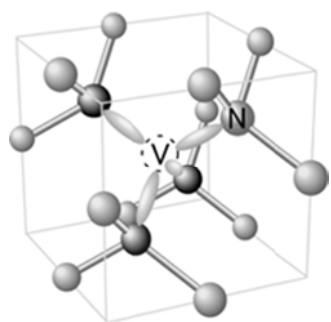


図 1.4 ダイヤモンド中の NV センター<sup>21)</sup> 図 1.5 NV センターの共焦点レーザー蛍光顕微鏡像<sup>22)</sup>

ダイヤモンド中の NV センターとは、図 1.4 に示すように、格子中の炭素の置換位置に入った窒素と、それに隣接する炭素原子が抜けてできた空孔（V: vacancy）からなる不純物欠陥のことである。この NV センターは発光中心であり、図 1.5 のように、共焦点レーザー蛍光顕微鏡によって単一発光を確認することができる<sup>22)</sup>。丸い輝点が単一 NV センターで、発光センター濃度の少ない試料を用いることにより、一つ一つの発光を観測することも可能である。この NV センターには、単一の電子スピンの存在しており、この電子スピンを量子通信・量子コンピューティングに応用することが考えられている。

元来、量子通信・量子コンピューティングには、量子ドットでの応用が期待されてきたが、レーザー励

起を除けば、いずれも動作には低温環境が必要という欠点があった。その点、ダイヤモンド中の NV センターにおける電子のスピンの緩和時間が長いこと、室温での動作も可能である。このため、広い応用に期待されている。

### (3) 高密度自由励起子<sup>23)</sup>

励起子 (exciton) は、図 1.6 に示すように、弱いクーロン力で束縛された電子-正孔対であり、エネルギーを伝播するが電荷は運ばない。また、励起子は、電子-正孔再結合を起こすため不安定である。再結合の際、光を放出 (再結合によるルミネッセンス) したり、熱を放出したりすることが分かっている。しかしながら、励起子を有する物質の多くは、崩壊する前に励起子が捕獲される。捕獲センターの多くは、不純物イオンである。

一方、ダイヤモンドは誘電率が他の半導体材料の約半分 (5.93) であることから、電子-正孔対のクーロン力が強く、励起子の束縛エネルギーは 80 meV と室温の熱エネルギー (26 meV) よりも大きい。このため、室温以上の温度でも自由電子・自由正孔対よりも安定に存在できる。さらに、ボーア半径が 1.57 nm と小さく、 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  を超える高密度励起子状態が可能である。このダイヤモンドの励起子は、ダイヤモンドが間接遷移型半導体であるにも関わらず、準安定な励起子であるが故に、再結合し、235 nm の深紫外線を発光する。

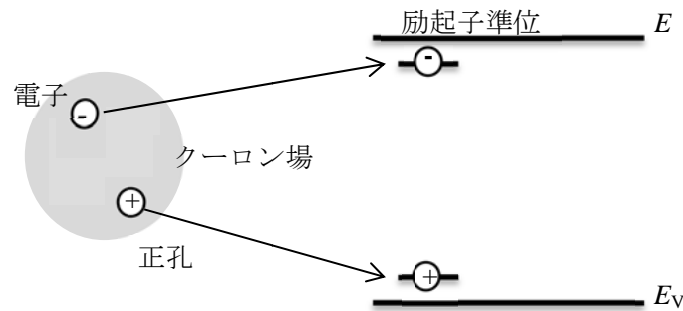


図 1.6 励起子と励起子準位

### (4) ホッピング伝導<sup>24)</sup>

一般に、半導体は、ドーピング量が増加するとともに、導電率は増加し、高電流密度を可能にする。しかしながら、既存の半導体材料では、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えるような高密度の不純物を添加すると、結晶性が大きく損なわれ、欠陥準位がバンドギャップ中に高密度に生じ、導電率が著しく減少する。

これに対して、ホウ素を添加した p 型ダイヤモンド半導体の場合、結晶性を大きく損なうことなく、 $8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  の高濃度ドーピングが報告されており<sup>25)</sup>、しかもこの膜は、極低温で超伝導を示している。ダイヤモンド半導体の伝導型制御に関しては、次の節で詳しく述べる。

p 型ダイヤモンド半導体における正孔の輸送機構は、系統的に測定、解析され、報告されている。図 1.7 に、ホウ素濃度をパラメータとした導電率の温度依存性を示す<sup>26)</sup>。比較的低濃度にホウ素 ( $7 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) が添加された試料 (#1, 2, 3, 4, 7) では、高温側の傾きから得られる活性化エネルギーがホウ素アクセプタ準位と価電子帯の上端との差と同程度であることから、バンド伝導を示していると考えられている。また、これらの試料を低温にすると、違う傾きの導電率が観測されており、この伝導は最近接ホッピング (NNH: nearest neighbor hopping) 伝導であると考えられている。比較的高濃度にホウ素 ( $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) が添加された試料 (#5) では、 $\exp(-c/T^{1/4})$  に比例する温度特性を持っていることから、バリエブルレンジホッピング (VRH: variable range hopping) 伝導であると考えられている。さらに濃度の高い試料 (#6:  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) では、明確な導電率の温度依存がなく、金属的伝導を示していることが

分かる。そして、最終的には、極低温で超伝導を示す試料へと変わっていくことが報告されている<sup>25-28)</sup>。特に、VRH 伝導や金属的伝導は室温でも観測され、その導電率の高さと温度依存の小ささから、半導体デバイスでの応用に期待される。 $8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  の試料が超伝導を示すように<sup>25)</sup>、ホウ素濃度が増加するに従い、バンド伝導、バンド伝導と NNH 伝導の共存、VRH 伝導、金属的伝導、超伝導（ただし極低温）と正孔の伝導機構が変化することが分かっている。

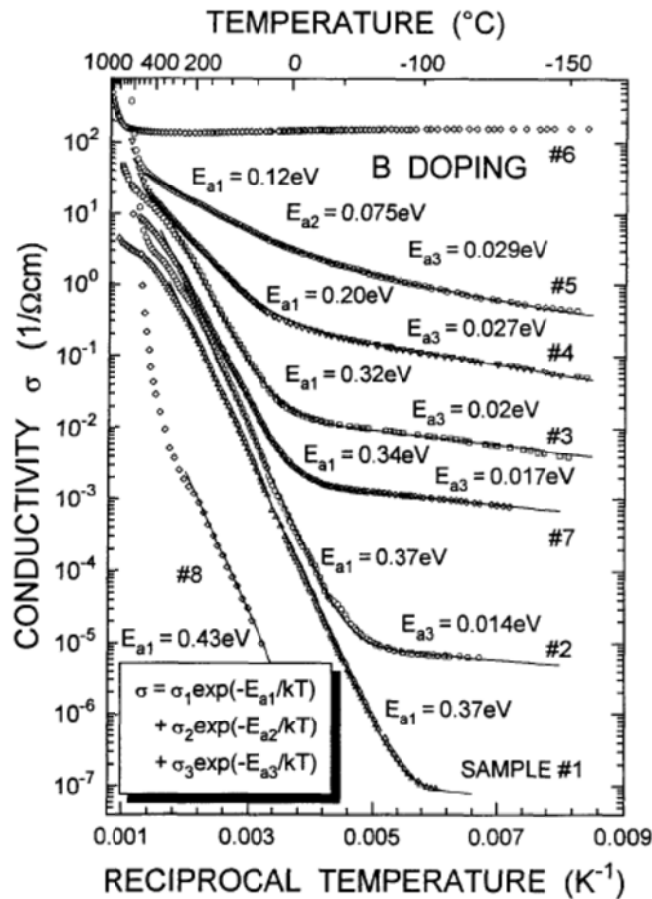


図 1.7 ホウ素濃度をパラメータとした導電率の温度依存<sup>26)</sup>

一方、n 型ダイヤモンド半導体薄膜では、高濃度リン (P) ドーピングによってホッピング伝導が発現することは分かっているが、その詳細な伝導機構や導電率の明確なリン濃度、温度依存性は報告されていない。本論文の中では、この n 型ダイヤモンド半導体薄膜の伝導機構や導電率のリン濃度および温度依存性の詳細を議論する。

### 1.2.6 ダイヤモンド半導体デバイス

リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体の成膜が可能になったことで、ダイヤモンド半導体デバイスの研究が大きく前進し、近年では、ダイヤモンド半導体の優れた物性、ユニークな物性を生かしたダイヤモンド半導体デバイスが多く報告されている。ここでは、ショットキーバリアダイオード (SBD: schottky barrier diode) と大電流 p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup>ダイオード、深紫外線発光ダイオード (DUV-LED: deep ultra violet light emitting diode)、電子放出源、p-n-p トランジスタについて取り上げ、それぞれの現状と課題について述べる。



(1) ショットキーバリアダイオード<sup>29-32)</sup>

1980年後半より90年代初頭のショットキーバリアダイオード (SBD: Schottky barrier diode) の報告は、合成およびプロセス・評価技術の未熟さから整流性の観察のみの評価となっている。基板構造として、多結晶 p 型ダイヤモンド半導体/Si ヘテロ接合や p 型ダイヤモンド半導体/ダイヤモンド Ib 基板のホモ接合を用いてデバイス評価がなされているものの、きわめて高いリーク電流により絶縁破壊電界は 5~100 V であり、順方向電流密度も 1 A/cm<sup>2</sup> に到達していない。これに対して、90年代なかばごろより、低抵抗 p<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体基板上へ p 型ダイヤモンド半導体層を CVD 合成し、p/p<sup>+</sup>スタック構造が提案されている。

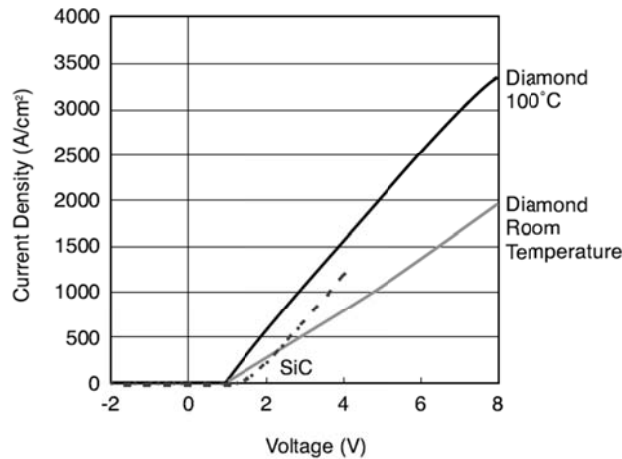


図 1.8 室温と高温における p 型ダイヤモンド SBD の順方向特性<sup>30)</sup>

近年では、擬似縦型の p/p<sup>+</sup>スタック構造を用いた SBD が報告されている<sup>30, 31)</sup>。図 1.8 に、室温と高温における p 型ダイヤモンド SBD の順方向特性を示す。図 1.8 を見て分かるように、100°C で 3000 A/cm<sup>2</sup> を超える電流密度が報告されている<sup>30)</sup>。

図 1.9 に、p 型ダイヤモンド SBD の逆方向特性を示す。図 1.9 を見て分かるように、13.6 μm の p 層を用いることで、10 kV の耐圧も報告されている<sup>31)</sup>。今後は、低いオン抵抗と高い耐圧を同時に実現する p 型ダイヤモンド SBD の開発に期待される。

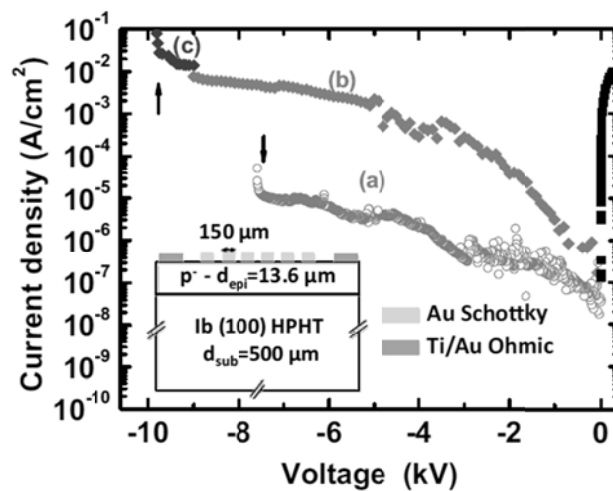


図 1.9 p 型ダイヤモンド SBD の逆方向特性<sup>31)</sup>

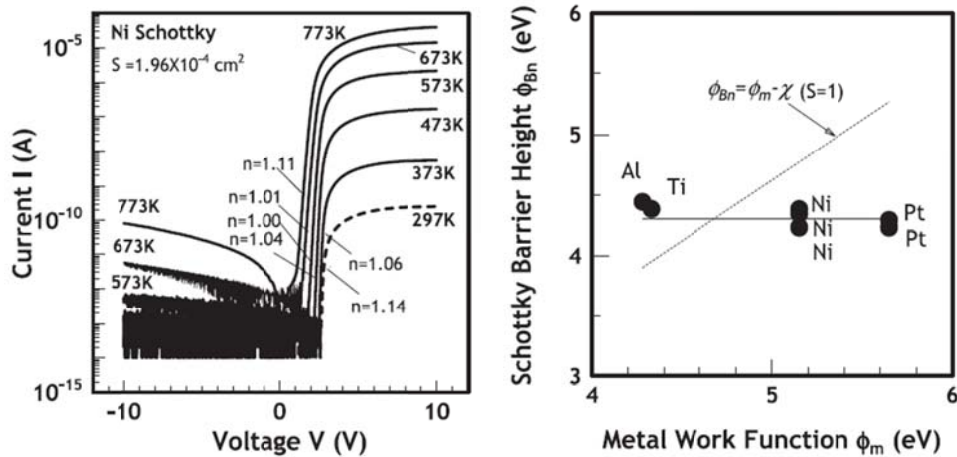


図 1.10 n 型ダイヤモンド SBD の  $I$ - $V$  特性 (左)  
 ショットキー障壁の高さに対する金属の仕事関数依存性 (右)<sup>32)</sup>

一方、n 型ダイヤモンド SBD は、p 型ダイヤモンド SBD に比べると報告数も圧倒的に少ない。ここでは、鈴木らによって報告された n 型ダイヤモンド SBD<sup>32)</sup>を紹介する。図 1.10 に、n 型ダイヤモンド SBD の  $I$ - $V$  特性と、ショットキー障壁の高さに対する金属の仕事関数依存性を示す。 $I$ - $V$  特性を見て分かるように、n 値が 1 に近い、理想的な SBD が作製されている。しかしながら、高いバルク抵抗のために、順方向電流はわずかに数十  $\mu$ A 程度しか流れておらず、この高いバルク抵抗をいかに低減していくかが一つの大きな課題である。また、ショットキー障壁高さの金属の仕事関数依存性を見て分かるように、仕事関数の異なる金属 (Al、Ti、Ni、Pt) を用いても同じショットキー障壁の高さ (4.3 eV) を示している。これは、金属と n 型ダイヤモンド半導体との界面における界面準位密度が高く、強いピニング効果があるためだと考えられている。この高く、変化のないショットキー障壁高さは、n 型ダイヤモンド半導体と金属との界面におけるオーミック化が困難であることを示唆している。このショットキー障壁をいかにして制御していくかも、ひとつの大きな課題である。

(2) 大電流  $p^+$ - $i$ - $n^+$  ダイオード<sup>33,34)</sup>

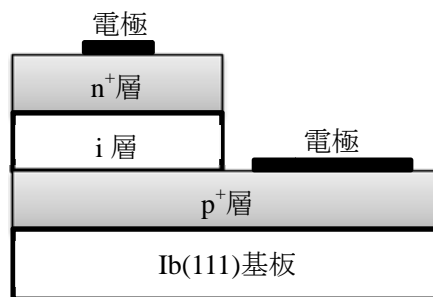


図 1.11  $p^+$ - $i$ - $n^+$  ダイオードの構造

図 1.11 に、ホウ素およびリンを  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上添加した  $p^+$ 層および  $n^+$ 層で  $i$ 層を挟んだ  $p^+$ - $i$ - $n^+$ ダイオードの構造を示す。VRH 伝導を示す  $p^+$ 層の比抵抗は、非常に低い。また、 $n^+$ 層もホッピング伝導を示すが、比抵抗は  $p^+$ 層ほど低くないため、膜厚を  $0.2 \mu\text{m}$  と薄くすることで低抵抗を実現している。 $p^+$ 層および  $n^+$ 層で挟まれた中央の層は、不純物混入のほとんどない  $i$ 層 (真性半導体) で、 $p^+$ 層および  $n^+$ 層と比べて非常に高い抵抗を示す。しかしながら、 $p^+$ 層および  $n^+$ 層から  $i$ 層にキャリアが注入されると、伝導

度変調によってi層の抵抗がp<sup>+</sup>層およびn<sup>+</sup>層と比べて無視できるまで低くなる特徴を有している。つまり、順方向電圧印加時は、i層の抵抗がp<sup>+</sup>層やn<sup>+</sup>層と比べて無視できるまで小さくなるため、大きな電流が流れる。一方で、逆方向電圧印加時は、i層の抵抗がp<sup>+</sup>層やn<sup>+</sup>層と比べて非常に高いため、ほとんど電流が流れない。

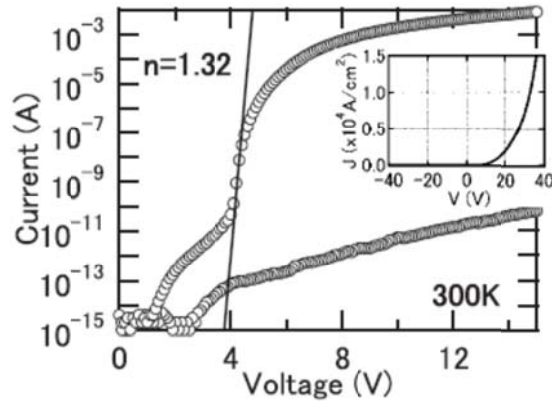


図 1.12 p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup>ダイオードの *I-V* 特性<sup>33)</sup>

図 1.12 に、p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup>ダイオードの *I-V* 特性を示す。整流比は±10 V で 8 桁と大きく、順方向電流密度も最大で 15,000 A/cm<sup>2</sup> 以上と非常に高いことが分かる。しかしながら、高電流密度が得られたときの順方向電圧が 35 V と高く、低電圧化という課題が残っている。この高い順方向電圧の原因を探るために、バルク抵抗と接触抵抗を分けて計算したのが、図 1.13 に示す p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup>ダイオードにおける *I-V* 特性である。(i)は p<sup>+</sup>層および n<sup>+</sup>層のバルク抵抗だけの *I-V* 特性を計算した結果であり、(ii)は実験値である *I-V* 特性(iv)の傾きをそのまま 0 V までシフトした結果である。つまり、(i)と(ii)との差分は、接触抵抗による損失分、つまりは n 型接触抵抗による損失である。

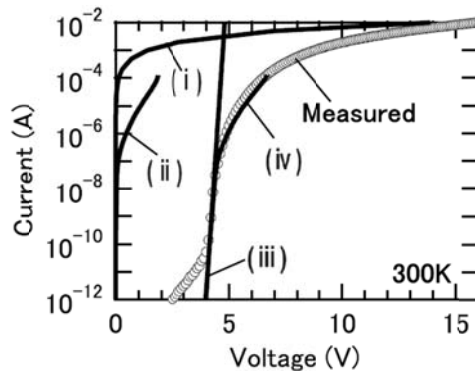


図 1.13 p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup>ダイオードにおける *I-V* 特性の計算値および実験値<sup>34)</sup>

実際にこの p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup>ダイオードの抵抗を計算すると、比抵抗 100 Ωcm、膜厚 0.2 μm の n<sup>+</sup>層が順方向電流を制限しており、一般的に接触抵抗はバルク抵抗の 10% 以下が要求されるため、2×10<sup>-4</sup> Ωcm<sup>2</sup> の接触抵抗が必要となる。

本論文では、この 2×10<sup>-4</sup> Ωcm<sup>2</sup> 以下の接触抵抗を最終目標とし、接触抵抗低減の指針を示すとともに、接触抵抗低減を試みた。高い n 型接触抵抗という問題を解決すれば、高い電流密度 15,000 A/cm<sup>2</sup> 以上をより低い順方向電圧で実現できることになる。

(3) 深紫外線発光ダイオード<sup>35-37)</sup>

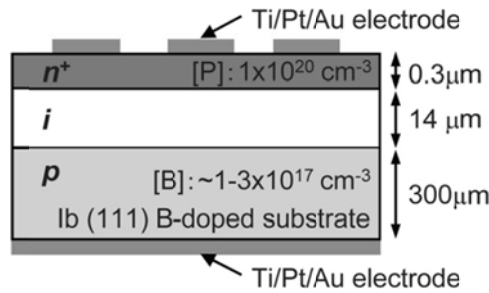


図 1.14 p-i-n<sup>+</sup>ダイヤモンド LED の構造<sup>37)</sup>

古くからダイヤモンド半導体は、間接遷移型半導体であるにも関わらず、カソードルミネッセンスやフォトルミネッセンスによって、強い DUV 発光が観測されていた。リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体薄膜の人工合成が可能となったことで、2001 年に、小泉らが世界で初めてダイヤモンド pn 接合を用いて、235 nm の DUV 発光を確認した<sup>35)</sup>。この発光は、1.2.4 節で説明した励起子状態を介したものである。しかしながら、電気的特性および光学的特性は、n 型ダイヤモンド半導体薄膜の高いバルク抵抗および高い接触抵抗により、大きく制限されていた。

近年では、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超える高濃度ドーピングが可能となったことで、n 型ダイヤモンド半導体薄膜のバルク抵抗や接触抵抗が大きく低減しており、図 1.14 に示すような n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜を用いた p-i-n<sup>+</sup>ダイヤモンド LED が報告されるようになった。基本的な構造は、(2)の p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup>ダイオードと同じであるが、発光効率を上げるため、i 層の膜厚や電極のサイズ・パターンが制御されている。図 1.15 に p-i-n<sup>+</sup>ダイヤモンド LED の発光スペクトルを示す。波長 235 nm 程度に、励起子からの強い DUV 発光が観測されていることが分かる。

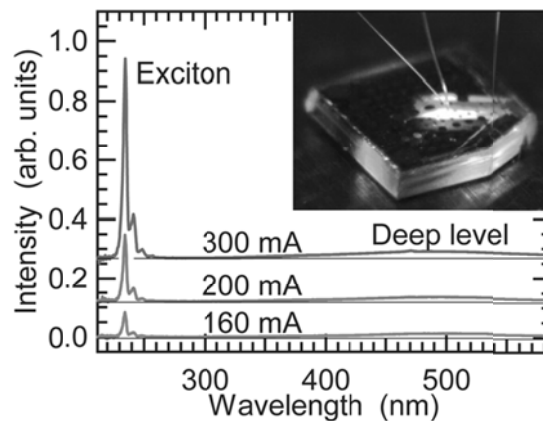


図 1.15 p-i-n<sup>+</sup>ダイヤモンド LED の発光スペクトル<sup>37)</sup>

私の共同研究者らは、ダイヤモンド LED における発光の工夫、取り出しの工夫をまだ行ってないにも関わらず、0.1 mW の最大出力を報告している。ダイヤモンド LED の高出力化のためには、n 型ダイヤモンド半導体薄膜の低抵抗化や接触抵抗の低減はもちろんのこと、光の取り出し効率向上のための n 型および i 層の高品質化、高屈折率を補う構造工夫などが必要である。

(4) 電子放出源<sup>38, 39)</sup>

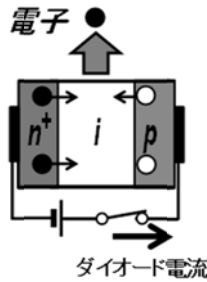


図 1.16 p-i-n<sup>+</sup>ダイオード型電子放出源<sup>38)</sup>

図 1.16 に示すように、大電流 p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup>ダイオードや LED と同じ p-i-n 構造を持つダイオードの表面を水素原子で終端すると、1.2.4 節で紹介した NEA を発現するため、この p-i-n<sup>+</sup>ダイオード自体が電子放出源となる。また、p-i-n 構造とすることで、連続的に電子を供給でき、水素で終端した単膜ダイヤモンド半導体薄膜よりも高効率な電子放出を実現している。

近年、このダイヤモンド p-i-n ダイオードを真空パワースイッチに応用しようと研究が急加速している。真空は変電所などの遮断機や X 線発生装置に用いられている優れた絶縁体である。この真空をパワースイッチに利用するためには、真空中に高効率かつ低電圧で電子を放出する理想的な電子放出源が必要である。さらに、真空中では電子を固体内よりも早く動かせるため、高速でのオン・オフが期待される。しかしながら、従来の真空スイッチである真空管では、電子放出までに大電圧を要したり、大電流を素早くオン・オフすると電子放出源であるフィラメントが切れてしまったりと、信頼性、効率、応答性の面で大きな課題が残されている。

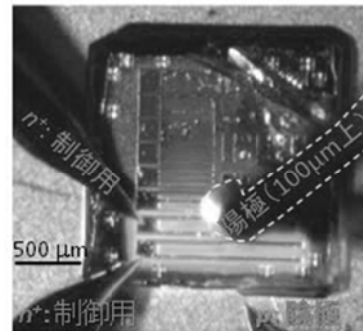
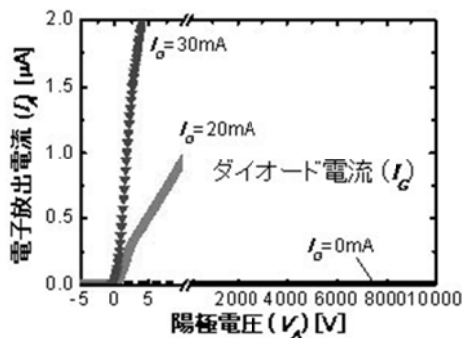


図 1.17 p-i-n<sup>+</sup>ダイオード型電子放出源の電子放出電流特性 (左) と動作の様子 (右)<sup>38)</sup>

一方、新しい電子放出源として期待される p-i-n<sup>+</sup>ダイオード型電子放出源は、図 1.17 に示すように低電圧から電子放出が確認されており、このダイオードを用いた真空スイッチは、ダイオードのオン・オフで電子放出を制御できるため、高速スイッチングにも期待され、フィラメントを大きく凌駕する可能性を持っている。

p-i-n<sup>+</sup>ダイオード型電子放出源によって、電子放出をしない「オフ」状態と、電子放出を伴った「オン」状態を実現すると、図 1.18 のようなスイッチを構成することができる。実際に、p-i-n<sup>+</sup>ダイオード型電子放出源を用いて作製された真空パワースイッチの高圧回路と出力波形を図 1.18 に示す。ダイオードをオンにすると、電子放出が起こり、10 kV 高圧回路に電流が流れ、負荷にほぼ 10 kV の電圧が加わ

ったことが観測され、73.7%の電力伝達効率が確認された。

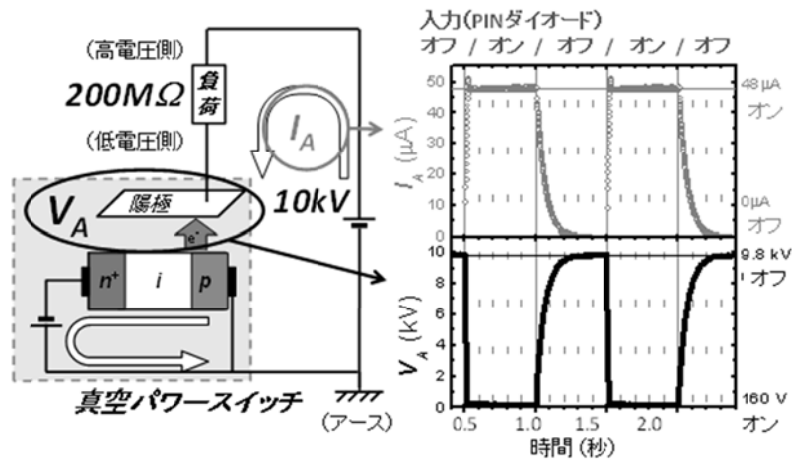


図 1.18 出力となる 10 kV 高圧回路側の電流 ( $I_A$ ) と負荷の低電圧側電圧 ( $V_A$ ) の変化<sup>38)</sup>

十分に高い電力伝達効率 (99.9%以上) が得られていない原因としては、まだ電子放出効率が小さいことやダイオード電圧が大きいことなどが挙げられる。高い電子放出効率を得るためには、 $p-i-n^+$ ダイオードからの電子放出機構を理解する必要があり、 $n$ 型ダイヤモンド半導体単膜での電子輸送機構を理解する必要がある。また、低いダイオード電圧を実現するためには、大電流  $p^+i-n^+$ ダイオードでも課題として取り上げた、低い  $n$ 型接触抵抗が必要である。

(5)  $p-n-p$  トランジスタ<sup>40-42)</sup>

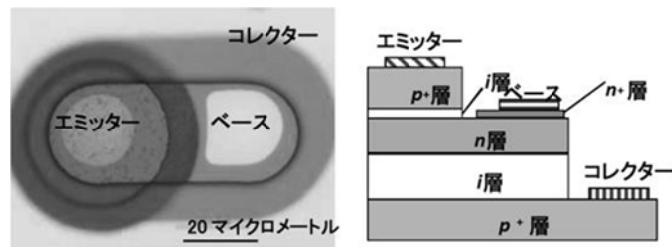


図 1.19  $p-n-p$  ダイヤモンドトランジスタの光学顕微鏡像と断面構造<sup>42)</sup>

図 1.19 に、世界で初めて電力増幅作用を持つダイヤモンド  $p-n-p$  トランジスタの光学顕微鏡像および断面図を示す。これまでも、窒素を添加した  $n$ 型ダイヤモンド層を用いた  $p-n-p$  トランジスタは報告されているが<sup>43)</sup>、 $n$ 型ダイヤモンド層の抵抗が高すぎて電力増幅作用は得られていなかった。近年、高濃度のリンを添加した  $n$ 型 ( $n^+$ 型) ダイヤモンド半導体薄膜を用いることで、 $n$ 型ベースの抵抗が大きく低減し、図 1.20 に示すように、10 倍の電流増幅率が実現された。

半導体素子を用いた電力変換器を作る場合には、ダイオードだけではなく、トランジスタも必要となるため、増幅作用を持つダイヤモンド  $p-n-p$  トランジスタが実現したことは、ダイヤモンド半導体デバイス応用の幅が広がったことを意味している。同時に、プロセス技術の向上やプロセスの可能性が広がったことを意味している。このように、増幅作用を持つダイヤモンド  $p-n-p$  トランジスタが実現したことは、ダイヤモンド半導体デバイス応用における大きなブレークスルーの一つであると言える。

しかしながら、本トランジスタ動作電流レンジが  $nA$  オーダーであったり、飽和特性が得られていな

かったりと、課題は山積みである。特に問題となるのが、元増幅特性が得られていなかった根本の原因である n 型ベースである。ダイオードと同様に、高性能化のためには、低抵抗な n 型ダイヤモンド半導体薄膜、低い n 型接触抵抗を実現することが必要不可欠である。また、ダイヤモンド半導体は前述したようにイオン注入が困難であるため、より低抵抗で高い増幅率を実現できるデバイス構造を作るプロセスを確立していくことも大事である。

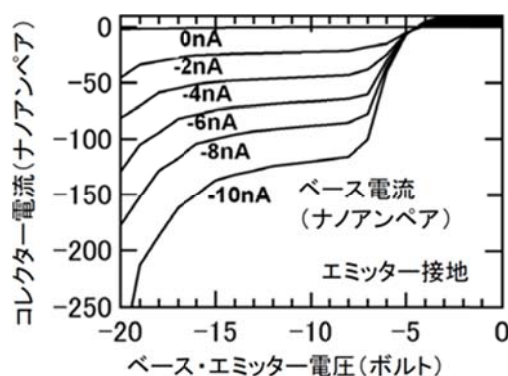


図 1.20 トランジスタ特性<sup>42)</sup>

### (6) 単一光子放出源<sup>21)</sup>

これまでも、量子ドットや有機分子を用いた単一光子源は報告されている。しかしながら、室温では不安定で光らなくなるために極低温または低温の環境が必要とされていたり、光励起のためにレーザーが必要とされていたりと、エネルギーやコストの制約が大きな課題となっていた。ダイヤモンド半導体では、室温で単一 NV センターからの発光が報告されていたが、光励起による発光であった。近年、室温で、かつ電流注入による単一 NV センターからの発光が報告されたことで、量子暗号通信や光量子コンピューティング(光子を用いた量子コンピューティング)の分野におけるさらなる飛躍が期待される。特に、光量子コンピューティングでは、将来の実用化において集積化が重要な課題となるが、この観点からも電流注入素子は重要である。

単一光子放出源は、室温で、かつ電流注入による動作が確認されたばかりのため、半導体デバイス応用における課題は明確になっていないが、NV センターの位置・方向制御や、電流注入を効率よく行うことが必要となってくると考えられるため、n 層、i 層、p 層の高品質化はもちろんのこと、n 型半導体薄膜および n 型接触抵抗の低抵抗化が重要な課題となると考えられる。

## 1.3 ダイヤモンド半導体デバイス応用における課題

リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体薄膜の CVD 合成が可能になったことで、1.2.6 節で紹介したように、様々なダイヤモンド半導体デバイスが報告されるようになった。しかしながら、同時に n 型ダイヤモンド半導体薄膜の高いバルク抵抗や高い n 型接触抵抗、n 型ダイヤモンド半導体薄膜が絡んだ電子伝導メカニズムの不明確さなどの課題が浮き彫りとなった。ここでは、n 型ダイヤモンド半導体薄膜におけるバルク抵抗と金属/n 型ダイヤモンド半導体界面における接触抵抗の課題と現状について述べる。

### 1.3.1 n 型ダイヤモンド半導体薄膜の低抵抗化と電子輸送機構

図 1.21 に、私の共同研究者らが合成したホウ素ドーパード p 型およびリンドーパード n 型ダイヤモンド半導体薄膜における比抵抗の不純物濃度依存性を示す。私の共同研究者らでは、ホウ素ドーパード p 型ダイヤモンド半導体薄膜において、 $10^{-3} \Omega\text{cm}$  と非常に低い比抵抗を報告している。一方、リンドーパード n 型ダイヤモ

ンド半導体薄膜において、70 Ωcm の比抵抗を報告している。私の共同研究者らが報告したこの n 型ダイヤモンド半導体薄膜の比抵抗が世界のトップデータとなっており、p 型ダイヤモンド薄膜より桁で抵抗が高く重要課題の一つとなっている。これは、n 型ダイヤモンド半導体のドナー準位が、570 meV と非常に深いため、室温 (26 meV) では伝導帯にキャリアである自由電子が  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  程度 ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  のリンを添加の場合) しか存在しないためである。また、浅いドナー準位を有する n 型ダイヤモンド半導体を実現するため、1.2.5 節で述べたように、リン以外の元素の探索もなされているが、置換位置に入らなかったり、置換位置に入ってもリンよりも深い準位を形成したりと簡単ではない。

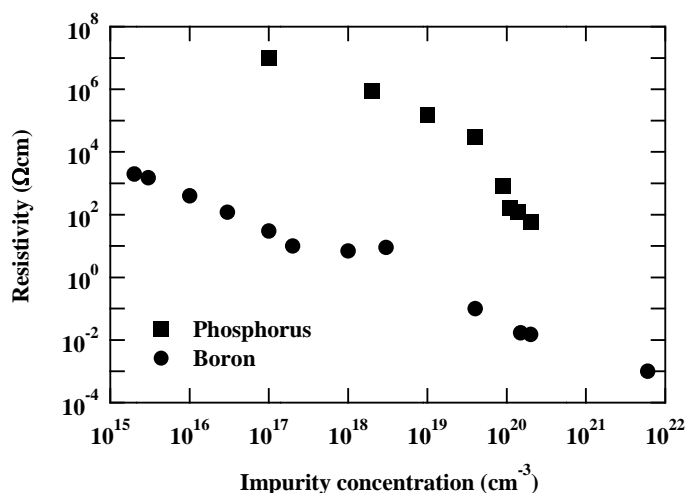


図 1.21 比抵抗の不純物濃度依存性

1.2.4 節で述べたように、ホウ素ドーパ p 型ダイヤモンド半導体のキャリア輸送機構は、ホウ素濃度が増加するにともない、バンド伝導からバンド伝導と最近接ホッピング伝導の共存、バリアブルレンジホッピング伝導、金属的伝導、超伝導 (ただし極低温) と移り変わっていくことが分かっている。一方、リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体のキャリア輸送機構は、本論文の中で、リン濃度が増加するにともない、バンド伝導から最近接ホッピング伝導に移り変わっていくことが明らかとなった。しかしながら、p 型ダイヤモンド半導体で観測されたバリアブルレンジホッピング伝導、金属的伝導、超伝導といった変化は確認されていない。本研究で行った、リンドーパ n 型ダイヤモンド半導体のキャリア輸送機構の解析については、第 3 章で詳しく説明する。

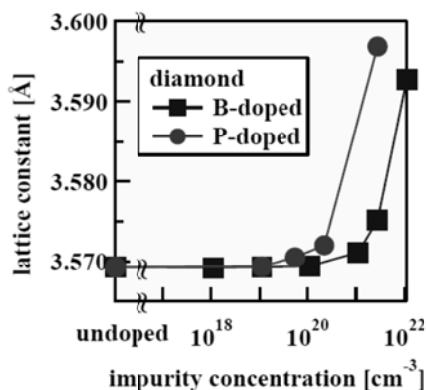


図 1.22 格子定数の不純物濃度依存における計算結果<sup>44)</sup>



私は、さらなる高濃度ドーピングを期待して、リンおよびホウ素濃度に対する結晶歪に関する第一原理計算を行い、報告した<sup>44)</sup>。図 1.22 に、n 型および p 型ダイヤモンド半導体における格子定数のリンおよびホウ素濃度依存を示す。ホウ素のドーピングに対して、一桁程度、結晶歪が生じる閾値濃度が低いことが分かる。これは、リンの共有結合半径 (107 pm) が大きいためだと考えられ、非常に大きな課題である。また、表 1.5 に示すように、リン濃度が  $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を超えるとリン原子同士の平均距離が 3 nm を切り、共有結合半径の大きなリン原子がひしめき合っていると予想される。

本論文では、高濃度のリンを添加した n 型ダイヤモンド半導体薄膜が示すホッピング伝導の電子輸送機構を明確にし、高濃度ドーピングによる低抵抗化のメカニズムについて議論する。

表 1.5 リン原子間の平均距離

P濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	P原子間の平均距離 $r_p$ (nm)
$1 \times 10^{18}$	12.4
$1 \times 10^{19}$	5.8
$5 \times 10^{19}$	3.4
$8 \times 10^{19}$	2.9
$1 \times 10^{20}$	2.7

### 1.3.2 電極/n 型ダイヤモンド半導体界面の低抵抗化<sup>45, 46)</sup>

一般に、金属と半導体とを接合させると、図 1.23 のように、その界面には必ずポテンシャル (ショットキー) 障壁が出現し、これに伴って半導体側にキャリア (電子または正孔) が枯渇する領域 (空乏層) が現れる。低抵抗なオーミックコンタクトを実現するためには、表面処理や金属選択によってショットキー障壁の高さを低くするか、高濃度ドーピングによってショットキー障壁の幅を薄くするかのいずれかの方法が実施される。

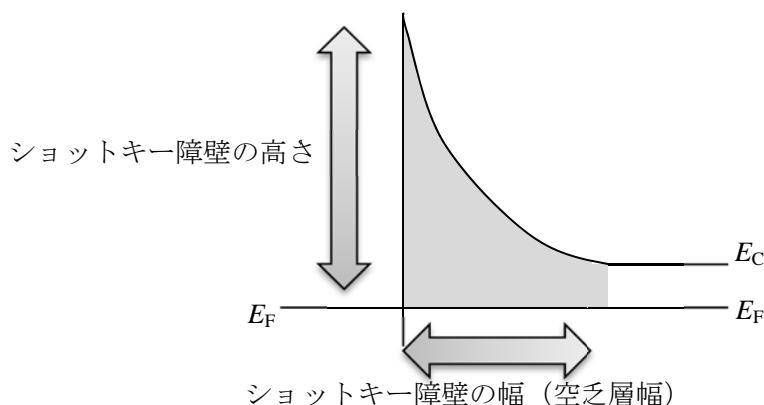


図 1.23 金属/n 型半導体におけるショットキー界面のバンドダイアグラム

ホウ素を添加した p 型ダイヤモンドでは、金属/p 型ダイヤモンド半導体界面における電気的特性やその正孔輸送特性、低抵抗を示すオーミック特性に関して、数多く報告されている。その中で、重要な知見を紹介する<sup>46)</sup>。

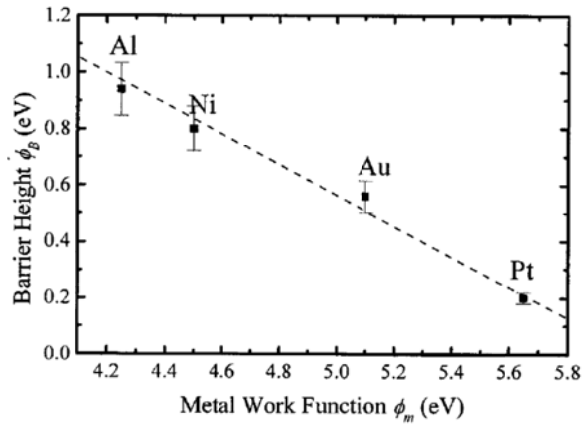


図 1.24 1000°C アニール後に蒸着した金属電極の仕事関数と金属/p 型ダイヤモンド半導体界面のショットキー障壁との関係<sup>49)</sup>

ダイヤモンド半導体の基本的な終端構造として、酸素終端表面および水素終端表面がある。酸素終端 p 型ダイヤモンド半導体薄膜に金属を蒸着すると、金属のフェルミ準位がピンされ<sup>47)</sup>、水素終端 p 型ダイヤモンド半導体薄膜に金属を蒸着すると、ピンングが開放される<sup>48)</sup>ことが分かっている。ショットキー障壁の高さを自由に変えるためには、ピンングを開放することが必要である。ピンングを開放する方法は、水素終端ダイヤモンド半導体薄膜の利用が一つの方法と考えられるが、水素終端ダイヤモンド半導体薄膜表面と金属との密着性は悪く、すぐに電極が剥がれてしまうという課題が残されていた。そこで、私の共同研究者らでは、水素終端表面を用いることなく、ショットキー障壁の高さを自由に変える方法を報告している<sup>49)</sup>。この方法では、p 型ダイヤモンド半導体薄膜は  $3 \times 10^{-5}$  Pa の真空下で 1000°C の熱処理が行われ、Al、Ni、Au、Pt といった仕事関数の異なる金属が蒸着された。図 1.24 が、このとき得られた 1000°C アニール後に蒸着した金属電極の仕事関数  $\phi_m$  と金属/p 型ダイヤモンド半導体界面におけるショットキー障壁の高さ  $\phi_b$  との関係を示したものである。

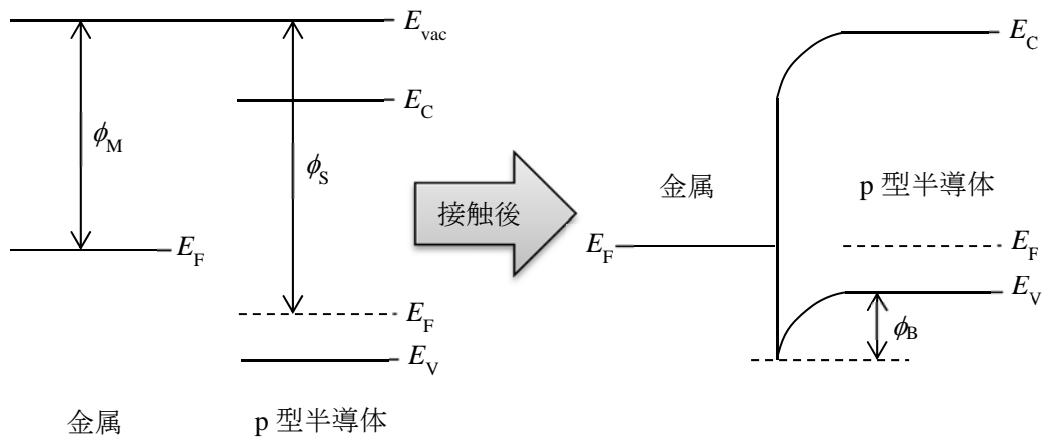


図 1.25 金属/p 型半導体界面のショットキー障壁形成

一般的に、図 1.25 のようにショットキー障壁の高さは、金属の仕事関数  $\phi_M$  と半導体の仕事関数  $\phi_S$  との差で決まり、実際に図 1.24 では金属の仕事関数が増加するにともない、ショットキー障壁の高さが低くなっているようすが確認される。この実験では、金属の仕事関数の変化に対するショットキー障壁の高さの変化割合を表す S 値が 0.6 であり、完全なピンングフリー (S=1.0) ではなかった。

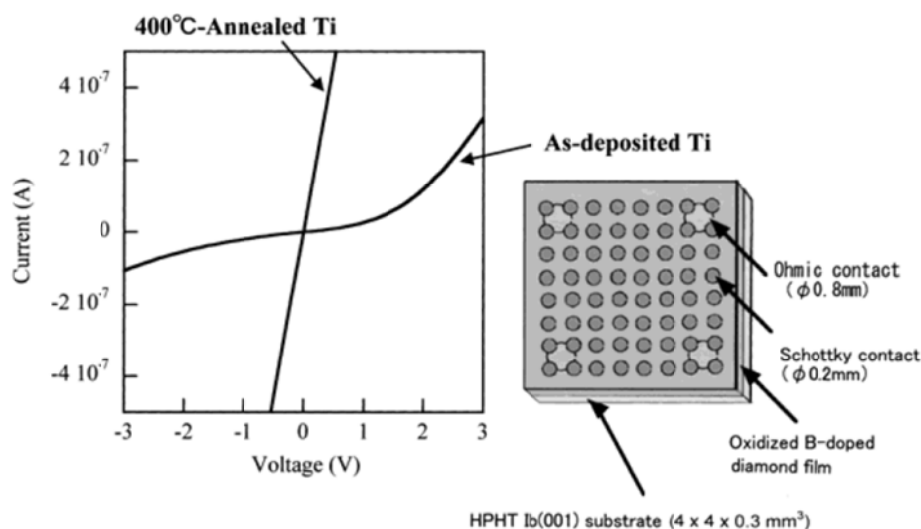


図 1.26 400°C の熱処理前後の p 型ダイヤモンド半導体薄膜の  $I$ - $V$  特性<sup>50)</sup>

また、私の共同研究者らでは、酸素終端 p 型ダイヤモンド半導体薄膜を用いて、オーミック特性を報告している<sup>50)</sup>。図 1.26 の As-deposited Ti に示すように、酸素終端 p 型ダイヤモンド半導体薄膜に Ti/Pt/Au 電極を蒸着し、 $I$ - $V$  特性を測定すると、逆 S 字特性が確認される。この試料を 400°C で 30 分の熱処理を施すと、図 1.26 の 400°C-Annealed Ti に示すように、オーミック特性（バルク抵抗に比べて接触抵抗が無視できる状態）が得られる。これは、p 型ダイヤモンド半導体と Ti が反応し、カーバイド（合金）層が形成されるためだと考えられている。

さらに、私の共同研究者らでは、この熱処理温度依存性についても報告しており、Ti/Pt/Au 電極を用いて 600°C の熱処理を施すと、接触抵抗が  $1.3 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$  まで低減することが報告されている<sup>51)</sup>。

一方、リンを添加した n 型ダイヤモンドでは、n 型電気伝導を示すダイヤモンドの成長が困難であった背景を受け、n 型ダイヤモンド半導体薄膜へのオーミックコンタクト形成に関する研究の報告数は p 型ダイヤモンド半導体と比較しても圧倒的に少ない。実際、この n 型ダイヤモンド半導体薄膜へのオーミックコンタクトの形成は容易ではなく、得られている接触抵抗も最小で  $20 \Omega \text{cm}^2$  と高いため、デバイス特性を低下させる要因となっている。そのため、電極/n 型ダイヤモンド半導体界面の電子輸送機構を理解し、電極の界面抵抗値を低減する手法を確立することは、高性能ダイヤモンドデバイス作製において必要不可欠な課題となっている。これまでに報告されている n 型ダイヤモンド半導体へのオーミックコンタクト形成への試みを、金属選択、高濃度ドーピング、その他の手法に分けて紹介する。

### ① 金属選択によるオーミックコンタクト形成の試み<sup>32, 52)</sup>

究極のオーミックコンタクトは、ショットキー障壁の高さが 0 eV で、接触抵抗 0  $\Omega$  の界面である。このため、オーミックコンタクトを形成するために行う金属選択によるショットキー障壁の高さ制御は、金属/半導体界面における基本的な研究である。

寺地らは、金属選択によるショットキー障壁の高さ制御として、バンド伝導を示すリンを添加した n 型ダイヤモンド半導体薄膜（リン濃度： $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ）の上に、仕事関数<sup>53)</sup>の異なる金属電極（Al: 4.3 eV、Au: 5.1 eV）をそれぞれ蒸着したときの  $I$ - $V$  特性を報告している<sup>52)</sup>。図 1.27 に、Al および Au 電極を用いたバンド伝導を示す n 型ダイヤモンド半導体薄膜の  $I$ - $V$  特性を示す。Al と Au をそれぞれ電極としたときの  $I$ - $V$  特性は同程度であり、電流値、すなわち n 型ダイヤモンド半導体薄膜の接触抵抗には明確な金属の仕事関数依存性が観測されていない。また、同程度のリン濃度（ $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ）で、欠陥由来のホッピング伝導を示す n 型ダイヤモンド半導体薄膜の上に、仕事関数<sup>53)</sup>の異なる金属電極（Al: 4.3 eV、

Ni: 5.2 eV、Ti: 4.3 eV) をそれぞれ蒸着したときの  $I$ - $V$  特性も報告されている。図 1.28 に、Al、Ti、Ni を電極に用いたホッピング伝導を示す n 型ダイヤモンド半導体薄膜の  $I$ - $V$  特性を示す。バルク抵抗が大きいため、電流の絶対値は非常に小さいが、3 つの  $I$ - $V$  特性は電極によって異なる特性を示している。特に、Al と Ni 電極ではオーミック特性が得られているが、バンド伝導と同様に金属の仕事関数に対する明確な  $I$ - $V$  特性の変化は観測されていない。このとき得られた接触抵抗は、Al、Ti、Ni 電極でそれぞれ  $3.5 \times 10^3$ 、 $1.2 \times 10^4$ 、 $1.0 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$  と p 型の接触抵抗に比べても極めて大きい値であった。

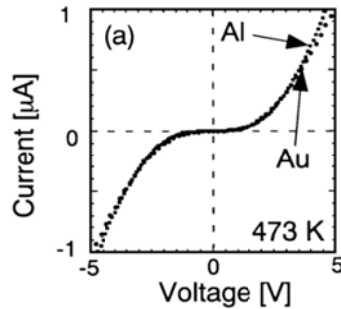


図 1.27 Al および Au を電極に用いたバンド伝導を示す n 型ダイヤモンド半導体薄膜の  $I$ - $V$  特性<sup>52)</sup>

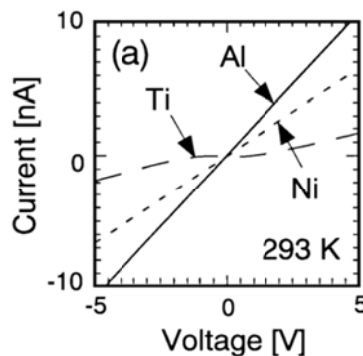


図 1.28 Al、Ti、Ni を電極に用いたホッピング伝導を示す n 型ダイヤモンド半導体薄膜の  $I$ - $V$  特性<sup>52)</sup>

リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体と金属との界面におけるショットキー障壁の高さと金属の仕事関数との関係を明確にするため、1.2.6 節でも紹介したように、鈴木らは n 型ダイヤモンド SBD を用いてショットキー障壁の高さを詳しく報告している。図 1.10 に示したように、金属/リンドープ n 型ダイヤモンド半導体界面には強いピンング効果があり、ショットキー障壁の高さが金属の仕事関数に関係なく 4.3 eV に固定されると報告しており、寺地らの結果と一致する。

このように、金属選択だけでは、理論的な金属/リンドープ n 型ダイヤモンド半導体界面の接触抵抗低減は困難である。しかしながら、ホッピング伝導を示す試料では、報告数もバンド伝導よりさらに少ないため、詳細な調査が必要である。

## ② 高濃度ドーピングによるオーミックコンタクト形成の試み<sup>54, 55)</sup>

一般的に、Si や SiC では、電極直下にのみイオン注入を施すことで、不純物を高濃度に添加した層が形成され、トンネル確率増加にともなう接触抵抗の低減が実現される。一方、前述したようにダイヤモンドではイオン注入による不純物の高濃度化が困難である。このため、リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体と金属との界面への高濃度ドーピングは、マイクロ波プラズマ CVD 法によって行われる。高濃度ドーピングは、電極直下にのみ行う場合<sup>53)</sup>と、n 型ダイヤモンド半導体層をすべて高濃度にする

場合<sup>54)</sup>の二通りが報告されている。

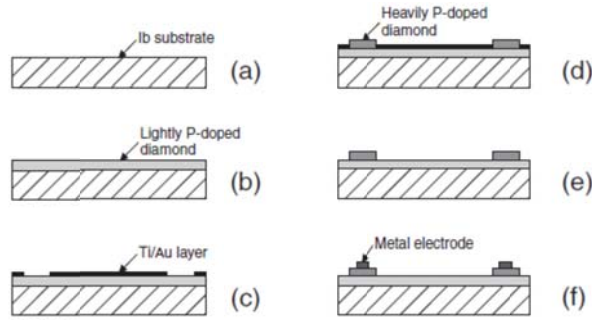


図 1.29 電極直下における n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体層の形成方法<sup>54)</sup>

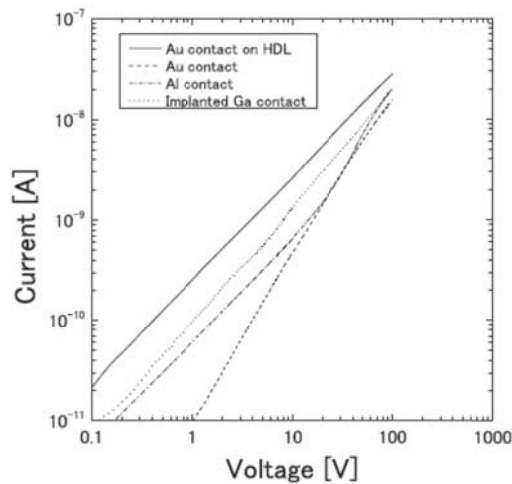


図 1.30 n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体層形成前後の I-V 特性<sup>54)</sup>

前者の電極直下のみ高濃度ドーピングを行う方法は、寺地らによって報告された<sup>54)</sup>。図 1.29 に、電極直下における高濃度のリンを添加した n 型 (n<sup>+</sup>型) ダイヤモンド半導体層の形成方法を示す。バンド伝導を示すリンドーピング n 型ダイヤモンド半導体薄膜 (リン濃度:  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) の上に、Ti/Au 層をマスクとして、マイクロ波プラズマ CVD 法によって n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体層が成長された。その後、Ti/Au 層を除去して、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体層の上に Au 電極が蒸着された。

図 1.30 に、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体層形成前後における I-V 特性の対数-対数プロットを示す。図 1.30 において、1 V から立ち上がっている破線で示されるのが n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体層形成前の I-V 特性で、実線で示されているのが n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体層形成後の I-V 特性である。ここで、対数-対数プロットにおいて、45 度の傾きは比例を意味している。実線で示された n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体層形成後の I-V 特性は、明らかに 45 度の傾きを持っており、オーミック特性を示していることが分かる。これは、Si や SiC における電極直下のイオン注入と同じように、トンネル確率増加にともなう接触抵抗の低減効果だと考えられる。実際に、破線で示した Au 電極の接触抵抗が  $2.8 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  であったのに対し、電極直下の高濃度ドーピングによって  $3.1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$  まで低減されている。

一方、後者である私の共同研究者らは、マイクロ波プラズマ CVD 法による n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体層を報告している<sup>55)</sup>。ホッピング伝導を示す n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜 (リン濃度:  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) の上に、Ti/Pt/Au 電極が蒸着され、Ar 雰囲気中で 420°C、30 分の熱処理が施された。図 1.31 に、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜の I-V 特性を示す。I-V 特性は逆 S 字特性を示しており、オーミック特性ではない

が、高電圧側の線形領域（10 V 以上の領域）から  $2 \times 10^3 \Omega\text{cm}^2$  と非常に低い接触抵抗が得られた。

しかしながら、この接触抵抗の値は正確ではなく、本論文の中で、より正確な方法で解析しており、0 V 付近の接触抵抗は  $20 \Omega\text{cm}^2$  程度と高く、高電圧領域（10 V 以上の領域）でも  $10^2 \Omega\text{cm}^2$  となっている<sup>56)</sup>。本研究で行った、より正確な接触抵抗の解析方法および n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜における接触抵抗の議論は、第5章で詳しく説明する。

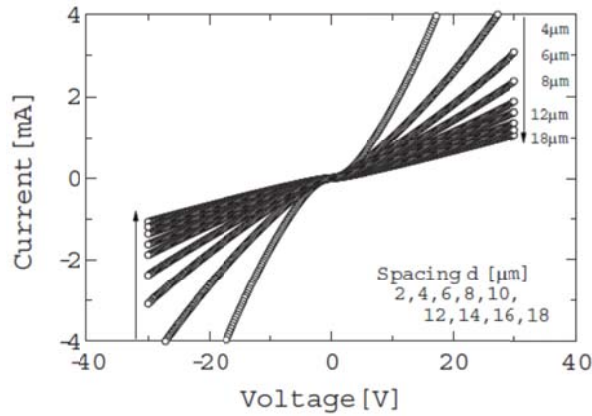


図 1.31 n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜の I-V 特性<sup>55)</sup>

### ③ その他の手法によるオーミックコンタクト形成の試み<sup>56)</sup>

欠陥制御によるトンネル確率制御として、バンド伝導を示すリンドーピング n 型ダイヤモンド半導体薄膜（リン濃度： $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）の表面近傍（深さ 30 nm 程度）に、Ga イオンを注入し、sp<sup>2</sup>（グラファイト）化させることで電極形成部に意図的に結晶欠陥を導入する方法が、寺地らによって報告されている。図 1.32 に、Ga イオン注入前後における n 型ダイヤモンド半導体薄膜の I-V 特性を示す。対数-対数プロットにおいて 45°の傾きはオーミック特性を意味する。図 1.32 において、白丸で示される Ga イオン注入後の I-V 特性は明らかに対数-対数プロットにおいて 45°の傾きを持っている。これより、オーミック特性が実現していることが分かる。従来の Al 電極や Ti 電極を用いたときの接触抵抗がそれぞれ  $1.5 \times 10^8 \Omega\text{cm}^2$  および  $2.2 \times 10^8 \Omega\text{cm}^2$  であったのに対し、この方法では、 $4.8 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$  の接触抵抗が得られている。Ga イオン注入を用いると、バンド伝導を示す低濃度リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体薄膜でさえオーミック特性を実現でき、二桁近い接触抵抗低減が得られている。この接触抵抗低減は、電子が空乏層中に存在する欠陥準位間をホッピングするためではないかと考えられている。

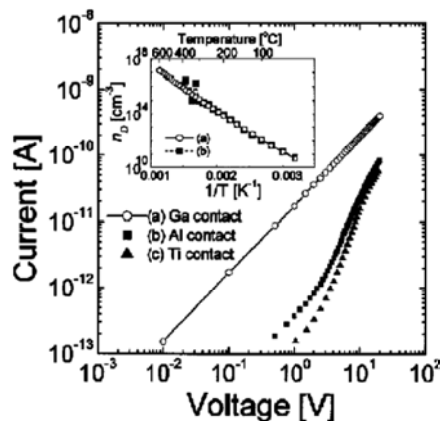


図 1.32 Ga イオン注入前後における n 型ダイヤモンド半導体薄膜の I-V 特性<sup>56)</sup>

## 第1章 序論

本論文では、この知見が金属/n型ダイヤモンド半導体界面における電子輸送機構を解明する鍵になると考えており、本研究で行った深い不純物・欠陥準位を想定したトンネル電流密度の計算を第4章で、窒素イオン注入による接触抵抗低減を第5章で詳しく説明する。

いずれの方法でも、十分に低い接触抵抗を持つオーミック特性は実現していない。 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超える高濃度リンドーピングでさえも十分に低い接触抵抗が得られなかった根本的な要因としては、容易にトンネルできないほど高いショットキー障壁にあると考えられる。しかしながら、高濃度ドーピング下における、ショットキー障壁の高さは報告されておらず、低濃度リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体と同じ  $4.3 \text{ eV}$  の高さのショットキー障壁があるかどうかは分かっていない。

### 1.4 研究の目的と意義

ダイヤモンド半導体は、高い絶縁破壊電界や高い熱伝導率などの優れた物性を有するだけではなく、NEA や NV センターからの単一光子発光、室温での高密度自由励起子、室温でのホッピング伝導などユニークな性質も有している。本章で紹介したように、既に、これらの優れた物性、ユニークな性質を生かしたダイヤモンド半導体デバイスがいくつも報告されている。

これらのダイヤモンド半導体デバイスの特性を最大限発揮するためには、ダイヤモンド半導体デバイス応用における最重要課題の一つである低抵抗を示す n 型オーミックコンタクトを実現することはもちろんのこと、ダイヤモンド半導体デバイス物理を理解することも必要である。

本研究では、ダイヤモンド半導体デバイス応用に直結する基盤技術である、低抵抗を示す n 型オーミックコンタクトの実現、ダイヤモンド半導体デバイス物理の理解を目指し、金属/リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体界面における接触抵抗の低減および n 型ダイヤモンドにおける電子輸送機構の理解を目的とする。具体的には、(1) グラファイト電極あるいは電極直下への窒素イオン注入による金属/リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体界面における接触抵抗の低減、(2) 導電率の測定およびホール効果測定によるリンドーピング n 型ダイヤモンド半導体薄膜の電気的特性評価と電子輸送機構の解明、(3) 熱電子電界放出および電界放出による電流密度の数値計算、電極間電流を固定した伝送長法および電極直下への窒素イオン注入による金属/リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体界面の電気的特性評価と電子輸送機構の解明、について取り組む。

リン濃度が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えるリンドーピングに成功しているのは、世界的に見ても私の共同研究者らだけであり、世界に先駆けて n 型オーミックコンタクト技術、物理を確立することは、ダイヤモンド半導体デバイス応用に大きな影響を与え、その意義は非常に大きいものであると言える。また、ダイヤモンド半導体は IV 族単元素からなるワイドバンドギャップ半導体であり、今までとは違う物理（室温での高密度自由励起子など）も報告されていることから、その電子物性を解明することは学術的にも大きな意義がある。

### 1.5 本論文の構成

本論文は、全7章から構成されている。本論文の構成と各章の内容は以下の通りである。

第1章「序論」では、研究背景および本論文の目的とその意義について述べる。

第2章「実験方法および解析方法」では、本論文で用いられたダイヤモンド半導体薄膜のマイクロ波プラズマ CVD 法による合成方法、ダイヤモンド半導体薄膜に施した窒素イオン注入方法およびグラファイト電極の形成方法について述べる。また、試料の評価方法として、ラマン分光法、van der Pauw 法、ホール効果測定、伝送長法について述べる。そして、金属電極/リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体界面における電流密度の数値計算方法について述べる。

第3章「リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体における電子の輸送機構」では、リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体における電子の輸送機構の理解を目的に、リン濃度の異なる複数のリンドーピング n 型ダイヤ

## 第1章 序論

モンド半導体薄膜を作製し、それらの導電率の測定およびホール効果測定を行った。導電率の測定結果およびホール効果測定結果から解析、議論した、リンドープ n 型ダイヤモンド半導体における電子の輸送機構について述べる。

第4章「金属電極/リンドープ n 型ダイヤモンド半導体界面における電子の輸送機構」では、電極とリンドープ n 型ダイヤモンド半導体との界面における電子の輸送機構の理解を目的に、金属/n 型ダイヤモンド半導体/金属構造を作製し、その電流-電圧特性を測定した。電流-電圧特性の測定結果、およびショットキー障壁の高さや幅、ホッピング準位、深い不純物・欠陥準位の影響を考慮した金属/n 型ダイヤモンド半導体界面の電流密度（接触抵抗）の数値計算から解析、議論した電極とリンドープ n 型ダイヤモンド半導体との界面における電子の輸送機構について述べる。

第5章「電極/リンドープ n 型ダイヤモンド半導体界面における接触抵抗の低減」では、第4章の数値計算から予想された電極とリンドープ n 型ダイヤモンド半導体との界面における電子の輸送機構を深く理解することと、金属/n 型ダイヤモンド半導体界面の接触抵抗を低減することを目的に、オーミック特性が得られていない場合の伝送長法の再定義、およびグラファイト電極形成や電極直下の窒素イオン注入を行うことで界面を制御し、伝送長法による接触抵抗の測定を行った。接触抵抗の結果から解析、議論した電極とリンドープ n 型ダイヤモンド半導体との界面における電子の輸送機構、グラファイト電極および電極直下の窒素イオン注入の影響について述べる。

第6章「低接触抵抗を示すグラファイト電極を用いたダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの作製と評価」では、第5章で実現した低い接触抵抗がダイヤモンド半導体デバイスレベルでどのくらいの効果があるのかを実証するために、グラファイト電極を用いた p-i-n<sup>+</sup>ダイオードを作製し、電流-電圧特性を測定した。電流-電圧特性の測定結果から解析、議論した従来の p-i-n<sup>+</sup>ダイオードとの特性を比較について述べる。

第7章「結論および今後の展望」では、本論文で得られた結果をまとめ、残された課題や今後の展望を述べ、本論文を総括する。



参考文献

- 1) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構、第1回「グリーンネットワーク・システム技術研究開発プロジェクト」(中間評価)分科会、プロジェクトの概要説明資料(公開)、平成22年7月23日、<http://www.nedo.go.jp/content/100095872.pdf>。
- 2) 経済産業省 資源エネルギー庁、再エネ設備認定状況、平成24年7月31日、<http://www.enecho.meti.go.jp/saiene/kaitori/dl/setsubi/201207setsubi.pdf>。
- 3) 経済産業省 資源エネルギー庁、再エネ設備認定状況、平成25年7月末日、<http://www.enecho.meti.go.jp/saiene/kaitori/dl/setsubi/201307setsubi.pdf>。
- 4) 電気事業連合会、「ドイツで原発停止以降に瞬時電圧低下件数が急増」、[http://www.fepc.or.jp/library/kaigai/kaigai\\_topics/1217418\\_4115.html](http://www.fepc.or.jp/library/kaigai/kaigai_topics/1217418_4115.html) を参照。
- 5) 大木道則、大沢利昭、田中元治、千原秀昭、化学辞典、p.6, 122, 148, 453, 696, 721, 893, 1191, 1277, 1375, 1516, 1868, 2215、(東京化学同人、1989年)。
- 6) <http://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen>。
- 7) <http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorus>。
- 8) <http://en.wikipedia.org/wiki/Gallium>。
- 9) <http://en.wikipedia.org/wiki/Indium>。
- 10) <http://en.wikipedia.org/wiki/Antimony>。
- 11) 藤森直治、鹿田真一 監修、角谷均 著、ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線、p.3 (シーエムシー出版、2008年)。
- 12) 藤森直治、鹿田真一 監修、茶谷原昭義 著、ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線、p.15 (シーエムシー出版、2008年)。
- 13) 神山雅英、薄膜ハンドブック、p.225、(オーム社、1983年)。
- 14) S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, and T. Inuzuka, *Applied Physics Letters* **71**, 1065 (1997)。
- 15) H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 222111。
- 16) 荒井和雄、吉田貞史 共著、SiC 素子の基礎と応用、p.14 (オーム社、2003年)。
- 17) S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe, H. Okushi, and K. Kajimura, *Diamond and Relat. Materials* **9**, 956 (2000)。
- 18) H. Umezawa, K. Ikeda, N. Tatsumi, K. Ramanujam, and S. Shikata, *Diamond and Relat. Materials* **18**, 1196 (2009)。
- 19) 藤森直治、鹿田真一 監修、酒井忠司 著、ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線、p.290 (シーエムシー出版、2008年)。
- 20) W. Gordy, and W. J. Orville Thomas, *The Journal of Chemical Physics* **24**, 439 (1956)。
- 21) 水落憲和、NEW DIAMOND 103号, Vol.27, No.4, p.3 (オーム社、2011年)。
- 22) 大阪大学、水落研究室、[http://www.suzukiylab.mp.es.osaka-u.ac.jp/web\\_mizuochi/Res.html](http://www.suzukiylab.mp.es.osaka-u.ac.jp/web_mizuochi/Res.html)。
- 23) 物理学大辞典編集委員会、物理学大辞典、p.1426、(丸善株式会社、1989年)。
- 24) 山崎聡、パワーエレクトロニクスハンドブック、p.306 (オーム社、2010年)。
- 25) H. Okazaki, T. Yokoya, J. Nakamura, N. Yamada, T. Nakamura, T. Muro, Y. Tamenori, T. Mtsushita, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and T. Oguchi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**, 2978 (2008)。
- 26) T. H. Borst and O. Weis: *Phys. Status Solidi (a)* **154** (1996) 423。
- 27) T. Inushima, T. Matsushita, S. Ohya, and H. Shiomi: *Diamond Relat. Mater.* **9** (2000) 1066。
- 28) E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, and S. M. Stishov: *Nature* **428** (2004) 542。

## 第1章 序論

- 29) 藤森直治、鹿田真一 監修、梅沢仁 著、ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線、p.251 (シーエムシー出版、2008年)。
- 30) N. Tatsumi, K. Ikeda, H. Umezawa, and S. Shikata, SEI TECHNICAL REVIEW, No. 68, 54 (2009).
- 31) P.-N. Volpe, P. Muret, J. Pernot, F. Omnes, T. Teraji, Y. Koide, F. Jomard, D. Planson, P. Brosselard, N. Dheilly, B. Vergne, and S. Scharnholtz, Applied Physics Letters **97**, 223501 (2010).
- 32) M. Suzuki, S. Koizumi, M. Katagiri, T. Ono, N. Sakuma, H. Yoshida, T. Sakai and S. Uchikoga: Phys. Status Solidi A **203**, 3128 (2006).
- 33) K. Oyama, S.-G. Ri, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Okushi, and S. Yamasaki, Appl. Phys. Lett. **94**, 152109 (2009).
- 34) K. Oyama, S.-G. Ri, H. Kato, D. Takeuchi, T. Makino, M. Ogura, N. Tokuda, H. Okushi, and S. Yamasaki, Phys. Status Solidi A **208**, No. 4, 937 (2011).
- 35) S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, and H. Kanda, Science **292**, 1899 (2001).
- 36) T. Makino, N. Tokuda, H. Kato, S. Kanno, S. Yamasaki, and H. Okushi, phys. stat. sol. A **205**, No.9, 2200 (2008).
- 37) T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, Applied physics letters **99**, 061110 (2011).
- 38) JST、プレス発表、<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20121209-2/> (2012年)
- 39) D. Takeuchi, S. Koizumi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Ohashi, H. Okushi, and S. Yamasaki, Phys. Status Solidi A **210**, No. 10, 1961 (2013).
- 40) H. Kato, K. Oyama, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, and S. Yamasaki, Diamond and Related Materials **27-28**, 19 (2012).
- 41) 藤森直治、鹿田真一、ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線、p.259 (シーエムシー出版、2008)。
- 42) 産総研プレスリリース、2011年9月  
[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2011/pr20110902\\_2/pr20110902\\_2.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20110902_2/pr20110902_2.html).
- 43) E. Kohn, M. Adamschik, P. Schmid, A. Denisenko, A. Aleksov, and W. Ebert, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, R77 (2001).
- 44) T. Matsumoto, S. Nishizawa, and S. Yamasaki, Materials Science Forum, Trans Tech Publications, Vols. 645-648, 247 (2010).
- 45) 藤森直治、鹿田真一、ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線、p.162 (シーエムシー出版、2008)。
- 46) 松本翼、加藤宙光、小倉政彦、竹内大輔、牧野俊晴、大串秀世、山崎聡、信学技報 IEICE Technical Report SDM2012-62 (2012).
- 47) J. Shirafuji and T. Sugino, Diamond and Related Materials **5**, 706 (1996).
- 48) H. Kawarada, Surface Science Reports **26**, 205 (1996).
- 49) Y. Chen, M. Ogura, and H. Okushi, J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 2084 (2004).
- 50) D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, and H. Okushi, phys. stat. sol. A **186**, No. 2, 269 (2001).
- 51) Y. Chen, M. Ogura, S. Yamasaki, and H. Okushi, Semicond. Sci. Technol. **20**, 860 (2005).
- 52) T. Teraji, S. Koizumi, S. Mita, A. Sawabe, and H. Kanda, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, p.L 1096 (1999).
- 53) H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).
- 54) T. Teraji, M. Katagiri, S. Koizumi, T. Ito, and H. Kanda, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42, p.L882 (2003).
- 55) H. Kato, H. Umezawa, N. Tokuda, D. Takeuchi, H. Okushi, and S. Yamasaki, Appl. Phys. Lett. **93** 202103 (2008).
- 56) T. Matsumoto, H. Kato, N. Tokuda, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, H. Okushi, S. Yamasaki: Phys. Status Solidi RRL, DOI: 10.1002/pssr.201308252.
- 57) T. Teraji, S. Koizumi, and H. Kanda, Appl. Phys. Lett. **76**, 1303 (2000).

## 第2章 実験方法および解析方法

### 2.1 はじめに

本論文で用いた、リン (P) を添加した n 型ダイヤモンド半導体薄膜および不純物の添加を極力抑えた i 型ダイヤモンド半導体薄膜は、マイクロ波プラズマ化学気相成長 (CVD: chemical vapor deposition) 法によって作製した。マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド半導体薄膜の作製は、私の共同研究者らが確立した合成条件を基に行った。マイクロ波プラズマ CVD 法は、安定性や再現性に優れ、無極放電であるため金属不純物の混入要素が少なく、高品質なダイヤモンド半導体薄膜の作製に適している。

半導体中に含まれる不純物は、ppm (parts per million、百万分の一) 程度でも、半導体の電氣的、光学的特性に大きな影響を与える。本論文では、n 型ダイヤモンド半導体薄膜中のリン濃度を二次イオン質量分析 (SIMS: secondary ion mass spectrometry) によって、n 型ダイヤモンド半導体薄膜の電氣的特性を van der Pauw 法による導電率の測定およびホール効果測定により評価した。また、高濃度のリンを添加した n 型 (n<sup>+</sup>型) ダイヤモンド半導体と電極との界面における電子輸送機構について、窒素 (N) イオン注入による深い不純物・欠陥準位 (トンネル経路) の形成、およびトンネル電流密度の数値計算によって議論した。そして、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面における接触抵抗の低減を目的として、窒素イオン注入によるトンネル経路の形成や、グラファイト電極によるショットキー障壁の高さの制御を行った。グラファイトの有無は、ラマン分光法および透過電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscope) によって確認した。さらに、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面や、窒素イオン注入、グラファイト電極の影響を明確にするため、オーミック特性を示さない電極/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極構造に、電極間電流を一定にする条件を導入することで伝送長 (TLM: transfer length method) 法を適用させ、界面特性を評価した。

本章では、リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体薄膜、電極/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極構造、およびダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの作製方法、ならびに窒素イオン注入、グラファイト電極形成の方法について述べる。また、ラマン分光法、van der Pauw 法による導電率の測定、ホール効果測定、TLM 法、トンネル電流密度の数値計算方法の詳細について述べる。

### 2.2 試料の作製方法

#### 2.2.1 マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド半導体薄膜の作製

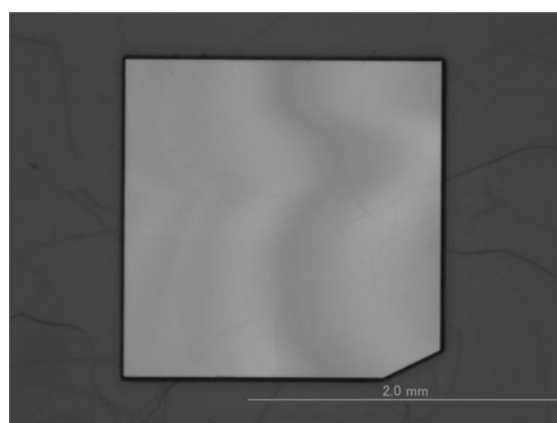


図 2.1 高温高压合成単結晶ダイヤモンド基板の光学顕微鏡像

本論文では、マイクロ波プラズマ CVD 法によって、図 2.1 に示す株式会社 住友電工ハードメタルの

## 第2章 実験方法および解析方法

高温高圧合成単結晶ダイヤモンドIb(111)基板の上に、リンを添加したn型ダイヤモンド半導体薄膜を成長させた。また、第7章では、グラファイト電極/n型ダイヤモンド半導体界面における接触抵抗低減の効果を、ダイヤモンド半導体デバイス上で確認するため、ホウ素(B)を添加した高温高圧合成単結晶ダイヤモンドIb(111)基板の上に、マイクロ波プラズマCVD法によってi型ダイヤモンド半導体層(i層)およびn型ダイヤモンド半導体薄膜を成長させた。基板には、 $2 \times 2 \times 0.3 \sim 0.5 \text{ mm}^3$ の大きさのものを用いた。ここでは、n型ダイヤモンド半導体薄膜およびi層の合成について述べる。

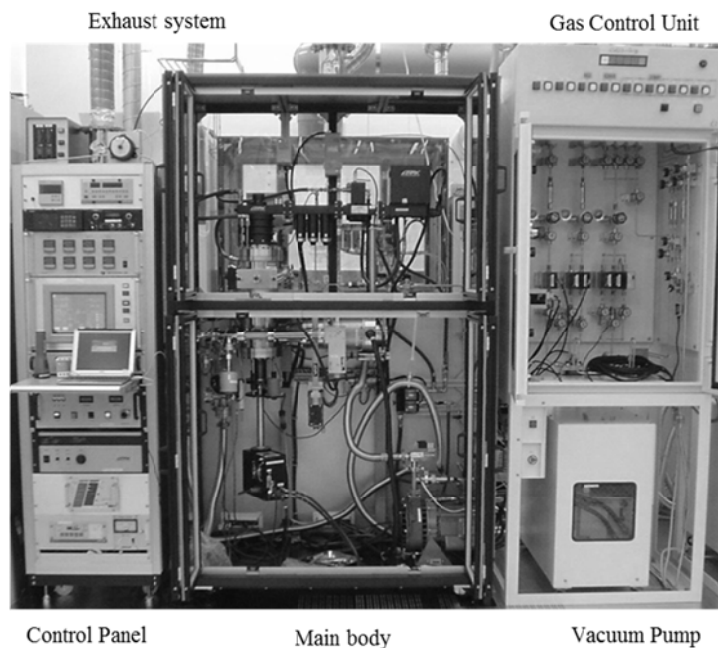


図 2.2 マイクロ波プラズマ CVD 装置の外観

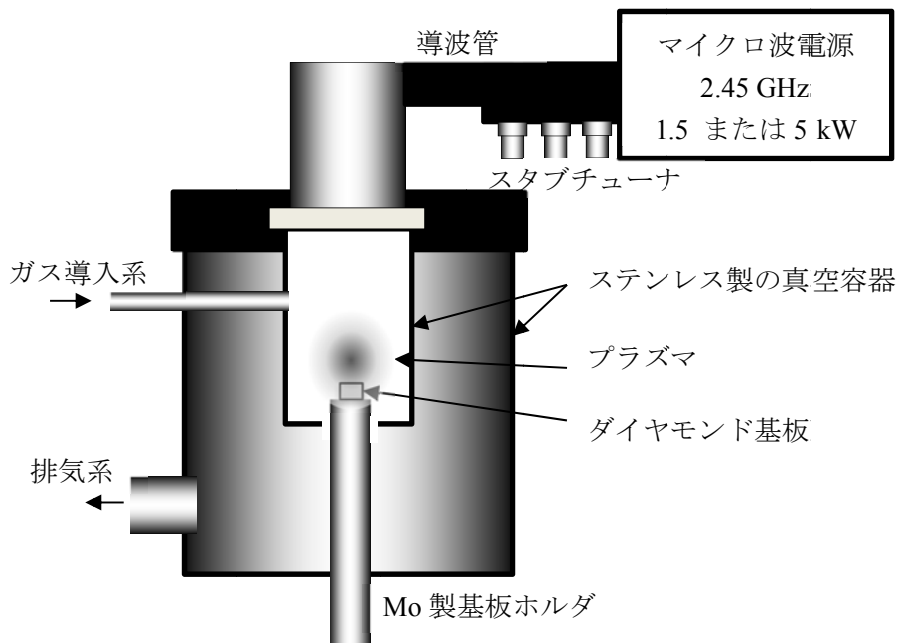


図 2.3 マイクロ波プラズマ CVD 装置の概要

図 2.2 に、ダイヤモンド半導体薄膜の成長に用いたマイクロ波プラズマ CVD 装置の外観を示す。また、図 2.3 に、マイクロ波プラズマ CVD 装置の概要を示す。本論文で用いた CVD 装置は、図 2.3 に示すように、主にステンレス製の真空容器、発信周波数 2.45 GHz (波長換算 12 cm) のマイクロ波電源 (最大出力: n 型ダイヤモンド半導体薄膜では 1.5 kW、i 層では 5 kW)、導波管、マスフローコントローラを経由するガス導入系、真空容器内の圧力を調整する排気系から構成されている。真空容器の排気はドライポンプとターボ分子ポンプを用いて行われ、 $2 \times 10^{-8}$  Torr 程度までの高真空排気が可能である。真空容器の内部は、プラズマが容器内壁に触れない構造であり、プラズマエッチングによる内壁からの不純物の混入を最小限に抑えることができる。

反応ガスには水素 ( $H_2$ : Hydrogen) とメタン ( $CH_4$ : Methane) を、n 型ダイヤモンド半導体薄膜の不純物添加用ガスには水素希釈のフォスフィン ( $PH_3$ : Phosphine) を、i 層の不純物取り込み抑制ガスには酸素 ( $O_2$ : Oxygen) を用いた。用いたガスの純度は、 $H_2$  が 9N (99.999999 %)、 $CH_4$  が 6.5N (99.99995 %)、 $PH_3$  が 6N (99.9999 %)、 $O_2$  が 6N で、マスフローコントローラによって、各ガス流量を正確に制御した。

本論文では、平坦で、かつ欠陥の少ない膜を形成するため、いくつかの前処理を行っているで紹介する。

まず初めに、基板は株式会社 シンテックで  $R_q$  が 0.05 nm 程度まで研磨された。ここで、 $R_q$  は平均線から測定曲線 (実際の表面) までの偏差の二乗を平均した値の平方根と定義される。ダイヤモンド(111)面におけるシングルステップの 0.206 nm よりも 1 桁小さいことから、ほぼ原子レベルでフラットになっていることが分かる。

研磨後、基板表面の有機物および金属による汚染を除去するため、硫酸処理、硫酸過水処理 ( $H_2O:H_2O_2:H_2SO_4 = 1:1:3$ )、フッ酸処理および SC1 処理 ( $NH_3:H_2O_2:H_2O = 1:1:5$ ) を行った。

洗浄後、表面の付着物の有無や研磨傷の状態を光学顕微鏡で確認してから CVD 装置で合成した。合成中、図 2.3 のように、基板はモリブデン (Mo) 製のホルダ上に置かれるが、この Mo ホルダの清浄度を一定に保つため、定期的に  $H_2$  プラズマクリーニングを行った。 $H_2$  プラズマクリーニングは、真空容器に  $H_2$  のみを導入し、プラズマを発生させることで行う。

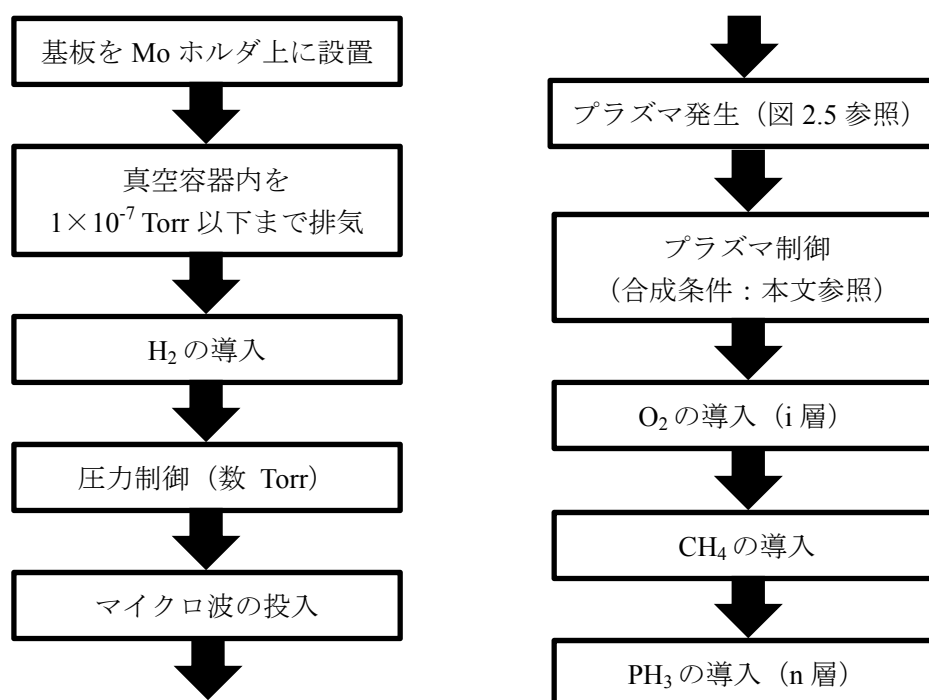


図 2.4 マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド半導体薄膜の作製手順

## 第2章 実験方法および解析方法

図 2.4 に、マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド半導体薄膜の作製手順を示す。ダイヤモンド基板を Mo ホルダ上に設置した後、残留気体（主に窒素）による不純物添加を防ぐため、 $1 \times 10^{-7}$  Torr 以下まで真空排気を行う。次に、 $H_2$  を導入し、圧力を制御（10 Torr 程度）したのち、マイクロ波を投入してプラズマを発生させる。図 2.5 に、ダイヤモンド半導体薄膜合成中のプラズマの様子を示す。そして、パワーと圧力を合成条件に整え、i 層の場合は  $O_2$  を導入してから  $CH_4$  を導入し、n 型ダイヤモンド半導体薄膜の場合は  $CH_4$  と同時に  $PH_3$  を導入する。

合成条件は、n 型ダイヤモンド半導体薄膜の場合、マイクロ波パワー: 750 W、圧力: 75 Torr、全流量 ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $PH_3$ ) : 400 sccm、 $CH_4/H_2$ : 0.05 %、P/C: 1000~500000 ppm とし、i 層の場合、マイクロ波パワー: 3500 W、圧力: 120 Torr、全流量 ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ ) : 1000 sccm、 $CH_4/H_2$ : 1 %、O/C: 20 %とした。リン濃度の制御は、P/C 比を変えることで行った。合成時のステージ温度は、n 型ダイヤモンド半導体薄膜の場合、ヒーターにより  $800^\circ C$  になるよう制御し、i 層の場合、水冷により  $650^\circ C$  になるよう制御した。



図 2.5 ダイヤモンド半導体薄膜合成中のプラズマの様子

ダイヤモンド半導体薄膜の合成終了時は、まず、 $CH_4$ 、 $PH_3$  および  $O_2$  の供給を止めてから、マイクロ波出力および圧力を下げる。その後、マイクロ波の投入を止めて、プラズマを消滅させてから、 $H_2$  のみ流すことで試料を冷却する。図 2.6 に、マイクロ波プラズマ CVD 法によって合成したダイヤモンド半導体薄膜の光学顕微鏡像を示す。図 2.6 では、 $1 \mu m$  程度の n 型ダイヤモンド半導体薄膜を成長させているが、光学顕微鏡像から分かる表面形態や透明度は変わっていない。

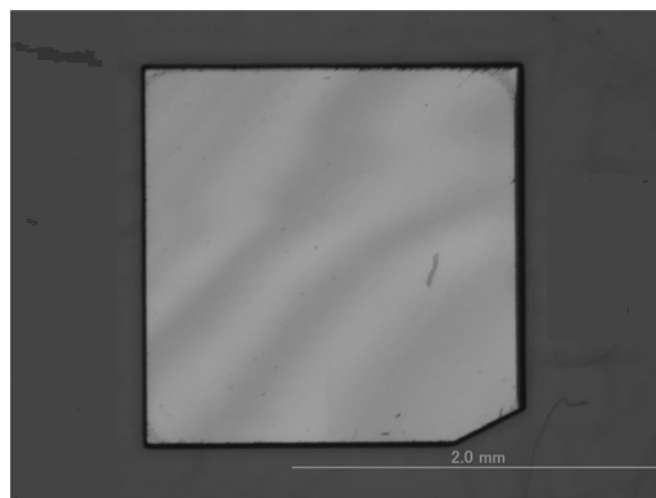


図 2.6 合成後のダイヤモンド基板の光学顕微鏡像

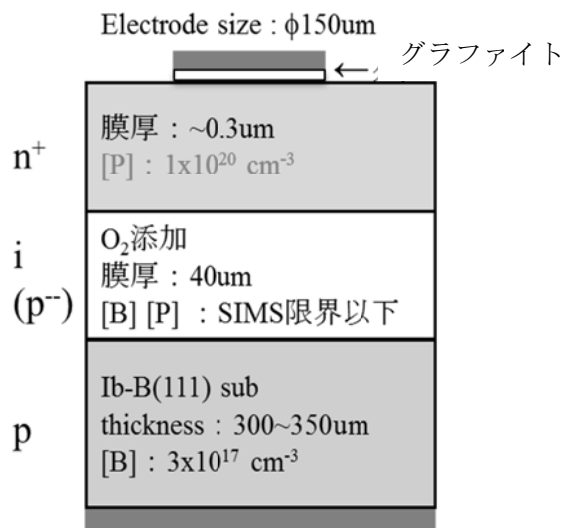


図 2.7 ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの構造

次に、ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの作製方法を簡単に説明する。図 2.7 に、ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの構造を示す。本論文では、ホウ素が  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  添加された p 型の Ib ダイヤモンド(111)単結晶基板の上に、マイクロ波プラズマ CVD 法により、混入する不純物が SIMS 検出限界 ( $[B], [P] < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) 以下の i 層を 40  $\mu\text{m}$  成長させ、続いてリンを  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  添加した n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜を 300 nm 成長させた。表 2.1 に、各ダイヤモンド半導体層の合成条件を示す。ここで、i 層の不純物混入を防ぐために、酸素を 1 sccm 添加した。

表 2.1 各ダイヤモンド半導体層の合成条件

	i 層	n <sup>+</sup> 層
合成温度	650	800
マイクロ波	3500	750
圧力	150	75
CH <sub>4</sub>	10	0.2
H <sub>2</sub>	990	398
O <sub>2</sub>	1	-
PH <sub>3</sub>	-	2
P/C	-	500000
合成時間	42	1

### 2.2.2 窒素イオン注入

本論文の中で、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜/電極界面における電子輸送機構を解明するため、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜/電極界面近傍にのみ深い不純物・欠陥準位を形成するべく、窒素イオン注入を行った。イオン注入は、一般財団法人 材料科学技術振興財団 (MST) に外注した。

表 2.2 に、イオン注入の条件を示す。イオン種は N<sub>2</sub><sup>+</sup>で、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜表面近傍にのみ窒素を添加するため、加速エネルギーを最も低い 10 keV と設定した。また、ドーズ量を  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、ビーム電流を 1.97  $\mu\text{A}$ 、注入時間は 708 s とした。イオンの注入角を(111)面に対して垂直 (0°) とした。一般的には、チャネリングを考慮して、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜表面近傍にのみ窒素が添加される

よう斜めから注入する方法などが検討される。しかしながら、本論文では、イオン注入する試料のサイズが2 mm角と小さく、直接イオン注入装置に固定することができないため、電極蒸着用のホルダに試料を固定したものをイオン注入装置に設置した。このため、試料のオフ角、ホルダ内での試料の傾き、ホルダの取り付け具合によって、10~15°程度はイオン注入角に誤差が生じると考えており、本論文ではチャネリングを考慮せず、試料台に対して垂直方向からイオンを注入した。イオンの注入角に関しては、今後の課題として残された。そして、空孔の発生を極力抑えるために、注入温度を500°Cとした。

表 2.2 イオン注入の条件

イオン種	$N_2^+$
加速エネルギー	10 keV
ドーズ量	$5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
ビーム電流	1.97 mA
流入時間	708 s
ビーム方向	垂直
基板温度	500°C
注入後熱処理	なし

ここで、 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体薄膜最表面に、窒素濃度の最大値を実現するため、 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体薄膜表面に作製した $SiO_2$ マスクを介してイオン注入を行った。図 2.8 に、窒素イオン注入した試料の断面を示す。 $SiO_2$ 薄膜は、CVD 法によって形成され、膜厚を18 nmに制御した。

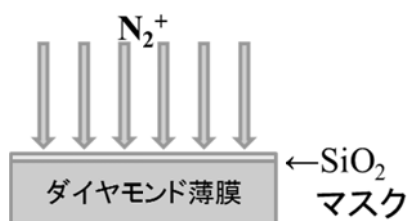


図 2.8 窒素イオン注入した試料の断面図

### 2.2.3 グラファイト電極の形成<sup>2)</sup>

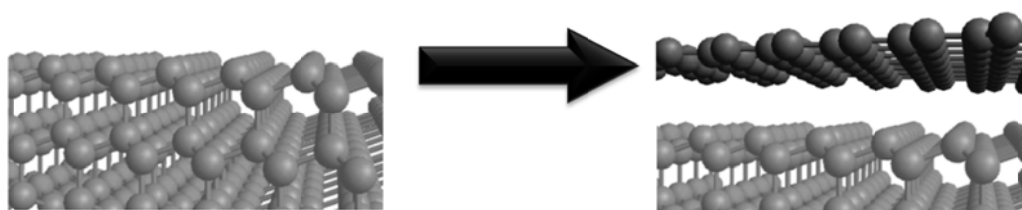


図 2.9 原子的にフラットなダイヤモンド(111)表面のグラフェン化のイメージ<sup>2)</sup>

本論文の中で、 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体薄膜/電極界面におけるショットキー障壁の高さを制御するため、従来の金属電極の代わりに同じカーボン原子からなるグラファイト電極を用いた。

グラファイト電極の形成には、私の共同研究者らが報告したダイヤモンド上にグラフェンを形成する方法を応用した。この方法では、横方向成長のラテラル成長によって実現した原子的にフラットな表面を有するダイヤモンド(111)を真空中で熱処理することによって、最表面のダイヤモンドがグラフェン化



する現象<sup>2)</sup>を利用したものである。図 2.9 に、原子的にフラットなダイヤモンド(111)表面のグラフェン化のイメージを示す。この方法は、グラフェンを形成する方法の一つとして確立しており、図 2.9 のように、一層ずつグラフェン化させることが可能である。熱処理の条件は、1100°C 以上の高温を、 $10^{-5}$  Torr 程度の真空中で、10 分間保持するだけである。

図 2.10 に、私の共同研究者らが、ダイヤモンド上に 1100°C で 10 分の真空熱処理で作製したグラフェンの TEM 像を示す。最下層の丸い粒が密に並んでいるところは、ダイヤモンド基板で、粒は炭素原子である。その上の縞模様になっているところがグラフェンである。白いドットが炭素原子で、黒いところがグラフェンの層間である。図 2.10 では、4 層程度のグラフェンが一様に形成されている様子が分かる。

本論文では、 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体薄膜表面を 1000、1100、1300、1450°C、時間はそれぞれ 10 分で真空熱処理 ( $< 10^{-5}$  Torr) を行った。本論文で用いた  $n^+$ 型ダイヤモンド半導体薄膜は、原子的にフラットな(111)表面を有しておらず、真空熱処理によって、グラフェンではなく、部分的にグラファイト化した構造が得られると期待される。原子的にフラットな(111)表面において、1300°C、10 分の熱処理で 10 層 (厚さ 4 nm) 程度のグラフェン層の形成が期待される。本論文では、同等かこれ以上のグラファイト層の形成が期待される。真空熱処理によるグラファイト化の利点としては、グラファイト電極がダイヤモンド半導体薄膜から直接形成されるため、界面への不純物混入を極限まで抑制でき、また、熱処理だけで形成できるため、プロセスが容易であることが挙げられる。

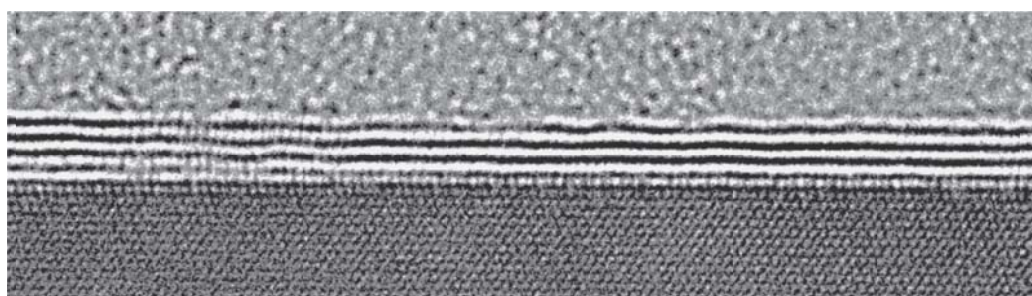


図 2.10 ダイヤモンド上に 1100°C で 10 分の真空熱処理で作製したグラフェンの TEM 像<sup>2)</sup>

## 2.2.4 電極形成

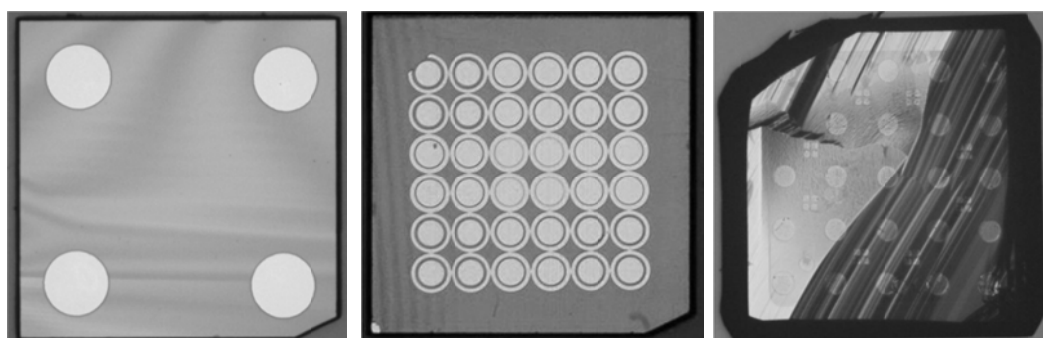


図 2.11 本研究で用いた電極パターン

図 2.11 に、本論文の中で用いた電極パターンを示す。左に示すのが、van der Pauw 法による導電率の測定、およびホール効果測定に用いる四端子の電極パターンで、中央に示すのが界面特性の解析に用いる円形 TLM の電極パターン、右に示すのがダイヤモンド p-i- $n^+$ ダイオードの電極パターンである。四端子の電極パターン形成にはメタルスルーマスクを、TLM の電極パターン形成には電子線リソグラフィを

## 第2章 実験方法および解析方法

ダイオードの電極パターンにはフォトリソグラフィを用いた。ここでは、電極蒸着前の洗浄工程、電子線 (EB: electron beam) リソグラフィの方法および電極蒸着方法を述べる。フォトリソグラフィは、光源およびレジストが異なるだけで、工程は EB リソグラフィと同様であるので省略した。

CVD 合成後、電極蒸着前 (グラファイト電極を形成するときは形成前) に、ダイヤモンド半導体試料を、硫酸過水処理、フッ硝酸処理 ( $\text{HNO}_3:\text{HF} = 1:1$ )、熱王水処理 ( $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$ )、塩酸過水処理 ( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ )、熱混酸処理 ( $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3$ )、硫酸過水処理および超純水リンスの順番で洗浄した。

次に、EB リソグラフィ工程を紹介する。表 2.3 に、EB リソグラフィ工程を示す。まず、リソグラフィ工程の簡単化と各薬品のスピコートによる均一塗布のために、n 型ダイヤモンド半導体試料を Si 基板に貼りつけた。貼り付けには、レジストと同じ ZEP520A を用いた。レジストは水との相性が悪く、酸素原子で終端したダイヤモンド半導体試料は親水性を示すため、空気中の水分を吸着し、レジストとダイヤモンド半導体試料との密着性を悪化させてしまう。そこで、ダイヤモンド半導体試料表面を疎水性にするため、HMDS をコーティングした上で、レジストである ZEP520A を塗布した。このとき、ZEP520A だけではレジスト膜厚が薄いため、リフトオフを容易にするため、底上げ用レジストに PMGI-SF9 を用いた。そして、最表面には帯電を防止するためにエスペーサーを塗布した。

EB 露光には、株式会社 クレステックの電子線描画装置 CABL-9000 を用いた。EB 露光により、ポジレジストである ZEP520A を電極蒸着部分だけ感光する。現像では、まず初めに、流水によってエスペーサーを除去し、ZED-N50 によって ZEP-520A の露光部分のみ除去する。次に、現像した ZEP-520A をマスクに、AZ-300MIF によって PMGI-SF9 を除去する。現像後、電極金属が蒸着され、リフトオフ工程により、ZEP520A レジストおよび底上げの PMGI-SF9 が除去される。

表 2.3 EB リソグラフィの工程 (現像まで)

工程	薬品	条件	目的
Si 基板への貼付	ZEP520A	室温で 5 分放置 80°C で 5 min 150°C で 2 min	レジスト均一塗布 水分蒸発
前処理	HMDS	500 rpm で 5 s 4000 rpm で 60 s	表面を親水性→疎水性
塗布 1	PMGI-SF9	500 rpm で 5 s 4000 rpm で 60 s 150°C で 10 min	リフトオフ用の底上げ
塗布 2	ZEP520A	500 rpm で 5 s 6000 rpm で 60 s 150°C で 3 min	電子線用のレジスト
塗布 3	エスペーサー	500 rpm で 5 s 4000 rpm で 60 s 80°C で 1 min	帯電防止
EB 露光			
流水	純水	流水 30 s 後 N <sub>2</sub> ブロー	エスペーサー除去
現像	ZED-N50	室温で 210 s 後ブロー	ZEP520A の除去
現像補助		150°C で 2 min	残水分の除去
SF9 エッチング	AZ-300MIF	室温で 15 s 後ブロー	PMGI-SF9 の除去
洗浄	純水	30 s を 2 セット	AZ-300MIF の除去

四端子、TLM 用およびダイオードの電極として、EB 蒸着装置を用いて、[Ti: 30 nm/Pt: 30 nm/Au: 100 nm]を蒸着した。第5章および第6章で扱うグラファイト電極の上にも、保護電極として、同じ[Ti: 30 nm/Pt: 30 nm/Au: 100 nm]を蒸着した。図2.11に示すのが、実際に電極蒸着およびリフトオフを行った後の試料の光学顕微鏡像である。

## 2.3 試料の評価方法

本論文では、試料を評価するために、二次イオン質量分析法 (SIMS: secondary ion mass spectrometry)、透過電子顕微鏡法 (TEM: transmission electron microscope)、ラマン分光法、van der Pauw 法、ホール効果測定および伝送長 (TLM: transfer length method) 法を用いた。

SIMS および TEM については、使用した装置と条件を簡単に紹介し、ラマン分光法については、使用した装置と条件の他に、過去に報告されたダイヤモンド上のグラファイトのラマン分光スペクトルを紹介する。本論文で重要な評価である van der Pauw 法、ホール効果測定および TLM 法については詳細を説明する。

本論文では、SIMS 測定および TEM 測定を一般財団法人 材料科学技術振興財団 (MST) に依頼した。MST における SIMS 測定では、一次加速電圧 15 keV で加速された一次セシウムイオン ( $Cs^+$ ) を用い、試料から放出される  $^1H$ 、 $^{11}B$ 、 $^{26}CN$ 、 $^{31}P$  の二次イオンを検出し、組成が既知の標準試料 (それぞれの元素をイオン注入したダイヤモンド) と比較することで各元素が定量される。検出領域は、 $30 \mu m\phi$  で、測定精度は  $\pm 40\%$  ( $2\sigma$ ) である。

一方、MST における TEM 測定では、TEM 用の薄片試料が、FIB 法 ( $\mu$ -サンプリング法) によって形成される。TEM 観察には、株式会社 日立ハイテクノロジーズ製の H-9000NAR が用いられた。加速電圧は 200 kV で、総合倍率は 550,000 倍および 2,050,000 倍とした。倍率精度は  $\pm 10\%$  である。

### 2.3.1 ラマン分光法

本論文では、真空熱処理によって  $n^+$ 型ダイヤモンド半導体薄膜表面をグラファイト化することで、グラファイト電極を形成している。このグラファイト層の有無を確認するために、ラマン分光法を用いた。

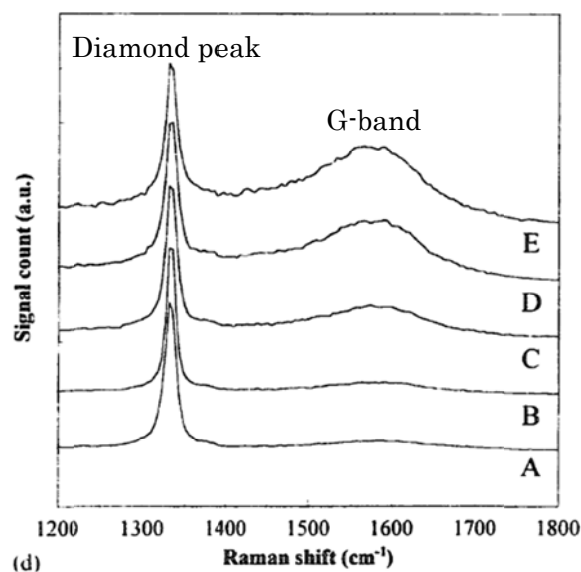


図 2.12 ダイヤモンド薄膜上のグラファイトにおけるラマン分光スペクトル<sup>3)</sup>

図 2.12 に、S. M. Leeds らが過去に報告したダイヤモンド薄膜上のグラファイトにおけるラマン分光スペクトルの例を示す<sup>3)</sup>。図 2.12 では、2つのピークが観測される。一つは、ダイヤモンドで観測される  $1333\text{ cm}^{-1}$  の強いピークであり、もう一つは、グラファイトで観測される  $1580\text{ cm}^{-1}$  あたりのブロードなピーク (G-band または G-peak と呼ばれる) である。

本論文では、532 nm および 638 nm のレーザーが搭載された株式会社 堀場製作所のラマン顕微鏡 XploRA を用いた。薄膜の被測定範囲は、ほぼ励起光の侵入深さと同等で、空間分解能は約  $1\text{ }\mu\text{m}\phi$  である。図 2.12 のように、G-band の有無でグラファイトかどうかを見極めた。また、焦点位置を変えることで、わずかではあるが深さ方向の情報を得ることもできる。

### 2.3.2 van der Pauw 法<sup>4)</sup>

本論文の中で、n 型ダイヤモンド半導体薄膜の導電率を、van der Pauw 法<sup>4)</sup>によって評価した。この節では、オーミック電極の形成、および van der Pauw 法の原理について紹介する

#### (1) オーミック電極の形成

一般的に、半導体の電気的特性を評価するにあたって、オーミック電極の形成は必要不可欠である。1.3.2 節で紹介したように、ホウ素を添加した p 型ダイヤモンド半導体では、比較的容易にオーミック電極を形成できることが分かっている。最初に、p 型ダイヤモンド半導体におけるオーミック電極形成の方法について説明する。熱混酸処理 ( $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3$ ) によって、p 型ダイヤモンド半導体の表面を酸素原子で終端する。これは、マイクロ波プラズマ CVD 法によって合成した直後のダイヤモンド半導体の表面が水素原子で終端されており、水素終端表面が表面伝導層や電極における密着性の劣化を生じさせるためである。酸素終端 p 型ダイヤモンド半導体上に、Au/Pt/Ti (蒸着は Ti、Pt、Au の順) を蒸着して、 $400^\circ\text{C}$  以上の熱処理を行うと、オーミック電極が形成される。これは、熱処理によって、Ti/ダイヤモンド半導体界面にカーバイド (合金) が形成されることでショットキー障壁の高さが低減するためだと考えられている。

一方、リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体では、低抵抗を示すオーミック抵抗の実現が困難とされている。これは、1.2.6 節のショットキーバリアダイオードで紹介したように、金属/n 型ダイヤモンド半導体界面にある高密度な界面準位によって、金属のフェルミ準位が n 型ダイヤモンド半導体の伝導帯下端から下に  $4.3\text{ eV}$  の位置で強くピンングされており、非常に高いショットキー障壁が形成されるためである。実際に、p 型ダイヤモンド半導体と同じ方法でオーミック電極の形成を試みたが、低抵抗を示すオーミック電極は実現していない。

そこで、本論文における四端子法では、バルク抵抗が高くなるように、基板四隅に電極を設けることで、電極間の距離を長くとり ( $1.5\text{ mm}$  以上)、同時に、接触抵抗が低くなるように、電極の大きさ (直径  $400\text{ }\mu\text{m}$ ) を大きくとることで、低抵抗な接触抵抗ではないものの、擬似的にオーミック特性、すなわちバルク抵抗の大きさに対して接触抵抗の大きさが無視できる状態が実現するよう工夫した。

測定では、電極形成後に、マニュアル・ワイヤボンダ装置 (日本アビオニクス社製、MB-2200) を用いて、超音波を併用した熱圧着法で Au 線を電極上にボンディングし、試料を試料台に固定したのち、試料台の配線と Au 線を接合した。

導電率の測定およびホール効果測定には、交流 (AC: alternating current) 磁場ホール効果測定装置 (東陽テクニカ社製、ResiTest 8300) を用いた。測定は、印加磁場  $0.6\text{ T}$ 、AC 磁場周波数  $0.1\text{ Hz}$ 、測定温度範囲  $80\sim 1000\text{ K}$  の条件で、減圧 He 置換雰囲気中 ( $0.1\sim 1\text{ Torr}$ ) で行った。

#### (2) 導電率 (比抵抗) 測定のための van der Pauw 法の原理<sup>4)</sup>

導電率 (比抵抗) の測定には、四端子法の van der Pauw 法がしばしば用いられる。ここでは、van der

Pauw 法の原理について述べる。この方法では、図 2.13 に示すように、均一な厚さを持つ任意形状の試料において、試料の大きさに対し十分小さな四点のオーミック電極 A、B、C、D が取り付けられる。

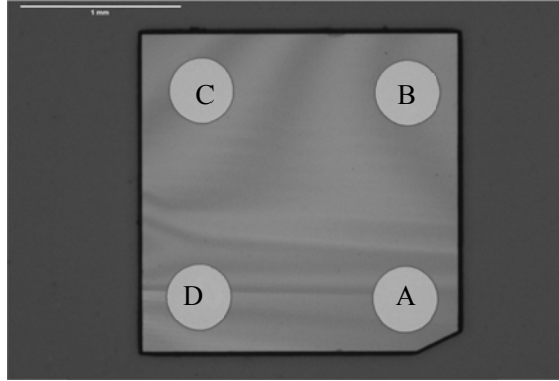


図 2.13 van der Pauw 法およびホール効果測定用試料の光学顕微鏡像

電極 AB 間に電流  $I_{AB}$  を流したとき、電極 CD 間に電圧  $V_{CD}$  が生じるとして、抵抗  $R_{AB,CD}$  を次のように定義する。

$$R_{AB,CD} \equiv \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.1)$$

同様に、抵抗  $R_{BC,DA}$  を定義する。 $R_{AB,CD}$  と  $R_{BC,DA}$  の間には、次のような関係がある。

$$\exp\left(-\pi R_{AB,CD} \frac{d}{\rho}\right) + \exp\left(-\pi R_{BC,DA} \frac{d}{\rho}\right) = 1 \quad (2.2)$$

ここで、 $d$  は試料の厚さ、 $\rho$  は抵抗率である。式(2.2)より  $\rho$  を求めると、

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f(x) \quad (2.3)$$

となる。ここで、

$$x = \left| \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right| \text{ or } \left| \frac{R_{BC,DA}}{R_{AB,CD}} \right| (\geq 1) \quad (2.4)$$

である。関数  $f(x)$  は試料の形状や電極の位置などから生じる不均一性を補正するための係数であり、次式を解くことで得られる。

$$\cosh\left(\frac{x-1}{x+1} \frac{\ln 2}{f(x)}\right) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f(x)}\right), \quad 0 \leq f(x) \leq 1 \quad (2.5)$$

このように、式(2.3)を用いて、導電率（抵抗率）が求められる。

### 2.3.3 ホール効果測定<sup>5)</sup>

本論文の中では、n 型ダイヤモンド半導体薄膜における電気的特性をホール効果測定でも評価した。導電率の測定結果とホール効果測定の結果を解析することで、半導体の伝導型、キャリアの濃度、キャリアの移動度を求めることができる。さらに、キャリア濃度とホール移動度の温度依存を解析することで、不純物の活性化エネルギーや補償比、キャリアの散乱機構などの情報も得られる。ここでは、ホール効果測定の原理について述べる。また、低濃度の不純物元素が添加された Si や Ge では、活性型のホ

ッピング伝導を示す場合、二層モデルで解析されることが Shklovskii らによって報告されている<sup>6)</sup>ので、これも合わせて紹介する。

(1) バンド伝導だけを示す場合のホール効果測定

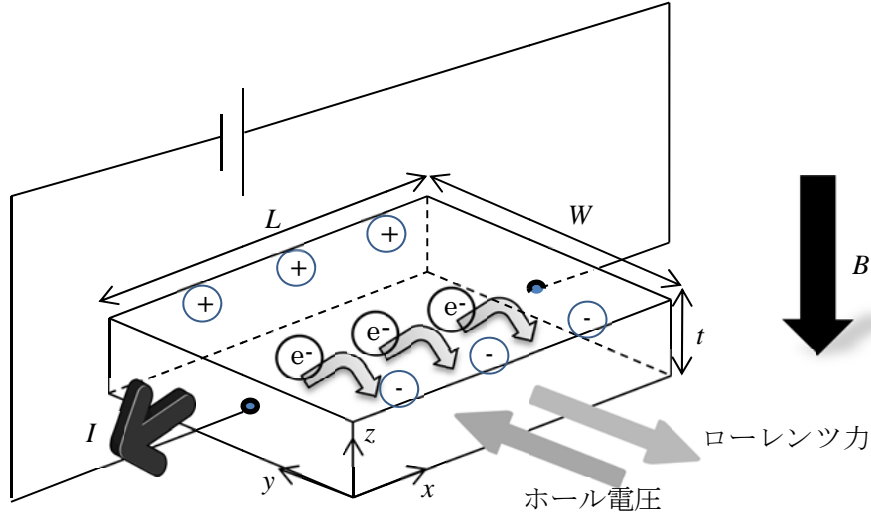


図 2.14 n 型半導体薄膜におけるホール電圧発生イメージ

図 2.14 に、n 型半導体薄膜におけるホール電圧発生イメージを示す。図 2.14 示すように、n 型半導体薄膜における  $x$  の負の方向に電流  $I$  を流し、 $z$  の負の方向に磁束密度  $B$  の磁界を加えた場合を考える。n 型半導体におけるキャリアは負の電荷をもった電子である。よって、電子は、電子の速度を  $v$  とすると、 $y$  軸の負の方向にローレンツ力  $qvB$  を受ける。この結果、 $y$  軸の負の方向が負になるような電圧が発生する。この電圧がホール電圧  $V_H$  である。

ホール電圧が発生すると、 $y$  軸方向に電界  $E_H$  が発生する。この電界は、電子を  $y$  軸の正の方向に移動させる向きである。よって、ローレンツ力と電界  $E_H$  により押し戻される力が釣り合った状態が定常状態であり、数式で表すと、

$$qvB = qE_H \tag{2.6}$$

となる。ここで、 $V_H = E_H W$  であるから、

$$V_H = vBW \tag{2.7}$$

となる。一方、 $x$  軸方向の電流  $I$  は電子密度を  $n$  とすると、

$$I = qnvWt \tag{2.8}$$

と表されるので、式(2.7)および式(2.8)から速度  $v$  を消去して、 $V_H$  を求めると

$$V_H = \frac{BI}{qnt} = R_H \frac{BI}{t} \tag{2.9}$$

が得られる。ここで、

$$R_H = \frac{1}{qn} \tag{2.10}$$

をホール係数という。ここで、電子の電荷  $q$  は負の値を取るのので、ホール係数は負の値となる。一方、p型半導体を用いた場合には、正孔の電荷  $q$  は正の値を取るのので、ホール係数が正の値となる。

また、van der Pauw 法によって測定した導電率を使って、電子の移動度  $\mu_e$  は、

$$\mu_e = \frac{\sigma}{qn} = R_H \sigma \quad (2.11)$$

と与えられる。以上の式を用いることによって、ホール電圧の測定から、半導体の伝導型、キャリア濃度、移動度を求めることができる。

## (2) 活性型のホッピング伝導を示す場合のホール効果測定

低濃度の不純物元素が添加された Si や Ge では、極低温で活性型のホッピング伝導を示すことが分かっており、ホール効果測定に及ぼす活性型ホッピング伝導の影響も議論されている<sup>6)</sup>。一般に、活性型のホッピング伝導を示す試料は、高温領域ではバンド伝導を示し、その導電率はバンド伝導層と活性型のホッピング伝導層の二層モデルで説明できる。すなわち、

$$\sigma(T) = a \exp\left(-\frac{b}{T}\right) + c \exp\left(-\frac{d}{T}\right) \quad (2.12)$$

と表される。ここで、 $c$  および  $d$  は活性型のホッピング伝導に関する定数である。これらの定数については、第3章でn型ダイヤモンド半導体薄膜の実験結果とともに詳しく説明する。

(1) の「バンド伝導だけを示す場合のホール効果測定」におけるホール効果の解析式は、バンド伝導だけを想定したものであり、活性型のホッピング伝導を示す際には、上記の二層モデルを使うとよく説明される。これは、活性型のホッピング伝導に寄与しているキャリアが、不純物原子間の波動関数の重なりでトンネルしており、重なった部分の電子の存在確率は小さく、バンド伝導に寄与するキャリアよりも圧倒的に磁場の影響を受けにくいためである。

ここでは、活性型のホッピング伝導の与えるホール効果への影響を一つ一つ式にして考える。

バンド伝導層および活性化型のホッピング伝導層で生じるホール電圧の大きさ  $V_{Hcon}$  および  $V_{Hhop}$  は、式(2.9)と同様に、

$$V_{Hcon} = R_{Hcon} \frac{BI_{con}}{t} \quad (2.13)$$

および

$$V_{Hhop} = R_{Hhop} \frac{BI_{hop}}{t} \quad (2.14)$$

と表すことができる。ここで、 $R_{Hcon}$  および  $R_{Hhop}$  はバンド伝導および活性化型のホッピング伝導に寄与する電子のみに関係するホール係数で、 $I_{con}$  および  $I_{hop}$  は伝導帯およびホッピング準位を流れる電流である。

次に、図 2.14 において、二層モデルを想定したときの  $x$  軸方向および  $y$  軸方向の等価回路を考える。図 2.15 に、二層モデルを想定した n 型半導体薄膜におけるホール電圧発生のイメージ、および  $x$  軸方向、 $y$  軸方向の等価回路を示す。

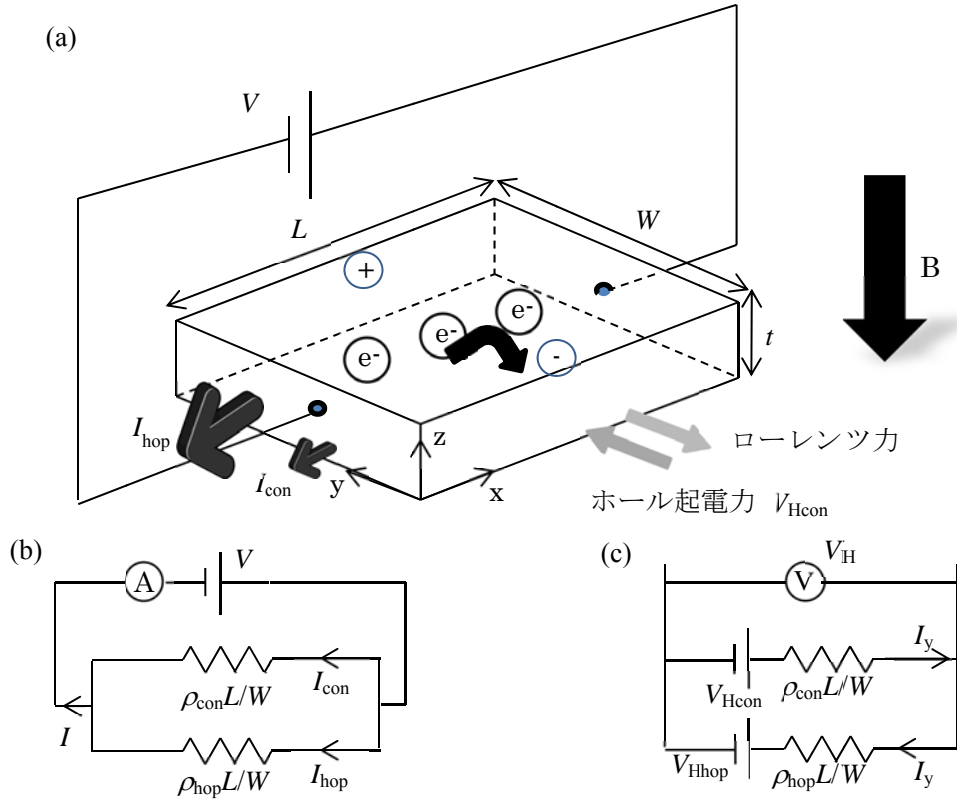


図 2.15 (a)二層モデルにおけるホール電圧のイメージ、(b)x 軸方向、(c)y 軸方向の等価回路

図 2.15 の(b)より、活性化型のホッピング伝導層の比抵抗成分を $\rho_{hop}$ 、バンド伝導層の比抵抗成分を $\rho_{con}$ とおくと、全電流  $I$  と  $I_{con}$  および  $I_{hop}$  はそれぞれ、

$$I = \frac{\left( \rho_{con} \frac{L}{W} + \rho_{hop} \frac{L}{W} \right)}{\rho_{con} \frac{L}{W} \rho_{hop} \frac{L}{W}} V = \frac{\rho_{con} + \rho_{hop}}{\rho_{con} \frac{L}{W} \rho_{hop}} V \quad (2.15)$$

$$I_{con} = \frac{V}{\rho_{con} \frac{L}{W}} \quad (2.16)$$

および

$$I_{hop} = \frac{V}{\rho_{hop} \frac{L}{W}} \quad (2.17)$$

と表される。また、図 2.15 の(c)より、y 軸方向の等価回路を考え、活性化型のホッピング伝導層とバンド伝導層からなるループに流れる電流を  $I_y$  とおくと、測定されるホール電圧  $V_H$  は、

$$V_H = V_{Hcon} - I_y \rho_{con} \frac{L}{W} = V_{Hhop} + I_y \rho_{hop} \frac{L}{W} \quad (2.18)$$

と表される。式(2.9)、式(2.13)および式(2.14)を式(2.18)に代入すると、



$$R_H \frac{BI}{t} = R_{Hcon} \frac{BI_{con}}{t} - I_y \rho_{con} \frac{L}{W} \quad (2.19)$$

および

$$R_H \frac{BI}{t} = R_{Hhop} \frac{BI_{hop}}{t} + I_y \rho_{hop} \frac{L}{W} \quad (2.20)$$

となり、式(2.19)および式(2.20)から  $I_y$  を消去すると、

$$\frac{\rho_{con}}{\rho_{hop}} = \frac{R_{Hcon} I_{con} - R_H I}{R_{Hhop} I_{hop} + R_H I} \quad (2.21)$$

と表される。式(2.15)~式(2.17)を式(2.21)に代入して、 $R_H$  について解くと、

$$R_H = \frac{R_{Hcon} \rho_{hop}^2 + R_{Hhop} \rho_{con}^2}{(\rho_{con} + \rho_{hop})^2} \quad (2.22)$$

が得られる。

ここで、バンド伝導が支配的な場合 ( $\rho_{con} \ll \rho_{hop}$ )、バンド伝導と活性型のホッピング伝導が同等な場合 ( $\rho_{con} \doteq \rho_{hop}$ )、活性型のホッピング伝導が支配的な場合 ( $\rho_{con} \gg \rho_{hop}$ ) の3つを考える。上述したように、活性型のホッピング伝導に寄与しているキャリアは、不純物原子間の波動関数の重なりでトンネルしており、重なった部分の電子の存在確率は小さく、バンド伝導に寄与するキャリアよりも圧倒的に磁場の影響を受けにくいいため、バンド伝導が支配的な場合、およびバンド伝導と活性型のホッピング伝導が同等な場合は、 $R_{Hcon} \gg R_{Hhop}$  が成り立つ。

バンド伝導が支配的であれば、式(2.22)は  $R_H = R_{Hcon}$  となり、ホール効果測定から得られるホール係数とバンド伝導に寄与するキャリアによるホール係数が一致する。

また、 $\rho_{con}$  と  $\rho_{hop}$  が同程度であれば、式(2.22)は、

$$R_H = R_{Hcon} \frac{\rho_{hop}^2}{(\rho_{con} + \rho_{hop})^2} \quad (2.23)$$

と簡略化される。 $\rho_{con}$  と  $\rho_{hop}$  が同じ値であれば、 $R_H = R_{Hcon}/4$  となり、ホール効果測定から得られるホール係数は、バンド伝導に寄与するキャリアによるホール係数の1/4の大きさになる。温度が低くなると、 $\rho_{hop}$  の増加分よりも  $\rho_{con}$  の増加分の方が大きいため、 $\rho_{con} > \rho_{hop}$  になり、ホール効果測定から得られるホール係数は、バンド伝導に寄与するキャリアによるホール係数よりも大きく低減する。

さらに、活性型のホッピング伝導が支配的であれば、式(2.22)は、

$$R_H = R_{Hcon} \frac{\rho_{hop}^2}{\rho_{con}^2} + R_{Hhop} \quad (2.24)$$

と表される。ここで、 $R_{Hcon}$  は  $\rho_{con}$  の増加とともに同程度の増加傾向があるが、 $\rho_{con}$  の増加は二乗で効いてくるため、温度が低くなると右辺第一項は減少する。一方、 $R_{Hhop}$  は非常に小さいが、温度が低くなると活性型のホッピング伝導に寄与するキャリア数が徐々に減少していくため、わずかに増加傾向にあると考えられる。すなわち、活性型のホッピング伝導が支配的な温度領域では、温度が低くなると、ホール効果測定から得られるホール係数が急激に低減したあと、わずかに増加していくと予想される。

このホール係数の温度依存性から、次のことが予想される。活性化型のホッピング伝導を示す試料では、活性化型のホッピング伝導の抵抗率がバンド伝導の抵抗率と同程度かそれ以下になると、ホール効

果測定から得られるホール係数がバンド伝導に寄与するキャリアによるホール係数よりも小さくなる。ホール係数が小さく評価される領域では、式(2.10)より、ホール効果測定から得られるキャリア濃度がバンド伝導層に存在するキャリア濃度よりも大きくなる。さらに、活性化型のホッピング伝導により導電率は大きくなるが、それ以上にキャリア濃度が大きくなるため、式(2.11)より、ホール効果測定から得られるキャリア移動度がバンド伝導層でのキャリア移動度よりも小さくなる。活性化型のホッピング伝導を示す試料でホール効果測定を行う場合、これらの影響があることに注意が必要である。

逆に考えると、ホール効果測定を行い、ホール係数の温度依存性に図 2.16 のようなピークを確認できれば、その試料は活性化型のホッピング伝導を示していることが分かる。

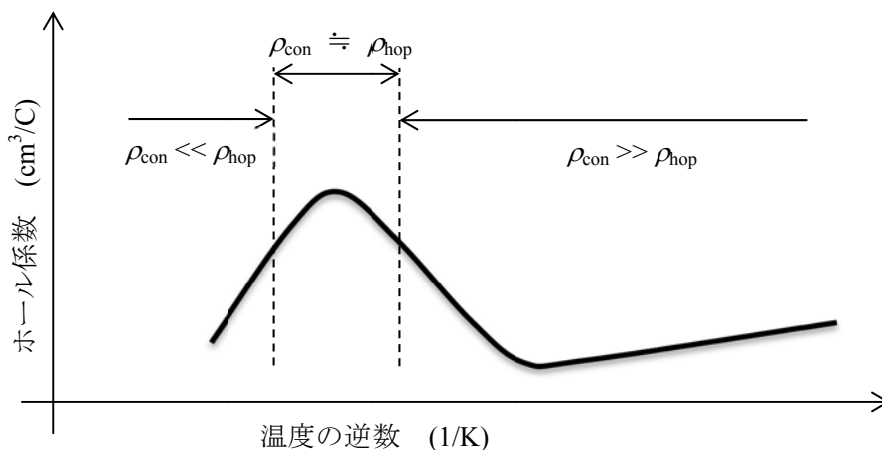


図 2.16 活性化型のホッピング伝導を示す場合のホール係数の温度依存性

### 2.3.4 伝送長法<sup>7)</sup>

電極/半導体界面の接触抵抗を精度よく評価する方法として多用されているのが、伝送長法 (TLM: transfer length method) である。この方法の基礎になるモデルが伝送線モデル (TLM: transmission line model) である。

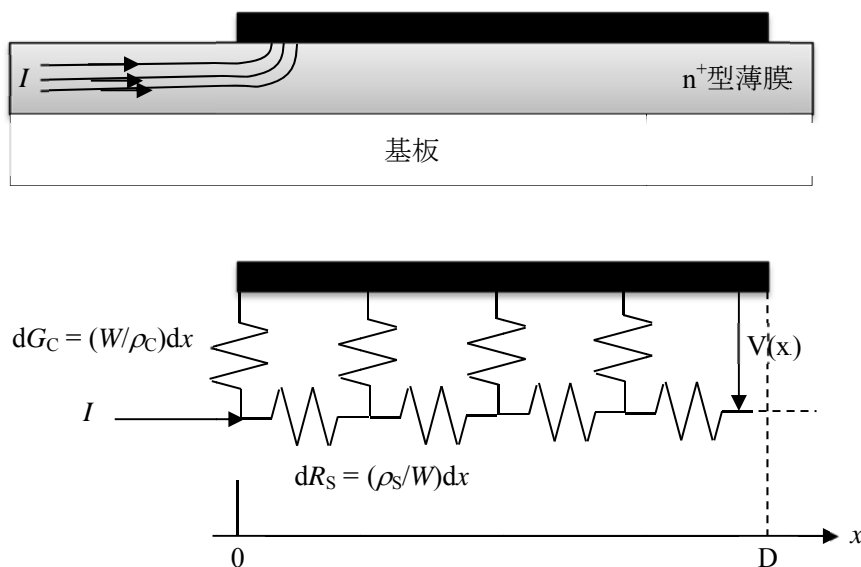


図 2.17 線形伝送線モデル (L-TLM)

## 第2章 実験方法および解析方法

伝送線モデルは、図 2.17 に示すように、電極を、二つの微細な抵抗体 $\rho_c$ と $\rho_s$ とが、はしご型に結合した分布定数回路としてみなすモデルである。 $\rho_s$ は電極下の n 型のシート抵抗、 $\rho_c$ は電極下の n 型の接触抵抗である。

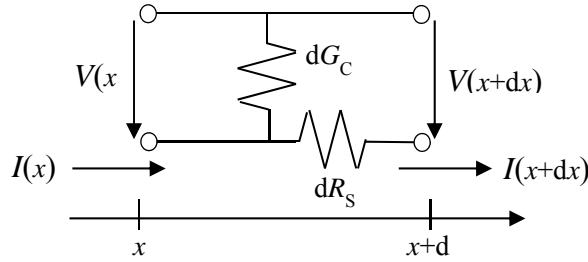


図 2.18 分布定数回路における微小部分の等価電気回路

図 2.18 に、図 2.17 の分布定数回路における微小部分 ( $x \sim x+dx$ ) の等価電気回路を示す。電流の関係を見てみると、

$$-V(x)dG_c = I(x+dx) - I(x) \quad (2.25)$$

と表される。

また、電圧の関係は、

$$-I(x+dx)dR_s = V(x+dx) - V(x) \quad (2.26)$$

と表される。ここで、テーラー展開より、それぞれの右辺を展開すると、

$$-V(x)\frac{W}{\rho_c} = \frac{dI(x)}{dx} \quad (2.27)$$

および

$$-\left\{\frac{dI(x)}{dx}dx + I(x)\right\}\frac{\rho_s}{W}dx = \frac{dV(x)}{dx}dx \quad (2.28)$$

となり、式(2.28)において、 $dx^2$ の項は無視できるくらい小さいので、

$$-I(x)\frac{\rho_s}{W} = \frac{dV(x)}{dx} \quad (2.29)$$

と表される。式(2.29)を  $x$  で微分すると、

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho_s}{W}\frac{dI(x)}{dx} = \frac{\rho_s}{\rho_c}V(x) \quad (2.30)$$

と微分方程式が導かれる。この一般解は、

$$V(x) = V_1 e^{-\frac{x}{L_T}} + V_2 e^{\frac{x}{L_T}} \quad (2.31)$$

となる。ここで、 $L_T = \sqrt{\rho_c/\rho_s}$ である。 $L_T$ は  $V(x)$ が  $1/e$ に減衰する距離 (transfer length) に対応している。定数  $V_1$ および  $V_2$ は、電極に流れ込む全電流を  $I_0$ として、境界条件 ( $x=0$ で  $V(0) = R_c I_0$ および  $x=D$ で  $V(D) = 0$ ) から計算すると、

$$V_1 = \frac{\sqrt{\rho_s \rho_c} I_0}{Z} \frac{e^{\frac{D}{L_T}}}{e^{\frac{D}{L_T}} - e^{-\frac{D}{L_T}}} \quad (2.32)$$

および

$$V_2 = \frac{\sqrt{\rho_s \rho_c} I_0}{Z} \frac{e^{-\frac{D}{L_T}}}{e^{\frac{D}{L_T}} - e^{-\frac{D}{L_T}}} \quad (2.33)$$

と求めることができる。ここで、 $D$ はコンタクトの長さ、 $Z$ はコンタクトの幅である。これらを式(2.33)に代入して計算すると、距離  $x$  における電圧  $V(x)$ は、

$$V(x) = I_0 \sqrt{\rho_c \rho_s} \cosh \frac{D-x}{L_T} Z^{-1} \sinh^{-1} \frac{D}{L_T} \quad (2.34)$$

となる。マクロ的なコンタクトの全抵抗  $R_C$ は、定義から、コンタクトの電流流入端の電位差  $V(0)$ を  $I_0$ で除したものであるから、

$$R_C = \frac{V(0)}{I_0} = \frac{\rho_c}{L_T Z} \coth \frac{D}{L_T} \quad (2.35)$$

または

$$R_C = \frac{V(0)}{I_0} = \frac{\rho_s L_T}{Z} \coth \frac{D}{L_T} \quad (2.36)$$

と表される。式(2.35)と式(2.36)より、 $R_C$ を削除すると、

$$\rho_c = \rho_s L_T^2 \quad (2.37)$$

となる。

一般的に、TLM法で接触抵抗を解析する場合、図2.19に示す直線型のTLM構造を用いることが多い。しかしながら、この構造では、薄膜内部の電流経路を固定するために、エッチング処理をとまなうメサ構造が必要となる。ダイヤモンド半導体では、メサ構造を形成するためのエッチング処理は可能だが、エッチング後のエッチング表面（壁面も含む）の影響が明確になっていないことや、プロセス数の増加、やり直しができないエッチング処理、TLM解析後の再利用範囲の制限などデメリットが多い。

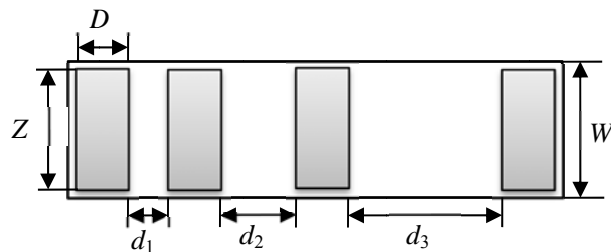


図 2.19 直線型の TLM 構造

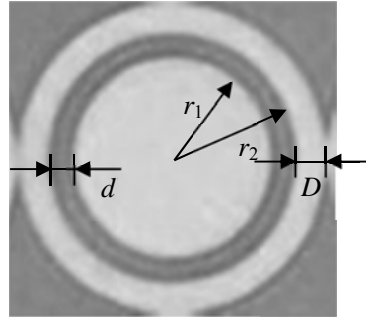


図 2.20 電極構造の拡大図

表 2.4 TLM パターンにおける電極サイズ

Spacing $d = r_2 - r_1$ ( $\mu\text{m}$ )	$r_2 + r_1$ ( $\mu\text{m}$ )	$r_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$r_1$ ( $\mu\text{m}$ )
2	180	91	89
4	180	92	88
6	180	93	87
8	180	94	86
10	180	95	85
12	180	96	84
14	180	97	83
16	180	98	82
18	180	99	81

そこで、本研究では、メサ構造の必要ない円形の TLM 構造を用いた<sup>9, 10)</sup>。図 2.20 に、円形の TLM 構造の光学顕微鏡像を示す。図 2.20 に示すように、内側の円形電極の半径を  $r_1$ 、外側のドーナツ型の電極の内径を  $r_2$  としたとき、表 2.4 に示すように、 $r_1 + r_2$  が一定になるよう電極サイズを決めている。この工夫により、電極間のバルク抵抗値が電極間隔  $d$  に比例する。このことについて、説明する。

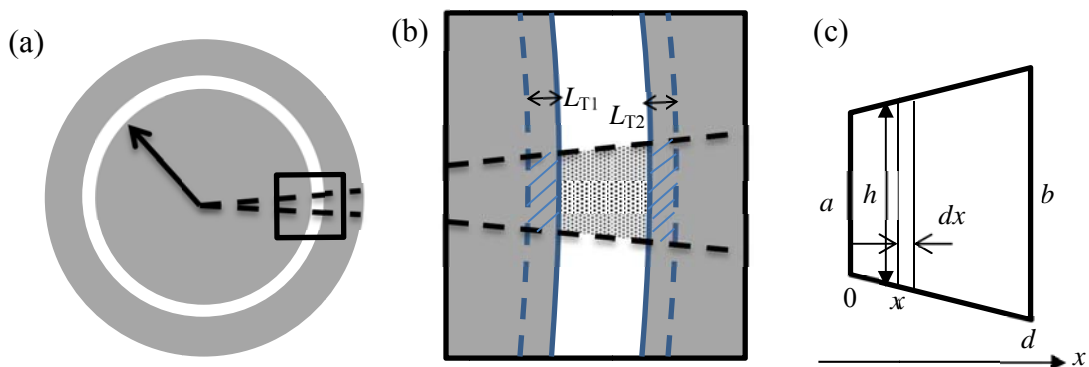


図 2.21 電極およびギャップ部の拡大図

図 2.21(a)に示すのが電極の拡大図、(b)が(a)の黒枠部の拡大図、(c)が(b)のドッド部の拡大図である。図 2.21(c)における台形直下のバルク抵抗  $R_{\text{bulk}}$  は、微小区間  $dx$  のバルク抵抗が  $\rho_S dx/h$  なので、

$$R_{bulk} = \int_0^d \frac{\rho_s}{h} dx = \int_0^d \frac{\rho_s}{b-a + \frac{d}{a}x} dx \quad (2.38)$$

と表される。この式を解くと、

$$R_{bulk} = \frac{\rho_s d}{b-a} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \quad (2.39)$$

となる。この式は、ドーナツ型の場合も同様に求められ、同じ形をとる。式(2.39)を用いると電極間の抵抗  $R_T$  は、図 2.21(b)に示すように各電極の伝送長を  $T_{L1}$  および  $T_{L2}$  とおくと、

$$R_T = \frac{\rho_s}{2\pi} \ln\left(\frac{r_1}{r_1 - L_{T1}}\right) + \frac{\rho_s}{2\pi} \ln\left(\frac{r_2 + L_{T2}}{r_2}\right) + \frac{\rho_s}{2\pi} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad (2.40)$$

と表される。ここで、 $r_2 = r_1 + d$  と、 $\ln(1+x) \approx x$  ( $1 \gg x$ ) の関係式を使うと、式(2.40)は、

$$R_T = \frac{\rho_s}{2\pi} \left( \frac{L_{T1}}{r_1 - L_{T1}} + \frac{L_{T2}}{r_2} + \frac{d}{r_1} \right) \quad (2.41)$$

と書き換えられる。さらに、式(2.41)は、 $r_1 = r_2 = r$  および  $L_{T1} = L_{T2}$  と近似すると、

$$R_T = \frac{\rho_s}{2\pi r} (d + 2L_T) \quad (2.42)$$

と簡略化される。電極間の全抵抗  $R_T$  が電極間隔  $d$  の一次関数になっていることが分かる。縦軸を  $R_T$ 、横軸を  $d$  としたとき、傾き  $\rho_s/2\pi r$  からシート抵抗が、横軸との交点から伝送長  $L_T$ 、すなわち式(2.37)より接触抵抗が分かる。

## 2.4 金属電極/リンドープ n 型ダイヤモンド半導体薄膜界面の数値計算<sup>10)</sup>

金属電極と n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体との界面の特性を理解するため、ショットキー障壁の形状（高さや幅を含む）を基に電流密度の印加電圧依存性を計算した。ここでは、一般的な金属と n 型半導体との界面における電流密度の数値計算方法を紹介する。

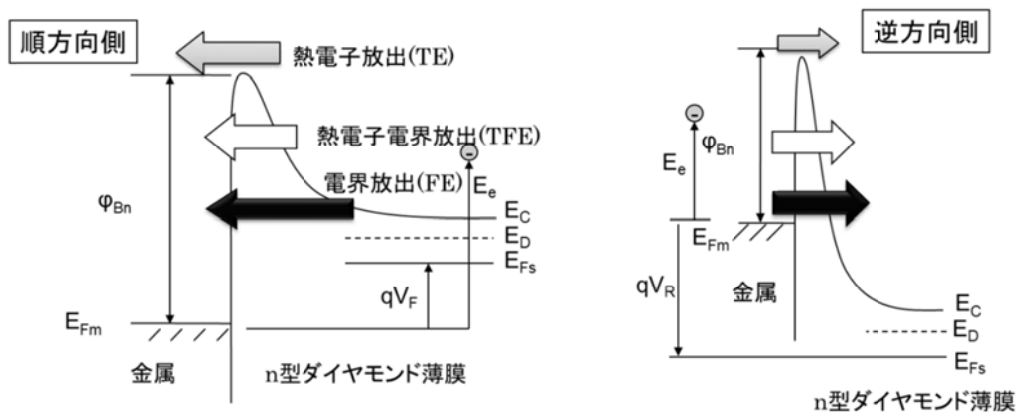


図 2.22 金属電極/n 型半導体界面における電子輸送機構

図 2.22 に示すように、金属電極/n 型半導体界面の電子輸送機構は、大きく熱電子放出 (TE: thermionic

emission)、電界放出 (FE: field emission) および熱電子電界放出 (TFE: thermionic field emission) に分けられる。まず、TE で与えられる電流密度  $J_{TE}$  は、

$$J_{TE} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\} \quad (2.43)$$

と表される。ここで、 $A^*$  はリチャードソン定数で  $4\pi m^* k^2 q/h^3$  で表される。 $T$  は温度、 $q$  は電子電荷、 $\phi_b$  はショットキー障壁の高さ、 $k$  はボルツマン定数、 $V$  は印加電圧、 $h$  はプランク定数、 $m^*$  は電子の有効質量である。有効質量は、伝導帯の有効状態密度  $N_C$  と、

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} M_C \quad (2.44)$$

の関係があり、電流密度は状態密度にも影響される。ここで、 $M_C$  は等価な伝導帯の極小点の数であり、ダイヤモンドでは6が用いられる。また、TFE と FE で与えられる電流密度  $J_{TFE+FE}$  は、

$$J_{TFE+FE} = \int P(E_e, m^*) N(E_e) dE_e \quad (2.45)$$

と表される。ここで、 $E_e$  は電子のエネルギーである。トンネル確率  $P(E_e, m^*)$  と供給関数  $N(E_e)$  は、それぞれ

$$P = \left\{ 1 + \exp \left[ -\frac{2i}{\hbar} \int (2m^* [E_e - E_p(x)])^{\frac{1}{2}} dx \right] \right\}^{-1} \quad (2.46)$$

および

$$N(E_e) = \frac{A^* T}{k} \left\{ \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_e - V}{kT}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_e}{kT}\right)} \right\} \quad (2.47)$$

と表される。ここで、 $\hbar$  はプランク定数を  $2\pi$  で割ったもので、 $E_p(x)$  は金属電極/n型半導体界面から半導体側へ距離  $x$  の場所におけるポテンシャルエネルギーである。図 2.23 の(a)~(c)にそれぞれ、熱平衡状態、順方向電圧印加時および逆方向電圧印加時のバンドダイアグラムを示す。

一般的に、金属/n型半導体界面における電子のトンネルは、金属のフェルミ準位 ( $E_F$ , 金属の  $E_F$  の位置を基準 [電子のエネルギーが 0 eV] とする) と n型半導体の伝導帯 ( $E_C$ ) との間で生じている。トンネル現象が生じるためには、電子が存在することはもちろんのこと、トンネル先の空席が必要である。n型半導体における  $E_C - E_F$  の間には、理想的には電子が存在できる準位がない。このため、図 2.23 の(a)に示すように、熱平衡状態では、 $E_C - E_F$  の差よりも大きなエネルギーを持った電子だけしかトンネルすることができず、無バイアスでは電流がほとんど流れない。特に、リンを添加した n型ダイヤモンドの場合、室温で  $E_C - E_F$  は 0.6 eV 程度 (ドナー準位付近にフェルミ準位があると考えられるため) であり、室温 (300 K) の熱エネルギー 0.026 eV ( $kT/q$  より) よりも桁で大きいため、熱平衡状態では、トンネルに寄与する電子が存在しないことが分かる。これは、ある程度電圧が印加されないと、順方向にも逆方向にも電流が流れ始めないことを意味している。

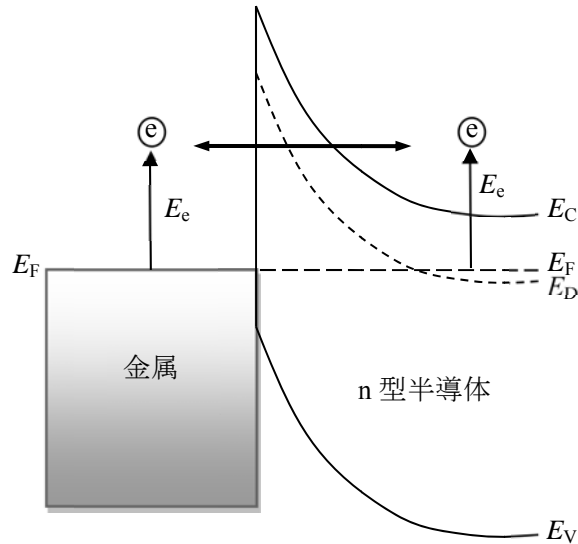
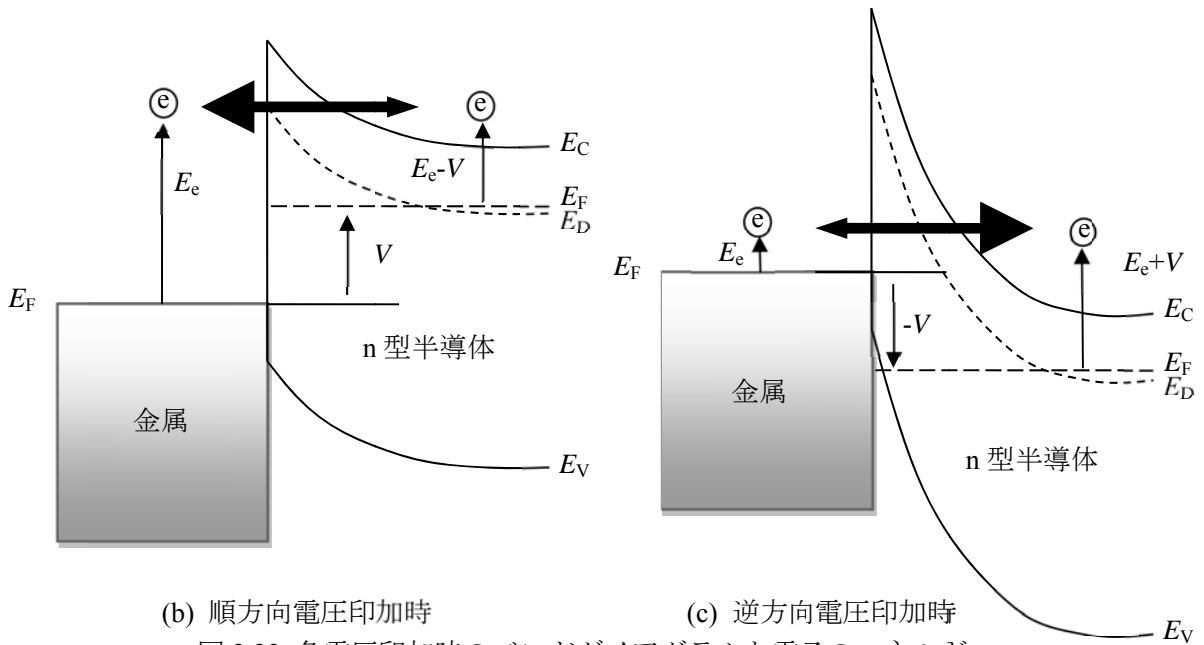


図 2.23 (a) 熱平衡状態



(b) 順方向電圧印加時

(c) 逆方向電圧印加時

図 2.23 各電圧印加時のバンドダイアグラムと電子のエネルギー

図 2.23 の(b)に示すように、順方向電圧印加時のバンドダイアグラムは、電圧  $V$  印加によって、 $n$  型半導体側のフェルミ準位が  $V$  の分だけ持ち上げられており、 $n$  型半導体側から金属側への流入が起こりやすいことが分かる。順方向側にトンネルする電子の供給確率  $N_F$  は、トンネルの始状態である  $n$  型半導体における  $E_e - V$  のエネルギーをもつ電子の存在確率と、終状態である金属における  $E_e$  のエネルギー帯の空席確率の積で、

$$N_F(E_e) \propto \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_e - V}{kT}\right)} \left[ 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_e}{kT}\right)} \right] \quad (2.48)$$



と表される。一方、逆方向側にトンネルする電子の存在確率  $N_R$  は、

$$N_R(E_e) \propto \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_e}{kT}\right)} \left[ 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_e - V}{kT}\right)} \right] \quad (2.49)$$

と表される。式(2.43)と式(2.44)の差を取ると、

$$N(E_e) \propto N_F(E_e) - N_R(E_e) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_e - V_F}{kT}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_e}{kT}\right)} \quad (2.50)$$

となり、式(2.47)の右側と一致する。

一方、図 2.23 の(c)に示すように、逆方向電圧印加時のバンドダイアグラムは、電圧  $-V$  印加によって、 $n$  型半導体側のフェルミ準位が  $-V$  の分だけ引き下げられており、図 2.23 の(b)とは逆に、金属側から  $n$  型半導体側への電子の流入が起こりやすいことが分かる。供給関数を導くと、式(2.47)と同じ関係式が得られる。

本論文の中では、式(2.43)および式(2.45)を用いて電流密度を計算し、電流密度と電圧の関係から接触抵抗を計算した。さらに、計算した接触抵抗と実際のシート抵抗から伝送長を計算し、有効的な電極面積で電流-電圧特性の再現も試みた。

## 2.5 まとめ

本章では、マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド半導体薄膜の合成方法、ダイヤモンド半導体薄膜に施した窒素イオン注入方法およびグラファイト電極の形成方法、ダイヤモンド  $p-i-n^+$  ダイオードの作製方法について述べた。また、試料の評価方法として、ラマン分光法、van der Pauw 法、ホール効果測定、TLM 法について紹介した。そして、金属電極/ $n$  型ダイヤモンド半導体薄膜界面の数値計算方法について述べた。

参考文献

- 1) 株式会社 イオンテクノセンター、ホームページ、<http://www.iontc.co.jp/device/200kevc.html>。
- 2) N. Tokuda, M. Fukui, T. Makino, D. Takeuchi, S. Yamasaki, and T. Inokuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 110121 (2013).
- 3) S. M. Leeds, T. J. Davis, P. W. May, C. D. O. Pickard, M. N. R. Ashfold, *Diamond and Related Materials* **7**, 233 (1998).
- 4) L. J. van der Pauw, *Philips Research Reports* **13**, 1 (1958).
- 5) 松澤剛雄、高橋清、斉藤幸喜 共著、電子物性、p. 80、(森北出版株式会社、1995年)。
- 6) B. I. Shklovskii, A. L. Efros, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo 1984.
- 7) 荒井和雄、吉田貞史 共著、SiC 素子の基礎と応用、p. 124 (オーム社、2003年)
- 8) D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd ed. (Wiley-Interscience, New York, 2006).
- 9) H. Kato, H. Umezawa, N. Tokuda, D. Takeuchi, H. Okushi, and S. Yamasaki, *Appl. Phys. Lett.* **93** 202103 (2008).
- 10) T. Susaki, Y. Kozuka, Y. Tateyama, and H. Y. Hwang, *Phys. Rev. B* **76**, 155110 (2007).

### 第3章 リンドープ n 型ダイヤモンド半導体における電子の輸送機構

#### 3.1 はじめに

ダイヤモンド半導体の優れた物性、ユニークな物性を生かしたダイヤモンド半導体デバイス応用のためには、低抵抗な n 型ダイヤモンド半導体薄膜を完成させることが必須の基盤技術の一つとなっている。2008 年に、私の共同研究者らは、ダイヤモンド(111)基板に、マイクロ波プラズマ化学気相成長 (CVD: chemical vapor deposition) 法を用いて、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超える高濃度リン (P) ドーピング薄膜の作製に成功している<sup>1)</sup>。この試料における室温での比抵抗の値は、 $70 \text{ } \Omega\text{cm}$  であり、現在もこの値がトップデータとなっている。リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体薄膜におけるリンドナーの活性化エネルギーは  $0.57 \text{ eV}$  と大きく、室温では伝導帯に励起した電子が  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  程度と少ないにもかかわらず、 $70 \text{ } \Omega\text{cm}$  という低い比抵抗を示すのは、ホッピング伝導を示しているためだと考えられている<sup>1-3)</sup>。また、ホッピング伝導を示す高濃度のリンを添加した n 型 (n<sup>+</sup>型) ダイヤモンド半導体薄膜を用いたダイヤモンド半導体デバイスの性能は、従来の n 型ダイヤモンド半導体薄膜を用いたダイヤモンドデバイス性能よりも大きく向上した<sup>4-8)</sup>。しかしながら、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜が示すホッピング伝導の詳細な電子輸送機構が分かっていないため、ホッピング伝導を示す電子デバイスがどのような動作原理で説明されるかも分かっていない。

本章では、リン濃度および温度を関数として、n 型ダイヤモンド半導体薄膜の導電率およびホール効果を測定し、電子輸送の解析を行った。導電率の測定結果およびホール効果測定結果を議論することで、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜の電子輸送機構がバンド伝導と、孤立したドナー準位間を電子が伝導する最近接ホッピング伝導との和で表されることを明らかにした。さらに、この最近接ホッピング伝導は、 $500 \text{ K}$  という高温でも発現することを確認した。この詳細について、ダイヤモンド半導体デバイス動作を考慮しながら議論する。

#### 3.2 導電率の測定およびホール効果測定用の試料作製と評価

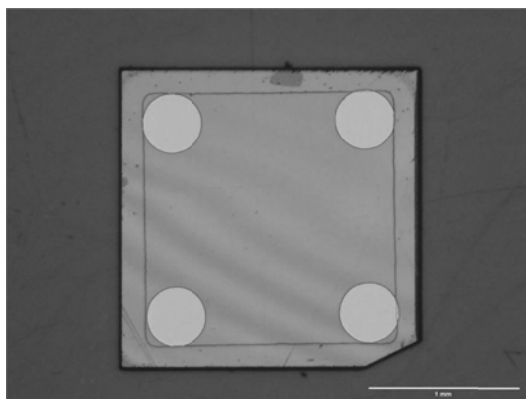


図 3.1 導電率およびホール効果測定用試料の光学顕微鏡像

導電率およびホール効果測定には、四端子法を用いた。試料には、ダイヤモンド Ib(111)基板に、マイクロ波プラズマ CVD 法によってリンドープ n 型ダイヤモンド半導体薄膜を成長したものを用いた。そして、リンドープ n 型ダイヤモンド半導体薄膜の上に、電極 [Ti(30 nm)/Pt(30 nm)/Au(100 nm)] を蒸着した。図 3.1 に、四端子電極パターンを施した試料の光学顕微鏡像を示す。電極サイズは直径が  $400 \text{ } \mu\text{m}$  である。

図 3.2 に、ホール電極間の電流－電圧特性を示す。破線は、 $1.6 \text{ V}$  程度の測定点と原点とを結んだ線

である。1.6 V 程度の測定点以外の四点が破線の上に乗っていることが分かる。このことから、1.3.2 節で紹介したように、n 型ダイヤモンドの接触抵抗はトップデータでも  $20 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  と高いにも関わらず、電流-電圧特性がオーミック特性を示していることが分かる。これは、最小電極間隔でも  $1000 \text{ } \mu\text{m}$  と長く、バルク抵抗 [ $70 \text{ } \Omega\text{cm} \times 1000 \text{ } \mu\text{m} / (1 \text{ } \mu\text{m} \times 400 \text{ } \mu\text{m}) \cong 1800000 \text{ } \Omega$ ] が、接触抵抗 [ $20 \text{ } \Omega\text{cm}^2 / (200 \text{ } \mu\text{m} \times 200 \text{ } \mu\text{m} \times \pi) \cong 16000 \text{ } \Omega$ ] よりも二桁以上大きいためだと考えられる。

各試料のリン濃度を  $3.0 \times 10^{18}$ 、 $3.9 \times 10^{19}$ 、 $7.5 \times 10^{19}$ 、 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  とした。各試料のリン濃度は、SIMS 分析によって評価した。測定温度は、最大幅で  $80 \sim 1000 \text{ K}$  とした。

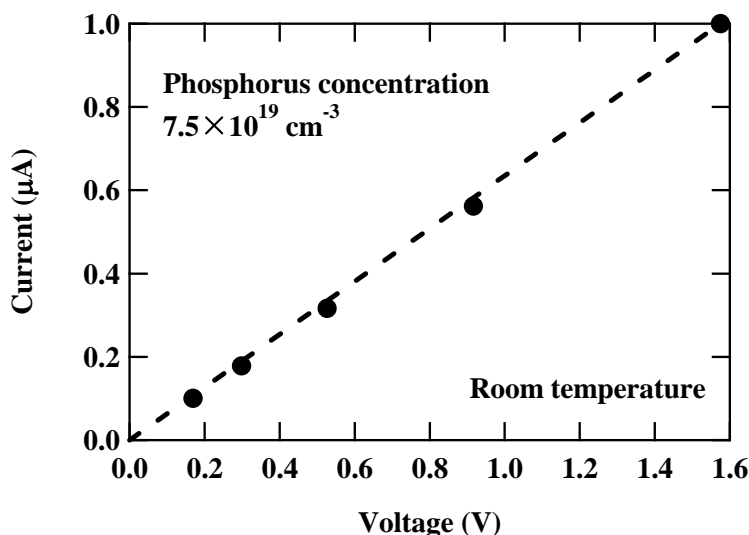


図 3.2 ホール電極間の電流-電圧特性

### 3.3 導電率の温度依存性

一般的に、バンド伝導を示す半導体の導電率は、横軸を温度の逆数に取り、縦軸を導電率の対数でプロットすると、一つの傾き、すなわち次式だけで表すことができる。

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) \quad (3.1)$$

ここで、 $\sigma_1$  は導電率係数、 $\varepsilon_1$  はバンド伝導における活性化エネルギー、すなわちドナー準位と伝導帯下端との差、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。

また、バンド伝導を示す低濃度の不純物が添加された Si や Ge では、極低温において、バンド伝導よりも小さな傾きを持った最近接バンド伝導を示すことが報告されている。すなわち、低濃度の不純物が添加された Si や Ge の導電率は、

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) + \sigma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{kT}\right) \quad (3.2)$$

と表すことができる。ここで、 $\sigma_3$  は低温側の傾きを表す式の導電率係数、 $\varepsilon_3$  は低温側の活性化エネルギーである。

図 3.3 に、リン濃度をパラメータとしたリンドープ n 型ダイヤモンド半導体薄膜における導電率の温度依存性、および、式(3.1)または式(3.2)を用いた計算曲線を示す。図 3.3 では、すべての n 型ダイヤモンド半導体薄膜で、Si や Ge 半導体と同じように、温度の増加にともない導電率が増加していることが

分かる。また、すべての計算曲線が実験値の描く曲線を再現していることから、式(3.1)および式(3.2)での解析が妥当であることが分かる。

リン濃度が  $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の試料では、300~600 K の温度範囲において一つの傾き、すなわち式(3.1)だけで表すことができる。式(3.1)より、0.58 eV の活性化エネルギーが得られた。この値は、リンのドナー準位と伝導帯下端との間のエネルギー差と同等 (0.57 eV 前後)<sup>9,10)</sup>であることから、リン濃度が  $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の試料における電子の輸送機構はバンド伝導が支配的であると考えられる。また、全測定温度領域において、n 型判定が得られた。

一方、リン濃度が  $3.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の試料では、200~1000 K の測定温度範囲において二つの傾き、すなわち式(3.2)の二つの活性化タイプの式の和で表される。後で詳しく言及するが、この結果はこれらの試料がバンド伝導 (高温側) と最近接ホッピング伝導 (低温側) との和で表されることを意味している。各試料の n 型判定は、リン濃度が  $3.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の試料では 420 K 以上、 $7.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の試料では 500 K 以上、 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の試料では 540 K 以上で得られており、バンド伝導を示す領域でのみ n 型判定を確認した。ホッピング伝導を示す領域では、pn 判定ができなかったが、私の共同研究者らは、ホッピング伝導を示す高濃度リンドープ n 型 (n<sup>+</sup>型) ダイヤモンド半導体薄膜を用いて、p-n<sup>+</sup>ダイオードを作り、n<sup>+</sup>ダイヤモンド半導体薄膜が n 型伝導を示していることを明確に示している<sup>11)</sup>。これは、容量-電圧特性から解析したビルトイン電圧 4.4 eV と、バンドギャップの値からドナー準位およびアクセプタ準位の深さを引いた値が一致していることを根拠としている。

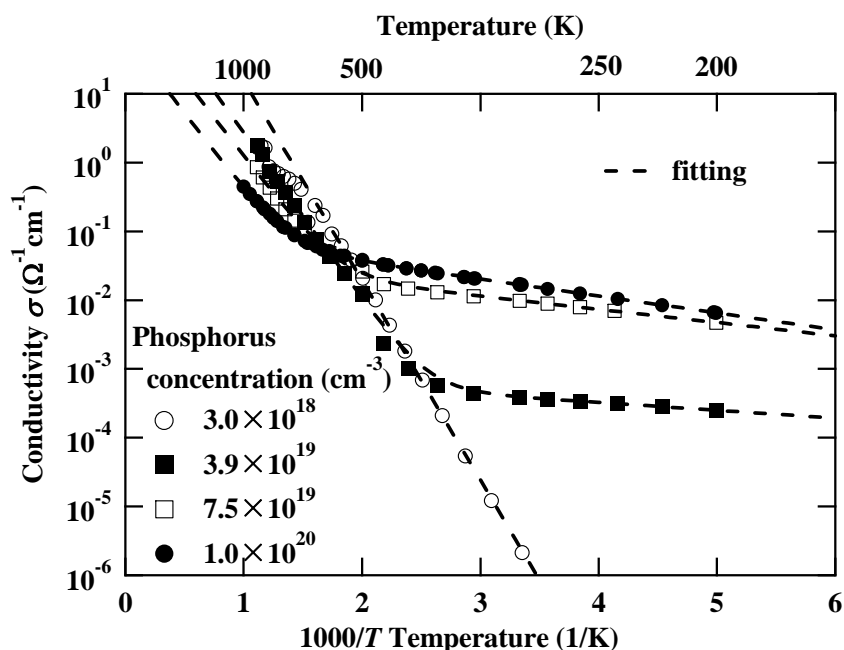


図 3.3 リンドープ n 型ダイヤモンド半導体薄膜における導電率の温度依存性 (○●□■) および、式(3.1)または式(3.2)による計算曲線 (破線)

1.2.5 節で説明したように、ホウ素を添加した p 型ダイヤモンド半導体薄膜では、ホウ素濃度が増加するにともない、正孔の輸送機構がバンド伝導から、最近接ホッピング伝導、バリアブルレンジホッピング伝導、金属的伝導、超伝導と移り変わる。そこで、図 3.3 のリンを添加した n 型ダイヤモンド半導体薄膜がバリアブルレンジホッピング伝導を発現しているかどうか確認するため、温度の逆数の 1/4 乗でプロットした。一般的に、バリアブルレンジホッピング伝導を示す試料の導電率は、 $\exp(-T_0/T)$  に比例することが分かっている。ここで、 $T_0$  は定数である。図 3.4 に、高濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半

導体薄膜の温度の 1/4 乗依存性を示す。図 3.4 は明らかに直線性を示していないことが分かる。すなわち、バリアブルレンジホッピング伝導は発現していないことが分かる。

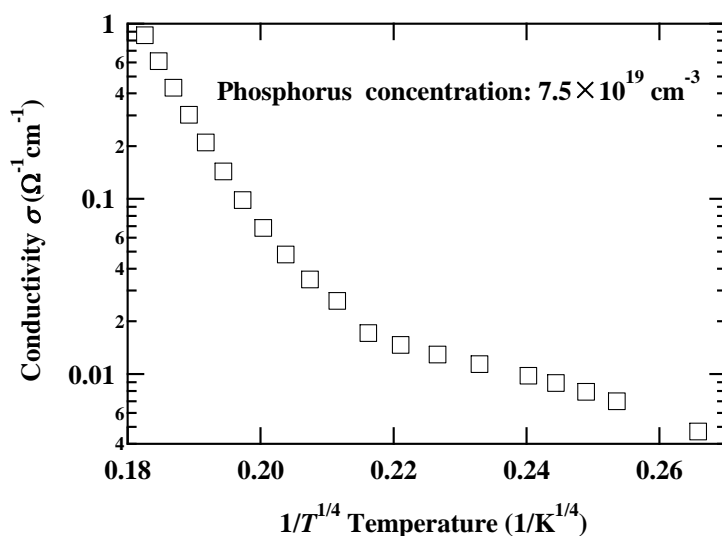


図 3.4 高濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半導体薄膜における温度の逆数の 1/4 乗依存性

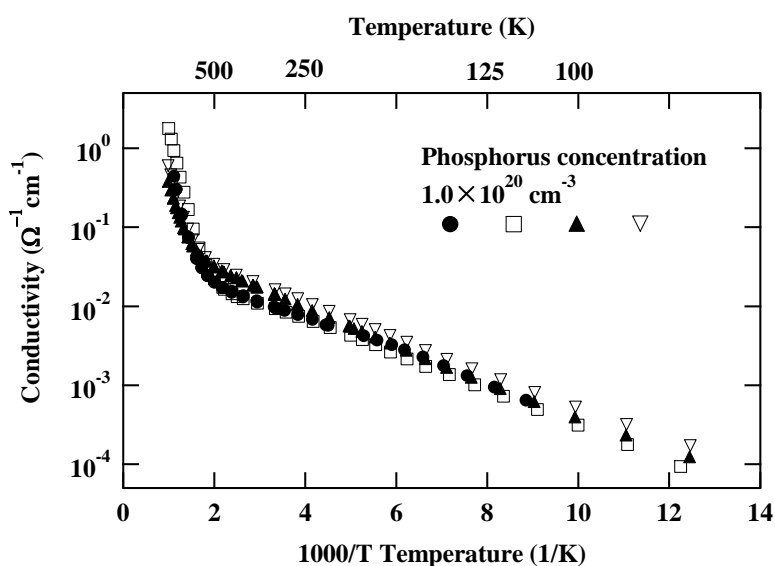


図 3.5 同一条件で合成したときの導電率の温度依存性のバラつき

また、図 3.5 に、リン濃度が  $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  となる条件で合成した四枚の試料（基板の傾きを表すオフ角やオフ方向などがわずかに異なる）における導電率の温度依存性を示す。四つの導電率の温度依存性には大きな差が見られないが、1000 K における導電率のバラつきは最大値と最小値の間に約 5 倍の差があり、100 K における導電率のバラつきは最大値と最小値の間に約 2 倍の差がある。これより、オーダーでのバラつきはないが、ファクターでのバラつきは考慮すべきである。例えば、図 3.3 におけるリン濃度が  $7.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  および  $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の試料における導電率の差は、導電率のバラつきと同程度であり、その比較をすることは困難であり、望ましくない。このため、本論文の中では、大きな傾向のみを議論している。

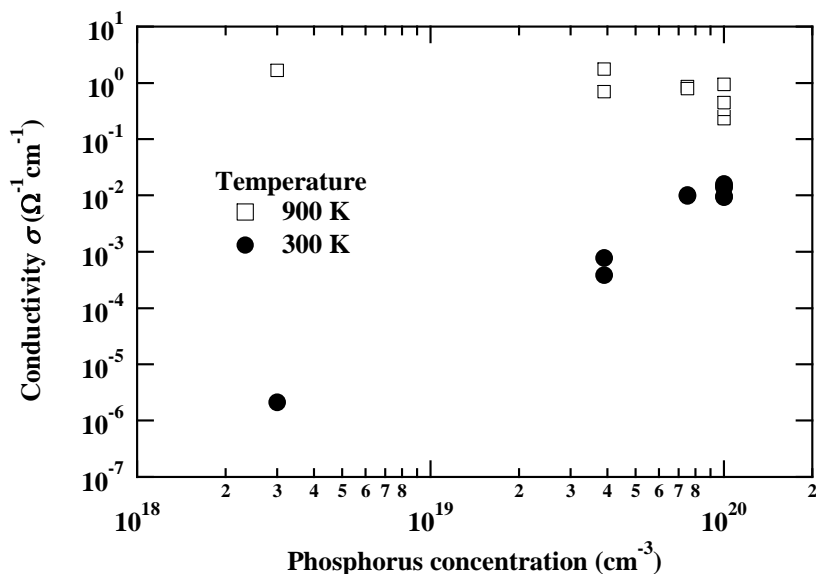


図 3.6 室温 (300 K) および高温 (900 K) における導電率のリン濃度依存性

図 3.6 に、図 3.3 から抽出した室温 (300 K) および高温 (900 K) における導電率のリン濃度依存性を示す。高温では、すべての試料がバンド伝導を示しており、リン濃度に対する明確な変化が観測されていない。これは、電子濃度と電子の移動度が影響していると考えられ、3.5 節のホール効果測定結果を基に詳しく説明する。一方、電子デバイス応用で重要となる室温の導電率を見てみると、リン濃度増加にともない、導電率が大きく増加していることが分かる。リン濃度が  $3.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を超える試料では、室温でもホッピング伝導を示し、バンド伝導を示す試料よりも導電率が桁で高くなっている。特に、リン濃度が  $7.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を超える試料では、 $10^{-2} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  というバンド伝導を示す試料よりも四桁程度高い導電率を示している。導電率の測定結果から、ホッピング伝導を示す高濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半導体が電子デバイス応用において有効であることが示唆されるが、その詳細については分かっていないため、本章の中で議論を行う。

### 3.4 活性化エネルギーおよび導電率係数のリン濃度依存性

リンドープ n 型ダイヤモンド半導体薄膜における、高温側で観測されるバンド伝導と低温側で観測されるホッピング伝導を理解するため、式(3.1)および式(3.2)を用いて、図 3.3 で得られた導電率の温度依存性の解析を行った。

#### (1) バンド伝導領域における $\sigma_1$ と $\varepsilon_1$ のリン濃度依存性

図 3.7 および図 3.8 に、式(3.1)および式(3.2)を用いたフィッティングで得られた導電率係数  $\sigma_1$  および活性化エネルギー  $\varepsilon_1$  のリン濃度依存性を示す。図 3.7 と図 3.8 に示すように、高温側のバンド伝導領域では、導電率係数  $\sigma_1$  と活性化エネルギー  $\varepsilon_1$  はリン濃度の増加にともない、ともに減少している。これらの減少傾向は、次のように説明することができる。

まず、導電率係数  $\sigma_1$  について考える。バンド伝導における導電率  $\sigma$  は、

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) = nq\mu = [P]_{\text{donor}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) q\mu \quad (3.3)$$

と表される。ここで、 $n$  は伝導帯における電子濃度、 $q$  は電子電荷、 $\mu$  は温度  $T$  における電子の移動度、 $[P]_{\text{donor}}$  はドナーとして存在するリン濃度である。一般的に、リンドナー濃度が増加すると、 $\mu$  はリンド

ナー濃度増加にともなう欠陥生成等の結晶性劣化およびリン不純物による散乱によって減少する。リンドナー濃度の増加割合に対して、移動度の減少割合が大きければ、導電率係数 $\sigma_1$ は減少する。逆に、リンドナー濃度の増加割合に対して、移動度の減少割合が小さければ、導電率係数 $\sigma_1$ が増加する。これより、図 3.7 で導電率係数 $\sigma_1$ が減少しているのは、リンドナー濃度の増加分よりも、移動度が著しく減少しているためだと考えられる。

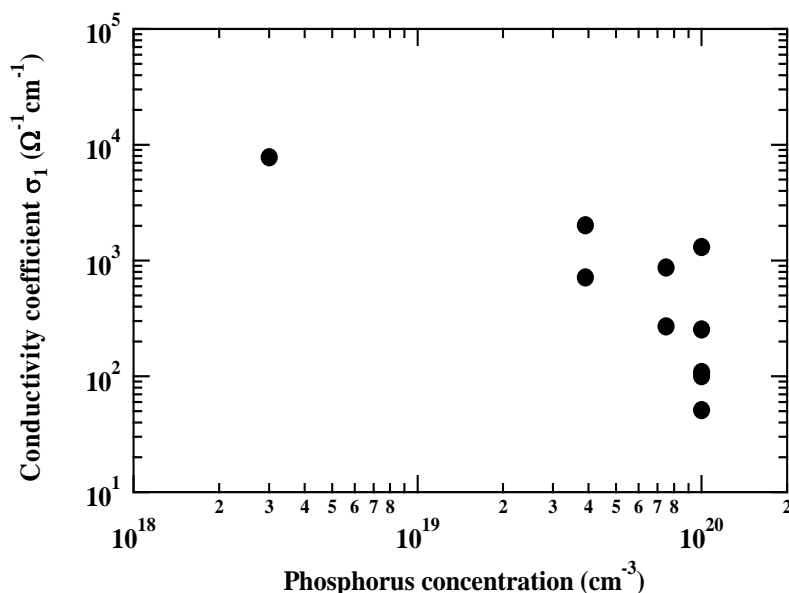


図 3.7 高温側の導電率係数 $\sigma_1$ におけるリン濃度依存性

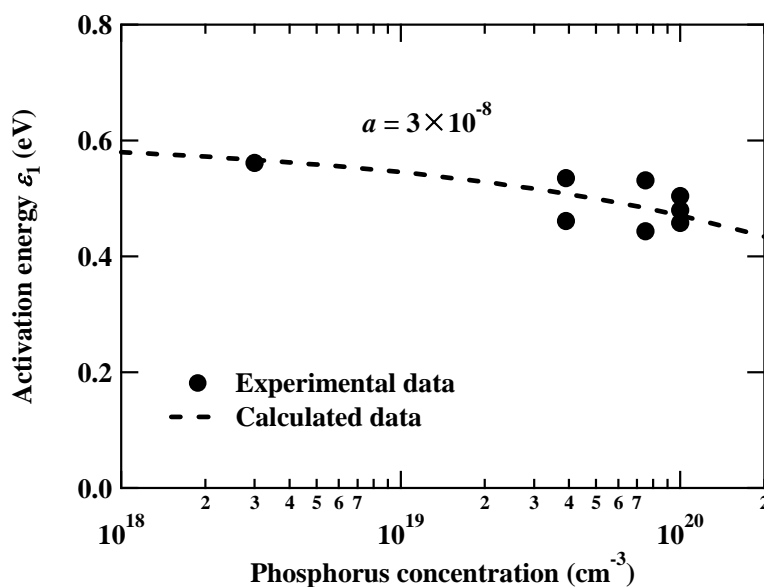


図 3.8 高温側の活性化エネルギー $\epsilon_1$ のリン濃度依存性と活性化エネルギーの計算曲線

次に、活性化エネルギー $\epsilon_1$ について考える。浅い準位を持つ不純物が添加された Si、Ge などの半導体では、ドーパント（本論文の場合はリンドナー）濃度が増加すると、活性化エネルギー $\epsilon_1$ は減少する傾向にあることが報告されている<sup>12, 13</sup>。これは、遮蔽効果によるものだと考えられている。すなわち、



バンド伝導に寄与する電子（または正孔）はドナー（またはアクセプタ）に引き寄せられて、その周りを雲のように取り囲む。すると、外からはドナー（またはアクセプタ）の正電荷（または負電荷）が弱められたように見える。このため、活性化エネルギー $\varepsilon_1$ が減少する。このバンド伝導に寄与する電子（または正孔）とドナー（またはアクセプタ）との引力は、近似的に、不純物間の平均距離の逆数、n 型半導体の場合  $N_D^{1/3}$  に比例するため、Pearson と Bardeen は n 型 Si における活性化エネルギーをドナー濃度  $N_D$  の関数として、以下に示す経験則を提案した。

$$\varepsilon_1 = E_D - aN_D^{1/3} \quad (3.4)$$

ここで、 $a$  は定数で、 $E_D$  は孤立したドナーのイオン化エネルギーである。Pearson と Bardeen は、式(3.4)を用いて、n 型 Si の実験結果を説明している<sup>12)</sup>。図 3.8 に示すように、深い準位の不純物であるリンをドープした n 型ダイヤモンド半導体薄膜における結果も、式(3.4)によってよく説明できる。このとき、定数  $a$  を  $3 \times 10^{-8}$  としている。この値は、p 型 Si で使われている  $4.3 \times 10^{-8}$  と同じオーダーである<sup>12)</sup>。このように、波動関数が広がりにくい深い準位のリンをドープした n 型ダイヤモンド半導体薄膜と、浅い準位の不純物が添加された Si、Ge などの半導体とが定性的に一致することが明らかとなった。

## (2) ホッピング伝導における $\sigma_3$ と $\varepsilon_3$ のリン濃度依存性

図 3.9 および図 3.10 に、式(3.2)を用いたフィッティングで得られた導電率係数 $\sigma_3$ および活性化エネルギー $\varepsilon_3$ のリン濃度依存性を示す。図 3.9 および図 3.10 に示すように、ホッピング伝導領域において、導電率係数 $\sigma_3$ と活性化エネルギー $\varepsilon_3$ はリン濃度の増加にともない、増加している。この増加傾向は、次のように説明できる。

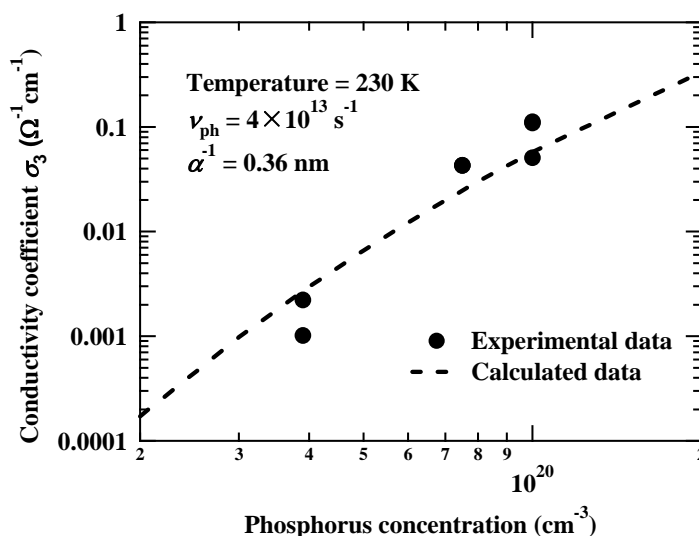


図 3.9 導電率係数 $\sigma_3$ におけるリン濃度依存性と導電率係数の計算曲線

まず、導電率係数 $\sigma_3$ について考える。電子（または正孔）が存在するドナー（アクセプタ）から、距離  $R$  だけ離れた電子の空席を持ったドナー（アクセプタ）にホップするトンネル確率  $P_T$  は、これら二つのドナー（アクセプタ）間の波動関数の重なりとこれらの孤立化した準位のエネルギー分散  $w$  (n 型半導体では  $3kT/(4\pi R^3 n_H)$  と定義、 $n_H$  は最近接ホッピング伝導に関与する単位体積当たりの動的キャリア濃度) に依存しており、

$$P_T = v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{w}{kT}\right) \quad (3.5)$$

と与えられる<sup>14)</sup>。ここで、 $\alpha$ は電子（または正孔）の波動関数の重なりに関するパラメータで、 $\alpha^{-1}$ は孤立化したドナー（またはアクセプタ）の波動関数の空間的広がりを表す。また、 $\nu_{ph}$ はフォノン振動数である。式(3.5)の  $\exp(-2\alpha R)$ は隣り合ったホッピング準位の波動関数の重なりを表す。

キャリアのホッピングによる拡散係数は  $D = f^{-1} P_T R^2$  ( $f$ は配位数で、トンネルの場合3次元方向にホップできるため、正方向、負方向を考慮して6を用いた)で与えられ、Einstein 関係式を使うと、最近接ホッピング伝導の導電率は

$$\sigma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{kT}\right) = n_H q \mu_H = \frac{3q^2 f^{-1} \nu_{ph}}{4\pi w R} \exp\left(-2\alpha R - \frac{w}{kT}\right) \quad (3.6)$$

と表される<sup>14,15)</sup>。ここで、 $\mu_H$ は拡散係数の関数  $D$  ( $D/\mu_H = kT/q$ )として与えられるホッピングドリフト移動度である。Massaraniらは、式(3.6)を用いて、p型ダイヤモンド半導体薄膜の実験結果を最近接ホッピング伝導で説明している<sup>14)</sup>。

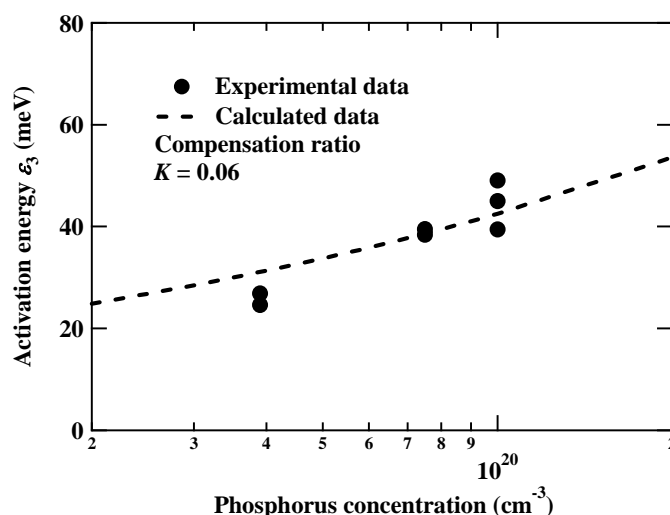


図 3.10 活性化エネルギー  $\varepsilon_3$  におけるリン濃度依存性と活性化エネルギーの計算曲線

同様に、リンドープ n 型ダイヤモンド半導体薄膜の導電率係数  $\sigma_3$  におけるリン濃度依存性に、この考えを当てはめてみた。図 3.9 に、式(3.6)による計算曲線の結果を示す。図 3.9 に示すように、リンドープ n 型ダイヤモンド半導体薄膜における結果も式(3.6)を使って最近接ホッピング伝導として説明することができることが分かった。ここで、 $w$ を  $\varepsilon_3$ と同等と仮定し、 $\nu_{ph}$ を  $4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  (ダイヤモンドにおける最大フォノンエネルギー  $E_{ph}$ : 166.7 meV を使って<sup>16)</sup>、 $E_{ph} = h\nu_{ph}$ で計算、 $h$ はプランク定数)としている。このとき、変数とした  $\alpha^{-1}$ は、0.36 nm とした。この  $\alpha$ は、 $2\pi(2m^* E_D)^{1/2}/h$  ( $m^*$ は有効質量)で表されるため<sup>17)</sup>、有効質量を逆算すると、 $0.47m_0^*$ となり、リンドープ n 型ダイヤモンド半導体薄膜 ( $0.56m_0^*$ )と同程度の値となり、式(3.6)による解析が妥当であると考えられる。

次に、活性化エネルギー  $\varepsilon_3$  について考える。最近接ホッピング伝導を示すわずかに補償された半導体では、ドーパント（本論文の場合はリンドナー）濃度が増加すると活性化エネルギー  $\varepsilon_3$ が増加する傾向にあることが知られている<sup>13)</sup>。これは、補償欠陥と近接するドーパントに存在する伝導電子（または正孔）との間に働くクーロン斥力によってキャリアが越えるべき平均ポテンシャル障壁が増加するためである。つまり、ドーパント濃度が増加すると、クーロン斥力が増加するため、活性化エネルギー  $\varepsilon_3$ が増加する。この斥力は、近似的に、ドーパント間の平均距離  $R$ の逆数、n型半導体の場合、 $N_D^{1/3}$ に比例する。また、補償欠陥が増加すると、補償欠陥同士がクーロン場を弱めあうため、補償欠陥が増加すると

活性化エネルギー  $\varepsilon_3$  は減少する。これらの見解より、Fritzsche は、最近接ホッピング伝導の活性化エネルギー  $\varepsilon_3$  をドナー濃度  $N_D$  の関数として、以下に示す経験則を提案している。

$$\varepsilon_3 = \frac{q}{4\pi\varepsilon_s R} (1 - 2K^{1/3}) \quad (3.7).$$

ここで、 $\varepsilon_s$  は誘電率、 $K$  は補償率である。Fritzsche は、式(3.7)を用いて、n 型 Ge の実験結果を説明している<sup>13)</sup>。図 3.10 に示す、高濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半導体における活性化エネルギーのリン濃度依存性も、リン濃度の増加にともない、活性化エネルギーが増加しており、その増加は式(3.7)を用いた計算曲線で説明できる。このとき計算曲線の変数である  $K$  は、0.06 とした。この補償率は、過去に私の共同研究者らが報告されている低濃度リンドープ n 型ダイヤモンド(111)薄膜(リン濃度  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )における実験結果 ( $K = 0.04$ ) と同程度であり<sup>18)</sup>、妥当な値だと考えられる。図 3.10 のように、同一の補償率でフィッティングできていることから、リン濃度増加にともない、補償欠陥も同じ割合で増加していることが予想される。例えば、リン濃度が  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  あるとき、補償欠陥は補償率とリン濃度の積で得られるため、 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  となり、この補償欠陥は、ホッピング伝導だけではなく、バンド伝導への影響も大きいと予想される。

以上より、高濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半導体の電子輸送機構が、リン濃度増加にともない、500 K 以下の領域でバンド伝導から最近接ホッピング伝導に移り変わることが明らかとなった。しかしながら、ホウ素 (B) ドープ p 型ダイヤモンド半導体 (ホウ素アクセプタ準位は 370 meV) で観測されていたバリアブルレンジホッピング伝導や金属的伝導は、リン濃度が  $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  になっても観測されなかった。

ここで、活性化エネルギー  $\varepsilon_3$  の絶対値について言及する。図 3.10 より、高濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半導体における最近接ホッピング伝導の活性化エネルギーは、0.025~0.049 eV であり、極低温 (10 K 以下) での低濃度の不純物をドープした Si<sup>19)</sup>における最近接ホッピング伝導の活性化エネルギー (0.004 eV;  $N_D = 6.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) よりも 10 倍程度大きい。式(3.7)より、高い活性化エネルギーを理解する鍵となるのは、誘電率  $\varepsilon_s$  とドープ間平均距離  $R$  である。Si ( $\varepsilon_s = 11.8$ ) と比較すると、ダイヤモンドの誘電率がおよそ半分 (5.93)、ドープ濃度がおよそ 1000 倍 (3 乗根は 10 倍) であるため、活性化エネルギーが Si の 20 倍程度 (0.08 eV) になることが予想され、実際に実験で得られた値 (0.025~0.049 eV) と同程度である。

つまり、高濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半導体では、Si や Ge よりも低い誘電率 (5.93) と、低い誘電率に伴う Si や Ge における不純物よりも深いリンドナー準位 (0.57 eV) を有するため、500 K という高温でも最近接ホッピング伝導が観測されたと考えられる。そして、リンドナー準位がホウ素アクセプタ準位よりもさらに深いため、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えるリンドナー濃度でもリンドナー同士の波動関数がオーバーラップしにくいいため、バリアブルレンジホッピング伝導や金属的伝導が観測されなかったと考えられる。

### 3.5 ホール効果測定

図 3.11 に、ホール効果測定で得られたホール係数と比抵抗の温度依存を示す。ホール係数の温度依存性がピークを持っていることが分かる。2.2.2 節で説明したように、この事実からも、これらの試料がバンド伝導と最近接ホッピング伝導の和で表されることが分かる。このとき、ホール係数のピーク周辺を含めた低温側では、ホッピング伝導層の影響により、バンド伝導に寄与する電子によるホール効果測定の結果が過小評価されているので、注意が必要である。そこで、本節では、確実にバンド伝導に支配されている高温領域の結果のみを扱う。

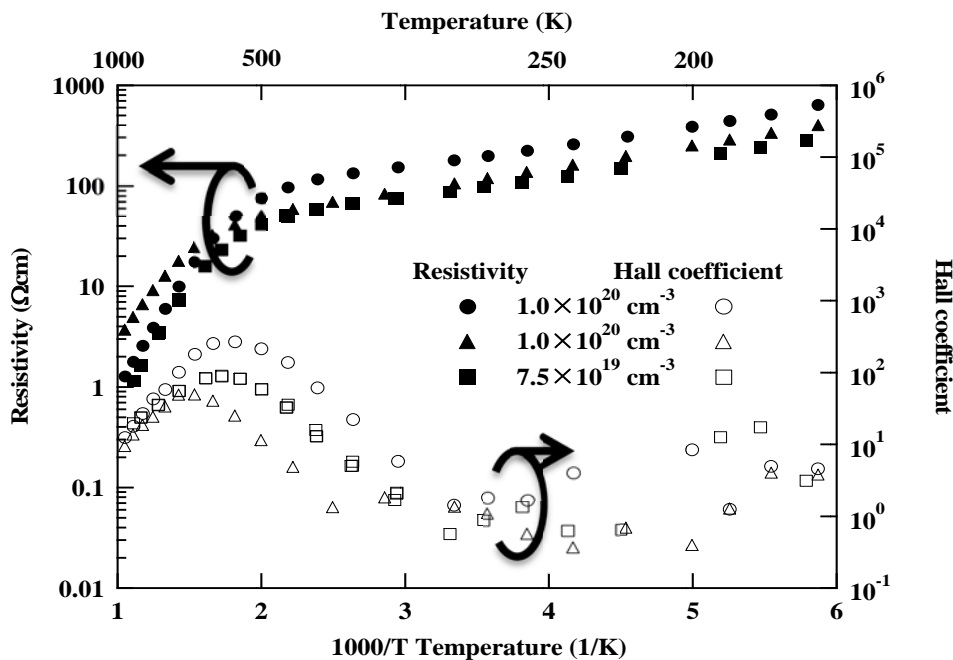


図 3.11 比抵抗およびホール係数の温度依存性

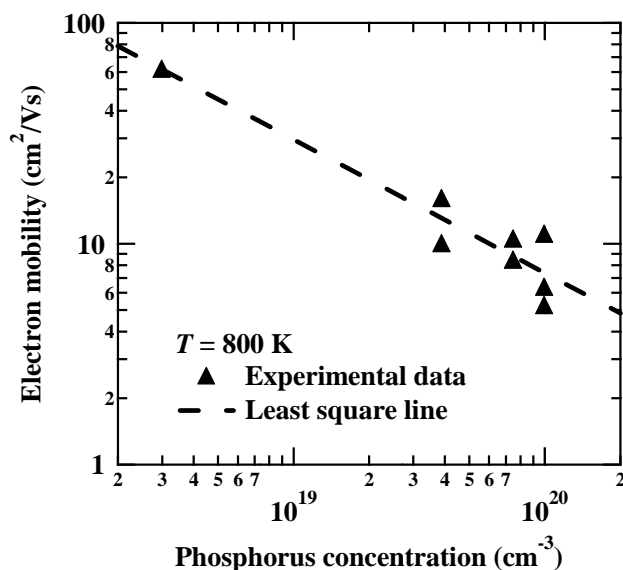


図 3.12 高温 (800 K) における電子移動度のリン濃度依存性

図 3.12 および図 3.13 には、高温 (800 K) における電子移動度と電子濃度のリン濃度依存性を示す。リン濃度増加にともない、電子の移動度は大きく減少している。これは、3.4 節でリン濃度増加にともない、補償欠陥が増加しているという見解と非常によく一致を見せている。すなわち、リン濃度増加にともない、リン濃度だけでなく、補償欠陥も増加するため、電子が散乱されたり、トラップされたりする確率が上がり、移動度が大きく低減したと考えられる。また、リン濃度が増加すると、わずかに電子の濃度が増加傾向を示した。これらの電子の移動度および濃度の結果から、導電率係数 $\sigma_1$ のリン濃度依存性の解析が妥当であることが分かる。

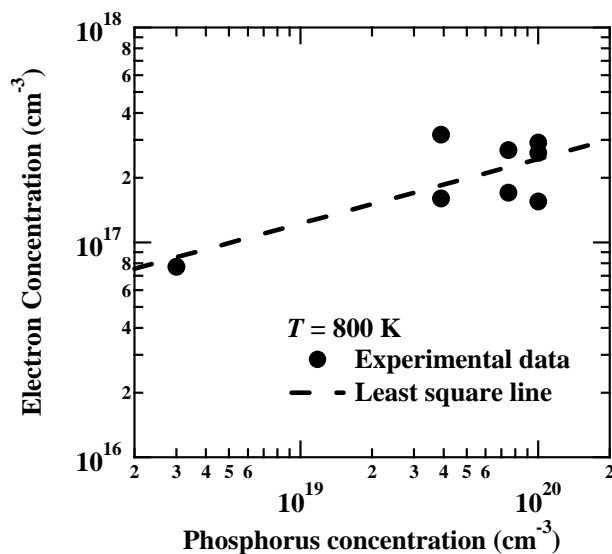


図 3.13 高温 (800 K) における電子濃度のリン濃度依存性

### 3.6 まとめ

リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体では、室温でもホッピング伝導を示すことが分かっており、ホッピング伝導を示す試料では、高温でのバンド伝導に匹敵するほどの高い導電率を有していることが分かった。これより、ホッピング伝導を示すリンドープ n 型ダイヤモンド半導体がダイヤモンド半導体デバイス応用に有効であると考えられる。

このホッピング伝導の詳細を調べるため、本章では、リン濃度および温度をパラメータとした高濃度リンドープ n 型 (n<sup>+</sup>型) ダイヤモンド半導体薄膜の詳細な電気的特性を調査した。

リン濃度が  $3.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上、かつ、温度 500 K 以下の条件で、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜の電子輸送機構が孤立したドナー準位間をホップする最近接ホッピング伝導で説明できることを明らかにした。このとき、リン濃度が増加するにともない、バンド伝導における導電率係数  $\sigma_1$  および活性化エネルギー  $\varepsilon_1$  は、減少する傾向があり、最近接ホッピング伝導における導電率係数  $\sigma_3$  および活性化エネルギー  $\varepsilon_3$  は、増加する傾向があることが分かった。

一方、Si 半導体では、不純物元素濃度が  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度で、かつ、極低温の条件で、最近接ホッピング伝導が観測される。ダイヤモンド半導体と Si 半導体とで最近接ホッピング伝導が発現する条件が異なるのは、n 型ダイヤモンド半導体中のドナー準位が Si のそれと比べて深く、ドナー原子の波動関数がオーバーラップしにくいためだと考えられる。

バンド伝導における導電率係数  $\sigma_1$  の減少する主な原因は、リン濃度増加にともなう欠陥生成による著しい移動度の低下にあり、バンド伝導における活性化エネルギー  $\varepsilon_1$  の減少する主な原因は、伝導電子がドナー原子の周りを雲のように取り囲むことで、外部からはドナー原子の正電荷が弱くなったように見える、いわゆる遮蔽効果であると考えられる。一方、最近接ホッピング伝導における導電率係数  $\sigma_3$  の増加する主な原因は、リン濃度増加にともないリン原子同士がオーバーラップし始め、ホッピング (トンネル) 確率が増加することであり、最近接ホッピング伝導における活性化エネルギー  $\varepsilon_3$  の増加する主な原因は、伝導電子と補償欠陥との間のクーロン斥力の増加にある。

また、最近接ホッピング伝導における活性化エネルギー  $\varepsilon_3$  の大きさは、0.025~0.049 eV であり、リンの深い不純物準位と低い誘電率のために Si の活性化エネルギー (0.004 eV 程度) よりも大きいことが分かった。この差異は、ダイヤモンド半導体の方が Si 半導体より、最近接ホッピング伝導が発現するドナー不純物濃度が大きいことと、誘電率が小さいことで説明できる。

## 参考文献

- 1) H. Kato, H. Umezawa, N. Tokuda, D. Takeuchi, H. Okushi and S. Yamasaki: Appl. Phys. Lett. **93**, 202103 (2008).
- 2) T. Teraji, S. Koizumi, S. Mita, A. Sawabe, and H. Kanda, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, p.L 1096 (1999).
- 3) I. Stenger, M.-A. Pinault-Thaury, T. Kociniewski, A. Lusson, E. Chikoidze, F. Jomard, Y. Dumont, J. Chevallier, and J. Barjon, J. Appl. Phys. **114**, 073711 (2013).
- 4) K. Oyama, S.-G. Ri, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Okushi, and S. Yamasaki, Appl. Phys. Lett. **94**, 152109 (2009).
- 5) K. Oyama, S.-G. Ri, H. Kato, D. Takeuchi, T. Makino, M. Ogura, N. Tokuda, H. Okushi, and S. Yamasaki, Phys. Status Solidi A **208**, No. 4, 937 (2011).
- 6) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, K. Oyama, T. Matsumoto, I. Hirabayashi, H. Okushi, and S. Yamasaki, Applied Physics Express **3**, 041301 (2010).
- 7) H. Kato, K. Oyama, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, and S. Yamasaki, Diamond and Related Materials **27-28**, 19 (2012).
- 8) T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, Applied physics letters **99**, 061110 (2011).
- 9) M. Katagiri, J. Isoya, S. Koizumi, and H. Kanda, Appl. Phys. Lett. **85**, 6365 (2004).
- 10) H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki, and H. Okushi, J. Phys. D **40**, (20), 6189 (2005).
- 11) T. Makino, H. Kato, S.-G. Ri, S. Yamasaki, and H. Okushi, Diamond and Related Materials **17**, 782 (2008).
- 12) G. L. Pearson and J. Bardeen: Phys. Rev. **75**, No. 5 (1949) 865.
- 13) H. Fritzsche: J. Phys. Chem. Solids **6** (1958) 69.
- 14) B. Massarani, J. C. Bourgoin, and R. M. Chrenko: Phys. Rev. **17**, No. 4 (1978) 1758.
- 15) M. Hosoda, K. Kakushima, K. Natori, S. Yamasaki, H. Okushi, and H. Iwai: IEEE Proc. Next-Gener. Electron. (2013) 48.
- 16) A. M. Zaitsev: Optical Properties of Diamond: A Data Handbook (Springer, Berlin, 2010) p. 23.
- 17) N. F. Mott: J. Non-Cryst. Solids **1** (1968) 1.
- 18) H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi: Diamond Relat. Mater. **16** (2007) 796.
- 19) A. Miller and E. Abrahams: Phys. Rev. **120**, No. 3 (1960) 745.

## 第4章 金属電極/リンドープ n 型ダイヤモンド半導体界面における電子の輸送機構

### 4.1 はじめに

第1章でも述べたように、金属電極と低濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半導体との界面には、高密度な界面準位による強いピニング効果のために、仕事関数の異なる金属材料を電極として用いても 4.3~4.4 eV の非常に高いショットキー障壁が形成される<sup>1,2)</sup>。この高いショットキー障壁は、電極から n 型ダイヤモンド半導体への電子の注入、n 型ダイヤモンド半導体から電極への電子の流出を制限し、高い接触抵抗の原因となっている。高い接触抵抗は、電極界面での発熱による損失や電極劣化だけではなく、電極界面での電界集中による耐圧の悪化や低い順方向電流による性能制限なども考えられる。このように、ダイヤモンド電子デバイス応用のためには、電極/n 型ダイヤモンド半導体界面の低い接触抵抗の実現が必要不可欠である。

一般的に、低い接触抵抗を得るためには、ショットキー障壁の高さを低くするか、ショットキー障壁の幅を狭くする方法が施される。リンドープ n 型ダイヤモンド半導体では、ショットキー障壁の高さや幅を制御するため、金属電極材料を変えた研究<sup>3)</sup>や、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超える高濃度リンドープ<sup>4,5)</sup>が行われている。しかしながら、上述した強いピニング効果のために、ショットキー障壁の高さを制御することはできていない。一方、高濃度ドーピングでは、ショットキー障壁の幅を制御することはできているが、低抵抗を示すオーミック特性の実現には至っていない。

私は、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の高濃度リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体 (Ti/Pt/Au 電極使用) を用いて、 $20 \Omega \text{ cm}^2$  の接触抵抗を報告した<sup>6)</sup>。この接触抵抗の値は、ダイヤモンド半導体デバイス応用を考えたときには、非常に高い値である。一方で、4.3~4.4 eV の高いショットキー障壁を考慮すると、接触抵抗はショットキー障壁の高さに対して指数関数的に変化するため、従来のショットキー理論だけでは説明できないほど小さい値であると考えられる。

n 型ダイヤモンド半導体における接触抵抗を低減させるためには、さらなる高濃度ドーピングや界面処理は重要だと考えられるが、金属と高濃度リンドープ n 型 (n<sup>+</sup>型) ダイヤモンド半導体との界面の特性を理解することも、低抵抗化に向けての新たな知見や指針を示すという意味から、重要であると考えられる。また、金属と n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体との界面における特性の理解は、デバイス物理の理解を進めるといっても重要である。

そこで、本章では、n 型ダイヤモンド半導体における接触抵抗低減に向けての新たな知見や指針を探すと同時にホッピング伝導を利用したデバイス物理を理解するために、金属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体 (ホッピング伝導層) /金属 (MHM: metal/(hopping layer)/metal) 構造の作製と評価、また、定性的な傾向を説明するための大雑把なモデルを用いた数値計算による界面特性の解析を行った。その結果、MHM 構造がダブルショットキー界面になり、金属/高濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半導体の界面特性には、ショットキー障壁の高さや幅だけではなく、ドナー準位 (ホッピング準位) や深い不純物・欠陥準位も大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。

### 4.2 金属/高濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半導体/金属構造の作製と電流-電圧特性

金属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体の界面特性は、電極間隔を 18  $\mu\text{m}$  以下にまで近づけて、バルク抵抗に対して接触抵抗が無視できない条件で評価を行った。図 4.1 に、MHM 構造の上面図および断面図を示す。n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体には、第3章と同じ、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  のリンを添加した試料を用いた。電極形状には、電流経路を制限するため、メサ構造 (島状に加工された構造) の必要ない円形電極とドーナツ型電極の組み合わせを用いた。電極材料には、Ti: 30 nm/Pt: 30 nm/Au: 100 nm を用いた。

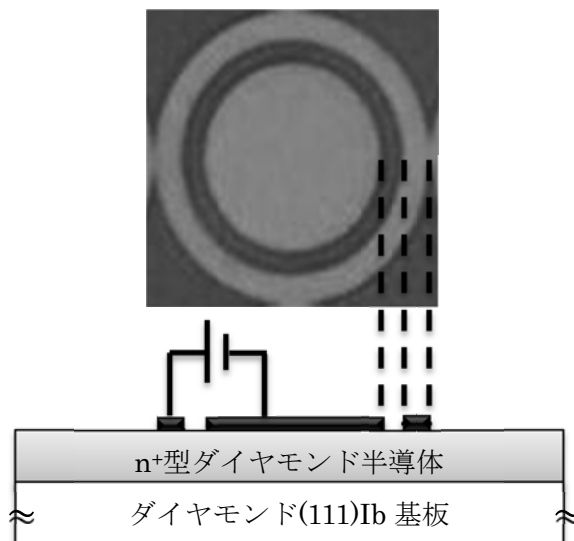


図 4.1 MHM 構造の上面図および断面図

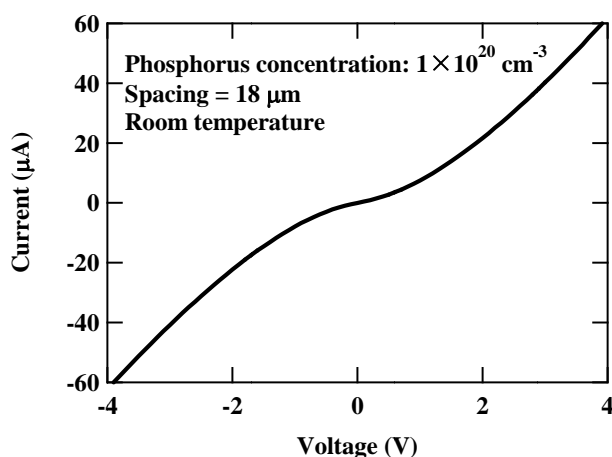


図 4.2 電極間隔 18  $\mu\text{m}$  の MHM 構造における  $I$ - $V$  特性

内側の円形電極と外側のドーナツ型電極の間に電圧を印加して、電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性を室温で測定した。図 4.2 に、電極間隔 18  $\mu\text{m}$  を有する MHM 構造の  $I$ - $V$  特性を示す。MHM 構造の  $I$ - $V$  特性は、直線性を示すオーミック特性ではなく、逆 S 字特性を示している。逆 S 字特性は、金属/ $n^+$ 型ダイヤモンド半導体界面にショットキー障壁が存在し、その輸送機構がトンネル、つまりは電界放出 (FE: field emission) または熱電子電界放出 (TFE: thermionic field emission) に支配的であることを示唆している。第 3 章で、高濃度リンドープ  $n$  型ダイヤモンド半導体が最近接ホッピング伝導を示すことを明らかにしており、この  $I$ - $V$  特性の結果は、最近接ホッピング伝導層でも金属との界面にショットキー障壁が形成されることも意味している。これは、最近接ホッピング伝導を示す  $n$  型ダイヤモンド薄膜が、半導体電子デバイスとして動作できることを示唆する大事な知見である。また、MHM 構造の  $I$ - $V$  特性が、原点に対して点対称になっていることから、熱平衡状態におけるバンドダイアグラムも左右対称になっていると考えられる。つまり、両側の電極界面に同等のショットキー障壁が形成されており、ダブルショットキー界面構造になっていると考えられる。

補足として逆 S 字特性について述べる。図 4.3 に、ショットキーバリアダイオードの  $I$ - $V$  特性を示す。



図 4.3(a)は、逆方向特性が熱電子放出 (TE: thermionic emission) に支配的である場合のショットキーバリアダイオードの  $I$ - $V$  特性である。図 4.3(b)は、逆方向特性が FE、TFE に支配的である場合のショットキーバリアダイオードの  $I$ - $V$  特性である。また、図 4.3(c)は、図 4.3(a)の特性を有するショットキーバリアダイオードを、二つ向い合せに接合したときのダブルショットキー界面の  $I$ - $V$  特性である。図 4.3(d)は、図 4.3(b)の特性を有するショットキーバリアダイオードを、二つ向い合せに接合したときのダブルショットキー界面の  $I$ - $V$  特性である。図 4.3(c)より、逆方向特性が TE に支配的である場合、金属/半導体/金属構造の  $I$ - $V$  特性は、S 字特性を持つ。一方、図 4.3(d)より、逆方向特性が FE、TFE に支配的である場合、金属/半導体/金属構造の  $I$ - $V$  特性は、逆 S 字特性を持つ。このため、金属/半導体/金属構造の  $I$ - $V$  特性が S 字特性を示すか、逆 S 字特性を示すかは、界面における電子の主な輸送機構を決定する重要な要素となる。

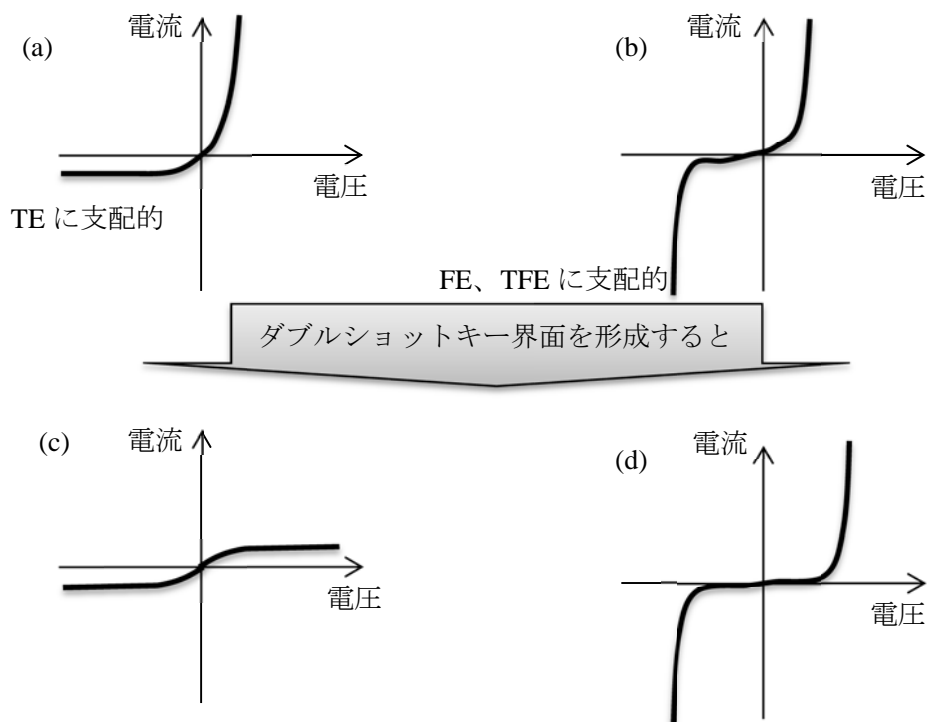


図 4.3 ショットキーバリアダイオードの  $I$ - $V$  特性

(a)逆方向電流が TE に支配的、(b)逆方向電流が FE、TFE に支配的な場合  
 (c)(d)は、(a)および(b)の界面を用いてダブルショットキー界面を形成したときの  $I$ - $V$  特性

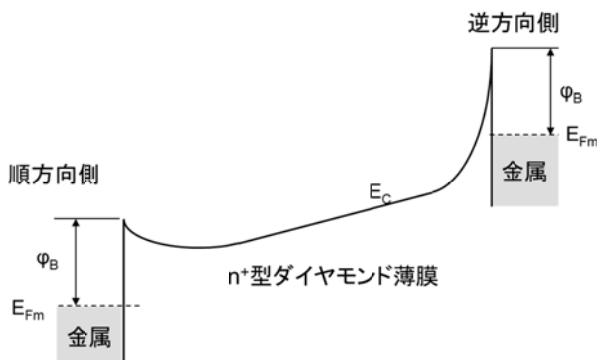


図 4.4 ダブルショットキー界面を想定した MHM 構造のバンドダイアグラム (電圧印加時)

図 4.4 に、ダブルショットキー界面を想定した MHM 構造のバンドダイアグラムを示す。両電極界面に電圧を印加すると、それぞれの電極界面に順方向側の特徴を持ったショットキー界面と逆方向側の特徴を持ったショットキー界面が現れる。次節以降では、このダブルショットキー界面を前提に、数値計算を行う。

### 4.3 数値計算

図 4.5 に、電子の輸送機構 (TE、FE、TFE) を明記した順方向側および逆方向側の特徴を持ったショットキー界面の各バンドダイアグラムを示す。数値計算では、まず初めに、順方向側と逆方向側の電極界面について、TE と FE (TFE を含む) による電流密度  $J_{TE}$  および  $J_{FE+TFE}$  をそれぞれ計算し、図 4.4 で示したダブルショットキー界面を想定して、計算結果を合算した。数値計算に用いた式は、2.4.2 節に示した通りである。

金属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体における界面特性には、図 4.6 に示すように、ショットキー障壁の高さ (n 型ダイヤモンド半導体の伝導帯下端と金属のフェルミ準位とのエネルギー差) やリン濃度で決まるショットキー障壁の幅だけではなく、ドナー準位 (ホッピング準位) や深い不純物・欠陥準位が少なくとも影響していると考えられる。そこで、それぞれを変数とした数値計算を行った。

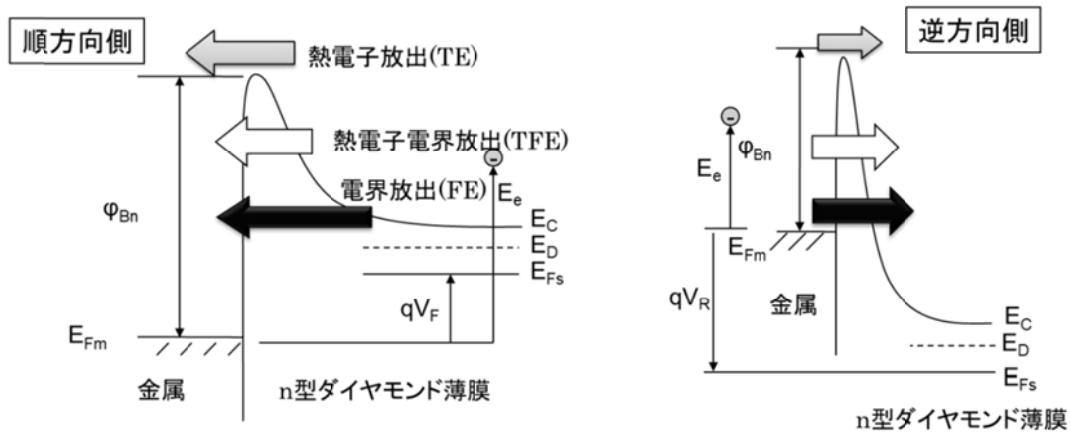


図 4.5 順方向側および逆方向側の特徴を持ったショットキー界面の各バンドダイアグラム

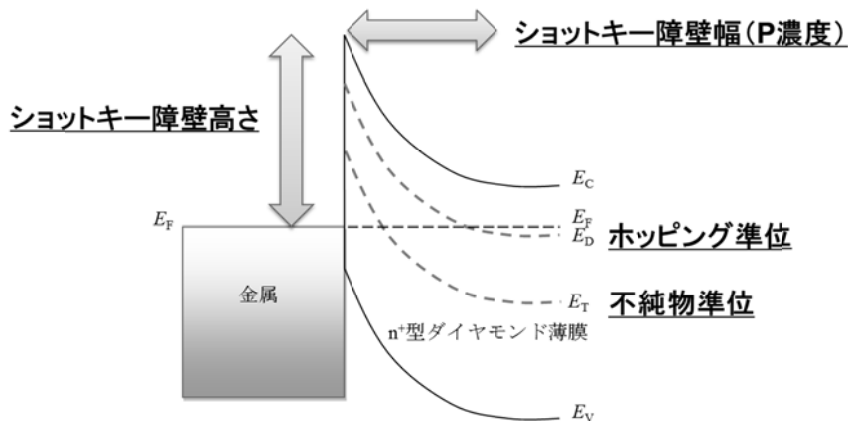


図 4.6 金属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体における界面特性の数値計算に用いた変数

### 4.3.1 ショットキー障壁の高さを変数とした数値計算

図 4.7 に、ショットキー障壁の高さ  $\phi_B$  を変数とした接触抵抗の電圧依存性における数値計算の結果を示す。横軸は両電極（順方向側および逆方向側）界面に印加される電圧の総和で、縦軸は二つの界面に生じる接触抵抗の平均値である。数値計算の結果より、接触抵抗には大きな電圧依存があり、ショットキー障壁の高さによらず、その電圧依存の大きさは同程度である。すなわち、ショットキー障壁の高さが低くなると、全電圧領域で低抵抗側にシフトしている。また、ショットキー障壁の高さが 1 eV 低減すると、接触抵抗の値は 4 桁程度低減していることが分かる。

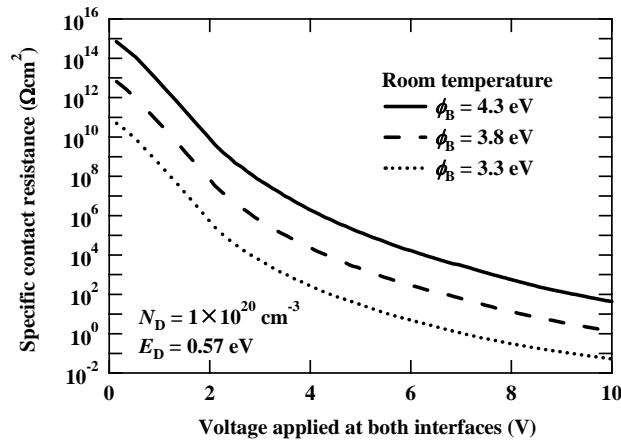


図 4.7 ショットキー障壁の高さを変数としたときの接触抵抗の電圧依存性における計算結果

図 4.7 より、ショットキー障壁の高さが、低濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半導体で報告されている 4.3 eV であると仮定すると、0 V 付近における接触抵抗は  $10^{15} \Omega\text{cm}^2$  を超えることが予想される。この値は、接触抵抗の報告値  $20 \Omega\text{cm}^2$  と比較しても遥かに大きく、高濃度リンドーピングによる接触抵抗の低減効果が非常に大きいことが期待される。また、ショットキー障壁の高さが低減しただけでは、 $20 \Omega\text{cm}^2$  の接触抵抗値を説明できないことが示唆される。

### 4.3.2 ショットキー障壁の幅（ドナー濃度）を変数とした数値計算

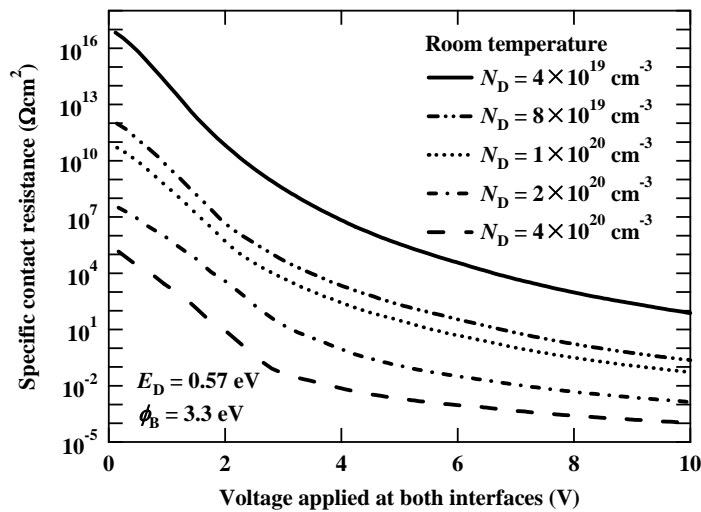


図 4.8 ショットキー障壁の幅を変数としたときの接触抵抗の電圧依存性における計算結果

図 4.8 に、ショットキー障壁の幅（ドナー濃度）を変数としたときの接触抵抗の電圧依存性における計算結果を示す。このとき、ショットキー障壁の高さを  $3.3 \text{ eV}$  で固定した。数値計算の結果より、ドナー濃度が増加すると、全電圧領域で接触抵抗が大きく低減していることが分かる。例えば、ドナー濃度が  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  と  $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とを比較すると、ドナー濃度が 2 倍になっただけで、 $0 \text{ V}$  付近の接触抵抗は 5 桁以上も低減している。これは、ドナー濃度が増加すると、空乏層の広がり抑制され、トンネル確率が大きく増加したためと説明できる。また、高電圧側よりも低電圧側における接触抵抗のドナー濃度依存性が大きい。つまり、ドナー濃度が増加すると、接触抵抗だけではなく、電圧依存も小さくなる傾向があり、直線性を示すオーミック特性に近づいていくことが分かる。

### 4.3.3 ホッピング準位を想定した数値計算

第3章で明確にしたように、 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体は、室温で最近接ホッピング伝導を示す。つまり、バルクにおける電子の伝導は、伝導帯ではなく、ドナー準位間で起こっている。そこで、このことを考慮して、金属と  $n^+$ 型ダイヤモンド半導体（ホッピング伝導層）との界面の電子輸送を予想した。

図 4.9 に、(a)金属とバンド伝導層界面および(b)金属とホッピング伝導層界面のバンドダイアグラムとトンネル確率イメージを示す。一般的に、金属/n 型半導体（バンド伝導層）ショットキー界面のトンネル現象は、図 4.9(a)に示すように、金属側のフェルミ準位と n 型半導体側の伝導帯下端との間で生じる。バンド伝導層のように、バルクにおける電子の伝導が伝導帯で起きていれば、金属側からトンネルした電子は新たに熱エネルギー等を授受することなく、バンド伝導に寄与することができる。

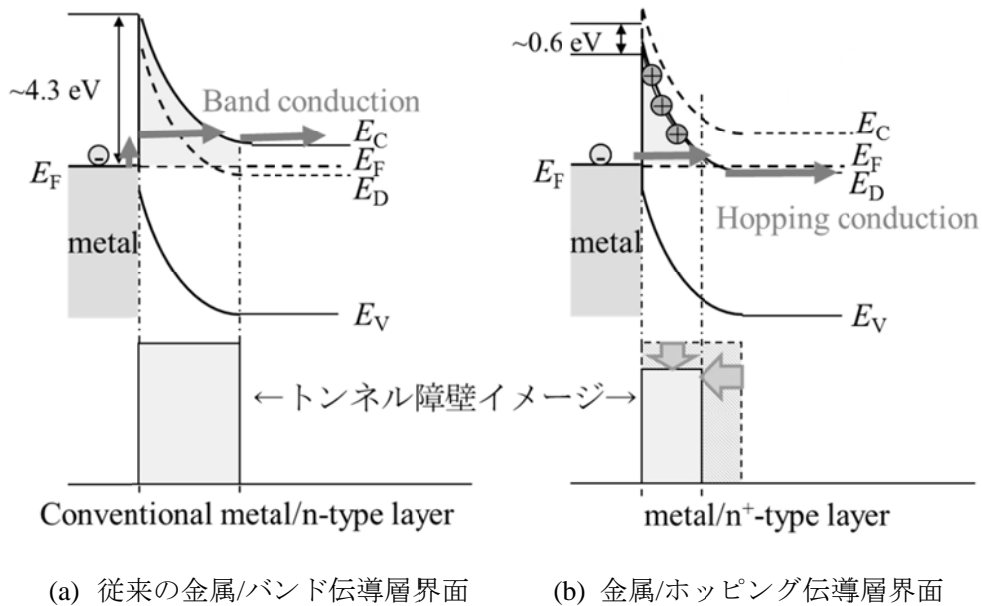


図 4.9 バンドダイアグラムとトンネル確率イメージ

一方、上述したようにバルクにおける電子の伝導がドナー準位間で起きていれば、トンネル経路は、金属側のフェルミ準位と n 型半導体側の伝導帯下端との間の他にも、金属側のフェルミ準位と n 型半導体側のドナー準位（ホッピング準位）との間が考えられる。前者では、金属側から伝導帯下端にトンネルした電子は、伝導帯下端からドナー準位（ホッピング準位）に落ちることで、ホッピング伝導に寄与することができる。後者では、金属側からドナー準位（ホッピング準位）にトンネルした電子は、新たに大きな熱エネルギーを授受することなく、ホッピング伝導に寄与することができる。ここで、図 4.9(b)に示すように、後者では、電子がトンネルする実効的なショットキー障壁の高さが低く、幅が狭いため、

トンネル確率が前者よりも大きくなることが予想される。つまりは、後者の、金属側のフェルミ準位と n 型半導体側のドナー準位（ホッピング準位）との間の直接的なトンネル現象が支配的になると考えられる。

図 4.10 に、図 4.9(a)のバンド伝導および(b)のホッピング伝導を想定したときの、フェルミ準位近傍の電子におけるトンネル確率の電圧依存性の計算結果を示す。これは、金属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体界面に逆方向電圧を印加した場合の計算結果である。計算結果より、ホッピング伝導層を想定した方が、伝導バンド伝導を想定するよりも、0 V 付近では 10<sup>17</sup> 倍以上もトンネル確率が高いことが分かる。また、逆方向電圧が 5 V 印加時、ホッピング伝導層を想定した方が、2 桁以上トンネル確率が高いことが分かる。

従来のバンド伝導を想定した場合に、0.6 V 程度まで極端にトンネル確率が低い原因としては、n 型半導体側のフェルミ準位の位置を考えると説明できる。フェルミ準位は、n 型半導体のドナー準位近傍にあると考えられ、伝導帯下端から 0.6 eV 程度低い位置にある。このフェルミ準位と伝導帯下端との間には、電子の存在できる準位がなく、この部分の障壁がトンネル確率に反映されるため、電圧が印加されてフェルミ準位面と伝導帯下端とが一致するまでは、トンネル確率が著しく低い値を示したと考えられる。

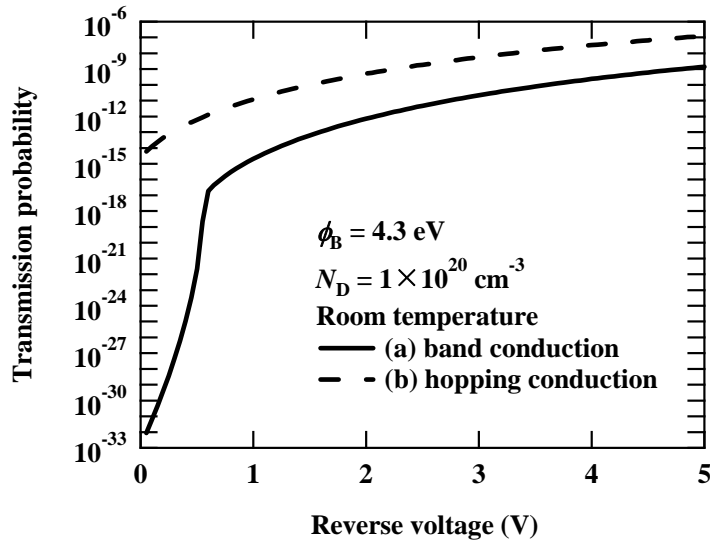


図 4.10 (a)バンド伝導および(b)ホッピング伝導を想定したときのフェルミ準位近傍の電子におけるトンネル確率の電圧依存性の計算結果

#### 4.3.4 金属電極/ホッピング伝導層界面におけるショットキー障壁の高さを変数とした数値計算

前節のホッピング伝導層を想定したトンネル確率を用いて、ショットキー障壁の高さを変数にすることで、電極間隔 10 μm を有する MHM 構造における I-V 特性の再現を試みた。ここで、2.4.2 節で説明した一般的なトンネル電流密度の式では、金属のフェルミ準位と伝導帯下端との間のトンネル現象を想定しているため、金属のフェルミ準位とドナー準位（ホッピング準位）との間のトンネル現象を考えるには、状態密度の違いを考慮する必要がある。トンネル電流密度の式では、伝導帯の状態密度が有効質量として反映されている。このため、ホッピング伝導層における有効質量を用いれば、トンネル電流密度の式を金属/ホッピング伝導層界面にも適応できると考えられる。しかしながら、ドナー準位（ホッピン

グ準位) の波動関数がオーバーラップしてバンドを形成していないため、有効質量近似は好ましくない。また、ホッピング伝導層における有効質量そのものの明確な定義もされていない。そこで、有効質量はバンド伝導層の値を利用し、トンネル先であるドナー準位密度  $N_D$  と伝導帯の状態密度  $N_C$  との違いを荒く、式に反映させることを試みた。実際には、次式に示すように、ドナー準位密度  $N_D$  と伝導帯の状態密度  $N_C$  との違いを  $N_D/N_C$  比で表すことで補正を行った。この補正係数を入れたトンネル電流密度  $J_{FE+TFE}$  は、

$$J_{FE+TFE} = \int P(E_e, m^*) N(E_e) \frac{N_D}{N_C} dE_e \quad (4.1)$$

と表される。ここで、 $P(E_e, m^*)$  はトンネル確率、 $N(E_e)$  は供給関数、 $E_e$  は電子のエネルギー、 $m^*$  は電子の有効質量である。

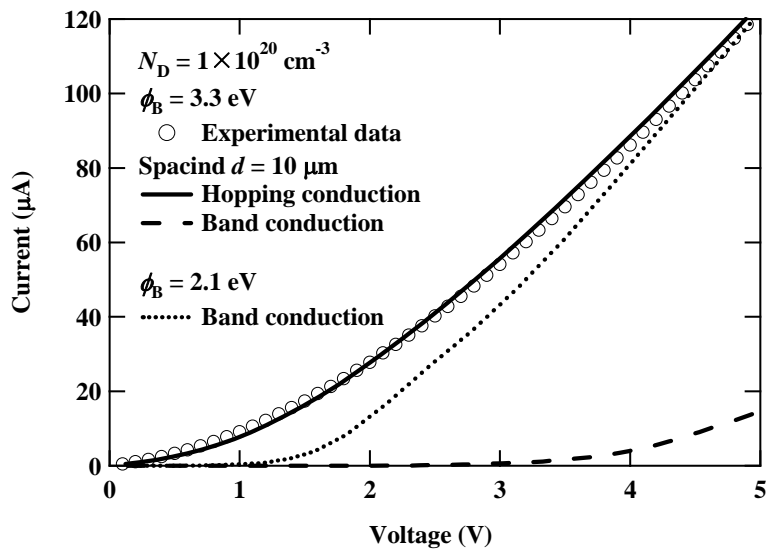


図 4.11 電極間隔  $10 \mu\text{m}$  を有する MHM 構造における  $I$ - $V$  特性の実験結果とホッピング伝導およびバンド伝導を想定したときの  $I$ - $V$  特性の計算結果

図 4.11 に、電極間隔  $10 \mu\text{m}$  を有する MHM 構造における  $I$ - $V$  特性の実験結果と、図 4.9(a) のバンド伝導および(b) のホッピング伝導を想定したときのショットキー障壁の高さを変数とした  $I$ - $V$  特性の数値計算結果を示す。ショットキー障壁の高さを  $3.3 \text{ eV}$  にしたときに、実線で示すホッピング伝導を想定した計算結果が、実験結果と全電圧領域で一致した。このショットキー障壁の高さ ( $3.3 \text{ eV}$ ) については、後で詳しく述べる。一方、ショットキー障壁の高さを同じ  $3.3 \text{ eV}$  にしたときに、破線で示すバンド伝導を想定した計算結果は、実験結果と大きく異なる値を示した。これは、n 型ダイヤモンド半導体がバンド伝導を示す場合、電圧が印加されて金属のフェルミ準位面と n 型ダイヤモンド半導体の伝導帯下端とが一致するまでは、トンネル確率が著しく低い値を示すこと (図 4.10 参照) と、フェルミ・ディラックの分布関数より電子の存在確率が低い値を示すことの二つで説明できる。そこで、ショットキー障壁の高さをさらに低減させて、バンド伝導を想定した計算を行った。ショットキー障壁の高さを  $2.1 \text{ eV}$  にすると、点線で示すバンド伝導を想定した計算結果が  $5 \text{ V}$  付近の電流値と一致した。しかしながら、低電圧側では実験結果と大きく異なる値となった。これは、先ほど説明したことと同じで、電圧が印加されて金属のフェルミ準位面と n 型ダイヤモンド半導体の伝導帯下端とが一致するまでは、トンネル確率が著しく低い値を示すこと (図 4.10 参照) と、フェルミ・ディラックの分布関数より電子の存在確率が低

い値を示すことの二つで説明できる。

つまり、これらの結果は、金属/ホッピング伝導層界面のトンネル現象が、金属のフェルミ準位と n 型半導体側のドナー準位（ホッピング準位）との間で生じていることを明示している。

次に、ホッピング伝導層を想定した数値計算において、変数としたショットキー障壁の高さ（金属のフェルミ準位から n 型ダイヤモンド半導体の伝導帯下端までのエネルギー差）が 3.3 eV であったことについて述べる。

過去に、鈴木らや私の共同研究者らが報告した金属/低濃度リンドープ n 型ダイヤモンド半導体界面におけるショットキー障壁の高さは、4.3~4.4 eV である。一方、本論文で得られたショットキー障壁の高さは 3.3 eV であり、その差は 1 eV である。この 1 eV は、高濃度ドーピングによる結果だと考えられる。すなわち、高濃度ドーピングによって生じた欠陥等を介したトンネル経路が存在することや、高濃度ドーピングによってフェルミ準位のピンギされる位置が変わったことなどが考えられる。そこで、次節では、深い不純物・欠陥準位を介したトンネル経路を想定した計算を行った。

また、3.3 eV のショットキー障壁の高さは、前節で考慮したドナー準位（ホッピング準位）へ直接トンネルする効果により、見かけ上さらに 0.6 eV 程度下がっている。このため、電子が感じている実効的なショットキー障壁の高さは 2.7 eV となる。

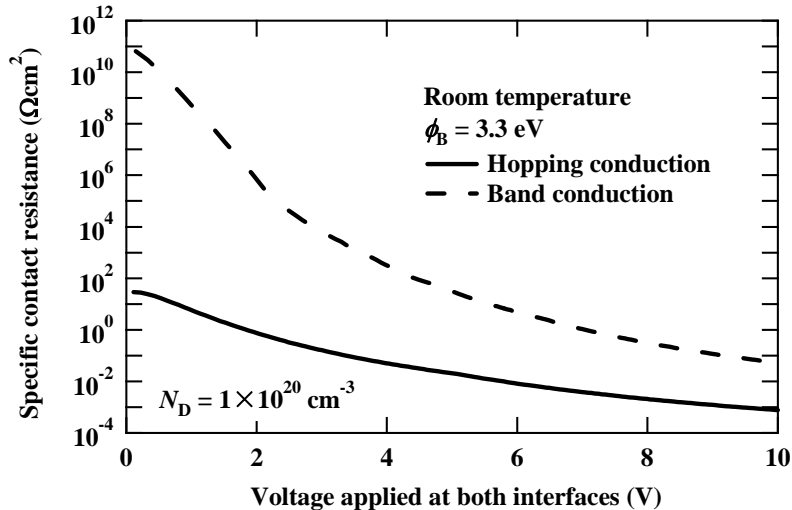


図 4.12 ホッピング伝導層およびバンド伝導層を想定したときの接触抵抗の電圧依存性における数値計算結果

次に、ショットキー障壁の高さを 3.3 eV としたときの接触抵抗の電圧依存性を計算した。図 4.12 に、ホッピング伝導層およびバンド伝導層を想定したときの接触抵抗における電圧依存の数値計算結果を示す。ホッピング伝導を示す試料を用いることで、接触抵抗の電圧依存は小さくなり、低電圧側の接触抵抗が 9 桁以上低減されていることが分かる。一方、高電圧側の接触抵抗低減は 2 桁程度である。これは、図 4.10 の結果を反映しており、n 型ダイヤモンド半導体がバンド伝導を示す場合、電圧が印加されて金属のフェルミ準位面と n 型ダイヤモンド半導体の伝導帯下端とが一致するまでは、トンネル確率が著しく低い値を示すことと、フェルミ・ディラックの分布関数より電子の存在確率が低い値を示すことの二つで説明できる。

また、ホッピング伝導層を想定した場合、0 V 付近の接触抵抗の値は 22 Ωcm<sup>2</sup> であり、私が報告した接触抵抗値と同程度である。この結果は、状態密度の補正を導入したトンネル電流密度の解析が有効であることを意味している。さらに、この解析では、高濃度ドーピングの効果をすべてショットキー障壁

の高さとして、表すことも可能としている。

高濃度リンドーピングには、最近接ホッピング伝導によるバルク抵抗の低減やショットキー障壁の高さ 0.6 eV 相当の接触抵抗低減だけではなく、ショットキー障壁の高さ 1 eV 相当の深い不純物・欠陥準位を介したトンネル経路による接触抵抗低減効果もある可能性を見出すことができた。

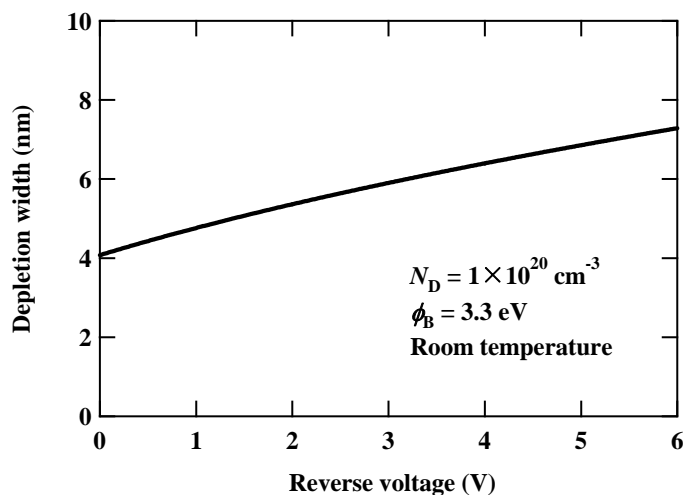


図 4.13 金属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体界面における空乏層幅の逆方向電圧依存性の計算結果

ここで、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体内の電子が掃けた領域である空乏層幅や、トンネルに寄与するショットキー障壁の高さや実効的な幅（金属のフェルミ準位と同じエネルギー高さにおける障壁幅）についての情報を計算した。計算には、本節の数値計算で用いた、ドナー濃度  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、ショットキー障壁高さ 3.3 eV、室温という条件を用いた。図 4.13 に、金属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体界面における空乏層幅の電圧依存性の計算結果を示す。印加電圧 0 V の状態で、空乏層幅は 4 nm であり、逆方向電圧が増加するにともない空乏層幅は広がる傾向にある。逆方向電圧を 6 V 印加すると、空乏層幅は 7 nm 以上にまで広がることが分かる。

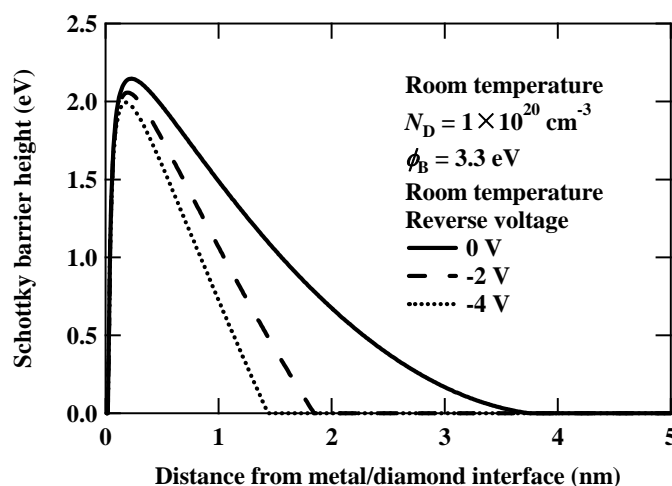


図 4.14 ショットキー障壁の逆方向電圧依存性の計算結果

実際に、トンネル現象に寄与している経路は、空乏層幅ではなく、金属のフェルミ準位の高さにおけ



るショットキー障壁の幅と高さである。図 4.14 に、ショットキー障壁の逆方向電圧依存性の計算結果を示す。図 4.14 では、トンネル現象に寄与する金属のフェルミ準位よりエネルギーの高い部分のみを記載した。図 4.14 より、印加電圧 0 V の状態で、電子は 3.5 nm のショットキー障壁の幅を越えなければならないため、電流が流れにくいことが予想される。逆方向電圧が 2 V になると、電子が越えなければならないショットキー障壁の幅は 2 nm を切り、トンネル効果が顕著に現れ始める。さらに、逆方向電圧が 4 V になると、電子が越えなければならないショットキー障壁の幅は 1.5 nm を切り、実効的なショットキー障壁の高さは 2 eV を切っている。本論文では、電圧印加によるショットキー障壁の低減効果を仮定している。逆方向電圧印加による実効的なショットキー障壁の低減を想定した計算により、図 4.11 のように電流-電圧特性を説明できることから、電圧印加によるショットキー障壁の低減効果はあると考えられる。しかしながら、ショットキー障壁低減モデルには、鏡像力や逆方向電圧、表面の不均一性などが原因として議論されており、単純には解決できないため、今後詳細を議論する。

### 4.3.5 深い不純物・欠陥準位を想定した数値計算

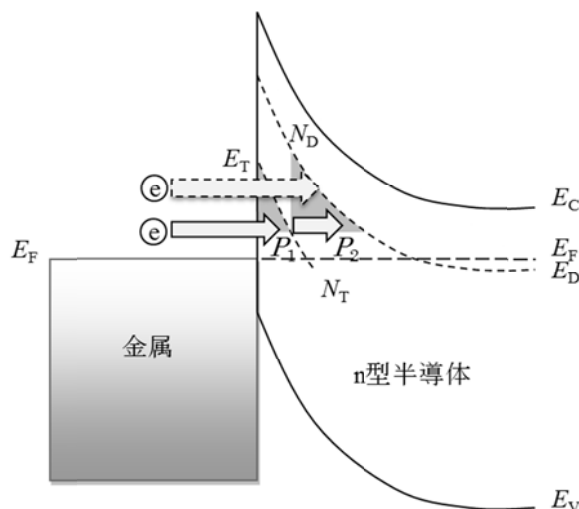


図 4.15 深い不純物・欠陥準位を想定したときの金属/ホッピング伝導層界面のバンドダイアグラム

4.3.3 節で、ドナー準位（ホッピング準位）が金属/n<sup>+</sup>型半導体界面の電子輸送機構に大きな影響を与えていることを見出した。金属/n<sup>+</sup>型半導体界面内には、ドナー準位（ホッピング準位）だけではなく、多くの不純物準位や欠陥準位も存在している。これらの深い不純物・欠陥準位も金属/n<sup>+</sup>型半導体界面の電子輸送機構に影響を与えている可能性がある。そこで、深い不純物・欠陥準位を想定した数値計算を行った。図 4.15 に、深い不純物・欠陥準位を想定したときの金属/ホッピング伝導層界面のバンドダイアグラムを示す。ここで、深い不純物・欠陥準位は、すべて同じ深さの準位である必要はなく、高密度であれば、それぞれの深い準位を介したトンネル経路が形成されると考えている。計算上は、すべての準位を考えるのは困難であるため、図 4.15 のように伝導帯下端から  $E_T$  だけ深いエネルギー準位を持った不純物・欠陥準位が密度  $N_T$  で存在すると仮定した。

図 4.15 に示すように、金属/ホッピング伝導層界面の電子輸送機構としては、点線枠の矢印で示した金属のフェルミ準位と n 型半導体のドナー準位（ホッピング準位）との間の電流経路と、実線枠の矢印で示した深い不純物・欠陥準位を介した電流経路が存在する。前者は、式(4.1)で説明できる。一方、後者は、図 4.15 に示すように、電子が二つの障壁を感じることとなり、トンネル電流密度の式を改める必

要がある。電子が二つの障壁をトンネルする際、それぞれの障壁のトンネル先に空席がないとトンネルすることができないため、図 4.15 に示すように、電極側から n 型半導体側にトンネルする電子を考えると、トンネル電流密度の式は、

$$J = \int \frac{A^* T q}{k} f(E) P_1(V) \{1 - f(E - qV)\} \frac{N_T}{N_C} P_2(V) \{1 - f(E - qV)\} \frac{N_D}{N_C} dE \quad (4.2)$$

と表すことができる。ここで、 $P_1(V)$  および  $P_2(V)$  は、深い不純物・欠陥準位が形成する障壁、およびドナー準位（ホッピング準位）が形成する障壁におけるトンネル確率である。数値計算を行うにあたり、4.3.3 節と同じように、状態密度の補正係数をそれぞれの準位に導入した。右辺を順番に見ていくと、積分記号の中に、熱電子放出を表す係数、電極側に  $E$  のエネルギーを持った電子が存在する確率を表すフェルミ・ディラックの分布関数  $f(E)$ 、最初の障壁をトンネルする確率  $P_1$ 、深い不純物・欠陥準位における  $E$  のエネルギーを持った電子の空席確率を表す  $1 - f(E)$  と、補正係数  $N_T/N_C$  が乗じてある。さらに、この状態（電子が最初の障壁を越えて深い不純物・欠陥準位にトラップされた状態）を始状態として、二つ目の障壁をトンネルする確率  $P_2$ 、ドナー準位における  $E$  のエネルギーを持った電子の空席確率を表す  $1 - f(E)$  と、補正係数  $N_D/N_C$  が乗じてある。

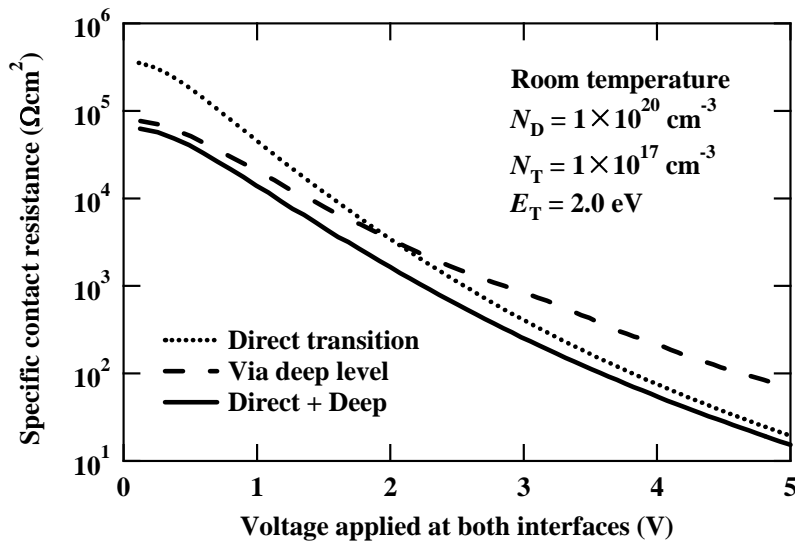


図 4.16 深い不純物・欠陥準位を想定したときの各電流経路による接触抵抗の電圧依存性の計算結果

図 4.16 に、深い不純物・欠陥準位を想定したときの、各電流経路による接触抵抗の電圧依存性の計算結果を示す。点線で示すのが、直接ドナー準位（ホッピング準位）にトンネルする成分、破線で示すのが、2.0 eV の深さにある深い不純物・欠陥準位を経由してドナー準位（ホッピング準位）にトンネルする成分、実線で示すのが、二つのトンネル成分の総和である。ここで、深い不純物・欠陥準位の密度を  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と仮定した。

数値計算結果より、深い不純物・欠陥準位を介したトンネル成分は、直接ドナー準位（ホッピング準位）にトンネルする成分と比較すると、低電圧側で接触抵抗が低く、高電圧側で接触抵抗が高くなるのが分かる。全体の接触抵抗は、その瞬間に流れやすいトンネル経路を電子が通ることになるため、実線で示す接触抵抗の電圧依存性として表される。また、 $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  程度の深い不純物・欠陥準位密度でも 1 桁近い接触抵抗低減が確認できており、 $10^{18}$ 、 $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度の不純物・欠陥準位密度があれば、式(4.2)よりトンネルに寄与する状態が増加するため、もう 1 桁、2 桁の低減も起こりうると考えられる。高濃

度ドーピングによる深い不純物・欠陥準位の形成は容易に考えられ、ショットキー障壁の高さ 1 eV 程度の低減効果の一部として説明できる。

#### 4.4 まとめ

本章では、室温で最近接ホッピング伝導を示す高濃度リンドープ n 型 ( $n^+$ 型) ダイヤモンド半導体を用いて、金属/ $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/金属 (MHM: metal/(hopping layer)/metal) 構造を作製し、電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性を測定した。また、ショットキー障壁の高さ、幅 (ドーピング濃度)、ドナー準位 (ホッピング準位)、深い不純物・欠陥準位を変数とした数値計算を行うことで、金属/ $n^+$ 型ダイヤモンド半導体の界面特性を明らかにした。本章で得られた成果を以下に述べる。

まず、MHM 構造の  $I$ - $V$  特性より、金属/ホッピング伝導層界面にもバンド伝導層同様にショットキー障壁が形成され、MHM 構造にはダブルショットキー界面が形成されることが明らかとなった。この知見は、ホッピング伝導層が半導体電子デバイス応用に使えることと、従来の半導体理論が応用できることを意味している。

数値計算結果より、金属/ホッピング伝導層界面の接触抵抗には、大きな電圧依存があることが明らかとなった。ショットキー障壁の高さを低くすると、全電圧領域で同じように接触抵抗が低減した。また、ドーピング濃度を増加させてショットキー障壁の幅を薄くしても、全電圧領域で接触抵抗が低減し、特に、低電圧領域で大きく接触抵抗が低減した。また、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の高濃度リンドーピングによって、ドナー準位 (ホッピング準位) に直接トンネルする現象が起こり、ショットキー障壁の高さとしては 0.6 eV 相当の低減効果、接触抵抗としては 9 桁以上の低減効果があることを明らかにした。さらに、高濃度ドーピングには、ショットキー障壁の高さ 1 eV 相当の低減効果があり、その一部として深い不純物・欠陥準位を介したトンネル経路が効いていることを見出した。

$n^+$ 型ダイヤモンド半導体/金属電極界面で、ドナー準位 (ホッピング準位) への直接的トンネル現象や深い不純物・欠陥準位を介したトンネル現象が議論できる理由としては、n 型ダイヤモンド半導体のドナー準位と伝導帯下端との差が 0.57 eV と大きいことと、 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/金属電極界面におけるショットキー障壁の高さが 3 eV 以上と大きいことが挙げられる。例えば、高濃度の不純物元素を添加した n 型 ( $n^+$ 型) Si 半導体と金属電極との界面では、 $n^+$ 型 Si 半導体におけるドナー準位は伝導帯下端と区別することができないため、上記の現象を確認することができない。また、最近接ホッピング伝導を示す低濃度の不純物元素を添加した Si では、ドナー準位の深さが 0.04 eV であり、室温の熱エネルギー 0.026 eV と同程度であり、ショットキー障壁の高さも 0.5 eV 程度と  $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/金属電極界面におけるショットキー障壁の高さと比較しても桁で小さいため、上記の現象を確認することができないと考えられる。

### 参考文献

- 1) M. Suzuki, S. Koizumi, M. Katagiri, T. Ono, N. Sakuma, H. Yoshida, T. Sakai and S. Uchikoga: *Phys. Status Solidi A* **203**, 3128 (2006).
- 2) H. Kato, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Umezawa, S. Yamasaki and H. Okushi: *Phys. Status Solidi A* **205**, 2195 (2008).
- 3) T. Teraji, S. Koizumi, S. Mita, A. Sawabe and H. Kanda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L1096 (1999).
- 4) H. Kato, H. Umezawa, N. Tokuda, D. Takeuchi, H. Okushi and S. Yamasaki: *Appl. Phys. Lett.* **93**, 202103 (2008).
- 5) H. Kato, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Umezawa, H. Okushi and S. Yamasaki: *Diamond Relat. Mater.* **18**, 782 (2009).
- 6) T. Matsumoto, H. Kato, N. Tokuda, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, H. Okushi, S. Yamasaki: *Phys. Status Solidi RRL*, DOI: 10.1002/pssr.201308252.

## 第5章 電極/リンドープ n 型ダイヤモンド半導体界面における接触抵抗の低減

### 5.1 はじめに

ダイヤモンド半導体デバイス応用において、n 型ダイヤモンド半導体/電極界面の低い接触抵抗を得ることは最重要課題の一つであり、本章では、n 型ダイヤモンド半導体/電極界面における接触抵抗の低減を試みた。第4章では、最近接ホッピング伝導を示す高濃度のリンを添加した n 型 (n<sup>+</sup>型) ダイヤモンド半導体を金属電極で挟んだ、金属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/金属 {MHM: metal/(hopping layer)/metal} 構造の電流-電圧 (*I-V*) 特性を測定した。この *I-V* 特性から、MHM 構造が両方の電極界面 (MH および HM 界面) にも、バンド伝導層/電極界面と同様にショットキー障壁が存在すること (ダブルショットキー界面構造) が分かった。このダブルショットキー界面を想定した MHM 構造に流れる電流密度の数値計算を行うことで、接触抵抗に大きな電圧依存があることや、n 型ダイヤモンド半導体のドナー準位 (ホッピング準位) と金属のフェルミ準位との間のトンネル現象、深い不純物・欠陥準位を介したトンネル電流経路があることを見出した。

本章では、実験的に金属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体 (ホッピング伝導層) 界面の特性を明らかにすることと、金属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体界面における接触抵抗を低減することを目的とした。最初に、ダブルショットキー界面を想定した円形電極の伝送長 (TLM: transfer length method) 法によって、MHM 構造の接触抵抗をより正確に解析する方法を提案した。実際に、この解析方法を用いて、MHM 構造における界面特性の評価および考察を行った。

次に、第4章で計算した、深い不純物・欠陥準位が界面特性に与える影響を確かめ、同時に n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面の接触抵抗を低減させるため、電極直下にのみ窒素 (N) イオン注入を施し、TLM 法による界面特性の評価および考察を行った。窒素イオン注入には、深い不純物・欠陥準位の形成によるトンネル確率の増加を期待した。

最後に、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面の接触抵抗を低減させるため、金属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体界面にグラファイト層を挿入し、TLM 法によって界面特性の評価および考察を行った。グラファイト層には、ダイヤモンド半導体と同じカーボンからなる電極材料として、フェルミ準位におけるピンング効果の緩和を期待した。

### 5.2 ダブルショットキー界面を想定した伝送長法

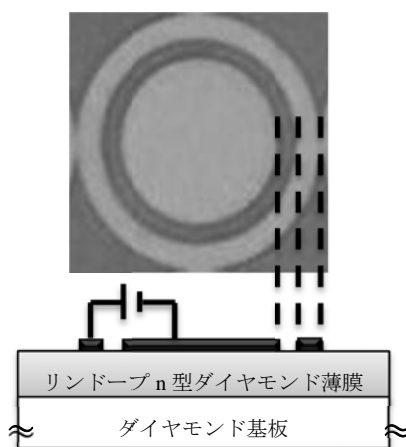


図 5.1 MHM 構造の上面図および断面図

図 5.1 に、MHM 構造の上面図および断面図を示す。電極構造は、内側の円形電極と外側のドーナツ型電極からなる。電極構造各部の詳細な大きさは、第 2 章の 2.3.4 節に示した通りである。

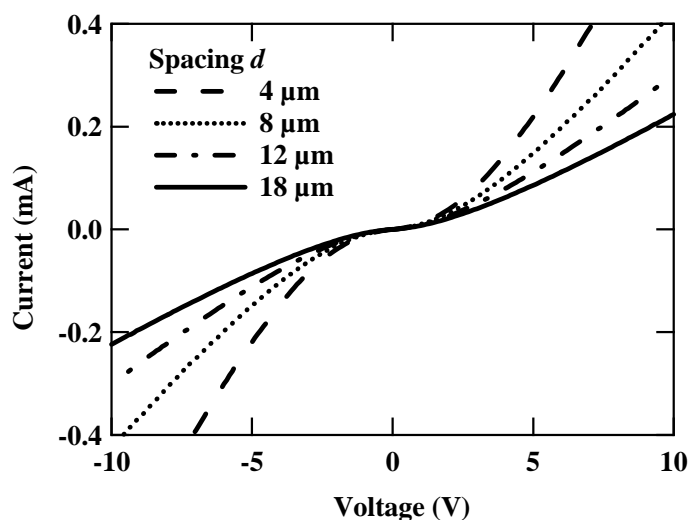


図 5.2 ダブルショットキー界面を有する MHM 構造の  $I$ - $V$  特性

図 5.2 に、電極間隔が 4、8、12、18  $\mu\text{m}$  のときにおける、ダブルショットキー界面を有する MHM 構造の  $I$ - $V$  特性を示す。すべての電極間隔で、 $I$ - $V$  特性が逆 S 字特性を示していることが分かる。第 4 章でも説明したように、 $I$ - $V$  特性が逆 S 字特性を示すことから、MHM 構造がダブルショットキー界面を有していることが分かる。

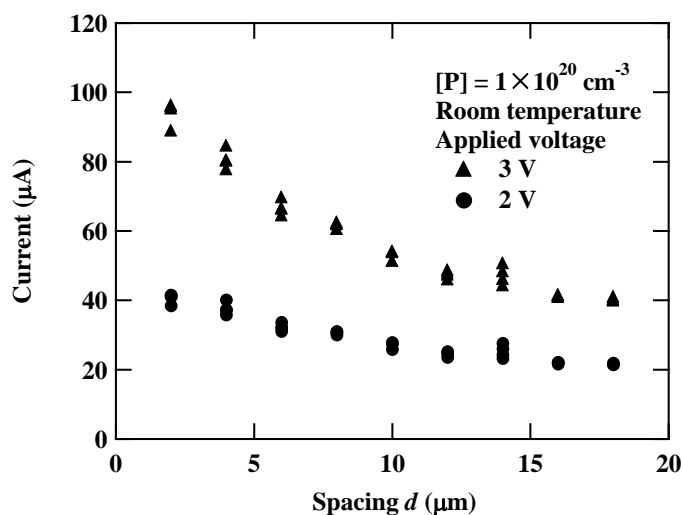


図 5.3 ダブルショットキー界面を有する MHM 構造における電流の電極間隔依存性

図 5.3 に、電極間電圧を 2 V および 3 V としたときにおける、ダブルショットキー界面を有する MHM 構造に流れる電流の電極間隔依存性を示す。電極間電圧によらず、電極間電圧を固定しているため、電極間隔が狭くなるとバルク抵抗が小さくなり、電流値が増加している。また、電極間隔を変えたとき、電流値における変化の割合は、電極間に印加される電圧が高いほど大きくなっている。これは、接触抵抗に電圧依存があるためで、電極間に印加される電圧が高いと、その分だけ金属/n 型ダイヤモンド半導

体界面に印加される電圧も高くなり、電極間電圧が低いときと比較すると接触抵抗が低くなっているためだと考えられる。この詳細については、後で述べる。

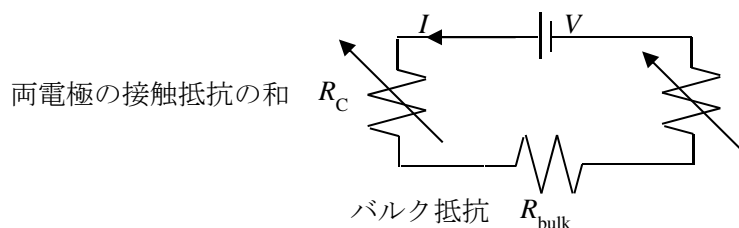


図 5.4 MHM 構造の等価回路

図 5.4 に、図 5.1 の MHM 構造における等価回路を示す。電極間に電圧  $V$  を印加したとき、回路に電流  $I$  が流れるとすると、オームの法則より、

$$V(I) = R_C I + R_{bulk} I \quad (5.1)$$

と表される。ここで、 $R_C$  は両電極（順方向側および逆方向側）にあるそれぞれの接触抵抗の和で、 $R_{bulk}$  はバルク抵抗である。 $R_C$  は、電圧に依存しない接触抵抗成分  $R_L$  と、ショットキー障壁によるノンリニアな項  $V_N$  に分けられるので、式(5.1)は、

$$V(I) = R_L I + V_N(I) + V_N(-I) + R_{bulk} I \quad (5.2)$$

と書き換えられる。ここで、 $V_N(I)$  および  $V_N(-I)$  は順方向および逆方向側の電極界面に印加される電圧であり、一般的な半導体である Si や Ge では、 $R_L I$  よりも小さい。このため、 $V_N$  の項は無視され、式(5.2)は、

$$V(I) = (R_L + R_{bulk}) I \quad (5.3)$$

と簡略化される。 $R_L$  および  $R_{bulk}$  は電流に依存しない定数項であることから、式(5.3)はオーミック特性を示すことが分かる。しかしながら、本論文の場合には、図 5.2 の  $I$ - $V$  特性がオーミック特性を示していないことから予想されるように、式(5.2)における  $V_N$  の項を無視することができない。また、第 2 章の式(2.39)より、図 5.1 の円形電極では、 $R_{bulk}$  を  $\rho_s d / (2\pi r_0)$  と近似的に表すことができるため、式(5.2)は、

$$V(I, d) = R_L I + V_N(I) + V_N(-I) + \frac{\rho_s d}{2\pi r_0} I \quad (5.4)$$

と電極間隔  $d$  の関数として書き換えられる。ここで、 $\rho_s$  はバルクのシート抵抗で、 $r_0$  は内側電極の半径と外側電極の内半径の平均値（本論文では 90  $\mu\text{m}$ ）である。電極間の全抵抗  $R_T$  は、電圧  $V(I, d)$  を電流  $I$  で割れば得られるため、式(5.4)より、

$$R_T = \frac{V(I, d)}{I} = R_L + \frac{V_N(I) + V_N(-I)}{I} + \frac{\rho_s d}{2\pi r_0} \quad (5.5)$$

と計算される。ここで、最右辺第二項には電流に依存した項があり、電極間隔  $d$  が決まっても、つまりはバルク抵抗が決まっても、電極間全抵抗  $R_T$  が一意的に決まらないことが分かる。

この現象は、次のような問題を引き起こす。例えば、電極間電圧  $V$  を固定したとき、異なる電極間隔を持った電極から得られる接触抵抗の値を考える。電極間隔  $d$  が変わると、バルク抵抗も変化する。

バルク抵抗が変化すれば、電極間に流れる電流  $I$  も変わり、それに伴い接触抵抗の成分  $\{V_N(I)+V_N(-I)\}/I$  も変化する。つまり、電極間隔  $d$  によって接触抵抗が変化するため、ダブルショットキー界面を有する場合は、従来の円形 TLM 法<sup>1,2)</sup>を用いても接触抵抗を一意的に決めることができない。

そこで、バルク抵抗（電極間隔  $d$ ）と接触抵抗とを明確に切り分け、 $R_T$  を一意的に決定できるようにするため、電流一定の条件を式(5.5)に取り入れると、

$$R_T = \frac{V(I_0, d)}{I_0} = R_L + \frac{V_N(I_0) + V_N(-I_0)}{I_0} + \frac{\rho_S d}{2\pi r_0} = (\text{const.}) + \frac{\rho_S d}{2\pi r_0} \quad (5.6)$$

となり、電極間全抵抗  $R_T$  が電極間隔  $d$  の関数で表されることが分かる。図 5.5 に、図 5.2 の電極構造において、固定した電流  $I_0$  のもとで得られる、電極間全抵抗  $R_T(I_0, d)$  の電極間隔  $d$  依存性を示す。図 5.5 が直線性を持っていれば、式(5.6)のようにバルク抵抗（電極間隔  $d$ ）と接触抵抗とを明確に切り分けられていることを意味する。

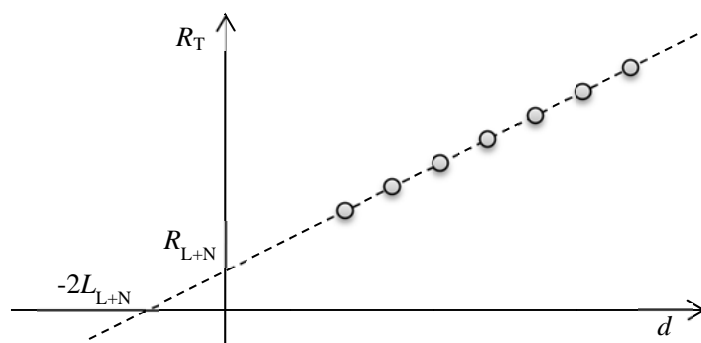


図 5.5 電極間抵抗の電極間隔  $d$  依存性

図 5.5 における  $R_T$ - $d$  プロットの  $R_T$  軸と  $d$  軸との交点から、界面の抵抗  $R_{L+N}$  と輸送長  $L_{L+N}$  が、

$$R_{L+N}(I_0) = R_L + \frac{V_N(I_0) + V_N(-I_0)}{I_0} \quad (5.7)$$

および

$$2L_{L+N}(I_0) = \frac{2\pi r_0 R_{L+N}(I_0)}{\rho_S} \quad (5.8)$$

として得られ、傾き  $\rho_S/(2\pi r_0)$  からシート抵抗を得ることができる。ここで、一般的な TLM 法<sup>1,2)</sup>に則ると、接触抵抗  $\rho_C(I_0)$  は、

$$\rho_C(I_0) = \rho_S L_{L+N}^2 \quad (5.9)$$

によって与えられる。また、式(5.9)で接触抵抗が得られるとき、両側（順方向および逆方向側）の電極に印加される電圧の和  $V_C$  は、固定した電流値  $I_0$  を用いて、

$$V_C(I_0) = R_{L+N}(I_0) I_0 \quad (5.10)$$

で求められる。

ここで、私の共同研究者らが以前報告した n 型接触抵抗 ( $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ ) の解析方法<sup>2)</sup>との比較を行う。従来の解析方法では、 $I$ - $V$  特性において比較的直線性の強い高電圧領域 (10~30 V 程度) の傾きから



電極間抵抗を求める。しかしながら、図 5.3 が示すように、電流値は電極間隔によって大きく異なる。式(5.9)から分かるように、接触抵抗は電流に依存しているため、電極間隔の異なる各  $I-V$  特性から得ることのできる接触抵抗の値が異なることになる。実際には、電極間隔が狭い場合は、バルク抵抗が低く、電流が高くなるため、接触抵抗が低くなり、電極間全抵抗は低く見積もられる。一方、電極間隔が広い場合は、バルク抵抗が高く、電流が低くなるため、接触抵抗が高くなり、電極間全抵抗は高く見積もられる。すなわち、図 5.6 に示すように、 $R_T-d$  プロットの傾きがわずかに大きくなる。傾きがわずかにしか変化しないため、傾きから得られるシート抵抗は真値に近い値が得られる。しかしながら、図 5.6 のように、電極間隔  $d$  軸との交点から得られる輸送長  $L_T$  が大きく原点側にシフトする。式(5.9)より、接触抵抗には  $L_T$  の自乗で効いてくるため、接触抵抗が過小評価される。

一方、電流を固定する本論文の方法では、電極間隔の異なる各  $I-V$  特性から得ることのできる接触抵抗の値が一致するため、より正確に接触抵抗を解析することができる。

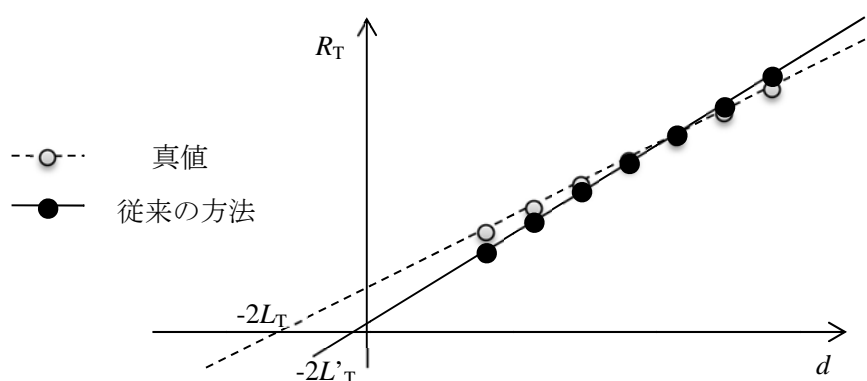


図 5.6 真値と従来解析で得られた  $R_T-d$  プロットの違い

### 5.3 接触抵抗のリン濃度依存性

#### 5.3.1 実験方法

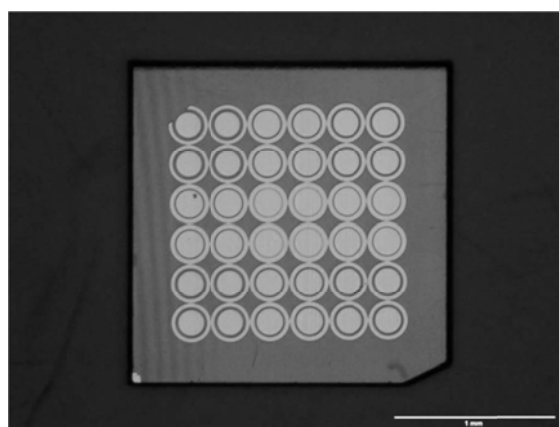


図 5.7 円形 TLM パターンの上面図

$n^+$ 型ダイヤモンド半導体/金蔵電極界面における接触抵抗の解析には、円形の TLM パターンを用いた。図 5.7 に、円形 TLM パターンの上面図を示す。内側電極と外側電極の内径との差である電極間隔を 2、4、6、8、10、12、14、16、18  $\mu\text{m}$  とし、リン濃度を  $3.9 \times 10^{19}$ 、 $7.5 \times 10^{19}$ 、 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  とした。リン濃度は SIMS 分析によって評価された。電極材料には、Ti: 30 nm/Pt: 30 nm/Au: 100 nm が用いられた。金

属/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/金属構造に電圧を印加して得られた *I-V* 特性の電極間隔 *d* 依存から、5.2 節の TLM 法を用いて接触抵抗の電圧依存を解析した。

### 5.3.2 結果と考察

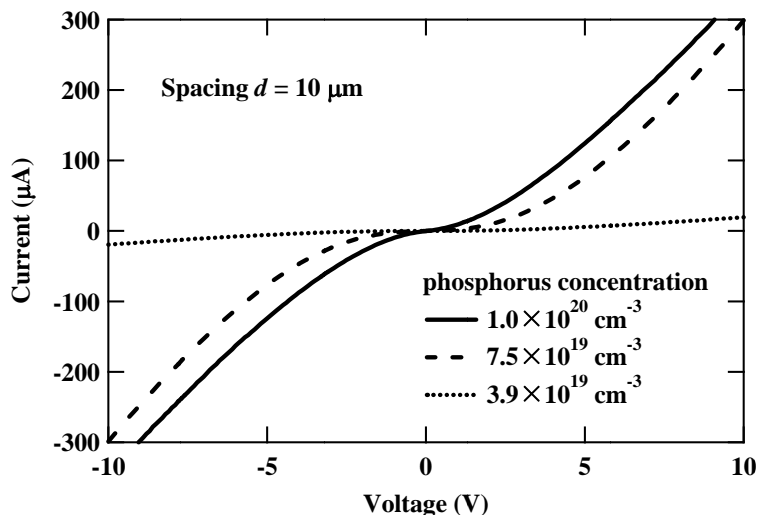


図 5.8 リン濃度をパラメータとした *I-V* 特性

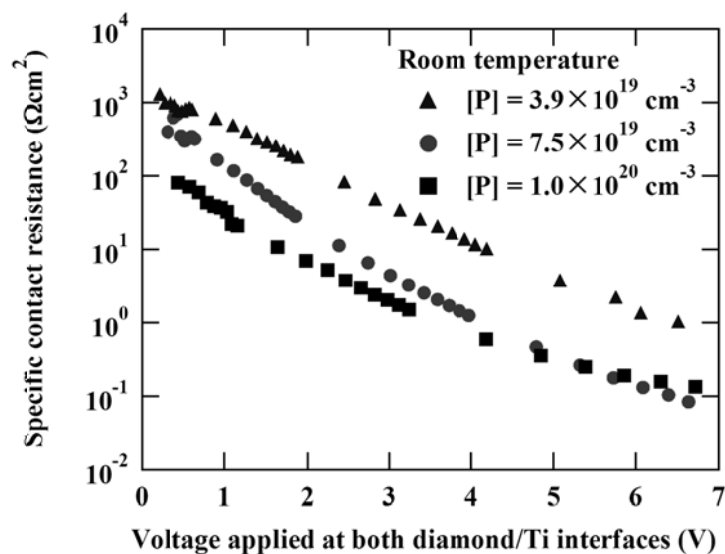


図 5.9 リン濃度をパラメータとした接触抵抗の電圧依存

図 5.8 に、内側の円形電極と外側のドーナツ型の電極の間に電圧を印加して得られた *I-V* 特性を示す。リン濃度が増加するほど電流値が増加していることが分かる。さらに、詳しくリン濃度依存を見るため、5.2 節の TLM 法を用いて解析した結果を図 5.9 に示す。図 5.9 は、リン濃度をパラメータとした接触抵抗の電圧依存である。いずれのリン濃度でも、第 4 章の数値計算結果と同じように、電極界面に印加される電圧が増加すると、接触抵抗が大きく減少していく様子が確認できる。また、リン濃度増加にともない、接触抵抗が減少していくことが分かる。しかしながら、高電圧側の接触抵抗が、リン濃度が  $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の試料と  $7.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の試料とで交差していることが分かる。一般的に、接触抵抗は不純物

(本論文ではリンドーブ) 濃度の増加にともない減少するため、この結果は、接触抵抗の値がリン濃度だけに依存していないことを示唆している。

## 5.4 窒素イオン注入による接触抵抗低減

### 5.4.1 実験方法

4.3.4 節では、深い不純物・欠陥準位が金属電極/ホッピング伝導層の電子輸送機構に大きな影響がある可能性を見出した。第1章で紹介した寺地らの報告では<sup>3)</sup>、ガリウム (Ga) イオンを注入し、n 型ダイヤモンド表面を  $sp^2$  (グラファイト) 化させることで意図的に結晶欠陥を導入し、接触抵抗を低減させている。この接触抵抗低減は、空乏層中に導入された欠陥準位間を電子がトンネルするためだと考えられている。

しかしながら、この報告では、グラファイト層の影響を考慮しておらず、実際には接触抵抗低減が深い欠陥準位の影響によるものなのか、グラファイト層 (電極) の影響によるものなのかを明確に分けることができていない。そこで、本節では、グラファイト層と深い不純物・欠陥準位の影響を明確に分離した上で、深い不純物・欠陥準位が金属電極/n 型ダイヤモンド半導体界面の特性に与える影響を評価した。

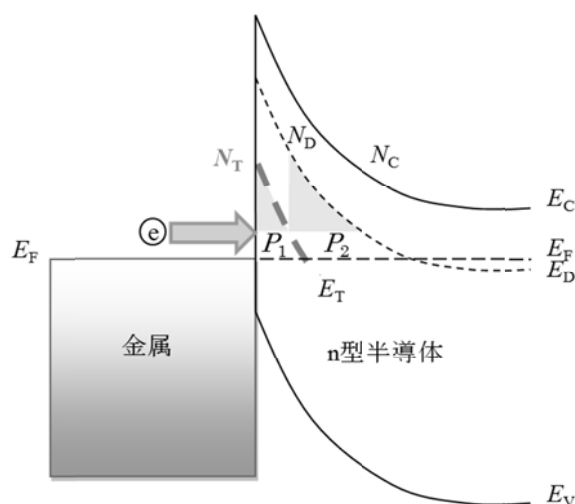


図 5.10 深い準位を有する不純物元素を n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/金属電極界面近傍に添加したときの金属電極/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体界面のバンドダイアグラム

図 5.10 に、深い準位を有する不純物元素を n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/金属電極界面近傍に添加したときの、金属電極/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体界面のバンドダイアグラムを示す。イオン注入によって形成される不純物・欠陥準位がドナー準位より深く、ショットキー障壁内で活性化すれば、金属電極/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体界面に影響を与えると考えられる。そこで、確実に深い不純物準位を形成するため、注入イオンには、深い準位 (1.7 eV) の形成が報告されている窒素を用いた。イオン注入によって、格子原子が弾き飛ばされて、空孔が形成されると、グラファイト化しやすくなるため、できるだけ空孔が形成されないよう、高温 (500°C) でイオン注入を行った。また、形成した欠陥準位がグラファイト化することを防ぐため、イオン注入後の熱処理は行っていない。

窒素イオン注入によって、金属電極/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体界面のトンネル電流経路には、深い不純物・欠陥準位を介したトンネル電流経路が追加される。深い不純物・欠陥準位を介したトンネル電流経路を考えると、電子が感じるショットキー障壁は、図 5.10 の  $P_1$  と  $P_2$  のように分けることができる。すなわち、4.3.5 節で計算したように、 $P_1$  と  $P_2$  のトンネル確率の積で全体のトンネル確率が得られ、ド

ナー準位（ホッピング準位）に直接トンネルした場合のトンネル確率と比較すると大きく増加し、低電圧側の接触抵抗が低減すると予想できる。

ここで、窒素イオン注入で形成される深い準位は、すべて同じ深さの準位である必要はなく、高密度であれば、異なる深い準位を介したトンネルパスが複数形成されると考えている。ただし、計算上すべての準位を考えるのは困難であるため、一種類の深さを持つ準位を仮定した。

次に、注入した窒素の濃度分布について述べる。イオン注入によって、窒素をダイヤモンド半導体薄膜最表面数 nm にのみ添加したが、表面数 nm の濃度分布を測定することは SIMS 測定でも困難である。そこで、イオン注入を施す膜の組成と密度、膜厚、また、イオンの加速エネルギー、ドーズ量を与えることで、注入された窒素濃度分布を計算するソフト（TRIM92）を用いて、ダイヤモンド半導体薄膜最表面近傍の窒素濃度分布を計算した。表 5.1 に、注入された窒素濃度分布計算の条件を示す。

表 5.1 注入した窒素濃度分布計算の条件

イオン種	N
加速エネルギー	5 keV
ドーズ量	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
SiO <sub>2</sub> 密度	2.32 g/cm <sup>3</sup>
SiO <sub>2</sub> 膜厚	18 nm
ダイヤモンド密度	3.51 g/cm <sup>3</sup>
ビーム方向	垂直
使用ソフト	TRIM92

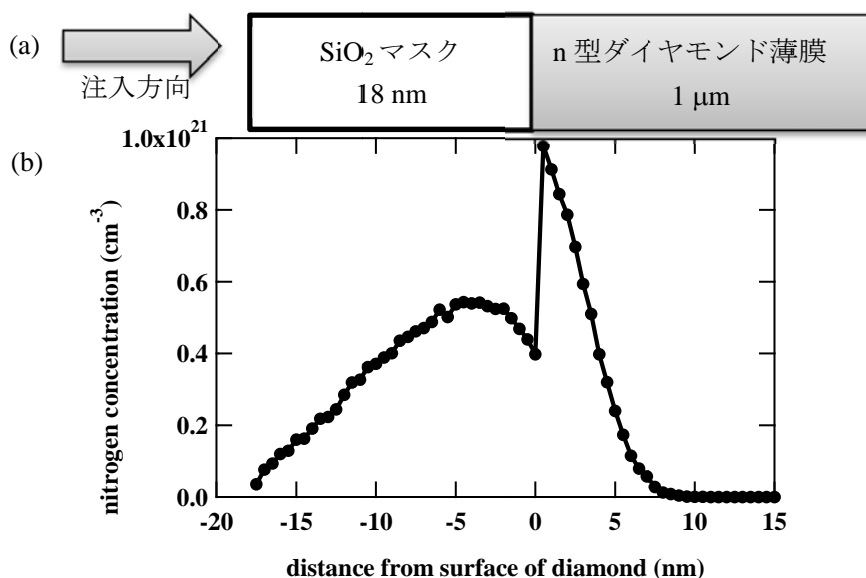


図 5.11 (a)イオン注入を施した試料の断面図および(b)注入した窒素濃度分布の計算結果

一般的に、イオン注入では、表面のスputタリングの影響も懸念されるが、本論文における窒素イオン 5 keV に対する SiO<sub>2</sub> のスputタリング収率はおよそ 1.5 イオン/原子であり、注入分布への影響はない。これは、上記注入量に対して予想されるスputタリングは  $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  であり、SiO<sub>2</sub> の原子密度  $6.98 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  で割ると、スputタされる膜厚が  $2.1 \times 10^{-8} \text{ cm}$  となるためである。

図 5.11 に、(a)イオン注入を施した試料の断面図および(b)注入した窒素濃度分布の計算結果を示す。

ダイヤモンド半導体薄膜最表面に窒素分布の最大値を形成するため、 $\text{SiO}_2$  マスクを介して窒素イオンを注入した。このとき、 $\text{SiO}_2$  の膜厚を 18 nm に制御した。

図 5.11(b)を見てみると、ダイヤモンド半導体薄膜最表面に窒素濃度  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  の最大値が形成されていることが分かる。これは、 $\text{SiO}_2$  よりもダイヤモンドの方が密に原子が存在し、 $\text{SiO}_2$  を越えた窒素はダイヤモンド半導体薄膜内で一気に減衰されるためである。しかしながら、窒素分布は急峻ではなく、10 nm 近くまで大きな肩が存在する。これは、チャネリングを考慮していないため、今後はチャネリングを考慮して、肩を減らしていく必要がある。4.3.4 節で計算したように、金属電極/ホッピング伝導層界面では、トンネルに寄与する空乏層幅が 1~3 nm 程度であり、これよりも深く注入された窒素はバルクでのトラップ準位となり、バルク抵抗を高めると予想できる。

#### 5.4.2 結果と考察

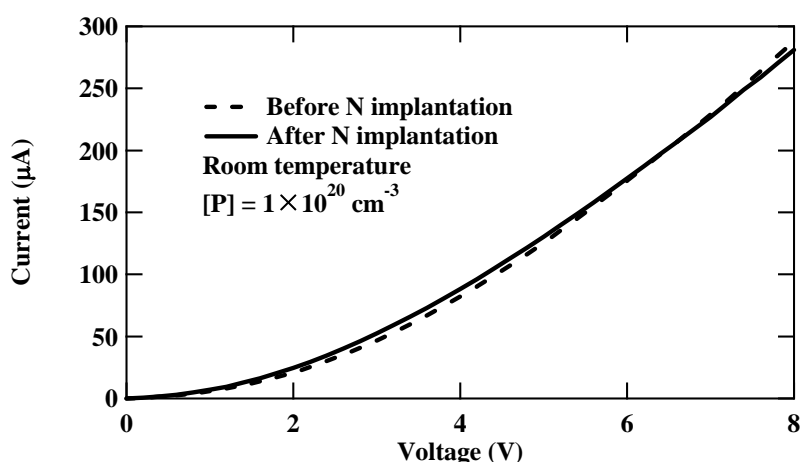


図 5.12 窒素イオン注入前後の  $I$ - $V$  特性

図 5.12 に、窒素イオン注入前後の  $I$ - $V$  特性を示す。窒素イオン注入前後で大きな変化は見られないが、窒素イオン注入後の電流値が低電圧側でわずかに増加し、高電圧側でわずかに減少していることが分かる。この結果より、注入した窒素イオンの形成する深い不純物・欠陥準位が低電圧側の接触抵抗を低減させ、深く注入された窒素がバルク抵抗を増加させたと予想できる。

これを詳しく解析するために、5.2 節の TLM 法を用いて接触抵抗の電圧依存性を計算した。図 5.13 に、窒素イオン注入前後における接触抵抗の電圧依存性を示す。窒素イオン注入後も大きな電圧依存性を得たが、低電圧側で接触抵抗が 1 桁近く低減されていることが分かる。また、TLM 法から得られたシート抵抗の平均値は、窒素イオン注入前で  $510 \text{ k}\Omega/\square$ 、窒素イオン注入後で  $680 \text{ k}\Omega/\square$  であり、窒素イオン注入によってシート抵抗が大きくなっていることが分かった。また、図 5.13 では、高電圧側での接触抵抗は低電圧側ほど低減されておらず、図 4.15 に示した計算結果と傾向が同じである。窒素イオン注入によって形成した不純物・欠陥準位の深さ、密度は特定できないが、図 4.16 と図 5.13 の結果より、深い不純物・欠陥準位が金属電極/ホッピング伝導層の界面特性に影響を与えることを明確に示すことができた。この結果は、マイクロ波プラズマ CVD 法で合成した時点で  $n^+$  型ダイヤモンド半導体薄膜に含まれる深い不純物・欠陥準位が接触抵抗低減に一役担っており、4.3.4 節で不明であった高濃度ドーピングによるショットキー障壁の高さの低減効果 1 eV のうち大部分を占めている可能性があること、また、マイクロ波プラズマ CVD 法で制御性良く、深い不純物・欠陥準位を形成すれば、現状よりも接触抵抗を低減することが可能であることを意味している。

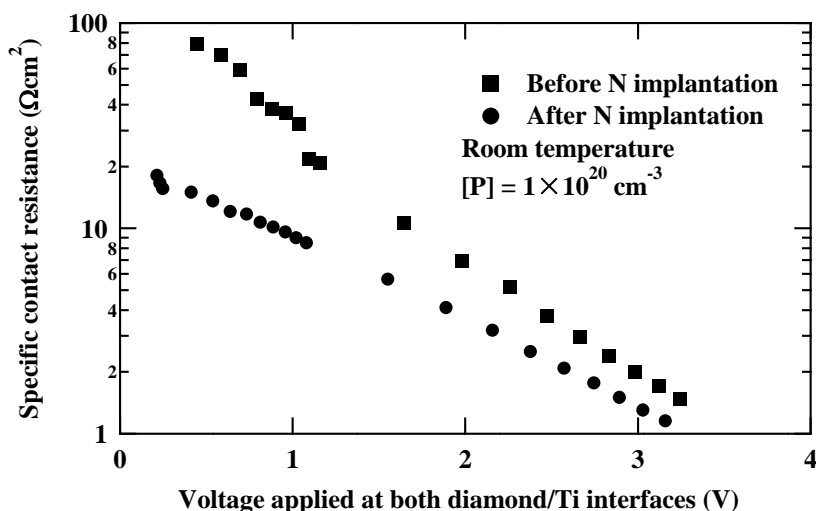


図 5.13 窒素イオン注入前後における接触抵抗の電圧依存性

### 5.5 グラファイト電極を用いた接触抵抗の低減<sup>4)</sup>

低い n 型接触抵抗が得られない根本的な原因として、従来の金属電極/n 型ダイヤモンド半導体界面に、4.3 eV の高いショットキー障壁が形成されることが挙げられる<sup>5)</sup>。第4章における電流密度の数値計算や、前節の窒素イオン注入の結果より、高濃度ドーピングや同時ドーピングによって全電圧領域で接触抵抗を低減させることは容易ではなく、ショットキー障壁の高さを低減させることが必要不可欠である。そこで、本節では、ダイヤモンドと同じカーボンから形成されるグラファイトを電極材料として、ショットキー障壁の高さを制御することを試みた。

#### 5.5.1 実験方法

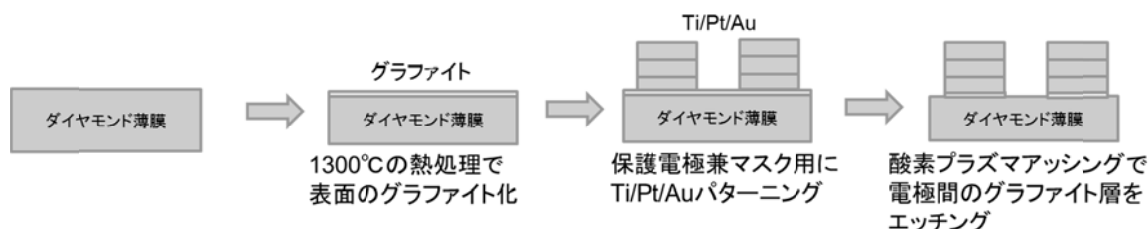


図 5.14 グラファイト電極の形成方法

図 5.14 に、グラファイト電極の形成方法を示す。CVD 法によって合成した n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜を、熱混酸処理 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HNO<sub>3</sub>) で洗浄した後、図 5.14 に示すプロセスでグラファイト電極を形成した。まず、グラファイト層を高温熱処理によって直接 n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜最表面近傍に形成した。高温熱処理は、真空中で 1300°C を 10 分間保持する条件で行った<sup>6)</sup>。そして、保護電極兼マスク用に Ti: 30 nm/Pt: 30 nm/Au: 100 nm をフォトリソグラフィによってパターンニングし、電極間の余分なグラファイト層を酸素プラズマアッシングによって除去した。

まず、n 型ダイヤモンド上に形成した電極がグラファイトであることを確認するため、1300°C の熱処理で表面をグラファイト化したときの n 型ダイヤモンド表面および内部のラマン分光測定を行った。図 5.15 に、熱処理後の n 型ダイヤモンド表面 (実線) および内部 (破線) におけるラマンスペクトルを示す。観察する場所 (ダイヤモンド表面か内部か) は、ラマン顕微鏡の焦点を変えることで変化させた。

図 5.15 では、実線で示す表面にのみ G-band が確認されたことから、表面にだけグラファイト成分が形成されていることが分かる。

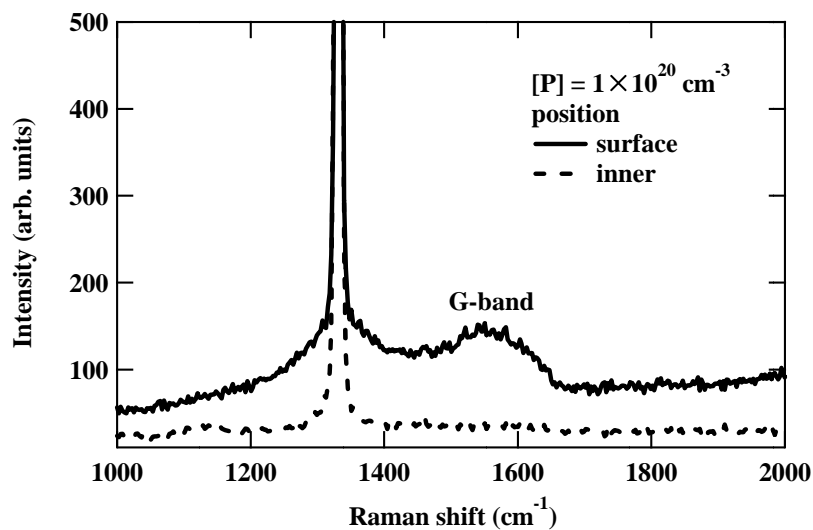


図 5.15 熱処理後の n 型ダイヤモンド表面（実線）および内部（破線）におけるラマンスペクトル

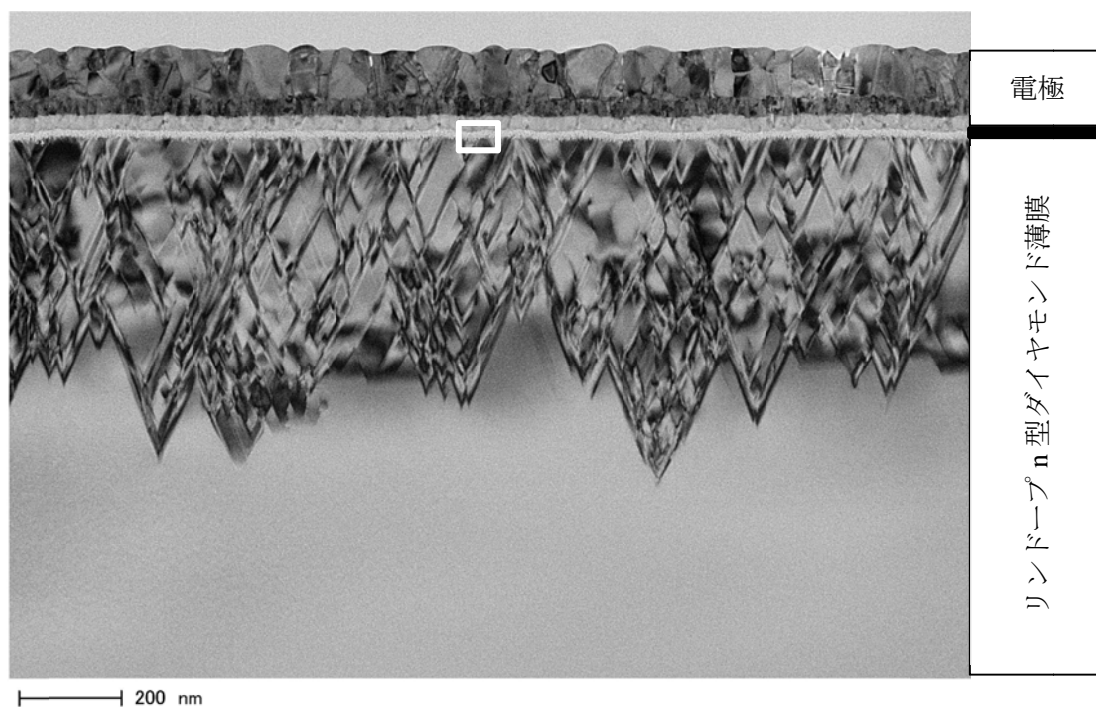


図 5.16 電極形成後における n 型ダイヤモンド表面近傍の断面 TEM 像

さらに、透過電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscopy) 像でグラファイト成分の構造を確認した。試料には、電極 (Ti/Pt/Au) を形成した後の状態を用いた。図 5.16 に、電極形成後における n 型ダイヤモンド表面近傍の断面 TEM 像を示す。中央上部にある白い枠は、図 5.17 の拡大位置である。大きく分けて四つの層が確認できる。最上位層から、カーボン保護膜、電極 (上から Au、Pt、Ti)、グラファイト、n 型ダイヤモンド半導体薄膜となっている。n 型ダイヤモンド半導体薄膜には、逆さまの山脈状の構造物が確認できる。これは、高濃度リンドーピングの影響だと考えられるが、CVD 合成中に

形成されたものか、TEM 観察用薄片を作製するとき形成されたものかどうかの切り分けはできていない。いずれにせよ、高濃度リンドーピングではダイヤモンド半導体に大きなストレスがかかっていることが予想される。

この n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜の上に形成された最も薄く、白い層が、グラファイト層であり、広範囲にわたって均一の厚さ（およそ 12 nm）の形成が確認できる。さらに、このグラファイト層近傍を拡大した TEM 像を図 5.17 に示す。大きく分けて 3 層あるうち、中央の白い部分がグラファイト電極である。グラファイト層内には、いくつものマクロな層状構造が確認される。この層状構造の層間距離（0.34 nm）から、この構造体はグラファイト（層間距離 0.335 nm<sup>7)</sup>）であると考えられる。

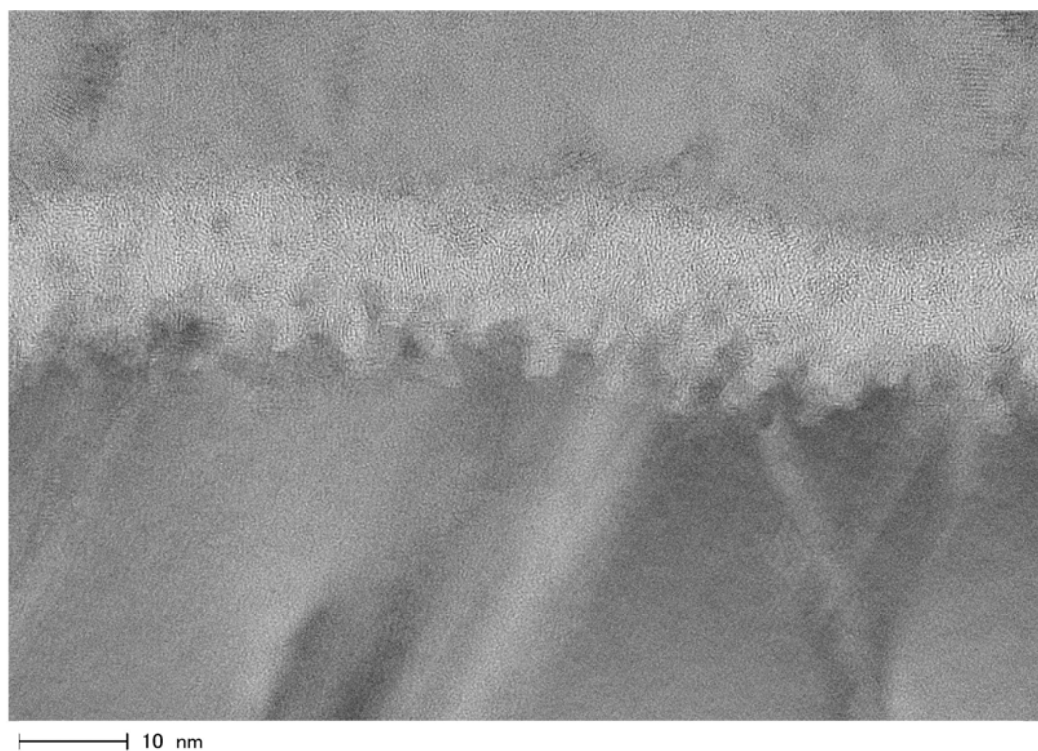


図 5.17 電極形成後における n 型ダイヤモンド表面近傍（白枠部）を拡大した断面 TEM 像

### 5.5.2 結果と考察

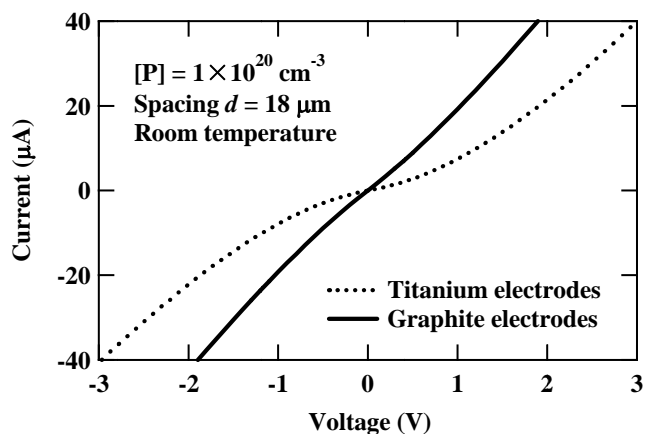


図 5.18 グラファイト電極と従来の Ti 電極における I-V 特性



図 5.18 に、グラファイト電極/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/グラファイト電極構造および従来の Ti 電極/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/Ti 電極構造の *I-V* 特性を示す。点線で示した従来の Ti 電極では、非常に大きな逆 S 字特性が見られ、理想的なオーミック特性が得られていないことが明らかである。一方、グラファイト電極の *I-V* 特性は、直線性が大幅に改善され、オーミック特性に近い特性が得られていることが分かる。しかしながら、グラファイト電極の *I-V* 特性も点対称の逆 S 字特性であることから、従来の Ti 電極と同様に、グラファイト電極/n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体界面にも高いショットキー障壁が存在することが予想される。

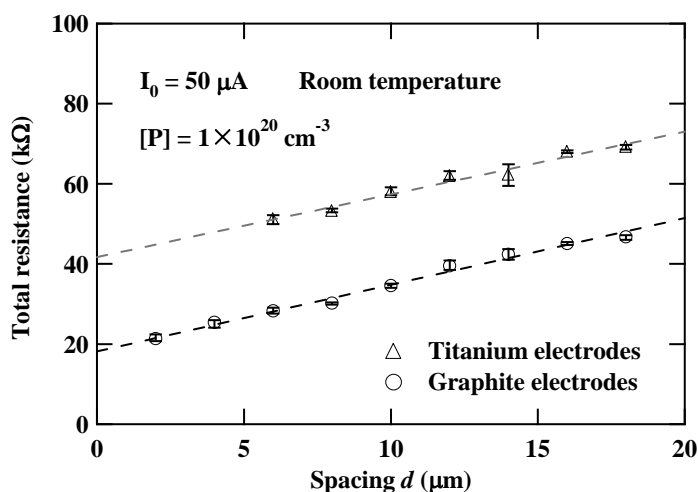


図 5.19 グラファイト電極と従来の Ti 電極における電極間全抵抗の電極間隔依存性

さらに、界面特性を理解するため、5.2 節の TLM 法を用いて接触抵抗の電圧依存性を解析した。図 5.19 に、電極間電流を 50 μA と固定したときの電極間全抵抗の電極間隔依存を示す。グラファイト電極の方が従来の Ti 電極よりも全体的に抵抗が小さいことが分かる。また、傾きが同程度であることから、シート抵抗（つまりは、バルク抵抗）は同程度であると考えられる。つまり、グラファイト電極を用いたことによる電極間全抵抗の減少は、バルク抵抗ではなく、接触抵抗成分の低減によるものだと考えられる。ここで、それぞれの試料において、各電極間隔を 4 つ測定しており、その平均値をプロットし、最大値と最小値の差をエラーバーとした。

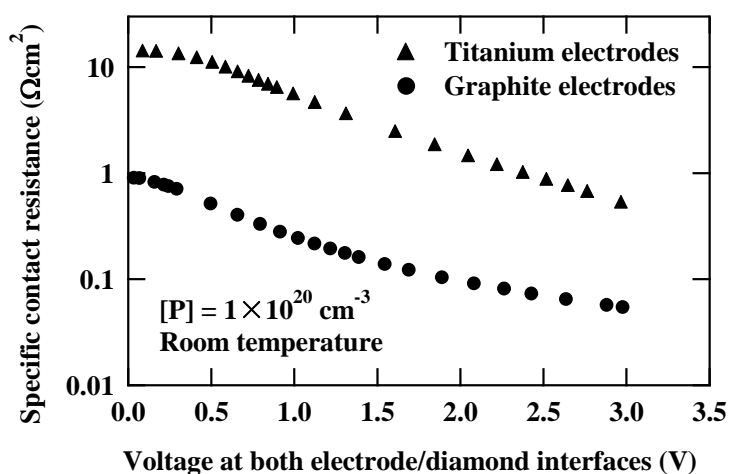


図 5.20 グラファイト電極と従来の Ti 電極における接触抵抗の電圧依存性

図 5.20 には、グラファイト電極および従来の Ti 電極における接触抵抗の電圧依存性を示す。グラファイト電極を用いると、界面電圧 0 V 付近の接触抵抗の値が  $0.9 \Omega\text{cm}^2$  にまで低減した。この値は、n 型ダイヤモンド半導体/電極界面で得られた接触抵抗の世界最小値である。従来の Ti 電極で得られた  $14 \Omega\text{cm}^2$  と比較すると、グラファイト電極を用いることで接触抵抗が 1 桁以上も低減していることが分かる。図 4.7 と同じように、全電圧領域で接触抵抗が 1 桁低減していることから、ショットキー障壁が低減されたと考えられる。

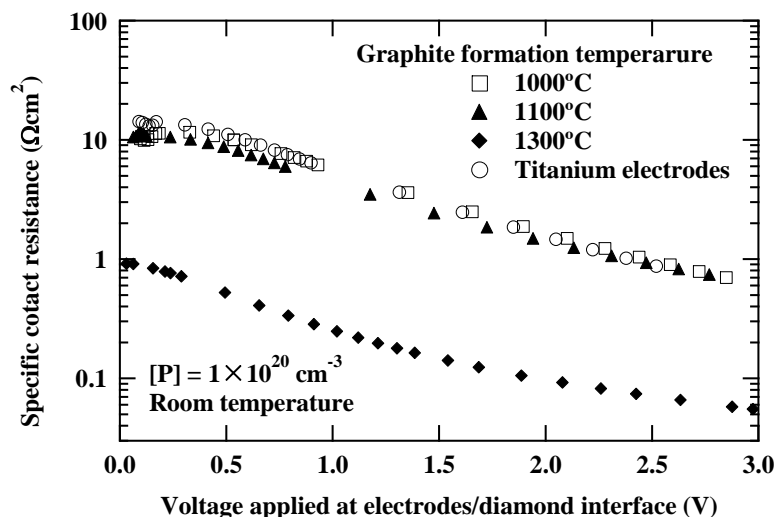


図 5.21 グラファイト電極の形成温度をパラメータとした接触抵抗の電圧依存性

ダイヤモンド上のグラファイトは  $1000^\circ\text{C}$  以上で形成され始めるが、図 5.21 に示すように、 $1000^\circ\text{C}$  や  $1100^\circ\text{C}$  ではその効果が見られなかった。また、違う試料を用いて、 $1450^\circ\text{C}$  でグラファイト層を形成し、同様の実験を行ったが、 $1300^\circ\text{C}$  と同程度の効果しか得られなかった。このことから、 $1300^\circ\text{C}$  程度以上で形成された比較的厚いグラファイト電極が接触抵抗低減に効いていると考えられ、グラファイト膜厚の制御が今後必要である。

## 5.6 まとめ

本章では、ダブルショットキー構造を想定した電流固定の TLM 法を用いて、高濃度リンドープ n 型 ( $n^+$ 型) ダイヤモンド(111)薄膜と金属電極との界面特性、接触抵抗のリンドープ濃度依存性を実験的に初めて明らかにした。第 4 章の数値計算結果と同じように、n 型ダイヤモンド半導体薄膜の接触抵抗には大きな電圧依存性が確認された。

また、窒素イオンを注入することで、深い不純物・欠陥準位を形成し、n 型ダイヤモンド半導体薄膜の接触抵抗を 1 桁近く低減させると同時に、深い不純物・欠陥準位が金属/ホッピング伝導層界面の電子輸送経路の一つになっていることを明確にした。

さらに、ショットキー障壁の高さを制御するため、金属電極の代わりにグラファイト電極を用いると、グラファイト電極/ $n^+$ 型ダイヤモンド半導体界面における接触抵抗が従来の Ti 電極/ $n^+$ 型ダイヤモンド半導体界面における接触抵抗よりも 1 桁以上低減させ、 $0.9 \Omega\text{cm}^2$  という接触抵抗を実現した。

以上の結果より、窒素イオン注入とグラファイト電極を併用することで、さらに 1 桁の接触抵抗低減に期待される。第 6 章では、比較的容易に低抵抗を得ることができるグラファイト電極を用いて p-i- $n^+$  ダイオードを作製、評価する。

### 参考文献

- 1) D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, 3rd ed. (Wiley-Interscience, New York, 2006).
- 2) H. Kato, H. Umezawa, N. Tokuda, D. Takeuchi, H. Okushi and S. Yamasaki: Appl. Phys. Lett. **93**, 202103 (2008).
- 3) T. Teraji, S. Koizumi, and H. Kanda, Appl. Phys. Lett. 76, 1303 (2000).
- 4) T. Matsumoto, H. Kato, N. Tokuda, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, H. Okushi, S. Yamasaki: Phys. Status Solidi RRL, DOI: 10.1002/pssr.201308252.
- 5) M. Suzuki, S. Koizumi, M. Katagiri, T. Ono, N. Sakuma, H. Yoshida, T. Sakai and S. Uchikoga: Phys. Status Solidi A **203**, 3128 (2006).
- 6) N. Tokuda, M. Fukui, T. Makino, D. Takeuchi, S. Yamasaki, and T. Inokuma: Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 110121 (2013).
- 7) 山華雅司、平林英明、[http://www.toshiba.co.jp/tech/review/2012/10/67\\_10pdf/f02.pdf](http://www.toshiba.co.jp/tech/review/2012/10/67_10pdf/f02.pdf)

## 第6章 低接触抵抗を示すグラファイト電極を用いたダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの作製と評価

### 6.1 はじめに

リン (P) を添加した n 型ダイヤモンド半導体薄膜のマイクロ波プラズマ CVD 法による合成が大きなブレイクスルーとなり、p-i-n ダイオードや p-n-p トランジスタ、JFET を始めとして、ダイヤモンド電子デバイスの作製が報告されてきた。近年、これらのダイヤモンド電子デバイスは、その性能を改善する段階に突入している。特に、電極/n 型ダイヤモンド半導体界面の接触抵抗を低減させることは、最重要課題の一つであり、第5章では、電極/n 型ダイヤモンド半導体界面の接触抵抗低減を試みた。本論文では、ショットキー障壁の高さを制御するため、従来の Ti 電極の代わりに、ダイヤモンド半導体と同じ炭素で形成されるグラファイト電極を用いて、電極/n 型ダイヤモンド半導体界面で初めて  $1 \Omega\text{cm}^2$  を切る接触抵抗  $0.9 \Omega\text{cm}^2$  を実現した。

そこで、本章では、第5章で実現した  $0.9 \Omega\text{cm}^2$  の接触抵抗を持つグラファイト電極の効果を、ダイヤモンド電子デバイス上で確認するため、高濃度のリンを添加した n 型 (n<sup>+</sup>型) ダイヤモンド半導体薄膜およびグラファイト電極を用いた、ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードを作製し、評価した。

比較として、従来の Ti 電極を用いたダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードも作製、評価した。

### 6.2 ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの作製方法

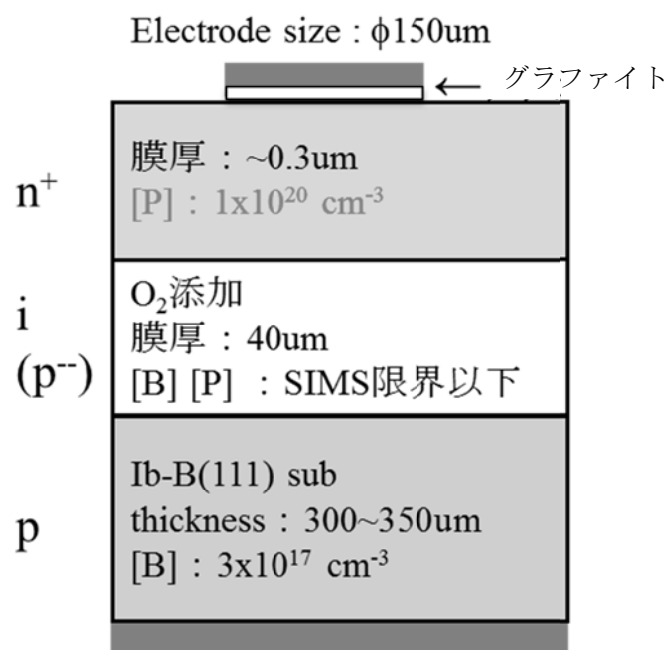


図 6.1 ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの構造

図 6.1 に、ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの構造を示す。本論文では、ホウ素 (B) が  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  添加された p 型の Ib ダイヤモンド単結晶基板の上に、マイクロ波プラズマ CVD 法により、混入する不純物が SIMS 検出限界 ([B], [P] <  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) 以下の i 型ダイヤモンド半導体層 (i 層) を  $40 \mu\text{m}$  成長させ、続いてリンを  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  添加した n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜を  $300 \text{ nm}$  成長させた。表 6.1 に、各ダイヤモンド半導体層の合成条件を示す。ここで、i 層の不純物混入を防ぐために、酸素を  $1 \text{ sccm}$  添加し

## 第6章 低接触抵抗を示すグラファイト電極を用いたダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの作製と評価

た。

図 6.2 に、ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの光学顕微鏡像を示す。図 6.2 では、ダイヤモンド表面に、大きく複雑な模様が観測できる。これは、40 μm と厚い i 層を成長させたことで、平坦性が著しく悪化したためだと考えられる。このことは、マイクロ波プラズマ CVD 合成における高速成長の大きな課題の一つである。図 6.2 に示す電極は、5.5.1 節で説明した真空中での高温熱処理によるグラファイト化を利用して、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜の上に形成した。保護電極、バックコンタクトおよび従来の n 型電極として、Ti(30 nm)/Pt(30 nm)/Au(100 nm)を用いた。

表 6.1 各ダイヤモンド半導体層の合成条件

	i 層	n <sup>+</sup> 層
合成温度	650	800
マイクロ波	3500	750
圧力	150	75
CH <sub>4</sub>	10	0.2
H <sub>2</sub>	990	398
O <sub>2</sub>	1	-
PH <sub>3</sub>	-	2
P/C	-	500000
合成時間	42	1

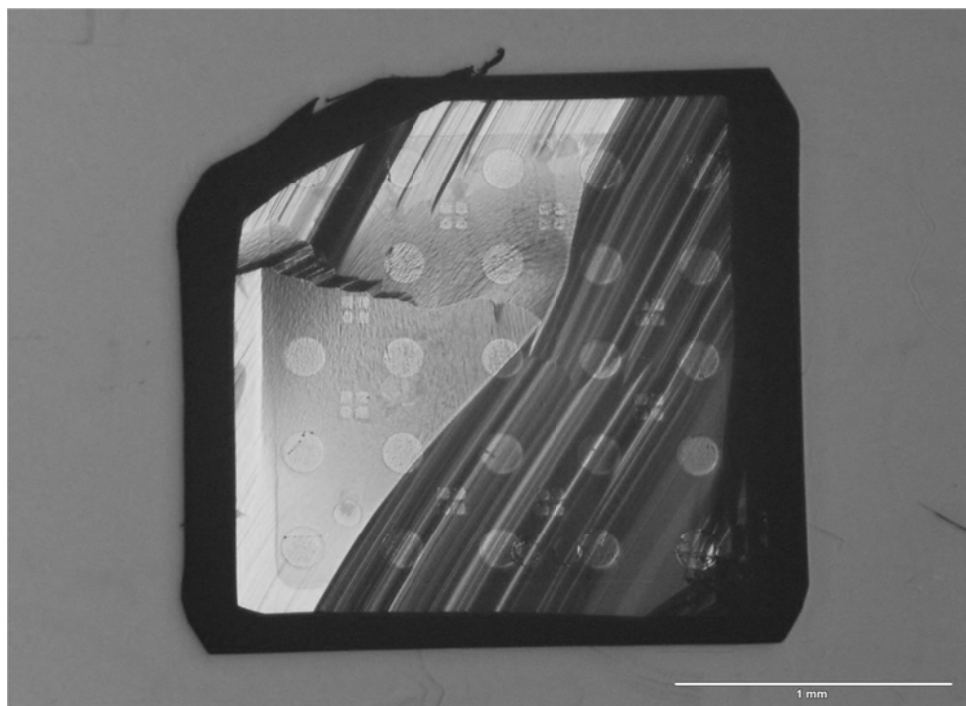


図 6.2 ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの光学顕微鏡像

測定は、作製した p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの p 型ダイヤモンド半導体層側を銀ペーストで銅板に貼り付け、銅板を介して p 型ダイヤモンド半導体層側のコンタクトをとった。本章では、ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードにおけるグラファイト電極による接触抵抗低減の効果を評価した。

### 6.3 ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードにおけるグラファイト電極の効果

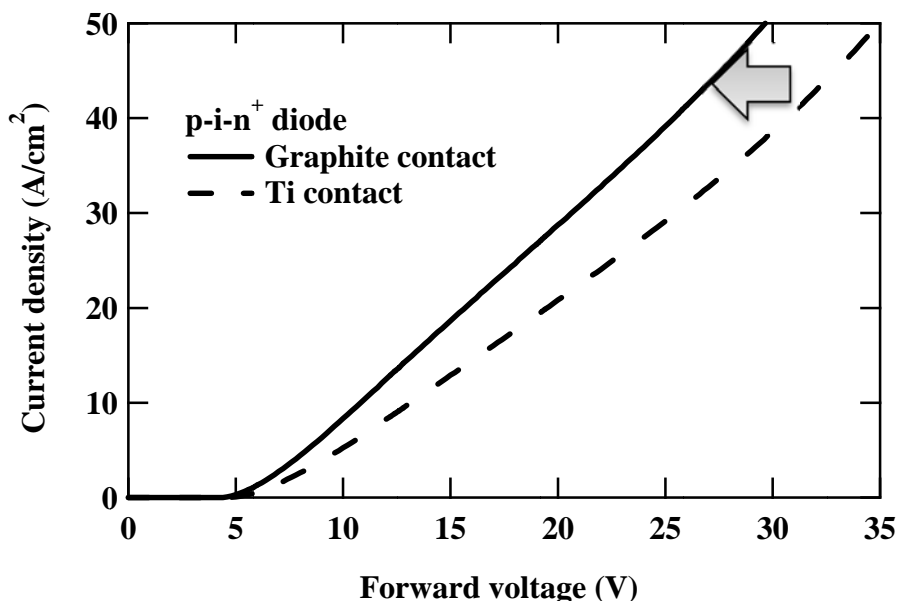


図 6.3 グラファイト電極と従来の Ti 電極を用いた p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの順方向特性

図 6.3 に、グラファイト電極および従来の Ti (Ti/Pt/Au) 電極を用いたダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードにおける電流-電圧特性（順方向特性）を示す。本論文では、高濃度のホウ素を添加した p 型ダイヤモンド半導体層ではなく、低濃度のホウ素が添加された p 型ダイヤモンド半導体基板を用いたため、大電流密度は得られていない。それでも、Ti 電極を用いた p-i-n<sup>+</sup>ダイオードにおいて、35.0 V の電圧で 50 A/cm<sup>2</sup> を超える電流密度を得た。そして、グラファイト電極を用いると、50 A/cm<sup>2</sup> を超える電流密度を得るための電圧が、35.0 V から 29.8 V にまで低減し、5.2 V の電圧低減を確認した。

グラファイト電極における順方向特性の改善効果をさらに詳しく見るため、微分抵抗の電圧依存性を求めた。順方向特性の傾き（偏微分）から得られる微分抵抗は、その電圧において得られる電流を制限している抵抗体の抵抗を知ることができ、その抵抗値からダイオードのどの層、界面が抵抗を支配しているのかを推測することができる。図 6.4 に、グラファイト電極と従来の Ti 電極を用いた p-i-n<sup>+</sup>ダイオードにおける微分抵抗の電圧依存性を示す。高電圧を印加したときに到達する微分抵抗は、グラファイト電極と従来の Ti 電極とで、それぞれ 0.5 Ωcm<sup>2</sup> および 0.7 Ωcm<sup>2</sup> であった。本論文の p-i-n<sup>+</sup>ダイオードにおいて、高電圧側で電流を制限する層は、p 型ダイヤモンド層で、その抵抗は 0.3~0.35 Ωcm<sup>2</sup>（比抵抗 10 Ωcm、膜厚 300~350 μm）で、n 型接触抵抗も同程度までは電圧印加により減少しやすいため、p 型ダイヤモンド層と n 型接触抵抗が p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの順方向特性を制限していることが分かる。また、フラットバンドになった直後（順方向電圧 4.6 V）の微分抵抗は、グラファイト電極と従来の Ti 電極とで、それぞれ 2.6 Ωcm<sup>2</sup> および 16.1 Ωcm<sup>2</sup> であった。これらの値は、第 5 章で得られたグラファイト電極と従来の Ti 電極における接触抵抗とはほぼ一致しており、p-i-n<sup>+</sup>ダイオードに実装した場合でも単膜（TLM パターン）の場合と遜色ない効果が得られていることが分かる。また、同時に、第 5 章において、電流一定で解析した TLM 法がより正確であることを実証できた。

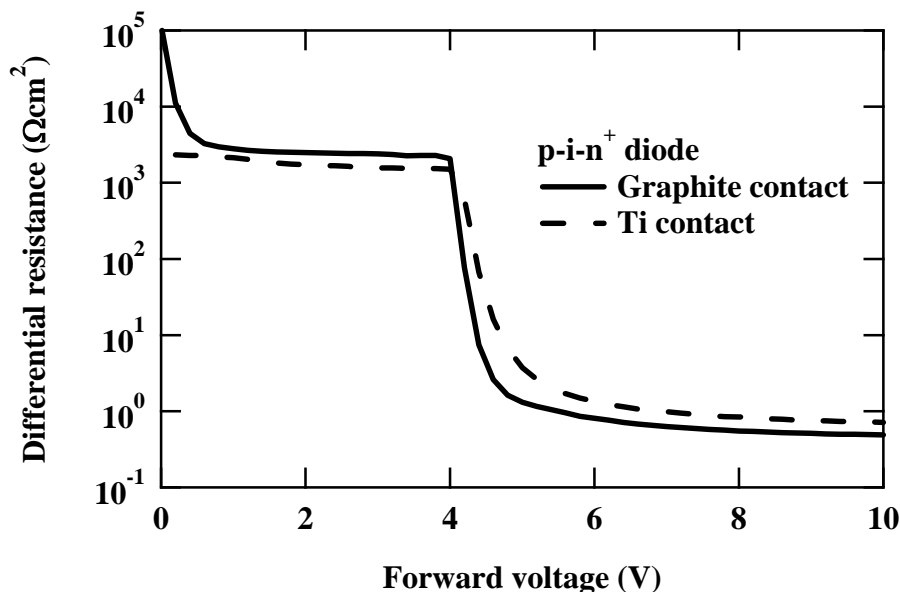


図 6.4 グラファイト電極と従来の Ti 電極を用いた p-i-n<sup>+</sup>ダイオードの微分抵抗の電圧依存性

また、グラファイト電極を用いると、逆方向電圧 10 V で逆方向電流が 5 桁以上低減していることを確認した。これは、グラファイト電極を形成する際の熱処理が鍵になっていると考えている。マイクロ波プラズマ CVD 法で n<sup>+</sup>型ダイヤモンド層を成長させたときには、ダイオードの側面にもわずかではあるが n 型ダイヤモンドが成長してしまう。この側面の n 型ダイヤモンドを介して、電流が流れるため、逆方向電流が大きくなる傾向にある。この側面の n 型ダイヤモンドは、グラファイト電極を形成する際の熱処理によって、グラファイト化する。そして、続く酸素プラズマアッシング処理により、このグラファイト層が除去される。こうして、電流リークパスが取り除かれたため、逆方向電流が大きく低減したと考えている。

#### 6.4 まとめ

本章では、第 5 章で実現したこれまでで最も低い n 型ダイヤモンド薄膜の接触抵抗を持つグラファイト電極を用いて、ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードを作製、評価した。従来の Ti 電極と比較すると、概算した接触抵抗としては 16.1 Ωcm<sup>2</sup> から 2.6 Ωcm<sup>2</sup> に、順方向電圧としては 35.0 V から 29.8 V に低減し、ダイヤモンド電子デバイス実装でも大きな効果があることを確認した。また、逆方向リーク電流も逆方向電圧 10 V で 5 桁以上の低減を確認した。これは、グラファイト電極を形成する際の熱処理によって、ダイオード側面の電流リークパスがグラファイト化し、酸素プラズマアッシング処理によって、グラファイト層として除去されたためだと考えている。

## 第7章 結論および今後の展望

### 7.1 結論

本論文では、シリコン (Si) や炭化ケイ素 (SiC: silicon carbide)、窒化ガリウム (GaN: garium nitride) を用いたパワーデバイスの応用領域を越えるパワーデバイス材料や、ユニークな性質を生かした新しい機能を持つ電子デバイス材料として期待されるダイヤモンド半導体において、最重要課題に位置付けられている「リン (P) を添加した n 型ダイヤモンド半導体、および n 型ダイヤモンド半導体/電極界面における電子輸送機構の解明」および「n 型ダイヤモンド半導体/電極界面における接触抵抗の低減」の解決を目的とした。

本論文の中で実施した主な内容を以下に示す。

- (1) n 型ダイヤモンド半導体における導電率のリン濃度および温度依存性の明確化
- (2) n 型ダイヤモンド半導体における電子輸送機構の解明
- (3) 高濃度のリンを添加した n 型 (n<sup>+</sup>型) ダイヤモンド半導体/電極界面における電子輸送機構の解明
- (4) グラファイト電極を用いた n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面における接触抵抗の低減、ならびにダイヤモンド電子デバイス上でのグラファイト電極の効果の確認

本論文において得られた重要な成果は、以下の通りである。

- (1) これまで報告されていなかった、リンを添加した n 型ダイヤモンド半導体における導電率のリン濃度および温度依存性を初めて示した。
- (2) 高濃度のリンを添加した n 型 (n<sup>+</sup>型) ダイヤモンド半導体における 500 K 以下の電子輸送機構は、低濃度の不純物を添加した Si やゲルマニウム (Ge) において極低温でのみ観測される最近接ホッピング伝導で説明できることを明らかにした。
- (3) ダイヤモンド半導体の低い誘電率や深いリンドナー準位のために、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体を示す最近接ホッピング伝導において、導電率の温度依存性から得られる活性化エネルギーがおよそ 40 meV であり、Si や Ge で観測される最近接ホッピング伝導における活性化エネルギーよりも 1 桁大きくなることを見出した。
- (4) n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体を示す最近接ホッピング伝導は、室温でバンド伝導を示す n 型ダイヤモンド半導体のバルク抵抗よりも低抵抗であるため、ダイヤモンド電子デバイスにとって非常に有効である。
- (5) n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面にはショットキー障壁が形成されており、その電子輸送機構は、金属のフェルミ準位と n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体のドナー準位 (ホッピング準位) との間のトンネル現象が支配的である。
- (6) n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面のトンネル現象において、特に低電圧側では、深い不純物・欠陥準位を介したトンネル電流経路が接触抵抗を大きく低減させていることを見出した。
- (7) ダブルショットキー界面を想定した伝送長 (TLM: transfer length method) 法において、電極間に流れる電流を一定にすることで、より正確な解析を実現した。
- (8) 窒素 (N) イオン注入によって、電極直下のみ深い不純物・欠陥準位を形成することで、トンネル確率を高め、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面の接触抵抗を 1 桁弱低減することに成功した。
- (9) グラファイト電極を用いることで、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面の接触抵抗を 1 桁以上低減でき、ダイヤモンド p-i-n<sup>+</sup>ダイオードでは 50 A/cm<sup>2</sup> の電流密度を流す場合、5 V 以上の低電



圧化が可能である。

各章で得られた詳細な成果を示す。

第3章「リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体における電子の輸送機構」では、高濃度のリンを添加した n 型 (n<sup>+</sup>型) ダイヤモンド半導体における導電率の温度依存性、ならびに電子の輸送機構 (活性化エネルギーや導電率係数とリン濃度との相関) の明確化を目的とし、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体薄膜の作製と評価を行った。本論文では、メタン (CH<sub>4</sub>: methane) 濃度に対するホスフィン (PH<sub>3</sub>: phosphine) 濃度比を細かく制御することで、これまで報告のなかったリン濃度を変数とする n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体の電気的特性を調査することが可能とした。実験結果を以下に述べる。

n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体における導電率の温度依存性は、500 K 以上の比較的高温側の領域で観測されるバンド伝導と、500 K 以下の比較的低温側の領域で観測される最近接ホッピング伝導との和で表すことができる。

バンド伝導における活性化エネルギーおよび導電率係数は、リン濃度増加にともない両方とも減少し、最近接ホッピング伝導における活性化エネルギーおよび導電率係数は、リン濃度増加にともない両方とも増加する傾向にあることが分かった。これらの結果は、リン濃度はもちろんのこと、伝導帯におけるキャリア濃度および電子移動度、補償欠陥に大きく影響される。

また、リン濃度が  $7.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を超える試料では、室温で  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  という高温でのバンド伝導が示す導電率に匹敵するほど高い導電率を示しており、この最近接ホッピング伝導がダイヤモンド電子デバイス応用に有効であることが示唆された。

500 K 以下で n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体が示す最近接ホッピング伝導は、低濃度の不純物が添加された Si や Ge でも極低温で観測されている。n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体において、最近接ホッピング伝導が 500 K 以下という高温でも観測される要因としては、Si の不純物準位深さ (0.04 eV 程度) よりも深いリンドナー準位 (0.57 eV) が挙げられる。また、最近接ホッピング伝導における導電率の温度依存性から得られる活性化エネルギーは、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体が 40 meV、Si が 4 meV 程度と、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体の方が 1 桁大きい。この要因としては、Si と比較しておよそ半分の誘電率と、低い誘電率にともなう深い不純物準位のためにリンドナー原子の波動関数がオーバーラップしにくく、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  のリン濃度でも不純物バンドが形成されない、すなわちリンドナー原子同士のクーロン斥力が強いことの二つが挙げられる。

第4章「金属電極/リンドーピング n 型ダイヤモンド半導体界面における電子の輸送機構」では、最近接ホッピング伝導を示す n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体と金属電極との界面におけるトンネル現象の伝導機構、および接触抵抗に対するショットキー障壁の高さやリン濃度との相関の解明または予想を目的とし、金属/最近接ホッピング伝導層/金属 (MHM: metal/(hopping layer)/metal) 構造の作製と評価、MHM 構造における電子輸送に関する数値計算を行った。本論文では、MHM 構造の電流-電圧 (*I-V*) 特性から、金属電極/最近接ホッピング伝導層界面にも、金属電極/バンド伝導層界面と同じようにショットキー障壁が形成されることを明らかにし、ダブルショットキー界面構造を基に、MHM 構造における電流密度の電圧依存性を計算した。

ダブルショットキー界面構造において、順方向側のショットキー障壁では、熱電子放出 (TE: thermionic emission) と電界放出 (FE: field emission)、熱電子電界放出 (TFE: thermionic field emission) が電子輸送機構を支配しており、逆方向側のショットキー障壁では、ショットキー障壁が高いため、FE および TFE が電子輸送機構を支配している。

最近接ホッピング伝導層/金属電極界面における電流密度の電圧依存性から、接触抵抗の電圧依存性を計算することで、最近接ホッピング伝導層/金属電極界面の接触抵抗には大きな電圧依存があり、ダイヤモンド電子デバイスに大きな影響を与えると予想した。

最近接ホッピング伝導層/金属電極界面におけるトンネル電流経路には、大きく分けて4パターンが考えられ、以下に示す。

- (1) 最近接ホッピング伝導層のドナー準位（ホッピング準位）と、金属電極のフェルミ準位との間を直接的にトンネルする経路
- (2) 最近接ホッピング伝導層の深い不純物・欠陥準位を介した、最近接ホッピング伝導層のドナー準位（ホッピング準位）と、金属電極のフェルミ準位との間を間接的にトンネルする経路
- (3) 最近接ホッピング伝導層の伝導帯下端と、金属電極のフェルミ準位との間の直接的にトンネルする経路
- (4) 最近接ホッピング伝導層の深い不純物・欠陥準位を介した、最近接ホッピング伝導層の伝導帯下端と、金属電極のフェルミ準位との間の間接的にトンネルする経路

最近接ホッピング伝導に寄与するドナー準位密度や深い不純物・欠陥準位密度が、伝導帯における状態密度に対して無視できない場合、MHM構造の*I-V*特性と計算結果との比較から、最近接ホッピング伝導層/金属電極界面にかかる電圧が低い領域では、(2)最近接ホッピング伝導層の深い不純物・欠陥準位を介した、最近接ホッピング伝導層のドナー準位（ホッピング準位）と、金属電極のフェルミ準位との間を間接的にトンネルする経路が支配的なトンネル電流経路になる。一方、最近接ホッピング伝導層/金属電極界面にかかる電圧が高い領域では、(1)最近接ホッピング伝導層のドナー準位（ホッピング準位）と、金属電極のフェルミ準位との間を直接的にトンネルする経路が支配的なトンネル電流経路になる。

最近接ホッピング伝導を示すn<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体と金属電極との間で、明確な深い不純物・欠陥準位を介したトンネル電流経路が確認できたのは、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/金属電極界面に4.3 eV近いショットキー障壁が形成されているためである。一般的な半導体であるSiやGeでも、半導体/金属電極界面にショットキー障壁は形成されるが、その高さがn<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/金属電極界面のショットキー障壁の高さと比較して桁で小さいため、金属/半導体/金属構造を形成してもオーミック特性を示し、深い不純物・欠陥準位の効果を明確に見ることができない。

第5章「電極/リンドープn型ダイヤモンド半導体界面における接触抵抗の低減」では、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面における接触抵抗の低減を目的とし、従来のn<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/金属電極界面における接触抵抗の解析、窒素イオン注入やグラファイト電極を用いて、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面における接触抵抗の低減を図った。本論文では、MHM構造の電極間に流れる電流を固定することで、ダブルショットキー界面を有するMHM構造に、TLM法を適用し、より正確な接触抵抗の解析を可能とした。このTLM法により、窒素イオン注入やグラファイト電極による接触抵抗低減の効果を評価した。実験結果を以下に示す。

オーミック特性を示さないMHM構造では、MHM構造の電極間に印加される電圧を一定にすると、バルク抵抗と接触抵抗の間に相関関係が生じる。このため、MHM構造の*I-V*特性における直線領域から電極間全抵抗を求める方法では、誤差が大きくなることを明らかにした。つまり、接触抵抗には大きな電圧依存があり、電圧を一定としたとき、電極間隔を広げてバルク抵抗を増加させると、全体に流れる電流が低くなるため、接触抵抗も高くなる傾向にあり、結果として電極間全抵抗を大きく増加させてしまう。そこで、MHM構造の電極間に流れる電流を一定にすることで、接触抵抗をバルク抵抗に依存しない状態にでき、ダブルショットキー界面を有するMHM構造にTLM法の適用を可能とした。

このTLM法を用いることで、n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/電極界面における接触抵抗の電圧依存性を実験的に確認し、界面にかかる電圧を0 Vから7 Vに増加させると、接触抵抗が3桁も低減することが分かった。また、リン濃度が増加にともない、接触抵抗が低減傾向にあることも実験的に確認できた。

n<sup>+</sup>型ダイヤモンド半導体/金属電極界面における接触抵抗を低減するために試みた、窒素イオン注入およびグラファイト電極の結果をまとめる。

$n^+$ 型ダイヤモンド半導体表面近傍（10 nm 程度の深さ）にのみ  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  近い窒素をイオン注入することで、ショットキー障壁内に深い不純物・欠陥準位を形成した。この深い不純物・欠陥準位を介したトンネル電流経路を意図的に作ることで、0 V 付近の接触抵抗を 1 桁弱低減させることに成功した。

一方、ショットキー障壁の高さを制御するために用いたグラファイト電極では、 $I$ - $V$  特性の直線性を大幅に改善することに成功した。TLM 法によって解析すると、全電圧領域で 1 桁以上接触抵抗を低減することに成功した。特に、0 V 付近では、従来の Ti 電極で得られていた  $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/金属電極界面における接触抵抗の最小値  $14 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  を、 $0.9 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  まで低減することに成功した。この接触抵抗値は、これまでに報告されている  $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/金属電極界面の接触抵抗の中で最も低い値である。

第6章「低接触抵抗を示すグラファイト電極を用いたダイヤモンド p-i- $n^+$ ダイオードの作製と評価」では、第5章で、 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/金属電極界面における接触抵抗を  $0.9 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  まで低減することに成功したグラファイト電極を用いて、接触抵抗低減の効果をダイヤモンド電子デバイス上で確認することを目的とし、ダイヤモンド p-i- $n^+$ ダイオードの作製と評価を行った。実験結果を以下に示す。

$n^+$ 型ダイヤモンド半導体/金属電極界面における接触抵抗を  $0.9 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  まで低減することに成功したグラファイト電極を用いると、従来の Ti 電極と比較して、概算した接触抵抗は  $16.1 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  から  $2.6 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  に、 $50 \text{ A/cm}^2$  の電流密度を流すための順方向電圧は  $35.0 \text{ V}$  から  $29.8 \text{ V}$  に低減したことを確認した。

## 7.2 今後の展望

ここでは、本論文で得られた成果を基に、残された課題や今後の展望を述べる。

ダイヤモンド電子デバイス応用における最重要課題の一つに位置付けられている「 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体、および  $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/電極界面における電子輸送機構の解明」では、 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体が 500 K 以下で最近接ホッピング伝導を示すこと、 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/電極界面においてドナー準位（ホッピング準位）や深い不純物・欠陥準位が絡んだトンネル電流経路が存在することを明らかにした。

今後は、 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/電極界面の電子輸送に関する知見を、ホッピング伝導層/バンド伝導層界面、すなわち  $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/ $n$ 型ダイヤモンド半導体界面や  $p^+$ 型ダイヤモンド半導体/ $p$ 型ダイヤモンド半導体界面、 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/ $i$ 型ダイヤモンド半導体界面、 $p^+$ 型ダイヤモンド半導体/ $i$ 型ダイヤモンド半導体界面にも広げていき、ダイヤモンド電子デバイス全体の詳細な物理につなげていく。

また、最近接ホッピング伝導を示す  $n^+$ 型ダイヤモンド半導体のさらなる低抵抗化のため、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超える高濃度リンドーピングはもちろんのこと、リン濃度増加に応じたキャリア濃度増加や散乱因子を低減して移動度の著しい減少を抑える CVD 膜質の向上や、ホッピング確率を増加させるための補償欠陥制御などを行うことが必要である。

また、電子輸送機構の解明と同様に、ダイヤモンド電子デバイス応用における最重要課題の一つに位置付けられている「 $n^+$ 型ダイヤモンド半導体/電極界面における接触抵抗の低減」では、窒素イオン注入による深い不純物・欠陥準位の形成やグラファイト電極によるショットキー障壁の制御によって、接触抵抗の低減に成功した。

今後は、深い不純物・欠陥準位の制御やグラファイト膜厚の制御、また新しい方法で、 $2 \times 10^4 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  を切る  $n$ 型ダイヤモンド接触抵抗の実現を目指す。そして、低い  $n$ 型ダイヤモンド接触抵抗を使った超低損失ダイヤモンドパワーデバイスを実現する。

以上のように本研究では、リンドーブ  $n$ 型ダイヤモンド半導体および金属/リンドーブ  $n$ 型ダイヤモンド半導体界面における電子輸送機構をそれぞれ明確にし、金属/リンドーブ  $n$ 型ダイヤモンド半導体界

## 第7章 結論および今後の展望

面における接触抵抗を低減させることに成功した。さらに、**n**型ダイヤモンド半導体および金属/リンドープ**n**型ダイヤモンド半導体界面のさらなる低抵抗化に向けての新たな知見や指針を得ることができた。

本研究で得られた成果は、高濃度リンドープ**n**型ダイヤモンド半導体が最近接ホッピング伝導を示すことや金属/リンドープ**n**型ダイヤモンド界面のトンネル現象がホッピング準位（ドナー準位）や深い不純物・欠陥準位に大きく影響されるといった基礎的な観点のみならず、ダイヤモンド電子デバイス応用に必要不可欠な金属/リンドープ**n**型ダイヤモンド界面の接触抵抗低減という応用的な観点からも極めて重要であり、今後のダイヤモンド研究の進展ならびにダイヤモンド電子デバイス応用において大きく貢献できるものと考えられる。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、懇切なご指導を賜りました独立行政法人 産業技術総合研究所（以下、産総研） 総括研究主幹ならびに筑波大学大学院 数理物質科学研究科 連携大学院教授 山崎聡博士に心から感謝申し上げます。

本論文の副査を引き受けていただき、ご多忙の中、貴重な御助言をいただきました独立行政法人 物質・材料研究機構 主幹研究員 小泉聡博士、筑波大学大学院 数理物質科学研究科 電子・物理工学専攻 山田啓作教授、村上浩一教授、佐野伸行教授に深く感謝申し上げます。

研究を進めるにあたり、日常的に御助言ならびに御議論いただきました産総研 エネルギー技術研究部門 電力エネルギー基盤グループ 大串秀世博士、大橋弘通博士に深く感謝致します。

研究を進めるにあたり、常に有益な御意見、御指導を賜りました産総研 エネルギー技術研究部門 電力エネルギー基盤グループ 加藤宙光博士、竹内大輔博士、牧野俊晴博士、小倉政彦博士、中島昭博士、金沢大学 理工研究域 電子情報系 徳田規夫准教授、産総研 ユビキタスエネルギー研究部門 ダイヤモンドデバイス化研究グループ 梅澤仁博士に深く感謝申し上げます。

日常的に御助言ならびにグループミーティングで御議論いただきました株式会社 東芝 鈴木真理子博士、産総研 ナノシステム研究部門 非平衡材料シミュレーショングループ 宮崎剛英博士、産総研 ナノシステム研究部門 ナノ炭素材料シミュレーショングループ 宮本良之博士、独立行政法人 物質・材料研究機構 山本卓博士、大谷亮太博士に深く感謝申し上げます。

オナーズプログラムにおいて、日常的に御助言ならびに御議論いただきました筑波大学大学院 数理物質科学研究科 電子・物理工学専攻 山部紀久夫教授、丹羽正昭教授（現：東北大学 国際集積エレクトロニクス研究開発センター）、大毛利健治准教授に深く感謝致します。

ラマン分光測定を手助けしていただいた産総研 ナノチューブ応用研究センター 石原正統博士に深く感謝申し上げます。

リンドープ n 型ダイヤモンド薄膜の電子輸送機構に関して、御議論いただきました東京工業大学 名取研二特任教授、角嶋邦之准教授に深く感謝申し上げます。

格子定数の理論計算に際し、適切な御助言と御助力を賜りました産総研 エネルギー技術研究部門 電力エネルギー基盤グループ 西澤伸一博士に深く感謝申し上げます。

日常的な議論、実験の補助をしていただいた筑波大学大学院 数理物質科学研究科 電子・物理工学専攻 工藤唯義氏、桑原大輔氏、白田和也氏、産総研 エネルギー技術研究部門 電力エネルギー基盤グループ テクニカルスタッフ 梅野陽太氏、伊藤英雄氏、川島宏幸

## 謝辞

氏、佐久間裕美氏、千田めぐみ氏、田澤亜美氏、川口哲也氏、産総研 旧ダイヤモンド研究ラボ 齋藤有紀子氏、松川康子に深く感謝申し上げます。

産総研で執務するにあたり、すべての事務手続きを快く引き受けてくださった産総研 エネルギー技術研究部門 電力エネルギー基盤グループ 原田伊吹氏、三上舞子氏、齋藤恵美子氏に深く感謝申し上げます。

オナーズプログラムにおける短期留学でお世話になった、**The State University of New York, College of Nanoscale Science and Engineering** 平山誠教授、末吉浩子氏、鷺見美由紀氏、道田典明氏、立花一郎氏、筑波大学 数理物質科学等支援室 鈴木波子氏に深く感謝申し上げます。

研究の基礎を御教授していただきました独立行政法人 熊本高等専門学校 故 大山英典教授、高倉健一郎准教授に深く感謝申し上げます。

最後に、博士課程まで研究することに対し、全面的に協力してくれた家族に深く感謝します。

上記以外にも多くの方々から、御助言ならびに御激励をいただき、精神的な支えとなっていたいただいたことをここに記し、謝意を表します。

本論文は、上述のように多くの方々の御指導、御協力、御激励なくしては完成できなかったものであり、改めて心から感謝申し上げます。

2014年2月

松本 翼

研究業績

1. 原著論文（筆頭）

- 1) T. Matsumoto, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Carrier Transport on Homo-Epitaxial Diamond Films with Heavy Phosphorus Doping”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 53, No. 5, (2014), 査読済（掲載待）.
- 2) T. Matsumoto, H. Kato, N. Tokuda, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Reduction of n-type diamond contact resistance by graphite electrode”, Phys. Status Solidi RRL **8**, No. 2, 137–140 (2014).
- 3) 松本 翼、加藤宙光、小倉政彦、竹内大輔、牧野俊晴、大串秀世、山崎 聡、「ダイヤモンド半導体/金属界面の電気特性制御 ～ p型・n型ダイヤモンドの現状と課題 ～」、電子情報通信学会技術研究報告 No. 149, pp. 105-110 (2012).
- 4) T. Matsumoto, S. Nishizawa, and S. Yamasaki, “Calculation of lattice constant of 4H-SiC as a function of impurity concentration”, Materials Science Forum, Vols. 645-648, pp. 247-250 (2010).

2. 解説

- 1) 松本 翼、桑原大輔、工藤唯義、小倉政彦、NEW DIAMOND、「学会だより：Symposium M in 2013 JSAP-MRS Joint Symposia」、111号、ニューダイヤモンドフォーラム、p. 48 (2013).
- 2) 鈴木真理子、山崎雄一、松本 翼、NEW DIAMOND、「学会だより：Diamond 2011」、103号、ニューダイヤモンドフォーラム、pp. 32, 33 (2011).

3. 特許

- 1) 松本 翼、徳田規夫、加藤宙光、牧野俊晴、竹内大輔、小倉政彦、山崎 聡、「ダイヤモンド半導体装置及びその製造方法」、特願 2013-257402。

4. 国際会議（筆頭）

- 1) T. Matsumoto, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Electrical properties of homoepitaxial diamond films with heavily phosphorus doping”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Japan (Sep. 18, 2013). (P)
- 2) T. Matsumoto, K. Shirota, H. Kato, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Reduction of contact resistance for Ti/phosphorus-doped n-type diamond interface”, 2013 Tsukuba Nanotechnology Symposium, Ibaraki, Japan (July 26, 2013). (P)
- 3) T. Matsumoto, K. Shirota, H. Kato, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Improvement of junction property for metal/n-type diamond (111) layer using graphene formation”, Hasselt Diamond Workshop 2013 SBDD XVIII, Hasselt, Belgium (Feb. 27, 2013). (P)
- 4) T. Matsumoto, H. Kato, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Carrier transport of low resistive heavily-impurity-doped diamond”, 2012 Tsukuba Nanotechnology Symposium, Ibaraki, Japan (July 27, 2012). (P)

- 5) T. Matsumoto, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Carrier transport mechanism of metal/n-type diamond with hopping conduction”, The Eighth International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation, Ibaraki, Japan (May 8, 2012). (P)
- 6) T. Matsumoto, H. Kato, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Electrical junction property of metal/heavily phosphorus doped  $n^+$ -type diamond”, 2011 Tsukuba Nanotechnology Symposium, Ibaraki, Japan (Dec. 16, 2011). (P)
- 7) T. Matsumoto, H. Kato, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Electrical property of extremely low Ohmic contact of n-type single-crystal diamond”, 22nd European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, Garmisch-Partenkirchen, Germany (Sep. 5, 2011). (O)
- 8) T. Matsumoto, S. Nishizawa, and S. Yamasaki, “Calculation of lattice constant of 4H-SiC as a function of impurity concentration”, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Nuremberg, Germany (Oct. 15, 2009). (P)

## 5. 国内会議（筆頭）

- 1) 松本 翼、山崎 聡、「電極/P ドープ n 型ダイヤモンド薄膜界面の電気的特性評価」、第 8 回つくばナノテクシンポジウム、有楽町フォーラム、2014 年 3 月 6 日。(O)
- 2) 松本 翼、白田和也、加藤宙光、徳田規夫、竹内大輔、牧野俊晴、小倉政彦、大串秀世、山崎 聡、「Ti/n 型ダイヤモンド薄膜界面におけるカーボン層形成後の酸素プラズマアッシングの効果」、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学、2013 年 9 月 18 日。(O)
- 3) 松本 翼、白田和也、加藤宙光、徳田規夫、竹内大輔、牧野俊晴、小倉政彦、大串秀世、山崎 聡、「カーボン中間層挿入による金属/n 型ダイヤモンド界面の接触抵抗低減」、第 60 回応用物理学会春季学術研究会、神奈川工科大学、2013 年 3 月 27 日。(O)
- 4) 松本 翼、白田和也、加藤宙光、徳田規夫、竹内大輔、牧野俊晴、小倉政彦、大串秀世、山崎 聡、「ダイヤモンド半導体におけるグラフェンを中間層としたコンタクト形成法」、第 6 回つくばナノテクシンポジウム、有楽町フォーラム、2013 年 3 月 7 日。(O)
- 5) 松本 翼、加藤宙光、小倉政彦、竹内大輔、牧野俊晴、大串秀世、山崎 聡、「高濃度 P ドープ n 型ダイヤモンド半導体/電極への N イオン注入の効果」、第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛大学、2012 年 9 月 13 日。(O)
- 6) 松本 翼、加藤宙光、小倉政彦、竹内大輔、牧野俊晴、大串秀世、山崎 聡、「ダイヤモンド半導体/金属界面の電気特性制御 ～ p 型・n 型ダイヤモンドの現状と課題 ～」、ゲート絶縁薄膜、容量膜、機能膜およびメモリ技術(応用物理学会、シリコンテクノロジー分科会との合同開催)、名古屋大学、2012 年 6 月 21 日。(O)
- 7) 松本 翼、加藤宙光、大串秀世、山崎 聡、「高濃度 P ドープダイヤモンド薄膜における電荷輸送」、2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学、2012 年 3 月 18 日。(O)
- 8) 松本 翼、山崎 聡、「高濃度 P ドープ n 型ダイヤモンド半導体における電子伝導」、第 4 回つくばナノテク拠点シンポジウム、東京国際フォーラム、2012 年 3 月 8 日。(O)
- 9) 松本 翼、小倉政彦、加藤宙光、大串秀世、山崎 聡、「高濃度不純物をドープしたダイヤモンド薄膜における電荷輸送機構」、第 25 回ダイヤモンドシンポジウム、産総研、2011 年 12 月 7 日。



(O)

- 10) 松本 翼、加藤宙光、大串秀世、山崎 聡、「単結晶 n 型ダイヤモンドにおけるオーミック接触の電気的特性」、第 72 回応用物理学学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 30 日。(P)
- 11) 松本 翼、牧野俊晴、加藤宙光、徳田規夫、小倉政彦、竹内大輔、小山和博、大串秀世、西澤伸一、山崎 聡、「超低損失ダイヤモンドホッピングダイオードの高耐圧化」、第 57 回応用物理学関係連合講演会、長崎大学、2010 年 9 月 15 日。(O)
- 12) 松本 翼、西澤伸一、山崎 聡、「4H-SiC およびダイヤモンドにおける格子定数の不純物濃度依存の計算」、日本結晶成長国内会議 NCCG-39、名古屋、2009 年 11 月 12 日。(P)

## 6. その他の研究業績（非筆頭）

### 6.1 原著論文（非筆頭）

- 1) T. Iwasaki, Y. Hoshino, K. Tsuzuki, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, T. Matsumoto, H. Okushi, S. Yamasaki, and M. Hatano, “Diamond Semiconductor JFETs by Selectively Grown n<sup>+</sup>-Diamond Side Gates for Next Generation Power Devices”, IEEE **5**, pp. 7.5.1-4 (2012).
- 2) T. Iwasaki, Y. Hoshino, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, T. Matsumoto, S. Yamasaki, and M. Hatano, “Diamond Junction Field Effect Transistors with Selectively Grown n<sup>+</sup> Side Gates”, Applied Physics Express **5**, pp. 091301-1~3 (2012).
- 3) S. Yamasaki, T. Matsumoto, H. Kato, M. Ogura, D. Takeuchi, T. Makino, S. Nishizawa, H. Ohashi, and H. Okushi, “Diamond Power Devices - Possibility of High Voltage Applications”, 2011 1st International Conference on Electric Power Equipment - Switching Technology, pp. 418-420 (2011).
- 4) T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Enhancement in Emission Efficiency of Diamond Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diode”, Applied Physics Letters **99**, pp. 061110-1~3 (2011).
- 5) H. Kato, J. Barjon, N. Habka, T. Matsumoto, D. Takeuchi, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Energy level of compensator states in (001) phosphorus-doped diamond”, Diamond and Related Materials **20**, Vol. 7, pp. 1016-1019 (2011).
- 6) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Electron emission from CVD diamond p-i-n junctions with negative electron affinity during room temperature operation”, Diamond and Related Materials **20**, Vol. 7, pp. 917-921 (2011).
- 7) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, K. Oyama, T. Matsumoto, I. Hirabayashi, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Electron Emission from a Diamond (111) p-i-n<sup>+</sup> Junction Diode with Negative Electron Affinity during Room Temperature Operation”, Applied Physics Express **3**, Vol. 4, pp. 041301-1~3 (2010).
- 8) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, K. Oyama, T. Matsumoto, I. Hirabayashi, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Electron emission from Diamond (111) p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup> junction diode”, MRS proceedings **1203**, J14-05, pp. 1-6 (2010).

### 6.2 国際会議（非筆頭）

## 研究業績

- 1) T. Makino, D. Kuwabara, T. Matsumoto, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Static- and dynamic-electrical properties for diamond Schottky-pn diode”, Hasselt Diamond Workshop 2013 SBDD XIX, Hasselt, Belgium (Feb. 20, 2014). (O)
- 2) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, T. Matsumoto, D. Kuwabara, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Free exciton luminescence from heteroepitaxial diamond PIN diodes”, Hasselt Diamond Workshop 2013 SBDD XIX, Hasselt, Belgium (Feb. 20, 2014). (O)
- 3) T. Makino, D. Takeuchi, H. Kato, M. Ogura, Y. Kudo, T. Matsumoto, D. Kuwabara, K. Shirota, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Electronic devices using unique properties of diamond”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Japan (Sep. 19, 2013). (O)
- 4) T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, T. Matsumoto, D. Kuwabara, H. Okushi, and S. Yamasaki, “n-Layer thickness dependence of electrical properties for diamond Schottky-pn diode”, International Conference on Diamond and Carbon Materials (ICDCM2013), Riva del Garda, Italy (Sep. 2, 2013). (O)
- 5) T. Makino, T. Matsumoto, D. Kuwabara, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Carrier transport of diamond p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup> junction using hopping p<sup>+</sup> and n<sup>+</sup> layers”, the 1st French-Japanese Workshop "Diamond power devices", Chamonix, France (Sep. 2, 2013). (O)
- 6) T. Makino, T. Matsumoto, D. Kuwabara, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Carrier transport of diamond p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup> junction using hopping p<sup>+</sup> and n<sup>+</sup> layers”, Hasselt Diamond Workshop 2013 SBDD XVIII, Hasselt, Belgium (Feb. 28, 2013). (O)
- 7) T. Iwasaki, Y. Hoshino, K. Tsuzuki, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, T. Matsumoto, H. Okushi, S. Yamasaki, M. Hatano, “Diamond Semiconductor JFETs by Selectively Grown n<sup>+</sup>-Diamond Side Gates for Next Generation Power Devices”, IEDM2012 (International electron device meeting), San Francisco, United State (Dec. 10, 2012). (O)
- 8) T. Makino, D. Kuwabara, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, T. Matsumoto, S. Koizumi, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Increase of light extracting efficiency for diamond deep-UV LEDs”, International Conference on Diamond and Carbon Materials (ICDCM2012), Granada, Spain (Sep. 5, 2012). (O)
- 9) S. Yamasaki, T. Matsumoto, H. Kato, M. Ogura, D. Takeuchi, T. Makino, S. Nishizawa, H. Ohashi, and H. Okushi, “Diamond Power Devices - Possibility of High Voltage Applications”, 2011 1st International Conference on Electric Power Equipment - Switching Technology, Xi'an, China (Oct. 24, 2011). (O)
- 10) T. Makino, H. Kato, N. Tokuda, D. Takeuchi, M. Ogura, K. Oyama, T. Matsumoto, S. Tanimoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Device Design for Diamond Schottky-pn Diode with High Blocking Voltage”, 5th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011, Shimane, Japan (May 17, 2011). (P)
- 11) D. Takeuchi, T. Makino, K. Oyama, H. Kato, T. Matsumoto, M. Ogura, N. Mizuochi, S. Nishizawa, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Single Crystal Diamond Electronic Devices”, Colloquium Cukrovarnicka, Praha, Czech Republic (Sep. 10, 2010). (O)
- 12) T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, “High output-power diamond deep UV-LED for germicidal

- light sources”, 21st European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, Budapest, Hungary (Sep. 9, 2010). (O)
- 13) T. Makino, S. Tanimoto, H. Kato, N. Tokuda, D. Takeuchi, M. Ogura, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Novel diamond Schottky-pn diode for next-generation power electronics”, 21st European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, Budapest, Hungary (Sep. 8, 2010). (O)
- 14) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Electron emission from CVD diamond p-i-n junctions with negative electron affinity during room temperature operation”, 21st European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, Budapest, Hungary (Sep. 8, 2010). (O)
- 15) H. Kato, J. Barjon, N. Habka, T. Matsumoto, D. Takeuchi, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Energy level of compensator states in (001) phosphorus-doped diamond”, 21st European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, Budapest, Hungary (Sep. 6, 2010). (O)
- 16) T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, “High output-power diamond deep-ultraviolet light-emitting diode for germicidal light sources”, STAC-4 (4th International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics), Kanagawa, Japan (June 22, 2010). (O)
- 17) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, N. Tokuda, K. Oyama, T. Matsumoto, I. Hirabayashi, H. Okushi, and S. Yamasaki, “Electron emission from Diamond (111) p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup> junction diode”, 2009 MRS Fall Meeting, Boston, United State (Dec. 3, 2009). (O)

### 6.3 国内会議（非筆頭）

- 1) 牧野俊晴、桑原大輔、松本 翼、加藤宙光、竹内大輔、小倉政彦、大串秀世、山崎 聡、「ダイヤモンド Schottky-pn ダイオードの電気特性」、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2014 年 3 月 19 日。(O)
- 2) 牧野俊晴、松本 翼、桑原大輔、加藤宙光、竹内大輔、小倉政彦、大串秀世、山崎 聡、「ホッピング伝導層を用いたダイヤモンド p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup>接合のキャリア輸送特性」、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工大、2013 年 3 月 27 日。(O)
- 3) 桑原大輔、牧野俊晴、竹内大輔、加藤宙光、小泉 聡、小倉政彦、松本 翼、大串秀世、山崎 聡、「ダイヤモンド深紫外線 LED のメサ構造による発光スペクトルの変化」、第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛大学、2012 年 9 月 13 日。(O)
- 4) 牧野俊晴、加藤宙光、竹内大輔、小倉政彦、桑原大輔、松本 翼、大串秀世、山崎 聡、「ダイヤモンド Schottky-pn ダイオードの電気特性の n 層膜厚依存性」、第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛大学、2012 年 9 月 13 日。(O)
- 5) 牧野俊晴、加藤宙光、徳田規夫、竹内大輔、小倉政彦、小山和博、松本 翼、谷本 智、大串秀世、山崎 聡、「ダイヤモンド Schottky-pn ダイオードの高耐圧化のためのデバイスデザイン」、第 72 回応用物理学会学術講演会、山形大学、2011 年 8 月 30 日。(P)
- 6) 竹内大輔、牧野俊晴、小倉政彦、加藤宙光、徳田規夫、小山和博、松本 翼、大串秀世、山崎 聡、

## 研究業績

「ダイヤモンド p-i-n 接合ダイオードからの電子放出 (II)」、第 19 回シリコンカーバイド(SiC) 及び関連ワイドギャップ半導体研究会、つくば国際会議場、2010 年 10 月 21 日。(P)

- 7) 竹内大輔、牧野俊晴、加藤宙光、小倉政彦、徳田規夫、小山和博、松本 翼、大串秀世、山崎 聡、  
「NEA を有する CVD ダイヤモンド p-i-n 接合からの室温での電子放出」、第 57 回応用物理学関係連合講演会、長崎大学、2010 年 9 月 15 日。(O)
- 8) 牧野俊晴、吉野 潔、坂井徳浩、内田浩二、小泉 聡、加藤宙光、竹内大輔、小倉政彦、松本 翼、  
小山和博、大串秀世、西澤伸一、山崎 聡、「高出力ダイヤモンド深紫外線 LED の殺菌応用」、  
第 57 回応用物理学関係連合講演会、長崎大学、2010 年 9 月 15 日。(O)
- 9) 竹内大輔、牧野俊晴、小倉政彦、加藤宙光、徳田規夫、小山和博、松本 翼、平林 泉、大串秀  
世、山崎 聡、「ダイヤモンド p-i-n 接合ダイオードからの電子放出」、SiC 及び関連ワイドギャ  
ップ半導体研究会、神戸、2009 年 12 月 17 日。(P)