

イオン注入ダイヤモンドからの 大電流密度電子放出

High-Density Electron Emission from Ion-Implanted Diamond

酒井 忠司 小野 富男 佐久間 尚志

SAKAI Tadashi

ONO Tomio

SAKUMA Naoshi

物質中最高の硬さと熱伝導性などで知られるダイヤモンドは、同時にシリコン(Si)の約5倍の禁制帯幅を持つワイドギャップ半導体である。パワーデバイス応用で高い性能が理論予測されているほか、電子放出材料としても有望である。

東芝は、高品質ダイヤモンド結晶膜の成長技術及びイオン注入による表面加工とオーミック電極形成により、実電流で1 mA以上、 1 A/cm^2 を超える大電流密度電子放出を得た。高い熱伝導性と構造強度に基づく高パワー密度電子源の可能性を示すものである。今後、n型伝導や表面障壁の制御などに取り組み、ダイヤモンド半導体応用の先駆けとして電子源の開発を進めていく。

Diamond has outstanding potential as a wide-band-gap semiconductor. Its properties such as the large band-gap (5.5 eV), breakdown electric field strength (10^7 V/cm), and thermal conductivity ($2,000 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) suggest ideal values for power device semiconductors and wide-band-gap electron emitters.

Toshiba has taken high-quality diamond layers grown by chemical vapor deposition (CVD) and processed them by ion implantation to obtain both ohmic metal contact and surface conductivity. The ion-implanted diamond showed high-current-density electron emission ($>1 \text{ A/cm}^2$) with an actual current on the order of 1 mA. This result confirms the possibility of using diamond for high-power-density electron emitters.

1 まえがき

ダイヤモンドは物質中最高の硬さと熱伝導率で知られるが、Siと同じ結晶構造であり、Siの約5倍の禁制帯幅(5.5 eV)を持つワイドギャップ半導体でもある。物質中最高の熱伝導率($2,000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)とともに絶縁破壊電界強度(10^7 V/cm)が高く、これらの物性からパワーデバイス半導体として最高の性能指数を持つことが予測されている⁽¹⁾。更に禁制帯幅が大きいことに加え、水素で終端した表面が安定な負の電子親和力(NEA: Negative Electron Affinity)特性を示すことから、各種の電界放出型冷陰極応用など電子放出の可能性からも注目されている。負の電子親和力は、伝導帯下端よりも真空中の電子のエネルギーレベルが低い状態を指しており、この現象は光照射により伝導帯に励起された電子が高い効率で放出されることから確かめられている。

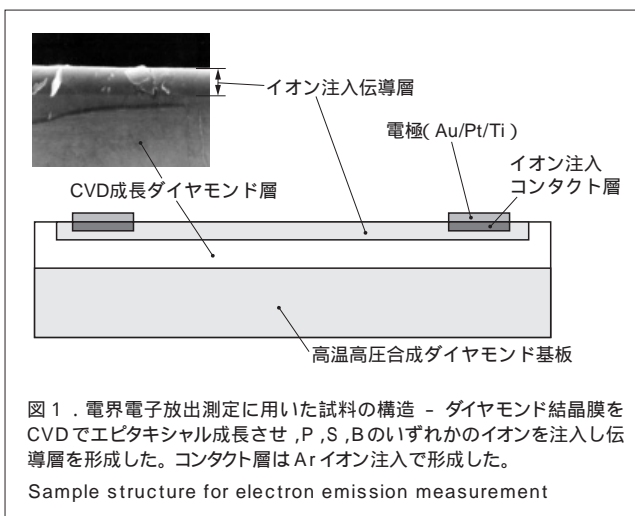
以上のように、ダイヤモンドはワイドギャップ半導体として高い潜在性能を持つが、一方で半導体としての応用に不可欠な高品質の結晶や伝導制御、電極形成など基盤的な技術が課題である。

東芝は、半導体デバイスと電子源のいずれの応用においても基盤となる結晶膜成長と電荷注入技術に着目し、CVD (Chemical Vapor Deposition)による高品質で高速のエピタキシャル結晶膜成長と、アルゴン(Ar)イオン注入によるオー

ミック電極形成技術を開発してきた。これらに各種のイオン注入による膜への伝導性付与手法を組み合わせ、電界放出電子源としての機能実証を試みた結果、ダイヤモンドの電子源としての可能性を示す結果が得られた⁽²⁾ので次に述べる。

2 試料構造と作製方法

2.1 ダイヤモンド結晶膜のエピタキシャル成長
作製した電子放出測定用試料の構造を図1に示す。



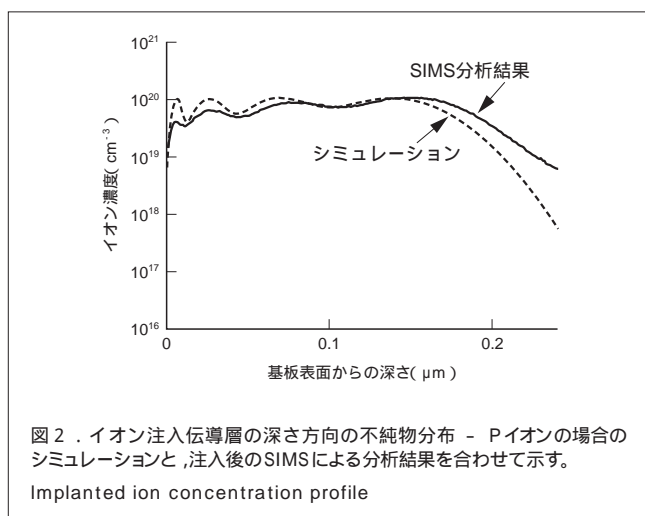
作製にあたっては、高温高压合成単結晶ダイヤモンドを出発基板に用い、まずマイクロ波プラズマCVDによってダイヤモンド結晶膜をエピタキシャル成長させた。

原料ガスにはメタンと水素を用い、全ガス流量に占めるメタンガスの流量比(C/H)は1~2%とした。これまでに結晶膜の高品質化のためには、C/Hを0.1%以下と極端に下げて成長することが有効であることが報告されている。高品質膜の指標として重要なバンド端での自由励起子によるカソードルミネッセンス発光(FE-CL, $\lambda = 238 \text{ nm}$)は上記のような低メタン濃度で得られている。しかし、この条件では成長速度が極めて小さく、成膜に極端に時間がかかることが課題であった。そこで当社は低C/Hによる予備成長と、高C/Hと高マイクロ波出力の成長を組み合わせた二段プロセスによって、高品質かつ高速の結晶膜成長を試みた。結果として、C/H = 1%、マイクロ波出力4 kWの成長条件で10 $\mu\text{m}/\text{h}$ の成長速度を保持しながら、常温でFE-CL発光を示す高品質結晶膜を得た。

2.2 ダイヤモンドへのドーパントイオン注入

エピタキシャル成長させたダイヤモンド層の表面に、伝導性を付与するため、ドーパント不純物として可能性を持つリン(P)、イオウ(S)、ホウ素(B)の各イオンを各々別の試料に注入した。注入エネルギーは10~200 keVの範囲とし、シミュレーションを基に、最高濃度が 10^{20} cm^{-3} で平坦となるように多段注入を行った。注入は各々のイオン種ごとに、高温(400℃: HT)と低温(液体窒素冷却: LT)の2条件とし、注入後に窒素中で500℃、1時間熱処理した。

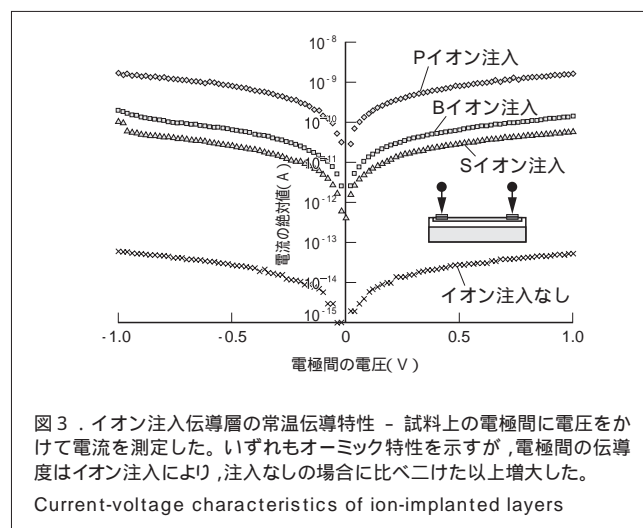
Pの場合の注入濃度のシミュレーション結果と、注入・熱処理後のSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry: 二次イオン質量分析)による分析結果を図2に示す。両者はほぼ一致しており、想定どおりの濃度プロファイルが得られていることを確認した。図1中の走査型電子顕微鏡(SEM)写真に示したように、イオン注入領域は約0.2 μm の深さの界面近



傍でコントラストがついており、見分けることができた。

2.3 高濃度 Ar イオン注入によるオーミック電極形成
ドーパントイオンの注入・アニール後、試料四隅に低エネルギー(40 keV)の Ar イオンを高濃度で選択注入し、オーミック接合のためのコンタクト層を形成した。その上に金属電極を蒸着してオーミック電極を形成した。このようなイオン注入によるコンタクト層形成は、オーミック接合形成の手段として報告されているが⁽³⁾、特性解析や微細構造の検証はほとんどなされていない。そこで、電子放出測定用とは別に、Ar イオンをドーズ量を変化させてダイヤモンド試料に注入し、コンタクト層 - 電極間の比接触抵抗とドーズ量の相関を調べた⁽⁴⁾。その結果を基に、今回の電子放出測定試料ではドーズ量を 10^{16} cm^{-2} とし、電極(金(Au)/白金(Pt)/チタン(Ti))を蒸着した。

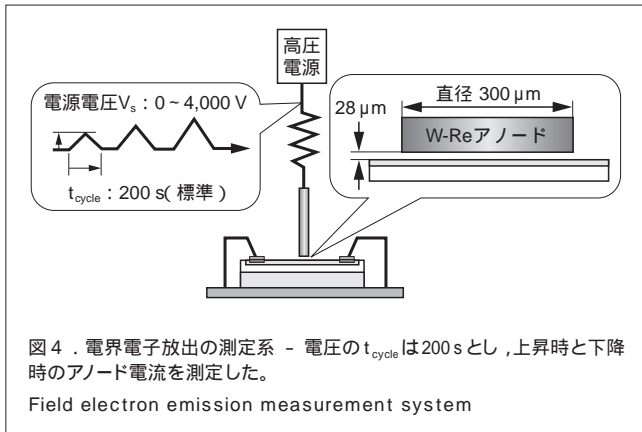
以上のプロセスを経て作製した試料の電極間の電流 - 電圧特性の測定例を図3に示す。作製した試料すべてにおいてリニアな特性が得られ、オーミック接合が得られていることを確認した。また、イオン注入によって、イオン注入なしの場合に比べ、伝導度が少なくとも二けた以上増大していることがわかった。一部の試料については、ホール測定により伝導タイプを調査した。常温から700℃までの範囲で、温度上昇とともに抵抗が低減する半導体的な性質を示したが、常温下ではいずれの元素を注入した試料もホッピング的な伝導を示し、伝導タイプは明確でなかった。



3 電界電子放出特性

3.1 測定方法

真空電子放出特性は図4に示す測定系を用いて評価した。真空チャンバ($< 5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$)内にセットした試料に対して、タングステン・レニウム(W-Re)系ロッドアノードを対向させ、負荷抵抗を介して、高压アンプから電圧を印加した。

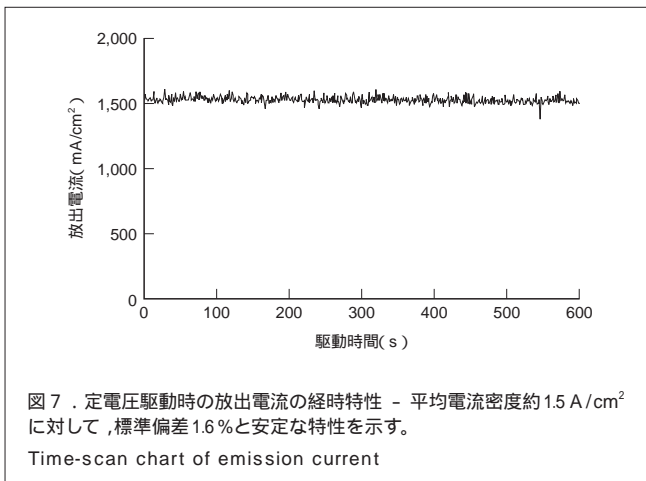
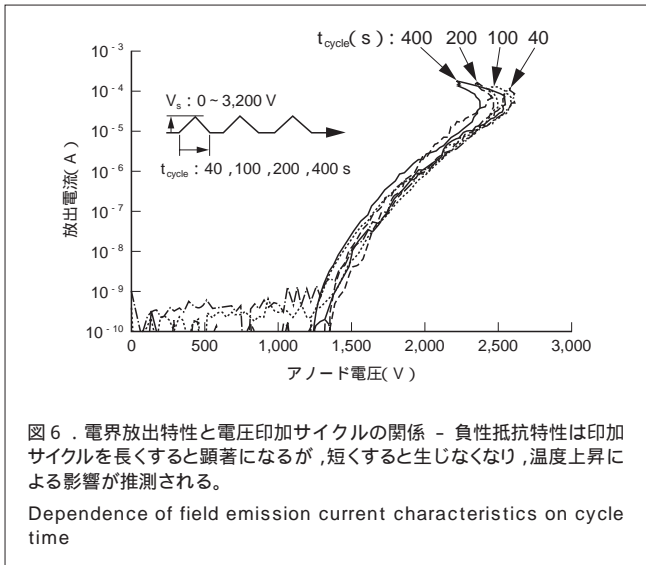
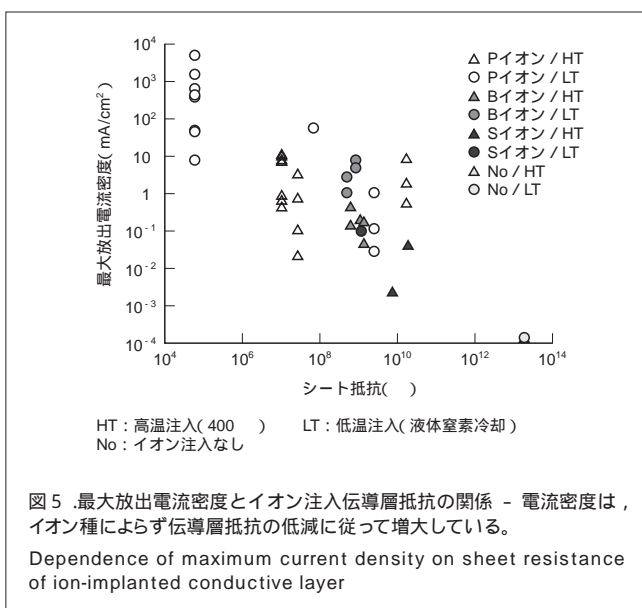


電圧印加プロファイルは図中に示したように三角波とし, 標準の印加サイクルタイム (t_{cycle}) は200 sとした。

3.2 電子放出特性

この条件で電圧上昇時と降下時のアノード電流を測定した。ほとんどの試料において, 最初の電子放出時に大きな電流のジャンプとヒステリシスを伴う, いわゆるフォーミング現象が観測された。これは, 最初の電子放出開始にあたって, 何らかの非可逆的な構造変化が生じていることを示唆している。

4 kVまでの電圧印加範囲において得られた最大放出電流密度を図5にまとめて示す。横軸は, 試料のオーミック電極間の抵抗値である。電流密度は, 得られた放出電流値をアノード電極の試料表面への射影面積で割って求めたもので, 実使用条件での値に近いものである。図5から, 注入イオン種や注入条件の違いにもかかわらず, 放出電流密度は, 試料の伝導度によく相関して増大していることがわかる。イオン注入を施さなかったエピタキシャル層からは放出が得られなかった一方で, Pイオンを低温で注入したもっとも低抵抗の



試料からは, 1 A/cm² を超える極めて高い密度の電流放出が観測された。

上記特性が得られた試料におけるアノード電圧 - 放出電流特性と t_{cycle} による変化を図6に示した。アノード電圧は, 印加電圧から放出電流による負荷抵抗での電圧降下を差し引いたアノード電極と試料電極間にかかる電圧である。標準の測定で用いた $t_{\text{cycle}} = 200$ s では, 数百 mA/cm² に達するレベルから電流上昇に伴って電圧が低くなる現象が観測された。これは試料内部あるいは放出表面での抵抗が電流増大に伴って低減する, いわゆる負性抵抗特性を示すものである。特性は, t_{cycle} をより長くすると顕著になる一方, 短くすると軽微になり, $t_{\text{cycle}} = 40$ s ではほとんど観測されなくなった。

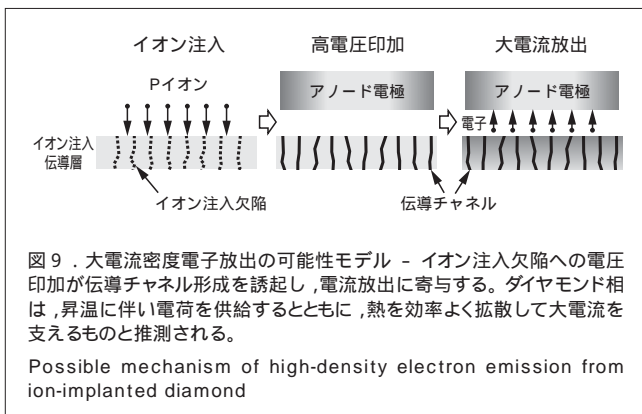
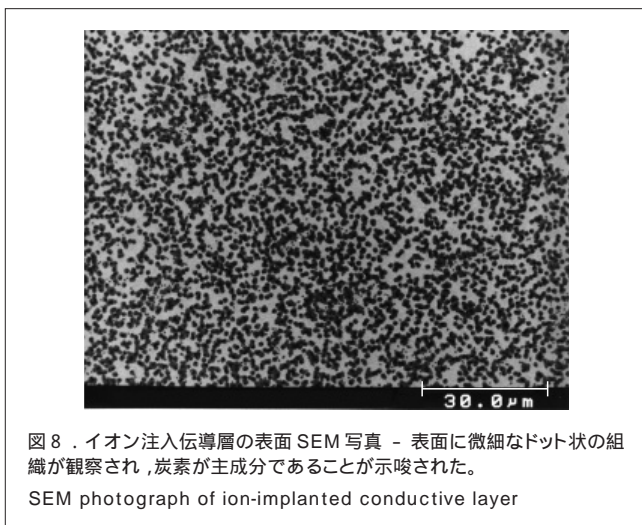
図7は, この試料を直流定電圧駆動したときの, 平衡後の電流密度の経時変化を示したもので, 平均電流密度約 1.5 A/cm² に対して, 変動は標準偏差で 1.6% と良好であった。

3.3 放出機構の考察

各試料の最大放出電流密度は, 図5で示したようにイオン

注入層の伝導度と関連していたが、伝導度の高い試料の表面には、図8に示すような微細なドット状構造がしばしば見られた。特性X線分析から、この領域の主成分は炭素であることがわかった。前述のフォーミング現象とを考え合わせると、イオン注入により導入された微細な炭素欠陥が電子放出に関与していると推測される。また電圧印加サイクルタイム t_{cycle} 依存性は試料温度上昇を介した低抵抗化を示唆しており、ホール測定で確かめた温度上昇による抵抗低減(半導体的伝導)特性とも整合している。

以上から推測した電子放出の可能性モデルを図9に示す。イオン注入に起因する欠陥にアノードからの電界がかかることで、欠陥による伝導チャンネルが形成される。誘電体的なダイヤモンド層中に分散している伝導チャンネルにはアノード電界が集中し、電子放出が誘起される。電流が増大するにつれ、カーボンナノチューブなどではジュール発熱による蒸発が破壊要因になっていると推測されているが、ダイヤモンドによる放熱と構造強度がこれを防いでいる可能性がある。同時に温度上昇に伴う抵抗の低下(電荷供給の促進)も大電流密度放出に寄与していると考えられる。



4 あとがき

高品質エピタキシャル結晶膜を高速(10 μm/h)で成長させる技術を開発するとともに、Arイオン注入量と比接触抵抗の関係を実験的に明らかにした。これらを基にP,S,Bイオン注入によって結晶膜へ伝導性を付与し、電界電子放出特性を調べた。その結果、Pイオンを液体窒素冷却条件下で注入したもっとも高伝導度が得られた試料において、実電流で1 mA以上の電流放出が得られ、アノード電極面積で電流を割って求めた実用的な電流密度は1 A/cm²以上と、炭素系材料として最高レベルの大電流密度電子放出が得られた。これはイオン注入による炭素伝導チャンネルとともに、ダイヤモンドの高熱伝導性と半導体としての電荷供給特性が寄与しているものと推測され、ダイヤモンドをベースにした高パワー密度電子源の可能性を示すものである。今後、n型伝導や表面障壁の制御などに取り組み、ダイヤモンド半導体応用の先駆けとして電子源の開発を進めていく。

なお、この研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から(財)ファインセラミックスセンター(JFCC)に依頼された、炭素系高機能材料技術プロジェクト(FCT)の研究の一環として行われたものである。

文献

- (1) B. J. Baliga. Semiconductors for high-voltage, vertical channel field effect transistors. J. Appl. Phys. 53, 1982, p.1759 - 1764.
- (2) Sakai, T., et al. Electron Emission from Ion-implanted Homo-epitaxial CVD Diamond. Proc. ISAM2002, p.77 - 78.
- (3) Hasegawa, M., et al. n-Type Control by Sulfur Ion Implantation in Homoepitaxial Diamond Films Grown by Chemical Vapor Deposition. J.J.A.P. 38, 1999, p.L1519 - L1522.
- (4) 吉田博昭,ほか. "イオン注入コンタクト層を用いたCVDダイヤモンド薄膜の電気特性評価". 第16回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集. 2002-11, ニューダイヤモンドフォーラム. p.200 - 201.



酒井 忠司 SAKAI Tadashi

研究開発センター 個別半導体基盤技術ラボラトリー主任研究員。個別半導体材料・デバイスの開発に従事。応用物理学会会員。

Advanced Discrete Semiconductor Technology Lab.



小野 富男 ONO Tomio

研究開発センター 個別半導体基盤技術ラボラトリー主任研究員。個別半導体材料・デバイスの開発に従事。応用物理学会、電気学会会員。

Advanced Discrete Semiconductor Technology Lab.



佐久間 尚志 SAKUMA Naoshi

研究開発センター 個別半導体基盤技術ラボラトリー研究主務。個別半導体材料・デバイスの開発に従事。応用物理学会、電子情報通信学会会員。

Advanced Discrete Semiconductor Technology Lab.