

ダイヤモンド p n 接合による紫外発光ダイオードを実現

～ 米国 SCIENCE 誌 2001 年 6 月 8 日号に発表～

独立行政法人 物質・材料研究機構

1. 概要

独立行政法人 物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）物質研究所（所長：渡辺 遵）のスーパーダイヤモンド研究グループ小泉 聡主任研究員は、薄膜ダイヤモンドのリンドーピングによる n 型半導体合成技術を用いてダイヤモンド p n 接合素子の実現に成功した。また、このダイヤモンド p n 接合素子に電圧を加え、ダイオードとして動作することを確認するとともに、高エネルギーの紫外線発光等を確認した。このダイヤモンド p n 接合による発光ダイオードは、自然界に多量にある炭素の結晶であるダイヤモンドの特性を活かして、今後、製造、廃棄の過程における環境汚染が起らない照明機器やフラットパネルディスプレイなどへの利用や、宇宙空間等の極限的環境下での利用、高密度な電子情報の記録など、様々な分野への応用が期待される。

なお、本研究成果は、2001 年 6 月 8 日発行の米国科学誌 Science に掲載される予定である。

2. 研究の背景

ダイヤモンドの気相合成研究において、ダイヤモンドの半導体デバイス化は重要な課題である。しかしながら半導体デバイス形成に必要不可欠である不純物制御（ドーピング）による電気伝導型制御（p 型、n 型半導体）は、困難な課題であった。特に n 型半導体については天然には存在せず、1996 年になって無機材質研究所（現・独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所）の開発したリンドーピングによる n 型半導体合成技術により、初めてその存在が実現しているものである。

その後、無機材質研究所において n 型半導体ダイヤモンドの特性向上のための研究が続けられ、また、p 型半導体ダイヤモンドについても他の研究機関の研究により改善が進み、ともに高品質な結晶のみに観測される励起子再結合に伴う発光が観測されるまでに至った。こうしてダイヤモンド p n 接合素子の研究を可能とする基盤が整われ、研究を進めた結果、今回の成果であるダイヤモンド p n 接合発光ダイオードを完成させたものである。

3. 研究成果

今回、作製されたダイヤモンド p n 接合素子を電気測定した結果、整流性を示し、ダイオードとして動作することが確認された。また、併せて、この p n 接合ダイオードについて紫外域及び可視領域において発光現象が確認された。

発光現象については、以下が確認されている。

- (1) 順方向電圧を加えたところ、15 V、0.1 mA 程度から電極周辺に明確な発光現象を観測。スペクトル測定の結果、紫外線領域に 235 nm (5.27 eV) の線スペクトル発光が観測された。
- (2) 結晶欠陥に伴うと考えられる紫外域発光バンド（中心波長：約 275 nm、エネルギー：約 4.5 eV、ホウ素及びリンドーピングダイヤモンドに特有のバンド発光）及び可視域発光バンド（中心波長：約 450 nm、エネルギー：約 2.8 eV、バンド A と呼ばれる）が観測された。目視で観測される青紫の発光はバンド A によるものである（写真参照）。

現在までに報告されている紫外発光が可能な固体発光デバイス（LED 等）は窒化ガリウム（GaN）、硫化亜鉛（ZnS）などを用いたものであるが、発光波長を比較すると、GaN が 390 nm 程度、ZnS が 340 nm 程度なのに比べ、本成果では 235 nm と飛躍的に短くなっている。

また、ダイヤモンドを利用した紫外発光素子は他に a) 高濃度ホウ素ドープダイヤモンド薄膜を利用したダイオードと、 b) 高品質ホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドへの電流注入による発光の 2 つがあるが、 a) に対しては、発光が 5eV に対して本成果は 5.27 eV と、より短波長である点で優れており、 b) に対しては、発光は 5.27 eV と同じながら、 p n 接合の基本的動作原理に従う発光であるため、原理的により高い発光効率(外部量子化効率)が得られる点で優れている。

4 . 今後の展開

本ダイオードによる発光は高エネルギーのものであるため、波長変換を用いた利用、すなわち蛍光体を励起発光させての照明機器としての利用が第一に考えられる。現在の蛍光管を用いたものは、製造過程で必要となる水銀の処理問題や蛍光管の寿命などの問題が不可避であるが、炭素の結晶であるダイヤモンドは、製造、廃棄の過程で環境汚染を起こさない。

第二には、高密度な電子情報の記録、読み出し、および、高集積化された IC 内の高速信号伝送などに利用できる可能性がある。発光波長が従来の半導体発光素子の 1/3 程度であるため、従来の 10 倍程度の情報密度が期待できる。

また、ダイヤモンドは高耐熱性、耐放射線性など耐環境性に優れていることから、例えば宇宙空間等の極限的環境下での使用が可能であり、また資源としても炭素であるため無尽蔵であることなどから、今後様々な分野での応用が期待される。

問い合わせ先：

独立行政法人 物質・材料研究機構 総務部総務課広報係

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 - 2 - 1

TEL : 0298-59-2026

独立行政法人 物質・材料研究機構

物質研究所 機能化領域 スーパーダイヤ研究グループ主任研究員 小泉 聡

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1 - 1

TEL : 0298-51-3354 (内線 665)

用語解説：

p型半導体、n型半導体、pn接合:

半導体デバイスにおいてp型、およびn型の半導体は必要不可欠である。これらを接合させて得られるpn接合は現在の半導体デバイスのほとんどで用いられている。p型半導体、n型半導体ともに不純物半導体であり、特定の不純物を母体結晶(本研究の場合ダイヤモンド)に添加しその電気伝導型を制御する。

p型半導体は、母体結晶に対して価数の小さな元素を添加して得られる。ダイヤモンドは4価の炭素からなるため、3価であるホウ素を添加(ドーピング)する事によりp型半導体となる。ドーピングするホウ素原子の量は母体のダイヤモンドに対して1~1000 ppm (100万分の1~1000分の1)程度である。3価のホウ素はダイヤモンド中で電子の捕獲、放出を繰り返すためダイヤモンド中にはホール(正電荷をもった電子の抜け穴というニュアンスで正孔という)が生成される。電気伝導は正孔(ホール)によりなされる。

n型半導体はp型半導体の全く逆で、ダイヤモンドの場合5価の元素であるリンをドーピングする。リンは1つの余剰電子を放出、捕獲を繰り返しダイヤモンド中に電子を供給する。よって、n型半導体では電子が電気伝導を司る。

このようにn型半導体、p型半導体の電気伝導原理が異なるため、両者を接合させた場合、様々な効果が現れる(pn接合)。整流効果、光起電力(太陽電池など)、発光(発光ダイオード、半導体レーザー)などがその例である。

今回、研究に用いたダイヤモンドpn接合素子の作製法は以下のとおり。

- (1) 下地材料として、ホウ素をドーピングして高圧合成した、室温で金属的伝導性を示す単結晶ダイヤモンド{111}表面を使用
- (2) 下地材料を化学的に洗浄し、表面の金属・有機物等による汚染を除去
- (3) マイクロ波プラズマを利用した化学気相成長(CVD)法によりホウ素をドーピングしたp型半導体層を下地表面に形成
- (4) 吸着物や水素を化学洗浄により除去
- (5) マイクロ波プラズマCVDによりリンをドーピングしたn型半導体層をp型半導体層表面に形成
- (6) ダイヤモンド成長表面に残る水素を化学洗浄により除去。これにより、表面が酸素終端となり水素吸着に伴うp型の表面電気伝導が除去され、pn接合の評価が可能となる
- (7) pn接合のn型表面にイオン注入による黒鉛化層を部分的に形成し、金属薄膜による保護層で覆いオーミック電極とする。
- (8) pn接合のp型層については下地の高圧合成ダイヤモンドが高い電気伝導性であるため、下地裏面にチタン電極を形成しオーミック電極とする。

オーミック電極:

半導体素子に駆動電流を流す際、半導体は接触する相手によって異なる態度をとるため、相性のよい相手を見つけてあげる必要がある。最も相性がよく、良好に電流を流せる電極をオーミック電極という。

一般にはn型およびp型の半導体の電気伝導型に依存して仕事関数の異なる金属を選択して用いる。しかし、ダイヤモンドやII-VI、III-V族半導体などのワイドギャップ半導体においては、さらに、半導体表面に手を加えて金属との接触状態を制御し接触抵抗の低減をはかる。ダイヤモンドにおいては接触界面への結晶欠陥注入がオーミック電極形成に最も効果的である。

用語解説および補足説明

1. ダイヤモンド pn 接合ダイオードの構造

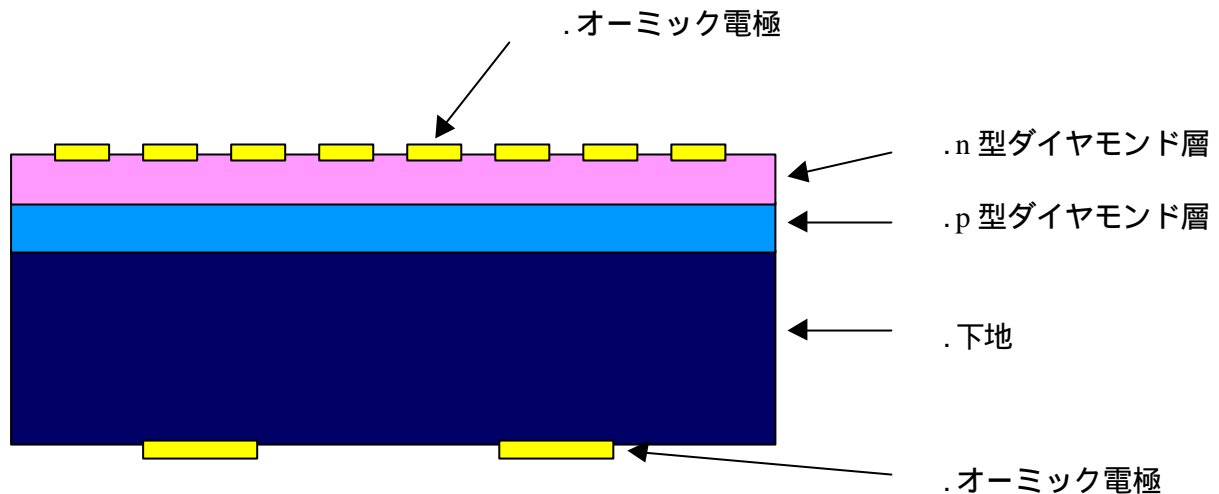


図 1. ダイヤモンド pn 接合ダイオードの構造模式図

・オーミック電極(n型ダイヤモンド表面):

イオンインプラネーションにより黒鉛化層を n 型ダイヤモンド表面に 30nm 形成し、その表面にチタン蒸着膜、金蒸着膜の積層金属膜を形成する。800 °C、1 時間の熱処理により安定化を行う。

・n 型ダイヤモンド層:

マイクロ波プラズマ CVD 法により、ホスフィン(PH_3)を不純物ガスとして p 型ダイヤモンド層($\{111\}$)の表面にリンドーピングダイヤモンド層を形成する。成膜時間は 2 時間で膜厚は $1\mu\text{m}$ 。含まれるリンの濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、ホール効果による測定で n 型半導体特性が確認されている。電気特性はまとめて表 1 に示す。なお、本研究において $\{111\}$ 結晶面を用いているのは、リンドーピング n 型半導体ダイヤモンド薄膜の合成が $\{111\}$ 結晶面でのみ可能であるためである。

・p 型ダイヤモンド層:

マイクロ波プラズマ CVD 法により、トリメチルボロン($(\text{CH}_3)_3\text{B}$)を不純物ガスとして高圧合成のホウ素ドーピング単結晶ダイヤモンド $\{111\}$ 表面にホウ素ドーピングダイヤモンド層を形成する。成膜時間は 3 時間で膜厚は $1\mu\text{m}$ 。含まれるホウ素の濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であり、ホール効果による測定で p 型半導体特性が確認されている。電気特性はまとめて表 1 に示す。

・下地:

高圧合成法により原料に多量のホウ素を混入して合成した単結晶ダイヤモンドの $\{111\}$ 研磨表面を用いた。大きさは $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 、厚さは 0.5mm である。多量のホウ素を含むため、金属的に近い高い電気伝導性($0.1 \sim 1 \text{ ohm-cm}$)を示し、黒色不透明である。

・オーミック電極(p型ダイヤモンド側 - 下地裏面):

電気伝導度の高い高圧合成ダイヤモンド(下地)とホウ素ドーピングの気相成長 p 型半導体ダイヤモンドの界面は良好な電気伝導状態にあると考え、下地裏面にチタン蒸着膜、金蒸着膜の積層金属膜を形成し、800 °C、1 時間のアニールによりオーミック電極として用いた。チタン電極が p 型半導体ダイヤモンドに対して良好なオーミック電極となることはこれまでの他研究機関の研究により明らかとなっている。金蒸着膜はチタンで極を保護するため、素子形成

時の電線付着(ワイヤーボンディング)のために形成している。

表 1. n 型および p 型ダイヤモンド薄膜の電気特性

	ホール効果による判定	不純物濃度 (cm^{-3})	室温でのキャリア移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	室温でのキャリア濃度 (cm^{-3})	室温での抵抗率 ($\text{ohm}\cdot\text{cm}$)	キャリアの活性化エネルギー (eV)
リンドーブ層	n 型	5×10^{18}	50	6×10^{11}	8×10^4	0.59
ホウ素ドーブ層	p 型	1×10^{17}	150	5×10^{13}	450	0.37

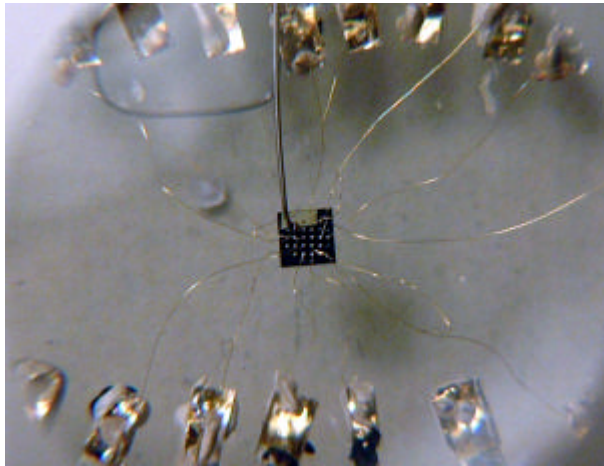


図 2. ダイヤモンド pn 接合ダイオードの外観。(n 型層上部から見たもの)
細い線はダイオード駆動用の電線(金線、 $25\mu\text{m}\phi$)、太い線は素子を固定するためのもの。

2. 電気特性

図 3 は本研究におけるダイヤモンド pn 接合ダイオードの電気測定試験を模式的に表したものである。pn 積層構造の表面-裏面にそれぞれ形成された n 型および p 型層のオーミック電極に直流電源と電流計を接続し、電圧を変化させて電流応答を測定した。

図 4 には本研究におけるダイヤモンド pn 接合ダイオードの電圧電流特性(I-V 特性)の代表例を示す。図中、“順方向”は p 型層に正電圧を印可した場合、“逆方向”は p 型層に負電圧を印可した場合である。順方向電圧印加時に電流の急激な立ち上がりが見られ、逆方向ではそれが見られないため、このダイヤモンド pn 接合がダイオードとして動作していることがわかる。

逆電圧に対する耐性は 250V までは確認しており、pn 接合が良好に機能していることがわかった。

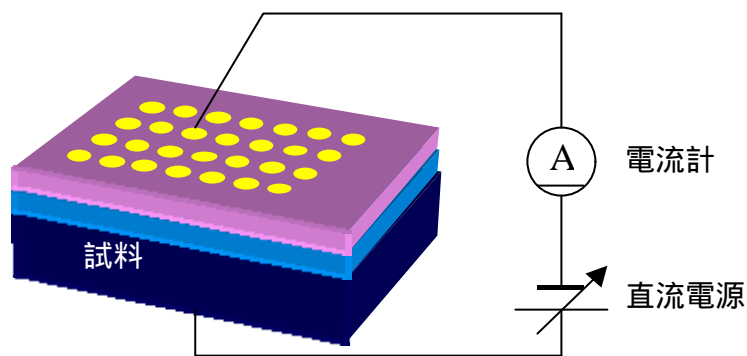


図 3. ダイヤモンド pn 接合ダイオードの電気測定実験の模式図

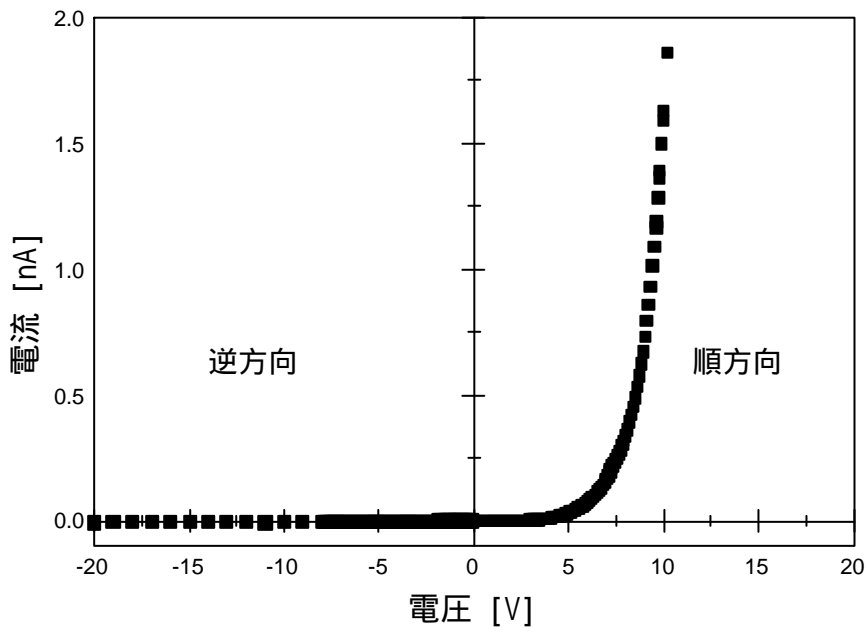


図 4. ダイヤモンド pn 接合ダイオードの電圧電流特性(I-V 特性)

発光特性

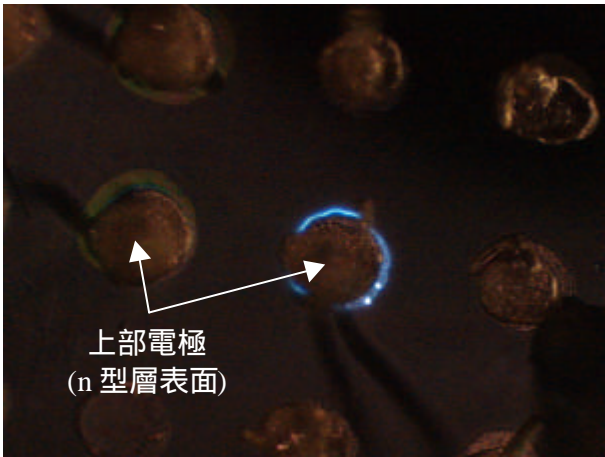


図 5. ダイヤモンド pn 接合ダイオードからの発光

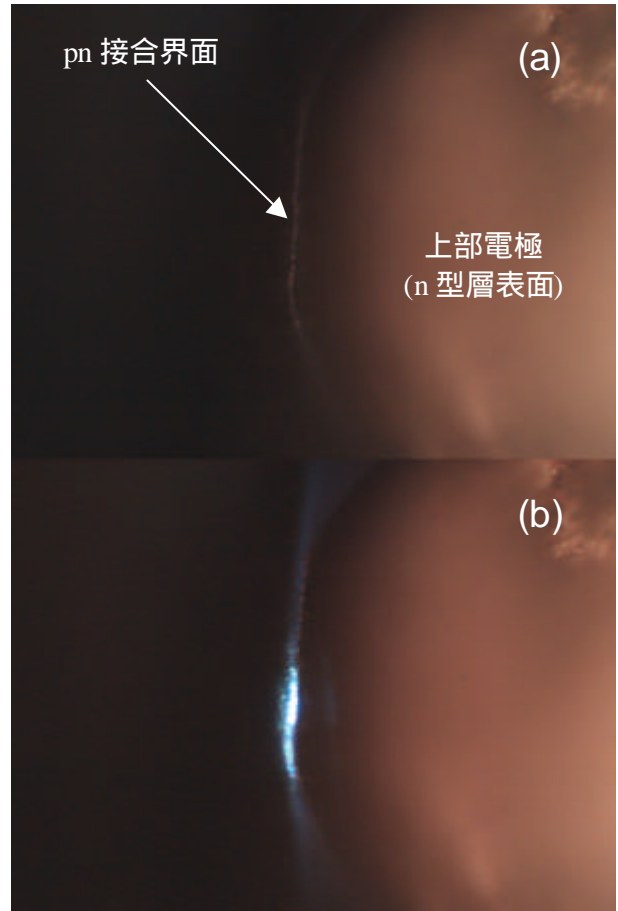


図 6. pn 接合界面付近の発光箇所を斜め 45 度から観察したもの。(a) 発光前、(b) 発光時。

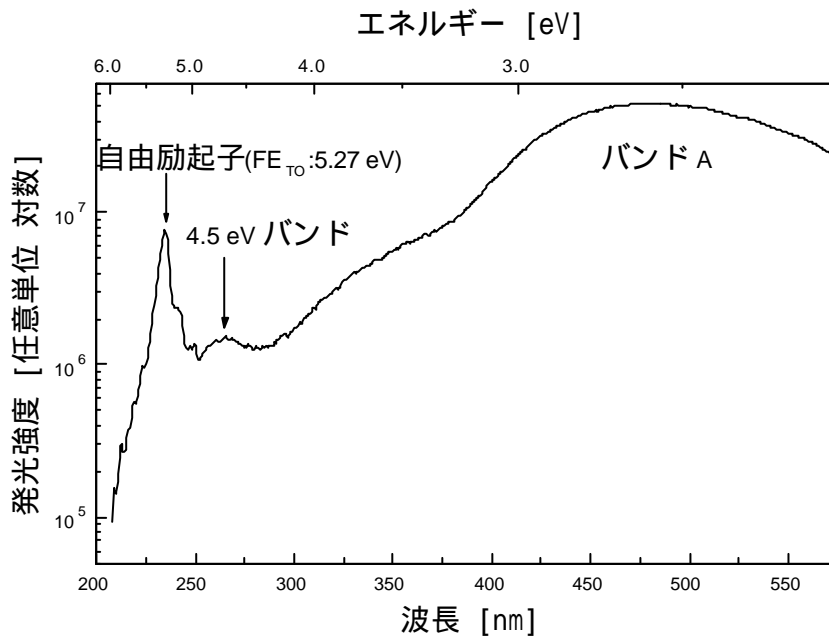


図 7. ダイヤモンド pn 接合ダイオードからの発光スペクトル

ダイヤモンド pn 接合ダイオードの順方向動作時において、順方向電流が $100\mu\text{A}$ 程度以上において明確な発光が観測された。このときの電圧は $15\sim 20\text{V}$ 程度である。発光は電流増加とともに輝度を増した。発光の起こる場所は pn 接合界面付近であり、今回の素子構造では上部電極(n 型層のオーミック電極)にその発光のほとんどはカットされ、電極周辺に漏れ出た光がリング状に観察される。図 5 に発光状態の拡大写真を示す。図 6 にはエッチングにより上部電極下に形成されている pn 接合界面を露出させ、斜め 45 度より発光前および発光時の様子を光学顕微鏡により観察したものである。発光前(a)に線状に見られる pn 接合が露出した断面部に、発光時(b)には明確に発光が局在する様子が見られる。

図 7 には観測された発光のスペクトルを示す。ここで重要な点は紫外域に 235nm の鋭いピーク発光が見られる点である。これはダイヤモンドの自由励起子再結合に伴う発光で完全性の高い結晶にのみ観察されるものである。エネルギーは 5.27eV (エレクトロンボルト)である。この発光においては励起子を形成する電子と正孔が格子振動(フォノン)を介して再結合する。ダイヤモンドのバンドギャップは 5.47eV であるが、この発光過程においては励起子としての束縛エネルギー、格子振動に与えるエネルギーを失って電子-正孔対が再結合発光するため、バンドギャップよりも小さい 5.27eV のエネルギーとなる。スペクトルにはこれ以外に 4.5eV 付近の紫外域および 2.8eV 付近の可視域をピークとするバンド発光が見られる。 4.5eV バンドはリンやホウ素のドーブされたダイヤモンドに特有のバンド発光であり、その発光過程は明らかでないが結晶の不完全性に起因すると考えられている。 2.8eV 付近のバンド発光は“バンド A”と呼ばれ、ダイヤモンド中の結晶欠陥、主に転移欠陥と関係する発光と考えられている。この発光は青紫色に見える。結晶の完全性がさらに向上すればこれらのバンド発光は強度を失い、紫外域の励起子発光(5.27eV 、 235nm)の単色発光が可能とあると考えられる。また、目視で観察された発光(図 5 および図 6)は“バンド A”発光であり、同時に発せられている紫外域の発光は写真には写らない。スペクトル分析でのみ確認が可能である。