

(論文)

高配向性ダイヤモンド薄膜を用いた紫外線センサの開発

Development of Ultraviolet Sensors Using Highly-oriented Diamond Films



林 和志*(工博) 橘 武史*(Ph. D.) 横田嘉宏***(工博)
 Dr. Kazushi Hayashi Takeshi Tachibana, Ph. D. Dr. Yoshihiro Yokota

Ultraviolet (UV) sensors were fabricated using undoped, highly-oriented diamond (HOD) films. The sensors have either Pt or Al interdigitated electrodes with a gap length of 5, 10, and 15 μm . Both stationary and temporal responses to UV light sources such as a deuterium lamp and an ArF excimer laser were characterized. It was found that the sensors possessed excellent "solar blind" properties, and that the main feature of the signals during the excimer laser irradiation reflected the laser pulse shape. The present work strongly suggests that UV sensors made of HOD films can be put to practical use as laser power monitors.

まえがき = 近年の科学技術の発達に伴い、従来はあまり利用されていなかった短い波長を持つ紫外線領域の光を精度良く観測する手段の重要性が増大しつつある。たとえば、次世代超 LSI を製造するための微細加工では既に 193nm の波長を持つ ArF レーザがリソグラフィ工程で一部実用化され、さらに短い波長 (157nm) を持つ F₂ レーザがリソグラフィ用光源として研究段階にある。また、殺菌や化学反応プロセス促進のために 172nm に中心波長を持つエキシマランプの利用が注目されている。

このような可視光より短い波長の光を観測する場合、太陽光などの光は誤作動の原因となるため不感であることが望ましい。また、紫外線光は高いエネルギーを持つため、再現性良く、長時間に渡って安定に観測するためには高い耐久性が求められる。従って、耐熱性、耐久性に優れたダイヤモンド薄膜のような広いバンドギャップを持つ材料を用いることが信頼性の高い紫外線センサを実現するために重要となる。実際、この方式の固体センサでは、従来のシリコンや化合物センサのように耐久性に劣る波長フィルタを用いる必要もなく、また、光電管などによるセンサに比べて小型・軽量で複雑な回路構成も必要ない。

本稿では、多結晶膜に比べて電気的特性に優れ、また、平坦で、より結晶粒界の影響が少ない表面を得ることができる高配向性ダイヤモンド薄膜を用いた紫外線センサの開発について述べる。

1. 高配向性ダイヤモンド薄膜の特徴

気相合成により作製されたダイヤモンド薄膜紫外線センサは潜在的に低コスト化が可能であり、これまでに多くの研究機関から報告がある^{1)~9)}。しかしながら、一般的に用いられる多結晶ダイヤモンド薄膜は、各結晶粒の結晶方位がランダムであることから単結晶膜などに比べ

て結晶性が悪く、さらに高密度に存在する結晶粒界などに起因する欠陥準位のためセンサとして良好な特性は望めない。また、デバイス作製のためには研磨などにより平坦化された表面が必要となり大量生産には不向きである。

高配向ダイヤモンド薄膜は、広義には多結晶膜に分類されるが、成長粒子が成長方向、面内方向ともに基板に配向し、表面は平坦な(001)ファセットが並ぶ特徴的な表面形態を示す¹⁰⁾。このため、この膜の表面近傍での結晶欠陥密度は通常多結晶膜に比べて小さく、キャリア移動度は1桁程度大きくなることが知られており¹¹⁾、ダイヤモンド薄膜を用いた紫外線センサ用材料としては最適と考えられる。以下に、本センサの概要と重水素ランプ及びArFレーザによって照射された紫外線光に対する応答特性¹²⁾についてまとめる。

2. 実験方法

2.1 センサ作製方法

高配向性ダイヤモンド薄膜は、Si 基板上にマイクロ波プラズマ CVD 法により形成した¹⁰⁾。まず表面をメタンプラズマで炭化後、バイアス印加法により核形成を行い、その後(001)面優先成長により、膜厚 5 ~ 10 μm (001)面のファセットの大きさ(粒径)が数 μm の膜を得た。

次に、表面の非ダイヤモンド成分の除去と表面に存在する水素に起因する伝導層¹³⁾の除去を目的に硫酸中及びクロム酸を用いて洗浄を行い、引続き王水洗浄、さらには純水を用いてリンスした。洗浄後、フォトリソグラフィにより楕形の電極パターンを作成、マグネトロンスパッタにより Pt または Al を形成後、リフトオフ法によりパターンニングを行った。電極の膜厚は典型的には約 180nm であり、電極間隔は 5, 10, 15 μm である。電極作製後、素子を切離し、ハーメチックシールに固定した。

*技術開発本部・電子技術研究所 **技術開発本部・電子技術研究所 (現在助ファインセラミックスセンターに出勤中)

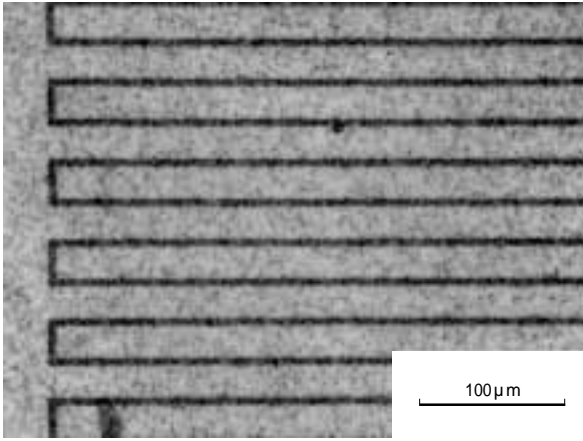


図1 紫外線センサの電極部分の光学顕微鏡写真
Fig. 1 Optical microscope image of interdigitated electrodes on diamond UV sensor



図2 ダイヤモンド紫外線センサの外観
Fig. 2 Diamond UV sensors mounted in industry standard packages

いくつかのセンサは、紫外線透過性ガラスの付いたキャップをかぶせ、窒素置換雰囲気中で密封した。紫外線透過性ガラスの透過率は200nmの波長で約60%である。図1に作製した紫外線センサの電極部分の光学顕微鏡写真を、図2に作製したセンサ外観をそれぞれ示す。電極面積は 2×2 mmであり、素子の大きさは 3×4 mmである。

2.2 センサ評価方法

作製したダイヤモンド紫外線センサの分光感度特性(DC特性)を真空紫外モノクロメータにより測定した。モノクロメータは、光源・回折格子・シャッタ・真空排気系などから構成される。光源から出た光が単色化されてセンサに入射するように配置して、波長をスキャンした。測定範囲は170nmから870nmであり、170~270nmの範囲では光源に30Wの出力を持つ重水素ランプを用いて1nmステップで測定を行った。また、270~870nmの範囲では出力100Wのハロゲンランプにより6nmステップで測定を行った。センサには40Vのバイアス電圧を印加し、紫外線光の照射により発生した光電流を電流計(Keithley617)により検出した。測定後、得られた電流値をあらかじめ求めておいた各波長での光強度で除し、分光感度を算出した。なお、270nm付近では誤差のため必ずしもスペクトルは連続にはならない。

一方、レーザー照射に対するパルス応答の測定にはArF

エキシマレーザー(波長193nm, 半値幅5ns)を用いた。また、比較のためバンドギャップ以下の波長を持つ色素レーザー(波長313nm, 半値幅7ns)を用意した。ArFレーザーの出力は4mJであったが、色素レーザーとの比較のため実験は $25 \mu\text{m}$ で行った。ただし、応答特性の入力パルスエネルギー依存性を測定する際にはレーザー光をいくつかの反射型NDフィルタの組合わせによって段階的に減衰させた。レーザー照射により得られた信号を、50の抵抗の両端に生じる電圧の変化として測定した。なお、測定回路の立上がり時間は45psであり、サンプリング速度は1GHzであった。

3. 実験結果

図3に紫外線透過性窓を持つダイヤモンド紫外センサより得られた分光感度特性を示す。センサ電極の間隔は5, 10, 15 μm であり、センサへのバイアス電圧は40Vである。図より、ダイヤモンドのバンドギャップに対応する225nmにおいて急激なカットオフが見られ、各センサがそれ以下の波長の紫外線領域で選択的に感度を持つことがわかる。紫外線透過性窓による吸収により180nm以下の波長では不感となり、190nm付近に感度のピークを示す。電極間隔5 μm のセンサが最も高い感度を示し、ピーク感度において10及び15 μm のセンサ出力は電極間隔5 μm のセンサに比べそれぞれ約1/2, 1/15程度であった。電極間隔5 μm のセンサでは、可視光領域でも若干の感度が認められたが、10及び15 μm のセンサでは可視光領域の信号出力は装置の検出限界程度であった。225nm以下の紫外領域の感度と600nm付近の可視光領域の感度比は5, 10, 15 μm のセンサにおいてそれぞれ 10^2 , 10^3 , 10^4 であり、作製されたセンサが良好な“ソーラブラインド”特性を持つことがわかった。

図4はArFレーザー照射時におけるパルス応答特性の一例である。縦軸には出力電圧を、横軸には経過時間を示す。時間軸上のレーザー照射開始は測定系の時間遅れのため必ずしも経過時間の原点とは一致しない。評価に用い

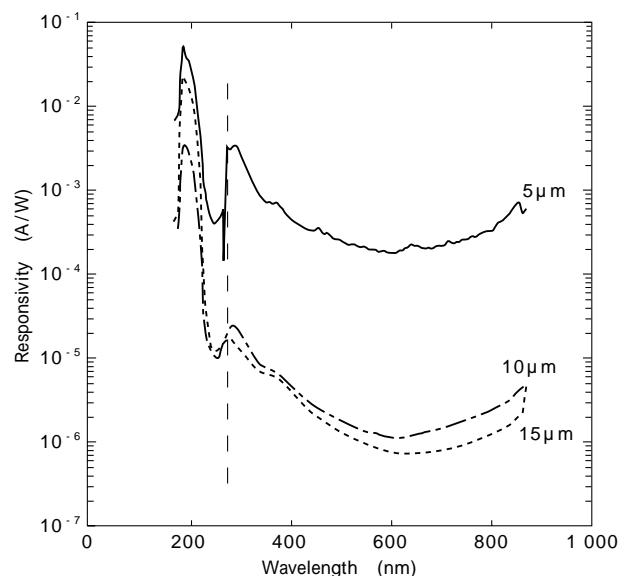


図3 ダイヤモンド紫外線センサの分光感度特性
Fig. 3 Spectral response of diamond UV sensors

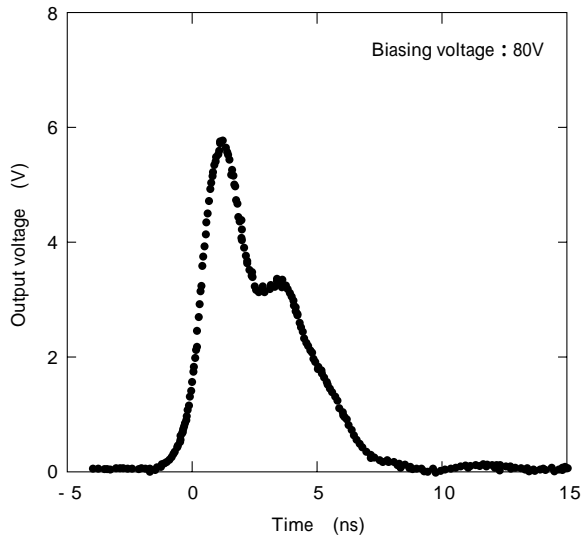


図4 ArF レーザ照射時におけるパルス応答特性
Fig. 4 Response of diamond UV sensor by ArF laser irradiation

たセンサの電極材質は白金，ギャップ間隔は $15\ \mu\text{m}$ である。センサには $80\ \text{V}$ のバイアス電圧を印加して測定を行った。図より，出力信号は2種類のピークで構成され，主ピークは $1.1\ \text{ns}$ にピークを持つ。評価したダイヤモンド薄膜紫外線センサは $5\ \text{ns}$ の半値幅を持つ ArF レーザ ($193\ \text{nm}$) の波形をほぼ忠実に再現できていることがわかった。

一方，サブピークは $3.8\ \text{ns}$ にピークを持ち，出力電圧は主ピークの約 $1/2$ であった。このようなサブピークは作製した多くのセンサで見られる。比較のため，バンドギャップ波長以下の同一出力の色素レーザー（波長 $313\ \text{nm}$ ，半値幅 $7\ \text{ns}$ ）でセンサを照射し応答特性を測定した。得られた結果の一例を図5に示す。評価に用いたセンサはアルミニウム電極を持ち，ギャップ間隔は同じく $15\ \mu\text{m}$ である。また，センサには同様に $80\ \text{V}$ のバイアス電圧を印加して測定を行った。図より色素レーザー照射に対応すると考えられる信号出力が得られたが，出力電圧はピーク位置で $0.08\ \text{V}$ 程度にとどまり，同一出力の ArF レーザに比べて十分小さく，上述のソーラブラインド性が確認された。観察された波形には詳しくは3つのサブピークが観察され，ピーク位置はそれぞれ $1.5\ \text{ns}$ ， $3.8\ \text{ns}$ ， $7.2\ \text{ns}$ であった。

図6に，ArF レーザ照射時における典型的な応答特性の入力パルスエネルギー依存性を示す。横軸はエキシマレーザーの単位面積あたりの照射強度であり，縦軸にはそれぞれのレーザー照射で得られた出力電圧のピーク高さをプロットした。バイアス電圧は $100\ \text{V}$ であった。図より，信号強度（ピーク高さ）は，入射パルスエネルギーが増加するにつれてほぼ直線的に増加し，入射パルスエネルギーの広い範囲で良好な直線性を保つことがわかった。しかしながら，入射エネルギーが十分大きく，出力電圧がバイアス電圧と同じ程度の大きさになる領域では信号出力は飽和傾向を示した。

4. 考察

半導体のバンドギャップに相当する波長より短い波長

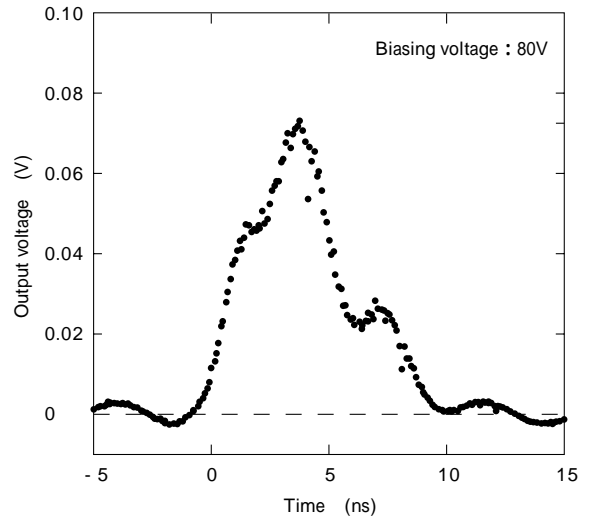


図5 色素レーザー照射時におけるパルス応答特性
Fig. 5 Response of diamond UV sensor by dye laser irradiation

の光（ダイヤモンドの場合は $225\ \text{nm}$ ）が照射されると，荷電子帯にある電子が伝導帯に励起され，半導体中に電子-正孔対が生成する。生成されたキャリア（正孔または電子）は電極間に印加された電界によって吹払われ，それぞれの電極に向かう。一般に，結晶中にはキャリアを捕獲する準位が存在し，その過程で，生成されたキャリアの一部はまだキャリアが捕獲されていない捕獲準位に捕獲されるか，または，再結合により消滅するが，その大部分は電極に到達し信号として観測される。

一方，バンドギャップに相当する波長より長い波長を持つ光が照射された場合には，上述のような電子-正孔対の生成は起こらず，荷電子帯からバンドギャップ中に存在する欠陥準位などに電子が励起されることにより，正孔のみが荷電子帯に発生する。したがって，バンドギャップ波長より長い波長による照射によって得られる信号強度は結晶中の結晶欠陥密度と強い相関がある。つまり，図3に示した紫外線領域/可視光領域の信号強度の比や図5に示す色素レーザーにより励起された場合の信号強度は，結晶欠陥密度などを反映し，このことは，今回

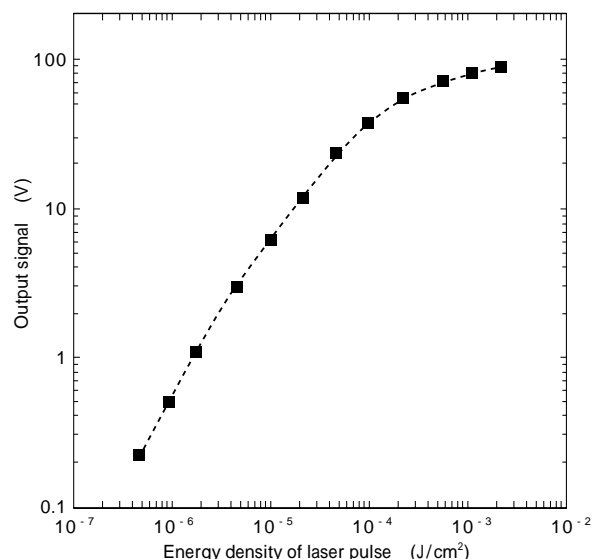


図6 ArF レーザ照射時における応答特性のパルスエネルギー依存性
Fig. 6 Pulse energy dependence on response of UV sensor by ArF laser irradiation

センサ作製に用いた高配向性ダイヤモンド薄膜の結晶性が良好であることを示している。

図3に示したように電極間隔が $5\mu\text{m}$ のセンサの可視光領域での感度は $10\mu\text{m}$, $15\mu\text{m}$ のセンサに比べて2桁高かった。同一強度の光照射において得られる信号強度は、バイアス電圧が同じ場合、電極間距離の2乗に反比例することが知られている¹²⁾がこの感度差は説明できない。電極間隔 $5\mu\text{m}$ のセンサでは、電極間隔が用いた高配向膜の各々の(001)ファセットの大きさと同程度になったため、欠陥を多く含んだ結晶粒界が直接電極間を横切ることになり、可視光領域での感度が上昇したと考えられる。

レーザパルスに対する応答信号にサブピークが観察されたが、用いたレーザの半値幅を考慮すると、いったん捕獲準位に捕獲されたキャリアが再放出されたことを示唆する。このようなサブピーク形成は、その時間的挙動から通常深い準位で見られる熱的な再放出では説明できず、空間電荷の不均一に起因する空間電荷効果による結晶内部での電界放出と解釈されている¹⁴⁾。今回の実験で観察されたサブピークが空間電荷効果であるかどうかは断定できないが、出現するサブピークの時間位置、形状には類似点が多く、薄膜内の空間電荷の影響が強く示唆される。上述の議論より結晶粒内の欠陥密度が少ないことを考慮すると、結晶粒界でのキャリアの捕獲と粒界まわりに存在する空間電荷層における内部電界集中がその一因であることも考えられる。

むすび=本稿では、多結晶膜に比べて電気的特性に優れ、また、平坦で、より結晶粒界の影響が少ない表面を得ることができる高配向性ダイヤモンド薄膜を用いて紫外線センサを作製し、その分光感度特性及びパルス応答特性について評価した結果について述べた。得られた結果は一部結晶粒界の影響が見られるもののおおむね良好で、エキシマレーザ用モニタやエキシマランプ用光量モニタ向け紫外線センサとして実用的な特性を示した。今後は長期安定性や再現性などの評価が必要となる。また、量産化技術の確立も実用化に向けての今後の重要な課題となる。

ダイヤモンドは他の半導体材料と比較して、熱伝導性・耐熱性・絶縁破壊性・飽和ドリフト速度など極限的な特性にすぐれ、さらに光学的透過性・耐化学薬品性など多くの利点を兼備している。これらの特性を十分に引出すことができれば、従来不可能であった環境下でも動作する、特徴ある電子素子が具現でき、情報通信・電子・エネルギー・環境をはじめとする幅広い分野でのデバイス応用が期待される。我々も現在、ダイヤモンド薄膜デバイスの実用化を目指し様々なデバイスの研究開発を続けている¹⁵⁾。本研究で得られた紫外線センサがダイヤモンドデバイスの実用化の先鞭となることを願う。

本研究で示したデータの一部は、フランス・パリ北大のGicquel教授らのグループにより得られたものである。ここに記し感謝の意を示します。

参考文献

- 1) R. D. McKeag et al. : Appl. Phys. Lett., Vol.67, No.15 (1995) p.2117.
- 2) S. Salvatori et al. : Diamond and Related Materials, Vol.6 (1997) p.361.
- 3) R. D. McKeag et al. : Diamond and Related Materials, Vol.7 (1998) p.513.
- 4) V. I. Polyakov et al. : Diamond and Related Materials, Vol.7 (1998) p.821.
- 5) F. Foulon et al. : J. Appl. Phys., Vol.84, No.9 (1998) p.5331.
- 6) E. Pace et al. : Diamond and Related Materials, Vol.9 (2000) p.987.
- 7) J.-F. Hochedez et al. : Diamond and Related Materials, Vol.10 (2001) p.673.
- 8) M. D. Whitfield et al. : Diamond and Related Materials, Vol.10 (2001) p.693.
- 9) M. D. Whitfield et al. : Diamond and Related Materials, Vol.10 (2001) p.715.
- 10) T. Tachibana et al. : Appl. Phys. Lett., Vol.68, No.11 (1996) p.1491.
- 11) L. S. Plano: Diamond : Electronic Properties and Applications (1995) p.111, Kluwer Academic Publishers.
- 12) K. Hayashi et al. : Diamond and Related Materials, Vol.10 (2001) p.1794.
- 13) K. Hayashi et al. : J. Appl. Phys., Vol.81, No.2 (1997) p.744.
- 14) J. Gliński et al. : Appl. Phys. Lett., Vol.45, No.3 (1984) p.260.
- 15) <http://www.kobelco.co.jp/showroom/np0802/np08021j.htm>