

# 超高濃度ドーピング低抵抗ダイヤモンド薄膜の X線吸収端微細構造解析

大曲 新矢

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 先進パワーエレクトロニクス研究センター

## 1. はじめに

ダイヤモンドは優れた物性値を複数有することから、様々な分野用途で産業応用が期待される材料である。硬さ・耐摩耗性の特徴を生かし、ダイヤモンド工具分野では【5000 億円 (国内：700 億円)】の市場が既に開拓されているほか、物質中最高の熱伝導率を有することから、次世代の高性能ヒートシンク材への応用も期待されている【4000 億円 (国内：600 億円)】。また、キャリア移動度、絶縁破壊電界などに代表される半導体物性値も際立っており、原理的には SiC、GaN を凌ぐ性能が得られることから、電力・周波数の変換/制御時の損失を限りなく低減した超低損失パワー半導体材料として注目されている。2016 年 11 月より発効した「パリ協定」でも、温暖化ガス削減は断続的かつ喫緊の取り組みが求められている。試算では現状のパワー半導体が全て新型に置き換わった場合、国内の消費電力を 1 割 (原子力発電所の 4 基以上に相当) 削減可能とされている。エネルギー有効活用の観点から今後益々技術開発が進んでいく分野であり、パワー半導体全体で 3 兆円市場 (2020 年) に成長すると試算されている。

## 2. ダイヤモンドパワーデバイスの現状と課題

パワー半導体主要材料の物性比較を表 1 に示す。ダイヤモンドは絶縁破壊電界が 10 MV/cm と高く、同耐圧設計ではドリフト層厚を薄くできることから、原理的に導通時の損失を減らすことが出来る。また室温での電子・正孔のキャリア移動度は、7300、5300  $\text{cm}^2/(\text{Vs})$  (サイクロトロン共鳴での報告値) と格段に高く<sup>1)</sup>、高速・高電流密度のスイッチングが実現可能である。その他のメリットとしては、熱伝導率が銅の 5 倍という物質中最高の値を有していることであり、これによりデバイス周囲の冷却システムの小型・簡略化、高温安定動作が可能となる。国内外でダイヤモンド

による次々世代パワーデバイス開発が本格化しており、これまでに pn ダイオード、ショットキーで 1  $\text{kA}/\text{cm}^2$  を超えるオン電流が<sup>2)</sup>、トランジスタでは MOSFET 構造で 1 A/mm を超えるデバイス特性が報告されてきた<sup>3)</sup>。実用化における当面の課題は、ウェハの大口径化と高品質・低欠陥化であると考えられている。

パワー半導体用途では、「低抵抗ウェハ」が必要となる。これまでのデバイス試作評価では、半絶縁性の小片基板を用いているため、基板裏面での導通がとれず、オン抵抗が大きかった。数十アンペア級の電流駆動には、低抵抗ウェハ上での縦型デバイス形成が必須となるが、ウェハ作製法が確立していない。ダイヤモンド結晶成長には、(a) 高压高温 (HPHT) 法、(b) マイクロ波プラズマ化学気相成長 (MPCVD) 法が用いられるが、前者 HPHT 法で作製した低抵抗結晶中には特異な欠陥 (転位、歪み、不純物偏析) を含有し、それらがキラ欠陥として動作すること<sup>4)</sup>、後者 MPCVD 法では高濃度ドーピング環境下で多量の煤がチャンバー内に生成し、長時間合成を阻害すること<sup>5)</sup>、が問題となっている。またこれらの手法は面積制約があり、プラズマを扁平化しても 2 インチ  $\Phi$  程度が限界であるとされている。一方で我々は、高融点金属ワイヤーを通電加熱し、原料ガスを直接活性化する、

表 1. パワー半導体主要材料の物性比較

小泉、圭野: NEW DIAMOND No.120 (2016)

	Si	SiC	GaN	ダイヤモンド	
絶縁破壊電界 [MV/cm]	0.3	4	2	10	
熱伝導率 [W/(cm·K)]	1.5	5	1.5	22	
電力性能指数 [ $\text{V}^2/(\text{cm}\cdot\text{s})$ ]	1	670	140	24000	
結晶性	◎	多形	○	○	
資源制約	◎	◎	×	◎	
ドーピング準位 [meV]	n <sup>-</sup>	45 (P)	70 (N)	25 (Si)	570 (P)
	p <sup>+</sup>	45 (B)	200 (Al)	150 (Mg)	360 (B)

所謂、熱フィラメント(HF) CVD 法を用いた厚膜合成に取り組んでいる。本手法は面積制約がなく 12 インチ以上の大面積化が可能であり、多結晶ダイヤモンド板、工具コーティングなどで実用化されているが、単結晶、高品質用途では適用例は少なかった。しかし不純物混入、結晶品質など課題が解決されれば、低抵抗ウエハ製造手法として有望であると考えている。本手法を用いた場合 (1) 煤の発生が抑制され、高効率ドーピングが可能で、(2)  $5E19 \sim 1E21 \text{ cm}^{-3}$  の超高濃度ドーピングが可能で、室温抵抗率  $\sim 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$  が実現できること、を実証している<sup>6)</sup>。電気特性と各種分光学的解析の結果から、ドーパント (ホウ素) 原子は置換サイトに位置し、電気的に活性であることを予測しているが、確たる証拠は得られていない。本研究課題により、結晶内部のドーパントの化学結合状態を調べた。

### 3. 実験方法

HFCVD 法により、高濃度ホウ素ドーピング単結晶ダイヤモンド薄膜を合成した。ホウ素ドーピングにはトリメチルボロン (TMB) を使い、ホウ素/カーボン比 ([B]/[C]) 換算で 200 ~ 12000 ppm のガス雰囲気中で合成した。典型的な合成条件は、メタン/水素ガス流量比 3%、フィラメント温度 2100°C、フィラメント-基板間距離 15 mm であり、成長時間は 5 時間とした。表 2 に分析試料一覧を示す。比較試料として、高温高压法で合成されたホウ素ドーピングバルク結晶を用いた。C1s、B1s の NEXAFS 測定を SAGA-LS BL12 にておこなった。測定は、全電子収量法 (Total Electron Yield: TEY)、蛍光収量 (Flourecense Yield: FY) 法のスペクトルを同時取得した。スキャン範囲は C1s ; 275~345 eV、B1s ; 185~220 eV とした。

表 2. NEXAFS 評価用の試料一覧

	合成手法	ホウ素ドーピング量	SIMS ホウ素濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )
No. 1	HFCVD	0.06 % (600 ppm)	$4.7 \times 10^{19}$	$9.4 \times 10^{-2}$
No. 2	HFCVD	0.60 % (6000 ppm)	$1.2 \times 10^{21}$	$1.6 \times 10^{-3}$
参考試料	HPHT	0.03 % (300 ppm)	$9 \times 10^{19}$ (キャリア濃度)	$8 \times 10^{-2}$

### 4. NEXAFS による低抵抗ダイヤモンドの構造評価

図 1 に高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンドの NEXAFS C-K 端スペクトルを示す。急峻なダイヤモンド Core-exciton ピークが 289 eV 付近に見られており、パーセントオーダーの高濃度ドーピングに関わらず、良好な結晶性が維持されていることが確認された。284.5 eV 近傍のブロードなピークは、B アクセプター準位に由来しており、p 型のホールキャリア生成の起源となる。ダイヤモンドの場合、置換原子位置にドーピングされることで、この準位が形成される。ドーピング量上昇に伴って (No.1→No.2)、ピークのショルダーに新たなピークが 282.5 eV 近傍に出現している。これはドーピング量上昇に伴うフェルミ準位のシフトが関連しており、高濃度ドーピングによる縮退半導体化を示唆している。実際に HFCVD No.2 の電気伝導度の温度依存性を測定すると、高温から低温域の幅広い温度領域において抵抗値の変動がほとんど見られず、金属的な伝導を示すことを確認している。比較試料として測定した HPHT 製ダイヤモンドの C K-edge スペクトルでは、B 準位と Core-exciton ピーク間にいくつかの欠陥 (中間) 準位がみられた。またこれらのピークは、マイクロ波プラズマ CVD 法で合成した高濃度ホウ素ドーピングサンプルでも観測されている<sup>7)</sup>。Muramatsu らの理論計算によると、格子欠陥位置に混入した B クラス

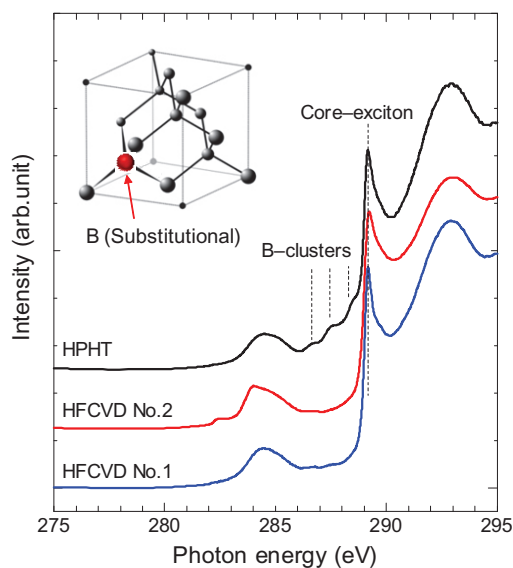


図 1. 高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド (100) の NEXAFS C-K 端スペクトル。SAGA-LS BL12 にて HFCVD 合成の二試料および HPHT 製の比較試料を評価した。試料詳細は表 2 に記載した。

ターの状態密度スペクトルと類似しており、置換原子サイト以外での B 取り込みが生じていることを示唆している。一方で、HFCVD 合成試料では、1 桁以上高い B ドープに関わらずクラスターに起因するピークは観測されなかった。図 1 inset に示す格子モデルの様に、置換原子位置に B が高い割合で取り込まれていることを示唆している。図 2 に過去の報告値を元にプロットされた抵抗率とホウ素濃度の関係を示す<sup>8)</sup>。今回合成した HFCVD 試料の結果を太丸で示した。同一ドープ量で比較すると一桁から二桁の低抵抗化しており、電気的に不活性な B クラスターの含有が減ったことによる効果と考えられる。今後、クラスター混入の起源も含めて更なる高品質低抵抗化の知見を深めていく予定である。

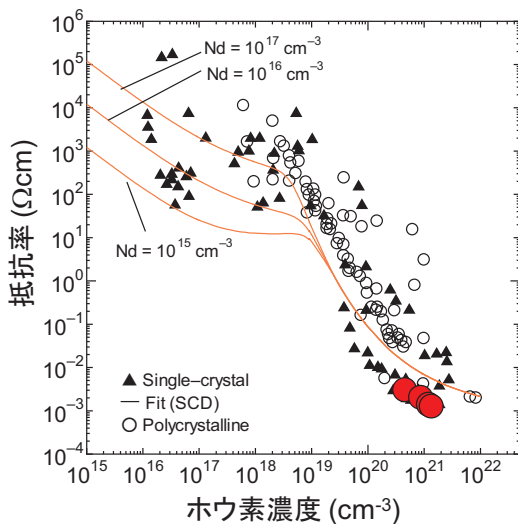


図 2. ダイヤモンド中ホウ素濃度と抵抗率の関係図。太丸は今回作製した HFCVD 膜の結果。▲は単結晶、○は多結晶ダイヤモンドでの報告値<sup>8)</sup>。

## 5. まとめ

高濃度ホウ素ドープダイヤモンドの低抵抗化の起源を調べるために、SAGA-LS BL12 にて吸収端近傍 X 線微細構造解析を実施した。マイクロ波プラズマ CVD 法、HPHT 法で合成された試料では、B ドープダイヤモンド特有のアクセプタ準位に由来するピークに加え、B クラスター由来のピークが観測された。フィラメント CVD 法で作製した試料では、 $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  を超える高い濃度のドープ量に関わらず、B クラスター由来のピークは観測されず、置換原子位置に高い

割合で存在していることが分かった。このことが低抵抗化に寄与していると考えられる。

## 謝辞

本実験は、九州シンクロトロン光研究センター県有ビームライン利用課題の採択を受け BL12 にて実施された。(課題番号: 1507055S、1512129S) 実験のご指導を頂いた小林英一博士、関係各位の皆様方に深く御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] I. Akimoto, et al., "High carrier mobility in ultrapure diamond measured by time-resolved cyclotron resonance", *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 032102 (2014).
- [2] T. Makino, et al., "Diamond Schottky-pn diode with high forward current density and fast switching operation", *Appl. Phys. Lett.* **94**, 262101 (2009).
- [3] K. Hirama, et al., "Diamond Field-Effect Transistors with 1.3 A/mm Drain Current Density by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Passivation Layer", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 90112 (2012).
- [4] K. Srimongkon, S. Ohmagari, et al., "Boron inhomogeneity of HPHT-grown single-crystal diamond substrates: Confocal micro-Raman mapping investigations", *Diam. Relat. Mater.* **63**, 21 (2015).
- [5] R. Issaoui, et al., "Growth of thick heavily boron-doped diamond single crystals: Effect of microwave power density", *Appl. Phys. Lett.* **97**, 17 (2010).
- [6] S. Ohmagari, et al., "Low resistivity p+ diamond (100) films fabricated by hot-filament chemical vapor deposition", *Diam. Relat. Mater.* **58**, 110 (2015).
- [7] J. Ihara, et al., "Element-Selective Observation of Electronic Structure Transition between Semiconducting and Metallic States in Boron-Doped Diamond Using Soft X-ray Emission and Absorption Spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6612 (2005).
- [8] M. Werner, et al., "The diamond Irvin curve", *Diam. Relat. Mater.* **6**, 308 (1997).