



# 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報告書

課題番号：1507055S

B L 番号：B L 12

(様式第 5 号)

超高濃度ドーピング低抵抗ダイヤモンド薄膜の X 線吸収端近傍微細構造解析(I)  
Near-edge X-ray absorption structural study of heavily doped diamond thin films

大曲 新矢  
Shinya Ohmagari

(国研) 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  
Advanced Power Electronics Research Center,  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ダイヤモンド超低損失パワーデバイス応用に向け、低抵抗ダイヤモンドウェハ開発に取り組んでいる。近年我々は、熱フィラメント CVD 法を用いた高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド成長において、 $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$  級の低抵抗化が可能であることを見出した。本課題では、結晶内部の化学結合状態調べるために、X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) を解析した。その結果、NEXAFS C-K 端においてダイヤモンドコアエキシトンに由来する急峻なピークが発現していることが分かった。超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おり、そのことが低抵抗化に寄与していると考えられる。

### (English)

Developing the low-resistivity diamond wafer is important task for the application of ultra-low loss power devices. Recently, we have found that low-resistivity ( $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$  order) diamond can be grown by hot-filament CVD with heavily boron-doping. In this study, NEXAFS measurements were performed to clarify the detailed chemical bonding structures of doped diamond. A sharp peak due to diamond core-exciton appeared, which indicates high crystalline quality of diamond. It is suggested that the high quality of diamond might contribute for low-resistivity.

## 2. 背景と目的

ダイヤモンドは、高い絶縁破壊電界 ( $>10\text{MV/cm}$ )、高速移動度 (電子  $7300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、正孔  $5300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )、物質中最高の熱伝導率 ( $22 \text{ W/cmK}$ ) を有しており、高温・極限環境でも安定動作する次々世代のパワー半導体材料として期待されている。100A 級駆動の実用素子構造には、寄生抵抗成分（バルク抵抗+金属接触抵抗）を極限まで低減することが必要となる。ダイヤモンドは高濃度ホウ素ドーピングによる低抵抗化が可能であるが、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えるドーピングに関しては、転位の増大およびドーパント不純物の偏在により結晶品質が著しく低下するという問題があった。我々は、成長パラメータの緻密制御、基板温度均一化等の結晶成長技術の高度化を基調とした材料開発に取り組んでいるが、近年、ダイヤモンド中への高濃度ドーピングに関して、熱フィラメント CVD 法が有望であることを見出した。これまでに (1) 気相から膜中へのドーピング効率が 100% を超える高効率ドーピングが可能であること、(2)  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  台の超高濃度ドーピングにおいても高品質な結晶成長が可能であることを明らかとしてきた。抵抗率については、これまで報告されてきた値より低い、 $1 \text{ m}\Omega\text{cm}$  (@室温) の低抵抗化を実現し、デバイス適用の可能性も見えてきた。各種分光学的手法により、ドーパント（ホウ

素) 原子は置換サイトに位置し、電気的活性状態を維持していることを予測しているが、確たる証拠は得られていない。本課題により C1s, B1s の NEXAFS 解析から詳細な結合様式を明らかとし、ドーパントサイトに関する知見を得ることを目的とする。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

図1に熱フィラメント (HF) CVD装置の概略図を示す。本手法はW, Ta, Re等の高融点金属ワイヤーを通電加熱し、原料ガスを熱活性化させる薄膜成長法である。原理的に合成面積の制約を受けず12インチ以上の合成も可能であり、また合成中のフィラメント材の温度管理とワイヤー伸び・たわみを制御することで、100時間以上の連続合成にも耐えうという特徴を有する。本研究ではHFCVDを用い、高濃度ホウ素ドーパ単結晶ダイヤモンド薄膜を合成した。ホウ素ドーパにはトリメチルボロン (TMB) を用い、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1に分析試料一覧を示す。標準試料として、高温高压法で合成されたホウ素ドーパバルク結晶を用いた。結晶内部での化学結合状態を評価するために、SAGA-LS BL12にてNEXAFS測定をおこなった。信号検出は、試料補充電流をモニターする全電子収量法 (Total Electron Yield: TEY) にておこなった。スキャン範囲はC1s; 275~345 eV, B1s; 185~220 eVとした。

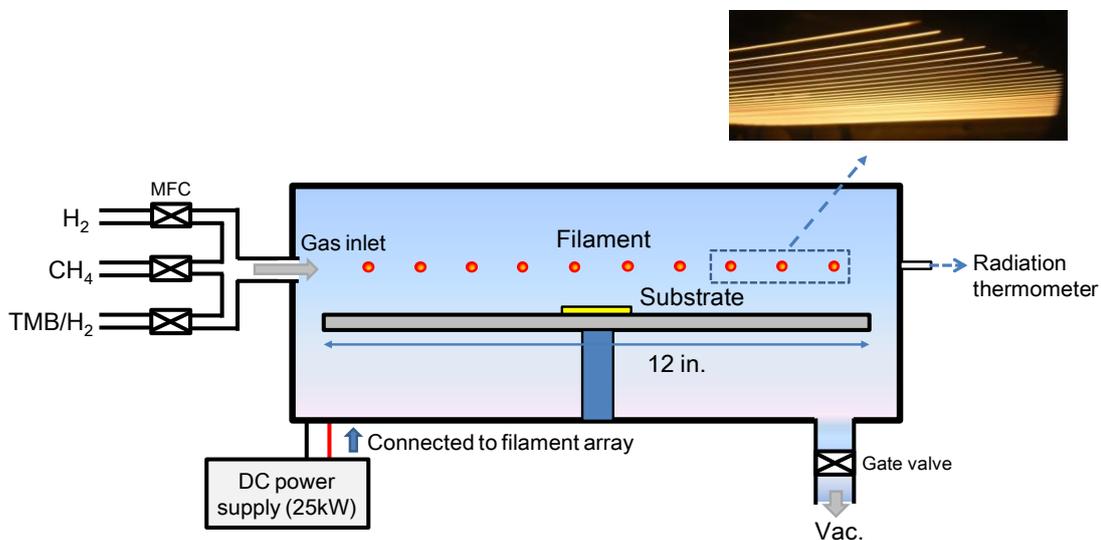


図1. 熱フィラメントCVD装置の概略図

表1. 分析に用いた試料一覧

	合成手法	ホウ素ドーパ量	膜中ホウ素量 ( $\text{cm}^{-3}$ ) (SIMSにて測定)	抵抗率 ( $\Omega\text{cm}$ )
試料 1	HFCVD	0.06 % (600 ppm)	$4.7 \times 10^{19}$	$9.4 \times 10^{-2}$
試料 2	HFCVD	0.16 % (1600 ppm)	$2.0 \times 10^{20}$	$4.0 \times 10^{-3}$
試料 3	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. 実験結果と考察

NEXAFS C-K 端スペクトルでは、289 eV 付近にダイヤモンドコアエキシトンに由来する急峻なピークが発現していることが分かった。  $10^{21} \text{cm}^{-3}$  を超える高濃度ドーパに関わらず、良好な結晶性が維持されており、そのことが低抵抗化に寄与していると考えられる。ラボ XRD の解析より、高濃度ドーパ膜は基板と擬似格子整合しており、格子緩和を伴わないコヒーレント成長していることが明らかとなっており、今回得られた知見と符合する。スペクトルの詳細は現在解析中である。

## 5. 今後の課題

バルクセンシティブな蛍光収量法との比較, 偏光角度依存性を調査し, 更なる知見を得ていく.

## 6. 参考文献

S. Ohmagari, K. Srimongkon, H. Yamada, H. Umezawa, N. Tsubouchi, A. Chayahara, S. Shikata, and Y. Mokuno, *Diamond and Related Materials*, 58 (2015) 110-114.

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果) 準備中

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3) ダイヤモンド, パワーデバイス, 低抵抗コンタクト

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。)  
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2016年 8月)