

(様式第5号)

超高濃度ドーパ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(II)
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パ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, 低抵抗化の起源を明らかにすべく, X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) 解析による化学結合状態の評価をおこなった. 高温高压法で合成したダイヤモンド試料では, 結晶内部に取り込まれた B の一部がクラスターの状態で存在していることが明らかとなった. 一方で, CVD 合成の試料ではクラスターに由来するピークは検出されなかった. これまでの電気活性化率の評価から, B は置換原子位置にドーパされていることが分かっており, 今回の結果と符合する. 不純物クラスターの取り込み抑制により, 低抵抗化が可能となることが予測される.

(English)

Diamond semiconductors are candidate materials for next-generation ultra-low-loss power devices. For high output power applications, low-resistivity diamond wafers are necessary, which pave the way to fabricate vertical-type power devices. Recently, we have succeeded to prepare low-resistivity ($1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ order) diamond by hot-filament CVD with heavily boron-doping. In this study, to investigate the chemical bonding configurations, near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) measurements were performed. Peaks due to B-related clusters were detected for HPHT-grown boron-doped diamond, while these peaks were not detected for CVD-grown one. These results suggest that suppression of the B-clustering into diamond is one of the key factors to achieve 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 W/cmK) を有しており, 高温・極限環境でも安定動作する次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パによる低抵抗化が可能であるが, 10^{20}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}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)

高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドを熱フィラメントCVD法により合成した。図1に装置概略図を示す。基板には単結晶ダイヤモンド(100)を用い、原料ガスに CH_4 、キャリアガスに H_2 を用いた。原料ガス/キャリアガス比は3%であった。ホウ素ドーパの原料ガスには水素希釈のトリメチルボロン (TMB) を用い、ホウ素/カーボン比 ($[\text{B}]/[\text{C}]$) 換算で200~12000 ppmのガス雰囲気中で合成した。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。

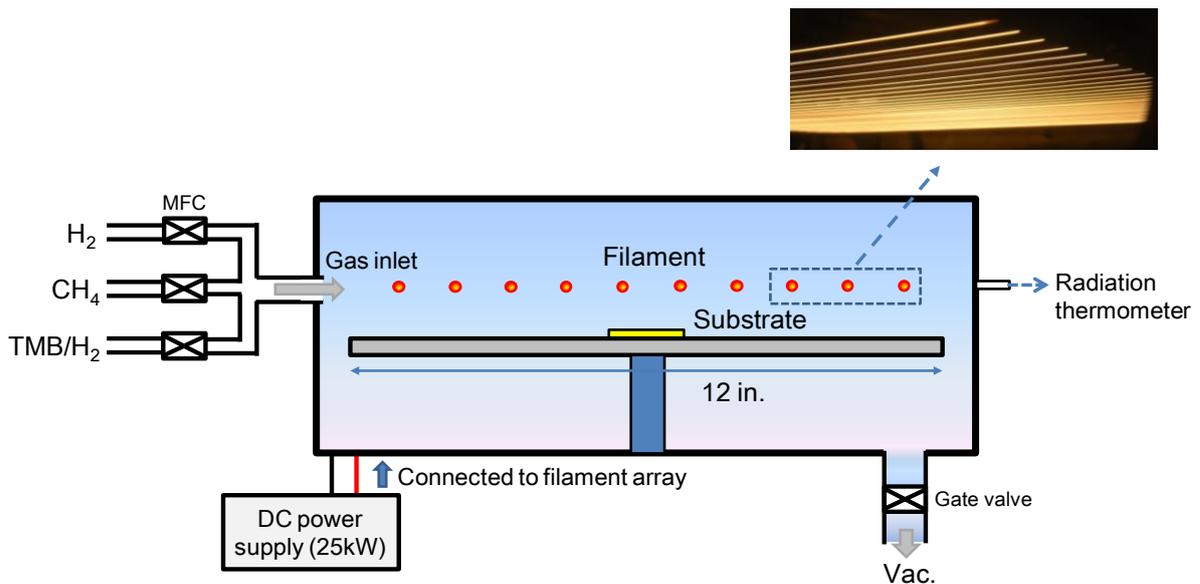


図1. 熱フィラメントCVD装置の概略図。本手法はW, Ta, Re等の高融点金属ワイヤーを通電加熱し、原料ガスを熱活性化させる薄膜成長法である。原理的に合成面積の制約を受けず12インチ以上の合成も可能であり、また合成中のフィラメント材の温度管理とワイヤー伸び・たわみを制御することで、100時間以上の連続合成にも耐えうるという特徴を有する。

表1. NEXAFS分析に用いた高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド試料の詳細

	合成手法	ホウ素ドーパ量	膜中ホウ素量 (cm^{-3}) (SIMSにて測定)	抵抗率 (Ωcm)
No.1	HFCVD	0.06 % (600 ppm)	4.7×10^{19}	9.4×10^{-2}
No.2	HFCVD	0.60 % (6000 ppm)	1.2×10^{21}	1.6×10^{-3}
比較試料	HPHT	0.03 % (300 ppm)	9×10^{19} (キャリア濃度)	8×10^{-2}

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とした。比較試料として、高温高压法で合成されたホウ素ドーパ結晶を評価した。

4. 実験結果と考察

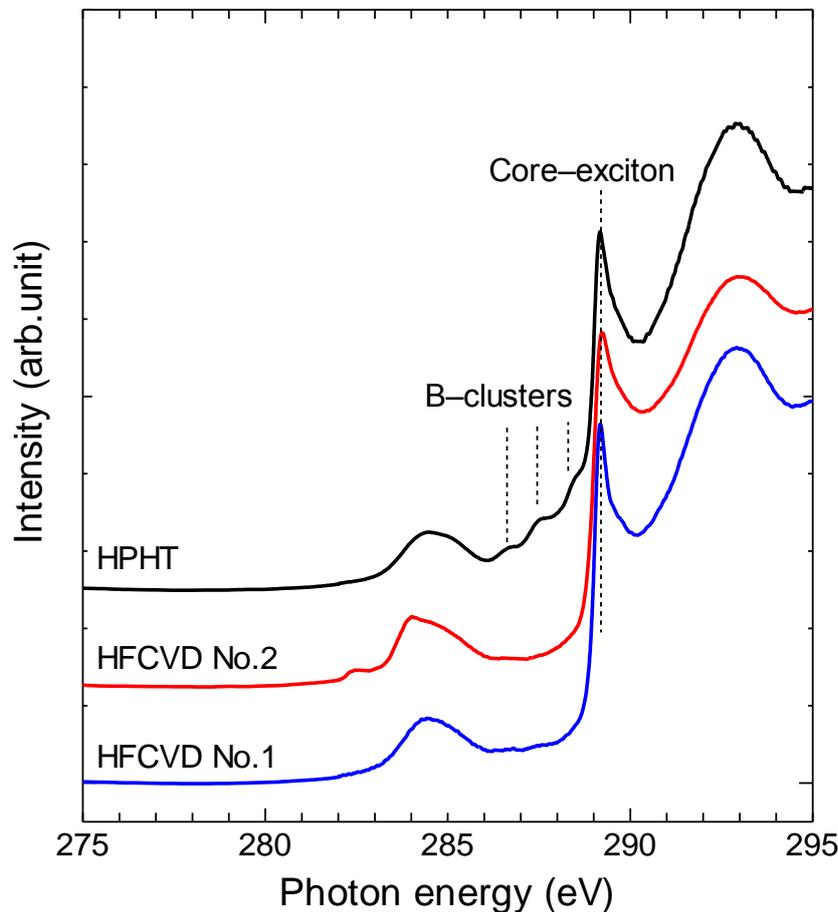


図 2. 高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド(100)の NEXAFS C-K 端スペクトル. HFCVD 合成の二試料 (No.1: $[B]_{\text{SIMS}} = 4.7\text{E}19 \text{ cm}^{-3}$, No.2: $[B]_{\text{SIMS}} = 1.2\text{E}21 \text{ cm}^{-3}$) および HPHT 製の比較試料 ($[B]_{\text{Hall}} = 9\text{E}19 \text{ cm}^{-3}$) を評価した.

図 2 に高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドの NEXAFS C-K 端スペクトルを示す. 急峻なダイヤモンドコアエキシトンピークが 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分かる. 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パされることで, この準位が形成される. ドープ量上昇に伴って (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. これはドープ量上昇に伴うフェルミ準位のシフトが関連しており, 高濃度ドーパ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が分かっている. 比較試料として測定した HPHT 製のスペクトルでは, 高エネルギー側で微弱なピークがいくつか観測された. 混入の起源はあきらかとなっていないが, B クラスターに起因した準位が形成されている可能性が高い. HFCVD では B クラスターに起因するピークは観測されなかった. 置換原子位置に理想的にドーパされていることが示唆される.

5. 今後の課題

NEXAFS B-K 端の評価を行う予定である.

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 12月）