

高濃度ホウ素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(II)
Near-edge X-ray absorption fine structure of heavily Boron-doped
low-resistivity diamond films

大曲 新矢
Shinya Ohmagari

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

1. 概要

高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド単結晶薄膜の非占有状態の電子構造を、X線吸収端近傍微細構造解析 (NEXAFS) 法により観測した。測定は九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS)、ビームライン 12 で行った。高温高压法、マイクロ波プラズマ CVD 法で作製された結晶では、ダイヤモンドバンドギャップ内に B クラスタに起因する中間準位が観測され、電気的に不活性な不純物取り込みが生じていることがわかった。熱フィラメント CVD 法で作製された薄膜では、 10^{21} cm^{-3} を超えるホウ素ドーピングにおいても、中間準位は観測されず、置換原子位置に高い割合で B が取り込まれていることがわかった。結晶成長法の違いにより、B 取り込み機構が異なっている可能性がある。

The unoccupied electronic states of heavily B-doped diamond single-crystal films were investigated by near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) at beamline 12 of SAGA-LS. The diamond films prepared by high-pressure high-temperature (HPHT) method and microwave plasma-enhanced CVD exhibited midgap states due to the B-clusters, which is electrically non-active. The hot-filament CVD grown films showed no peaks due to B-clusters even high doping concentration above 10^{21} cm^{-3} , indicating high population of B atoms into substitutional site. The incorporation mechanism of B should be different between growth method.

2. 背景と目的

ダイヤモンドは高い絶縁破壊電界強度 (10 MV/cm)、高いキャリア移動度 (電子 : 7300、正孔 : $5300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)^[1]、耐熱・耐放射線性、物質中最高の熱伝導率 22 W/cmK など際立った半導体物性値を有しており、極限環境下でも動作する省エネパワー半導体材料として注目されている。近年、ダイヤモンド半導体を用いたパワーデバイス開発と原理実証が進められており、ショットキー、pn、金属・酸化物・半導体接合 (MOS) 電界効果トランジスタなどでデバイス動作が確認されている^[2]。一方で、これらの動作実証は数 mm 角の小片基板が用いられており、デバイス集積化には大口径ウェハが

必要とされている。ダイヤモンド大型基板の開発も同時に進められており、モザイクウェハでは 2 インチ^[3]、ヘテロエピタキシャル基板では 3.5 インチ^[4]まで口径拡大が実現している。また、高出力パワーデバイス構造では、低抵抗ウェハ上への縦型素子形成が必要である。高濃度 B ドーピングによる低抵抗化と厚膜成長が必要だが、現状は結晶品質・抵抗率ともに課題がある。図 1 に抵抗率とウェハ厚みにより導かれる寄生抵抗値を示す。

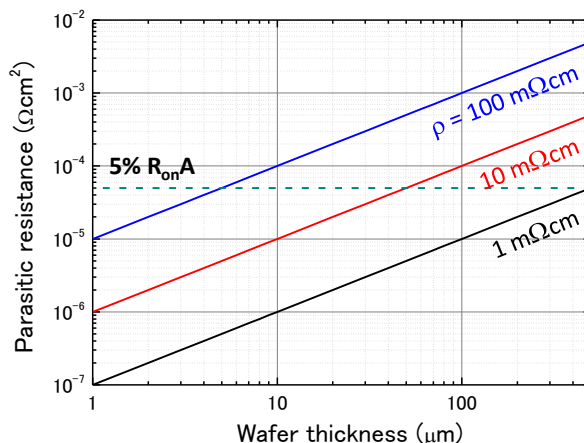


図 1. 薄膜抵抗率とウェハ厚みで換算した寄生抵抗値の関係。

ダイヤモンド材料物性値より導かれるオン抵抗 (R_{onA}) は、1 kV の高耐圧領域で $10^{-3} \Omega\text{cm}^2$ であり^[5]、寄生抵抗はその 5% 以下 ($5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$) まで低減することが求められている。抵抗率 (ρ) を 100 mΩcm とした場合、ウェハ厚みは 5 μm まで薄片化しなければならない、ハンドリングに問題が生じる。 $\rho = 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ まで低抵抗化出来れば、ウェハ厚みは 500 μm まで厚くすることが可能であり、デバイス設計の自由度が広がる。ダイヤモンドで所望の抵抗率を実現するには、ホウ素を 10^{20} cm^{-3} 以上に高濃度ドーピングする必要があるが、内部歪み、成長不安定化といった特有の課題も生じてしまう。現在、高温高圧 (high-pressure high-temperature: HPHT) 法、マイクロ波プラズマ (microwave plasma-enhanced: MW) CVD 法による低抵抗ウェハ作製が精力的に進められているが^[6,7]、デバイスグレードの高品質結晶は得られていない。高濃度 B ドーピングに伴い転位や歪みが導入され、それらの一部がデバイスキラー欠陥として動作する事^[8]、格子緩和により電氣的に不活性な B クラスタが導入されること等が課題となっている^[9]。

我々は、熱フィラメント (hot-filament: HF) CVD 法によるダイヤモンド単結晶成長に取り組んでいる。HF 法は、高融点金属のフィラメントワイヤーを通電加熱し、原料ガスを熱活性化させる手法であり、多結晶ダイヤモンドの大面積成膜技術として工業的に用いられている。フィラメント材には W、Ta、Re 等が用いられるが、膜中に 10 ppm (約 10^{18} cm^{-3} 程) 取り込まれてしまうため、高純度 (特に ppm 以下の不純物濃度制御が要求される半導体用途) への応用は皆無であった。一方で、低抵抗ウェハ開発では、5000~10000 ppm の高濃度 B をドーピングするため、フィラメント材混入の影響は限定的と予想される。このような背景の元、我々は HF 法による単結晶厚膜合成研究に着手し^[10]、高濃度 B ドーピングによる低抵抗化、厚膜自立化、SBD 作製まで実証した^[11]。高濃度 B ドーピングでも、CVD 条件の不安定化 (煤の発生、多結晶・異常核の生成) は生じず、 10^{21} cm^{-3} 以上の高品質ドーピングが可能となった。抵抗率はドーピング濃度に対して単調に減少しており、B 原子が理想的なドーパントサイトを占有している事が予測されるが、確たる証拠は得られていない。本研究では、X 線吸収端微細構造解析 (Near-edge X-ray Absorption fine structure) により高濃度 B ドーピング薄膜の非占有状態の電子状態を評価した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

HPHT製のtype-Ib(100)絶縁基板上に高濃度ホウ素ドーパ膜をホモエピタキシャル成長した。HFCVD法の合成条件は、フィラメント温度2100°C、フィラメント-基板間距離15mm、メタン/水素濃度比3%、圧力10Torr、基板温度約700-800°Cとした。ホウ素源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200~12000ppmの雰囲気中で合成した。高濃度Bドーパ膜のNEXAFSスペクトルは、九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)BL12にて、全電子収量法(Total Electron Yield: TEY)および蛍光収量(Flourecense Yield: FY)法にて取得した。スキャン範囲はC1s:275~345eVとした。また比較として、HPHT法で作製した高濃度Bドーパ結晶を評価した。試料の詳細は表2に記載する。

表2. NEXAFS評価用の試料一覧

	合成手法	ホウ素ドーパ量	SIMSホウ素濃度 (cm ⁻³)	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
参考試料	HPHT	0.03 % (300 ppm)	9×10 ¹⁹ (キャリア濃度)	8×10 ⁻²

4. 実験結果と考察

図1に高濃度BドーパダイヤモンドのNEXAFS C1sスペクトルを示す。HPHT結晶のB濃度は9×10¹⁹ cm⁻³、HFCVD No.1、No.2のB濃度はそれぞれ5×10¹⁹、1×10²¹ cm⁻³であった。面方位は(100)であり、成長表面は異常核、ヒロックフリーの平滑面であった。C1sスペクトルでは、ダイヤモンドのCore-excitonに起因する急峻なピークが289 eVに出現しており、高濃度ドーパに関わらず良好な結晶性が維持されていることを確認した。284.5 eV近傍のブロードなピークは、Bアクセプタの準位に起因する。ダイヤモンドの場合、図1 insetに示す置換原子位置にBが取り込まれることで、この準位が形成される。加えて、HF法の高濃度ドーパ膜(No.2)では282.5 eVにピークが観測された。ダイヤモンドの金属-絶縁体転移濃度[B]=3×10²⁰ cm⁻³を考慮すると、Bアクセプタの電子状態が価電子帯上端と重なり、縮退半導体化していることが考えられる。実際に抵抗率の温度依存性からも、金属的な電気伝導を確認している。HPHT結晶では、ダイヤモンドバンドギャップ内にいくつかの中間準位が観測された。MW法の薄膜試料でもこれらのピークは観測されており^[12]、B-Bペア、B-Hコンプレックスなどの複合欠陥が起源と考えられている^[13]。一方で、HF法の薄膜では中間準位は観測されなかった。格子侵入、不純物クラスターの混入は少なく、置換原子位置に高い割合でBが存在していると考えられる。

図2に高濃度ホウ素ドーパ膜のXRD格子定数を示す。B原子はC原子に比べて共有結合半径、原子半径が共に大きい。そのためダイヤモンド中にBがドーパされると、ドーパントサイトに関わらず格子拡張が導入される。Vegard則は、共有結合半径差より格子拡張を予測するもので、格子歪み(Δa/a)は以下の式で導かれる。

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{r_B - r_C}{r_C} \frac{[B]}{[C]} = 8.12 \times 10^{-25} \cdot [B] \quad (1)$$

ここでr_B, r_CはBおよびCの共有結合半径であり、それぞれ0.088、0.077 nmである。[B]、[C]はBおよびCの原子密度である。理論曲線を図2中の赤破線で示した。HF法薄膜は、Vegard則に則って格子拡張していることが分かる。一方でMW法薄膜(文献[14]より値を参照)は、5×10²⁰ cm⁻³以上でVegard則からの乖離がみられた。

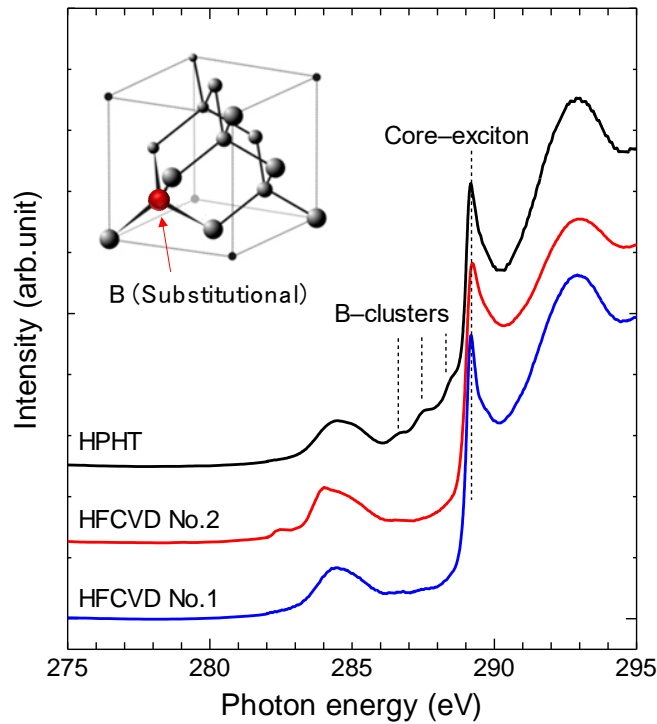


図 1. 高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド (100) の NEXAFS C1s スペクトル。

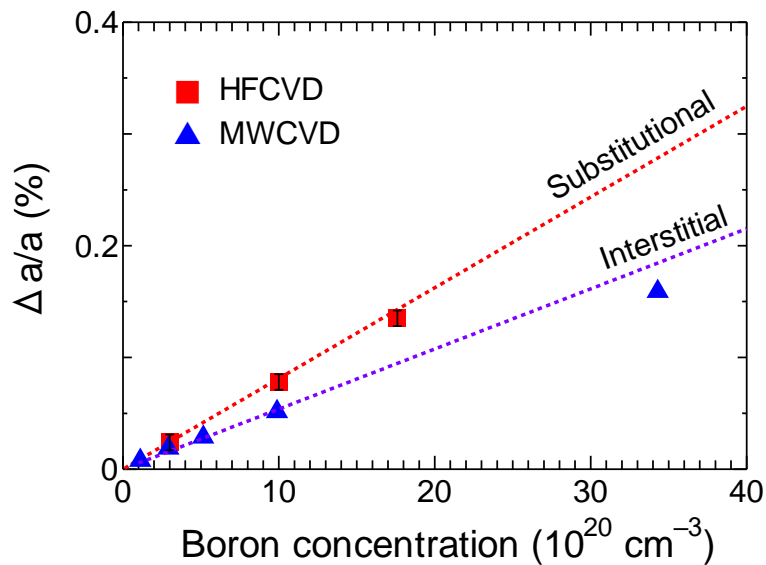


図 2. XRD 格子定数のホウ素濃度依存性。Substitutional (共有結合半径差を考慮した Vegard 則)、Interstitial (原子半径差を考慮した機構) モデルを破線で示した。

Wojewoda らは、原子密度の違いからこの乖離を説明し、(2)式でフィティングしている [14]。

$$\Delta a/a = \beta_{\text{size}}[\text{B}] \quad (2)$$

ここで β_{size} は $5.38 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ の外挿値であり、C と B の原子半径差に由来すると考察している。このモデルでは、ダイヤモンド中に組み込まれるすべての B を対象としており、格子侵入型、B クラスターも格子歪みに寄与する。高濃度ドーピングに伴う Vegard 則からの乖離は、置換原子サイト以外での不純物取り込みを意味している。

図 3 に HF 法薄膜の XRD 逆格子空間マッピング (reciprocal space mapping: RSM) を示す。膜中の B 濃度は $1.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、膜厚 840 nm であった。測定は 113 非対称

ブラック反射配置で行った。RSM スポットは基板と膜に分離しており、高濃度 B ドープによる格子拡張を反映している。また RSM スポットは (100) 基板の法線方向 Q_z にのみ広がっており、図 3 挿入図に示す通り擬似格子整合していることがわかった。基板の面内方向の格子定数が一致し、面直方向にのみ格子が膨張することから、基板/膜界面での転位発生が抑制される。一方で MW 法 (100) 薄膜では、同等のドーピング濃度で格子緩和が発生することが確認されている。CVD 成長中の B 取り込み機構に違いが生じている可能性があり、詳細なメカニズムの考察が不可欠である。

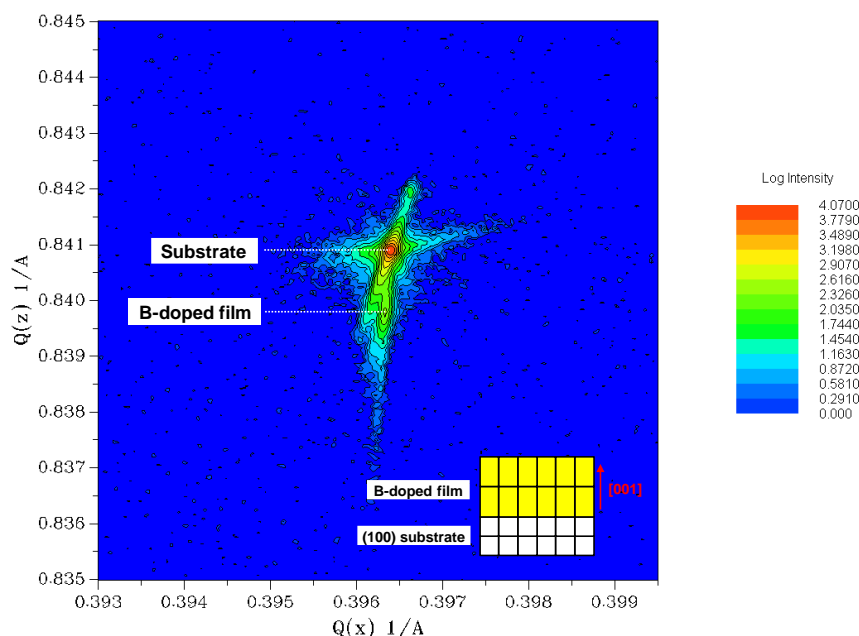


図 3. HF 法で作製した高濃度 B ドープ(100)薄膜の逆格子空間マッピング(RSM).

5. 今後の課題

高濃度ホウ素ドープダイヤモンド単結晶 (100) 薄膜の微細構造を、X 線吸収端近傍微細構造解析 (NEXAFS) 法、XRD 法により評価した。結晶成長法の違いにより、B 結合サイトに違いが生じていることがわかった。特に、 10^{20} cm^{-3} を超えるドーピングでは、電氣的に不活性な B が膜中に混入し、抵抗率に影響を及ぼすことがわかった。今後低抵抗ウェアの高品質化に向けて、高効率ドーピング技術の高度化が必要である。

6. 参考文献

- [1] I. Akimoto et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 32102 (2014).
- [2] H. Umezawa, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **78**, 147 (2018).
- [3] H. Yamada et al., *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014) 102110.
- [4] M. Schreck et al., *Phys. Status Solidi a* **213**, 2028 (2016).
- [5] H. Umezawa et al., *Diam. Relat. Mater.* **24**, 201 (2012).
- [6] V.D. Blank et al., *Diam. Relat. Mater.* **16**, 800 (2007).
- [7] J. Achard et al., *Diam. Relat. Mater.* **20**, 145 (2011).
- [8] S. Ohmagari et al., *J. Appl. Phys.* **110**, 5 (2011).
- [9] J.P. Goss et al., *Phys. Rev.* **B73**,1 (2006).
- [10] S. Ohmagari et al., *Diam. Relat. Mater.* **48**, 19(2014).
- [11] S. Ohmagari et al., *Diam. Relat. Mater.* **81**, 33(2017).
- [12] J. Iihara et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6612 (2005).
- [13] Y. Muramatsu et al., *Diam. Relat. Mater.* **39**, 53 (2013).
- [14] T. Wojewoda et al., *Diam. Relat. Mater.* **17**, 1302 (2008).

7. 論文発表・特許

論文：投稿準備中

特許：

大曲新矢、梅沢仁、山田英明、茶谷原昭義、空野由明、「ホウ素ドーピングダイヤモンド」、
特願 2016-141306

8. キーワード

ダイヤモンド、パワーデバイス、低抵抗、ウェハ、ドーピング、ホウ素、不純物