

令和元年6月21日現在

機関番号：17104

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18238

研究課題名(和文) ナノダイヤモンド中間層挿入によるダイヤモンドのオーミック接触形成に向けた研究

研究課題名(英文) Formation of Ohmic contact for diamond semiconductor with nanocrystalline diamond interlayers

研究代表者

片宗 優貴 (Katamune, Yuki)

九州工業大学・若手研究者フロンティア研究アカデミー・特任助教

研究者番号：50772662

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドは、SiCやGaNに次ぐ優れた物性を持ち、次々世代半導体材料として期待される。本研究では、電子デバイスで問題となる接触抵抗の低減に向けて、n型ダイヤモンド-金属接触を対象に、導電性ナノ微結晶ダイヤモンドを中間層とする電極構造の作製に取り組んだ。n型ダイヤモンドについて、大面積化が可能な熱フィラメントCVD法での結晶成長に着手し、不純物原料の選定および成長条件の最適化によって、リンドーピングによるダイヤモンド膜のn型化の可能性を示した。ナノ微結晶ダイヤモンド膜と金属の積層電極は、膜組成を制御することで密着性が改善され、この電極構造における寄生抵抗は膜抵抗よりも低いことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

導電性ナノ微結晶ダイヤモンドによるダイヤモンドの接触抵抗の低減が実現できれば、デバイス性能の向上および電極形成プロセスの簡略化が期待できる。本成果はその基盤技術となるものであり、ダイヤモンド半導体の産業化の点で社会的に意義深いといえる。また、大面積プロセスが可能な熱フィラメントCVD法によりn型ダイヤモンド成長の可能性を示したことは、気相反応、結晶成長や物性制御に関連しており、学術的にも意義深い。

研究成果の概要(英文)：Diamond is attracted as a next-generation semiconductor material because of its excellent physical properties. In this research, we fabricated electrode structures with conductive nanocrystalline diamond films interlayer to reduce the contact resistance between the metal electrodes and n-type diamond. As for n-type diamond, phosphorus-doped diamond films were grown by hot-filament chemical vapor deposition. Selecting dopant gas sources and controlling growth parameters enabled n-type conduction with phosphorus doping. Electrode structures comprising the nanocrystalline diamond films and metal were able to be formed by adjusting film composition.

研究分野：材料科学

キーワード：ダイヤモンド リンドーピング オーミック接触 熱フィラメントCVD ナノ微結晶ダイヤモンド

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

パワーエレクトロニクスは、インフラから自動車関係まで、高効率化のための要素技術として極めて重要な役割を占めている。その根幹を担うパワーデバイスでは、大電力・低損失に加えて、高温での安定した動作が求められる。現在主流である Si から SiC や GaN などのワイドバンドギャップ半導体へ展開されている。ダイヤモンドは、5.47 eV の広いバンドギャップを持ち、Si の 30 倍の高い耐絶縁破壊電界、12 倍の高い熱伝導率、高いキャリア移動度、また耐放射線耐性など他材料を凌ぐ物性を持つことから、大電力・高周波用デバイスのほか、放射線センサーなど、次々世代半導体材料として期待されている。

ダイヤモンド半導体デバイスの実用化において、ウエハの大面积化、ドーパントの模索やオーミック接触の形成などの課題がある。中でも、オーミック接触について、半導体-金属界面の空乏化による高い寄生抵抗の影響は、ワイドギャップ半導体であるダイヤモンドでは顕著であり、デバイス動作部へのキャリアの注入・抽出が律速されるため、デバイス性能は十分に発揮されない。オーミック接触の形成には、金属の選択によるショットキー障壁の低減や高濃度ドーパ層の形成による空乏層幅の極薄化が施される。これまでに、p 型では界面の合金化により  $\sim 10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}$  [Y. G. Chen et al., *Semicon. Sci and Technol.* 20, (2005) 860], n 型ではグラファイト化により  $\sim 10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$  [T. Matsumoto et al., *Phys. Stat. RRL* 8, (2014) 137] が報告されている。n 型でのオーミック接触に適した金属は存在しないため、表面の高濃度ドーピングが必須であり、接触抵抗のさらなる低減のための手法が模索されている。

### 2. 研究の目的

上述の背景を踏まえて、本研究では、ダイヤモンド半導体のオーミック接触の形成に向けて、金属-ダイヤモンド間に導電性の超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン混相 (UNCD/a-C) 膜を中間層とすることで、接触抵抗の低減を目指す。UNCD/a-C は、不純物添加による伝導型制御、高濃度ドーピングや構造制御により半金属的な導電性の付与が可能であり、金属-ダイヤモンド間のショットキー障壁高さを低減の効果が期待できる。本提案の構造を適用する n 型ダイヤモンドの作製は、大面积プロセスの利点がある熱フィラメント CVD 法により行う。熱フィラメント CVD 法を用いた単結晶ダイヤモンド、特に n 型ダイヤモンドの結晶成長の報告例は少ないため、リン不純物原料の選定から成長条件の探索を行う。また、UNCD/a-C と金属の接合構造での寄生抵抗およびバンド構造の評価を試みる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 熱フィラメント CVD 法によるリンドーパ n 型ダイヤモンドの成長

本研究では、半導体プロセスの大面积化の点で有利な熱フィラメント CVD 装置を用い、n 型として有力なリンドーパダイヤモンドの成長に取り組む。成長したダイヤモンドの表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察する。二次イオン質量分析 (SIMS) による不純物を分析し、Hall 効果および抵抗率の測定により電気的特性を評価する。

#### (2) 金属と UNCD/a-C の積層構造の形成

中間層とする UNCD/a-C 膜は、同軸型アークプラズマ堆積 (CAPD) 法により作製し、UNCD/a-C 上に電極となる金属 (Ti/Au) を堆積する。金属電極と UNCD/a-C 構造における接触抵抗については、円形-伝送長 (c-TLM) 法により評価する。また、X 線光電子分光 (XPS) 法などの各種分光測定により、各界面の化学結合構造およびバンド構造との相関解明に取り組む。

### 4. 研究成果

#### (1) 熱フィラメント CVD 法によるリンドーパ n 型ダイヤモンドの結晶成長

金属-ダイヤモンドの接合で特に接触抵抗が高い n 型ダイヤモンドの検討のため、熱フィラメント CVD 法によるダイヤモンドの成長およびリンドーピングによる n 型層の成長に取り組んだ。リン不純物原料としてフォスフィン ( $\text{PH}_3$ ) が一般的に用いられるが、毒性が高く、発火の危険性があるため、安全性の高い有機リン系の溶液原料および希釈ガス原料を検討した。成長条件 (炭素濃度や成長温度など) を最適化することで、異種基板上への多結晶膜の形成および単結晶のエピタキシャル成長をそれぞれ確認した。溶液原料については、蒸気圧を適切に制御することで供給量の調整が可能であり、リンを含む多結晶ダイヤモンドを得ること可能である。

ことがわかった。

ダイヤモンド単結晶基板は表面の結晶面やオフ角等の基板の状態が結晶成長に大きく影響する。まずは、粒径 1 mm 程度のダイヤモンド結晶粒を成長下地として用い、(100) および (111) 面の成長後の表面状態を評価した。有機リン溶液または希釈ガス原料の場合、(100) 面では C/H 比を高め、(111) 面では C/H 比を低くすることで、各結晶面の成長を確認した。熱フィラメント CVD 法においても、従来リンドープ膜の成長で用いられるマイクロ波 CVD 法と同様に、異常成長粒などを抑制したエピタキシャル成長が可能であることを明らかにした。この結果をもとに、半導体特性評価が可能な (111) 基板上にリンドープダイヤモンド膜を成長させて Hall 効果測定を試みたが、有機リン原料では、n 型伝導を得るには至らなかった。そこで我々は、リンドナー不活性化の原因として考えられるリンドープ膜の純度および結晶性の改善を図るため、より高純度である気体原料に注力し、フィラメント温度や基板温度などの成長パラメータの最適化を行った。その結果、Hall 効果測定にてリンドーピングによる n 型伝導の傾向を得ることができ、熱フィラメント CVD 法での n 型ダイヤモンドの成長の可能性を示すことができた。

## (2) ナノ微結晶ダイヤモンド膜と金属の積層構造の形成

UNCD/a-C 上に金属 (Ti/Au) を堆積した積層構造の形成し、その接触抵抗の評価に取り組んだ。c-TLM 法による寄生抵抗の測定を試みた結果、金属と UNCD/a-C の間の接触抵抗の見積もりは困難であることがわかった。この理由として、今回作製した電極形状での接触抵抗が想定以上に低く、膜抵抗に埋もれるため正確な見積もりができなかったことが考えられる。電極形状のさらなる微細化を行い、膜抵抗の寄与の低減が必要である。XPS による金属-UNCD/a-C 接合界面におけるバンド構造の評価では、界面でのバンド曲がりに関する正確な情報を得るには至らなかった。この原因として、試料搬送中に大気暴露されることによる試料の表面酸化によって表面状態が変化したことが考えられる。また、金属と UNCD/a-C の積層構造の形成プロセスにおいて、フォトリソグラフィによりパターン形成した金属電極が剥離する問題が生じたが、UNCD/a-C の組成を制御することで密着性が改善され、剥離の抑制が可能であることがわかった。今後、4. (1) で得られた n 型ダイヤモンドを対象に、この金属-UNCD/a-C 積層電極を適用することで、接触抵抗低減の具体的な検証への展開が期待できる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Yūki Katamune, Daisuke Arikawa, Daichi Mori, and Akira Izumi  
“Formation of phosphorus-incorporated diamond films by hot-filament chemical vapor deposition using organic phosphorus solutions”  
Thin Solid Films, Vol. 677 (2019) pp.28-32.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.03.006>
- ② Y. Katamune, S. Takeichi, R. Ohtani, S. Koizumi, E. Ikenaga, K. Kamitani, T. Sugiyama, and T. Yoshitake  
“Electrical properties of boron-incorporated ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films”  
Applied Physics A, Vol. 125, (2019) 295 6pp.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2607-8>
- ③ Yūki Katamune, Takanobu Negi, Shinichi Tahara, Kazuya Fukushima, and Akira Izumi  
“Low-temperature silicon oxidation using oxidizing radicals produced by catalytic decomposition of H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> on heated tungsten wire”  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 57 (2018) 120301 4pp.  
DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.120301>
- ④ Yūki Katamune, Hiroto Mori, and Akira Izumi  
“Growth of diamond thin films on SiCN underlayers by hot filament chemical vapor deposition”  
Thin Solid Films, Vol. 635, (2017) pp.53-57.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.010>
- ⑤ Y. Katamune, S. Al-Riyami, S. Takeichi, and T. Yoshitake  
“Study on defects in ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by physical vapor deposition”  
ECS Transactions, Vol. 75 (2016) pp.45-52.  
DOI: <https://doi.org/10.1149/07525.0045ecst>

〔学会発表〕（計 9 件）

- ① Yūki Katamune, Daisuke Arikawa, Daichi Mori, and Akira Izumi  
“Organic phosphorus solutions as precursors for diamond growth by hot filament CVD”  
JSAP Kyushu Chapter Annual Meeting 2018 /The 3rd Asian Applied Physics Conference (Asian-APC), Dec. 8-9, 2018, Fukuoka University Nanakuma Campus
- ② 有川 大輔, 森 大地, 片宗 優貴, 和泉 亮  
“熱フィラメント CVD 法による単結晶ダイヤモンドの成長に及ぼすトリメチルホスフィン添加の影響”  
2018 年（平成 30 年度）応用物理学会九州支部学術講演会, 2018 年 12 月 8-9 日, 福岡大学 七隈キャンパス
- ③ 森 大地, 有川 大輔, 片宗 優貴, 和泉 亮  
“熱フィラメント CVD 法により有機リン溶液を用いて作製した多結晶ダイヤモンド膜の構造評価”  
2018 年（平成 30 年度）応用物理学会九州支部学術講演会, 2018 年 12 月 8-9 日, 福岡大学 七隈キャンパス
- ④ D. Arikawa, D. Mori, Y. Katamune, and A. Izumi  
“Micro-sized diamond growth using organic phosphorus solution by hot filament chemical vapor deposition”  
10th Hot Wire (Cat) Chemical Vapor Deposition Conference (HWCVD10), Sept. 3-6, 2018, Kitakyushu International Conference center.
- ⑤ D. Mori, D. Arikawa, Y. Katamune, and A. Izumi  
“Structural evaluation of polycrystalline diamond films grown by hot filament CVD using organic phosphorus solutions”  
10th Hot Wire (Cat) Chemical Vapor Deposition Conference (HWCVD10), Sept. 3-6, 2018, Kitakyushu International Conference center.
- ⑥ Y. Katamune, D. Arikawa, D. Mori, and A. Izumi  
“Surface morphology of homoepitaxial diamond grown by hot-filament CVD using organic phosphorus solutions”  
10th Hot Wire (Cat) Chemical Vapor Deposition Conference (HWCVD10), Sept. 3-6, 2018, Kitakyushu International Conference center.
- ⑦ 森 大地, 有川 大輔, 片宗 優貴, 和泉 亮  
“熱フィラメント CVD 法による有機リン溶液を用いた ダイヤモンドの成長速度異方性の調査”平成 29 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2017 年 12 月 1-3 日, 宮崎観光ホテル
- ⑧ Y. Katamune, D. Arikawa, A. Izumi  
“Formation of diamond films using organic phosphorus solutions by hot filament chemical vapor deposition”  
OIST Diamond Workshop 2017, Oct. 29-Nov. 1, 2017, OIST Seaside House, Okinawa, Japan
- ⑨ Yūki Katamune, Satoshi Takeichi, Al-Ryami Sausan, Tsuyoshi Yoshitake  
“Defect structures of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by physical vapor deposition”  
Pacific rim meeting on electrochemical and solid-state science (PRiME 2016), Oct 2-7, 2016, Hawaii Convention Center & Hilton Hawaiian Village, Honolulu, HI, USA

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.ccr.kyutech.ac.jp/professors/tobata/u-16/u-16-2/entry-2687.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。