

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289241

研究課題名(和文) 高品質窒化ホウ素半導体へのin-situドーピング

研究課題名(英文) In-situ doping of high-quality boron nitride semiconductors

研究代表者

堤井 君元 (TEII, Kungen)

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：10335995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギーの有効利用や利便性に優れた電気電子機器の開発には、バンドギャップが大きい半導体を用いたパワーデバイスの開発が必要である。本研究では、放電プラズマ蒸着法による窒化ホウ素膜の気相合成過程において、ドーパントを反応雰囲気へ添加することによって、膜中ヘドーピングを行った。そしてドーパントを添加した膜の構造、組成、電気特性の評価を通して、電気伝導性を向上させるドーピング条件を見出し、電気伝導性を制御するための指針を確立した。

研究成果の概要(英文)：For effective use of energy and development of high performance electric and electronic devices, power devices using wide band gap semiconductors are increasingly required. In this study, boron nitride films were doped by adding dopants to the reaction field in vapor phase deposition process using a discharge plasma. As a result, the doping condition for increasing the electrical conduction of the films was found and the research direction for controlling the electrical conduction was established by characterization of the structure, composition, and electrical properties of the films.

研究分野：工学

キーワード：プラズマ加工 半導体物性 電子・電気材料 材料加工・処理

## 1. 研究開始当初の背景

(1) エネルギーの有効利用や利便性に優れた電気電子機器のニーズの高まりから、パワー半導体デバイスの高出力化と高効率化が強く求められている。パワー半導体デバイスは、例えば身のまわりの携帯機器、家電製品、乗り物など、各種電気・電子機器を駆動する際の電力変換・供給・制御に不可欠である。すなわち交流を直流に変換したり、電圧を低減したり、モータを駆動したり、バッテリーを充電したり、大規模集積回路を動作させるなどの働きを担うものである。パワー半導体のなかでも、電圧をある一定の方向へ印加したときに電流を流し、交流を直流にする整流作用を有するものを整流ダイオードという。様々な種類の整流ダイオードが開発されている。半導体中に共存している電子と正孔のうち、数の多いほうのキャリアを多数キャリアと呼ぶが、正孔が多数キャリアを担う p 型半導体と、電子が多数キャリアを担う n 型半導体を接合させた pn 接合ダイオード、p 型または n 型半導体と金属を接合させたショットキーバリアダイオード、トンネル効果による降伏現象を利用して比較的低い逆方向電圧で電流が流れ出すツェナーダイオード、p 型半導体と n 型半導体の間に真性半導体 (i 型) を挿入することにより少数キャリアの蓄積効果を高めて逆回復時間を短くした 3 層構造の pin 接合ダイオードなどが挙げられる。

(2) 携帯機器をはじめとする電気電子機器の利便性向上やハイブリッド車・電気自動車などのエコカーの性能向上のニーズが高まるにつれて、電力変換や電力制御を担うパワー半導体デバイスに要求される動作条件や使用環境はますます過酷になりつつある。現状のパワー半導体デバイスの材料には、主としてシリコンが用いられてきた。しかしシリコンを用いた半導体デバイスの電力損失は大きいと、高出力化や高効率化のニーズに対応できない。また高温環境下での動作にも対応できない。ゆえにシリコンよりも優れた電気的特性をもつパワー半導体を用いた次世代デバイスの開発が望まれている。

(3) 半導体のエネルギーバンド構造において、価電子帯と伝導帯の間の禁制帯のエネルギー幅 (バンドギャップ) が、シリコンよりも大きい半導体がワイドギャップ半導体である。すなわちシリコンのバンドギャップは、約 1.1 eV と小さいが、炭化ケイ素やダイヤモンドなどのバンドギャップが大きい半導体を用いたパワーデバイスは、原理的にシリコンの場合よりも電力損失が小さいうえ、高出力・高温動作環境にも対応可能で、機器の小型化も見込める。ワイドギャップ半導体を用いたデバイスの開発研究が、国内外の研究機関において推進されている。

(4) 半導体のバンドギャップはデバイス動作性能の指標であり、一般的にはその値が大きいほど潜在的性能は高い。窒化ホウ素は六方晶、立方晶、ウルツ型などいくつかの多形をもつ化合物半導体である。とりわけ立方晶窒化ホウ素は、大バンドギャップのみならず、優れた電気電子特性をもつことから、炭化ケイ素やダイヤモンドさえもしのぐ潜在性を有する次世代パワー半導体の有力候補である。

(5) 高温高压法と低温低圧法による合成方法があるが、概して半導体応用には後者による薄膜化が必要である。その場合、放電プラズマやイオンビームを用いた気相蒸着法が用いられる。従来のプラズマ蒸着法では、膜生成のために強いイオン衝撃が必要であったが、我々は弱いイオン衝撃下で高品質な膜を形成する手法を開発してきた。

(6) 半導体デバイスへ利用するには p および n 型ドーピング技術が必要である。p 型は正孔がキャリアとなるのに対し、n 型は電子がキャリアとなる。しかしドーピング技術はほとんど確立されておらず、その研究報告も少ない。

## 2. 研究の目的

(1) 放電プラズマ蒸着法による膜の気相合成過程において、ドーパントを反応雰囲気へ添加することによって、膜中へドーピングを行う。

(2) 気相合成過程においてドーパントを添加することによって得られた膜の構造、組成、電気特性の評価を行う。

(3) 以上により、電気伝導性を向上させるドーピング条件を見出し、電気伝導性を制御するための指針を確立する。図 1 に本研究のスキームを示す。

## 3. 研究の方法

(1) ドーパントを添加可能な放電プラズマ蒸着装置を試作した。図 2 に本研究で用いた実験装置の概略を示す。実験装置は反応容器、水冷設備、プラズマ発生部、電源、ガス制御装置、真空排気設備、基板ホルダー、温度計、電圧計等で構成されている。

(2) 電源から電力をプラズマ発生部に供給し、低圧下で高密度プラズマを発生させた。窒素とホウ素を含む原料ガスを反応容器へ導入してプラズマ中で分解し、高活性な粒子種を生成させ、基板ホルダーに設置した基板上へ膜を形成した。その際、原料ガスとともにドーパントを反応雰囲気へ添加することで、膜中へドーピングを行った。

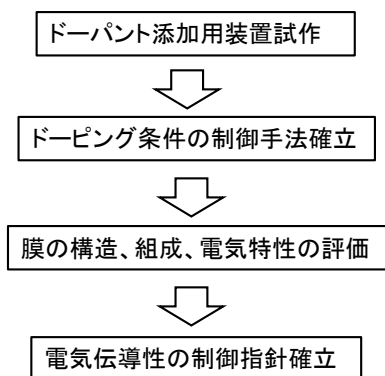


図1 研究のスキーム

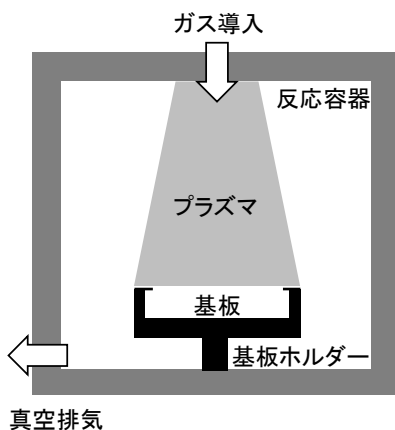


図2 実験装置の概略

(3) ドーパント添加によって得られた膜の構造と組成を、フーリエ変換赤外分光法、X線回折法、ラマン散乱分光法、走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、X線光電子分光法、紫外線光電子分光法等によって調べた。膜の電気特性を、電流プローバー、電流ソースメータ、LCRメータ等を用いて調べた。

(4) 上記手法により電気伝導性を高めるドーピング条件を検証した。また電気伝導性を制御するための指針を検討した。

#### 4. 研究成果

(1) 放電プラズマ蒸着法による膜の気相合成過程において、膜の堆積時にドーパント添加を行うための実験装置を試作することが出来た。

(2) 上記実験装置を用いて、放電プラズマ蒸着法による膜の気相合成過程において、ドーパントを反応雰囲気へ添加することによって、膜中でドーピングを行った。ドーパントが膜中に取り込まれるための放電プラズマ状態、ドーパント添加手法、膜形成条件等を基に、ドーピング条件を制御することが出来た。またドーピング速度は膜堆積速度に依存することが分かった。ドーパント添加によ

て得られた膜の構造、組成、電気特性の評価を行い、電気伝導性を向上させるドーピング条件を検証し、電気伝導性を制御するための指針を検討した。

(3) ドーピング条件と膜の相純度、結晶性、結晶粒径、原子間結合状態、表面形態、表面粗さ、化学組成等の相関関係を調べた。膜へドーパントが添加されると、膜の相純度や化学組成は大きく変化したのに対し、結晶性や表面形態は比較的变化しないことが分かった。この傾向はドーパントの種類を変えても同様であることが分かった。以上により、ドーピング条件と膜の構造および組成の関係を明らかにすることが出来た。

(4) ドーピング条件と膜の室温から高温における電気伝導性の相関関係を調べた。膜へドーパントが添加されると、電気伝導率やキャリア密度は大きく変化したのに対し、活性化エネルギーは比較的变化しないことが分かった。この傾向はドーパントの種類を変えても同様であることが分かった。以上により、ドーピング条件と膜の電気特性の関係を明らかにすることが出来た。

(5) ドーピング条件の制御により電気伝導性を高めた膜を用いてデバイスを試作し、その動作性能を評価した結果、優れた動作性能を示すことが分かった。デバイスの設計の最適化を進めることによって、動作性能をさらに向上できることが分かった。

(6) 上記のように、電気伝導性を向上させるドーピング条件を見出し、電気伝導性を制御するための指針を確立するに至った。また電気伝導性を高めた膜が優れたデバイス動作性能を示したことから、本研究手法の有用性を実証することが出来た。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

[1] K. Teii, S. Kawamoto, S. Fukui, S. Matsumoto  
Electrical Transport and Capacitance Characteristics of Metal-Insulator-Metal Structures using Hexagonal and Cubic Boron Nitride as Dielectrics  
Journal of Applied Physics Vol. 123, 145701 (2018).  
DOI: 10.1063/1.5007429 (査読有)

[2] S. Kawamoto, T. Nakakuma, K. Teii, S. Matsumoto  
Leakage Current Characteristics of Thick Cubic Boron Nitride Films Deposited on Titanium

Journal of Applied Physics Vol. 122, 225108 (2017).

DOI: 10.1063/1.4993315 (査読有)

[3] 神村勇馬, 鳥越雅敬, 石田学, 高橋里奈, 堤井君元, 松本精一郎

表面波プラズマCVDを用いた窒化ホウ素膜の合成と物性評価

電気学会プラズマ/パルスパワー/放電合同研究会資料, PST-17-084, 35-38 頁 (2017).

(査読無)

[4] 村田一磨, 石田学, 堤井君元, 松本精一郎

立方晶窒化ホウ素膜のプラズマ堆積に及ぼす低エネルギーイオンの影響

第34回プラズマプロセッシング研究会/第29回プラズマ材料科学シンポジウムプロシーディングス, P2-16, 1-2 頁 (2017). (査読無)

[5] M. Torigoe, K. Teii, S. Matsumoto  
Low-Energy Ion-Assisted Deposition of Boron Nitride Films in Surface-Wave Plasma  
IEEE Transactions on Plasma Science Vol. 44, pp. 3219-3222 (2016).

DOI: 10.1109/TPS.2016.2628582 (査読有)

[6] K. Teii, S. Kawakami, S. Matsumoto  
Superhydrophilic Cubic Boron Nitride Films

RSC Advances Vol. 6, pp. 87905-87909 (2016).

DOI: 10.1039/c6ra18438c (査読有)

[7] 鳥越雅敬, 福井慎吾, 堤井君元, 松本精一郎

立方晶窒化ホウ素のプラズマCVDに及ぼす低エネルギーイオン衝撃の影響

電気学会プラズマ/放電/パルスパワー合同研究会資料, PST-15-026, 53-56 頁 (2015).

(査読無)

[8] K. Teii, Y. Mizusako, T. Hori, S. Matsumoto

Thermal Stability of Boron Nitride/Silicon p-n Heterojunction Diodes  
Journal of Applied Physics Vol. 118, 155102 (2015).

DOI: 10.1063/1.4932640 (査読有)

[9] K. Teii, H. Ito, N. Katayama, S. Matsumoto

Effect of the Hexagonal Phase Interlayer on Rectification Properties of Boron Nitride Heterojunctions to Silicon  
Journal of Applied Physics Vol. 117, 055710 (2015).

DOI: 10.1063/1.4906952 (査読有)

[10] K. Teii, S. Matsumoto

Impact of Low-Energy Ions on Plasma Deposition of Cubic Boron Nitride

Thin Solid Films Vol. 576, pp. 50-54 (2015).

DOI: 10.1016/j.tsf.2014.12.020 (査読有)

[学会発表] (計 16件)

[1] 高橋里奈, 堤井君元, 松本精一郎  
フッ素支援プラズマCVD法を用いた立方晶窒化ホウ素膜の島成長と電界放出特性評価  
平成30年電気学会全国大会, 2018年3月14日

[2] K. Teii, S. Matsumoto  
Plasma Deposition of Cubic Boron Nitride Films for Hard Coatings and Electronic Devices  
10th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, 2017年12月16日

[3] K. Teii, M. Ishida, R. Takahashi, S. Matsumoto  
Rectification Properties of Boron Nitride Heterojunctions to Silicon  
11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, 2017年12月4日

[4] Y. Kamimura, M. Torigoe, K. Teii, S. Matsumoto  
Plasma Deposition of Boron Nitride Films using Low-Energy Ion Bombardment  
11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, 2017年12月4日

[5] 神村勇馬, 鳥越雅敬, 石田学, 高橋里奈, 堤井君元, 松本精一郎  
表面波プラズマCVDを用いた窒化ホウ素膜の合成と物性評価  
電気学会プラズマ/パルスパワー/放電合同研究会, 2017年10月26日

[6] 村田一磨, 石田学, 堤井君元, 松本精一郎  
立方晶窒化ホウ素膜のプラズマ堆積に及ぼす低エネルギーイオンの影響  
第34回プラズマプロセッシング研究会/第29回プラズマ材料科学シンポジウム, 2017年1月17日

[7] K. Teii, H. Ito, N. Katayama, S. Matsumoto  
Rectification Properties of Boron Nitride/Silicon Heterostructure Diodes  
7th Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, 2016年10月5日

[8] K. Murata, M. Torigoe, K. Teii, S.

Matsumoto  
Role of Low-Energy Ion Impact in Plasma  
Deposition of Cubic Boron Nitride Films  
7th Pacific Rim Meeting on Electrochemical  
and Solid-State Science, 2016年10月4日

[9] 堤井君元

フッ素プラズマCVDを用いた高品質立方晶窒  
化ホウ素の合成  
日本フッ素化学会第10回フッ素化学セミナ  
ー, 2016年9月28日

[10] 堤井君元

新しい立方晶窒化ホウ素が拓く産業応用: 超  
硬コーティングとパワー半導体  
平成27年度九州大学高等研究院・九州先端  
科学技術研究所研究交流会, 2016年1月8日

[11] K. Teii, S. Matsumoto

Plasma Deposition of Cubic Boron Nitride  
Films for High-Power Electronic Devices  
9th Asia-Pacific International Symposium  
on the Basics and Applications of Plasma  
Technology/28th Symposium on Plasma  
Science for Materials, 2015年12月12日

[12] 堤井君元

プラズマ技術がつくる新しい立方晶窒化ホ  
ウ素—超硬コーティングと半導体への応用  
名古屋産業振興公社プラズマ技術産業応用  
センター第54回プラズマが拓くものづくり  
研究会, 2015年10月29日

[13] M. Torigoe, S. Fukui, K. Teii, S.  
Matsumoto

Effect of Low-Energy Ions on  
Plasma-Enhanced Deposition of Cubic Boron  
Nitride  
68th Annual Gaseous Electronics  
Conference/9th International Conference  
on Reactive Plasmas/33rd Symposium on  
Plasma Processing, 2015年10月13日

[14] 鳥越雅敬, 福井慎吾, 堤井君元, 松本  
精一郎

立方晶窒化ホウ素のプラズマCVDに及ぼす低  
エネルギーイオン衝撃の影響  
電気学会プラズマ/放電/パルスパワー合同  
研究会, 2015年6月5日

[15] 坂井寿光, 山本直嗣, 大川恭志, 堤井  
君元, 船木一幸, 森田太智, 中島秀紀

立方晶窒化ホウ素を用いた電界放出カソード  
の開発  
第58回宇宙科学技術連合講演会, 2014年11  
月12日

[16] 堤井君元, 松本精一郎

触媒金属含有基板上への硬質窒化ホウ素コ  
ーティング

日本鉄鋼協会第168回秋季講演大会, 2014年  
9月25日

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]

ホームページ  
[http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/  
details/K001514/research.html](http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K001514/research.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堤井 君元 (TEII, Kungen)  
九州大学・大学院総合理工学研究院・准教  
授  
研究者番号: 10335995

(2) 研究協力者

松本 精一郎 (MATSUMOTO, Seiichiro)