

平成 30 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03557

研究課題名(和文)高濃度不純物ドーブ縮退ダイヤモンド層の巨大クラスター化とその高機能デバイス応用

研究課題名(英文) Large-size clusterization of heavily-doped degenerate CVD diamond layer and its functional device application

研究代表者

伊藤 利道 (Ito, Toshimichi)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：00183004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高い機能性を有するCVDダイヤモンドの更なる研究展開を目指し、(1)高濃度ドーブに伴うキャリア移動度の異常な低下の抑制や(2)新規マイクロ波プラズマ(MWP)CVD成膜装置の開発を行った。主な研究成果の概要は以下の通りである。(1)縮退した高濃度ホウ素ドーブ層をナノサイズに分断(クラスター化)し、低濃度ドーブ層で埋め込むことにより、活性化エネルギーの低減とキャリア移動度低下の抑制が両立できた。その際、当該クラスターサイズの均一性と周期性が重要であった。(2)ダイヤモンド成膜と大面積化成膜が期待できる円錐台形状の反応容器を有するMWPCVDの試作器が開発できた。

研究成果の概要(英文)：In order to further develop researches on CVD diamond having the large functionality, we have studied on (1) a substantial suppression of the abnormal decrease in the carrier mobility with increasing dopant densities and (2) development of a new microwave plasma (MWP) CVD apparatus. The following research results have been attained.(1) By embedding multiple-layered heavily-doped degenerate thin diamond layers which are suitably etched to be isolated each other as innumerable clusters to into lightly-doped CVD diamond, the activation energy of the concerned dopants can be decreased successfully with a suppressed (abnormal) reduction in the macroscopic carrier mobility. In this case, the important factors include both the uniformity of the size and two-dimensional periodicity of the clusters formed.(2) A prototype of the MWPCVD with a tapered reaction chamber that is appropriately designed has been developed. Both high-quality diamond growth and large area growth are expected for it.

研究分野：電気電子材料

キーワード：CVDダイヤモンド マイクロ波プラズマCVD ワイドギャップ半導体 不純物ドーピング CVD製膜装置  
p型半導体

## 1. 研究開始当初の背景

ワイドギャップ材料であるダイヤモンドは、絶縁耐性、熱伝導率、放射線耐性等、半導体材料中でNo.1である性質を幾つも有している。一方、電子デバイス化に際してダイヤモンドが抱える物性論的に不都合な点は、その不純物準位の深さにある。p型ドーパントであるホウ素は価電子帯上端から0.37 eV上に、n型ドーパントの燐は伝導帯下端から $\approx 0.6$  eV下に位置するので、ダイヤモンドの秀でた機能を常温で有効に発現させるには、当該不純物深さの減少が不可欠である。

然るに、ダイヤモンド中に十分高濃度( $\approx 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )のホウ素をドーブすれば、絶縁体-金属転移により、活性化率がほぼ100%で金属的に振舞う不純物バンド縮退半導体となるが、低濃度ドーブの場合、 $\approx 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の室温正孔移動度が当該縮退半導体では0.1~ $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで大幅に低下する。一方、現状技術では、高品質ヘテロエピダイヤモンド成長を用いるキャリアの供給領域と走行領域とをヘテロ構造により分離するHEMT構造は採用困難である。

そこで、不純物バンド伝導領域を適度な大きさの無数の領域に空間的に分離すれば、①低移動度のキャリア輸送は阻止されるが、②微細化された不純物バンド伝導領域内では縮退キャリアの遮蔽効果により、正孔が高濃度ホウ素ドーブ領域からキャリア走行領域へ拡散しやすくなると期待できる。

他方、ダイヤモンド研究を更に広げるにはダイヤモンド成膜用CVD装置の低価格化を目指した装置開発も重要である。

## 2. 研究の目的

不純物バンド伝導領域を適度な大きさの無数の領域へ分離すれば、①低移動度のキャリア輸送は阻止されるとともに、②微細化された不純物バンド伝導領域内では自由粒子的に振舞う縮退キャリアによる遮蔽効果が期待できる。この形成プロセスを更に発展させ、《I》適度な厚さの高濃度ドーブ層を適切な大きさの領域に分離・孤立化(分散化、巨大クラスター化)し、アンドープや低濃度ドーブ層による埋込みや積層化を制御性良く行うことにより、ドーパントのマクロ的(実効的)活性化エネルギーの低下を、移動度の大幅な低下を伴わずに実現できる形成プロセスを確立することを第1の目的とした。

一方、逆円錐台構造を有する独自構造のMWPCVD装置により、《II》高品質ダイヤモンド試料が合成可能な金属反応容器を有する安価な新型MWPCVDダイヤモンド成膜装置を開発すること第2の目的とした。

## 3. 研究の方法

### I. ドーパントの活性化エネルギーを低下できる作製プロセスの開発

(1) 各高濃度ホウ素ドーブ層の膜厚をできるだけ薄くするための多重高濃度ホウ素ドーブ積層膜の作製プロセスを適正化する。

具体的には、CVD反応容器内のドーピングガス交換時間に依存する各高濃度ホウ素ドーブ層と低濃度ホウ素ドーブ層との界面の急峻性をできるだけ向上させるため、両者の成膜工程の間に水素プラズマによるエッチング工程を挿入し、3者(高濃度ホウ素ドーブ層の成膜、水素プラズマエッチング、低濃度ホウ素ドーブ層の成膜)のプロセス条件の適正化を行った。

(2) 2次元分解能が数 $\mu\text{m}$ 程度の簡易リソグラフィおよびサブミクロン領域における電子線リソプロセス、及び、適正化されたエッチングマスクを用いた酸素プラズマ等によるエッチングプロセスを使用し、(1)で形成された多重積層膜を分散化(分離・孤立化)することにより巨大クラスター化する作製プロセスを適正化した。具体的なリソ工程によるマスクパターン形成(酸素プラズマエッチング用)は、紫外光照射簡易プロセスと電子線描画ナノリソプロセスでは全く異なっているため、それぞれ適正化を行った。

(3) 高品質アンドープ層または(1)で得られた作製プロセスにより低濃度ホウ素ドーブ層をホモエピし、(3)で得られた適正化プロセスにより作製された巨大クラスター化した高濃度ホウ素ドーブ領域を埋め込んだ。

(4) 得られた試料に対して、CLスペクトルやHallデータ等を計測することにより、当該試料の品質や半導体特性を評価し、上記の一連の作製プロセスの適正化に活用した。

### II. 高品質ダイヤモンド作製用新型MWPCVD装置の開発

(1) 新型MWPCVD装置(後述の図II-1参照)について、よりサイズの大きな試料のCVD成長が可能となるように、電界シミュレーションと実験とを併用して、試料ホルダの形状・大きさや鏝の大きさ等の詳細構造の更なる適正化を図る。

(2) 新型MWPCVD装置におけるアンドープダイヤモンド成長に対するプロセスパラメータの適正化を行うため、直径60mmの試料ステージサイズのCVD成長が可能となるように設計・作製された新型MWPCVD装置について、CVDプロセスパラメータの適正化を図る。

## 4. 研究成果

I. ドーパントの活性化エネルギーを低下できる作製プロセスの開発

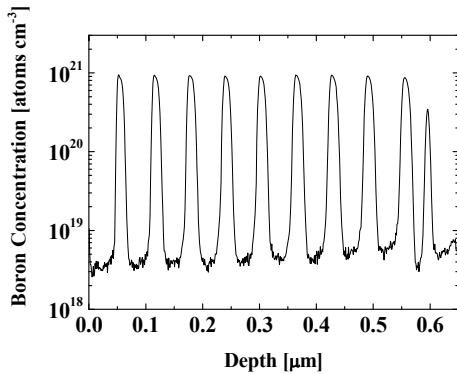
(1) 多重高濃度ホウ素ドーブ積層膜の作製プロセス

適正化された3プロセスの処理時間は、高濃度ホウ素ドーブ成膜工程が17s、水素プラズマエッチング工程①が3min、アンドープ(実質的には低濃度ホウ素ドーブ)層成膜工程が1min、水素プラズマエッチング工程②が12minであった。なお、これらの全工程でのマイクロプラズマの安定性向上のため、一定のマイクロ波電力を絶えず投入し連続的にプラズマを点灯させた状態で、アンドープ層を最初に成膜後、一連の工程を10回繰り返した。(表I-1参照)

表I-1 典型的な多重積層構造形成に使用した主なプロセス条件

単結晶ダイヤモンド基板(高圧合成)	面方位 オフ方向	(001)5度オフ <110>
高濃度ホウ素ドーブ層成膜時間		17 s
水素プラズマエッチング①時間		3.0 min
アンドープ層成膜時間		1.0 min
水素プラズマエッチング②時間		12 min
高濃度ホウ素ドーブ層積層回数		10 回
アンドープ層積層回数		11 回

作製した多重積層構造のホウ素濃度の深さ分布(SIMSにより測定)の例を図I-1に示す。この例では、最大ホウ素濃度  $9.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度であり、基板側の第1層を除くと、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上の層の厚さは平均  $12 \text{ nm} \pm 0.7 \text{ nm}$ (標準偏差)であったため、用いた多重積層膜形成工程は再現性が高い、と考えられる。

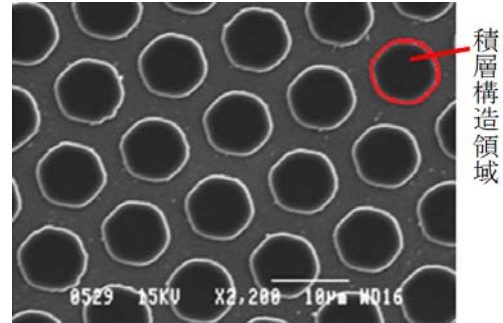


図I-1 SIMSにより測定した多重積層構造におけるホウ素濃度の深さ分布

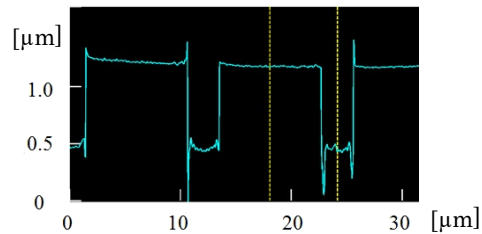
(2) 多重積層膜の分散化(分離孤立化・クラスター化)プロセス

紫外光による簡易リソ工程によりパターン形成したAuマスクを用いて、酸素プラズマ(ECRマイクロ波プラズマ処理条件: マイクロ波投入電力300W、バイアス印加用RF電力5W、 $\text{O}_2$ 圧力  $4.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 、 $\text{O}_2$ 流量20

sccm)によりエッチングし周期的に分散化した状態における多重積層膜の例を示す。まず簡易リソ工程の場合について、SEM像とレーザー顕微鏡による断面プロファイルを図I-2に示す。同図より、数 $\mu\text{m}$ サイズの周期的分散構造が多重積層膜厚( $\approx 0.6\mu\text{m}$ )より深い領域( $\approx 0.7\mu\text{m}$ )まで形成されていることが分かる。



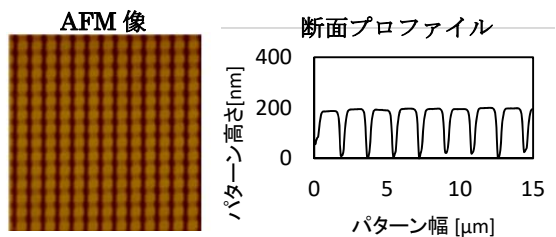
(a) SEM(走査型電子顕微鏡)像



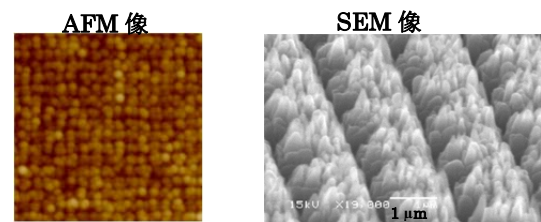
(b) レーザー顕微鏡による断面プロファイル

図I-2 紫外光照射簡易型リソ工程で形成されたマスクを用いたECR酸素プラズマエッチングにより周期的に分散化された多重積層膜

一方、電子線リソ工程によりパターン形成したマスクを用いた酸素プラズマエッチングを行う場合は、上記のプロセスの場合に比べより微細構造になるため十分な効果が期待できるようにより垂直にエッチングする必要があるので、新たに $\text{SiO}_x$ のハードマス



(a)  $\text{SiO}_x$ ハードマスク作製のレジストパターン



(b) 分散化された多重積層膜のAFM像・SEM像

図I-3 (a)紫外線露光及び(b)電子線描画によるリソプロセスを用いて分散化した多重積層構造

クを採用した。まず、このハードマスク形成のための電子線リソ工程を適正化し（電子線加速電圧 30 kV、照射電流 100 pA、ドーズ量  $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）、図 I-3(a)に示すようなレジストパターンを形成した。次に、このハードマスク作製のための RIE プロセス条件の適正化及び ECR 酸素プラズマエッチング条件の適正化し、多重積層膜の分散化を行ったところ、図 I-3(b)に示すような構造を得られた。同図より、電子線露光条件の適正化が不十分であったため、 $1 \mu\text{m}$ 未満の周期構造の形成を目指したにも拘わらず  $1 \mu\text{m}$ を多少超える周期構造になっていた。このため、少なくとも電子線描画プロセスは更なる適正化が必要であった。

そこで、周期性はないが、Pt 極薄膜の水素プラズマ処理によりサブミクロンサイズの無数の粒状に凝集する現象を利用して、多重積層膜上に形成した無数の Pt 粒を多重積層膜のエッチングマスクとして用いることにより、図 I-4 に示すような多重積層膜の分散化構造が得られた。

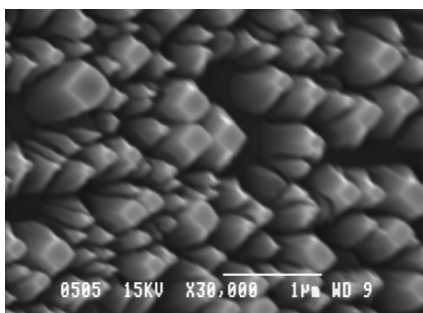


図 I-4 Pt 極薄膜の水素プラズマ処理による粒状化現象を用いて分散化した多重積層構造の SEM 像

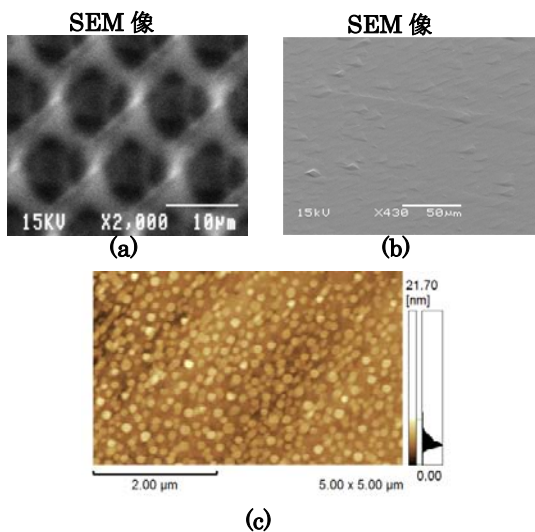


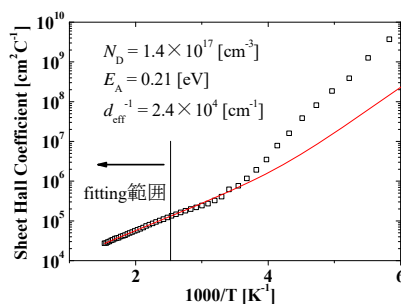
図 I-5 (a)紫外照射簡易リソプロセスと(b)電子線リソプロセスによる SiOx ハードマスク、及び(c)Pt 粒状マスクを用いてエッチング後、アンドープ条件での追成長により埋め込まれた分散化多重積層膜

### (3) 巨大クラスター化した高濃度ホウ素ドープ領域の埋込プロセス

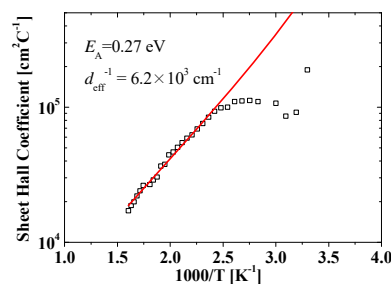
周期的に分散化した多重積層膜に対して、アンドープ層形成のプロセス条件を用いて高品質ダイヤモンド層成長に適した高出力 MWPCVD 装置によりダイヤモンド層を追成長したところ、結果的に低濃度ドープ層内に当該分散化(クラスター化)多重積層膜が埋め込まれた構造が得られた (図 I-5)。当該試料の平坦性を向上させるには更なるプロセス条件の適正化が必要であった。

### (4) クラスター化多重積層膜埋込み済試料の半導体特性の評価

埋込み後のこれらの試料について Van der Pauw 法により Hall 係数を評価した結果を図 I-6 に示す。同図(a)で示された図 I-5(a)に対応する試料 (数  $\mu\text{m}$  の同一サイズのクラスターへの周期的分散化) のシート Hall 係数の温度依存性から、マクロ的キャリアの振舞いに関しては、室温以上の温度領域では実効的活性化エネルギーが低濃度ドープ時の  $0.37 \text{ eV}$  から  $0.21 \text{ eV}$  に低下しており、室温付近のキャリア移動度が  $110 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度にとどまっていた。一方、図 I-6(b)で示された図 I-5(c)に対応する試料 (サブミクロンの不均一サイズのクラスターへの非周期的分散化) のシート Hall 係数の温度依存性からは室温以上の温度領域での実効的活性化エネルギーは  $0.27 \text{ eV}$  に低下していたが、室温キャリア移動度も  $60 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  にまで低下し



(a) 紫外照射簡易リソ周期的分散化プロセス



(b) ランダムサイズ・非周期的分散化プロセス

図 I-6 (a)数ミクロンの同一サイズ・周期的分散化プロセス及び(b)サブミクロンの不均一サイズ・非周期的分散化プロセスの後、アンドープ追成長で埋め込んだ試料のシート Hall 係数の温度依存性。実線は単一キャリアモデルによるフィッティング曲線。

ていた。また、電子線描画により構造を形成した図 I-5(b)に示した試料では、当該活性化エネルギーは 0.31 eV であった。これらのことから、本研究で行った高濃度ドーパ縮退薄膜層の多重積層膜をエッチングより分散化（巨大クラスター化）し、アンドープ追成長により埋め込んだ CVD ダイヤモンド試料では、数  $\mu\text{m}$  程度の周期的分散化によっても移動度の極端な低下を抑制しながら実効的活性化エネルギーを低下できることが分かる。また、高濃度ドーパ縮退多重積層膜のクラスターは、サイズの均一性や周期的分散構造が重要であることが示唆される。これらのことを更に明瞭にするには、より詳細な研究が必要である。

## II. 高品質ダイヤモンド作製用新型 MWPCVD 装置の開発

### (1) 新型 MWPCVD 装置の詳細構造の適正化

図 II-1 に示すような金属位相器を有する逆円錐台型反応容器(tapered chamber, TC)に適切にマイクロ波を導入すれば、プラズマの安定化が期待できるマイクロ波プラズマ CVD が行える可能性があることから、その構造の適正化を電磁界のシミュレーションと試作機の作製により行った。試料取出し口、

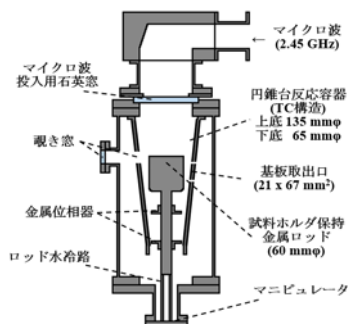


図 II-1 金属位相器付逆円錐型反応容器(TC)を有するマイクロ波プラズマ(MWP)CVD 装置(概略図)

試料ホルダの形状、金属位相器の位置等の構造適正化した直径 60 mm の試料ホルダを有する TC-MWPCVD 装置のプロトタイプを作製した。プラズマの安定した点灯（水素ガス圧力 20 Torr、マイクロ波電力 0.6 kW）には適切な形状のプラズマ点灯用 Mo プローブの設置が有効であった。

### (2) 新型(TC)MWPCVD 装置におけるダイヤモンド成長プロセスの適正化

ダイヤモンド合成パラメータを適正化することにより、例えば、反応圧力 150 Torr、マイクロ波投入電力 2.7 kW、ガス流量 200 sccm(メタン 8 sccm、水素 192 sccm)で基板温度 1000  $^{\circ}\text{C}$ 程度となり、ダイヤモンドが成長できた。基板を(001)微斜面高圧合成ダイヤモンド Ib とした場合のホモエピタキシャル成

長前後の自由励起子発光の室温 CL(カソードルミネッセンス)スペクトル及びラマン分光スペクトルを図 II-2 に示す。同図より、ホモエピ成長後、室温自由励起子発光が増大し、

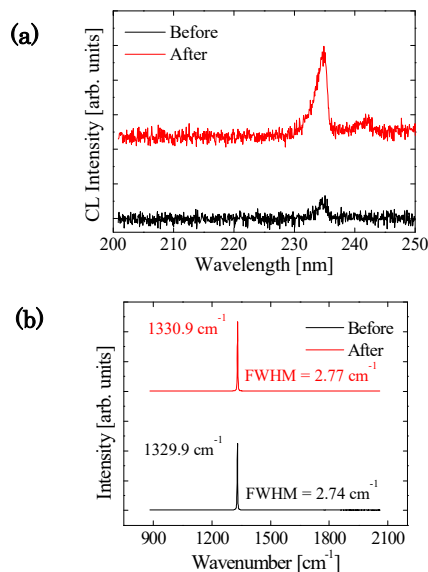


図 II-2 TC-MWPCVD 装置によりホモエピ成長したダイヤモンドの(a)自由励起子の室温 CL スペクトル及び(b)室温ラマンスペクトル。ホモエピ成長前後のスペクトルの比較。

ラマンスペクトルの半値幅がほぼ不変であることより、当該 TC-MWPCVD 装置により合成したホモエピダイヤモンド膜では点欠陥が減少し、マクロ的結晶周期性が保持されていることが分かる。しかしながら、基板ホルダ全体に亘る結晶品質の均一性は不十分であり、今後の更なる適正化が必要である。

その他、ホモエピ基板に使用される高圧合成ダイヤモンド中の窒素不純物の詳細な振舞い（以下の雑誌論文(1)）やホモエピ膜中の深い非発光欠陥準位の解析（同(2)）についても新たな知見が得られている。

## 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 3 件）

- (1) K. Maruoka, T. Naito, O. Maida, T. Ito : “Behavior of nitrogen-related luminescence centers in laser-cut single-crystalline diamond under irradiation with keV electron beam”, MRS Advances, Vol. 2, 2017, pp.2355 - 2360, DOI: 10.1557/adv.2017.414
- (2) O. Maida, T. Hori, T. Kodama, T. Ito : “Characterization of deep defects in boron-doped CVD diamond films using transient photocapacitance method”, Materials Science in Semiconductor Processing Vol. 70, 2017, pp. 203 - 206,

DOI: 10.1016/j.mssp.2016.12.001

(3) O. Maida, T. Tabuchi, T. Ito : “Improvement on p-type CVD diamond semiconducting properties by fabricating thin heavily-boron-doped multi-layer clusters isolated each other in unintentionally boron-doped diamond layer”, Journal of Crystal Growth, Vol. 480, 2017, pp. 51 - 55,  
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.10.008

〔学会発表〕 (計 17 件)

- (1) T. Ito, H. Matsubara, O. Maida, Y. Takeda, Y. Saitoh : “More detailed analysis of soft-x-ray photon detections using high-quality undoped homoepitaxial CVD diamond layers grown on HPHT Ib substrate”, Hasselt Diamond Workshop 2018 SBDD XXIII, Hasselt, Belgium, March 7-9, (2018).
- (2) O. Maida, T. Ito : “Characterization of the high-quality CVD diamond films for quantum information device”, Advanced Materials World Congress 2018, Singapore, February 4-8, (2018).
- (3) K. Maruoka, T. Naito, O. Maida, T. Ito : “Behavior of nitrogen-related luminescence centers in laser-cut single-crystalline diamond under irradiation of keV electron beam”, 2017 MRS Spring Meeting & Exhibit, Arizona, USA, April 17-22, (2017).
- (4) O. Maida, T. Hori, T. Kodama, T. Ito : “Characterization of Deep Defects in Boron-Doped CVD Diamond Films Using Transient Photocapacitance Method”, 7<sup>th</sup> International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Nagoya, Japan, June 7-11, 2016.
- (5) O. Maida, T. Tabuchi, T. Ito : “Improvement on p-type CVD diamond semiconducting properties by fabricating thin heavily-boron-doped multi-layer clusters isolated each other in unintentionally boron-doped diamond layer”, 20<sup>th</sup> International Vacuum Congress, Busan, Korea, August 21-26, 2016.
- (6) O. Maida, T. Hori, T. Kodama, T. Ito : “Transient photocapacitance study of deep-level defects in boron-doped films”, 27<sup>th</sup> International Conference on Diamond and Carbon Materials, Montpellier, France, September 4-8, 2016.
- (7) 児玉大志, 毎田修, 伊藤利道 : 「ダイヤモンド(111)基板ホモエピタキシャル成長における基板オフ方位及びメタン濃度依存性」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 3月19日, 2018年.
- (8) 丸岡憲史, 毎田修, 伊藤利道 : 「高温高压合成ダイヤモンド基板上のホモエピタキシャルCVD成長段階で形成されるCVDダイヤモンド単結晶基板中の結晶欠陥の抑制」, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 3月19日, 2018年.
- (9) 丸岡憲史, 毎田修, 伊藤利道 : 「単結晶ダイヤモンドのレーザー切断(001)面における keV 電子線照及び水素プラズマ照射効果」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシ

フィコ横浜, 3月16日, 2017年.

- (10) 別府晟多, 毎田修, 伊藤利道 : 「SiO<sub>x</sub> ハードマスクを用いた高アスペクト比ダイヤモンドエッチングプロセス」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 3月16日, 2017年.
- (11) 福島慎市, 清水彰人, 毎田修, 伊藤利道 : 「CVD ダイヤモンド検出器の keV 電子に対する検出特性における信号電流増幅現象」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 3月16日, 2017年.
- (12) 児玉大志, 毎田修, 伊藤利道 : 「ホウ素添加ホモエピタキシャル成長ダイヤモンド薄膜の過渡光容量法を用いた結晶欠陥評価」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 3月16日, 2017年.
- (13) 丸岡憲史, 内藤大樹, 毎田修, 伊藤利道 : 「単結晶ダイヤモンド基板のレーザー切断面における電気伝導性及び CL スペクトルの表面処理依存性」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟コンベンションセンター, 9月15日, 2016年.
- (14) 清水彰人, 毎田修, 伊藤利道 : 「微細構造を有する CVD ダイヤモンド検出器の keV 電子の検出特性」, 第 63 回応用物理学春季学術講演会, 東京工業大学, 3月21日, 2016年.
- (15) 田淵智大, 毎田修, 伊藤利道 : 「分散化した高濃度ホウ素ドーブ縮退 CVD ダイヤモンド多層構造のマクロスコピックな半導体特性」, 第 63 回応用物理学春季学術講演会, 東京工業大学, 3月21日, 2016年.
- (16) 清水彰人, 毎田修, 伊藤利道 : 「単結晶 CVD ダイヤモンド薄膜における周期的微細柱状構造の作製とその粒子線検出器への応用」, 第 56 回真空に関する連合講演会, つくば国際会議場, 12月1日, 2015年.
- (17) 田淵智大, 毎田修, 伊藤利道 : 「高濃度ホウ素ドーブダイヤモンド薄膜を用いた積層構造の作製とその積層構造の分散・埋め込みに関する研究」, 第 56 回真空に関する連合講演会, つくば国際会議場, 12月1日, 2015年.

〔その他〕

ホームページ等

<http://daiyan.eei.eng.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 利道 (ITO, Toshimichi)  
大阪大学 大学院工学研究科 教授  
研究者番号 : 00183004

### (2) 研究分担者

毎田 修 (MAIDA, Osamu)  
大阪大学 大学院工学研究科 助教  
研究者番号 : 40346177