

平成 30 年 9 月 15 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04681

研究課題名(和文) 角度分解光電子分光法によるダイヤモンド表面の終端構造と電子帯構造の解明

研究課題名(英文) Study of terminal structure and electronic band structure of diamond surface by angle-resolved photoelectron spectroscopy

研究代表者

野平 博司 (Nohira, Hiroshi)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：30241110

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドデバイス製作に不可欠なエッチングプロセス(ダイヤモンド表面損傷軽減が期待できるsoft-ICPエッチング法)による表面への影響、および高濃度にドーピングされたホウ素やリンによる表面近傍の価電子帯の変化を光電子分光装置(Axis NovaあるいはESCA-300)、一部試料においては検出深さの大きな硬X線光電子分光法(高輝度放射光施設SPring-8、BL47XU)を用いて調べた。その結果、soft-ICPエッチング法は試料表面の化学結合状態を変化させないことが分かった。また、実験結果は、高濃度ドーピングにより、ダイヤモンド表面近傍のバンドが曲がることを示唆していた。

研究成果の概要(英文)：Effects on the surface by etching process essential for diamond device fabrication (soft-ICP (ICP: Inductively Coupled Plasma) etching method which can be expected to reduce damage on the surface of diamond) and the change of valence band near the surface by boron and phosphorus doped at high concentration were investigated using a photoelectron spectrometer (Axis Nova or ESCA - 300), and in some samples, using hard X - ray photoelectron spectroscopy (high intensity synchrotron radiation facility SPring - 8, BL47 XU). As a result, it was found that the soft-ICP etching method does not change the chemical bond state of the sample surface. The experimental results also suggested that the band near the diamond surface would bend due to high concentration doping.

研究分野：界面・表面物性

キーワード：ダイヤモンド 光電子分光法 C1s光電子スペクトル エッチングによる表面ダメージ

1. 研究開始当初の背景

インターネットの普及に伴うサーバー電力の増大など種々の理由により、省エネルギー技術が社会から強く望まれている。その省エネルギー技術の根幹を支えているものの一つであるパワーデバイスは、“グリーン/ライフ分野におけるイノベーション”のキーデバイスの一つである。また、電力の送配電、鉄道車両やハイブリッドカーの昇圧コンバーターやインバーターなどにも使われていることからわかるように、今後さらに市場規模が拡大することが予想されるパワーデバイスは、その高効率化が緊急かつ強く望まれている。マイクロデバイスおよびパワーデバイス用の基板材料としてシリコンよりも遥かに優れた物性定数[1-3]を持つダイヤモンドを用いたデバイスの実用化とその高性能化が期待されている。近年、水素終端したダイヤモンド半導体がもつ負性親和力を利用した真空パワースイッチの開発も報告された[4]。また、昨年n型MOSFETの動作が世界で初めて報告された[5]。しかし、今後のダイヤモンドデバイスの実用化を実現させるためには、多くの解決すべき課題がある。

2. 研究の目的

ダイヤモンドデバイスの実用化に向けて、不純物のドーピングによる表面近傍の電子状態の変化、およびデバイス作製に不可欠なエッチングがダイヤモンド表面の化学結合状態に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

IIb導電性ダイヤモンド(001)上にp型として機能するボロンドープダイヤモンド層(p型ダイヤモンド層、ボロン濃度 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$)をMicrowave Plasma Chemical Vapor Deposition (MPCVD)法(マイクロ波は周波数2.45 GHz、出力1.2 kW)により2 μm 成長させた。MPCVDの原料ガスは CH_4 、 H_2 、 B_2H_6 である。成長後に、裏面・側面の汚れを除去するために熱混酸($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 3 : 1$)で洗浄した。次に、ダイヤモンド製のエッチングマスクで試料の半分を覆い、soft-ICPエッチング処理を行った。エッチングガスには O_2 と CF_4 を用いた。soft-IPCエッチングをした後、試料を熱混酸で洗浄した。さらに、同じ条件で成膜・エッチング処理・熱混酸洗浄したもう一つの試料に対し回復アニール処理をしたものを作製した。回復アニールの条件はAr雰囲気中で1250 $^\circ\text{C}$ 、30 min.である。この2つの試料を光電子分光装置(Axis Nova)を用いて角度分解X線光電子分光測定(AR-XPS)した。本実験では、光電子の脱出度(TOA)を、89 $^\circ$ 、80 $^\circ$ 、70 $^\circ$...20 $^\circ$ (10 $^\circ$ 間隔)とし、C1s光電子スペクトルを測定した。

不純物のドーピングによる表面近傍の電子状態の変化においては、ホウ素あるいは

ン(最大濃度 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$)ドーピングした試料を硬X線光電子分光法(高輝度放射光施設SPring-8、BL47XU、励起光のエネルギー7940eV)および光電子分光装置(ESCA-300)を用いて測定した。測定光電子は、内殻軌道(C1s)および価電子帯である。

4. 研究成果

Fig. 1にダイヤモンド半導体表面におけるsoft-ICPエッチング前後のC1s光電子スペクトル(TOA=89 $^\circ$ 、実効脱出深さ=2.6 nm)を示す。ダイヤモンドであることを示す sp^3 成分の他に、低エネルギー側に sp^2 、高エネルギー側にC=O成分がみられるが、図から明らかのように、soft-ICPエッチング処理の有無による光電子スペクトルの違いは見られない。

Fig. 2にダイヤモンド半導体をsoft-ICPエッチングした場合のAR-XPSの結果を示す。TOAが浅くなるほどC=Oや sp^2 のピーク強度が増加していることから、C=O、 sp^2 がエッチング後表面に分布していることがわかる。

Fig. 3にsoft-ICP後にアニール処理した

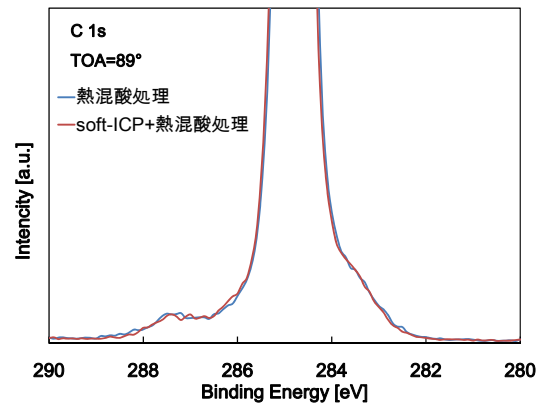


Fig. 1 C 1s spectra measured for samples with and without soft-ICP etching.

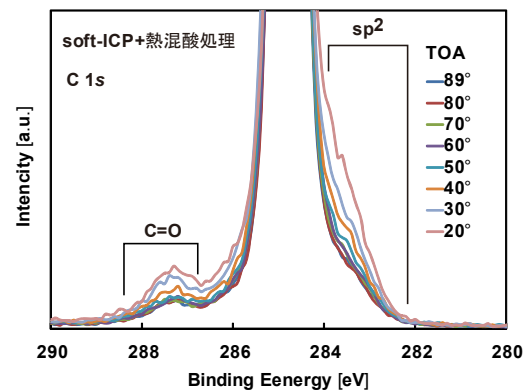


Fig. 2 C 1s spectra measured for samples with soft-ICP etching.

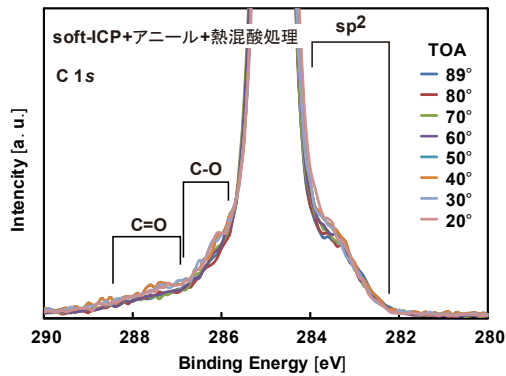


Fig. 3 C 1s spectra measured for samples with annealing after soft-ICP etching.

ダイヤモンド半導体表面における AR-XPS の結果を示す。Fig. 2 と比べて、酸化物、 sp^2 の光電子の脱出角度依存性は見られなかった。この結果から、酸化物と sp^2 は表面から検出深さ以上 (数 nm) 深さまではほぼ一様に分布していることがわかる。

Fig. 4 に soft-ICP した試料のアニール前後のスペクトルのうち、表面の信号が強調される TOA=20° とバルクの信号が強くなる TOA=89° での測定結果をまとめた。C 1s 光電子の実効脱出深さは、上の TOA=20° の場合約 1.5 nm、下の TOA=89° の場合約 2.6 nm である。試料表面ではアニール後に sp^2 成分が減少しているのに対し、バルク側では sp^2 成分が増加している。このことより、今回のアニール条件下では、試料表面の不完全な結晶構造が、バルク側へと拡散したと考えられる。

また、ドーピング濃度を変化させた場合 C1s スペクトルは、ホウ素濃度を高くしていくとピークの幅が広がった。さらに、ホウ素

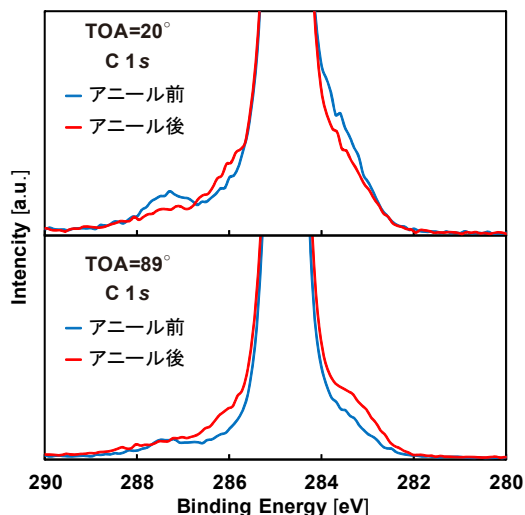


Fig. 4 Comparing C 1s spectra of surface and bulk with and without annealing.

濃度が 10^{21} [1/cm³] においては、硬 X 線光電子分光では、2つのピーク (高結合エネルギー側の方がピーク幅が広い) が観測された。軟 X 線光電子分光測定においては、明瞭に 2つにわかれて観測されず、かつ高結合エネルギー側のピーク強度が大きかったことから、高結合エネルギー側のピーク幅の大きい成分が表面近傍からの信号と考えられる。これらのことは、ダイヤモンド表面近傍 (軟 X 線光電子分光法の検出深さ程度) のバンドが曲がっていることを示唆している。一方、リンを高濃度にドーピングした試料においては、硬 X 線の検出深さ程度までバンドが曲がっていることを示唆する結果であった。加えてホウ素濃度が高くなると価電子帯の立ち上がりのエネルギーが下がった。これはホウ素 (B) のドーピングによりダイヤモンドが p 型になることと対応している。さらにホウ素濃度が 10^{18} [1/cm³] 以上では価電子帯の立ち上がりのエネルギーはほとんど変化しなかった。これは縮退が起きていることを示唆している。

以上をまとめると (1) soft-ICP エッチング法は試料表面の化学結合状態を変化させないこと、(2) アニール処理をすると、ダイヤモンドの最表面では酸素や不完全な結晶構造 (sp^2) が減少する一方で、バルク領域では増加する傾向がみられた。このことから、アニール処理は酸素や不完全な結晶構造を内側に拡散させる効果があること、(3) 不純物濃度によって、フェルミレベルが変化することが観測された。また、フェルミレベルの変化により、内殻準位 C 1s の結合エネルギーが変化することも確認できた。

参考文献

- [1] 荒井和雄、吉田貞史 共編、SiC 素子の基礎と応用、オーム社、p.14、2003.
- [2] S. Yamanaka *et al.*, Diamond and Relat. Materials **9**, 3-6, p.956, 2000.
- [3] H. Umezawa *et al.*, Diamond and Relat. Materials **18**, 9, p.1196, 2009.
- [4] D. Takeuchi *et al.*, Phys. Status Solidi A **201**, 10, p.1961, 2013.
- [5] T. Matsumoto *et al.*, Scientific Reports **6**, 31585, 2016.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Hitoshi Arai, Ryoma Toyoda, Ai Ishohashi, Yasuhisa Sano, Hiroshi Nohira, “Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy Studies of Initial Stage of Thermal Oxidation on 4H-SiC (0001) on-Axis and 4° Off-Axis Substrates”, ECS Transactions, **77** (6) 51-57 (2017) (10.1149/07706.0051ecst).

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 滝沢 耕平、加藤 有香子、牧野 俊晴、山崎 聡、野平 博司、角度分解 X 線光電子分光法による soft-ICP エッチングプロセスがダイヤモンド半導体表面に与える影響の評価、電子デバイス界面テクノロジー研究会—材料・プロセス・デバイス特性の物理—(第 23 回)(東レ研修センター(静岡県三島市))、2018 年
2. 滝沢 耕平、加藤 有香子、牧野 俊晴、山崎 聡、野平 博司、“ARXPS による soft-ICP エッチングプロセスがダイヤモンド半導体表面に与える影響”、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年
3. 佐野 良介、此島 志織、滝沢 耕平、澤野 憲太郎、野平 博司、高空間分解能 HXPES による Ge 2p 内殻準位の結合エネルギーに歪みが与える影響の検出、年第 64 回応用物理学会春季学術講演会(パシフィコ横浜)、2017 年
4. 池上 和彦、佐藤 慶次郎、澤田 浩介、Maksym Myronov、野平 博司、澤野 憲太郎、エピタキシャル Ge 上直接 ALD による Al2O3/Ge 界面特性向上、電子デバイス界面テクノロジー研究会—材料・プロセス・デバイス特性の物理—(第 22 回)(東レ研修センター(静岡県三島市))、2017 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野平 博司 (Nohira, Hiroshi)
東京都市大学・工学部・教授
研究者番号：30241110

(3) 連携研究者

山崎 聡 (Yamazaki, Satoshi)
独立行政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ダイ
ヤモンドデバイスチーム・招聘研究員
研究者番号：80358241

竹内 大輔 (Takeuchi, Daisuke)
独立行政法人産業技術総合研究所・先進パ