

平成30年5月15日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18043

研究課題名(和文) 超低損失パワーデバイス用途ダイヤモンド低抵抗ウェハの合成

研究課題名(英文) Growth of low-resistivity diamond wafers for ultra low-loss power electronics

研究代表者

大曲 新矢 (OHMAGARI, Shinya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：40712211

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、GaNを凌駕する半導体物性値を複数有することから、次々世代の超低損失パワー半導体材料として期待されている。実用縦型デバイス構造では低抵抗ウェハが必要であるが、従来のCVD法では煤の発生、ドーピング効率の低下など結晶成長の不安定化が問題となっていた。本研究では、大面積合成に優位性のある熱フィラメントCVD法に着目し、高濃度ホウ素ドーピングによる低抵抗ウェハの作製に取り組んだ。その結果、 $1E21\text{ cm}^{-3}$ を超える超高濃度ドーピングに成功し、ミリメートル級の低抵抗ウェハを実現した。結晶品質は市販絶縁ウェハと同等であり、縦型ショットキー構造で高い整流動作を確認した。

研究成果の概要(英文)：Since diamond has superior physical properties than SiC and GaN, it is expected as material for ultra low-loss power electronics. The excellent switching capabilities has been demonstrated for both unipolar and bipolar devices. For practical vertical device structure, low-resistivity wafers are required. However, as for the conventional CVD, the instability of crystal growth such as soot formation, low doping efficiency has been a problem. In this research, heavily boron-doped diamond wafers were fabricated by hot filament CVD method which has advantageous in large area growth. We realized high doping concentration exceeding $1E21\text{ cm}^{-3}$, and low-resistivity wafer of the few millimeter. The crystal quality was equivalent to that of commercially available insulating wafers. The high rectifying operation of vertical Schottky barrier diodes was also demonstrated.

研究分野：電気電子材料(半導体)

キーワード：ダイヤモンド ホウ素ドーピング 低抵抗 ウェハ 化学気相成長法 欠陥

1. 研究開始当初の背景

5.5 eV のワイドギャップ半導体であるダイヤモンドは、高絶縁破壊電界 (>10 MV/cm)、高移動度 (電子 4500 cm²/Vs, 正孔 3800 cm²/Vs)、物質中最高の熱伝導率 (22 W/cmK) を有しており、高温・極限環境下でも安定動作する究極のパワーデバイス材料として期待されている。これまでに擬似縦型や横型素子によるデバイス試作が行われてきたが、電流損失が大きく非実用的であった。今後、アンペア級駆動の実用素子を実現するためには「低抵抗ウェハ」上での縦型デバイス作製が必須となるが、ウェハ作製技術が極めて未熟であり、高品質化の目処がたっていない。ダイヤモンド結晶合成には、(a) 高压高温 (HPHT) 法、(b) マイクロ波プラズマ化学気相成長 (MPCVD) 法が用いられるが、前者 HPHT 法で作製した低抵抗結晶中には特異な欠陥 (転位、歪み、不純物偏析) を含有し、それらがキラ欠陥として動作すること [Ohmagari et al., JAP 110 (2011) 056105.]、後者 MPCVD 法では高濃度ドーピング環境下で多量の煤がチャンバー内に生成し、長時間合成を阻害すること [Issaoui et al., APL 100 (2012) 122109.] が報告されている。我々は、大面積成長に優位性のある熱フィラメント CVD 法による単結晶ダイヤモンドの厚膜合成に世界で初めて取り組み、下地基板同等の高品質性を維持した成長が可能であることを明らかとてきた [Ohmagari et al., Diamond Relat. Mater. 48 (2014) 19.]。本研究は同手法を基調とした高濃度ドーピングにチャレンジする。

2. 研究の目的

2.1. 高濃度ホウ素ドーピングによる低抵抗化と結晶高品質化

ダイヤモンドの典型的なドーパントとしてはリン (n 型: 0.57 eV)、ホウ素 (p 型: 0.37 eV) が知られているが、n 型は活性化エネルギーが深いため低抵抗化には課題がある。本研究ではホウ素ドーピングに着目し、高濃度添加によりアンペア級デバイス作製が可能な $m\Omega\text{cm}$ 級の低抵抗化をターゲットとする。具体的には絶縁基板上への薄膜合成し、電気伝導機構を調べるとともに、結晶品質との相関を各種分光学的 (XRD, ラマン分光, カソードルミネッセンス) に評価する。また厚膜合成時には、異常成長核を抑制した成長環境が必要となる。成長温度、雰囲気ガス圧、基板のオフ角制御による結晶成長機構を考察し、高品質化条件を精査する。

2.2. 低抵抗ウェハの合成とショットキーデバイス試作

結晶高品質化の条件を適用し長時間成長による厚膜化し、自立ウェハ合成に取り組む。成長方向の不純物分布、面内均一性、欠陥微細構造等ウェハとしての基礎特性を、CL マッピングおよび放射光 X 線トポグラフィ

法により評価する。究極は作製ウェハを用いたショットキーデバイスの試作であり、アンペア級動作の実証である。

3. 研究の方法

平成 27 年度: 「高濃度ホウ素ドーピングによる低抵抗化と結晶構造解析」

熱フィラメント CVD 法による高濃度ホウ素ドーピング研究に着手し、薄膜の基礎物性解析を行う。ホール効果による抵抗率測定と 2 次イオン質量分析 (SIMS) を並行させ、ドーパントの活性化率および不純物の取り込み効率を評価する。これらをパラメータとして結晶構造に与える影響を系統的に評価し、低抵抗高品質結晶の設計指針を構築する。

平成 28 年度: 「低抵抗ダイヤモンド薄膜の高品質化と厚膜結晶成長」

前年度の知見を生かし、薄膜の高品質化とその条件を適用した厚膜結晶成長にチャレンジする。結晶面方位依存性、基板オフ角依存性から原子の取り込み機構を解析し、薄膜成長様式を明らかとするとともに、厚膜化に最適なエピタキシャル成長条件の探索をおこなう。成長温度、ガス圧、下地基板の影響を調査する。厚膜成長時には、格子歪みと基板反りが顕著になると予測される。その場合は傾斜ドーピングもしくは超高濃度歪み緩和層導入による欠陥低減の効果を検証する。最終的にハンドリングが可能な $100\ \mu\text{m}$ 厚結晶合成を目標とする。

平成 29 年度: 「低抵抗ウェハ上での縦型ショットキーデバイス試作と評価」

最終年度はテスト素子として縦型ショットキーデバイスを試作し、ウェハのポテンシャル評価を実施する。整流特性および耐圧特性を既存デバイスと比較し、アンペア級駆動を目指す。またドリフト層中への転位欠陥の引き継ぎ挙動を CL X 線トポグラフィ法、TEM 等により評価する。

4. 研究成果

4.1. 低抵抗ダイヤモンドの基礎物性評価

図 1 に膜中ホウ素濃度と抵抗率の関係図を示す。これまでに報告されている多結晶、単結晶ダイヤモンドでの物性値を、印で示した。同一ドーピング量で比較すると、3-4 桁の抵抗率の差がみられる。これはダイヤモンド置換原子位置以外の不活性なサイトに不純物が取り込まれていることを示唆している。HFCVD 法で合成した薄膜は、 10^{21} cm⁻³ ドーピングで $1\ \text{m}\Omega\text{cm}$ と低抵抗化した。この起源を明らかとするため、シンクロトロン光を用いた結晶評価 (X 線吸収端近傍微細構造解析: NEXAFS) を実施した。図 2 に NEXAFS C-K 端スペクトルを示す。急峻なダイヤモンド Core-exciton ピークが $289\ \text{eV}$ 付近に見られており、パーセントオーダーの高濃度ドーピングに関わらず、良好な結晶性が維持されてい

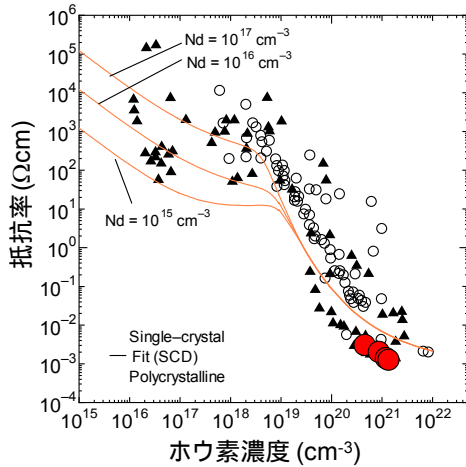


図 1. 膜中ホウ素濃度と抵抗率の関係図．
は今回作製した HFCVD 膜の結果．▲は
単結晶，○は多結晶ダイヤモンドでの報告
値 [M. Werner et al., Diam. Relat. Mater. 6,
308 (1997).]

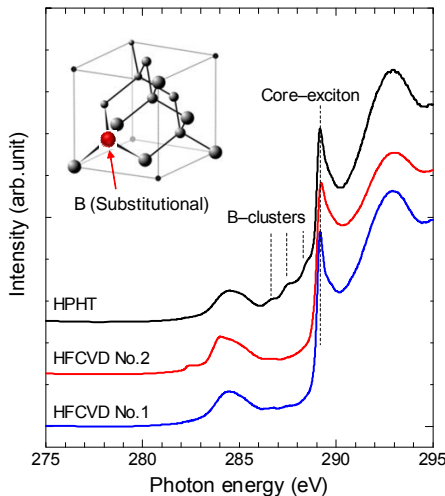


図 2. 高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドの
NEXAFS C-K 端スペクトル．HFCVD 合成
の二試料および HPHT 製の比較試料を評
価した．ドーピング濃度は 9×10^{19} (HPHT),
 5×10^{19} (HFCVD No.1), 1×10^{21} cm^{-3} (HFCVD
No. 2)であった．

ることを確認した．比較試料として測定した
HPHT 製高濃度ホウ素ドーパ基板 ($[B] =$
 $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) では，B 準位 (284.5 eV) と
Core-exciton ピーク間に複数の中間準位が観
測された．またこれらのピークは，MWCVD
法で合成した試料でも観測されている．
Muramatsu らの理論計算によると，格子欠陥
位置に混入した B クラスターに起因すると考
察されている [Y. Muramatsu and Y. Yamamoto,
Diam. Relat. Mater. 39, 53 (2013).]．一方で，
HFCVD 合成試料では，1 桁以上高い B ドー
プに関わらずクラスターに起因するピーク
は観測されなかった．高濃度かつ高効率に置
換原子サイトにドーピングされていることを
確認した．

4.2. 高速厚膜成長と自立ウェハ化

低抵抗ウェハは数百マイクロン程度の膜
厚を要するため，高速成長が必要である．し
かし HFCVD 法での一般的な合成速度は 0.5
 $\mu\text{m/h}$ と遅く，厚膜成長に適していない．長時
間に亘っての連続成長は，基板ホルダー上の
多結晶成長，異常成長核形成が生じ，結晶品
質を低下させる．そこで我々は，成長パラメ
ータ (ガス圧，フィラメント温度，基板温度)
の最適化による成長速度の向上を試みた．そ
の結果，成長速度は $4.2 \mu\text{m/h}$ まで高速化した．
成長表面はマクロステップバンチングして
おり，異常成長核は抑制されていた．厚膜成
長後，レーザカットとスカイフ盤による表面
研磨により，下地種結晶を取り除き，自立ウ
ェハを作製した．自立結晶の X 線ロックン
グカーブ測定結果を図 3 に示す．自立ウェハ化
後は目視による反りは確認されず，XRD の測
定でも対称性に優れたシングルピークを観
測した．ロックングカーブ半値幅は 25 秒で
あり，低抵抗膜成長前に確認した下地の種結
晶の値と同一であった．さらにデバイス用ウ
ェハとして有用性を確かめるために，縦型シ
ョットキーバリアダイオード (SBD) を試
作・評価した．自立低抵抗基板上にホウ素濃
度約 10^{16} cm^{-3} のドリフト層を成長した．熱混

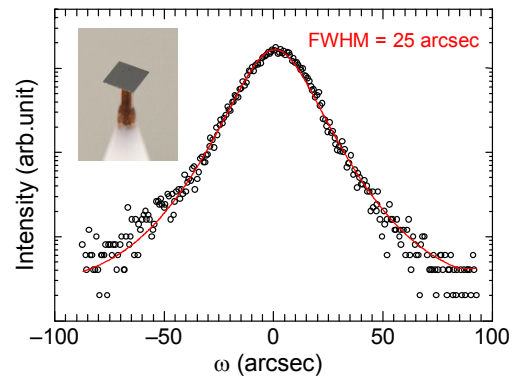


図 3. 低抵抗自立結晶の X 線ロックン
グカーブ (004) スペクトル．種基板のロッ
クングカーブ半値全幅 (FWHM) は 25 秒であ
った．

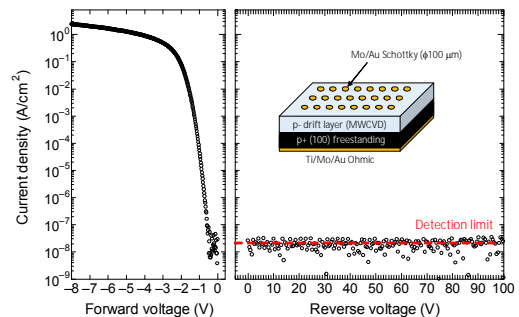


図 4. 低抵抗ウェハ上に作製した縦型シ
ョットキーバリアダイオードの電流電圧特
性．

酸洗浄による表面酸素終端化後に Mo/Au ショットキー電極を形成し、素子特性を評価した。結果を図4に示す。高いスイッチング特性(整流比 10^8)、100Vまで装置検出限界以下の低い漏れ電流を観測した。このことから、今回作製した低抵抗ウェハが半導体デバイス用途として高いポテンシャルを有していることを確認した。今後低抵抗基板上のドリフト層成長条件の最適化により、更なる改善が期待できる。

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 6 件)

"Growth and characterization of freestanding p+ diamond (100) substrates prepared by hot-filament chemical vapor deposition"

S. Ohmagari, H. Yamada, H. Umezawa, N. Tsubouchi, A. Chayahara, and Y. Mokuno
Diamond and Related Materials 81 (2018) 33.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.11.003>

"Lifetime and migration length of B-related adatoms on diamond {100}-surface: Comparative study of hot-filament and microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition"

S. Ohmagari, M. Ogura, H. Umezawa, and Y. Mokuno
Journal of Crystal Growth 479 (2017) 52.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.09.022>

"Submicron-scale diamond selective-area growth by hot-filament chemical vapor deposition"

S. Ohmagari, T. Matsumoto, H. Umezawa, and Y. Mokuno
Thin Solid Films 615 (2016) 239.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.017>

"Ohmic contact formation to heavily boron-doped p+ diamond prepared by hot-filament chemical vapor deposition"

S. Ohmagari, T. Matsumoto, H. Umezawa, and Y. Mokuno
MRS Advances 1 (2016) 3489.
<https://doi.org/10.1557/adv.2016.471>

"Boron inhomogeneity of HPHT-grown single-crystal diamond substrates: confocal micro-Raman mapping investigations"

K. Srimongkon, S. Ohmagari (C.A.), Y. Kato, V. Amornkitbamrung, and S. Shikata
Diamond Relat. Mater. 63 (2016) 21. doi: 10.1016/j.diamond.2015.09.014

"Low resistivity p+ diamond (100) films fabricated by hot-filament chemical vapor deposition"

S. Ohmagari, K. Srimongkon, H. Yamada, H. Umezawa, N. Tsubouchi, A. Chayahara, S. Shikata, and Y. Mokuno
Diamond Relat. Mater. 58 (2015) 110.

〔招待講演〕(計 5 件)

大曲新矢, "高出力縦型パワーデバイス用ダイヤモンド低抵抗ウェハ開発", 第66回CVD研究会, 2017/12/11, 愛知工業大学本山キャンパス

大曲新矢, "熱フィラメントCVD法によるパワーデバイス用ダイヤモンド結晶成長", Cat-CVD研究会, 2017/7/14, リーガゼストホテル高松

S. Ohmagari, "Structural and Chemical Bonding Analysis of Diamond Semiconductors using Synchrotron Radiation", ASEAN Workshop on Photoemission Electron Spectroscopy and Microscopy (AWPESM2017), 2017/5/29-31, Synchrotron Light Research Institute, Nakhon Ratchasima, Thailand

S. Ohmagari, "Hot-filament CVD growth of low-resistivity diamond for power device applications", 化学工学会 第82年会, 6-8 March 2017, 芝浦工業大学豊洲キャンパス

S. Ohmagari, H. Yamada, H. Umezawa, N. Tsubouchi, A. Chayahara, and Y. Mokuno, "Strategy to grow high-quality p+ diamond substrates: doping efficiency, lattice mismatch, and resistivity controls", European Materials Research Society (E-MRS), 19-22 September 2016 Warsaw Univ., Rzeczpospolita Polska

他, 国際会議 5 件, 国内学会 10 件発表済

〔受賞〕(計 1 件)

第65回応用物理学会春季学術講演会 PosterAward (2018)

〔産業財産権〕

出願状況(計 5 件)

名称: 単結晶ダイヤモンドおよびそれを用いた半導体素子

発明者: 大曲新矢, 山田英明, 茶谷原昭義, 空野由明

権利者: 国立研究開発法人
産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2017-243965

出願年月日: 2017年12月20日

名称: 不純物ドーパダイヤモンド

発明者: 大曲新矢, 山田英明, 梅沢仁, 茶谷原昭義, 空野由明

権利者: 国立研究開発法人
産業技術総合研究所

種類：特許
番号：特願 2016-141305
出願年月日：2016 年 7 月 19 日
国内外の別：国内

名称：不純物ドーパダイヤモンド
発明者：大曲新矢，山田英明，梅沢仁，
茶谷原昭義，空野由明
権利者：国立研究開発法人
産業技術総合研究所

種類：特許
番号：特願 2016-141305
出願年月日：2016 年 7 月 19 日
国内外の別：国内

名称：ホウ素ドーパダイヤモンド
発明者：大曲新矢，梅沢仁，山田英明，
茶谷原昭義，空野由明
権利者：国立研究開発法人
産業技術総合研究所

種類：特許
番号：特願 2016-141306
出願年月日：2016 年 7 月 19 日
国内外の別：国内

名称：不純物ドーパダイヤモンド及びその
製造方法
発明者：大曲新矢，山田英明，茶谷原昭義，
鹿田真一，空野由明
権利者：国立研究開発法人
産業技術総合研究所

種類：特許
番号：特願 2015-098261
出願年月日：2016 年 5 月 13 日
国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ等
<https://staff.aist.go.jp/shinya.ohmagari/>

6．研究組織

(1) 研究代表者

大曲 新矢 (OHMAGARI, Shinya)
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
ダイヤモンド材料チーム 研究員
研究者番号：40712211