

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06262

研究課題名（和文）ダイヤモンド半導体結晶の非輻射型欠陥の生成機構の解明とその制御

研究課題名（英文）Elucidation and control of generation mechanism of non-radiative defects in diamond crystal

研究代表者

毎田 修（Maida, Osamu）

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：40346177

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：ダイヤモンド半導体結晶はその数々の優れた物性から、次世代の高機能半導体デバイス用材料として期待されている。しかし、ダイヤモンド半導体デバイス実現のためにはダイヤモンド結晶に含まれる深い結晶欠陥の起源を解明しなければならない。そこで本研究ではダイヤモンド半導体結晶の非輻射欠陥評価のための高感度過渡光容量評価システムを開発し、ホウ素ドーパダイヤモンド結晶評価を行い、その非輻射欠陥の生成メカニズムを解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代の半導体材料として期待されるダイヤモンドを用いたデバイスの実現を妨げる最も大きな障害は、結晶の不完全性にある。本研究はこのようなダイヤモンド半導体結晶のこれまで評価されることのなかった深い非輻射欠陥の評価系を開発し、欠陥生成メカニズムを解明し、その生成制御を図ることで半導体デバイスグレードの高品質ダイヤモンド半導体結晶の合成を達成ことを目的として遂行した。本研究で得られた研究成果は今後の環境重視時代における低炭素、省エネルギー社会の実現に大きく寄与するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Diamond is expected as a potential material for high-performance devices in the next generation, because of its various interesting physical properties. For the realization of diamond semiconductor devices, it is essential to identify the origin of the deep defects in diamond crystal. In this study, we have developed a high-sensitive transient photocapacitance evaluation system for non-radiative defects of diamond crystal, characterized the boron-doped diamond films, and elucidated the generation mechanism of the non-radiative defects

研究分野：半導体物性

キーワード：ダイヤモンド ワイドギャップ半導体 欠陥評価

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

昨今の電気エネルギー需要の高まり、携帯情報機器の普及に伴い、半導体パワー・高周波デバイスの果たす役割はその重要度を増してきている。現在これらのデバイスは Si を用いて作製されているが、Si の材料物性で決まる理論的性能限界により、飛躍的な性能向上を期待することは困難である。そこで Si デバイスの性能限界を大幅に突破するポテンシャルを有するワイドギャップ半導体として、バンドギャップ 3 eV 程度の SiC、GaN を用いたデバイスが実用段階に入り、また、さらなる性能向上を目指してバンドギャップ約 5.5 eV のダイヤモンド半導体が期待されている。しかし、現実には実用的なダイヤモンド半導体デバイスは実現しておらず、その主たる原因は結晶の不完全性にあり、そのポテンシャルを十分に発揮できないためである。

一般に間接遷移型半導体では、キャリアのバンド間再結合速度は小さいため、バンドギャップ中の欠陥準位を介した再結合がキャリアのライフタイムを決定するが、ダイヤモンド半導体結晶では高品質化したホモエピタキシャル成長 CVD ダイヤモンド結晶でさえ、Si に比べ非常に短いライフタイムしか得られておらず、ダイヤモンド半導体デバイスの実現にはライフタイムキラーとなるバンドギャップ中心付近の結晶欠陥の低減が必要不可欠である。しかし、そのダイヤモンド結晶欠陥評価においてはバンドギャップ間の広範なエネルギー領域における有効な評価法が存在しない。Si 等のナローギャップ半導体に対しては DLTS 法等を用いることでバンドギャップの広範なエネルギー領域における欠陥準位測定が可能である。しかし、ダイヤモンド半導体に対しては欠陥準位からのキャリアの熱励起を観測する上記方法では非現実的な測定時間を必要とする。そこで、これまでダイヤモンド半導体の結晶欠陥評価にはカソードルミネッセンス法等が積極的に用いられてきた。カソードルミネッセンス法はバンドギャップ全域にわたる輻射型欠陥の評価が可能であることからワイドギャップ半導体の欠陥準位評価法として有効ではあるものの、非輻射型欠陥を評価することができない。つまりこれまでは結晶欠陥の一部である輻射型欠陥とバンド端近傍の浅い非輻射型欠陥のみを評価することで、ダイヤモンド結晶の高品質化が検討されてきた。

### 2. 研究の目的

次世代パワーデバイス、高周波デバイス用半導体材料として期待されるダイヤモンド半導体結晶の高品質化はこれまで輻射型欠陥と浅い非輻射型欠陥の評価のみを用いて検討されてきた。しかし、更なる高品質化のためにはライフタイムキラーとなる深い非輻射型欠陥の評価が必要不可欠であることから、本研究では非輻射型欠陥評価系の高感度化を行い、その結晶欠陥の生成機構を解明することでダイヤモンド半導体結晶の高品質化を図るとともにダイヤモンドデバイスの特性改善を試みた。

### 3. 研究の方法

- (1)  $3.0 \times 3.0 \times 0.5 \text{ mm}^3$  の高温高圧合成 Ib 型ダイヤモンド基板を化学洗浄後、水素雰囲気下、1000 の熱処理を施すことで基板表面の不純物除去を行った。その後、マイクロ波プラズマ励起化学的気相成長装置を用いて上記高温高圧合成 Ib 基板上にアンドープバッファ膜およびホウ素ドーパダイヤモンド膜のホモエピタキシャル成長を行った。ここで原料ガスとしては純度 99.9999% のメタンガスおよび水素希釈 (100 ppm) トリメチルボロンガスを用い、ホウ素ドーパダイヤモンド膜形成時のトリメチルボロン/メタン比は 5 ppm とした。また、カソードルミネッセンス測定により成長した各ダイヤモンド膜の特性評価を行った。
- (2) 上記ホウ素ドーパダイヤモンド膜上にショットキー電極として膜厚 15 nm、直径 500  $\mu\text{m}$  の半透膜金電極を電子ビーム蒸着法により形成した。また、Ti (30 nm)/ Pt (20 nm)/ Au (50 nm) 膜を形成した後に 460 °C、1 時間の真空熱処理を施すことでオーミック電極を形成した。作製したホウ素ドーパダイヤモンドショットキーデバイスの電気的特性評価として電流-電圧特性及び容量-電圧特性評価を行った。
- (3) 励起光照射光学系、試料温度制御系および信号検出系からなる非輻射欠陥評価系を構築した。評価エネルギー範囲の広帯域化、エネルギー分解能の向上を目指し、励起光照射光学系の改良を行うとともに、測定感度の改善のためのインピーダンス補償回路の導入を行い、評価系の高度化を図った。
- (4) 測定温度 240 K、測定周波数 1 kHz でショットキーダイオードデバイスに順方向パルスバイアスを印可したのち、単色化した励起光照射を行い、その微小容量変化を観測することでホウ素ドーパダイヤモンド結晶中非輻射欠陥のバンドギャップ内エネルギー位置および欠陥密度評価等を行った。
- (5) ダイヤモンド結晶の非輻射欠陥評価により得られた知見をもとに、ホウ素ドーパダイヤモンド膜のホモエピタキシャル成長条件の適正化を試みるとともにダイヤモンドデバイスの特性改善を図った。

### 4. 研究成果

本課題で取り組んだ 5 つの課題について以下に示す成果を得た。

- (1) レーザ変位計を用いて求めたアンドープバッファ膜およびホウ素ドーパダイヤモンド膜の膜厚は 20  $\mu\text{m}$  および 8  $\mu\text{m}$  であり、その結果、各ダイヤモンド膜の成長速度は 4.0  $\mu\text{m}/\text{h}$  および 3.5  $\mu\text{m}/\text{h}$  と求められた。得られたホウ素ドーパダイヤモンド膜のカソードルミネッセンス

評価を行った結果、波長 450 nm 付近に Band-A 発光と呼ばれるブロードなピークが見られ、これはダイヤモンド結晶中の転位に起因すると考えられた。また、波長 600 nm 付近に高温高压合成基板結晶中の窒素-空格子に関連する複合欠陥に起因するブロードなピークが観測された。一方、バンド端領域では波長 235 nm に T0 フォノン放出をともなう自由励起子の再結合に起因するシャープなピークおよび波長 238 nm に T0 フォノン放出をともなうホウ素原子に捕らえられた束縛励起子の再結合に起因するシャープなピークが観測された。このような強い励起子発光は形成したホウ素ドーパダイヤモンド結晶のアクセプタ濃度が後述のとおり  $4.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と比較的高いにもかかわらず、その結晶品質が高いことを示唆した。

(2) ホウ素ドーパダイヤモンドショットキーダイオードデバイスの容量-電圧特性評価(測定周波数 : 1 kHz, 測定温度 : 293 K)を行った結果、 $1/C^2$ -V プロットから得られたアクセプタ濃度および拡散電位は  $4.15 \pm 0.03 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2.30 \pm 0.03 \text{ V}$  と求められた。また、電流-電圧特性評価より求めたバイアス 2 V における整流比は  $10^6$  以上と見積もられ、良好なショットキー特性を示した。

(3) 励起光照射光学系は光源、分光器、ND フィルタ、シャープカットフィルタ、光学シャッターおよびフォトダイオードで構成することで評価試料に対しエネルギー範囲 0.8-2.4 eV において一定光量の励起光照射を可能とした。集光光学素子の f 値の適正化および非球面ミラーの導入を行うことで励起光子密度の向上 ( $1.6 \times 10^{14} \text{ mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) を達成した。

ダイヤモンド半導体結晶の過渡光容量分光評価では結晶欠陥にトラップされた電荷の熱放出を抑制するために評価温度を低温に保つ必要がある。そこで作製されたホウ素ドーパダイヤモンドショットキーデバイスは 10 ピン T0 ソケットにマウントされ、クライオスタットの温度制御ステージに保持するが、試料温度変化にともなう接合容量変化を避けるために流量制御された窒素ガスを液体窒素デュワー内に設置した熱交換コイルを通したのちにクライオスタットに導入し、更に温度コントローラによるヒーター制御により精密温度制御を行った。その結果、試料温度 240 K において試料温度ドリフト(12 時間)0.03 K 以下が達成された。

開発した評価系では結晶欠陥にトラップされた電荷の光励起放出による微小容量変化のみを測定する。そのため、評価デバイス自体のショットキー容量は容量測定においてオフセットすることで容量測定レンジを下げるのが望ましい。そこで可変キャパシタおよび可変抵抗を評価試料に対して並列に導入することでショットキー容量のオフセットを実現した。センタータクトランスによりカップリングされた交流および直流電圧は評価試料および可変キャパシタに印可されるが、それぞれの交流電流は位相が  $180^\circ$  異なるために電流ロックインアンプにおいてキャンセルされる。その結果、本研究で構築した信号検出系では容量変化の検出限界 0.5 fF 以下が得られた。

(4) ホウ素ドーパダイヤモンド結晶の非輻射欠陥評価を行った結果、光子エネルギー 1.2 eV 以上の領域において過渡光容量信号の顕著な増大が見られ、このことはホウ素ドーパダイヤモンド結晶の価電子帯上端から約 1.2 eV の位置にアクセプタ型欠陥が存在していることを強く示唆した。そこでの光子エネルギー 1.2 eV および 2.4 eV における過渡光容量応答を検討した結果、光容量変化量  $\Delta C$  の差は約 4.5 pF となり、よりアクセプタ型欠陥の結晶欠陥密度は  $2.78 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  と求められた。

(5) 励起光照射直後の光容量変化の傾きは結晶欠陥の光イオン化断面積と結晶欠陥密度の積に比例することから上記アクセプタ型欠陥の光イオン化断面積は  $3.10 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  と求められた。さらに第一原理計算による結晶欠陥モデルの検討等を行った結果、上記アクセプタ型欠陥が膜中ホウ素に起因する可能性が示されたため、ホウ素ドーパダイヤモンド膜のホモエピタキシャル成長条件の適正化を図った。得られたホウ素ドーパダイヤモンド結晶を用いたショットキーダイオードデバイスの作製を行い、その特性評価を行った結果、理想因子の改善が得られた。このことは上記アクセプタ型欠陥の低減にともない、ダイヤモンド結晶のライフタイムが向上、さらにリーク電流が減少した結果と考えられた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miyawaki Kenta, Yamashita Ryosuke, Kodama Taishi, Maida Osamu	4. 巻 -
2. 論文標題 Development of Highly-Sensitive Transient Photocapacitance Measurement System for Deep Defects in Boron-Doped Diamond (100) Films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Future of Electron Devices on IEEE Xplore Digital Library	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/IMFEDK.2018.8581973	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Maruoka Kenji, Naito Taiki, Maida Osamu, Ito Toshimichi	4. 巻 2
2. 論文標題 Behavior of nitrogen-related luminescence centers in laser-cut single-crystalline diamond under irradiation with keV electron beam	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 2355 ~ 2360
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1557/adv.2017.414	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Maida Osamu, Tabuchi Tomohiro, Ito Toshimichi	4. 巻 480
2. 論文標題 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	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 51 ~ 55
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2017.10.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 O. Maida, T. Hori, T. Kodama and T. Ito	4. 巻 70
2. 論文標題 Characterization of Deep Defects in Boron-Doped CVD Diamond Films Using Transient Photocapacitance Method	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Materials Science in Semiconductor Processing	6. 最初と最後の頁 203 ~ 206
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mssp.2016.12.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Osamu Maida and Ryosuke Yamashita
2. 発表標題 Transient photocapacitance measurement for characterization of deep defects in B-doped diamond films
3. 学会等名 21th International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 毎田修, 兼本大輔, 廣瀬哲也
2. 発表標題 (111)ダイヤモンド基板上ホモエピタキシャル成長におけるメタン濃度
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 毎田修, 兼本大輔, 廣瀬哲也
2. 発表標題 過渡光容量分光法を用いたポロンドープダイヤモンド薄膜の非輻射欠陥評価
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Miyawaki, R. Yamashita, T. Kodama, T. Hori and O. Maida
2. 発表標題 Development of highly-sensitive transient photocapacitance measurement system for deep defects in boron-doped diamond (100) films
3. 学会等名 The 2018 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 O. Maida, T. Hori and T. Kodama
2. 発表標題 Characterization of deep level defects in boron-doped (100) and (111) diamond films using transient photocapacitance method
3. 学会等名 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 O. Maida
2. 発表標題 Characterization of the high-quality CVD diamond films for quantum information device
3. 学会等名 Advanced Materials World Congress 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Maruoka, T. Naito, O. Maida and T. Ito
2. 発表標題 Behavior of nitrogen-related luminescence centers in laser-cut single-crystalline diamond under irradiation of keV electron beam
3. 学会等名 2017 MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 児玉 大志, 毎田 修, 伊藤 利道
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 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的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薄膜中の結晶欠陥の抑制
2. 発表標題 高温高压合成ダイヤモンド基板上的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薄膜中の結晶欠陥の抑制
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 O. Maida, T. Hori, T. Kodama and T. Ito
2. 発表標題 Characterization of Deep Defects in Boron-Doped CVD Diamond Films Using Transient Photocapacitance Method
3. 学会等名 7th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 O. Maida, T. Tabuchi and T. Ito
2. 発表標題 Improvement on p-type CVD diamond semiconducting properties by fabricating thin heavily-boron-doped multi-layer clusters isolated each other
3. 学会等名 20th International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 O. Maida, T. Hori, T. Kodama and T. Ito
2. 発表標題 Transient photocapacitance study of deep-level defects in boron-doped diamond films
3. 学会等名 International Conference on Diamond and Carbon Materials (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 丸岡 憲史, 内藤 大樹, 毎田 修, 伊藤 利道
2. 発表標題 単結晶ダイヤモンドのレーザー切断(001)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
3. 学会等名 第77回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 川端 直人, 毎田 修, 伊藤 利道
2. 発表標題 酸素終端CVDダイヤモンド(001)微斜面における超音波処理効果
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 児玉 大志, 毎田 修, 伊藤 利道
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 別府 晟多, 毎田 修, 伊藤 利道
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 丸岡 憲史, 毎田 修, 伊藤 利道
2. 発表標題 単結晶ダイヤモンドのレーザー切断(001)面におけるkeV電子線照射及び水素プラズマ照射効果
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考