

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05293

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生成メカニズム解明によるデバイス特性の改善

研究課題名（英文）Improvement of device characteristics by elucidation of non-radiative defect formation mechanism in diamond crystals

研究代表者

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

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：次世代半導体用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を達成することはダイヤモンドデバイスにとって技術的に重要な課題である。ダイヤモンド膜の結晶品質の向上のためにはいまだ明らかになっていない非輻射欠陥を解明することが必要不可欠であり、本研究では、過渡光容量法による非発光欠陥の評価システムを構築し、ボロンドープダイヤモンド膜の特性評価を行った。

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半導体結晶を含めたワイドバンドギャップ半導体材料の深い非輻射欠陥評価はこれまで積極的に行われておらず、その詳細はいまだ解明されていない。本研究は過渡光容量分光法を用いた非輻射欠陥評価系を構築し、ダイヤモンド半導体結晶の非輻射欠陥評価を行った。さらにその生成要因を解明し、結果を結晶合成にフィードバックすることで結晶品質の改善を図った。

研究成果の概要（英文）：The achievement of the growth of high-quality diamond films, which is expected as a potential material for next generation semiconductors, is of technological importance to diamond electronic devices. For the improvement of the crystal quality of diamond films, it is essential to investigate the nonradiative defects of the diamond films which have not been clarified in detail. In this study, we have fabricated an evaluation system for nonradiative defects by means of transient photocapacitance method, and characterized the boron-doped diamond films.

研究分野：半導体物性

キーワード：ダイヤモンド 結晶欠陥 ワイドギャップ

1. 研究開始当初の背景

(1) ダイヤモンド半導体結晶はバンドギャップ、熱伝導率、絶縁破壊電界強度等の材料特性において他の半導体材料と比較し、高い特性を有していることから次世代パワー・高周波デバイス用半導体材料として期待されており、その研究開発が国内外において積極的に行われている。しかし、パワーデバイス・高周波デバイス用半導体材料として卓越した物性を有しているにもかかわらず、そのデバイス化は未だ実現していない。その主たる原因はダイヤモンド半導体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。このようにダイヤモンドデバイスの実現のためにはダイヤモンド半導体結晶の結晶欠陥の低減および高品質化が必要不可欠である。

(2) シリコン等のナローギャップ半導体に対しては過渡容量分光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、過渡容量分光法はバンドギャップ内欠陥準位からの電荷の熱放出による接合容量変化の検出を行うため、約 5.5 eV というワイドバンドギャップを有するダイヤモンド半導体結晶に対しては非現実的な測定時間を必要とする。

(3) 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、非輻射欠陥を評価することができない。

(4) このような問題の解決法の一つとして単色光照射によるバンドギャップ内欠陥準位からの電荷の光励起放出にともなう接合容量変化を検出する過渡光容量分光法があるが、これまでダイヤモンド半導体結晶の結晶欠陥評価には積極的には用いられていない。

2. 研究の目的

(1) 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欠陥と浅い非輻射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欠陥の評価が必要不可欠であることから、本研究ではダイヤモンド結晶における結晶欠陥検出に最適化した高感度過渡光容量分光評価系の開発を目的とした。

(2) 開発した高感度過渡光容量分光評価系を用いてダイヤモンド半導体結晶の深い非輻射欠陥評価を行い、その生成要因を明らかにするとともに、その結果をダイヤモンドデバイス作製プロセスにフィードバックすることでデバイス特性の改善を試みた。

3. 研究の方法

(1) 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、励起光光源として 250 W Quartz Tungsten Halogen 光源を付加した。また、非球面 Au ミラーをもちいた照射光学系の設計および導入を行い、照射フォトン密度の向上を図った。

(2) 3.0×3.0×0.5 mm³ の高温高压合成 Ib 型ダイヤモンド基板を有機物、金属不純物、パーティクル除去を目的とした化学洗浄後、水素雰囲気下、1000 °C 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压合成基板にアンドープバッファ膜のホモエピタキシャル成長を行った。原料ガスとして純度 99.9999% のメタンガスおよび水素ガスを用い、投入マイクロ波パワー 3800 W、成長温度 1020 °C、メタン濃度 4 %、成長圧力 120 Torr を成長条件とした。さらにその後、水素希釈 (100 ppm) トリメチルボロンガスを不純物ソースとし、ホウ素ドープダイヤモンド膜のホモエピタキシャル成長を行った。ホウ素ドープ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、総ガス流量は 200 sccm とした。レーザー変位計を用いてダイヤモンド膜の膜厚評価を行い、また、カソードルミネッセンス測定により結晶品質評価を行った。

(3) ダイヤモンド膜上に Si をターゲットとした反応性 RF マグネトロンスパッタにより、原料ガス流量組成をパラメータとして SiO_x 膜を形成した。得られた SiO_x 膜の組成とダイヤモンド基板 (表面近傍) の応力との相関を SIMS 測定とラマン分光法により評価した。フォトリソグラフィにより SiO_x 膜上に所望のパターンを形成後、反応性イオンエッチング法によって、SiO_x ハードマスクを形成した。さらに、作製した SiO_x ハードマスクを用いて RF バイアス印加 ECR 酸素プラズマによるダイヤモンドエッチングを行い、その形状を走査型電子顕微鏡により評価した。

(4) 上記ダイヤモンド膜上に Ti/Pt/Au 構造からなるオーミック電極膜を電子ビーム蒸着法により形成した。各金属膜の膜厚は 30, 20, 50 nm とし、リフトオフプロセスを用いてパターンニングした後、460 °C、1 時間の熱処理を真空中で施すことによりオーミック電極を形成した。さらに電子ビーム蒸着法により半透膜 Au 電極を形成することでショットキー電極とした。作製したホウ素ドープ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。

(5) 測定温度 240 K、測定周波数 1 kHz で膜中ホウ素濃度の異なるダイヤモンド膜を用いたショットキーダイオードデバイスの評価を行った。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。また、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

(1) 本研究で構築した過渡光容量分光法では照射エネルギー範囲において照射光子密度を一定に保つ必要がある。既存過渡光容量分光評価系では励起光源として 500 W キセノンランプを用い、また照射光学系には Al 球面ミラーを用いてきたが、球面ミラーでは収差の影響により試料の照射光子密度が制限される。さらに、キセノンランプの発光は多くの輝線を含み、その発光スペクトルおよび Al ミラーの反射スペクトルから近赤外域において大幅に光子密度が低下する。そこで励起光源として 250 W Quartz Tungsten Halogen 光源を付加し、非球面 Au ミラーをもちいた照射光学系の設計および導入を行った。その結果、評価エネルギー範囲は 1.9 eV 以下に限られるものの、照射光子密度の大幅な向上を達成した。

(2) 微細加工技術は半導体デバイス作製プロセスにおいて要素技術であるが、ダイヤモンドのドライエッチングではダイヤモンドの熱膨張係数が他の材料に比べ比較的小さいため、ドライエッチング中の温度上昇によりハードマスクが剥離するという問題点が存在する。そこでダイヤモンド膜上に Si をターゲットとした反応性 RF マグネトロンスパッタにより、Ar に対する O₂ ガス流量をコントロールすることで x=0~2 の SiO_x 膜を形成した。得られた SiO_x 膜の組成を 2 次イオン質量分析で評価するとともに、ラマン分光法により SiO_x/ダイヤモンド界面近傍のダイヤモンドラインのピーク位置評価を行うことで膜中応力評価を行った。ダイヤモンドラインのピーク位置は SiO_x 膜の組成変化にともない、約 0.3 cm⁻¹ シフトした。また、x=1.3 において膜中応力がなくなることが明らかになった。そこで SiO_x (x=1.3) のハードマスクを形成し、ECR 酸素プラズマエッチング条件の適正化を図ることで高いアスペクト比を有するダイヤモンドドライエッチング技術を開発した。

(3) ホモエピタキシャル成長し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加速電圧 15 kV で行った結果、バンド端領域では波長 235 nm に T0 フォノン放出をとま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 フォノン放出をとま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。このことは、形成したホウ素ドーパダイヤモンド膜の結晶品質が比較的高いことを示している。また、自由、束縛励起子発光強度の比から求めた膜中ホウ素濃度はショットキーデバイスの容量電圧特性評価から求められる 1/C²-V プロットの傾きから得られる値と良い一致が得られた。

(4) 膜中ホウ素濃度約 4 × 10¹⁷ cm⁻³ のダイヤモンド膜を用いたショットキーダイオードデバイスを作製し、その非輻射欠陥を行った結果、価電子帯上端から約 1.2 eV の位置に存在するアクセプタ型欠陥が見られた。この欠陥はこれまでの研究から光イオン化断面積が 3.1 × 10⁻¹⁵ cm² 程度であることが明らかになっているが、今回、さらに光子エネルギー 0.8 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た。そこで前述の Quartz Tungsten Halogen 光源および非球面 Au ミラーをもちいた高光子密度照射光学系を用いてその評価を行ったところ、ホウ素ドーパダイヤモンド結晶の価電子帯上端から約 0.8 eV の位置に存在するアクセプタ型欠陥であることがはじめて示された。また、その欠陥密度は 7.8 × 10¹² cm⁻³ であることが明らかになった。

(5) 本研究で用いたマイクロ波プラズマ励起化学的気相成長装置は比較的高濃度のホウ素ドーパダイヤモンド膜の形成後は装置内の残留ホウ素により低濃度ホウ素ドーパダイヤモンド膜の形成において膜中ホウ素濃度の制御が困難になるという問題点が存在した。そこで水素・酸素混合ガスを用いた RF プラズマによるマイクロ波プラズマ励起化学的気相成長装置のクリーニング手法の開発を行い、残留ホウ素の低減を図った。さらにホウ素ドーパダイヤモンド膜の成長時に微量の酸素ガスの導入を行うことでダイヤモンドエピタキシャル膜への不純物導入制御性の向上を図ることで膜中ホウ素濃度約 5.9 × 10¹⁶ cm⁻³ の低濃度ホウ素ドーパダイヤモンド膜を形成した。この低濃度ホウ素ドーパダイヤモンド膜を用いたショットキーダイオードデバイスを作製し、その非輻射欠陥評価を行った結果、価電子帯上端から約 1.2 eV の位置に存在するアクセプタ型欠陥が見られ、その欠陥密度評価より、このアクセプタ型欠陥の生成要因が膜中ホウ素によることを明らかにした。そこで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図った。得られたホウ素ドーパダイヤモンド膜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、逆バイアスリーク電流の低減が得られた。今後は本研究で開発した過渡光容量分光評価系のさらなる高度化を図るとともに、金属/酸化物/半導体デバイス等のより実用性の高いデバイスの特性改善につなげていく必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 O. Maida, D. Kanemoto, and T. Hirose | 4. 巻 741 |
| 2. 論文標題 Characterization of deep interface states in SiO ₂ /B-doped diamond using the transient photocapacitance method | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Thin Solid Films | 6. 最初と最後の頁 139026 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tsf.2021.139026 | 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12件（うち招待講演 2件/うち国際学会 4件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 O. Maida, S. Ichikawa, and K. Kojima |
| 2. 発表標題 Characterization of deep level defects in boron-doped (001) and (111) diamond films |
| 3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress（国際学会） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 毎田 修, 市川 修平, 小島一信 |
| 2. 発表標題 ホモエピタキシャル成長ホウ素ドーパダイヤモンド半導体結晶の深い欠陥準位評価 |
| 3. 学会等名 第42回ナノテストングシンポジウム |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 市川 修平, 毎田 修, 小島 一信 |
| 2. 発表標題 時間分解2光子光電子分光法を用いた表面再結合寿命の直接評価 |
| 3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 K. Kojima, S. Ichikawa, O. Maida, K. Shima, and S. Chichibu |
| 2. 発表標題 Characterization of Semiconductor Crystals Based on Omnidirectional Photoluminescence (ODPL) Spectroscopy |
| 3. 学会等名 241st ECS Meeting (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 毎田 修, 児玉 大志, 兼本 大輔, 廣瀬 哲也 |
| 2. 発表標題 過渡光容量分光法による (111)ホウ素ドープCVDダイヤモンド薄膜の結晶欠陥評価 |
| 3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 毎田 修, 児玉 大志, 兼本 大輔, 廣瀬 哲也 |
| 2. 発表標題 SiO ₂ /ホウ素添加CVDダイヤモンド界面の過渡光容量法を用いた界面準位評価 |
| 3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 O. Maida, T. Kodama, D. Kanemoto and Tetsuya Hirose |
| 2. 発表標題 Transient photocapacitance measurement for characterization of deep level defects in boron-doped (001) and (111) diamond films |
| 3. 学会等名 9th International Symposium on Surface Science (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 毎田 修, 兼本 大輔, 廣瀬 哲也 |
| 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 2020年日本表面真空学会学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 毎田 修, 兼本 大輔, 廣瀬 哲也 |
| 2. 発表標題 高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド多層膜クラスター構造の作製とその評価 |
| 3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 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ボ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 |

〔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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |