

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15295

研究課題名（和文）金属原子導入によるダイヤモンド貫通転位の終端と電子デバイス緩衝層への応用

研究課題名（英文）Reduction of threading dislocations in diamond via in-situ metal incorporations and their application for electric devices as a buffer layer

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・主任研究員

研究者番号：40712211

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：金属原子導入という全く新しいコンセプトの低欠陥技術を提案し、ダイヤモンド半導体デバイスの高品質化を達成した。本技術は高融点金属ワイヤを用いた熱フィラメントCVD法を基調としており、成長条件の制御により膜中に10-100ppm程度の金属不純物を意図的に混入させることが鍵である。カソードルミネッセンス法、エッチヒット法より、基板から膜中に伸展する転位が1/10～1/100に減少することを確認し、またショットキーダイオードにおいて性能向上および素子間のばらつき低減を実証した。本技術により、素子サイズのスケールアップが可能となり、mmオーダーの活性域が必要なパワーデバイス、センサへの応用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダイヤモンドは優れた物性と耐環境性を兼ね備えたロバストな電子材料である。エレクトロニクス応用には、大口径・低コストウェハの実現と共に、素子間（およびウェハ間）のバラツキ制御が必要となる。デバイス特性に致命的な影響を及ぼすクラーク欠陥の同定および制御は、高歩留まりなデバイスを実現するために必要不可欠である。本研究では、CVD成長中に金属不純物を混入することにより欠陥の伝搬をコントロールする手法を提案し、ショットキーダイオードにおける性能向上およびバラツキ低減を実現した。これにより、大きな素子面積が必要なパワーデバイスや極限環境センサ（放射線検出器、原子力電池など）への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：We have proposed a novel concept for reducing device-killing defects by introducing metal impurity incorporations to achieve high quality diamond semiconductor devices. This technique is based on the hot-filament CVD using high-melting-point metal wires, and the key is to intentionally introduce metallic impurities of about 10-100 ppm into the film by controlling the growth conditions. From the cathodoluminescence method and the etch-pit method, it was confirmed that the dislocations extending from the substrate into the film were reduced to 1/10 to 1/100, and it was also demonstrated that the performance of Schottky diodes was improved and the in-plane device variation was reduced.

This technology enables scaling up of the device size, and is expected to be applied to power devices and sensors that require mm-order active area.

研究分野：結晶工学

キーワード：ダイヤモンド 欠陥 転位 化学気相成長法（CVD） ショットキーバリアダイオード デバイス

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド半導体は、極限的な物性(熱伝導率、移動度、絶縁破壊電界、スピン緩和時間)と耐環境性(高温動作、放射線耐性、化学的安定性)を兼ね備えた、ロバストな電子材料である。それにより既存の半導体を凌駕するデバイス機能を提供し、安心安全なエネルギーインフラを支えるパワーデバイス、宇宙や原子炉などの高い放射線照射下でも壊れない耐環境デバイス、次世代の機密暗号通信・ナノスケールの磁気計測を実現する量子エレクトロニクス分野への応用が期待されている。これまでに、ダイヤモンドの高い材料ポテンシャルに起因した優れたデバイス特性が報告されているが、量産に向けた「低コスト化」と「歩留まり制御」技術が確立できていない。前者、「低コスト化」については、ヘテロエピタキシャル法やモザイク法による大型ウェハが実現しつつあり、それぞれ2インチを超える大口径化が報告されている¹²。後者「歩留まり制御」については、未だ課題が多い。素子サイズが小さなデバイスは欠陥の影響を受けにくく良好な特性を示すことが多いが、電極サイズの拡大によりデバイスのキラー欠陥と重畳する確率が高まるため、素子の歩留まりが低下する。キラー欠陥の同定および低減は、均一な素子特性を実現するために必要不可欠である。また、ウェハ間での素子特性のバラツキも重要な問題である。全く同一の結晶成長条件およびデバイスプロセスを並行させたとしても、デバイス特性は大きく変動することがある。各プロセスの安定性の問題も挙げられるが、種基板の品質バラツキも一つの要因と考えられる。本研究では、ダイヤモンドエレクトロニクスの性能向上および歩留まり改善を目的に、キラー欠陥の低減に取り組む。より具体的には、ダイヤモンドCVD成長中に金属原子を意図的に導入することで、基板から膜中に伝搬する欠陥と相互作用を誘起し、デバイス特性の改善を図る。

2. 研究の目的

ダイヤモンドエレクトロニクス創出に向けて、金属原子ドーピングによる欠陥低減効果を実証する。ショットキーバリアダイオード(SBD)を例に、デバイス特性に与える影響を評価し、並行して各種結晶学的な評価手法(カソードルミネッセンス法、ラマンマッピング、X線トポグラフィ、断面TEM観察)を組み合わせることで、金属原子ドーピングによる結晶品質向上の要因を探る。

3. 研究の方法

3.1. 金属原子ドーピングによる結晶品質向上(第1年目)

WもしくはTaワイヤーを用いた熱フィラメントCVD法により、金属原子ドーピング単結晶エピタキシャル成長条件を確立する。結晶品質をカソードルミネッセンス法、断面TEM法で評価する。

3.2. SBDのデバイス特性向上(第2年目)

ダイヤモンドSBDを例に、金属原子ドーピングによるデバイス特性改善及び歩留まり改善効果を検証する。欠陥に敏感な縦型SBD構造および、大口径化が期待されるモザイク基板上での効果を検証する。

4. 研究成果

4.1. 高濃度ホウ素ドーブ基板上への金属原子ドーブ緩衝層の挿入とSBD特性の改善

高濃度ホウ素ドーブ(p+)基板上の縦型SBDは、横型素子に比べてオン抵抗が大きく下げられるため大電流駆動に適しているが、電流経路と転位の伝搬方向が平行となり欠陥の影響を受けやすい。これまでに10A級の大きなオン電流を示す素子が報告されているが³⁴、逆方向電圧特性では比較的小さなバイアス下で大きな漏れ電流が観測されている⁵⁶。大きな漏れ電流を引き起こすキラー欠陥の候補としては、転位および転位束⁶、ホウ素複合欠陥⁷等の可能性が指摘されている。典型的なダイオード特性における面内均一性を調べるために、p+基板上に直接エピ成長させたSBD(Diode-A)を作製した。基板は、高温高圧製IIB(100)基板(TISNCM製)を用い、ホウ素濃度は約 10^{20} cm^{-3} 、抵抗率は $\sim 100 \text{ m}\Omega\text{cm}$ であった。X線トポグラフィ法によって評価した、典型的な転位密度は $10^3\text{-}10^5 \text{ cm}^{-2}$ であった。p-ドリフト層は、マイクロ波プラズマCVD法により作製した。成長表面は、異常成長核やヒ

ロックなどは見られなかった。図 1(a)に p-ドリフト層中の CL スペクトルを示す。CL スペクトルでは 235 nm 付近の自由励起子発光に加えて、欠陥に由来する Band-A 発光（中心波長 430 nm）が強く観測された。Band-A 発光の CL マッピングでは、ドリフト層全面でスポット状の発光が観測され、その発光密度は基板の転位密度と同程度であった。次に、金属原子ドーブ緩衝層を挿入した SBD (Diode-B) を作製した。p+基板上に、熱フィラメント CVD 法により W 原子を約 10^{19} cm^{-3} 含有した層を約 12 μm 成長した。縦型構造においてオン抵抗を低減するために、金属原子ドーブ緩衝層には同時にホウ素を高濃度にドーピングした。B 濃度は $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。p-ドリフト層は、直接エピ成長同様の合成条件で製膜した。図 1(b)に金属原子ドーブ緩衝層挿入後の CL スペクトルを示す。金属原子ドーブ緩衝層挿入後は、Band-A 発光の大幅な低減を確認した。

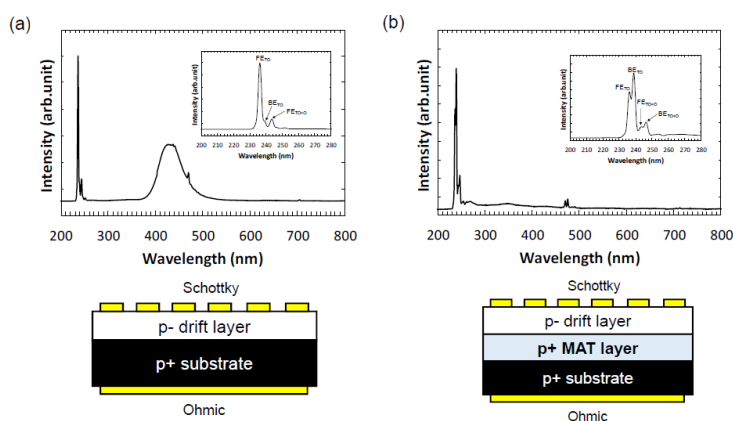


図 1. (a) 直接エピ成長 (Diode-A) および (b) p+ 金属原子ドーブ緩衝層挿入後 (Diode-B) の縦型 SBD のカソードルミネッセンススペクトル。測定温度は 80K, 電子線の加速電圧は 15 kV であり, Kanaya-Okayama モデルから見積もられる電子線の侵入長は 1.7 μm である。ドリフト層の膜厚は, 両者とも 25 μm である。MAT: Metal-assisted termination

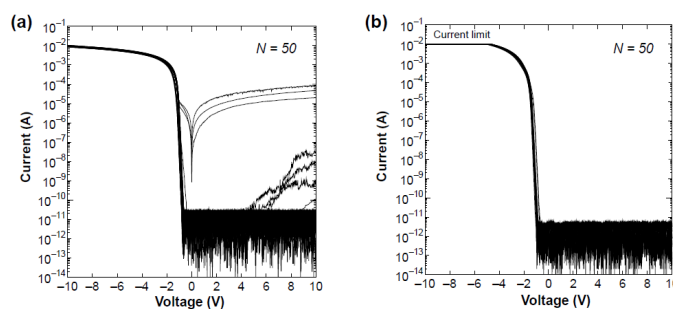


図 2. (a) Diode-A および (b) Diode-B の室温での電流電圧特性。3 mm 角基板上に 50 個の SBD ($\Phi=100 \mu\text{m}$) を作製し, 全ての特性をプロットした。

図 2 に金属原子ドーブ緩衝層挿入前後の SBD 特性を示す。直径 100 $\mu\text{m}\Phi$ の Mo/Au ショットキーコンタクトを 50 個形成し、その全ての素子特性をプロットした。図 2(a)の Diode-A では、整流比 10^9 を超える良好なダイオード特性が観測されたが、いくつかの素子で 10 μA を超える大きな漏れ電流が観測された。それに対し、金属原子ドーブ緩衝層を挿入した Diode-B では、すべての素子で漏れ電流は装置の検出限界以下であり、面内均一性の向上を確認した。順方向特性から、熱電子放出モデルにより理想因子 (n) とショットキー障壁高さ (Φ_B) を求めた。図 3 に $n-\Phi_B$ プロットを示す。Diode-A では、 $n-\Phi_B$ プロットがばらついており、 $n=1$ における Φ_B は $1.52 \pm 0.16 \text{ eV}$ であった。これは、3 mm 角面内において Φ_B が不均一であることを示しており、欠陥等の影響により酸素終端基構造の一部が乱れ、表面の電子状態が局所的に変化したことに由来すると考えている。 Φ_B の面内不均一性は、逆方向バイアス下で漏れ電流を引き起こす要因となることから、低減することが望ましい。Diode-B では、バラツキの少ない $n-\Phi_B$ プロットが得られた。 $n=1$ における Φ_B は $1.83 \pm 0.04 \text{ eV}$ と、

高い均一性を確認した。

図4に逆方向耐圧特性を示す。今回作成したSBDはノンパンチスルー型であるため、最大電界強度 (E_{\max}) は、逆方向バイアス下で伸長した空乏層膜厚から計算した。Diode-Aでは、急激な電流上昇を伴う明瞭なブレイクダウン特性は見られなかったため、100 μA に達する電界を絶縁破壊電界とした。 E_{\max} は1.1-1.9 MV/cmであり、縦型SBDでこれまでに観測されている報告値と近い値であった。Diode-Bでは、急激な電流上昇を伴う典型的なブレイクダウン特性が観測された。20素子の平均で E_{\max} は4.3 MV/cmであり、最大で5.0 MV/cmまで耐圧が向上した。総じて、欠陥構造に敏感な縦型デバイス構造において、金属原子ドーパ緩衝層挿入によるデバイス特性向上とバラツキ低減を確認した。

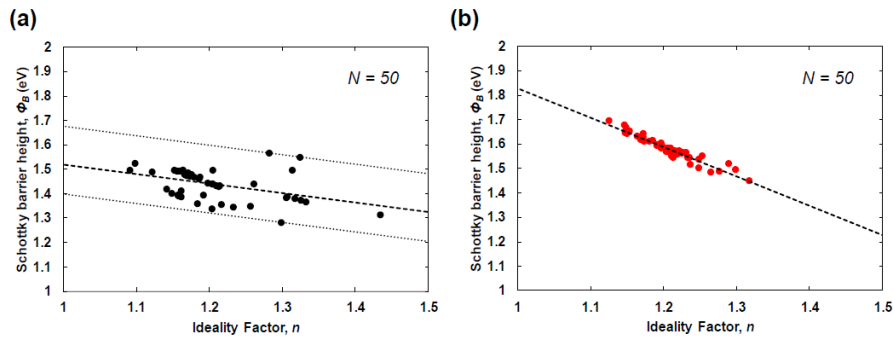


図3. (a) Diode-A および (b) Diode-B の理想因子 (n)-ショットキー障壁高さ (Φ_B) プロット。

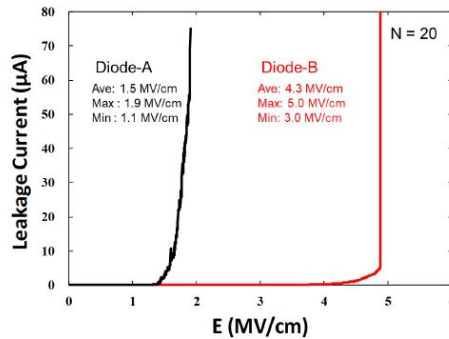


図4. Diode-A および Diode-B の逆方向耐圧特性。20素子のダイオード特性を評価した。

4.2. 大口径モザイク基板上への金属原子ドーパ緩衝層の挿入とSBD特性の改善

モザイク基板は、複数のCVD基板をタイル状に横方向につなぎ合わせたウェハであるが、接合境界 (Coalescence boundary: CB) における結晶性劣化が問題となる⁸。モザイク基板境界部のデバイス特性を調べるために、SBDを作製した。ショットキー電極 ($\Phi = 100 \mu\text{m}$) を複数形成し、境界上・外でのデバイス特性を評価した。図5(a)-(c)に直接エピ成長時の境界上・外におけるSBD特性を示す。境界から200 μm 以上離れた領域では、良好な整流動作が確認された一方で、境界上では順方向の劣化 (n 値の増大と Φ_B の低下) と漏れ電流の上昇が確認された。境界外の転位密度 (約 10^6 cm^{-2}) に対し、境界部の転位密度は 10^8 - 10^{10} cm^{-2} と高く、それによりデバイス特性が劣化したと考えられる。図5(d)-(f)に金属原子ドーパ緩衝層挿入後のデバイス特性を示す。緩衝層挿入後は、境界上・外に関わらず全く同一のデバイス特性を示しており、 n 値の低下と Φ_B の均一化を確認した。また漏れ電流も低電界領域で検出限界であり、オーミック的な漏れ電流は完全に抑制されていることを確認した。 E_{\max} は直接エピ成長で0.9 MV/cm (境界外) であったのに対し、緩衝層挿入後は3.3 MV/cmまで高耐圧化しており、さらに境界上・外での特性に有意な差は見られなかった⁹。

図6に、モザイク境界部の断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。モザイク基板の境界部では、複数の転位がバンドルしたマクロな欠陥構造が確認された。それらの多くがCVD成長方向 $\langle 001 \rangle$ に伝搬していることが分かった。緩衝層挿入後は、バンドルしたマクロな欠陥構造が大幅に減少していることが確認された。緩衝層とドリフト層界面では、転位の伸展に大きな変化は見られず、膜中に存在する転位が伝搬している様子が捉えられた。

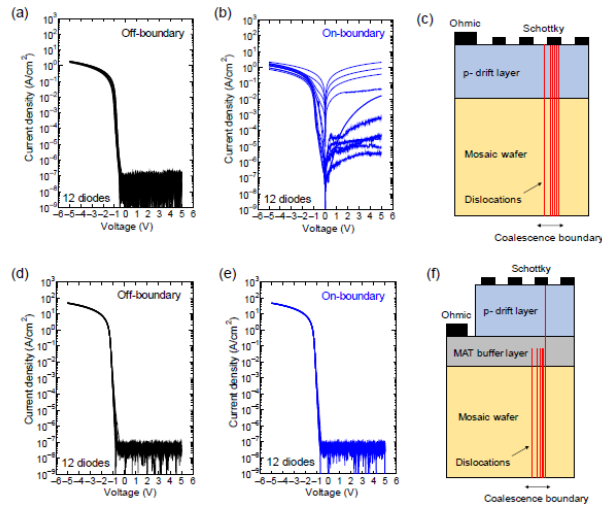


図 5. (a)-(c) 通常エピ成長および(d)-(f)金属原子ドーパ緩衝挿入後のSBD特性。(a)と(d)はモザイク基板境界外、(b)と(e)は境界上での素子特性。各 12 素子の特性をプロットした。

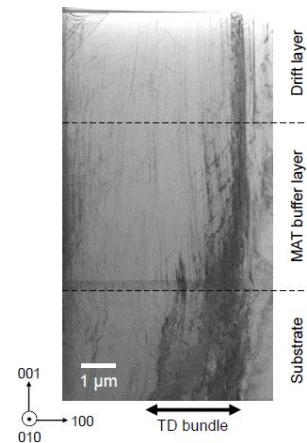


図 6. モザイク境界上にエピ成長した、金属原子ドーパ緩衝 (MAT) 層およびドリフト層の断面 TEM 像。

参考文献

- ¹ H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, Y. Kato, and S. Shikata, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 102110 (2014).
- ² M. Schreck, J. Asmussen, S. Shikata, J.C. Arnault, and N. Fujimori, *MRS Bull.* **39**, 504 (2014).
- ³ V.D. Blank, V.S. Bormashov, S.A. Tarelkin, S.G. Buga, M.S. Kuznetsov, D.V. Teteruk, N.V. Kornilov, S.A. Terentiev, and A.P. Volkov, *Diam. Relat. Mater.* **57**, 32 (2015).
- ⁴ S. Tarelkin, V. Bormashov, S. Buga, A. Volkov, D. Teteruk, N. Kornilov, M. Kuznetsov, S. Terentiev, A. Golovanov, and V. Blank, *Phys. Status Solidi* **212**, 2621 (2015).
- ⁵ S. Ohmagari, T. Teraji, and Y. Koide, *J. Appl. Phys.* **110**, 056105 (2011).
- ⁶ T. Shimaoka, K. Ichikawa, S. Koizumi, K. Watanabe, and T. Teraji, *Phys. Status Solidi A* 1900247 (2019).
- ⁷ J. Alvarez, M. Boutchich, J.P. Kleider, T. Teraji, and Y. Koide, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 355102 (2014).
- ⁸ H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, N. Tsubouchi, and S.I. Shikata, *Diam. Relat. Mater.* **33**, 27 (2013).
- ⁹ S. Ohmagari, H. Yamada, N. Tsubouchi, H. Umezawa, A. Chayahara, A. Seki, F. Kawaii, H. Saitoh, and Y. Mokuno, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 082104 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 KOBAYASHI Atsushi, Ohmagari Shinya, UMEZAWA Hitoshi, Takeuchi Daisuke, Saito Takeyasu	4. 巻 59
2. 論文標題 Suppression of killer defects in diamond vertical-type Schottky barrier diodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SGGD10-1 ~ 4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab65b1	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 Ohmagari Shinya, Yamada Hideaki, Tsubouchi Nobuteru, Umezawa Hitoshi, Chayahara Akiyoshi, Mokuno Yoshiaki, Takeuchi Daisuke	4. 巻 216
2. 論文標題 Toward High Performance Diamond Electronics: Control and Annihilation of Dislocation Propagation by Metal Assisted Termination	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 physica status solidi (a)	6. 最初と最後の頁 1900498 ~ 1900498
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssa.201900498	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 Ohmagari Shinya, Yamada Hideaki, Umezawa Hitoshi, Chayahara Akiyoshi, Mokuno Yoshiaki	4. 巻 680
2. 論文標題 Doping-induced strain in heavily B-doped (100) diamond films prepared by hot-filament chemical vapor deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 85 ~ 88
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2019.04.028	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 3件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大曲新矢, 小林篤史, 田中孝治, 坪内信輝, 山田英明
2. 発表標題 ヘテロエピタキシャルダイヤモンド基板の結晶性とSBD特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年 ~ 2020年

1. 発表者名 大曲新矢, 坪内信輝, 小林篤史, 山田英明
2. 発表標題 二光子励起フォトルミネッセンス法によるダイヤモンド貫通転位の三次元イメージング
3. 学会等名 先進パワー半導体分科会第6回講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 小林篤史, 大曲新矢, 梅沢仁, 竹内大輔, 齊藤丈靖
2. 発表標題 金属援用終端法によるヘテロエピタキシャルダイヤモンド基板の結晶性改善
3. 学会等名 第33回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 小林篤史, 大曲新矢, 梅沢仁, 齊藤丈靖, 竹内大輔
2. 発表標題 金属援用終端法によるダイヤモンド高濃度ホウ素ドーブ基板のキラーク陥低減
3. 学会等名 第33回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 小林篤史, 大曲新矢, 梅沢仁, 竹内大輔, 齊藤丈靖
2. 発表標題 Improved vertical Schottky barrier diodes characteristics by eliminating killer defects in heavily B doped diamond substrates
3. 学会等名 SSDM2019
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 大曲新矢, 山田英明, 坪内信輝, 梅沢仁, 茶谷原昭義, 竹内大輔
2. 発表標題 Control and annihilation of dislocation propagation in diamond by metal-assisted termination (MAT)
3. 学会等名 The 9th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS2019) (招待講演)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 大曲新矢
2. 発表標題 二光子励起PLイメージングによるダイヤモンド中の貫通転位観測
3. 学会等名 分子・物質合成プラットフォーム 令和元年ユーザーズミーティング
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 小林篤史, 大曲新矢, 梅沢仁, 竹内大輔, 齊藤丈靖
2. 発表標題 金属援用終端法によるダイヤモンド中貫通転位の低減と縦型 SBD の特性改善
3. 学会等名 第16回Cat-CVD研究会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 大曲新矢, 山田英明, 坪内信輝, 梅沢仁, 茶谷原昭義, 空野由明, 竹内大輔
2. 発表標題 Reduction of dislocation density in diamond by hot-filament CVD accompanying metal incorporations"
3. 学会等名 13th New Diamond and Nano Carbons Conference (招待講演)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 小林篤史, 大曲新矢, 梅沢仁, 竹内大輔, 齊藤丈靖
2. 発表標題 Improved homogeneity of diamond vertical SBDs: dislocation reduction to suppress the killer defects in type-IIb substrates
3. 学会等名 13th New Diamond and Nano Carbons Conference
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 大曲新矢, 山田英明, 坪内信輝, 梅沢仁, 茶谷原昭義, 空野由明, 竹内大輔
2. 発表標題 Dislocation reduction in diamond by metal-assisted termination (MAT) and their improvements in Schottky barrier diode characteristics
3. 学会等名 13th Topical Workshop on Heterostructure Microelectronics (招待講演)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 大曲新矢
2. 発表標題 熱フィラメントCVD法によるダイヤモンド薄膜ホモエピタキシャル成長と金属不純物導入効果
3. 学会等名 第16回Cat-CVD研究会
4. 発表年 2019年～2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

産総研 大曲新矢 https://staff.aist.go.jp/shinya.ohmagari/

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
---------	---------