

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2013

課題番号：25889074

研究課題名(和文)ダイヤモンド高濃度ホウ素ドーブウェハ創製に向けた基盤研究

研究課題名(英文)Basic study on synthesis of heavily boron-doped diamond wafers

研究代表者

大曲 新矢 (Ohmagari, Shinya)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究員

研究者番号：40712211

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,100,000円、(間接経費) 330,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドはSiC, GaNを凌ぐ優れた物性値を複数有しており次々世代の省エネパワー半導体として期待されている。本研究はパワーデバイスで必須となる「低抵抗ウェハ」創製に向けて、フィラメントCVD法によるダイヤモンド合成研究を立ち上げた。基板温度と原料ガス濃度の緻密制御により異常成長粒子を抑制する条件を見出し、まずはアンドープでのウェハ合成に成功した。結晶品質を評価したところ、X線ロッキングカーブ半値全幅40秒と市販基板に匹敵する高品質性が得られた。高品質かつ大面積合成に関する重要基盤技術を確立し、革新的プロセスによる低抵抗ウェハ合成の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Semiconducting diamond possesses superlative physical properties, which is attracted as next-generation power devices. Toward its industrial use, this start-up research focused on the synthesis of low-resistivity diamond wafers by hot filament chemical vapor deposition. By controlling the substrate temperature and gas pressure appropriately, unepitaxially grown grains were effectively suppressed. As a result, free-standing undoped plates were successfully fabricated for the first time. The crystalline quality evaluated by X-ray rocking curve was 40 arcsec, which is comparable to commercially available substrates. Hot filament CVD possesses large potential for scaling-up, enabling the innovative wafer production of low-resistivity materials.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子デバイス・電子機器

キーワード：ダイヤモンド ホウ素ドーブ 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

ダイヤモンドはSiCやGaNを凌駕する優れた物性値を複数有しており、次々世代の省エネパワー半導体材料として期待されている。実用化に最も近いとされる、ダイヤモンドショットキーバリアダイオードに関しては、耐高温電極の開発、高耐圧フィールドプレート層技術の確立等、キー要素技術が開発され、さらには高温での安定・高速スイッチングなど、物性に依存した高いポテンシャルが実証されてきた。今後数kA/cm²の高電流密度に耐え、低損失かつ高耐圧なデバイス実現には「高濃度ホウ素ドーピングされた低抵抗ウェハ」上への縦型デバイス作製が必須である。しかし、ダイヤモンド低抵抗ウェハの作製技術は極めて未熟であり、数mm²角の基板が高温高压法(HPHT)で僅かに生産されているのみである。また欠陥構造も不明であり、高品質化に向けた指針は得られていない。

ダイヤモンド基板の大口徑化にはマイクロ波プラズマCVD法が有効である。これまでにイオン注入によるグラファイト犠牲層導入、電気化学的犠牲層選択エッチングによる基板の分離、CVDによる結晶繋ぎ合わせ技術により、2インチ近い大型ウェハが得られるようになってきた。[H. Yamada et al, APL **104** (2014) 102110.] 高濃度ホウ素ドーピングに関しては実施例がほとんどないが、合成中にチャンバー内に煤塵が二次生成し、プラズマの安定持続が困難となる問題が報告されている。[R. Issaoui et al., APL **100** (2012) 122109.] 低抵抗ウェハ創製に向けた革新的なブレイクスルー技術が求められており、結晶合成手法を含めて検討しなおす必要がある。

2. 研究の目的

以上のような背景を踏まえ本研究は、(1) HPHT製高濃度ホウ素ドーピング基板の欠陥微細構造を解析し、現状の結晶品質レベルを明らかにし、(2) 高濃度ドーピングを可能とする新たな合成手法の探索に取り組んだ。(2)に関しては、大面積合成に大きなアドバンテージのある熱フィラメント化学気相成長(HFCVD)法によるダイヤモンド合成に取り組んだ。これまでに多結晶の工具やハードコーティング膜の合成に使用されてきた手法だが、単結晶合成に関しては報告例が数少なく、基礎パラメータが分かっていた。基板温度、原料ガス濃度を系統的に変化させ、まずはアンドープであるが単結晶ダイヤモンドの安定合成条件を探索し、高品質化の開拓をおこなった。

3. 研究の方法

HPHT製高濃度ホウ素ドーピングの欠陥構造(転位種、欠陥密度)をX線トポグラフィ法により評価した。基板サイズは3.0×3.0×0.5tmm角基板であり、ホール効果より見積もら

れるキャリア濃度は10¹⁹-10²⁰ cm⁻³であった。実験は高エネルギー加速器研究機構フォトファクトリーのBL14B, 20Bでおこなった。入射X線エネルギーは0.9 keVであった。HFCVD法での単結晶ダイヤモンド合成に関しては、メタン濃度を1~6%、基板温度を800~1100°Cと変化させて合成をおこない、成膜後の表面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)、微分干渉顕微鏡(DICM)、結晶性をラマン分光、カソードルミネッセンス、ロックンガープにより評価した。

4. 研究成果

図1にHPHT製高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド基板のX線トポグラフィ像を示す。基板全面から線状の転位欠陥と、面内所々に分布する積層欠陥(スタッキングフォルト: SF)が観測された。点線枠で囲まれた領域から見積もられた線状欠陥密度は5×10³ cm⁻²であった。転位線は束状で観測されていることから、実際の欠陥密度はさらに1~2桁多いことが予測される。また、結晶中心から放射状に伸びる欠陥は(111)面方位を持つ成長セクターであり、HPHT結晶に特有である。高濃度ドーピングにより多量の欠陥が導入されていることが明らかとなった。高分解能電子顕微鏡解析の結果から、基板面内には大きな歪が導入されていることが分かった。この歪みはエピタキシャル層成長時に新たな欠陥導入の起源となることが予想される。[学会発表2, 3]

HFCVD法でのダイヤモンド合成に関しては、水素雰囲気中の原料ガス濃度を1~6%、基板温度を800~1100°Cと変化させ、成長表面形状、結晶性を評価した。ラマン分光測定の結果、アモルファスカーボンやグラファイトに起因するピークは得られず、sp³成分

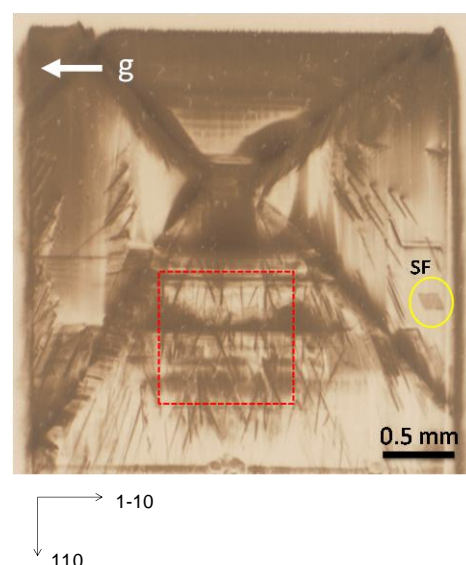


図1 HPHT法で合成された高濃度ホウ素ドーピングダイヤモンド基板(100)のX線トポグラフィ像。回折ベクトル(g)は-113である。

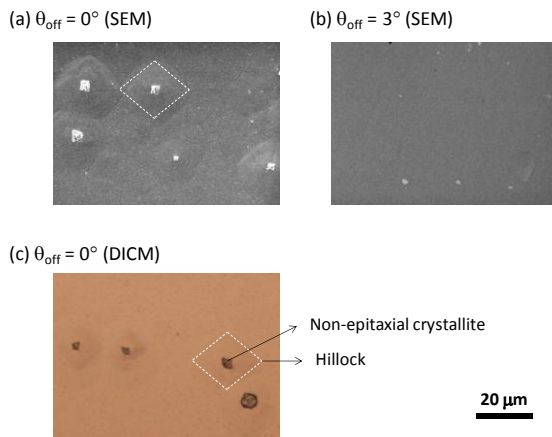


図 2. HFCVD 法により異なるオフ角 (θ_{off}) 基板表面上で合成した単結晶ダイヤモンド薄膜の表面像. (a), (b) は SEM 像, (c) は微分干渉顕微鏡像.

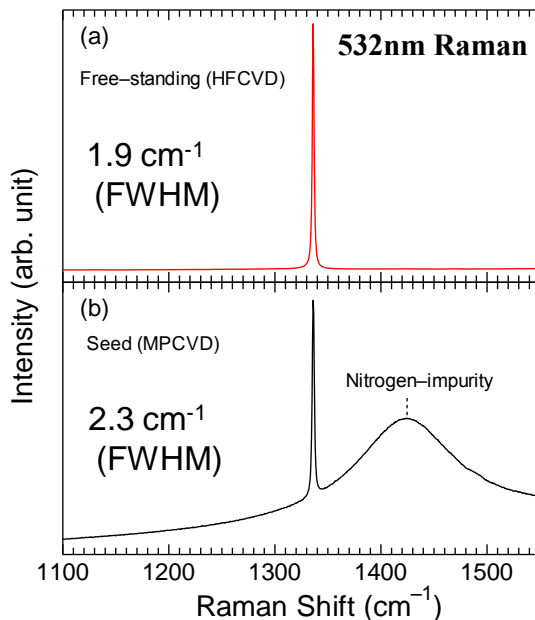


図 3. (a) HFCVD および (b) マイクロ波 CVD 法で合成した単結晶ダイヤモンド自立板のラマン分光測定結果.

100%であり、また X 線回折により単層膜が得られていることを確認した。しかしながらいくつかの合成条件においては、異常成長粒子の発生が問題となることが分かった。基板温度を変化によりこの粒子の抑制を試みたが、あまり高い効果は得られなかった。そこで基板の前処理として、(100) 面から表面傾斜させた「オフ角」の効果を検討した。

図 2 に異なるオフ角基板上に成長したダイヤモンド膜の SEM, DICM 像を示す。0° 表面ではヒロックと呼ばれる成長丘上に異常成長粒子が生成しているが、オフ角 3° 以上ではそれらは全く見られなくなった。これはステップフロー成長が促進されたことによると考えられる。この条件を適用し長時間合成したところ、アンドープではあるが 65 μm の自立結晶合成に成功した。[雑誌論文 1] HFCVD

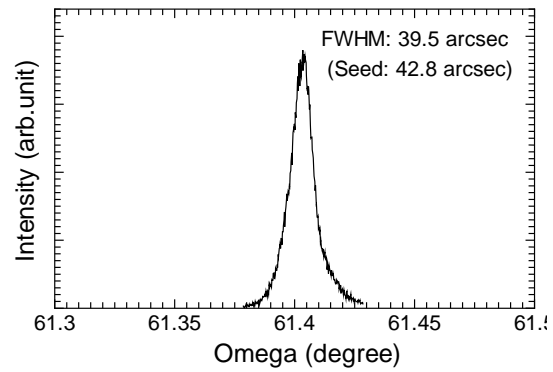


図 4. HFCVD 法で合成した単結晶ダイヤモンド自立板の X 線ロックカーブ評価. 成長板の半値全幅は 39.5 秒であり、種基板は 42.8 秒であった.

法でのウェハ合成に成功したのは本研究が初めてである。図 3 および図 4 に結晶品質評価結果を示す。ラマン分光半値幅は 1.9 cm^{-1} (種結晶: 2.3 cm^{-1}), ロッキングカーブ半値幅 39.5 秒 (種結晶: 42.8 秒) と種結晶基板と同等品質が得られている。[学会発表 1, 5, 6] HFCVD 法による厚膜ウェハ合成手法を開拓し、低抵抗ウェハ創製につながる重要基盤技術を確立した。

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 2 件)

1) "Characterization of free-standing single-crystal diamond prepared by hot filament chemical vapor deposition", Shinya Ohmagari, Hideaki Yamada, Hitoshi Umezawa, Akiyoshi Chayahara, Tokuyuki Teraji, and Shin-ichi Shikata, *Diamond and Related Materials*, in press (2014) DOI: 10.1016/j.diamond.2014.06.001

2) "Carrier Transport in Heterojunction Photodiodes Comprising n-Type Silicon and p-Type Ultrananocrystalline Diamond/Hydrogenated Amorphous Carbon Composite Films", Shinya Ohmagari, Takanori Hanada, Yuki Katamune, Sausan Al-Riyami, and Tsuyoshi Yoshitake, *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 050307.

[学会発表] (計 6 件, うち招待講演 1 件)

1) (Invited) "Growth and Characterization of Single-crystalline Diamond Films Prepared by Hot-Filament Chemical Vapor Deposition", Shinya Ohmagari, Hideaki Yamada, Hitoshi Umezawa, Akiyoshi Chayahara, and Shin-ichi Shikata, *GS International Multi-Conference of Science and Technology 2014 (GS-MICST14)*, Dubai, United Arab Emirates, November 2014

(原稿受領済, 発表予定)

2) "ダイヤモンド p⁺ (100) 基板の X 線トポグラフィ評価", 大曲新矢, 加藤有香子, 梅沢仁, 鹿田真一, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 平成 26 年 9 月 (原稿投稿済, 発表予定)

3) "X-ray topography study of heavily boron-doped diamond substrates", Shinya Ohmagari, Yukako Kato, Hitoshi Umezawa, and Shin-ichi Shikata, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka University, Fukuoka, Japan, 2014/08 (原稿受領済, 発表予定)

4) "Large-area homoepitaxial growth of single-crystalline diamond by hot filament CVD ", Shinya Ohmagari, Hideaki Yamada, Hitoshi Umezawa, Akiyoshi Chayahara, and Shin-ichi Shikata, New Diamond New Carbon (NDNC) 2014, Hyatt Regency Chicago, Chicago, Illinois, USA, 2014/05/26

5) "熱フィラメント CVD 法で成長した単結晶ダイヤモンド膜の構造評価", 大曲 新矢, 山田 英明, 茶谷原 昭義, 鹿田 真一, 2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 2014/03/18

6) "熱フィラメント CVD 法によるホモエピタキシャルダイヤモンド膜合成", 大曲 新矢, 山田 英明, 茶谷原 昭義, 鹿田 真一, 第 27 回ダイヤモンドシンポジウム, 日本工業大学, 2013/11/20

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<https://unit.aist.go.jp/ubiqen/gdr/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

大曲 新矢 (OHMAGARI, Shinya)

産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・ダイヤモンドデバイス化研究グループ・研究員

研究者番号 : 40712211