

# 成長モード制御によるダイヤモンド半導体結晶の高品質化 と導電性制御技術の確立

大阪大学大学院 工学研究科電気電子情報工学専攻 毎田 修

Conductivity Control and Quality Improvement of Diamond Semiconductor Crystalline by  
a Growth Mode Control

Osamu Maida

Division of Electronic and Information Engineering, Graduate School of Engineering,  
Osaka University

低濃度ホウ素ドーパダイヤモンド膜中に埋め込まれた低移動度高濃度ホウ素ドーパダイヤモンドクラスターを作製することによりホウ素ドーパダイヤモンド結晶のキャリア移動度を大幅に減少させることなく有効活性化エネルギーを低下させる新規製膜プロセスを開発した。高濃度ホウ素ドーパ層及びアンドープ層からなるダイヤモンド積層構造の抵抗率は温度依存性を持たず、このことはダイヤモンド積層構造中に不純物バンドが形成されていることを示唆している。一方、適切なエッチングプロセスによって無数の高濃度クラスターが埋め込まれた試料は、温度領域 330 K~130 K において温度低下にともなう抵抗率の増加が見られた。ミクロンサイズクラスター及びナノサイズクラスターを有する試料の有効活性化エネルギー及びホール移動度はそれぞれ、0.21 eV、 $106\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  及び 0.23 eV、 $470\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  であり、このことは本研究で開発した構造がホウ素ドーパ CVD ダイヤモンド結晶の p 型導電性の改善に有効であることを示している。

We have developed a new fabrication process to decrease the effective activation energy of B atoms doped in diamond without a significant decrease in the carrier mobility by fabricating heavily B-doped clusters with very low mobility which are embedded in lightly-B-doped diamond layers. The resistivities of the heavily B-doped and unintentionally B-doped diamond stacked layers had almost no temperature dependence, suggesting the presence of an impurity-band conduction in these diamond layers. On the other hand, the resistivities of the samples after the embedding growth process of the stacked layers that had been appropriately divided to innumerable small clusters by means of a suitable etching process increased with decreasing the temperature from 330 to 130 K. The effective activation energies and Hall mobilities at room temperature of both samples were estimated to be 0.21 eV,  $106\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  for micron-sized clusters and 0.23 eV,  $470\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  for nano-sized clusters, respectively, indicating that the diamond film structure fabricated in this work is effective for the improvement of the p-type performance for the B-doped CVD diamond.

## 1. はじめに

ダイヤモンド半導体結晶はその優れた物性から次世代パワーデバイス、高周波デバイス<sup>1,2)</sup>として期待されているが、その実現のためには不純物導入による導電性制御技術の確立が必

要不可欠である。現在、ホウ素がダイヤモンド半導体結晶の価電子帯上端から 0.37 eV の深さに不純物レベルを持つ p 型アクセプタ<sup>3)</sup>として検討されているが、室温で動作するデバイスの活性化エネルギーとしては大きく、その低減が期待される。そこで高濃度にホウ素をドーピングすることでその活性化エネルギーを低下させることが可能であるが、ホウ素濃度の増加にともなう移動度の低下が著しい。このような問題の解決策の一つとして高電子移動度トランジスタ (HEMT) のようにキャリア供給層とチャネル層を分離したヘテロ構造<sup>4,5)</sup>があげられるが、ダイヤモンド半導体結晶では実用的なヘテロエピタキシャル成長技術が確立されていない。もう一つの解決策としては薄い高濃度ドーブ層を低濃度ドーブ層ではさんだデルタドーブ構造<sup>6-8)</sup>があげられるが、広い温度範囲において金属的導電性を示すことが明らかになっている<sup>9)</sup>。そこで本研究では低濃度ホウ素ドーブダイヤモンド膜中に埋め込まれた低移動度高濃度ホウ素ドーブダイヤモンドクラスターを作製することによりホウ素ドーブダイヤモンド結晶のキャリア移動度を大幅に減少させることなく有効活性化エネルギーを低下させる新規製膜プロセスの開発を行った。

## 2. 実験方法

化学的洗浄<sup>10,11)</sup>後、水素雰囲気下 1000°C のアニール<sup>12)</sup>を施すことで表面の不純物除去を行った [110] 方向にオフ角 5° ( $\pm 0.3^\circ$ ) を有する高温高压合成 (HPHT) ダイヤモンド Ib (001) 基板の上にバッファ層の作製後、石英管真空容器からなるマイクロ波プラズマ化学的気相成長装置<sup>13)</sup>を用いてアンドープ及び高濃度ホウ素ドーブダイヤモンド層のホモエピタキシャル成長を行った。高濃度ホウ素ドーブ層の成長は原料ガスとして純度 99.9999% のメタン ( $\text{CH}_4$ ) 及び 500ppm に水素 ( $\text{H}_2$ ) 希釈したトリメチルボロン ( $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ) ガスを用い、 $\text{B}(\text{CH}_3)_3/\text{CH}_4$  比 8000 ppm において行った。また、その成長パラメータは投入マイクロ波パワー、ガス圧力及び  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  比をそれぞれ 250W、10kPa 及び 4.0% とした。アンドープ及び高濃度ホウ素ドーブダイヤモンド層の成長時間は 17 秒及び 60 秒とし、薄膜化のためにそれぞれの成長後、180 秒及び 720 秒の水素プラズマエッチングを行った。本研究では上記、成長及びエッチング工程を 9 回繰り返している。アンドープ及び高濃度ホウ素ドーブダイヤモンド層のホウ素濃度分析は 3 keV の酸素イオンによる 2 次イオン質量分析器 (CAMECA: IMS-6f) を用いて行った。

高濃度ホウ素ドーブダイヤモンド層のマイクロサイズ (試料 #1) 及びナノサイズ (試料 #2) クラスター化は室温において電子サイクロトロン共鳴エッチング装置を用いた酸素プラズマエッチングにより行われた。そのエッチングパラメータは投入マイクロ波パワー、ガス圧力、高周波バイアスパワー及びエッチング時間をそれぞれ 300W、 $4.0 \times 10^{-4}$  Torr、5.0W 及び 3600 秒とした。マイクロサイズエッチングマスクは従来のフォトリソグラフィ工程を用いて作成し、一方、ナノサイズエッチングマスクは自己組織化白金微粒子を用いた。

最後にエンドランチ型マイクロ波プラズマ化学的気相成長装置 (ASTeX: AX-5400) を用いて高濃度ホウ素ドーブクラスターのアンドープダイヤモンド層による埋め込みを行った。その成長パラメータは投入マイクロ波パワー、ガス圧力及び  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  比をそれぞれ 3.8kW、16kPa 及び 4.0% とした。Ti/Pt/Au 構造からなるオーミック電極は作製し、460°C の真空アニールを 1 時間行った。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に高濃度ホウ素ドープ層及びアンドープ層からなるダイヤモンド積層構造に含まれるホウ素の深さ方向濃度分布を示す。深さ 53、115、177、239、303、365、427、490 及び 555 nm に 9 つのピークが観測され、その半値幅はそれぞれ 9.5、10.5、10.5、10.5、10.5、11.6、11.6、11.6 及び 11.6 nm である。高濃度ホウ素ドープ層のホウ素濃度は約  $9.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と非常に高い値を示しており、これらの結果は本研究で開発した成長プロセスが高濃度ホウ素ドープ層及びアンドープ層からなるダイヤモンド積層構造の作製に有効であることを示している。一方、アンドープ層においても  $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 5.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  のホウ素濃度が確認されている。このアンドープ層における意図しないホウ素の混入はアンドープ層成長時に真空容器内に残留したトリメチルボロンガスの影響と考えられる。

Fig. 2 に上記ダイヤモンド積層構造の抵抗率及びホール定数の温度依存性を示す。低温領域 (100 K ~ 250 K) において抵抗率及びホール係数の顕著な温度依存性は観測されず、このことは上記ダイヤモンド積層構造において不純物バンドが形成されていることを示唆している。そこで酸素プラズマエッチングによる積層構造のミクロンサイズ (試料 #1) 及

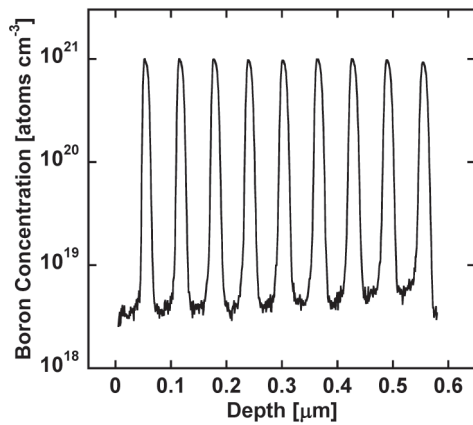


Fig. 1 SIMS depth profile of B in the heavily B-doped and unintentionally B-doped diamond stacked layers.

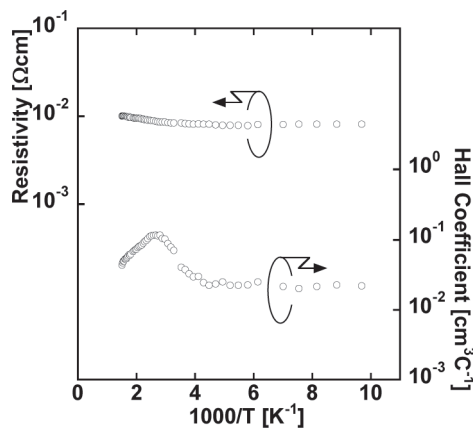


Fig. 2 Temperature dependences of the electrical resistivity and Hall coefficient taken from the heavily B-doped and unintentionally B-doped diamond stacked layers.

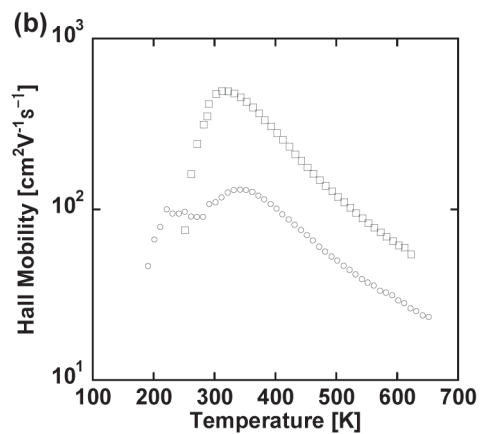
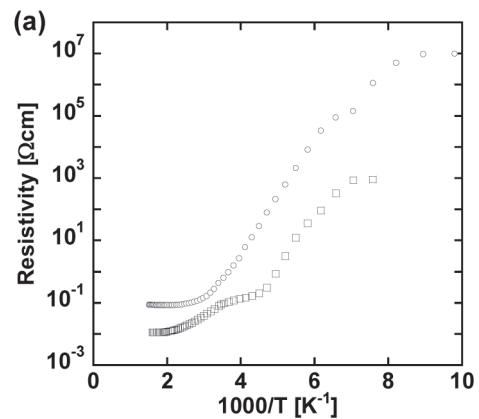


Fig. 3 Temperature dependences of (a) resistivity and (b) Hall mobility taken from the Sample #1 (circles) and #2 (squares) after the growth process of the embedding homoepitaxial layer.

びナノサイズ(試料#2)クラスター化を行った後にアンドープ層による埋め込みを行った。

Fig. 3 にミクロンサイズ及びナノサイズクラスター化し、アンドープ層による埋め込みを行った高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド膜の抵抗率及びホール移動度の温度依存性を示す。330 K~130 K の温度領域において温度の低下にともない両試料の抵抗率は増加しており、このことは両試料が半導体的導電性を持つことを示している。そこでこれら試料のホール効果測定結果のシングルキャリア輸送モードによる解析<sup>9)</sup>を行った。Fig. 4 に両試料のシートホール定数の温度依存性を示す。380 K~650 K の温度領域における試料#1及び#2の有効活性化エネルギーはそれぞれ0.21 eV及び0.23 eVであり、通常のホウ素ドーパダイヤモンド膜の活性化エネルギー0.37 eVに比べその大幅な低減が図られた。また、試料#1及び#2の有効アクセプタ濃度はそれぞれ $6.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 及び $6.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられ、この値は高濃度ホウ素ドーパ層のホウ素濃度約 $9.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と比較して低い。しかし、アンドープ層に意図せずドーパされたホウ素の濃度より10倍以上高いことは高濃度ホウ素ドーパ層からアンドープ層へのホールの非局在化を示している。一方、Fig. 3 (a)に見られるように250 K~623 Kの温度領域に試料#2の抵抗率は試料#1より低い。また室温における試料#2のホール移動度は試料#1に比べ6倍程度大きい(Fig. 3 (b))ことは、高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド膜のナノサイズクラスター化がホウ素ドーパダイヤモンド結晶のp型導電性の改善により有効であることを示している。

#### 4. 結論

高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド膜をミクロンサイズ及びナノサイズクラスター化し、アンドープ層による埋め込みを行った試料の380 K~650 Kの温度領域における有効活性化エネルギーはそれぞれ0.21 eV及び0.23 eVであり、通常のホウ素ドーパダイヤモンド膜の活性化エネルギー0.37 eVに比べその大幅な低減が図られた。ホール効果測定結果のシングルキャリア輸送モードによる解析を行った結果、高濃度ホウ素ドーパダイヤモンド膜のナノサイズクラスター化がホウ素ドーパダイヤモンド結晶のp型導電性の改善により有効であることが明らかになった。

#### 5. 謝辞

本研究は平成28年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

#### 6. 参考文献

- 1) H. Umezawa, K. Ikeda, N. Tatsumi, K. Ramanujama, S. Shikata, *Diamond Relat. Mater.*, **18**, 1196 (2009).

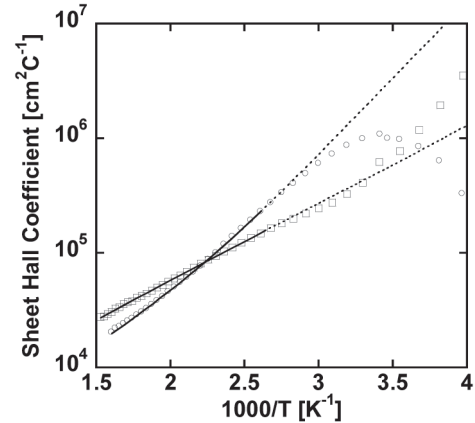


Fig. 4 Temperature dependences of the Hall coefficient taken from the Sample #1 (circles) and #2 (squares) after the embedding layer growth process.

- 2) M. Kubovic, M. Kasu, Appl. Phys. Exp., **2**, 086502, (2009).
- 3) A. T. Collins and A. W. S. Williams, J. Phys. C: Solid State Phys., **4**, 1789, (1971).
- 4) R. Dingle, H. L. Stormer, A. C. Gossard and W. Weigmann, Appl. Phys. Lett., **33**, 665, (1978).
- 5) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu, Jpn. J. Appl. Phys., **19**, L225, (1980).
- 6) T. Kobayashi, T. Arika, M. Iwabuchi, T. Maki, S. Shikama, and S. Suzuki, J. Appl. Phys., **76**, 1977, (1994).
- 7) E. F. Schubert, Delta-Doping of Semiconductors (Cambridge University Press, 1996).
- 8) G. Chicot, A. Fiori, P. N. Vople, T. N. T. Thi, J. C. Gerbedoen, J. Bousquet, M. P. Alegre, J. C. Pinero, D. Araujo, F. Jomard, A. Soltani, J. C. de Jaeger, J. Morse, J. Hárwig, N. Tranchant, C. Mer-Calfati, J. C. Arnault, J. Delahaye, T. Grenet, D. Eon, F. Omnès, J. Pernot, and E. Bustarret: J. Appl. Phys., **116**, 083702, (2014).
- 9) M. Aono, O. Maida and T. Ito, Diamond Relat. Mater., **20**, 1357, (2011).
- 10) O. Maida, H. Miyatake, T. Teraji and T. Ito, Diamond Relat. Mater., **17**, 435, (2008).
- 11) T. Nakai, K. Arima, O. Maida and T. Ito, J. Cryst. Growth, **309**, 134, (2007).
- 12) T. Teraji, S. Mitani, C.L. Wang, and T. Ito, J. Cryst. Growth, **235**, 287, (2002).
- 13) T. Teraji, H. Wada, M. Yamamoto, K. Arima, and T. Ito, Diamond Relat. Mater., **15**, 602, (2006).