

重金属原子を含有したダイヤモンド半導体の n 型電気伝導制御

九州工業大学 大学院工学研究院電気電子工学研究系 片宗優貴

Control of n-type Electrical Conductivity for Diamond Semiconductor Containing Heavy Metal Atoms

Yūki Katamune

Kyushu Institute of Technology

ダイヤモンド半導体の n 型電気伝導の制御方法として、プロセスの大面积化が期待できる熱フィラメント(HF)化学気相成長(CVD)法によるリンドーピングに取り組んだ。HFCVD法で得られる、フィラメント由来の金属不純物を含有したダイヤモンド膜について、リン濃度 10^{18} – 10^{20} cm⁻³ の範囲でリンドナーに由来する半導体的な電気伝導率の温度依存性を示すことがわかった。バンド伝導を示す高温領域では、ホール効果測定によって n 型電気伝導性が得られることを確認した。室温付近では、リンドナーに関連したホッピング伝導が支配的になることで電気伝導率が大幅に低下することがわかった。これらの結果から、ホッピング伝導領域では金属不純物のキャリア伝導への影響は限定的であり、リン濃度による電気抵抗率の制御が可能であることが明らかになった。

We demonstrated control of n-type conductivity for diamond semiconductors by phosphorus doping using hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD), which enables large-area growth. HFCVD-grown diamond films, which contain heavy metal impurities originating from filament material, showed semiconductor behavior in the temperature dependence of electrical resistivity in the phosphorus concentration range of 10^{18} – 10^{20} cm⁻³. At high temperatures in band conduction regions, Hall effect measurements confirmed n-type conductivity due to phosphorus donors. At room temperatures, an increasing phosphorus concentration results in hopping conduction via phosphorus donor levels, reducing electrical resistivity. These results indicate that the effect of metal impurities in diamond on carrier transport in hopping conduction regions is limited and that electrical resistivity is controllable by phosphorus concentration.

1. はじめに

ダイヤモンドはパワーデバイス¹⁾、耐放射線デバイス²⁾など次世代半導体材料として知られており、不純物ドーピングはデバイス作製において p, n 型の電気伝導型制御を可能にする要素技術のひとつである。ダイヤモンドへの不純物ドーピングについて、Siなどで利用されるイオン注入法は結晶欠陥の回復に課題があり、制御性が十分ではない。そのため、マイクロ波プラズマ(MP)を利用した化学気相成長(CVD)法による結晶成長中に不純物を取り込ませる手法がとられる。n型ダイヤモンドはリンを加えることで得られるが、リンが形成するドナー準位は 0.57 eV と深いためリンドナーが容易に補償される問題があ

る。n型ダイヤモンドの作製方法はMPCVDに限られていた^{3,4)}。

MPCVD法は汚染の少ない主流の結晶成長手法であり、高結晶性・高純度なダイヤモンド結晶が作製可能であるが、周波数の制約のため成長面積の拡大は難しい。本研究で注目する熱フィラメントCVD(HFCVD)法は、通電加熱した高融点金属線により原料気体を熱分解する手法であり、簡素な装置構成で12 inchでの大面積・長時間プロセスが可能である⁵⁾。欠点として、HFCVDで成長したダイヤモンド膜にはフィラメント材由来の重金属不純物(主にタングステン)が混入する問題があるため半導体用途での報告例は少なく、最近までMPCVDのようなリンドナーの活性化に起因したn型電気伝導の発現は実現されていなかった⁶⁾。そのため、HFCVDでのn型電気伝導の制御は未到達であり、重金属原子がn型ダイヤモンドのキャリア伝導をはじめとする電気的特性にどのような及ぼす影響は明らかではない。

本研究では、HFCVD法により得られる、重金属原子を含有したダイヤモンド薄膜でのリンドーピングによるn型電気伝導の制御を目的とした。

2. 実験方法

ダイヤモンド膜のエピタキシャル成長は熱フィラメントCVD法により行った⁶⁾。基板には、(111)面をもつ高温高压合成(HPHT)Ib型ダイヤモンドを用いた。原料ガスとしてメタン(CH_4)、輸送ガスとして水素(H_2)を用いた。リンドーピングでは、リン不純物原料としてトリメチルフォスフィン(PMe_3)を用いた。原料濃度はガス流量によって調整し、メタン濃度($[\text{CH}_4]/[\text{H}_2]$)は0.1%とした。また、リンドーピング濃度の制御では、リン不純物原料濃度($[\text{PMe}_3]/[\text{CH}_4]$)を変化させ、0.1–10%の範囲で調整した。フィラメント材にはタングステンを用い、結晶成長中のフィラメント温度は通電加熱により2000°C以上に維持した。そのほかの条件として、圧力は4kPa、ステージ温度は900°Cとした。

成長後の表面状態を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。成長膜中の不純物について、二次イオン質量分析によってリンとホウ素の原子濃度の深さ分布を取得した。加速電圧を15kVとして、一次イオン種に Cs^+ または O^+ イオンを用い、測定精度は $\pm 40\%$ であった。電気的特性評価では、成長膜表面にTi/Mo/Au積層電極を形成し、室温から600°Cまでの範囲で比抵抗およびホール効果測定を行った。

3. 実験結果および考察

Fig.1に $[\text{PMe}_3]/[\text{CH}_4]=0.1\%$ で作製した試料のリン、ホウ素および水素の原子濃度の深さプロファイルを示す。このプロファイルから得られたリンドーピング膜の厚さは約1.2 μm であり、成長速度は0.3 $\mu\text{m h}^{-1}$ 程度と見積もられた。成長膜中のリン濃度の平均値 $[\text{P}_{\text{SIMS}}]$ は $3.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であった。ホウ素濃度は $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ であり、リン濃度と比較して2桁低く、リンドナーの補償源としてのホウ素アクセプタの影響は少ないと考えられる。補償源と考えられる水素はリンよりも低い濃度に抑えられていた。また、フィラメント材由来

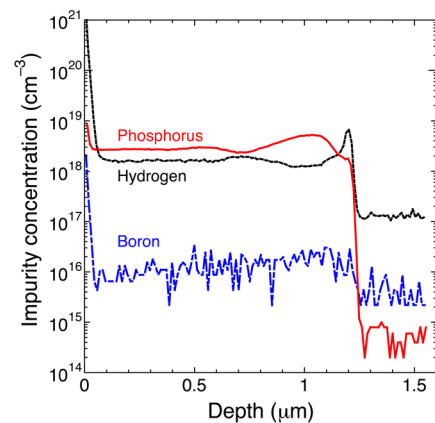


Fig.1 SIMS depth profile of phosphorus, boron, and hydrogen in diamond film grown at $[\text{PMe}_3]/[\text{CH}_4]=0.1\%$.

のタンゲステン濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、HFCVD で得られるダイヤモンドの既報値と同程度であった⁵⁾。

Fig.2 に成長膜中のリン濃度と CVD プロセスにおける気相中のメタンに対するリン不純物原料の比率の関係を示す。比較のため本研究の HFCVD の結果とともに MPCVD での既報値を示す⁷⁻⁹⁾。気相中のリン不純物原料濃度が 0.1% のとき膜中のリン濃度 $[P_{\text{SIMS}}]$ は $3.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、10% のとき $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。 10^{20} cm^{-3} 未満では、気相中から膜中へのリン原子の取込み効率は 1-3% 程度であり、MPCVD と同程度であった⁷⁾。成長手法に依らず、 10^{20} cm^{-3} に近づくと従って取込み効率の低下がみられた¹⁰⁾。

Fig.3 に HFCVD 法で作製したリンドーブ膜の電気伝導率の温度依存性を示す。リン濃度が異なるそれぞれの試料において、温度の上昇とともに電気抵抗率の低下がみられた。この半導体的なふるまいは、温度上昇によるキャリア濃度の増加を反映したものである。また、高い活性化エネルギーを示す高温域はバンド伝導領域であり、低い活性化エネルギーを示す低温域はホッピング伝導領域である。いずれの試料においても、ホール効果測定によってバンド伝導を裏付ける n 型電気伝導性を確認できた¹⁰⁾。

室温の電気伝導率はリン濃度が $3.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に増加することで 4 桁以上の大幅な低下がみられた。また、活性化エネルギーはリン濃度の増加とともに 0.05 eV 以下しており、ダイヤモンド結晶中のリンドーナー準位を介したホッピング伝導が支配的であると考えられる。得られた電気抵抗率および活性化エネルギーは、MPCVD で作製されるリンドーブダイヤモンドの既報値と近い値をとった。これは、リン濃度 $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲ではキャリア伝導への重金属不純物の寄与が判別できない程度に小さいことを示唆している。

Fig.4 に室温での電気抵抗率とリン濃度の関係を示す。比較のため本研究の HFCVD の結果とともに MPCVD での既報値を示す^{9,11)}。いずれの成長手法においてもリン濃度の増加に伴う電気抵抗

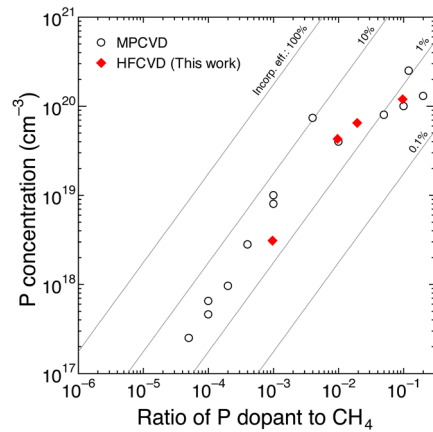


Fig.2 Phosphorus concentration of diamond films grown by HFCVD in this work and MPCVD in previous reports⁷⁻⁹⁾.

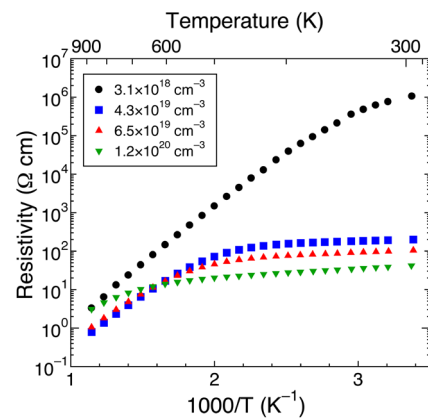


Fig.3 Resistivity of phosphorus-doped diamond films grown by HFCVD.

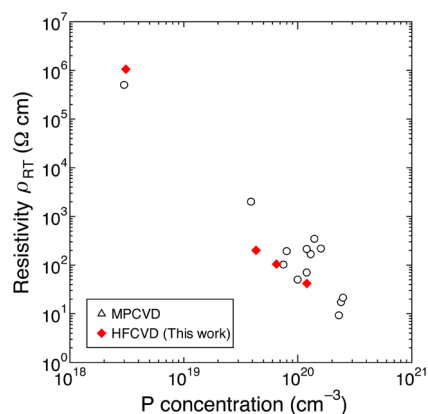


Fig.4 Relation between room temperature resistivity and phosphorus concentration of diamond films grown by HFCVD in this work and MPCVD in previous reports^{9,11)}.

率の低下がみられ、HFCVDによりリン濃度 $1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ で電気抵抗率 $42 \Omega \text{cm}$ の低抵抗化を実現した。HFCVDを用いることで、MPCVDと同様に、高濃度リンドーピングによる低抵抗化が可能であることがわかった。

4. 結論

ダイヤモンド半導体のn型電気伝導について、熱フィラメントCVD法を用いたリンドーピングによる制御に取り組んだ。リン濃度 $10^{18} - 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の範囲においてリンドナーに由来する半導体的な電気的特性が確認された。高濃度ドーピングによってリンドナーに関連したホッピング伝導に起因する電気抵抗率の大幅な低減が可能であることが明らかになった。ホール効果測定および比抵抗測定の結果から、ホッピング伝導領域における金属不純物のキャリア伝導への寄与は判別できない程度に小さいことがわかった。今後の課題として各種分光法等による結晶中の金属不純物の状態把握があげられる。

5. 謝辞

本研究の一部は、令和2年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申し上げます。また、本研究の電気的特性評価は、NIMS連携拠点推進制度の支援を受けて、物質・材料研究機構の小泉聡氏の協力のもとで実施した。この場をお借りして感謝申し上げます。

参考文献

- 1) H. Umezawa: *Materials Science in Semiconductor Processing*. **78** (2018) 147.
- 2) D.R. Kania, M.I. Landstrass, M.A. Plano, L.S. Pan and S. Han: *Diamond and Related Materials*. **2** [5](1993) 1012.
- 3) S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. Uzan-Saguy and R. Kalish: *Diamond and Related Materials*. **7** [2-5](1998) 540.
- 4) H. Kato, S. Yamasaki and H. Okushi: *Appl Phys Lett*. **86** [22](2005) 222111.
- 5) S. Ohmagari, H. Yamada, H. Umezawa, A. Chayahara, T. Teraji and S. Shikata: *Diamond and Related Materials*. **48** (2014) 19. [in English].
- 6) Y. Katamune, D. Mori, D. Arikawa, A. Izumi, T. Shimaoka, K. Ichikawa and S. Koizumi: *Applied Physics A*. **126** [11](2020) 879.
- 7) R. Ohtani, T. Yamamoto, S.D. Janssens, S. Yamasaki and S. Koizumi: *Appl Phys Lett*. **105** [23](2014) 232106.
- 8) H. Kato, T. Makino, S. Yamasaki and H. Okushi: *Journal of Physics D: Applied Physics*. **40** [20](2007) 6189.
- 9) N. Temahuki, R. Gillet, V. Sallet, F. Jomard, E. Chikoidze, Y. Dumont, M.-A. Pinault-Thaury and J. Barjon: *Physica Status Solidi A*. **214** [11](2017) 1700466.
- 10) Y. Katamune, A. Izumi, K. Ichikawa and S. Koizumi: *Diamond and Related Materials*. **134** (2023) 109789.
- 11) T. Matsumoto, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, H. Okushi and S. Yamasaki: *Japanese Journal of Applied Physics*. **53** [5S1](2014) 05FP05.