

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

「ダイヤモンド／窒化ホウ素ヘテロ接合の作製と電子デバイス応用」

2. 研究代表者

植田 研二(名古屋大学工学研究科 結晶材料工学専攻 准教授)

3. 研究シーズ探索成果の概要

本研究では、次世代半導体材料として期待されるダイヤモンド半導体デバイスの実用化を阻む最大の課題であるドーピング問題、即ち、室温で十分なキャリア濃度と信頼性を併せ持つドーピング技術が無いという問題を解決する事を目標とした。その為に、ダイヤモンドより広い禁制帯幅を有し、格子整合性が良好な立方晶窒化ホウ素(c-BN)とダイヤモンドのヘテロ接合を作製し、c-BNへ変調ドーピングする事によりヘテロ接合界面でのキャリア生成を図った。

本研究の結果、2つの成果を得た。1つは、ダイヤモンド基板上にp型及びn型c-BN薄膜の作製が可能となった事である。特に、n型c-BN薄膜の活性化エネルギーは $\sim 0.03\text{eV}$ と低く、ダイヤモンドpn接合におけるn型ダイヤモンドの代替層として使用できる可能性がある事が分かった。もう1つはp型c-BN/ダイヤモンドヘテロ接合を作製し、界面でのキャリア誘起が起こるか検証した事である。キャリア誘起は確認できなかったが、この理由は、接合界面の品質が不十分である為だと考えている。界面の高品質化は今後の課題である。

4. 研究シーズ探索のねらい

ダイヤモンドは、広い禁制帯幅、高熱伝導度等の優れた特性を持ち、次世代半導体材料、特にパワーデバイスとして期待されているが、ドーピング技術に問題があり、十分にその特性を發揮できていない。本研究では、このドーピング問題を解決する為に、ダイヤモンドより広いバンドギャップを持ち、格子整合性も良好な立方晶窒化ホウ素(c-BN)とダイヤモンドのヘテロ接合の作製を行い、c-BN層へ変調ドーピング(c-BN層のみへドーピング)する事により、アンドープダイヤモンドへのキャリア誘起が行えるか検証を行った。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

理論計算によると、p型ドーピング立方晶窒化ホウ素(c-BN)からダイヤモンドへキャリア誘起ができる可能性がある(図1: Pickett et al, Phys. Rev. B38 (1988) 1316)。考え方はAlGaAs/GaAs接合での変調ドーピングによる二次元電子ガス生成と同様である。その為には、高品質p型c-BN薄膜をダイヤモンド上に成長し、良質なヘテロ接合界面を得る必要がある。

本研究は、①高品質c-BNの成長、②c-BNへのドーピング、③

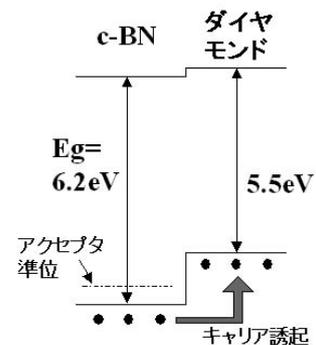


図1: ダイヤモンド/立方晶窒化ホウ素(c-BN)ヘテロ接合のバンド図

高品質ダイヤモンド/p型 c-BN ヘテロ接合作製の3段階で進め、目的実現を図った。まず、現有のイオンビームスパッタ装置を改造し、2本のイオン銃を用いたイオンビームアシストスパッタ法により、市販のCVDダイヤモンド上へのc-BN薄膜の成長を行った(①)。その後、Zn等の既存ドーパントを含むターゲットを用いたドーピングにより、p型 c-BN 薄膜成長を試みた(②)。次に、p型 c-BN/ダイヤモンドヘテロ接合作製し、ホール測定からヘテロ接合界面でキャリア誘起が起こるか検証した(③)。

5.2 成果

本研究で得られた主な成果は、以下の2点である。

- CVDダイヤモンド基板(絶縁性)上にp型及びn型c-BN薄膜の作製が可能となった。n型c-BN薄膜の活性化エネルギーは $\sim 0.03\text{eV}$ であり、ダイヤモンドpn接合におけるn型ダイヤモンドの代替層として期待できる。
- p型c-BN/ダイヤモンド接合作製したが、ヘテロ接合界面でのキャリア誘起を観測できなかった。ヘテロ接合界面制御が今後の課題である。

これらについて、上記①～③の各段階と対応させて、以下に詳細に記載する。

①高品質c-BNの成長

既存のイオンビームスパッタ装置の改造を行い、高品質立方晶窒化ホウ素薄膜の作製を試みた。c-BN薄膜の作製はイオンビームアシストスパッタリング(IBAS)法、プラズマCVD法等様々の手法を用いて行われているが、IBAS法を用いる事とした。この理由としては2点あり、1点目は、我々の研究室でイオンビームスパッタ法による磁性金属薄膜の成長を行っており技術蓄積がある事、及び他グループから、IBAS法を用いたダイヤモンド上への高品質c-BN薄膜の作製の報告がある為である(Zhang et al, Nature Mater. 2 (2003) 312)。BNには立方晶(c-BN)と六方晶(h-BN)があり、高圧安定相である立方晶BNを安定化させるには、成長中にエネルギー(イオン銃によるアシストや基板バイアス等)を加える必要がある。

Zhangらの報告を参考にすると、高品質c-BN薄膜の成長には、アシストイオン銃を用いた高エネルギー窒化及び成長温度の高温化($\sim 900^\circ\text{C}$ が必要、既存装置は $\sim 300^\circ\text{C}$)が必要となる。予算の6割程度を既存装置の改造に使用し、 $\sim 900^\circ\text{C}$ での窒化物薄膜の成長が可能なIBAS装置を立ち上げた(図2)。

まず、Si基板上でc-BN薄膜の作製を行い、作製条件の絞り込みを行った。Si基板を用いる場合、Si基板とBN層間の反応や拡散等の為、成長温度を高温にするのが難しい。赤外(IR)及びX線(XRD)測定から判断すると $\sim 500^\circ\text{C}$ が最適成長温度であった。また、アシストイオン銃のビーム電圧(V_B)を増加させる事により立方晶の安定化が可能であるが、 $V_B = \sim 500\text{eV}$ が最適であった。IR測定の結果から、BN薄膜中のc-BNの分量比(作製した薄膜中の、c-BNとh-BNの比)は $\sim 60\%$ であり、XRD結果から、c-BNとh-BNが混合した多結晶薄膜である事が分かった。

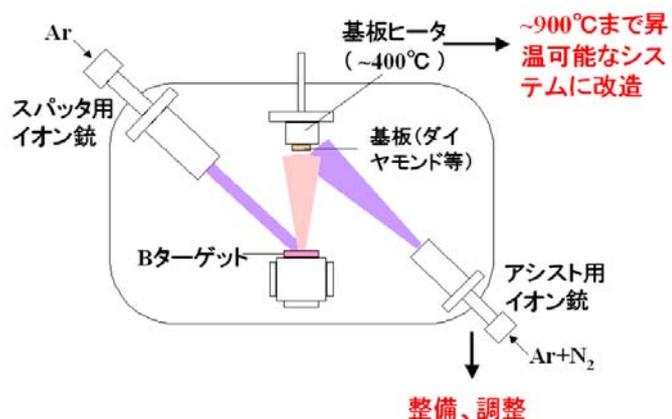


図2:c-BN 成長用イオンビームアシストスパッタ(IBAS)装置

②c-BN へのドーピング

Si 基板上での結果を参考に、ダイヤモンド上での c-BN 成長を試みた。図 3 に、ダイヤモンド上に作製した BN 薄膜の IR スペクトルを示す。全ての薄膜で、c-BN の sp^3 結合に由来する吸収が 1060cm^{-1} 付近に、六方晶(h-)BN の sp^2 結合に由来する吸収が 1370cm^{-1} 及び 700cm^{-1} 付近に現れ、これらの吸収ピーク強度は基板温度の増加と共に増加した。IR 吸収強度比 ($I_{1060}/(I_{1060} + I_{1370})$) から求めた c-BN の分量比は基板温度にはあまり依存せず、 $\sim 60\%$ 程度となった。

基板温度 500°C で作製した c-BN 薄膜で電気伝導性が見られたが、ホール測定の結果から、室温キャリア濃度が $2.8 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、移動度が $21\text{cm}^2/\text{Vs}$ の n 型半導体となる事が分かった。n 型伝導性の由来は現在検討中であるが、窒素欠損かホウ素ターゲットに含まれる C や Si 等の不純物が原因ではないかと考えている。

作製した BN 薄膜には、c-BN に加え h-BN も含まれていたが、h-BN が n 型伝導に由来する可能性も考えられる。その為、アシスト用イオン銃のビーム電圧を制御し、低電圧 ($V_B = 150\text{V}$) 及び低電流密度で h-BN 薄膜作製を試みた。その結果、ほぼ単相の h-BN 薄膜 (分量比: 90% 以上) が得られた。しかし、h-BN 薄膜は高抵抗であり、ホール測定は出来なかった。従って、n 型伝導性は c-BN に由来していると結論した。

抵抗率の温度依存性から、n 型 c-BN 薄膜の活性化エネルギー (E_a) は $\sim 0.03\text{eV}$ と見積もられた (図 4)。この値は、Si を高濃度にイオン注入した c-BN 薄膜の E_a ($\sim 0.05\text{eV}$) と近く、我々の薄膜の n 型伝導性も、ヘビードープされた n 型ドーパント (や欠陥) が起源ではないかと考えている。ダイヤモンドの典型的な不純物であるホウ素 (0.35eV)、リン (0.59eV) と比較すると、この E_a 値は極めて低く、低抵抗化が期待でき、ダイヤモンド pn 接合における n 型ダイヤモンドの代替層として使用可能であると思われる。

Si 基板上での c-BN 成長は多数の報告があるが、ダイヤモンド上での c-BN 半導体薄膜の成長に関する報告はあまり無く (数件程度でイオン注入による結果のみ)、新規性が高い。

③高品質ダイヤモンド/p 型 c-BN ヘテロ接合作製

②の結果を参考に、研究目的の実現に必須となる、p 型 c-BN 薄膜の作製を試みた。p 型ドーピングは既存の B ターゲット上に Zn チップを置く事により試みた。なお、Zn は c-BN 中で p 型ドーパントになるという報告がある (Nose et al., J. Appl. Phys. 102, 063711)。成長条件を様々に変えて c-BN の成長を行った所、 700°C で成長した BN 薄膜で p 型伝導性が見られた。室温キャリア濃度は $5.0 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、室温移動度は $569\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。移動度は n 型 c-BN 薄膜より 1 桁以上大きい、変調ドーピングしたヘテロ接合界面で生ずると期待される移動度

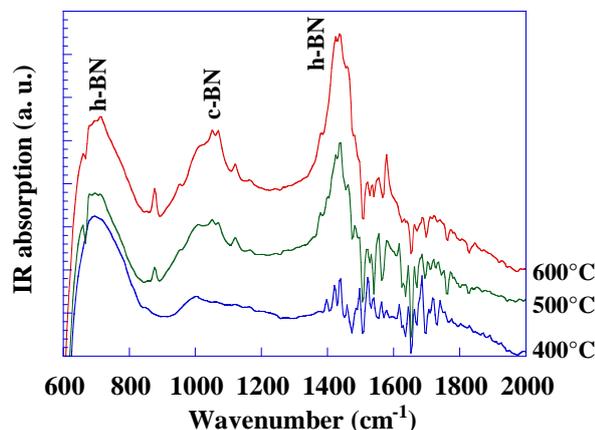


図 3: ダイヤモンド上に作成した BN 薄膜の赤外吸収スペクトル

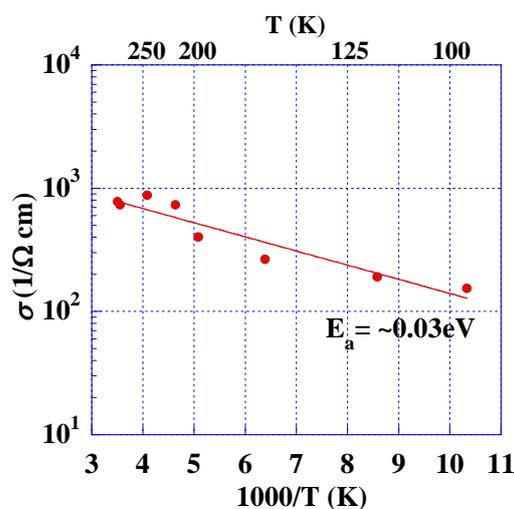


図 4: ダイヤモンド上に作製した n 型 BN 薄膜の抵抗率の温度依存性

(III-V 族半導体のヘテロ接合では ~ 100 万 cm^2/Vs のオーダー)よりはずっと低く、c-BN 薄膜自体の伝導性を見ていると考えている。良質なダイヤモンド/c-BN ヘテロ接合界面の創製がキャリア誘起の鍵であるが、現在の接合ではその段階まで達しておらず、界面の高品質化が今後の課題である。

目論見通りには行かなかったが、結晶成長手法から見直し、接合界面の高品質化を図れば結果に繋がる可能性が高いと考えている。

6. 自己評価

本研究では、“p 型 c-BN/ダイヤモンドヘテロ接合での界面キャリア誘起を図る”という挑戦的テーマを掲げ、①高品質 c-BN の成長、②c-BN へのドーピング、③高品質ダイヤモンド/p 型 c-BN ヘテロ接合作製の 3 段階で研究を行ってきた。1年間の研究で、c-BN 半導体薄膜を作製する環境を整え、pn 制御が可能な段階まで持って行き、①～③のステップを一通り試みた点は評価できると思われる。

p 型 c-BN/ダイヤモンドヘテロ接合による界面キャリア誘起は界面制御が鍵を握るが、そこに至るまでの間に大部分の時間を費やしてしまい、大きな成果につなげる事ができなかった。高品質 c-BN 半導体薄膜の結晶成長は難しい面があり、電子デバイス品質の結晶が得られるようになるまでは、しばらく時間がかかりそうである。

研究シーズプロジェクトとしては 12 月で終了であるが、私個人としてはダイヤモンド/BN ヘテロ接合には大きな可能性があり、色々な展開が考えられるので、今後も研究を継続していき、大きな成果につながるよう努力していきたい。

7. PO の見解

ダイヤモンド上の窒化ホウ素薄膜作製のチャレンジは世界的に見ても数少ない例である。数の少なさは難しさを反映したものであり、プロセス上の工夫が重要である。本プログラム中では、成功の見通しが得られたわけではないが、もう少し努力することが必要である。ダイヤモンドと同じくワイドギャップ半導体はSiCの次の高温動作、低オン抵抗などの用途が期待されており、うまくいけば、低ロスのパワーデバイスと成りうる可能性がある。この分野のパイオニアとして研究を突き詰めてほしい。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

今後投稿予定

(2)特許出願

研究期間累積件数： 0 件

発 明 者：
発明の名称：
出 願 人：
出 願 日：

(3)口頭発表

①学会
国内 1 件, 海外 1 件

1. 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会: 植田、浅野、イオンビームアシストスパッタ法による CVD ダイヤモンド上への立方晶窒化ホウ素薄膜の作製 (15a-ND-4)
2. MRS2010 fall meetings, K. Ueda, H. Asano, “Fabrication of semiconducting cubic boron nitride films on CVD diamond by ion beam sputtering method” (A10.2).

②その他

国内 0 件, 海外 0 件

(4)その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

特に無し