

# 複合量子ビームラボ ( Complex Quantum Beam Lab. )

研究項目：放射線・レーザー複合場における結晶成長のダイナミクスとその応用に関する研究  
研究期間：平成7年度～12年度

## 1. 当該研究の背景

加速器からの高エネルギー粒子線や光子の利用技術の開発は、材料開発や分析技術等の多くの応用分野への波及効果が大きく、放射線ビームの高度利用の観点からその研究開発の推進が必要とされている。本研究課題は高エネルギーイオンビームとレーザーなどの光子ビームからなる複合放射線場において、イオンビームによる原子核反跳などの効果と光子ビームによる高い電子励起効果によって、半導体の結晶成長が誘起される効果を明らかにし、そのダイナミックなメカニズムを明らかにする計測・分析技術を開発するとともに、通常の熱プロセスでは形成や結晶成長が困難な新たな半導体材料形成への応用を行うことを目的としている。

## 2. これまでの研究経過と現状

### 2.1 非熱平衡半導体材料へのイオンビーム誘起結晶成長の適用<sup>1-3)</sup>

本研究課題は、物質にイオンビームを照射する際に避けることができない照射損傷発生(欠陥生成)という現象を、原子再配列・結晶成長の促進効果に利用できることを明らかにした従来の研究成果の上に推進しているものである。本研究の前期においては特に、イオンビーム誘起結晶成長の非熱平衡半導体材料形成などへの応用を中心に、放射線利用技術開発の新しい発展の観点から研究を進めた。

### 2.2 シリコンの固相結晶成長に対する電子励起効果<sup>4)</sup>

本研究では半導体の結晶成長過程において電子励起源であるレーザー光源(波長400nm以下)をイオンビームと複合化することを行っているが、その前段階として電子励起効果を確認するため、Si(100)清浄表面上に、超高真空中で非晶質Si層を堆積し、Xe<sub>2</sub>を用いた

エキシマランプからの紫外線(172nm)を照射し、固相結晶成長に対する紫外線照射効果の有無を検証した。この研究で用いた172nmの紫外線はシリコンとの相互作用が大きい波長領域にあり、吸収長は約6nmと大変小さく、試料表面のごく浅い層で吸収されてしまう。そのため本研究では通常のRBS(MeV領域)に比較して深さ分解能に優れ、表面層に感度の高い飛行時間型低エネルギーイオン散乱法の開発を行い<sup>4,5)</sup>、それを用いて固相結晶成長層の観測を行った。

図1に示すのは、13nmの非晶質層を堆積した試料を、紫外線を照射しながら500°Cで30分間加熱した際の、加熱前後で測定した飛行時間型低エネルギーイオン散乱スペクトルである。横軸220から250nsecにかけてのピークの面積が表面の非晶質層の厚さに直接比例する。紫外線照射を伴った500°C加熱により加熱後ピークの面積は減少しており、固相結晶成長が生じたことがわかる。またピークの変化から評価した固相結晶成長の量は約3nmであった。一方500°C30分加熱で紫外線の照射を行わない場合、結晶成長はほとんど観測されなかった。紫外線照射による結晶成長の促進は

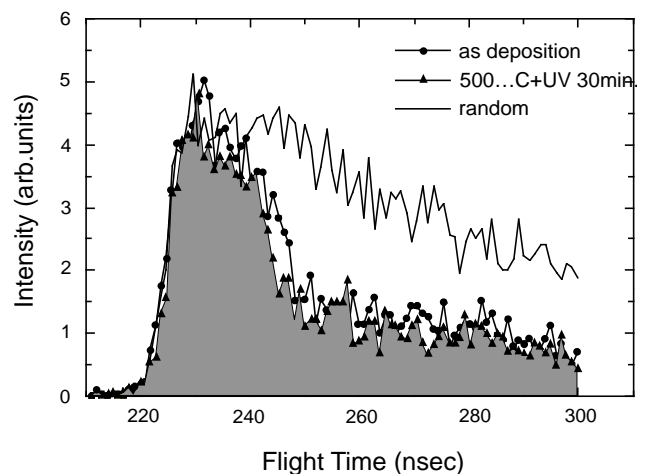


図1 Si(001)上の13nmの非晶質Si層に500°CでUV光(172nm,エキシマランプ使用)を照射した前後で測定した散乱イオン飛行時間スペクトル(25keVH<sup>+</sup> 検出角度135度)

成長速度にして10倍以上であった。以上のように本研究ではSiの固相結晶成長過程において電子励起源として紫外線を照射し、固相結晶成長に対する紫外線照射の効果を確認した。結晶成長に対する電子励起効果の詳細なメカニズムを今後明らかにしていく必要はあるが、本研究ではイオン照射と光子照射のそれぞれが結晶成長を促進する作用があることを確認できた。

### 2.3 ダイヤモンドの照射損傷のイオンビームアニール<sup>6,C,D)</sup>

本研究ではイオンビーム誘起結晶成長法の、よりバンドギャップの大きな結晶材料への適用の可能性を探求するべく、半導体材料としては最大のバンドギャップ(5.5eV)を有するダイヤモンドのイオンビーム誘起結晶成長の研究を行った。ダイヤモンドは将来の超低損失パワーデバイスや極限環境において動作可能な電子デバイスへの応用が期待されており、イオン注入によるドーピング技術の確立が望まれている材料である。しかしイオン注入に伴う照射欠陥の有効なアニール法が確立していないことも要因となっており、特にn型の電気伝導をイオン注入ではいまだ実現できていない。このような状況において、高い電子励起効果を持つイオンビーム誘起結晶成長法の、ダイヤモンドの照射欠陥のアニール法としての可能性を探求す

る意義は大きい。

この研究ではダイヤモンドに40keVの炭素イオンを室温で照射して生成した照射欠陥のアニール特性について詳細な調査を行い、昇温によるアニールとAr、またはHeイオンビームを照射しながら昇温するイオンビームアニールとの比較を行った。図2に示すように、昇温するだけのアニールでは残留損傷が10%まで減少するのに20時間以上必要であるのに対し、He照射ではおよそ20分、またAr照射においてはわずか数分で回復し、イオンビームアニールがダイヤモンドの照射損傷の回復を著しく増速することを見出し、イオンビームアニール法がダイヤモンドの照射損傷の回復法として有効であることを明らかにした。

### 2.4 イオン注入によるダイヤモンドのn型伝導性制御の試み—pn接合ダイオードの試作<sup>7,A,B)</sup>

電総研のCVDダイヤモンド合成グループでは近年、ダイヤモンドを電子デバイス材料として応用する上で重要であるダイヤモンド薄膜の高品質化や原子レベルでの平坦化の技術開発を進め、不純物や欠陥がほとんど混入しない単結晶薄膜の合成に成功している。そこで平成11年度では、この高品質単結晶ダイヤモンド薄膜をイオン注入の母体として用い、これまでイオン注入法では非常に困難とされてきたn型伝導性制御の研究に着手し、その第一歩としてpn接合ダイオードの試作を行った。

図3は試作したダイヤモンドのpn接合ダイオードの構造を示すものである。この構造では高温高压合成Ibダイヤモンドを基板として、まずマイクロ波プラズマ

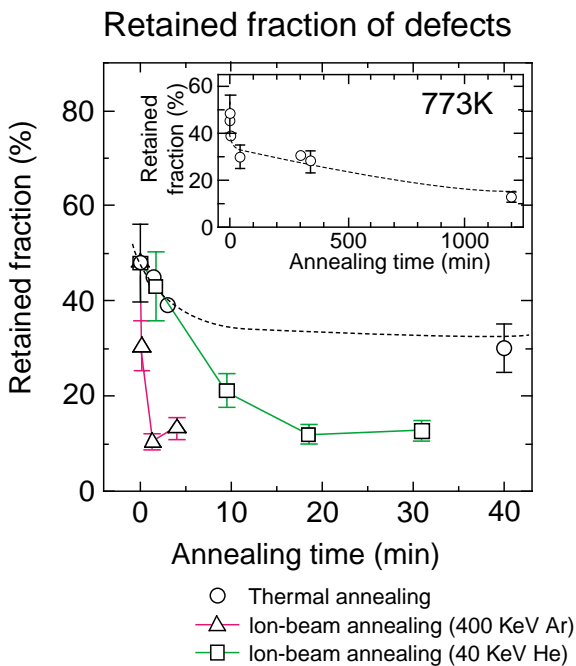


図2 ダイヤモンドの照射損傷の熱アニールとイオンビームアニールとの比較

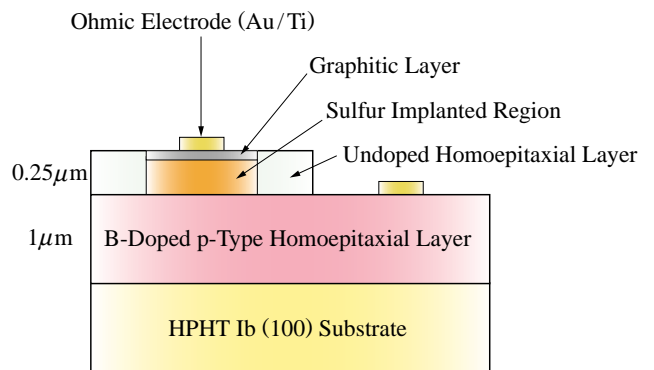


図3 ホウ素を気相添加したCVDホモエピタキシャルダイヤモンドと硫黄をイオン注入したCVDホモエピタキシャルダイヤモンドによるpn接合の構造

CVD法によりホウ素をドーピングしたホモエピタキシャルダイヤモンドを成長する。当所ではこれまでに高品質ダイヤモンド薄膜の合成の一環として、この技術をベースにしたホウ素添加によるp型ダイヤモンドの合成において、世界最高の電荷移動度をもつ薄膜の合成に成功しているが、ここではこの技術を用いている。そしてこのp型ホモエピタキシャルダイヤモンド上に何もドーピングしないアンドープ単結晶ダイヤモンドを成長させる。その際、表面の4分の1をマスクで覆い、この領域はp型ダイヤモンドの表面がむき出しになるようにしてある。その後、アンドープのホモエピタキシャルダイヤモンド層に硫黄をイオン注入により添加し、p型層とアンドープ層の境界から表面に向かって一様な濃度となるように硫黄を分布させ、pn接合を形成した。そして前項と同様にイオン注入領域のごく表面をグラファイト化することにより低抵抗化し、さらに図のようにチタン/金の電極を、むき出しとなったホウ素をドーピングしたp型層表面とグラファイト層上に作製した。

図4は室温で測定を行ったダイヤモンドのpn接合ダイオードの電流-電圧特性であり、このように整流特性を観測することができた。このデータはp型層もn型層もどちらもCVDを用いたホモエピタキシャルダイ

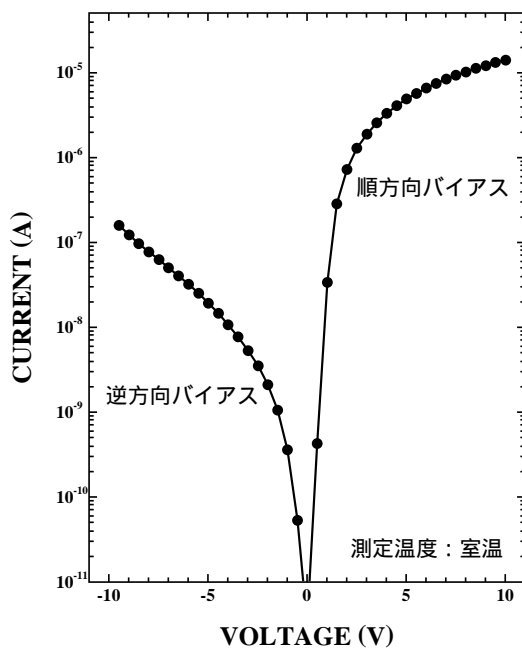


図4 ホウ素を気相添加したCVDホモエピタキシャルダイヤモンドと硫黄をイオン注入したCVDホモエピタキシャルダイヤモンドによるpn接合の電流電圧特性

ヤモンドであるということ、さらにn型層はイオン注入により作製されているという点で、初めての報告である。バイアス電圧が順方向の場合の電流は、この構造における電気の通り道でもっとも距離の長い、ホウ素をドーピングしたp型ホモエピタキシャルダイヤモンド層の抵抗でほぼ決まっている。一方低い順方向バイアスや逆方向バイアスでは順方向バイアスに比べて電流が小さくなっており、通常のpn接合が形成されていることがわかる。この電流-電圧特性はダイヤモンド本来の物性から期待される整流比や、ホウ素を添加したp型ホモエピタキシャルダイヤモンドと金属の接合によるショットキーダイオードを用いて当所で示した整流比から比較すると、もちろんまだまだ改善すべき課題は多い。しかし、イオン注入によって作製したn型ダイヤモンドを利用したpn接合ダイオード試作の成功は、ダイヤモンドを用いた実際の電子デバイス作製に向けて大きく一歩を踏み出したものと考えている。

### 3. 今後の研究展開の方向

上記、ダイヤモンドの伝導性制御に関連した本研究課題の成果を踏まえ、平成13年度からは原子力特研新規テーマ「動的アニール・ソフトイオンビームプロセスによる高品質ダイヤモンド半導体基盤技術の研究」が開始される。従来のシリコン等の半導体材料に対して開発され適用されてきたイオンビームプロセスを、ダイヤモンドにそのまま応用するだけでは電気伝導性を得ることができないことが本研究で明らかとなりつつある。ダイヤモンドは原子密度が高く隙間が小さいため、イオン注入のように放射線照射損傷が不可避なドーピング技術では、ドーパントの活性化が蓄積した照射損傷により阻害されてしまう。新テーマでは放射線照射損傷の発生と蓄積を最小限に押さえるために、従来のイオンビームプロセスと比較してダイヤモンドに対してよりソフトな、ダイヤモンドのためのイオンビームプロセスを開発し、高品質なp型およびn型ダイヤモンド半導体作製の基盤技術を確立することを目標とする。新法人においてこのテーマは「新炭素系材料開発研究センター」の「ダイヤモンド半導体チーム」を研究活動の拠点とする。

参考文献

史(金属材料技術研究所),酒井忠司(東芝研究開発センター)

\*ラボリーダ

- 1) N. Kobayashi, D.H. Zhu, H. Katsumata, H. Kakemoto, M. Hasegawa, N. Hayashi, H. Shibata, Y. Makita, S. Uekusa and T. Tsukamoto: Nucl. Instrum. Methods, B 121 (1997) 199.
- 2) H. Katsumata, N. Kobayashi, Y. Makita, M. Hasegawa, N. Hayashi, H. Shibata and S. Uekusa: Nucl. Instrum. Methods, B 121 (1997) 146.
- 3) N. Kobayashi, D.H. Zhu, M. Hasegawa, H. Katsumata, Y. Tanaka, N. Hayashi, Y. Makita, H. Shibata and S. Uekusa: Nucl. Instrum. Methods, B 127/128 (1997) 350.
- 4) M.Hasegawa, N.Kobayashi and N.Hayashi : Rev.Sci.Instrum. 67(1996)3510.
- 5) M.Hasegawa and N.Kobayashi : AIP Conference Proceedings, 392(1997)591.
- 6) M.Ogura, M.Hasegawa, Y.Tanaka and N.Kobayashi : Nucl. Inst. and Meth. In Phys. Res. B.161-163(2000)1043.
- 7) M.Hasegawa, D.Takeuchi, S.Yamanaka, M.Ogura, H.Watanabe, N.Kobayashi, H.Okushi, K.Kajimura: Jpn.J.Appl.Phys.38(1999)L1519.

特許等取得状況(申請中)

- (A) ダイヤモンド半導体およびその作製方法(材料科学部 先進半導体材料技術ラボとの共同出願), 特願平11-206858
- (B) ダイヤモンド p n 接合ダイオードおよびその作製方法 (材料科学部先進半導体材料技術ラボとの共同出願), 特願平11-244883
- (C) アニール方法(材料科学部先進半導体材料技術ラボとの共同出願)特願平11-34541
- (D) ダイヤモンドのアニール方法 特願2000-35726
- (E) 半導体の低温化結晶成長方法 特願2000-308585

当該研究項目担当者等

1) ラボ構成員(総数8名)

職員(8名) 長谷川雅考\*,小林直人,田中保宣,小倉政彦,大久保雅隆,栗津浩一,山田家和勝(量子放射部),竹内大輔(材料科学部)

2) その他の研究協力者

大串秀世(材料科学部),山中貞則(材料科学部),渡辺幸志(材料科学部),李成奇(材料科学部),陳益鋼(量子放射部),中田穰二(神奈川大学),関口隆