

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6635675号
(P6635675)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 21/205	(2006.01)	H01L 21/205
C30B 29/04	(2006.01)	C30B 29/04
C01B 32/25	(2017.01)	C01B 32/25
C23C 16/27	(2006.01)	C23C 16/27
C23C 16/44	(2006.01)	C23C 16/44

G

A

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2015-98261(P2015-98261)
 (22) 出願日 平成27年5月13日(2015.5.13)
 (65) 公開番号 特開2016-213409(P2016-213409A)
 (43) 公開日 平成28年12月15日(2016.12.15)
 審査請求日 平成30年4月25日(2018.4.25)

特許法第30条第2項適用 ▲1▼刊行物名： 第28回 ダイヤモンドシンポジウム 講演要旨集 発行者名：
 一般社団法人 ニューダイヤモンドフォーラム 発行年月日： 平成26年11月19日 ▲2▼集会名：
 第28回 ダイヤモンドシンポジウム 開催場所：
 東京電機大学 丹羽ホール 開催日： 平成26年11月19日

(73) 特許権者 301021533
 国立研究開発法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100124431
 弁理士 田中 順也
 (74) 代理人 100156845
 弁理士 山田 威一郎
 (74) 代理人 100124039
 弁理士 立花 顯治
 (74) 代理人 100112896
 弁理士 松井 宏記
 (74) 代理人 100174160
 弁理士 水谷 韶也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】不純物ドープダイヤモンド及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ダイヤモンドに不純物がドープされた、単層構造の不純物ドープダイヤモンドであって、
 前記不純物ドープダイヤモンドは、単結晶構造を有するとともに前記不純物と異なる金属元素を含み、

二次イオン質量分析法で測定した不純物濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、不純物を含まない単結晶ダイヤモンドの格子定数(3.567)を基準として、X線回折法で測定した格子歪みは、0.1%以下であり、温度25における比抵抗は、3 m⁻³以下であり、平均面粗さは、0.1 nmよりも小さい、単層構造の不純物ドープダイヤモンド。
 10

【請求項2】

前記不純物ドープダイヤモンドにおいて、透過FT-IRによって測定される有効アクセプタ密度と、前記不純物濃度との比によって算出されるホール活性化率(前記有効アクセプタ密度 / 前記不純物濃度)は、95%以上である、請求項1に記載の単層構造の不純物ドープダイヤモンド。

【請求項3】

前記金属元素は、タンゲステン、タンタル、レニウムおよびルテニウムのいずれかである、請求項1または請求項2に記載の単層構造の不純物ドープダイヤモンド。

【請求項4】

前記不純物が、ホウ素及びリンの少なくとも一方である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の単層構造の不純物ドープダイヤモンド。

【請求項 5】

厚みが $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ の範囲である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の単層構造の不純物ドープダイヤモンド。

【請求項 6】

前記不純物ドープダイヤモンドの厚みの最大値と最小値との差が、当該最大値の 10 % 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の単層構造の不純物ドープダイヤモンド。

【請求項 7】

温度 25 における比抵抗が、 $0.5 \sim 3 \text{m}\Omega\text{cm}$ である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の単層構造の不純物ドープダイヤモンド。 10

【請求項 8】

ホール移動度が、 $0.1 \sim 10 \text{cm}^2/\text{Vs}$ である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の単層構造の不純物ドープダイヤモンド。

【請求項 9】

基板の上に形成されている、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の単層構造の不純物ドープダイヤモンド。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の単層構造の不純物ドープダイヤモンドを含む、電子デバイス。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイヤモンドに不純物がドープされた、単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンド及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ダイヤモンドは、高絶縁破壊電界 ($> 10 \text{MV/cm}$)、高速キャリア移動度 (電子： $4500 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、正孔： $3800 \text{cm}^2/\text{Vs}$)、物質中最高の熱伝導率 ($22 \text{W}/\text{cmK}$) 等の優れた物性を有しており、さらに、化学的安定性及び耐放射線性にも優れているため、高温・極限環境下で動作するパワーデバイス材料としての応用が期待されている。 30

【0003】

ダイヤモンドをパワーデバイス材料などに応用するためには、ホウ素などの不純物をダイヤモンド結晶中に高濃度でドープして、ダイヤモンド結晶を低抵抗化する必要がある。ダイヤモンド結晶中にホウ素などの不純物をドープする方法としては、マイクロ波 CVD 法等が広く使用されている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、炭素を主成分とする半導体ダイヤモンドであって、窒素原子及びホウ素原子を含有し、その濃度がどちらも 1000ppm 以上であることを特徴とする半導体ダイヤモンドが記載されている。特許文献 3 に開示された方法によれば、マイクロ波 CVD 法を用い、窒素源、ホウ素源、及び炭素源を含む原料ガスを製膜することにより、ホウ素がドープされた、単結晶構造を有するホウ素ドープダイヤモンド膜が得られるとしている。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 4 - 266020 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

例えば特許文献1に記載されたような方法を用いることにより、ホウ素がドープされた、単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンド（不純物ドープ単結晶ダイヤモンド）が得られると考えられる。しかしながら、例えばマイクロ波CVD法を用い、長時間にわたって高濃度の不純物ドープ単結晶ダイヤモンドを合成しようとすると、チャンバー内に煤が堆積して、不純物ドープ単結晶ダイヤモンドの厚みを大きくすることができないという問題がある。また、マイクロ波CVD法では、大面積の不純物ドープ単結晶ダイヤモンドを合成することも困難である。さらに、マイクロ波CVD法によって、厚み及び組成の均一性の高い不純物ドープ単結晶ダイヤモンドの合成も困難であった。

このような状況下、本発明は、単結晶構造を有している不純物ドープダイヤモンドを提供することを主な目的とする。さらに、本発明は、当該不純物ドープダイヤモンドの製造方法を提供することも目的とする。10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記のような課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンドの合成において、熱フィラメントCVD法を採用することにより、単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンドが好適に得られることを見出した。

従来、不純物ドープダイヤモンドの合成法として、熱フィラメントCVD法を用いることも考えられたが、単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンドを合成しようと、フィラメントを構成する金属元素（例えば、タンゲステンフィラメントを構成するタンゲステン）もドープされるため、単結晶構造を備える不純物ドープダイヤモンドについては、好適に製造することはできないと考えられた。特に、不純物を高濃度でドープする場合には、単結晶構造を備える不純物ドープダイヤモンドが合成できるとは考えられなかつた。20

【0008】

ところが、本発明者らが検討を重ねたところ、意外にも、熱フィラメントCVD法を採用することにより、単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンドが好適に得られることを見出した。さらに、本発明者らは、熱フィラメントCVD法を採用することにより、長時間にわたる合成によっても、高濃度の不純物（例えば、二次イオン質量分析法で測定した不純物濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ）がドープされた不純物ドープダイヤモンドを合成することができ、チャンバー内に煤が堆積せず、単結晶構造の結晶品質に優れた不純物ドープダイヤモンドが得られることを見出した。また、不純物ドープダイヤモンドの薄膜化、大面積化も可能であることを見出した。30

本発明は、これらの知見に基づいて、さらに検討を重ねることにより完成された発明である。

【0009】

すなわち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項1. ダイヤモンドに不純物がドープされた、不純物ドープダイヤモンドであって、

前記不純物ドープダイヤモンドは、熱フィラメントCVD法により合成されており、単結晶構造を有している、不純物ドープダイヤモンド。40

項2. 二次イオン質量分析法で測定した不純物濃度が、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である、項1に記載の不純物ドープダイヤモンド。

項3. 不純物を含まない単結晶ダイヤモンドの格子定数（3.567）を基準として、X線回折法で測定した格子歪みが0.8%以下である、項1または2に記載の不純物ドープダイヤモンド。

項4. 透過FT-IRによって測定される有効アクセプタ密度と、二次イオン質量分析法で測定される前記不純物濃度との比によって算出されるホール活性化率（前記有効アクセプタ密度 / 前記不純物濃度）が、95%以上である、項1～3のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンド。50

項 5 . 前記不純物が、ホウ素及びリンの少なくとも一方である、項 1 ~ 4 のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンド。

項 6 . 厚みが $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ の範囲にある、項 1 ~ 5 のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンド。

項 7 . 前記不純物ドープダイヤモンドの厚みの最大値と最小値との差が、当該最大値の 10 % 以下である、項 1 ~ 6 のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンド。

項 8 . 温度 25 における抵抗値が、 $0.5 \sim 5 \text{m}\Omega\text{cm}$ である、項 1 ~ 7 のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンド。

項 9 . ホール移動度が、 $0.1 \sim 10 \text{cm}^2/\text{Vs}$ である、項 1 ~ 8 のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンド。

項 10 . 基板の上に形成されている、項 1 ~ 9 のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンド。

項 11 . ダイヤモンドに不純物がドープされた、単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンドの製造方法であって、

基板及びフィラメントが配置された真空容器中に、炭素源及び不純物源を含むキャリアガスを導入する工程と、

前記キャリアガスを前記フィラメントで加熱して、前記不純物を含む単結晶ダイヤモンドを前記基板上に製膜する製膜工程と、

を備える、不純物ドープダイヤモンドの製造方法。

項 12 . 前記製膜工程における前記キャリアガス中の不純物濃度が、 100ppm 以上である、項 11 に記載の不純物ドープダイヤモンドの製造方法。

項 13 . 前記製膜工程において、前記単結晶ダイヤモンドに含まれる前記不純物濃度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ とする、項 11 または 12 に記載の不純物ドープダイヤモンドの製造方法。

項 14 . 項 1 ~ 10 のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンドを含む、電子デバイス。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、熱フィラメント法によって合成されており、単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンド及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】実施例 3 で得られたホウ素ドープダイヤモンドの表面を微分干渉光学顕微鏡で観察した像である（スケールバーは $200 \mu\text{m}$ ）。

【図 2】比較例 1 で得られたホウ素ドープダイヤモンドの表面を微分干渉光学顕微鏡で観察した像である（スケールバーは $200 \mu\text{m}$ ）。

【図 3】実施例 1, 2 で得られたホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドの透過 FT - IR スペクトルである。

【図 4】実施例 2 で得られた不純物ドープダイヤモンド（気相中 $[B/C]_{\text{gas}} = 6536 \text{ ppm}$ 、膜中ホウ素濃度 = $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ）と、ホウ素のドープ濃度を約 1 / 10 にして合成した不純物ドープダイヤモンド（気相中 $[B/C]_{\text{gas}} = 665 \text{ ppm}$ 、膜中ホウ素濃度 = $4.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ）の X 線回折測定により得られたグラフである。

【図 5】実施例 2 で得られた不純物ドープダイヤモンドについて、原子間力顕微鏡を用いて測定した表面平滑性（気相中 $[B/C]_{\text{gas}}$ と平均面粗さ Ra の関係）を示すグラフである。

【図 6】実施例 2 で得られた不純物ドープダイヤモンドについて、 $5.0 \mu\text{m} \times 5.0 \mu\text{m}$ の範囲における AFM 測定データである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

1. 不純物ドープダイヤモンド

本発明の不純物ドープダイヤモンドは、熱フィラメントCVD法により合成されており、単結晶構造を有していることを特徴とする。熱フィラメントCVD法により合成された不純物ドープダイヤモンドと、例えばマイクロ波CVD法により合成された不純物ドープダイヤモンドとは明らかに異なっている。

【0013】

例えば、熱フィラメントCVD法により合成された不純物ドープダイヤモンド中には、通常、熱フィラメントを構成する金属元素（例えば、後述のタングステンなど）が含まれているが、マイクロ波CVD法により合成された不純物ドープダイヤモンドには、このような金属元素は含まれない。また、マイクロ波CVD法により合成された不純物ドープダイヤモンドは、厚み及び組成の均一性も低い。例えばこれらのことから、熱フィラメントCVD法により合成されたものと、マイクロ波CVD法により合成されたものとは、明確に区別される。10

【0014】

本発明の不純物ドープダイヤモンドは、熱フィラメントCVD法により合成されているにも拘わらず、単結晶構造を備えているという特徴を有する。

【0015】

さらに、本発明の不純物ドープダイヤモンドには、不純物が高濃度でドープされていてもよい。本発明の不純物ドープダイヤモンドにおいて、二次イオン質量分析法(SIMS)で測定した不純物濃度としては、特に制限されないが、好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ～ $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度、より好ましくは 1×10^{20} ～ $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度が挙げられる。20不純物ドープダイヤモンドにおける不純物の濃度は、二次イオン質量分析法により測定した値であり、具体的な測定条件は、後述の実施例に記載の通りである。

【0016】

また、本発明の不純物ドープダイヤモンドにおいては、透過FT-IRによって測定される有効アクセプタ密度と、二次イオン質量分析法で測定される前記不純物濃度との比（前記有効アクセプタ密度／前記不純物濃度）によって算出されるホール活性化率においても、高い値を示すことができる。本発明の不純物ドープダイヤモンドのホール活性化率としては、特に制限されないが、好ましくは95%以上が挙げられる。

【0017】

従来の不純物ドープダイヤモンドにおいては、不純物濃度が高まると、不純物ドープダイヤモンドのホール活性化率が低下するという問題があるが、本発明の不純物ドープダイヤモンドにおいては、不純物濃度が例えば $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ～ $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度、さらには 1×10^{20} ～ $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度と高い場合にも、単結晶構造を保ちつつ、ホール活性化率を95%以上とすることができます。30

【0018】

有効アクセプタ密度は、Appl. Phys. Lett. 100(2012)122109に記載されている方法に準拠し、不純物ドープダイヤモンドの膜厚と透過FT-IRの吸収強度によって算出することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定した値である。

【0019】

後述の電子デバイスとして好適に用いる観点からは、本発明の不純物ドープダイヤモンドの温度25℃における抵抗値としては、好ましくは0.5～5mΩcm程度、より好ましくは0.5～1mΩcm程度が挙げられる。40

【0020】

また、同様の観点から、本発明の不純物ドープダイヤモンドにおけるキャリア濃度としては、好ましくは 1×10^{19} ～ $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度、より好ましくは 1×10^{20} ～ $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度が挙げられる。

【0021】

さらに、同様の観点から、不純物ドープダイヤモンドのホール移動度としては、好ましくは 0.1 ～ $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度、より好ましくは 1 ～ $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度が挙げられ50

る。

【0022】

なお、不純物ドープダイヤモンドにおける上記の抵抗値、キャリア濃度、及びホール移動度は、それぞれホール効果によって測定した値である。具体的な測定条件は、後述の実施例に記載の通りである。

【0023】

本発明の不純物ドープダイヤモンドは、単結晶のダイヤモンドの炭素原子の一部が不純物原子によって置換された結晶構造を有している。単結晶ダイヤモンドに含まれる不純物としては、ダイヤモンド中において、単結晶構造を保持できるものであれば、特に制限されず、好ましくはホウ素及びリンが挙げられ、特に好ましくはホウ素（特に、ホウ素単独）が挙げられる。不純物ドープダイヤモンドにおいて、不純物は1種類単独で含まれてもよいし、2種類以上が含まれていてもよい。10

【0024】

なお、本発明の不純物ドープダイヤモンドには、上記のような不純物に加えて、当該不純物とは異なる金属元素を含んでいてもよい。熱フィラメントCVD法により本発明の不純物ドープダイヤモンドを製造した場合には、通常、フィラメントを構成する金属元素が不純物ドープダイヤモンド中に含まれる。金属元素の具体例としては、タングステン、タンタル、レニウム、ルテニウム等が挙げられる。

【0025】

不純物ドープダイヤモンドに金属元素が含まれる場合、金属元素の濃度としては、特に制限されないが、例えば $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度の範囲が挙げられる。なお、不純物ドープダイヤモンドにおける金属元素の濃度は、二次イオン質量分析法(SIMS)により測定した値である。20

【0026】

本発明の不純物ドープダイヤモンドの厚みとしては、特に制限されないが、例えば0.1 μm ~ 1 mm 程度、より好ましくは10 ~ 500 μm 程度が挙げられる。例えば、マイクロ波CVD法によって不純物ドープダイヤモンドを合成する場合、チャンバー内に煤が発生しやすいため、例えば0.1 μm ~ 1 mm 程度の厚膜とすることが可能な不純物濃度としては、 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ が限界であるとされている（例えば、App1.Physs.Lett.100(2012)122109を参照）。これに対して、本発明においては、不純物濃度が $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超える場合にも、0.1 μm ~ 1 mm 程度の厚膜とすることが可能である。30

【0027】

また、本発明の不純物ドープダイヤモンドの格子歪みとしては、好ましくは0.8%以下が挙げられる。本発明の不純物ドープダイヤモンドは、熱フィラメントCVD法により合成されているため、例えば、不純物濃度が、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である場合にも、格子歪みを0.8%以下とすることができます。なお、格子歪みは、不純物を含まない単結晶ダイヤモンドの格子定数(3.567)を基準として、X線回折法で測定した値である。例えば、単結晶構造を有するホウ素ドープダイヤモンド中におけるホウ素濃度が $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である場合に、後述のVegard則により算出される格子拡張は、0.8%である。40

【0028】

本発明の不純物ドープダイヤモンドの厚みの最大値と最小値との差は、当該最大値の10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。本発明においては、熱フィラメントCVD法により不純物ドープダイヤモンドが合成されているため、このような厚み均一性の高い不純物ドープダイヤモンドとすることができます。

【0029】

本発明の不純物ドープダイヤモンドは、熱フィラメントCVD法を用いて基板の上に形成することができるため、基板の上に形成された形態を有していてもよい。基板の具体例としては、単結晶ダイヤモンド、3C炭化シリコン、イリジウム、プラチナなどが挙げら50

れる。

【0030】

本発明の不純物ドープダイヤモンドは、不純物を上記のような高濃度とすることができます、さらにホール活性化率も上記のように高めることができることから、ダイオード、トランジスタなどの電子デバイス用材料（特に、パワーデバイス用材料）として好適である。すなわち、本発明によれば、不純物ドープダイヤモンドを含む電子デバイスを提供することができる。本発明の不純物ドープダイヤモンドを利用した電子デバイスとしては、例えば、ショットキーダイオード、PN接合ダイオード、電界効果トランジスタ、深紫外線ディテクター、電子エミッタなどが挙げられる。

【0031】

本発明の不純物ドープダイヤモンドの製造方法としては、特に制限されないが、好ましくは以下の方法が挙げられる。

【0032】

2. 不純物ドープダイヤモンドの製造方法

本発明の不純物ドープダイヤモンドの製造方法は、以下の工程を備えている。

工程（1）：基板及びフィラメントが配置された真空容器中に、炭素源及び不純物源を含むキャリアガスを導入する工程

工程（2）：キャリアガスをフィラメントで加熱して、不純物を含む単結晶ダイヤモンドを基板上に製膜する製膜工程

以下、本発明の不純物ドープダイヤモンドの製造方法について、詳述する。

【0033】

工程（1）において、真空容器中に配置するフィラメントを構成する金属としては、フィラメントを構成できるものであれば特に制限されない。金属元素の具体例としては、タンゲステン、タンタル、レニウム、ルテニウム等が挙げられ、これらの中でもタンゲステンが好ましい。金属元素は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0034】

工程（1）において、真空容器中に配置する基板としては、後述の工程（2）において、キャリアガスに含まれる炭素源と不純物とが基板上に製膜されて、ダイヤモンドの単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンドを成長させることができるものであれば、特に制限されない。基板の具体例としては、単結晶ダイヤモンド、3C炭化シリコン、イリジウム、プラチナなどが挙げられる。

【0035】

工程（1）においては、真空容器中を真空状態とした後、炭素源及び不純物源を含むキャリアガスを導入する。炭素源としては、ダイヤモンドを形成できるものであれば特に制限されず、例えば、メタンなどが挙げられる。炭素源は、1種類単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、不純物としては、ダイヤモンド中ににおいて、単結晶構造を保持できるものであれば、特に制限されず、好ましくはホウ素及びリンが挙げられ、特に好ましくはホウ素が挙げられる。不純物ドープダイヤモンドにおいて、不純物は1種類単独で含まれていてもよいし、2種類以上が含まれていてもよい。

【0036】

キャリアガスとしては、特に制限されず、例えば、水素ガスを使用することができます。キャリアガス中における炭素源の濃度としては、好ましくは0.5～5.0体積%程度、より好ましくは1.0～3.0体積%程度が挙げられる。また、キャリアガス中における炭素源に対する不純物源の濃度としては、不純物ドープダイヤモンド中に含ませる不純物濃度に応じて適宜設定すればよい。例えば、不純物ドープダイヤモンドにおける不純物の濃度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ～ $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ とする観点からは、キャリアガス中における炭素源に対する不純物源の濃度としては、好ましくは100 ppm以上、より好ましくは1000～20000 ppm程度、さらに好ましくは5000～10000 ppm程度が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0037】

工程(2)においては、キャリアガスをフィラメントで加熱して、不純物ドープダイヤモンドを基板の上に製膜する製膜工程を行う。フィラメントの加熱温度は、使用するフィラメントを構成する金属元素の種類や、不純物ドープダイヤモンド中に含有させる不純物の濃度に応じて、適宜設定すればよく、好ましくは2000～2400程度、より好ましくは2000～2200程度が挙げられる。

【0038】

工程(2)における真空容器内の全圧としては、特に制限されず、例えば10～100 Torr程度、より好ましくは10～80 Torr程度が挙げられる。

【0039】

工程(2)における基板の温度としては、特に制限されず、例えば700～1100程度、より好ましくは700～900程度が挙げられる。

【0040】

工程(2)における製膜時間は、目的とする厚み等に応じて適宜選択すればよく、通常3～50時間程度である。

【0041】

工程(2)の製膜工程においては、単結晶ダイヤモンドにおける不純物の濃度を $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ とすることができます。前述の通り、本発明の不純物ドープダイヤモンドの製造方法においては、キャリアガス中における炭素源に対する不純物源の濃度を、好ましくは100 ppm以上とすることにより、不純物ドープダイヤモンドにおける不純物の濃度を $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度、好ましくは $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度となるように調整することができる。

【0042】

本発明の不純物ドープダイヤモンドの製造方法において、ホウ素を高濃度でドープする場合、キャリアガス中における炭素源の濃度を0.1～5.0体積%、真空容器内の全圧を10～80 Torr、基板の温度を700～900とした上で、基板の前処理におけるオフ角を0.5～3°に設定することにより、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度、さらには $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 程度という高濃度のホウ素を含み、単結晶構造を有しているホウ素ドープダイヤモンドを、特に好適に製造することができる。

【0043】

以上の工程(1)及び工程(2)により、不純物ドープダイヤモンドを製造することができる。

【実施例】**【0044】**

以下に、実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は、実施例に限定されない。

【0045】**<実施例1-3>**

単結晶ダイヤモンド基板(100)の表面上に、熱フィラメント化学気相成長法(熱フィラメントCVD法)によりホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドを製膜した。実施例3で得られたホウ素ドープダイヤモンドの表面を微分干渉光学顕微鏡で観察した像を図1に示す。製膜条件は以下の通りである。

(製膜条件)

- ・キャリアガス：水素97体積%、メタン3体積%(炭素源)であり、メタンに対するトリメチルボロン(ホウ素源)の体積濃度(気相中 $[B/C]_{gas}$ ppm)は、それぞれ表1に記載の通りである。

- ・全圧：30 Torr

- ・フィラメント材料：タンゲステン純度99.9%

- ・フィラメント温度：2100

- ・基板温度：900

10

20

30

40

50

- ・基板サイズ : 3 mm × 3 mm
- ・製膜時間 : 5 時間
- ・ホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドの膜厚 : それぞれ、表 1 の通りである。
- ・基板前処理のオフ角 : 3°

【0046】

<比較例 1 >

単結晶ダイヤモンド基板(100)の表面上に、マイクロ波 CVD 法によりホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドを製膜した。その結果、チャンバー内に煤が堆積し、異常結晶成長核が多数存在するホウ素ドープダイヤモンドが得られた。10 比較例 1 得られたホウ素ドープダイヤモンドの表面を微分干渉光学顕微鏡で観察した像を図 2 に示す。製膜条件は以下の通りである。

・キャリアガス : 水素 97 体積%、メタン 3 体積% (炭素源) であり、メタンに対するトリメチルボロン (ホウ素源) の体積濃度 (気相中 $[B/C]_{gas}$) は、3300 ppm とした。

- ・全圧 : 50 Torr
- ・基板温度 : 900
- ・基板サイズ : 3 mm × 3 mm
- ・製膜時間 : 5 時間
- ・ホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドの膜厚 : 1 μm
- ・基板前処理のオフ角 : 3°

【0047】

[ホウ素濃度の測定]

上記の実施例 1 - 3 で得られたホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドに含まれるホウ素濃度を二次イオン質量分析法 (SIMS、Cs⁺イオン加速電圧 15.0 kV) により測定した。結果を表 1 に示す。

【0048】

[有効アクセプタ密度の測定]

上記の実施例 1 - 3 で得られたホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドの有効アクセプタ密度を透過 FT - IR によって測定した。具体的には、Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 122109 に記載されている方法に準拠し、ホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドの膜厚と透過 FT - IR の吸収強度によって算出した。30 結果を表 1 に示す。また、参考のため、実施例 1, 2 で得られたホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドの透過 FT - IR スペクトルを図 3 に示す。

【0049】

[ホール活性化率の算出]

上記で測定されたホウ素濃度及び有効アクセプタ密度の値から、ホール活性化率 (有効アクセプタ密度 / 不純物濃度) を算出した。結果を表 1 に示す。

【0050】

[抵抗値及びホール移動度の測定]

上記の実施例 1 - 3 で得られたホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドの抵抗値及びホール移動度をそれぞれ、van der Pauw 法によるホール効果 (25) により測定した。40 結果を表 1 に示す。

【0051】

[格子歪みの測定]

上記の実施例 1 - 3 で得られたホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドの格子歪みを X 線回折法により測定した。格子歪みの基準は、不純物を含まない単結晶ダイヤモンドの格子定数 (3.567) とした。結果をそれぞれ表 1 に示す。

【0052】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
気相中[B/C] _{gas} (ppm)	3300	6536	12820
膜厚(μm)	0.67	0.87	0.86
膜中ホウ素濃度(cm ⁻³)	4.6 × 10 ²⁰	1.2 × 10 ²¹	1.1 × 10 ²¹
有効アクセプタ密度(cm ⁻³)	2.55 × 10 ²¹	4.7 × 10 ²¹	5.1 × 10 ²¹
ホール活性化率(%)	554	392	464
抵抗値(mΩcm)	3.00	1.38	1.25
ホール移動度(cm ² /Vs)	2.00	2.29	2.35
格子歪み(%)	<0.05	0.08	0.1

【0053】

表1に示される気相中[B/C]_{gas}(ppm)と膜中ホウ素濃度(cm⁻³)から、本発明においては、熱フィラメントCVD法によって単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンドを合成することにより、ドーピング効率がほぼ100%となることが分かる。また、高濃度のホウ素をドープしているにも拘わらず、実施例1-3では、チャンバー内に煤の発生が見られなかった。

【0054】

さらに、表1に示されるように、実施例1-3の不純物ドープダイヤモンドは、非常に低い抵抗値を有していることが分かる。なお、実施例1-3で得られた不純物ドープダイヤモンドの厚みの最大値と最小値との差は、いずれも最大値の10%以下であった。

【0055】

<結晶品質の評価(XRD)>

実施例2で得られた不純物ドープダイヤモンド(気相中[B/C]_{gas}=6536ppm、膜中ホウ素濃度=1.2×10²¹cm⁻³)と、ホウ素のドープ濃度を約1/10にして合成した不純物ドープダイヤモンド(気相中[B/C]_{gas}=665ppm、膜中ホウ素濃度=4.7×10¹⁹cm⁻³)の結晶品質を、X線回折(XRD)測定によって比較評価した。結果を図4のグラフに示す。図4に示されるグラフから、気相中[B/C]_{gas}=665ppmの条件で合成した場合には、基板と不純物ドープダイヤモンド薄膜の格子歪みは見られないことが分かる。また、気相中[B/C]_{gas}=6536ppmの条件で合成した実施例2では、基板と不純物ドープダイヤモンド薄膜のピークが分離したが、

=0.04°であった。これは、Vegard則(カーボンとホウ素の原子半径の差をもとに、格子定数の変化を予測する理論モデルであり、半導体材料歪みの考察に一般的に使用されている法則)によって算出される同濃度での=0.08°より低い値であり、歪みが非常に小さいことが分かる。なお、実施例2における歪みの発生は、ホウ素を高濃度でドープしたことによる格子の拡張に基づくと考えられる。

【0056】

<結晶品質の評価(AFM)>

実施例2で得られた不純物ドープダイヤモンド(気相中[B/C]_{gas}=6536ppm、膜中ホウ素濃度=1.2×10²¹cm⁻³)について、原子間力顕微鏡法(AFM、セイコーアンスツル社製のSPA400)を用いて結晶品質(表面平滑性(平均面粗さRa))を評価した。気相中[B/C]_{gas}と平均面粗さの関係を示すグラフを図5に、5.0μm×5.0μmの範囲におけるAFM測定データを図6に示す。これらの結果から、実施例2で得られた不純物ドープダイヤモンドは、表面平滑性が高いことが分かる。

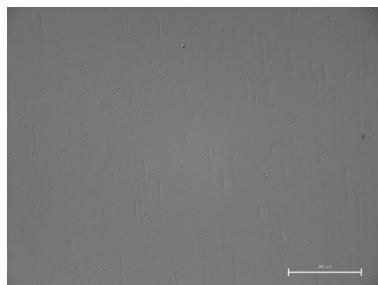
10

20

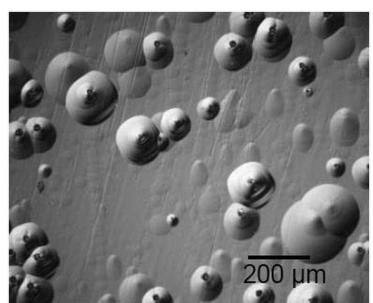
30

40

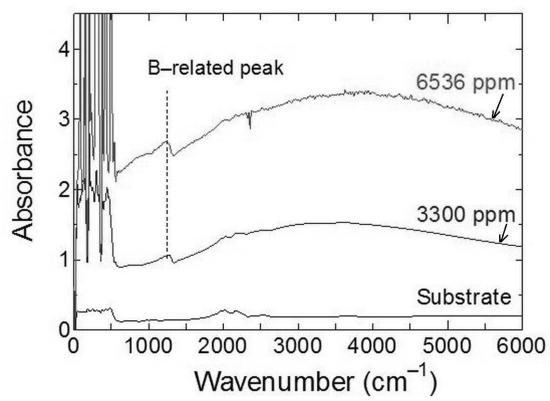
【図1】



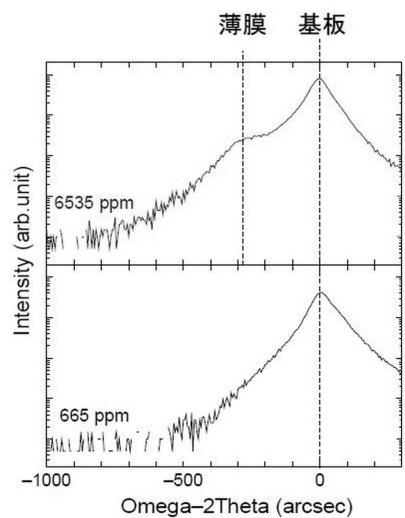
【図2】



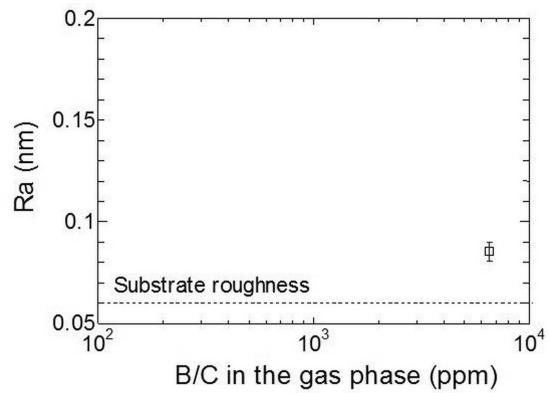
【図3】



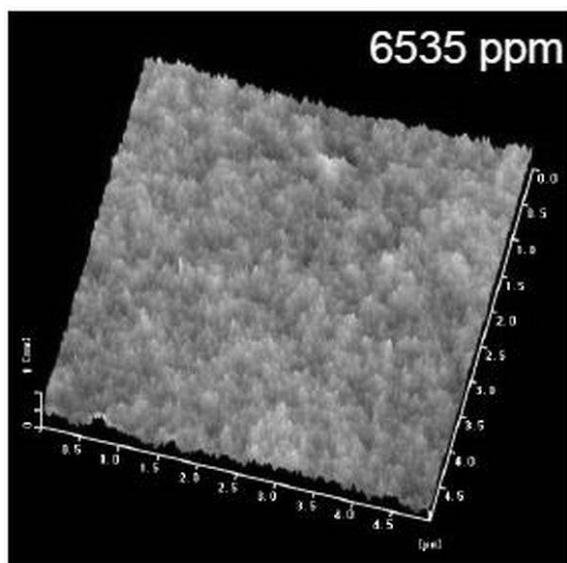
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 大曲 新矢

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センター内

(72)発明者 山田 英明

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センター内

(72)発明者 茶谷原 昭義

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センター内

(72)発明者 鹿田 真一

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センター内

(72)発明者 杉野 由明

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センター内

審査官 桑原 清

(56)参考文献 特表2006-512270(JP,A)

特開平08-330624(JP,A)

特開平03-163820(JP,A)

特開2006-111500(JP,A)

特開2014-162033(JP,A)

国際公開第2012/050157(WO,A1)

特開2012-084703(JP,A)

特開2010-251599(JP,A)

特開2009-059739(JP,A)

特開平06-321690(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205

C01B 32/25

C23C 16/27

C23C 16/44

C30B 29/04