

フェムト秒レーザー照射により改質を導入した ダイヤモンド単結晶表面へのイオン注入

徳島大学 大学院社会産業理工学研究部 理工学域 機械科学系
教授 岡田 達也

(2021年度 一般研究開発助成 AF-2021204-B2)

キーワード：フェムト秒レーザー，ダイヤモンド，イオン注入

1. 研究の目的と背景

パワー半導体は電力のスイッチングや変換に幅広く使用されており、電力が支える現代社会に不可欠な存在である。パワー半導体の基板となる材料として、長年にわたりケイ素 (Si) が用いられてきたが、Si 基板パワー半導体の性能は Si の物性値に基づく限界に近づいていると考えられている。パワー半導体のブレークスルーを実現するために Si よりも広いバンドギャップを有する半導体である、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ガリウム (GaN)、ダイヤモンドを基板とする素子の実用化が進められている。これらのワイドバンドギャップ半導体の中でも、ダイヤモンドは最もバンドギャップが広く、絶縁破壊電界やキャリア移動度、熱伝導率の点で最も優れた物性値を有しており、究極のパワー半導体材料と見なされている。

一方、ダイヤモンド基板パワー半導体素子を実用化するには、様々な技術的障害が残されている。その一つとして半導体素子を作製する際に不可欠な、イオン注入による局所ドーピングが困難であることが挙げられる。ダイヤモンドにイオン注入を行うと、アモルファス化が起こることがある。他の半導体材料の場合は、アモルファス化が起こっても、不活性ガス雰囲気中でアニール処理を行えば元の結晶構造が復元される。ところがダイヤモンドの場合、常圧で安定な炭素 (C) の結晶構造がグラファイトであるため、イオン注入によってアモルファス化した領域はアニールにより容易にグラファイト化してしまう。

イオン注入中のアモルファス化を防止するために、ダイヤモンドを -97°C 程度に冷却しながらイオン注入を行い、注入完了直後にアニールする cold implantation rapid annealing (CIRA) 法が提案された。この CIRA 法では、イオン注入に伴って発生する原子空孔と格子間原子の拡散を冷却により抑制し、注入直後のアニールにより両者を再結合させてアモルファス化を防止していると考えられている。また逆に、イオン注入中にダイヤモンドを 400°C 程度まで加熱して、注入に伴って発生する原子空孔と格子間原子の拡散を促進し、再結合を促してアモルファス化を防止する dynamical annealing (DA) 法も行われている。注目点は、CIRA 法および DA 法の両者とも、イオン注入により生じる点欠陥 (空孔、格子間原子) の動きを制御することによりアモルファス化を防止していることである。

我々の研究グループでは、半導体材料 (主として SiC)

に対してフェムト秒レーザーを照射することにより起こる現象とその応用について研究を行ってきた。フェムト秒レーザーとは 100fs 程度のパルス幅を有する超短パルスレーザーの一種である。フェムト秒レーザーで照射された領域においては、レーザーの強い光電場により電子が引きちぎられ、残された陽イオンが電氣的に反発するクーロン爆発と呼ばれる現象が起こる。この現象が完結するのは 1ps 程度の時間スケールであり、レーザー光のエネルギーは照射された領域の格子振動、すなわち熱としては伝わらず、非熱的な加工が起こる。また、照射された領域内では、瞬間的な圧力上昇により点欠陥が大量に導入されていると考えられる。我々は、レーザー照射に伴う点欠陥がダイヤモンドへのイオン取り込みに寄与する可能性に注目した。具体的には、ダイヤモンド表面にフェムト秒レーザーを照射して改質部を導入し、その後、イオン注入を行うことにより、ダイヤモンド中へのイオン取り込みが促進されるかについて、結晶深さ方向のイオン濃度を2次イオン質量分析 (SIMS) 測定することにより評価した。また、ダイヤモンドの結晶性については、透過電子顕微鏡 (TEM) によるナノビーム回折 (NBD) により評価した。

2. 実験方法

2.1 フェムト秒レーザー照射

CVD 法により育成された $3\times 3\times 0.3\text{mm}^3$ のダイヤモンド単結晶を実験に用いた。結晶の表面は(001)面である。レーザー照射の前にアセトン、エタノール、蒸留水中で超音波洗浄を行った。

レーザー光源には Spectra-Physics 社製 Solstice を用いた。波長、パルス幅および発振周波数はそれぞれ 800nm 、 130fs 、 1kHz である。対物レンズで直径 $2.6\mu\text{m}$ に絞ったレーザー光を(001)面に垂直に照射した。パルスエネルギーを系統的に変化させ、照射痕がダイヤモンド表面に残る閾値よりやや高いエネルギーで照射を行った。相当するレーザーフルエンスは $1\text{J}/\text{cm}^2$ 程度であった。照射時には試料ステージを $50\mu\text{m}/\text{s}$ の速度で動かし、図1に示すようにジグザグ状のパターンを描いた。パターンの長い直線が結晶の[100]方向に平行である。長い直線の間隔は $2\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ の3種類を用い、それぞれダイヤモンド上の異なる範囲に照射した。結論から先に報告すると、ライン間隔 $1.5\mu\text{m}$ および $1\mu\text{m}$ では隣接するレーザー照射ラインの重な

りが起こり、レーザー照射時点でダイヤモンドの表面が広い範囲でアモルファス化してしまった。そのため、以下のSIMS測定やTEM観察は全て照射ライン間隔 $2\mu\text{m}$ の領域についてのみ行った。

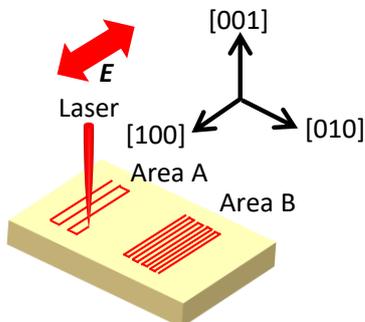


図1 レーザ照射模式図

(記号 E はレーザー光の電場方向を示している)

2・2 イオン注入

イオン注入はイオンテクノセンターに依頼した。注入イオン種は p 型化イオンのホウ素 (B⁺)、n 型化イオンのリン (P⁺) および窒素 (N⁺) を用いた。イオンの加速電圧は 60kV であり注入ドーズ量は $2 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^2$ とした。イオン注入時にはダイヤモンド基板の温度を 600°C または室温とした。結果を先に報告すると、室温注入ではダイヤモンドのアモルファス化が起こったため、その後の SIMS 測定は行わなかった。

2・3 SIMS 測定

ダイヤモンド結晶深さ方向のイオン濃度分布はイオンテクノセンターに依頼し、SIMS により行った。1 次イオン O_2^+ のエネルギーは 5.5keV とした。

2・4 TEM 観察

レーザー照射後およびイオン注入後のダイヤモンドから集束イオンビーム (FIB) 加工機を用いて、厚さ 100nm 、大きさ $5 \times 10 \mu\text{m}^2$ 程度の薄片試料を切り出した。これらをカーボングリッドに載せ、TEM 観察に供した。結晶性については、NBD パターンを取得して評価した。

3. 実験結果

3・1 B⁺注入

図 2 に 600°C で B⁺イオン注入した試料の光学顕微鏡写真を示す。中央付近に暗く見える $0.3 \times 1.5 \text{mm}^2$ の長方形がレーザー照射領域である。この試料においては、再現性を確認するために、レーザー照射領域から 2 カ所 (A1 および A2)、非照射領域から 2 カ所 (A3 および A4) の計 4 カ所について SIMS 測定を行った。

図 3 に A1~A4 の 4 カ所の SIMS 測定結果を、横軸に結晶深さを、縦軸にイオン濃度を設定したグラフで示す。レーザー照射領域 (A1, A2) および非照射領域 (A3, A4) いずれにおいても測定結果はほぼ重なっており、SIMS 測定の再

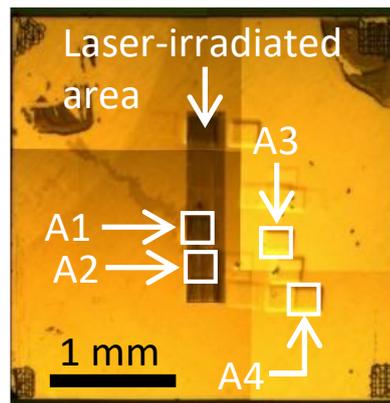


図2 B⁺注入試料 (600°C 注入) の光学顕微鏡写真

現性は高いと判断できる。イオン濃度は表面から深くなるにつれて上昇し、深さ $0.12 \mu\text{m}$ 付近でピークに達した後、減少している。また、イオン濃度 $10^{15} \text{atoms/cm}^3$ 付近では測定値の変動が大きくなっており、測定限界に近いことが分かる。レーザー照射領域 (A1, A2) におけるイオン濃度は、濃度曲線のピーク後、非照射領域 (A3, A4) のイオン濃度より高くなっており、レーザー照射領域ではイオンが深くまで到達していることが読み取れる。非照射領域のイオン濃度を基準として、レーザー照射領域のイオン濃度が何倍程度になっているかを示すため、図 3 には A2/A3 の値もプロットしている。A2/A3 の値は表面からの深さ $0.15 \mu\text{m}$ から $0.3 \mu\text{m}$ の範囲で上昇傾向にあり、最大値は 10 倍を超えていることが分かる。深さ $0.3 \mu\text{m}$ 付近での値の落ち込みは、測定限界に近づいたことによる誤差によるものである。

これらの結果から、ダイヤモンド表面にフェムト秒レーザーを照射して改質を導入した領域においては、B⁺イオンの取り込みを促進することが示された。

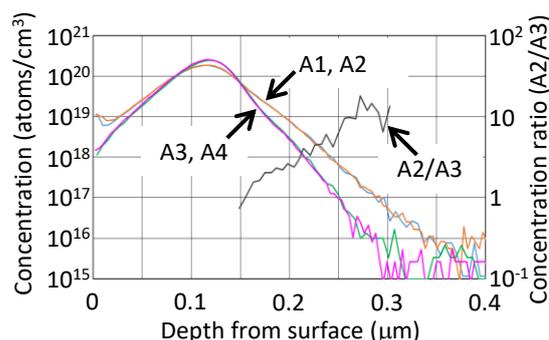


図3 B⁺イオン (600°C 注入) の試料深さ方向分布

イオン注入後のダイヤモンドの結晶性について評価するため、2・4 節で説明した方法で薄片試料を作製し、TEM 観察した。また、結晶性について評価するために NBD パターンを取得した。

図 4 に TEM 明視野像の一例と表面付近から得られた NBD パターンを示す。ダイヤモンド表面には FIB 加工時のダメ

ージを低下させるため C 薄膜 (図中では Protective C film) を蒸着しているが、ダイヤモンドとの境界 (三角印) は明瞭である。×印で示した 4 カ所について NBD パターンを取得した。全ての NBD パターンにおいてダイヤモンド単結晶からの 4 つの 022 斑点が認められ、結晶性が保たれていることが分かる。

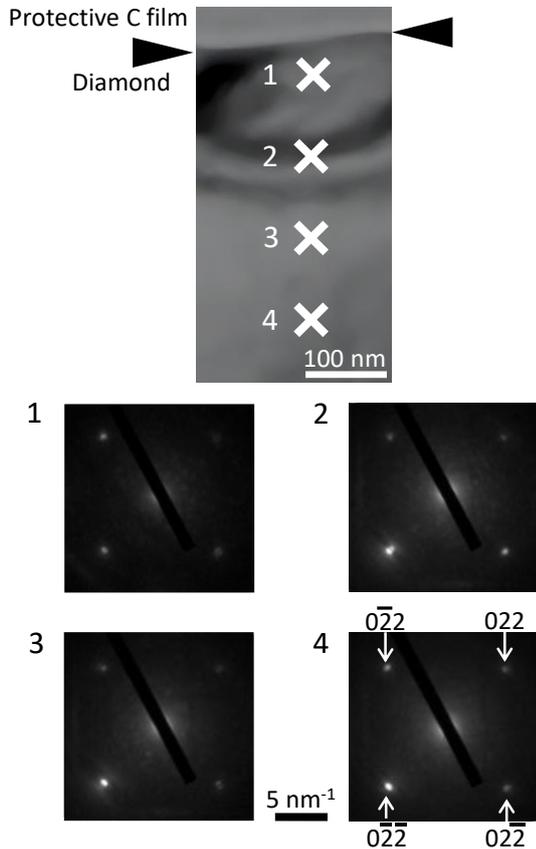


図 4 B+イオン (600°C 注入) 試料レーザー照射部の断面 TEM 明視野像および NBD パターン

今回の報告書では詳細を省略するが、ダイヤモンド表面にフェムト秒レーザー照射した後、室温で B+イオン注入した試料においてはアモルファス化が起っていた。NBD パターンの一例を図 5 に示す。パターン中心付近にアモルファス特有のハロ (halo) が現れている。

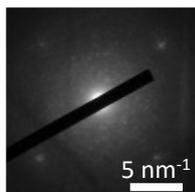


図 5 アモルファス化した領域の NBD パターンの典型例 (B+イオン室温注入試料)

3・2 P+および N+注入

B+注入で見られた、レーザー改質部の導入がイオン取り込みを促進する効果が、n 型化イオンにおいても認められるのかを検証するため、P+イオンおよび N+イオンについても同様の実験を行った。室温でイオン注入を行うとアモルファス化が容易に起こることは B+での実験から明らかだったので、P+および N+については、600°C 注入のみを行った。

図 6 には P+イオンを 600°C 注入した試料において、結晶深さ方向に沿ったイオン濃度を SIMS 測定した結果を示す。イオンの重さを反映して、ピーク位置が B+よりも浅くなっている。レーザー照射部 (P1) におけるイオン濃度が非照射部 (P2) に比べて高くなっていることは、B+の場合 (図 3) と同様である。非照射領域のイオン濃度を基準として、レーザー照射領域のイオン濃度が何倍程度になっているかを示すため、図 6 には P1/P2 の値もプロットしている。P1 の濃度曲線において深さ 0.1μm 付近に傾きが緩くなっている箇所が存在しているため、P1/P2 は単調増加傾向を示さず、3~5 の範囲に収まっていた。

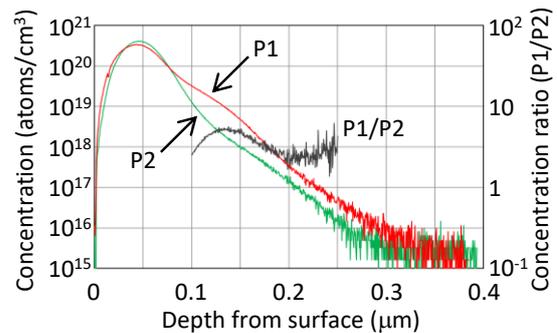


図 6 P+イオン (600°C 注入) の試料深さ方向分布

図 7 には N+イオンを 600°C 注入した試料において、結晶深さ方向に沿ったイオン濃度を SIMS 測定した結果を示す。表面付近において濃度が高くなっているのは、ダイヤモンド表面に吸着した N₂ 分子によるものと考えられる。ピーク位置は 0.09μm 付近であり、B+ (ピーク位置 0.12μm) と P+ (ピーク位置 0.04μm) の中間の値であった。この傾向はイオン質量の順番と一致している。レーザー照射部 (N1) では深さ 0.27μm 付近から、非照射部 (N2) では深さ 0.2μm 付近からイオン濃度がほぼ一定になる原因は、ダイヤモンド基板に元々、窒素が含まれていた (8ppm 以下) ためである。レーザー照射部 (N1) におけるイオン濃度が非照射部 (N2) に比べて高くなっていることは、B+の場合や P+の場合と同様である。非照射領域のイオン濃度を基準として、レーザー照射領域のイオン濃度が何倍程度になっているかを示すため、図 7 には N1/N2 の値もプロットしている。深さ 0.2μm 以降においては、N2 の値が元来、ダイヤモンド基板に含まれていた窒素量になったため、見かけ上、急減しているが、その深さに至るまでは単調増加傾向にあることは明らかであり、最大値は 10 程度に達している。

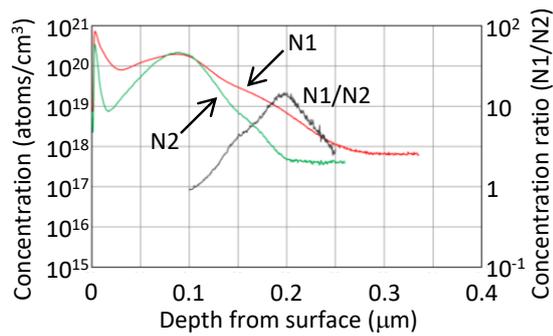


図7 N+イオン (600°C注入) の試料深さ方向分布

4. まとめ

ダイヤモンド単結晶表面にフェムト秒レーザーを照射し、改質部を導入した後、600°Cで加熱しながらイオン注入すると、p型化イオン (B+) および n型化イオン (P+, N+) いずれにおいても、ダイヤモンドの結晶性を保ちながら、

レーザー改質導入によるイオン取り込み促進効果が確かめられた。ただし、この促進効果は、イオンの質量によって異なり、軽いイオン (B+, N+) でより顕著である。

謝辞

基礎研究にも目を向けて下さる天田財団に心から感謝しております。支援していただいたお金を活用してイオン注入と SIMS 測定を滞りなく行うことができました。

参考文献

- 1) T. Okada, K. Bando, F. Iwaasa, T. Ueki, H. Hisazawa, T. Tomita, Japanese Journal of Applied Physics, 61 (2022) 102002.
- 2) T. Okada, F. Iwaasa, Y. Sakurai, T. Ueki, H. Hisazawa, T. Tomita, Applied Physics A, 130 (2024) 629.