

■原 著■ 2021 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

## イオンビーム誘起結晶成長 (IBIEC, Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization) 法によるダイヤモンド半導体へのイオン注入 n 型ドーパントの電気的活性化の可能性

中田穰治<sup>1,2</sup> 関 裕平<sup>1</sup> 星野 靖<sup>1</sup>

Possibility of Electrical Activation of Ion-Implanted n-type Dopants into Diamond Semiconductor Substrates Using IBIEC (Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization) Technologies

Jyoji Nakata<sup>1,2</sup>, Yuhei Seki<sup>1</sup> and Yasushi Hoshino<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

<sup>2</sup> To whom correspondence should be addressed, E-mail: nakatj01@kanagawa-u.ac.jp

**Abstract:** We already reported previously that we succeeded in obtaining excellent electrical properties of B-implanted type-IIa chemical-vapor-deposition (CVD) diamond substrates under conditions for room-temperature (RT) B implantation followed by relatively low-temperature annealing of 1150°C ~ 1300°C. The doping efficiency markedly progressed to 78% and the Hall mobility at RT was 108 cm<sup>2</sup>/(V · sec) for the RT-implanted sample followed by annealing at 1300 °C. We consequently confirmed *p*-type conductivity and typical ionization energy of acceptor B using a wide temperature range. Furthermore, we have succeeded in fabricating a Schottky barrier diode using the all-ion-implantation process of B-ion-implanted into self-standing CVD diamond substrate. We have also succeeded in achieving extremely high-efficient B ion implantation doping efficiency of around 100% using high-quality CVD film with a 5 μm thickness deposited on the high-pressure high-temperature (HPHT) type-Ib diamond substrate. Thus, B doping implantation into diamond semiconductors along with *p*-type electrical activation is now a reality for diamond device fabrication.

This time, we report that *n*-type conductivity has been achieved for the P-implanted CVD diamond film annealed by MeV ion beam irradiation technologies at the comparatively low temperature of 750°C. After 140-keV P implantation for a 2 × 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup> dose and successive 50-keV P implantation for a 1 × 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup> dose at RT, 3-MeV Ne<sup>2+</sup> irradiation for a 1 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup> dose at 750°C was performed. The dependence of sheet resistivity upon the reciprocal absolute temperature showed two activation energies of ~1.2 eV and ~0.4 eV, using Hall effect measurement methods. In the temperature range from 300 °C to 700 °C, sheet resistivity exhibited ~1.2 eV activation energy. We also observed clear *n*-type conductivities at within the temperature range. However, in the temperature range from 100°C to 300°C, exhibiting ~0.4 eV activation energy, *n*-type conductivities could not be entirely observed. We qualitatively discussed these *p-n* judgement results. Eventually, after Hall effect measurement had been completed, we performed SIMS measurement to investigate profiles of impurity elements contained in the CVD films. We found not only implanted P atoms, but also N atoms that had been unintentionally present during CVD film deposition. These facts will be published elsewhere. That is, the CVD film had double donor states. We discussed possibilities of electrical activation for implanted P atoms being introduced into substitutional sites. Atomistic models of dynamic movement for implanted P and surrounding C atoms were proposed. These models showed that implanted P atoms could

be introduced into substitutional sites during MeV-IBIEC annealing irradiations. We also discussed defects annealing mechanism using MeV-IBIEC technologies, based on basic atomistic models.

**Keywords:** ion implantation, diamond, hopping conduction, ion-implanted defects, IBIEC

## 序論

現代社会は電力によって成り立っている。スマートフォンをはじめ、テレビや冷蔵庫といった家電、車や電車、飛行機などの輸送機器など、身の回りの多くの製品が電力によって動作している。しかし、電力に頼りすぎた結果、地球温暖化などの環境問題や、石油や天然ガスの枯渇といったエネルギー問題が取り上げられ、省エネが叫ばれるようになっていく。そこで注目されているのが、パワーエレクトロニクスである。パワーエレクトロニクスとは、主に電力変換や制御、輸送、供給などに関わる技術であり、近年の高密度記録、エンジン制御、移動体通信等の技術進歩に伴い、盛んに研究が続けられている。パワーエレクトロニクスのシステム構築に大きな役割を果たしているのが、半導体パワー電子デバイスである。この電子デバイスの基板として今まで Si が用いられてきた。しかし、Si そのものの性能限界が近づいてきており、Si パワー電子デバイスのさらなる改良は困難であると考えられている。そこで、新たな半導体素材としてワイドギャップ半導体が目ざされている。ワイドギャップ半導体とは、Si よりもバンドギャップが大きい半導体の総称である。主なワイドギャップ半導体には、SiC や GaN、ダイヤモンドが挙げられる (図 1)。特にダイヤモンドは、広いバンドギャップ、高熱伝導率、高い絶縁破壊電界、高キャリア移動度など、ワイドギャップ半導体の中でも多くの優秀な物性を持っているため、次世代型パワー電子デバイス素材として期待されているが、実用化への課題が多いのが現状である。ダイヤ

モンド半導体実用化への課題の 1 つに、不純物導入がある。半導体内に不純物を導入する方法は、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法で成膜中に不純物ガスを混合してプラズマを形成するか、イオン注入法で基板内に直接イオンを打ち込むかの二通りがある。CVD 法では、 $\text{PH}_3$  (ホスフィン) を不純物ガスとして導入して作製した n 型ダイヤモンド半導体が、ホール効果測定より n 型伝導が確認されている<sup>1)</sup>。しかし、CVD 法では素子の微細化や複雑な導入層の形成、不純物濃度の調節が難しい。一方、イオン注入では、注入による結晶欠陥や導入した不純物の電気的活性化が難しいといったことから、n 型伝導の報告はされていない。しかし、注入領域や注入量の制御がしやすい、不純物がガスでなくても注入可能なので、ダイヤモンド半導体の実用化には必要不可欠な技術である。課題である注入欠陥の低減や導入した不純物の活性化には、高温イオン注入やポストアニール処理が有効であると考えられている。

しかし我々は既にダイヤモンド基板構成原子である C 原子とほぼ同様な原子半径を持つ B イオン注入において、基板温度を室温に保ったイオン注入と電気炉による通常の熱処理、しかも熱処理温度が  $1150^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  の比較的低温の熱処理により非常に良好な結果を得ている<sup>2-5)</sup>。これらの結果は B 注入量と注入エネルギー、ポストアニールにおける熱処理温度を最適化した結果であるが、イオン注入で形成される欠陥がどの程度ダイヤモンド基板に導入されるのかを予め TRIM2013 計算コードにより把握しておく必要がある。結果を図 2 に示す<sup>6)</sup>。

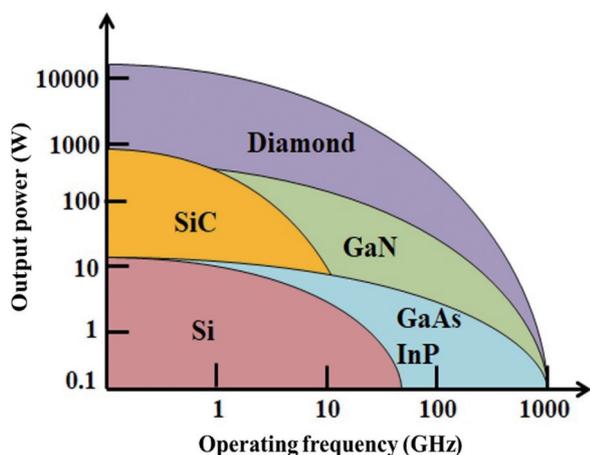


図 1. 各種半導体の動作特性比較。

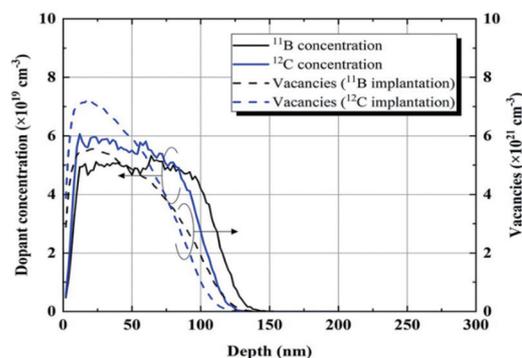


図 2.  $^{11}\text{B}$  元素を多重注入あるいは  $^{12}\text{C}$  元素を多重注入して得られた各元素の深さ方向分布と多重注入によって導入された空格子点深さ方向分布の計算値。

この図からダイヤモンドへの $^{11}\text{B}$ 注入の場合、形成される空格子点濃度の平均値が $\sim 5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 程度で、上記に記した良好な電気特性結果が得られていることが判明した。この程度の欠陥を導入することで比較的低温の通常熱処理によりBが効率的に置換位置に導入されたのである。同様にC原子と同程度の原子半径を持つN原子についても、Bの時と同程度の欠陥(vacancy)を導入すればポストアニールで効率的に置換位置に導入される可能性がある。しかし、V族元素であるn型ドーパントN原子に関しては、そのドナーエネルギー準位が伝導帯下端から1.4~1.7 eVと非常に深く室温からの半導体動作を期待できない。P, As, Sb等の元素に関してはNと比較してドナー準位は浅くなるが、その原子半径の大きさから通常の熱処理ではイオン注入したドーパント元素を置換位置に導入することは極めて困難であり、現在まで50年以上イオン注入したn型ドーパントの電氣的活性化が成功した例はない。

このような状況の中で我々の最終目的は、高品質ダイヤモンド基板にイオン注入と通常の電気炉によるポストアニール、更に工夫した新しいアニール方法によりダイヤモンド基板に導入したn型不純物の電氣的活性化を達成することである。もしイオン注入によるダイヤモンド半導体のn型ドーパントが電氣的に高効率に達成できれば世の中を変えてしまうような非常に大きなインパクトが期待できる。

## 材料と方法

序論で述べたBイオン注入の結果はB注入量と注入エネルギー、ポストアニールにおける熱処理温度を最適化した結果であるが、イオン注入で形成される欠陥がどの程度基板に導入されているかを予めSRIM2013計算コードにより把握しておく必要がある。図3は二重したPの濃度と欠陥分布(空格子点或いは格子間原子の深さ方向分布)の計算値である。HPHT(High-Pressure High-Temperature、高圧高温合成)Ib基板上に0.13~0.18  $\mu\text{m}$ 厚さの薄膜をCVDでエピタキシャル成長させた。薄膜中にPイオンを次節(1)、(2)の条件下で室温注入した。その後MeVのSi或いはsub-MeVエネルギーのNeを照射してアニール処理した。以下の(1)、(2)節にイオン注入したP及びIBIECに使用したSi、Neの各種計算結果を示す。

### ダイヤモンドCVD膜へのPイオン注入

SRIM計算における二重P注入と多重P注入のエネルギーとドーズ量条件は下記の通りである。

#### 1) 二重注入条件

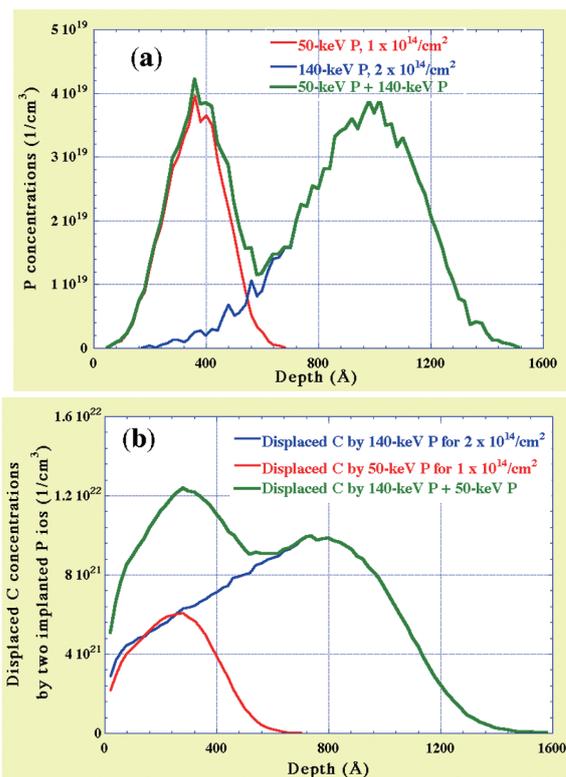


図3. (a): 二重注入したPの絶対値体積濃度の深さ方向分布. (b): Pイオン注入により変位したC原子の深さ方向分布. この分布は注入直後に形成されている空格子点分布とほぼ同じである.

#### 140 keV $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ + 50 keV $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$

この条件でSRIM2013 code<sup>6)</sup>で注入Pの分布を計算した結果を図3に示す。(a)の図は二重イオン注入したPの各注入エネルギー50-keV、140-keVの絶対値濃度分布(赤線と青線)と両者を加算した(緑線)合計のP分布を示した図である。はっきりと2つのピークに分かれている。(b)の図は変位した母材C原子の分布から入れ代わり衝突(replacement collision)を起こして空格子点に収まった変位したC分布を差し引いた分布で、格子間原子分布であるが、これはほぼ空格子点分布に一致した分布となる。(a)、(b)いずれの分布も各注入エネルギーにおけるピーク位置が分離されるため、上記SRIMコードでの計算値をSIMS等の分析結果と直接比較できる。しかし、この注入状態ではホール効果による電気測定をする場合、電流が流れる2重層が存在する可能性もあり、測定結果に対して、定量的な議論をする場合不確実な要素が入り込む可能性がある。そこで、試料表面から一様な伝導層を形成するためにフラットな分布になる多重注入も行なった。それが次に示した多重注入の計算結果である。この多重注入は試料中を流れる電子キャリアを1層の中に閉じ込めるためホール効果電気測定の結果を定量的に解釈する際にはその不確実性を減らし、電子キャリア体積密度の深さ

方向分布を精度良く算出できるメリットがある。そこで次に多重Pイオン注入による図3(a), (b)と同様なSRIM2013コードによる計算結果分布を示す。

## 2) 多重注入条件

200-keV  $2.6 \times 10^{13}/\text{cm}^2$   
 + 170 keV  $2.3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$   
 + 140 keV  $2.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$   
 + 110 keV  $1.7 \times 10^{13}/\text{cm}^2$   
 + 80 keV  $1.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$   
 + 50-keV  $1.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$

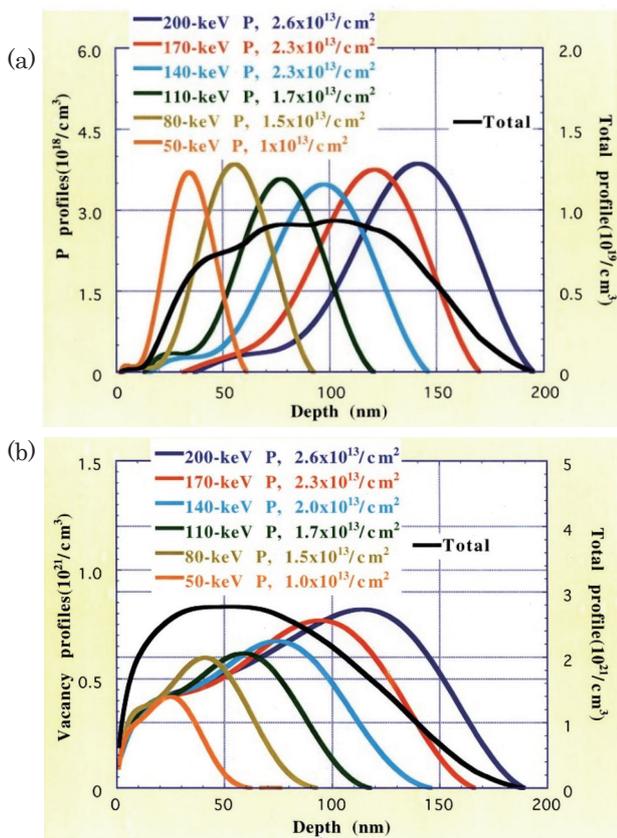


図4. (a): 多重注入したPの絶対値体積濃度の深さ方向分布.  
 (b): 多重注入したPにより形成された基板中の空格子点密度の深さ方向分布.

(a)の図は多重イオン注入したPの各注入エネルギー50 keV ~ 200-keVの絶対値濃度分布とすべての分布を加算した(黒線)合計のP分布を示した図である。ほぼフラットな分布になっていることが明らかであり、ホール測定から分かる幾つかの電気測定結果も定量的な議論に耐えるデータを取得することが可能になる。即ち、この多重注入は試料中を流れる電子キャリアを1層の中に閉じ込めるためホール効果電気測定の結果を定量的に解釈する際にはその不確実性を減らし、電子キャリア体積密度の深さ方向分布を精度良く算出できるメリットがある。

(b)の図は縦軸が空格子点濃度であり、図3(b)とは異

なる。しかし、図3の説明の時にも言及したが、変位したC原子は一部形成された空格子点とreplaceされ、大部分は格子間原子として残る。この格子間原子は空格子点と近接しているために空格子点分布と格子間原子分布はその深さ方向分布はほぼ一致している。RBS測定においては注入後或いは熱処理後に最終的に残った格子間原子が観測されるのであって、空格子点分布は観測されない。即ち、基本的に結晶格子中に形成されている格子間原子の分布が観測される。これら注入直後或いは注入中に形成される格子間原子、或いは注入後の熱処理により形成される積層欠陥や転移のような2欠陥等に起因する格子間原子相当の欠陥分布をRBS-channeling法は観測するのである。

## Pイオン注入ダイヤモンドCVD膜のIBIECによるアニール

アニール方法に関しては通常電気炉による熱処理ではなく、条件1)の下でPを二重注入したCVD膜に3-MeV  $\text{Ne}^{2+}$ イオンを750°Cの真空中で  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  照射してアニールした。また、2)の条件下でPを多重注入した試料に対しては、4-MeV  $\text{Si}^{2+}$ イオンを660°Cの真空中で  $4.2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  照射してアニールした。この時、別の同一多重条件でPを注入した試料に対して750°Cで400-keV  $\text{Ne}^+$ を  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  照射してアニールした。この後者の実験は400-keV (0.4-MeV) と4.0-MeVという照射エネルギーの差がIBIECアニール効果に対してどの程度の差異があるかを測定するために行なった。これらイオンビーム照射におけるアニール現象、或いは低温結晶化現象は従来から良く知られている<sup>7-20)</sup>。特にその照射エネルギーがMeV級の時、MeV-IBIECと呼ばれる。ここでIBIECとはIon-Beam-Induced Epitaxial Crystallizationの略である。このIBIECアニールによる単結晶化効果はパターン化されたSOI構造形成にも、その横方向への結晶化増速現象を応用して特許にもなっている<sup>19, 20)</sup>。

図5(a)にIBIECの各種イオンと照射エネルギーをパラメータとして形成される空格子点体積密度の深さ方向分布をのグラフを示す。照射エネルギーをパラメータ変数としている。この図には4-MeV Siの空格子点分布が含まれているので、CVDで堆積した表面から150 nm程度の深さについての空格子点分布の詳細が分かりにくい。なのでその領域を拡大したグラフを図5(b)に示す。この図5(b)にはIBIECイオンの電子的非弾性散乱効果による単位体積密度あたりのエネルギーロス分布も示している。この図5(b)から明らかであるがCVD薄膜中におい

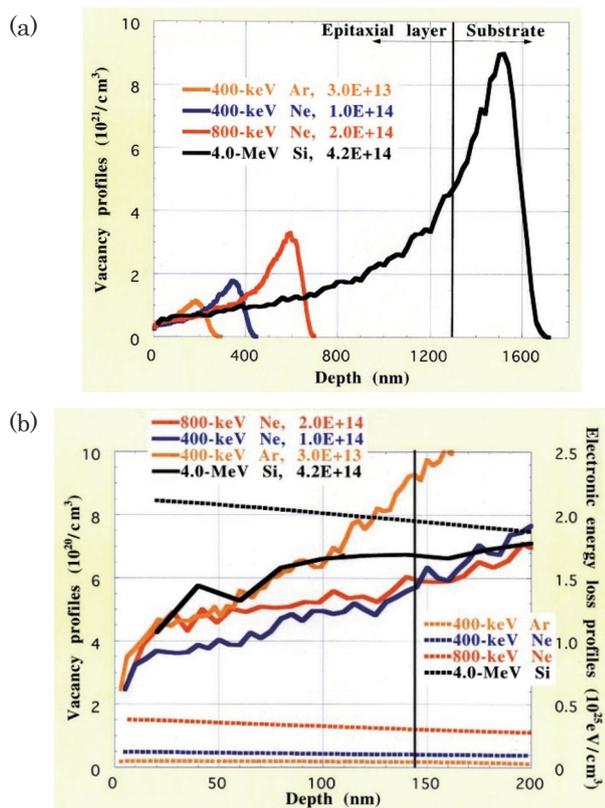


図5. (a): IBIEC アニールの利用候補となる各イオン種に対して、エネルギーと照射量をパラメータとして形成される空格子点体積密度の深さ方向分布. (b): 横軸を P が注入されている表面から 200 nm 厚さの浅い領域に限定し、縦軸方向のスケールも拡大した空格子点体積密度分布. 点線は電子的非弾性散乱による入射 IBIEC イオンの CVD 膜中の電子的非弾性散乱によるエネルギーロスの体積密度深さ方向分布.

て形成される空格子点体積密度分布については照射イオン種とエネルギーによらずほぼ同様な分布である。しかし、電子的非弾性散乱によるエネルギーロスの体積密度深さ方向分布に関しては大きな差がある。即ち、4.0-MeV Si 照射（黒の破線）は一桁低い 400-keV Ne 照射（青の破線）の 20 倍近くもの大きなエネルギーロスになっている。この後者の差が次節に出てくる図 7(a) ~ (d) に示す電極間抵抗の値に大きく影響している。即ち、4.0-MeV Si IBIEC の方が 400-keV Ne IBIEC より 4 桁も抵抗値が降下しており、電気的活性化の程度は MeV-IBIEC 照射の方が sub-MeV IBIEC 照射よりも圧倒的に良好である。これについては、結果の章の第 (2) 節と討論の章の第 (1) 節においてさらに詳細な議論を展開する。

## 結果

### P を二重注入したダイヤモンド CVD 膜の MeV IBIEC 熱処理後のシート抵抗測定

厚さ  $\sim 0.3 \mu\text{m}$  堆積した CVD ダイヤモンド薄膜に P を室温で二重注入した。その後試料を真空中で温度

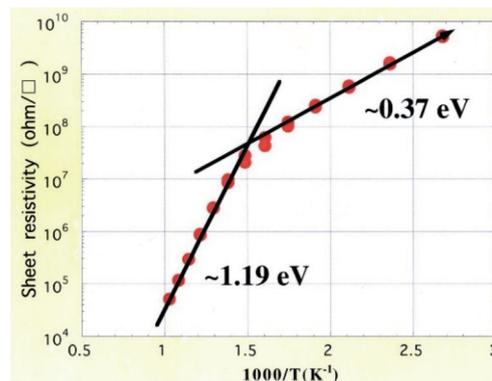


図6. 二重注入した P を活性化させるために 3-MeV  $\text{Ne}^{2+}$  を  $750^\circ\text{C}$  の真空中で  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  照射アニールしたシート抵抗の逆数絶対温度依存性.

$750^\circ\text{C}$  に保ち、3-MeV  $\text{Ne}^{2+}$  イオン  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  ドーズ量照射して IBIEC 処理した。

図 6 はその試料のシート抵抗を、測定絶対温度の逆数に対してプロットした結果を示すグラフである。この図から明らかのように、シート抵抗の値は二段階の傾きをもって変化していることが明らかである。 $\sim 1.2 \text{ eV}$  の高い活性化エネルギーを持つ高温側の領域と  $\sim 0.37 \text{ eV}$  の低い活性化エネルギーを持つ低温側の領域である。このことは測定温度によって、電子キャリアの異なる伝導機構が存在することを示している。図 6 における高活性化エネルギーの値は  $\sim 1.2 \text{ eV}$  となっている。これは N の活性化エネルギー ( $1.4 \text{ eV} \sim 1.7 \text{ eV}$ ) に近い値を持っているがその値より明らかに低い値である。実は後で分かったことであるが、CVD 膜中には数百 ppm の N 原子が膜中に取り込まれていることが SIMS 分析から判明した。その原因は CVD 膜堆積時に  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  の混合ガスを  $\mu$  波によりプラズマ状態にして C 膜を堆積するのであるが  $\text{H}_2$  の割合を多くし過ぎていたためである。即ち、一般的に  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  プラズマにより Ib 基板の上に結晶 C 薄膜を堆積する場合、 $\text{H}_2$  の割合が多すぎると堆積ではなく逆にエッチングが起こってしまう。エッチングが起こるぎりぎりの条件で非常に堆積成長速度を遅くして結晶性の良いダイヤモンド膜を形成することに注力したため、Ib 下地基板に数百 ppm 存在する大量の N 原子が膜中に取り込まれながら膜が成長してしまったのである。その後、新しく改良導入した CVD 装置により実験条件の改善を試み、膜中 N 原子濃度は SIMS 分析の感度以下に減少させることに成功した。しかし、以下の結果は膜中に大量の N 原子が取り込まれている条件での測定のため、イオン注入による P 原子とのダブルドナー状態での電気測定の結果である。実際、 $\sim 1.2 \text{ eV}$  の活性化エネルギーは注入 P 原子だけではなく、堆積中に混入した N 原子も同時に存在しているダブルドナー状態での電気

的 I-V 特性である。即ち、N(1.4 eV~1.7 eV) よりは浅い活性化エネルギーを持つ P(0.6 eV~0.7 eV) と共存する状態が起きている。そして P イオン注入条件、或いは IBIEC におけるアニール照射条件により、最終的に残留する 2 次欠陥の量が決定される。その 2 次欠陥が sub-band 構造を形成し、バンド図全体の中に占める sub-band の伝導帯準位下端からの位置(距離)と幅が活性化エネルギーの値に影響してくると考えている。このことは次章の第 2 節において詳しく議論する。

### P 多重注入したダイヤモンド CVD 膜の IBIEC 熱処理後の電極間抵抗測定

図 6 に示したシート抵抗測定の結果から、ダイヤモンド CVD 膜に二重イオン注入した P は測定温度により異なった活性化エネルギーを持つ。しかし、これは P を二重注入したからではない。すぐ前の文章で述べているように、元々の CVD 膜を堆積した直後から高濃度に存在していた N 原子が関係している。N 原子が多量に含まれた原因は、CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスプラズマが堆積ではなくエッチングが起こりぎりのバランス条件で成長速度を遅くしたた

めである (~0.01 μm/h)。これは良好な結晶性を保つためである。下地 Ib 基板に含まれる数百 ppm の N 原子が膜中に取込まれながら成長したと考えている。多重注入 P の場合も同様の CVD 膜であった。次に、この低い活性化エネルギーの温度領域 (30°C → 190°C) について、詳細に電気特性 (I-V 特性から対角電極間の抵抗値を測定した) を調べた。

図 7(a) は P を二重注入 (□) 或いは多重注入 (○) した CVD 膜を下記に示す IBIEC 条件でアニールして電氣的に活性化させたグラフである。アニール後に対角にある 2 極間電極の抵抗値を測定温度の絶対値の逆数に対してプロットしたグラフである。抵抗の絶対値は多重注入と二重注入の抵抗値を比較すると両者はほぼ同じ活性化エネルギーであるが、絶対値は多重注入の方が二重注入よりも小さい。これは図 3(a) と図 4(a) の P 分布の計算結果からも分かるように多重注入の方が二重注入の P 分布よりもトータルの濃度 (シートキャリア濃度) が少ない分、抵抗値としては上昇しているからである。ただし、測定温度の範囲は 303 K(30°C) ~ 463 K(190°C) であり、アニール条件は図 7(a) の 1) である。

前述したように CVD 膜堆積直後には N が最初か

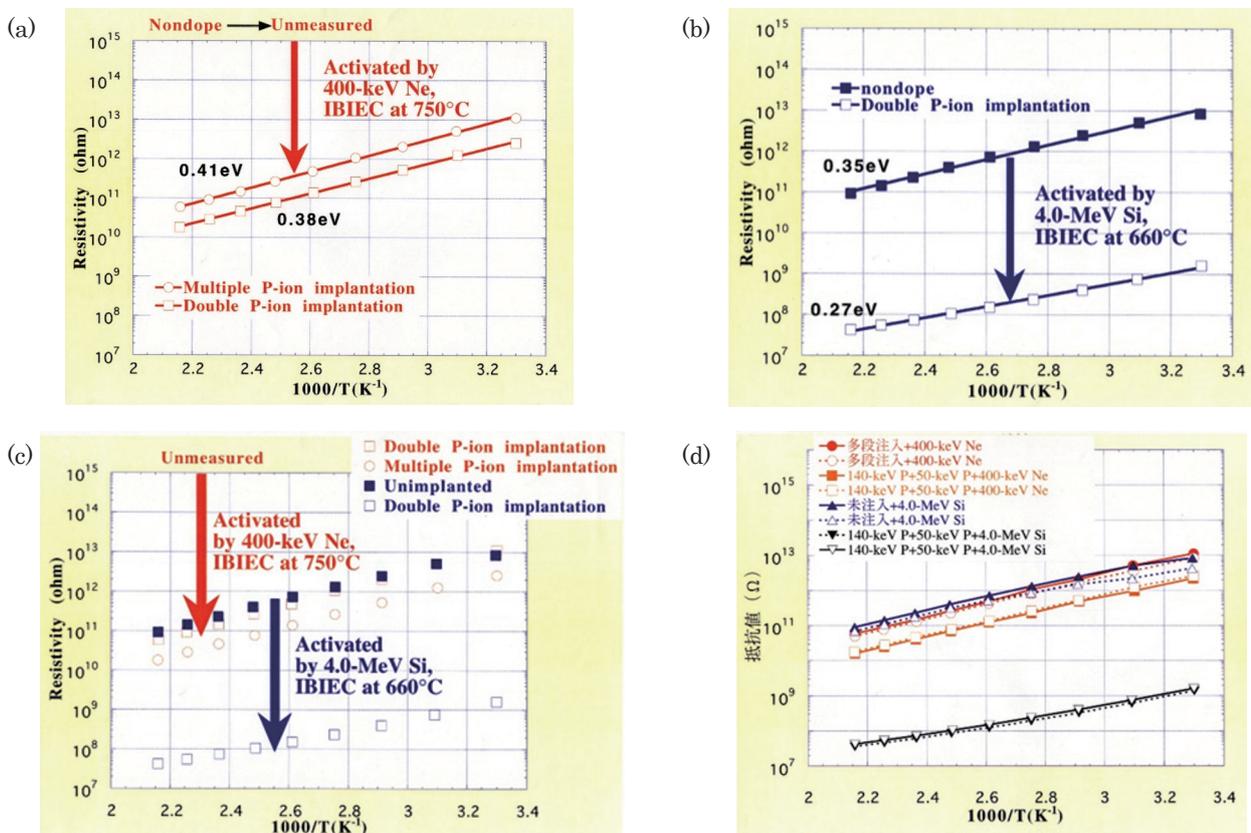


図 7. 二重注入 (□) 或いは多重注入 (○) 後に IBIEC 条件で電氣的に活性化させた試料の I-V 特性 (降温時 (190°C → 30°C) に測定し、4 隅の対角にある電極間の I-V 特性を測定) から抵抗値を算出した. (a): IBIEC 条件は 1) 400-keV Ne+ 750°C,  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ . (b): IBIEC 条件は 2) 4.0-MeV Si+ 660°C,  $4.2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ . (c): (a) と (b) を合わせた図. (d): (a) と (b) の各測定点について昇温時 (実線 30°C → 190°C) と降温時 (点線 190°C → 30°C) のヒステリシスの確認.

ら数百 ppm ドープされていた。従って、P を注入する前であっても堆積直後の CVD 膜は、IBIEC アニール後に電氣的に活性化して電流が流れるかもしれないと思った。しかし、2) の IBIEC 条件では図 7(b) の青で示したように高抵抗 ( $10^{11}\Omega \sim 10^{13}\Omega$ ) ながら対角にある電極間の電流を測定できたが、1) の IBIEC 条件では電流は全く検知されず、測定不可能であった。CVD 膜堆積直後は N がドープされていても殆ど置換位置を占有しておらず、従って電氣的にも活性化していないと思われる。しかし 2) の MeV Si の IBIEC 処理によって N が置換位置に導入された結果として電流が検知されたと考えている。しかし、この伝導機構は上記低温領域 ( $30^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ ) で起きている sub-band 中をキャリア電子が走行する Hopping 伝導の可能性が高い。図 7(a) のグラフの上枠に **Non dope → Unmeasured** と記したのは N が上記したように元々深い準位にあり、今回の測定温度範囲内 ( $30^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ ) では伝導帯には励起されず、測定不可能と判断されたのである。

図 7(b) には、N がオートドープされた CVD 膜に P 注入した場合の電極間抵抗測定の結果が示されている。この時には 2) のアニール条件で抵抗がさらに 4 桁近くも降下し ( $5 \times 10^7\Omega \sim 10^9\Omega$ ) P 注入の効果が如実に現われた (■)。これはオートドープされた N 原子以外にも注入した P も 4-MeV Si IBIEC アニールにより同時に電氣的に活性化した証拠である。但し、図 6 に示したように低温における活性化エネルギーは  $\sim 0.3 \text{ eV}$  と小さく、この試料に関しては実際に Hall 測定していないので確定的ではないが、pn 判定が不可能である可能性が高い。そしてその場合、キャリア電子は  $30^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$  の低温領域で sub-band 中を何らかの Hopping 伝導をしていると思われる。

図 7(a) と 7(b) から確実に言えることは IBIEC アニールによる電氣的活性化は数百 keV の照射エネルギーではなく数 MeV の照射エネルギーの方がはるかに電氣的活性化を効率よく行なえるということである。数百 keV の Ne エネルギーでは CVD 堆積中にオートドープされた N 原子は置換位置に導入できず、従って電氣的に全く活性化されなかったと考える。これらの事実は次の章においても議論する。

図 7(c) は (a) と (b) を合わせた図である。赤で示した 400-keV Ne<sup>+</sup> 750°C,  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  IBIEC の効果と紫で示した 4.0-MeV Si<sup>2+</sup> 660°C,  $4.2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  IBIEC の効果の相違を分かりやすくまとめた図である。総括的に結論を先に述べると、CVD 堆積直後は意図しない形で N 原子が Ib 基板から膜中にオートドープされてしまい、その濃度は Ib 基板に迫る数百 ppm のオーダーになっている。しかし、この

N は電氣的には全く活性化していない。唯一 4-MeV Si<sup>2+</sup>, 660°C,  $4.2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  IBIEC 照射で高抵抗ながら ( $10^{11} \sim 10^{13}\Omega$ ) 電氣的に活性化したが、400-keV Ne<sup>+</sup>, 750°C,  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  の IBIEC では全く活性化しなかった。しかし、その後に CVD 膜に二重 P 注入した試料に関しては、4-MeV Si<sup>2+</sup>, 660°C,  $4.2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  IBIEC 照射で  $5 \times 10^7 \sim 10^9\Omega$  と 4 桁も低抵抗になった。ということはこの顕著な低抵抗は明らかに注入 P イオンが MeV Si IBIEC により電氣的に活性化したこと以外に説明できない。即ち、P 注入していない as-CVD の状態では膜中に含まれている N 原子が 4-MeV, Si IBIEC のみで電氣的に活性化し、as-CVD 状態の薄膜に P 注入した試料は同じ 4-MeV Si IBIEC により N, P 二つの n 型ドーパント原子を同時に電氣的に活性化したことになる。但し、電極間抵抗を測定した図 7 の実験においては誠に残念ながらホール効果測定を行っていないので、pn 判定はできていない。また as-CVD 試料においては 400-keV Ne の IBIEC では低温領域 ( $30^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ ) において電流は流れず全く活性化できていなかったもので、アニール効果としては 4-MeV Si IBIEC の方が 400-keV Ne IBIEC よりもはるかに大きいという結論になる。

図 6 における IBIEC 照射条件では 3-MeV Ne<sup>2+</sup>,  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ , 750°C で、照射エネルギーとしては MeV 級であるが、照射量は  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  とかなり高過ぎる条件で IBIEC している。従って、照射後に 2 次欠陥が成長している可能性がある。それら 2 次欠陥は各種の Trap 準位や sub-band を形成している可能性がある。それ故せつかく置換位置に入って活性化したイオン注入 P のキャリア電子が sub-band 中を走行して低温領域では pn 判定できなかった加納氏が大きい。このことは現状の P 注入条件を含めて MeV 級イオンの IBIEC 照射条件を見直し、最適化する必要があるということを示唆している。たとえ注入 P 原子により電子キャリアが多く発生しても  $300^\circ\text{C}$  以下の低温領域、ましてや図 7 の  $30^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$  の低温領域において全く pn 判定は不可能であると考え。その理由はその低温領域においては電子キャリア自身伝導帯を走行しているのではなく、孤立した個々の Trap 準位、或いはそれらの集合体である sub-band 内を Hopping 伝導しているため、外部磁場に対して電子キャリアの動きがローレンツ力を受けても鈍感になる。それ故 Hall 電圧が誘起されにくくなって、pn 判定は不可能という結論が出ていると思われる。

図 7(d) は (a) と (b) の各測定点について昇温時 (実線  $30^\circ\text{C} \rightarrow 190^\circ\text{C}$ ) と降温時 (点線  $190^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C}$ ) に

ヒステリシスがないかどうか確認した図である。殆どヒステリシス効果は認められない。

## 討論

この章においては n 型ドーパントイオン注入したダイヤモンド半導体の IBIEC アニール法による新しい電氣的活性化の可能性について議論する。ここでの議論に使用する図 8～図 13 は既に発表済み論文の中から引用している<sup>18)</sup>。

### 電極間抵抗測定における MeV と sub-MeV エネルギーにおける IBIEC 効果

実験結果の章における電極間の I-V 特性、特に図 7 に示した MeV 級イオン照射によるアニール効果により 4 桁程度電極間抵抗値が降下することから、注入した P 原子が置換位置に入って電氣的に活性化している可能性が高いと考えている。ただし、この実験結果だけからは残念ながらホール効果測定を行っていないので、伝導タイプが n 型であることを保証できていない。しかも、電氣的活性化エネルギーが 0.27 eV~0.41 eV と通常 CVD ドープした P の活性化エネルギーである 0.6 eV ~ 0.7 eV と比較すると小さ過ぎるように思える。また、前章の図 6 の結果においてシート抵抗は 2 通りの活性化エネルギーの値を報告しており、一つは高温領域における ~1.2 eV であり、もう一つは低温領域の 0.37 eV である。この ~1.2 eV という値も N 原子自身が本来示す活性化エネルギー 1.4 eV ~ 1.7 eV に比較すると明らかに小さい値である。このように、CVD 基板中に存在するイオン注入による P 原子と CVD 膜堆積中に意図せず含まれてしまった N 原子の両方の n 型ドーパント元素の存在により、ダブルドナー状態になっている可能性が高い。それらダブルドナーから供給されるキャリア電子が測定温度に対してどのような活性化エネルギーを持つのかということは次のように決定される。それは P イオン注入とその後の IBIEC 処理の 2 段階のイオン照射後に最終的に残存している孤立した Trap 準位、或いはそれらが集合した sub-band がエネルギー band 構造全体の中で価電子帯からどの位置（距離）に如何なるエネルギー幅で形成されているのかに依存するということである。即ち、バンド構造図全体の中にある sub-band の位置（距離）とその幅により、欠陥がない結晶系の中でそれらドーパント原子が本来持っている活性化エネルギーが実効的に低い値にシフトしてしまっていると考えている。即ち、キャリア電子を供給する N と P が形成する不純物準位と、そのキャリア電子が走行する sub-band までの距離（エネルギー差）が小さいほど活

性化エネルギーは低い方向にシフトする。前章で示した 0.3 eV ~0.4 eV というかなり小さな活性化エネルギーの値は電子を供給している N, P の不純物準位から 0.3 eV ~0.4 eV 程度の小さなエネルギーの距離に sub-band 準位が存在し、sub-band 中でキャリア電子が走行している。しかし、sub-band 中ではキャリアの Hall 移動度も小さくなり、何よりも pn 判定が不能になるという大きなデメリットがある。要は sub-band が形成されにくいアニール条件が必須であり、そのためには MeV 級 IBIEC の照射条件を最適化し、できるだけ低ドースの照射量で抑えて n 型ドーパント原子を活性化させることが肝要となる。

基本的には比較的浅いイオン化エネルギー（活性化エネルギー）を持つ n 型ドーパント元素を探し出し、その注入条件を最適化することとイオン注入後のアニール方法に関しても従来の熱処理とは根本的に異なる非熱平衡過程のアニール処理法である IBIEC に抜本的に変更する必要があると考える。

これらのことを実行するためには先ず、

- 1) 高品質でできるだけ含まれる不純物が少ない基板を形成する。
- 2) イオン注入する n 型ドーパント原子はその注入によって、基板内部に誘起される欠陥量が現在 B イオン注入によって良好な電気特性が得られている注入による適度な欠陥量の中に入るような範囲を決定する。
- 3) 基板に含まれる不純物に関しては特に電子キャリアの補償中心となる B 不純物が非常に少ない例えば ppb オーダーの基板を使用すべきである。他の不純物としては深い準位を持つ N 原子も ppb 程度に極力少なくするようにすべきである。

以上の指針に従い、さらに IBIEC に必要な照射エネルギーとドース量、そして照射中の温度を最適化して最終的アニール後に残る欠陥量を極力減少させる。そうすることにより、2 次欠陥形成に伴う sub-band 形成を極力抑える。特に図 6 に示したホール効果測定を行なった試料の IBIEC 条件は 3-MeV  $\text{Ne}^{2+}$  を 750°C の真空中で  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  という極めて高い照射量である。なので、アニールビーム自身が形成する 2 次欠陥量が、RBS-channeling 法では欠陥として殆ど認識できなかったとしても多量に形成されている可能性がある。結果としてそれが sub-band 構造や孤立した Trap 準位の形成につながる。さらに P, N 不純物準位 band 幅 (1.4 ~ 1.7 eV、0.6 ~ 0.7eV) が伝導帯に対して本来持つ活性化エネルギーの値を減少させてしまうことにつながる。

N 原子や注入 P 原子がダイヤモンド単結晶基板中

でそれぞれ固有の不純物エネルギー band 準位 (イオン化エネルギー) を持ち、それらの値が前の章で示されているよう N については  $1.4 \sim 1.7 \text{ eV} \rightarrow 1.2 \text{ eV}$ 、P については  $0.6 \text{ eV} \sim 0.7 \text{ eV} \rightarrow 0.3 \text{ eV} \sim 0.4 \text{ eV}$  とシフトしている。その理由はこの章の最初にも述べてあるが、重要なことなので再度掲載する。

P, N 原子がダイヤモンド結晶中で本来持っている不純物準位バンドの値が変化 (シフト) する理由は、電子キャリアの全体エネルギーバンド図において、アニール後に最終的に残留する 2 次欠陥主体の sub-band 構造、或いは点欠陥主体の孤立的 Trap 準位構造に依存する。即ち、これら sub-band 構造が価電子帯や伝導帯の間にある大きな band-gap 中でどの位置 (エネルギー差) と幅で形成されるかに依存する。特に sub-band 中をキャリア電子が走行する sub-band 伝導の際には VRH (Variable Range Hopping), NNH (Nearest Neighbor Hopping (NNH)) と呼ばれるキャリア電子が Hopping する伝導形態がある。このような伝導形態は Hall 効果測定の際に外部からかける磁場によりローレンツ力を受ける感度が非常に悪くなり Hall 電圧を誘起しにくい。それ故、往々にして pn 判定が不可能となる。図 6 で低活性化エネルギーを示す温度領域 (室温  $\sim 300^\circ\text{C}$ ) ではこの Hopping 伝導により pn 判定が不可能となっている。またそれら sub-band 構造が価電子帯と伝導帯を含むバンド構造全体の中でどの位置 (エネルギー差) と幅で形成されるかが分かれば、活性化エネルギーの変化量 (シフト) を説明できる。こうして P, N 不純物準位と伝導帯とのエネルギー差 ( $1.4 \sim 1.7 \text{ eV}$ ,  $0.6 \sim 0.7 \text{ eV}$ ) から求まる活性化エネルギーの値より低エネルギー側 ( $\sim 1.2 \text{ eV}$ ,  $0.3 \sim 0.4 \text{ eV}$ ) にシフトすることが説明できる。なので図 6 の場合、実効的な活性化エネルギーの値が低エネルギー側にシフトすることは十分にあり得ることである。結論的にはイオン注入ダイヤモンド半導体を効率よく電氣的に活性化するためには、

- 1) 元々のダイヤモンド基板自体を高品質で不純物も殆ど含まない基板を使用する。
- 2) ドープメント不純物をイオン注入するには的確なドーズ量を設定して、最適な量の欠陥を導入する。
- 3) イオン注入後のアニールに使用する IBIEC 照射量を可能な限り低ドーズ ( $10^{13} \sim 10^{14}/\text{cm}^2$ ) に抑えて、2 次欠陥形成を抑える。

ということに尽きる。特に 3) に関しては sub-band の形成を極力抑えることに直接つながる。

図 6 における低温側の低い活性化エネルギーを示

している温度領域においては sub-band 中をキャリア電子が走行しているということ、それ故 pn 判定が不能であるという事実を定性的ではあるが、以上述べてきた矛盾しない論理で説明できると考えている。現在、高温領域における高い活性化エネルギーから低温領域の低活性化エネルギー領域へ測定温度とともに変化していくプロセスを包括的に説明する電子キャリア伝導機構のモデルを構築中である。別途論文誌に投稿する予定である。

### イオン照射による非晶質化と結晶回復の機構 (ダイヤモンドと Si との比較)

ここでの議論は IBIEC によるアニール処理が、ダイヤモンド半導体の母材原子である C よりも原子半径が大きな n 型ドープメント原子をどのように置換位置に導入するのか、その機構をミクロな原子構造モデルを基礎に説明する。先ず、C イオン注入でダイヤモンド結晶に導入される欠陥分布を RBS の channeling スペクトルで示す。その後非晶質化と IBIEC 現象の機構について、基本的な原子構造に基づいたモデルを提案する。これらのモデルについては既に、発表された論文に掲載された内容であるが、十分に直感的に分かりやすいモデルを提案しているので、ここに再掲する<sup>18)</sup>。

先ず、HPHT Ib 型ダイヤモンド基板と Si 単結晶基板に C イオン注入した時に誘起される結晶欠陥の様子を [100]-channeling スペクトルを中心に比較する。

図 8 の 3 枚のグラフは HPHT ダイヤモンド Ib 基板に C を  $50 \text{ keV}$  で室温注入して欠陥を導入した試料の RBS random スペクトルと [100]-channeling スペクトルである。RBS 測定条件は  $1.0\text{-MeV He}^+$  で SSB 検出器角度は  $170^\circ$  に固定した。

図 8(a) に書かれている点線は C を  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  注入直後のスペクトルで赤と青の破線で示してある。それぞれ試料番号は No.(1), (2) である。実線はアニール後の試料のスペクトルである。赤は  $3.0\text{-MeV Ne}^{2+}$  イオンビームによる  $750^\circ\text{C}$  での IBIEC 後のスペクトルで、照射量は  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  である。また青の実線は MeV 級 IBIEC と同じ温度と照射時間である  $750^\circ\text{C}$ , 80 分で真空中熱処理を行なった試料のスペクトルである。

図 8(b) のスペクトルは試料 No.(3), (4) で C 注入ドーズ量が  $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  と 2 倍にした試料の同様なアニールプロセスを経た試料の結果である。

図 8(c) は試料 No. (1), (2) で図 8(a) 試料と全く同等であるが、8(a) において RBS-channeling 測定上はほぼ単結晶に戻ったのでそれらの試料に対して更に

C を  $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  重ねて注入した。なので実効上  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  注入した形とみなして同様なアニール処理を行なった試料のスペクトルである。従って、厳密には as-supplied の Ib 基板試料に  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  の C を注入したものではないが、channeling スペクトルで観測される damage の量としては大きな影響はないと考え測定を行なった。

先ず、8(a) のグラフで特徴的なのは注入直後の 50-keV C の射影飛程  $R_p$  付近 (70 ch 付近) のチャンネル番号において収率が上昇し、その値は random スペクトルの収率と比較して 1/2 程度にまで増加して

いることである。これはざっくり言ってダイヤモンド基板を構成する半数の C 原子が格子間原子として結晶格子の位置からはずれているということである。これは筆頭著者の経験からすると Si 単結晶基板の場合、もしそれだけ変位した Si 原子がイオン注入によって形成されていれば、その後の熱処理で成長した 2 次欠陥 (積層欠陥、転移等) はかなり残存するはずである。そしてこれら 2 次欠陥を消滅させるためには通常  $1200^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  のアニール温度が必要になる。しかし、図 8(a) から分かるように、驚いたことに  $750^\circ\text{C}$  程度の温度の真空中熱処理後に RBS-channeling スペクトルから明らかなように、ほぼ単結晶に近い収率まで減少している。

次に図 8(b) であるが、as-supplied 試料である別の No. (3), (4) に 50-keV C を図 8(a) の 2 倍である  $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  と 2 倍に注入してみた。すると非晶質 C 層の収率である random スペクトルの収率に一致するほど damage 量が  $R_p$  付近の深さ (70 ch 付近) において収率増加が観測された (赤と青の破線)。このこと自体は図 8(a) の結果を見れば予想がつく。即ち、C 注入量が 2 倍になった分、変位した C 量も 2 倍に増え、結果として random 収率に一致した訳である。 $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  C を注入後にアニールしたスペクトルを実線で示す。赤の太い実線が 3-MeV  $\text{Ne}^{2+}$  IBIEC で青の太い実線が  $750^\circ\text{C}$  80 分の熱処理後のスペクトルである。この図から明らかなように、熱処理後に  $R_p$  付近の収率が減少しており、結晶化がそれなりに進んだことが明らかである。しかも、同じアニール温度でありながら IBIEC による結晶化の進行の程度が通常の熱処理だけによる結晶化の程度よりも大きくなっており、IBIEC アニール効果の方が大きいということも分かった。

図 8(c) は図 8(a) に出てきた試料 No. (1), (2) について通常の熱処理または 3-MeV  $\text{Ne}^{2+}$  IBIEC アニールしてほぼ単結晶に戻した後に、追加の C を  $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  注入した試料の channeling スペクトルである。最初から  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  注入した訳でない。しかし、channeling スペクトルで測定する欠陥量の解析には十分と考えたので追加注入という処置をした。この図 8(c) においては収率が非晶質のそれと一致する領域 (幅) が増加していて通常の Si で予想される振る舞いと同様である。アニール後については図 8(b) に示したほどではないが、3-MeV  $\text{Ne}^{2+}$  IBIEC によるアニールが通常の真空中熱処理よりも若干進行している。この C を  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  注入した試料ではアニール時間も 150 分とほぼ 2 倍にした。これは IBIEC アニール照射量も 2 倍の  $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  にしたからである。しかし、どちらの場合も注入直後のスペクトル

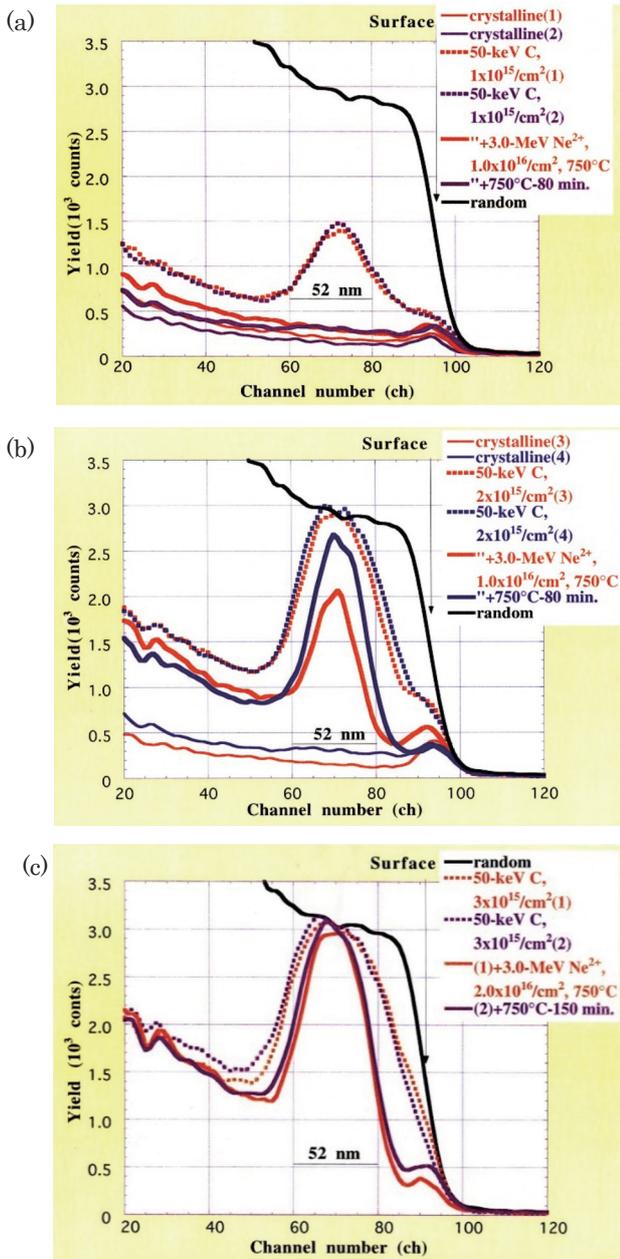


図 8. HPHT Ib ダイヤモンド基板に C を 50keV で室温注入して欠陥を導入した試料の RBS-random スペクトルと [100]-channeling スペクトル。C ドーズ量は (a):  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ , (b):  $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ , (c):  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  である。

ルと比較すれば、基板深い側からと表面側からの結晶化が進行しているが両者でアニール効果はほぼ同じである。

この章の第2節「イオン照射による非晶質化と結晶回復の機構(ダイヤモンドとSiとの比較)」においては、特に図8(a)と図8(b)におけるC注入直後のスペクトルが驚愕に値する結果であった。即ち、SiにCを室温でイオン注入する場合、注入量が $1 \sim 2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 程度であれば著者の経験によるとRBS-channeling測定では殆ど欠陥が検出できなかったはずなのである。これは筆頭著者がSiで長年経験したことと全く相いれない実験事実であった。そのことを次の図9に端的に示すグラフを示す。そしてSi単結晶へCイオン注入する場合と、ダイヤモンドC結晶へCイオン注入するのと何が異なるのか基本的な原子モデルを基礎に議論する。

図9はSiにCを50-keV、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 、 $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 室温注入した試料の[100]-channelingスペクトルである。RBS測定条件は1.0-MeV He<sup>+</sup>でSSB検出器角度は170°に固定した。この測定条件は図8(a)~8(c)と同じである。参考のために20-keV Cを $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 室温注入した結果も示す。このスペクトルから明らかなようにCをSiに注入する場合には $1 \sim 2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の注入量では収率の増加は殆ど検出できない程であり、僅かに210 chのR<sub>p</sub>付近で収率の膨らみがあるかと思われる程度である。しかも青と赤の区別がつかない程であり、2倍照射の効果は全く観測されていないと言っていいくらいに結晶性が保たれている。この実験事実は図8(a)、8(b)に示したダイヤモンド基板に対して同じ注入条件のC室温イオン注入と比較すると全く異なる結果になっている。この原因はSiの場合、当初筆頭著者がSiへのイオン注入効果を総括的に研究していた際にMeV級イオンによる注入が計算値で予測される欠陥量よりも

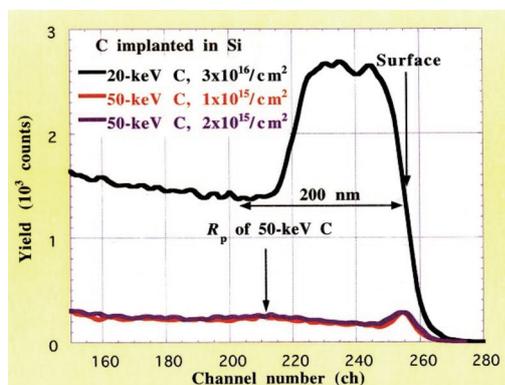


図9. SiにCを50-keVで $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 、 $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 室温注入した試料の[100]-channelingスペクトル(—)。20-keV Cを $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 室温注入して表面まで非晶質Si層を形成した試料のスペクトル(—)。

圧倒的に少ない欠陥しか残さないと気づき、SIBA (Self-Ion Beam Annealing) 効果<sup>9)</sup>と名付けた現象が起きているということである。詳細は論文8)に譲るとしてここではエッセンスだけを簡単に述べる。一般的にイオン注入直後( $\sim 10^{13}$ sec)に導入される欠陥は入射イオンの反跳効果によりイオントラックの中心付近で空格子点が多く、周囲には反跳された格子間原子が多量に存在するという欠陥構造になっている。その状態から $10^{13} \sim 10^9$ sec程度の時間内で室温であってもイオントラックの周りに形成される空格子点と格子間原子のトラックの垂直方向に相互に反対方向に向かう熱拡散による移動途中で次々と再結合を起こし、欠陥が回復する。そして、照射イオンがMeV級の高エネルギーである場合、イオントラックの周りに空格子点・格子間原子(Frenkel Pair)とともに多数形成されている電子・正孔対の働きにより熱拡散が加速されて効率の良い再結合が促進される。これにより結晶回復が注入中に効率的に起こるのであるが、別にMeV級の照射エネルギーでなくても通常の数十keV級のイオン注入エネルギーでも同様な注入中欠陥回復は起こっている。MeV級エネルギーではさらに結晶化効果が加速されているのであるが数十keVでも基本的に空格子点・格子間原子の拡散と再結合により欠陥回復が注入中にしかも室温近くでも起こっているのである。

それでは、図8(a)と図9に示されている同じ条件でイオン注入したSiとダイヤモンドというターゲット基板に誘起される大きな欠陥量の相違は何に起因するのかということになる。この原因はSiは単一の結晶系しか世の中に存在しないが、ダイヤモンドはダイヤモンドとグラファイトという2種類の安定した同素体結晶系が存在することによるのではないかと考えている。図8(a)~8(c)に示したように、Cイオン注入した試料にはSIBA効果がSiほど働かないのである。前述したようにイオン注入したC原子は $\sim 10^{13}$ 秒程度の時間で停止する。この時イオン飛跡中心付近には反跳されたC原子により残った空格子点が高い濃度で飛跡の中心に留まり、飛跡の周辺付近には反跳されたC格子間原子が高い濃度で存在する構造になる。その後、 $10^{12} \sim 10^9$ 秒の時間間隔の間で空格子点と格子間C原子が飛跡とは垂直方向にそれぞれ逆方向に熱拡散する。熱拡散する間に会った空格子点と格子間原子とは互いに再結合すると、その段階で格子間C原子が置換位置に入り、結晶が回復する。しかし、注入イオンがダイヤモンド結晶の母材と同じC原子の場合、最終的にトラックの中心近くに残っているのは反跳で形成された高濃度のC原子となる。即ち、格子間原子は注入イオン

を含めて再結合できなかった場合には飛跡の中心付近に残り、各格子間 C 原子が凝集して  $sp^2$  結合を主体とするポリグラファイトの微結晶核を形成する。このグラファイト微結晶は一旦形成されると MeV IBIEC 照射を行なっても、ダイヤモンドの結晶構造に変換されずに、ダイヤモンド結晶の中で安定したポリグラファイトという形で存在することになる。すると、ダイヤモンド結晶の中で C イオン注入を行なっても SIBA 効果での空格子点・格子間原子の熱拡散が、グラファイト構造を形成しているポリグラファイト結晶系に抑制され、再結合が効率的に行われなくなる。それ故 SIBA 効果が弱くなり、[100]-channeling スペクトル中の格子間 C 原子による Rp 付近の収率増加になっていると考えられる。

以上の定性的なモデルをサポートする実験結果を次の図 10 に示す。

図 10 は 50-keV C を  $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ,  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  注入した直後のダイヤモンド Ib 基板中に誘起された欠陥分布を RBS の高感度、高分解能法で測定したスペクトルである。 $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  のドーズ量では明らかではないが、 $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  に増加すると 50-keV C の Rp 近傍の深さ (100 ch 近傍) において明らかに収率の減少が確認できた。この理由を以下に示す。50-keV C の注入量が  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  と多量なために、注入量がピーク付近の深さにおいて多数の微細グラファイト結晶を形成している。これらの微結晶グラファイトは、その結晶方位が基板ダイヤモンド結晶方位と揃っていないポリグラファイトとして構成されている。ポリグラファイト中ではコリメートされた照射 He ビームが基板のダイヤモンドの結晶方位と同方向に入射しても殆どポリグラファイト中で de-

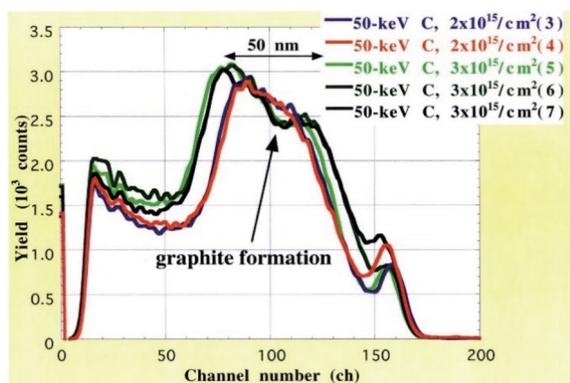


図 10. 50-keV C を  $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ,  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  注入した直後のダイヤモンド Ib 基板中に誘起された欠陥分布を RBS の高感度、高分解能法で測定した。測定条件は 1.0-MeV He<sup>+</sup> で SSB 検出器のビームに対する角度は 110° である。括弧の中の数値は試料番号であり、(3), (4) は図 8 中の試料と同じ。

channeling され、一部のビームしか channeling されない。その一部の channeling ビームにより後方散乱ビームの収率がわずかに減少したのである。

このようにグラファイトの微結晶がポリグラファイトとして非晶質 C 原子の中に埋め込まれていると収率減少として観測することができる。この核となっている  $sp^2$  結合を主体にしたポリグラファイトの成分が存在すると。その後のアニールにおいてそれらの結合がダイヤモンドの  $sp^3$  結合に変換されることは不可能である。それ故図 8(b), (c) においては多量の 3-MeV Ne<sup>2+</sup>  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ , 750°C 照射による IBIEC によってもダイヤモンドの結晶化が起きなかったのである。しかしグラファイト成分が核になっている深さの周辺領域に関しては、 $sp^3$  結合主体の非晶質ダイヤモンド成分が殆どなので、図 8(b), (c) に示したように基板深い領域と表面領域から結晶化が進行したのである。

次節においては、イオン注入や IBIEC によって如何なる機構で結晶化や非晶質化が起こるのかを原子構造に基づいたモデルで考察する。

### マイクロな原子構造に基づいたイオン照射による非晶質化・単結晶化モデル

図 11 はイオン注入により空格子点が形成され、非晶質化されていく過程を示すマイクロな原子構造に基づくモデルである。通常空格子点は入射イオンとターゲット基板を構成する C や Si 原子との直接的な弾性衝突により反跳されたターゲット原子が形成されたときにできる。反跳とは共有結合をしていた隣接する 4 つの結合手を切断して衝突したターゲット原子 1 個を自由にするということである。その時、切断された結合手は dangling bond となり、元のターゲット原子がいた空間は空格子点となる。その空格子点は反跳直後切断された 4 つの結合手の片

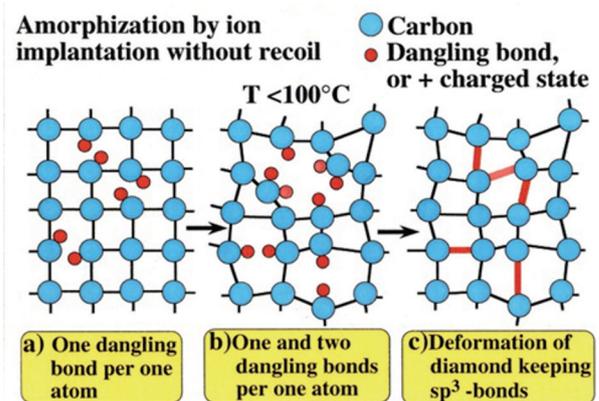


図 11. イオン注入により空格子点が形成され、非晶質化されていく過程を示すマイクロな原子構造に基づくモデル。

割れである4つの電子で占有されている。一方、反跳されたC原子も反跳直後には電氣的には中性である。そして単体の中性C原子として格子点間のポテンシャルの低い位置に収まり、安定した格子間原子となる。反跳直後の空格子点の空間には未結合のペアの片割れである4つの電子が存在しているがそれらは4つのdangling-bondになっている。その状態から、別の反跳された電氣的に中性のC原子がやってくると空格子点内にあった4つのdangling-bondと共有結合して結晶の中に納まる。即ち、Frenkel pairの再結合による結晶回復である。このプロセスがいわゆるreplacement collisionでの結晶回復である。しかし、反跳によって直接空格子点と格子間原子が形成されなくても、注入原子とターゲット原子との非弾性衝突によっても空格子点形成されることがあることを図11のモデルは示している。この非弾性衝突とは入射イオンの+電荷をもった原子核とターゲット原子核の周りに存在している電子との間の衝突である。この非弾性散乱においては、ターゲット原子中の電子が高いエネルギー状態に励起されるとか電離されるとかの現象が起きる。これにより図11の左端a)に示すように比較的離れたターゲット原子の結合手が切断される。切断されただけであればdangling bondとして赤印で示された電子が1個の原子についた状態になるが、この状態では電離されていないので原子が一価の+イオン状態になることはない。入射イオンとの衝突で結合手を構成していた電子対の1個とさらにそれと対を構成していたもう1個電子が同時に飛ばされてしまうと、結合していた隣り合った2個の原子は同時に一価の+イオンになる。すると、イオン同士のクーロン反発力により互いが反発しあいそこに空格子点に類似した空間(vacant space)が形成され、それと同時に一価に電離した二個の格子間イオン(格子間原子ではない)が形成される。しかし、dangling bondで隣り合った一対の原子同士もその対が別の同様に形成された原子対とも離れて形成されている限り、格子が歪む(deformation)ことはない。しかし、これらの切断された結合手やdangling-bondはドースレートが高い場合には同時に5個のdangling-bondを形成する場合もあり得る。その様子は図11の真ん中に(b)書かれたモデル図に示されている。このような場合には電離した状態になった時には勿論、dangling-bondが5個もある状況では格子の歪も大きくなり、二重空格子点(divacancy)と2個の格子間原子或いは格子間イオン(interstitials)の構成と成り得る。図11中のa), b)いずれの状態も室温注入程度の温度( $T < 100^{\circ}\text{C}$ )でも起きる可能性があり、ダイヤモンド

の場合には注入量が少なくてもSIBA現象である空格子点と格子間原子の再結合確率が微小ポリグラファイト形成の為に抑制されて低注入量でも格子間原子の量が増加する。これが前節の(2)で示したRBS-channelingスペクトルに現れた欠陥量の収率増加となって観測されたと思われる。

最終的に結合が完成した図11c)で示された構造は、基本的に $sp^3$ 結合を保持した歪んだ非晶質ダイヤモンド構造なので、比較的低温( $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ )の通常熱処理であってもIBIECであっても、channelingスペクトルにおける単結晶ダイヤレベルに回復する。

以上が、定性的ではあるが大きな矛盾はない原子レベルでの非晶質化のモデルである。次に示すのは上記のように、単結晶化の過程において重要なのは基板中に存在する空格子点(vacancy)或いはvacant space<sup>11)</sup>と呼ばれる結晶中に誘起される空間である。これらの余裕を持ったspaceが結晶中に存在すると格子間原子や格子点置換位置にある原子の振動運動自由度が大きくなり、低温での結晶化がSiでもダイヤモンドでも起きるという結論に至る。この低温単結晶化はIBIEC処理を行なって強制的に非晶質層中にvacant spacesを形成することで実行できるが、図12(a)におけるUHV(Ultra-High-Vacuum)CVD法で堆積した非晶質Siにおいては、イオンビーム照射を伴わない通常の熱処理においても低温( $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ )での単結晶化は観測されている<sup>16)</sup>。

UHV-CVDで堆積した薄膜の低温単結晶化機構を図11の場合と比較してその類似点を考察する。

図12(a)はUHV-CVD法でエピタキシャルにダイヤモンド薄膜を厚さ80 nm堆積した後に80-keV Pを注入して100 nm厚さの非晶質層を形成した。その後熱処理して単結晶化する様子を示したモデル図である。このCVDエピタキシャル単結晶薄膜は $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ の混合ガスを高真空中で流しながらSi基板上にエピタキシャルに成長させる。その際、かなりの量のH原子が膜中に取り込まれている。SIMS分析の結果、膜中にH原子が $\sim 10^{20}/\text{cm}^3$ 近く含まれていることが判明している。そのような条件で堆積した膜中に界面を超えてPイオン注入して非晶質層を形成した後は、図12(a)の左端に示したような形態でH原子が非晶質Siと結合して含まれていると考えている。これは図11の真ん中に示した図に類似しているが、図11の場合は●はdangling bondを示す電子であるが、図2(a)の場合●はH原子を表わしている。このようなH原子との結合形態がPイオン注入で形成した非晶質Si層の中に含まれていると考える。これらのH原子は最初 $300 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の熱処理で $\text{SiH}_2 \rightarrow \text{SiH} + \text{H}_2/2$ という化学反応でHが非晶

質 Si 層から抜け出ていく。直後に抜け出た二個の H の部分が dangling bond、すなわち電子に置き換わり、二つの電子の共有が起こり一つの結合手を形成する。次に続く 350°C ~ 450°C の熱処理の段階では、

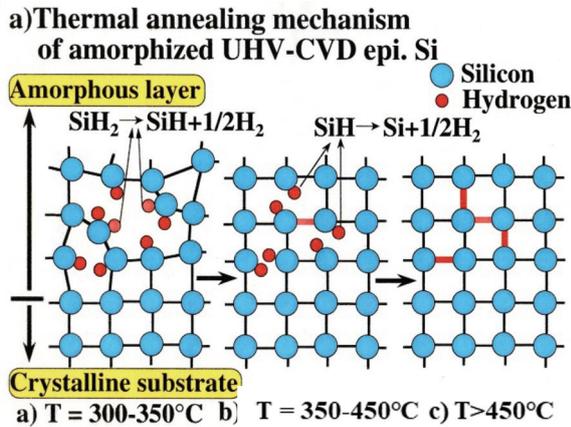


図 12 (a). 水素原子を多量に含んだ Si 基板上に UHV-CVD 法で堆積した非晶質 Si 層は 450°C 程度の低温熱処理でエピタキシャルに単結晶化した。

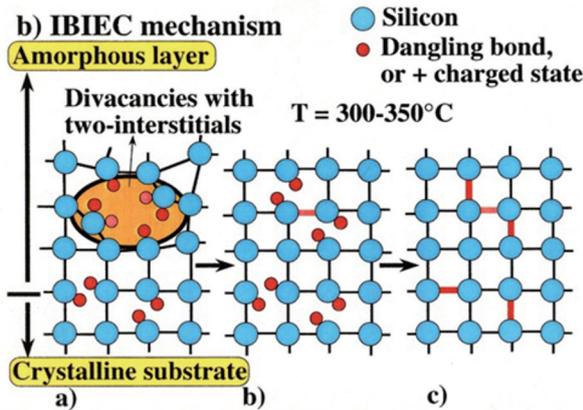


図 12 (b). MeV 級 IBIEC 照射により単結晶 Si 基板上の非晶質 Si 層が単結晶化していく機構をミクロな原子レベルで描写したモデル。

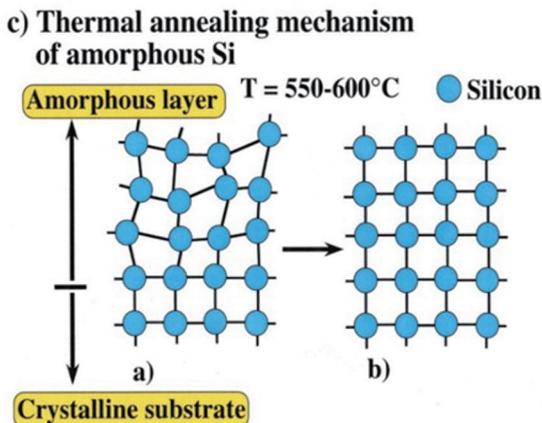


図 12 (c). Si 非晶質層が Si 単結晶基板上に存在し、その非晶質層内部に殆ど vacant spaces が存在しない場合に熱処理だけでどのような結晶回復の形態が起こり得るのかを示したミクロな原子構造モデル。

SiH → Si + H<sub>2</sub>/2 が起こる。こうして最終的に 450°C 程度の熱処理温度で P イオン注入形成した非晶質 Si 層の単結晶化が完成する。450°C という温度ではバルク Si 基板を P イオン注入して非晶質化しただけでは単結晶エピタキシャル成長速度は非常に遅く、当該実験における 30 分程度のアニール時間では、ほとんどエピタキシャル成長が観測できない。H を多く含む UHV-CVD 薄膜を非晶質化した後の低温単結晶化も、IBIEC による低温単結晶化も、その原理機構は根本的に非晶質層の中に何らかの形で形成される vacant spaces あるいはそのクラスターという欠陥の存在により、それら欠陥に隣接した母材原子の振動自由度を大きくすることにつながり、結果として低温による単結晶化が進行する。

次に図 12(b) を使って IBIEC による低温単結晶化の機構を Si 基板について考察する。本質的にはダイヤモンド基板に関しても同様であるが、もう一つの安定な同素体結晶のグラファイトが微結晶ポリグラファイトとして存在するので、イオン注入時或いは IBIEC 時に照射量を極力抑えた形で n 型ドーパントのイオン注入条件と IBIEC 照射によるアニール条件の二つの条件の最適化を行なわなければならない。

図 12(b) は MeV 級 IBIEC 照射により単結晶 Si 基板上の非晶質 Si 層が単結晶化していく機構をミクロな原子レベルで描写したモデル図である。Si の場合はダイヤモンドと異なり、安定した同素体であるグラファイトに相当する構造は自然界にはない。従って、SIBA 効果は図 8(a) と図 9 に示したように、明らかに Si 単結晶基板の方がはるかに顕著である。その分ダイヤモンド基板の結晶回復よりもっと低温で 300 ~ 350°C 程度で結晶回復が行なわれるので、MeV IBIEC アニール条件を最適化するのも容易である。従って、図 12(b) のモデル図では代表的なアニール温度である 300°C ~ 350°C を想定してある。このような低温においては勿論非晶質 Si 層は通常の熱処理では全くエピタキシャル成長はしないのであるが、その温度で同時に MeV 級イオン照射を行なうと、著しくエピタキシャル成長速度が増速される。これは MeV 級イオンの弾性衝突により基板の Si 原子が反跳されて単体の空格子点 (single vacancy) を形成するだけでなく、適切な注入量率 (dose rate) を設定することにより divacancy, triple vacancy, その他 vacancy クラスター等を形成する確率も高くなる。図 12(b) の左側の図は divacancy が形成された様子を示す。● は dangling bond の成分である電子であるが、それさえも弾き飛ばされた場合には一価の+イオンが格子間イオン (格子間原子ではない) として存在することになる。divacancy が形成されると

隣接した二個の格子間原子が一度に二個置換されて、効率よい結晶回復が進行する。それが図 12(b) の真ん中と右側のモデル図に描写されている。さらに、MeV 級照射イオンを IBIEC に使用するメリットは、非弾性散乱効果で形成される基板中の電子/正孔対濃度が各段に上昇し、それらが再結合するときに放射される輻射エネルギーが格子間原子に吸収されて原子移動を増速する効果も顕著になる。それは何より IBIEC 照射イオンの照射量を減少させる方向にもなり、IBIEC イオン自身が形成する 2 次欠陥の量も減らすことになる。最終的にはアニール後の電気特性向上にもつながる可能性がある。前章の図 7(c) において、4-MeV  $\text{Si}^{2+}$  の IBIEC 効果と 400-keV  $\text{Ne}^{2+}$  の IBIEC 効果とを比較すると、明らかな前者の方が顕著に大きいことが明らかに分かる。両照射とも弾性散乱による同空格子点形成体積密度はほぼ同じであるが、20 倍近く大きい非弾性散乱効果によって形成される電子・正孔対体積密度のために大きな IBIEC 効果が生じている。

次の図 12(c) においては vacancy、或いは vacant spaces が存在しない場合の非晶質 Si 層の通常熱処理による欠陥回復を考察する。

図 12(c) は Si 単結晶基板上に Si 非晶質層が存在し、の非晶質層内部に殆ど vacant spaces が存在しない場合に熱処理だけでどのような結晶回復の形態が起こり得るのかを示したマイクロな原子構造モデルである。非晶質 Si 層のエピタキシャル成長温度は 550 から 600°C 程度であることはよく知られている。ただそれは非晶質層の中に希ガスの成分や酸素元素が含まれていない場合に成立する。決定的なのは単結晶基板界面に  $\text{SiO}_2$  のような膜が sub-monolayer 程度存在しているだけで熱処理だけでは全くエピタキシャル成長しない。しかし、MeV IBIEC 処理では界面を超えてエピタキシャル成長することは既に、報告している。熱処理だけで容易に成長できるのは例えばイオン注入法に依って非晶質化した場合である。その場合であっても n 型や p 型ドーパント元素によるイオン注入の場合には成長速度はさらに増速されるが、酸素や希ガス成分をイオン注入すると著しく成長レートが減速する。上記図 12(c) は界面に何ら不純物が存在せず、非晶質中にも欠陥や不純物がない場合を想定したモデル図であり、その場合には 550°C ~ 600°C 程度の温度でエピ成長が起こる。このような場合の非晶質 Si 層のマイクロな原子構造は基本的には  $\text{sp}^3$  結合が歪んだ形で存在する。もし、何も結合しない状態で電氣的に中性を保った Si 原子が独立にあったとしても、そのような状態の Si 原子の割合は極めて少数である。そして、歪んだ結合状態が

基板の結晶方位にそろった形で整列していくのがエピタキシャル成長であり、そのために必要な活性化エネルギーは 2.3 eV 程度の値であり、エピタキシャル成長温度も 550°C ~ 600°C と比較的高温になる。しかし、図 12(b) で述べたように何らかの外からの刺激（この場合は IBIEC 照射）で非晶質層中に空間 (vacant spaces) を強制的に形成することによりエピタキシャル成長速度を増加させることができる。

最後に、ダイヤモンド基板に P 等の母材原子よりも大きな n 型ドーパント原子をイオン注入し、それらを IBIEC で置換位置に導入して電氣的に活性化させるというプロセスのマイクロな原子機構モデルを説明する。

図 13 は P 等の母材原子よりも大きな n 型ドーパント原子をイオン注入し、それらを IBIEC アニール処理で置換位置に導入して電氣的に活性化させるプロセスのマイクロな原子機構モデルである。IBIEC 照射中の温度は仮に 600°C ~ 800°C を想定しているが、これについては最適化する必要がある。このモデル図から分かるようにイオン注入した P は母材 C 原子とともに結合を形成し、歪んだ状態で存在している。しかし、この状態ではドナー P 原子 (●) の周囲を回っているドナー電子 (●) は歪んでいない結晶格子の中に取り込まれていれば通常の 0.6 ~ 0.7 eV のドナー準位を持つであろうが、左側の非晶質構造の中に取り込まれている場合には全く異なる準位を持っていることが予想される。そこで先ず結晶回復させて P を通常の格子点の置換位置に導入するために IBIEC 処理を行う。それにより置換位置に P を導入するために P 原子の周囲に余裕のある大きな空間 (vacant spaces) を形成する。この空間は例えば divacancy 程度の大きさの空間が一時的に形成されれば、より容易に置換位置に P 原子を導入可能にな

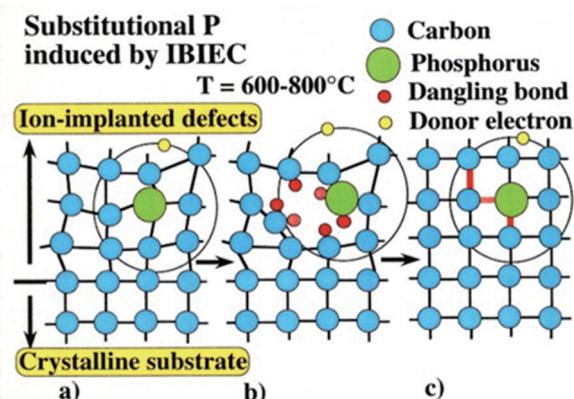


図 13. P 等の母材原子よりも大きな n 型ドーパント原子をイオン注入し、それらを IBIEC で置換位置に導入して電氣的に活性化させるプロセスのマイクロな原子機構モデル。

る。divacancy 程度の大きさの空間を IBIEC による母材非晶質中に形成したのが図 13 の真ん中の図 b) である。一旦このような状態を創成してしまえばあとは自然に 600°C ~ 800°C という温度においてペアの dangling bond (●) が結合を共有して格子構造が回復する。即ち、置換位置という格子点位置に大きな P 原子が取り込まれた状況になる。こうして置換位置を占有する P 原子のドナー電子は 0.6 ~ 0.7 eV の比較的浅いドナー準位を持つことができる。

この章の最後に PIXE 法と RBS-channeling 法に依る追補的な結果を示す。

### PIXE と RBS 法による不純物分析

図 14 は Si 単結晶と購入直後の HPHT Ib 型ダイヤモンド基板の RBS-channeling スペクトルである。測定条件は 1.0-MeV He<sup>+</sup> イオンで青色は単結晶 Si、赤色はダイヤモンドのスペクトルである。この RBS 測定において一番重要視したのは、非常に長時間 He ビームを照射してスペクトルの全体収率を上げたことである。Si の場合はトータル 25.6 μC、ダイヤモンドの場合には 16.6 μC まで蓄積電流量を増加させて測定した。通常の測定条件では 15 分程度の時間で 2 ~ 3 μC 程度の蓄積電流値である。特に今回の Si 試料の場合、SSB 検出器角度を He ビーム入射方向に対して 95° という glancing 角度にして感度を上昇させるとともに、試料の深さ方向分解能も格段に向上させて測定を行なった。

その結果は図に示すように Si に関しては表面に殆ど不純物が存在せず 200 ch 以上の高エネルギー側に現われる収率は殆どすべてのチャンネルにおいて 0 count であった。それに対して HPHT Ib 型ダイヤモンド基板に対しては高エネルギー側の Fe, Co, Ni 等の触媒金属汚染が表面に顕著に観測されているだけでなく、おそらく試料表面のクリーニングに伴う薬液に由来する成分も検出されている。しかし、一番驚愕したのは 100 ch 以上の高エネルギー側で検出されている高収率の background 直線である。これは同図における Si では全く検出されていない。従って、基板表面から奥深くまで一様にドーブされているなにかの不純物と思われる。100 ch 以上の高エネルギー background 直線上に乗っているピークは表面に付着している不純物と思われる。しかしダラダラと一定勾配で減少している background 収率は表面から奥深くまで薄くドーブされている不純物の可能性がある。そしてこの一様ドーブの不純物は前述したように、HPHT 基板合成の際に使用される触媒金属である Fe, Co, Ni 等の元素が合成中に微量に取り込まれている可能性が高いと考えている。結論的

には触媒金属汚染の全くない合成法で製造したダイヤモンド基板を使用すべきであると考えられる。

最後に購入直後の HPHT Ib 型基板の PIXE 法に依る不純物測定を行なった結果を示し、RBS 法に依る測定結果と比較する。

図 15 は購入直後の HPHT 合成の Ib ダイヤモンド

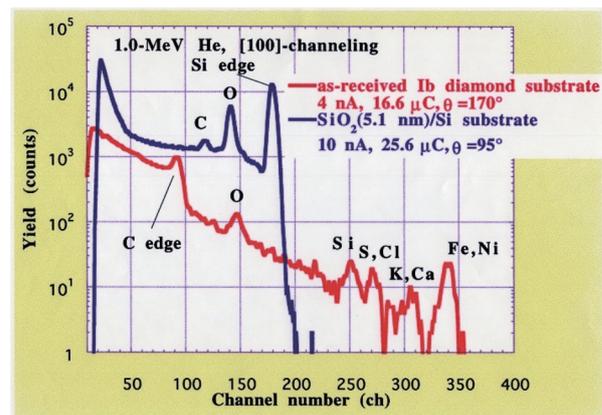


図 14. Si 単結晶と購入直後の HPHT Ib 型ダイヤモンド基板の RBS-channeling スペクトル。

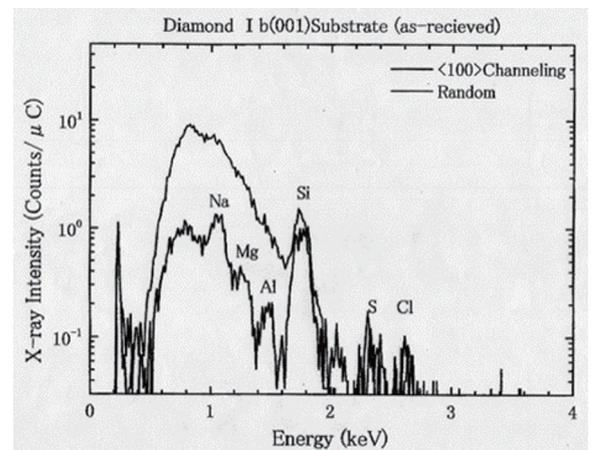
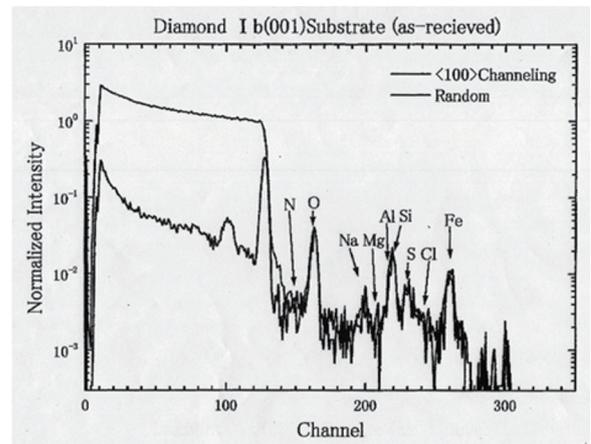


図 15. 購入直後の HPHT 合成 Ib ダイヤモンド基板の PIXE スペクトル。(a): random 方向から陽子ビームを入射させたスペクトル。(b): [100]-channeling 方向から陽子ビームを入射させたスペクトル。

基板の PIXE (Proton Induced X-ray Emission) スペクトルである。(a) は random 方向から陽子ビームを入射させて測定し、(b) は [100]-channeling 方向から陽子 (水素) ビームを入射して測定した。PIXE 法の原理は 1 mm 以下の直径とビームの角度分散が  $0.03^\circ$  以下にコリメートされた MeV 級エネルギーの陽子 (プロトン) をターゲットに入射し、そこから放出される X 線のエネルギースペクトルを観測する。それにより表面近傍に存在する不純物元素の種類を同定する測定手法である。陽子線はターゲット元素の内殻電子と衝突を起しそれを反跳により跳ね飛ばす。すると内殻電子の位置に原子核の正の電荷により、注目している原子が一価 (+) に帯電したイオンになっており、内殻電子雲に + の孔が空いているように見える。その位置に外殻電子が内殻電子の正の孔に落ち込み、そのエネルギー差 (勿論外殻電子の方が内殻電子よりも高エネルギーである) に相当する X 線をターゲット原子の外に放出する。或いはそのエネルギー差に相当する運動エネルギーを持った電子を外殻から外に放出する。後者の外に放出された電子を Auger (オージェ) 電子と呼ぶ。

(a) の RBS-channeling スペクトルから明らかなように、表面に吸着或いは析出している各種不純物のスペクトルが明らかに検出されている。但し、100 ch 付近にあるピークは母材 C 原子よりも軽いので、ダイヤモンド合成中に形成された何らかの欠陥によるピークの可能性が高い。

(b) の PIXE スペクトルでも (a) と殆ど同じ不純物元素が検出されている。しかし、PIXE 法は RBS 法と比較すると定量性があまりない。RBS はダイヤモンドの母材元素 C の体積密度が正確に分かっているので、それを標準試料として収率を同時測定しているので、表面不純物の面積密度が正確に定量可能である。従って定量性は極めてよい。しかし、PIXE の場合は別途標準試料を用意して測定しなければならず、定量性という点に関しては今一つというところである。また、(b) のスペクトルからは  $0.2 \text{ keV} \sim 2 \text{ keV}$  付近まで制動放射 (Bremsstrahlung) と呼ばれる輻射エネルギー (電磁波) を放出する。これは PIXE スペクトルを測定する際の大きな background として観測される。陽子で叩き出された電子が測定系を構成する構造物と衝突して静止する時に起こる現象である。この background は channeling 方向から陽子を入射する、或いは入射陽子のエネルギーを低減することにより減少させることができる。しかし定量性に関しては PIXE 法のネックの一つである。ただ不純物元素の種類は放出される X 線のエネルギーから正確に同定できるというメリットは RBS 以

上であろう。

いずれにしても、二つの測定法を相補的に使用することが肝心である。

## まとめと今後の展望

本実験では、Ib 型 HPHT ダイヤモンド基板上にホモエピタキシャル成長させて厚さ  $0.13 \mu\text{m} \sim 0.18 \mu\text{m}$  の CVD 膜を堆積させた。CVD 直後の試料に関しては、その後  $4\text{-MeV Si}^{2+}$  を  $660^\circ\text{C}$  で  $4.2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  照射して電極間の抵抗測定を行なって  $10^{11} \sim 10^{13} \Omega$  の抵抗を測定し電流が流れることを確認した。また  $3\text{-MeV Ne}^{2+}$  イオンを  $750^\circ\text{C}$  で  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  照射して低温領域における電極間抵抗測定を行なったが、こちらの方は高抵抗過ぎて電流が流れず、抵抗測定はできなかった。これら CVD 試料に対して以下の条件で P 注入を室温で行なった。

### P 注入条件

#### 1) 二重注入

$140\text{-keV P } 2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  と  $50\text{-keV P } 1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  室温で二重注入した。

#### 2) 多重注入

$50 \text{ keV} \sim 200 \text{ keV}$  の間の 6 段階で照射量を変えて室温で多重注入した。

### IBIEC アニール条件

1) の二重注入した試料に対して  $3\text{-MeV Ne}^{2+}$  イオンを  $750^\circ\text{C}$  で  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  照射して最後にホール測定を行なった。また二重注入した別試料は  $4\text{-MeV Si}^{2+}$  を  $660^\circ\text{C}$  で  $4.2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  照射して最後に電極間抵抗測定を行なった。

2) の多重注入試料に対して  $3\text{-MeV Ne}^{2+}$  イオンを  $750^\circ\text{C}$  で  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  照射して最後に  $30^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$  の低温領域範囲で電極間抵抗測定を行なった。

ホール効果でシート抵抗の絶対測定温度の逆数依存性を測定した試料の結果を次に示す。

この試料の履歴は上記に示した二重注入で IBIEC アニール条件は  $3\text{-MeV Ne}^{2+}$  イオンを  $750^\circ\text{C}$  で  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  照射である。シート抵抗の測定絶対温度の逆数依存性を図 6 に示した。その際、低活性化エネルギー ( $\sim 0.37 \text{ eV}$ ) の低温領域 ( $1000/T(\text{K}) > 1.5$ ) と高活性化エネルギー ( $\sim 1.2 \text{ eV}$ ) を顕現する高温領域 ( $1000/T(\text{K}) < 1.5$ ) の二通りに分かれることを観測した。これは両者の温度領域で電子キャリアの伝導機構が全く異なることを意味する。

対角電極間抵抗測定の測定結果は以下の通りである。測定温度範囲は  $30^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$  である。図 7(d) に

まとめて示した。この図から明らかなように、アニール条件としては 4-MeV Si の低ドース照射が一番効率が良い。注入した P も二重注入、多重注入に関わらず、電気的に活性化し、P 未注入の as-CVD 試料も意図せず含まれていた N 原子も電気的に同時に活性化できた。

上記の電気測定結果を受けて、P 注入中や IBIEC アニール中に生じる CVD 単結晶薄膜への欠陥導入や回復の機構を考察し、具体的なミクロな原子構造を含むモデルを提案した。

今後の展望として n 型ダイヤモンド作製のために、

- (1) 浅いドナー準位を形成しかつ C 原子と原子半径が近いドーパントの探索をする。
- (2) 導入した不純物の置換および活性化を促す注入プロセス（注入中温度、ポストアニール温度、注入量）の検討をする。
- (3) 液体窒素 温度から 1000°C 近くまでの幅広い温度範囲のイオン注入、さらなる検討する。
- (4) n 型化が期待されるドーパント元素の種類についてそのイオン化エネルギーを、第 1 原理計算を実行する。
- (5) P, As, Sb 等の V 族元素に関して同様に注入温度、ポスト熱処理温度、注入量の最重要パラメータの最適化を行い、イオン注入による n 型半導体の形成を試みる。

ドーパント N に関しては N 原子はドナー準位が深く、伝導帯の下 1.4 eV ~ 1.7 eV である。注入量にもよるが、室温から n 型を顕現するにはかなり困難を伴う。実際、数百 ppm も CVD 法で N ドープされた Ib 型ダイヤモンド基板では 200°C ~ 300°C からしか、n 型を顕現しなかった。しかし、ダイヤモンド半導体を構成する母材 C 原子と同程度の原子半径なので B と同様に比較的容易に置換位置に導入できる可能性もある。それ故、N の高ドース注入で高抵抗ではあるが、室温から n 型を顕現できるかもしれない。ドーパント P, As, Sb に関して P のドナー準位は伝導帯の下 0.6 eV ~ 0.7 eV である。As は 0.4 eV で、B のアクセプタ準位とほぼ同じである。Sb は 0.2 eV で一番浅い準位である。この As ドーパントに関してはイオン注入法ではなく CVD 法でドープされた n 型の電気特性が報告されている。その活性化エネルギー（イオン化エネルギー）はドープ濃度によって変化し、 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 9 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  の範囲で 1.6 eV ~ 0.7 eV と変化するという報告もある<sup>7)</sup>。しかし、いずれの n 型ドーパント原子も C よりも原子半径が大

きい。結晶化する際に同時に置換位置にドーパント原子を導入するには非常な困難を伴う。実際、CVD 法で P を同時にドープして n 型薄膜形成を試みると、B を CVD 法でドープして p 型を形成するよりもはるかに困難である。まして、イオン注入で P や As 等の原子半径の大きな元素を置換位置に導入するのは困難であるというのが世界中の共通認識であり常識であった。注入中温度を高温にして注入時に導入される欠陥を減少させても、ポスト熱処理でドーパント原子をうまく置換位置に導入できるかどうかさえも不透明であった。そこでポスト熱処理法に関して以下の新しいアニール方法を提案した。MeV 級イオン照射による新しいポスト熱処理法である。この新しいポスト熱処理方法は、この理学誌論文の First 著者が学位取得時以前に執筆していた各種論文に基づいて発想した<sup>8-18)</sup>。Si 半導体分野で使われているイオン注入技術は数十 keV ~ 100 keV 程度の注入エネルギーで半導体ドーパント等のイオン注入を行うことが主流である。First 著者は数 MeV 程度のエネルギーで深い注入層を形成して Si デバイスを作製することを主眼に、その基本的な照射損傷や注入イオンの詳細な分布を研究してきた。その中で MeV 級イオン照射が Si 基板に与えるダメージが計算値よりも著しく減少していることに気が付いた。これはいわゆる照射中欠陥アニールとも呼ぶべき現象 SIBA (Self Ion Beam Annealing) である<sup>9)</sup>。この SIBA 機構を徹底的に検討する中で得た結論は以下の様である。

MeV 級イオンの原子核的弾性衝突で形成される空格子点・格子間原子が再結合して結晶が回復する際に、MeV 級イオン照射に伴う電子的非弾性散乱で多量の電子・正孔対が形成される。それらが再結合して輻射エネルギーが解放されるときに、空格子点・格子間原子の拡散係数が輻射エネルギーにより増速されて効率的に結晶が回復するという機構が働いていると推論した。例えば二価に負にチャージされた拡散係数の大きい空格子点を形成するとか、電子・正孔対が再結合する際に解放される輻射エネルギーが格子間原子に転移され、空格子点・格子間原子の再結合（再結晶化）を促進・増速する。こうして、SRIM2013 計算値よりも格段に少ない注入欠陥のみ Si 基板に残っているだけで、照射中の欠陥回復が室温でも活発に行なわれていることが分かった。実はこの MeV 級イオンは、基板単結晶表面上に非晶質 Si 層が存在している時に照射すると、非晶質 Si 層を 300°C 以下の極めて低温で Si 基板単結晶の結晶方位と同じ結晶方位に 2 次元エピタキシャル成長させる働きがあることが分かったのである<sup>8-18)</sup>。この現象は

Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization (IBIEC) と呼ばれ、既に数多くの研究者たちによってその機構も含めて十分に検討されている。これらの知見をまとめて本論文の First 著者は東京大学から理学博士の学位を取得した。また、この現象を低温における大面積 SOI(Si On Insulator) 構造形成に応用し、2 つの特許も取得している<sup>19, 20)</sup>。イオン照射で進行する低温エピタキシャル成長現象は、通常熱処理による固相エピタキシャル成長が熱平衡過程による単結晶化現象なのに対して、非熱平衡過程による低温度における結晶化現象である。この IBIEC がダイヤモンド単結晶にイオン注入した P や As のような C 原子よりも原子半径が大きい元素を置換位置に導入することを、その非熱平衡的な特長ゆえに可能ならしめると考えた。すなわち MeV 級 IBIEC は照射直後、個別のイオン飛跡の周囲に多量の空格子点・格子間原子対を形成する。それらが基板温度によって決定される拡散係数で移動して再結合して結晶回復が起こる。さらにその飛跡に垂直な方向に空格子点と格子間原子が熱拡散により移動する。その途中の移動の段階で再結合して結晶が回復するのであるが、その移動の速度を増速する役割を担っているのが電子・正孔対の再結合に伴って放出される放射のエネルギーである。即ち、空格子点と格子間原子対と同時形成される多量の電子・正孔対が再結合する時に解放される放射エネルギーが、格子間母材原子や格子間位置にあるドーパント原子に転移される。そして熱振動状態にあるそれら原子に転移された放射エネルギーが加わり、格子間位置にある母材原子やドーパント原子が格子点位置(置換位置)に大きく変位する。即ち、母材格子間原子は空格子点との再結合後に再結晶化する。また、格子間ドーパント原子を空格子点に導き、そこで置換されて電氣的に活性化される<sup>13-18)</sup>。その結果、MeV 級イオン照射は注入ドーパント元素を効率的に置換位置に導入して電氣的に活性化させることが期待できると推論した。それのみならず、MeV 級 IBIEC によりアニールするとその低温での結晶性回復現象により、1 次欠陥がアニール中に 2 次欠陥に成長する可能性も低いのではないかと推測している。すなわち Si プロセスの場合、注入されたドーパント原子を活性化させる手法として、最初に低温(500°C ~ 600°C)でエピタキシャル成長させて 1 次欠陥を消滅させ、続いて 1000°C 以上の高温で注入ドーパントイオンの活性化と 2 次欠陥の発生を抑えるという 2 段階アニールを行なうことが有用であるという報告がある。最初から低温(電気炉による通常熱処理で起こる固相エピタキシャル成長温度よりもさらに低い温度)でアニール処理を

一度で済ませれば、ダイヤモンド基板に対してドーパント原子を置換位置に効率的に導入すると同時に 2 次欠陥形成も抑制できるので結果的に sub-band 形成も抑制できる。その帰結として Hopping 伝導さえも抑えることが出来るのではないかと考えている。

## 謝辞

本研究の一部は、2021 年度の神奈川大学総合理学研究所共同研究助成金(RIIS202102)の援助を受けた。

## 文献

- 1) Koizumi S, Kamo M and Sato Y (1997) Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films. *Appl. Phys. Lett.* **71**: 1065.
- 2) Seki Y, Hoshino Y and Nakata J (2019) Remarkable p-type activation of heavily doped diamond accomplished by boron ion implantation at room temperature and subsequent annealing at relatively low temperatures of 1150 and 1300 °C. *Appl. Phys. Lett.* **115**: 072103.
- 3) Seki Y, Hoshino Y and Nakata J (2020) Electrical properties and conduction mechanisms of heavily B<sup>+</sup>-ion-implanted type IIa diamond : effects of temperatures during the ion implantation and postannealing upon the electrical conduction. *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**: 021003.
- 4) Shigematsu S, Oishi T, Seki Y, Hoshino Y, Nakata J and Kasu M (2021) *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**: 050903 .
- 5) Seki Y, Hoshino Y and Nakata J, *J. Appl. Phys.* **129**: 195702 (2021).
- 6) Ziegler JF, Biersack JP and Littmark U (1985) The stopping and range of ions in solids, (Oxford: Pergamon Press). <http://srim.org/>
- 7) Kasu M and Kubovic M (2010) Arsenic-doped n-type diamond grown by microwave-assisted plasma chemical vapor deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**: 110209.
- 8) Nakata J, Takahashi M and Kajiyama K (1981) In situ self ion beam annealing of damage in Si during high energy (0.53MeV-2.56MeV) As<sup>+</sup> ion implantation, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**: 2211-2221.
- 9) Nakata J and Kajiyama K (1982) Novel low temperature recrystallization of amorphous silicon by high-energy ion beam, *Appl. Phys. Lett.* **40**: 686-688.
- 10) Nakata J and Kajiyama K (1982) Novel low temperature ( $\leq 300^\circ\text{C}$ ) annealing of amorphous Si by scanned high energy heavy ion beam. In: Proceedings of the 13th conference on solid state devices, Tokyo, 1981. *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (Supplement 21- 1): 211-216.
- 11) Nakata J (1991) Mechanism of low-temperature ( $\leq 300^\circ\text{C}$ ) crystallization and amorphization for the amorphous Si layer on the crystalline Si substrate by high energy heavy-ion beam irradiation. *Phys. Rev.* **B43**: 14643-14668.
- 12) Nakata J (1994) The role of inelastic electronic scattering in low-temperature crystallization of amorphous Si under high-energy heavy-ion beam

- irradiation. Invited lecture to the international conference on the application of accelerators in research and industry november 7-10, Denton, Texas, U.S.A.
- 13) 中田穰治 (1995) 『イオンビーム誘起低温結晶成長』—その機構と応用—. 荷電粒子ビームの工業への応用 132 委員会第 129 回講演会論文集 1-8 頁. pp.1-8.
  - 14) Nakata J (1996) Evidence of enhanced epitaxial crystallization at low temperature by inelastic electronic scattering of mega-electron-volt heavy-ion beam irradiation. *J. Appl. Phys.* **79**: 682-698.
  - 15) Nakata J (1996) Reply to comment on evidence of enhanced epitaxial crystallization at temperature by inelastic electronic scattering of mega-electron-volt heavy-ion beam irradiation. *J. Appl. Phys.* **80**: 4235-4239.
  - 16) Nakata J (1997) Enhanced crystallization of amorphous Si containing hydrogen without oxygen during ion-beam irradiation at 310°C and during furnace annealing below 450°C. *J. Appl. Phys.* **82**: 5433-5445.
  - 17) Nakata J (1997) Epitaxial crystallization during 600°C furnace annealing of amorphous Si layer deposited by low-pressure chemical vapor deposition and irradiated with 1-MeV Xe-ions. *J. Appl. Phys.* **82**: 5446-5459.
  - 18) Nakata J (1999) Annealing of ion implanted defects in diamond by MeV ion-beam irradiation. *Phys. Rev.* **B60**: 2747-2761.
  - 19) 中田穰治, 梶山健治 特許第 1316930 号「非晶質膜上の単結晶形成方法」
  - 20) 中田穰治, 梶山健治 特許第 1683801 号「単結晶層上の非晶質層または多結晶層の結晶成長法」