

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18980

研究課題名（和文）ダイヤモンドを用いた革新的アンモニア合成法の開発

研究課題名（英文）Development of innovative synthesis process of ammonia using diamond

研究代表者

徳田 規夫（Tokuda, Norio）

金沢大学・ナノマテリアル研究所・教授

研究者番号：80462860

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、負の電子親和力を持つダイヤモンドから放出された電子を用いたエネルギーキャリア（アンモニア：他の水素キャリアと比較して体積水素密度及びエネルギー密度が極めて高く、室温で液化可能）の革新的合成技術の創出を目的とした。本研究では、その基盤技術となる、高品質な窒素ドーパダイヤモンド膜の成長技術を開発し、可視光照射による高効率な電子励起を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、太陽光や再生可能エネルギーに基づく電力を用いて、窒素と水からアンモニアを合成するCO<sub>2</sub>フリーのエネルギーキャリア製造システムの基盤的要素技術に位置づけられる。ダイヤモンドはその他にもパワーデバイスや量子デバイス/センサ応用も期待されており、次世代ダイヤモンドエレクトロニクス及びその産業の創出、そして省エネ・低炭素社会及びSociety 5.0の実現への貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：An objective of this study is the realization of an innovative synthesis technology of energy carriers, such as an ammonia, using emitted electron from diamond with a negative electron affinity. In this study, we have developed a high-quality nitrogen-doped diamond film growth technology as its fundamental technology, and demonstrated a highly efficient electron excitation by visible light irradiation.

研究分野：半導体工学

キーワード：ダイヤモンド薄膜 表面・界面物性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

日本が目指す水素社会の実現において、現在最も大きな問題は水素の製造、輸送・貯蔵のコストである。この輸送・貯蔵に関する問題の解決策として、炭素原子を持たない水素化物であり、体積水素密度及びエネルギー密度が極めて高く、室温で液化可能なアンモニアが水素キャリアとして期待されている。そのため、再生可能エネルギーを用いた低コストの革新的なアンモニアの合成法の開発が必要である。現在用いられているハーバー・ボッシュ法によるアンモニアの合成は、原料に水素ガスを必要とすること、そして、高温・高圧条件を必要とすることが、再生可能エネルギーを利用したアンモニア合成システムには不適であり、原料に水素ガスをを用いない、かつ、より低温・低圧下での高効率なアンモニア合成法の開発が必要である。近年、ダイヤモンドの持つ負の電子親和力 (NEA) を利用した極めて高い還元力を持つ放出電子により (引用文献) 窒素分子の三重結合を切断し、水と反応させることでアンモニアを室温で合成 (単一プロセス) する (引用文献)。しかし、電子を励起するためにはダイヤモンドのバンドギャップ (5.5 eV) 以上のエネルギーを持つ深紫外線の照射が必要であった。

### 2. 研究の目的

本提案技術は、既存技術の触媒化学を用いたアンモニア合成法とは異なり、ダイヤモンドの半導体的性質かつそのユニークな特徴を生かした新規アンモニア合成法である。特に、深紫外線ではなく可視光照射でのアンモニア合成を可能にする基盤技術の開発を目的とした。具体的には、1.7 eV のドナーレベルを持つ窒素ドーパダイヤモンドへの可視光照射により、室温ではほとんど励起していないドナーレベルの電子を伝導帯へ励起することを狙った。

### 3. 研究の方法

本提案技術において、高効率なアンモニア合成を実現するためには、高い放出電子濃度を得る必要があり、さらにそのためには、ダイヤモンド膜中の高い窒素濃度が必要となる。そのため、これまで CVD 法によるホモエピタキシャル成長では実現されていない  $10^{20}$  N atoms/cm<sup>3</sup> を超える高濃度窒素ドーパダイヤモンドの成長を試みた。その窒素ドーパダイヤモンド試料の作製には、高温高圧合成された単結晶ダイヤモンド(111)基板に、2.45 GHz マイクロ波プラズマ CVD 法を用いて、ホモエピタキシャル成長を行った。そのホモエピタキシャル成長には、基板直接給電方式を用いたアリオス社製マイクロ波プラズマ CVD 装置 (引用文献) を用い、原料ガスとして CH<sub>4</sub>、キャリアガスとして H<sub>2</sub>、ドーパントガスとして N<sub>2</sub> を用いた (図 1)。具体的には、N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1 とし気相中の CH<sub>4</sub> 濃度を变化させることで、ホモエピタキシャル成長したダイヤモンド膜中の窒素濃度の気相中 CH<sub>4</sub> 濃度依存性を調べた。膜中窒素濃度は二次イオン質量分析法により測定した。また、光伝導測定は、Au 電極を用いて 2 端子法により I-V 特性を測定し、可視光光源には浜松ホトニクス社製のスポット光源に 400nm 以下の紫外光をカットするフィルタを組み合わせて用いた (図 2 参照)。

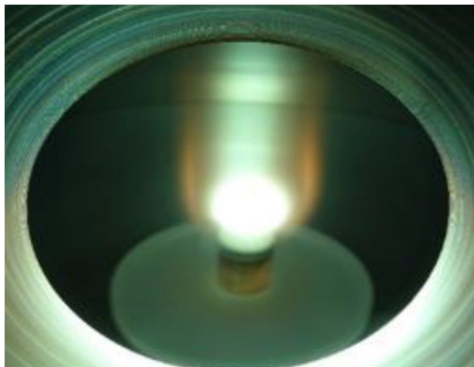


図 1 成長時のプラズマの様子

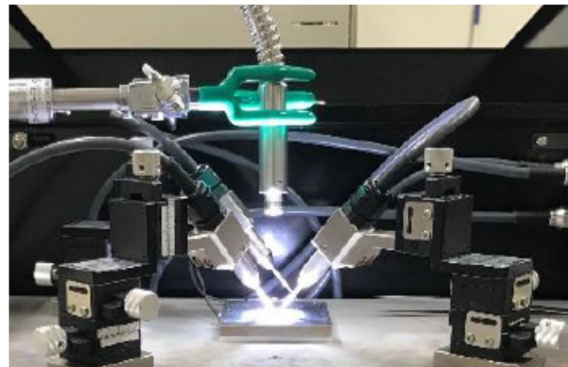


図 2 光伝導測定の様子

### 4. 研究成果

#### (1) 高濃度窒素ドーパダイヤモンド膜

ダイヤモンド膜中の窒素濃度の気相中 CH<sub>4</sub> 濃度依存性の結果、気相中 CH<sub>4</sub> 濃度に対して膜中窒素濃度は単調増加していることが分かった。これはリンドーパダイヤモンド成長と同様の傾向であった (引用文献)。今回得られた最高の膜中窒素濃度は、 $10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup> であり、これまで報告されているホモエピタキシャル CVD ダイヤモンドの中で最も高い膜中窒素濃度であった。しかし、その CVD ダイヤモンド中には窒素以外の不純物が窒素と同程度以上ドーパされることが分かった。そこで、高結晶を実現する、アンドープでのラテラル成長をベース (引用文献) に、高濃度窒素ドーパダイヤモンド膜でもテラスでの 2 次元核形成を抑制したホモエピタキシャルラテラル成長技術を開発した。その結果、膜中窒素濃度は、 $10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup> 超の高濃度窒素ドーパダイヤモンドが得られ、窒素以外の膜中不純物濃度の低減にも成功した。

## (2) 窒素ドーパダイヤモンドの可視光照射によるキャリア励起

これまでの成長モードで得られた  $10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup> を超える高濃度窒素ドーパダイヤモンド CVD 膜に可視光を照射し電流-電圧測定を行ったところ、暗電流に比べて 2 桁程度高い光電流が得られた。一方、今回開発したラテラル成長モードで得られた  $10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup> を超える高濃度窒素ドーパダイヤモンド CVD 膜では、暗電流に比べて 6 桁以上高い可視光による光電流が得られた。それは、今回開発したラテラル成長モードで得られた高濃度窒素ドーパダイヤモンド膜中の窒素が効率的にドナーとして機能する格子位置に置換された構造 (P1 中心) で形成されたことを示唆する。今後は、更なるキャリアの高効率励起や電子放出のための構造の最適化を行い、水と窒素を原料とするアンモニアの合成技術の創出を目指す。

### < 引用文献 >

C.E. Nebel, Nature Materials, Vol. 12, 2013, 780-781.

D. Zhu, L. Zhang, R.E. Ruther, R.J. Hamers, Nature Materials, Vol. 12, 2013, 836-841.

有屋田修、徳田規夫、NEW DIAMOND、第 109 号、Vol. 29、No.2、2013、13-15.

T. Fukui, Y. Doi, T. Miyazaki, Y. Miyamoto, H. Kato, T. Matsumoto, T. Makino, S. Yamasaki, R. Morimoto, N. Tokuda, M. Hatano, Y. Sakagawa, H. Morishita, T. Tashima, S. Miwa, Y. Suzuki, N. Mizuochi, Applied Physics Express, Vol. 7, 2014, 055201.

H. Kato, S. Yamasaki, H. Okushi, Diamond and Related Materials, Vol. 16, 2007, 796-799.

N. Tokuda, M. Ogura, S. Yamasaki, T. Inokuma, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 53, 2014, 04EH04.

N. Tokuda, H. Umezawa, S. Ri, M. Ogura, K. Yamabe, H. Okushi, S. Yamasaki, Diamond and Related Materials, Vol. 17, 2008, 1051-1054.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tokuda Norio	4. 巻 121
2. 論文標題 Homoepitaxial Diamond Growth by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Novel Aspects of Diamond	6. 最初と最後の頁 1~29
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/978-3-030-12469-4_1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshida Ryo, Miyata Daisuke, Makino Toshiharu, Yamasaki Satoshi, Matsumoto Tsubasa, Inokuma Takao, Tokuda Norio	4. 巻 458
2. 論文標題 Formation of atomically flat hydroxyl-terminated diamond (111) surfaces via water vapor annealing	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 222~225
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2018.07.094	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 徳田規夫
2. 発表標題 ダイヤモンドエレクトロニクスの基礎と技術動向
3. 学会等名 サイエンス&テクノロジーセミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳田規夫
2. 発表標題 ダイヤモンド半導体の技術動向と可能性
3. 学会等名 技術情報協会セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳田規夫
2. 発表標題 ダイヤモンドエレクトロニクスの 将来像と結晶材料開発
3. 学会等名 日本学術振興会 結晶成長の科学と技術 第161委員会第108回研究会「2025年結晶産業の未来～新規材料素材編～」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuhei Kamei, Shinji Ikeda, Tsubasa Matsumoto, Takao Inokuma, Norio Tokuda
2. 発表標題 Photoconduction in nitrogen-doped diamond films
3. 学会等名 ACSIN-14 & ICSPM26 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 亀井 悠平, 池田 眞二, 松本 翼, 猪熊 孝夫, 徳田 規夫
2. 発表標題 窒素ドーパダイヤモンド膜における光伝導
3. 学会等名 第4回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Matsumoto, R. Yoshida, T. Yamamoto, T. Teraji, O. Ariyada, H. Kato, S. Yamasaki, T. Inokuma, N. Tokuda
2. 発表標題 100 kA/cm <sup>2</sup> Schottky-pn diodes on freestanding diamond (100) substrate
3. 学会等名 Hasselt Diamond Workshop 2018
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----