

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05033

研究課題名（和文）ダイヤモンド表面へのフェムト秒レーザー照射改質導入によるイオン注入容易化

研究課題名（英文）Facilitation of ion implantation through femtosecond-laser-induced modifications on diamond surface

研究代表者

岡田 達也（OKADA, Tatsuya）

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・教授

研究者番号：20281165

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ダイヤモンド表面にフェムト秒レーザーを照射し改質を導入した後に、高温（600）および室温でホウ素イオン（B⁺）注入を行った。ダイヤモンド表面から深さ方向のB⁺分布を二次イオン質量分析（SIMS）測定した。フェムト秒レーザー照射を行っていない非照射部でのB⁺濃度と比べて、照射部でのB⁺濃度は高くなっており、室温注入での濃度比は最大で6倍、高温注入での濃度比は最大で10倍に達していた。フェムト秒レーザー照射による改質部には高濃度の点欠陥が含まれていると考えられており、それらの点欠陥がイオン注入容易化に寄与していると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ダイヤモンドは適切な不純物元素をドーピングすることにより半導体として振る舞う。ダイヤモンド半導体は特に、高温や放射線環境において正常に作動する半導体素子として期待されている。反面、イオン注入を用いてダイヤモンドに局所的ドーピングを行うと、アモルファス化が起こることが問題となっている。本研究の成果は、ダイヤモンド表面にフェムト秒レーザー照射を行って改質を導入し、その後イオン注入を行えば、アモルファス化を起こさずに高濃度のイオン注入を行えることを示したものであり、ダイヤモンド半導体素子の実用化に向けて意義のある成果が得られたと考えている。

研究成果の概要（英文）：Femtosecond laser was irradiated on diamond surface to introduce modifications. Boron ions (B⁺) were implanted on the laser-modified surface at a high temperature (873 K) and at a room temperature. The B⁺ distribution in the depth direction was measured using a secondary ion mass spectroscopy (SIMS). Compared to the B⁺ concentration in the non laser-irradiated areas, the B⁺ concentration in the laser-irradiated areas was significantly higher. The B⁺ concentration ratio reached 6 in the non-irradiated areas and the value was about 10 in the laser-irradiated areas. This was presumably caused by point defects, e.g., vacancies and interstitial atoms, in the femtosecond-laser-modified areas.

研究分野：結晶材料学

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. 研究開始当初の背景

電力の変換や制御を行うパワーデバイスの材料として、ケイ素 (Si) が広く用いられている。しかしながら、Si を基板とするパワーデバイスの性能は Si の物性値に基づく限界に近いと考えられており、今後、革新的なデバイスが実現されることは期待されていない。これに対して、Si よりも広いバンドギャップを有するワイドバンドギャップ半導体であるシリコンカーバイド、窒化ガリウムおよびダイヤモンドに注目が集まっている。ダイヤモンドはこれらの 3 種類のワイドバンドギャップ半導体の中でも、最もバンドギャップが広いことに加えて、電界破壊電圧が高いこと、飽和ドリフト速度が高いこと、熱伝導度があらゆる材料中で最も高いことなどにより、物性的には最も優れていると考えられている。実験室レベルでは、ダイヤモンドを基板とする様々なパワーデバイスが試作されているが、工業的にパワーデバイスを作製するには、技術的問題点が多く残されている。その 1 つとして、イオン注入による局所ドーピングが困難な点が挙げられる。

半導体に高いエネルギーを有するイオンを注入すると、アモルファス化が起こることがある。Si 等の場合は、適切な温度でアニールを行うことにより、アモルファスを元の結晶構造に戻すことが可能である。ところが、ダイヤモンドの場合は、常温常圧での炭素 (C) の安定な結晶構造がグラファイトであるため、アニールによってアモルファスのグラファイト化が起こってしまう。

我々は、フェムト秒レーザーを照射したダイヤモンドに対してイオン注入することにより、アモルファス化を生じることなくイオン注入を容易化できるというアイデアを探索している。フェムト秒レーザーは 100 fs 程度のパルス幅を有する超短パルスレーザーである。このようなレーザーパルスで照射された材料中では、レーザー光の強力な光電場のため、原子を構成する電子が剥ぎ取られる。残された陽イオンは電氣的に反発し、クーロン爆発と呼ばれる瞬間的応答を起こす。この爆発過程はピコ秒オーダーの時間スケールで完了するので、フェムト秒レーザー照射された領域周辺の格子振動を引き起こさず、加熱をほとんど伴わない材料の局所的加工が可能となる。それに加えて、照射された材料中に高密度の格子欠陥が導入される。

本研究の発想の根幹は、ダイヤモンド表面にフェムト秒レーザーを照射することにより、表面近傍に高密度の格子欠陥を導入し、その後、イオン注入を行うことにより、イオンのダイヤモンド中への取り込みを促進することにある。

2. 研究の目的

本研究においては、目標を 2 つ設定した。一つ目は、ダイヤモンド表面にフェムト秒レーザーを照射して高密度の欠陥を有する改質を導入し、その後、イオン注入を行うことにより、レーザー照射領域と非照射領域でイオン濃度にどのような違いが生じるのかを把握することである。二つ目の目標は、レーザー照射に加えてイオン注入を行うことにより、損傷が蓄積してアモルファス化が生じていないかどうかを、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価することである。副次的な目標として、イオン注入時の温度による影響についても調査することとした。なお、注入イオンにはホウ素 (B⁺) を選択した。

3. 研究の方法

ダイヤモンド結晶の表面をフェムト秒レーザー照射した。光学顕微鏡によりダイヤモンド表面に焦点を合わせ、ダイヤモンド結晶を一定速度で移動することにより、長方形の領域内にレーザーをライン照射した。その後、ダイヤモンド表面に対してイオンを高温 (600°C) または室温で注入した。ダイヤモンド結晶の深さ方向のイオン濃度分布測定は二次イオン質量分析 (SIMS) により行った。この濃度測定は、レーザー照射領域と非照射領域について行い、レーザー照射の影響を確かめた。また、レーザー照射ラインの断面 TEM 観察を行って、イオン照射後のダイヤモンドの結晶性について評価した。

4. 研究成果

(1) 次ページ図 1(a) に、600°C でイオン注入を行った Crystal A の SIMS 測定後の光学顕微鏡写真を示す。0.3×1.5 mm² の長方形のレーザー照射領域が暗く現れている。レーザー照射領域から 2 カ所 (写真中の A1 および A2)、レーザー非照射領域から 2 カ所 (写真中の A3 および A4) の合計 4 カ所において SIMS 測定を行った。SIMS により生じたクレータの大きさはおよそ 0.23 mm 角であった。写真中には A1~A4 以外のクレータが多数見られるが、これらは SIMS 測定試行時に形成されたものである。深さ方向イオン濃度分布の SIMS 測定結果を図 1(b) に示す。レーザー照射領域および非照射領域の両方において、各 2 本の結晶深さ-イオン濃度プロファイルはほぼ完全に一致しており、各領域内でのイオン濃度の深さ方向分布は、領域内での位置によらず同じであると考えられる。レーザー照射の有無に関係なく、イオン濃度は深さ 0.12 μm で最大値に達し、その後、深さと共に減少した。イオン濃度が検出限界の 10¹⁵ /cm³ 程度まで下がる深さに達すると、イオン濃度が大きくなばつきを示している。レーザー照射領域と非照射領域のプロファイルを比較すると、最大濃度深さまでは差は大きくないが、その後、イオン濃度に差が生じていることが分かる。レーザー照射領域の方が非照射領域に比べて濃度が大きくなっており、その比は表面からの深さ 0.26 μm において最大の約 10 に達していた。これより、レーザー照射領域の

方が非照射領域に比べて、イオンがより深くまで侵入していることが明らかとなった。

図 2 は室温でイオン注入した Crystal B における結晶深さ方向のイオン濃度分布である。Crystal A と同様に、レーザー照射領域から 2 カ所 (B1, B2)、レーザー非照射領域から 2 カ所 (B3, B4) において SIMS 測定を行った。結晶深さ方向のプロファイルから明らかなように、レーザー照射領域内、非照射領域内においては濃度分布がほぼ完全に一致している。プロファイルの全体的な形状は、表面からの深さ $0.12 \mu\text{m}$ 程度において濃度のピークに達し、その後、単調に減少する点においては、図 1(b) に示した高温注入の場合とほとんど同じであるが、細部は異なっている。まず、イオンピーク濃度は、レーザー照射領域および非照射領域の両方において、室温注入の Crystal B の方が高温注入の Crystal A よりも高かった。これは、高温での注入が、結晶深さ方向へのイオン侵入をアシストすることを示唆している。室温注入と高温注入の結果をレーザー照射領域で比べた場合、室温注入の場合の方が、イオン濃度がピークに達した後の減衰が大きい。一方、レーザー非照射領域では逆に、室温注入の場合の方が、高温注入よりも、イオン濃度がやや高めに現れている。その結果、室温注入では、レーザー照射の有無による差が小さい。レーザー照射領域でのイオン濃度と非照射領域での濃度比の最大値は 6 となっていた。濃度比が最大値を示す深さ ($0.26 \mu\text{m}$) は、高温注入の場合とほとんど同じであった。

以上により、高温注入および室温注入の両方に対して、レーザー照射による表面改質の導入がイオン取り込みを促進することを明瞭に示すことができた。ただし、このイオン取り込み促進効果は高温注入の方が大きく、レーザー照射領域と非照射領域のイオン濃度比は室温注入では最大 6 倍程度であったのに対して、高温注入では 10 倍に達していた。

(2) 600°C 注入した Crystal A のレーザー照射部から断面 TEM 試料を作製し、観察を行った。明視野像およびダイヤモンドの結晶性を確認するために撮影したナノビーム回折 (NBD) パターンを次ページ図 3 に示す。明視野像において、ダイヤモンドと FIB 加工時に蒸着した C 保護膜の界面の位置は顕微鏡写真中に三角印で示している。この写真中では、ダイヤモンド中のひずみによるバンドコントラストのため、C 保護膜とダイヤモンドの界面を見出すことは容易であった。ひずみによるコントラストの存在を除けば、ダイヤモンド内部の様相は一様であり、大規模なアモルファス化の存在 (明視野像では明るく見える) は認められなかった。また、レーザー照射により導入された表面のわずかな凹みはイオン注入後も残っているが、その下に存在するはずの三日月状の改質領域は、レーザー照射を行っただけの状態とは異なり、全く見られなかった。NBD パターンはダイヤモンド表面直下から約 100 nm 間隔で、図中に示す 1 から 4 の 4 点において撮影した。全ての点から結晶質ダイヤモンドの回折斑点の配列が得られた。4 つの 220 回折斑点の位置とそれぞれの指数は、NBD パターン 4 中に示している。全てのパターンにおいて、回折斑点

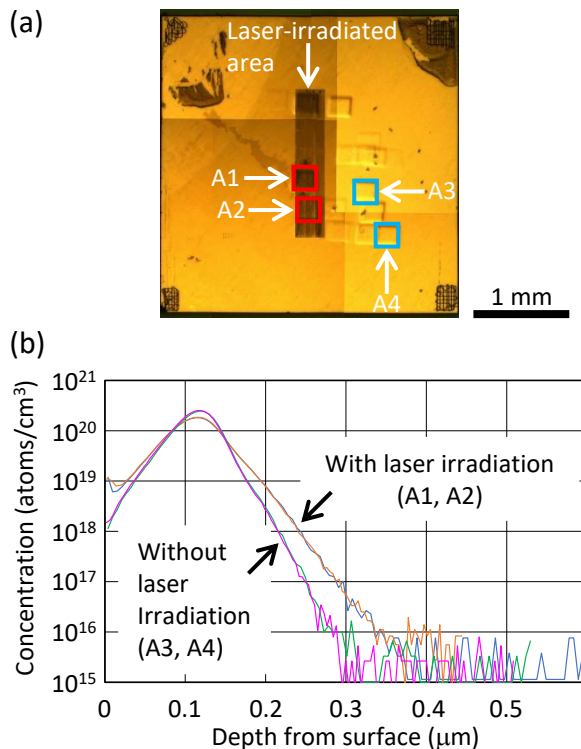


図 1 (a) 高温 (600°C) でイオン注入を行った Crystal A の光学顕微鏡写真。レーザー照射領域から 2 カ所 (A1 および A2)、非照射領域から 2 カ所 (A3 および A4) SIMS によりイオン濃度測定を行った。(b) A1~A4 の試料深さ方向イオン濃度分布。

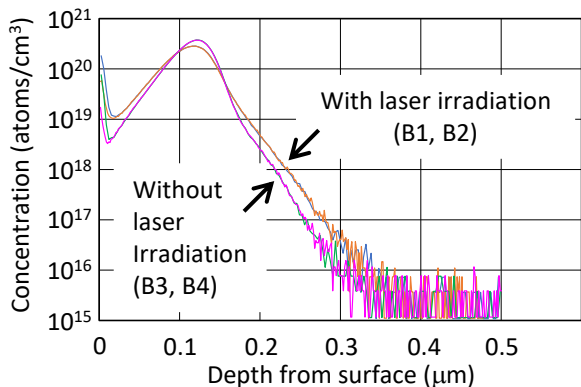


図 2 室温でイオン注入を行った Crystal B におけるレーザー照射領域 (B1 および B2)、非照射領域 (B3 および B4) の試料深さ方向イオン濃度分布。

とバックグラウンドのコントラストは明瞭であり、アモルファス化が起こっていないことを示している。

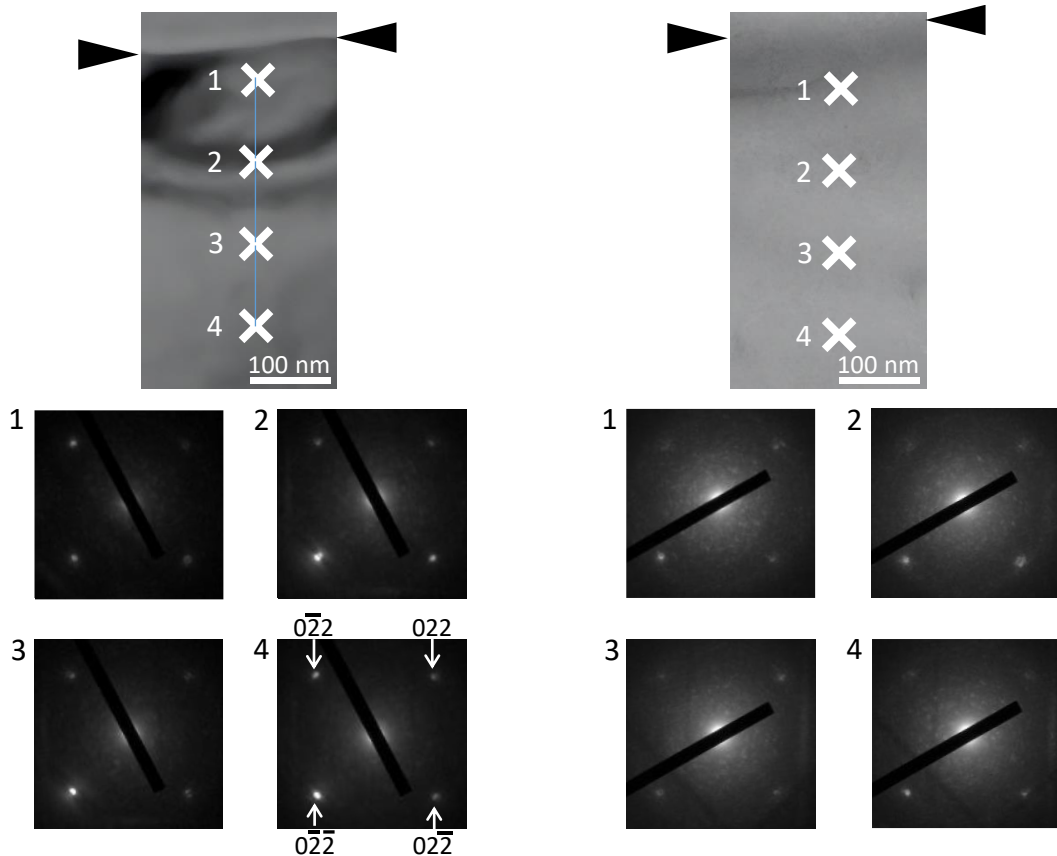


図 3 高温 (600°C) でイオン注入を行った Crystal A の断面 TEM 写真と NBD パターン。明視野像中の三角印は、ダイヤモンドと、FIB 加工時に蒸着した炭素保護膜との界面を示す。

図 4 室温でイオン注入を行った Crystal B の断面 TEM 写真と NBD パターン。明視野像中の三角印は、ダイヤモンド/炭素保護膜界面の位置を示す。

室温で注入した Crystal B のレーザー照射部から断面 TEM 試料を作製し、観察を行った。明視野像および NBD パターンを図 4 に示す。明視野像において、ダイヤモンドと C 保護膜の界面を三角印で示している。ダイヤモンド内部の様相は同様であり、大規模なアモルファス化、例えば数百 nm サイズのアモルファス化、は起こっていない。Crystal B においても、高温注入 (Crystal A) の場合と同様に、レーザー改質部に相当するコントラストは消えていた。レーザー照射に伴う改質部には空孔や格子間原子などの点欠陥が高密度に含まれているが、これらの欠陥が、注入されたイオンとの位置交換を通して消滅したものと考えられる。NBD パターンは、表面直下から約 100 nm 間隔で 1 から 4 の 4 点において撮影した。全ての点からダイヤモンド単結晶の 220 回折斑点が見られた。それに加えて、220 斑点より中心透過斑点に近い範囲において、アモルファスに特有のハローなコントラストも見られた。これについては、室温でのイオン注入により導入された点欠陥が十分拡散せず、本実験の分解能では判別できないナノメートルスケールの細かく分散したアモルファス領域が残存したことを反映している可能性があるが、より詳細な検討を要する。

室温注入では、フェムト秒レーザー照射誘起改質によるイオン侵入の促進効果が、高温注入の場合ほど大きくないこと、および、室温注入によって導入されるアモルファス領域が十分回復せず、ナノメートルスケールで分散している可能性があることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 坂東 賢哉, 植木 智之, 富田 卓朗, 久澤 大夢, 岡田 達也, 小林 幸雄, 伊藤 元雄
2. 発表標題 フェムト秒レーザー照射したダイヤモンド表面へのホウ素イオン注入
3. 学会等名 2020年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kenya Bando, Tomoyuki Ueki, Hiromu Hisazawa, Takuro Tomita, Tatsuya Okada and Makoto Yamaguchi
2. 発表標題 Modifications induced by femtosecond laser irradiation on (001) surface of diamond crystal
3. 学会等名 The 22nd International Symposium on Laser Precision Microfabrication (国際学会)
4. 発表年 2022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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------