

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820110

研究課題名(和文)分子レベル制御低温バッファ層によるヘテロエピタキシャルダイヤモンド基板の開発

研究課題名(英文)Development of Heteroepitaxial Diamond Wafers by Controlled Buffer Layers

研究代表者

岩崎 孝之(Iwasaki, Takayuki)

東京工業大学・工学院・助教

研究者番号：80454031

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は大面積ダイヤモンドのヘテロエピタキシャル基板の作製を目的とし、異種基板への核形成および配向ダイヤの選択技術の開発を行った。分子を利用した核形成およびバイアスによる核形成を実施した。ダイヤモンド-下地界面の不純物が非配向核の原因であることを明らかにし、高プラズマパワー密度による多量の原子状水素が不純物形成を抑制することで、(100)ダイヤモンドの配向性を向上できることを見出した。また、(111)面方位においては、短時間バイアス処理および酸素添加による高精度界面制御を組み合わせることで配向ダイヤモンドの形成を可能とした。(100)および(111)両方位において高配向ダイヤ薄膜を合成した。

研究成果の概要(英文)：Nucleation and selection technologies of epitaxial diamonds were developed toward fabricating large-area hetero-diamond wafers. The diamond nucleation was performed using a molecular source and bias-enhancement methods. It was revealed that impurities between diamond and a buffer layer caused the formation of non-epitaxial diamonds. The impurities can be suppressed by a high amount of atomic hydrogen generated in a high power density plasma, leading to improvement of the orientation of (100) diamonds. On a (111) face, epitaxial diamonds were obtained with a combination of short-time bias treatment and oxygen addition. Finally, highly-oriented diamond films were achieved on both the (100) and (111) crystal faces.

研究分野：電気電子材料

キーワード：ダイヤモンド ヘテロエピタキシャル成長 核形成法

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド半導体は大きなバンドギャップ、高絶縁破壊電界強度、高キャリア移動度、高熱伝導率を有することから次世代の低損失パワーエレクトロニクスを構築する材料として期待されている。さらに、ダイヤモンド中の原子レベル構造である窒素-空孔(NV)センターによる量子センシングの研究が推進されている。しかしながら、応用実現にとって重要な大面積基板を作製する技術はいまだ確立されていない。現在人工ダイヤモンドの合成方法として主流である高温高压合成(HPHT)および化学気相合成(CVD)によるホモエピタキシャル成長では大口径基板を形成することは困難である。したがって、大面積な異種基板上に高品質なダイヤモンド膜を形成するヘテロエピタキシャル成長が重要となる。ヘテロエピタキシャル成長において、高品質ダイヤモンド薄膜を得るための重要なプロセスは配向ダイヤモンド核の形成である。ダイヤモンド合成において、配向核を得るための下地界面との原子・分子レベル制御およびプラズマ生成技術は達成されていなかった。特に、貴金属であるIr以外を下地に用いたヘテロダイヤモンド薄膜の品質は限られていた。

### 2. 研究の目的

本研究は、ダイヤモンド核形成における原子・分子レベルでの界面制御を通して、高品質ダイヤモンドヘテロエピタキシャル基板を作製することを目的とする。高品質ダイヤモンド核の形成を目指し、分子を利用したダイヤモンド合成を実施し、さらにプラズマ・ガス状態が核形成に与える影響をバイアス核形成により明らかにした。また、(100)および(111)の両面方位に対して、それぞれに適したプラズマ状態および添加ガス条件を明らかにし、高配向ダイヤモンド膜を合成することを目的とする。

### 3. 研究の方法

ダイヤモンドの核形成として、分子を利用する手法およびバイアスによる核形成促進手法を実施した。ダイヤモンドの核形成および薄膜合成には先端放電型プラズマCVDを使用した。真空チャンバー内に設置したアンテナ先端にマイクロ波を集中させることで、高プラズマ密度を得ることができる。ダイヤモンド合成には水素・メタンの混合ガスを用いた。

プラズマ状態は発光分光(OES)により観察した。得られたダイヤモンド核および薄膜は走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、ラマン分光、反射高速電子線回折(RHEED)、X線回折(XRD)により評価した。

### 4. 研究成果

分子を利用した核形成として、 $sp^3$ 結合を有

するアダマンタンを用いた。アダマンタンはダイヤモンド構造を有する最小の分子である。アダマンタンを基板上に塗布することで、ダイヤモンドの核として使用した。プラズマCVDによる合成を加えることで、ダイヤモンド結晶を作製しラマン分光により評価した。プラズマ合成前はアダマンタンに起因するラマンピークのみが見られたのに対し、合成後はダイヤモンドに対応するピークが現れた。アダマンタンがない状態の基板からはダイヤモンドピークは確認されなかったことから、このダイヤモンドはアダマンタンをもとに形成されたものである。しかしながら、ラマン分光では不純物からのピークも確認された。ダイヤモンドと基板界面における不純物形成はダイヤモンドの配向性に大きな影響を与えると考えられる。

次に、不純物形成を抑制するためのプラズマ状態について研究を実施した。以下の研究では、3C-SiC(100)/Si基板上でのバイアスによる核形成手法を用いた。プラズマ密度はガスの分解を決める重要なパラメータであり、本研究では高プラズマ密度を利用することで界面不純物形成を抑制し、高品質な核形成および薄膜形成が可能であることを見出した。図1に異なるプラズマ密度での水素プラズマのOESスペクトルを示す。高プラズマ密度において原子状水素の量が圧倒的に大きくなっているのがわかる。これは水素を効率的に分解していることを意味しており、エピタキシャルな核形成を達成するために重要となる。

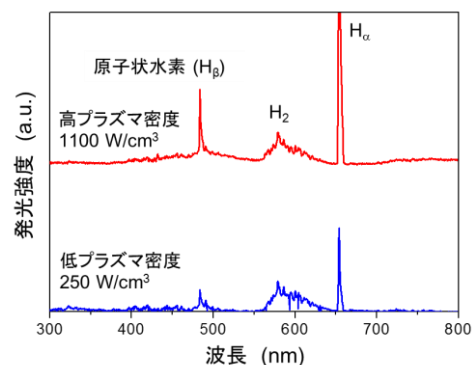


図1 異なるプラズマパワー密度で生成した水素プラズマからの発光分光。

形成したダイヤモンド核のRHEED分析から、低密度プラズマで形成したダイヤモンド核は非エピタキシャル核となる割合が多くなっていることがわかった。非配向核となる原因を解明するために、ダイヤモンド核-3C-SiCとの界面を断面TEMにより観察した(図2)。界面に不純物がなく原子レベルできれいにつながっているものはエピタキシャルな核となっている。それに対して、界面に不純物(アモルファスカーボン)が存在している場合、ダイヤモンド核は下地格子に対して大きく傾いており、非エピタキシャル

核となっていることがわかった。つまり、界面に不純物が形成される場合、ダイヤモンドは下地との間にエピタキシャル関係を保持することができず非配向となる。高密度プラズマでは、効率的なガス分解により多くの原子状水素を生成することができ、それらがダイヤモンド-下地界面での不純物形成を抑制することで、ダイヤモンドのエピタキシャル核形成を促進しているものと考えられる。

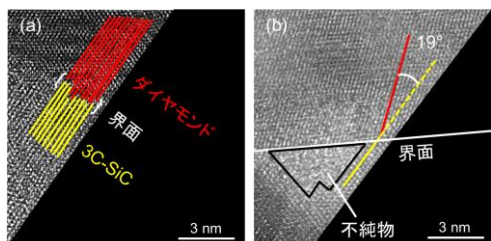


図2 (a)配向ダイヤモンド核および(b)非配向ダイヤモンド核の断面TEM像。

高密度プラズマにより形成した核を用いて、ダイヤモンド薄膜の合成を実施した。配向性を向上させるために、2段階成長法を行った。これは、はじめに $\langle 100 \rangle$ 方向に優先的に合成させることで非配向核を埋め、その後 $\langle 111 \rangle$ 方向、つまり横方向にグレインを大きくすることで連続膜にする手法である。図3は合成したダイヤモンド薄膜のSEM像である。ステップ-テラス構造が確認され、粒界が見えない連続膜となっている。ダイヤモンド薄膜の品質をXRDにより評価した。これまで報告された3C-SiC上ダイヤモンドで最も高品質なものは、膜厚 $300\ \mu\text{m}$ において半値幅 $0.62^\circ$ であった(H. Kawarada et al., J. Appl. Phys. 81, 3490, 1997)。それに対し、本研究で得られたダイヤモンド薄膜はより薄い膜厚で高品質になっていることがわかる(膜厚 $75\ \mu\text{m}$ において $0.52^\circ$ )。これは、高密度プラズマにより、高品質な配向核形成を可能としたためである。

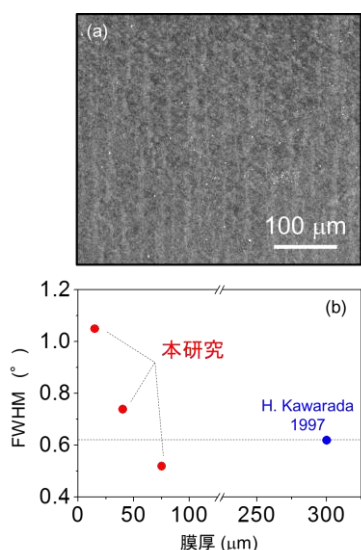


図3 高品質ダイヤモンド $\langle 100 \rangle$ 薄膜合

成。(a) SEM像。(b) XRD ロッキングカーブ半値幅の膜厚依存性。

次に $\langle 111 \rangle$ 面方位における核形成技術の開発を行った。 $\langle 111 \rangle$ 面はNVセンターの軸を一方向に制御できるため、高感度磁気センサ応用に重要な面方位である。これまで3C-SiC $\langle 111 \rangle$ /Si基板上において、高配向ダイヤモンド薄膜の報告はなかった。本研究では、短時間核形成プロセス(パルスBEN)および酸素添加による界面制御技術を開発することで、エピタキシャルなダイヤモンド核を形成し、高配向ダイヤモンド $\langle 111 \rangle$ 膜を合成することに成功した。

$\langle 111 \rangle$ 方向は成長速度が遅く2段階成長による配向核選択が困難である。この問題を解決する手法として、パルスBENおよび酸素添加による配向核選択を実施した。まず、高濃度メタン条件で短時間( $<30\ \text{s}$ )のうちに高電圧核形成を行うことで高密度ダイヤモンド核を実現した(図4)。

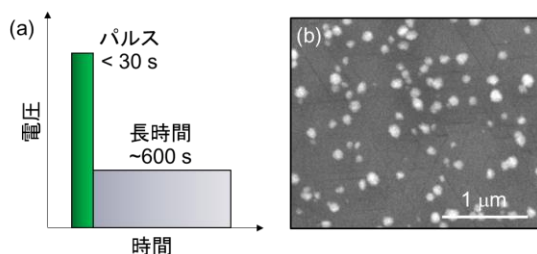


図4 パルスBENによる $\langle 111 \rangle$ ダイヤモンド核の形成。

次に、非配向核を除去するためにプロセスガスに酸素を添加した。酸素添加をせずに合成を行うと、非エピタキシャルダイヤモンドが表面に多く露出し、配向膜が得られない(図5a)のに対して、酸素を添加することで配向したダイヤモンドグレインのみを得ることができた(図5b)。これは、酸素がダイヤモンドと下地界面に存在する不純物を選択的にエッチングし、エピタキシャル核のみを基板上に留まらせることができるためであると考えられる。

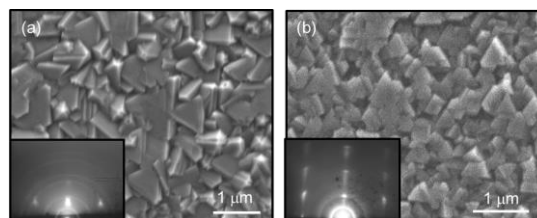


図5 酸素添加による $\langle 111 \rangle$ ダイヤモンドの高配向化。(a)酸素添加なし。(b)酸素添加あり。

得られた配向ダイヤモンドグレインを用いて $\langle 111 \rangle$ 薄膜の合成を実施した。図6にSEM像およびRHEEDを示す。下地全体が三角状のダイヤモンドで覆われている

のがわかる。さらに、RHEEDにおいても(111)ダイヤモンドを示す回折パターンが得られた。よって、パルス核形成および酸素添加合成の組み合わせにより、高配向ダイヤモンド(111)薄膜を作製することに成功した。XRDロックアップ測定では半値幅 $2.3^\circ$ が得られた。この値は、(100)面と比べると大きな値であるが、さらなる厚膜化により改善が期待できる。また、プロセスガスへの窒素添加により、ヘテロエピタキシャルダイヤモンド薄膜内へのNVセンター形成を確認した。今後、NV軸の制御性やスピン緩和時間などの計測を行うことで、さらなる高品質化へと展開することが重要となる。

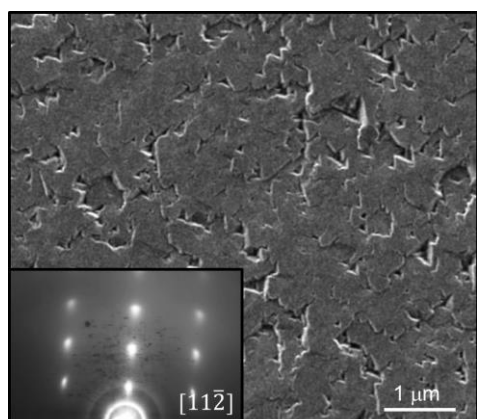


図6 高配向ダイヤモンド(111)薄膜。

高品質ヘテロダイヤモンドの合成には、核形成時において下地との界面制御がキーであり、本研究では複数の手法を開発することで高品質界面を実現した。核形成時において完全に配向したダイヤモンド核のみを形成することがさらなる高品質化には重要である。分子を利用した核形成は下地へのダメージが少ないため、今回開発した酸素添加などの組み合わせにより核形成を精密化することで、ダイヤモンド薄膜のさらなる品質向上につながると期待できる。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) J. Yaita, M. Natal, S. E. Saddow, M. Hatano, T. Iwasaki, Influence of High-Power-Density Plasma on Heteroepitaxial Diamond Nucleation on 3C-SiC Surface, Applied Physics Express, 査読有、10, 045502, 2017. DOI:https://doi.org/10.7567/APEX.10.045502.
- (2) T. Suto, J. Yaita, T. Iwasaki, M. Hatano, Highly oriented diamond (111) films synthesized by pulse bias-enhanced nucleation and epitaxial grain selection on a 3C-SiC (111) substrate, Applied Physics

letter, 査読有、110, 062102, 2017. DOI:http://dx.doi.org/10.1063/1.4975630.

- (3) T. Iwasaki, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, S. Yamasaki, M. Hatano, High Temperature Bipolar-Mode Operation of Normally-Off Diamond JFETs. Journal of The Electron Devices Society, 査読有、5, 95-99, 2017. DOI:10.1109/JEDS.2016.2624301.
- (4) T. Suwa, T. Iwasaki, K. Sato, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, S. Yamasaki, M. Hatano, Normally-Off Diamond Junction Field-Effect Transistors with Submicrometer Channel, IEEE Electron Device Letters, 査読有、37, 209-211, 2016, DOI: 10.1109/LED.2015.2513074.
- (5) J. Yaita, T. Iwasaki, M. Reyes, S. E. Saddow, M. Hatano, Heteroepitaxial Growth of Diamond Films on 3C-SiC/Si Substrates with Utilization of Antenna-Edge Microwave Plasma CVD for Nucleation, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有、54, 04DH13-1-4, 2014, DOI:10.7567/JJAP.54.04DH13

[学会発表] (計 22 件)

- (1) J. Yaita, T. Iwasaki, M. Natal, S. E. Saddow, M. Hatano, High-Quality Heteroepitaxial Diamond Films Grown on 3C-SiC/Si Substrates, Hasselt Diamond Workshop 2017, Hasselt, Mar. 8<sup>th</sup>, 2017.
- (2) J. Yaita, T. Iwasaki, M. Natal, S. E. Saddow, M. Hatano, Scaling Laws for the Dislocation Reduction in Heteroepitaxial Diamond Films on 3C-SiC/Si Substrates, The Fifth International Education Forum on Environment and Energy Science, San Diego, Dec. 16<sup>th</sup>, 2016.
- (3) T. Suto, J. Yaita, T. Iwasaki, M. Hatano, Heteroepitaxial growth of highly-oriented diamond films on 3C-SiC/Si(111) substrates by pulse bias enhanced nucleation, 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, Nov. 28<sup>th</sup>, 2016.
- (4) 須藤建瑠、桑原新之介、矢板潤也、岩崎孝之、波多野睦子、高酸素濃度成長を用いた Si(111)上高配向ダイヤモンド膜の合成、第64回応用物理学会春季学術講演会、神奈川、2017年3月15日。
- (5) 須藤建瑠、矢板潤也、岩崎孝之、波多野睦子、パルスバイアス核形成および選択的エッチング効果を用いた 3C-SiC/Si 上への(111)高配向ダイヤモンドの合成、第30回ダイヤモンドシンポジウム、東京、2016年11月16日。
- (6) 須藤建瑠、矢板潤也、岩崎孝之、波多野睦子、3C-SiC(111)/Si(111)上への高配向ダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長、第77回応用物理学会秋季学術講演

- 会、新潟、2016年9月14日。
- (7) 矢板潤也, 岩崎孝之, Meralys Natal, Steven E. Sadow, 波多野睦子、高密度プラズマを用いた 3C-SiC/Si 上のダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長及び欠陥評価、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、2016年9月14日。
- (8) 矢板潤也, 岩崎孝之, Meralys Natal, Steven E. Sadow, 波多野睦子、高密度プラズマによる 3C-SiC/Si 上のダイヤモンド核配向性の向上、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2016年3月20日。
- (9) 須藤建瑠、矢板潤也、岩崎孝之、波多野睦子、パルスバイアス核形成法を用いた 3C-SiC(111)/Si(111)上への高配向ダイヤモンドの合成、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2016年3月20日。
- (10) 諏訪泰介, 岩崎孝之, 加藤宙光, 牧野俊晴, 小倉政彦, 竹内大輔, 山崎聡, 波多野睦子、縦型ダイヤモンド JFET の作製、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2016年3月20日。
- (11) T. Iwasaki, Diamond Electronics, The 1st International Symposium of Applied Physics & Single-nano Excellent-Core in JAIST, Kanazawa, Mar. 2<sup>nd</sup>, 2016 (招待講演)。
- (12) J. Yaita, T. Iwasaki, M. Natal, S. E. Sadow, M. Hatano, Improving of Heteroepitaxial Diamond Crystalline for Diamond Power Device Applications, The Fourth International Education Forum on Environment and Energy Science, Hawaii, Dec. 7<sup>th</sup>, 2015.
- (13) J. Yaita, T. Iwasaki, M. R. Natal, S. E. Sadow, M. Hatano, Effect of high plasma density on heteroepitaxial diamond nucleation on 3C-SiC/Si substrates, 2015 MRS Fall Meeting, Boston, Dec. 3<sup>rd</sup>, 2015.
- (14) 須藤建瑠、矢板潤也、岩崎孝之、波多野睦子、ショートパルス電圧核形成促進法による 3C-SiC(111)/Si(111)層へのヘテロエピタキシャル成長、第 29 回ダイヤモンドシンポジウム、東京、2015年11月17日。
- (15) T. Suto, J. Yaita, T. Iwasaki, M. Natal, S. E. Sadow, M. Hatano, Heteroepitaxial Growth of Diamond on 3C-SiC/Si Substrates by Antenna Edge Microwave Plasma CVD, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), Sapporo, Sep. 29<sup>th</sup>, 2015.
- (16) T. Suto, J. Yaita, T. Iwasaki, M. Hatano, Heteroepitaxial Growth of Diamond on 3C-SiC/Si by Antenna-edge Microwave Plasma CVD, Diamond Quantum Sensing Workshop 2015, Takamatsu, Aug. 5<sup>th</sup>, 2015.
- (17) J. Yaita, T. Iwasaki, M. Natal, S. E. Sadow, M. Hatano, Improvement of the Nucleation Density and Orientation of Diamond Nuclei on 3C-SiC/Si Substrates by Using High Power Density Plasma, 9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC), Shizuoka, May 27<sup>th</sup>, 2015.
- (18) T. Iwasaki, Diamond Junction Field-Effect Transistors and Heteroepitaxial Growth Toward Large-Size Wafer, CMOS Emerging Technologies Research, Vancouver, May, 22<sup>nd</sup>, 2015 (招待講演)。
- (19) J. Yaita, T. Iwasaki, M. Natal, S. E. Sadow, M. Hatano, Heteroepitaxial Growth of Highly-Oriented Diamond Films on Si(001) Substrates with 3C-SiC(001) Buffer Layers, 2014 MRS Fall Meeting, Boston, USA, Dec. 3<sup>rd</sup>, 2014.
- (20) 矢板潤也, 岩崎孝之, Meralys Natal, Steven E. Sadow, 波多野睦子, 先端放電型プラズマ CVD を用いた 3C-SiC/Si 上へのダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長、第 28 回ダイヤモンドシンポジウム、東京、2014年11月19日。
- (21) 矢板潤也, 岩崎孝之, Meralys Natal, Steven E. Sadow, 波多野睦子, 先端放電型プラズマ CVD を用いた 3C-SiC(001)/Si(001)ウェハ上への高配向ダイヤモンド薄膜合成、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道、2014年9月17日。
- (22) J. Yaita, T. Iwasaki, M. Natal, S. E. Sadow, M. Hatano, Heteroepitaxial Growth of Diamond Films on 3C-SiC(001)/Si Substrates by Antenna-Edge Microwave Plasma CVD, SSDM 2014, Tsukuba, Sep. 9<sup>th</sup>, 2014.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩崎 孝之 (IWASAKI Takayuki)  
東京工業大学・工学院・助教  
研究者番号：80454031