

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03980

研究課題名(和文)ダイヤモンド超高機能化のための極低濃度不純物制御に関する研究

研究課題名(英文) Study on impurity control in an extremely-low concentration range for obtaining highly-functional diamond crystals

研究代表者

寺地 徳之 (TERAJI, TOKUYUKI)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：50332747

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、研究項目を「超高純度結晶成長」と「ppbレベルでのドナー/アクセプタードーピング」の2つに分けて実施した。前者については、ダイヤモンド中に取り込まれやすい窒素やシリコンに関して、装置改造や成長条件を最適化することで、従来報告されている結晶と比べて、純度が格段に高い結晶を得ることに成功した。最終的に、窒素濃度は0.08ppb ($1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$)の超高純度ダイヤモンド結晶を自立結晶という形態で得ることに成功した。後者については、単一NVセンタを再現性良く形成する手法として、メタンガス中に窒素を500ppm混入したメタン原料を準備してダイヤモンド成長を行う方法を提案した。

研究成果の概要(英文)：In this study, two research items, “ultra-high purity diamond growth” and “ppb-range donor/acceptor control”, were carried out. In the former case, we succeeded to grow high-purity diamond films by suppress incorporation of nitrogen and silicon through modification of diamond growth system. Finally, ultra-high purity diamond plate with nitrogen concentration of 0.08ppb ($1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) was successfully grown. In the latter case, we proposed unique growth condition which is based on methane/nitrogen mixture gas with nitrogen concentration is as low as 500ppm.

研究分野：半導体工学

キーワード：電子・電気材料 結晶成長 ダイヤモンド 不純物制御

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドはバンドギャップがシリコンの5倍もある半導体であり、次世代量子センシングデバイスや次世代パワーデバイスへの応用を目指した基礎研究が国内外で精力的に行われている。前者では単一スピン制御を行うためには窒素濃度を 10^{13} cm^{-3} 台で制御することが、後者では超高耐圧特性を得るためにホウ素濃度を 10^{15} cm^{-3} 台で制御することが求められている。未踏の高性能ダイヤモンドデバイスを作製するためには、超高純度ダイヤモンド結晶の成長技術の確立が、フォノン特性を司る炭素同位体の制御とともに、急務であった。

2. 研究の目的

本研究は、超高純度ダイヤモンド結晶成長と極微量ドーピングに関するものである。電子スピン特性と高耐圧特性の向上を念頭に、ダイヤモンドの物性を最大限に引き出せるダイヤモンド結晶の成長技術に焦点を置いて研究を実施した。

3. 研究の方法

本提案研究では、研究項目を「超高純度結晶成長」と「ppbレベルでのドナー/アクセプタードーピング」の2つに分けて実施した。前者は、「ダイヤモンド結晶をどこまで高純度化できるか」と「ダイヤモンド結晶中に形成される不純物や欠陥の特徴を捉える」ことに主点を置いている。一方で後者は、「ダイヤモンド結晶中のドーピング濃度が ppb 以下と従来よりも2桁以上低減したドーピング結晶成長」を実施し、不純物の分布に関する情報を得ることが主たる目的である。

4. 研究成果

(1)「超高純度結晶成長」

ダイヤモンド中のカラーセンタとしては代表的な、NV センタ（窒素空孔複合欠陥）と SiV センタ（シリコン空孔複合欠陥）の評価から始めた。これらカラーセンタの数密度を見積もり、結晶の純度を評価した。成長直後のダイヤモンド薄膜においては、これらの発光センタは全く観測されなかった。これは、他の研究機関で得られているダイヤモンドと比べて、本研究で得られる結晶の純度が格段に高いことを意味している。

この高純度ダイヤモンドへのイオン注入と熱処理を行ったところ、注入イオン以外の不純物を起源とするカラーセンタも同時に観測された。この結果は、カラーセンタが見えない場合であっても、その不純物が結晶中に存在する可能性がある事、またイオン注入や熱処理が不純物をカラーセンタに変えるための可視化プロセスとして有効である事を意味している。高純度ダイヤモンド中に存在する SiV センタの数密度は、0.1 - 3ppt である事が分かった。

Si のダイヤモンド中への非意図的な混入

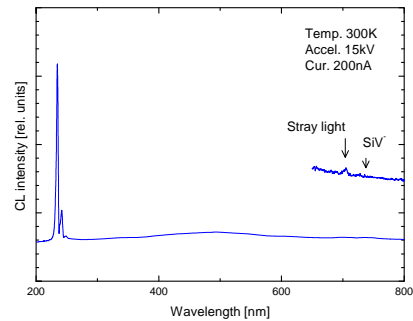


図1 超高純度ダイヤモンドのカソードルミネッセンススペクトル

を抑制するために、装置改良を行った。Si 源としてはマイクロ波導入のための石英窓が主たる要因と考えられる。プラズマキャビティを設計変更することで、プラズマと石英窓の距離を離れた。その結果は、これまでは観測されていたイオン注入後の SiV センタが、装置改良後は観測されなくなり、有効に Si 混入を抑制できたことが分かった。SiV は負に帯電しやすいため、NV センタの電子スピンの負電荷を捕獲し、不安定化させる。今回の装置改良は、NV センタの電荷安定性向上に有効であったといえる。

以上のように、装置改良と成長条件最適化により、残留不純物量は一般的な二次質量分析法や高感度な分光蛍光評価では、全て検出限界以下となるレベルまで高純度化された（図1）。続いて、単結晶ダイヤモンド厚膜結晶を作製し、ESR により窒素量を直接評価することを実施した。化学純度と炭素同位体濃縮度で世界最高値となるダイヤモンド単結晶を作製するために、まず 0.8 mm の CVD 厚膜を成長した。高純度ダイヤモンド膜の膜厚は高々 50 μm であるのに対して、今回はその 10 倍以上の厚さとなるように成長を行った。成長後に下地基板をレーザカットし、更に結晶周辺の非エピタキシャルダイヤモンドを除去した後に全面を研磨処理することで、高純度単結晶の核の部分のみを取り出した。最終的に得られた結晶のサイズは $3 \times 3 \times 0.56 \text{ mm}^3$ と ESR 評価に十分なサイズとなった。この結晶を ESR 評価したところ、ダイヤモンド置換位置の窒素に起因する ESR 信号が、汎用の高純度結晶に比べて4桁以上小さいことがわかり、定量分析の結果、今回得られたダイヤモンド自立結晶の窒素濃度は 0.08ppb ($1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) と見積もられた。窒素がダイヤモンド中の主たる不純物であることを考慮すると、得られたダイヤモンド結晶の純度は 10N グレードと非常に高い純度であることが分かった。SIMS 分析から ^{12}C 同位体濃度も 99.998% と最高値であることが分かった。

(2)「ppbレベルでのドナー/アクセプタードーピング」

CVD 中に窒素を材料ガスと共に微量供給することによる、単一 NV センタの形成を試

みた。窒素が 6ppm 混入したメタンを原料ガスに用いてダイヤモンド成長を行った。その結果、結晶中には 5-10ppb の窒素がダイヤモンド結晶の置換位置に取り込まれることが分かった。また置換位置窒素の数と NV センタの数の割合についても見積もることができた。本研究の場合は、1 個の NV センタに対して、200 個の置換位置窒素が存在することが分かった。

天然存在比で 0.3% の ^{15}N を用いて、CVD 中に微量ドーピングによる単一 NV センタの形成を行った。窒素ガスの水素希釈は 1% であり、他の原料ガスとともに供給すると単一欠陥ではなくアンサンブルとして形成されてしまう。そこで取り込み率を抑える工夫を施したガス配管を施すことで単一欠陥の作製を試みた。その結果、このガス配管形態では、ドーピングの制御性が悪いことが分かった。これらの結果を踏まえると、精度良く窒素ドーピングを行うためには、メタンガス中に窒素が ppm 程度に混入した原料を準備することが不可欠であるという結論に至った。

メタンガスと窒素ガスを調合し、窒素を 1ppm、あるいは 500ppm 混入したメタン原料を準備し、これを原料ガスとに用いることで意図的に極微量窒素ドーピングダイヤモンド薄膜を成長した。500ppm 窒素混入メタンガスについては、これとは別に高純度（窒素混入量が 100ppb 以下）のメタンガスを併設し、それぞれのガスに接続された 2 台のガス流量制御器で混合することで、500ppm 以下の窒素を含有するメタンガスとして CVD 装置に供給してダイヤモンドを成長した。ガス中の窒素濃度を 50ppm としてダイヤモンド成長を行ったところ、ダイヤモンド薄膜中に窒素が 0.5 ~ 1ppm の濃度で取り込まれた。またガス中の窒素濃度を 0.5ppm としてダイヤモンド成長を行ったところ、ダイヤモンド薄膜中に窒素を検出することが出来なかった。この原因を明確化する研究が、この後必要である。

ホウ素濃度についても評価を実施した。その結果、高純度結晶中のホウ素濃度は蛍光評価の測定限界 (10^{14} cm^{-3}) 以下であった。また、ホウ素をドーピングすることで 10^{15} cm^{-3}

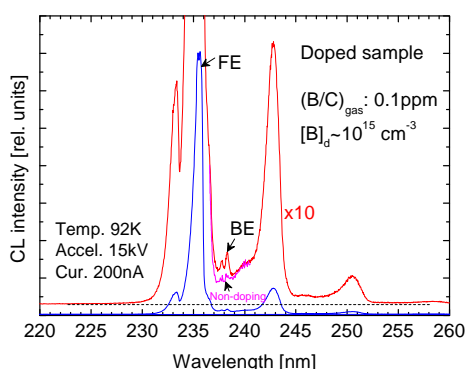


図2 極微量ホウ素ドーピングダイヤモンドのカソードルミネッセンススペクトル

台のドーピング制御が可能であることが分かった(図2)。併せて、リンドーピングについても実施したが、低温 CL 測定など一般的なリン検出法ではリンドーピングの根拠を得ることが出来なかった。

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 25 件)

J-P Tétienne, R.W de Gille, D.A Broadway, T Teraji, S.E Lillie, J.M McCoey, N Dontschuk, L.T Hall, A. Stacey, D.A Simpson, and L.C.L Hollenberg, “Spin properties of dense near-surface ensembles of nitrogen-vacancy centers in diamond”, Physical Review B 98, 085402 (2018). 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.97.085402

T. Shimaoka, T. Teraji, K. Watanabe, and S. Koizumi, “Characteristic Luminescence Correlated with Leaky Diamond Schottky Barrier Diodes”, phys. stat. sol. (a) **214**, 1700180 1-4 (2017). 査読有, DOI: doi.org/10.1002/pssa.201700180

T. Aoki, T. Teraji, Y. Koide, and K. Shiojima, “Displacement current of Au/p-diamond Schottky contacts”, Mater. Sci. Semicond. Process. 70, 207-212 (2017). 査読有, DOI: 10.1016/j.mssp.2016.12.012

T. Teraji, J. Isoya, K. Watanabe, S. Koizumi, and Y. Koide, “Homoepitaxial diamond chemical vapor deposition for ultra-light doping”, Mater. Sci. Semicond. Process. 70, 197-202 (2017). 査読有, DOI: 10.1016/j.mssp.2016.11.012

S. Onoda, K. Tatsumi, M. Haruyama, T. Teraji, J. Isoya, W. Kada, T. Ohshima, and O. Hanaizumi, “Diffusion of Vacancies Created by High Energy Heavy Ion Strike Into Diamond”, phys. stat. sol. (a) **214**, 1700160 1-6 (2017). 査読有, DOI: 10.1002/pssa.201700160

H. Wu, L. Sang, T. Teraji, T. Li, K. Wu, M. Imura, J. You, Y. Koide, and M. Liao, “Reducing energy dissipation and surface effect of diamond nanoelectromechanical resonators by annealing in oxygen ambient”, Carbon **124**, 281-287 (2017). 査読有, DOI: doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.069

M. Pfender, N. Aslam, P. Simon, D. Antonov, G. Thiering, S. Burk, F. F Oliveira, A. Denisenko, H. Fedder, J. Meijer, J. A Garrido, A. Gali, T. Teraji, J. Isoya, M. W Doherty, A.

Alkauskas, A. Gallo, A. Grüneis, P. Neumann, J. Wrachtrup “*Protecting a Diamond Quantum Memory by Charge State Control*”, *Nano Letters* **17**, 5931-5937 (2017). 査読有,
DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b01796

T. Teraji, A. Fiori, N. Kiritani, S. Tanimoto, E. Gheeraert, and Y. Koide “*Mechanism of reverse current increase of vertical-type diamond Schottky diodes*”, *J. Appl. Phys.* **122**, 115304 1-8 (2017). 査読有,
DOI: doi.org/10.1063/1.4994570

T. Teraji, “*Ultrapure Homoepitaxial Diamond Films Grown by Chemical Vapor Deposition*”, *ECS Transactions* **80**, 271-276 (2017). 査読有,
DOI: 10.1149/08004.0271ecst

A. Fiori and T. Teraji, “*Plasma etching phenomena in heavily boron-doped diamond growth*”, *Diamond Relat. Mater.* **76**, 38–43 (2017), 査読有,
DOI: doi.org/10.1016/j.diamond.2017.04.007

S. Häußler, G. Thiering, A. Dietrich, N. Waasem, T. Teraji, J. Isoya, T. Iwasaki, M. Hatano, F. Jelezko, A. Gali, and A. Kubanek, “*Photoluminescence excitation spectroscopy of SiV⁻ and GeV⁻ color center in diamond*”, *New Journal of Physics*, **19**, 063036 1-9 (2017). 査読有,
DOI: doi.org/10.1088/1367-2630/aa73e5

K. Ito, H. Saito, K. Sasaki, H. Watanabe, T. Teraji, K. M. Itoh, E. Abe, “*Nitrogen-vacancy centers created by N⁺ ion implantation through screening SiO₂ layers on diamond*”, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 213105 (2017). 査読有,
DOI: doi.org/10.1063/1.4984060

T. Kageura, K. Kato, H. Yamano, E. Suaebah, M. Kajiyama, S. Kawai, M. Inaba, T. Tanii, M. Haruyama, K. Yamada, S. Onoda, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Teraji, J. Isoya, S. Kono, and H. Kawarada, “*Effect of a radical exposure nitridation surface on the charge stability of shallow nitrogen-vacancy centers in diamond*”, *Appl. Phys. Exp.*, **10**, 055503 1-4 (2017). 査読有,
DOI: 10.7567/APEX.10.055503

H. Yamano, S. Kawai, K. Kato, T. Kageura, M. Inaba, T. Okada, I. Higashimata, M. Haruyama, T. Tanii, K. Yamada, S. Onoda, W. Kada, O. Hanaizumi, T. Teraji, J. Isoya, and H. Kawarada, “*Charge state stabilization of shallow nitrogen vacancy centers in diamond*

by oxygen surface modification”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 04CK08 1-7 (2017). 査読有,
DOI: 10.7567/JJAP.56.04CK08

J.C. Piñero, D. Araújo, A. Fiori, A. Traoré, M.P. Villar, D. Eon, P. Muret, J. Pernot, T. Teraji, “*Atomic composition of WC/and Zr/O-terminated diamond Schottky interfaces close to ideality*”, *Appl. Surf. Sci.* **395**, 200-207 (2017). 査読有,
DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.166

M. Liao, M. Toda, L. Sang, T. Teraji, M. Imura, and Y. Koide, “*Improvement of the quality factor of single crystal diamond mechanical resonators*”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 024101 1-5 (2017). 査読有,
DOI: 10.7567/JJAP.56.024101

J. Herrmann, M.A. Appleton, K. Sasaki, Y. Monnai, T. Teraji, K.M. Itoh, and E. Abe, “*Polarization- and frequency-tunable microwave circuit for selective excitation of nitrogen-vacancy spins in diamond*”, *App. Phys. Lett.* **109**, 183111 1-4 (2016). 査読有,
DOI: 10.1063/1.4967378

P. Jamonneau, M. Lesik, J. P. Tetienne, I. Alvizu, L. Mayer, A. Dréau, S. Kosen, J.-F. Roch, S. Pezzagna, J. Meijer, T. Teraji, Y. Kubo, P. Bertet, J. R. Maze, and V. Jacques, “*Competition between electric field and magnetic field noise in the decoherence of a single spin in diamond*”, *Phys. Rev. B* **93**, 024305 1-5 (2016). 査読有,
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.024305

Y. Liu, P. Siyushev, Y. Rong, B. Wu, L. P. McGuinness, F. Jelezko, S. Tamura, T. Tanii, T. Teraji, S. Onoda, T. Ohshima, J. Isoya, T. Shinada, H. Zeng, and E. Wu, “*Investigation of the silicon vacancy color center for quantum key distribution*”, *Optics Express* **23**, 3296 1-7 (2015). 査読有,
DOI: doi: 10.1364/OE.23.032961

S. Kono, T. Teraji, H. Kodama, K. Ichikawa, S. Ohnishi, A. Sawabe, “*Direct determination of the barrier height of Ti-based ohmic contact on p-type diamond (001)*”, *Diamond Relat. Mater.* **60**, 117–122 (2015) 査読有,
DOI: 10.1016/j.diamond.2015.10.028

② T. Teraji, T. Yamamoto, K. Watanabe, Y. Koide, J. Isoya, S. Onoda, T. Ohshima, L. J. Rogers, F. Jelezko, P. Neumann, J. Wrachtrup, and S. Koizumi, Feature Article, “*Homoepitaxial diamond film growth: High purity, high crystalline quality, isotopic enrichment, and single color center*

formation”, phys. stat. sol. (a) **212**, 2365–2384 (2015). 査読有,
DOI: 10.1002/pssa.201532449

- ② S. Kono, T. Teraji, H. Kodama, and A. Sawabe, “*Imaging of diamond defect sites by electron-beam-induced current*”, *Diamond Relat. Mater.* **59**, 54-61 (2015). 査読有,
DOI: 10.1016/j.diamond.2015.09.006
- ③ T. Teraji, “*High-quality and high-purity homoepitaxial diamond (100) film growth under high oxygen concentration condition*”, *J. Appl. Phys.* **118**, 115304 1-8 (2015). 査読有,
DOI: 10.1063/1.4929962
- ④ S. Onoda, M. Haruyama, T. Teraji, J. Isoya, W. Kada, O. Hanaizumi, and T. Ohshima, “*New application of NV centers in CVD diamonds as a fluorescent nuclear track detector*”, *physica status solidi (a)* **212**, 2641 (2015). 査読有,
DOI: 10.1002/pssa.201532219
- ⑤ Y. Liu, G. Chen, Y. Rong, L. P. McGuinness, F. Jelezko, S. Tamura, T. Tanii, T. Teraji, S. Onoda, T. Ohshima, J. Isoya, T. Shinada, E. Wu, and H. Zeng, “*Fluorescence Polarization Switching from a Single Silicon Vacancy Colour Centre in Diamond*”, *Scientific Reports* **5**, 12244 (2015). 査読有,
DOI: doi:10.1038/srep12244

〔学会発表〕(計 78 件) 招待講演のみ記載

T. Teraji, “*Growth of Ultrapure Homoepitaxial Diamond Films by Chemical Vapor Deposition*”, 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit (Hynes Convention Center, Boston, Massachusetts, 2017.11.28).

T. Teraji, “*Ultrapure homoepitaxial Diamond Films Grown By Chemical Vapor Deposition*”, 232nd ECS Meeting (National Harbor, MD, USA, 2017. 10. 4).

T. Teraji, “*High quality and high purity homoepitaxial diamond film growth by chemical vapor deposition for high-performance devices*”, The 10th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2016 (The Westin Xian, Xi’an, China, 2016. 5. 23).

寺地徳之, “*超高純度ダイヤモンドの成長とその物性*”, 第 8 回窒化物半導体結晶成長講演会(京都大学桂キャンパス, 京都市, 2016.5. 10)

T. Teraji, “*High Purity and High Quality Homoepitaxial Diamond Growth for Power Device Applications*”, 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit (Phoenix Convention Center, Phoenix, Arizona, 2016. 3. 31).

寺地徳之, “*超高純度ダイヤモンドの成長とカラーセンターの極微量濃度制御*”, 物理学会第 71 回年次大会(東北学院大学, 仙台市, 2016.3.21)

T. Teraji, “*High quality homoepitaxial diamond films for high-performance electronic devices*”, 14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2015) (International Convention Center, Jeju, Korea, 2015. 10. 27).
T. Teraji, “*Ultrapure Diamond Growth by Chemical Vapor Deposition*”, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2015) (Sapporo Convention Center, Sapporo, 2015. 9. 28).

T. Teraji, “*Reproducible Growth of Homoepitaxial Diamond Thicker (>10 μm) Film with Low Defect Density*”, 3rd French-Japanese Workshop on Diamond Power Devices (C-Suite hotel, Nimes, France, 2015.7.9).

招待講演 9 件、国際会議 29 件、
国内会議 40 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 1 件)

名称：DIAMOND SEMICONDUCTOR DEVICE
発明者：寺地徳之, 小泉 聡, 小出康夫
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許 (EUROPEAN PATENT)
番号：第 2169709 号
取得年月日：2017 年 12 月 20 日 EPC
国内外の別：国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/diamond/teraji/>

6．研究組織

(1)研究代表者

寺地 徳之 (TERAJI, Tokuyuki)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員
研究者番号：50332747

(2)連携研究者

小出 康夫 (KOIDE, Yasuo)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・技術開発・共用部門・部門長
研究者番号：70195650

(3)連携研究者

渡邊 賢司 (WATANABE, Kenji)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主席研究員
研究者番号：20343840