

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13957

研究課題名(和文)高温・高圧合成によるキャリア制御型半導体ダイヤモンドの確立

研究課題名(英文) Establishment of carrier controlled semiconducting diamond by high-pressure and high-temperature technique

研究代表者

石川 史太郎 (Ishikawa, Fumitaro)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号：60456994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：将来の電子材料応用を目指し、高温・高圧合成ナノ多結晶ダイヤモンドの導電性把握と不純物導入に取り組んだ。ナノ多結晶ダイヤモンドの導電性について調査した結果、約400℃以上の高温では半導体領域の導電性を示すことを見出した。また、発光特性についても調べた。出発物質となるグラファイトと共にInPを同時封入してナノ多結晶ダイヤモンドを合成したところ、結晶格子定数の変化が観測され、結晶内部には導入したInとPが観測された。化学気相堆積法で作製された単結晶ダイヤモンド表面にPをイオン注入して高温・高圧印加を行った結果、予期しないピラミッド状の微細構造が形成された。

研究成果の概要(英文)：For the future application of electronic materials, we investigate the conductivity of nano-polycrystalline diamond synthesized by high-pressure and high-temperature technique. Also to control its conductivity, we tried impurity doping on the diamond. We observed semiconducting conductivity for the nano-polycrystalline diamond at temperatures higher than 400 degree C. Also, optical characteristics were investigated on that. When nano-polycrystalline diamond was synthesized with InP, it seemed to be introduced into the crystal. We prepared single crystalline diamond and put P ion implantation on its surface. After applying high pressure and high temperature for the diamond, unexpected pyramidal microstructure was formed on the surface.

研究分野：電気・電子材料

キーワード：ダイヤモンド 高温・高圧合成 ドーピング 電子材料 イオン注入 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは物質中で最高の熱伝導度に加え、高い硬度、透明性、絶縁破壊電界・移動度などの優れた半導体としての物性を併せ持つ。[1] 現在省エネルギー素子として期待される電力変換パワー半導体デバイスは、家電から各種輸送機器に至るまで、従来のSiからSiCやGaNへ置き換えられている。これらを今後凌駕する性能を発揮する可能性を、ダイヤモンドは内在している。従来電子デバイス応用可能なダイヤモンドの作製は、特にその高品質結晶合成と電子伝導を制御するn型ドーピングの難しさから、限られた機関での化学気相体積法(CVD)でのみ成功している。このような背景から、電子デバイス応用関連報告は、それら先導的機関から、CVDダイヤモンドの枠組みで近年も特集されるのが実情である。

一方本研究を実施する愛媛大学では、従来高温・高圧下でのダイヤモンド合成に取り組んでいる。近年は、世界最大級の超高压発生装置により、通常のダイヤモンドよりも高硬度な、ナノ多結晶ダイヤモンド(ヒメダイヤ)の合成や、その高品質化・大型化に成功している[2,3]。本研究はこの高温・高圧合成技術を半導体合成へ応用し、ダイヤモンドを電子デバイス材料として確立を目指すことでその材料合成技術としての展望を拓く。

2. 研究の目的

各種結晶を半導体デバイス材料として用いる場合、結晶の純度を高め高抵抗化するとともに、不純物添加(ドーピング)によりキャリアの伝導度をp, n双方に正確に制御することが求められる。本研究では、高温・高圧合成技術を用い、ダイヤモンド合成時点でのキャリア導入を目的として各種研究を実施した。

3. 研究の方法

3-1. ナノ多結晶ダイヤモンドの基礎特性

ナノ多結晶ダイヤモンドを、キュービック型超高压発生装置を用い、基礎特性把握のため意図的な不純物導入を行わずに出発物質のグラファイトに対して15GPa、2300の圧力、温度を与えて合成した。[2,3] 同ダイヤモンドの基礎特性把握のため、含有される不純物を二次イオン質量分析(SIMS)で、電気特性をホール効果測定で調べた。

3-2. InPを同時封入してナノ多結晶ダイヤモンドを高温・高圧合成

これまでの研究報告より、ダイヤモンドのn型化にはP(リン)を不純物として導入することが有効であると報告されている。合成時にダイヤモンド出発物質となるグラファイトと共にPを含む素材を封入するにあたり、本研究では、常温で安定、加工の容易なInP結晶を選定した。合成実験は、キュービック型超高压合成装置を用い15GPa、2300の圧

力、温度を20分間印加した。今回は、合成されたダイヤに対して、走査型電子顕微鏡(SEM)、断面の透過電子顕微鏡(TEM)とエネルギー分散型X線分光(EDS)の分析を行った。

3-3. CVDダイヤモンドに不純物をイオン注入後高温・高圧印加

CVD法で作製した表面方位(001)の単結晶ダイヤモンドを基板に用いた。基板の片側表面に対してP(リン)イオン注入を行い、片側表面約100nmに均質にPを導入するとともに、同部位を非結晶化させた。次に、筒状のMgO、LaCrO₃等で作製したセルに同試料を封入した。その際、試料に静水圧をかけるため、試料とセルの空間は食塩を封入した。同セル6000トン駆動大容量超高压合成装置を用いて約2300、15GPaの高温・高圧で試料を20分保持し、非結晶化した表面の再結晶化と欠陥低減を試みた。イオン注入の後、高温高圧処理を行う前後の試料に対して、原子間力顕微鏡(AFM)、SEM、TEMで評価を行った。

4. 研究成果

4-1. ナノ多結晶ダイヤモンドの基礎特性

3-1に示した条件で合成された試料に対して二次イオン分析(SIMS)測定を行った結果、H, N, Oが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、Bが $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度含まれていることが確認された。van der Pauw法によるホール測定で電気特性評価を行ったところ、室温では抵抗が大きく測定が測定不可能であったのに対して400以上の条件下では良好なオーミック特性が得られた。400~800の間で変化させて抵抗率、ホールキャリア密度、移動度の変化をプロットしたグラフを図1に示す。800の高温まで抵抗率は昇温とともに大きく減少した。抵抗率はおよそ1eVの活性化エネルギーを持って減少し、その起源は特にキャリアとなるホールの活性化によるものであった。移動度の活性化エネルギーは0.2eVと比較的小さかった。この結果は、これまで電子デバイス応用が報告されている多結晶ダイヤモンド、ナノスケール結晶ダイヤモンドの結果と近い値を示しており[4,5]、本研究で取り組む高温・高圧合成ナノ多結晶ダイヤモンドがこれらの応用へも展開が可能であることを示唆される結果となった。

4-2. InPを同時封入してナノ多結晶ダイヤモンドを高温・高圧合成

図2は、回収試料内でInおよびPの存在が確認された場所を切り出し、TEM/EDS分析を行った結果である。試料断面から、InとPを確認された。また、明視野像における暗いコントラストが強い部分にInとPが入っている。この部位はEDSマッピングにおけるCの元素の強度が低い部分と合致していた。InとPの分布はおおよそ合致していたことから、ダイヤモンド中にInPが乖離することなく混

入した試料が作製されたことが示唆された。

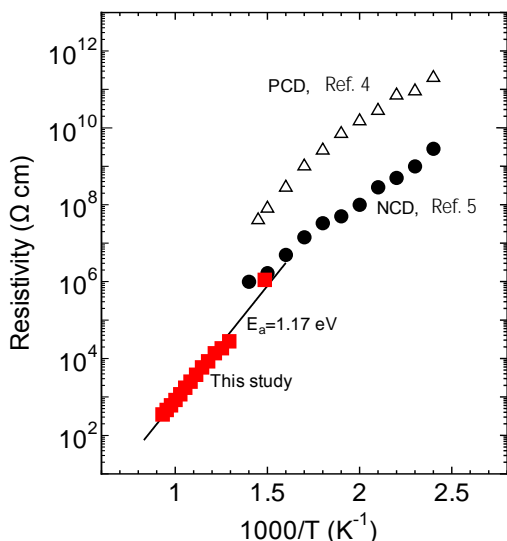


図 1. ナノ多結晶ダイヤモンド抵抗率の温度依存性

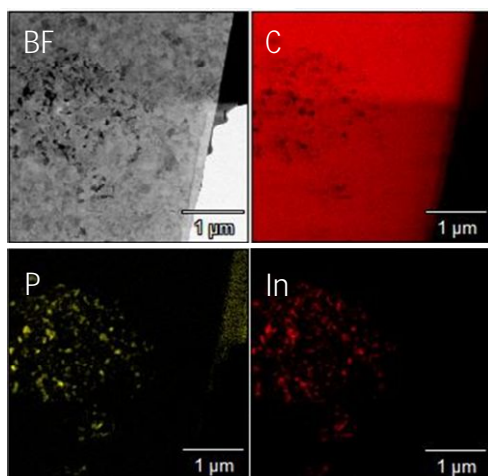


図 2. 合成したダイヤモンドの TEM/EDS 測定結果

4-3. CVD ダイヤモンドに不純物をイオン注入後高温・高圧印加

作製した試料に対する AFM および SEM 観察の結果、荒れた表面形状と、試料上部から見て図 3 のような特徴的なピラミッド状の構造が現れた。試料は平坦な表面を保持しており(RMS roughness < 3 nm)、イオン注入前から変化はなかった。

ピラミッド構造部位とそれ以外の周辺のそれぞれを薄片化して TEM 観察を行ったところ、ピラミッド構造部位は単結晶構造を有し、その回折パターンは結晶構造および方位が下地のダイヤモンド基板と合致した。従って、ピラミッド構造は基板のダイヤモンドを種結晶としたエピタキシャル成長により形成された構造であると考えられた。上部からはピラミッドのように見えた構造の側壁は緩やかであり、特定のファセットの出現によるものではなかった。試料表面近傍では、イオン注入によって非結晶化した部位と、単結

晶構造を有する部位の存在を確認した。回折パターンを観察したところ、基板のダイヤモンドと結晶化した部位の結晶方位が一致した。この結果、イオン注入を行った面はその後非結晶化しており、その後的高温・高圧処理時に同部位が基板のダイヤモンドと整合するエピタキシャル成長を行う形で再結晶化していることが考えられた。ピラミッド構造部位も、同様の結晶成長によりできあがったものと考えられた。

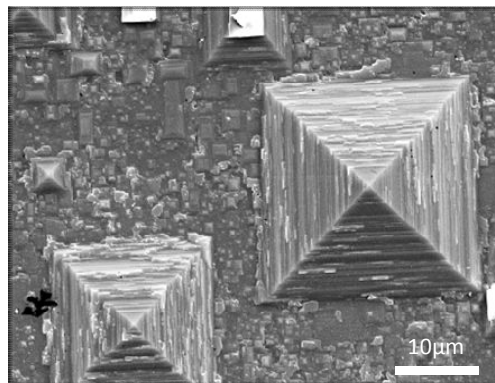


図 3. 高温・高圧印加後試料表面で観察されたピラミッド型構造

<引用文献>

- C.J.H. Wort, R.S. Balmer, Mater. Today 11 (2008) 22-28.
 T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, Nature 421 (2003) 599-600.
 T. Irifune, F. Isobe, T. Shinmei, Phys. Earth Planet. Inter. 228 (2014) 255-261.
 C.E. Nebel, Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) S1-11.
 W. Gajewski, P. Achatz, O.A. Williams, K. Haenen, E. Bustarret, M. Stutzmann, J.A. Garrido, Phys. Rev. B 79 (2009) 045206.

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 1 件)

Rei Fukuta, Fumitaro Ishikawa, Akihiro Ishikawa, Kohsuke Hamada, Masafumi Matsushita, Hiroaki Ohfuji, Toru Shinmei, Tetsuo Irifune, Diamond Relat. Mater. 84 66, 2018. (査読有)

〔学会発表〕(計 12 件)

福田玲, 山本直也, 石川史太郎, 松下正史, 大藤弘明, 新名亨, 入船 徹男, 2017 年 11 月、名古屋.

R. Fukuta, N. Yamamoto, F. Ishikawa, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei and T.

Irifune, 36th Electronic Materials Symposium, 2017年11月、Nagahama.

R. Fukuta, N. Yamamoto, F. Ishikawa, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2017年9月、Goetheburg.

福田 玲、山本 直也、石川 史太郎、松下 正史、大藤 弘明、新名 亨、入船 徹男、吉武 剛、池上 浩、78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月、福岡.

福田 玲、山本 直也、石川 史太郎、松下 正史、大藤 弘明、新名 亨、入船 徹男、第78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月、福岡.

福田 玲、石川 晃啓、石川 史太郎、松下 正史、大藤 弘明、新名 亨、入船 徹男、第64 回 応用物理学会春季学術講演会、2017年3月、横浜.

石川 史太郎、Workshop on Materials Science under Ultra-High Pressure、2017年3月、愛媛.

F. Ishikawa, A. Ishikawa, K. Hamada, M. Matsushita, H. Ohfuji, T. Shinmei, T. Irifune, International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2016年9月、Montpellier.

Akihiro Ishikawa, Rei Fukuta, Fumitaro Ishikawa, Masafumi Matsushita, Hiroaki Ohfuji, Toru Shinmei, Tetsuo Irifune, The 17th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-17) & Workshop on Highpressure Study on Superconducting (WHS), 2016年9月、東京.

Akihiro Ishikawa, Rei Fukuta, Fumitaro Ishikawa, Masafumi Matsushita, Hiroaki Ohfuji, Toru Shinmei, Tetsuo Irifune, The 35th Electronic Materials Symposium, 2016年7月、Moriyama.

石川 晃啓、濱田 幸佑、石川 史太郎、松下 正史、大藤 弘明、新名 亨、入船 徹男、第63 回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月、東京.

Kohsuke Hamada, Akihiro Ishikawa, Masafumi Matsushita, Fumitaro Ishikawa, Hiroaki Ohfuji, Toru Shinmei, and Tetsuo Irifune, 34th Electronic Materials Symposium, 2015年7月、Moriyama.

〔その他〕

「ピラミッドダイヤ」福田玲、石川 史太郎、山本直也、松下 正史、大藤弘明、新名亨、入船徹男、
応用物理学会 2017 年秋季学術講演会 第 10 回 JSAP フォト&イラストコンテスト 優秀賞

ホームページ等

<http://www.ee.ehime-u.ac.jp/nano/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川史太郎 (ISHIKAWA, Fumitaro)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：60456994

(2) 研究分担者

松下正史 (MATSUSHITA, Masafumi)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：90432799