

Title	Luminescence study of crystalline defects and hydrogen radical effects on the chemical-vapor-deposited semiconducting diamond
Author(s)	元, 濟亨
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40591
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	元 浩 亨
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 4 9 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 9 年 12 月 26 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 電気工学専攻
学 位 論 文 名	Luminescence study of crystalline defects and hydrogen radical effects on the chemical-vapor-deposited semiconducting diamond (ルミネッセンス法を用いた気相合成半導体ダイヤモンドの結晶欠陥及び水素ラジカル効果に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 佐々木孝友 (副査) 教 授 尾浦憲治郎 教 授 辻 毅一郎 教 授 中塚 正大 教 授 山中 龍彦 教 授 松浦 虔士 教 授 熊谷 貞俊

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ルミネッセンス法（カソードルミネッセンス（CL）及びフォトルミネッセンス（PL））により気相合成（CVD）ダイヤモンドの結晶欠陥及び水素ラジカル効果について研究した成果をまとめたもので、以下の 7 章で構成されている。

第 1 章では、ダイヤモンドの基本物性及び合成に関して、現在までに未解決の問題について述べ、本研究の目的と意義を示している。

第 2 章では、CVD ダイヤモンドの合成方法とワイドバンドギャップ半導体の光物性を研究する上で有効である CL 法による評価方法を述べ、ダイヤモンド光物性の研究の現状について詳述している。

第 3 章では、秒オーダーで時間変化する CL を初めて観測し、この時間変化 CL データの測定と解析に基づき、ダイヤモンドの典型的なバンド-A ピークの発光機構を検討している。CL 強度の時間変化は双曲線関数でよく表され、ドナーアプセプター（D-A）ペアのキャリア寿命曲線とは全く異なる現象を示すことを初めて明らかにしている。この挙動は、天然、高压合成及び気相合成ダイヤモンドに対して異なるエネルギーに現れるすべてのバンド-A に共通であることを報告している。この時間依存性と波長別に観測した CL 像とを総合的に検討した結果、バンド-A の発光起源は結晶欠陥に関連するものと推測している。

第 4 章では、軌道放射紫外光（UVSOR）を利用して CVD ダイヤモンドの PL を調べ、励起光エネルギー可変の PL 測定法の有効性を明らかにしている。6.0 eV から 18.0 eV のエネルギーの入射光を用いて試料の励起領域を変化させることにより、CVD ダイヤモンドの表面近傍（約 40 Å）には結晶欠陥が多く含まれることを明らかにしている。また、PL 励起スペクトルとダイヤモンドのバンド構造との相関を観測している。

第 5 章では、マイクロ波プラズマ CVD 法で作られたアンドープとボロンドープ CVD ダイヤモンドの結晶性を比較している。CL のバンド端発光の評価、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）での観察やラマン散乱スペクトル及び水素プラズマエッチング効果の解析に基づき、カーボン原子に対するボロン原子の比（仕込量）が 200 ppm 以下の低濃度ボロンドープにより CVD ダイヤモンドの結晶性が向上することを明らかにしている。

第6章では、高エネルギー (2.1 MeV) He をイオン注入することにより、CVD ダイヤモンド中に形成された損傷を測定深さ可変のCL法によって評価している。リモート水素プラズマを用いて表面処理することにより、浅い領域から深い領域へ水素ラジカル効果が浸透して行くことを見出している。さらにダイヤモンド中の水素ラジカルの拡散と損傷回復効果との相関について検討している。

第7章では、本研究で得られた知見を総括し本論文の結論を述べるとともに工学的応用の可能性について提案している。

論文審査の結果の要旨

CVD法で合成されたダイヤモンドは、半導体的な性質を示すことから、耐高温や耐放射線に優れた電子デバイスなどへ応用される可能性を持っている。しかし、シリコンなどの完成度の高い半導体材料に少しでも接近するためには、半導体CVDダイヤモンドのドーピング及びイオン注入による結晶性、再現性、或いは電気特性などの物性制御、ヘテロエピタキシャル成長、n型化などの多くの問題点を克服しなければならない。CVDダイヤモンドの光物性に関する研究は、他のワイドバンドギャップ半導体の理解や応用にも直結するため極めて重要である。

本論文は、気相合成 (CVD) ダイヤモンドの結晶欠陥及び水素ラジカル効果を、ルミネッセンス法を主体とする評価手法を用いて研究した結果をまとめたもので、得られた新しい知見を要約すると、以下のようになる。

- (1) ダイヤモンドの典型的な発光である band-A に対し、秒オーダーでCLスペクトル強度が変化するという新現象を見出し、その現象論的解析を行うとともに、種々のエネルギーにおけるCL像を観察した結果、band-AはD-Aペアによる単純な発光センターではなく、転位を含む結晶欠陥に起因していることを指摘している。
- (2) 入射エネルギー可変の軌道放射紫外光 (UVSOR) を用いてPLスペクトルの深さ方向依存性を解析することにより、CVDダイヤモンドには5RLセンターと呼ばれる結晶欠陥 (真性欠陥) がダイヤモンド表面近傍に多く分布していることを明らかにしている。
- (3) 水素プラズマ処理後CVDダイヤモンドのSEMやTEMの観察、並びにCLやラマンスペクトルの解析から、B/C比 (カーボン原子に対するボロン原子の比) = 200 ppm のボロンドープしたダイヤモンドがアンドープ試料に比べ良い結晶性を持ち、プラズマエッチング速度が遅いことを明らかにしている。
- (4) 高速のHeイオン注入を行ったダイヤモンドに形成されたイオンビーム損傷の深さ分布をエネルギー可変型CL法により測定した結果をリモート水素プラズマ処理後のデータを比較し、損傷回復に関する水素ラジカル効果を明らかにしている。また、リモート水素プラズマ処理の時間変化依存性を同様に調べることにより、通常は拡散があまり期待できないダイヤモンド中において水素原子の拡散効果があることを示している。

以上のように、本論文はルミネッセンス法 (CL 及び PL) を主体とする評価法を適用し半導体ダイヤモンドの光物性的解析を行うことにより、ダイヤモンドの物性及び結晶性に関して多くの新しい知見を得ている。また、通常の熱処理による欠陥回復プロセスが半導体ダイヤモンドの場合には適用できないため、水素ラジカルを利用する新しい欠陥回復方法を提案し、CVDダイヤモンドに適用した場合の有用性を例証している等、電気物性工学、特にダイヤモンドのデバイス化に関わる基礎分野の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。