



| | |
|--------------|---|
| Title | 高品質単結晶ダイヤモンドのデバイス対応低欠陥密度化に関する研究 |
| Author(s) | 辰巳, 夏生 |
| Citation | 大阪大学, 2018, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/69586 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

高品質単結晶ダイヤモンドの
デバイス対応低欠陥密度化に関する研究

辰巳 夏生

2018 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

内容梗概

本論文は、筆者が大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻博士後期課程在学中に行った、高品質単結晶ダイヤモンドのデバイス対応低欠陥密度化に関する研究についてまとめたものであり、5章より構成されている。以下に各章の内容を要約する。

第1章 序論

本章では、ダイヤモンドの歴史、物性、デバイス応用への可能性について述べ、本研究が占める位置付けと目的を明らかにし、本論文の構成を示した。

次世代の光学部品やパワーデバイスなど種々のデバイスを実現するための高品質単結晶ダイヤモンドの作製技術やダイヤモンド表面研磨技術における問題点を明らかにし、それらの問題解決に寄与するため、本研究では単結晶ダイヤモンドの結晶欠陥の分析、その低減技術、研磨時に生じる表面層欠陥の低減技術とその機構を追求した。

第2章 高圧合成プロセス時に生じるダイヤモンドの結晶欠陥の低減

本章では、ダイヤモンド内部にある点欠陥、転位などの線欠陥、積層欠陥などの面欠陥について単結晶ダイヤモンド中の存在形態を評価し、その低減方法を提案した。

転位や積層欠陥を低減するための合成後処理は、炭素の強固な共有結合のため超高压でなければダイヤモンドがグラファイトに相転移してしまうと考えられていたが、本研究により転位や積層欠陥はより 1500°C 程度のより低温のアニールで充分であり、試料の損傷が少ない常圧下の処理で欠陥面密度を低減できることを見出した。

また、この挙動から単結晶ダイヤモンド中の積層欠陥は Shockley 型であり、(111) 成長セクターで生成される完全転位が結晶のすべり方向と一致するため、合成後の減圧工程など応力のかかるプロセスで積層欠陥になってしまうのに対し、(001) 成長セクターの完全転位はすべり面に沿っていないため、高温高压法で合成した単結晶ダイヤモンドは(111)成長セクターでのみ高い欠陥密度となる新たな成長モデルを提案した。

第3章 ダイヤモンドの研磨プロセス時に生じる表面・表面近傍の欠陥の低減

本章では、従来の硬いダイヤモンド砥粒を用いた機械的研磨では結果として表面層ダメージが導入されていたのに対し、はるかに柔らかい SiO₂ 盤でもトライボプラズマを発生させることによって、電氣的及び光学的に励起し、化学的研磨が促進されることを見出した。このため、従来の機械的研磨では大きかった研磨速度の異方性が小さくなり、

全く異なる反応で摩耗が進行することが分かった。

また表面層ダメージは評価が困難だったが、水素終端ダイヤモンドは負の電子親和力を示すため、2次電子像によりダイヤモンド中のキャリアの消滅状態の面分布情報が得られることから、従来の機械的研磨法ではキャリアが消滅する結晶欠陥が生成されるなど表面損傷層が明瞭に出現してしまうのに対して、本研究で見出した新しい化学的研磨法ではそのような表面層ダメージの発生が抑制され、理想により近い研磨表面が得られることを明らかにした。

第4章 新規化学的研磨を施した低欠陥密度 IIa 型ダイヤモンド上のホモエピタキシャル CVD 積層膜の欠陥評価

本章では、上述した高品質かつ欠陥の少ない表面層の IIa 型単結晶ダイヤモンドを (001) 面から 5 度傾斜させた微斜面基板に加工し、前章の低ダメージ化学研磨を行ったところ、外周部の (111) 成長セクター以外を除き、(001) 成長セクターでは、表面近傍は点欠陥・転位・積層欠陥がほとんどない高品質結晶が形成できているが、その深部には、より点欠陥が多くなっている領域が残っていることを明らかにした。しかし、その微斜面基板上に高マイクロ波電力の CVD 法でホモエピタキシャル成長させることで、基板深部の欠陥分布にあまり影響されずに、 $3.5 \times 3.5 \text{ mm}^2$ 程度の広い面積で、自由励起子発光強度が室温でも極めて強い、均一性の高い高品質 CVD 単結晶ダイヤモンド層が得られることが分かった。

一方、積層欠陥が残留している基板外周領域の上のホモエピタキシャル CVD 層では、積層欠陥と強く相関した異常形状と発光欠陥が生成されてしまうことが分かったが、第2章で示された欠陥低減法を用いることにより、より大面積での高品質単結晶ダイヤモンドが得られる可能性があることを見出した。

第5章 結論

本章では、本研究の全体的な総括を行い、極めて優れた基礎物性を持ちながら、安定した特性が得られない単結晶ダイヤモンドに対し、低バルク中欠陥及び表面欠陥が極めて少ないダイヤモンド単結晶を形成するための原理的なプロセスが解明されたと考えられる。今後本研究によって光学的、電気的なダイヤモンドの応用と、従来より更に優れた機械的特性を持つデバイスや工具の利用が加速されると期待される。

目次

| | |
|-------------------------------------|----|
| 第1章 序論 | 1 |
| 1. 1. 研究の背景 | 1 |
| 1. 1. 1. ダイヤモンドの歴史 | 1 |
| 1. 1. 2. ダイヤモンドの物性 | 5 |
| 1. 2. ダイヤモンドのデバイス対応の課題と本研究の目的 | 14 |
| 1. 2. 1. ダイヤモンドの課題 | 14 |
| 1. 2. 2. 研究の目的と本論文の構成 | 15 |
| 参考文献 | 17 |
| 第2章 高压合成プロセス時に生じるダイヤモンドの結晶欠陥の低減 | 22 |
| 2. 1. ダイヤモンドの結晶欠陥 | 22 |
| 2. 1. 1. 点欠陥・転位・積層欠陥 | 22 |
| 2. 1. 2. 高品質ダイヤモンドの作製と欠陥評価 | 23 |
| 2. 2. 転位・積層欠陥のアニールによる挙動 | 30 |
| 2. 2. 1. 実験方法 | 30 |
| 2. 2. 2. アニールによる転位と積層欠陥の挙動 | 32 |
| 2. 2. 3. ダイヤモンドの成長セクターと積層欠陥のメカニズム | 42 |
| 2. 3. 結言 | 46 |
| 参考文献 | 47 |
| 第3章 ダイヤモンドの研磨プロセス時に生じる表面・表面近傍の欠陥の低減 | 49 |
| 3. 1. ダイヤモンドの研磨方法 | 49 |
| 3. 2. SiO ₂ 盤による研磨 | 50 |
| 3. 2. 1. 研磨中の発光メカニズム | 50 |
| 3. 2. 2. SiO ₂ 盤による摩耗現象 | 58 |
| 3. 3. 化学研磨した表面層の欠陥の評価 | 61 |
| 3. 3. 1. 実験方法 | 61 |
| 3. 3. 2. 表面層における研磨誘起ダメージの評価 | 61 |
| 3. 3. 3. 低ダメージ表面層の高品質 IIa 型ダイヤモンド | 75 |
| 3. 3. 結言 | 77 |
| 参考文献 | 78 |

| | |
|--|-----|
| 第4章 新規化学的研磨を施した低欠陥密度 IIa 型ダイヤモンド上の ホモエピタキシャルCVD積層膜の欠陥評価 | 80 |
| 4. 1. IIa 型ダイヤモンド基板結晶の欠陥評価 | 80 |
| 4. 1. 1. 実験方法 | 80 |
| 4. 1. 2. 基板結晶の評価 | 81 |
| 4. 2. 低欠陥密度・低ダメージ表面層の IIa 型ダイヤモンド上の ホモエピタキシャルCVD層の欠陥評価 | 88 |
| 4. 2. 1. 実験方法 | 88 |
| 4. 2. 2. ホモエピタキシャルCVD層の評価 | 88 |
| 4. 3. 結言 | 98 |
| 参考文献 | 99 |
| 第5章 結論 | 101 |
| 本研究に関連する学術誌での発表論文および学会発表 | 103 |
| 1. 学会誌での論文 | 103 |
| 2. 学会発表 | 104 |
| 謝辞 | 104 |
| Appendix | 105 |
| A 1. X線トポグラフィー | 106 |
| A 2. フォトルミネッセンス／カソードルミネッセンス | 111 |
| 参考文献 | 114 |

第 1 章 序論

1. 1. 研究の背景

1. 1. 1. ダイヤモンドの歴史

ダイヤモンドは美しさと希少性、そして極めて硬い特異な性質を持っているため、紀元前より貴石として扱われてきた。現在でも宝石として最も価値の高い存在であるが、他に類を見ない硬度と耐摩耗性から、砥石、ドレッサー、スクライバー、ビット、線引きダイスなどの耐摩耗製品、バイト、ドリル、エンドミル、ワイパーなどの切削工具製品などに広く利用されており（図 1. 1. 1）、いわゆる重工業製品から半導体などの先端工業製品まで多くの技術を支える基盤となる物質である。

古代ローマの博物誌家である大プリニウスは『博物誌』の中で、ダイヤモンドを表す言葉として「征服されない物」「無敵の物」というギリシャ語である「アダマス」を使用しており、この単語がダイヤモンドの語源となったと言われている。ダイヤモンドは彫刻師たちがカメオなどの装飾品を作る道具として珍重したことや、同じころ中国でダイヤモンドを先端に付けたノミがあったという記録が残されている。ダイヤモンドが宝石の王者として確固とした地位を築いたのは、おそらく 17 世紀ごろにイタリアのヴェネツィアの職人たちがブリリアント・カットを発明したことが大きいと思われる。それまでのダイヤモンドは八面体の角をカットしただけの単純な形状だったのに対し、ブリリアント・カットによって上面から入った光が下面で全反射し、同時に高い分散によって光が虹色に分離され、ダイヤモンドの非常に高い光学特性を生かして最高の宝石としての地位を確立することとなった。

ダイヤモンドの硬さと光学特性の他に、化学的な性質が詳細に研究されたのは 17 世紀ごろからで、フランスの Lavoisier は、ダイヤモンドが燃焼している間に発生する気体が二酸化炭素であることを発見し、ダイヤモンドと木炭が同じ物質の異なる形態であると確信していた。その後 Tennant は、ダイヤモンドが炭素から構成されていることを発見し、天然ダイヤモンドが人工で合成できる可能性が見出された[1]。ダイヤモンドは同素体であるグラファイトより高密度であり、地球内部の地下 150~200 km、し

かも 1200°C以上の超高压高温(High Pressure High Temperature, HPHT)環境で生まれることから、まず超高压での相転移が試みられた。

1955年に General Electric 社の F. P. Bundy らによって、炭素を Fe, Ni, Co などの金属触媒中に溶かしてダイヤモンドに相転位させる方法が発見されてから[2]、現在では多くの人工合成ダイヤモンドが工業的に利用されている。超高压での合成法は装置構成や触媒の種類にもよるが、5 万気圧(5GPa)以上の圧力で約千数百°Cの高温が必要とされる。この方法で合成されるダイヤモンドは数 μm から 1 mm 程度の砥粒が多い。さらに超高压法では低温部に種基板を置き、高温部にグラファイトを設置する温度差法(Temperature gradient)[3]が開発され、1mm 以下の砥粒のような小さなダイヤモンド種結晶から、10mm 程度の大型単結晶ダイヤモンドを成長させる事が可能になっている。

超高压のもう一つの人工合成法は衝撃法(Shock compression)であり、火薬の爆発による衝撃波でグラファイトをダイヤモンドに変換する方法である。最初に合成に成功したのは P.S. De Carli の 1961 年である[4]。この方法では反応時間が短いため、数 μm 程度までの微粒しか合成できないが、砥粒の大量生産手法として利用されている。また同様に火薬を利用した方法であるが、火薬を構成する分子が分解して遊離した炭素を変換する爆轟法(Detonation)もあり、数 nm の超微粒ダイヤモンド粉末の合成に用いられている。

これらの人工ダイヤモンドは砥粒としては多く利用されているが、他の工業的に利用されている物は比較的大型のダイヤモンドを必要とするため、現在でも天然で産出されるダイヤモンドが大半を占めている。

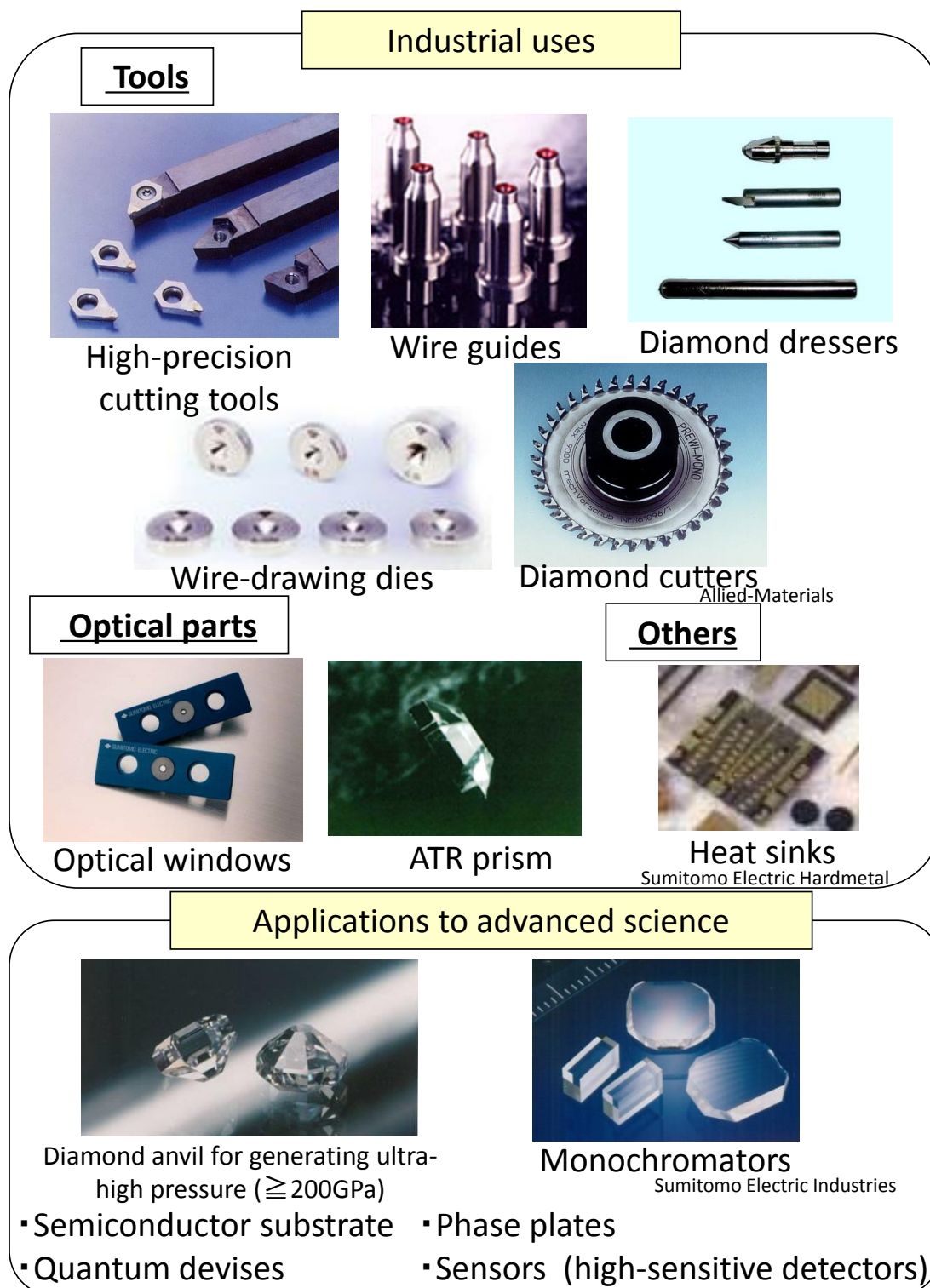


図1. 1. 1 高品質単結晶ダイヤモンドの応用例

気相からの低圧でのダイヤモンド合成(Chemical Vapor Deposition, CVD)が本格的に始まったのは、1982 年に無機材料研究所の松本らが発明した熱フィラメント(Hot-Filament) CVD 法からである[5]。この方法は 2000℃以上に加熱したフィラメントから発する熱電子でメタンガスと水素ガスを励起することで、炭素を堆積させると同時に sp 結合や sp^2 結合のような非ダイヤモンド成分を原子状水素でエッチングすることにより[6]、ダイヤモンド成長させることが可能になった。この成功により、ダイヤモンドの気相合成の研究が急速に拡大し、直流プラズマ(DC plasma) JET 法、燃焼合成(Combustion) CVD 法、マイクロ波プラズマ(Microwave plasma)CVD 法など様々な合成法が開発された。

しかしながら、CVD 法で合成するダイヤモンドは種基板の影響が大きいという本質的な問題があった。Ir や Pt 基板など非常に限定的で結晶欠陥が多数導入されてしまう例[7,8]を除いて、ヘテロエピタキシャルで単結晶成長成長させるのは非常に困難である。Mo や Si あるいは超硬合金などを基板とした場合には多結晶ダイヤモンドしか得られていない。CVD 法で単結晶ダイヤモンドを合成する際には、ダイヤモンドを種基板とするホモエピタキシャル成長が主流であるが、現状は小さなダイヤモンド種基板しか得られないことと、転位や積層欠陥など結晶欠陥の少ないダイヤモンド種基板を入手することは極めて困難であり、低欠陥の CVD ダイヤモンドを合成するのも同様に困難となっている。

1. 1. 2. ダイヤモンドの物性

ダイヤモンドを構成する炭素原子は14族に属する原子であり、直線的な2配位の sp 混成軌道、平面的な3配位の sp^2 混成軌道、正四面体的な sp^3 混成軌道の3つの結合状態を持つことができる。結合力の弱い π 結合を用いている sp^2 混成軌道のグラファイトなどはもろく、燃焼しやすい性質を持っているが、極めて強固な共有結合の sp^3 混成軌道で構成されているダイヤモンドは、物理的・化学的に極めて特異な特性を表している。

ダイヤモンドの結晶構造はいわゆるダイヤモンド構造(図1. 1. 2)であり、いくつかの安定な面方位を持つ。代表的な物は(100)面および(111)面であり、築野らはダイヤモンドの(100)表面がSiと同じくダイマー列を形成していることをSTMで確認している(図1. 1. 3) [9]。(111)面は安定であると共に、すべり面・劈開面としての性質を持っており、あらゆる物質で最高の硬さを有するダイヤモンドでも、(111)面に沿って強い力を加えることにより割ることが可能である。また天然ダイヤモンドや超高压法で合成したダイヤモンドではしばしば(110)面が存在し、これらが組み合わさって図1. 1. 4のような様々な形状を持ったダイヤモンドが産出されている[10]。超高压法で合成した単結晶ダイヤモンドの実際の自形面を図1. 1. 5に示す。(100)面や(111)面など成長する面方位によって不純物の取り込み率や転位などの欠陥分布が大きく異なっており、Burnsらは不純物の濃度分布などについて報告している[11]。

また、共有結合が強固であるがゆえに、結晶面や方位によってダイヤモンドの物性が大きく異なることが知られている。角谷らはKnoop硬度の結晶面と面内方位の依存性を評価しており、ダイヤモンドは種類によっても結晶面方位によっても硬さが大きく異なることを示している(図1. 1. 6) [12]。また、研磨の摩耗速度についても、結晶面と面内方位によって難易度が大きく異なっている(図1. 1. 7) [13]。(100)面や(110)面では $\langle 100 \rangle$ 方向は研磨が容易だが、 $\langle 110 \rangle$ 方向は極めて耐摩耗性が高くほとんど摩耗しない。更に、(111)面はあらゆる方向で研磨が困難となっている。これらの結晶方位の違いを考慮し、上神らは単結晶ダイヤモンド切削工具の耐摩耗特性の結晶面と方位依存性について報告している[14]。

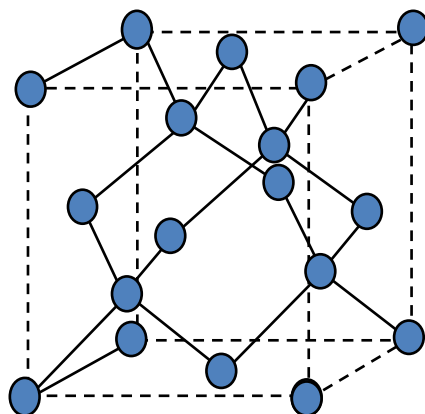
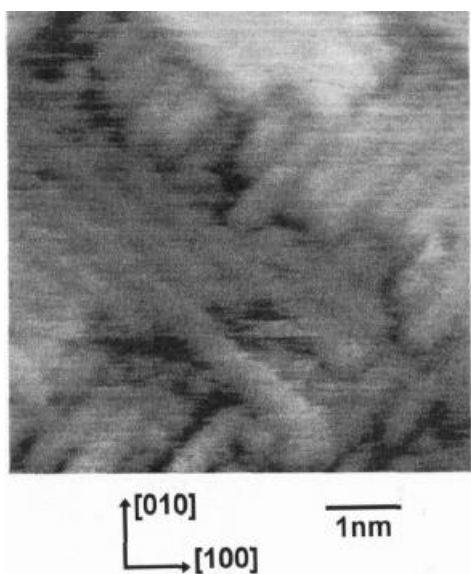


図1. 1. 2 ダイヤモンド結晶構造

丸が炭素原子、点線が単位格子、実線が共有結合のボンドを示す。

(a)



(b)

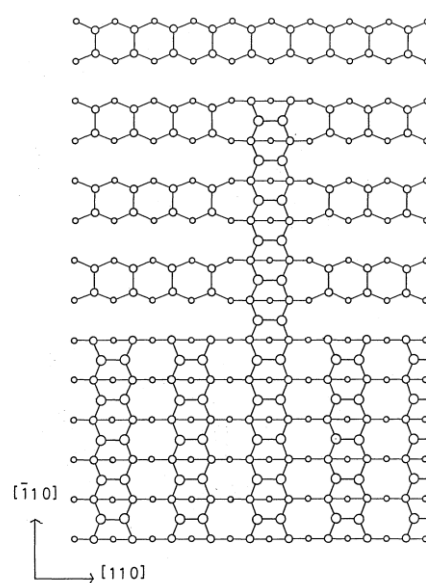


図1. 1. 3 ダイヤモンド(100)面の構造[9]

(a) STM 像で、炭素原子 2 個が 1 セットになったダイマーが列を作っており、1 原子層ごとに 90 度ダイマー列の向きが変化している。(b)ダイヤモンド表面の炭素原子の構造モデル。

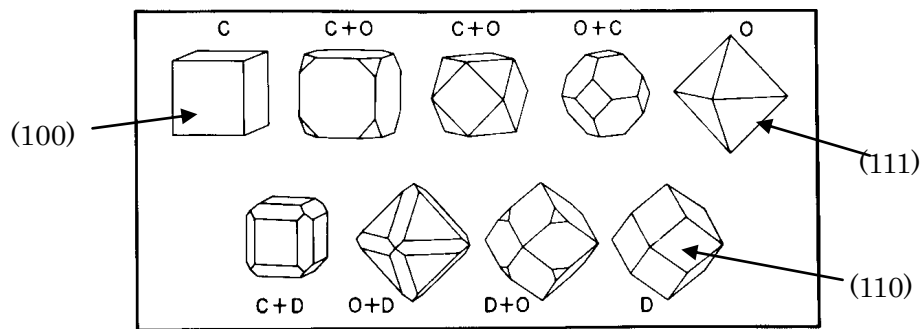
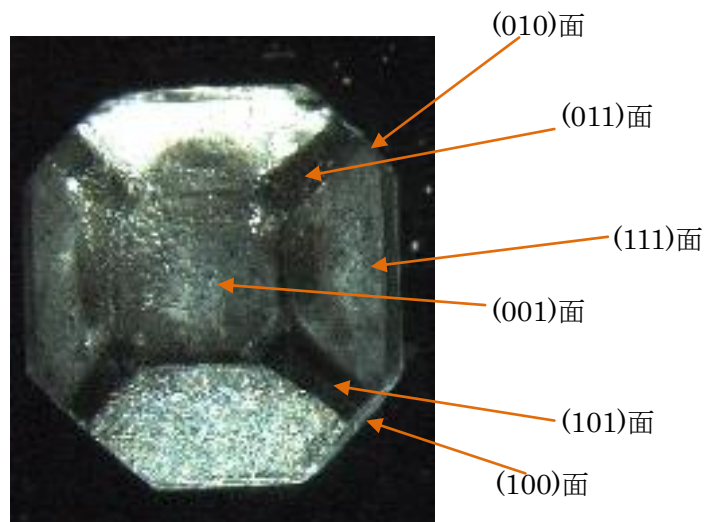


図1. 1. 4 合成ダイヤモンドで見られる安定な結晶形状[10]

ダイヤモンドの単結晶は表面エネルギーが安定な低指数面で囲まれて成長する。
左上Cは(100)面で囲まれた正六面体、右上Oは(111)面で囲まれた正八面体、右下Dは(110)面で囲まれた十二面体であり、それらが組合わさった中間構造体も示されている。

(a)



(b)

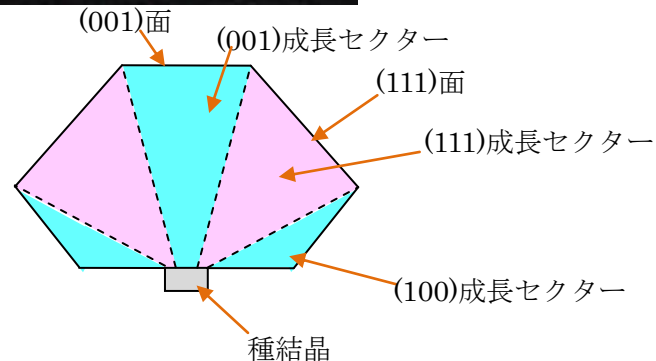


図1. 1. 5 超高压法で合成した単結晶ダイヤモンドとその模式図。

(a)自形面が出ている単結晶ダイヤモンドの顕微鏡像、各面のミラー指数を矢印で表している。(b)成長セクターの断面模式図、青色が(001)成長セクター、赤色が(111)成長セクターを示す。

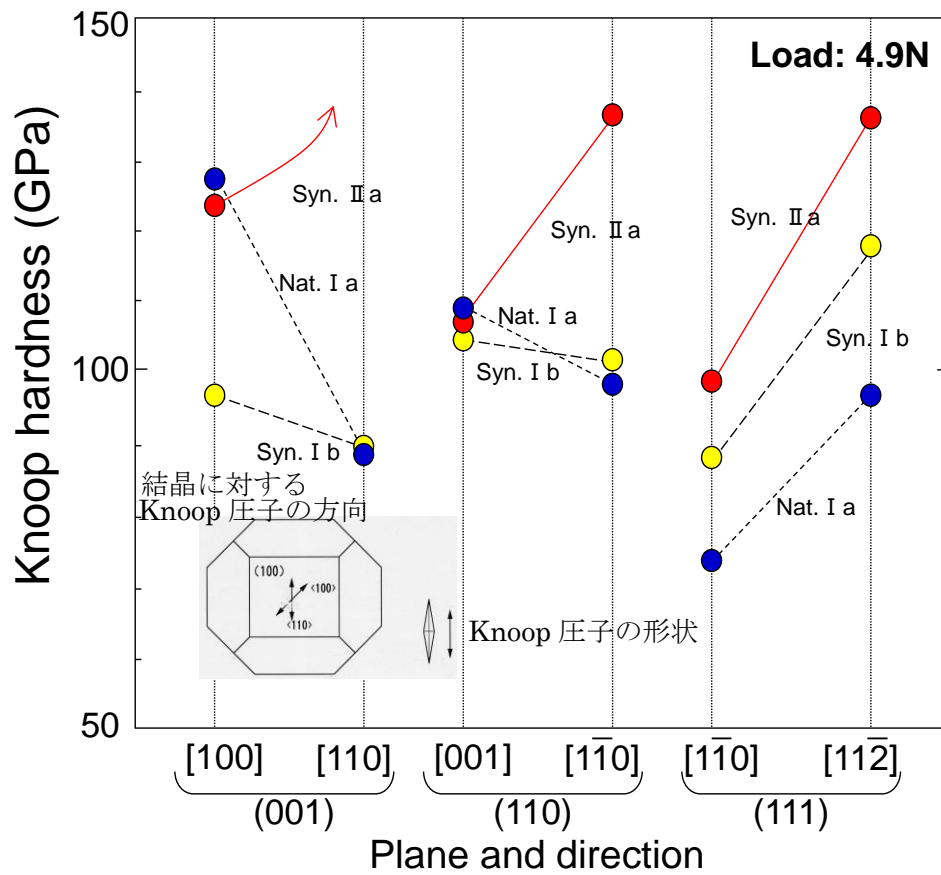


図1. 1. 6 ダイヤモンドの種類と、Knoop 硬度の結晶面および結晶方位依存性[12]
(hkl)が硬さを測定する結晶面、[hkl]が Knoop 圧子の方位を示している。

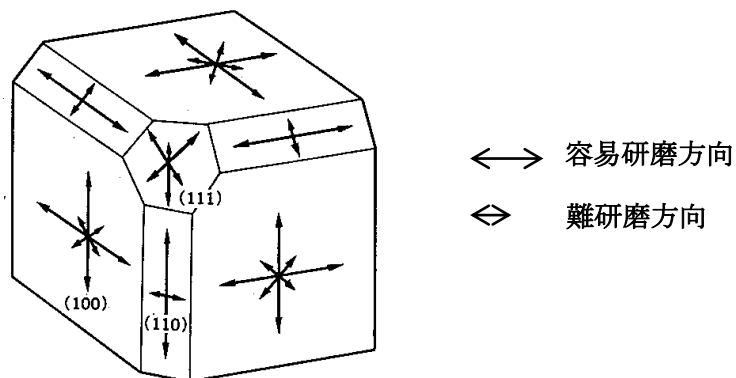


図1. 1. 7 結晶面と研磨方向による研磨容易度[13]
長い矢印が研磨速度が速い方向、短い矢印が研磨速度が遅い方向。

ダイヤモンドは硬度や耐摩耗性以外にも、熱的、光学的、電氣的に極めて優れた物性を持っている（表1. 1. 1）。熱伝導率については銀の5倍というあらゆる物質の中で最高の2200W/mKとなっており[15]、ヒートシンクとして利用が進んでいる。光学部品としては225nmでの紫外光から赤外まで高い透過率を持つと共に、高い熱伝導率を持つことから、大パワーの光の処理が可能である。炭酸ガスレーザーのレンズや光学窓の利用はその一例である。また、近年エネルギー密度が益々増加している放射光施設で分光結晶として使われており、従来のSiでは熱揺らぎによって使用できない高エネルギー密度での利用で力を発揮している。さらに現在開発中の自由電子レーザーでの利用も試みられている。

天然ダイヤモンドは透明～黄色～茶色のものが大半であるが、希少な物としてブルーダイヤモンドがわずかに存在し、ホウ素がドーパントとして混入して導電性を示すことが知られていた。ダイヤモンドは不純物の違いによって4つの型があることが知られている（図1. 1. 8）。まず大気中に含まれる窒素を取り込んだI型と、窒素をほとんど含まないII型に分類される。さらに結晶中の窒素の存在の仕方から、Ia型とIb型に分類される。天然で産出されるダイヤモンドのほとんどはIa型であり、1000ppm以上の窒素が含まれている。Ia型は窒素が凝集して存在しており、2つの窒素がペアを作るA aggregateはIaA型、空孔(Vacancy)を4つの窒素が取り囲むB aggregateはIaB型に分けられる。また天然は面状に窒素が凝集したPlateletを含むなど、窒素は様々な形態でダイヤモンド中に取り込まれている（図1. 1. 9）。不純物を含まないダイヤモンドをIIa型と言い、天然では約1～2%の量で産出される。また極めて希少価値の高い物としてホウ素を含むダイヤモンドをIIb型と言い、電気伝導性があることが古くから知られ、Custersがp型半導体であることを明らかにした[16]。一方、Ib型は窒素が孤立置換型で入っている場合であり、濃度によっては鮮やかな黄色を示す。数億年以上かけて成長した天然ダイヤモンドではほとんど見られず、数日～数週間の短時間で結晶成長した超高压での人工ダイヤモンドの特徴である。これは物性としてはn型半導体であるが、準位が1.7eVと非常に深いため、ほぼ絶縁体となっている。Ia, Ib, IIa, IIbが不純物によって決められた分類であるが、これら天然や人工のダイヤモンドは図1. 1. 8で示すように転位などの結晶欠陥が多く、工具としての利用以外は困難であった。次世代の光学部品やパワーデバイスを初めとした様々なデバイス用材料としてより高品質なダイヤモンド単結晶が求められている。

表1. 1. 1 ダイヤモンドと関連材料の物性値

| | | Si | GaAs | SiC | GaN | WC | Sapphire | Diamond |
|---------------------------------------|---------------------------------|------|------|-------|-------|-----|----------|----------|
| Bandgap E_G | [eV] | 1.10 | 1.43 | 3.10 | 3.45 | | | 5.45 |
| Saturated Drift Velocity vs | $[10^7 \text{cm/s}]$ | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 2.2 | | | 1.0 |
| Carrier Mobility μ_{drift} | $[\text{cm}^2/\text{Vs}]$ | 1500 | 8500 | 1140 | 1250 | | | 3800 |
| Channel Mobility μ_{ch} | $[\text{cm}^2/\text{Vs}]$ | 500 | | 140 | 1000 | | | 400 |
| Breakdown Field E_B | $[\text{MV/cm}]$ | 0.3 | 0.6 | 2.4 | 5.0 | | | 5.6–10.0 |
| Dielectric Constant ϵ_r | | 11.8 | 12.5 | 10.0 | 9.0 | | | 5.5 |
| Thermal Conductivity I | $[\text{W/cmK}]$ | 1.5 | 0.5 | 4.9 | 1.3 | 8.4 | 4.1 | 22.0 |
| Hardness | [GPa] | 11 | | 25 | | 18 | 23 | > 90 |
| Johnson's Figure of Merit | $[10^{23} \Omega \text{W/s}^2]$ | 2.3 | 9.1 | 910.0 | 120.0 | | | 2530.0 |
| Keyes' Figure of Merit | $[10^7 \text{W/Ks}]$ | 6.7 | 2.0 | 35.0 | 10.0 | | | 145.0 |
| Baliga's Figure of Merit | [Si=1] | 1 | 48 | 620 | 24 | | | 43938 |



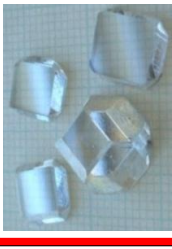
| | Natural I a | Natural II a | Synthetic I b | Synthetic II a |
|---|---|--|---|---|
| |  |  |  |  |
| Natural abundance | ~98% | 1~2% | - | - |
| Nitrogen content (ppm) | ~1000 | <1 | ~100 | <0.1 |
| Internal strain (polarizing microscopy) | much (radial, stripe) | much (mosaic) | some (radial, stripe) | none |
| Defects (X-ray topography) | many (line, stripe) | many (mosaic) | some (line, plane) | some~none (plane) |
| FWHM of 004 rocking curves ($\text{CuK}\alpha_1$, arcsec) | 7~60 | 200~2500 | 6~20 | 4 |
| FWHM of Raman spectra (cm^{-1}) | 3.2~3.8 | 2.0~2.5 | 1.8~2.6 | 1.6 |

図1. 1. 8 単結晶ダイヤモンドの種類と結晶性

Naturalが天然ダイヤモンド、Syntheticが人工ダイヤモンドで、それぞれのIa型、Ib型、IIa型を示している。天然で産出されるのはほとんどIa型である。結晶性として窒素量、歪量、構造欠陥量、X線ローッキングカーブ、Raman散乱の1333 cm^{-1} ピークのFWHMを示す。不純物が少ない同じIIa型でも、天然は構造欠陥が多く、人工IIa型単結晶の方が結晶性が優れている。

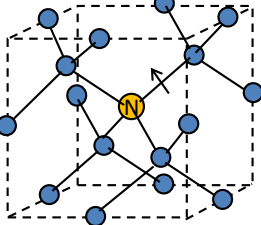
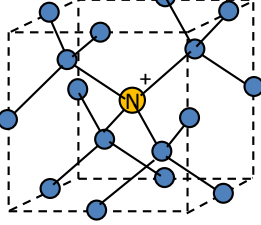
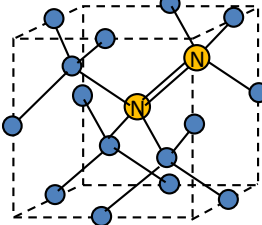
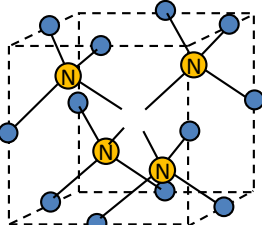
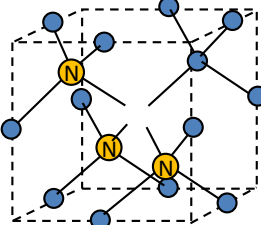
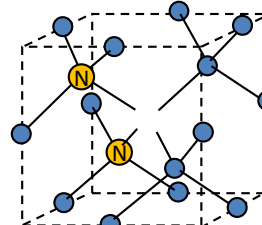
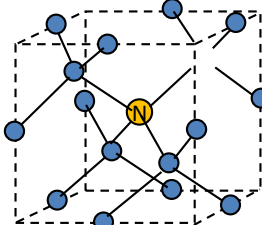
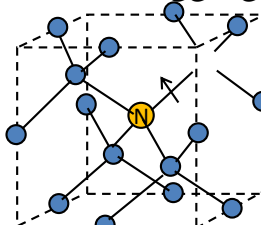
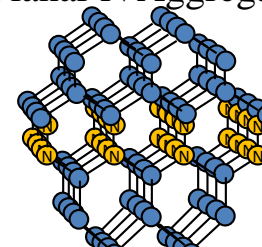
| | | |
|--|--|--|
| <p>C center Substitutional N</p>  <p>Abs: 270 nm, 1130 cm^{-1}</p> | <p>X center Substitutional N^+</p>  <p>Abs: 1332 cm^{-1}, 1046 cm^{-1}</p> | <p>A center 2N Aggregate</p>  <p>Abs: 1282 cm^{-1}</p> |
| <p>B center 4N-V Aggregate</p>  <p>Abs: 1175 cm^{-1}</p> | <p>N3 center 3N-V Aggregate</p>  <p>Abs, PL, CL: 415 nm</p> | <p>H3 center 2N-V Aggregate</p>  <p>Abs, PL, CL: 503 nm</p> |
| <p>NV^0 center 1N-V Aggregate</p>  <p>Abs, PL, CL: 575 nm</p> | <p>NV^- center 1N$^-$-V Aggregate</p>  <p>Abs, PL, CL: 638 nm</p> | <p>Platelet Planar N Aggregate</p>  <p>Abs: 1364 cm^{-1}</p> |

図1. 1. 9 ダイヤモンド中の窒素原子の様々な存在形態[17]

各センターの名称と、原子構造の模式図を示す。青色は炭素原子、茶色は窒素原子、空白が空孔(Vacancy)である。下部には主な光学特性を示しており、Abs は赤外～紫外での吸収スペクトル、PL, CL はフォトルミネッセンスおよびカソードルミネッセンスでの発光スペクトルである。

人工合成ダイヤモンドでは様々なドーピング法が試みられてきた。高温高压法で溶媒中に様々な元素を添加して合成することが試みられ、Ni が混入したグリーンダイヤモンドなど様々な着色ダイヤモンドが研究されてきた[18,19]。しかしながら、ドーパントの取り込み量が成長セクターによって大きく異なることや、溶媒との相性の問題で高性能・高機能のダイヤモンドの開発は困難であった。一方、CVD 法は原料となるガス種を変えるのが容易であるため、様々なドーピングが試みられた。ホウ素と炭素の親和性は極めて驚異的であり、例えばショットキーダイオードの空乏層として用いられる ppb レベルの微量ドーピングだけでなく、数%もの多量なドーピングをしてもダイヤモンド構造が壊れず維持されることが分かっている。ここまで多量にドーピングしたダイヤモンドは通常の p 型伝導ではなく、不純物準位が重なったホッピング伝導となり、さらには極低温で超電導を示すことが分かっている[20]。

ダイヤモンドは n 型半導体となる活性なドナーを形成するのが困難であり、Li, Be, As, Sb, S など様々な元素の添加が試みられた[21-23]。最も確実に n 型特性を発揮するのは小泉らが研究した P ドープダイヤモンドであるが[24]、不純物準位は 600meV と深く、依然として室温では高抵抗であり、高温に加熱しても移動度が低下するため低抵抗なダイヤモンドが得にくいのが難点である。

電氣的には、ドーピングではないがダイヤモンド表面を水素で終端させると p 型半導体として動作することが分かっている。移動度は $10 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高く、表面キャリア密度も 10^{13} cm^{-2} と高いことから、川原田らや嘉数らは $f_T=45 \text{ GHz}$ 、 $f_{\text{max}}=120 \text{ GHz}$ と極めて高い遮断周波数のダイヤモンド FET を報告している[25,26]。

5.47 eV のバンドギャップを持つダイヤモンドは SiC や GaN の次の世代のワイドギャップ半導体として期待されている。絶縁破壊電界は SiC や GaN をはるかに凌駕した 10 MV/cm を持ち、電子と正孔の移動度はそれぞれ $2400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $2100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と見積もられているが[27,28]、 $3800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達するという報告もある[29]。これらの値から、パワーデバイスとしての性能を推し量る様々な性能指数が見積もられた。高周波の出力デバイスとして利用した場合の Johnson 性能指数[30]、高速スイッチング性の指標となる Keyes 性能指数[31]、パワースwitching性の指標となる Baliga 性能指数[32,33]などがあり、いずれも他の半導体材料の 1 桁～2 桁高い性能指数を持つことが分かっており、パワーデバイスを初めとした様々なデバイス用材料として期待が高い (表 1. 1. 1)。

その他にも、ダイヤモンドは表面を水素で終端した場合に電子親和力が負になること

が知られており、電子を非常に出しやすい特異な物性を持っている[34]。筆者らが電子源としてのダイヤモンド応用について検討した結果、ダイヤモンドを針状の突起に加工して引出電極を付けるスピント型電子源を形成し[35-37]、リンをホッピング伝導するほど高濃度にドーピングして表面を酸素で終端することにより[38]、非常に高い電流密度で電子を放出させることが可能であることが分かった。

また近年、窒素と空孔がペアを作る NV⁻センターと呼ばれる欠陥が室温でも msec オーダーの長時間スピンを維持することから、他材料で必要な極低温冷却が不要な室温動作量子コンピューティングや磁気センサーへの応用にも期待されている[39]。

1. 2. ダイヤモンドのデバイス対応の課題と本研究の目的

1. 2. 1. ダイヤモンドの課題

これら次世代の光学部品やパワーデバイスを初めとした様々なデバイスを実現するための材料として高品質な単結晶ダイヤモンドが求められている。角谷らは高純度 (IIa 型) ダイヤモンド単結晶の高温高压法による合成を可能にし、その欠陥分布について報告してきた[40]。最近では部分的に無欠陥の高品質 IIa 型ダイヤモンド単結晶が得られている[41,42]。しかし未だに完全に無欠陥の結晶が常に得られるわけではない。単結晶中の転位を低減する試みについては、上記の合成だけでなく、合成後に超高压アニール処理して積層欠陥等を低減させることが試みられているが[43]、超高压であるがゆえに新たな歪が発生し、大面積のダイヤモンドを処理するには困難があった。

更に高品質低欠陥のダイヤモンド単結晶を合成したとしても、これらを実際のデバイスなどに応用するには、ダイヤモンド表面の研磨技術が不可欠である。しかしながら、ダイヤモンドはその硬さゆえに研磨は非常に困難であった。従来の研磨方法として、ダイヤモンド砥粒を塗布したスカイフ盤や、ダイヤモンド砥粒を金属で固めたメタルボンド研磨盤などが用いられてきた。しかしこれらの機械的研磨ではダイヤモンド単結晶の表面に研磨ダメージが入ることが知られており[44]、切削工具や光学部品など様々な性能低下や不具合を招いていた。これらのダメージの程度は評価が困難であるが、Haisma

らは RBS で[45]、Volpe らは CL で表面ダメージを評価してきた[46]。伊藤と Silva らは研磨後にドライエッチングによって表面ダメージを低減することができることを CL 評価などで示している[47,48]。

近年、角谷らは新しい高精密・低ダメージ研磨方法として、セラミックを研磨盤として用い、主に化学的な反応によって摩耗し、導入される研磨ダメージが少なくなることを見出してきた。様々な材質のセラミック盤の中で、特に SiO_2 盤がダイヤモンドに対して最も高い研磨レートを示すことも見出した[49]。これらを通して、高品質低欠陥のバルクかつ低欠陥の表面を持った単結晶ダイヤモンドを創出することが本研究の狙いである。

1. 2. 2. 研究の目的と本論文の構成

上述のように結晶欠陥と表面欠陥について課題を持つダイヤモンドを次世代の切削工具・光学デバイス・電子デバイス・量子デバイスに利用可能なレベルの物質として開発するため、本研究では単結晶ダイヤモンド内部の結晶欠陥の分析、その低減技術、研磨時に生じる表面欠陥を低減する技術とそのメカニズムを追求した。

まず「高圧合成プロセス時に生じるダイヤモンドの結晶欠陥の低減」として、ダイヤモンド内部にある点欠陥、転位などの線欠陥、積層欠陥などの面欠陥についてダイヤモンド単結晶中の存在形態を評価し、その低減方法を提案した。また、そのメカニズムから超高圧高温法で合成したダイヤモンド中に生成する欠陥分布の由来を考察した。

次に「ダイヤモンドの研磨プロセス時に生じる表面・表面近傍の欠陥の低減」として、従来の機械的研磨法と本研究で提案する新たな化学的研磨法での摩耗メカニズムを分析すると共に、化学的研磨で表面に生じるダメージが従来の機械的研磨より少なく、理想に近い表面が得られることを明らかにした。

最後に「新規化学的研磨を施した低欠陥密度 IIa 型ダイヤモンド上のホモエピタキシャル CVD 積層膜の欠陥評価」として、前章の欠陥評価だけではなく、その上にダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させることで欠陥の影響を強調させ、極めて高品質のダイヤモンドエピタキシャル層が得られることを示した。

これらの成果は「結論」として、本研究の全体的な総括を行い、得られた結果を要約

した。

なお、本研究で用いた実験方法である X 線トポグラフィーと PL・CL についての原理・詳細は Appendix に記載した。

第4章 新規化学的研磨を施した低欠陥密度 IIa 型ダイヤモンド上の
ホモエピタキシャル CVD 積層膜の欠陥評価

第3章 ダイヤモンドの研磨プロセス時に
生じる表面・表面近傍の欠陥の低減

第2章 高圧合成プロセス時に生じる
ダイヤモンドの結晶欠陥の低減

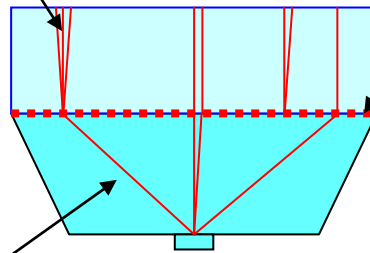


図1. 2. 1 ダイヤモンドの結晶欠陥と本論文の構成

参考文献

- [1] Smithson-T Tennant, "IV. On the nature of the diamond", Phil. Trans. R. Soc. Lond., **87**, 123-127 (1797).
- [2] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, "Man-made diamonds", Nature, **176**, 51-55 (1955).
- [3] R. H. Wentorf, Jr., "Some studies of diamond growth rates", J. Phys. Chem., **75**, 1833-1837 (1971).
- [4] P. S. De Carli, and J. C. Jamieson, "Formation of Diamond by Explosive Shock", Science, **133**, 1821-1822 (1961).
- [5] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, "Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane", Jpn. J. Appl. Phys., **21**, L183-L185 (1982).
- [6] J. C. Angus and C. C. Hayman, "Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases", Science, **241**, 913-921 (1988).
- [7] T. Aoyama, N. Amano, T. Goto, T. Abukawa, S. Kono, Y. Ando, and A. Sawabe, "Characterization of planar-diode bias-treatment in DC-plasma hetero-epitaxial diamond growth on Ir(001)", Diam. Relat. Mater., **16**, 594-599 (2007).
- [8] T. Tachibana, Y. Yokota, K. Miyata, K. Kobashi, and Y. Shintani, "Heteroepitaxial diamond growth process on platinum (111)", Diam. Relat. Mater., **6**, 266-271 (1997).
- [9] T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada, and N. Fujimori, "Epitaxially Grown Diamond (001) 2×1/1×2 Surface Investigated by Scanning Tunneling Microscopy in Air", Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 1063-1066 (1991).
- [10] K. Nassau, "Gems made by man", Chilton Book Co., 1980.
- [11] R.C.Burns, V.Cvetkovic, C.N.Dodge, D.J.F.Evans, M.L.T.Rooney, P.M.Spear, and C.M.Welbourn, "Growth-sector dependence of optical features in large synthetic diamonds", J.Cryst. Growth, **104**, 257-279 (1990).
- [12] H. Sumiya, "Super-hard diamond indenter prepared from high-purity synthetic diamond crystal", Rev. Scientific Instruments, **76**, 026112(3pp) (2005)
- [13] 井川直哉, "科学解説-ダイヤモンドの機械的性質-強さと耐摩耗性", New Diamond, **4**, 6-12 (1988).

- [14] 上神謙次郎, 番義之, 前野康夫, 中谷征司, 岡幸嗣, 小嶋一志, "ダイヤモンド工具の研磨に関する研究 (第5報)", 精密工学会誌, **60**, 1455-1459 (1994).
- [15] H. Sumiya, N. Toda, and S. Satoh, "High quality large diamond crystals", New Diamond and Frontier Carbon Technology, **10**, 233-251 (2000).
- [16] J. F. Custers, "Unusual phosphorescence of a diamond", Physica (Utr), **18**, 489-496 (1952).
- [17] A. M. Zaitsev, "Optical Properties of Diamond: A Data Handbook", Springer Science & Business Media (2001).
- [18] S. C. Lawson and H. Kanda, "An annealing study of nickel point defects in high-pressure synthetic diamond", J. Appl. Phys., **73**, 3967-3973 (1993).
- [19] S. C. Lawson, D. Fisher, D. C. Hunt and M. E. Newton, "On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond", J. Phys.: Condens. Matter, **10**, 6171-6180 (1998).
- [20] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson and S. M. Stishov, "Superconductivity in diamond", Nature, **428**, 542-543 (2004).
- [21] T. H. Borst and O. Weis, "Electrical characterization of homoepitaxial diamond films doped with B, P, Li and Na during crystal growth", Diam. Relat. Mater., **4**, 948-953 (1995).
- [22] J. te Nijenhuis, G. Z. Cao, P. C. H. J. Smits, W. J. P. van Enckevort and Z. Remes, "Incorporation of lithium in single crystal diamond: diffusion profiles and optical and electrical properties", Diam. Relat. Mater., **6**, 1726-1732 (1997).
- [23] M. N. Gamo, E. Yasu, C. Xiao, Y. Iguchi and T. Ando, "Sulfur-doped homoepitaxial (001) diamond with n-type semiconductive properties", Diam. Relat. Mater., **9**, 941-945 (2000).
- [24] S. Koizumi, T. Teraji and H. Kanda, "Phosphorus-doped chemical vapor deposition of diamond", Diam. Relat. Mater., **9**, 935-940 (2000).
- [25] H. Kawarada, H. Tsuboi, T. Naruo, T. Yamada, D. Xu, A. Daicho, T. Saito, A. Hiraiwa, "C-H surface diamond field effect transistors for high temperature (400 °C) and high voltage (500 V) operation", Appl. Phys. Lett., **105**, 013510-013510-4 (2014).
- [26] M. Kasu, K. Ueda, Y. Yamauchi, A. Tallaire, and T. Makimoto, "Diamond-based

- RF power transistors: Fundamentals and applications", *Diam. Relat. Mater.*, **16**, 1010-1015 (2007).
- [27] L. Reggiani, S. Bosi, C. Canali, F. Nava and S. F. Kozlov, "On the lattice scattering and effective mass of holes in natural diamond", *Solid State Commun.*, **30**, 333-335 (1979).
- [28] F. Nava, C. Canali, C. Jacobini, L. Reggiani and S. F. Kozlov, "Electron effective masses and lattice scattering in natural diamond", *Solid State Commun.*, **33**, 475-477 (1980).
- [29] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstroem, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, and G. A. Scarsbrook, "High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond", *Science*, **297**, 1670-1672 (2002).
- [30] E. O. Johnson, "Physical limitations on frequency and power parameters of transistors", *RCA Rev.*, **2**, 163-177 (1965).
- [31] R. W. Keyes, "Figure of merit for semiconductors for high-speed switches", *Proc. IEEE*, **60**, 225 (1972).
- [32] B. J. Baliga, "Semiconductors for high-voltage, vertical channel field-effect transistors", *J. Appl. Phys.*, **53**, 1759-1764 (1982).
- [33] B. J. Baliga, "Power semiconductor device figure of merit for high-frequency applications", *IEEE Electron Device Lett.*, **10**, 455-457 (1989).
- [34] M. W. Geis, J. A. Gregory and B. B. Pate, "Capacitance-voltage measurements on metal-SiO₂/diamond structures fabricated with", *IEEE Trans. Electron Devices*, **38**, 619-626 (1991).
- [35] Y. Nishibayashi, H. Saito, T. Imai, and N. Fujimori, "Homoepitaxial growth on fine columns of single crystal diamond for a field emitter", *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 290-294 (2000).
- [36] Y. Nishibayashi, Y. Ando, H. Furuta, K. Kobashi, K. Meguro, T. Imai, T. Hirao, and K. Oura, "Various Field Emitters of Single Crystal Diamond", *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **13**, 19-30 (2003).
- [37] N. Tatsumi, A. Ueda, Y. Nishibayashi, and T. Imai, "Fabrication of Highly Uniform Diamond Electron Emitter Devices", *SEI Technical Review*, **64**, 15-20 (2007).

- [38] N. Tatsumi, A. Ueda, Y. Nishibayashi, and T. Imai, "Development of n-type Diamond Electron Emitter Device", *SEI Technical Review*, **66**, 36-42 (2008).
- [39] P. Neumann, N. Mizuochi, F. Rempp, P. Hemmer, H. Watanabe, S. Yamasaki, V. Jacques, T. Gaebel, F. Jelezko and J. Wrachtrup, "Multipartite entanglement among single spins in diamond", *Science*, **320**, 1326-1329 (2008).
- [40] H. Sumiya, S. Satoh, "High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal", *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 1359-1365 (1996).
- [41] H. Sumiya, and K. Tamasaku, "Large defect-free synthetic type IIa diamond crystals synthesized via high pressure and high temperature", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 90102-90102-4 (2012).
- [42] H. Sumiya, K. Harano, and K. Tamasaku, "HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals", *Diam. Relat. Mater.*, **58**, 221-225 (2015).
- [43] N. Tatsumi, K. Tamasaku, T. Ito and H. Sumiya, "Behavior of crystal defects in synthetic type-IIa single-crystalline diamond at high temperatures under normal pressure", *J. Cryst. Growth*, **458**, 27-30 (2017).
- [44] J. Wilks, "Experiments on polishing of diamond", *Nature*, **243**, 15-18 (1973).
- [45] J. Haisma, F. J. M. van der Kuis, B. A. C. M. Spierings, J. M. Oomen, and F. M. J. G. Fey, "Damage-free tribochemical polishing of diamond at room temperature: a finishing technology", *Precis. Eng.*, **14**, 20-27 (1992).
- [46] P. Volpe, P. Muret, F. Omnes, J. Achard, F. Silva, O. Brinza and A. Gicquel, "Defect analysis and excitons diffusion in undoped homoepitaxial diamond films after polishing and oxygen plasma etching", *Diam. Relat. Mater.*, **18**, 1205-1210 (2009).
- [47] M. Yamamoto, T. Teraji, and T. Ito, "Improvement in the crystalline quality of homoepitaxial diamond films by oxygen plasma etching of mirror-polished diamond substrates", *J. Cryst. Growth*, **285**, 130-136 (2005).
- [48] F. Silva, J. Achard, O. Brinza, X. Bonnin, K. Hassouni, A. Anthonis, K. De Corte, and J. Barjon, "High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth", *Diam. Relat. Mater.*, **18**, 683-697 (2009).

[49] H. Sumiya, and K. Harano, "Wear characteristics of binder-less nano-polycrystalline diamond and cubic boron nitride", Adv. Mater. Res., **1017**, 406-410 (2014).

第2章 高圧合成プロセスによって生じるダイヤモンドの 結晶欠陥の低減

2. 1. ダイヤモンドの結晶欠陥

2. 1. 1. 点欠陥・転位・積層欠陥

単結晶ダイヤモンドには様々な結晶欠陥があり、機械特性、光学特性、電子特性に様々な影響を及ぼすものがある。不純物や空孔、格子間原子などは点欠陥と呼ばれるもので、例えば孤立置換型のホウ素やリンなどはそれぞれ p 型と n 型のキャリアを生成して電気特性に影響を及ぼすことは前章で述べてきた。一般に工具材料などで用いられる天然や人工のダイヤモンドは数 ppm～数千 ppm の不純物を有して茶色がかった色をしており、宝石用の透明なダイヤモンドでも多量の窒素が凝集して含まれた物がほとんどである。その他にも窒素と空孔がペアになった NV⁻センターや、複数の窒素と空孔が凝集した A aggregate や B aggregate など様々な形状でダイヤモンド中に点欠陥として存在する。NV⁻センターは室温でもスピンの維持されていることから、近年磁気センサーや量子デバイスなどの量子ビットとして作用すると期待されており、欠点としてだけでなく利点としても用途探索が進んでいる。しかしながら NV⁻センターは外部磁場の攪乱の影響を受けるため、単に不純物を低減するだけではならず、¹³C などの核スピンを持つ原子を排除した ¹²C 同位体濃縮ダイヤモンドの研究が進むなど、極めて高純度なダイヤモンド単結晶の合成が常に要求されている状態である。これらの点欠陥は光学的に活性な物が多く [1]、Burns らは HPHT 法で合成したダイヤモンドの成長セクターで不純物の取込み効率が異なることを報告している [2]。

より高次元の欠陥としては、刃状転位や螺旋転位などは線欠陥として、積層欠陥や双晶は面欠陥として知られている。X線トポグラフィーはこれらの構造欠陥を観察する強力な手法であり、Lang らが天然と HPHT 法で合成したダイヤモンドの転位・積層欠陥について報告している [3,4]。近年では高品質の IIa 型単結晶ダイヤモンドの転位・積層欠陥分布を玉作ら、加藤ら、梶谷らが報告している [5-7]。

2. 1. 2. 高品質ダイヤモンドの作製と欠陥評価

これらのうちまず点欠陥の低減が角谷らによって超高压高温 (High Pressure and High Temperature, HPHT) 法で試みられ、不純物を取り込む Ti ゲッターを触媒中に添加することにより、不純物を 0.1ppm 以下に抑えた IIa 型単結晶と呼ばれるダイヤモンドの合成が現在可能となっている [8]。

次に、転位や積層欠陥などの構造欠陥の低減が角谷らによって試みられた。図 2. 1. 1 の右側は X 線トポグラフィー像であり、ダイヤモンド中の刃状転位、螺旋転位、積層欠陥などの構造欠陥が X 線の回折方向をわずかに歪ませるため、本来一様な強度である完全結晶の部分と比べ、黒白の濃淡として像が形成される。X 線トポグラフィーの原理については Appendix に記載する。従来は砥粒などの欠陥の多い微小なダイヤモンドを種基板としていたため、種基板からの成長と共に単結晶ダイヤモンド全体に放射状に転位が進展していた (図 2. 1. 1 (b))。そこで人工合成 IIa 型単結晶ダイヤモンドのうち転位の少ない部分を切り出し (図 2. 1. 1 (a))、それを種基板とすることによって (図 2. 1. 1 (c))、転位密度の大幅な低減がなされた (図 2. 1. 1 (d))。

現在では単結晶ダイヤモンドの中央部に限れば、 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ の広範囲にわたって転位が無い領域が得られている (図 2. 1. 2) [9]。ダイヤモンドが完全結晶である場合の、分光器との光学系による X-ray Rocking Curve の分散の理論曲線を DuMond diagram[10]で計算し、実測値と共に図 2. 1. 3 に示した[11]。試料全体で測定した場合は、外周部の転位と積層欠陥を反映し、FWHM が 0.57 arcsec と広がっている。一方、ビームを中央部に絞って測定した場合は、一部肩の部分にシグナルがあるものの FWHM は 0.38 arcsec となり、理論曲線の 0.34 arcsec に近い理想的な単結晶ダイヤモンドを合成することが可能になっている

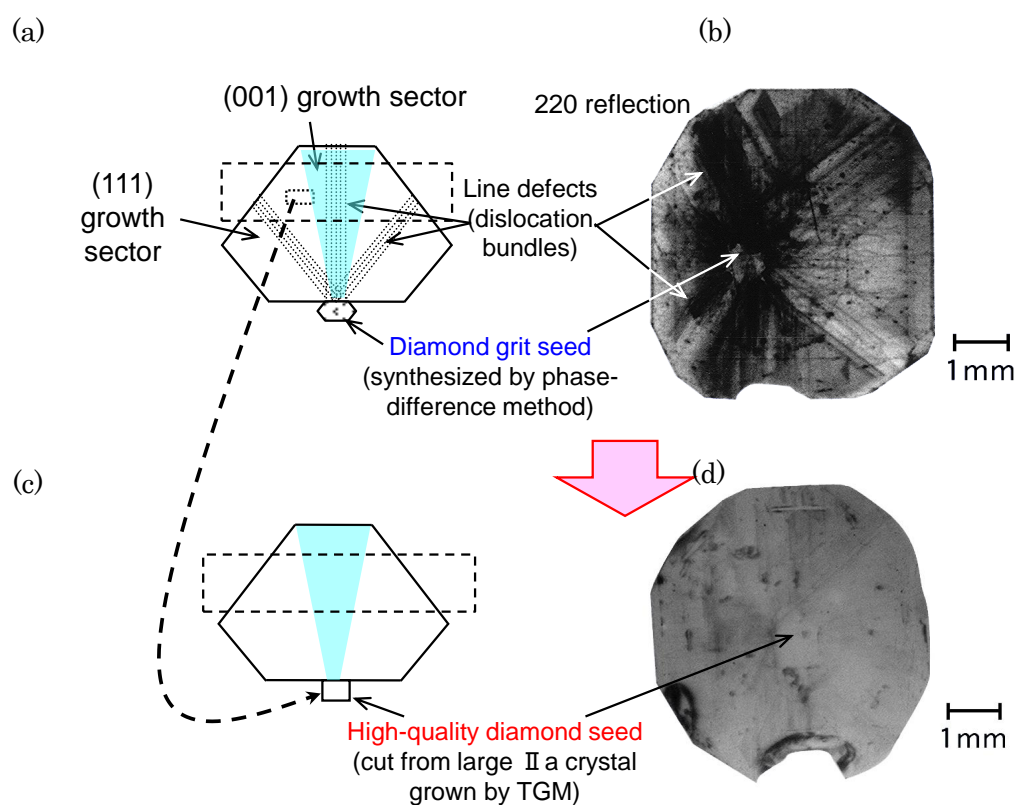


図2. 1. 1 高温高圧法での低欠陥の単結晶ダイヤモンドの合成方法[9]

(a)従来の成長法によって生じる構造欠陥の模式図、(b)従来の成長法で生じた転位の X 線トポグラフィー像、(c)低欠陥の部分の結晶を種基板として成長させた単結晶の模式図、(d)低欠陥の単結晶ダイヤモンドの X 線トポグラフィー像

(a)

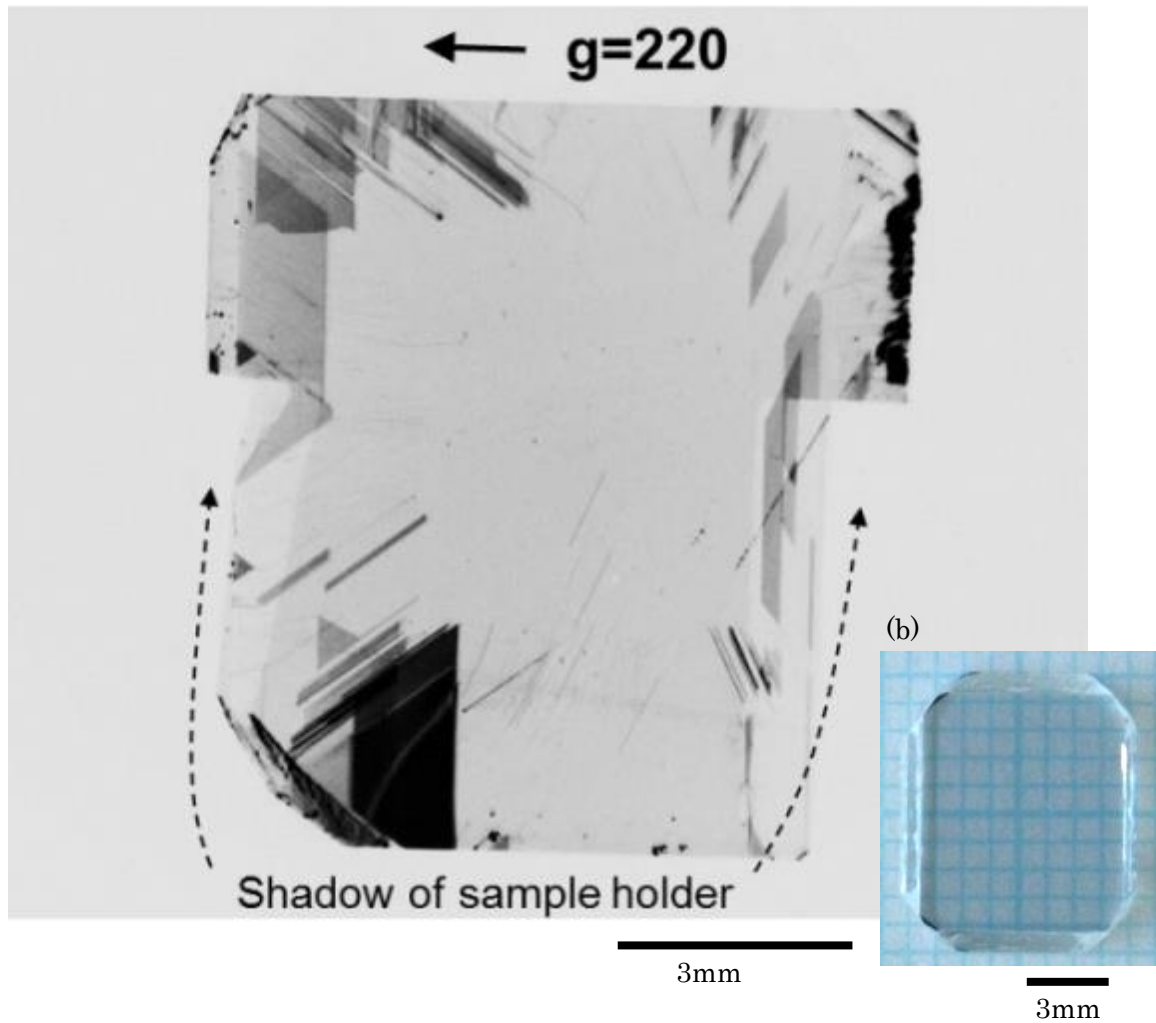


図2. 1. 2 超高品質 IIa 型単結晶ダイヤモンド[9]

(a) X線トポグラフィー像。中央の $5 \times 5 \text{ mm}^2$ の範囲にわたって転位の無い領域が存在している。(b) 光学顕微鏡像。

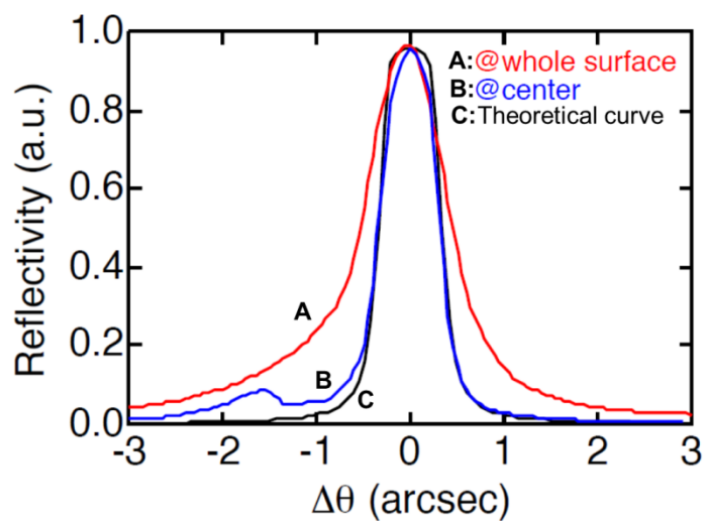


図2. 1. 3 超高品質 IIa 単結晶ダイヤモンドのX線ロッキングカーブ[11]

(A)試料全体で測定したロッキングカーブ。(B)中央の転位の無い部分で測定したロッキングカーブ。(C)単結晶ダイヤモンドの完全結晶のロッキングカーブの理論曲線。中央部分はわずかな肩を除き、理論曲線とほぼ一致している。

しかしながら、従来の単結晶ダイヤモンドに含まれる転位密度は、成長する結晶の方位に強く依存していた。(001)成長セクターと呼ばれる中央部分の転位密度を 50cm^{-2} まで下げる事には成功しているが[12]、(111)成長セクターと呼ばれる外周部分で転位と特に積層欠陥が多数残留するという課題があった(図2. 1. 4、図2. 1. 5)。積層欠陥の物理的な特性は定かではないが、気相合成 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法でホモエピタキシャル成長させると、積層欠陥端部から多数の転位が生成されることが分かっている[13]。

転位や積層欠陥を低減するため合成後処理として超高压アニールを行う方法が従来知られている。Collins らは茶色の天然ダイヤモンドをアニールすることで透過率の上昇と、窒素と空孔が凝集することを報告している[14]。炭素の共有結合が極めて強いことから、ダイヤモンド格子中における炭素原子の移動には 2300°C の温度が必要と考えられているが、常圧下ではダイヤモンドは準安定相であり 1900°C 以上では速やかにグラファイトの安定相に転移してしまうため、超高压(5GPa 以上)の圧力をかけたアニール処理がなされてきた。しかしながら超高压をかける場合には新たな歪が単結晶ダイヤモンドにかかり、試料が大きくなるに従い割れなどの破損の危険性が極めて高くなるため、実用的な応用には困難があった。

そこで本章では、応力のかかりにくい常圧下でアニールを施した場合の単結晶ダイヤモンド中の転位や積層欠陥がどのような挙動を取るかを観察し、なぜ(111)成長セクターにのみ積層欠陥が存在するかについても考察を行った。

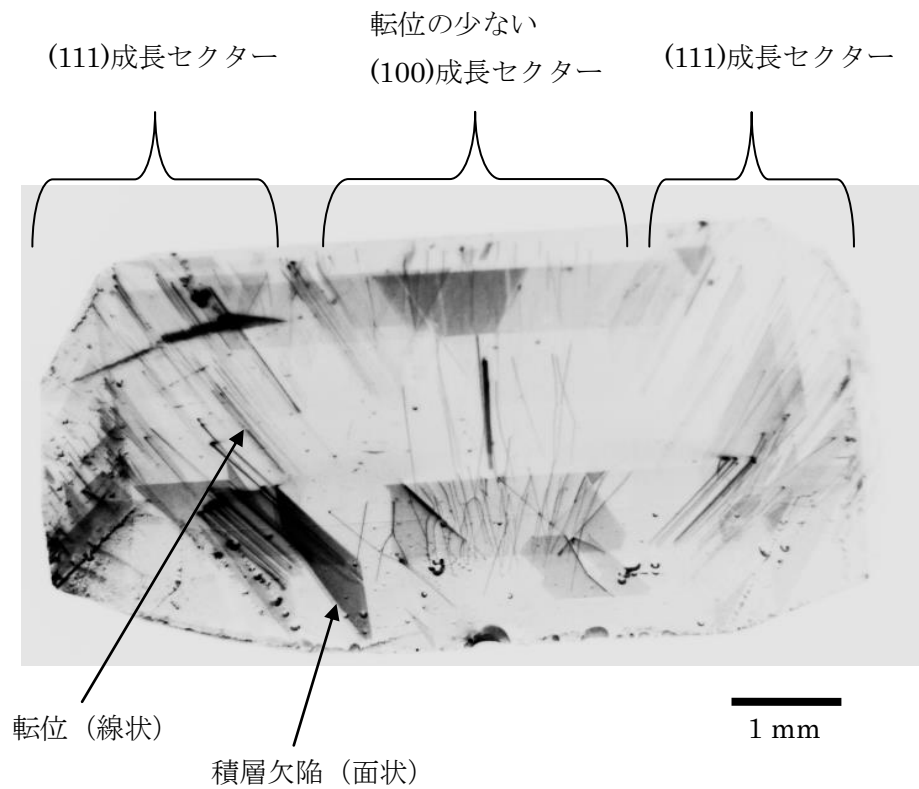


図2. 1. 4 高品質 IIa 型単結晶ダイヤモンドの反射型X線トポグラフィー像[11]
板状の単結晶ダイヤモンドを斜めから見下ろした像になっている。外周の(111)成長セクターに転位と積層欠陥が集中している。

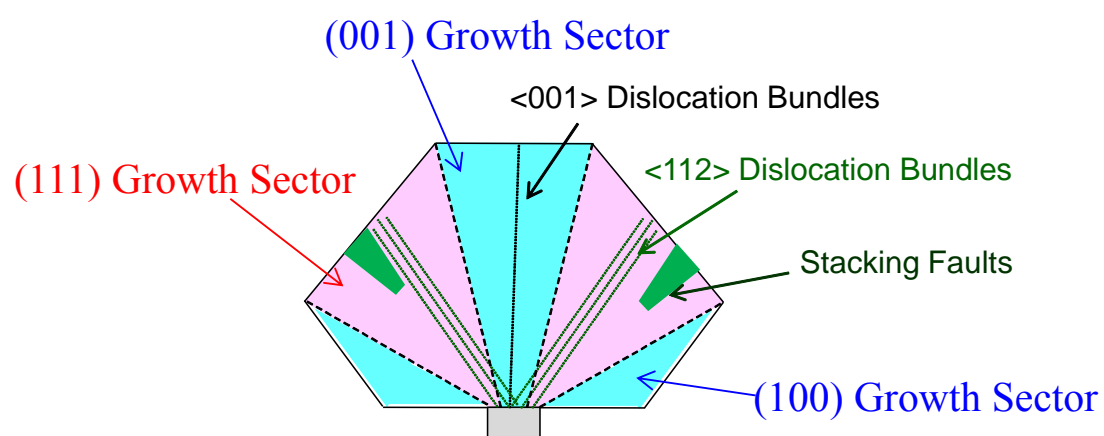


図2. 1. 5 IIa型単結晶ダイヤモンドの成長セクターと転位及び積層欠陥の模式図
青色部は(100)成長セクター、赤色部は(111)成長セクター、緑色線は転位、緑色の台形は積層欠陥を表す。

2. 2. 転位・積層欠陥のアニールによる挙動

2. 2. 1. 実験方法

IIa 型単結晶ダイヤモンドの合成にはフラットベルト型の超高压プレスを用い(図 2. 2. 1)、温度差法[15]を用いて合成した。溶媒に Ni を用いると Ni 関連のカラーセンターが生成されることが分かっているため[16]、Fe-Co を中心とした溶媒を作製した。窒素ゲッターとして Ti を添加したが、単純に Ti を添加すると TiC がインクルージョンとして単結晶ダイヤモンド内部に取り込まれ、欠陥の原因となる。そこで Cu を添加して炭化物の生成を抑えた[8]。溶媒の上部に炭素源を配置し、下部に単結晶ダイヤモンド種基板を設置した(図 2. 2. 2)。合成条件は 5~6GPa、1300~1400°C、合成後のサンプルのサイズは 5×4×4mm である。この実験では転位と積層欠陥の挙動を見るため、合成された IIa 型単結晶ダイヤモンドの中でも比較的欠陥が多い物を評価用サンプルとして用いた。

その後、放射光施設 SPring-8 の 1km ビームライン(BL29XUL)を用いて当該試料の X 線トポグラフィーを撮影した。当該ビームライン(BL29XUL)を用いたのは幾何学的に決まる 1km 先の X 線角度分散が 0.6 μrad と非常に小さくなるためである。Si(531) コリメータは非対称因子 1/20 の非対称反射を用いて発散角度を 1/20 にした。これにより試料への入射波は分散 0.03 μrad のほぼ平面波となった。ビームエネルギーは 19.744keV である。単結晶サンプルの全体像を見るため(400)回折を用いた。これは転位の Burgers vector は{110}を持つものが多く、積層欠陥は{111}を持っているためであり、例えば(110)回折で撮影した場合は消滅則によって(1-10)の転位や(1-11)の積層欠陥などの存在を見逃す危険性があるためである。撮影はピクセルサイズ 12 μm の CCD カメラ(浜松ホトニクス、AA-20MOD)を用いた。

その後、高周波加熱炉を用いて、大気圧の N₂フロー中でサンプルを 1500°C で 60 分間加熱した。温度上昇の勾配は 20°C/分、自然冷却の時間は 3 時間である。アニール後、再びサンプルの X 線トポグラフィーをアニール前と同一条件で撮影した。

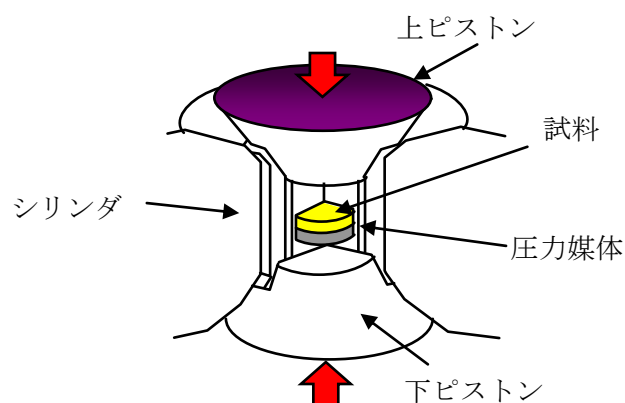


図2.2.1 フラットベルト型の超高压プレスの構成[17]

上下のピストンで押された圧力がベルト型のシリンダと圧力媒体で封止され、試料部分に 5~6GPa の圧力が発生する

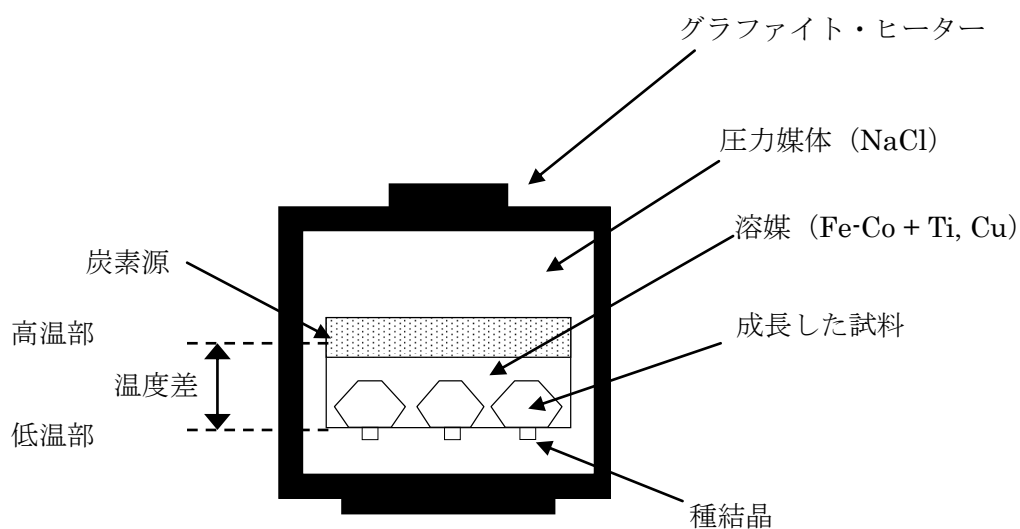


図2.2.2 試料室内部の模式的断面図[17]

炭素源、溶媒、種結晶を試料室内に非対称に置き、グラファイト・ヒーターの形状も上下で変えることで、通電加熱時に炭素源と種結晶の間で温度差を発生させる

2. 2. 2. アニールによる転位と積層欠陥の挙動

アニール前後の X 線ロッキングカーブを図 2. 2. 3 に示す。試料内に転位と積層欠陥の密度分布があるため、ロッキングカーブが非対称になっている。アニールによってロッキングカーブの揺らぎが無くなり、わずかであるが半値幅が 3.04 arcsec から 2.55 arcsec に減少したことが分かった。

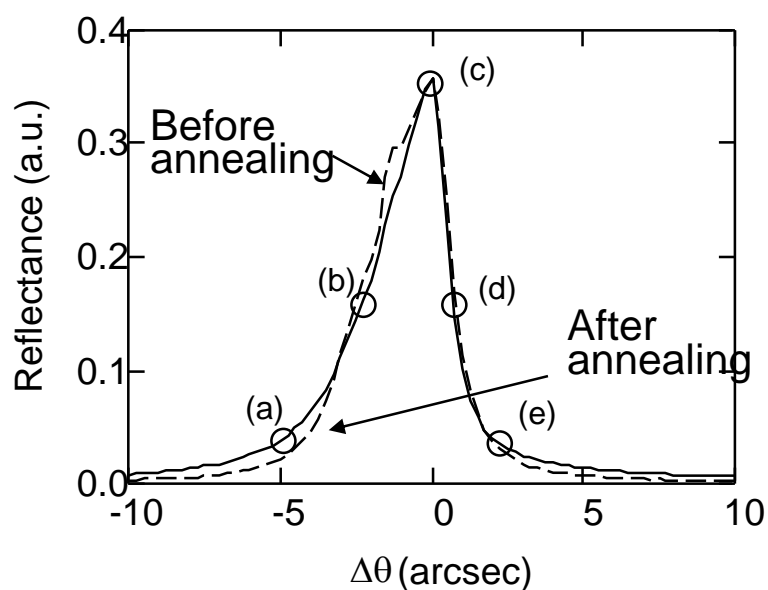


図 2. 2. 3 IIa 型単結晶ダイヤモンドのアニール前後の X 線ロッキングカーブ
点線がアニール前で半値幅 3.04 arcsec。実線のアニール後で、半値幅は 2.55 arcsec。
グラフ中の (a)～(e) の角度で X 線トポグラフィーを撮影した。

X線トポグラフィー像をロッキングカーブの(a)~(e)の各角度で撮影したX線トポグラフィー像を図2. 2. 4に示す。図2. 1. 4と同様に種基板から<001>と<112>の成長方向にほぼ沿って転位が直線状に伸びていることが分かる。また、アニール前後で転位や積層欠陥の形状が変化していることが分かった。(a)の角度で撮影したX線トポグラフィー像を拡大した物を図2. 2. 5に示す。アニール後の転位は、直線状の部分が途中で止まり(図中の青色矢印部)、曲線状の少数の転位に変化したことが分かった。高温アニールにより各転位が移動して統合され、少数の複合転位に収束したと考えられる。転位密度は $7.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ から $4.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ に減少した。このことによって、常圧下でも高温アニールを行うことにより、転位の面密度を減らすことができることが分かった。

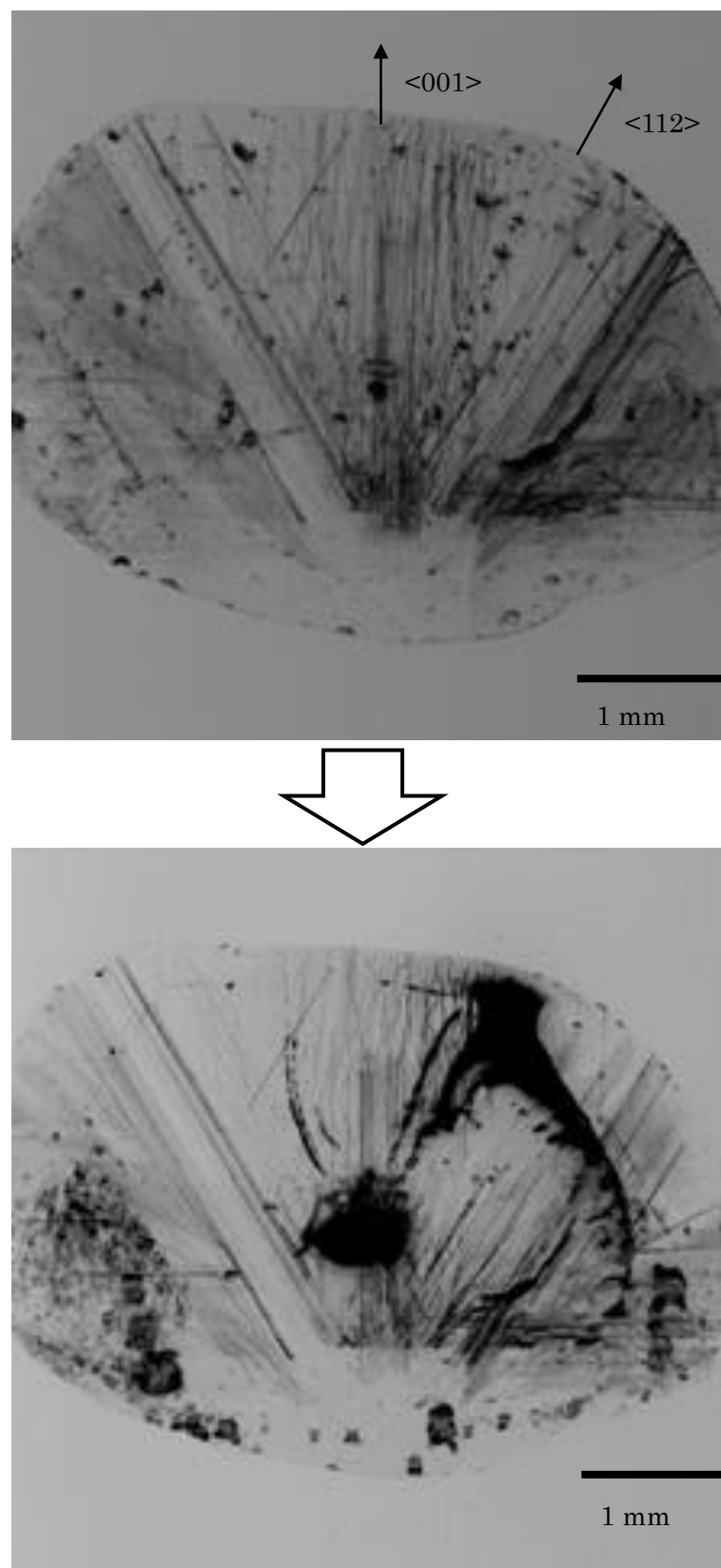


図2. 2. 4(a) ロッキングカーブ（図2. 2. 3）の(a)の位置で撮影した、IIa型単結晶ダイヤモンドのアニール前後のX線トポグラフィー像

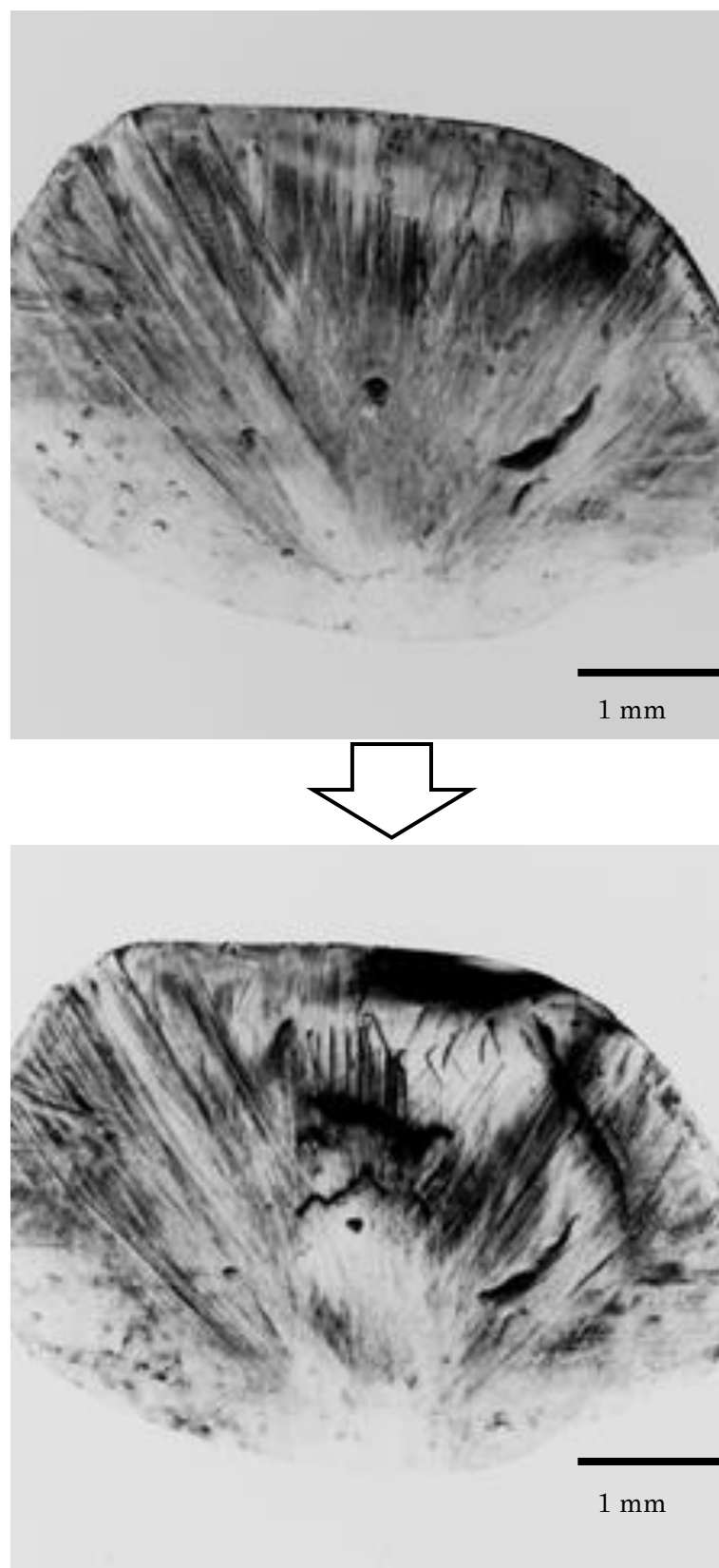


図2. 2. 4(b) ロッキングカーブ（図2. 2. 3）の(b)の位置で撮影した、IIa型単結晶ダイヤモンドのアニール前後のX線トポグラフィー像

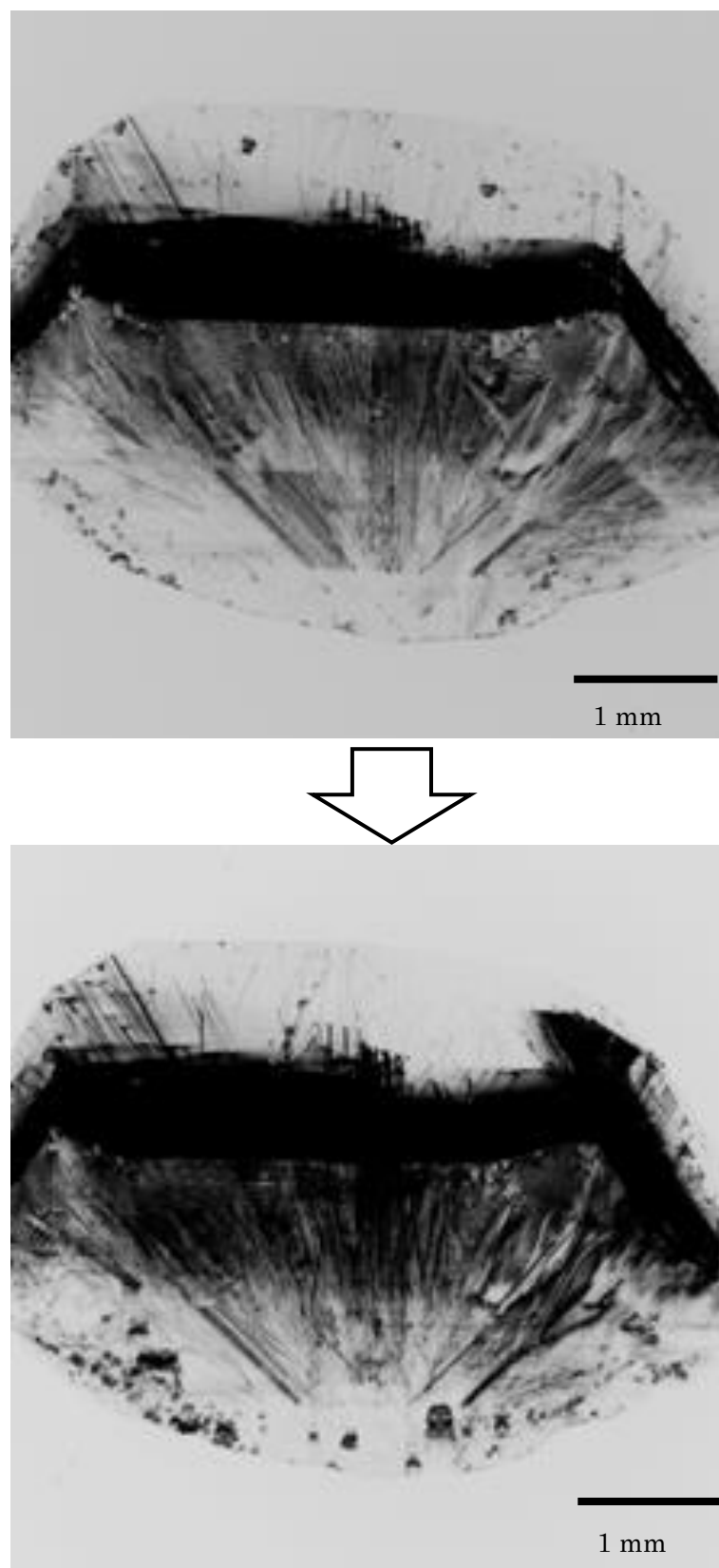


図2. 2. 4(c) ロッキングカーブ（図2. 2. 3）の(c)の位置で撮影した、IIa型単結晶ダイヤモンドのアニール前後のX線トポグラフィー像

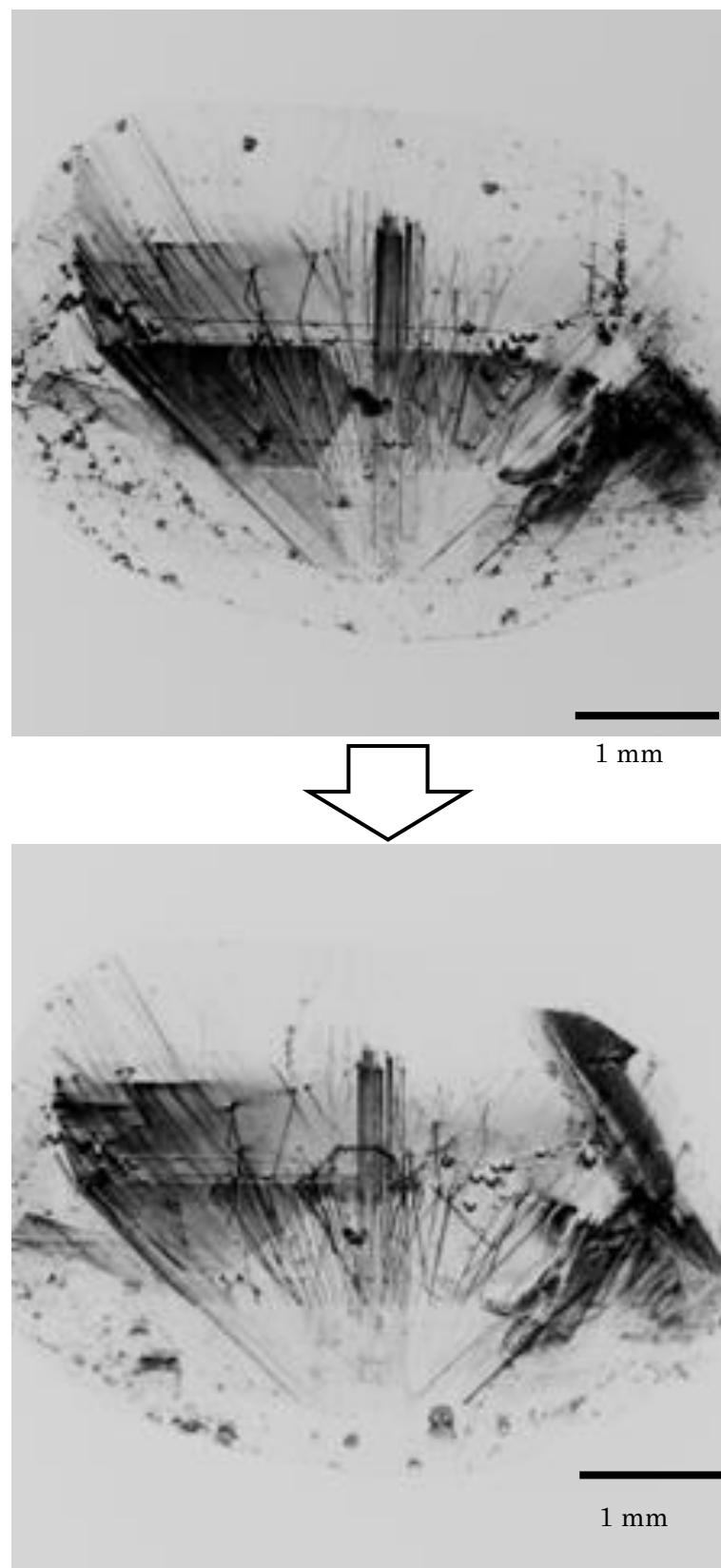


図2. 2. 4(d) ロッキングカーブ（図2. 2. 3）の(d)の位置で撮影した、IIa型単結晶ダイヤモンドのアニール前後のX線トポグラフィー像

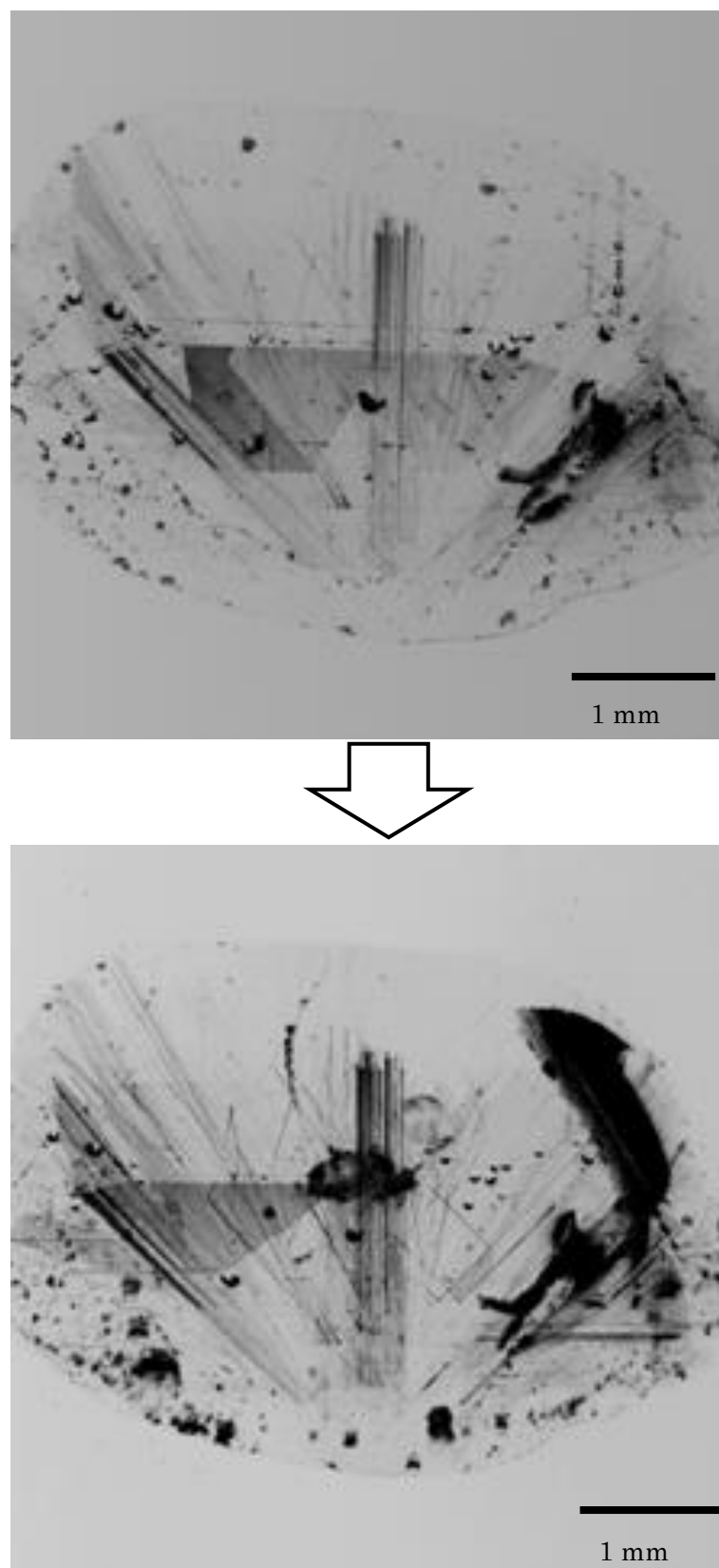


図2. 2. 4(e) ロッキングカーブ (図2. 2. 3) の(e)の位置で撮影した、IIa型単結晶ダイヤモンドのアニール前後のX線トポグラフィー像

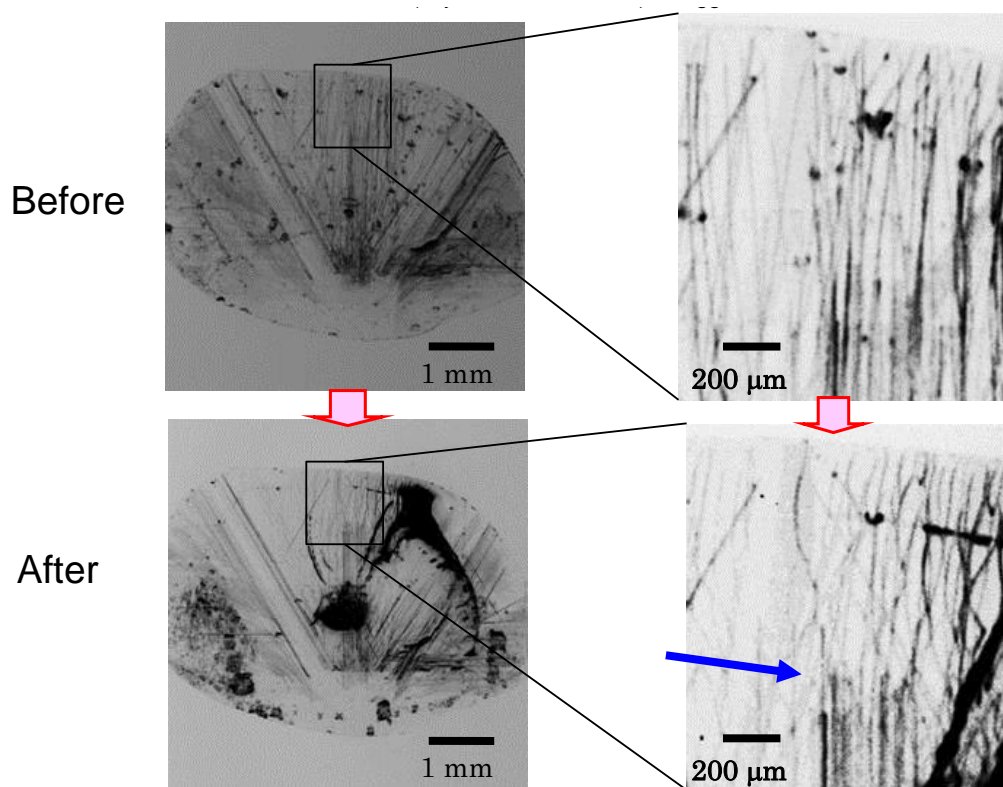


図2. 2. 5 単結晶ダイヤモンドのアニール前と後の転位分布
直線状の転位が青色矢印部分で折れ曲がり、収束している

次に(e)の角度で撮影した X 線トポグラフィー像で積層欠陥の挙動を観察した。合成後の IIa 単結晶の積層欠陥については、図 2. 2. 6 に示すように扇形の積層欠陥が 2 ヶ所存在していることが分かった。アニールした後のこの試料の積層欠陥は、1 ヶ所が消滅しており、消滅した積層欠陥があった端の部分には新たに線状の転位が発生した。アニールによって積層欠陥の層がすべり、端の部分が完全転位に変化したと考えられる。この挙動から、ダイヤモンド単結晶中の積層欠陥は Shockley 型と考えられる。積層欠陥は結晶表面では線状の欠陥として現れるが、高温アニールで収束させることにより結晶表面には点状の完全転位に変化し、欠陥密度を減らすことができることが分かった。

炭素の共有結合は 7.3eV と高いため[18]、従来は 2400°C 程度の高温が必要と考えられ、ダイヤモンドが炭素に逆変換しないように超高压環境での転位の挙動が研究されていた[13]。しかしながら、転位や積層欠陥は完全な sp^3 結合ではないため、より低い温度でも原子が移動することが可能であると考えられる。例えば、窒素の凝集は本研究のアニール温度と同じ 1500°C 程度から起こっており、活性化エネルギーは $5.5 \pm 0.7 \text{ eV}$ とより低い値が報告されている[19]。空孔の場合は 700°C と更に低い温度で動くことが分かっている[20]。従って、ダイヤモンドが常圧で相転位が起こらない低温でも転位や積層欠陥も動くことは充分可能であると考えられる。

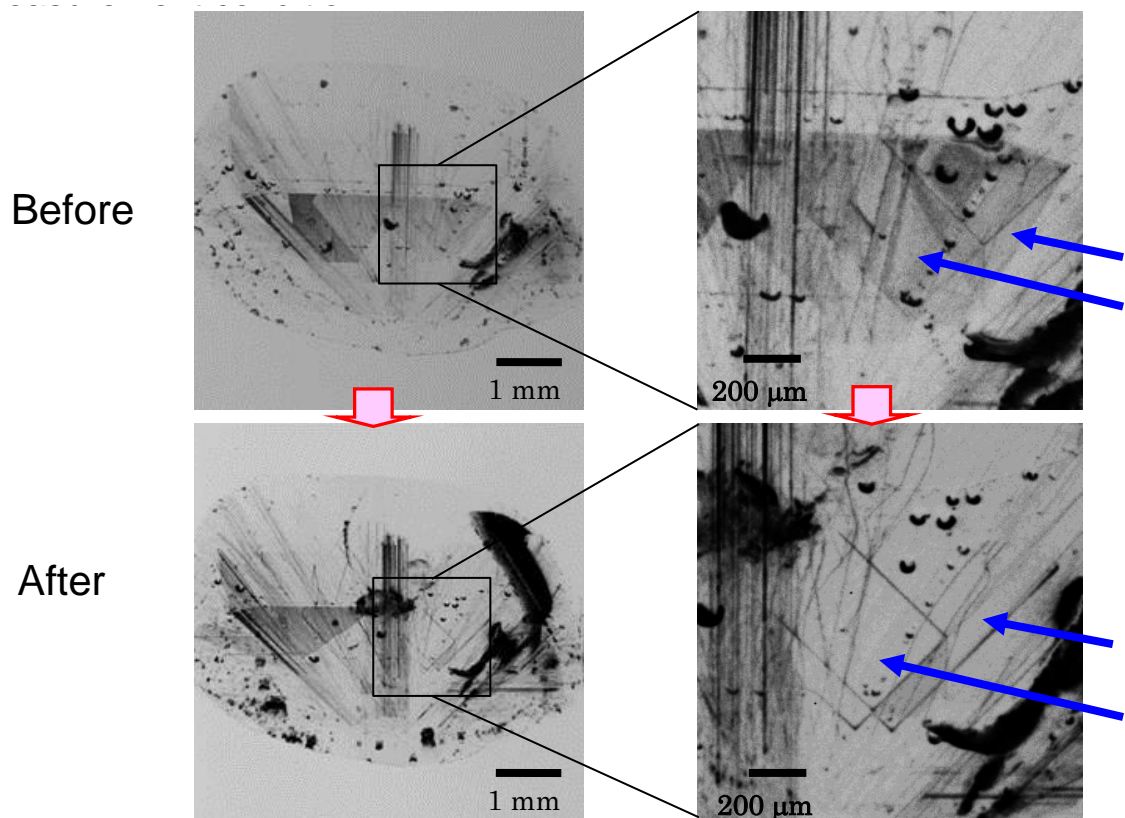


図2. 2. 6 単結晶ダイヤモンドのアニール前と後の積層欠陥分布

青色矢印の面状の影（積層欠陥）がアニール後に消滅し、外枠の線（転位）だけに変化した

2. 2. 3. ダイヤモンドの成長セクターと積層欠陥のメカニズム

積層欠陥が生成されるメカニズムとして、まず図2. 2. 7に示すケースを考察した。

(1) は成長中の温度や圧力の揺らぎによって積層欠陥が生成する場合である。この場合は成長の最表面である(111)面に沿って積層欠陥が生成するはずである。しかしながら、結晶成長面に平行に積層欠陥が存在する場合はこれまでの実験と X 線トポグラフィ観察の結果からほぼ無く、むしろ成長面に垂直に向いていることが分かっている。

(2) は Frank 型の積層欠陥で、欠陥層が1層追加あるいは欠如している場合である。このような場合は、アニールによっても1層分の欠陥原子層が消滅することはあり得ないため、ダイヤモンド中の積層欠陥は Frank 型ではないと推測される。

(1) 成長中の揺らぎによる積層欠陥の生成 (2) Frank 型の積層欠陥の生成

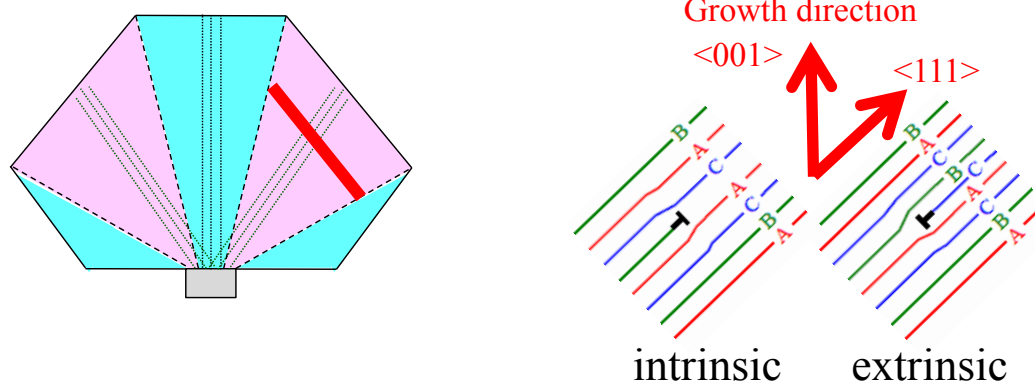


図2. 2. 7 積層欠陥が成長中に形成されるモデル

- (1)結晶成長面で揺らぎが発生して積層欠陥が形成される場合、
(2)成長中に結晶面が1層消滅または追加される場合。

これらのことから、次に示すダイヤモンド単結晶中の積層欠陥は図2. 2. 8の挙動で形成されたと推測する。すなわち、ダイヤモンドの成長中に積層欠陥ができるのではなく、成長中には転位が形成される。超高压法での成長後、温度圧力が減少する際に結晶中に応力がかかるため、完全転位の部分で結晶がすべり、積層欠陥と部分転位が形成される。成長後にアニールした場合はエネルギーを受け取ることによって炭素原子の再配列が起こり、積層欠陥と部分転位は完全転位に変換する。

またこれらの挙動から、ダイヤモンドの成長セクターによる積層欠陥の有無の違いのメカニズムを以下のように推測する。(111)成長セクターでは、種基板からの完全転位が $\langle 112 \rangle$ 方向に伸びていることから、ちょうど(111)すべり面上に存在することになる。このため、超高压合成後の減圧処理などの間に応力がかかると、転位がすべり、部分転位を伴う積層欠陥が形成される(図2. 2. 9)。一方、(001)成長セクターでは、種基板からの転位は $\langle 001 \rangle$ 方向に延びているため、(111)すべり面とのなす角は 54.7° となり、転位はすべり面に沿ってすべることは非常に困難である。これが、単結晶ダイヤモンドの積層欠陥は(111)成長セクターにしか存在せず、(001)成長セクターには存在しない理由であると推測することができる。

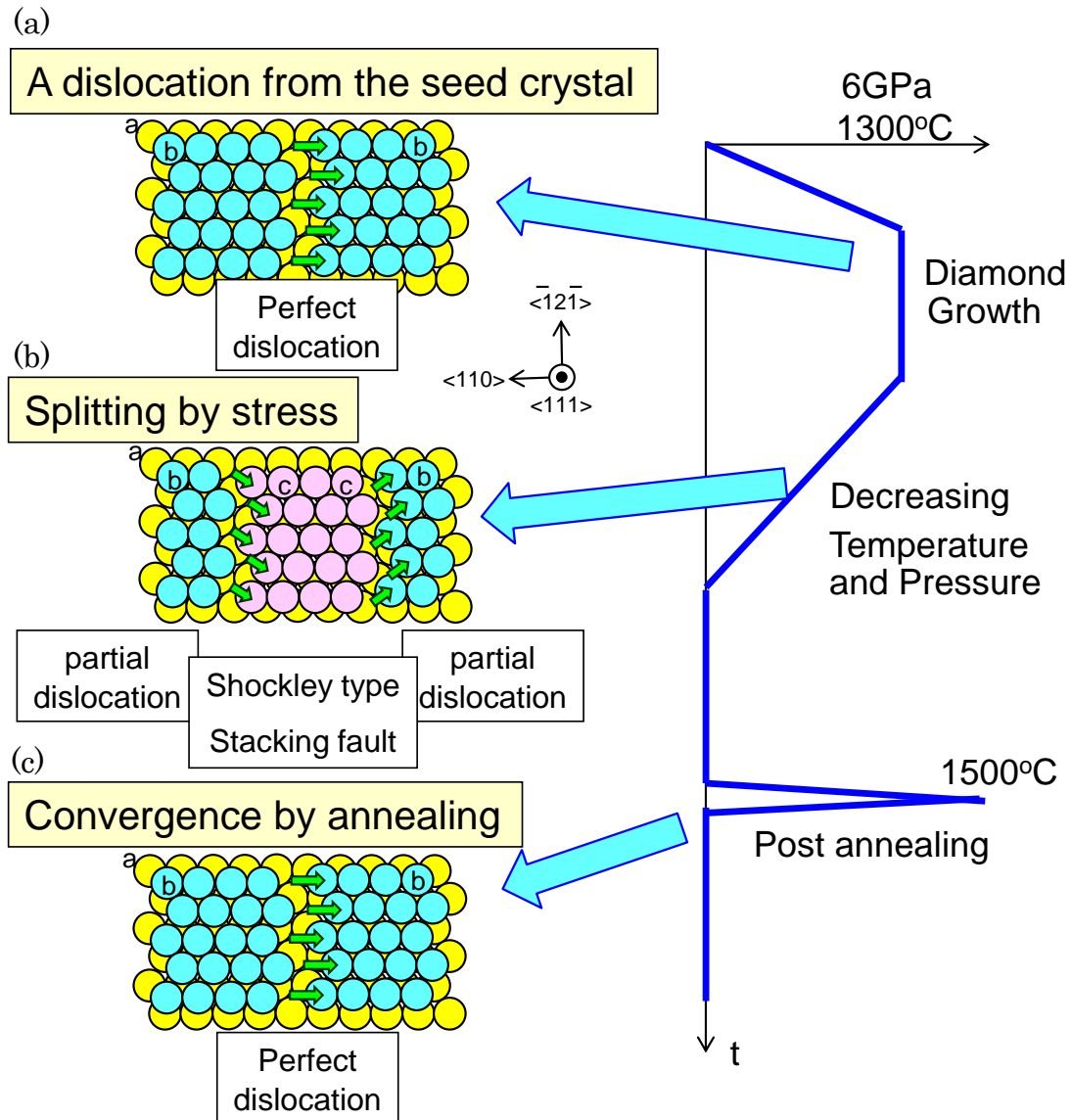


図2. 2. 8 試料温度の時間経過（右図）と積層欠陥生成・消滅モデル

(a)成長中は線状の転位が発生、(b)成長後の温度圧力下降時の応力によって積層欠陥と部分転位が形成、(c)アニールによって積層欠陥が消滅し完全転位に戻る

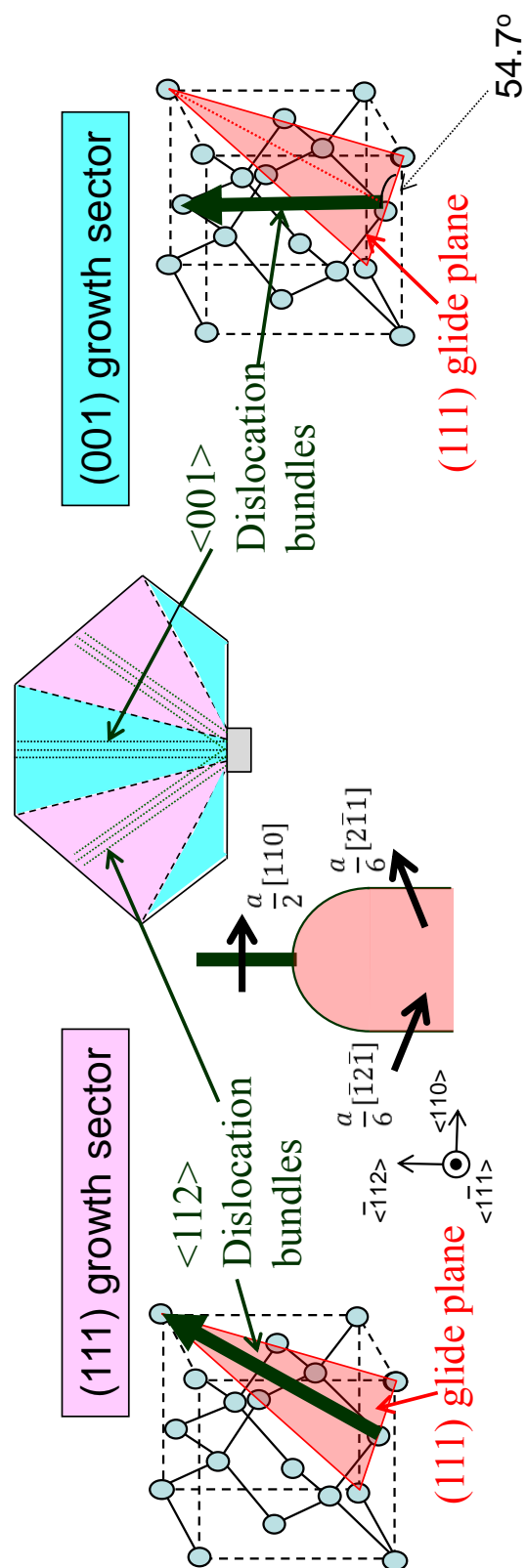


図 2. 2. 9 (111) 及び (001) 成長セクター中の転位の向きと、積層欠陥が形成されるすべり面

2. 3. 結言

本章では、高温高压法で合成する単結晶ダイヤモンドの欠陥分布を評価し、特に(111)成長セクターと呼ばれる部分で転位と積層欠陥の密度が高くなることを説明した。従来、転位や積層欠陥を消滅させる場合は超高压アニールが用いられていたが、常圧でも1500℃のアニールで炭素原子の配列の移動によって変化することが分かった。直線状の転位は湾曲して他の転位と収束することにより、転位密度が半減することが分かった。また、積層欠陥は完全転位に転換し、単結晶ダイヤモンド表面で線状に存在した欠陥が点状に収束し、欠陥面密度を低減させることができることが分かった。

この挙動から、ダイヤモンド中の積層欠陥は Shockley 型であり、2 次元的な積層欠陥を 1 次元的な完全転位に縮小できることが分かった。またこの挙動から、(111)成長セクターで生成される完全転位の方向がダイヤモンド結晶のすべり方向と一致するが、(001)成長セクターで生成される完全転位はすべり面と高い角度が付いているためすべることができず、その結果から高温高压法で合成した単結晶ダイヤモンドは(111)成長セクターでのみ欠陥が高い密度で残留するという新たな成長モデルを提案した[21]。

参考文献

- [1] A. T. Collins, "The characterisation of point defects in diamond by luminescence spectroscopy", *Diam. Relat. Mater.*, **1**, 457-469 (1992).
- [2] R.C.Burns, V.Cvetkovic, C.N.Dodge, D.J.F.Evans, M.L.T.Rooney, P.M.Spear, and C.M.Welbourn, "Growth-sector dependence of optical features in large synthetic diamonds", *J.Cryst. Growth*, **104**, 257-279 (1990).
- [3] A. R. Lang, "Space-filling by branching columnar single-crystal growth: an example from crystallisation of diamond", *J. Cryst. Growth*, **23**, 151-153 (1974).
- [4] A. R. Lang, "Topographic methods for studying defects in diamonds", *Diam. Relat. Mater.*, **2**, 106-114 (1993).
- [5] K. Tamasaku, T. Ueda, D. Miwa, and T. Ishikawa, "Goniometric and topographic characterization of synthetic IIa diamonds", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, A61-A66 (2005).
- [6] Y. Kato, H. Umezawa, H. Yamaguchi, and S. Shikata, "Structural analysis of dislocations in type-IIa single-crystal diamond", *Diam. Relat. Mater.* **29**, 37-41 (2012).
- [7] S. Masuya, K. Hanada, T. Uematsu, T. Moribayashi, H. Sumiya, and M. Kasu, "Determination of the type of stacking faults in single-crystal high-purity diamond with a low dislocation density of $<50\text{cm}^2$ by synchrotron X-ray topography", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 40303-4 (2016).
- [8] H. Sumiya, and S. Satoh, "High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal", *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 1359-1363 (1996).
- [9] H. Sumiya and K. Tamasaku, "Large Defect-Free Synthetic Type IIa Diamond Crystals Synthesized via High Pressure and High Temperature", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 09102-4 (2012).
- [10] K. Nakayama, H. Hashizume, A. Miyoshi, S. Kikuta, and K. Kohra, "Use of asymmetric dynamical diffraction of X-rays for multiple-crystal arrangements of the (n1, +n2) setting", *Z. Naturforsch. Teil. A*, **28**, 632-638 (1973).
- [11] H. Sumiya, K. Harano, and K. Tamasaku, "HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals", *Diam. Relat. Mater.*, **58**, 221-225, (2015).

- [12] M. Kasu, R. Murakami, S. Masuya, K. Harada, and H. Sumiya, "Synchrotron X-ray topography of dislocations in high-pressure high-temperature-grown single-crystal diamond with low dislocation density", *Appl. Phys. Express*, **7**, 125501-4 (2014).
- [13] P. M. Martineau, M. P. Gaukroger, K. B. Guy, S. C. Lawson, D. J. Twitchen, I. Friel, J. O. Hansen, G. C. Summerton, T. P. G. Addison, and R. Burns, "High Crystalline Quality Single Crystal Chemical Vapor Deposition Diamond", *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 364205-8 (2009).
- [14] A.T. Collins, H. Kanda, and H. Kitawaki, "Color Changes In Natural Brown Diamond By HPHT", *Diam. Relat. Mater.* **9**, 113-122 (2000).
- [15] R. H. Wentorf, Jr., "Some studies of diamond growth rates", *J. Phys. Chem.*, **75**, 1833-1837 (1971).
- [16] S. C. Lawson, and H. Kanda, "An annealing study of nickel point defects in high-pressure synthetic diamond", *J. Appl. Phys.*, **73**, 3967-3973 (1993).
- [17] 角谷均, "合成ダイヤモンド・cBN の製造", *ダイヤモンド技術便覧*, *ダイヤモンド工業会編*, 12-20 (2007).
- [18] P-A Blanche, "Photorefractive Organic Materials and Applications", *Springer Series in Materials Science*, 2016, p. 68.
- [19] I. Kiflawi, H. Kanda, D. Fisher, and S. C. Lawson, "The Aggregation of Nitrogen and the Formation of A Centres in Diamonds", *Diam. Relat. Mater.* **6**, 1643-1649 (1997).
- [20] L. Allers, A. T. Collins, and J. Hiscock, "The Annealing of Interstitial-Related Optical Centres in Type II Natural and CVD Diamond", *Diam. Relat. Mater.* **7**, 228-232 (1998).
- [21] N. Tatsumi, K. Tamasaku, T. Ito, and H. Sumiya, " Behavior of crystal defects in synthetic type-IIa single-crystalline diamond at high temperatures under normal pressure", *J. Cryst. Growth*, **458**, 27-30 (2017).

第3章 ダイヤモンドの研磨プロセス時に生じる表面・表面近傍の欠陥の低減

3. 1. ダイヤモンドの研磨方法

ダイヤモンドはあらゆる物質中で最も硬い材料であるため研磨は困難を極め、何世紀もの間ダイヤモンド砥粒を塗布した鑄鉄盤を用いたスカ이프研磨か、近年では金属でダイヤモンド砥粒を固めたメタルボンド砥石などを用いて、ダイヤモンド同士で摩耗させる機械的研磨が主流であった[1,2]。しかしながら、このような機械研磨ではダイヤモンド表面並びに表面近傍の下層部に結晶ダメージが残ることが分かっており、光学デバイスや電子デバイスなどの性能を左右する様々な基礎物性値の劣化につながるだけでなく、使用中の欠けの原因になるなど工具などの機械的特性も毀損されることが分かっている。

このような機械研磨においては、ダイヤモンドの結晶方向による研磨速度の異方性が非常に強いことが分かっている。Wilksらは微小劈開によるものというモデルを立ててこの現象を説明している[3]。これに対し、本研究では化学反応も伴う化学的研磨を行うことによってダイヤモンド表面及びその近傍（以下では併せて表面層と呼ぶことにする）に与える機械的ダメージを低減するセラミックス材料を研磨盤とした研磨方法を提案した。

当該セラミックスのうち、特に SiO_2 盤による研磨プロセスにおいてダイヤモンドが発光する現象はトライボプラズマと呼ばれ、中山らが報告している[4,5]。このようなトライボプラズマは、放電とプラズマ励起現象を伴い、ダイヤモンドの表面反応を促進すると推測される。しかしながら、上記の報告は主に紫外光領域の発光に視点を置いており、可視領域の発光やダイヤモンドの種類による相違などは報告されていなかった。本章ではこれらの現象について詳細に観察し、その機構について検討を行うことにより得られた結果を報告する。

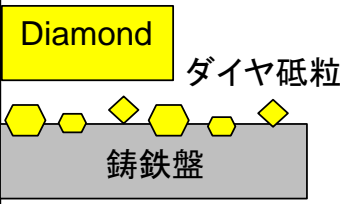
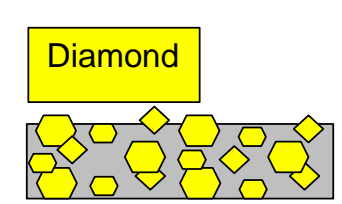
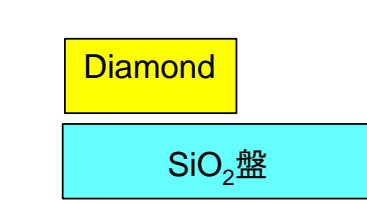
| Conventional method | | This study |
|---|---|--|
| (a) Scaif | (b) Metal bonded diamond wheel | (c) SiO ₂ wheel |
|  |  |  |
| Mechanical polishing | | Chemical polishing |

図3. 1. 1 ダイヤモンドの研磨方法（概念図）

標準的に用いられる機械研磨方法：(a)スカ이프、鋳鉄盤にオイルとダイヤモンド砥粒を乗せて磨く、(b)メタルボンド砥石、ダイヤモンド砥粒を金属で焼き固めた盤で磨く。
本研究：(c)ダイヤモンドより遥かに柔らかい SiO₂ 盤でダイヤモンドを磨く。

3. 2. SiO₂ 盤による研磨

3. 2. 1. 研磨中の発光メカニズム

まず、ダイヤモンドと各種セラミックス盤の研磨速度を測定した（図3. 1. 2）[6]。この結果から、より硬度が高い WC や SiC などと比べても、SiO₂ が特に研磨速度が高いことが分かった。また、研磨中のダイヤモンド試料と石英盤との接触面では、特に高速回転、高荷重の領域で特有のトライボプラズマの発光が見られた。このことから、絶縁性の SiO₂ 盤においては、導電性がある他材料とは異なる研磨メカニズムが起こっていると推測できた。

そこでダイヤモンドと SiO₂ 盤との間の研磨メカニズムの詳細を観察した。研磨中の発光スペクトルを測定する構成を図3. 1. 3に示す。発光は光ファイバーを通し、分光器(HR4000, Ocean Optics)で測定した。測定の結果、紫外光が非常に強く、主に N₂ の発光と分かった（図3. 1. 4）。ダイヤモンドと高速で移動する石英盤との接触面

での摩擦帯電等により高電界が発生し、大気中の N_2 分子を主体とするプラズマが発生した[7]と考えられる。このようなダイヤモンドと絶縁体との間のトライボプラズマについては中山らや三浦らが報告してきた[7,8]。彼らによれば絶縁破壊により発生する電子のエネルギーは数百 eV にも達し、炭素の共有結合エネルギー(7.37 eV)よりもはるかに高く、大気中の窒素なども容易にイオン化できると報告している[9]。しかしながら、彼らは雰囲気ガスのスペクトルの議論に集中しており、ダイヤモンドの発光現象についてはほとんど議論してこなかった。

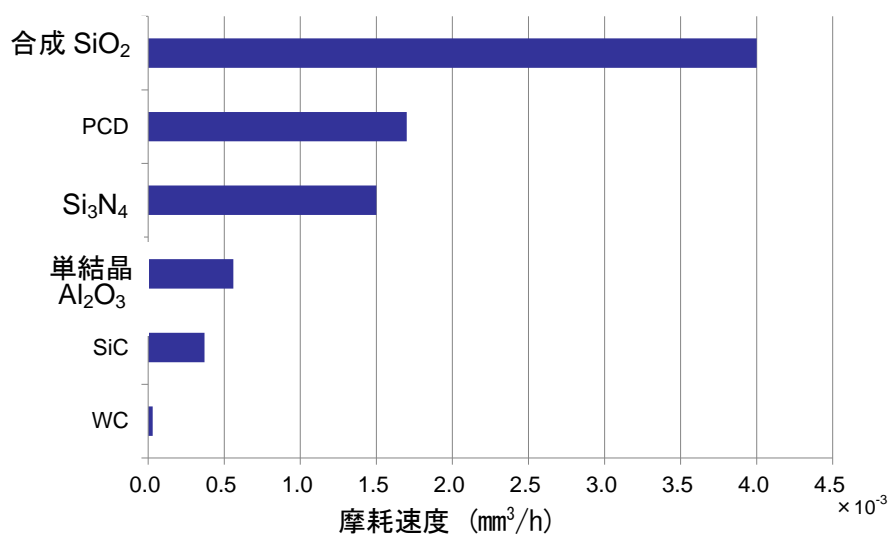


図3. 1. 2 ナノ多結晶ダイヤモンドの摩耗速度における研磨盤の材質に対する依存性[6]。硬い WC, SiC, Al₂O₃, PCD より、柔らかい SiO₂ の方が摩耗速度が速い。

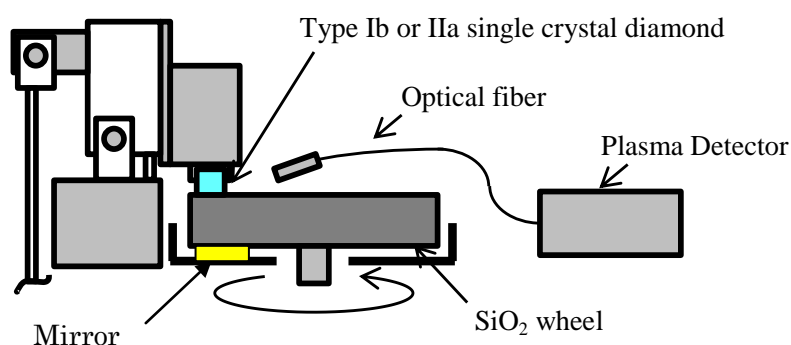


図3. 1. 3 研磨中の発光スペクトル測定の構成

高速回転させた SiO₂ 盤に試料のダイヤモンドを押し当てて研磨する。研磨中の発光の写真は盤の下に設置した鏡を利用した。発光スペクトルは光ファイバーを通して分光器で測定した。

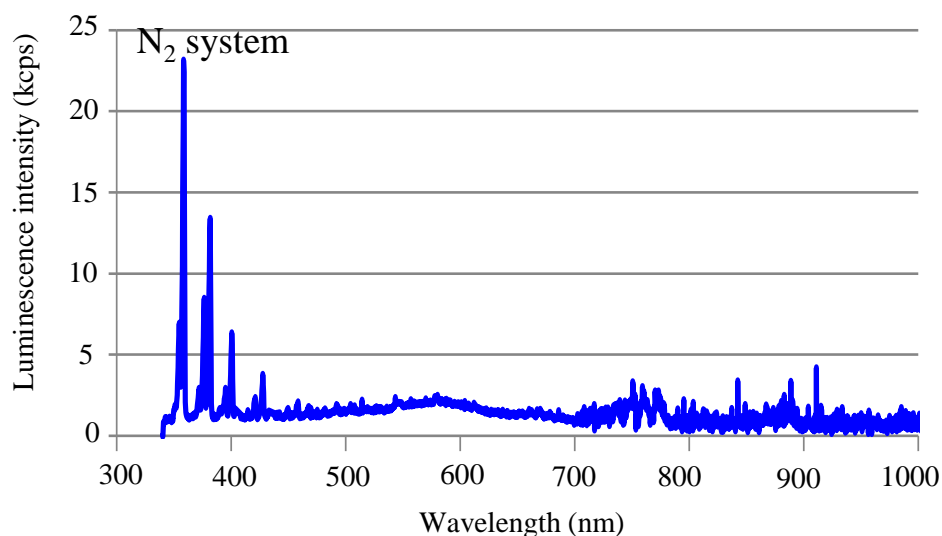


図3. 1. 4 SiO₂盤による研磨時の発光スペクトル

トライボプラズマの主な発光は大気中の N₂ ガスによる紫外発光である。

可視光の領域では、研磨中の発光はダイヤモンドの種類によって色が違っており、Ib は緑色、IIa は青色となることが分かった（図3. 1. 5、図3. 1. 6）。次に、PL 像として、UV ランプと波長フィルターによってバンドギャップより高エネルギーの 225 nm 以下の波長の光で単結晶ダイヤモンドを励起する DiamondView™ で撮影した（図3. 1. 7）。

成長セクターごとに発光強度が異なるが、研磨中の発光色は PL での発光と非常によく似ていることが分かった。CL スペクトルを図3. 1. 8に示す。研磨中の発光スペクトルと CL スペクトルを重ねると良く一致することが分かり（図3. 1. 9）、Ib では H3 センターによる緑色、IIa は Band A による青色の Luminescence であることが分かった。H3 センターは、503 nm に Zero Phonon Line (ZPL)があるが、液体窒素以上の温度の場合はフォノンで散乱され、長波長側にピークを持つバンドとなる。室温測定 of the CL（図3. 1. 7(a)）では 530 nm にピークを持っているが、研磨中の発光スペクトルのピークは 550 nm だった。これは研磨中の温度が後の図3. 2. 1で述べるように摩擦熱で 120℃まで上昇していたため、より長波長になったと考えられる。

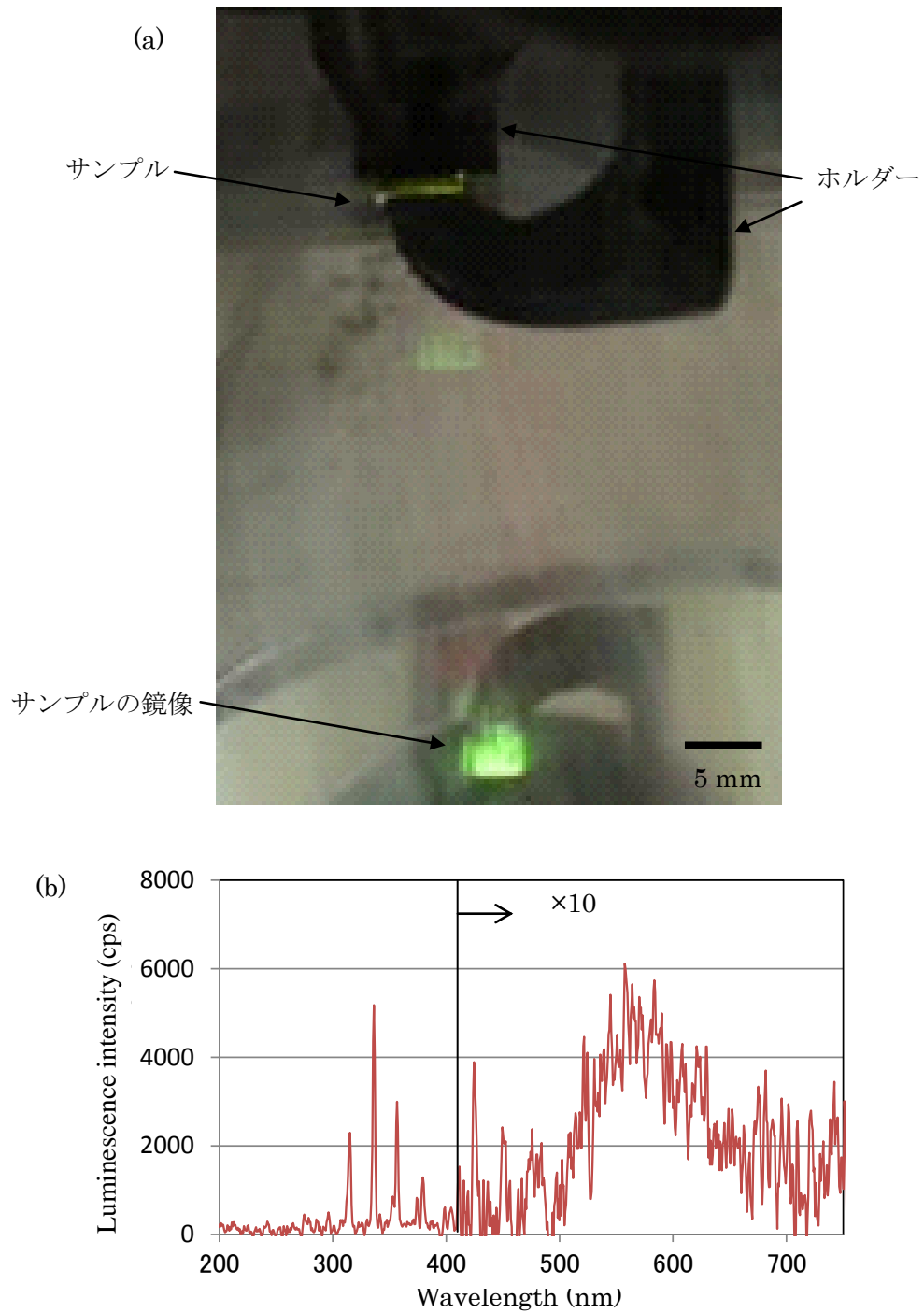


図3. 1. 5 Ib型ダイヤモンドのSiO₂盤研磨時の(a)写真と(b)可視光領域の発光スペクトル。サンプルの鏡像から緑色に発光していることが分かる。550 nmを最大強度に持つバンドが見られる。

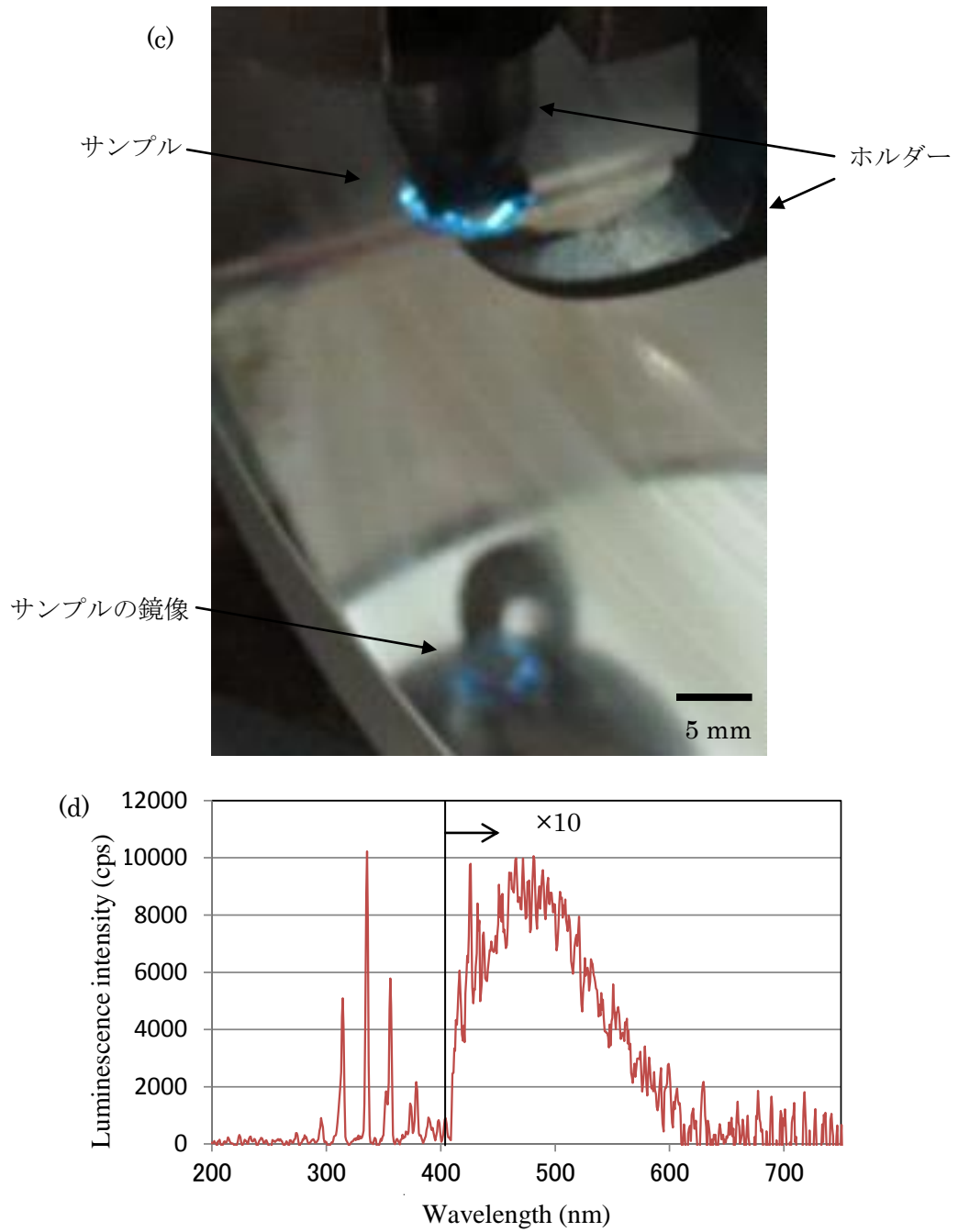


図3. 1. 6 IIa型ダイヤモンドのSiO₂盤研磨時の(a)写真と(b)可視光領域の発光スペクトル。サンプルの鏡像から青色に発光していることが分かる。480 nmを最大強度に持つバンドが見られる。

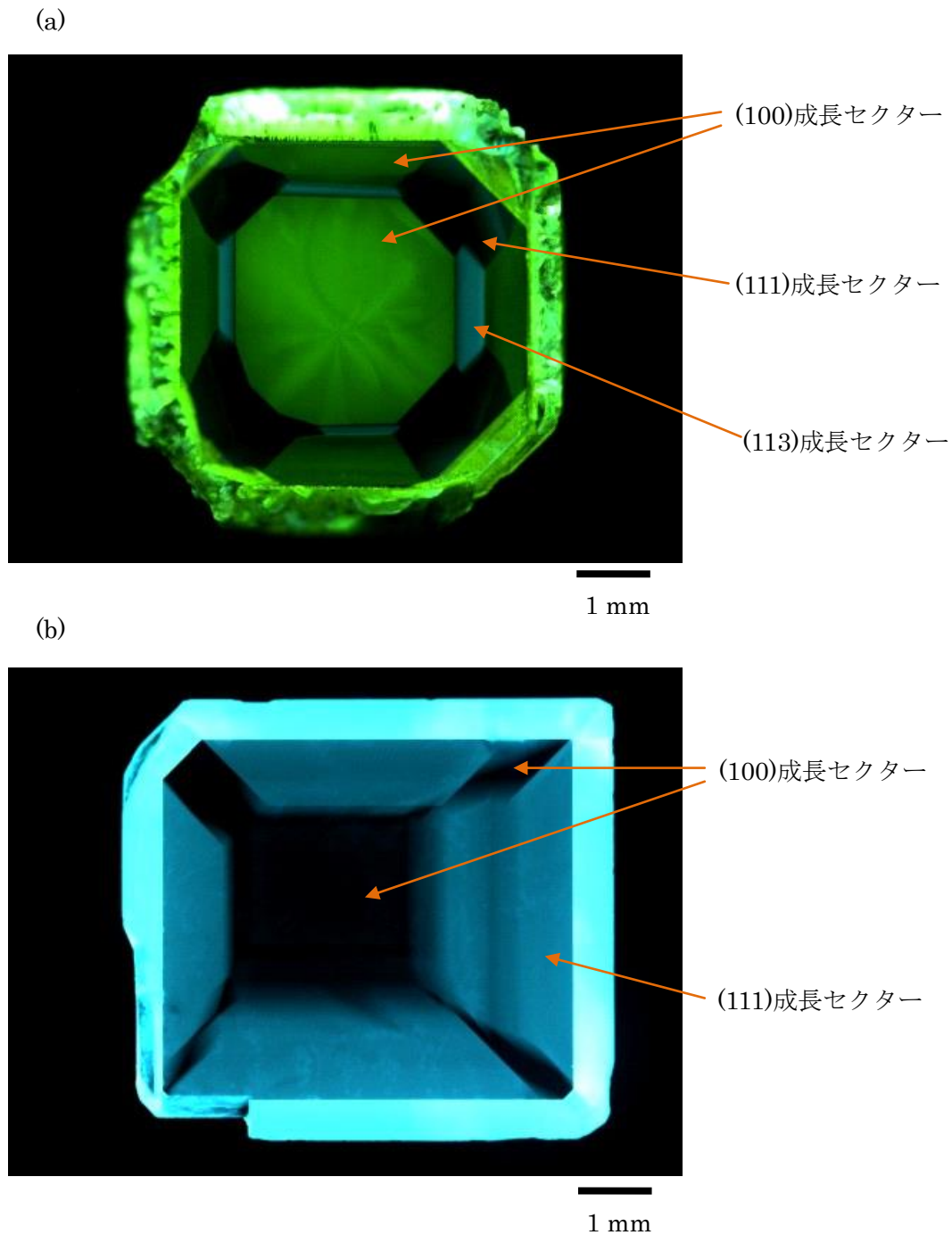


図3. 1. 7 DiamondView™で撮影したダイヤモンドの PL 像
225 nm 以下の波長で励起した。(a)Ib 型ダイヤモンドは H3 センターの緑色の発光で、
(100)成長セクターで高い強度となった。(b)IIa 型ダイヤモンドは Band A の青色の発光
で、(111)成長セクターで高い強度となった。

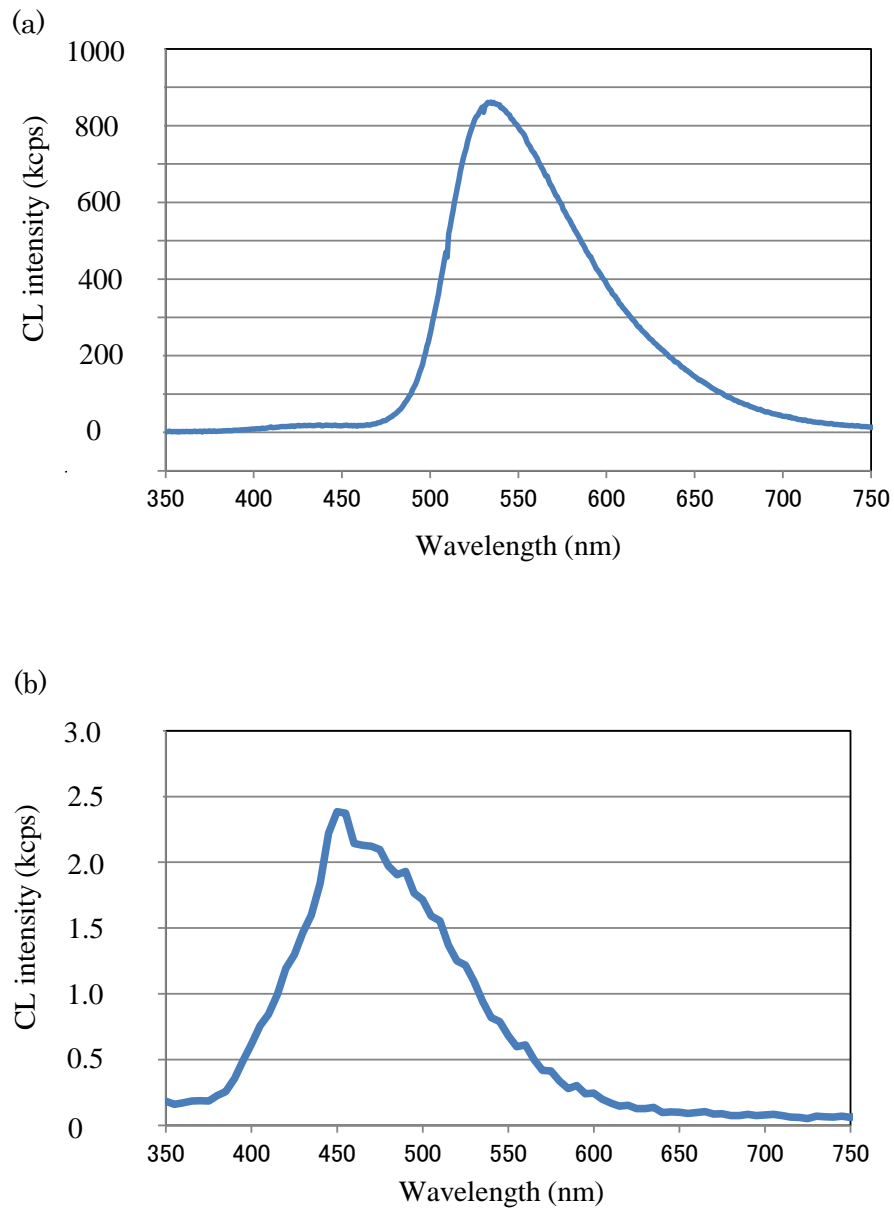


図3. 1. 8 単結晶ダイヤモンドの室温の CL スペクトル

(a)Ib 型の H3 センターによる発光、(b)IIa 型の Band A による発光。

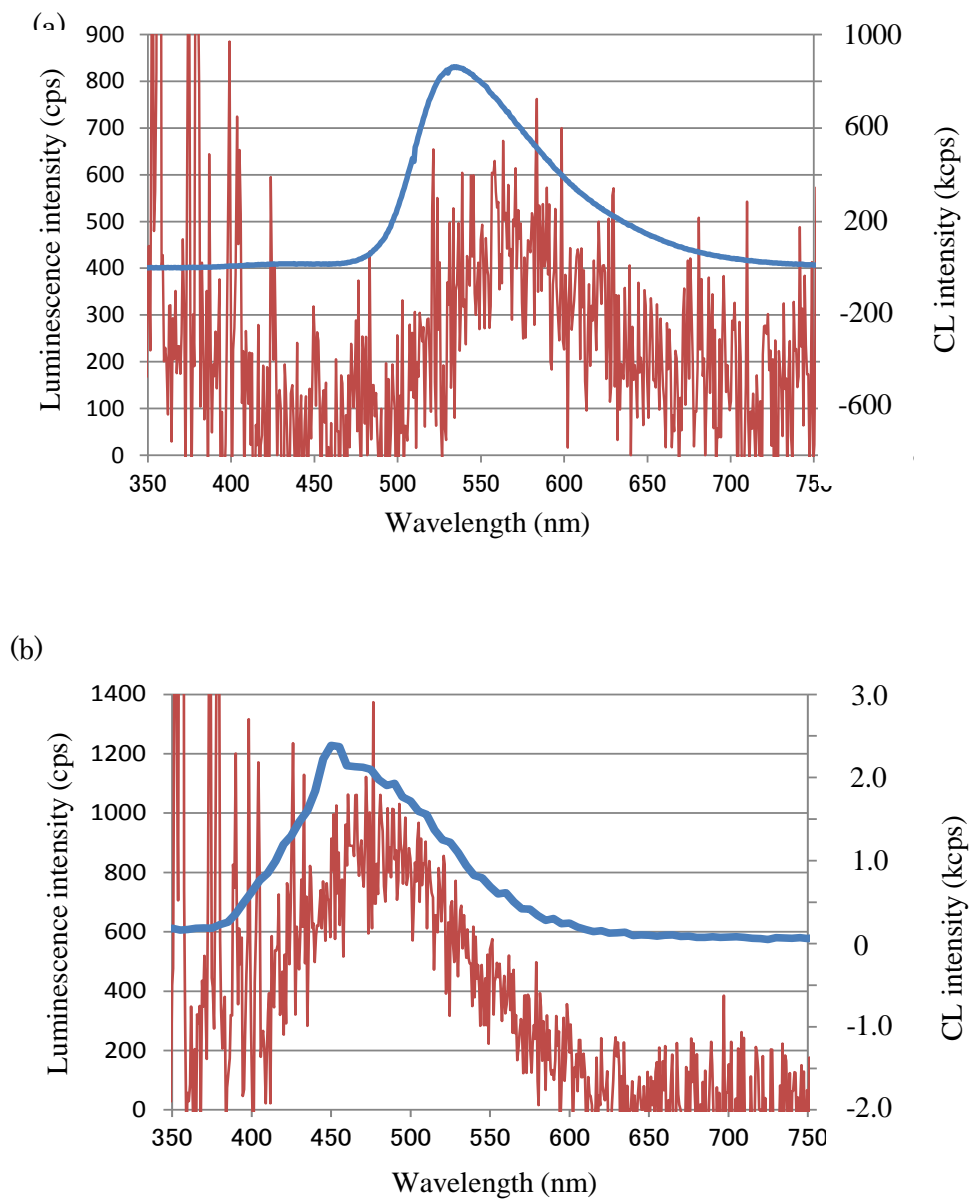


図3. 1. 9 ダイヤモンドの CL スペクトルと SiO₂ 研磨時の発光スペクトル
(a)Ib 型、(b)IIa 型、共によく一致した。

3. 2. 2. SiO₂ 盤による摩耗現象

更に、研磨速度と試料温度とプラズマ発光強度の、SiO₂ 研磨盤回転速度依存性を図 3. 2. 1～3. 2. 3に示す。温度測定は、ポリマーシートをダイヤモンドとホルダーの間に置き、ダイヤモンドとポリマーシートの間に熱電対を置いて測定した。ダイヤモンドの熱伝導率 2000 W/mK に対し、ポリマーシートは<1 W/mK であるため、表面温度はダイヤモンドのバルク中に速やかに拡散する。研磨速度は、研磨前後のサンプルの厚さを高さ計(マイクロメータ)で測定し、サンプルサイズ 7.0×6.5 mm を乗じて計算した。温度の勾配から、機械的な摩擦は研磨盤回転速度にほぼ線形に上昇していることが分かった(図 3. 2. 1)。しかしながら温度が低過ぎるため、熱反応だけで摩耗しているとは考えにくい。

これに対して研磨速度は明らかに 26 km/h から立ち上がる閾値が存在することが分かった(図 3. 2. 2)。この閾値はプラズマ発光強度と一致し(図 3. 2. 3)、プラズマ発光強度と共に研磨速度が上昇することが分かった。これらの結果から、石英盤によるダイヤモンド研磨では摩擦帯電等によるトライボプラズマの電氣的・光学的エネルギーが、ダイヤモンド表面がルミネッセンスを発するほどダイヤモンド中のキャリアを励起し、化学的な反応摩耗がしやすい表面状態となったと思われる。

これらの結果から、2つの摩耗現象モデルを提案する。第1は、トライボプラズマ中の電子やイオンがダイヤモンド表面を励起し、SiO₂ 盤や大気中の酸素との化学反応を促進するものである。第2のモデルは、トライボプラズマの窒素分子の発光の紫外線がダイヤモンドの欠陥準位を励起し、ダイヤモンドの摩耗を促進するものである。様々なセラミック材料での研磨速度の測定を通し、同じ酸化物の Al₂O₃ よりも SiO₂ の方が摩耗速度が速いことが図 3. 1. 2の結果から分かっている。結晶性で結合力の強い Al-O 間よりも、アモルファスで結合力の弱い Si-O 間の方がこれらのエネルギーを受けたときにボンドが切れやすく、酸素原子が吐き出されてダイヤモンドの摩耗に寄与していると考えられる。[10]

研磨が化学的であるもう一つの効果として、機械的研磨では(100)面の研磨速度は<100>方向と<110>方向で 20 倍もの大きな異方性があったが、SiO₂ 盤研磨では異方性が 4 倍まで低下していた。このことから、化学的摩耗となっているため研磨速度がより等方的になったと考えられる(図 3. 2. 4)。

以上のような化学的反応によってダイヤモンドが摩耗することで機械的ダメージの導入が少ない、低欠陥ダイヤモンド表面を実現することができると考えられる。次節にて表面ダメージの分析を詳細に述べる。

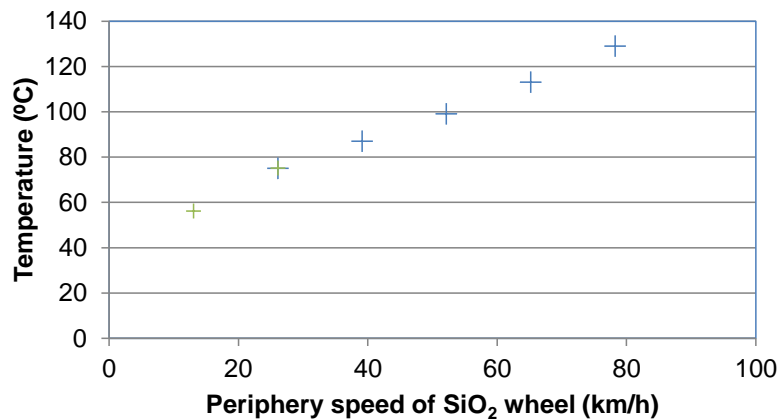


図3. 2. 1 SiO₂盤の回転速度とダイヤモンドの温度

温度は研磨盤の回転速度に線型に上昇している。

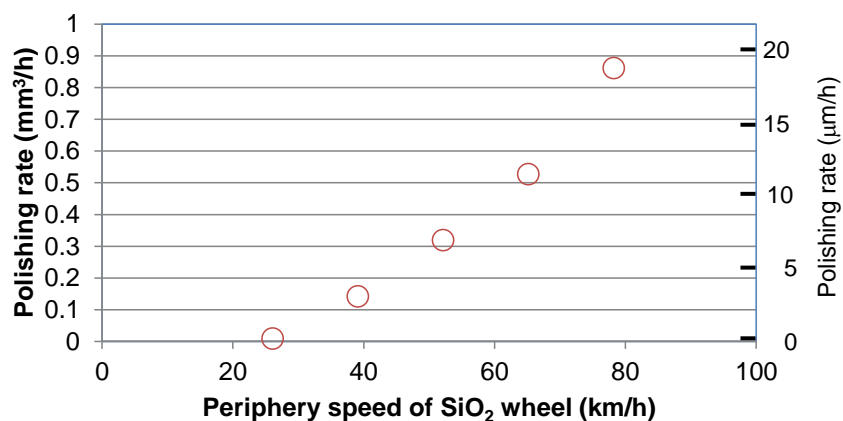


図3. 2. 2 SiO₂盤の回転速度とダイヤモンドの研磨速度

研磨速度は 26 km/h の閾値から上昇している。研磨速度は左側縦軸が体積表示、右側縦軸が試料の厚さ表示である。

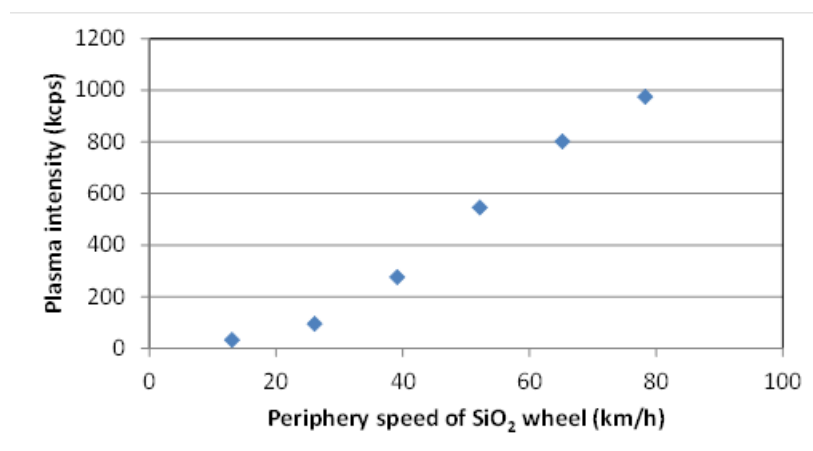


図3. 2. 3 SiO₂盤の回転速度とダイヤモンドの発光強度

ダイヤモンドの発光強度は 26 km/h の閾値から上昇している。

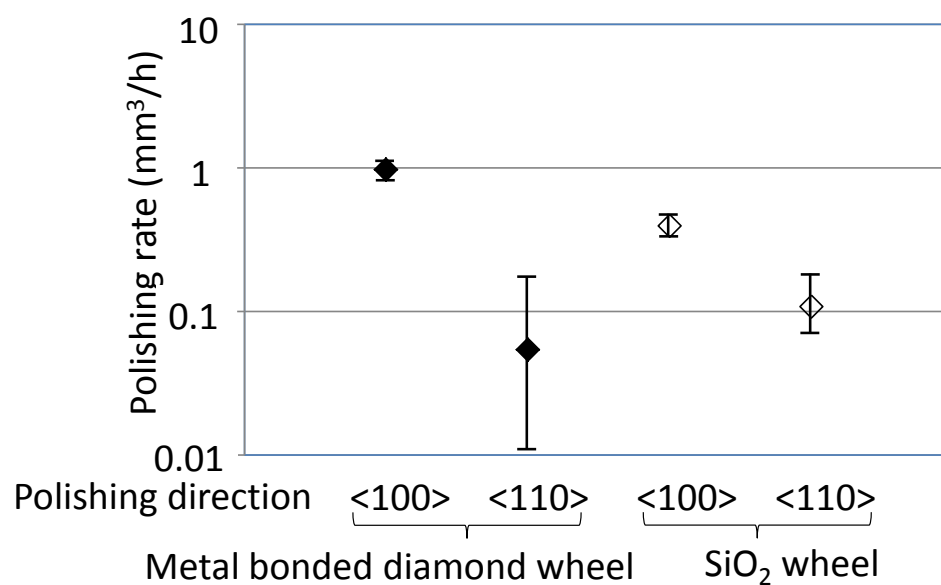


図3. 2. 4 機械研磨と SiO₂ 研磨の研磨速度の、研磨方位依存性

メタルボンド砥石による機械研磨と比べ、SiO₂ 盤による化学研磨では研磨速度の異方向性が小さく、等方的な摩耗が起こっている。

3. 3. 化学研磨した表面層の欠陥の評価

3. 3. 1. 実験方法

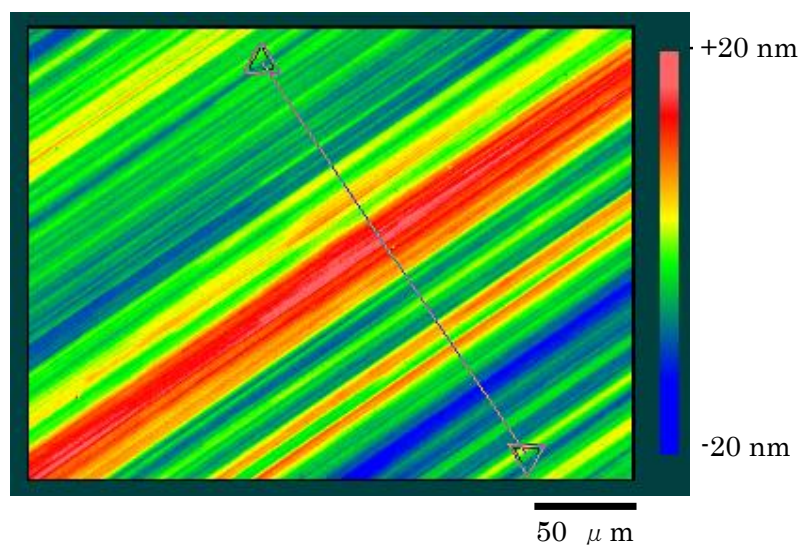
研磨後の表面ダメージの程度は評価が困難であるが、Haisma らは RBS で[11]、Volpe らは CL で表面ダメージを評価し[12]、伊藤や Silva らが研磨後のドライエッチングで表面ダメージが軽減することを報告[13,14]したことは、第1. 1 節で述べた通りである。本研究では、研磨後の表面ダメージ評価をするため、2 種類の表面修飾を行って電子親和力の異なる表面を構成して[15]、SEM 観察を行った。酸素終端表面は熱硫酸硝酸処理で形成した。また水素終端は 2.45GHz のマイクロ波プラズマ炉を用い、表面形状が変化しないよう試料温度 800℃以下で形成した。

その他、通常の研磨表面評価法として、研磨後は光学顕微鏡観察と、3D 表面形状測定機(Zygo, NewView)による表面粗さ測定を行った。研磨は2 種類の方法を用い、機械研磨としてはメタルボンド砥石を用い、熱化学研磨としては合成石英(SiO_2)盤を用いた。研磨速度は 400~3000rpm、試料の荷重は 0.5~3kg とした。機械研磨した表面のうち、特にクラックが入った箇所を詳細に観察した。表面の算術平均粗さは図 3. 3. 1 に示す通り $R_a=5.1 \text{ nm}$ であった。

3. 3. 2. 表面層における研磨誘起ダメージの評価

酸素終端処理した表面では表面形状に応じた像になっていたのに対して、水素終端処理した表面ではクラックの周囲 $4 \mu\text{m}$ の範囲で暗いコントラストの広がりが見られた(図 3. 3. 2)。これはクラック周辺の結晶に結晶欠陥が導入されているため、SEM の一次電子で励起されたキャリアが消滅しやすいためと考えられる。

(a)



(b)

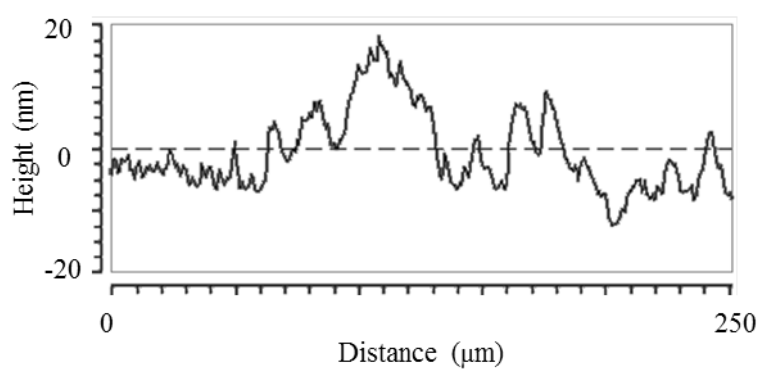


図3. 3. 1 メタルボンド砥石により研磨した単結晶ダイヤモンドの表面粗さ
(a) AFM 像、(b)高さヒストグラム。

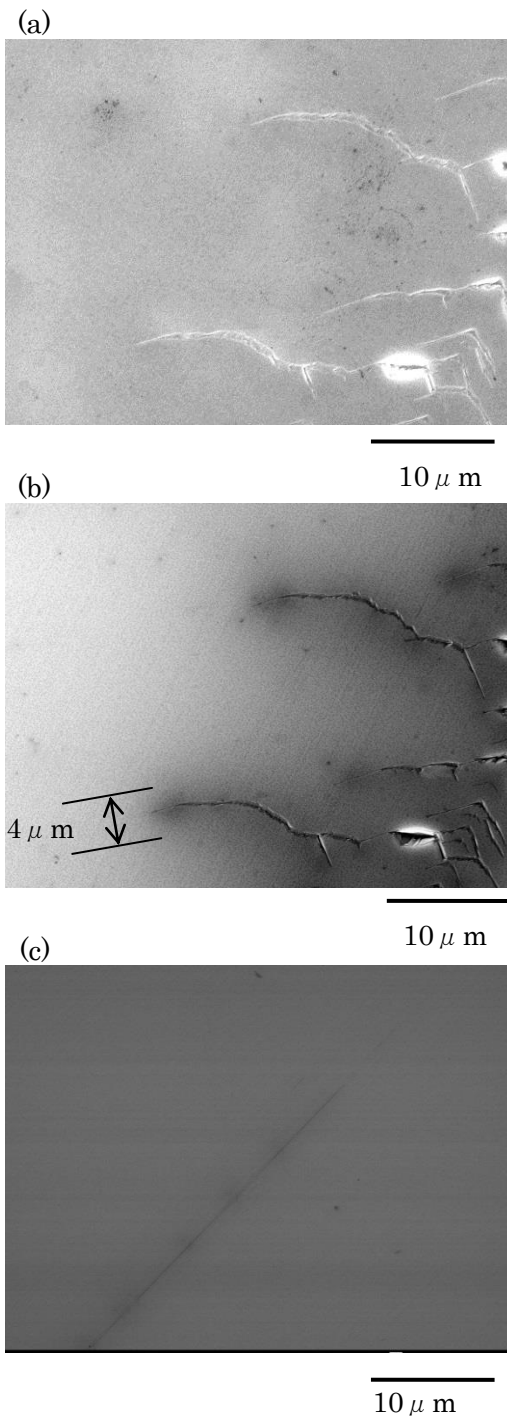


図3. 3. 2 機械的研磨をしたダイヤモンド表面のダメージ部のSEM画像
(a)酸素終端表面、亀裂の形状に応じた画像になっていた。(b)水素終端表面、亀裂だけでなく、平坦な部分にもキャリア密度に応じた明暗が広がっていた。(c)亀裂の無い部分の水素終端表面、平坦だがキャリア密度に応じた暗線が存在した。

結晶欠陥と表面終端状態および2次電子の放出メカニズムを図3. 3. 3に示す。酸素終端表面では(a)のように表面障壁が大きいため、ほぼ表面形状のみに応じた二次電子像となり、内部のキャリア密度情報は得られないと考えられる。一方、ノンドープもしくはBドープ単結晶ダイヤモンドの水素終端表面は負の電子親和力[15]を持つため、(b)のように表面障壁が無く電子放出しやすい状態になる。このとき、ダイヤモンドの表面層に欠陥準位がある場合は、励起されたキャリアがトラップされて、電子放出できなくなる。このため、水素終端表面では内部のキャリア密度を良く反映した二次電子像として観察することができると考えられる。

この手法は不純物が少ないIIa型単結晶ダイヤモンドもしくはp型単結晶ダイヤモンドでのみ使用できる手法である。窒素などのn型不純物を含むIb型単結晶ダイヤモンドなどでは、水素終端表面によって確かに電子親和力が負にはなるが、ドナー準位が表面p型層のキャリアを消滅させることでバンドベンディングが起き、事実上表面障壁が出来るため、内部キャリアを反映した二次電子像は得られなくなるためである[15]。

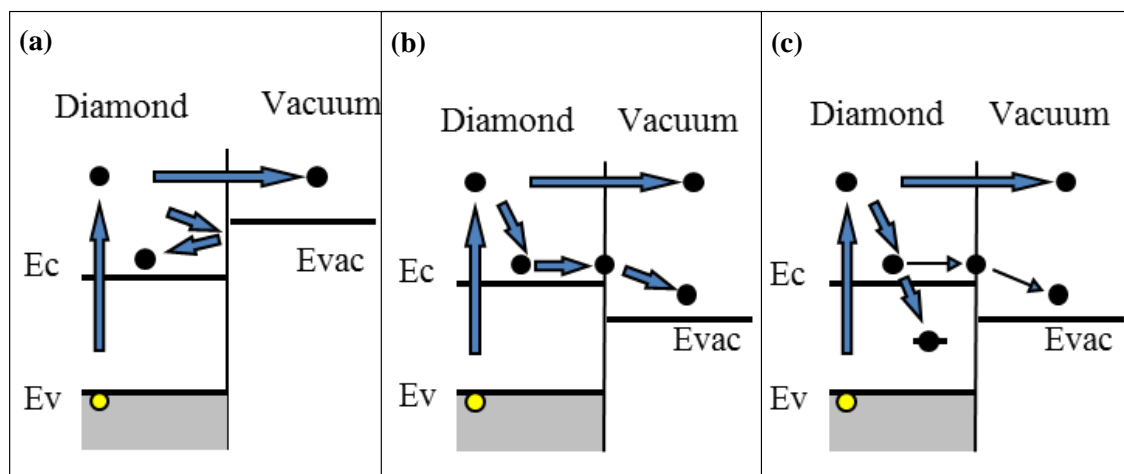


図3. 3. 3 ダイヤモンド表面のバンド図

E_c , E_v , E_{vac} は伝導帯、価電子帯、真空準位を示す。(a)酸素終端表面。(b)水素終端表面。(c)水素終端表面だが表面近傍に欠陥準位を持つ場合。

研磨ダメージの範囲を評価するため、加速電圧を変化させて測定した SEM 像を図 3. 3. 4 に示す。また、図の白線部分の SEM の二次電子強度をグラフ化したものを図 3. 3. 5 に示す。加速電圧を変化させても、二次電子像の強度の FWHM は 5keV の時に 3.96 μm 、20keV の時に 4.53 μm となり、1 次電子の侵入長が大きく変わっても FWHM はほとんど変化が無いことが分かった。

ダイヤモンド中の電子の侵入長 R は、横方向の散乱距離を $2r_B$ として、

$$R = 27.6 (E_0^{1.67}) A / \rho (Z^{8/9}) \quad (1)$$

$$r_B / R = 0.412 \quad (\text{炭素原子の場合}) \quad (2)$$

で表すことができる。ここで、 E_0 は加速電圧 (keV)、 A は原子量、 ρ は密度 (g/cm^3)、 Z は原子番号である [16]。式 (1) から電子の侵入長さは $E_0 = 5 \text{ keV}$ のとき $R = 280 \text{ nm}$ 、 $E_0 = 20 \text{ keV}$ のとき $R = 2800 \text{ nm}$ である。これにより、横方向の電子散乱距離は $E_0 = 5 \text{ keV}$ のとき $r_B = 231 \text{ nm}$ 、 $E_0 = 20 \text{ keV}$ のとき $r_B = 2310 \text{ nm}$ ということになる。このことから、 $E_0 = 5 \text{ keV}$ のときの二次電子強度の FWHM は横方向の電子散乱距離の 17 倍にもなり、単純な電子散乱ではなくキャリアを消滅させる結晶欠陥が FWHM の 4 μm 相当まで広がって存在すると考えられる。

これらのことから、機械的研磨によって形成された結晶欠陥は亀裂発生部から 4 μm 程度まで残留していることが分かった。

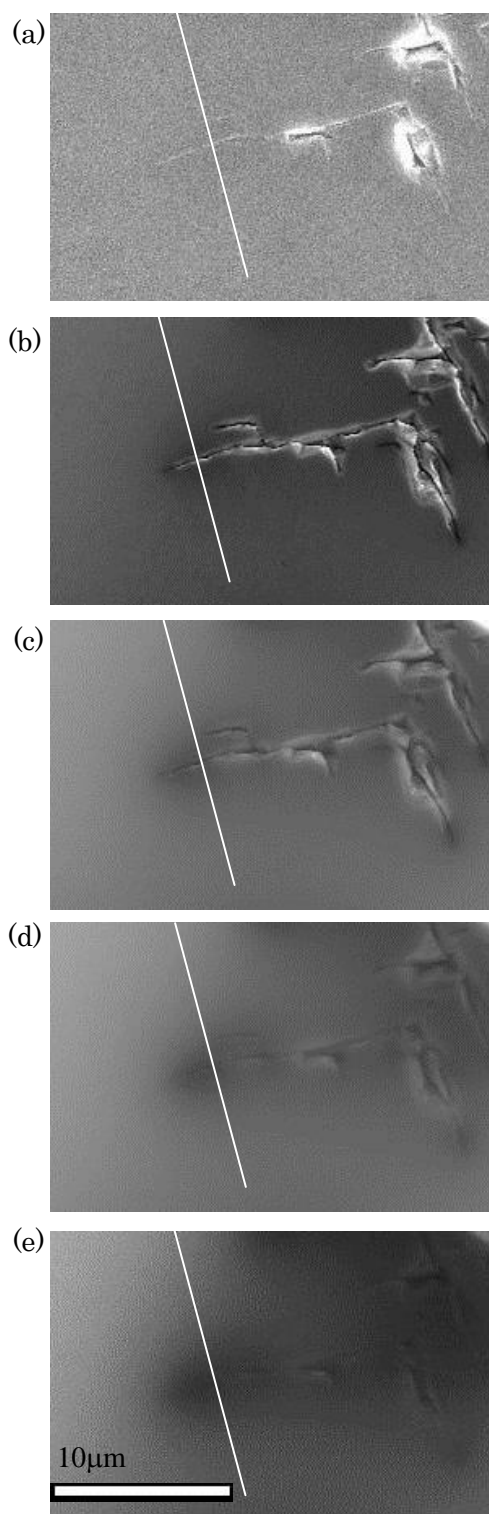


図3. 3. 4 加速電圧を変えた場合のSEM像

(a)酸素終端表面。水素終端表面で加速電圧を(b)5kV, (c)10kV, (d) 15kV, (e) 20kV とした場合。図3. 3. 5に白線のSEM強度分布をプロットした。

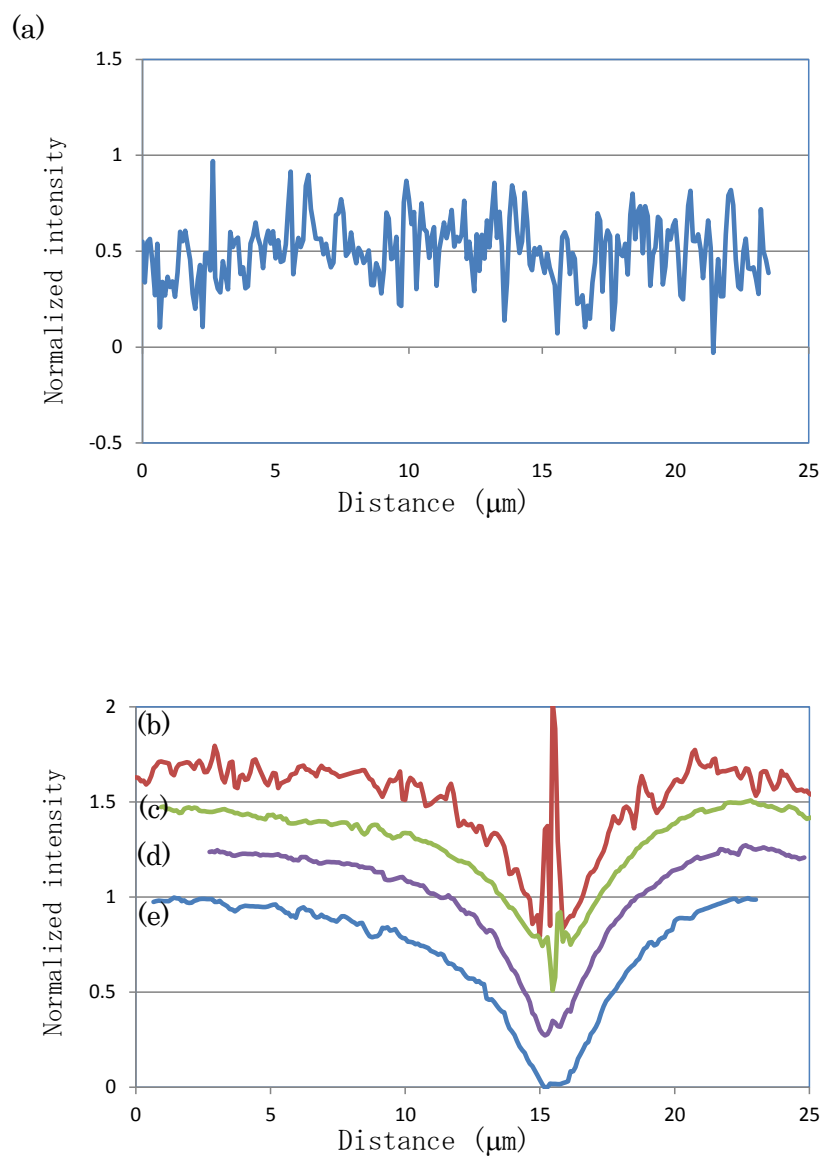


図3. 3. 5 SEM 画像の強度プロファイル

(a)酸素終端表面。(b)水素終端表面 5kV, (c)10kV, (d) 15kV, (e) 20kV。加速電圧が変わり、横方向の電子散乱長が変化しても、強度分布の FWHM は変化しなかった。

さらにこれらのダメージを詳細に分析するため、表面の Raman 散乱スペクトルの分布を測定した。ダイヤモンドの Raman ピークは 1333 cm^{-1} 付近に発生し、応力に応じて $3.2\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ のピークシフトが生じ、高波数側が圧縮、低波数側が引張応力となる [17,18]。表面粗さとしては、機械的研磨と化学的研磨で $Ra=0.4\sim0.5\text{ nm}$ と同等になるまで精密に研磨した。機械的研磨の AFM 像を図 3. 3. 6 に、化学的研磨のものを図 3. 3. 7 に示す。

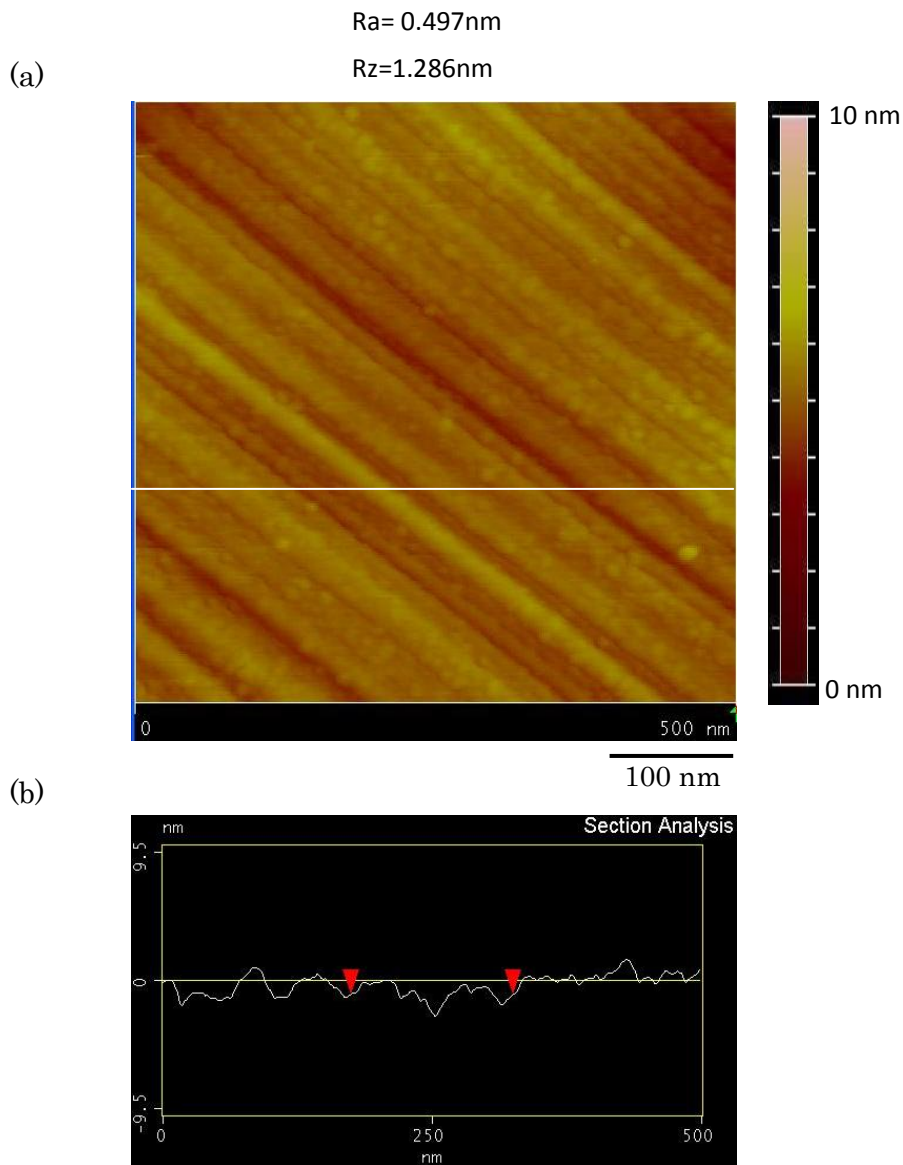


図 3. 3. 6 機械的研磨表面の AFM 像

(a)機械研磨の表面の AFM 像、(b) 機械研磨の表面高さプロファイル ((a)の白線の箇所)。

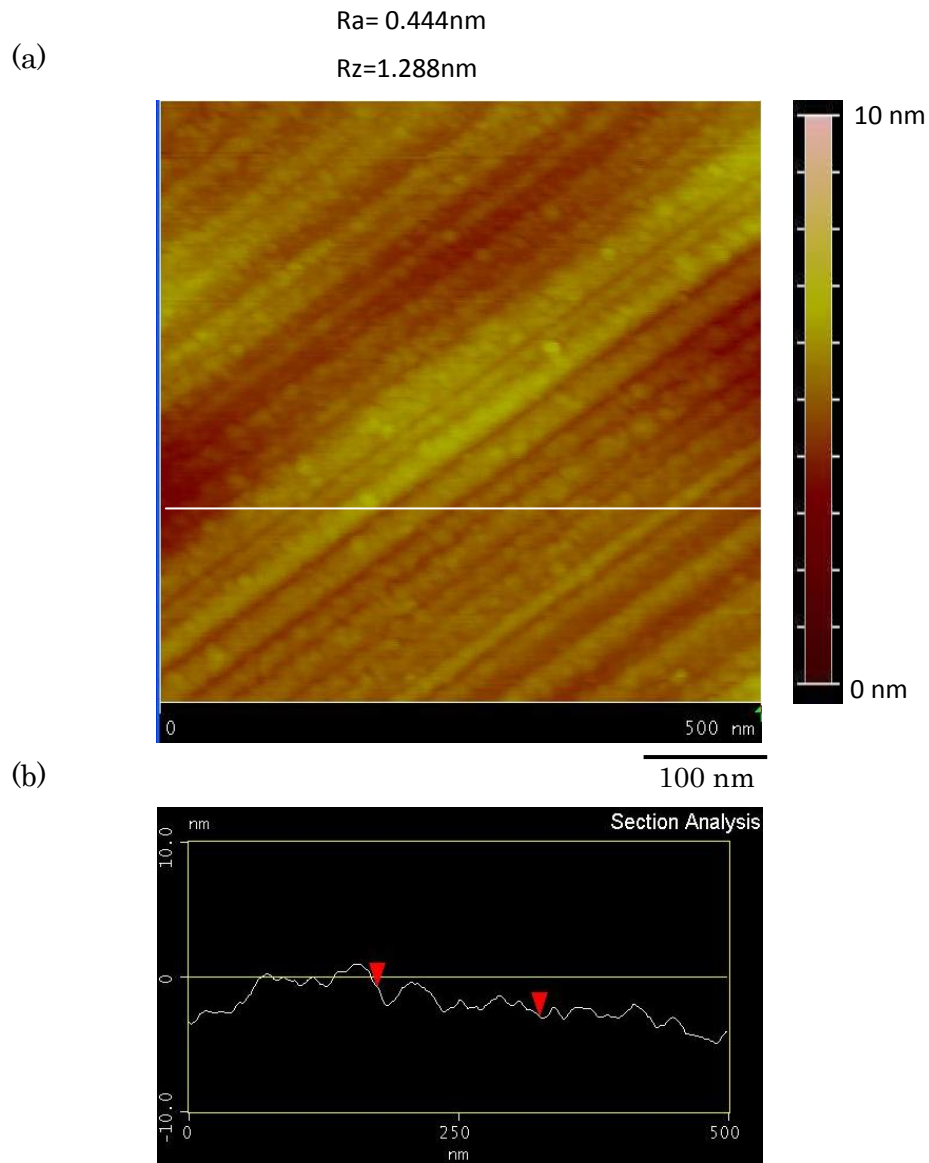


図 3. 3. 7 化学的研磨表面の AFM 像

(a)SiO₂ 盤による研磨表面の AFM 像、(b) SiO₂ 盤による研磨後の表面高さプロファイル
((a)の白線の箇所)。

このように同等の表面粗さとなるように精密研磨しても、機械的研磨では図3.3.8(a)に示すように微小亀裂が発生していた。微小亀裂の深さ方向の断面 Raman マッピングを測定したが、微小亀裂の部分で Raman 強度としては分布があるものの、Raman Shift 量としては微小亀裂部分 (図の矢印) の 1331.80cm^{-1} と平坦な表面の 1331.90cm^{-1} の差は 0.1cm^{-1} と小さく、応力は 30MPa 程度と小さかった。例えば、熱フィラメント法で Si 基板上に作製したダイヤモンド薄膜は、天然ダイヤモンドに比べて $1\sim 3\text{cm}^{-1}$ 程度高波数側で観測され[19]、 $300\sim 940\text{MPa}$ の圧縮応力が生じているおり、これに比べれば充分小さな応力と言える。化学的研磨した表面も同程度だった (図3.3.9)。応力自身は残留せずにはほとんど解放されていることが分かった。

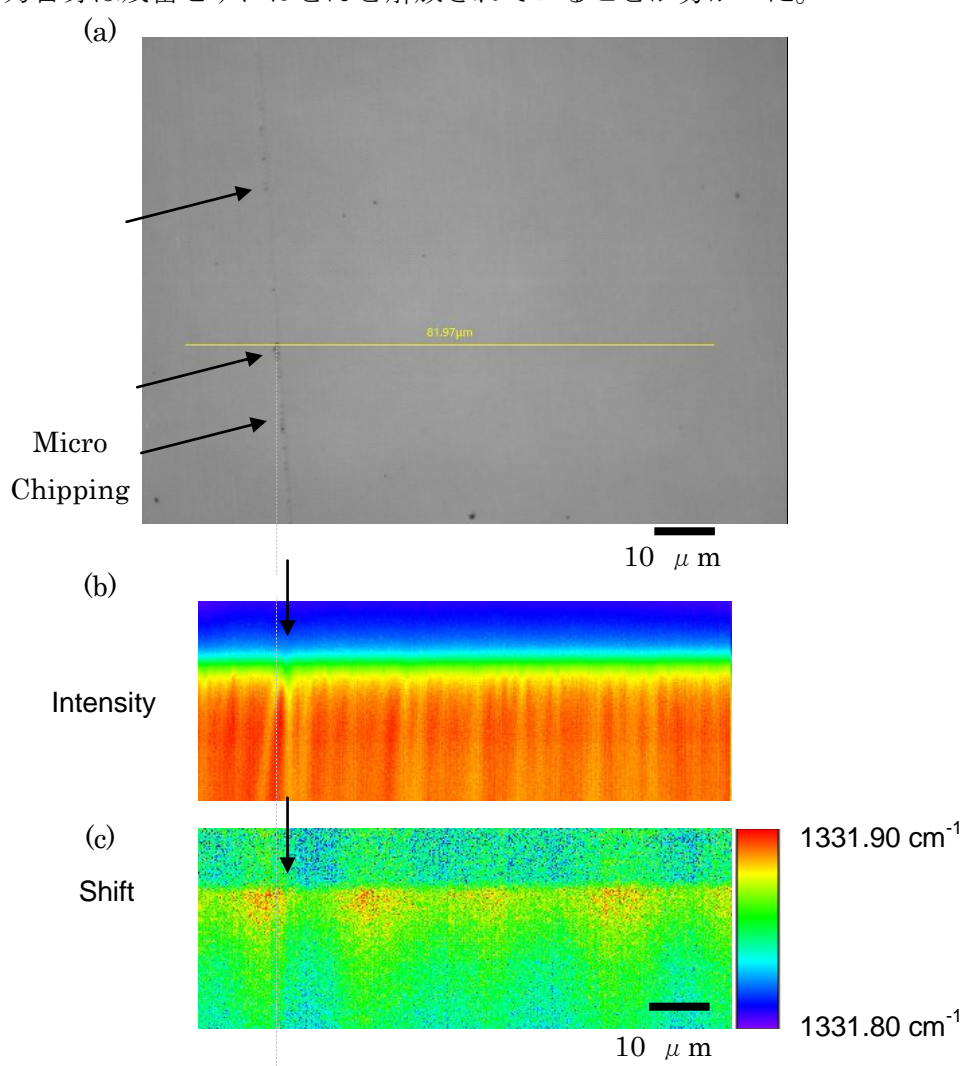


図3.3.8 機械的研磨表面の断面 Raman 像

(a)機械研磨表面の光学顕微鏡像、(b) 機械的研磨表面の Raman 強度分布像と(c)シフト分布像

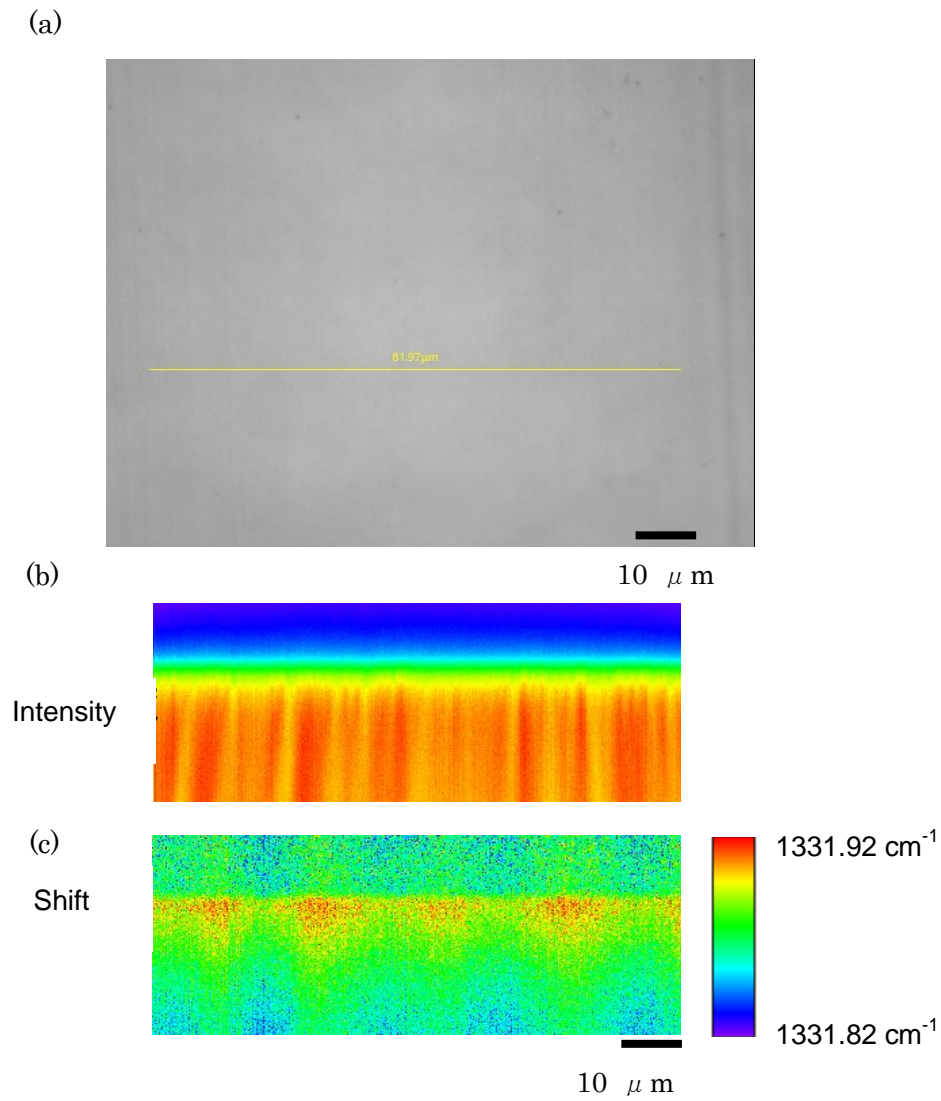
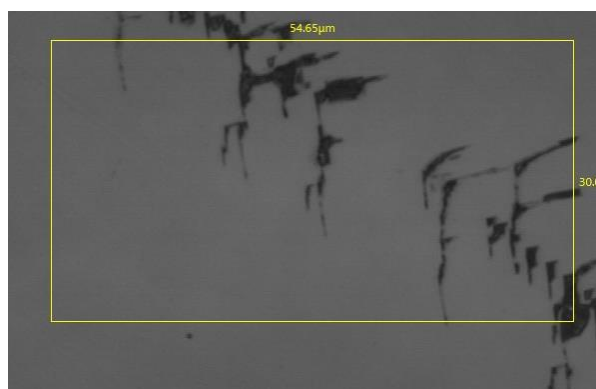


図3. 3. 9 化学的研磨表面の断面 Raman 像

(a)SiO₂盤による研磨表面の光学顕微鏡像、(b) 機械研磨で表面 Raman 強度分布像と(c) シフト分布像

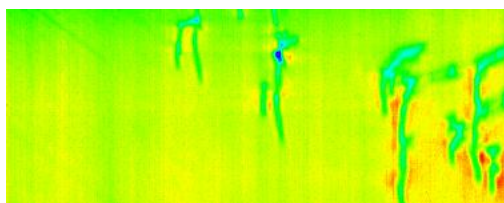
同様に、図3. 3. 4で観察した機械的研磨で発生したマイクロチップング部分の Raman 表面マッピングと断面マッピングを測定した（図3. 3. 10～11）。部分的にシフトが見られ、応力が残留している様子が見られたが、表面方向及び深さ方向への分布は小さい事が分かった。シフト量の位置依存性のグラフ（図3. 3. 12(f)）から、亀裂自身(1331.88cm^{-1})には周辺の平坦部(1331.95cm^{-1})と比べて $-0.07\text{ cm}^{-1} = -22\text{ MPa}$ の引張応力が存在しているが、Raman Shift 分布の FWHM は $1.50\text{ }\mu\text{m}$ であり、キャリア密度分布の FWHM $4\text{ }\mu\text{m}$ よりも短い距離で微弱な応力も解消していた。このことから、応力というマクロな欠陥とは異なる分布で結晶構造の欠陥が存在し、キャリアの消滅が起こっていることが分かった。これらのことから、キャリア移動を伴う用途でのダイヤモンドの利用においては、このような機械的ダメージを極力低減させることが必要であることが分かった。

(a)

10 μm

(b)

Intensity



(c)

Shift

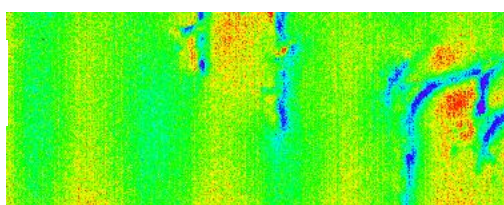
 1332.00 cm^{-1} 1331.87 cm^{-1} 10 μm

図3. 3. 10 機械的研磨で亀裂のある場所の(a)光学顕微鏡像と、(b)表面 Raman 強度分布像と(c)シフト分布像。

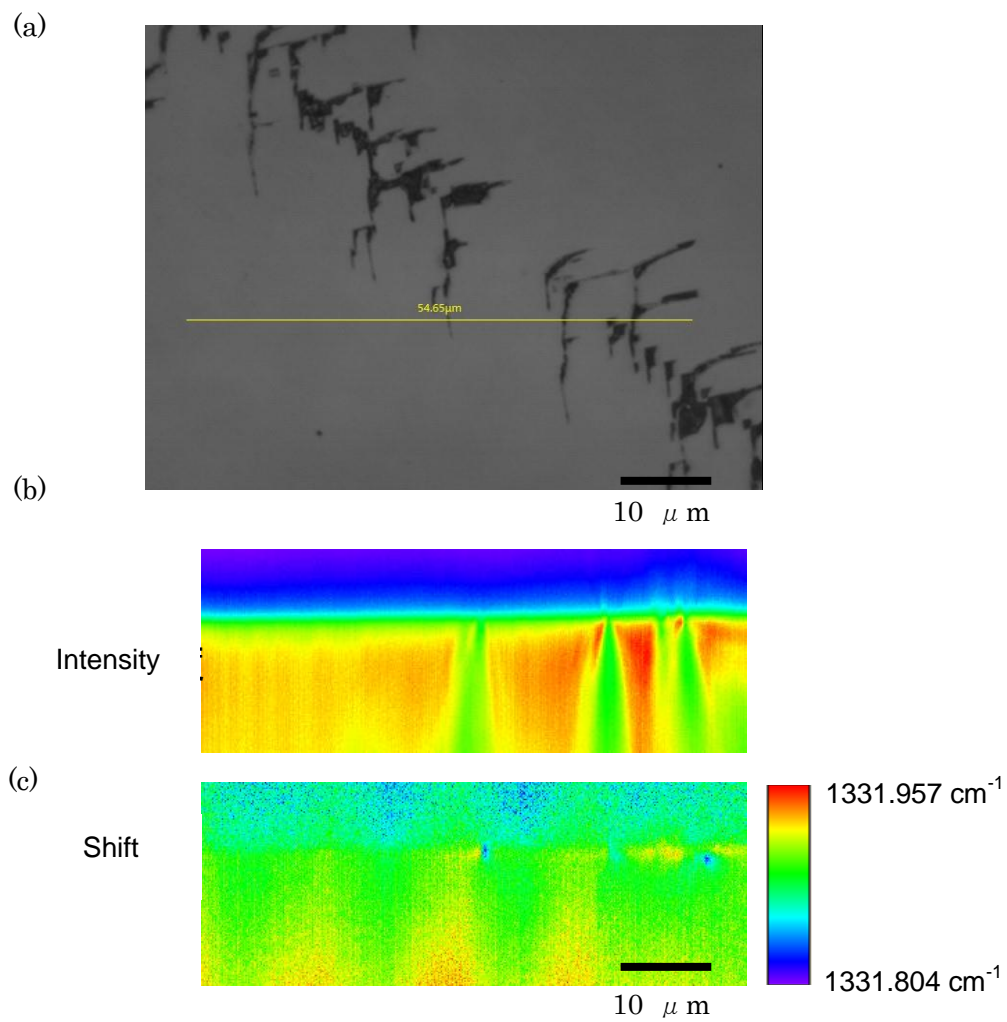


図3. 3. 1 1 機械的研磨で亀裂のある場所の(a)光学顕微鏡像と、
(b)断面 Raman 強度分布像と(c)シフト分布像。

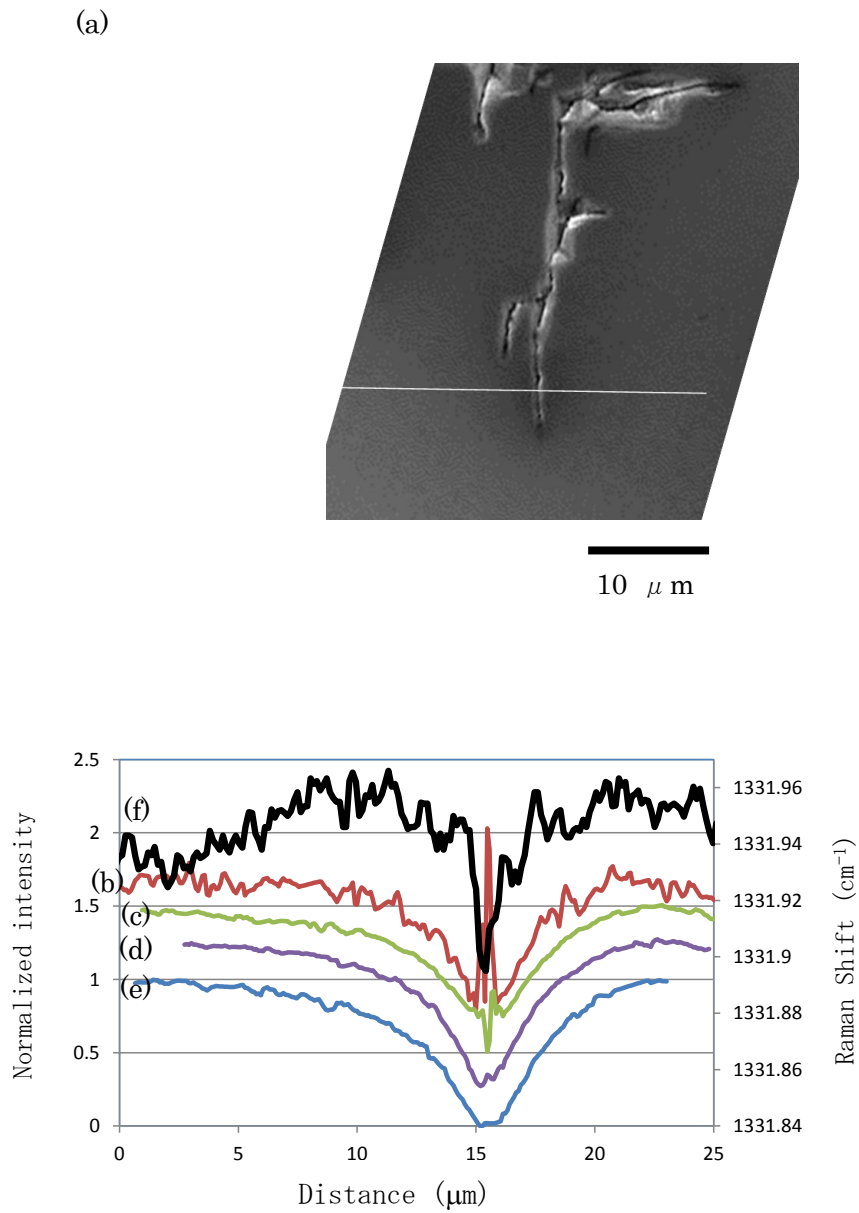
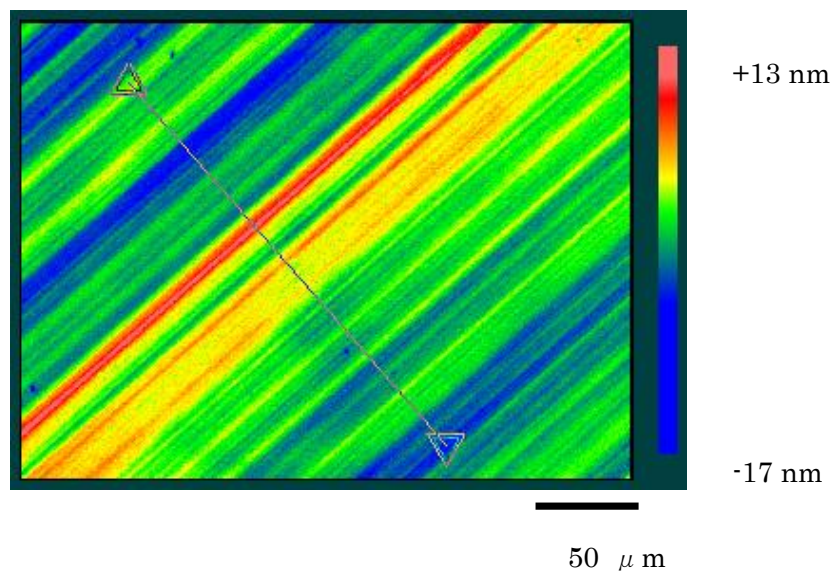


図3. 3. 1 2 機械研磨で亀裂のある場所の2次電子放出強度分布とRamanシフト
(a)測定箇所の顕微鏡写真、(b)水素終端表面の2次電子放出強度分布 5kV, (c)10kV, (d) 15kV, (e) 20kV、(f)Ramanシフト分布。2次電子の分布より、応力を示すRamanシフト分布の方が狭かった。

3. 3. 3. 低ダメージ表面層の高品質 IIa 型ダイヤモンド

同様の手法で機械的研磨と化学的研磨の表面について比較を行った。共に研磨筋が存在し、表面粗さは機械的研磨（図3. 3. 1）は $Ra=5.1\text{nm}$ 、化学的研磨は $Ra=2.3\text{nm}$ となった(図3. 3. 1 3)。機械研磨表面はクラックの全くない箇所でも線状コントラストが SEM で観察され(図3. 3. 2 (c))、研磨ダメージを反映していると思われる。

(a)



(b)

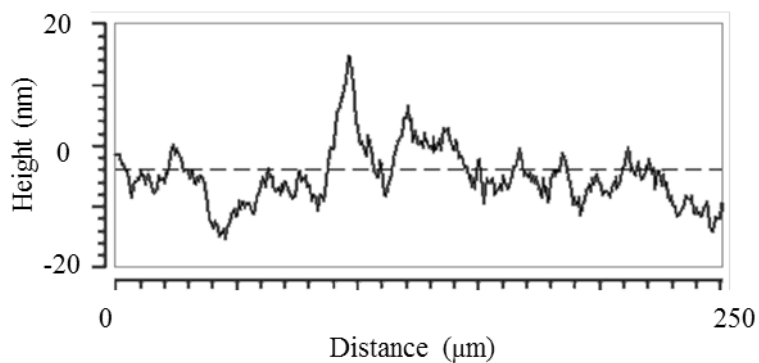


図3. 3. 1 3 SiO₂盤により化学的研磨した単結晶ダイヤモンドの表面粗さ
(a) AFM 像、(b)高さヒストグラム。

一方、化学的研磨表面はほぼ同じ表面粗さにも関わらず二次電子像にコントラストはなかった(図3. 3. 14)。石英はダイヤモンドと比較して硬度が非常に低いため、少ない機械的ダメージでダイヤモンドを研磨できたと考えられる。また表面粗さに関しては石英盤の面性状の改善等により抑制できると考える。

以上の結果から、 SiO_2 盤を用いることでダイヤモンド表面、雰囲気ガス、および SiO_2 盤が電氣的・光學的に励起され、化学的にダイヤモンドが摩耗することによって、表面ダメージの少ないダイヤモンド表面を形成することができると分かった[20]。

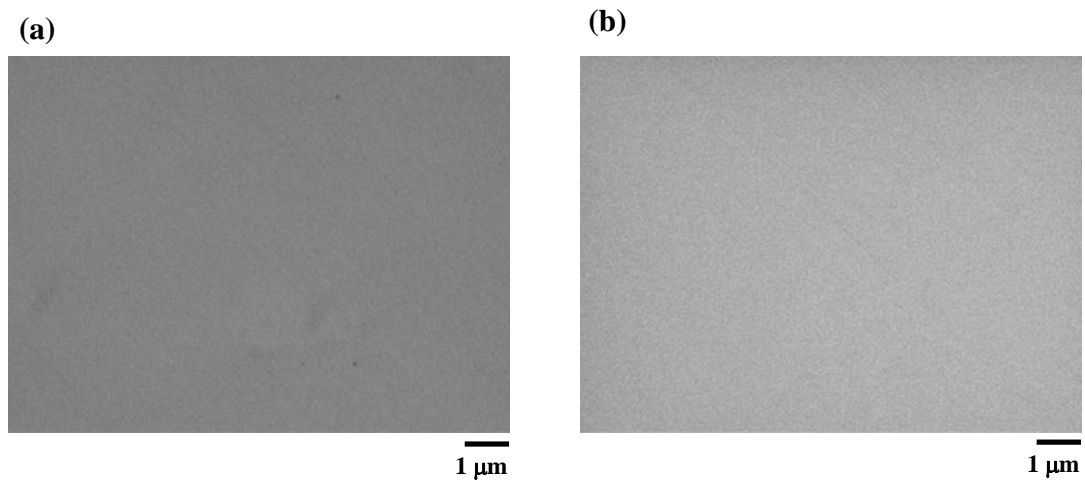


図3. 3. 14 SiO_2 盤により化学的研磨した単結晶ダイヤモンドのSEM像
(a)酸素終端表面、(b)水素終端表面。

3. 4. 結言

本章では、従来の硬いダイヤモンド砥粒を用いて表面層にダメージを導入しながら行っていた機械的研磨に対し、はるかに柔らかい SiO_2 盤での化学的研磨のメカニズムと、それによって得られる表面状態について評価した。 SiO_2 盤と単結晶ダイヤモンドの摩擦帯電によってトライボプラズマが発生し、ダイヤモンドが励起されて特有のルミネッセンスを発することが分かった。また SiO_2 盤の回転速度に対し、発光強度と研磨速度の依存性が良く一致し、電氣的及び光学的に励起されたエネルギーがダイヤモンド表面に吸収されて活性化し、化学的な研磨が促進されることが分かった。また、機械的研磨では大きかった研磨速度の異方性が、 SiO_2 盤での研磨では小さくなることが分かり、機械的研磨とは全く異なる反応で摩耗が進行することが分かった。

また、ダイヤモンドの表面層のダメージは評価が困難だったが、ダイヤモンドが負の電子親和力を示すことを利用して、二次電子像でダイヤモンド中のキャリアの消滅状態分布を測定した。その結果、機械的研磨ではキャリアが消滅する結晶欠陥が生成されるのに対し、化学的研磨では表面層ダメージが少なく、理想に近い表面が得られることを明らかにした[10,20]。

参考文献

- [1] J. R. Hird and J. E. Field, "Diamond polishing", *Proc. R. Soc. Lond A*, **460**, 3547-3568 (2004).
- [2] M. P. Hitchiner, E. M. Wilks and J. Wilks, "The polishing of diamond and diamond composite materials", *Wear*, **94**, 103-120 (1984).
- [3] J. Wilks, "Experiments on polishing of diamond", *Nature* **243**, 15-18 (1973).
- [4] K. Nakayama and R. A. Nevshupa, "Plasma generation in a gap around a sliding contact", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, L53-L56 (2002).
- [5] T. Yamashita, K. Imasato, N. Haraguchi and M. Nagashima, "Light pulses emitted at microfractures formed by friction between two solid materials", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1632-L1634 (1995).
- [6] H. Sumiya, and K. Harano, "Wear characteristics of binder-less nano-polycrystalline diamond and cubic boron nitride", *Adv. Mater. Res.*, **1017**, 406-410 (2014).
- [7] K. Nakayama and H. Hashimoto, "Triboemission of charged particles and photons from wearing ceramic surfaces in various gases", *Tribology Trans.*, **35**, 643-650 (1992).
- [8] T. Miura and K. Nakayama, "Spectral analysis of photons emitted during scratching of an insulator surface by a diamond in air", *J. Appl. Phys.*, **88**, 5444-5447 (2000).
- [9] K. Nakayama, "Microplasma Generated in a Gap of Sliding Contact", *J. Vac. Soc. Jpn.*, **49**, 618-623 (2006).
- [10] N. Tatsumi, K. Harano, T. Ito, and H. Sumiya, "The luminescence emitted from the type Ib and IIa diamonds under the SiO₂ polishing process", *Diam. Relat. Mater.*, **83**, 104-108 (2018).
- [11] J. Haisma, F. J. M. van der Kuis, B. A. C. M. Spierings, J. M. Oomen, and F. M. J. G. Fey, "Damage-free tribochemical polishing of diamond at room temperature: a finishing technology", *Precis. Eng.*, **14**, 20-27 (1992).
- [12] P. Volpe, P. Muret, F. Omnes, J. Achard, F. Silva, O. Brinza and A. Gicquel, "Defect analysis and excitons diffusion in undoped homoepitaxial diamond films

- after polishing and oxygen plasma etching", *Diam. Relat. Mater.*, **18**, 1205-1210 (2009).
- [13] M. Yamamoto, T. Teraji, T. Ito, "Improvement in the crystalline quality of homoepitaxial diamond films by oxygen plasma etching of mirror-polished diamond substrates", *J. Cryst. Growth*, **285**, 130-136 (2005).
- [14] F. Silva, J. Achard, O. Brinza, X. Bonnin, K. Hassouni, A. Anthonis, K. De Corte, and J. Barjon, "High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth", *Diam. Relat. Mater.*, **18**, 683-697 (2009).
- [15] L. Diederich, O. M. Kuettel, P. Ruffieux, Th. Pillo, P. Aebi and L. Schlapbach, "Photoelectron emission from nitroge- and boron-doped diamond", *Surf. Sci.*, **417**, 41-52 (1998).
- [16] K. Kanaya, S. Okayama, "Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5**, 43-58 (1972).
- [17] 野間健二, 神子公男, 光田好孝, "分光器の温度依存性を考慮した高精度ラマン分光測定", *表面技術*, **64**, 133-139 (2013).
- [18] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, and M. Cardona, "Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond- and zinc-blende-type semiconductors", *Phys. Rev. B*, **5**, 580-593, (1972).
- [19] 吉川正信, "ラマン分光法によるダイヤモンド薄膜の評価", *表面技術*, **42**, 1217-1222 (1991).
- [20] N. Tatsumi, K. Harano, T. Ito, and H. Sumiya, " Polishing mechanism and surface damage analysis of type IIa single crystal diamond processed by mechanical and chemical polishing methods", *Diam. Relat. Mater.*, **63**, 80-85 (2016).

第4章 新規化学的研磨を施した低欠陥密度 IIa 型ダイヤモンド上

のホモエピタキシャルCVD積層膜の欠陥評価

4. 1. 低欠陥 IIa 型ダイヤモンドの結晶欠陥

4. 1. 1. 実験方法

これまで高純度低欠陥 IIa 型ダイヤモンドの合成とその表面研磨およびその評価方法について述べてきた。本章では、その結晶性を更に評価する手法として、対象の単結晶ダイヤモンドの上に CVD 法を用いてホモエピタキシャル成長させて、単結晶ダイヤモンド基板とその表面の欠陥および欠陥の伝搬メカニズムを観察することで、より厳密な結晶性の評価を行った。

本章で用いる IIa 型単結晶ダイヤモンドサンプルは、結晶欠陥の少ないダイヤモンドを得るため、超高温高温法の温度差法を用いて合成した。まず超高純度溶媒と窒素ゲッターの Ti 及び超高純度炭素源を用いて超高純度の IIa 型単結晶ダイヤモンドを合成した。次にそれを種基板に用いてもう一度超高温高温法で高品質単結晶ダイヤモンド合成し、これを CVD 用種基板とした。

この種基板はまず<110>方向に(001)面から5度ずらした OFF 角表面を持つよう、メタルボンド砥石を用いて研磨を行った。毎田らの結果から、5度の OFF 角が(001)面上の CVD 層のうち結晶性が最も良くなる OFF 角であることが分かっている[1]。片面を5度 OFF で研磨した後、種基板が平行になるように裏面も粗研磨を行った。

次に前記の機械研磨によって導入された表面ダメージを除去するため、SiO₂ 盤を用いた化学研磨を行った。研磨盤の速度はトライボプラズマが充分発生する 78 km/h、荷重は 1.0 N/mm² とし、処理時間は1時間とした。研磨後の板厚は 452 μm だった。

4. 1. 2. 基板結晶の評価

SiO₂盤による研磨前（図4. 1. 1 (a)）と研磨後（図4. 1. 1 (b)）の顕微鏡像から、機械研磨によって導入された微小クラックが除去されていることが分かった。図4. 1. 2のAFM像から、表面粗さはRa=1.58 nmであることが分かった。

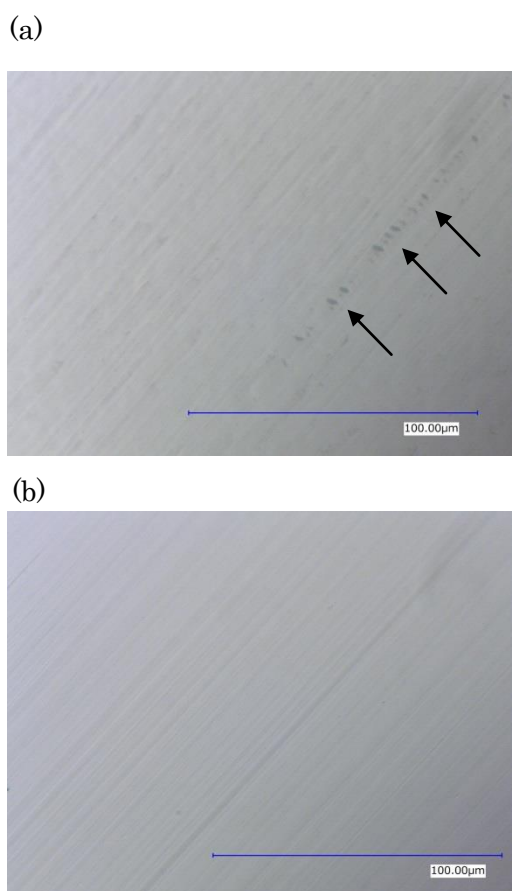


図4. 1. 1 IIa 型単結晶ダイヤモンド種基板の研磨表面

- (a)メタルボンド砥石を用いた機械研磨表面。矢印部がマイクロクラックを示している。
(b)SiO₂盤を用いた化学研磨表面、マイクロクラックは無くなっていた。

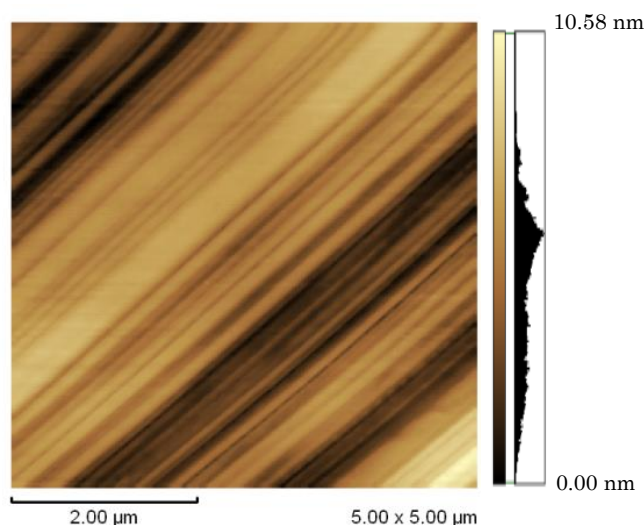


図4. 1. 2 IIa 型単結晶ダイヤモンド種基板の化学研磨後の表面粗さの AFM 像

次に、室温で DiamondView™ で撮影した PL 像を図4. 1. 3に示す。この像から、中央部に暗いエリアと、外周部に Band A による青白い発光が見られた。これは超高压高温成長中に取り込まれるドナー・アクセプター再結合や転位に起因するものと言われている[6,7]。この像から、成長セクターの分布が図4. 1. 4のようになることが分かった。中央 $3.5 \times 3.5 \text{ mm}^2$ の広いエリアが(100)成長セクター、Band A 発光が見られる部分が(111)成長セクターに対応する。また、高品質の単結晶で稀に見られるが、(100)成長セクターの内部に種結晶直上のエリアに相当するセクター ((100) upon the seed) も存在し、周囲の(100)成長セクターより BandA 発光がやや強いことが分かった。また上側の(111)と(100)の間に(311)成長セクターも見られた。(311)成長セクターは(100)成長セクターと同様に不純物を取り込まれにくい領域であることが Burns らの研究によって分かっている[2]。また、図4. 1. 5の複屈折像から、本サンプルにはほとんど歪・応力が残留していないことも分かった。

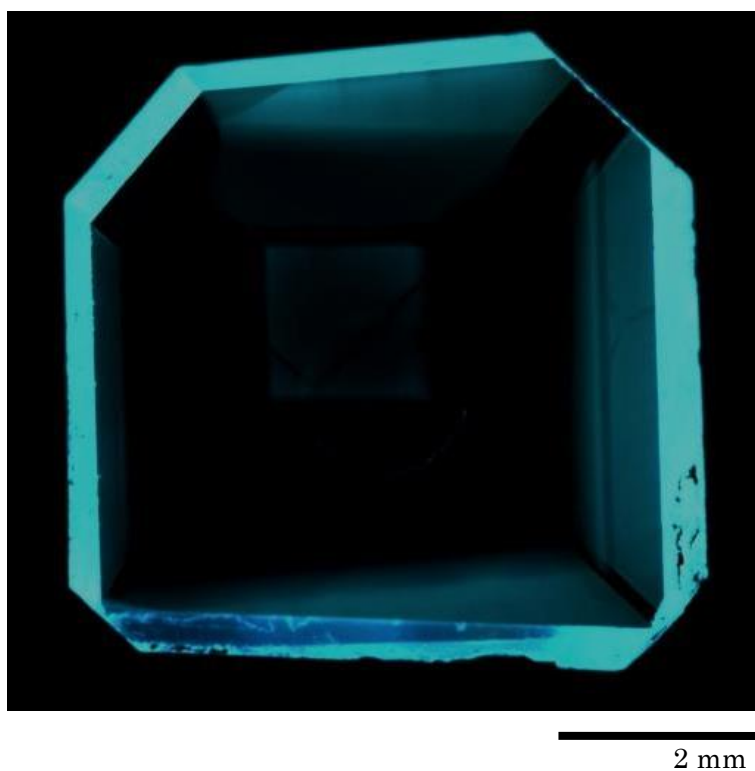


図4. 1. 3 IIa 型単結晶ダイヤモンド種基板の 225 nm 以下で励起した PL 像
外周部の(111)成長セクターで青色の Band A が見られるが、中央部には発光欠陥がほとんど存在していない。

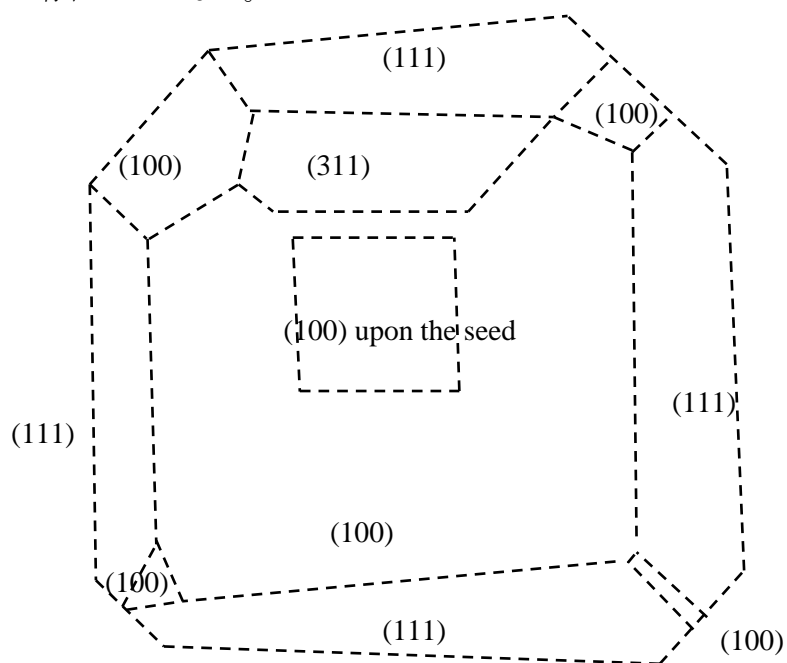


図4. 1. 4 PL 像から判明した IIa 型単結晶ダイヤモンド種基板の成長セクター

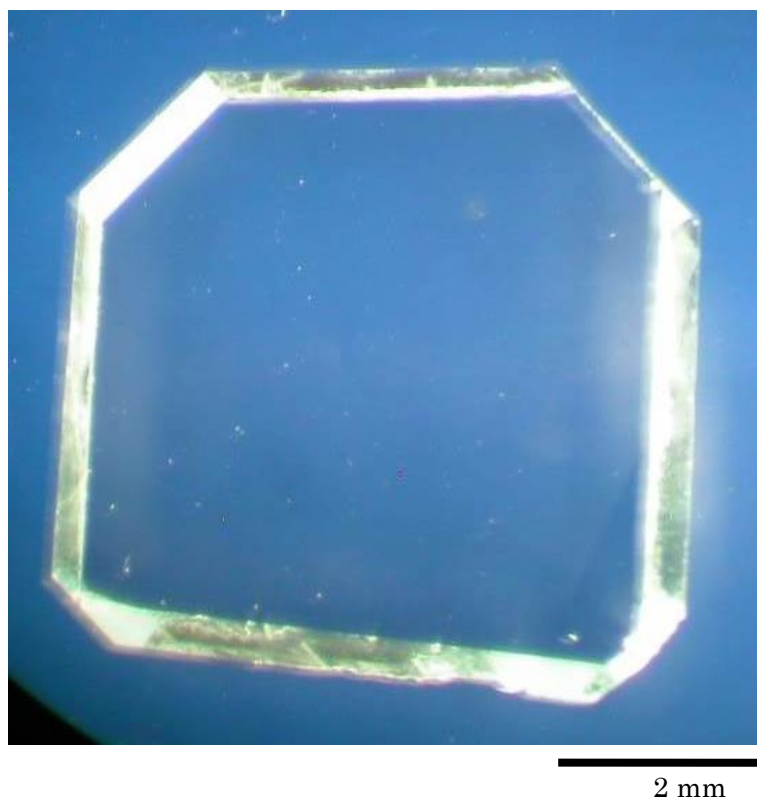


図4. 1. 5 IIa 型単結晶ダイヤモンド種基板の複屈折像

複屈折による輝点や局所的に明るい場所は全く無かったため、歪はほとんど存在しなかったことが分かった。

X 線トポグラフィー像を図4. 1. 6～7に示す。装置はリガク XRT-300 を用い、Mo K α を X 線源にして管電圧 55kV、管電流 300mA で測定した。透過型の構成で測定し、回折ベクトルは $g=(220)$ と (-220) の直交する 2 方向から撮影した。この結果から、本サンプルの中央 $3.5\times 3.5\text{mm}^2$ には極めて転位の少ない領域があることが分かった。種基板直上に相当する中央部分に転位が 5 本存在し、転位密度としては 41 cm^{-2} に相当する。しかし種基板の周辺の(100)成長セクターは全く転位が無く、 10 mm^2 にわたって無欠陥の単結晶が得られたことが分かった。ただし、外周の(111)成長セクターには多数の転位と積層欠陥が存在することも分かった。X線の回折ベクトル g と結晶欠陥の Burgers vector が直交する場合に像が見えなくなる消滅則により、 $g=(220)$ と (-220) で見える転位と積層欠陥の場所と面方向が異なっているが、2 方向の回折ベクトルで撮影することにより、全ての結晶欠陥を把握することができた。

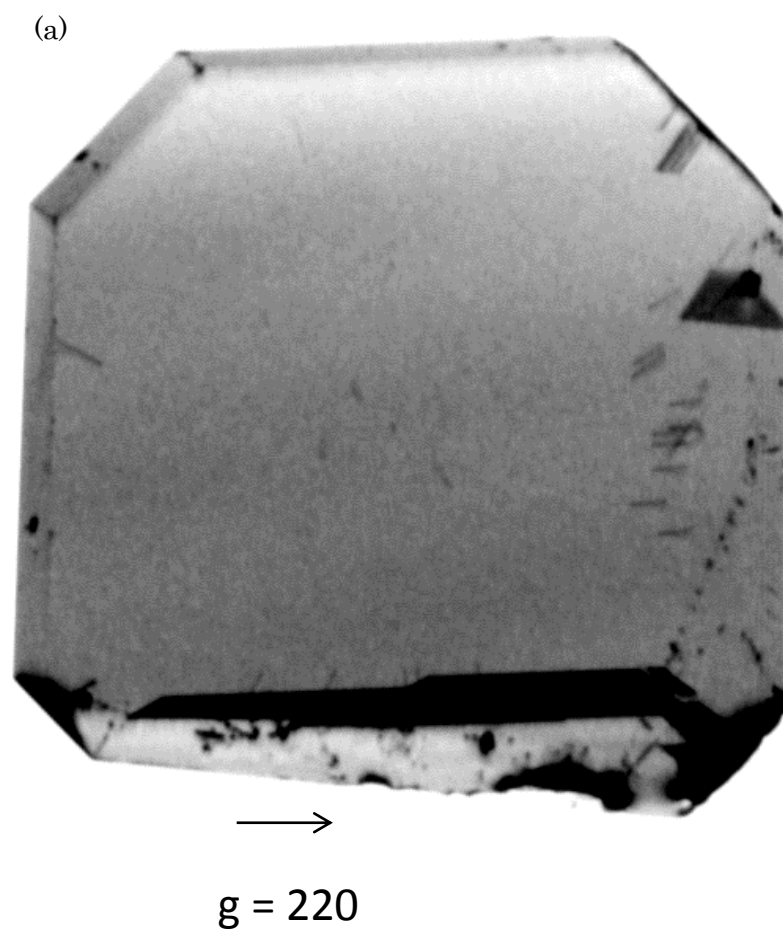


図4. 1. 6 IIa 型ダイヤモンド単結晶種基板の $g=(220)$ のX線トポグラフィー像
(111)成長セクターに転位と積層欠陥が見られる。中央はほとんど転位がないが、
種基板上に5本転位が存在した。

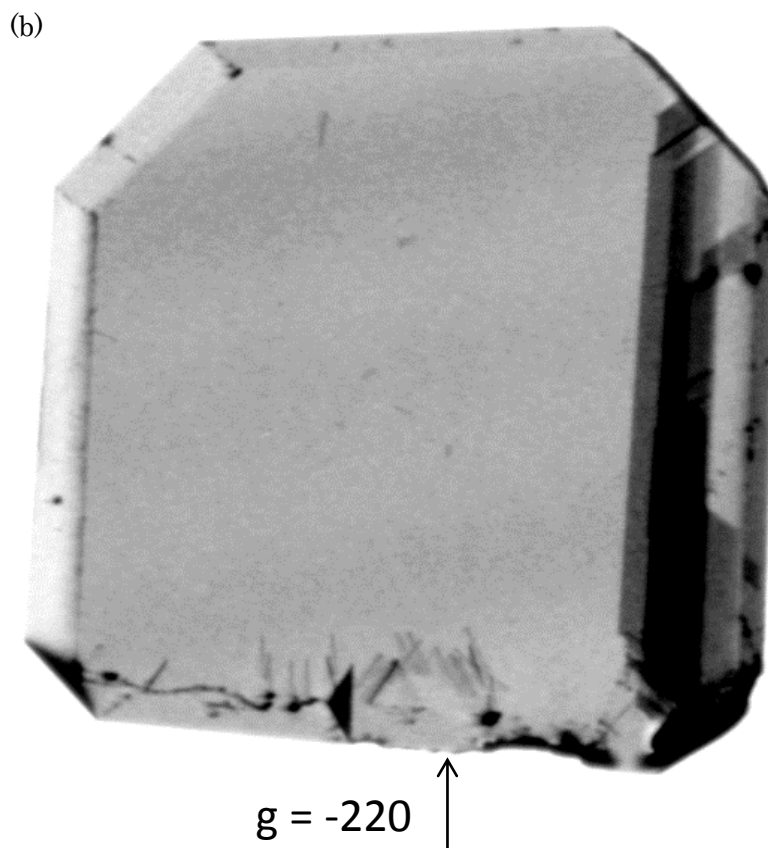


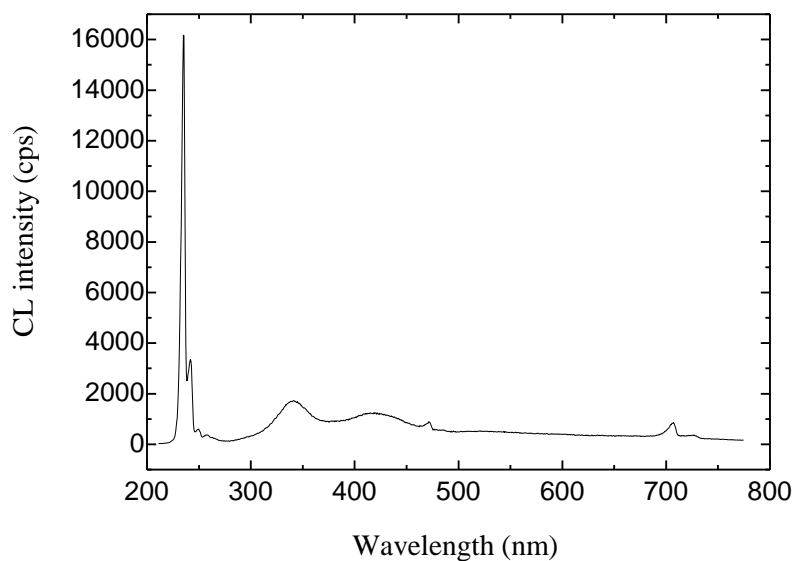
図4. 1. 7 IIa 型ダイヤモンド単結晶種基板の $g=(-220)$ のX線トポグラフィー像
(111)成長セクターに転位と積層欠陥が見られる。消滅則により、 $g=(220)$ と全く異なる
方向の転位・積層欠陥が見られる。この2方向で観察することにより、単結晶ダイヤモ
ンド中のすべての構造欠陥が見られる。

次に、CVD 成長前の IIa 型ダイヤモンド種基板の結晶性を CL で観察した。中央の (001)成長セクターの無欠陥部分は結晶性が良好であるため、室温でも 235nm の自由励起子(Free Exciton)の発光が強く見られた (図4. 1. 8(a))。通常、自由励起子は冷却しなければ見えないため、極めて結晶性が良いことが分かる。340 nm と 420 nm にもわずかにピークが見られたが、窒素に関連するピーク(270 nm や 550 nm)は見られていないため、従来他の研究機関から報告されている IIa 型単結晶ダイヤモンド[3]より高品質の物が得られたことが分かった。420nm は PL 像でも見られた Band A である。

一方、(111)成長セクターでは、340 nm と 400 nm 付近のバンドが自由励起子発光よ

りも強く見られた (図4. 1. 8(b)). 340 nm の CL ピークの報告は少なく、田口らと Gippius らは、340 nm は intrinsic defect (空孔や interstitial carbon) であると提案している[4,5]。しかしながら、後に述べるように CVD 成長によってこの発光が消滅することから、340 nm は表面ダメージによって生じていると推定される。

(a)



(b)

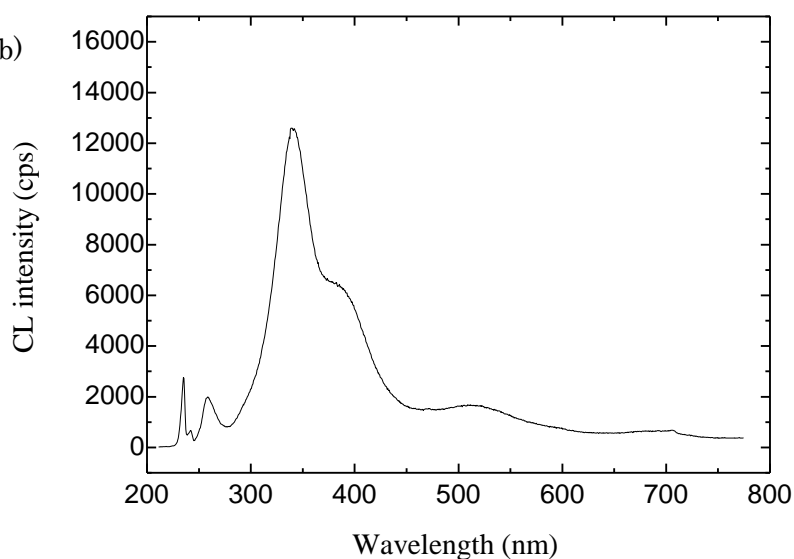


図4. 1. 8 IIa 型ダイヤモンド種基板のCLスペクトル。(a)中央(001)成長セクターの無欠陥部分、(b)外周(111)成長セクターの積層欠陥がある部分

4. 2. 低欠陥密度・低ダメージ表面層の IIa 型ダイヤモンド上の ホモエピタキシャルCVD層の欠陥評価

4. 2. 1. 実験方法

本節では、前節で準備した高品質単結晶ダイヤモンド種基板の上に、不純物が入りにくい 2.45GHz のマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、単結晶ダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させた。装置構成を図 4. 2. 1 に示す。マグネトロンで発生させたマイクロ波は TE_{01} モードで矩形導波管を進行し、装置上部にあるモードで変換器により同心円状の TM_{01} モードに変換される。変換されたマイクロ波は石英のマイクロ波導入窓を通して真空装置の下部に進行し、サンプルホルダーの直上で最も電界が強くなるようチューニングを行った。チューニングは矩形導波管に取り付けたスタブ・チューナーと呼ばれる棒状のアンテナの差し込み具合によって調整した。マイクロ波のエネルギーはプラズマ発生に消費されるが、一部反射されたマイクロ波はダミーロードで吸収し、水冷により冷却される。ガスは超高純度の H_2 と CH_4 を用い、装置本体導入前にガスが混合され、反応室上部のシャワー・ヘッドから導入した。

4. 2. 2. ホモエピタキシャルCVD層の評価

次に、マイクロ波に高いパワーをかけた CVD 法によって、IIa 種基板上に高品質ダイヤモンド層をホモエピタキシャル成長させた。成長条件は表 4. 2. 1 に記載の通りである。成長時間は 15 分で 550 nm 合成したものと、追成長して合計 5 時間で 11 μ m 合成したものを観察した。膜厚 11 μ m は、ショットキー・バリア・ダイオードの空乏層として kV の耐圧を得るのに十分な厚さである。表面粗さを AFM で測定した結果を図 4. 2. 2 と図 4. 2. 3 に示す。この結果から、マクロ的にもミクロ的にも表面粗さが減少したことが分かり、研磨筋が消滅して表面粗さは $Ra=0.54$ nm に改善した。

しかしながら、外周部の(111)成長セクター上では様相が異なっていた。図 4. 2. 4、図 4. 2. 5 に示すように、複数の成長ステップが見られた。これは積層欠陥の場

所とよく一致しており、Martineau らの報告のように積層欠陥の端から転位が生成されたと考えられる[6]。

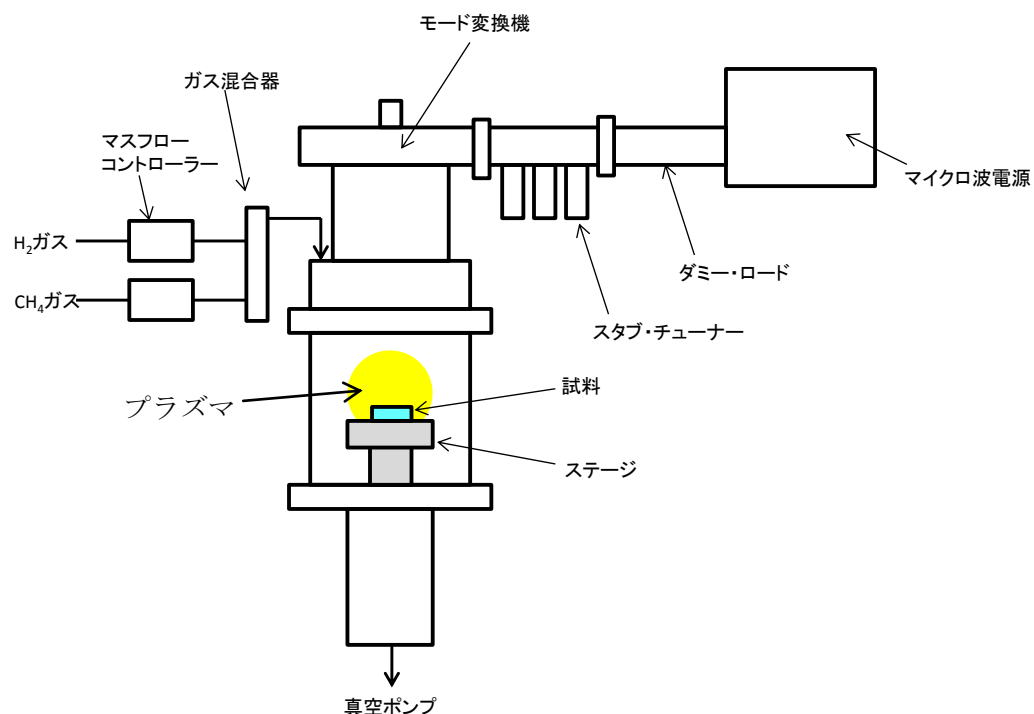
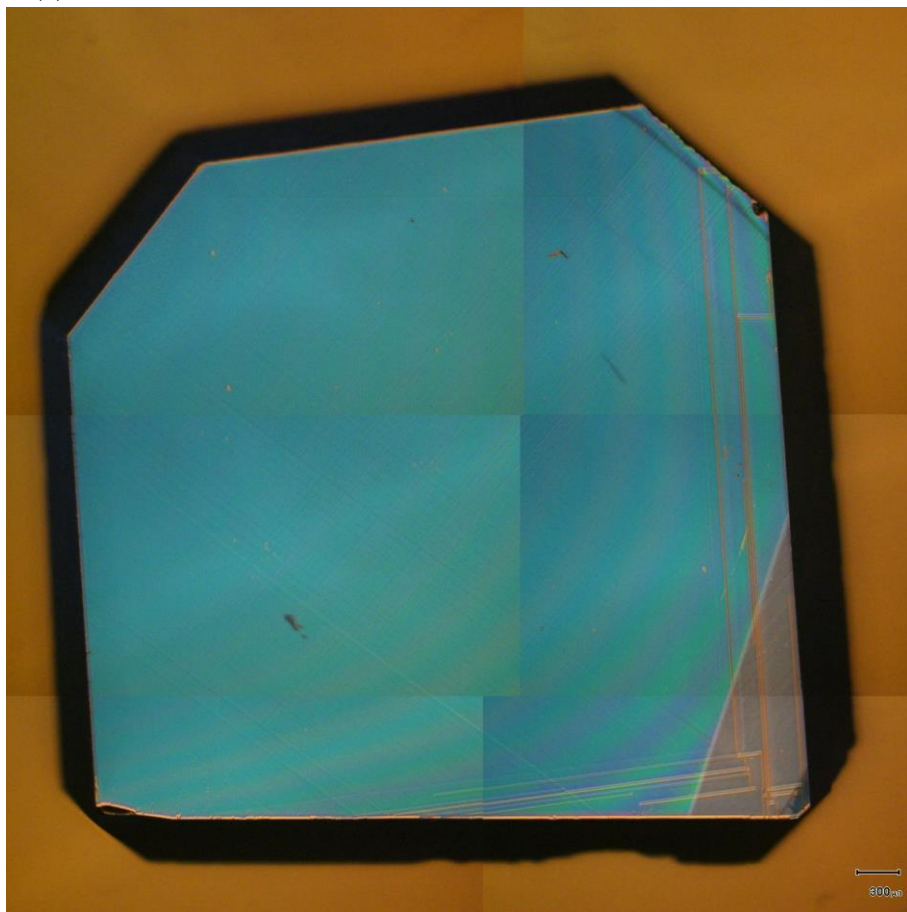


図4. 2. 1 マイクロ波プラズマ CVD 装置の構成

表4. 2. 1 CVD 法での成長条件

| | |
|-----------------------------------|---------|
| Substrate temperature [°C] | 1010±10 |
| Microwave power [W] | 3000 |
| Pressure [hPa] | 147 |
| H ₂ flow rate [sccm] | 192 |
| CH ₄ flow rate [sccm] | 8.0 |
| CH ₄ concentration [%] | 4.0 |

(a)



(b)

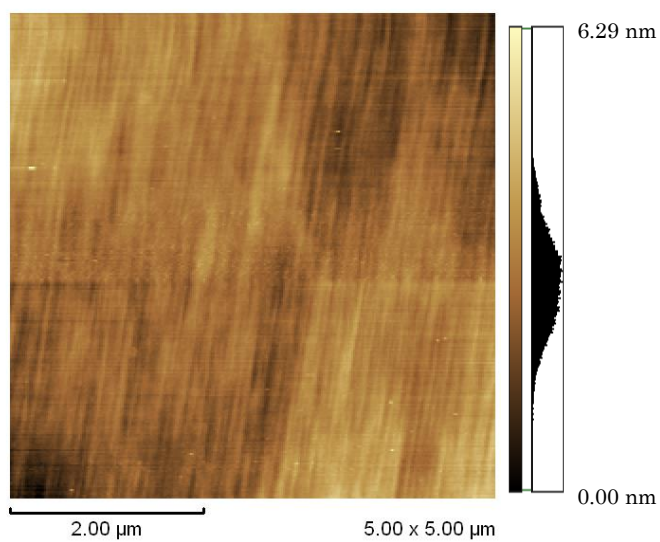
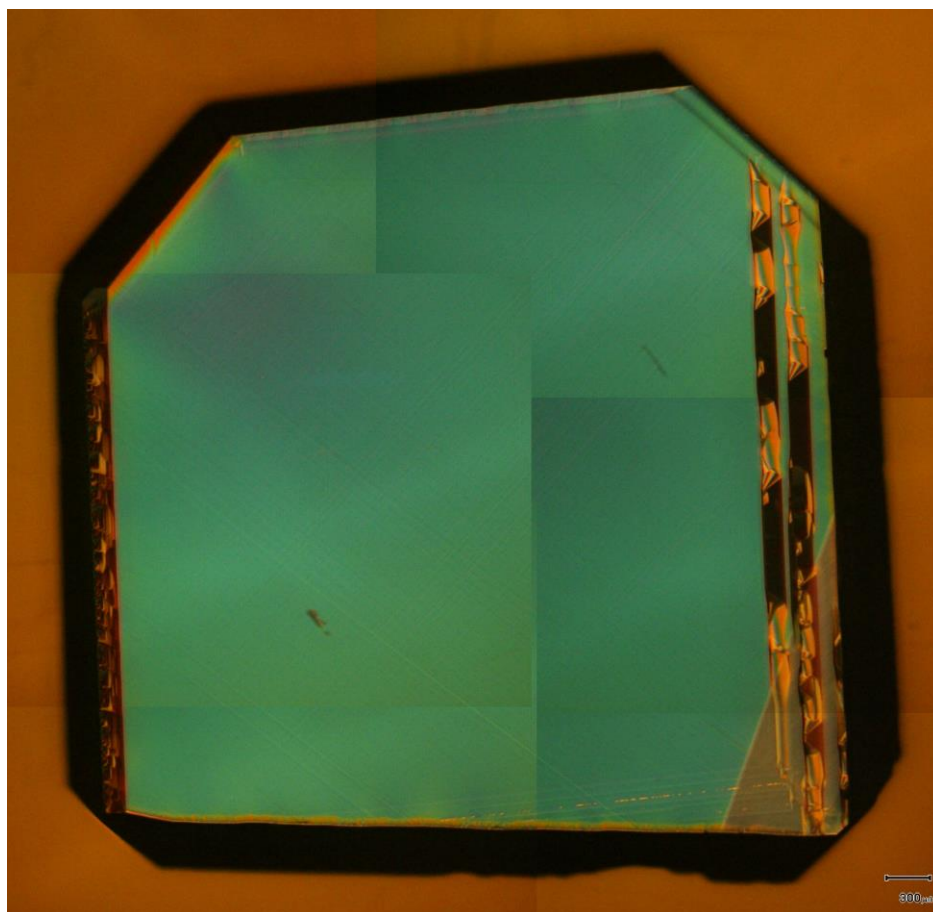


図4. 2. 2 CVD 成長 15 分後のダイヤモンド表面の典型的な(a)光学顕微鏡像及び(b)AFM 像。

(a)



(b)

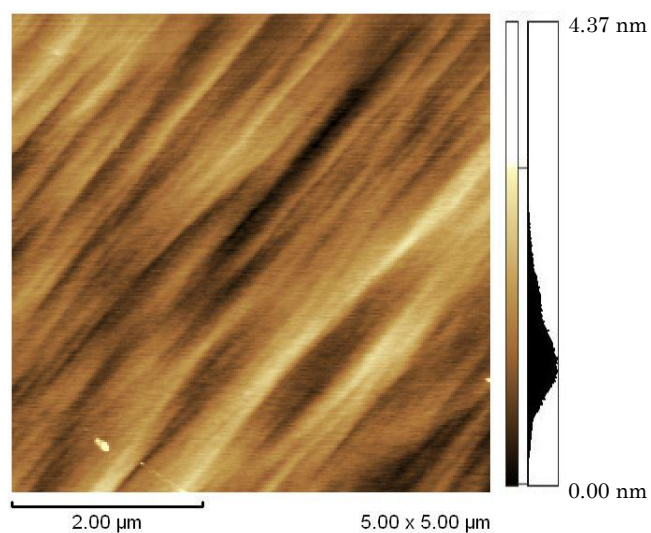
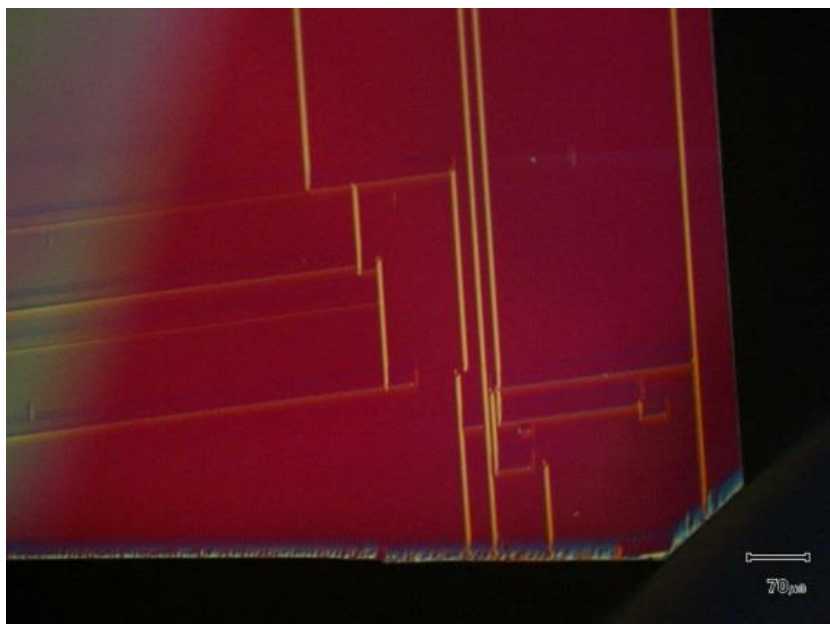


図4. 2. 3 CVD 成長 5 時間後のダイヤモンド表面の典型的な(a)光学顕微鏡像及び
(b)AFM 像。

(a)



(b)

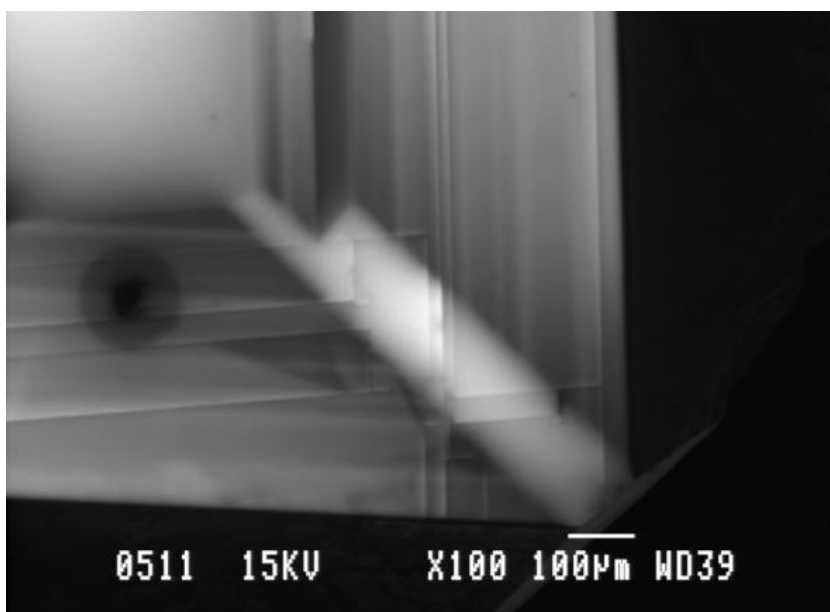


図4. 2. 4 CVD 成長 15 分後のダイヤモンド表面の拡大図。(a)ノマルスキー像、(b)SEM 像。

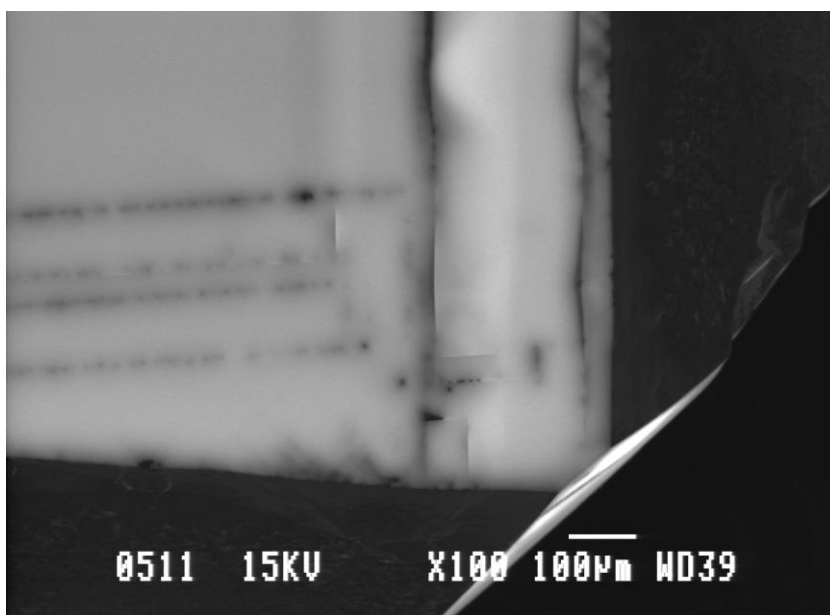
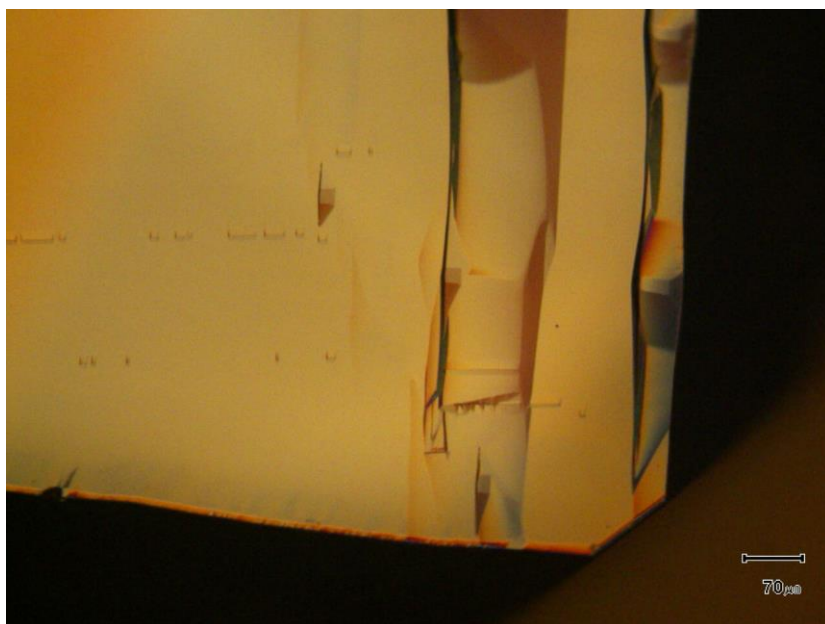


図4. 2. 5 CVD 成長 2 時間後のダイヤモンド表面の拡大図。(a)ノマルスキー像、(b)SEM 像。

次に結晶品質を CL で測定した。(100)成長セクターでは、図4. 2. 6(a)に示すように、自由励起子発光のみが見られ、340nm などの発光はバックグラウンドレベルになった。自由励起子の発光強度も種基板の 1.5×10^4 counts/s から CVD 層は 5.0×10^4 counts/s と約3倍に上昇し、点欠陥密度が低下し、結晶性の高い CVD 層が IIa 種基板上に成長できたことが分かった。

一方、積層欠陥を含む(111)成長セクターの部分では、420 nm と 520 nm のピークが自由励起子発光と同程度に見られた (図4. 2. 6(b))。420 nm は Band A 発光であり、転位やドナー・アクセプタ再結合による発光と言われている[7,8]。Martineau らが積層欠陥上に成長させた CVD 層に転位が生じると報告していることから[6]、転位によって Band A の強度が増大したと推測される。520 nm に室温で広いピークを持つ発光は、液体窒素でサンプルを冷却して 83K で測定した場合にピークが無くなっており、窒素と空孔からなる H3 センターのフォノン散乱によるバンドの特徴を示す。しかしながら、Zero Phonon Line(ZPL)は Band A の肩に隠れて明確にはならなかった (図4. 2. 6(c))。

Hanley らは天然ダイヤモンド中の転位の周辺で H3 センターを観察している[9]。また Collins らは CVD ダイヤモンドでも電子線などの照射やアニールプロセスによって H3 センターが見えることを報告している[10]。井口らは超高温高压合成 Ib 型ダイヤモンド種基板上の CVD 層の厚さによる H3 センター発光強度の依存性を報告している[11]。これによれば、CVD 層の厚さに応じて H3 センター発光強度は減少するが、厚さ $150 \mu\text{m}$ でも発光が残っており、完全に Ib 型種基板を除去すれば H3 センター発光が無くなることを報告している。窒素などの不純物や空孔は転位に容易に取り込まれることから、窒素と空孔が凝集した H3 センターが(111)成長セクターの積層欠陥上に生じた CVD 層の転位に生成され、CL で発光したと考えられる。

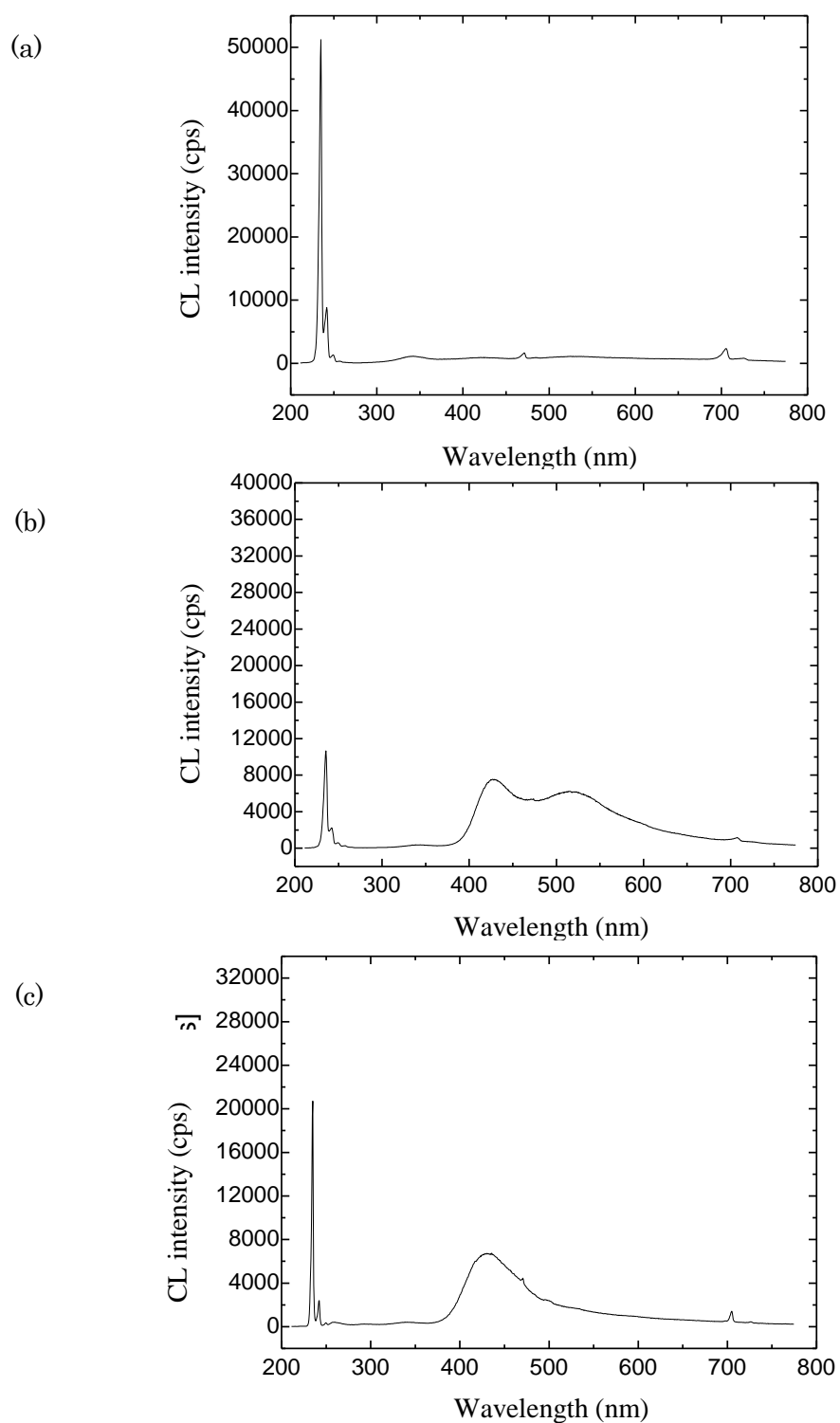


図4. 2. 6 CVD 成長後のダイヤモンドの CL スペクトル

(a)中央(001)成長セクターの無欠陥部分、(b)外周(111)成長セクターの積層欠陥がある部分の室温スペクトル、(c) 外周(111)成長セクターの積層欠陥がある部分の 83 K のスペクトル

次に、IIa 種基板と CVD 層のキャリア密度分布を測定してマクロ的な欠陥分布の評価を行った。ここでは 3. 3. 2 節の表面ダメージの評価で述べたように、試料表面を水素終端にし、電子親和力を負にして 2 次電子像を測定することにより、表面形状ではなく内部のキャリア密度分布に応じた像を撮影した[12]。

まず IIa 種基板について、研磨後に熱混酸処理によって酸素終端した表面の 2 次電子像を図 4. 2. 6 (a)に示す。酸素終端表面は正の電子親和力を持つため、2 次電子放出量は表面形状に敏感であるが、均一な像であることから、極めて平坦な表面となっていることが分かる。一方、水素プラズマ処理によって水素終端表面にした場合には複数の明暗が見られた (図 4. 2. 6 (b))。この場合、X線トポグラフィーで見られた転位や積層欠陥などより広い面積で分布し、成長セクターごとの点欠陥などの準位にキャリアがトラップされ、面内でキャリア密度分布が大きく変動していることが分かった。

CVD 層を 11 μ m 成長させた後の 2 次電子像を図 4. 2. 8 に示す。表面のキャリア密度分布が消え、面内のキャリア密度の均一性が高いダイヤモンド層が得られることが分かった。これは 5 度の OFF 角をつけて CVD 成長させることで横方向成長が促進され、種基板の点欠陥を打ち消して成長することができたためと思われる。

しかしながら、試料の右側と下側の積層欠陥があった場所では線状の暗いコントラストが残留した。CL スペクトルでも Band A と H3 センターでキャリアがトラップされることが分かっており、積層欠陥がある場所では均一なキャリア密度分布を得ることができないことが確認された。

この積層欠陥は第 2 章で述べたポストアニール処理によって消滅させることが出来ることが分かっている。これらの結果から、広い(100)成長セクターを持った IIa 型単結晶ダイヤモンドを作製し、積層欠陥をポストアニール処理で消滅させることにより、結晶学的にもキャリア状態としても単結晶全面で極めて高品質の CVD 単結晶ダイヤモンドが形成できることが期待できる。

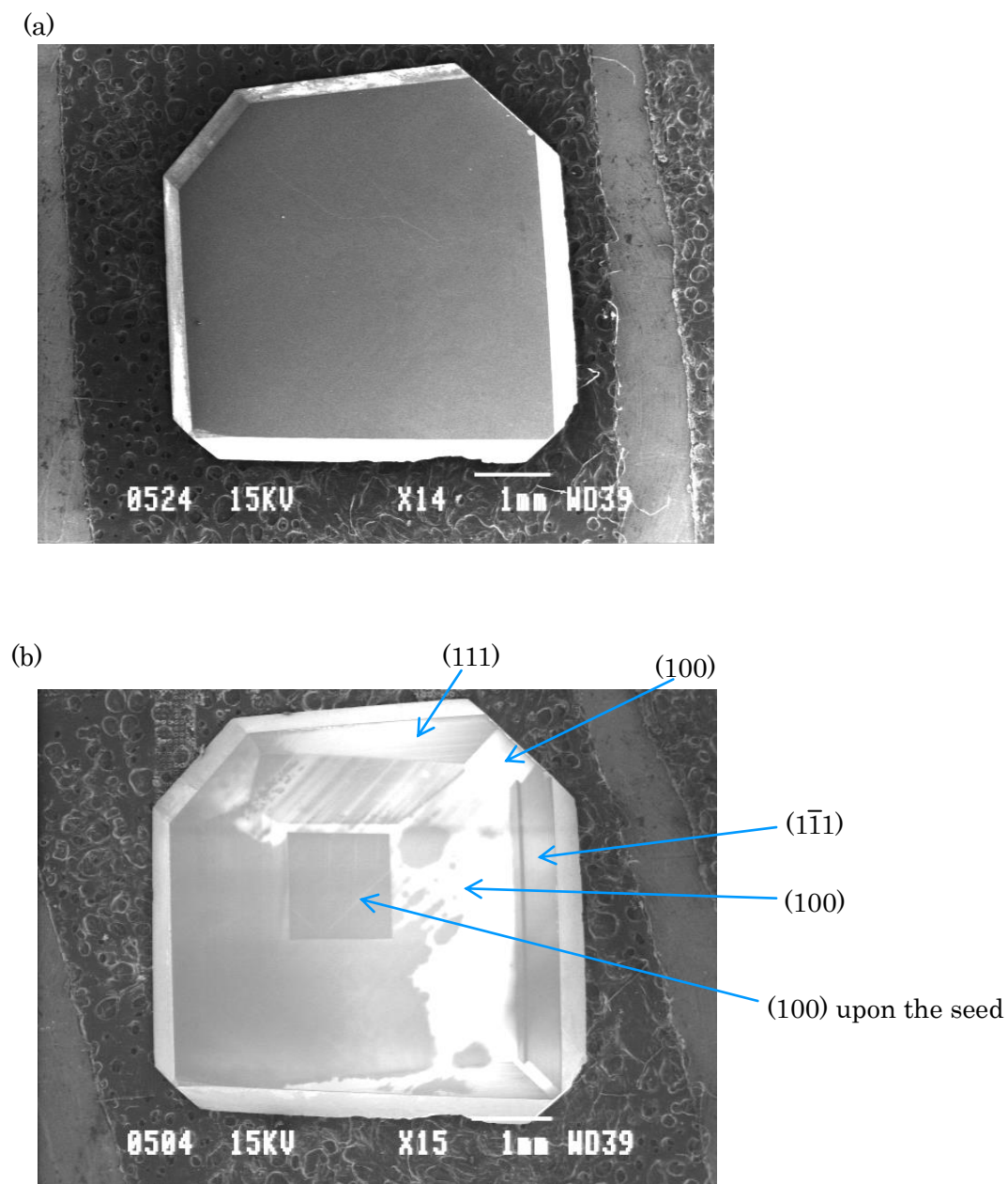


図4. 2. 7 IIa 型単結晶ダイヤモンド種基板の2次電子像
(a)酸素終端表面、(b)水素終端表面。

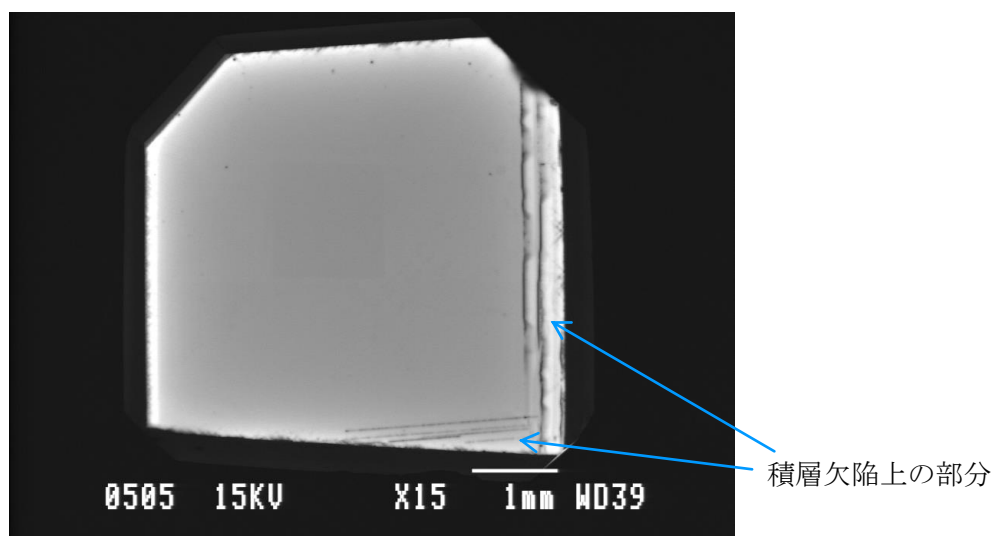


図4. 2. 8 水素終端した CVD 層の 2 次電子像によるキャリア密度分布
広い面積で均一なキャリア密度となったが、右側と下側の積層欠陥上ではキャリア密度が低いことが確認された。

4. 3. 結言

本章では、第2章、第3章で述べたような高品質かつ表面欠陥の少ない IIa 型単結晶ダイヤモンドの欠陥評価を行った。この種基板は広い(001)成長セクターを持ち、点欠陥・転位・積層欠陥がほとんどない高品質な結晶であることが分かった。その上にダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させることで、自由励起子発光強度が極めて強く、それ以外の欠陥由来の発光がバックグラウンドレベルとなる高品質 CVD 単結晶ダイヤモンド層が得られることが分かった。

一方、種基板の外周部分の(111)成長セクターでは積層欠陥が残留しており、その上の CVD 層は表面の異常形状と発光欠陥が生成されることが分かり、積層欠陥の場所とよく一致することが分かった。今後、第2章で示された欠陥低減法を用いることにより、より大面積での高品質単結晶ダイヤモンドが得られる可能性があり、将来のダイヤモンドデバイスの広い利用に期待ができる結果となった[13]。

参考文献

- [1] O. Maida, H. Miyatake, T. Teraji, and T. Ito, " Characterization of substrate off-angle effects for high-quality homoepitaxial CVD diamond films", *Diam. Relat. Mater.*, **17**, 435-439 (2008).
- [2] R.C.Burns, V.Cvetkovic, C.N.Dodge, D.J.F.Evans, M.L.T.Rooney, P.M.Spear, and C.M.Welbourn, "Growth-sector dependence of optical features in large synthetic diamonds", *J.Cryst. Growth*, **104**, 257-279 (1990).
- [3] A. Tallaire, V. Mille, O. Brinza, T. N. T. Thi, J. M. Brom, Y. Loguinov, A. Katrusha, A. Koliadin and J. Achard, "Thick CVD diamond films grown on high-quality type IIa HPHT diamond substrates from New Diamond Technology", *Diam. Relat. Mater.*, **77**, 146-152 (2017).
- [4] T. Taguchi, Y. Kawaguchi, H. Otera and A. Hiraki, "Preparation and Ion-Beam-Induced Luminescence of Thermal CVD Diamond", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1923-1924 (1987).
- [5] A. A. Gippius, V. S. Vavilov, A. M. Zaitsev and B. S. Zhakupbekov, "Defects production and interaction in ion-implanted diamond", *Physica B*, **116**, 187-192 (1983).
- [6] P. M. Martineau, M. P. Gaukroger, K. B. Guy, S. C. Lawson, D. J. Twitchen, I. Friel, J. O. Hansen, G. C. Summerton, T. P. G. Addison and R. Burns, "High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond", *J. Phys. : Condens. Matter*, **21**, 364205-8 (2009).
- [7] A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*, Springer Science & Business Media (2001).
- [8] P. J. Dean, "Bound Excitons and, Donor-Acceptor Pairs in Natural and Synthetic Diamond", *Phys. Rev.*, **139**, A588-A602 (1965).
- [9] P. L. Hanley, I. Kiflawi, and A. R. Lang, "On topographically identifiable sources of cathodoluminescence in natural diamond", *Phil. Trans. R. Soc., A* **284**, 329-368 (1977).
- [10] A. T. Collins, M. Kamo, and Y. Sato, "A spectroscopic study of optical centers in diamond grown by microwave-assisted chemical vapor deposition", *J. Mater. Res.*, **5**,

2507-2514 (1990).

[11] S. Iguchi, O. Maida, and T. Ito, " Self-standing device-quality single-crystalline diamond films on vicinal (001) surfaces fabricated using microwave-plasma chemical-vapor-deposition method", *Thin Solid Films*, **518**, S38-S41 (2010).

[12] N. Tatsumi, K. Harano, T. Ito, and H. Sumiya, "Polishing mechanism and surface damage analysis of type IIa single crystal diamond processed by mechanical and chemical polishing methods", *Diam. Relat. Mater.*, **63**, 80-85 (2015).

[13] N. Tatsumi, K. Maruoka, K. Harano, T. Ito, and H. Sumiya, "Improved crystalline quality of CVD diamond homoepitaxially grown on high-quality type IIa diamond substrate chemically polished using an SiO₂ wheel", (Submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*).

第5章 結論

結晶欠陥と表面欠陥について課題を持つダイヤモンドを次世代の光学デバイス・電子デバイスとして開発するため、本研究では単結晶ダイヤモンドの結晶欠陥とその影響を分析すると共に、単結晶ダイヤモンド内部の結晶欠陥を低減する技術と、研磨時に生じる表面欠陥を低減する技術を追求した。

第2章「高圧合成プロセス時に生じるダイヤモンドの結晶欠陥の低減」では、ダイヤモンド内部にある転位と積層欠陥は、常圧でも 1500°C のアニールで炭素原子の配列の移動によって変化することが分かった。直線状の転位は湾曲して他の転位と収束することにより、転位密度が半減することが分かった。また、積層欠陥は完全転位に転換し、単結晶ダイヤモンド表面で線状に存在した欠陥が点状に収束し、欠陥面密度を低減させることができることが分かった。

この挙動から、ダイヤモンド中の積層欠陥は Shockley 型であり、2 次元的な積層欠陥を 1 次元的な完全転位に縮小できることが分かった。またこの挙動から、(111)成長セクターで生成される完全転位の方向がダイヤモンド結晶のすべり方向と一致するが、(001)成長セクターで生成される完全転位はすべり面と高い角度が付いているためすべることができず、その結果から高温高圧法で合成した単結晶ダイヤモンドは(111)成長セクターでのみ欠陥が高い密度で残留するという新たな成長モデルを提案した。

第3章「ダイヤモンドの研磨プロセス時に生じる表面・表面近傍の欠陥の低減」では、ダイヤモンドは SiO₂ 盤との間でトライボプラズマを発生させることにより、電氣的及び光学的に励起されたエネルギーがダイヤモンド表面に吸収されて活性化し、化学的が研磨が促進されることが分かった。このため、研磨速度の異方性が小さくなり、表面層に形成される機械的ダメージが低下することが分かった。

また、またダイヤモンドが負の電子親和力を示すことを利用して、2 次電子像でダイヤモンド中のキャリアの消滅状態分布を測定した。その結果、機械的研磨ではキャリアが消滅する結晶欠陥が生成されるのに対し、化学的研磨では表面層ダメージが少なく、理想に近い表面が得られることを明らかにした。

第4章「新規化学的研磨を施した低欠陥密度 IIa 型ダイヤモンド上のホモエピタキシャル CVD 積層膜の欠陥評価」では、このような高品質かつ表面欠陥の少ない IIa 型単

結晶ダイヤモンドの欠陥評価を行った。この種基板は広い(001)成長セクターを持ち、点欠陥・転位・積層欠陥がほとんどない高品質な結晶であることが分かった。その上にダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させることで、自由励起子発光強度が極めて強く、それ以外の欠陥由来の発光がバックグラウンドレベルとなる高品質 CVD 単結晶ダイヤモンド層が得られることが分かった。

一方、種基板の外周部分の(111)成長セクターでは積層欠陥が残留しており、その上の CVD 層は表面の異常形状と発光欠陥が生成されることが分かり、積層欠陥の場所とよく一致することが分かった。今後、第2章で示された欠陥低減法を用いることにより、より大面積での高品質単結晶ダイヤモンドが得られる可能性があり、将来のダイヤモンドデバイスの広い利用に期待ができる結果となった。

本研究により、極めて優れた基礎物性を持ちながらも、安定した特性が得られない単結晶ダイヤモンドに対し、高品質低欠陥かつ表面欠陥が極めて少ない単結晶ダイヤモンドを形成する原理が解明されたと考えられる。今後本研究によって光学的、電氣的なダイヤモンドの応用と、従来より更に優れた機械的特性を持つデバイスや工具の利用が加速されると期待される。

本研究に関連する学術誌での発表論文および学会発表

1. 学術誌での発表論文

- (1) Natsuo Tatsumi, Katsuko Harano, Toshimichi Ito, and Hitoshi Sumiya, "Polishing mechanism and surface damage analysis of type IIa single crystal diamond processed by mechanical and chemical polishing methods", *Diamond and Related Materials*, **63**, 80-85 (2015).
- (2) Natsuo Tatsumi, Kenji Tamasaku, Toshimichi Ito, and Hitoshi Sumiya, "Behavior of crystal defects in synthetic type-IIa single-crystalline diamond, at high temperatures under normal pressure", *Journal of Crystal Growth*, **458**, 27-30 (2017).
- (3) Natsuo Tatsumi, Katsuko Harano, Toshimichi Ito, and Hitoshi Sumiya, "The luminescence of the type Ib and IIa diamonds under SiO₂ polishing process", *Diamond and Related Materials*, **83**, 104-108 (2018).

2. 学会発表

- (1) (ポスター) 辰巳夏生, 角谷均, "高温下における合成Ⅱa単結晶ダイヤモンドの欠陥の挙動", 第27回ダイヤモンドシンポジウム(2013), 東京工業大学, 2013年11月22日.
- (2) (ポスター) Natsuo Tatsumi, Katsuko Harano and Hitoshi Sumiya, "Surface damage on high-quality synthetic type IIa diamond crystals polished by mechanical and chemical process", 15th International Conference on Precision Engineering (ICPE2014), Hotel Nikko Kanazawa, Japan, 2014年7月24日.
- (3) (ポスター) Natsuo Tatsumi, Hitoshi Sumiya, "Behavior of crystal defects in synthetic type IIa single crystal diamond at high temperature", International Union of Material Research Societies (IUMRS2014), Fukuoka University, Japan, 2014年8月26日.
- (4) (口頭) 辰巳夏生、原野佳津子、角谷均, "機械研磨と熱化学研磨したダイヤモンド表面のダメージ評価", 第28回ダイヤモンドシンポジウム, 東京電機大学, 2014年11月19日.
- (5) (ポスター) N. Tatsumi, K. Harano and H. Sumiya, "Chemical reaction and surface damage of diamond polished by SiO₂ wheel", 9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2015), Shizuoka GRANSHIP, Japan, 2015年5月25日.
- (6) (口頭) 辰巳夏生、原野佳津子、角谷均, "ダイヤモンドの化学研磨中の発光メカニズム", 第29回ダイヤモンドシンポジウム, 東京理科大学, 2015年11月18日.
- (7) (口頭) N. Tatsumi, K. Harano, K. Tamasaku and H. Sumiya, "The Generation Mechanism of Stacking Fault in Single Crystal Diamond under High Pressure and High Temperature process", The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), Nagoya Congress Center, Japan, 2016年8月8日.

謝辞

本論文は、大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学伊藤利道教授の終始身に余る懇切丁寧なご指導のもと完成させたものであります。ここに心より厚く感謝の意を表します。さらに本論文を審査いただくに当たり、森勇介教授、吉村政志教授には適切なご助言とご教示をいただきました。心よりお礼申し上げます。また本論文にご指導下さいました片山光浩教授、尾崎雅則教授、片山竜二教授、近藤正彦教授、森伸也教授、八木哲也教授に深謝申し上げます。

筆者は住友電気工業株式会社に入社以来、ダイヤモンドの材料、プロセス、応用化の研究、開発に従事してきましたが、この間同社の諸先輩方に賜りましたご指導が、本研究の基盤になりました。また、本研究のきっかけを作って下さり、有益なご助言を賜り、また材料や装置等の便宜に加え、ご指導を賜りました住友電気工業株式会社フェロー角谷均博士に心より感謝いたします。また、本研究の遂行に当たり、共同研究者として多大なご支援を頂きましたアドバンストマテリアル研究所の皆様、住友電工ハードメタルの皆様に心よりお礼を申し上げます。

2018 年 1 月

Appendix

A 1. X線トポグラフィー

本研究で転位や積層欠陥の観察に用いたX線トポグラフィーは A. R. Lang によって考案された結晶欠陥評価手法である。Bragg 条件を満たしたX線回折を基板全体でスキャンし、回折強度分布から基板の欠陥を分析するものである。Bragg 条件は

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{A.1})$$

で与えられ、 λ : wavelength of X-ray, 2θ : diffraction angle であり、 d_{hkl} は格子定数 a を持つ結晶のミラー指数(h, k, l)についての面間隔

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{A.2})$$

である (図 A 1. 1)。X線の波長 λ は線源のエネルギーで決まる。実験室系の X 線装置で一般的な物は特性X線を用いた $\text{CuK}\alpha$ の 1.54 \AA と $\text{MoK}\alpha$ の 0.71 \AA である。

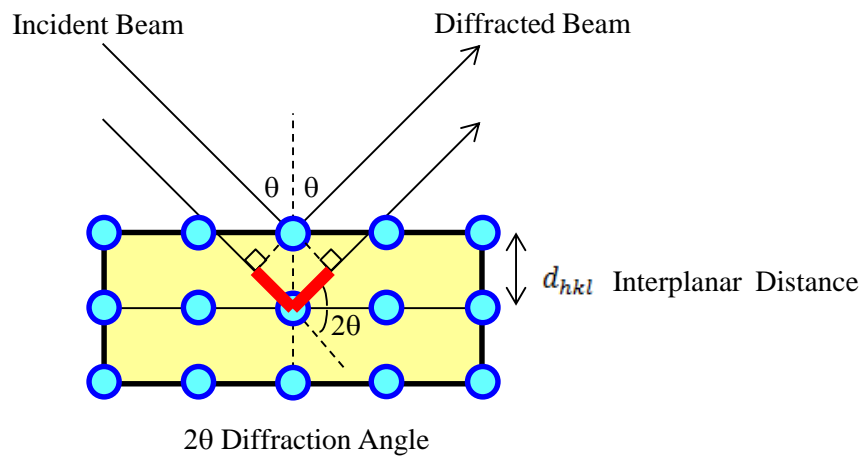


図 A 1. 1 結晶試料のミラー指数(h, k, l)の面間隔 d_{hkl} と回折角 2θ

ただし、これは単純格子についての概念であり、実際の結晶は面心立方、体心立方、あるいは六方晶などの構造を持つため、結晶構造因子に応じた回折強度を持つ。

X線の回折波を平面波の重ね合わせ A として表すと、

$$A = A_0 [\sum_n f_n(\mathbf{g}) \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_n)] \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

とすることができる。ここで、 \mathbf{g} は散乱ベクトルであり、入射波ベクトル \mathbf{k}_0 、回折波ベクトル \mathbf{k} に対して、 $\mathbf{g} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ とする。 \mathbf{r}_n は n 番目の原子の位置であり、 $f_n(\mathbf{g})$ は各原子の散乱因子である。結晶中の単位格子内の原子の影響をすべて足し合わせた

$$F = \sum_n f_n(\mathbf{g}) \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_n) \quad (\text{A.4})$$

は結晶構造因子と呼ばれる。原子が 1 種類の単純格子については $F=f$ となるが、他の結晶構造では図 A 1. 2 に示すように、単位格子内に複数の原子が存在する。

体心立方では、単位格子内に 2 個原子がある ($\mathbf{r}=(0,0,0)$ と $(1/2, 1/2, 1/2)$) ため、 $\mathbf{g}=(h, k, l)$ としたとき次式で表される。

$$F = f \{1 + e^{-i\pi(h+k+l)}\} \quad (\text{A.5})$$

面心立方では、単位格子内に 4 個原子があるため、次式で表される。

$$F = f \{1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\pi(h+l)}\} \quad (\text{A.6})$$

本研究のダイヤモンド構造では、面心立方が原点 $(0,0,0)$ と $(1/4, 1/4, 1/4)$ の位置に重なり、計 8 個の原子があるため、

$$F = f \{1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\pi(h+l)}\} \left\{1 + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)}\right\} \quad (\text{A.7})$$

として表される。このため、 F がゼロとならず、値を持つことができるのは (h, k, l) が特定の組み合わせの場合に限られる。

① (h, k, l) が偶数・奇数混合の場合、 $F = 0$ となる。

(h, k, l) が全て偶数または全て奇数であり、

② $h + k + l = 4m$ のとき、 $F = 8f$

③ $h + k + l = 4m \pm 1$ のとき、 $F = 4(1 + i)f$

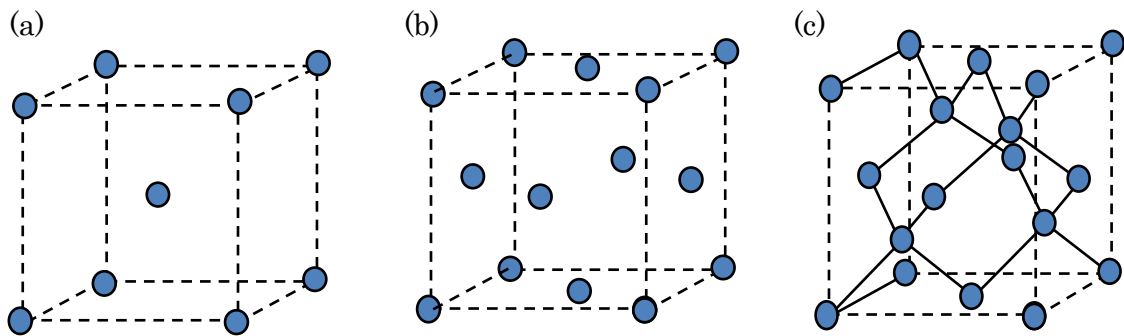
④ $h + k + l = 4m \pm 2$ のとき、 $F = 0$

このように、 $F = 0$ となって回折が現れない現象を消滅則という。

ダイヤモンドの回折 X 線が見られるのは上記②③の場合であり、代表的な回折 X 線は

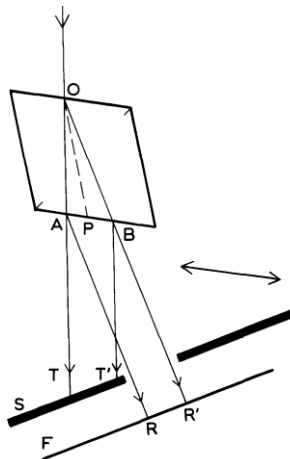
$(220), (111), (311), (331), (400)$

などに限られることになる。



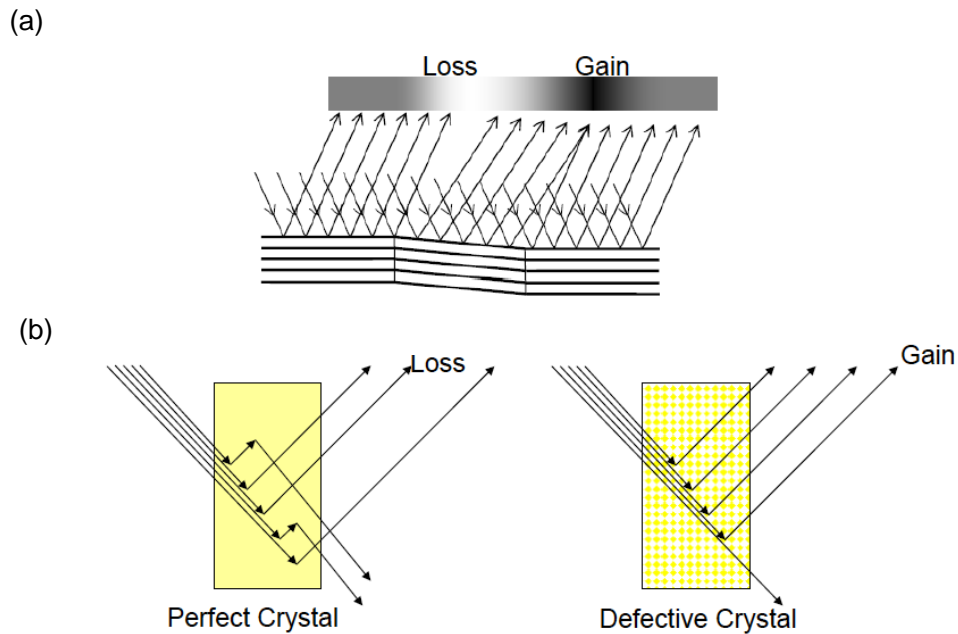
図A1. 2 基本的な結晶構造。(a)体心立方、(b)面心立方、(c)ダイヤモンド構造。

上記の回折光から適切なものを選び、図A1. 3に示すLang Camera[A1]で試料と撮像板をスキャンすることによって、X線トポグラフィー像は撮影される。図は透過型の構成で結晶全体の観察に適しているが、反射型の構成で表面に敏感な撮影を行うこともできる。結晶が完全なものであれば一様な強度で回折光が得られるが、例えば図A1. 4(a)のように結晶に歪みが生じた場合はコントラストの濃淡が生じる。また図A1. 4(b)のように完全結晶では消衰効果が強く働いているため、むしろ不完全結晶の方が強い回折強度を持つことがある。撮像板はX線フィルムや原子核乾板などが用いられるが、近年はCCDカメラでも十分な解像度が得られるまで発達してきている。



図A1. 3 Lang Camera の模式図[A1]

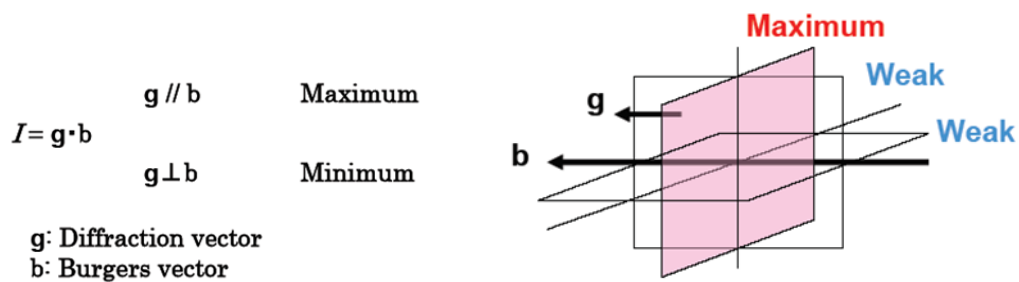
入射X線はOATの線で進み、結晶で回折したX線はOAR～OBR'の光路でスリットSを通過して、Fで結像する。



図A1. 4 X線トポグラフィーで発生する回折強度変化の起源

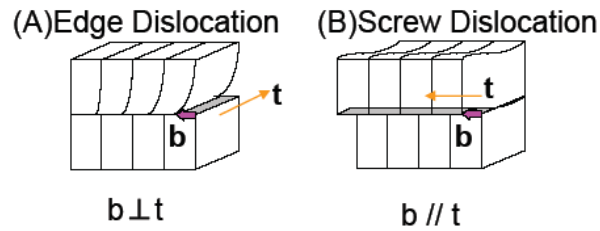
(a)結晶のゆがみによる強度変化、 (b)不完全結晶による強度の増加

また、このような単純な濃淡によって構造欠陥の有無を判別するだけではなく、原子の変位方向(Burgers vector) \mathbf{b} と回折ベクトル \mathbf{g} の関係によっても強度が変化するため、複数の \mathbf{g} ベクトルで測定することにより、各構造欠陥のバーガース・ベクトル \mathbf{b} を特定することができる。Burgers vector \mathbf{b} と回折ベクトル \mathbf{g} による強度の関係を図A1. 5に示す。これと、転位の伸びる方向 \mathbf{t} との関係から、「螺旋転位 screw dislocation」「刃状転位 edge dislocation」あるいは「複合転位 mixed dislocation」の区別を付けることができる(図A1. 6)。



図A1. 5 原子の変位方向(Burgers vector) \mathbf{b} とX線回折ベクトル \mathbf{g} とその強度の関係

\mathbf{g} と \mathbf{b} が平行の時に強度が最大になり、垂直の時は消滅する。



図A1. 6 Burgers vector \mathbf{b} と転位の進む向き \mathbf{t} による、代表的な転位の定義

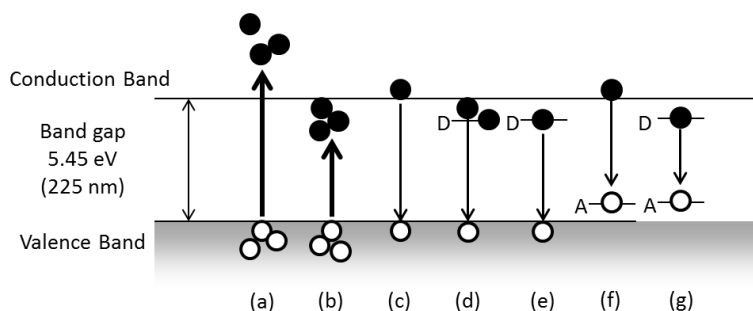
\mathbf{b} と \mathbf{t} が垂直な物を(A)刃状転位といい、平行な物を(B)螺旋転位と呼ぶ。

ダイヤモンドの転位や積層欠陥については、1970年代に Lang らが X 線トポグラフィーで精力的に研究を重ねた[A1-A4]。その後は TEM での局所観察や理論計算などが多く[A5-A6]、X 線トポグラフィーの報告はやや少なかったが[A7]、近年再び X 線トポグラフィーの報告が増えてきており[A8]、高品質の IIa 型単結晶ダイヤモンドの参考文献については第2章に記載した。また筆者らも鹿田らと共に研究を行い、X 線トポグラフィーで観察される複合転位とエッチピット、およびショットキー・バリア・ダイオードの逆方向リーク電流の相関について報告した [A9]。

A 2. フォトルミネッセンス／カソードルミネッセンス

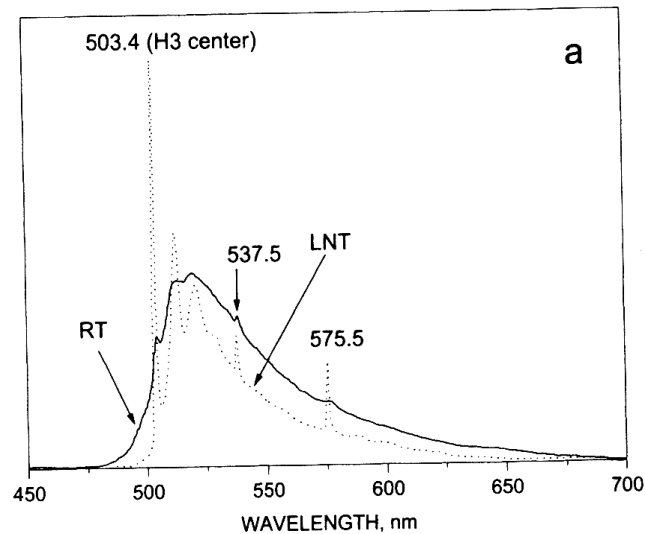
本研究で点欠陥の観察に用いたフォトルミネッセンス(PL)やカソードルミネッセンス(CL)は、励起光あるいは一次電子により過剰の電子・正孔を励起し、これらの電子・正孔の発光性再結合によって放出される光のことである。発光スペクトルを分析することにより、不純物や欠陥の電子準位を決定でき、それを元に不純物や欠陥の種類の同定を行う。

図A 2. 1に代表的な発光再結合過程を示す。図A 2. 1 (a)(b)は励起プロセスである。一般に PL の場合は励起光の試料への侵入長は高エネルギー(短波長)になるほど浅くなり[A10]、CL の場合は高エネルギーになるほど深くなる[A11]。CL ではダイヤモンドのバンドギャップ(5.45 eV, 225 nm)以上の高いエネルギーの1次電子が使えるのに対して、PL でスペクトルを測定できるほど充分強度が取れる励起光は He-Cd レーザーの 325 nm までに留まっているため、ダイヤモンドの一般的な PL では励起子発光ではなく不純物や欠陥の分析に制限される。ただし、本研究で用いた DiamondView™ は UV Lamp と 225 nm 波長フィルターを組み合わせているため、CL と同じく(a)のバンド間遷移を起こした PL の画像撮影になっている。ダイヤモンドは間接遷移型であるため、発光再結合過程では一般に、運動量保存のためのフォノン放出が必要となる。その結果、いくつかのカラーセンターについてはフォノン・サイドバンドが現れ、ゼロ・フォノン・ライン(ZPL)の強度が弱まることがある(図A 2. 2) [A12]。



図A 2. 1 代表的な発光再結合過程

(a)CLおよび波長225 nm以下の励起過程, (b)一般的なPLでの励起過程, (c)自由励起子, (d)束縛励起子, (e)ドナー-自由正孔, (f)自由電子-アクセプタ, (g)ドナー-アクセプタ・ペア



図A 2. 2 CLでの測定温度によるフォノン・サイドバンドとZPLの形状[A12]。
LNTは液体窒素温度、RTは室温。フォノン散乱が無い低温ではシャープなZPLが見えるのに対し、室温ではサイドバンドが大きくなってZPLが不明確になっている。

結晶性の良いダイヤモンドの場合は、自由電子と自由正孔がクーロン相互作用によって対をなし、結晶中を動く状態を自由励起子(Free Exciton, FE)、励起子が中性のホウ素の準位に束縛された状態を束縛励起子(Bound Exciton, BE)と呼ぶ。高純度ほどFEが強くなり、ホウ素濃度が高くなると不純物に束縛されたBEが強くなる。

本研究ではFE以外の発光がほぼ無視できる結晶が得られたが、一般的には不純物や欠陥による発光が多数見られる。表A 2. 1にダイヤモンド中に見られる代表的なルミネッセンスを示す。発光強度から不純物や欠陥の濃度に対応する情報をある程度引き出すことができるが、それぞれの発光効率や、他の準位によってキャリアが消費されてしまうなど、場合によって感度の変動するため、定量的な評価を行うのは困難である。

表A 2. 1 ダイヤモンド中に見られる代表的なルミネッセンス

| Wavelength (nm) | Luminescence Center |
|--------------------|-------------------------|
| 235 | Free Exciton |
| 238 | Bound Exciton |
| 388 | N and Interstitial C |
| 394 | ND1 (Vacancy) |
| 415 | N3 center (3N-V) |
| 436 | Band A |
| 496 | H4 center (V-N-N-V) |
| 504 | H3 center (N-V-N) |
| 575 | NV ⁰ center |
| 638 | NV ⁻ center |
| 763 | SiV ⁻ center |
| 886 | Ni center |

参考文献

- [A1] A. R. Lang, "Topographic methods for studying defects in diamonds", *Diam. Relat. Mater.*, **2**, 106-114 (1993).
- [A2] A. R. Lang, "Space-filling by branching columnar single-crystal growth: an example from crystallisation of diamond", *J. Cryst. Growth*, **23**, 151-153 (1974).
- [A3] A. R. Lang, "Glimpses into the growth history of natural diamonds", *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 108-115, (1974).
- [A4] G. S. Woods, and A. R. Lang, "Cathodoluminescence, optical absorption and X-ray topographic studies of synthetic diamonds", *J. Cryst. Growth*, **28**, 215-226, (1975).
- [A5] J. Narayan, "Dislocation, twins, and grain boundaries in CVD diamond thin films: Atomic structure and properties", *J. Mater. Res.*, **5**, 2414-2423, (1990)
- [A6] J. W. Steeds, A. E. Mora, J. E. Butler, and K. M. Bussmann, "Transmission electron microscopy investigation of boron-doped polycrystalline chemically vapour-deposited diamond", *Philosophical Magazine A*, **82**, 1741-1768 (2002).
- [A7] G. Kowalski, M. Moore, G. Gledhill, and Z. Maricic, "Synchrotron X-ray studies of strain in (100)-oriented high pressure-high temperature (HP-HT) synthetic diamonds", *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 1254-1263 (1996).
- [A8] A. Dewaele, P. Loubeyre, and R. Andre, "An X-ray topographic study of diamond anvils: Correlation between defects and helium diffusion", *J. Appl. Phys.*, **99**, 104906 (5pp), (2006).
- [A9] N. Tatsumi, K. Ikeda, H. Umezawa, and S. Shikata, "Development of diamond schottky barrier diode", *SEI Technical Review*, **68**, 54-61 (2009).
- [A10] S. G. Sridhara, T. J. Esperjesi, R. P. Devaty, and W. J. Choyke, "Penetration depths in the ultraviolet for 4H, 6H and 3C silicon carbide at seven common laser pumping wavelengths", *Mater. Sci. Eng.*, **B61-62**, 229-233 (1999).
- [A11] K. Kanaya, S. Okayama, "Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **5**, 43-58 (1972).
- [A12] A. M. Zaitsev, A. V. Denisenko, A. A. Melnikov, V. S. Varichenko, R. Job, G. Koseca, and W. R. Fahrner, "Microelectronic devices on diamond by ion implantation", *Int. Conf. on Diamond Technology*, La Jolla, CA.