

# 原子的に制御されたダイヤモンド 表面の創出\*

Realization of Atomically Controlled Diamond Surfaces

徳田規夫\*\* 山崎 聡\*\*\* 猪熊孝夫\*\*

Norio TOKUDA, Satoshi YAMASAKI and Takao INOKUMA

**Key words** plasma-enhanced chemical vapor deposition, diamond, graphene, carbon allotrope, graphitization

## 1. はじめに

ダイヤモンドは5.5 eVのワイドバンドギャップを有し、SiやSiC、そしてGaNに比べて高い熱伝導率やキャリア移動度、そして絶縁破壊電界をもつ半導体材料である(表1参照)<sup>1)</sup>。その物性から見積もられるダイヤモンドのパワーデバイス性能指数(バリガ指数)は、対Siで数万倍であり、次世代パワーデバイス材料として期待されているSiCやGaNと比べても二桁高い値である。そのため、ダイヤモンドは超低消費電力・大電力制御用の次世代パワーデバイス材料として期待されており、近年良好なデバイス特性が報告されている<sup>2)~10)</sup>。また、ダイヤモンドは間接遷移半導体にもかかわらず、励起子の束縛エネルギーは80 meV<sup>11)</sup>と室温の熱エネルギー(26 meV)よりも高いため、室温においても高濃度の励起子の生成が可能であり、励起子を用いた高効率な深紫外線(235 nm)発光素子への応用も期待されている<sup>12)~14)</sup>。その他にも、ダイヤモンド中の結晶欠陥である窒素と空孔の複合構造(N-V中心)がもつスピン特性を用いることにより、室温での量子もつれ状態の生成や電氣的な単一光子の発生に成功しており、量子デバイスの実現も期待されている<sup>15)~18)</sup>。以上のように、ダイヤモンドにはさまざまなデバイスへの応用が期待されており、次世代デバイス材料として有望である。それらのダイヤモンドデバイス実現のためには結晶成長技術、ドーピング技術、表面・界面制御技術といった基盤要素技術をそれぞれのデバイスに求められるレベルまで高める必要がある。筆者らは、マイクロ波プラズマ化学気相堆積法(Microwave Plasma CVD: MPCVD)を用いたダイヤモンド膜のホモエピタキシャル成長およびドーピング制御技術に関する研究を行ってきた。その結果、プラズマプロセスのため難しいと考えられていたMPCVDダイヤモンド膜のラテラル成長モードを実証し、二次元島成長や三次元成

長モードの制御に成功した<sup>19)~23)</sup>。また、そのラテラル成長と不純物ドーピングを組み合わせることでδドーピングにも成功している。本稿ではMPCVDを用いたホモエピタキシャルダイヤモンド膜の成長モード制御技術を応用したダイヤモンド表面の原子的な制御技術に関して、また、そのダイヤモンド表面制御技術を応用したグラフェン・オン・ダイヤモンド構造の形成技術に関して述べる。

## 2. 原子的平坦ダイヤモンド表面の形成

半導体デバイスには、pn接合や金属/半導体、そして絶縁膜/半導体等のさまざまな界面が存在し、良好なデバイス特性を実現するためには、それらの界面制御は極めて重要である。Siデバイスの歴史を見ると、デバイス特性の向上のため、Si表面の制御に関する研究開発は数多く行われており、原子的に平坦な表面の形成技術も確立している。したがって、ダイヤモンド半導体においても良好なデバイス特性を実現するためには、原子的な表面制御技術の開発が必要である。しかし、ダイヤモンドは物質中最高の硬度を有し、化学的にも安定であるため、Siに用いられているウェットプロセスやドライプロセス、そして研磨技術では、原子的な表面制御は極めて困難である。そこで、筆者らは、ダイヤモンド膜の成長モードを制御することにより、原子的に平坦なダイヤモンド表面を選択的に形成する方法を提案した<sup>19)~22)</sup>。その方法を図1に示す。まず、単結晶ダイヤモンド(111)基板にメサ構造を作製(図1(a))する。次に、テラス上での二次元核形成を抑制したラテラル成長モード(図1(b))、またはテラス上での二次元核形成を伴う二次元島成長モード(図1(c))を用いることにより、そのメサ上に完全に平坦な表面(図1(d))、または単原子ステップを有する島構造やステップテラス構造(図1(e))をそれぞれ形成する。その方法を用いた実験結果を図2に示す。成長前の典型的なダイヤモンド(111)基板表面は、研磨による数nmの表面ラフネスが存在し、その表面の二乗平均平方根(Root Mean Square: RMS)ラフネスの値は0.44 nmであった(図2(a))。図2(b)にラテラル成長後のメサ表面の原子間力

\*原稿受付 平成26年2月19日

\*\*金沢大学理工研究域電子情報学系(石川県金沢市角間町)

\*\*\*産業技術総合研究所(茨城県つくば市梅園1-1-1)

表1 各種半導体材料の物性値とパワーデバイス指数

半導体材料	ダイヤモンド	GaN	4H-SiC	Si
バンドギャップ $E_g$ [eV]	5.5	3.4	3.3	1.1
比誘電率 $\epsilon$	5.7	9.0	9.7	11.8
熱伝導率 $\sigma_T$ [W/cmK]	20	2.0	4.9	1.5
電子の飽和ドリフト速度 $V_{sat}$ [cm/s]	$2.5 \times 10^7$	$2.7 \times 10^7$	$2.2 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$
電子の移動度 $\mu_e$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	4500	1200	1000	1500
正孔の移動度 $\mu_h$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	3800	150	115	450
絶縁破壊電界 $E_B$ [MV/cm]	10	3.3	2.5	0.3
BFM (パワーデバイス性能指数) $\epsilon\mu E_B^3$ (対 Si)	54000	810	320	1

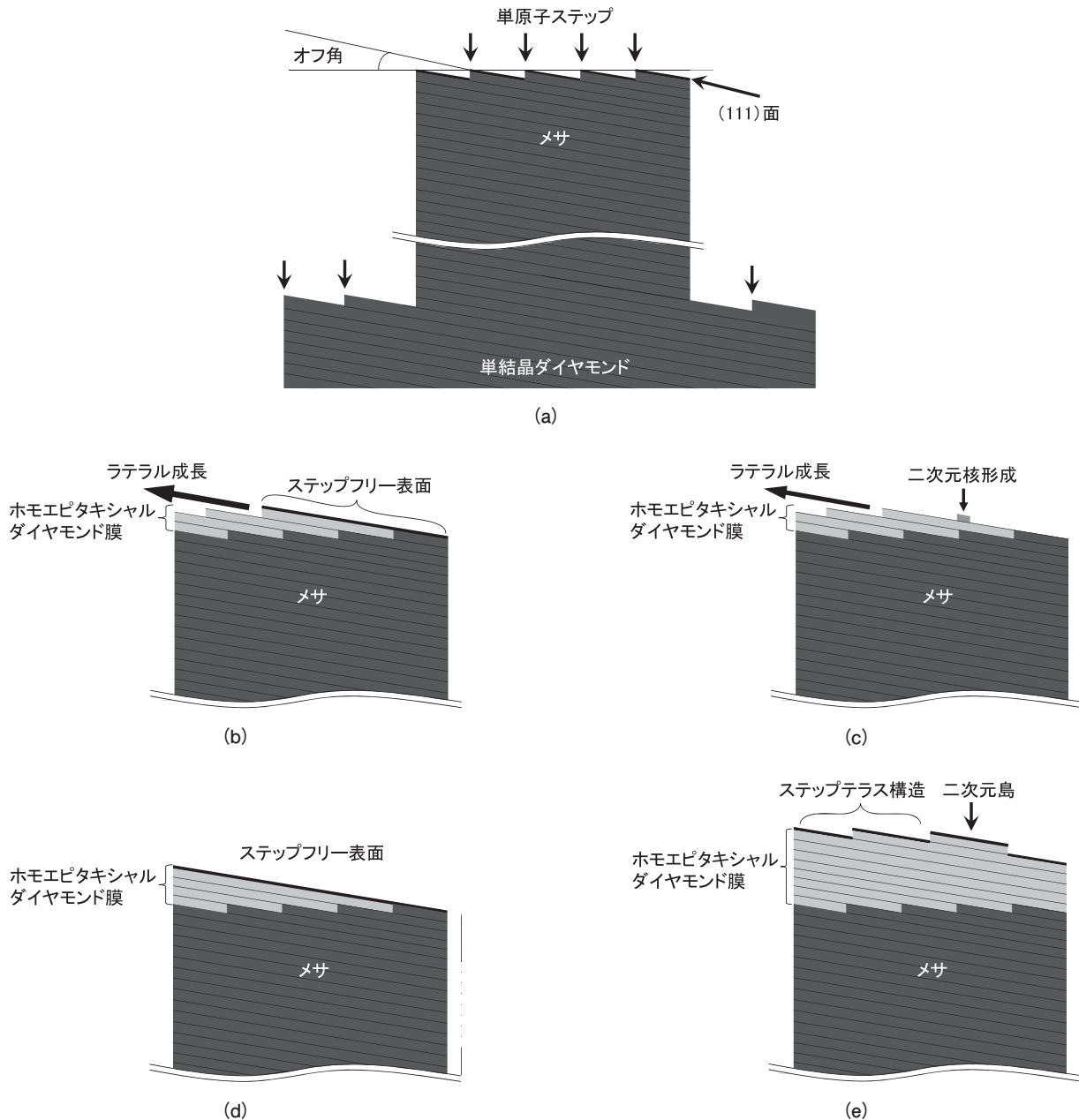


図1 メサ構造を用いた原子的平坦ダイヤモンド表面の選択的形成方法

顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) 像を示す。そのメサ表面のラフネスはダイヤモンド(111)の単一パイレイヤーステップ高さ (0.21 nm) の半分未満の0.1 nm 以下

であり, RMS ラフネスの値は 0.03 nm 以下であった。それらの値は, 原子的に平坦な Si(111)テラス表面の値と同等であり<sup>24)25)</sup>, 観察に用いた AFM のノイズレベルであっ

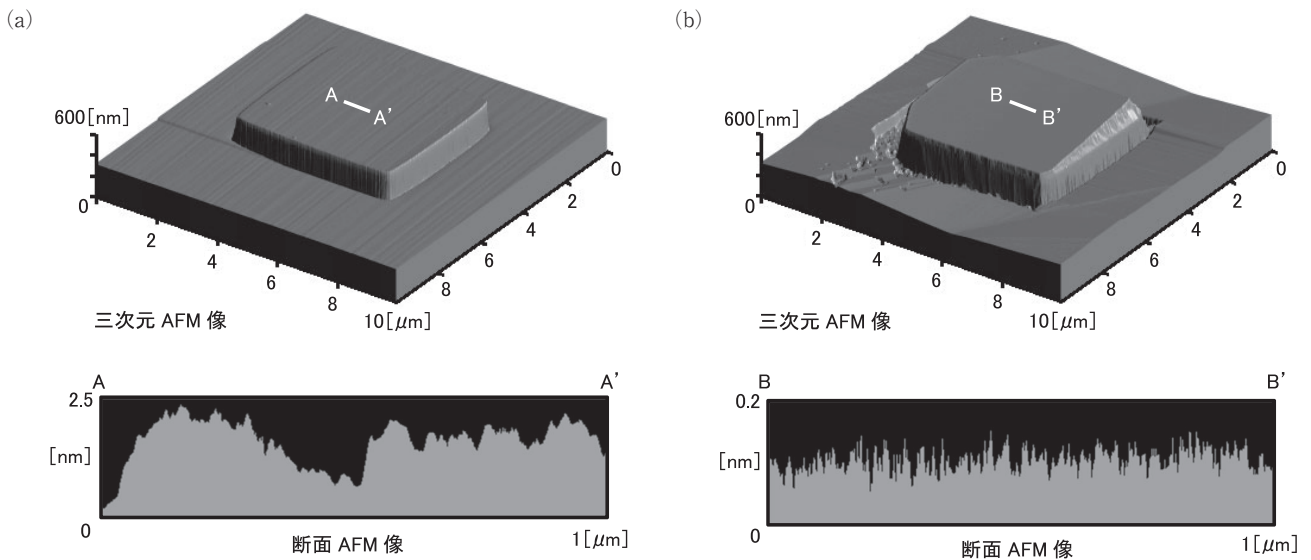


図2 (a) 成長前と (b) ラテラル成長後のダイヤモンド(111)表面上に作製したメサ構造の三次元 AFM 像とメサ表面上の断面 AFM 像

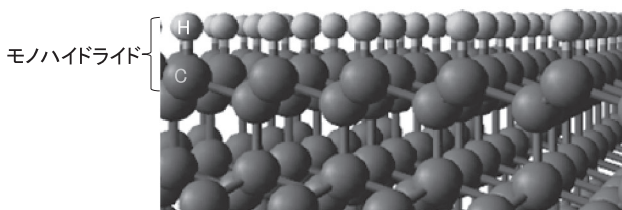


図3 原子的に平坦な水素終端ダイヤモンド(111)表面の模式図

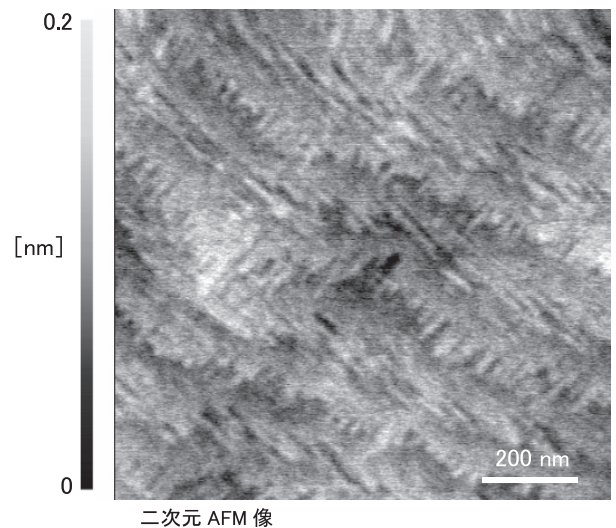


図5 ステップテラス構造をもつダイヤモンド(100)メサ表面の二次元 AFM 像

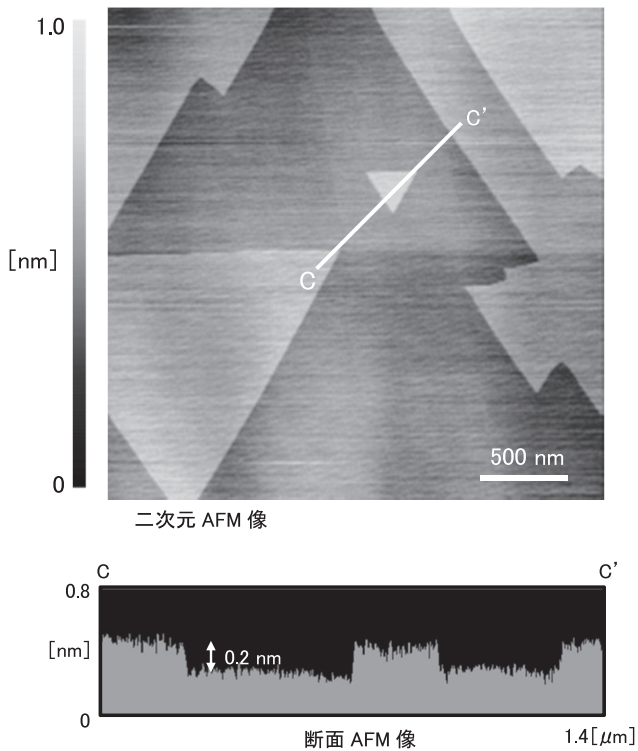


図4 二次元島成長後のダイヤモンド(111)メサ表面上の二次元 AFM 像と断面 AFM 像

た。つまり、そのメサ表面は、完全に平坦な（ステップフリー）ダイヤモンド(111)表面であり、Si(111)表面と同様なモノヒドライドで構成される（図3参照）。図4に二次元島成長後のメサ表面の AFM 像を示す。そのメサ表面は、三角形の島およびステップテラス構造が観察された<sup>19)20)</sup>。そのステップ高さはいずれも 0.2 nm であり、ダイヤモンド(111)の単一バイレイヤーステップ高さと一致した。また、ステップを含まないテラス内の RMS ラフネスの値は、ラテラル成長時に観察されたメサ表面の値と同等であった。同様の方法を用いることにより、原子的に平坦なダイヤモンド(100)表面の形成も可能である（図5参照）。次に、その方法を用いて、ダイヤモンド(111)表面上にマトリクス状に作製した  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  メサ表面の選択的平坦化後の光学顕微鏡像を図6に示す。その結果から、全てのメサ上は平坦であるのに対して、メサ下は荒れてい

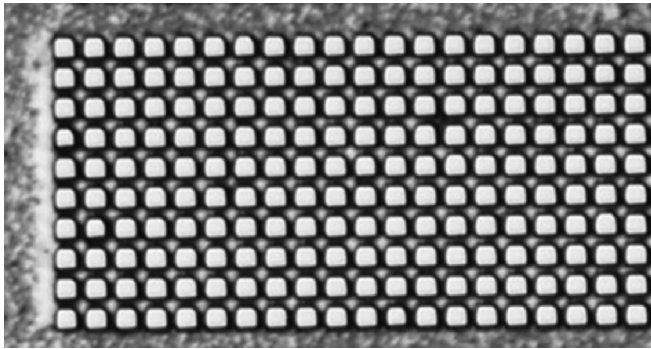
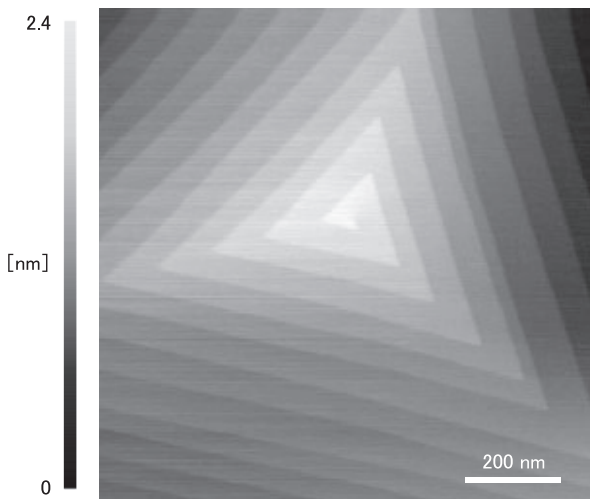


図6 マトリクス状に作製したメサ構造を選択的に平坦化したダイヤモンド(111)表面の光学顕微鏡像



光学顕微鏡像



成長丘の中心部の二次元 AFM 像

図7 成長丘をもつメサ表面の光学顕微鏡像とその中心部の二次元 AFM 像

ることが分かる。それらの結果は、筆者らの提案する方法により、原子的に平坦なダイヤモンド(111)表面の選択的な形成が可能であることを示した。一方、螺旋転位がメサ

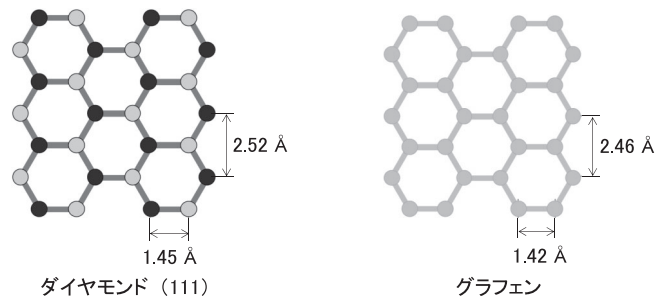


図8 ダイヤモンド(111)とグラフェンの結晶構造

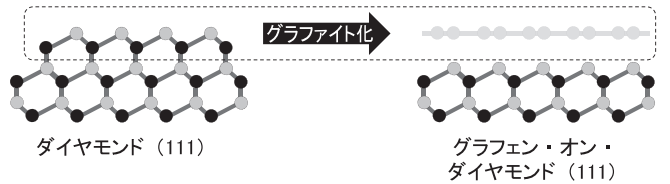


図9 グラフェン・オン・ダイヤモンド(111)の形成方法

中に存在する場合、それを核として螺旋成長が起き、図7に示すようにメサ表面上に成長丘が形成される<sup>21)22)</sup>。筆者らは  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  メサのステップフリー表面の形成に成功している<sup>22)</sup>が、現在市販されている単結晶ダイヤモンド基板は  $10^4 \text{cm}^{-2}$  オーダーの転位をもつため、それ以上の大面積化には、より低転位密度の高品質な単結晶ダイヤモンド基板が期待される。

### 3. グラフェン・オン・ダイヤモンド構造の形成

ダイヤモンドの同素体であるグラフェンは非常に優れた物性をもつ二次元炭素材料であり、高速電子デバイスやスピンドバイス、そしてバイオ・ケミカルセンサ等への応用が期待されている。グラフェンは理想的な二次元材料であるため周囲の影響に非常に敏感であり、グラフェンが置かれた基板からの影響により移動度が低下することが報告されている<sup>26)~29)</sup>。そのため、グラフェンがより理想的な高い移動度を実現するための基板が重要である。

近年、ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like Carbon: DLC) 上のグラフェンを用いて良好なトランジスタ特性が報告された<sup>30)</sup>。その理由として、DLC は非イオン性の単元素材料であり、化学的に不活性であること、そしてフォノンエネルギーが高いことが挙げられる。これらの理由によりグラフェン中を走行するキャリアは DLC 基板からの散乱が少ないため高速動作が可能であると考えられている。DLC のもつ条件は、ダイヤモンド起因であるため、単結晶ダイヤモンドはグラフェンの基板として非常に適した材料であると考えられる。また、極めて高い熱伝導率を有するダイヤモンド基板はグラフェンデバイスのヒートシンクとしても働き、そのデバイス特性の安定化に資することが期待される。さらに、ダイヤモンド(111)表面上のグラフェンは、有限のエネルギーバンドギャップをも

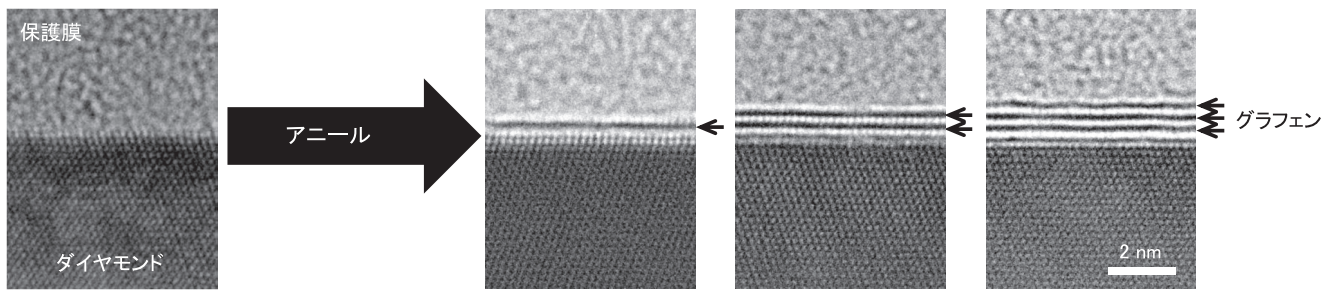


図10 真空アニール前後の断面 TEM 像

ち、p 型 n 型制御が可能であることが理論的に示された<sup>31)32)</sup>。

ダイヤモンド(111)面とグラフェンの結晶構造は、上面から見るとハニカム構造であり(図8参照)、その格子不整合が約2%と小さい。そのため、筆者らはダイヤモンド(111)表面を構成する炭素原子をグラファイト化することでグラフェン・オン・ダイヤモンドの形成が可能であると考へた(図9参照)<sup>33)34)</sup>。高品質なグラフェンを得るためには、図9に示すようにグラファイト化前のダイヤモンド(111)表面はステップフリー表面であることが重要である。そこで、筆者らは前章で述べた原子的に平坦なダイヤモンド(111)表面を用いて、1100℃の真空アニールによるグラファイト化を行った。アニール処理前後の試料の断面透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)像を図10に示す。その断面 TEM 像から、アニール処理後ダイヤモンド(111)上に1層から3層のグラフェンが形成していることが分かる。そのグラフェンの層数はアニール温度や時間で制御可能である。今後は、グラフェン・オン・ダイヤモンドの電氣的・光学的・磁氣的評価を行うとともに、単結晶ダイヤモンド(111)基板の大面积・低コスト化技術の開発を行い、炭素同素体ハイブリッドデバイスの創出を目指す。

#### 4. ま と め

ダイヤモンド膜のホモエピタキシャル成長モードを制御することにより、原子的に制御されたダイヤモンド表面の選択的な形成方法の提案およびその実施例を示した。また、その方法を用いて形成した原子的に平坦なダイヤモンド(111)表面をグラファイト化することによるグラフェン・オン・ダイヤモンドの形成方法を提案し、その実施例を示した。それぞれの方法は、次世代半導体材料として期待される  $sp^3$  と  $sp^2$  炭素の原子的に制御された表面を提供することが可能であり、それらを基盤技術とし、カーボンデバイスの創出、そしてカーボンエレクトロニクスへの展開が期待される。

#### 5. 謝 辞

本報告の研究成果は、大串秀世氏(産業技術総合研究所)、竹内大輔氏(同)、牧野俊晴氏(同)、小倉政彦氏

(同)、加藤宙光氏(同)、宮崎剛英氏(同)、山部紀久夫教授(筑波大学)の協力により得られた。また、本研究の一部は、文部科学省科研費(24686074)、JST A-STEP ハイリスク挑戦タイプ、JST CREST の助成を受けたものである。

#### 参 考 文 献

- 1) G.A.J. Amaratunga: A Dawn for Carbon Electronics?, *Science*, **297** (2002) 1657.
- 2) T. Iwasaki, Y. Hoshino, K. Tsuzuki, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, D. Takeuchi, T. Matsumoto, H. Okushi, S. Yamasaki and M. Hatano: Diamond Junction Field-Effect Transistors with Selectively Grown  $n^+$ -Side Gates, *Appl. Phys. Express*, **5** (2012) 091301.
- 3) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Okushi, H. Ohashi and S. Yamasaki: High-Voltage Vacuum Switch with a Diamond p-i-n Diode Using Negative Electron Affinity, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 090113.
- 4) H. Kawarada: High-Current Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistors on H-Terminated Diamond Surfaces and Their High-Frequency Operation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 090111.
- 5) K. Hiramata, H. Sato, Y. Harada, H. Yamamoto and M. Kasu: Diamond Field-Effect Transistors with 1.3 A/mm Drain Current Density by  $Al_2O_3$  Passivation Layer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 090112.
- 6) M. Kasu, H. Sato and K. Hiramata: Thermal Stabilization of Hole Channel on H-Terminated Diamond Surface by Using Atomic-Layer-Deposited  $Al_2O_3$  Overlayer and Its Electric Properties, *Appl. Phys. Express*, **5** (2012) 025701.
- 7) K. Oyama, S. Ri, H. Kato, D. Takeuchi, T. Makino, M. Ogura, N. Tokuda, H. Okushi and S. Yamasaki: Carrier Transport of Diamond p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup> Junction Diode Fabricated Using Low-resistance Hopping p<sup>+</sup> and n<sup>+</sup> Layers, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **208** (2011) 937.
- 8) T. Makino, H. Kato, N. Tokuda, M. Ogura, D. Takeuchi, K. Oyama, S. Tanimoto, H. Okushi and S. Yamasaki: Diamond Schottky-pn Diode without Trade-off Relationship between on-resistance and Blocking Voltage, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **207** (2010) 2105.
- 9) T. Teraji, Y. Garino, Y. Koide and T. Ito: Low-leakage p-type Diamond Schottky Diodes Prepared Using Vacuum Ultraviolet Light/ozone Treatment, *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) 126109.
- 10) H. Umezawa, N. Tokuda, M. Ogura, S. Ri and S. Shikata: Characterization of Leakage Current on Diamond Schottky Barrier Diodes Using Thermionic-field Emission Modeling, *Diamond Relat. Mater.*, **15** (2006) 1949.
- 11) P.J. Dean, E.C. Lightowler and D.R. Wight: Intrinsic and Extrinsic Recombination Radiation from Natural and Synthetic Aluminum-Doped Diamond, *Phys. Rev.*, **140** (1965) A352.
- 12) S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa and H. Kanda: Ultraviolet Emission from a Diamond pn Junction, *Science*, **292** (2001) 1899.

- 13) T. Makino, N. Tokuda, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S. Ri, S. Yamasaki and H. Okushi : High-Efficiency Excitonic Emission with Deep-Ultraviolet Light from (001)-Oriented Diamond p-i-n Junction, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) L1042.
- 14) T. Makino, S. Ri, N. Tokuda, H. Kato, S. Yamasaki and H. Okushi : Electrical and Light-emitting Properties from (111)-oriented Homoepitaxial Diamond p-i-n Junctions, *Diamond Relat. Mater.*, **18** (2009) 764.
- 15) N. Mizuochi, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, M. Nothaft, P. Neumann, A. Gali, F. Jelezko, J. Wrachtrup and S. Yamasaki : Electrically Driven Single-photon Source at Room Temperature in Diamond, *Nature Photon.*, **6** (2012) 299.
- 16) K.C. Lee, M.R. Sprague, B.J. Sussman, J. Nunn, N.K. Langford, X.-M. Jin, T. Champion, P. Michelberger, K.F. Rein, D. England, D. Jaksch and I.A. Walmsley : Entangling Macroscopic Diamonds at Room Temperature, *Science*, **334** (2011) 1253.
- 17) X. Zhu, S. Saito, A. Kemp, K. Kakuyanagi, S. Karimoto, H. Nakano, W.J. Munro, Y. Tokura, M.S. Everitt, K. Nemoto, M. Kasu, N. Mizuochi and K. Semba : Coherent Coupling of a Superconducting Flux Qubit to an Electron Spin Ensemble in Diamond, *Nature*, **478** (2011) 221.
- 18) G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, V. Jacques, P.R. Hemmer, F. Jelezko and J. Wrachtrup : Ultralong Spin Coherence Time in Isotopically Engineered Diamond, *Nature Mater.*, **8** (2009) 383.
- 19) N. Tokuda, H. Umezawa, S.-G. Ri, M. Ogura, K. Yamabe, H. Okushi and S. Yamasaki : Atomically Flat Diamond (111) Surface Formation by Homoepitaxial Lateral Growth, *Diamond Relat. Mater.*, **17** (2008) 1051.
- 20) N. Tokuda, H. Umezawa, H. Kato, M. Ogura, S. Gonda, K. Yamabe, H. Okushi and S. Yamasaki : Nanometer Scale Height Standard Using Atomically Controlled Diamond Surface, *Appl. Phys. Express*, **2** (2009) 055001.
- 21) N. Tokuda, H. Umezawa, K. Yamabe, H. Okushi and S. Yamasaki : Growth of Atomically Step-free Surface on Diamond {111} Mesas, *Diamond Relat. Mater.*, **19** (2010) 288.
- 22) N. Tokuda, T. Makino, T. Inokuma and S. Yamasaki : Formation of Step-Free Surfaces on Diamond (111) Mesas by Homoepitaxial Lateral Growth, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 090107.
- 23) N. Tokuda, M. Ogura, S. Yamasaki and T. Inokuma : Anisotropic Lateral Growth of Homoepitaxial Diamond (111) Films by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
- 24) D. Hojo, N. Tokuda and K. Yamabe : Direct Observation of Two-dimensional Growth at SiO<sub>2</sub>/Si(111) Interface, *Thin Solid Films*, **515** (2007) 7892.
- 25) N. Tokuda, M. Murata, D. Hojo and K. Yamabe : SiO<sub>2</sub> Surface and SiO<sub>2</sub>/Si Interface Topography Change by Thermal Oxidation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 4763.
- 26) T. Ando : Screening Effect and Impurity Scattering in Monolayer Graphene, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75** (2006) 074716.
- 27) J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami and M.S. Fuhrer : Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO<sub>2</sub>, *Nature Nanotech.*, **3** (2008) 206.
- 28) M. Ishigami, J.H. Chen, W.G. Cullen, M.S. Fuhrer and E.D. Williams : Atomic Structure of Graphene on SiO<sub>2</sub>, *Nano Lett.*, **7** (2007) 1643.
- 29) M.I. Katsnelson and A.K. Geim : Electron Scattering on Microscopic Corrugations in Graphene, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **366** (2007) 195.
- 30) Y. Wu, Y. Lin, A.A. Bol, K.A. Jenkins, F. Xia, D.B. Farmer, Y. Zhu and P. Avouris : High-frequency, Scaled Graphene Transistors on Diamond-like Carbon, *Nature*, **472** (2011) 74.
- 31) Y. Ma, Y. Dai, M. Guo and B. Huang : Graphene-diamond Interface : Gap Opening and Electronic Spin Injection, *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 235448.
- 32) W. Hu, Z. Li and J. Yang : Diamond as an Inert Substrate of Graphene, *J. Chem. Phys.*, **138** (2013) 054701.
- 33) N. Tokuda, M. Fukui, T. Makino, D. Takeuchi, S. Yamasaki and T. Inokuma : Formation of Graphene-on-Diamond Structure by Graphitization of Atomically Flat Diamond (111) Surface, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** (2013) 110121.
- 34) 徳田規夫 : ダイヤモンドを用いたグラフェン成長技術, 2013 ナノカーボン技術大全 第5編第3章, 88.



徳田規夫

2005年筑波大学大学院数理物質科学研究科電子・理工学専攻修了。現在、金沢大学理工研究域電子情報学系准教授。博士(工学)。ダイヤモンドに関する結晶成長、ドーピング、表面・界面構造制御等の研究に従事。



山崎 聡

1979年九州大学理学部修士課程物理学専攻修了。現在、(独)産業技術総合研究所エネルギー技術部門総括研究主幹、筑波大学数理物質科学研究科連携教授。理学博士。ダイヤモンド半導体の物性研究・デバイス開発に従事。JST-CREST「超低損失パワーデバイスの基盤構築」の研究代表者。



猪熊孝夫

1991年筑波大学大学院工学研究科理工学専攻修了。現在、金沢大学理工研究域電子情報学系教授。工学博士。半導体・金属ナノ構造の物性評価と素子応用、材料科学系の計算機シミュレーション等の研究に従事。