

一般セッション(口頭講演) | 6 薄膜・表面：6.2 カーボン系薄膜

📅 2024年9月19日(木) 13:00 ~ 19:15 📍 B3 (展示ホールB)

[19p-B3-1~22] 6.2 カーボン系薄膜

中村 孝子(産総研)、嶋岡 毅紘(産総研)、大曲 新矢(産総研)、片宗 優貴(九工大)

◆ 奨励賞エントリー

13:00 ~ 13:15

[19p-B3-1]

真空アーク蒸着装置による水素フリーDLC成膜におけるインターバル冷却の効果

○渡辺 聖也¹、佐野 絃貴¹、大根田 みらの¹、滝川 浩史¹、杉田 博昭²、服部 貴大²、儀間 弘樹² (1.豊橋技科大、2.オーエスジー (株))

◆ 奨励賞エントリー

13:15 ~ 13:30

[19p-B3-2]

水素フリー硬質DLC膜の高速成膜フィルタードアーク蒸着装置における放電維持

○佐野 絃貴¹、渡辺 聖也¹、大根田 みらの¹、滝川 浩史¹、杉田 博昭²、服部 貴大²、儀間 弘樹² (1.豊橋技科大、2.オーエスジー (株))

13:30 ~ 13:45

[19p-B3-3]

大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いたDLC成膜における希ガスの効果

○松本 詩郎¹、小田 昭紀²、針谷 達³、上坂 裕之³、太田 貴之¹ (1.名城大理工、2.千葉工大、3.岐阜大工)

◆ 奨励賞エントリー

13:45 ~ 14:00

[19p-B3-4]

炭素性産業廃棄物粉末のスパッタリングによる水素フリーDLC合成

○山口 智大¹、上坂 裕之¹、針谷 達¹、諏訪 裕吾² (1.岐阜大学、2.エムエス製作所)

◆ 奨励賞エントリー

14:00 ~ 14:15

[19p-B3-5]

レーザ接合による水素化アモルファス炭素膜の構造変化

○長谷 嘉琉¹、Tunmee Sarayut²、青野 祐子¹、Rittihong Ukit²、平田 祐樹¹、大竹 尚登¹、赤坂 大樹¹ (1.東工大、2.タイ放射光研究所)

◆ 奨励賞エントリー

14:15 ~ 14:30

[19p-B3-6]

放電電極近傍への局所ガス投入による円筒部品外面への超高速DLC成膜

○永井 健登¹、針谷 達¹、伊藤 暁彦^{1,2}、上坂 裕之¹ (1.岐阜大、2.アールシーロゴ)

14:45 ~ 15:00

[19p-B3-7]

リモートプラズマCVD法による単結晶ダイヤモンド成長

○嶋岡 毅紘¹、新田 魁洲¹、山田 英明¹、坪内 信輝¹、茶谷原 昭義¹、空野 由明¹ (1.産総研)

◆ 奨励賞エントリー

15:00 ~ 15:15

[19p-B3-8]

単結晶ダイヤモンド成長表面のin-situ顕微観察

○新田 魁洲¹、嶋岡 毅紘¹、山田 英明¹、坪内 信輝¹、茶谷原 昭義¹、空野 由明¹ (1.産総研)

15:15 ~ 15:30

[19p-B3-9]

タングステン原子添加ダイヤモンドエピタキシャル薄膜の応力分布

○大曲 新矢¹、蔭浦 泰資¹、大谷 亮太¹ (1.産総研センシング)

15:30 ~ 15:45

[19p-B3-10]

熱フィラメントCVD法による超高濃度($>10^{22} \text{ cm}^{-3}$)ボロンドープダイヤモンド膜の実現○大谷 亮太¹、蔭浦 泰資¹、大曲 新矢¹ (1.産総研)

15:45 ~ 16:00

[19p-B3-11]

ダイヤモンドへの高濃度Bイオン注入による低抵抗ドープ層形成における注入時基板温度依存性

○(M1)今村 海哉¹、関 裕平¹、星野 靖¹ (1.神奈川大理)

16:00 ~ 16:15

[19p-B3-12]

高濃度P⁺イオン注入によるn型ダイヤモンド半導体形成に向けた研究○関 裕平¹、今村 海哉¹、星野 靖¹ (1.神奈川大理)

16:15 ~ 16:30

[19p-B3-13]

ダイヤモンド薄膜中のBeの拡散に対する表層状態の影響の評価

○三宅 泰斗¹、奥野 広樹¹、渡邊 幸志^{1,2} (1.理研仁科センター、2.産総研)

16:45 ~ 17:00

[19p-B3-14]

Niナノ粒子を用いた原子的平坦ダイヤモンド上1次元ナノピット生成

○林 寛^{1,2}、小林 和樹¹、片山 まどか¹、金子 雄飛¹、市川 公善²、吉川 太郎^{2,3}、松本 翼^{1,2}、猪熊 孝夫¹、山崎 聡²、徳田 規夫^{1,2} (1.金沢大、2.金大ナノマリ、3.(株)ダイセル)

◆ 奨励賞エントリー

17:00 ~ 17:15

[19p-B3-15]

二峰性粒度分布を持つダイヤモンド粒子を用いた高充填伝熱シートの熱伝導率に電界整列が与える影響

○久保田 吉彦¹、市来 宗一郎¹、稲葉 優文¹、中野 道彦¹、末廣 純也¹ (1.九州大)

◆ 奨励賞エントリー

17:15 ~ 17:30

[19p-B3-16]

微小浮遊電位電極を用いた蛍光ナノダイヤモンド粒子の均質な誘電泳動集積

○浅野 尚紀¹、稲葉 優文¹、中野 道彦¹、末廣 純也¹ (1.九州大学)

◆ 奨励賞エントリー

17:30 ~ 17:45

[19p-B3-17]

ホウ素ドーブダイヤモンド電気化学電極を用いた高圧水中におけるCO₂検出○井口 誠大¹、稲葉 優文¹、大曲 新矢²、中野 道彦¹、末廣 純也¹ (1.九州大、2.産総研)

◆ 奨励賞エントリー ◆ 英語発表

17:45 ~ 18:00

[19p-B3-18]

Effect of Oxygen Terminal Surface Adsorption Layer on Energy Dissipation in Single-Crystal Diamond MEMS

○Keyun Gu^{1,2}, Zilong Zhang³, Wen Zhao¹, Guo Chen¹, Jian Huang², Satoshi Koizumi¹, Yasuo Koide¹, Meiyong Liao¹ (1.National Institute for Materials Science, 2.Shanghai University, 3.Tohoko University)

◆ 奨励賞エントリー

18:15 ~ 18:30

[19p-B3-19]

原子的に平坦なAl₂O₃/ダイヤモンド (111) 界面を持つp型反転層MOSFETの作製○小林 和樹¹、佐藤 解¹、加藤 宙光²、小倉 政彦²、牧野 俊晴²、松本 翼¹、市川 公善¹、林 寛¹、猪熊 孝夫¹、山崎 聡¹、Christoph Nebel^{1,3}、徳田 規夫¹ (1.金沢大、2.産総研、3.Diacara)

18:30 ~ 18:45

[19p-B3-20]

走査型非線形誘電率顕微鏡によるAl₂O₃/OHダイヤモンド(111)の局所DLTS/CV特性同時測定○山末 耕平¹、松本 翼²、徳田 規夫²、長 康雄³ (1.東北大通研、2.金沢大ナノマリ研、3.東北大NICHe)

18:45 ~ 19:00

[19p-B3-21]

Al₂O₃/ダイヤモンドヘテロ接合の結合エネルギーの校正と界面バンドベンディングの解明○劉 江偉¹、寺地 徳之¹、達 博¹、小出 康夫¹ (1.物材機構)

19:00 ~ 19:15

[19p-B3-22]

SiO₂/Al₂O₃多層膜を用いたダイヤモンドMOS構造
の作成○中川 龍一¹、斎藤 泰地¹、松本 翼²、徳田 規夫²、川江 健¹ (1.金沢大理工、2.金沢大ナノマリ研)

真空アーク蒸着装置による水素フリーDLC 成膜における インターバル冷却の効果

Effect of Interval Cooling on Hydrogen-Free DLC Film during its Preparation by Vacuum Arc Deposition

豊橋技科大¹, オーエスジー (株)²

○渡辺 聖也¹, 佐野 絃貴¹, 大根田 みらの¹, 滝川 浩史¹,

杉田 博昭², 服部 貴大², 儀間 弘樹²

Toyohashi Univ. Technol.¹, OSG Co., Ltd.²

○Seiya Watanabe¹, Genki Sano¹, Mirano Oneda¹, Hirofumi Takikawa¹,

Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima²

E-mail: watanabe.seiya.rd@tut.jp

1. はじめに

DLC のうち, tetrahedral amorphous carbon (ta-C) 膜は, 耐凝着性, 高熱安定性, 高硬度などの特性から, 切削工具, 摺動部品などの保護膜として広く用いられている。工業生産上, ta-C 膜成膜には主に真空アーク蒸着 (VAD) 法が用いられる。工具向けには高い生産性が求められることから, 我々は, 現在, ドロップレットフリーにはできないが, 高速成膜を可能にする装置の開発を進めている。プラズマの効率的な輸送を実現することができるコイル陽極を用いたフィルタードアーク蒸着装置である¹⁾。

しかしながら, 同装置の高効率プラズマ輸送仕様ゆえに, 基板温度上昇リスクも伴うという問題が生じた。基板温度が高い場合, 生成膜は ta-C でなく, amorphous carbon (a-C) 膜となり, 硬さが減少してしまう²⁾。これを避けるためには, 成膜時の基板温度が高くないようにする必要がある。そこで, 本実験では高い成膜プロセス中に一定間隔で冷却期間を設けるプロセスをテストした。

2. 実験方法

成膜条件は次の通りとした。陰極: 黒鉛, ベース圧力: 2.0×10^{-3} Pa, アーク電流: 30 A, ガス導入: なし, 基板バイアス: -80 V, ワークテーブル直径: 約 1445 mm, 同回転: 1 rpm, コイル陽極の巻き数 10.5 巻き, 基板: WC-Co (12.7 mm 角)。実験パラメータは Table 1 に示す通り, 実質の総放電 (成膜) 時間と冷却インターバルとした。冷却は 1 min の放電に対し 5 min の自然冷却とした。作製した膜の膜質分析にはラマン分光法を用いた。

2. 実験結果と考察

Fig. 1 に, 各条件で形成した膜のラマン分光スペクトルを示す。成膜時間 20 min の場合 (#S1, #S2), インターバル冷却の有無に関わらず, I_D/I_G は 0.2 程度であり, ta-C に近い膜であることがわかった。このことは, 20 min の連続放電成膜では, 基板温度は a-C になるほどに

Table1. Experimental conditions.

Test pattern name	Discharge time (min)	Interval cooling
#S1	20	None
#S2	20	5 min
#L3	45	None
#L4	40	5 min

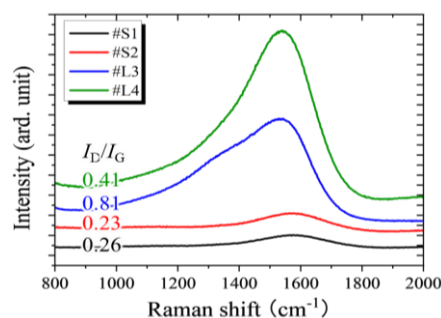


Fig. 1. Raman spectra of ta-C deposition on WC substrates.

は高くならなかったことを示唆していると考えられる。一方, 45 min 連続放電成膜 (#L3) の場合, I_D/I_G は 0.8 と高く, 膜が a-C となることがわかった。これに対し, インターバル冷却を行った場合 (#L4), I_D/I_G は 0.4 程度となり, 連続放電成膜の場合より, a-C 化が抑制できることがわかった。

以上の結果から, ta-C 膜を高速で作製するためには, 成膜プロセス中に基板および膜の温度が高くないように冷却しなければならないことがわかった。

謝辞 本研究の一部は, 科学研究費補助金 (課題番号: 22H01470) の助成を受けて行われた。本研究では, 豊橋技術科学大学教育研究基盤センター機器の装置を利用した。

参考文献

- 1) S. Watanabe, et al.: DPS2023 (Proceedings Of 44th International Symposium Dry Process), P-39, 121-122, Nagoya, 2023.
- 2) H. Tanoue et al.: IEEE Trans. Plasma Sci. **35** (2007) 1014.

水素フリー硬質 DLC 膜の高速成膜フィルタードアーク蒸着装置 における放電維持

Discharge Sustaining in High-Rate Filtered Arc Deposition for Coating of Hydrogen-Free Hard DLC Film

豊橋技科大¹, オーエスジー (株)²

○佐野 絃貴¹, 渡辺 聖也¹, 大根田 みらの¹, 滝川 浩史¹,

杉田 博昭², 服部 貴大², 儀間 弘樹²

Toyohashi Univ. Technol.¹, OSG Co., Ltd.²

○Genki Sano, Seiya Watanabe¹, Mirano Oneda¹, Hirofumi Takikawa¹,

Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima²

E-mail: sano.genki.fb@tut.jp

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) のうち, tetrahedral amorphous Carbon (ta-C) 膜はアルミニウム系材料のドライ切削用工具の保護膜などに利用されている。ta-C 膜の成膜には真空アーク蒸着 (VAD: Vacuum Arc Deposition) 法が用いられているが, VAD 法では陰極点から大量のドロップレットが副次的に放出するという問題がある。我々は高速成膜を実現する新 VAD システムとして, 自己磁界を発生するコイル状陽極を用いてプラズマの輸送を効率化した直線型フィルタードアーク蒸着装置, 高速 FAD (High-Rate Filtered Arc Deposition: HR-FAD) の開発を進めている¹⁾。

ここで, 開発した装置において黒鉛陰極の真空アーク放電の場合, プロセス中に自己消弧が頻発し, 総プロセス時間が増加してしまうという問題が生じた。この原因を次のように推測した。コイル状陽極によって発生する磁界によって真空アークプラズマはビーム状に収束して基板へ輸送される。プラズマが収束されると, 放電電流を担うプラズマが陽極から離れ, アーク抵抗が増す。結果として, アーク電圧が増加し²⁾, アークが不安定になる。この考えに基づき, 本研究では陽極開口を縮小することで, アークの持続性改善を試みた。

2. 実験方法

成膜条件は次の通りとした。陰極: 黒鉛, ベース圧力: 2.0×10^{-3} Pa, アーク電流: 30 A, ガス導入: なし, 加熱: なし, 基板バイアス: -80 V。陰極周りの磁界形成には, 陰極後方永久磁石および陰極部外周電磁石を用いた。成膜も同時に行うことにし, 1 分間放電の後, 1 分間放電停止 (基板自然冷却) を一定回数 (20 回) 繰り返すことにした。

3. 実験結果と考察

Fig.1 に平均アーク電圧を示す。陽極開口が小さくなるにつれ, アーク電圧は減少することがわかった。Fig.2 に自己消弧回数を示す。これは, 1 min × 20 回の成膜における消弧回数を 20 min で除したものである。自己消弧回数は陽

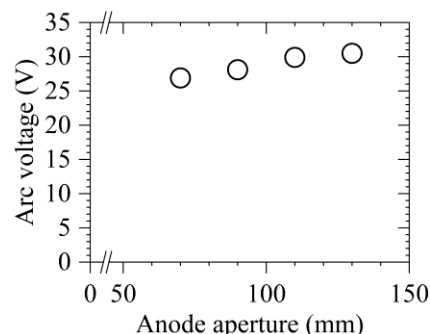


Fig.1. Arc voltage as a function of anode aperture.

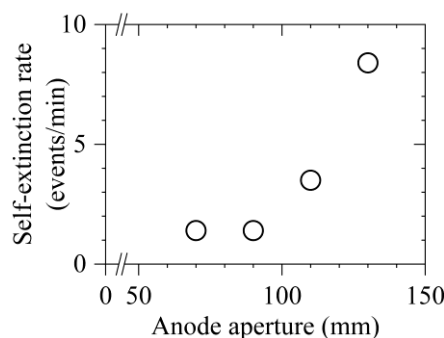


Fig.2. Self-extinction rate as a function of anode aperture.

極開口が小さくなるほど減少し, 開口 90 mm 以下では自己消弧回数は極めて少なくなることがわかった。これは, 放電電流の輸送を担っているプラズマビームの有効径が 90 mm 程度であるからであると解釈できる。なお, 実用上はこの程度の自己消弧回数は許容範囲である。

謝辞 本研究の一部は, 科学研究費補助金 (課題番号: 22H01470) の助成を受けて行われた。本研究では, 豊橋技術科学大学教育研究基盤センター機器の装置を利用した。

参考文献

- 1) S. Watanabe, et al.: DPS2023 (Proceedings of 44th International Symposium Dry Process), P-39, 121-122, Nagoya, 2023.
- 2) H. Jian, et al.: Surf. Coat. Technol. **365**, 227 (2019).

大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた DLC 成膜における希ガスの効果

Effect of noble gas on DLC deposition using high-power impulse magnetron sputtering

名城大理工¹, 千葉工大², 岐阜大工³

○(M2) 松本 詩郎¹, 小田 昭紀², 針谷 達³, 上坂 裕之³, 太田 貴之¹

Meijo Univ.¹, Chiba Inst. Technol.², Gifu Univ.³

°Shiro Matsumoto¹, Akinori Oda², Toru Harigai³, Hiroyuki Kousaka³, Takayuki Ohta¹

E-mail: 233427033@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

大電力パルスマグネトロンスパッタリング(HiPIMS)は、高いイオン化率を有し、ドロップレットの少ないスパッタ法である。我々は、HiPIMS を用いて基板バイアスなしで硬度約 25GPa の DLC が得られることを報告してきた[1][2]。高硬度 DLC を実現するためには、炭素イオンのフラックスとエネルギーの制御が重要となる。これまで、Ar ガスより電離電圧の高い Ne ガスを用いることで、DLC 膜の硬度が向上すると報告されており[3]、DLC の高硬度化を実現する方法として希ガスに着目した。Xe は電離電圧 12.1eV で Ar より低く、質量数が 132 と Ar より大きい。これにより、Xe⁺のボンバード効果により DLC 膜密度の増加が期待できる。

本研究では、HiPIMS を用いた DLC 成膜において希ガスの効果に着目した。Ar ガスと Xe ガスの流量比を変化させて、カーボンイオン (C⁺) と希ガスイオン(Ar⁺, Xe⁺)のフラックスとエネルギーを測定し、プラズマ診断を行った。

2. 実験方法

C ターゲットにパルス幅 40μs、周波数 600Hz の負電圧パルスを印加させた。総ガス流量を 10sccm、チャンバー内圧力を 2.0Pa とした。エネルギー分解質量分析装置のオリフィスは C ターゲットに対向させて設置し、その距離は 80mm とした。Ar ガスと Xe ガスの流量比を変化させて、C⁺, Ar⁺, Xe⁺のエネルギー分布を計測した。このとき、印加電圧を調整することにより瞬時電力密度を 1.0kW/cm²一定とした。

3. 結果と考察

Fig. 1 に C⁺, Fig. 2(a)に Ar⁺, Fig. 2(b)に Xe⁺のエネルギーの分布を示す。Fig. 1 より、Xe ガス流量比を増加させて 20%以上になると C⁺のフラックスは 1 桁以上減少した。また、Xe ガス流量比の増加により、Ar⁺フラックスが減少し、ピークエネルギーも約 6eV から 1eV に小さくなった。Xe⁺フラックスは、Xe ガス流量比 20%のときに最も大きく、Xe ガ

ス流量比の増加にもかかわらず Xe⁺フラックスが減少した。Xe⁺の主な生成反応として、Xe 原子の Ar や Ar⁺との電荷交換電離やペニング電離が考えられる。Xe ガス流量比が増加すると、プラズマ中の Ar 及び Ar⁺が減少したため、Xe⁺の生成が減少したと考えられる。

4. 参考文献

- [1] K. Iga et al., Thin Solid Films, 672 (2019) 104.
- [2] T. Ohta et al., Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) SL1019.
- [3] A. Aijaz et al., Diam. Inst. Met. Mater., 80 (2016) 280.

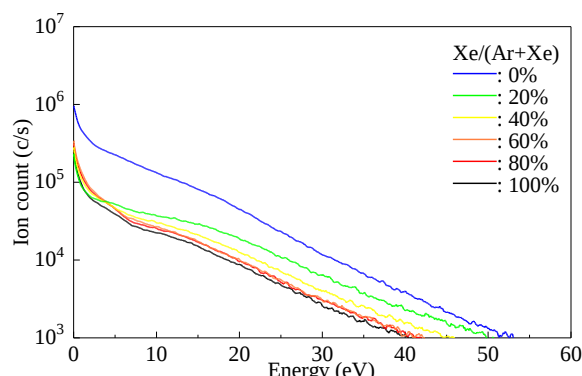


Fig. 1 Time-integrated energy distribution of C⁺ for various Xe gas flow rate ratio.

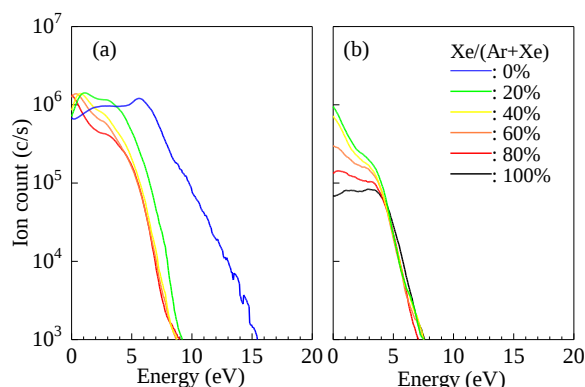


Fig. 2 Time-integrated energy distribution of (a)Ar⁺, (b)Xe⁺ for various Xe gas flow rate ratio.

炭素性産業廃棄物粉末のスパッタリングによる水素フリーDLC 合成

Hydrogen free DLC synthesis by sputtering of carbonaceous industrial waste powder

岐阜大学¹, エムエス製作所²

○山口智大¹, 上坂裕之¹, 針谷達¹, 諏訪裕吾²

Gifu Univ.¹, MS Manufacturing Department Co., Ltd.²

○Tomohiro Yamaguchi¹, Kosaka Hiroyuki¹, Harigai Toru¹, Suwa Yugo²

E-mail: yamaguchi.tomohiro.a0@s.gifu-u.ac.jp

1. 緒言

非晶質炭素膜である DLC (Diamond – Like Carbon) 膜は優れたしゅう動特性をもち、機械の摺動部や工具の表面保護膜として利用されている。DLC 成膜手法のうちの一つである、マグネトロンスパッタリングは主として、水素を含まない a-C (amorphous-Carbon) の成膜に用いられる。一般にターゲット材として使用される高純度グラファイトは高価である。

そこで我々は、原料コスト削減及び資源循環への貢献を目標に、高純度グラファイトに替えて、炭素性産業廃棄物の粉末をターゲットとして DLC 成膜を行った (Fig.1)。

2. 実験方法

成膜装置の概略図を Fig.2 に示す。マグネトロンスパッタ源に 2 インチのターゲットを設置し、スパッタ源から鉛直方向 55 mm の位置に成膜基板(シリコンウエハ)を設置して成膜を行う。ターゲットは高純度グラファイトもしくは Fig.1 (b) に示す炭素粉とした。0.5 Pa の Ar 雰囲気下で、13.56 MHz の RF 電力を 85 W 投入して放電を行い、グラファイトターゲットで 30 分、炭素粉ターゲットで 60 分間成膜した。

3. 結果と考察

異なる 2 種のターゲットから得た DLC 膜のラマンスペクトルを Fig.3 に示す。スペクトル解析の結果、グラファイトおよび炭素粉より得た DLC の ID/IG 比はそれぞれ 0.87, 1.01 であった。文献 1 によると、どちらの膜も約 10% 程度の sp^3 結合比であることが推定された。このことから、2 種のターゲットの違いに関わらず、a-C 構造の類似した DLC 膜が得られたと考えられる。グラファイトおよび炭素粉より得た DLC の膜厚は、それぞれ約 50 nm, 約 100 nm であった。2 種のターゲットの違いに関わらず、成膜レートも同程度であることが示唆された。

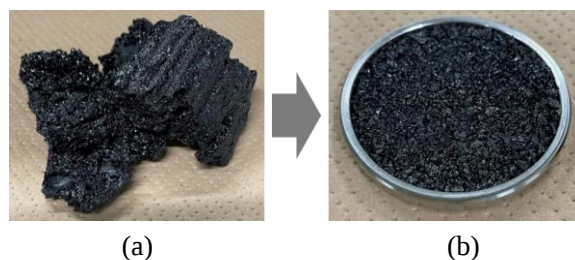


Fig.1 Photographs of (a) carbonaceous industrial waste and (b) carbon powder target

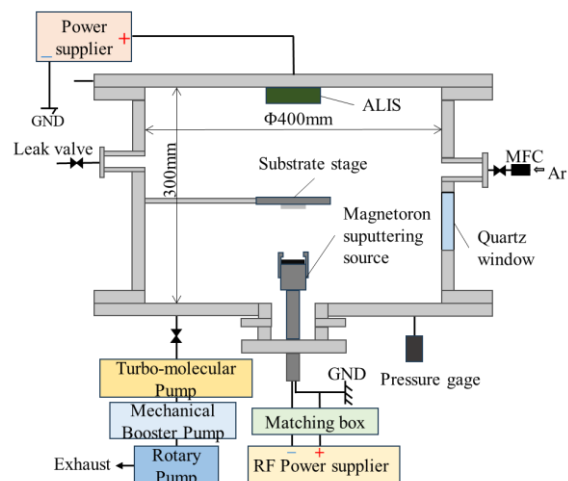


Fig.2 Schematic of coating device.

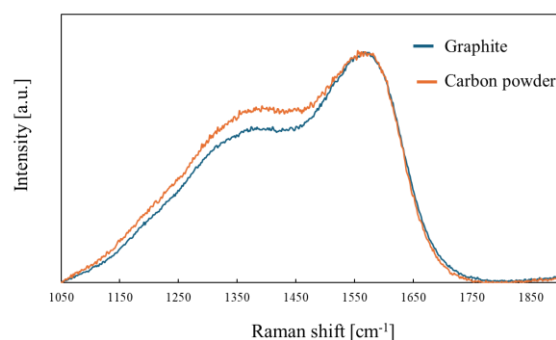


Fig.3 Raman spectra measured for DLCs deposited

参考文献

1) A. C. Ferrari, *et al*: physical review B (2000)

レーザ接合による水素化アモルファス炭素膜の構造変化

Structural change of hydrogenated amorphous carbon films by laser joining

○長谷 嘉琉¹, Tunmee Sarayut², 青野 祐子¹, Rittihong Ukit², 平田 祐樹¹, 大竹 尚登¹, 赤坂 大樹¹

¹ 東京工業大学, ² タイ放射光研究所

○Karyu Hase¹, Sarayut Tunmee², Yuko Aono¹, Ukit Rittihong², Yuki Hirata¹, Naoto Ohtake¹,

Hiroki Akasaka¹

¹Tokyo Institute of Technology, ²Synchrotron Light Research Institute, Thailand

E-mail: hase.k.aa@m.titech.ac.jp

1. 緒言

Si(100)と#7059 ガラス上に C_2H_2 から其々作製した水素化アモルファス炭素($a-C:H$)膜同士を接触させ、パルスレーザをガラス側からデフォーカス照射するとガラス側の $a-C:H$ 膜は Si 上の $a-C:H$ 膜と接合され、転写される事が示された^[1]. 本研究は、レーザ接合した $a-C:H$ 膜の構造を評価した.

2. 実験方法

Si(100)および#7059 ガラス上に C_2H_2 (合同アセチレン 98%)からパルスプラズマ化学気相成長(CVD)法により $a-C:H$ 膜を作製した. これらの $a-C:H$ 膜同士が接触するように、試料を重ねて波長 1064 nm の Yb ファイバーパルスレーザ(LP-S: Panasonic)を照射時間 20 μs , 8.4 $\mu J/shot$ でガラス側から照射し、 $a-C:H$ 膜同士を接合した. 接合領域近傍の炭素結合状態をタイ放射光研究所の BL 3.2 Uv で、吸収炭近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)および X 線電子顕微鏡(X-PEEM)で評価した.

3. 実験結果・考察

接合領域はレーザ照射中心から 25 μm 迄で、60 μm 迄は変質し、その外側にはレーザ照射の影響がなかった. Figure 1 は 284.6(C=C), 289.8(C-C), 304.0(C $\equiv$ C) eV の X 線を照射した際の接合領域近傍の X-PEEM 像である. レーザ照射中心を 0 μm とし、25 μm 間隔で NEXAFS スペクトルを得た. NEXAFS スペクトルの、C-C, C=C, C $\equiv$ C 結合の $1s \rightarrow \sigma^*$ に起因する 289.0 から 330.0 eV の範囲の面積に対する、284.6 eV 付近の C=C 結合の $1s \rightarrow \pi^*$ に起因するピークの面積比を算出し、Fig. 2 に示した. 接合領域では、照射中心から 60 μm より外側の非照射領域に比べ、 sp^2 結合性炭素の増加が示された. これは、レーザの光子エネルギーを吸収した際に $a-C:H$ 膜の炭素結合状態が変化し、 sp^2 結合性炭素が増加したためと考えられる.

4. 結言

レーザによる $a-C:H$ 膜同士の接合では sp^2 結合性炭素が増加することが示された.

[1] 長谷嘉琉 他, 応用物理学会秋季講演会 (2023)

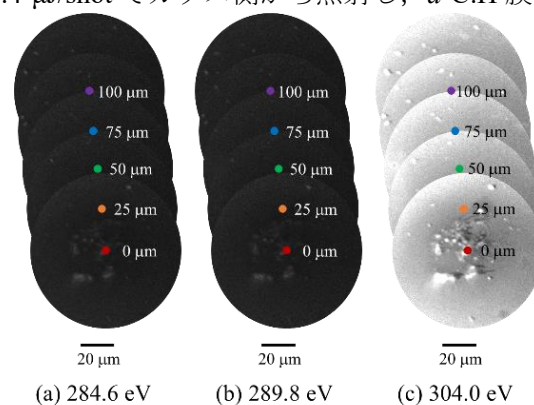


Fig. 1. X-PEEM images of $a-C:H$ films around joined area.

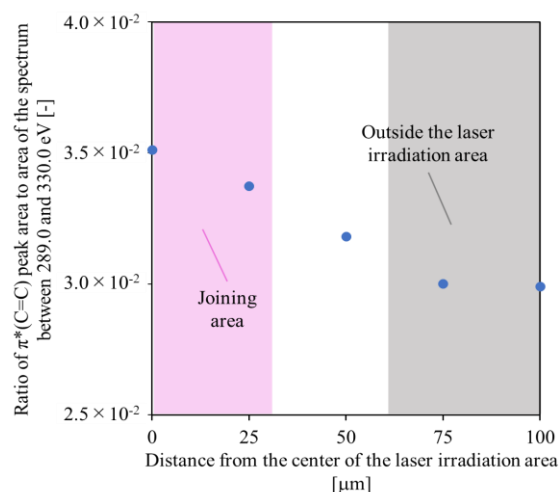


Fig. 2. Ratio of $\pi^*(C=C)$ peak area to area of the spectrum between 289.0 and 330.0 eV around joined $a-C:H$ films.

放電電極近傍への局所ガス投入による 円筒部品外面への超高速 DLC 成膜

Ultra-High-Speed DLC Deposition on the Outer Surface of Cylindrical Parts Using Local Gas Injection near Discharge Electrode

岐阜大¹, アールシーロゴ²

○永井健登¹, 針谷 達¹, 伊藤暁彦^{1,2}, 上坂裕之¹

Gifu Univ¹, RC LOGO²

○Taketo Nagai¹, Toru Harigai¹, Akihiko Ito^{1,2}, Hiroyuki Kousaka¹

E-mail: nagai.taketo.e2@s.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like carbon: DLC) コーティングの応用拡大にともない, 円筒管のような様々な構造物への成膜が求められている. 我々はこれまでに, DLC 膜を成膜速度 156 $\mu\text{m/h}$ で成膜可能な Microwave-sheath voltage combination plasma (MVP) 法を開発してきた¹⁾. MVP 法ではマイクロ波を試験片近傍のプラズマに集中させることで成膜速度を向上させる. また, 成膜速度の向上に, 導入ガスの吹き付けが有効であることも報告されている²⁾.

本研究では, 円筒外面への DLC 成膜法として, MVP 法を応用し, ガス投入位置等による DLC 成膜速度の違いを調べる.

2. 実験方法

DLC 成膜装置を Fig.1 に示す. 成膜基材には直径 49 mm で長さ 595 mm の Cr でメッキしたマンガン鋼パイプを使用した. パイプ外面へマイクロ波を伝搬させるため, マイクロ波導入石英窓上に金属板を設置した. 金属板は基材と同電位にした. 周波数 2.45 GHz のマイクロ波を 500 Hz (duty 20 %) でパルス変調し, 電力は 1 kW とした. Ar と CH₄ と TMS の混合ガスを真空チャンバーへ導入した. ガスの投入位置は, チャンバー下部 (Without gas nozzle) とマイクロ波導入窓近傍 (With gas nozzle) の 2 箇所と比較した. 成膜プロセス時の圧力は 75 Pa であった. 基材は, 30 rpm の速度で回転させ, 直流電源を用いて -500 V を印加した.

3. 結果と考察

Fig. 2 にマイクロ波導入窓近傍で原料ガスを投入し成膜した際の試験片の写真とその試験片の成膜速度およびチャンバー下部から原料ガスを投入した際の成膜速度をそれぞれ示す. 膜厚測定地点 0 mm において, マイクロ波導入窓近傍に原料ガスを投入した際の成膜速度が 30 $\mu\text{m/h}$ であった. 一方で, チャンバー下部から原料ガスを投入した際の成膜速度は 13 $\mu\text{m/h}$

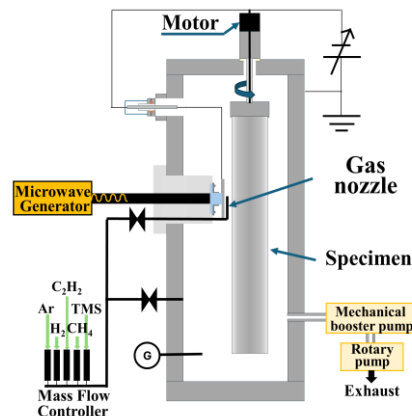


Fig. 1. Schematic diagram of DLC coating apparatus.

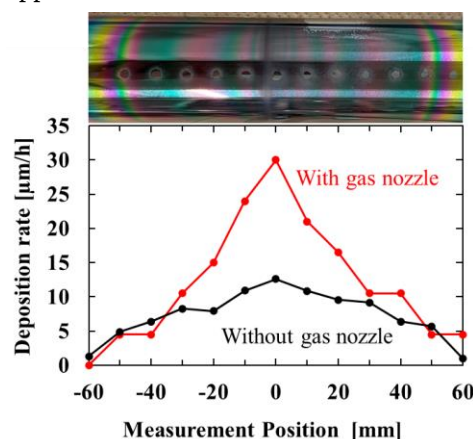


Fig. 2. Deposition rate profiles of DLC films fabricated at different gas injection positions.

であり, 約 2 倍の差がみられた. 成膜速度に差が出た要因は, マイクロ波導入窓近傍にガスを投入したことにより, 局所的に原料ガスのフラックスが上昇し, プラズマによって分解され生成される DLC 前駆体の量が増加したためだと考えられる.

謝辞

本研究の一部は, JAPS 科研費 JP24K07452 の支援を受けて行われた.

参考文献

- 1) H. Kousaka, et al.: *Procedia Eng.* **68** (2013) 544.
- 2) T. Harigai, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** (2023) SL1013.

リモートプラズマ CVD 法による単結晶ダイヤモンド成長

Growth of single-crystal diamond using remote plasma CVD

産総研 ○嶋岡 毅紘, 新田 魁洲, 山田 英明, 坪内 信輝, 茶谷原 昭義, 杵野 由明

AIST¹, °Takehiro Shimaoka, Kaishu Nitta, Hideaki Yamada, Nobuteru Tsubouchi,

Akiyoshi Chayahara, Yoshiaki Mokuno

E-mail: shimaoka.takehiro@aist.go.jp

ダイヤモンドは高い熱伝導率や絶縁破壊強度など物質中最高水準の優れた特性を複数有することからパワーエレクトロニクスや耐環境デバイス用の電子材料として、また、近年はダイヤモンド中の NV センターを活用した量子デバイス用の材料としても応用が期待されている。ダイヤモンドの結晶成長には 2.45 GHz のマイクロ波を利用したプラズマ CVD 装置が広く用いられている。多くの商用装置では、球状プラズマを基板直上に発生させ、ダイヤモンドを成長させる。この構成では、基板端面への電界集中に付随した成長膜厚や表面形態の不均一性、イオンや電子によるマスクの損傷等が起こりやすい。上記の問題を改善する手段の一つとして、基板をプラズマ領域から離れた場所に設置するリモートプラズマ CVD がある。ダイヤモンドにおいては、選択成長に用いられた事例がある。^[1]本研究では、リモートプラズマ CVD による単結晶ダイヤモンドの厚膜成長について報告する。

ダイヤモンドの成長には マイクロ波プラズマ CVD 装置 (AX6500、コーンズテクノロジー社製) を用いた。マイクロ波のカットオフ波長以下の開口部を設けた金属ホルダ内にダイヤモンド基板を配置した後、マイクロ波出力 6 kW、ガス圧力 150 Torr、メタン濃度 4 %、窒素濃度 N/H = 30 ppm、基板温度 1050 度に固定し、CVD 成長を実施した。基板は別途加熱することで放電条件を固定しつつ成長中の温度、開口部ー基板表面距離 D を一定に保った。 $D = 5.5, 7.5, 10$ mm とした 3 種類の試料を作製し、成長速度等を評価した。

図 1 には成長速度の開口部ー基板表面距離 D の依存性を示す。 D の増加に伴い、成長速度は 4 分の 1 に減少した。これはガス温度の低下に伴いダイヤモンドの成長に寄与する炭化水素ラジカルが減少したためと考えられる。 $D = 10$ mm の試料においても、ダイヤモンドは成長し、 1332 cm^{-1} のラマンピークが確認された。発表当日は膜中への窒素の取り込みや、結晶品質などに関して報告を予定している。

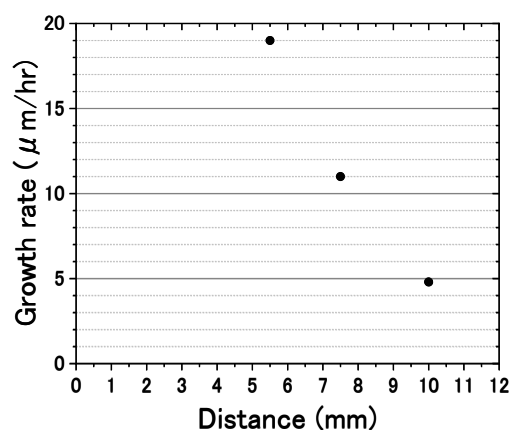


Fig.1 Aperture-substrate distance dependency of growth rate using remote plasma CVD

参考文献

[1] W. Fei et al., Phys. Status Solidi (a) 216, 1900227 (2019).

単結晶ダイヤモンド成長表面の *in-situ* 顕微観察

In-Situ Microscopic Observation of Growth Surface of Single Crystal Diamond

産総研 ○新田魁洲, 嶋岡毅紘, 山田 英明, 坪内 信輝, 茶谷原 昭義, 奎野 由明

AIST, °Kaishu Nitta, Takehiro Shimaoka, Hideaki Yamada, Nobuteru Tsubouchi,

Akiyoshi Chayahara, Yoshiaki Mokuno

E-mail: kaishu.nitta@aist.go.jp

複数の物性値が最高水準のダイヤモンドは、パワー半導体、量子センシング素子をはじめとした多くの科学的・工業的分野で注目されており、高品質かつ大口径の単結晶ダイヤモンド作製技術の確立が求められる。単結晶ダイヤモンドは、高温高压法や化学気相成長(CVD)法によって合成されている。高温高压法では合成結晶の大型化につれて大規模の加圧設備が必要となるため、~10 mm 以上の大口径単結晶の合成においては、技術的・経済的観点から CVD 法が有力と思われる。単結晶ダイヤモンドの CVD 成長においては、他の方位と比較して双晶が発生しにくく、研磨が容易であるため、{100}が最も一般的に用いられる。その際、成長面に{111}配向の粒子を中心としたピラミッド形状の異常成長相の発生が、単結晶成長の長時間維持における課題である。オフ基板へのステップフロー成長による異常核の埋め込みや、微量窒素添加による{111}成長の阻害は異常成長抑制のための効果的なアプローチとして報告されている^[1]。しかしながら、既報のほとんどは結晶成長後の *ex-situ* 観察に基づいており、結晶成長中の表面を実際に観測した例は少ない。そのため、各種プロセス条件が成長面の様態に及ぼす影響の解明、及びその精細な制御は十分とはいえない。そこで本研究では、長焦点レンズを用いた顕微観察システムを構築し、CVD チャンバー内の成長基板のその場(*in-situ*)顕微観察を行った。

実験ではマイクロ波プラズマ CVD 装置(AX6500X、コーンズテクノロジー社製)を用いて、単結晶ダイヤモンド上にホモエピタキシャル成長を行った。基板は{100}から数度以内で傾いた面で研磨されたオフ基板を用いた。様々な基板オフ角、窒素添加率での結晶成長を行い、顕微観察システムによって、成長表面の時間発展を定点観測した。図は典型的な顕微観察像である。成長前は研磨されて平坦なオフ基板であったが、成長開始後 1-3 時間で、異なる傾斜を持つテラスとライザーからなる縞模様が形成された^[2]。発表では、各種プロセス条件が、結晶成長の様態やテラス-ライザー構造の成長速度等に及ぼす影響について報告する予定である。

[1] A. Chayahara *et al.*, *Diam. Relate. Mater.* **13** (2004) 1954.

[2] M. Michael *et al.*, *Phys. Status Solidi A* **211** (2014) 2257.

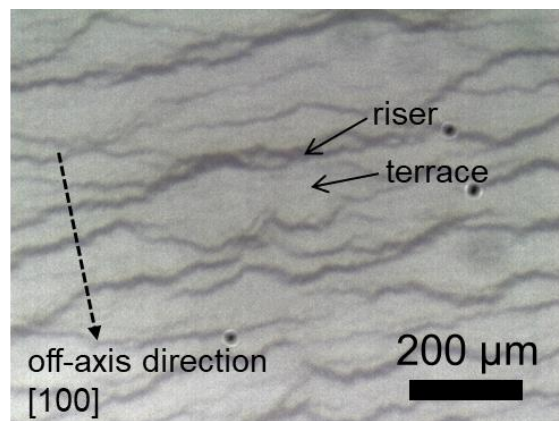


Fig. Typical *in-situ* observation image. The dark spots in the image are dirt on the lens.

タングステン原子添加ダイヤモンドエピタキシャル薄膜の応力分布

Strain distribution in tungsten incorporated diamond epitaxial layers

産総研センシング, ○大曲 新矢、蔭浦 泰資、大谷 亮太

AIST SSRC, S. Ohmagari, T. Kageura, and R. Ohtani

E-mail: shinya.ohmagari@aist.go.jp

大型熱フィラメント CVD 法で合成したダイヤモンド薄膜は、通電加熱したフィラメントワイヤーから供給される金属原子が膜中に混入するが、我々はその現象を積極的に利用した金属援用終端法 (Metal-assisted termination: MAT) を提案した[1]。基板から膜中に伝搬する転位の一部は、金属原子近傍の巨大な歪み空間と相互作用し、その伝搬挙動を大きく変化させている可能性を指摘した。この MAT 法は、特にダイヤモンド電子デバイスの面内均一性向上に劇的な効果をもたらしており、転位密度の異なる複数の基板 (モザイクウェハ、IIb 基板、CVD 基板、ヘテロエピタキシャル基板) 上において、ショットキーバリアダイオードの性能・歩留まり両面で大きな改善を確認している[2]。また 10^{18} cm^{-3} 以上の高濃度な金属原子添加は、結晶面内の歪み構造を大きく変化させており、MAT 層の導入により基板自身が持つ歪みの分布状態を緩和する効果も報告されている[3]。本研究では、単結晶(100)基板上に熱フィラメント CVD 法でエピタキシャル成長膜を形成し、次にマイクロ波プラズマ CVD 法により厚膜の結晶を成長させた、基板/MAT バッファ層/高純度エピ膜から成る 3 層構造の試料を作製し、基板の歪み分布が MAT バッファ層によってどのように変化するかを調べた。ラマンマッピング (ナノフォトン社製 RAMANtouch、波長 785 nm、グレーティング 1200gr/mm) で、 $50 \times 50 \mu\text{m}$ の XY 平面空間を座標 400 nm 間隔で 25,000 点測定した。図 1 に(a) 三層構造、(b) 基板のラマン FWHM 値を示す。ラマンピークは三層構造とすることで先鋭化しており、FWHM の分布は $1.7\text{-}2.7 \text{ cm}^{-1}$ (基板: $2.1\text{-}4.3 \text{ cm}^{-1}$) まで改善し、結晶性の向上が確認された。面内の歪み分布については、基板の歪み分布と比較して大きく異なっており、金属原子添加による歪み緩和効果を示唆する結果が得られた。

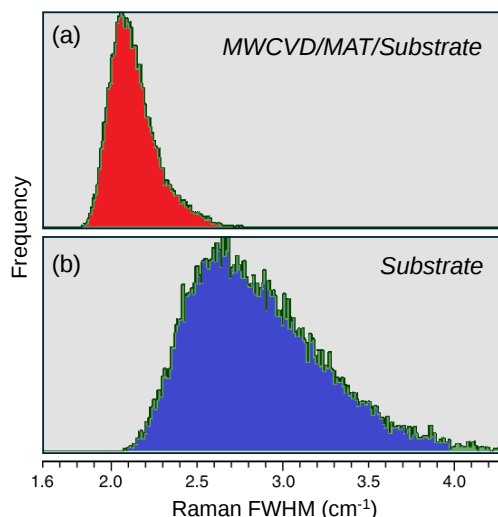


Fig. 1. Raman FWHM histogram distribution of (a) MWCVD/MAT/substrate tri-layered film, and (b) substrate.

参考文献

- [1] S. Ohmagari *et al.*, Phys. Stat. Solidi A 1900498 (2019).
- [2] S. Ohmagari, Func. Diam. 3, 2259941 (2023).
- [3] K. Tanaka *et al.*, Diam. Relat. Mater. 123, 108839 (2022).

【謝辞】本研究の一部は、JST 研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 産学共同 JPMJTR22R2 の支援を受けたものである。

熱フィラメント CVD 法による超高濃度($>10^{22} \text{ cm}^{-3}$)ボロンドープダイヤモンド膜の実現

Growth of ultra-heavily boron-doped diamond by hot-filament CVD

産総研¹ ○大谷 亮太¹, 蔭浦 泰資¹, 大曲 新矢¹AIST¹, °Ryota Ohtani¹, Taisuke Kageura¹, Shinya Ohmagari¹

E-mail: ohtani.ryota@aist.go.jp

【はじめに】ダイヤモンドデバイスの作製プロセスにおいて、低抵抗コンタクト層の役割を担う高濃度ボロンドープダイヤモンド(BDD)膜の形成は、重要な要素技術の一つである。プラズマ CVD 法による BDD 成長では、高濃度ドーピングをねらい原料ガス中の B 濃度($[B/C]_{\text{gas}}$)を 1 %以上にあげると、ススの発生や過剰な B ラジカルによるエッチングが問題となる^[1,2]。一方、熱フィラメント CVD 法を用いると、 $[B/C]_{\text{gas}}$ が 1 %以上でも安定した BDD 成長が可能であるが、濃度増加に伴い B 取込み効率は減少し、 $[B/C]_{\text{gas}} = 1.28 \%$ の条件でドーピングレベルは $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にとどまっている^[3]。本研究では、熱フィラメント CVD 法によるダイヤモンド(001)表面上の BDD ホモエピタキシャル成長において、超高濃度($>10^{22} \text{ cm}^{-3}$)ドーピングを達成したので報告する。

【実験】大型熱フィラメント CVD 装置を用い、3 mm 角、厚さ 0.3 mm のダイヤモンド単結晶基板(001)表面に BDD 膜を形成した。原料ガスには CH_4 , H_2 , およびトリメチルボロン(TMB)を用い、フィラメントにはタングステンを使用した。成長時のチャンバー内圧力は 15 Torr、 CH_4 および H_2 流量をそれぞれ 60 sccm, 2000 sccm とした。TMB 流量を 0.2-2 sccm の範囲で変化させることで、 $[B/C]_{\text{gas}}$ を 0.3-3%の間で制御した。作製した膜中の B 濃度は、二次イオン質量分析法(SIMS)によって評価した。

【結果】図 1 に $[B/C]_{\text{gas}}$ と膜中 B 濃度の関係を示す。点線は B 取込み効率 100 %、即ち $[B/C]_{\text{gas}}$ がそのままの比で膜中に取込まれた場合の理論曲線である。 $[B/C]_{\text{gas}} = 0.8 \%$ を超えると理論値以上の B が膜に取込まれ、 $[B/C]_{\text{gas}} = 2.3 \%$ 以上で $\sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の超高濃度ドーピングが達成された。詳細な結果と考察は、発表当日に説明する。

(謝辞) 本研究は JST 研究成果展開事業研究成果最適支援プログラム A-STEP 産学共同 JPMJTR22R2 の支援を受けたものである。

【参考文献】

- [1] J. Achard, R. Issaoui, A. Tallaie et. al., Phys. Stat. Sol. (a), **209**, 1651 (2012). [2] A. Fiori, T. Teraji, Diam. Relat. Mater. **76**, 38 (2017). [3] S. Ohmagari, Funct. Diam., **3**, 2259941 (2023).

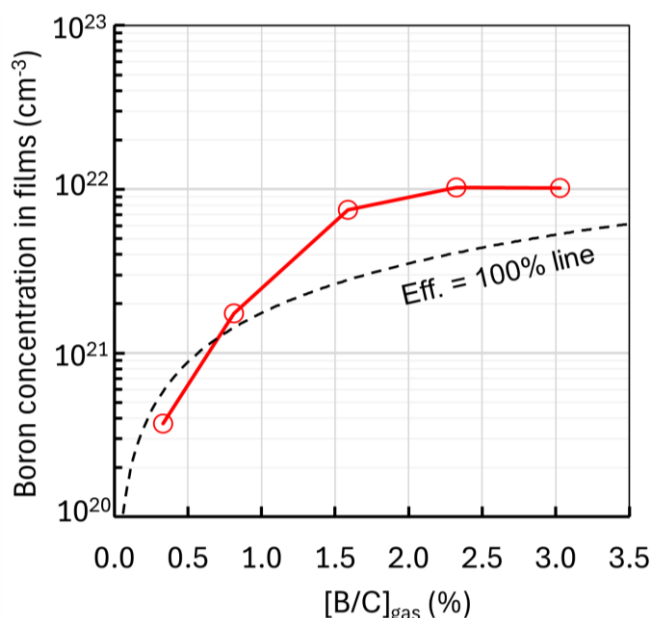


図 1 原料ガス中における B/C 比とダイヤモンド膜中 B 濃度の関係。

ダイヤモンドへの高濃度 B イオン注入による 低抵抗ドーピング層形成における注入時基板温度依存性

Implantation-temperature dependence in the formation of low-resistance doped layer by heavy B implantation into diamond

神奈川大理, °(M1)今村 海哉, (P)関 裕平, 星野 靖

Kanagawa Univ., °Kaiya Imamura, Yuhei Seki, Yasushi Hoshino

E-mail: r202470044ub@jindai.jp

研究背景

ダイヤモンド半導体は、5.5 eVの広いバンドギャップを持ち絶縁破壊電界強度が大きいことから究極のパワー半導体材料として期待されている。また、注入の深さの制御や照射精度が高いイオン注入技術は、半導体デバイス作製に必要な技術である。半導体デバイスの高速化・高性能化のためには、低抵抗のダイヤモンド基板が不可欠である。我々は、これまでに室温で 10^{19} cm^{-3} 以下のBイオンの注入を行い1300°Cでポストアニールをすることで高い置換率のp型ダイヤモンド基板の作製に成功している[1]。

本研究では、特にイオン注入ドーピングで有用とされる 10^{20} cm^{-3} 以上の高濃度Bイオン注入による低抵抗p型ダイヤモンド層形成を目的として、電気特性に与える注入時の基板温度の影響について着目して研究を行った。

実験方法

まず原子層レベルで精密に表面研磨したCVD合成IIa型ダイヤモンド基板を300°Cの H_2SO_4 と HNO_3 の混合液に30分浸した後、80°Cの NH_3 と H_2O_2 の混合液に20分浸し、清浄な基板表面を得た。化学洗浄した基板に対し、~350 nmの深さまで均一なB濃度分布となるように5-200 keVの範囲において8つのエネルギーでBイオンを注入した。各エネルギーにおけるドーズ量は、あらかじめTRIMシミュレーションにより濃度一様になるように決定した。ドーピングは、室温で $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度で行い、 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ については、基板温度815°Cでも実施した。注入後、ダイヤモンド表面に約100 nmの SiO_2 保護膜を蒸着し、Ar雰囲気下で1300°C、2hのアニール処理を行った。その後、 SiO_2 保護膜を希釈フッ酸で除去し、Ti, Pt, Auの3層からなる電極を基板の4隅に蒸着した。そしてVan der Pauw 法を用いて、比抵抗およびHall効果測定 of 電気特性評価とRaman測定による結晶性評価を行った。

結果と考察

図に $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @ RT(青)、 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @ RT(緑)、 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @ 815°C(橙)の各条件でBイオンが注入された試料における比抵抗の温度逆数依存性を示す。 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @ RTの試料では、抵抗は高いがほぼ全ての温度範囲でp型の電気伝導が得られた。 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @ RTの試料では、比抵抗が急激に低下し、400°Cから500°Cの範囲でのみp型の電気伝導が得られた。Raman分光の結果では、1332 cm^{-1} のダイヤモンドのピークが確認されなかったことから、表面層は結晶性が損なわれていたと考えられる。

一方、 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @ 815°Cの試料においては、ダイヤモンド表面層の結晶性は十分に保たれており、多くの温度において、p型の電気伝導性が見られた。このことから、基板温度を815°Cに保ちながらBイオンを注入することにより、結晶性を保ったまま 10^{20} cm^{-3} 台以上のイオン注入ドーピングが可能であり、抵抗の低いドーピング層の形成ができることがわかった。

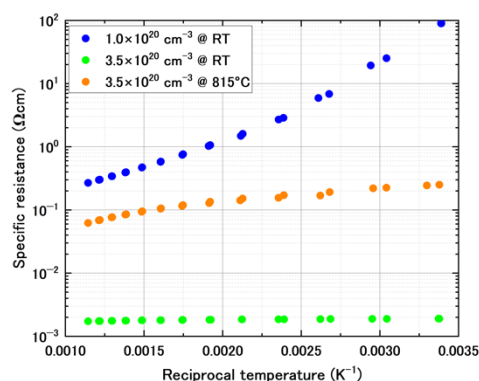


Figure: Sheet resistance for B-doped diamond with various conditions of ion implantation as a function of reciprocal temperature.

[1] Y. Seki, Y. Hoshino, J. Nakata, Appl. Phys. Lett. **115**, 072103 (2019).

高濃度 P⁺イオン注入による n 型ダイヤモンド半導体形成に向けた研究

Fundamental investigation on the fabrication of the n-type semiconducting diamond by heavy P⁺-ion implantation

神奈川大理, °関 裕平, 今村 海哉, 星野 靖

Kanagawa Univ., °Yuhei Seki, Kaiya Imamura, Yasushi Hoshino

E-mail: pt121750pw@kanagawa-u.ac.jp

はじめに

ダイヤモンド半導体はバンドギャップが 5.5 eV のウルトラワイドギャップ半導体であり、高い絶縁破壊電界、電子・正孔移動度、熱伝導率から究極のパワーデバイス半導体材料として期待されている。半導体デバイス作製においてイオン注入法は、狙った領域や深さに正確な濃度で不純物を打ち込むことができるため、広く用いられている。そのため、ダイヤモンド半導体デバイス作製においてもイオン注入法による不純物ドーピングが望まれているが、実用化には至っていない。

ダイヤモンド半導体へのイオン注入では、不純物注入後の結晶回復及び不純物の電氣的活性化が困難であることが問題となっている。特にイオン注入による n 型ダイヤモンド半導体の形成では、明確なドナー不純物の活性化による n 型電気伝導は報告がない。

本研究では、高純度ダイヤモンド基板ヘドナー不純物である P をイオン注入法で高濃度にドーピングすることにより、n 型ダイヤモンド半導体形成を目指している。本講演では、室温で高濃度に P⁺イオンを注入したダイヤモンドの電気特性及び光学特性について報告する。

実験方法

本研究では Orbray 社製ヘテロエピタキシャルダイヤモンド基板(KENZAN Diamond™)を基板として用いた。この基板に対し、表面から一様な P 濃度分布となるように 10–200 keV のエネルギーで P⁺イオンを室温で注入した。注入後 SiO₂ 保護膜を蒸着し、大気圧の Ar 雰囲気下で、1300°C、2 時間のアニール処理を行った。アニール処理後、HF で SiO₂ 保護膜を除去し、H₂SO₄ と HNO₃ の熱混合液及び薄めた NH₃ と H₂O₂ の混合液で基板表面の清浄化を行った。同一の基板に対し、P 濃度が 1×10¹⁹ cm⁻³, 5×10¹⁹ cm⁻³, 1×10²⁰ cm⁻³, 2×10²⁰ cm⁻³ となるように注入とアニール処理を繰り返した。各注入 P 濃度で、Van der Pauw 法によるシート抵抗測定及び Hall 効果測定の電気特性評価と Raman 測定と PL 測定の光学特性評価を行った。電極は Au/Pt/Ti の 3 層構造電極を用いた。

結果と考察

図 1 に P⁺イオン注入前と各濃度で P⁺イオンが注入された試料におけるシート抵抗の温度逆数依存性を示す。P 濃度が 1×10²⁰ cm⁻³ 以下の試料では非常に抵抗が高く電流が全く流れなかった。一方 2×10²⁰ cm⁻³ の試料では、シート抵抗が 1.5×10² Ω/sq. まで急激に低下した。また、シート抵抗の温度依存性がほとんどなくなった。この試料の Hall 効果測定の結果、測定したすべての温度範囲で n 型の電気伝導が得られた。Raman 測定では P 濃度が 1×10²⁰ cm⁻³ 以下の試料では 1332 cm⁻¹ のダイヤモンドの Raman ピークが確認されたが、2×10²⁰ cm⁻³ の試料ではこのピークが完全に消失していた。別のダイヤモンド基板に一度に 1×10²⁰ cm⁻³ の P 濃度でイオン注入し、アニールしたところ、2×10²⁰ cm⁻³ の試料と同様の結果が得られた。結果として、室温で多量の P イオンをダイヤモンドに照射するとポストアニール処理によってグラファイト化が促進され、結晶回復できなくなることがわかった。

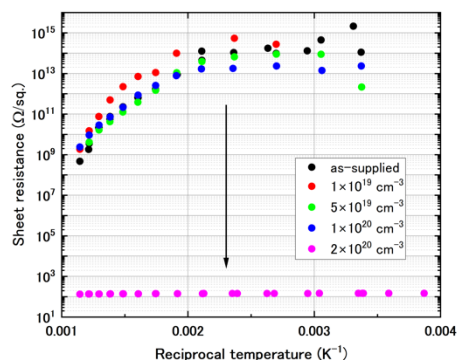


Figure 1 The sheet resistance as a function of reciprocal temperature for P⁺-ion implanted diamonds with various P concentrations.

謝辞: 本研究で用いたダイヤモンド基板は、Orbray 株式会社よりご提供いただいたものを使用いたしました。ここに深謝いたします。本研究の一部は、令和 4 年度科学研究費基盤研究 (C)(課題番号 23K03930) および若手研究 (23K13369) の援助によって実施されました。

ダイヤモンド薄膜中の Be の拡散に対する表層状態の影響の評価

Evaluation of the effect of surface states on Be diffusion in diamond thin films

理研仁科センター¹, 産総研² ○三宅 泰斗¹, 奥野 広樹¹, 渡邊 幸志^{1,2}

RIKEN RNC¹, AIST², [○]Yasuto Miyake¹, Hiroki Okuno¹, Hideyuki Watanabe^{1,2}

E-mail: yasuto.miyake@riken.jp

本研究では、Be の放射性同位体 ⁷Be の安定同位体 ⁷Li への核種変換反応を使用して、⁷Li がドーピングされたダイヤモンドの製作を提案する。これまでの報告では、安定同位体 ⁹Be によるコールドテストとして、Be のダイヤモンド基板表層(~200 nm)へのイオン注入と RTA(Rapid Thermal Annealing)処理による Be の熱拡散を調査してきた[1-3]。

これまでの研究では、イオン注入のドーズ量により Be のプロファイルの移動方向が変化することが確認されている他、調査の過程で、フォーミングガス(Ar-base/H₂ (3.5%))中の RTA 処理において、ダイヤモンド基板の表層がグラファイト化されることが XPS 分析により判明した[2-3]。グラファイト化の程度はわずかながらも、Be の拡散がダイヤモンドの表層の状態に影響されている可能性がある。

そこで、基板表層の影響を除去して Be の熱拡散を評価するため、ダイヤモンド深部までのイオン注入を行い、RTA 処理を試みた。イオン注入はエネルギー160 keV、ドーズ量 6×10^{13} cm⁻²で室温において実施された。RTA の加熱条件は 800°C~1400°Cの間で変化させ、RTA 前後の Be のプロファイルの SIMS 分析や CL 測定を行った。本発表では、表層と深部へのイオン注入結果の比較により、Be の拡散に対する表層の状態の影響を評価することを目的とする。

謝辞

本研究は、キャノン財団第 13 回研究助成「新産業を生む科学技術」の助成を受けたものである。

[1] 三宅泰斗, 奥野広樹, 渡邊幸志, 「核種変換による Li ドープダイヤモンドの製作」, 第 83 回応用物理学会秋季講演会, 22p-A202-16, 仙台, 2022 年 9 月

[2] 三宅泰斗, 奥野広樹, 渡邊幸志, 「核種変換による Li ドープダイヤモンドの製作(3)-エピタキシャル成長薄膜中の Be の熱拡散の調査-」, 第 84 回応用物理学会秋季講演会, 21p-C402-7, 熊本, 2023 年 9 月

[3] 三宅泰斗, 奥野広樹, 渡邊幸志, 「エピタキシャル成長ダイヤモンド薄膜中の Be の拡散係数の推定」, 第 71 回応用物理学会春季講演会, 23a-12E-7, 東京, 2023 年 3 月

Ni ナノ粒子を用いた原子的平坦ダイヤモンド上 1 次元ナノピット生成

Formation of one dimensional nanopit structures on atomically flat surfaces of diamond (111) by nickel nanoparticles

金沢大¹, 金大ナノマリ², (株)ダイセル³, [○]林 寛^{1,2}, 小林 和樹¹, 片山 まどか¹, 金子 雄飛¹, 市川 公善², 吉川 太郎^{2,3}, 松本 翼^{1,2}, 猪熊 孝夫¹, 山崎 聡², 徳田 規夫^{1,2}

Kanazawa Univ.¹, Kanazawa Univ. NanoMari.², Daicel Corp.³, [○]Kan Hayashi^{1,2}, Kazuki Kobayashi¹, Madoka Katayama¹, Yuhi Kaneko¹, Kimiyoshi Ichikawa², Taro Yoshikawa^{2,3}, Tsubasa Matsumoto^{1,2}, Takao Inokuma¹, Satoshi Yamasaki², Norio Tokuda^{1,2}

E-mail: kan-hayashi@se.kanazawa-u.ac.jp

【研究背景】 ダイヤモンドは特徴的な材料特性から、量子デバイス^[1]、パワー半導体デバイス^[2]など様々な応用研究が行われている。これらのデバイス応用には微細加工技術が重要となるが、ダイヤモンドは化学的に非常に安定な物質であるため加工が困難である。これに対して、イオン注入法やプラズマによるドライエッチング法などを駆使する事でマイクロ～ナノスケールでの加工技術が発展してきた。しかし、上記の加工技術はダイヤモンドのグラファイト化やダメージを誘発し、作製したデバイス特性に影響を与える事が明らかとなった^[3]。さらなるダイヤモンドデバイスの発展のためには、ダメージフリーなナノエッチング技術の開発が必要である。そこで、ダメージフリープロセスとして近年注目を浴びている Ni の炭素固溶反応を用いたダイヤモンドエッチングに着目した^[4]。しかし、Ni 炭素固溶反応を用いたナノスケールでのエッチングは未達成である。本研究では「Ni によるナノスケールエッチングは可能か？」という疑問を明らかにする事を目的とし、原子的平坦ダイヤモンド(111)表面 (AFS-diamond) 上に Ni ナノ粒子を作製し、その炭素固溶反応によるエッチング挙動の調査を行った。

【実験・結果】 メサ構造を持つダイヤモンド (111) 基板をラテラル成長モードにて成長させる事で AFS-diamond を形成した^[5]。AFS-diamond 上に Ni (1 nm)を真空蒸着し、H₂/Ar(4%)雰囲気下でアニールを行うことで、Ni 蒸着膜のナノ粒子化と炭素固溶反応によるエッチングを同時に行った。アニール後、Ni 除去のために熱混酸洗浄を行い、ダイヤモンド表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) により観測した。その結果、Ni ナノ粒子の炭素固溶反応により AFS-diamond 上に 1 次元ナノピットが生成された (Fig. 1)。本発表では、一次元ナノピットの生成メカニズムに関して詳細に議論する。本研究は金沢大学超然プロジェクト、科研費(No. 21K13866, 24K01344) の助成を受けたものである。

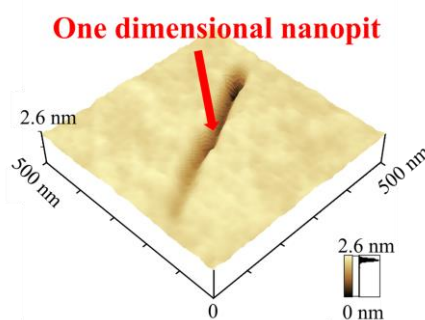


Fig. 1: The AFM 3D image of a one dimensional nanopit

[1] D. D. Awschalom *et al.*, Nat. Photon. **12**, 516(2018). [2] K. Kobayashi *et al.*, Diam. Relat. Mater. **593**, 153340 (2022). [3] Y. Yamazaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 60(2007). [4] W. Smirnov *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 073117(2010). [5] N. Tokuda *et al.*, Diam. Relat. Mater. **17**, 1051(2008).

二峰性粒度分布を持つダイヤモンド粒子を用いた 高充填伝熱シートの熱伝導率に電界整列が与える影響

Effect of electrical alignment on thermal conductivity of high filler-content heat conduction sheets with diamond particles having bimodal particle size distribution

九州大学,[○]久保田 吉彦, 市来 宗一郎, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣純也

Kyushu University,[○]Yoshihiko Kubota, Soichiro Ichiki, Masafumi Inaba,

Michihiko Nakano, Junya Suehiro

E-mail: inaba@ees.kyushu-u.ac.jp

近年、電子機器の放熱が重要となっており、成形性に優れる合成樹脂(母材)と高熱伝導性フィラー(充填剤)で構成された伝熱シートが注目されている。我々は、フィラーにダイヤモンド微粒子を用い、電界整列を施した伝熱シートを作製している。伝熱シートのフィラー充填率を増すことで、その熱伝導率は向上するが、我々はこれまで 30 vol% までの比較的低充填率で電界整列の効果を検討してきた^[1]。これは、これまでに用いていた単峰性粒度分布のダイヤモンド粒子では、これ以上充填すると、樹脂の柔軟性が失われる等の問題があったためである。本研究では、二峰性粒度分布を持つダイヤモンド粒子を用いることで、高い充填率を可能にし、その充填率における電界整列の効果を調査した。

試料は PDMS (polydimethylsiloxane) とダイヤモンド微粒子を混合して作製した。PET フィルム上に正方形の穴を有する厚さ 1 mm のシリコンシートを置き、混合した試料を滴下して真空脱泡を行った後、PET フィルムを被せ、平行平板電極に挟んだ。その後、平行平板電極を 1.5 rpm で回転させながら、60 Hz、5 kV_{PP} の交流電圧を印加した。電圧印加開始から 5 分後に電極に埋め込まれたヒーターで加熱し始め、さらに 50 分間電圧印加を継続し、熱硬化した試料を得た。54 vol% 以下では代表粒径 50 μm のダイヤモンド粒子を、54 vol% 以上では代表粒径 50 μm と 5 μm の二種類のダイヤモンドを混合し、二峰性分布とした。このときの混合比率は 50 μm : 5 μm = 7 : 3 とした^[2]。作製した伝熱シートをカッターで薄くスライスし、断面

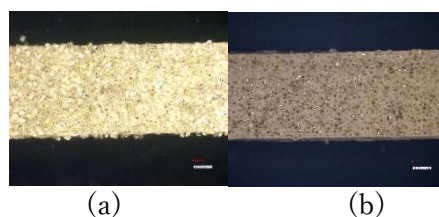


図 1 54 vol% の断面画像

(a) 50 μm 電圧印加有、回転有

(b) 50 μm :5 μm =7:3 電圧印加有、回転有

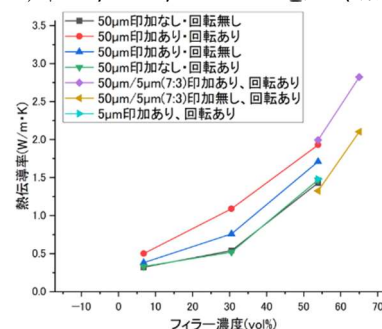


図 2 各伝熱シートの熱伝導率

二峰性分布ダイヤモンド粒子を用いた場合、充填率を 65 vol% まで上げて、柔軟性を失わずにシートを形成できた。充填率 65 vol% のとき、図 2 に示すように、電界整列によりシートの熱伝導率が 2.10 W/m K から 2.82 W/m K に上昇した。これは、高充填率領域においても、熱伝導率の向上に電界整列が有用であることを示唆している。

[1] M. Inaba, *et al.*, Diam Relat. Mater., 146, 111246 (2024).

[2] R. S. Farr, *et al.*, J. Chem. Phys., 131, 244104 (2009).

微小浮遊電位電極を用いた蛍光ナノダイヤモンド粒子の 均質な誘電泳動集積

Homogenized dielectrophoretic accumulation of fluorescent nanodiamond using ultra-small floating potential electrodes

九州大学, °浅野 尚紀, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣 純也

Kyushu Univ., °Naoki Asano, Masafumi Inaba, Michihiko Nakano, Junya Suehiro

E-mail: inaba@ees.kyushu-u.ac.jp

誘電泳動力は、複素誘電率の異なる溶媒中で微粒子に不平等電界が印加された場合、分極の違いによって発生する駆動力であり、微粒子の集積やソーティング技術に応用されている。とりわけ、誘電泳動力による集積は、溶媒に分散・懸濁した希少で高価な微粒子を捕集することが可能で、また、基板に吸着しにくい微粒子であっても、必要な場所を選択的に必要な量だけ集積することができるといったメリットがある[1]。しかし、誘電泳動力が不平等電界によって生じる力であるため、微粒子を電極間に均質に集積することは難しかった。そこで我々は、誘電泳動集積における不均一性を解消するために、極小な浮遊電位電極を制御電極間に多数分布させ、不平等電界によって生じる誘電泳動場を巨視的に均質にする手法を考案した。本研究では、その手法の原理を検証するため、蛍光ナノダイヤモンド微粒子を集積させる実験を行った。ナノダイヤモンド微粒子の誘電泳動特性は既に明らかにしており[2]、蛍光により容易に微粒子を追跡できる。

図1に作製したデバイスの模式図を示す。石英基板上にギャップ $10\ \mu\text{m}$ の平行平板 Cr 電極を形成し、電極ギャップに、浮遊電位電極として、金を短時間スパッタリングすることで直径 $10\ \text{nm}$ 程度の金ナノアイランド(AuNI)を多数形成した。そこに溶液導電率を調製した蛍光ナノダイヤモンド微粒子の懸濁液を滴下し、 $20\ \text{V}_{\text{PP}}$, $100\ \text{kHz}$ の電圧を印加した。蛍光顕微鏡で誘電泳動の様子を観察した。

図2に AuNI を形成した電極ギャップの電圧印加後の蛍光像の時間変化を示す。電圧印加前はギャップは暗いが、25 秒経過すると、蛍光が図下側から広がっていき、50 秒程度でギャップ全体が蛍光を示した。これは蛍光ナノダイヤモンドが浮遊電位電極間に徐々に集積されていることを示唆している。

[1] 中野道彦ら, 電気泳動 **64**(1), 15–18 (2020).

[2] M. Inaba, *et al.*, Jpn J Appl Phys. **59** (4), 046502(2020)

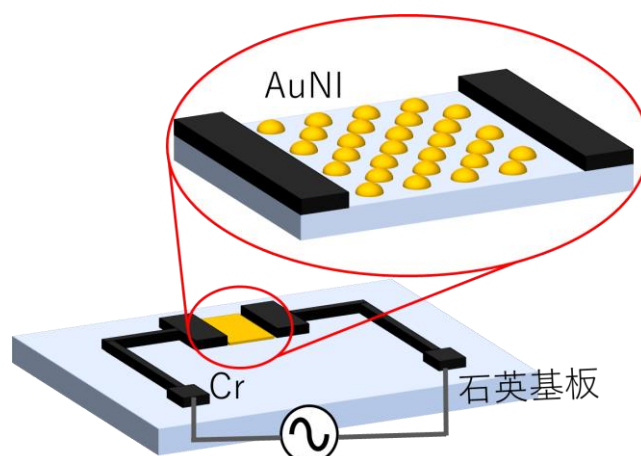
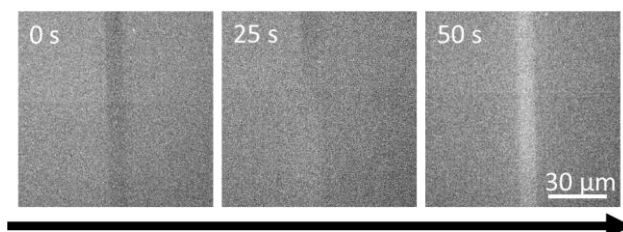


Fig.1. 作製したデバイスの模式図



時間変化

Fig.2. 集積の時間変化

ホウ素ドーパダイヤモンド電気化学電極を用いた 高圧水中における CO₂ 検出

Carbon dioxide detection under high pressure
using boron-doped diamond electrochemical electrodes

九州大¹, 産総研², °井口 誠大¹, 稲葉 優文¹, 大曲 新矢², 中野 道彦¹, 末廣 純也¹

Kyushu Univ.¹, AIST², °Seidai Inokuchi¹, Masafumi Inaba¹,

Shinya Omagari², Michihiko Nakano¹, Junya Suehiro¹

E-mail: inaba@ees.kyushu-u.ac.jp

超臨界・亜臨界などの高温・高圧の系は、高い化学反応性や分解性を示し、それらの産業応用が進んでいる。これまで、これらの反応場の状況を知るには結合状態を光学的に観測したり、反応後の産物を調査したりすることが一般であり、内部状況を簡便かつリアルタイムに調査する手段は少ない[1]。ダイヤモンド電極は、化学的に安定であり、高温・高圧の条件下でもその性能に影響を受けないことが期待される。我々は、ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)電極を用いた電気化学による高温・高圧下の電気化学センシングの可能性を模索している。本研究では、作用極と参照極に BDD 電極を、対極に Pt を用いた電気化学計測を用い、これらが常温・加圧環境下で電気化学計測が可能な実験系を構築し、海洋に見立てた疑似海水中における CO₂ の検出を試みた。海洋、特に深海は、自然界に存在する高圧環境であり、本系の有効性を示すための例として取り組んでいる。

BDD 電極に、Si 基板上に形成した多結晶ダイヤモンド基板で、抵抗率 1-5 mΩ cm のものを用いた。3.5 wt%の塩化ナトリウム水溶液を調製し、加圧チャンバ（内容積：100 mL）内に半量程度入れた。作用電極と基準電極を BDD 電極、補助電極を Pt とし、塩化ナトリウム水溶液に浸した。溶液中の CO₂ 濃度を变化させ、かつ高圧力状態を作るために、加圧チャンバに CO₂ ガスを 3 あるいは 10 気圧になるまで流入させ、CO₂ の溶解のために 30 分間待機した。サイクリックボルタンメトリー (CV) を行い、CO₂ の還元電流値を調べた。

図 2 に、CO₂ 添加無し、3、10 気圧のときの CV 特性を示す。CO₂ 添加無しでは、CO₂ の還元ピークは示されなかった。3、10 気圧のとき、CO₂ の還元電流ピーク値として、-1.42、-1.72 mA が得られた。圧力が高くなることで、水溶液中の CO₂ の濃度が上がり、ピーク電流値が大きくなったと考えられる。また、CO₂ の圧力によって、CV における還元ピーク電位が変化した。その原因は不明であるが、再現性が得られたことから、圧力（溶解度）との関係がありそうである。詳細については現在調査中である。
参考文献 [1] K. Sue, *et al.*, J. Supercrit. Fluids 28, 287(2004)

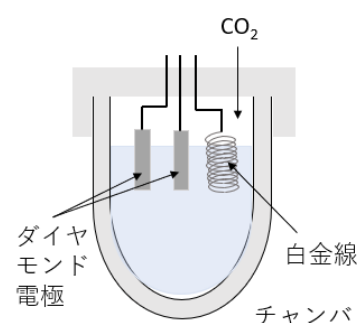


図 1. 電気化学電極及びチャンバの模式図

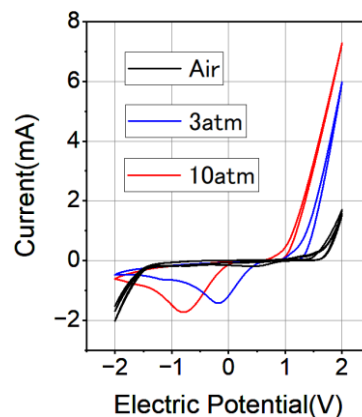


図 2. CO₂ を溶液に溶解させたときの CV 特性の変化

Effect of Oxygen Terminal Surface Adsorption Layer on Energy Dissipation in Single-Crystal Diamond MEMS

National Institute for Materials Science ¹, Shanghai University ², Tohoku University ³

◦ (DC)Keyun Gu ^{1,2}, Zilong Zhang ³, Wen Zhao¹, Guo Chen ¹, Jian Huang ², Satoshi Koizumi ¹,

Yasuo Koide ¹, and Meiyong Liao ¹

E-mail: meiyong.liao@nimg.go.jp

Single-crystal diamond (SCD) presents as a promising candidate for the achievement of low mechanical dissipation or high quality (Q) factors for high-sensitivity and high signal-to-noise (SNR) ratio microelectromechanical systems (MEMS) sensors by virtue of its outstanding mechanical characteristic, high thermal conductivity, excellent electronic properties, and the characteristics of non-grain boundary and non-impurity phase [1-3]. The SCD MEMS resonators were fabricated by Ion implantation-assisted smart-cut technique [4,5]. The effect of the ion-irradiation induced defective layer has been minimized and the Q factor has been achieved over one million through atomic etching [6]. Nevertheless, how the surface terminal adsorption characteristics of diamond affects the Q factors of SCD MEMS is still mysterious. Therefore, the clarification of the oxygen-termination effect is critical to achieve the ultra-high Q factor MEMS resonators.

In this work, we clarify the effect of oxygen terminal surface adsorption characteristic on the resonance behavior of SCD MEMS resonator. We examine the Q factors and resonance frequencies of the SCD MEMS resonators with the defective layer removed in a high vacuum chamber by in-situ heating and cooling. Based on ultrahigh stability of resonance characteristic of SCD resonator at room temperature (RT) and high temperature (from 313 K to 933 K), the Q factors are significantly improved after heating processing. The Q factor of the 80 μm -long cantilever is improved from 1.0×10^5 to 1.2×10^5 and the resonance frequency increases, as shown in Fig.1. We clarify that the desorption of the adsorbates on the oxygen-terminated diamond surface induces the lower surface energy dissipation and higher Q factor. Hence, appropriate surface treatments are necessary for the development of MEMS devices with low energy dissipation and high sensitivity.

References: [1] H. Sun, et al., *Adv. Quantum. Technol.* 2300189 (2023). [2] Z. Zhang, et al., *Mater. Res. Lett.* 8, 180-186 (2020). [3] Z. Zhang, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 23155-23164 (2020). [4] M. Liao, et al., *Adv. Mater. Technol.*, 4, 1800325, 2019. [5] M. Liao, et al., *Adv. Mat.* 22, 5393 (2010). [6] H. Wu, et al., *Carbon* 124, 281-287 (2017).

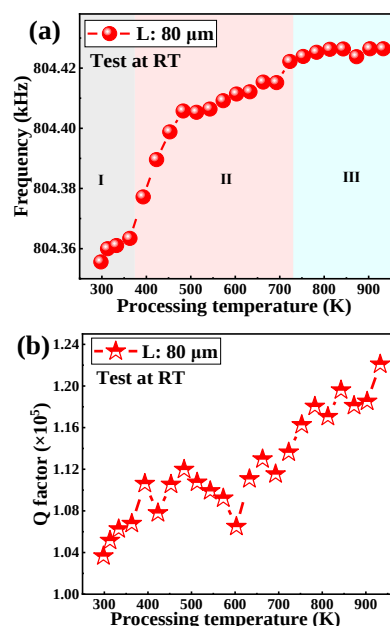


Figure 1. The resonance frequency and the Q factor of the 80 μm -long cantilever measured at RT after cooling back from different high temperatures.

原子的に平坦な Al_2O_3 /ダイヤモンド (111) 界面を持つ p 型反転層 MOSFET の作製

Fabrication of p-type inversion channel MOSFETs with atomically flat Al_2O_3 /diamond (111) interface

金沢大学¹, 産総研², Diamond and Carbon Applications³ ○(D)小林 和樹¹, 佐藤 解¹,
加藤 宙光², 小倉 政彦², 牧野 俊晴², 松本 翼¹, 市川 公善¹, 林 寛¹, 猪熊 孝夫¹, 山崎 聡¹,
C.E. Nebel^{1,3}, 徳田 規夫¹

Kanazawa Univ.¹, AIST.², Diamond and Carbon Applications³ ○K. Kobayashi¹, K. Sato¹, H. Kato²,
M. Ogura², T. Makino², T. Matsumoto¹, K. Ichikawa¹, K. Hayashi¹, T. Inokuma¹, S. Yamasaki¹,
C.E. Nebel^{1,3}, and N. Tokuda¹

E-mail: kzkz_baseman@stu.kanazawa-u.ac.jp

【はじめに】

我々の研究グループでは、2016 年に初めてノーマリーオフ動作をする p 型反転層チャネルダイヤモンド MOSFET を作製し、その改良を行ってきた。しかしながら、作製した MOSFET の電界効果移動度は $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ¹⁾と低く、理論値の $3,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ²⁾よりもはるかに低い値にとどまった。低移動度の主な原因の一つに、ダイヤモンド表面のバンチングステップで発生した界面準位密度 (D_{it}) が高いことが挙げられる。³⁾近年、Daligou と Pernot は、原子レベルで平坦な MOS 界面かつ D_{it} を 10^{10} cm^{-2} 以下にすることで $3,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を持つ p-ch ダイヤモンド MOSFET を達成できることを示唆している。²⁾ 本研究では、我々のグループで開発した原子的に平坦な酸化膜/ダイヤモンド界面を形成可能な MOSFET 作製プロセス⁴⁾を使用し、原子 1 層の段差もない Al_2O_3 /ダイヤモンド(111)界面を有する p 型反転層チャネルダイヤモンド MOSFET を作製した。

【実験方法】

はじめに、開発したプロセス⁴⁾を使用し、2a ダイヤモンド (111) 基板に対して原子的に平坦なダイヤモンド (111) 表面を持つ p 型反転層チャネルダイヤモンド MOSFET 構造を作製した。次に、試料を熱混酸洗浄にて O 終端化させた後、ウェットアニールプロセスで OH 終端化させた。そして、作製した構造の平坦面上に ALD 法で Al_2O_3 を堆積した。⁵⁾ 最後に、ソース・ドレインと金属を接触させる場所の Al_2O_3 をエッチングした後、ソース、ゲート、ドレイン電極として Ti/Pt/Au をそれぞれ堆積させた。作製した MOSFET の概略断面図と Al_2O_3 /ダイヤモンド界面の断面 TEM 像を Figure 1 に示す。電気的特性は半導体パラメータアナライザを用いて、室温大気中で測定した。

【結果と考察】

作製した MOSFET の最大ドレイン電流密度、電界効果移動度、 D_{it} 値は、それぞれ 20.0 mA/mm 、 $30.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ であった。 Al_2O_3 /ダイヤモンド界面を使用した反転層チャネル MOSFET において、最大ドレイン電流密度は 10 倍超であり、 D_{it} 値はこれまでに報告された反転層ダイヤモンド MOSFET 中で最低値である。^{1), 6), 7)}しかしながら、 D_{it} 値が 1 桁減少したにもかかわらず、電界効果移動度は 1.5 倍の増加にとどまった。¹⁾ 今回得られた移動度が、原子的平坦界面を使用することで期待される理論値より大きく下回った原因については、当日議論する。

【謝辞】

本研究は、金沢大学超然プロジェクト 2022、日本学術振興会科研費 (科研費番号 18KK0383)、JST 創発的研究支援事業 (助成番号 JPMJFR2035307)、文部科学省の金沢大学卓越大学院プログラムの支援を受けたものです。

【参考文献】

- 1) T. Matsumoto et al., Appl. Phys. Lett. 114, 242101 (2019).
- 2) G. Daligou, J. Pernot, Appl. Phys. Lett., 116, 162105 (2020).
- 3) Y. Ogata et al., Mater. Sci. Forum 1062, 298 (2022).
- 4) K. Kobayashi et al., Appl. Surf. Sci. 593 (2022) 153340.
- 5) R. Yoshida et al., Appl. Surf. Sci. 458(2018) 222-225.
- 6) T. Matsumoto et al., Appl. Phys. Lett. 119, 242105 (2021).
- 7) X. Zhang et al., Carbon 1755(2021)615-619.

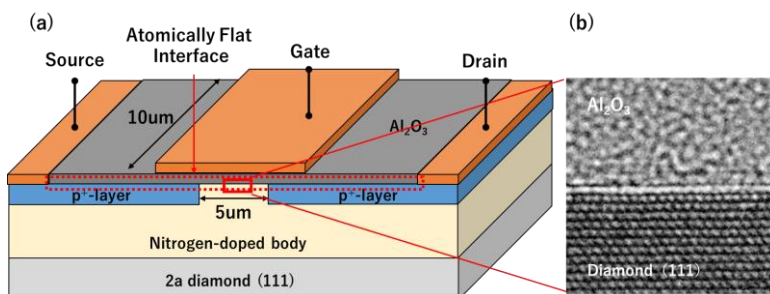


Fig. 1. (a) Schematic cross-sectional view of MOSFET and (b) TEM image of Al_2O_3 /diamond interface

走査型非線形誘電率顕微鏡による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ ダイヤモンド(111)の 局所 DLTS/CV 特性同時測定

Combined local DLTS/CV measurement of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ -diamond(111) by
scanning nonlinear dielectric microscopy

東北大通研¹, 金沢大ナノマリ研², 東北大 NiChe³

○山末 耕平¹, 松本 翼², 徳田 規夫², 長 康雄³

Tohoku Univ.¹, Kanazawa Univ.²,

○Kohei Yamasue¹, Tsubasa Matsumoto², Norio Tokuda², and Yasuo Cho³

E-mail: yamasue@riec.tohoku.ac.jp

ダイヤモンドは優れた物性からパワーデバイスへの応用が期待されている。OH 終端ダイヤモンド(111)表面に ALD で Al_2O_3 膜を堆積した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ -ダイヤモンド(111)構造は高品質な MOS 界面を実現し、ノーマリオフ動作する反転層型 MOSFET が実証されている [1]。しかしながら、得られるチャネル移動度は十分ではなく、界面品質の改善が課題である。そこで、本研究では $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ -ダイヤモンド(111)界面を微視的に調べるため、時間分解走査型非線形誘電率顕微鏡(時間分解 SNDM)を用いたナノスケール観察を行った。時間分解 SNDM は、静電容量を高感度で検出するプローブ顕微鏡であり、微視的な MOS 容量特性を測定できる。本発表では、同一の測定点で微視的な DLTS (Deep level transient spectroscopy) および容量-電圧 (CV) 特性の測定を行い、界面欠陥密度 (D_{it}) や表面ポテンシャルゆらぎを反映する 2 次元分布を同時に得た結果を報告する。

試料は ALD で成膜された Al_2O_3 層 (膜厚 50 nm)、表面を OH 終端した p 型ダイヤモンド(111)エピタキシャル層、オーミック接触形成のための高濃度 p^+ ダイヤモンド層、裏面の金電極層から構成される。ダイヤモンド(111)面は Ni の炭素固溶反応を用いたエッチングにより形成され、水素プラズマエッチング処理により、原子レベルで平坦化されている。測定は導電性カンチレバー (Pt-Ir コート, 先端径 2 μm) を用いて、大気中、室温下で行った。各測定点では、局所 DLTS のための矩形電圧パルス (高さ 7 V, 幅 5 μs) および局所 CV 特性測定のための三角波電圧パルス (1.5 サイクル, 振幅 50 V_{pp}, 1 サイクルの長さ 100 μs) を直流バイアス (2 V_{dc}) とともに 40 μs の間隔を設けて続けて印加した。なお、局所 CV 特性測定では、微分特性を同時に得るため 1 MHz, 5 V_{pp} の正弦波電圧を重ねた。信号雑音比向上のため、各測定点で 160 回の電圧印加を行い、得られた特性の平均を用いた。 D_{it} 像は局所 DLTS による静電容量応答を解析して得た。また、局所 CV 特性を解析し、特徴量となる電圧 V_d , V_a を抽出し各像を得た。 V_d , V_a 像はそれぞれ空乏状態、蓄積状態近傍での局所 CV 特性のゆらぎを 2 次元分布に表したものである。

図 1 に得られた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ -ダイヤモンド(111)の(a) 表面形状像, (b) D_{it} 像, (c) V_d 像, (d) V_a 像を示す。 V_d および V_a のゆらぎはそれぞれ約 0.4 V, 0.6 V であった。これは、空乏状態に比較して蓄積状態で表面ポテンシャルゆらぎが増加したことを意味する。また、 D_{it} 像と V_d 像, V_a 像の相関係数はそれぞれ約 0.6, 0.8 であり、蓄積状態でより高かった。実際、図 1(b), (d) より D_{it} 像にみられる不均一の空間的特徴が V_a 像のそれとよく一致することがわかる。したがって観察結果は、界面欠陥への多数キャリアの捕獲により、空乏状態から蓄積状態に至る過程でゆらぎが増大する様子を可視化したものと理解できる。観察された不均一な界面電荷状態はクーロン散乱を通じて、チャネル移動度低下の原因となり得ることが、デバイス・シミュレーションからわかっている。以上から、SNDM 観察は界面電荷状態の微視的理解とその影響評価に有用である。

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 24H00414 の助成を受けています。

参考文献 [1] T. Matsumoto *et al.*, Sci. Rep. 6, 31585 (2016) [2] K. Yamasue and Y. Cho, Microelectron. Reliab. 135, 114588 (2022).

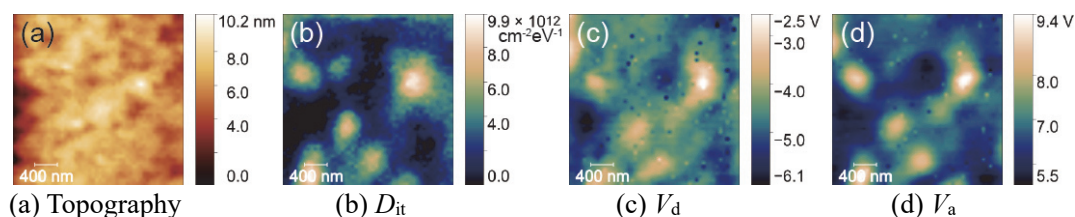


Fig. 1 SNDM images of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ -diamond (111)

Al₂O₃/ダイヤモンドヘテロ接合の結合エネルギーの校正と界面バンド ベンディングの解明

劉 江偉,¹ 寺地 徳之,¹ 達 博,¹ 小出 康夫¹

¹ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

E-mail: Liu.jiangwei@nims.go.jp

Diamond-based electronic devices are considered for the future applications due to their promising operations with low power loss, high power, high-frequency, and high thermal limitation. Recently, there has been significant progress in the development of *p*-type hydrogen-terminated diamond (H-diamond) and boron-doped diamond (B-diamond) based metal–oxide–semiconductor field-effect transistors (MOSFETs). Cutoff frequency and breakdown voltage for the H-diamond-based MOSFETs were reported to be as high as 70 GHz and 3326 V, respectively [1, 2]. The B-diamond-based MOSFETs could also operate well at temperature of 300 °C with on/off ratios larger than 10⁹ [3].

For fabricating high-performance diamond-based MOS capacitors and MOSFETs, understanding the band configuration at the oxide/diamond interface is crucial. It can help in optimizing the capacitance and charge storage properties for the diamond MOS capacitors. It can also help to understand the threshold voltage, charge injection and extraction, leakage current density, and device stability for the diamond MOSFETs. Thus, clarification the band configuration for the oxide/diamond interface is important for designing and fabricating more efficient and reliable diamond-based MOS electronics.

Experimental techniques like X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) are often used to analyze and characterize the band alignment at oxide/semiconductor interfaces. In the previous study, the band alignment for the Al₂O₃/diamond heterojunction such as valence/conduction band offsets has been clarified [4]. However, interfacial band bending for the diamond is difficult to be confirmed. This is attributed to the charge up effect for the diamond and Al₂O₃/diamond during the XPS measurement and the presence of the intrinsic C 1s peak in diamond makes it impossible to calibrate the binding energy using the adventitious C 1s peak (284.8 eV).

In this study, we have formed an Au-mask on the Al₂O₃/B-diamond sample [Fig. 1(a)]. The Au-mask can not only suppress the charge up effect but also be used to calibrate the binding energy positions for the XPS peaks with the Au 4f (83.96 eV). The band bending for the B-diamond at the Al₂O₃/B-diamond interface is clarified [Fig. 1(c)].

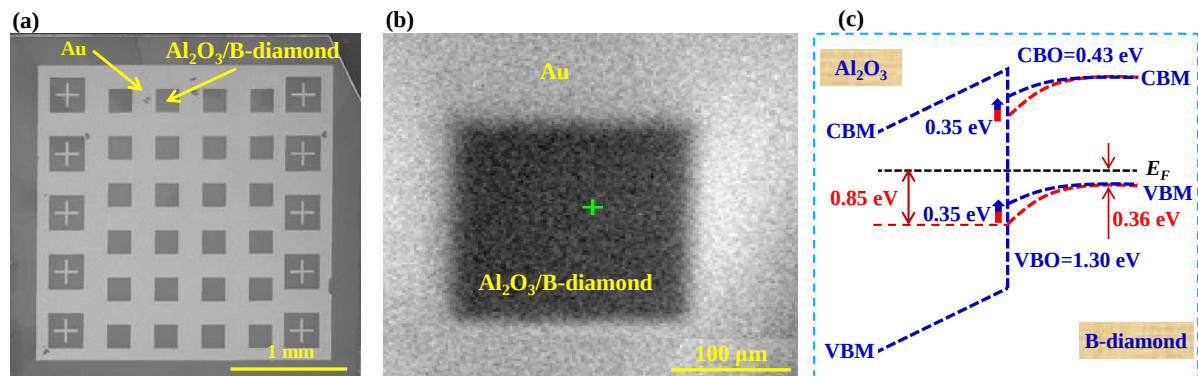


Fig. 1 Scanning electron microscopy image of the Al₂O₃/diamond with net-patterned Au-mask. (b) Image of the XPS measurement. and (c) Band bending for the B-diamond at the Al₂O₃/B-diamond interface. The CBM, VBM, CBO, and VBO are conduction band minimum, valence band maximum, conduction band offset, and valence band offset, respectively.

References:

- [1] X. Yu, J. Zhou, C. Qi, Z. Cao, Y. Kong, T. Chen, IEEE Elect. Dev. Lett., **39**, 1373 (2019).
- [2] N. Saha, S. Kim, T. Oishi, and M. Kasu, IEEE Electron Dev. Lett., **43**, 1303 (2022).
- [3] J. Liu, T. Teraji, B. Da, and Y. Koide, Appl. Phys. Lett., **124**, 072103 (2024).
- [4] J. Liu, M. Liao, M. Imura, and Y. Koide, Appl. Phys. Lett., **101**, 252108 (2012).

SiO₂/Al₂O₃ 多層膜を用いたダイヤモンド MOS 構造の形成 Fabrication of diamond MOS structure using SiO₂/Al₂O₃ bilayer thin film

金沢大理工¹、金沢大ナノマリ研²

○(M1) 中川龍一¹、(B4) 斎藤泰地¹、松本 翼²、徳田規夫²、川江 健¹

College of Sci. & Eng. Kanazawa Univ.¹, NanoMaRi. Kanazawa Univ.²

°R. Nakagawa¹, T. Saito¹, T. Matsumoto², N. Tokuda², and T. Kawae¹

E-mail: ryu131021@stu.kanazawa-u.ac.jp

【はじめに】

ダイヤモンド MOSFET のゲート絶縁膜として、ALD で堆積された Al₂O₃ を用いた事例が多く報告されている^[1]。一方、安定な FET 動作を考慮すると、より大きなバンドギャップを持つ SiO₂ を用いる事が望ましい。これまでに我々は、ダイヤモンド上への PLD 法を用いた SiO₂ 直接堆積は界面欠陥やリーク電流を招く事、SiO₂ とダイヤモンド間への Al₂O₃ 層挿入により絶縁性が改善された SiO₂ 膜を堆積可能である事を報告してきた^[2]。以上を踏まえ、本研究では、理想的な MOS 特性の実現を念頭に SiO₂/Al₂O₃ 多層膜をゲート絶縁膜とした MOS 構造作成プロセスの検証を行った。

【実験方法】

p/p⁺層をホモエピ成長させた(111)ダイヤモンド基板上に ALD 法により 5nm 厚の Al₂O₃ を堆積した後、PLD 法を用いて 5.0×10⁻⁶ Torr、室温で SiO₂ を 10nm 堆積させた。最後に、真空蒸着法により Au 上部電極を形成し、MOS 構造(a)の評価を行った。また、比較検討のために、ALD 法を用いて 15nm 厚の Al₂O₃ を堆積させた試料(b)を作成した。

【結果と考察】

Fig.1. に作製した試料の C-V 特性を示す。Al₂O₃(15nm) をゲート絶縁膜とした MOS 構造(b)に関して、典型的な MOS 特性を示す事を確認した。以降、この特性を基準に議論を進めていく。

試料(a)、(b)の蓄積領域の容量値を用いて SiO₂ の膜厚を見積もったところ、試料(a)では Al₂O₃ 層上に SiO₂ が 10nm 堆積された事を確認した。

一方、ヒステリシス特性と V_{th} シフトが確認された事から、特性改善を念頭に Al₂O₃ 層上へ 100°C の基板加熱を用いた SiO₂ 堆積(c)を試みた。試料(c)に関して、ヒステリシス特性は解消されたものの、V_{th} シフトの改善は確認されなかった。また、蓄積領域の容量値から見積もった SiO₂ の膜厚は 3nm であった。これは成膜時の加熱による SiO₂ の再蒸発によるものと考えられる。今後は SiO₂ 再蒸発を抑制した堆積条件や V_{th} シフトの改善を目的とした PDA 処理などを検討する。

【参考文献】

[1] J. W. Liu *et al.*, Appl. Phys. Lett., **124**, 072103(2024)

[2] 高橋克也, 他, 令和 5 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会講演予稿集, 2p-D-12.

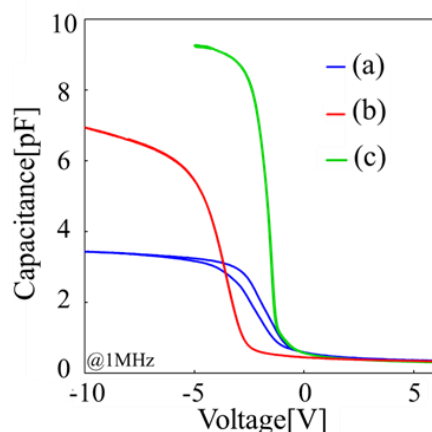


Fig.1. C-V curves of prepared MOS structure with
(a)SiO₂(10nm)/Al₂O₃(5nm),
(b)Al₂O₃(15nm),
(c)SiO₂(3nm)/Al₂O₃(5nm) gate insulator.