

### (3) ダイヤモンド単結晶のX線トポグラフィー評価

嘉数誠、村上竜一、松永晃和

佐賀大学院工学系研究科

#### 1. はじめに

今日の我々の暮らしに必要なエネルギーは、主に火力、水力、風力、太陽光発電によって作られ、家庭や工場、通信基地など様々なエネルギーに変換され送られている。しかし現在、環境・エネルギー問題は不可避の深刻な問題となっている。電力・情報通信ネットワークにおいてエネルギー効率は、電力変換回路の半導体デバイスの材料であるシリコン固有の物性値で決まり、すでに限界に達している。この社会のネットワークのエネルギー効率を上げるため新しい半導体材料のパワーデバイスの実現が不可欠である。

そこで、我々が目を付けたのがダイヤモンドである。ダイヤモンドは格子定数 $a=3.65\text{Å}$ の立方晶系で禁制帯幅 $5.47\text{eV}$ を有するワイドギャップ半導体材料である。ダイヤモンドは高耐圧で超低損失な高電圧デバイス用の新しいパワーデバイスとして期待されている。

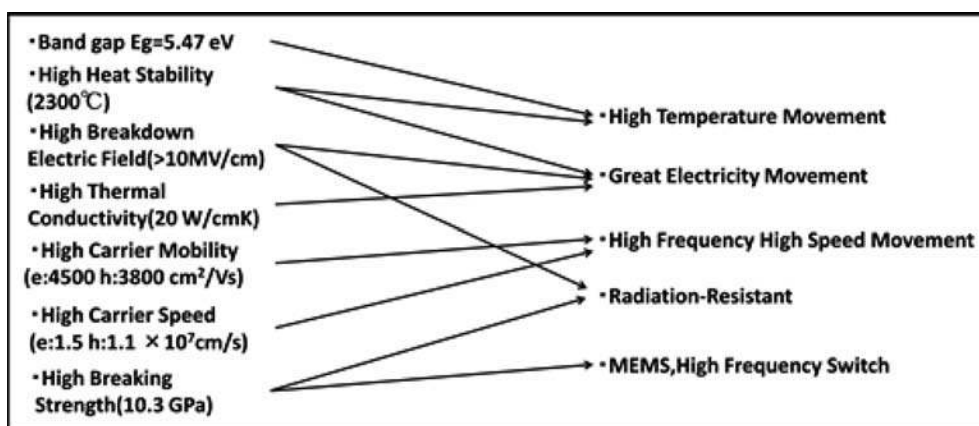
シリコン他半導体材料との物性値を比較した。(表1参照)ダイヤモンドは他と比べ禁制帯幅、絶縁破壊電界が大きく、電子・正孔共に高い移動度を持っている。このような高水準の物性値を持つダイヤモンドの特徴から様々な応用の可能性を持っている。(表2参照)

しかし、ダイヤモンドのポテンシャルを最大限に発揮できるようにするためには、ダイヤモンドの結晶試料中に内在する結晶欠陥密度を小さくする必要がある。ダイヤモンドはHPHT法(High Pressure High Temperature)及びCVD法(Chemical Vapor Deposition)により単結晶ダイヤモンドの生成ができるが、結晶成長中に発生する結晶欠陥によってデバイス特性においてリーク電流、耐電圧の低下に繋がってしまう問題がある。そこで我々はシンクロトロン光を用いたX線トポグラフィー観察を行い、HPHT合成結晶及びCVD成長結晶の結晶欠陥の評価を行ったので報告する。

表1 半導体材料の物性値

Material	Band Gap $E_g$ (eV)	Breakdown Electric Field $E_{BR}$ (MV/cm)	Saturate Speed $v_{sat}$ ( $\times 10^7$ cm/s)	Mobility $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Relative Dielectric Constant $\epsilon_r$	Thermal Conductivity $\lambda$ (W/cmK)
Diamond	5.47	>10	1.5 (e) 1.1 (h)	~ 4500 (e) ~ 3800 (h)	5.7	22
GaN	3.42	3	2.4 (e)	~ 2000 (e)	8.9	1.5
SiC	3.26	2.8	2.2 (e)	~ 1000 (e)	9.7	4.9
Si	1.12	0.3	1.0 (e)	~ 1350 (e)	11.9	1.5

表2 ダイヤモンドの特徴と応用の可能性



## 2. 実験方法

### 2-1 X線トポグラフィー観察

HPHT合成及びCVD成長で生成された単結晶ダイヤモンドに内在している結晶欠陥を観察するためにシンクロトロン光を用いたX線トポグラフィー観察を行った。我々は、佐賀県鳥栖市の佐賀県立シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)のBL09A(照射・結晶構造ビームライン)のシンクロトロン放射光を用いて実験を行った。このビームラインは、偏向電磁石から放射される連続光子エネルギーのシンクロトロン放射光を単色化せずに利用することができ、光学素子の無い非常に簡単な構成である。X線照射によってX線トポグラフィーによる結晶材料の欠陥構造イメージングなどを行うことができる。光子エネルギーとしては、白色光のピークエネルギーは4keVであり、ビームサイズは100 mm(幅)×15 mm(高さ)である。シンクロトロン放射光には2種類ある。一つは白色光であり、特徴としてスリット幅が広く取ることができ、X線トポグラフィー観察において視覚的に広い範囲を撮ることができる。もう一つは単色光であり、白色光とは逆に観察視野が狭い。しかし、白色光よりも精密なX線トポグラフィー観察像を得ることができる。

### 2-2 X線トポグラフィー観察実験手順

今回扱ったX線トポグラフィー装置の概要及び実験手順を以下に述べる。(図1参照)

- (1) 1st slit及び2nd slitで白色光を任意のサイズに整形する。
- (2) 試料を取り付けイオンチャンバーでX線エネルギーの強度を計測しながら、ステージ類の軸調整を行う。

ギーの強度を計測しながら、ステージ類の軸調整を行う。

(3) IP(Imaging Plate)にて、多くの回折斑点を一度に収集し、その中で強度の強い回折斑点(方位面)を決定する。

(4) フラットパネルセンサーで決定した回折斑点を捉え、強度・位置を確認する。

(5) 任意の回折位置にX線フィルムを設置し、高解像の白色トポグラフ撮影を行う。

(6) 単色X線トポグラフィーを行う場合は、モノクロメーター(メーター)調節を経て白色/単色の切り替えシステムにより単色配置に切り替える。

(7) 白色像で確認した回折位置にフラットパネルセンサーを固定し、モノクロメーターを回転させながら回折強度を捉え、(5)と同様に単色X線トポグラフ撮影をする。

また、X線フィルムは3 $\mu\text{m}$ 程度の高解像のものを用いた。(1)

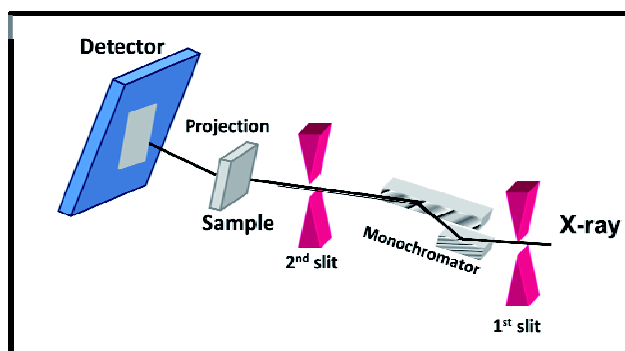


図1 X線トポグラフィー装置(BL09A)

### 3. 実験結果

角谷らによって極めて高純度で低欠陥密度のタイプIIaの高圧高温合成結晶及びCVD成長結晶が得られた。(2)我々はこれらの結晶試料のX線トポグラフ観察を行った。

#### 3-1 HPHT結晶① 7.3×7.2×0.8 mm<sup>3</sup>

HPHT合成後に(001)面を表面とし、平行にレーザーによってカットされた結晶試料である。このHPHT結晶試料の単色X線トポグラフ撮影を行った。撮影条件を表3に示した。HPHT結晶の単色X線トポグラフィ像を見ると、積層欠陥が内在していることが分かった。また、像の中心部から外側へ向かって指向性を持っている。これは種結晶から成長する際に導入していることを意味している。(図2参照)

表3 HPHT結晶① X線トポグラフ撮影条件

X-ray kind	Monochromatic
X-rays wavelength (photon energy)	0.86 Å (14.48 eV)
Diffraction angle	18.3°
Diffraction side	220
Slit width[mm×mm]	1st slit : 9.5×9.5 2nd slit : 7.5×7.5
Gonio θ (Sample angle)	18.3°
Gonio 2 θ (Detector angle)	35°

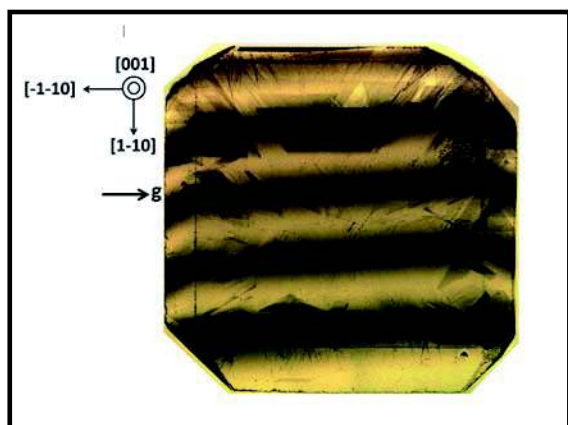


図2 HPHT結晶① X線トポグラフィ像

#### 3-2 CVD結晶 7.0×7.0×1.0 mm<sup>3</sup>

このCVD結晶はHPHT合成結晶を基板として、その上にCVD成長させたものである。成長後、(001)面と平行にCVD成長層のみをカットしてある。今回はこのCVD結晶の単色X線トポグラフ撮影を行った。X線トポグラフィ像を見ると、細かい線欠陥が多数観察すること

ができた。この欠陥はCVD成長による引上げられるとともに線欠陥も成長していると考えられる。そのため、ほとんどの線欠陥が同じ指向性を持っていることが分かる。

表4 CVD結晶 X線トポグラフ撮影条件

X線種類	単色光
X線波長(フォトンエネルギー)	0.86 Å (14.5 eV)
回折角	16.3°
回折面	(220)面
ゴニオθ(試料角度)	16.3°
ゴニオ2θ(検出器角度)	35°

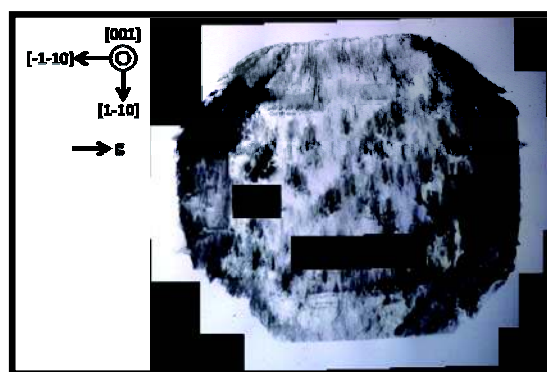


図3 CVD結晶 X線トポグラフィ像

### 4. 考察

以上の実験結果より、HPHT合成結晶とCVD成長結晶の結晶欠陥を比較する。

HPHT合成結晶の結晶欠陥を見ると、像中心とまわりの結晶欠陥の形状が異なっており、欠陥の発生場所や欠陥の形状に統一性や方位性に規則性が見られない。CVD成長結晶に内在している結晶欠陥は小さな線欠陥である。この結晶欠陥の発生場所の規則性は見られないが、線結晶の成長方向は指向性を持っている。これはCVD成長の引上げ方向によって結晶欠陥の延びているため指向性となっている。

HPHT合成結晶とCVD成長結晶の結晶欠陥を比較した結果、HPHT合成結晶の結晶欠陥は積層欠陥及び線欠陥が混在しているのに対し、CVD成長結晶は線欠陥が内在していた。また、HPHT合成結晶の欠陥は線欠陥が少ないため積層欠陥が顕著に見られ導入方向に統一性がないが、CVD成長結晶の欠陥は結晶成長による導入

方向の統一性があることがわかった。

## 5. 結論

極めて高純度、低欠陥密度の HPHT 合成結晶及び CVD 成長結晶のダイヤモンド単結晶の白色/単色 X 線トポグラフィー観察を行い、結晶に内在している結晶欠陥の評価を行った。

HPHT 結晶の X 線トポグラフィー像から積層欠陥が内在していることが分かり、像中心部から周囲に向かって延びていることが分かった。また、X 線トポグラフ撮影時に試料角度を  $18.3^\circ$  傾けているため、X 線トポグラフィー像も傾いている。そこでこの傾きを考慮して積層欠陥の形状を補正すると、直角二等辺三角形になることが分かった。

CVD 結晶においては、CVD 成長に伴い引上げ方向に延びた指向性を持った線欠陥が多数観察することができた。

HPHT 合成結晶と CVD 成長結晶に内在している欠陥を比較すると、HPHT 合成結晶は線欠陥(転位)が少ないので積層欠陥顕著に見えている。この積層欠陥は合成時の条件や II a 結晶中にわずかに含まれる窒素が積層欠陥の生成に影響を与えている可能性がある。<sup>(4)</sup>また、CVD 成長結晶は成長方向に引き上げた方向に欠陥が導入しやすく、HPHT 合成結晶の結晶欠陥に比べ、指向性を持った結晶欠陥が多く観察できた。

## 6. 謝辞

本研究でシンクロトロン放射光における X 線トポグラフィー観察においてご尽力いただきました SAGA-LS の石地耕太郎氏に感謝いたします。そして、測定試料を提供いただいた住友電工の角谷均氏に感謝申し上げます。本研究の一部は、科研費、マツダ科学助成、九州産業経済局事業の成果です。

## 参考文献

[1] K. Ishiji et al., “Phys. Status Solidi A 208”, No. 11, 2516-2521 (2011).

[2] H. Sumiya and K. Tamasaku, “JJAP” 51 090102 (2012).

[3] K. Tamasaku et al., “J. Phys D” 38 A61 (2005)

[4] H. Umezawa et al., “Photon Factory Activity Report 2011” #29 (2012).

[5] P.M. Martineau et al., “Diamond & Related Materials” 17 262-269 (2008).

[6] M. Kasu et al., “Diamond & Related Materials” 17 60-65 (2008).

[7] Yukako Kato et al., “Japanese Journal of Applied Physics” 51 090103 (2012).

[8] Yukako Kato et al., “Diamond & Related Materials” 29 37-41 (2012).

[9] A. Tallaire et al., “Diamond & Related Materials” 20 875-881 (2011).

[10] Hitoshi Umezawa et al., “Diamond & Related Materials” 20 523-526 (2011).

[11] David R. Black et al., “Diamond and Related Materials” 2 121-125 (1993).