

氏名(本籍)	やま ざき ゆう いち (埼玉県)		
学位の種類	博 士 (工 学)		
学位記番号	博 甲 第 4253 号		
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	ダイヤモンド半導体におけるイオン照射損傷とその表面特性に与える影響に関する研究		
主 査	筑波大学教授	理学博士	山 崎 聡
副 査	筑波大学教授	工学博士	村 上 浩 一
副 査	筑波大学教授	理学博士	磯 谷 順 一
副 査	筑波大学教授	工学博士	山 部 紀久夫

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、「ダイヤモンド半導体におけるイオン照射損傷とその表面特性に与える影響」に関する研究結果について記述されている。その研究目的は、ダイヤモンド結晶における結晶損傷の生成因子の特定、イオン照射損傷の基礎的理解およびその除去方法の提案、さらにイオン照射損傷が半導体表面特性に与える影響の調査、の3点であり、ダイヤモンド半導体におけるイオン照射損傷に関する基礎物理の解明だけでなくデバイス応用への貢献も視野に入れた内容となっている。本研究で得られた知見は、ダイヤモンド半導体とプラズマとの相互作用に関する基礎的情報としてだけでなく、ダイヤモンド半導体デバイスの実現へ向けても有益なものになると思われる。各章の要旨を以下に記す。

第1章では、ダイヤモンド半導体の現状について概観した上で、ダイヤモンド半導体研究における問題点を指摘し、その解決が重要であることが示されている。本研究の目的として、(1)ダイヤモンド結晶における結晶損傷の生成因子の解明とその基礎的理解、(2)イオン照射が導入する表面欠陥層の構造解析および(3)イオン照射損傷がダイヤモンド半導体表面特性に与える影響の研究、の3点を設定し、これらの研究成果がダイヤモンド半導体とプラズマとの相互作用に関する基礎的理解およびダイヤモンドデバイスの開発・発展に資するものになることが述べられた。

第2章では、本研究で主に用いた実験方法であるイオンビーム生成装置(欠陥生成)、電子スピン共鳴法(ESR)(欠陥評価)、X線光電子分光法(XPS)(構造解析,組成分析)、反射高速電子線回折法(RHEED)(構造解析)、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)(構造解析)、全光電子放出率分光法(TPYS)(電子放出特性評価)、電流-電圧測定(I-V)(電気特性評価)の原理、測定手順について記述されている。

第3章では、ダイヤモンド結晶における結晶損傷の生成因子の解明を行うために、ダイヤモンド結晶に対してイオン、プラズマおよび紫外線照射をそれぞれ行い、その影響について比較検討してある。その結果、イオン衝突による欠陥生成が支配的であることが明らかとなった。また、照射損傷の基礎的理解を得るために、ESR、XPS等による構造解析、熱的安定性が調べられた。欠陥層膜厚算出方法のひとつとしてエッチング法(高温熱処理および熱混酸処理)を考案した。

第4章では、各種イオン照射による表面欠陥層の構造解析がおこなわれた。イオン種としてはダイヤモン

ド半導体で主に用いられている水素、酸素およびアルゴンを用い、イオンエネルギーを5から500eVの広範囲で変化させて、詳細な研究を行った。水素イオン照射ではa-C:H、酸素およびアルゴンイオン照射ではa-Cがダイヤモンド表面にそれぞれ生成される。その欠陥は炭素ダングリングボンドである。いずれの欠陥層も600℃以上の熱処理でグラファイト化するなどの知見が得られた。前章のエッチング法に加えて、XPSスペクトルの解析から欠陥層膜厚を算出する方法を2種類考案し、欠陥層膜厚を求めた。その結果、欠陥層膜厚として0.3から10nmという値が待られ、イオン種、イオンエネルギーに大きく依存することが判明した。一方、その欠陥密度は $10^{20}$ から $10^{21}\text{cm}^{-3}$ 程度とほぼ一定であった。ESR測定結果から、欠陥生成しきい値電圧は水素、酸素およびアルゴンでそれぞれ5、25、75V以下と見積もられた。酸素およびアルゴンでは、ダイヤモンドのdisplacement energy約50eVとの関連性からイオン衝突によるFrenkel型欠陥の生成が主要因である。水素ではそれに加えてC-Cボンド切断による欠陥生成が起き、特に低イオンエネルギー領域(179eV以下)では後者が支配的であることが、イオン-炭素原子弾性衝突におけるエネルギー伝達効率の質量比依存性から明らかとなった。酸素イオン照射に関する研究結果から、ダイヤモンドの酸素イオンエッチングメカニズムが、(1)酸素イオンの衝突による表面欠陥層形成、(2)(欠陥層中の)炭素原子と酸素イオンとの化学的反応(CO, CO<sub>2</sub>脱離)による欠陥層のエッチング、の2段階で構成されていることがわかった。さらに、ダイヤモンド半導体における新欠陥除去技術としてStep treatment法を提案した。

第5章では、イオン照射損傷がダイヤモンド半導体表面特性に与える影響に関する研究を行った。表面特性として、デバイス応用における最も基本的な技術であるオーミック、ショットキー接触(金属/半導体界面における電気的特性)および電子源や放電管の性能の決定要因である電子放出特性の2項目に着目し、欠陥層とそれらの特性との相関性を調べた。ダイヤモンド半導体においてエッチングダメージと電気的特性の相関性をイオンエネルギーで規定した初めての研究結果であり、デバイス応用上重要な知見であると考えられる。また、前章で提案したStep treatment法が電気的特性劣化の回復にも有効であることを明確に示した。アルゴン/水素イオン混合照射が生成する欠陥層と電子放出特性との相関性の評価を行い、アルゴン/水素イオン混合照射がNEA表面の安定化およびそれによる電子放出特性改善に効果的であると結論された。

総括として、本研究で得られた知見の学術的、実用的意義が述べられた。イオン照射損傷の解析に有効な手法を示したことは、将来行われるであろうイオン照射損傷に関する様々な研究に対する有益な情報になると考える。酸素イオン照射に関する研究結果から、低エッチングダメージと高エッチング速度を兼備したダイヤモンドエッチング法としてStep treatment法を提案した。熱処理等によるエッチングダメージ除去が難しいダイヤモンドの特殊性を考慮すると、この方法は微細加工技術を用いたダイヤモンド半導体のデバイス応用に大いに貢献すると思われる。イオン照射損傷がダイヤモンド半導体表面特性に与える影響エッチングダメージが金属/半導体界面における電気的特性(オーミック、ショットキー接触)劣化の原因になることが示されたことは、ダイヤモンドのデバイス作製プロセス構築のひとつの指針となる。ダイヤモンド半導体の有力な応用例として挙げられている電子放出源、冷陰極管の性能は、NEA特性を活かせるか否かに大きく依存する。本研究で得られたNEAの安定性に関する知見は、デバイス作製プロセス、動作時環境を決定する上で非常に重要な根拠になると考える。

## 審査の結果の要旨

ダイヤモンド半導体はすぐれた物性を持っているため電子デバイスへの応用が期待されている。一方、ドーピングや加工技術の困難さからその応用分野への展開が遅れている材料でもある。最近の電子デバイスに対する多様な要求により、ダイヤモンド半導体に対する期待はさらにましてあり、その遅れを克服するため実用化に向けた基盤的な研究の積み重ねが望まれている。本論文は次世代の半導体材料と目されているダイ

モンド半導体に関するエッチングダメージ特にイオン照射効果についてのものであり、ダイヤモンド半導体実用化にとって重要な研究となっている。

この研究は世界に先駆けて行った系統的な基盤的な研究である。また、高感度の電子スピン共鳴法を始め種々の測定手法を用いたもので欠陥の性質を多角的に評価している。その評価結果はこれまでの断片的な報告とは異なり、実際のデバイス作製プロセスに直結して使うことができる情報である。さらには、イオンダメージの科学からダメージが及ぼす電気特性と電子放出特性の変化に至るまで幅広い研究内容であり、企業の研究者にとってもすぐに使うことができる情報を含んでいる。

科学的な側面においてもダイヤモンドという原子密度が物質中最高材料、最も堅い材料に対するイオン照射の効果を詳細に調べたという点において重要であり、同じIV族のシリコンとの比較も行っており、非常に興味深い結果を得ている。

本論文の内容は国内外における学会や国際誌における論文として発表されており、国際的な議論にも耐えうる内容である。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。