

## 第1章 序論

### 1.1 ダイヤモンド研究の背景

#### 1.1.1 ダイヤモンドの合成研究の歴史

ダイヤモンドが貴石の中で最も貴重な貴石であるゆえんは、その美しさ、希少性、および耐久性などの主な美点すべてを異例な程度に備えているからだという。ダイヤモンドの最初の発見を記述するのは困難であるが、紀元前4世紀のインドにおいてその存在が知られていただけでなく、すでに経済的な取引の対象となっていたことが多くの歴史書の中に記されている。

現在においても高い経済的価値を持つダイヤモンドが科学的な研究の対象となってきたのは、紀元前1000年頃からである。最初に認識されたダイヤモンドの性質は、物質の中で最大とされるその硬度であった。物理的な見地で、1675年にイギリスの物理・数学・天文学者である Isaac Newton が、ダイヤモンドが可燃性の物質であることを提唱し、イギリスの化学・物理学者である Robert Boyle が初めてダイヤモンドの燃焼実験に成功したと言われている[1]。以後、1772年、フランスの化学者 Antoine Laurent Lavoisier が、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構成されていることを発見し、その他多くの科学者によって燃焼に関する実験が展開されている。この背景の中、ダイヤモンドの最も重要な性質を見出したのは、イギリスの化学者 Smithson Tennant である。1797年、Smithson Tennant は、一端を閉じた金のチューブを酸素で満たした環境で、ダイヤモンドと炭素とを燃焼させ、回収した二酸化炭素の量が同じであることを見出し、ダイヤモンドが炭素で構成されていることを発見した[2]。これによって、天然ダイヤモンドの複製あるいはダイヤモンドの合成が可能であることがわかり、合成研究の動機の一つとなった。

ダイヤモンドは、同素体であるグラファイトと比較し、その構造が緻密であったことから、グラファイトからダイヤモンドへ合成する初期の試みは、高圧下の反応であった[3]。しかし、グラファイトからダイヤモンドへ直接相転移させるには高い圧力(120kbar 以上)だけでは不十分であり、熱力学的な障壁を越えるための高い温度(3000°C以上)が同時に必

要であった。このダイヤモンドの熱力学的な安定領域である、いわゆる炭素の詳細な相図が1939年 O. I. Leipunskii によって最初に提案されるまで一世紀半近くが経過している。

今日のダイヤモンド合成技術の確立に至るまでに、歴史上画期的な進展を3つ示すことができる。

第一は、高圧、高温によるダイヤモンド合成の最初の成功である。そのダイヤモンドの人工合成に最初に成功したのは、1953年スウェーデンの Alleman Svenska Elektriska A. B. (ASEA)社の H. Liander 等によると記録されている[4]。また、これとは独立に、1955年 General Electric(GE)社の F. P. Bundy 等による成功の報告がある[5]。いずれも、高温、高圧の下 Ni, Co, Cr, Pt, Pd, Fe-Ni, Co-Fe などの金属触媒中で炭素からダイヤモンドの相転移を行う方法である。典型的な温度と圧力は、それぞれ 1300-2300°C、50-100 kbar で、金属触媒を用いることで、相図で示されているダイヤモンドの安定領域より低い領域でダイヤモンドが合成されている。この技術は、天然ダイヤモンドで制約があった形状、サイズ、純度に対するコスト及び供給体制の問題を克服し、General Electric 社によって商業化された。現在、高温高圧で合成されたダイヤモンド単結晶は、切削、研削、研磨などの多様な用途へ対応した工業用素材として利用されている。

第二は、低圧、低温による気相からのダイヤモンド合成の最初の成功である。化学輸送法と呼ばれるこの人工合成法は、アメリカの Union Carbide Corporation の W. G. Eversole により最初に発見され、1952年から1953年の間にダイヤモンドの人工合成に成功したとされている[6]。この方法は、GE社やASEA社のような炭素からの直接相転移ではなく、炭化水素ガスあるいはCO/CO<sub>2</sub>の混合ガスから加熱したダイヤモンドの種結晶上に堆積させる方法だが、同時に多量の炭素が生成された[7, 8]。このため、連続した成長を行うためには、堆積した炭素を取り除く必要があった。また、これとは独立に、同様の方法が1956年、旧ソ連の Institute of Physical Chemistry of the Academy of Science の B. V. Derjaguin 等、さらに、アメリカの Case Western Reserve University の J. C. Angus 等のグループにより行われている[9, 10]。これらのグループでは、炭化水素ガスのみではなく、水素ガスにより希釈した混合ガスを使用している。この中で J. C. Angus 等は、原子水素がダイヤモンドよりもむしろグラファイトを選択的にエッチングする効果があることを最初に報告している[6]。この報告において典型的な成長速度は 0.1 μm/h より遅い。しかし、水素による炭素のエッチング効果に関する化学的な概念は、現在の化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition: CVD)法の重要な基礎を与えた。

第三は、熱フィラメント CVD 法の発明である。1982 年、日本の National Institute for Research in Inorganic Materials(NIRIM)の Matsumoto 等が、合成中に熱フィラメントを使用するプロセスを最初に報告し、その装置構成を具体的に記述した[11]。この方法は、2000°C以上に加熱したフィラメントを基板上方に設置し、メタンガスと水素ガスの混合ガスから原料となるメタンガスの励起、分解と同時に原子状水素の生成を行い、連続的なダイヤモンドの成長を可能にした。また、基板には、Mo、Si を使用し、非ダイヤモンド基板上からダイヤモンドを合成したという点では最初の報告でもある。合成時の圧力、基板温度は 10-100 Torr、800-1000°Cである。そして、成長速度は 1  $\mu\text{m}/\text{h}$  以上となった。実質上、この成功が引き金となり日本をはじめ海外におけるダイヤモンド合成及び応用研究が、急速に拡大され、以来、気相からダイヤモンドを合成するための様々な CVD 装置及び技術が開発された。

気相からダイヤモンドを成長させるには、基板上の原料ガスを励起、分解、そしてイオン化し非平衡状態にする必要がある。これらは、原料ガスをヒーター、マイクロ波、燃焼炎等により活性化することにより行われる。CVD 技術は、この活性化の方法により hot-filament CVD 法、plasma CVD 法、combustion CVD 法の 3 つに分類することができる。現在、これらの方法を単独あるいはいくつかの組み合わせた、様々な装置が提案され開発されている。Table 1 に代表的なダイヤモンド CVD 法を示す。原料となるガスは、ケトン:  $=\text{C}=\text{O}$  (例えば、アセトン[ $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ])[23]、アルコール(例えばメタノール[ $\text{CH}_3\text{OH}$ ])[24]、一酸化炭素( $\text{CO}$ )[25]、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )[26]、そしてハロゲン化合物: (例えば四塩化炭素[ $\text{CCl}_4$ ]、四フッ化炭素[ $\text{CF}_4$ ])[27]などの炭素を含むあらゆる炭素化合物を用いることができる。

ダイヤモンドの核発生と成長機構に関するモデル[28-30]は、様々なものが提案されているが、そのメカニズムは十分に解明されていない。発光分光法(OES: Optical Emission Spectroscopy)や質量分析法などによる合成中の様々な原料ガスからの組成分析などの実験結果から[31, 32]、炭化水素系の気相中には、 $\text{H}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}$ 、 $\text{C}_2$ 、そして  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  等の多くの活性種の存在が確認されている。一方、酸素が含まれる系では、上記の活性種に加えて  $\text{OH}$ 、 $\text{O}$  の活性種が確認されている。特に、気相中の  $\text{CH}_3$  ラジカルが成長に起因する反応種と考えられており、この時、水素原子が媒介してダイヤモンドが成長すると考えられている[33]。このため、通常の CVD 法では、炭素を含有するガスを多量の水素で希釈した混合ガスが使用され、実際この混合比により成長速度、結晶サイズ、品質が変化するこ

とがわかっている。

現在、CVD法によるダイヤモンド人工合成の動向は、「高速成長」「大面積化」「高品質化」「低温成長」の傾向が強く、特に、高圧高温合成されたダイヤモンド上のホモエピタキシャル成長に加え、非ダイヤモンド(Mo, W, Pt, Al, Cu, Si, SiC, stainless steel等)基板上への「ヘテロエピタキシャル成長」が最終的に望まれている。しかしながら、使用目的に応じた平滑で高品質な単結晶薄膜は得られておらず、原子レベルでの結晶成長メカニズムを解明し、よく制御された状態でダイヤモンドを合成する技術を確立することが不可欠の課題である。もしこれらが達成できたならば、天然ダイヤモンドや高圧高温合成ダイヤモンドで生じるダイヤモンドの形状、サイズ、純度に関する技術的な制約が縮小し、ダイヤモンドが持つ結晶の、「最高の硬度」「最小級の熱膨張率」「最大の熱伝導率」「最大級の弾性率」「最高級の機械的強度」「透明性」「高絶縁性」「半導体性」などの比類なき物性ゆえに、従来からの機械工具だけではなく「電子・光エレクトロニクス」「映像・音響・通信」「医療・臨床生化学」等のような広い分野での応用が期待される。

### 1.1.2 ダイヤモンドの性質

ダイヤモンドはグラファイトと同じ炭素からなる同素体であるが、炭素原子の混成軌道の違いから、結晶構造だけではなく、その物性も全く異なっている。炭素(C)は、Si、Ge、SnそしてPbと同じ周期表第IV属に属する原子で、直線的な2配位の $sp$ 混成軌道、平面的(平面三角形)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つの結合形態を持つことができる(図1.1)。ダイヤモンドは、最外殻軌道に存在する4つの電子が正四面体の頂点で他の炭素と結合した $sp^3$ 混成軌道により三次元的な構造を構成している(図1.2)。その構造には、立方晶と六方晶の二つの基本的な構造異性体があり、通常得られる構造は、図1.3(a)に示す立方晶ダイヤモンドである。六方晶ダイヤモンド(図1.3(b))は、Lonsdaleiteとも呼ばれ、炭素の高圧相での合成法で確認されていたが、最近、CVD法においても合成されることが報告されている[35]。いずれも、炭素原子の結合は、共有結合あるいは $\sigma$ 結合と呼ばれる強い化学結合で、これがダイヤモンドの、機械的および化学的性質の特異性を示す原因と考えられている。その顕著な特性の一つとして、ダイヤモンドは室温で強い化学的不活性と耐性を持ち、硬度(Vickers hardness: 50-100[GPa])、熱伝導率(20 [W/cm

K)、結晶中の音の伝搬速度(18.2 [km/s])は、現存する物質の中で最大で、摩擦係数(0.05)は物質最小値を示す[42, 43]。さらに、ダイヤモンドは、物質中最小とされる石英ガラス( $0.57 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )に匹敵する熱膨張係数( $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )を持つ。一方、グラファイトは、図 1.3(c)に示すような、 $sp^2$  混成軌道の結合形態をとる平面三方形炭素が六員環を形成して、二次元平面を構成し、この層が積層した層状構造の結晶である。面内の炭素の化学結合は、ダイヤモンドと同様の共有結合であるが、層状間の結合は、非常に弱い van der Waals 力により、広い間隔で結合されている。このため、層状間ですべりを起こしやすく、さらに、ダイヤモンドとの熱的、化学的性質の違いが生じる。

その他の炭素同素体で、最も代表的な安定構造は、 $sp$  混成軌道により一次元構造を持つカルビンがある。また、最近では  $sp^2$  混成軌道の結合形態を取り炭素の五員環と六員環さらに七員環などを構成単位とし、60 個から 960 個までの炭素から構成された球状や柱状の閉じた分子構造を持つフラーレン[38]やナノチューブ[39]が新たな安定構造として見出されている。上述した3つの結合形態を持つ炭素は、これらの結合の組み合わせにより無限に近い分子や結晶構造を創造することが可能であり、多様な炭素単体物質の形態や構造から新たな機能が発見されている。ダイヤモンドは、このような炭素単体物質材料分野の一角を担っていると言える。炭素は、多くの有機物や生物体を造る普遍的な元素の一つであり、地球を含む宇宙に広く存在している。また、我々人体を構成する元素の約 20%が炭素であり、これは酸素に次ぐ組成比である[40]。さらにダイヤモンドには、他の材料には無い、生体適合性も兼ね備えている。

ダイヤモンドは、Si 等と同様に半導体性を持つ。図 1.4 で示したように、ダイヤモンドは、室温で 5.47 [eV]の間接遷移型のバンドギャップを持ち、ワイドバンドギャップ半導体に分類される。Table 2 に、炭素付近の元素周期表を示す。ダイヤモンドでは、Si と同様に、周期表第 III 及び V 属に属する元素がそれぞれ p 型、n 型電気伝導性を示すドーパントの候補となる。実際、周期表第 III 属に属する B は、ダイヤモンドの格子点に不純物として混入することが知られており、価電子帯上端から 0.37 [eV]にエネルギー準位を形成し、良好な p 型半導体としてのアクセプターとして作用する。Hall 効果測定から、B が混入した天然ダイヤモンドの電荷移動度は、290 [K]で 2010 [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]と見積もられている[41]。また、ドーピング源としてトリメチルボロン[B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]を使用して CVD 法により合成されたホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜から、300 [K]で 1840 [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]の電荷移動度を記録している[42]。一方、第 V 属元素の N は、B と同様に、ダイヤモンド格子点に不純物と

して混入することが知られており、ドナー準位を形成する。この場合、図 1.5 に示すように、ダイヤモンド中で N が孤立して置換した構造と、A 型と呼ばれる置換した N のペアがドナーとして作用することが知られているが、それぞれ伝導体下端から 1.7 eV、4.0 eV という深い位置に準位を形成するため、室温では活性化せず、絶縁体となる。同じ第 V 属に属する他の元素は、浅いドナー準位を形成する事が理論的に予測されており期待できるが、実際ダイヤモンド中での固容度が小さくドーピングが困難で、これまで n 型の伝導を示すダイヤモンドは実現されていなかった。ところが、最近、気相中でリン化水素(ホスフィン: PH<sub>3</sub>)を使用した CVD 法の合成により、室温で電荷移動度 130 [cm<sup>2</sup>/Vs]を示す n 型半導体の成功が報告されている[43]。さらに最近では、気相中に硫化水素(H<sub>2</sub>S) 使用した CVD 法の合成により、室温で電荷移動度 597 [cm<sup>2</sup>/Vs]を示す n 型半導体の成功が報告され[44]、n 型半導体のドーパントとして周期表第 VI 属に属する S が注目されている。また、S のイオン注入による n 型半導体の成功も報告されている[45]。

Table 3 にダイヤモンドと他の半導体材料の物性値の比較を示す。ドリフト移動度で定義される電子、正孔移動度は、天然ダイヤモンドの試料でそれぞれ室温で 2400 [cm<sup>2</sup>/Vs]、2100 [cm<sup>2</sup>/Vs]と見積もられており[46, 47]、現在のエレクトロニクス技術の中核をなす半導体材料の Si を遙かに凌ぐ物性値を示す。また、ダイヤモンドは、他の半導体材料と比較し、10<sup>7</sup>[V/cm]オーダーの電場に対する高い絶縁破壊強度(絶縁破壊電圧)を持つが、これはパワーと周波数を要求する素子に直接関連するパラメータの一つである。実際、高パワー・高周波数素子に対する指標として用いられている Johnson 指標のダイヤモンドの能力値は、Si の 2275 倍、GaAs の 602 倍を示す。さらに、ダイヤモンドが、半導体としての高い能力を示す他の特性には、低い誘電率と高い熱伝導率がある。これは、素子の高密度化と高速化に対し直接要請される特性であり、高密度、高速スイッチング素子の能力を表現する Keyes 指標値は、他の半導体材料と比較し高く、Si の 30 倍、SiC の 7 倍の素子能力の可能性を示す。また、ダイヤモンドには、negative electron affinity という特別な表面特性があることが光電子分光の結果から予測されており、水素が終端した(111)、(100)、(110)面上の表面からその特性が見出されている[48, 49]。

ダイヤモンドは、室温で 5.47 [eV]という大きなバンドギャップを持つことから光学的にも様々な特性を示す。典型的なものは、優れた光の透過性である。不純物や欠陥を含まないダイヤモンドは、0.225 $\mu$ m の基礎吸収端の紫外から 2.5 $\mu$ m の遠赤外線までの広い領域で光学的透過性を示す。このためダイヤモンドは通常、無色透明である。しかし、ダイヤ

モンド中に不純物や欠陥が取り込まれた場合、その不純物や欠陥により吸収が起こり、イエロー、グリーン、ブルーやブラウンなどの着色ダイヤモンドとなる。ダイヤモンドの典型的な不純物の一つである N と B は、イエローダイヤモンドおよびブルーダイヤモンドを形成する着色元素となっている。特に、この典型的な N と B の不純物のダイヤモンド中での含有量と置換位置の種類によって、ダイヤモンドのタイプが詳細に分類されている。Table 4 に、ダイヤモンドのタイプの分類を示す。

高純度の IIa 型は、上述したダイヤモンドの広帯域の光学的透過性を有するだけではなく、ダイヤモンドのバンドギャップに相当する高エネルギーの光の発光が可能である。ダイヤモンドは間接遷移型であるため直接バンド間遷移(6.5 eV)による発光確率は低いが、高品質な結晶である場合、エキシトンによる 5.27 eV(235 nm)の光の放出が可能となる。一方、ダイヤモンド中に不純物や欠陥が取り込まれた場合、その多くは、光学的に活性な発光センタを形成する。典型的な不純物である N や B の他に、H、He、Li、O、Ne、Si、Ti、Cr、Ni、Zn、Zr、Ag、Xe、Ti などが光学的に活性な発光センタを形成することが知られている。特に、ダイヤモンドは広いバンドギャップを持つことから、不純物がつくる基底のエネルギー状態に加え励起状態もバンドギャップ内に存在することが可能になり、 $0.17\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$  のスペクトル領域で 500 以上の発光センタが観測されている。N は、ダイヤモンド結晶中で原子単体、あるいは凝集して様々な形態を取るため、光学的な性質を変化させる重要な不純物元素である。さらに、N は、結晶中に取り込まれた他原子、あるいは、空孔(vacancy)や転位、双晶、粒界などの点欠陥、線欠陥、面欠陥と複合して非常に多くの発光センタを形成する。Table 5 に N 関連の発光ピークとその起源について整理した。ただし、その発光起源については、ダイヤモンド中の他の不純物や欠陥が複雑に関与しており、いまだ不明な点が多いため、慎重に考慮すべきである。

また、上述した N 関連の NV や N3 と呼ばれる発光センタや空孔関連の発光センタのいくつかについては、永久的ホールバーニング効果(persistent spectral hole-burning:PSHB)を示すことが確認されている[51, 52]。

### 1.1.3 ダイヤモンドの「電子・光エレクトロニクス」、「映像・音響・通信」、「医療・臨床生化学」、「機械工具」分野への応用

現在、ダイヤモンドに期待される応用分野は、「電子・光エレクトロニクス」「映像・音響・通信」「医療・臨床生化学」「機械工具」の4分野にあると考えられる。

今日の「電子・光エレクトロニクス」分野の技術的中核をなす半導体材料のSiやGaAsは、バンドギャップによる制約から素子の上限動作温度が200°C程度に制限され、最近の素子のさらなる高集積化や高速化に対する発熱の問題は、物性的な限界に達しつつある。ダイヤモンドは、前項で述べた、機械的、化学的特性及び熱的特性に加え優れた多くの半導体的性質や、光学特性を持つことから、さらに過酷で複雑化する社会のニーズに対し従来の材料では実現不可能な環境下で使用でき、より高性能で高機能な電子・光素子を実現できる可能性を秘めている。この観点から、ダイヤモンドは、Si等の物性的限界を凌駕する200°C以上の温度環境下でも安定に動作可能な耐熱高温デバイスの役割を持ち、さらに、広いバンドギャップを持つダイヤモンドは、放射線下における電子-正孔対の発生が少なく、耐放射線デバイスとして、耐環境性の必要な極限分野での活躍が期待できる。また、ダイヤモンドは、p型、n型半導体の作製が可能であり、GaAsで見られるような電子、正孔のキャリア移動度に極端な差が無く、高速で均整のとれたキャリア移動度を持つことから、バイポーラトランジスタによる超高速スイッチングデバイスの実現が期待される。それにより、これまでGaAsのFET(Field Effect Transistor)が適用されてきた高速スーパーコンピュータや高速アナログ・デジタル信号処理システム分野でのキーデバイスとして新たな展開が期待される。さらに、ダイヤモンドの発光センタによるホールバーニング効果は、高密度記録デバイスへの可能性が示されている[51]。また、ダイヤモンドは、前項で示したように、バンドギャップ中に多くの発光センタを形成するため、逆にこれを利用した可視から紫外領域の発光デバイスあるいはレーザーデバイスとしての可能性を秘めており、実際、窒素と空孔の複合欠陥により形成された発光センタを利用したレーザー発振が確認されている[53]。特に、紫外領域における固体単体によるレーザーデバイスは、超大容量光メモリのを実現するための要素技術の一つであることから開発の必要性が高まっており、紫外光源としてのダイヤモンドの利用価値は大きい。

一方、「映像・音響・通信」の分野においては、携帯電話、ビデオカメラ等の電子情報機器の近年の普及はめざましいものがあり、取り扱われる情報量が増大していると同



に、これら情報電子機器のデジタル化や高周波数化が急速に進みんでいる。このような中で、携帯電話に代表される移動通信技術に関しては、現在の MHz 帯から GHz 帯へ使用帯域の広帯域化がはかられており、高速、高周波化に対応したデバイス技術が要求されている[54]。ダイヤモンドは、キャリア移動度が大きく、誘電率が小さいため、周波数応答に優れた高周波デバイスとしての応用が期待できる。また、すべての電子情報機器分野では、薄くて軽く高輝度な表示デバイスを必要としている。21 世紀のマルチメディアを支えるキーデバイスとして平面パネルディスプレイが注目されており、現在、液晶ディスプレイ(LCD)を中心に、プラズマディスプレイパネル(PDP)、有機エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ、そしてフィールドエミッションディスプレイ(FED)が次世代ディスプレイの候補となっている。特に、FED は、現在の CRT(Cathode Ray Tube)方式と同じ発光原理であるため、CRT 並みの明るさと広視野角・反応速度を実現できる一方、LCD と同様の薄型軽量化が可能となるため、次世代ディスプレイのうち最も重要なデバイスと考えられる。ダイヤモンドは、低駆動電圧による電子放出が確認されており、FED を実現するために必要な冷陰極線(Cold Cathode Ray)デバイスを作製することが可能である[55]。

「医療・臨床生化学」のいわゆるバイオテクノロジーの分野においては、現在、20 世紀後半の生命科学最大の課題であるとされている生物(ヒト)遺伝子(ゲノム)の機能解析が全世界で行われている。ウイルスなどの外因による遺伝子の発現、変異そして多型のモニタリングやメカニズムの解明は、医薬研究や疫病診断と予防開発に重要な知見を与えるものとして期待されており、デオキシリボ核酸(DNA)チップ技術は、この遺伝子情報計測に不可欠な要素技術の一つとなっている[56, 57]。DNA チップには、これまで、ガラスやシリコンが使用されてきたが、最近、ダイヤモンド表面を利用したチップが計測効率と精度の向上に有効であることが報告されている[58]。

最後に、ダイヤモンド合成の歴史以前にその価値が見いだされ応用されてきた「機械工具」の分野に関しては、CVD 法の発明と共にダイヤモンド合成温度の低温下により、耐摩耗性、耐熱性、耐衝撃性が要求される複雑形状の工具へのダイヤモンドコーティングが可能となり、各種工具材の適応領域が拡大されている[59]。

以上、材料としてのダイヤモンドが持つ優れた様々な物性と気相から得られるダイヤモンド合成の柔軟性は、上記の4分野に限らず、今後あらゆる分野においてダイヤモンドの重要度は増してくるものと思われ、21 世紀のダイヤモンドが果たす役割は大きい。

## 1.2 本研究の意義

近年のエレクトロニクス技術を中心とした技術革新の急速な進展は、コンピュータの飛躍的な高性能化、小型化、低価格化を成し遂げ、世界の社会・文化・経済を大きく変容させた。つまり、インターネットのような新しい情報流通メディアを誕生させ、携帯電話、PHS(簡易型携帯電話)のような移動体通信そしてモバイル・コンピューティングの急速な普及に加え、音声、文字、映像を含めたあらゆる情報のデジタル化は、今日の高度情報化社会を到来させた。この高度情報化社会の進展は、多様で大量、かつ高度な情報を“個人”で取り扱うことのできる環境を浸透させた。我々の生活にすでに定着しつつある、パーソナルコンピュータ、電子手帳、ポータブルCDプレーヤー、携帯電話、TV ゲーム、デジタルビデオ、デジタルスチルカメラなどのような電子情報機器はその一例であり、インターネット、電子出版物、高品位テレビ(HDTV)、衛星デジタル放送の開始等に伴い個人が取り扱う情報は今後さらに高速、高品質化し、情報量の増大が一層続くことが予測される。このため、どの分野においても加工、処理、伝達された情報を蓄積するための、コンパクトで高性能、かつ大容量の記録(メモリ)装置が必要であり、さらに、それを実現させるための新たな技術革新が必要である。

次世代のCD(Compact Disc)技術であるDVD(Digital Versatile Disc)は、光記録技術の一つであり、1996年に初めて市場に導入されて以来、高密度、大容量の記録メディアとして注目されている。この背景には、1995年のGaN系材料を使った青紫色半導体レーザー(410 nm)の室温パルス発振の成功[60]がある。

光記録技術の鍵となる要素技術の一つは、半導体レーザーである。光記録は、固体表面にレーザー光を照射し、固体表面上にピットあるいは相変化を形成し、情報を非接触で記録するもので、その記録密度は、レーザー波長の2乗に反比例し増加する[61]。このため、記録密度の高密度化には、光源となる半導体レーザーの波長の短波長化が最も有力となる。レーザー波長の短波長化には、wide-band-gap半導体材料を応用し短波長を半導体レーザーダイオード単体で実現させる方法と、非線形光学材料(SHG: Secondary Harmonic Generation 波長変換素子)を組み合わせる方法がある。長波長を短波長に変換する後者の方法は、技術的に大きな可能性を秘めているが、複雑な部品であることに加え化学的安定性、変換効率等の課題が残されており実用化には困難な面が多い[62]。

一方、wide-band-gap半導体材料を応用し固体単体素子として実現する前者の方法は、

集積性に優れ、電力消費が少ないことから、GaNをはじめとする III-V 族半導体によってすでに実用段階にある。レーザーから放出される光の波長は、基本的にその材料である band-gap によって制限されるため、band-gap が約 2eV 以上の材料を wide-band-gap 半導体と定義すると[63]、図 1.4 に示すような材料が短波長のレーザー用材料として有望となる。従って、より波長の短い半導体レーザーを実現するためには、より band-gap の大きい半導体材料での開発が必要となる。

図 1.6 は、波長に対する光の種類領域を表したものである。現在、光記録用レーザーは、赤色から青色さらには青紫色へ移行しつつある。しかしながら、近い将来、高精細な HDTV や小型図書館クラスのデータベース化、さらに増大し続ける情報量に対し可視(Visible)から紫外(Ultraviolet)領域の開拓が光エレクトロニクス分野において必要性が高まっている。このような領域を満たす半導体材料は、より band-gap の大きいダイヤモンド、窒化アルミ(AlN)そして窒化硼素(BN)等により実現が可能になると考えられる。

コヒーレント光源である短波長レーザーデバイスを実現するには、低消費電力化、発光の量子効率の向上、光共振器(cavity)の構成、そして、レーザー発振のためのしきい電流密度の低減などの技術的課題に加えて、室温で安定に連続発振させるための、誘導放出と利得を得るためのメカニズムの解明が必要である。

現在、実用化されている GaAs 系半導体レーザーのレーザー発振機構は、縮退した半導体の p-n 接合に順方向バイアスを印可してキャリアを注入したときに接合中心で実現される反転分布により光の増幅が起こると理解されている[64]。しかし、上述した紫外領域の発光を実現できる wide-band-gap 半導体の中でダイヤモンドは、シリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)と同様に、光を放出する際にフォノンを伴う間接遷移型の半導体である。一般に、間接遷移型の半導体は、直接遷移型の半導体と比較し、発光効率が低く、レーザー発振のような光デバイス化には不利であることが知られている。ところが、ワイドバンドギャップ半導体材料におけるエキシトンレーザー発振あるいは発光のメカニズムに応用することによって、光の放出過程(直接、間接)によらず光学利得を得ることが可能になることが指摘されており、最近、ワイドギャップ半導体中のエキシトンを利用したレーザー発振機構に関する研究が、GaN 系、ZnSe 系、ZnO 系などの III-V 族、II-VI 族半導体[65]そして、CuAlS<sub>2</sub> のような I-III-VI<sub>2</sub> 族系半導体[66]を中心に行われている。また、これらの多くは、有機金属化学堆積法(MOCVD 法)、分子線エピタキシャル成長法(MBE 法)などの結晶成長技術と半導体微細加工技術の進展に伴い、室温以上の温度環境における安定した発振の可

能性を求め、量子井戸(QW: Quantum Well)、量子井戸細線(QWW: Quantum Well Wire)、量子井戸箱(QWB: Quantum Well Box)を作製し、サイズ効果を利用した系が主流となっている。このため、低次元量子構造によるキャリアの低次元性を最大限に引き出すには、活性層界面の揺らぎや歪みによるみだれ、そして構造の均一性が重要になり、より一層高度な成長及び加工技術を必要とする。

現在までに、エキシトンが関与したレーザ発振機構には、バルク結晶や低次元量子構造からエキシトン-エキシトン間の散乱[67]、エキシトン-LOフォノン間の散乱[68]、エキシトン-電子(正孔)の散乱[69]、エキシトンの局在化[70]、エキシトン分子[71]、エキシトン液滴[72]、そして、エキシトンがボーズ粒子であることからボーズ・アインシュタイン凝縮[73]など数多く提唱されているが、統一的な理解はまだ得られていない。

ワイドギャップ半導体の1つであるダイヤモンドは、室温で 5.47eV のバンドギャップを持ち、発光デバイスとして現在研究されている III-V 族、II-VI 族半導体と比較し、誘電率が小さく(5.7)、電子・正孔の有効質量が大きい(例えば、density of states effective mass: electron: 0.57[74], hole: 0.16-0.62[75])ためエキシトンの結合エネルギーが大きくなる(80 meV)。そのため、室温以上の環境で、5.27eV のエネルギーを持つダイヤモンドのフリーエキシトンによる発光が期待できる。つまり、ダイヤモンドは、5eV 以上のエネルギーを持ち、低次元量子構造によるサイズ効果を利用しない、バルクの状態で室温環境下で操作可能な紫外発光素子の実現に対して最も期待できる材料の1つである。また、ダイヤモンドは、高絶縁破壊強度( $10\text{-}200 \times 10^5 \text{ V/cm}$ )、高熱伝導率( $22 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )など物質特有の多くの優れた物性を兼ね備えており、高出力化や温度に対する安定性の点でも、有望な材料の1つであると考えられる。さらに、ダイヤモンドは、炭素による単原子結晶であることから、混晶系結晶成長で制御が容易ではない化学量論的組成からの偏差が無く、Si と同様に限りなく結晶の高純度化と高品質化を追求できる利点を持つ。

オプトエレクトロニクスデバイスとしてダイヤモンドが狙う発光領域は、固体単体素子として未開拓の深紫外(deep-UV)域(180nm-280nm)である。この紫外域の発光デバイスは一般に、超大容量光メモリー技術だけではなく、wafer、フラットパネルや CD 等の表面の Dry クリーニング技術、VLSI(Very Large Scale Integration)に対するマイクロリソグラフィ技術、そして医学や微生物学のような広い分野での応用が期待されている[76]。しかしながら、これまで、室温のエキシトンに関する発光は、CVD 合成された単結晶粒子、高圧合成 IIa 型ダイヤモンド[77]、そして天然により観測されているが[78]、CVD ダイヤ

モンド薄膜においてはその詳細な報告はなく、室温におけるダイヤモンドの band-gap を反映するようなエキシトン発光を利用した光制御に関する報告はほとんどない。

一般に、半導体の光学的特性は、結晶中の欠陥や不純物が形成する電子状態に密接に関連し、大きく影響を受けるため、薄膜の性能を最大限に引き出すには、これらを制御した薄膜成長技術の完成が要求される。また、薄膜の成長は、原子的なプロセスにより行われていくため、原子レベルあるいはナノメートルスケールでの成長の様子を観察し理解する必要がある。これには、薄膜の欠陥や不純物の分布状態を選択的に、さらに空間的に評価する技術が必要である。

従って、ダイヤモンドを深紫外発光デバイスとして完成させるには、現在のシリコンのような完成度の高い結晶成長技術と不純物制御技術に対する研究開発、そして光物性に関する新しい知見が必要である。

### 1.3 本研究の目的

本研究では、ダイヤモンドを「光エレクトロニクス」分野へ応用することを念頭に、近い将来のテラバイト級の超高密度、超大容量光記録のために重要な要素技術の1つとなる、ダイヤモンドの深紫外発光デバイス化を実現するための基礎となる、特に、マイクロ波プラズマ CVD 法におけるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長、Deep Level の制御、そしてエキシトンに着目し、ダイヤモンドのエキシトンによる新しい光機能を発現させ 300nm 以下の波長を持つ深紫外発光デバイスの可能性を見いだすことを目的とした。

本研究では、エキシトンによる深紫外発光デバイス化を実現させるために着目した、ホモエピタキシャルによる単結晶成長、光学的に活性な deep level の制御及び光制御の3つの技術を柱に研究を展開する。具体的には、エキシトンを高効率で発生させるための単結晶成長及び不純物制御の合成パラメータを確定し、成長モードの制御を試みた。また、このときナノメートルスケールでの結晶表面の観察を行い成長メカニズム(薄膜表面の原子レベルでの平坦化機構)を考察する。さらに、薄膜の電子状態及びエキシトン特性を光学的手法により評価し、系統的なデータを蓄積することにより新たな知見を得る。

## 1.4 本論文の構成

本論文は、本文7章と謝辞により構成されている。以下に各章ごとにその内容の概要を述べる。

### 第1章 序論

本章では、本研究の背景として、現在のダイヤモンド合成技術の確立に至るまでのダイヤモンド合成の歴史を概観する。そして、ダイヤモンドの持つ様々な特性について述べ、将来期待される応用分野について概観した。最後に、現在の研究課題を明確にするとともに本研究の目的と位置付けを明らかにし、本論文の構成を示す。

### 第2章 ダイヤモンド薄膜の合成法

本章では、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成のために採用したエンドラン型マイクロ波プラズマ CVD 法装置の構成とその特徴について述べる。さらに、ダイヤモンド薄膜を合成するための基本パラメータを示し実験手順について具体的に述べる。

### 第3章 ダイヤモンド薄膜の評価法

本章では、マイクロ波プラズマ CVD 法におけるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長、Deep Level の制御、そしてエキシトンに対する本研究の課題に対し、その評価法として2つに大別した。1つは、光学物性評価法で、もう1つは薄膜の表面形状観察法である。ここでは、それぞれについて本研究で使用した評価方法の役割について明確にする。

### 第4章 マイクロ波プラズマ CVD 法によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成条件と成長モード

本章では、再現性の良いステップフロー成長モードによる高品質なダイヤモンド薄膜合成法の確立を目的に、CVD 法の制御パラメータの1つである原料ガス供給比( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )、マイクロ波パワーそして水素流量に着目し、プラズマ状態を大きく変化させたときの薄膜成長の結果を示すと共に、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜合成で典型的に観察される、マクロスコピックな不完全性(異常成長粒子)の発生機構について論じた。特に原料ガス供給比( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ )の低下に伴い、マクロスコピックな不完全性の抑制効果がありスムーズ

な表面形態を得るのに有効であることを明らかにした。これらの結果に基づき、薄膜成長初期過程の様子を時間経過と共に nm スケールオーダーで観測した。極低 CH<sub>4</sub> 濃度合成によるダイヤモンド合成法が、理想的なステップフロー成長モードによる成長を示し、薄膜の高品質化に有効であることを明らかにした。同時に、基板全面(4mm×4mm)にわたる原子レベルでの平坦化が得られることを示す。

### 第5章 カソードルミネッセンス法によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜中の光学的に活性な局在準位

本章では、カソードルミネッセンス法によりステップフロー成長ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の光学的に活性な電子状態(発光センタ)を観測し、従来型の CVD ダイヤモンド薄膜との相違点を明確にした。本研究で初めてダイヤモンド薄膜から室温でエキシトン発光の観察に成功した実験結果を踏まえ、ステップフロー成長がダイヤモンドの高品質化に有効であることを示す。この時、ステップフロー成長ダイヤモンド薄膜で観測される発光センタは、合成基板温度及び薄膜表面処理(酸素化・水素化)を施すことにより特有の挙動を示すことを明らかにした。

続いて、マクロスコピックな不完全性を持つステップフロー成長したダイヤモンド薄膜に対し、カソードルミネッセンスのマッピングを行った。ダイヤモンド薄膜上のマクロスコピックな不完全性と発光センタの関係を明確にしエキシトン発光との相関関係を明らかにした。

最後に、第4章で提案した極低 CH<sub>4</sub> 濃度合成法により得られたホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の発光センタの観測結果について示し、高効率でエキシトン発光させる上での有効性を述べる。

### 第6章 高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜のエキシトン再結合発光

本章では、まず始めに、エキシトン発光を観察する上で、新たに構築したカソードルミネッセンス測定装置の構成と特徴について述べる。次に、第4章、第5章で見出された高品質なダイヤモンド薄膜から得られるエキシトン発光特性をカソードルミネッセンス法により評価した。スペクトルの解析結果にもとづき、紫外線発光素子としての有用性について論じる。さらに、本研究で初めて観測したエキシトンによる発光強度の非線形性について言及する。

## 第7章 結論

本章では、本研究で明らかにされたことを総括する。

なお、付録に本研究で設計、使用した装置に関する図面を記載した。



## 参考文献

- [1] B. V. Derjaguin and D. B. Fedoseev, *Scientific American*, **233** (5), 102-109, (1975).
- [2] Smithson-Tennant, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **87**, 123-127, (1797).
- [3] P. W. Bridgman, *Sci. Am.*, **193**, 42-46, (1955).
- [4] H. Liander, *ASEA JI*, **28**, 97-98, (1955).
- [5] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, *Nature*, **176**, 51-55, (1955).
- [6] J. C. Angus and C. C. Hayman, *Science*, **241**, 913-921, (1988).
- [7] H. Liu and D. S. Dandy, *Diamond chemical vapor deposition*, Noyes Publications, pp.1-7, (1995).
- [8] Robins, *Electronics World Wireless World*, **97**, 936-939, (1991).
- [9] B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, B. V. Spitzyn, D. V. Lukyanovich, B. V. Ryabov and A. V. Lavrentev, *J. Cryst. Growth*, **2**, 380-384, (1968).
- [10] J. C. Angus, H. A. Will and S. Stanko, *Journal of Applied Physics*, **39**, 2915-2922, (1968).
- [11] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(4), L183-L185, (1982).
- [12] A. Sawabe and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **46**(2), 146-147, (1985).
- [13] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth* **62**, 642-644, (1983).
- [14] S. Miyake, W. Chen, A. Hoshino and Y. Arata, *Trans. JWRI*, **17**(2), 323, (1988).
- [15] Y. Mitsuda, T. Yoshida and K. Akashi, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**(2), 249-252, (1989).
- [16] H. Kawarada, K. S. Mar and A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(6), L1032-L1034, (1987).
- [17] K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(12), 728-729, (1987).
- [18] R. Mania, L. Stobierski and R. Pampuch, *Cryst. Res. Technol.*, **16**(7), 785-788, (1981).
- [19] S. Matsumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**(5), 600, (1985).
- [20] S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(10), 737-739, (1987).
- [21] K. Kuriara, K. Sasaki, M. Kwarada and N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(6), 437-438, (1988).
- [22] Y. Hirose and N. Kondo, *Extended Abstracts, The 35<sup>th</sup> Spring Meeting, Japan Applied*

- Physics, March 29, p.434, (1988).
- [23]T. H. Cchein and Y. Tzeng, *Diam. Related Mater.*, **8**, 1393-1401, (1999).
- [24]R. Manukonda, R. Dillon, and T. Furtak, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**(3), 1150-1154, (1995).
- [25]M. Komori, T. Maki, T. Kim, G. L. Hou, Y. Sakaguchi, Ken Sakuta and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(6), 582-584, (1993).
- [26]S. Katsumata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**(3), 868-871, (1992).
- [27]M. Asmann, J. Heberlein and E. Pfender, *Diam. Related Mater.*, **8**, 1-16, (1999).
- [28]M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(5), L527-L529, (1987).
- [29]B. Ruf, F. Behrendt, O. Deutschmann and J. Warnatz, *Surface Science*, **352-354**, 602-606, (1996).
- [30]E. J. Dawnkaski, D. Srivastava and B. J. Garrison, *Chemical Phys. Lett.*, **232**, 524-530, (1995).
- [31]T. Mitomo, T. Ohta, E. Kondoh and K. Ohtsuka, *J. Appl. Phys.*, **70**(8), 4532-4539, (1991).
- [32]O. Matsumoto, H. Toshima and Y. Kanzaki, *Thin Solid Films*, **128**, 341-351, (1985).
- [33]W. Banholzer, *Surface and Coatings Technology*, **53**, 1-12, (1992).
- [34]J. E. Field, *The properties of natural and synthetic diamond*, Academic press, pp.672, (1992).
- [35]M. N. Gamo, I. Sakaguchi, K. P. Loh, H. Kanda and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(6), 765-767, (1998).
- [36]K. Nitsch, M. Nikl and R. Uecker, *Czechoslovak J. Phys.*, **47**(7), (1997).
- [37]R. F. Davis, *Diamond films and coatings*, Noyes Publications, pp.1-10, (1993).
- [38]H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162-163, (1985).
- [39]S. Iijima and T. Ichinashi, *Nature*, **363**, 603-605, (1993).
- [40]志村史夫, *ハイテクダイヤモンド*, 講談社, (1995).
- [41]A. T. Collins and E. C. Lightowlers, *Electrical Properties*, in I. E. Field(ed.), *The properties of diamond*, Academic Press, London, pp. 79-105, (1979).
- [42]S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe, H. Okushi and K. Kajimura, *Phys. Stat. Sol.*,

174, 59-64, (1999).

[43]S. Koizumi, Proceedings of The 6<sup>th</sup> NIRIM International Symposium on Advanced Materials(ISAM '99) Tsukuba, Japan, February 28- March 3, pp.73, (1999).

[44]I. Sakaguchi, M. N. Gamo, Y. Kikuchi, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki and T. Ando, Phys. Rev. B, **60**(4), R2139-2141, (1999).

[45] M. Hasegawa, D. Takeuchi, S. Yamanaka, M. Ogura, H. Watanabe, N. Kobayashi, H. Okushi and K. Kajimura, Jpn. J. Appl. Phys., **38** Part 2, No. 12B, L1519-L1522, (1999).

[46]L. Reggiani, S. Bosi, C. Canali, F. Nava and S. F. Kozlov, Solid State Communications **30**, 333, (1979).

[47]F. Nava, C. Canali, C. Jacoboni, L. Reggiani and S. F. Kozlov, Solid State Communications **33**, 475, (1980).

[48]P. K. Baumann and R. J. Nemanich, Surface Science **409**, 320, (1998).

[49]Z. Zhang, M. Wensell and J. Bernholc, Phys. Rev. B, **51**(8), 5291, (1995).

[50] J. E. Field, Appendix: Tables of Properties, in I. E. Field(ed.), The properties of diamond, Academic Press, London, pp. 669-699, (1979).

[51]I. Sildos and A. Osvet, Phys. Stat. Sol. (a), **172**, 15, (1999).

[52]横田嘉弘, 栗田厚, 馬京昇, 川原田洋, 伊藤利道, 櫛田孝司, 平木昭夫, New diamond, No. **26**, pp.35, (1992).

[53]S. C. Rand and L. G. DeShazer, Optics letters, **10**(10), 481, (1985).

[54]芦田良彦, Electronic Engineering, 日刊工業新聞社, pp.41-46, (1999).

[55]V. V. Zhirnov and J. J. Hren, MRS Bulletin/september, **22**, (1998).

[56]F. Kimizuka, I. Kato, Protein, Nucleic acid and Enzyme, 共立出版, **43**(3), 2004, (1998).

[57]中谷明弘, 森下真一, 情報処理, **40**(3), 320-325, (1999).

[58]中国新聞, 1999年9月18日

[59] S. Shikata, MRS Bulletin/september, **61**, (1998).

[60]NIKKEI ELECTRONICS, **651**, 7, (1995).

[61]岸野克巳, レーザー研究, **23**, 487, (1997).

[62]鍵本潔, 金属, **64**, 49, (1994).

[63]V. S. Vavilov, Physics, **37** (3), 269-277, (1994).

[64]大成誠之助, 固体スペクトロスコープ, 裳華房, pp.62-64, (1994).

- [65]Extended Abstracts(The 44<sup>th</sup> Spring Meeting, 1997); The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, No.0, p.1384-1387, (1997).
- [66]S. Chichibu, Excitonic emissions from CuAlS<sub>2</sub> and CuAlSe<sub>2</sub>, in *Oyo buturi*, **65**(1), p74-77, (1996).
- [67]J. Y. Jen, T. Tsutumi, I. Souma, Y. Oka and H. Fujiyasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1542-L1545, (1993).
- [68]Y. Kawakami, I. Hauksson, J. Simpson, H. Stewart, I. Galbraith, K. A. Prior and B. C. Cavenett, *J. Cryst. Growth*, **138**, 759-763, (1994).
- [69]
- [70]J. Ding, H. Jeon, T. Ishihara, M. Hagerott, A. V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth and J. Furdyna, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(11), 1707-1710, (1992).
- [71]J. R. Haynes, *Phys. Rev.Lett.*, **17**, 860, (1966).
- [72]M. O. Godzaev and B. E. Sernelius, *Phys. Rev. B*, **33**(12), 8568-8581, (1986).
- [73]R. C. Casella, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 19, (1963).
- [74]F. Nava, C. Canali, C. Jacoboni, L. Reggiani and S. F. Kozlov, *Solid State Comm.*, **33**, 475, (1980).
- [75]P. T. Wedepohl, *Proc. Phys. Soc. B*, **70**, 177, (1957).
- [76]D. J. Elliott, *Ultraviolet Laser Technology and Applications*, Academic Press, INC., (1995).
- [77]K. Takiyama, M. I. Abd-Elrahman, T. Fujita, and T. Oda, *Solid State Commun.* **99**, 793-797, (1996).
- [78]P. J. Dean, E. C. Lightowers and D. R. Wight, *Phys. Rev.*, **140**, A352, (1965).

Table 1 主なダイヤモンドCVD法。

Activation method	CVD method	reference	typical growth rate [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]	remark
Thermal	hot-filament	[11]	1 - 20	フィラメントにW(or Ta, Nb, Re)使用
	電子衝撃: EA(Electron Assisted)	[12]	1 - 5	フィラメント(陰極) - 基板(陽極)間に電圧印加(50-150V)
Plasma	マイクロ波プラズマ: MWP(Microwave Plasma)	[13]	0.5 - 5	マイクロ波周波数2.45GHz(波長12.2cm); 基板に対するマイクロ波の導入方向によりエンドランチ型(垂直) or サイドランチ型(平行)
	マイクロ波プラズマ: MWP(Microwave Plasma)	[14]	1 - 50	周波数915MHz(波長32.8cm)
	Plasma Torche	[15]	0.5 - 30	金属のマイクロ波(周波数2.45GHz)アンテナ使用
	電子サイクロトロン共鳴: ECR(Electron Cyclotron Resonance)	[16]	0.1	周波数2.45GHz+磁場875G
	直流放電プラズマ: DC(Direct Current) discharge Plasma	[17]	0.1(at low pressure: - 40Torr), 20 - 250(at high pressure:- 150Torr)	高DC電圧と高電流を印可(1kV, 4A/cm <sup>2</sup> [圧力20Torr])
	高周波プラズマ: RF(Radio Frequency) Plasma	[18, 19]	- 0.1(at low pressure)	周波数13.56MHz(波長2222cm)、印可方法に容量結合型or誘導結合型
	高周波誘導熱プラズマ: RF(Radio Frequency) induction thermal Plasma	[20]	30 - 500	周波数4MHz; キャリア, プラズマガスにAr
直流プラズマジェット: DC(Direct Current) Plasma Jet	[21]	10 - 930	直流アーク放電によりプラズマを生成	
Thermal and Chemical	燃焼炎: Combustion(Flame)	[22]	30 - 200	アセチレンと酸素の燃焼炎; 不完全燃焼の内炎(還元性領域)に基板を設置

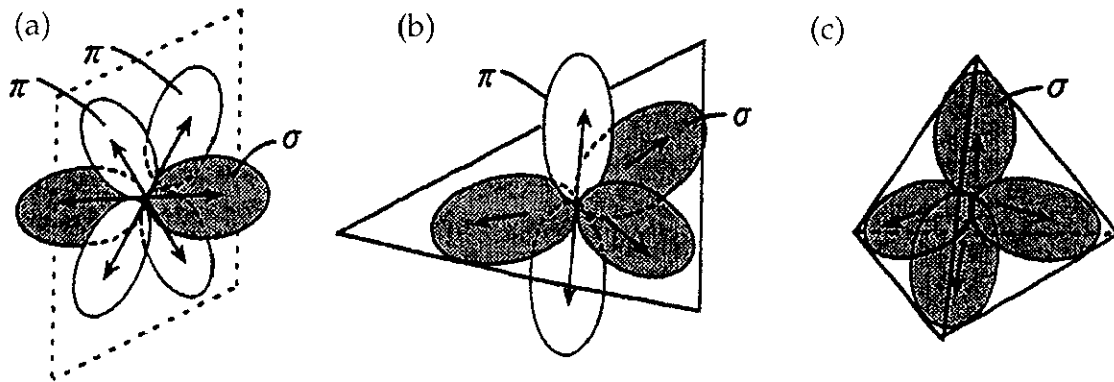


図 1.1 炭素の電子状態 (a) $sp$  混成, (b) $sp^2$  混成, (c) $sp^3$  混成。

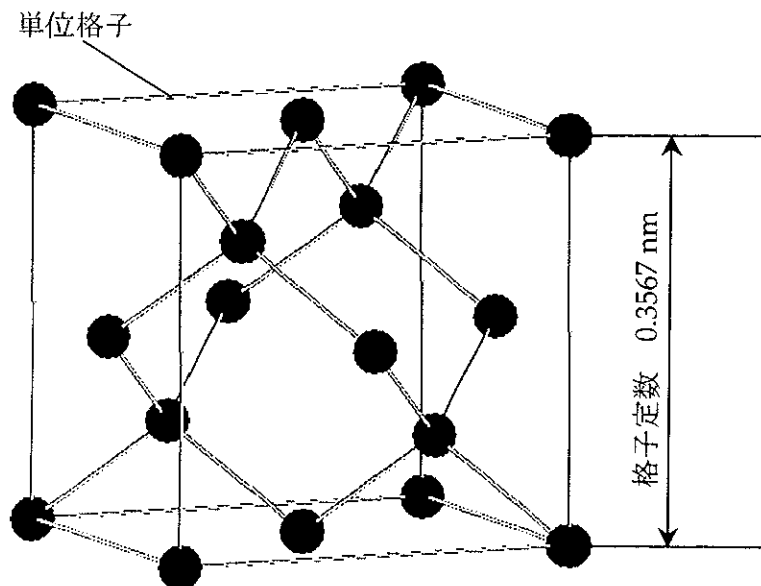


図 1.2 ダイヤモンドの単位格子、原子結合模型。

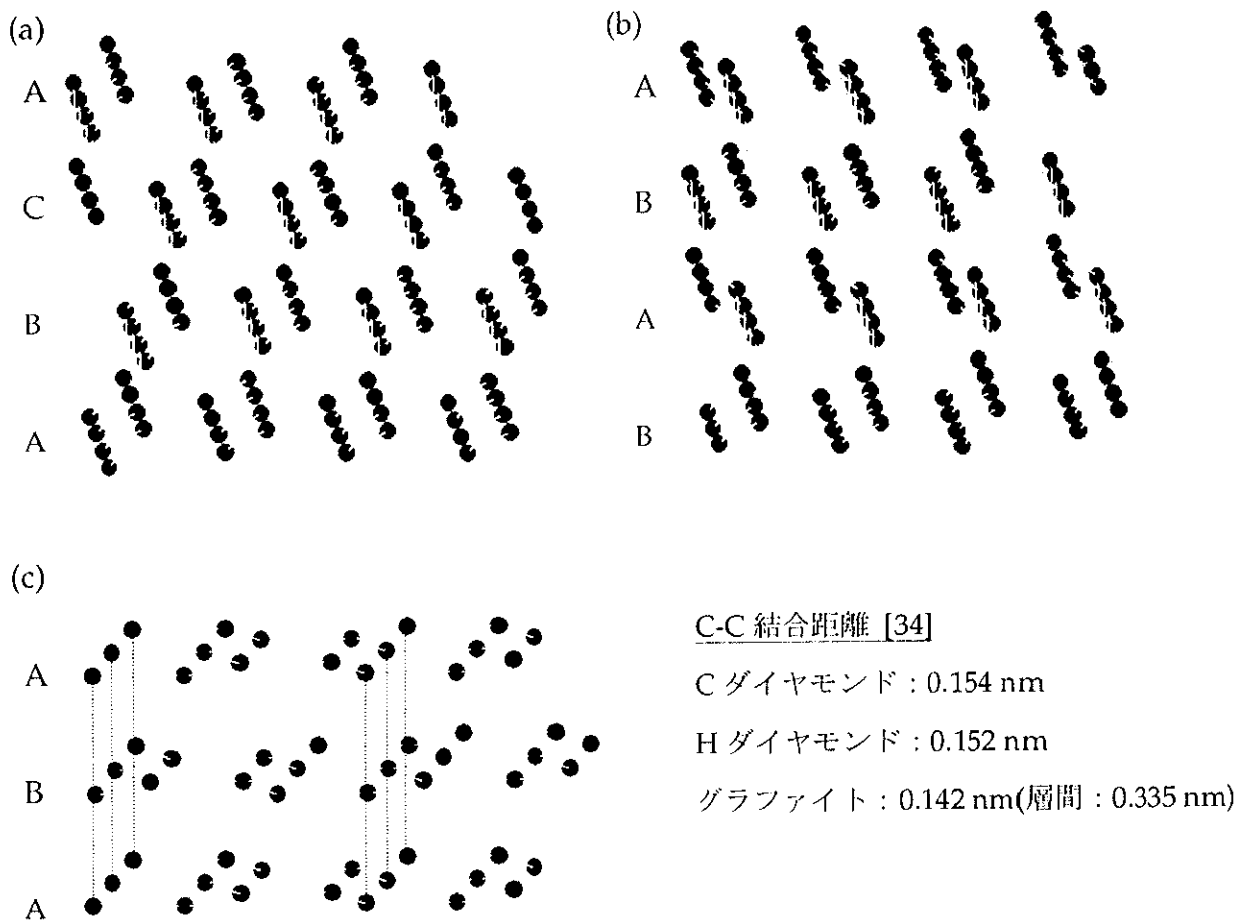


図 1.3 ダイヤモンドの構造異性体とグラファイトの結晶構造。  
 (a)立方晶ダイヤモンド: Cubic diamond、(b)六方晶ダイヤモンド:  
 Hexagonal diamond (Lonsdaleite)、(c)六方晶グラファイト

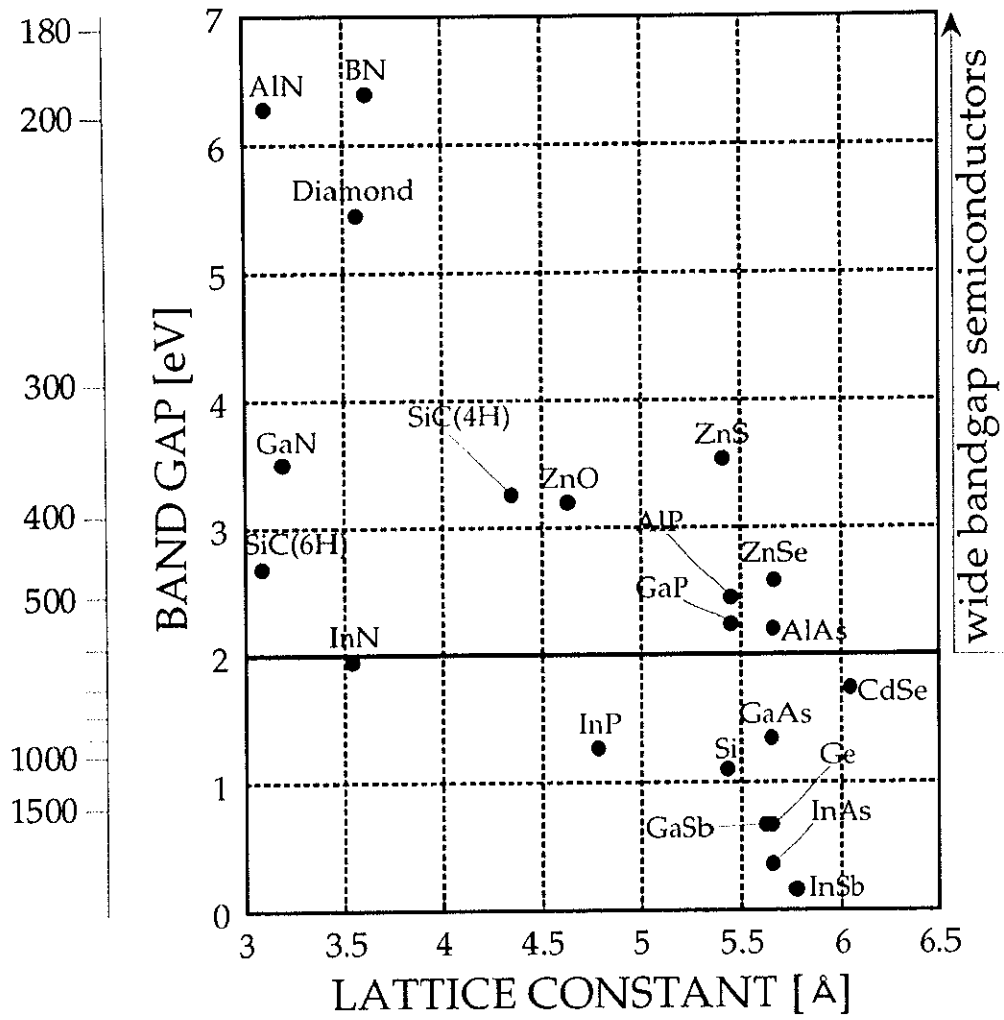


図 1.4 光源材料となる半導体のバンドギャップと格子定数。



Table 2 炭素付近の元素周期表。

III	IV	V	VI
5 <b>N</b> 0.88	6 <b>C</b> 0.77	7 <b>N</b> 0.7	8 <b>O</b> 0.66
13 <b>Al</b> 1.26	14 <b>Si</b> 1.17	15 <b>P</b> 1.10	16 <b>S</b> 1.04
31 <b>Ga</b> 1.26	32 <b>Ge</b> 1.22	33 <b>As</b> 1.18	34 <b>Se</b> 1.14
49 <b>In</b> 1.44	50 <b>Sn</b> 1.40	51 <b>Sb</b> 1.36	52 <b>Te</b> 1.32
81 <b>Tl</b> 1.47	82 <b>Pb</b> 1.46	83 <b>Bi</b> 1.46	84 <b>Po</b>

←原子番号  
←四面体半径  
単位はÅ

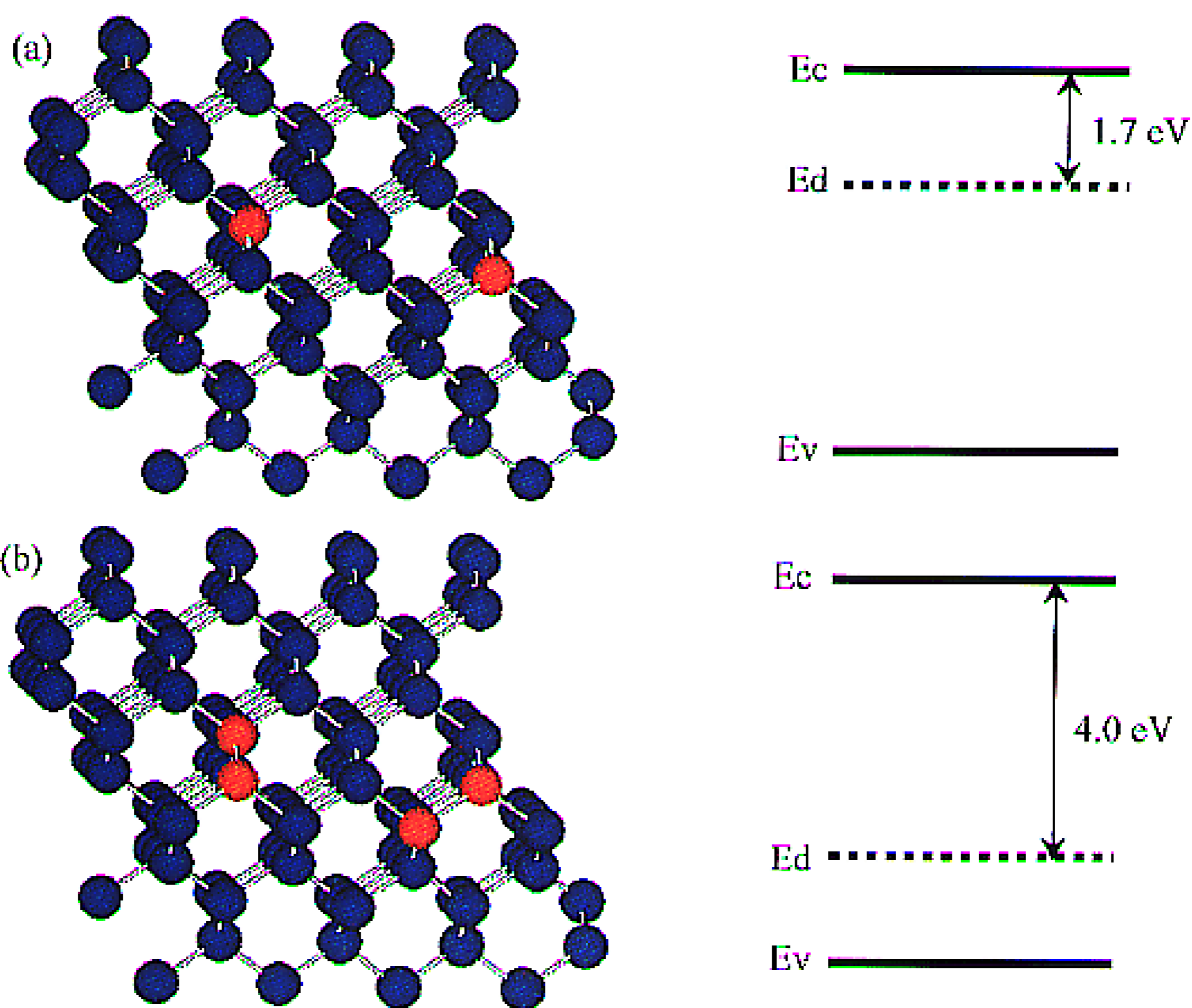


図 1.5 (110)面付近から見た(a)孤立窒素置換、(b)A型窒素の構造モデルと窒素ドナー準位(Ed)。

Table 3 半導体の基礎物性表。

	diamond	Si	GaAs	3c-SiC	GaN	AlN	c-BN
格子定数: Lattice constant [nm]	3.567	5.4309	5.653	4.358	3.180	3.111	3.615
密度: Density [g cm <sup>-3</sup> ]	3.515	2.328	5.307	3.21	6.1	3.26	3.48
熱伝導率 $\sigma_T$ : Thermal conductivity [W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	22	1.4	0.54	4.9	1.3-1.7	0.2-0.3	13 (theory)
熱膨張係数: Thermal expansion coefficient [10 <sup>-6</sup> /K]	0.8 (293 K)	2.4	6	5	5.59	4.5	3.5
融点: Melting point [°C]	4000	1420	1238	2830	2800	3500	>3500
音速: sound velocity (longitudinal) [m/s]	18000	8396	4730			10400	
誘電率 $\epsilon$ : Dielectric constant	5.7	11.9	13.18	9.72	12	9.14	7.1
屈折率: Refractive index	2.415 (600 nm)	3.49	3.655	2.65	2.39 (600 nm)	2.2	2.117 (589 nm)
硬度: Vickers hardness [GPa]	50-100	10	6	2-32		12	45
バンドギャップ: Bandgap [eV](300 K)	5.47	1.11	1.428	2.2	3.39	5.9	8
移動度: Mobility(drift) 電子 [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ](300 K) 正 孔	2400 2100	1880 450	8500 420	980 20	900 400		
飽和ドリフト速度 $V_{Sat}$ : (電 子) Saturated drift velocity [cm/s]	$2.7 \times 10^7$	$1.2 \times 10^7$	$2 \times 10^7$	$2 \times 10^7$	$2.7 \times 10^7$ (theory)	$2 \times 10^7$ (theory)	
真性抵抗率 Intrinsic resistivity [ $\Omega$ cm]	$10^{12}$ - $10^{17}$	$3 \times 10^5$	$10^8$	$10^2$ - $10^{12}$		$10^{14}$	$10^{10}$
絶縁破壊電圧 $E_B$ : Breakdownfield $\times 10^5$ [V/cm]	10-200	3	3.5	10-50	20		
Johnson figure: ( $E_B V_{Sat} / \pi$ ) <sup>2</sup>	$2955 \times$ $10^{24}$	$1.313 \times$ $10^{24}$	$4.965 \times$ $10^{24}$	$1013 \times$ $10^{24}$	$295.5 \times$ $10^{24}$		
Keyes' figure: $\sigma_T (V_{Sat} / \epsilon)^{1/2}$	$478.8 \times$ $10^2$	$14.05 \times$ $10^2$	$6.65 \times$ $10^2$	$70.3 \times$ $10^2$	$25.58 \times$ $10^2$		

Table 4 ダイヤモンドの分類。

		I型			II型		
		Ia		Ib		IIa	IIb
		IaA	IaB				
天然原石算出割合		~98%		0.1%		1%~2%	≒0
合成ダイヤモンド				合成砥粒	合成単結晶	合成単結晶	
含有不純物	窒素 [ppm]	~2×10 <sup>3</sup> 凝集(小円板状欠陥)		10 <sup>2</sup> ~10 <sup>3</sup>	1~10 <sup>2</sup>	~1	~1
		N dimer	N tetramer (+V complex)	均一固容 N single			
	その他 [ppm]			金属溶媒 10 <sup>3</sup> ~10 <sup>5</sup>			B ~100
色		無色~黄色		黄色~褐色	黄色	無色	青色
電気抵抗 [Ω cm]		10 <sup>4</sup> ~10 <sup>16</sup>			10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	10~10 <sup>4</sup>
		絶縁体					p型 半導体
熱伝導率 [cal/(cm s °C)]		2		2~4	~5	5	

Table 5 可視スペクトル領域を中心とした窒素関連の発光センタ[56].

radiation center	zero phonon or maximum intensity line		remark
	wavelength [nm]	photon energy [eV]	
	795.28	1.559	lb natural
	788.20	1.573	aggregated N
	773.93	1.602	aggregated N
	774.90	1.6	ion irradiated
	746.89	1.66	aggregated N
	700.48	1.77	aggregated N
	673.83	1.84	B+N
NV	637.45	1.945	N-V paires
	619.92-539.06	2-2.3 broad band	B-type aggregate
	603.33	2.055	aggregated N in A-type
575	575.07	2.156	V-N-V or single interstitial N+Vacancis
	553.25	2.241	aggregated N
N3b	543.79	2.28	B-type aggregate, excited state of N3
	539.06	2.3	N+implanted Ila diamond, tetragonal symmetry
N3b	539.06	2.3	B-type aggregate, excited state of N3
	533.95	2.322	N-V complex
	530.98	2.335	N-V complex
	523.80	2.367	N+one or more C interstitials
S1	510.43,503.38	2.429, 2.463 doublet	single N+V
H3	503.39	2.463	N-V-N
	503.18	2.464	B-type aggregate
	496.33	2.498	B-type aggregate
	490.83	2.526	N-V-N complex
	489.09	2.535	N+interstitials C
	477.60	2.596	excited electronic states of N3
N3a	462.63	2.68	B-type aggregate
	445.03	2.786	N containing diamonds
	440.44	2.815	NV2 complex
	439.66	2.82	N containing defect
N3	415.36	2.985	trio substitutional N+V
	388.91	3.188	interstitial N or Substitutional N+interstitial C
	379.16	3.27	excited electronic states of H3
	375.71	3.3	substitutional N
	374.46	3.311	excited electronic states of H3
	370.88	3.343	excited electronic states of H3
	368.89	3.361	excited electronic states of H3
	364.34	3.403	excited electronic states of H3
	358.03	3.463	excited electronic states of H3
	353.84	3.504	excited electronic states of H3

Table 5 の続き。

radiation center	zero phonon or maximum intensity line		remark
	wavelength [nm]	photon energy [eV]	
	349.94	3.543	excited electronic states of H3
	348.27	3.56	excited electronic states of H3
	344.40	3.6	N containing diamonds
	317.91	3.9	Substitutional N
	317.83	3.901	A-type aggregate
	315.64	3.928	A-type aggregate
	305.46	4.059	single substitutional N
	299.69,290.36,287.26,284.69	4.137,4.27,4.316,4.355	substitutional N
	296.33	4.184	substitutional N
	295.91	4.19	A-type aggregate
	283.46	4.374	B-type aggregate
	279.87	4.43	B-type aggregate
	271.48	4.567	single substitutional N
	270.12	4.59	B-type aggregate(platelets)
	269.53	4.6	substitutional N
	266.86	4.646	B-type aggregate
	264.36	4.69	B-type aggregate
	248.47	4.99	B-type aggregate
	239.81	5.17	B-type aggregate
N9	235.98,235.53,234.86	5.254,5.264,5.279	B-type aggregate

A-type aggregate: Pair of substitutional nitrogen atoms

B-type aggregate: Nitrogen aggregate containing an even number of nitrogen

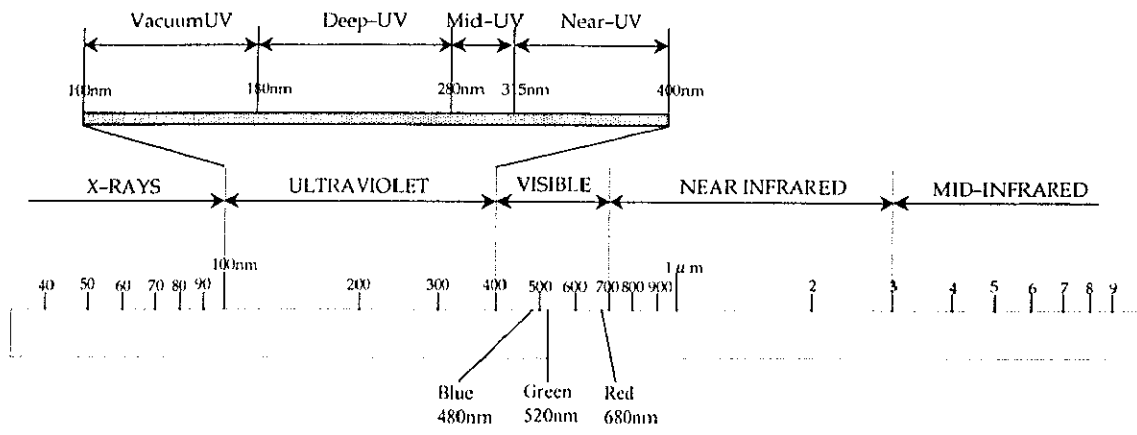


図 1.6 波長に対する光の種類。