

原料ガスを高効率でダイヤモンドに変換する新合成技術

ーダイヤモンドバルク結晶の炭素同位体比で世界最高ー

平成25年5月7日

独立行政法人 物質・材料研究機構

独立行政法人 科学技術振興機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）光・電子材料ユニット（ユニット長：大橋 直樹）の寺地 徳之主任研究員らの研究グループは、化学気相合成（CVD）¹⁾でダイヤモンドを生成する際の原料利用率を大幅に向上する新合成技術を開発しました。また、この新技術を、質量数 12 の炭素 (¹²C) で同位体濃縮²⁾したダイヤモンド結晶の合成に適用し、世界最高の ¹²C 同位体比を持つダイヤモンドバルク単結晶の合成に成功しました。
2. 高純度ダイヤモンドを CVD 法で合成する場合、一般にメタンガスが原料に用いられます。通常は供給されたメタンガスの高々1%がダイヤモンドに変換され、99%以上のメタンガスは未反応のまま排気されます。この低い原料利用率のため、原料ガスを多量に消費するバルク結晶合成では、コストの面から高価な原料ガスの利用が困難でした。新開発の CVD 法を用いたダイヤモンド合成技術では、従来法と大きく異なる条件で原料ガスを供給することで、メタンガス原料の原料利用率を大幅に向上させました。その結果、多結晶ダイヤモンド合成時の原料利用率で、80%という非常に高い値を実現しました。
3. 原料利用率の高い CVD 合成技術を得たことで、非常に高価な同位体濃縮メタンを原料とするダイヤモンド合成が可能となり、¹²C 同位体比で世界最高値の 99.998% (¹³C が 0.002%) という値をもつダイヤモンドバルク単結晶を得ることに成功しました。高圧高温（HPHT）法³⁾によるダイヤモンド合成において、本技術で得られた多結晶ダイヤモンド（¹²C 同位体比が 99.998%）を固体原料として用いることで、¹²C 同位体比が 99.995%の単結晶ダイヤモンドが得られました。HPHT 合成には固体炭素原料が必要です。一般に、¹²C 同位体濃縮原料はメタンガス等、原料ガスとして供給されるため、HPHT 合成用の ¹²C 固体炭素原料を得るには、メタン原料利用率を高めた本 CVD 技術は必須です。
4. ¹²C 同位体濃縮されたダイヤモンドは、¹²C 天然存在比 98.9% (¹³C が 1.1%) のダイヤモンドに比べて熱伝導度が高く、高性能ヒートシンクなどの様々な応用が期待されます。また、¹²C 同位体濃縮したダイヤモンド結晶内では電子スピンのコヒーレンス時間⁴⁾が長くなる事が知られており、ダイヤモンドを用いた量子情報通信素子の高性能化に向けた開発の加速が期待されます。
5. 本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究、及び科学技術振興機構の国際科学技術共同研究推進事業（戦略的国際共同研究プログラム）日独共同研究の一環として行われました。
6. 本研究成果は、日本時間平成 25 年 4 月 15 日に科学雑誌「Applied Physics Express」のオンライン速報版で公開されました。

研究の背景

ダイヤモンドは、シリコンの約 5 倍という大きなバンドギャップを持つ次世代半導体です。バンドギャップが大きいために、シリコンデバイスの動作限界といわれる 200°C 以上でも安定に動作します。また耐放射線性や耐化学薬品性に富んでいるため、極限環境下で動作するデバイスに適用できます。その絶縁破壊電界はシリコンの 70 倍もあるといわれており、パワーデバイス応用を目指した基礎研究も進められています。半導体に不可欠なドーピング技術ですが、困難であった n 型伝導に関しては現在では制御可能であり、ダイヤモンド pn 接合^④も実証されています。室温でのダイヤモンドの熱伝導率は銅の 5 倍以上と高く、ヒートシンク材料としても優れています。

このように優れた物性を示すダイヤモンド結晶は人工合成法でのみ得られますが、合成条件最適化による結晶の高品質化と高純度化が不可欠です。更に実用化のためには、このようなダイヤモンド結晶を安定に、且つ安価に供給することが求められています。

高純度ダイヤモンド結晶を合成するためには、高純度炭素源を原料に用いる必要があります。ダイヤモンドを化学気相合成法 (CVD) で合成する場合、原料となる高純度メタンガスからダイヤモンドを合成しますが、通常は供給されたメタンガスの高々 1% (典型的には 0.1%) がダイヤモンドに変換され、99% 以上の未反応なメタンガスは排気されます。原料ガスが高額であればあるほど、原料を有効にダイヤモンド結晶へ変換することが材料コストを削減するカギと言えます。例えば、ダイヤモンドを構成する炭素原子の同位体が 12 炭素 (¹²C) のみとなるように同位体濃縮することで、熱伝導率が向上することが知られていますが、その原料は炭素同位体が天然存在比の高純度メタンガスと比べて価格が 100 倍以上と高額であるため、高々 1% の原料利用率 (原料ガス→ダイヤモンド変換率) では 1 つの結晶の合成にかかる材料ガスのコストが高額となり、一部の基礎研究でしか実施することができませんでした。

成果の内容

ダイヤモンド結晶の化学気相合成において、原料の純度を大幅に落とすことなく、原料ガスからダイヤモンド結晶への原料利用率を大幅に向上する新合成技術を開発しました。新合成技術を用いた多結晶ダイヤモンド合成では、最高 80% という高い原料利用率を得ることができました。

ダイヤモンド CVD の模式図を図 1 に示します。CVD では、反応容器内で原料ガスとキャリアガスの割合で決まる原料ガス濃度^⑤を適切に保つ必要があります。従来法では、予め所望の原料ガス濃度となるようにキャリアガスと原料ガスを調合した混合ガスを作り、これを多量に供給することで反応容器内の原料ガス濃度を制御していました。図 2 に、ダイヤモンド CVD のガス供給シーケンスを示します。従来法では、ダイヤモンド結晶合成中はキャリアガスと原料ガスの流量は一定に保たれ、反応容器に外部リークがあっても高い純度が確保できるように、混合ガスの総流量は比較的高い値に設定されます。CVD では反応容器内の圧力を一定に保つように圧力調整する必要があり、反応容器内の余剰ガスは適宜、真空ポンプで排気されます。一方、反応容器内では、結晶を合成させる基板を加熱することで、化学反応を促進し、この際に原料ガスの一部がダイヤモンドとして結晶化します。従来法では、供給された原料ガスの 0.1% 程度が結晶化に寄与するだけで、そのほかの原料ガスはキャリアガスとともに余剰ガスとして排気されるという問題がありました。

これに対して新合成技術では、ガスの供給手順を大きく変えることで、供給された原料ガスの 10% 以上を結晶化に寄与させることに成功しました。(図 1 と図 2 参照)。最初は従来法と同じ手順で、反応容器内の原料ガス濃度と反応容器内圧力がダイヤモンド合成に適切な値になるように、原料ガスとキャリアガスを供給し (ステップ 1)、次いで最適な合成条件が得られると直ちに供給する混

合ガスの供給速度と原料ガス濃度を変えます（ステップ 2）。供給ガスの原料ガス濃度は、反応容器内の原料ガス濃度よりも高い値にしますが、これはキャリアガスを過剰に供給しないことにより、未反応な原料ガスが反応容器内から排出されるのを抑制するためです。また、キャリアガスは反応容器内で再利用されます。

供給ガスの原料ガス濃度が高いほど、原料利用率が高くなりました。図 1 と図 2 には、キャリアガスを全く供給しない場合を示しましたが、極微量のキャリアガスを同時に供給しても従来法に比べると効果があります。新技術で作製された複数の多結晶ダイヤモンドの原料利用率は全て 70% 以上であり、最高値は 80% と非常に高い値が得られました。この時のガス供給速度及び排出ガス速度は、従来法に比べると 1000 分の 1 以下と非常に小さい値です。

従来法に比べると、反応容器内の原料ガス濃度の制御が容易ではない点が、新合成技術の欠点ですが、反応容器内の原料ガス濃度を逐次モニターし、混合ガス供給速度にフィードバックさせることで、解決することができます。また、外部リークによる不純物混入が問題となる可能性があります。NIMS 独自の超高真空仕様のダイヤモンド CVD 装置を開発し、この問題を解決しました。

図 3 に、この手法で合成したダイヤモンド結晶を示します。高压高温（HPHT）合成法においても、新合成技術で得られた ^{12}C 同位体比 99.998% の CVD ダイヤモンド多結晶を固体原料に用いて ^{12}C 同位体比が 99.995% の高純度単結晶が得られました。HPHT 合成には固体炭素原料が必要です。一般に、 ^{12}C 同位体濃縮原料はメタンガス等、原料ガスとして供給されるため、HPHT 合成用の ^{12}C 固体炭素原料を得るには、メタン原料利用率を高めた本 CVD 技術は必須です。

天然結晶では ^{12}C 同位体比が 98.9% であるのに対して、ここに示した結晶は全て ^{12}C 同位体比が 99.995% 以上と 100 倍以上も純度が高い事が分かりました。更に新合成技術では、材料ガスのコストが抑えられるため、長時間合成によるバルク結晶の合成が可能です。また、本成果として得られた結晶は、高い同位体純度だけでなく、窒素やホウ素といった不純物が通常の評価手段では検出できない程に少ない超高純度結晶であることが分かりました。

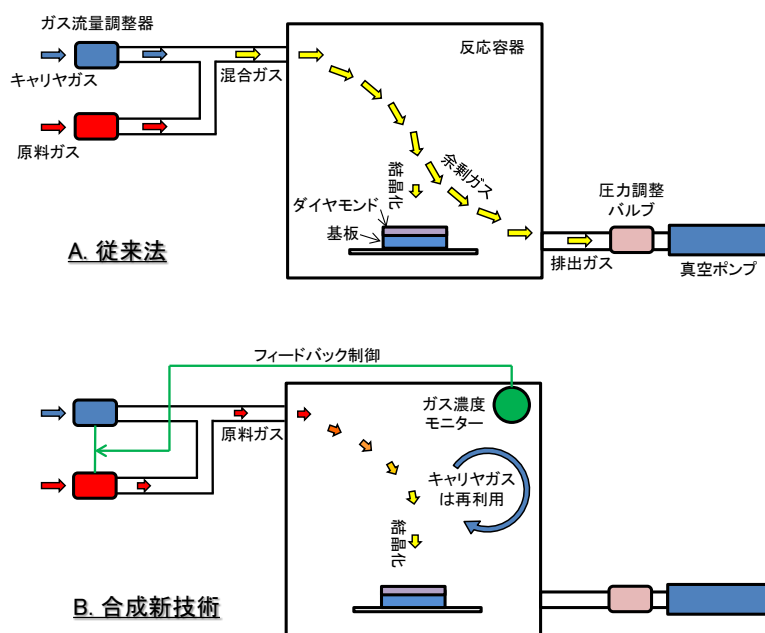


図 1 ダイヤモンド CVD の模式図。A. 従来法、B. 新合成技術。キャリアガスと原料ガスを、結晶成長に適切な濃度に混合して反応容器内に導入し、化学反応によりダイヤモンド結晶を合成します。従来法と新合成技術にはガスの供給方法に違いがあります。

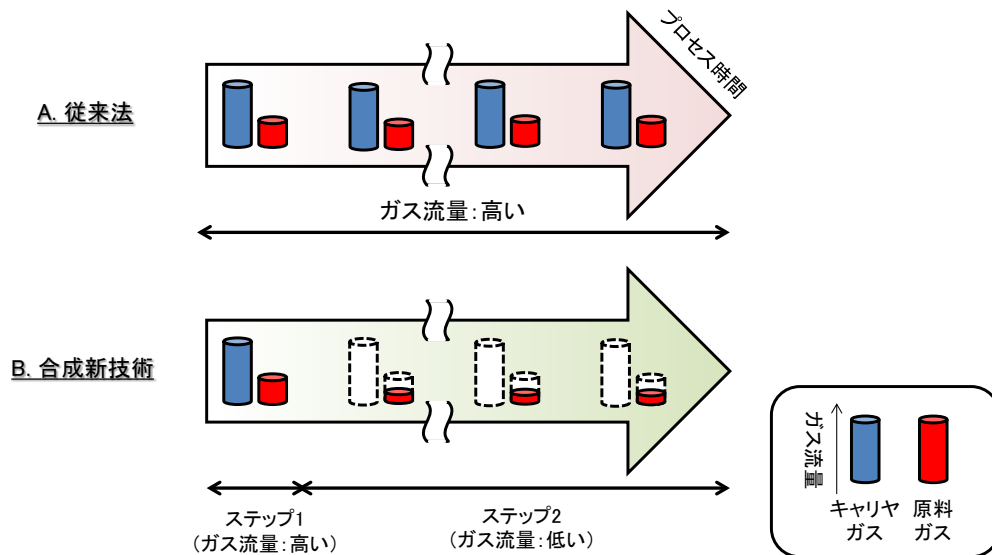


図2 キャリヤガスと原料ガスのガス供給シーケンス。A. 従来法：一定速度、一定濃度で反応容器内にガスを供給します。B. 新合成技術：従来法と同じ条件で供給し（ステップ1）、反応容器内のガス量が最適な条件に達した時点で、原料ガスを主体とした低流量でのガス供給に切り替えます（ステップ2）。ここでは原料ガスのみを供給した例を示しています。

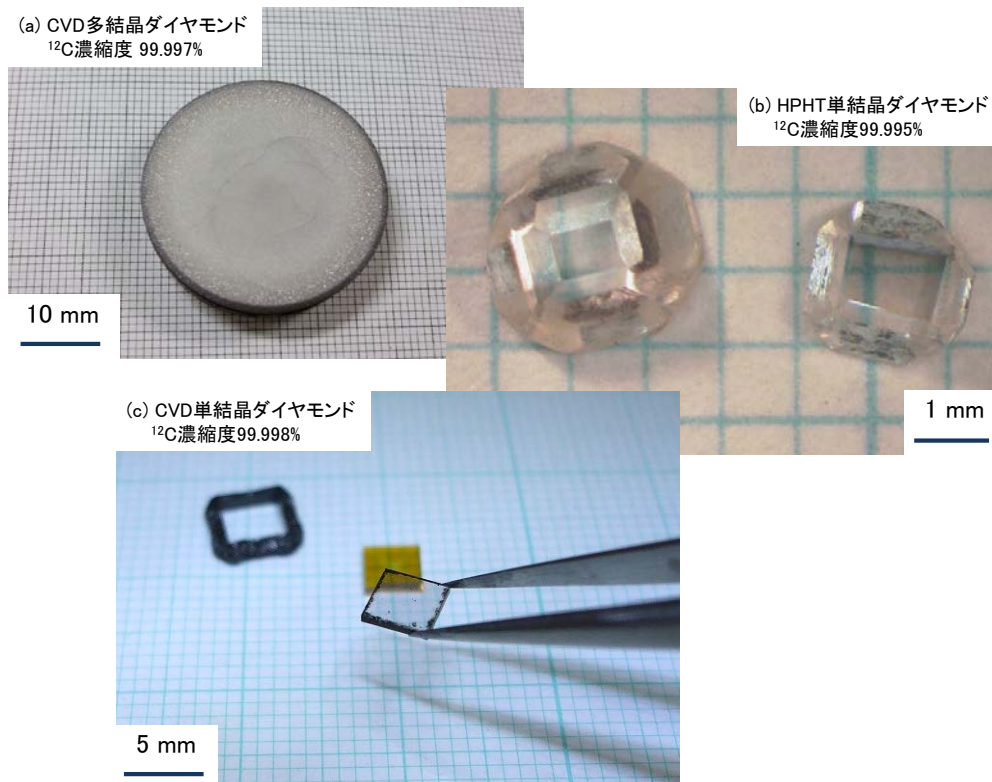


図3 新合成技術で得られた同位体濃縮ダイヤモンド結晶。(a) CVD 多結晶ダイヤモンド：直径 30mm のモリブデン円板の全面に厚み 0.5mm で合成しました。(b) HPHT 単結晶ダイヤモンド：同位体比を更に向上させる試みも実施しています。(c) CVD 単結晶ダイヤモンド：窒素を含有する（黄色）汎用の単結晶基板上に高純度・高同位体比単結晶を合成し、その後 CVD 単結晶と基板を分離しました。

波及効果と今後の展開

従来法では得ることが困難であった種類のダイヤモンド結晶を、新合成技術を用いる事で比較的安価に合成することが可能となります。具体的には、同位体濃縮したダイヤモンド結晶や、超高純度ダイヤモンドバルク結晶です。本研究では、世界最高の同位体比であるダイヤモンド結晶をバルク単結晶として得ることにも成功しています。

高純度ダイヤモンド結晶は、超高耐圧パワーデバイスや極限環境動作デバイス応用が期待されています。そのため高純度ダイヤモンドバルク結晶を如何に安価に合成できるかが、実用化のカギとなります。加えて同位体濃縮を行った場合、熱伝導率が向上することが知られており、高性能ヒートシンクとしての価値があります。また最近のホットトピックスになっているダイヤモンドを用いた量子情報通信では、 ^{12}C 炭素が核スピンをもたないことから、 ^{12}C 同位体濃縮したダイヤモンド中の電子スピンのコヒーレンス時間が長くなる事が知られており、同位体濃縮ダイヤモンド結晶が重要視されています。今回開発した合成技術は、これらの分野で役立つと考えられます。

備考

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究（研究課題番号 23360143）「パワーデバイス実用化に向けたダイヤモンド接合界面安定化に関する基礎研究」、および科学技術振興機構・国際科学技術共同研究推進事業（戦略的国際共同研究プログラム）日独共同研究

「ナノエレクトロニクス」における研究課題「ダイヤモンドの同位体エンジニアリングによる量子コンピューティング」（研究代表者：筑波大学図書館情報メディア系 主幹研究員 磯谷 順一）の支援を受けて行われました。

用語解説

(1) 化学気相合成法 (CVD : Chemical Vapor Deposition)

薄膜材料を製造する合成法のひとつで、反応容器内に薄膜の構成元素を含む原料ガスを供給し、基板ウエファー上で原料ガスを分解・化学反応させることで基板上に薄膜を堆積させる方法です。

(2) 同位体濃縮

同位体とは、原子核の構成要素である中性子の数が異なる原子のことで、特定の質量数をもった原子のみを濃縮することが、同位体濃縮です。同位体同士を比較すると、その化学的性質はほぼ同一ですが、質量数の違いが原子振動の周波数の差となって現れ、格子振動周波数は、熱的、機械的性質に変化をもたらします。地球上の炭素の天然同位体比は、98.9%が質量数12の炭素 (^{12}C)、1.1%が質量数13の炭素 (^{13}C) となっています。ダイヤモンドでは、質量数の小さい ^{12}C を濃縮させた場合に、格子振動の周波数が高くなり、高い熱伝導率を示すようになります。

(3) 高压高温合成法 (HPHT : High-Pressure and High-Temperature Synthetic Method)

バルク結晶を合成する手法のひとつで、高压下で原料を溶媒に溶解・再析出することにより単結晶が合成できます。常圧下ではダイヤモンドは準安定状態ですが、数万気圧以上の高压下(例えば、5万気圧、1400°Cなど)ではダイヤモンドが熱力学的に安定になります。高压高温合成法により、工業用ダイヤモンドの9割近くが生産されていますが、窒素、ホウ素、溶媒成分等の不純物を含まない高純度

単結晶の合成には、高い技術が必要とされます。原料には良質の固体炭素源が必須であるため、 ^{12}C 同位体濃縮した結晶を得る場合などは、メタンガスを高効率に固体化する新合成技術が重要になります。

(4) コヒーレンス時間

単一の電子スピンを用いる量子ビットは、 $M_S=-1/2$ と $M_S=+1/2$ に対応する2つの状態 ($|0\rangle$ と $|1\rangle$ の状態) だけではなく、2つの状態の重ね合わせ状態 ($\alpha|1\rangle+\beta|0\rangle$) をとることができます。この重ね合わせを保持する時間がコヒーレンス時間です。高純度ダイヤモンド結晶格子中の電子スピン・量子ビットでは、 ^{13}C 核スピンから受ける磁場のゆらぎがコヒーレンス時間を短くする主要因となります。

(5) n型ダイヤモンドとダイヤモンドpn接合

ダイヤモンド合成中に、適切な合成条件でリンをドーピングすることでn型ダイヤモンドが得られます。また、このn型ダイヤモンドと、ホウ素ドーパ型p型ダイヤモンドと接合させることで、ダイオード特性を示すpn接合が得られます。これらの研究成果は、世界に先駆けて物質・材料研究機構で得られました。

(6) 原料ガス濃度

全ガス量に対する原料ガスの比率であり、基板温度とともにCVDの重要なパラメータです。ガス流量調整器で各種ガス流量を適宜調整することで、供給する混合ガスの原料ガス濃度を変えます。従来合成法では、この供給ガスをダイヤモンド結晶化に伴う原料ガス消費量よりも遥かに多量に反応容器へ供給することで、反応容器内の原料ガス濃度を制御します。合成新技術では、反応容器内ガスと供給ガスで、原料ガス濃度に差がある点が従来法と大きく異なっています。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構 光・電子材料ユニット

主任研究員 寺地 徳之 (てらじ とくゆき)

E-mail: TERAJI.Tokuyuki@nims.go.jp

TEL: 029-860-4776

(JSTの事業に関すること)

独立行政法人 科学技術振興機構

国際科学技術部

屠 耿 (と こう)

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

E-mail: jointge@jst.go.jp

TEL: 03-5214-7375、FAX: 03-5214-7379

(報道担当)

独立行政法人物質・材料研究機構

企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026、FAX: 029-859-2017

独立行政法人 科学技術振興機構

広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

E-mail: jstkoho@jst.go.jp

TEL: 03-5214-8404、FAX: 03-5214-8432