(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月25日(25.01.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/016403 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/04 (2006.01)　*C23C 16/27* (2006.01)
C01B 32/25 (2017.01)　*H01L 21/205* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/025472

(22) 国際出願日：　2017年7月13日(13.07.2017)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-141305　2016年7月19日(19.07.2016)　JP

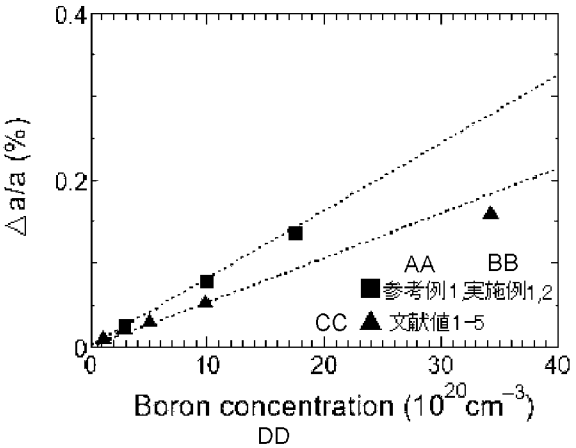
(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大曲　新矢 (OHMAGARI, Shinya); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 梅沢 仁(UMEZAWA, Hitoshi); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 山田 英明(YAMADA, Hideaki); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 茶谷原 昭義(CHAYAHARA, Akiyoshi); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西

(54) **Title:** IMPURITY-DOPED DIAMOND

(54) 発明の名称： 不純物ドープダイヤモンド

［図1］



DD

AA　Reference example 1
BB　Examples 1, 2
CC　Literature values 1-5
DD　Boron concentration

(57) **Abstract:** Provided is an impurity-doped diamond in which the deviation between the crystal lattice constant and a theoretical value according to Vegard's law is extremely small and the electrical resistance value is small despite the impurity-doped diamond containing a high concentration of impurities. The impurity-doped diamond is obtained by doping a diamond with impurities, the impurity concentration as measured by secondary ion mass spectrometry is in the range of 5×10^{20} cm^{-3} to 1×10^{22} cm^{-3} inclusive, and the deviation of the crystal lattice distortion (Δa/a) as calculated on the basis of X-ray structure analysis using formula (1) from the crystal lattice distortion according to Vegard's law is within 100 ppm. Formula (1): crystal lattice distortion (Δa/a) =

WO 2018/016403 A1

［続葉有］

センター一内 Osaka (JP). 杢野 由明(**MOKUNO, Yoshiaki**); 〒5638577 大阪府池田市緑丘１丁目８番３１号 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター一内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 田中 順也, 外(**TANAKA, Junya** et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島６－２－４０ 中之島インテス２１階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

$(a_{doped}-a_{ref})/a_{ref}\times 100$ (%) (in the formula, a_{doped} is the lattice constant of the impurity-doped diamond and a_{ref} is the lattice constant (3.567 Å) of a standard diamond sample).

(57) 要約：不純物を高濃度で含んでいるにも拘わらず、結晶格子定数とベガード則による理論値とのずれが非常に小さく、電気抵抗値の小さい、不純物ドープダイヤモンドを提供する。 ダイヤモンドに不純物がドープされている、不純物ドープダイヤモンドであって、 二次イオン質量分析法で測定した不純物濃度が、５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上、１×１０^{22}ｃｍ$^{-3}$以下の範囲にあり、 Ｘ線構造解析に基づき下記式（１）で算出される結晶格子歪み（Δａ／ａ）は、ベガード則に基づく結晶格子歪みからのずれが、１００ｐｐｍ以内である、不純物ドープダイヤモンド。 結晶格子歪み（Δａ／ａ）＝（a_{doped}－a_{ref}）／a_{ref}×１００（％） （１）
a_{doped}：不純物ドープダイヤモンドの格子定数 a_{ref}：ダイヤモンド標準試料の格子定数（３．５６７Å）

明　細　書

発明の名称 ： 不純物ドープダイヤモンド

技術分野

[0001] 本発明は、ダイヤモンドに不純物がドープされた、不純物ドープダイヤモンドに関する。

背景技術

[0002] ダイヤモンドは、高絶縁破壊電界（＞１０ＭＶ／ｃｍ）、高速キャリア移動度（電子：４５００ｃｍ^2／Ｖｓ、正孔：３８００ｃｍ^2／Ｖｓ）、物質中最高の熱伝導率（２２Ｗ／ｃｍＫ）等の優れた物性を有しており、さらに、化学的安定性及び耐放射線性にも優れているため、高温・極限環境下で動作するパワーデバイス材料としての応用が期待されている。

[0003] ダイヤモンドをパワーデバイス材料などに応用するためには、ホウ素などの不純物をダイヤモンド結晶中に高濃度でドープして、ダイヤモンド結晶を低抵抗化する必要がある。ダイヤモンド結晶中にホウ素などの不純物をドープする方法としては、マイクロ波ＣＶＤ法等が広く使用されている。

[0004] 例えば、特許文献１には、炭素を主成分とする半導体ダイヤモンドであって、窒素原子及びホウ素原子を含有し、その濃度がどちらも１０００ｐｐｍ以上であることを特徴とする半導体ダイヤモンドが記載されている。特許文献１に開示された方法によれば、マイクロ波ＣＶＤ法を用い、窒素源、ホウ素源、及び炭素源を含む原料ガスを製膜することにより、ホウ素がドープされた、単結晶構造を有するホウ素ドープダイヤモンド膜が得られるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平４－２６６０２０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 例えば特許文献１に記載されたような方法を用いることにより、ホウ素がドープされた、不純物ドープ単結晶ダイヤモンドが得られると考えられる。しかしながら、従来の不純物ドープ単結晶ダイヤモンドは、不純物を高濃度（例えば、不純物濃度が５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上）で含有させると、ベガード則で予想される結晶格子定数とのずれが大きくなり、電気抵抗値が大きくなるという問題がある。

[0007] 本発明は、不純物を高濃度で含んでいるにも拘わらず、結晶格子定数とベガード則による理論値とのずれが非常に小さく、電気抵抗値の小さい不純物ドープダイヤモンドを提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記のような課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、ダイヤモンドに不純物がドープされている不純物ドープダイヤモンドにおいて、二次イオン質量分析法で測定した不純物濃度が、５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上、１×１０^{22}ｃｍ$^{-3}$以下の範囲にあり、Ｘ線構造解析に基づき下記式（１）で算出される結晶格子歪み（Δａ／ａ）は、ベガード則に基づく結晶格子歪みからのずれが、１００ｐｐｍ以内である不純物ドープダイヤモンドは、高濃度の不純物を含んでいるにも拘わらず、電気抵抗値が非常に低いことを見出した。

結晶格子歪み（Δａ／ａ）＝（a_{doped}－a_{ref}）／a_{ref}×１００（％） （１）

a_{doped}：不純物ドープダイヤモンドの格子定数

a_{ref}：ダイヤモンド標準試料の格子定数（３．５６７Å）

[0009] そして、本発明者等は、これらの不純物ドープダイヤモンドは、熱フィラメントＣＶＤ法を採用することにより、好適に製造できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて、さらに検討を重ねることにより完成された発明である。

[0010] すなわち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項１． ダイヤモンドに不純物がドープされている、不純物ドープダイヤモ

ンドであって、

二次イオン質量分析法で測定した不純物濃度が、５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上、１×１０^{22}ｃｍ$^{-3}$以下の範囲にあり、

Ｘ線構造解析に基づき下記式（１）で算出される結晶格子歪み（Δａ／ａ）は、ベガード則に基づく結晶格子歪みからのずれが、１００ｐｐｍ以内である、不純物ドープダイヤモンド。

結晶格子歪み（Δａ／ａ）＝（a_{doped}－a_{ref}）／a_{ref}×１００（％）　（１）

a_{doped}：不純物ドープダイヤモンドの格子定数

a_{ref}：ダイヤモンド標準試料の格子定数（３．５６７Å）

項２．　前記不純物が、ホウ素及びリンの少なくとも一方である、項１に記載の不純物ドープダイヤモンド。

項３．　厚みが０．０１μｍ～１ｍｍの範囲にある、項１または２に記載の不純物ドープダイヤモンド。

項４．　前記不純物ドープダイヤモンドの厚みの最大値と最小値との差が、当該最大値の１０％以下である、項１～３のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンド。

項５．　基板の上に形成されている、項１～４のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンド。

項６．　項１～５のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンドを含む、電子デバイス。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、不純物を高濃度で含んでいるにも拘わらず、電気抵抗値の小さい不純物ドープダイヤモンドを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]参考例１、実施例１，２及び文献における、ホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドのホウ素濃度と結晶格子歪み（Δａ／ａ）の値（％）とをプロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の不純物ドープダイヤモンドは、ダイヤモンドに不純物がドープされている、不純物ドープダイヤモンドである。本発明において、不純物ドープダイヤモンドの結晶構造は、単結晶でもよいし、多結晶でもよい。例えば、不純物ドープダイヤモンドを成膜する基板として、単結晶ダイヤモンド基板を用いると、不純物ドープ単結晶ダイヤモンドが得られる。また、例えば、多結晶ダイヤモンド基板を用いると、不純物ドープ多結晶ダイヤモンドが得られる。なお、不純物ドープ多結晶ダイヤモンドの合成には、異種基板（Ｓｉ、ＳｉＣ、ＧａＮ、ＷＣなど）を用いてもよい。異種基板上に、ダイヤモンド微粒子を用いて所謂「傷つけ処理」を施すことにより、ダイヤモンドの核生成を促し、不純物ドープ多結晶ダイヤモンドを成長させることができる。なお、傷つけ処理は、基材によっては不要な場合がある。

[0014] 本発明の不純物ドープダイヤモンドにおいては、二次イオン質量分析法で測定した不純物濃度が、５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上、１×１０^{22}ｃｍ$^{-3}$以下の範囲にある。さらに、Ｘ線構造解析に基づき下記式（１）で算出される結晶格子歪み（Δａ／ａ）は、ベガード則に基づく結晶格子歪みからのずれが、１００ｐｐｍ以内であることを特徴とする。

結晶格子歪み（Δａ／ａ）＝（a_{doped}－a_{ref}）／a_{ref}×１００（％） （１）

a_{doped}：不純物ドープダイヤモンドの格子定数

a_{ref}：ダイヤモンド標準試料の格子定数（３．５６７Å）

[0015] 従来の不純物ドープダイヤモンドにおいては、不純物濃度が５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上という高濃度になると、ベガード則に基づく結晶格子歪みからのずれが１００ｐｐｍを大きく超えるため、結晶格子歪みが大きくなるという特徴を有している。これに対して、本発明の不純物ドープダイヤモンドにおいては、不純物濃度が、５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上、１×１０^{22}ｃｍ$^{-3}$以下の範囲という高濃度であるにも拘わらず、ベガード則に基づく結晶格子歪みからのずれが１００ｐｐｍ以内と小さいという特徴を有している。

[0016] 本発明の不純物ドープダイヤモンドにおいて、二次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ）で測定した不純物濃度としては、特に制限されないが、好ましくは８×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上、１×１０^{22}ｃｍ$^{-3}$以下の範囲程度が挙げられる。不純物ドープダイヤモンドにおける不純物の濃度は、二次イオン質量分析法により測定した値であり、具体的な測定条件は、後述の実施例に記載の通りである。

[0017] 本発明の不純物ドープダイヤモンドの電気抵抗値としては、特に制限されないが、後述の電子デバイスとして好適に用いる観点からは、例えば温度２５℃における電気抵抗値としては、好ましくは３０ｍΩｃｍ以下、より好ましくは２５ｍΩｃｍ以下、さらに好ましくは５ｍΩｃｍ以下が挙げられる。なお、電気抵抗値の下限値としては、通常、０．１ｍΩｃｍ程度である。電気抵抗値は、ホール効果によって測定した値であり、具体的な測定条件は、後述の実施例に記載の通りである。

[0018] 本発明の不純物ドープダイヤモンドは、ダイヤモンドの炭素原子の一部が不純物原子によって置換された結晶構造を有している。ダイヤモンドに含まれる不純物としては、ダイヤモンド中において、結晶構造を保持できるものであれば、特に制限されず、好ましくはホウ素及びリンが挙げられ、特に好ましくはホウ素（特に、ホウ素単独）が挙げられる。不純物ドープダイヤモンドにおいて、不純物は１種類単独で含まれていてもよいし、２種類以上が含まれていてもよい。

[0019] 本発明の不純物ドープダイヤモンドの製造方法としては、例えば、熱フィラメントＣＶＤ法により好適に製造することができる。なお、従来、不純物ドープダイヤモンドの合成法として、熱フィラメントＣＶＤ法を用いることも考えられたが、単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンドを合成しようとすると、フィラメントを構成する金属元素（例えば、タングステンフィラメントを構成するタングステン）もドープされるため、単結晶構造を備える不純物ドープダイヤモンドについては、好適に製造することはできないと考えられた。特に、不純物を高濃度でドープする場合には、単結晶構造を備

える不純物ドープダイヤモンドが合成できるとは考えられなかった。

[0020] ところが、本発明者らが検討を重ねたところ、意外にも、熱フィラメントＣＶＤ法を採用することにより、単結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンドが好適に得られることを見出した。さらに、本発明者らは、熱フィラメントＣＶＤ法を採用することにより、長時間にわたる合成によっても、高濃度の不純物（例えば、二次イオン質量分析法で測定した不純物濃度が５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上）がドープされた不純物ドープダイヤモンドを合成することができ、チャンバー内に煤が堆積せず、単結晶構造の結晶品質に優れた不純物ドープダイヤモンドが得られることを見出した。また、不純物ドープダイヤモンドの厚膜化、大面積化も可能であることを見出した。

[0021] 例えば、熱フィラメントＣＶＤ法により製造された不純物ドープダイヤモンド中には、通常、熱フィラメントを構成する金属元素（例えば、後述のタングステンなど）が含まれている。一方、マイクロ波ＣＶＤ法により合成された不純物ドープダイヤモンドには、このような金属元素は含まれない。

[0022] なお、本発明の不純物ドープダイヤモンドには、上記のような不純物に加えて、当該不純物とは異なる金属元素を含んでいてもよい。熱フィラメントＣＶＤ法により本発明の不純物ドープダイヤモンドを製造した場合には、通常、フィラメントを構成する金属元素が不純物ドープダイヤモンド中に含まれる。金属元素の具体例としては、タングステン、タンタル、レニウム、ルテニウム等が挙げられる。

[0023] 不純物ドープダイヤモンドに金属元素が含まれる場合、金属元素の濃度としては、特に制限されないが、例えば１×１０^{16}～１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$程度の範囲が挙げられる。なお、不純物ドープダイヤモンドにおける金属元素の濃度は、二次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ）により測定した値である。

[0024] 本発明の不純物ドープダイヤモンドの厚みとしては、特に制限されないが、例えば０．０１μｍ～１ｍｍ程度、より好ましくは０．１～５００μｍ程度が挙げられる。例えば、マイクロ波ＣＶＤ法によって不純物ドープダイヤモンドを合成する場合、チャンバー内に煤が発生しやすいため、例えば０．

１μｍ～１ｍｍ程度の厚膜とすることが可能な不純物濃度としては、１．２×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$が限界であるとされている（例えば、Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．１００（２０１２）１２２１０９を参照）。一方、熱フィラメントＣＶＤ法により製造すれば、不純物濃度が５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上である場合にも、不純物ドープダイヤモンドの厚みを０．１μｍ～１ｍｍ程度とすることが可能である。

[0025] 本発明の不純物ドープダイヤモンドの厚みの最大値と最小値との差は、当該最大値の１０％以下であることが好ましく、５％以下であることがより好ましい。熱フィラメントＣＶＤ法により不純物ドープダイヤモンドを合成すれば、このような厚み均一性の高い不純物ドープダイヤモンドとすることもできる。

[0026] 本発明の不純物ドープダイヤモンドは、例えば、熱フィラメントＣＶＤ法などを用いて基板の上に形成することができるため、基板の上に形成された形態を有していてもよい。基板の具体例としては、単結晶ダイヤモンド、多結晶ダイヤモンド、３Ｃ炭化シリコン、イリジウム、プラチナなどが挙げられる。

[0027] 本発明の不純物ドープダイヤモンドは、不純物を上記のような高濃度で含有しており、さらに、ベガード則に基づく結晶格子歪みからのずれが小さく、電気抵抗値が小さいことから、ダイオード、トランジスタなどの電子デバイス用材料（特に、パワーデバイス用材料）として好適である。すなわち、本発明によれば、不純物ドープダイヤモンドを含む電子デバイスを提供することができる。本発明の不純物ドープダイヤモンドを利用した電子デバイスとしては、例えば、ショットキーダイオード、ＰＮ接合ダイオード、電界効果トランジスタ、深紫外線ディテクター、電子エミッタなどが挙げられる。

[0028] 本発明の不純物ドープダイヤモンドを熱フィラメントＣＶＤ法で製造する際の製造方法としては、例えば、以下の工程を備える方法が挙げられる。

工程（１）：基板及びフィラメントが配置された真空容器中に、炭素源及び不純物源を含むキャリアガスを導入する工程

工程（２）：キャリアガスをフィラメントで加熱して、不純物を含むダイヤモンドを基板上に製膜する製膜工程

[0029] 工程（１）において、真空容器中に配置するフィラメントを構成する金属としては、フィラメントを構成できるものであれば特に制限されない。金属元素の具体例としては、タングステン、タンタル、レニウム、ルテニウム等が挙げられ、これらの中でもタングステンが好ましい。金属元素は、１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0030] 工程（１）において、真空容器中に配置する基板としては、後述の工程（２）において、キャリアガスに含まれる炭素源と不純物とが基板上に製膜されて、ダイヤモンドの結晶構造を有する不純物ドープダイヤモンドを成長させることができるものであれば、特に制限されない。基板の具体例としては、単結晶ダイヤモンド、多結晶ダイヤモンド、３Ｃ炭化シリコン、イリジウム、プラチナなどが挙げられる。

[0031] 工程（１）においては、真空容器中を真空状態とした後、炭素源及び不純物源を含むキャリアガスを導入する。炭素源としては、ダイヤモンドを形成できるものであれば特に制限されず、例えば、メタンなどが挙げられる。炭素源は、１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、不純物としては、ダイヤモンド中において、結晶構造を保持できるものであれば、特に制限されず、好ましくはホウ素及びリンが挙げられ、特に好ましくはホウ素が挙げられる。例えばホウ素源としては、ホウ素としてダイヤモンド中にドープされて、ダイヤモンドの結晶構造を保持できるものであれば、特に制限されず、好ましくはトリメチルボロン、ジボランなどが挙げられる。また、リン源としては、リンとしてダイヤモンド中にドープされて、ダイヤモンドの結晶構造を保持できるものであれば、特に制限されず、好ましくはホスフィンなどが挙げられる。不純物ドープダイヤモンドにおいて、不純物は１種類単独で含まれていてもよいし、２種類以上が含まれていてもよい。

[0032] キャリアガスとしては、特に制限されず、例えば、水素ガスを使用するこ

とができる。キャリアガス中における炭素源の濃度としては、好ましくは０．５～５．０体積％程度、より好ましくは１．０～３．０体積％程度が挙げられる。また、キャリアガス中における炭素源に対する不純物源の濃度としては、不純物ドープダイヤモンド中に含ませる不純物濃度に応じて適宜設定すればよい。例えば、不純物ドープダイヤモンドにおける不純物の濃度を５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上、１×１０^{22}ｃｍ$^{-3}$以下とする観点からは、キャリアガス中における炭素源に対する不純物源の濃度としては、好ましくは１００ｐｐｍ以上、より好ましくは１０００～２００００ｐｐｍ程度、さらに好ましくは５０００～１００００ｐｐｍ程度が挙げられる。

[0033] 工程（２）においては、キャリアガスをフィラメントで加熱して、不純物ドープダイヤモンドを基板の上に製膜する製膜工程を行う。フィラメントの加熱温度は、使用するフィラメントを構成する金属元素の種類や、不純物ドープダイヤモンド中に含有させる不純物の濃度に応じて、適宜設定すればよく、好ましくは２０００～２４００℃程度、より好ましくは２０００～２２００℃程度が挙げられる。

[0034] 工程（２）における真空容器内の全圧としては、特に制限されず、例えば１０～１００Ｔｏｒｒ程度、より好ましくは１０～８０Ｔｏｒｒ程度が挙げられる。

[0035] 工程（２）における基板の温度としては、特に制限されず、例えば７００～１１００℃程度、より好ましくは７００～９００℃程度が挙げられる。

[0036] 工程（２）における製膜時間は、目的とする厚み等に応じて適宜選択すればよく、通常３～５０時間程度である。

[0037] 工程（２）の製膜工程においては、ダイヤモンドにおける不純物の濃度を５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上、１×１０^{22}ｃｍ$^{-3}$以下とすることができる。前述の通り、本発明の不純物ドープダイヤモンドの製造方法においては、キャリアガス中における炭素源に対する不純物源の濃度を、好ましくは１００ｐｐｍ以上とすることにより、不純物ドープダイヤモンドにおける不純物の濃度を５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上、１×１０^{22}ｃｍ$^{-3}$以下となるように調整することができる。

[0038] 本発明の不純物ドープダイヤモンドの製造方法において、ホウ素を高濃度でドープする場合、キャリアガス中における炭素源の濃度を０．１～５．０体積%、真空容器内の全圧を１０～８０Ｔｏｒｒ、基板の温度を７００～９００℃とした上で、基板の前処理におけるオフ角を０．５～３°に設定することにより、$5\times10^{20}cm^{-3}$以上という高濃度のホウ素を含むホウ素ドープダイヤモンドを、特に好適に製造することができる。

[0039] 以上の工程（１）及び工程（２）により、本発明の不純物ドープダイヤモンドを好適に製造することができる。

実施例

[0040] 以下に、実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は、実施例に限定されない。

[0041] ＜参考例１及び実施例１，２＞

単結晶ダイヤモンド基板（１００）の表面上に、熱フィラメント化学気相成長法（熱フィラメントＣＶＤ法）によりホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドを製膜した。参考例及び実施例における製膜条件は以下の通りである。

（製膜条件）

・キャリアガス：水素９７体積%、メタン３体積%（炭素源）であり、メタンに対するトリメチルボロン（ホウ素源）の体積濃度（気相中［Ｂ／Ｃ］$_{gas}$、ｐｐｍ）は、それぞれ表１に記載の通りである。

・全圧：３０Ｔｏｒｒ

・フィラメント材料：タングステン純度９９．９５%

・フィラメント温度：２２００℃

・基板温度：１１００℃

・基板サイズ：３ｍｍ×３ｍｍ

・製膜時間：１０時間

・ホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドの膜厚：それぞれ、表１の通りである。

・基板前処理のオフ角：２．５°

[0042]

[表1]

	気相中 [B/C] gas (ppm)	膜厚 (μm)
参考例１	３３００	１
実施例１	６５００	２０
実施例２	２４０００	１

[0043] ［ホウ素濃度の測定］

上記の参考例１及び実施例１，２で得られたホウ素ドープダイヤモンドに含まれるホウ素濃度を二次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ、Cs^+イオン加速電圧１５．０ｋＶ）により測定した。結果を表２に示す。

[0044] ［結晶格子歪みの測定］

上記の参考例１及び実施例１，２で得られたホウ素ドープ単結晶ダイヤモンドの結晶格子歪みΔａ／ａ（％）をＸ線回折法（ＸＲＤ）により測定した。また、測定された結晶格子歪みΔａ／ａ（％）の値と、ベガード則に基づく結晶格子歪み（％）との差分から、測定された結晶格子歪みΔａ／ａ（％）のベガード則からのずれ（ｐｐｍ：差分（％）を１万倍した値）を算出した。これらの結果をそれぞれ表２に示す。

[0045] なお、格子定数を求めるには、ＸＲＤパターンの回折角２θを測定し、Ｂｒａｇｇの式：$\lambda = 2d \times \sin\theta$から面間隔ｄを算出する。ここで、λはＸ線の波長である。精度の高いｄ値を求めるためには、高角度の回折角（２θ）を測定する。ダイヤモンドの場合は、（１１３）面または（００４）面からの回折を解析に用いる。ここでは、（１１３）面を用いた。ダイヤモンドの面間隔と格子定数の関係は、$d = a/\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$、ただし、ａ：格子定数、ｈ，ｋ，ｌ：ミラー定数である。不純物ドープダイヤモンド膜と基板がホモエピタキシャル成長している場合、（１１３）面または（００４）面からの回折ピークは、膜と基板で分離して現れるため、それらを解析に用いることができる。なお、不純物ドープダイヤモンドを厚膜成長し、分離して単層膜として測定する場合、（１１３）面または（００４）面からの回

折ピークは分離せず、不純物ドープダイヤモンドのみのピークとして現れる。

[0046] 結晶格子歪み（Δａ／ａ）は、次の式（１）により算出した。

結晶格子歪み（Δａ／ａ）＝（a_{doped}－a_{ref}）／a_{ref}×１００（％） （１）

a_{doped}：不純物ドープダイヤモンドの格子定数

a_{ref}：ダイヤモンド標準試料の格子定数（３．５６７Å）

[0047] また、文献（Diamond & Related Materials 17 (2008) 1302-1306）に記載されている、マイクロ波ＣＶＤ法で製造された従来のホウ素ドープダイヤモンドにおけるホウ素濃度と結晶格子歪み（Δａ／ａ）の値（文献値１～５）を表２に示す。また、参考例１、実施例１，２及び当該文献における、ホウ素濃度と結晶格子歪み（Δａ／ａ）の値とをプロットしたグラフを図１に示す。

[0048] [表2]

	膜中ホウ素濃度 (cm^{-3})	結晶格子歪み Δa／a (%)	ベガード則に基づく結晶格子歪み（理論値） (%)	Δa／a（%）のベガード則からのずれ（ｐｐｍ）
参考例１	2.6×10^{20}	2.4×10^{-2}	2.1×10^{-2}	＋29
実施例１	1.0×10^{21}	7.8×10^{-2}	8.1×10^{-2}	-32
実施例２	1.76×10^{21}	1.35×10^{-1}	1.43×10^{-1}	-80
文献値１	1.0×10^{20}	7.9×10^{-3}	8.1×10^{-3}	-2
文献値２	3.0×10^{20}	1.9×10^{-2}	2.4×10^{-2}	-54
文献値３	5.2×10^{20}	2.9×10^{-2}	4.2×10^{-2}	-132
文献値４	1.0×10^{21}	5.2×10^{-2}	8.1×10^{-2}	-292
文献値５	3.4×10^{21}	1.6×10^{-1}	2.8×10^{-1}	-1161

[0049] 従来のホウ素ドープダイヤモンドにおいては、ホウ素濃度が１×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$未満では、ホウ素濃度と結晶格子歪み（Δａ／ａ）との関係は、実質的にベガード則に従うことが知られているが、ホウ素濃度が５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上程度になると、原子半径モデルに従う（ベガード則からの解離が大きい）こと

が知られている（前述の文献を参照）。これに対して、表２及び図１のグラフに示されるように、実施例１，２のホウ素ドープダイヤモンドは、例えばホウ素濃度が１×１０^{21}ｃｍ$^{-3}$であっても、ホウ素濃度と結晶格子歪み（Δａ／ａ）との関係は、実質的にベガード則に従うことが確認された。また、後述の通り、実施例１，２のホウ素ドープダイヤモンドにおいては、高濃度の不純物を含んでいるにも拘わらず、低抵抗を示している。

[0050] ［電気抵抗値の測定］

上記の参考例１及び実施例１，２で得られたホウ素ドープダイヤモンドの電気抵抗値を、ｖａｎ　ｄｅｒ　Ｐａｕｗ法によるホール効果（２５℃）により測定した。結果を表３に示す。

[0051] [表3]

	電気抵抗値（mΩcm）
参考例１	３．０
実施例１	２．０
実施例２	１．２

請求の範囲

[請求項1] ダイヤモンドに不純物がドープされている、不純物ドープダイヤモンドであって、

二次イオン質量分析法で測定した不純物濃度が、５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$以上、１×１０^{22}ｃｍ$^{-3}$以下の範囲にあり、

Ｘ線構造解析に基づき下記式（１）で算出される結晶格子歪み（Δａ／ａ）は、ベガード則に基づく結晶格子歪みからのずれが、１００ｐｐｍ以内である、不純物ドープダイヤモンド。

結晶格子歪み（Δａ／ａ）＝（a_{doped}－a_{ref}）／a_{ref}×１００（％）

（１）

a_{doped}：不純物ドープダイヤモンドの格子定数

a_{ref}：ダイヤモンド標準試料の格子定数（３．５６７Å）

[請求項2] 前記不純物が、ホウ素及びリンの少なくとも一方である、請求項１に記載の不純物ドープダイヤモンド。

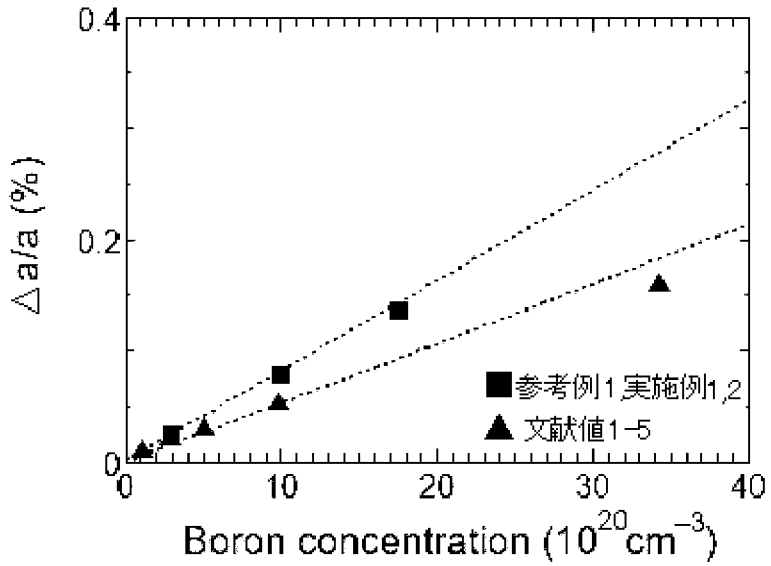
[請求項3] 厚みが０．０１μｍ～１ｍｍの範囲にある、請求項１または２に記載の不純物ドープダイヤモンド。

[請求項4] 前記不純物ドープダイヤモンドの厚みの最大値と最小値との差が、当該最大値の１０％以下である、請求項１～３のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンド。

[請求項5] 基板の上に形成されている、請求項１～４のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンド。

[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載の不純物ドープダイヤモンドを含む、電子デバイス。

[図1]


0.4
0.2
0
△a/a (%)
0
10
20
30
40
Boron concentration (10^{20}cm^{-3})
参考例1,実施例1,2
文献値1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/025472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/04(2006.01)i, *C01B32/25*(2017.01)i, *C23C16/27*(2006.01)i, *H01L21/205*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C30B29/04, C01B32/25, C23C16/27, H01L21/205

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/104272 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 02 December 2004 (02.12.2004), claims 1 to 9; paragraphs [0001] to [0007], [0037] to [0042] & JP 4-104272 A1 & US 2006/0144702 A1 claims 1 to 9; paragraphs [0001] to [0010], [0070] to [0078] & EP 1630257 A1 & KR 10-2006-0009811 A & CN 1735716 A	1-6
X	JP 2004-31022 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 29 January 2004 (29.01.2004), claims 1 to 3; paragraphs [0012], [0020] to [0039] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 August 2017 (30.08.17)	12 September 2017 (12.09.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/025472

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-538230 A (Apollo Diamond, Inc.), 24 December 2004 (24.12.2004), claims 1 to 9; paragraphs [0049] to [0054]; examples 4, 6 to 7 & WO 2003/014427 A1 claims 1 to 9; page 18, line 24 to page 23, line 4; examples 4, 6 to 7 & EP 1415022 A1 & CA 2456847 A1	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２５４７２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C30B29/04(2006.01)i, C01B32/25(2017.01)i, C23C16/27(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C30B29/04, C01B32/25, C23C16/27, H01L21/205

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2004/104272 A1 (住友電気工業株式会社) 2004.12.02, 請求項 1-9, 段落 0001-0007, 0037-0042 & JP 4-104272 A1 & US 2006/0144702 A1, cls.1-9, pars.0001-0010,0070-0078 & EP 1630257 A1 & KR 10-2006-0009811 A & CN 1735716 A	1-6
X	JP 2004-31022 A (住友電気工業株式会社) 2004.01.29, 請求項 1-3, 段落 0012, 0020-0039 (ファミリーなし)	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３０．０８．２０１７	１２．０９．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　５７９５
山田　頼通
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2004-538230 A (アポロ　ダイアモンド，インコーポレイティド) 2004.12.24, 請求項 1-9, 段落 0049-0054, 実施例 4, 6-7 & WO 2003/014427 A1, cls.1-9, page18, line24-page23, line4, Examples4,6-7 & EP 1415022 A1 & CA 2456847 A1	1-6