

氏 名	市 川 公 善
学位(専攻分野)	博士(工学)
学 位 記 番 号	博理工甲 第23号
学位授与の日付	2017年 9 月30日
学位授与の要件	学位規則(昭和28年 4 月 1 日文部省令第 9 号) 第 4 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	ヘテロエピタキシャルダイヤモンドの貫通転位の定量化 及びその低減に関する研究
論文審査委員	主 査 教 授 北 野 晴 久 副 査 教 授 橋 本 修 副 査 教 授 下 山 淳 一 副 査 准教授 黄 晋 二 副 査 慶應義塾大学教授 鈴 木 哲 也

論 文 内 容 の 要 旨

市 川 公 善

ダイヤモンドは、宝飾品や工業材料として一般に認知されている。しかし、その半導体としての物性値は、他のワイドバンドギャップ半導体などと比較すると、究極の電子材料である。特に近年、低炭素社会を実現するため、電力変換効率を上げる取り組みの一つとして次世代パワーデバイスの開発が多くなされており、ダイヤモンドは現在主流となっている Si 半導体に代わる材料として期待されている。実際に、単結晶ダイヤモンド上に作製されたパワーデバイスは Si を遥かに凌駕するデバイス特性を報告しているが、その実用化にはいまだ至っていない。その一番の障壁となっているのは、低欠陥かつ実用サイズを有する単結晶基板の作製である。

この解決策として、化学気相成長を用い、Ir 上にダイヤモンドをヘテロエピタキシャル成長させる方法が期待されている。この方法により、インチサイズのエピタキシャルダイヤモンドが実際に作製されている。しかしながら、Ir とダイヤモンドとの格子不整合により、多量の転位欠陥が発生する。特に、膜厚が100 μ m 以下におけ

る貫通転位密度は、 10^8cm^{-2} オーダーであり、このような高密度の貫通転位は、パワーデバイスにおける漏れ電流の増加や耐圧の低下など、電気特性に大きな影響を与える。そのため、ヘテロエピタキシャルダイヤモンド中の貫通転位密度を低減する事が、ダイヤモンドのデバイス応用において非常に重要な課題である。

ヘテロエピタキシャルダイヤモンド中の貫通転位密度の低減に関して、Ir 上のダイヤモンドの成長起点を制限する選択成長法が期待されている。実際に、成長起点をストライプ状にし、ダイヤモンド膜を作製することで、配向性や光学特性が向上している。しかしながら、転位の発生や伝播、及び最終的な貫通転位密度に寄与するパラメータなど、不明な点が多い。

このような背景のもとに本研究では、低転位密度の Ir 上ヘテロエピタキシャルダイヤモンドの作製を最終的な目的とした。ヘテロエピタキシャルダイヤモンド中の転位低減を行う際、第一段階として、貫通転位の定量化が、非常に重要である。そのため、水素プラズマエッチングを用いたエッチピット法に着目し、貫通転位密度を得られるエッチング条件及び形成されるエッチピットと転位との因果関係を調べ、貫通転位の定量方法を実験的に確立した。その後、確立したエッチピット法と断面 TEM 観察を組み合わせ、ストライプ状に選択成長させたダイヤモンド膜の転位評価を行い、転位低減の指針を考察した。この指針に基づいて、実際にダイヤモンド成長実験を行い、低転位密度を有するヘテロエピタキシャルダイヤモンドの作製を試みた。

このように本論文は、Ir 上ヘテロエピタキシャルダイヤモンド中の貫通転位密度を低減するため、貫通転位の定量方法の確立、転位低減の指針策定、低転位密度のヘテロエピタキシャルダイヤモンドの作製を行ったものであり、全 5 章から構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章「序論」では、ダイヤモンドの電子材料としての可能性と問題点、その合成方法の歴史的な経緯及びエピタキシャル成長における課題を示し、本研究の目的とその意義、さらに本論文の構成について述べた。

第 2 章「転位の定量的評価方法の確立」では、水素プラズマを用いたエッチピット法に着目し、実験的にヘテロエピタキシャルダイヤモンド中の貫通転位密度を定量する方法の確立について述べた。本論では、まずダイヤモンドにおける転位の定量評価の方法について、研究報告を総括し、エッチピット法の有用性とダイヤモンドにおい

てこの方法が明確に確立されていない事を述べた。その中で、気相成長に用いる水素プラズマを利用したダイヤモンドのエッチングに着目し、まずエッチング条件に関する実験について述べた。特にエッチピット形成に大きな影響を及ぼすと考えられるエッチング温度を変化させ、表面形態及びエッチピット密度を評価した。従来法で作製されたヘテロエピタキシャルダイヤモンド表面に直流放電を用いた水素プラズマエッチング処理を施し、そのエッチング温度を800から1100℃まで系統的に変化させた結果、エッチピット密度は、エッチング温度に依存することが明らかになった。また、900℃でエッチピット密度は $5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ と極大になり、Ir 上ヘテロエピタキシャルダイヤモンドで報告されている転位密度と一致した。このエッチング温度よりも低温側及び高温側でも、エッチピット密度の減少が見られ、1100℃などの高温側では2桁の減少が見られた。

このエッチピット形成の温度依存性や転位との対応関係を調べるため、サクセッシブエッチングによる評価及び断面 TEM による評価を行なった。最大エッチピット密度が得られるエッチング温度900℃、エッチング時間 2 h 以上で形成されたエッチピットを断面 TEM により評価したところ、エッチピットが転位と 1 対 1 対応し、その転位の種類としても [001] 刃状転位及び [001] 45° 混合転位と複数種の転位を可視化できていることが明らかになった。また、同一試料においてエッチング温度を900℃及び1100℃と変化させ、同一箇所を観察したところ、900℃で形成されたエッチピットが高温エッチング時の横方向エッチング速度の増加により一掃される様子が観察された。同じ試料に対して、もう一度900℃でエッチングを行い、同一箇所を観察したところ、もとの位置にエッチピットが再形成され、エッチピット密度も 10^8cm^{-2} 台まで戻ることがわかった。このことから、1100℃で得られた 10^6cm^{-2} のエッチピット密度はアニール効果により転位が消えたものではなく、複数のエッチピットが結合したものだと結論付けられる。また900℃のエッチングで元の位置にエッチピットが再形成されたことから、このエッチング条件で形成されるエッチピットの形成サイトが貫通転位であることがわかる。

これらの結果から、ヘテロエピタキシャルダイヤモンドに900℃、2 h 以上の水素プラズマエッチングを施すことにより、貫通転位密度を反映し、複数種の転位と 1 対 1 対応したエッチピットを形成でき、貫通転位の定量化が可能であることがわかった。

(学術雑誌 [1])

第3章「選択成長における転位の伝播及び低減指針の解明」では、先行研究であるIr上のダイヤモンドの選択成長に着目し、ストライプ状核発生領域から成長させたダイヤモンド膜の転位評価を通じて、さらなる転位密度の低減を行うための要素を明らかにした。まず、Ir/MgO基板上の $\langle 100 \rangle$ 及び $\langle 110 \rangle$ にストライプ状核発生領域を形成し、ダイヤモンド膜を作製した。この設計方位の違いにより、成長初期に形成される結晶面が異なり、 $\langle 100 \rangle$ では $\{100\}$ 、 $\langle 110 \rangle$ では $\{111\}$ が出現する成長様式となる。この設計方位が、転位伝播及び転位の分布に及ぼす影響を調べるため、断面TEM及び2章で確立したエッチピット法を用いた。ダイヤモンドとIrの界面付近における断面TEM観察から、初期結晶面が転位伝播に大きく影響していることが分かった。いずれの設計方位のストライプにおいても、転位はパターンを施した核発生領域から発生していることがわかった。また、 $\langle 100 \rangle$ のストライプでは、転位伝播方位が主に $[001]$ で、横方向成長領域に放射状に伝播するものも観察された。一方で、 $\langle 110 \rangle$ のストライプでは、転位伝播方位が主に $[110]$ であり、横方向成長領域に主に伝播する様子が観察された。このストライプ方位の転位伝播の差異は、接合直後のダイヤモンド膜の貫通転位の分布に影響を及ぼしており、 $\langle 110 \rangle$ のストライプでは、接合境界の直上にエッチピットの配列が観察された。

この設計方位の転位伝播の差異が、最終的な成長表面における貫通転位密度に及ぼす影響を調べるため、膜厚が異なる試料を作製し、エッチピット法により評価した。その結果、 $\langle 100 \rangle$ では、核発生領域比の減少に対して明確な比例関係を持って貫通転位が減少した。このことから、 $\{100\}$ を成長セクターとする場合、転位伝播や接合過程が単純であるため、核発生領域比率を減らすことのみで貫通転位を低減できることが明らかになった。しかし、 $\langle 110 \rangle$ では核発生領域比に対する明確な相関関係は見られなかった。これは、 $\{111\}$ のみが形成される成長では、接合界面で新たな欠陥形成が生じている事を示唆している。

これらの結果からさらなる貫通転位密度の低減指針として、核発生領域を $\langle 100 \rangle$ に設計し、核発生領域を限りなく減らすことがさらなる低減に繋がることがわかった。この核発生領域を低減する簡単な方法として、ストライプ間隔を広げることが考えられるが、間隔を $50\mu\text{m}$ 以上広げると、核形成していないIr表面で配向関係を持たない非エピタキシャル粒子が析出し、横方向成長や接合を阻害することがわかった。そのため、核発生領域の比率をさらに減らすことができる格子状核発生領域パターンの

提案を行なった。

(学術雑誌 [2])

第4章「低転位密度のヘテロエピタキシャルダイヤモンドの作製」では、前章で提案した格子状核発生領域からダイヤモンドを成長させた。核発生領域の方位を変化させ、その成長過程、結晶性、転位密度、欠陥構造との相関を調べ、まとめた。 $\langle 110 \rangle$ の格子状パターンでは、成長過程として、格子の交差部から優先成長面である $\{100\}$ が形成し、設計方位と 45° 異なる横方向成長により接合が生じることが明らかになった。また、この複雑な成長過程のため、明確な接合界面が観察され、貫通転位密度の低減や結晶性の向上が困難であることがわかった。

しかし、 $\langle 100 \rangle$ の格子状パターンでは、その成長過程として4つの $\{100\}$ が設計方位と平行に進行し、格子を埋めるように成長していくため、格子間隔が $100\mu\text{m}$ においても平坦な連続膜の作製が可能であり、モザイク性や貫通転位密度の低減に有効であることがわかった。特に、格子間隔が $100\mu\text{m}$ の試料においては、Dia. (004) 及び (311) ω ロッキングカーブ半値幅が、それぞれ 0.064° 、 0.043° と報告されているヘテロエピタキシャルダイヤモンドのモザイク性における最小値を得ることができた。また、貫通転位密度においても、膜の全体平均で $9 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 、横方向成長領域の局所的な平均値で $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ と従来法と比較して2桁程度の低減に成功し、こちらも既報の研究と比較して最小値を得ることができた。

この $\langle 100 \rangle$ に設計した格子間隔の異なる格子状パターンで作製したダイヤモンド膜の貫通転位密度を、ストライプ状の成長と同様に核発生領域比でプロットしたところ、同様の傾向を示し、ストライプ状核発生領域では成し得なかった核発生領域の低減により、貫通転位密度の低減が可能となったことがわかった。また、格子間隔が $100\mu\text{m}$ の試料において、断面 TEM 観察やラマン分光により欠陥構造及び転位の評価を行ったところ、格子の対角線上 $\langle 110 \rangle$ に明確な接合界面が存在しているが、この接合界面があることにより、核発生領域から発生し横方向成長領域に斜めに進展する転位を接合界面で終端させ、表面への貫通を抑制していることが明らかになった。これらの結果から、 $\langle 100 \rangle$ に設計した格子状核発生領域を用いることで、核発生領域の低減及び格子の対角線上に走る接合界面の存在により、格子パターン独自の転位低減機構を持っていることが分かり、横方向成長領域で $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ という低転位密

度のヘテロエピタキシャルダイヤモンド膜を得られることが明らかになった。

(学術雑誌：Applied Physics Express へ投稿中)

第5章「本研究の総括及び今後の展望」では、2章から4章までの結果に基づいて本研究を総括した。特に、他の半導体材料やダイヤモンドの成長分野全体における本研究の位置づけを行い、応用上の問題点と今後の展望について述べた。

発表論文

本研究に関する論文

【学術雑誌】

(査読のあるもの)

1. K. Ichikawa, H. Kodama, K. Suzuki, and A. Sawabe, “Dislocation in heteroepitaxial diamond visualized by hydrogen plasma etching,” Thin Solid Films, vol. 600, p. 142-145, 2016.
2. K. Ichikawa, H. Kodama, K. Suzuki, and A. Sawabe, “Effect of stripe orientation on dislocation propagation in epitaxial lateral overgrowth diamond on Ir,” Diam. Relat. Mater., vol. 72, p. 114-118, 2017.

【受賞】

U. S. Navy Award, “Dislocation in epitaxial lateral overgrowth diamond on Ir characterized by TEM and etch pit method”, International Conference on Diamond and Carbon Materials 2014, Madrid, Spain

その他の公表論文

【学術雑誌】

(査読のあるもの)

- [1] S. Kono, H. Kodama, K. Ichikawa, T. Yoshikawa, and A. Sawabe, “A simple sample treatment on insulating materials for X-ray photoelectron diffraction: C 1s XPD of diamond (0 0 1) single crystal,” J. Electron Spectros. Relat. Phenomena, vol. 189, pp. 103-105, 2013.
- [2] K. Sato, T. Iwasaki, Y. Hoshino, H. Kato, T. Makino, M. Ogura, S. Yamasaki, S.

- Nakamura, K. Ichikawa, A. Sawabe, and M. Hatano, “Analysis of selective growth of n-type diamond in lateral p - n junction diodes by cross- sectional transmission electron microscopy by cross-sectional transmission electron microscopy,” Jpn. J. Appl. Phys., vol. 53, p. 05FP01, 2014.
- [3] S. Kono, H. Kodama, K. Ichikawa, T. Yoshikawa, T. Abukawa, and A. Sawabe, “Electron spectro-microscopic determination of barrier height and spatial distribution of Au and Ag Schottky junctions on boron-doped diamond (001),” Jpn. J. Appl. Phys., vol. 53, p. 05FP03, 2014
- [4] S. Kono, T. Teraji, H. Kodama, K. Ichikawa, S. Ohnishi, and A. Sawabe, “Direct determination of the barrier height of Ti-based ohmic contact on p-type diamond (001) ,” Diam. Relat. Mater., vol. 60, p. 117-122, 2015.

審 査 の 結 果 の 要 旨

本学位論文は、ダイヤモンドの貫通転位の定量化方法および格子状選択成長法による低転位密度かつ高品質なヘテロエピタキシャルダイヤモンドの作製に関する研究について述べられている。ダイヤモンドは、広いバンドギャップや高い絶縁破壊電圧、高い熱伝導率など種々の優れた物性から究極の半導体材料と言われている。特に近年、低炭素社会の実現に向け、電力変換効率を向上させるための次世代パワーデバイスの開発が活発化しており、ダイヤモンドは現在主流の Si 半導体に代わる材料として期待されている。しかしながら、単結晶ダイヤモンドを用いたパワーデバイスの実用化にはまだ至っていない。その一番の要因は、低欠陥かつ実用サイズのダイヤモンド単結晶基板を作製する技術がまだ確立されていない点にある。

ダイヤモンドは高温高压法または化学気相成長（CVD）法を用いて合成される。実用サイズのダイヤモンドを得るためには、CVD 法のうち異種材料を下地とするヘテロエピタキシャル成長が有効である。実際に、Ir を下地としてインチサイズのエピタキシャルダイヤモンドを作製した報告例がある。しかしながら、Ir とダイヤモンドの格子不整合から、多量の転位欠陥が発生する問題が残る。膜厚が100 μm 以下の場合、典型的な貫通転位密度は 10^8cm^{-2} 以上であり、高い貫通転位密度は、漏れ電流の増加や絶縁破壊電圧の低下など、パワーデバイスの電気特性に大きな影響を与える。そのため、ヘテロエピタキシャルダイヤモンド中の貫通転位密度の低減こそが、ダイヤモンドデバイスの実用化における重要な課題である。転位密度の低減が期待さ

れる方法の一つとして、ダイヤモンドの成長起点を任意のパターンに制限する選択成長法がある。実際、ストライプ状の成長起点からダイヤモンド膜を作製することで、配向性や光学特性が向上する。ただし、転位の発生や伝播の機構、および最終的な貫通転位密度を決定するパラメータなど不明な点も多い。

このような背景をもとに本学位論文では、転位密度の低い Ir 上ヘテロエピタキシャルダイヤモンドの作製に向け、選択成長法における転位の発生と伝播を詳細に評価し、転位低減に有効な選択成長パターンを模索した。まず、水素プラズマエッチングによって形成されるエッチピットと貫通転位が 1 : 1 に対応するためのエッチング条件を見出し、エッチピット密度から貫通転位密度を定量化する手法を確立した。その後、透過電子顕微鏡 (TEM) による断面観察と確立したエッチピット法を組み合わせ、ストライプ状に選択成長させたダイヤモンド膜における転位の伝播と転位密度を評価した。さらに、転位の伝播評価に基づいて考案した格子状の選択成長により、転位密度を飛躍的に低減させたヘテロエピタキシャルダイヤモンドの作製を実現した。本学位論文は、以下に概要を述べる全 5 章から構成されている。

第 1 章では、電子材料としてのダイヤモンドの可能性と問題点、合成方法の歴史的経緯、およびエピタキシャル成長における課題を述べ、本研究の目的と意義、本論文の構成を示している。

第 2 章では、水素プラズマを用いたエッチピット法に着目し、ヘテロエピタキシャルダイヤモンド中の貫通転位密度を定量化する方法について述べている。ダイヤモンド中の転位密度の評価方法としてエッチピット法その他、TEM 法や X 線トポグラフィ (XRT) 法が挙げられる。分解能が高い反面、観察領域が微小な TEM 法 (検出限界 $>10^8/\text{cm}^2$) と試料全体を観察できる反面、分解能が低い XRT 法 (検出限界 $<10^6/\text{cm}^2$) は、いずれも定量化できる転位密度の範囲に限りがある。一方、エッチピット法は試料表面のエッチングから形成されるエッチピットを走査電子顕微鏡 (SEM) や原子間力顕微鏡 (AFM) により観察し、エッチピット密度の算出から転位密度を定量化する方法である。分解能はエッチング条件やエッチピットの観察機器に依るが、前述の方法よりも広い範囲の転位密度評価に対応できる。しかし、ダイヤモンド表面で形成されるエッチピットの起源や最適なエッチング条件など不明な点が多かった。そこで、水素プラズマエッチングの温度と時間を変化させた試料を用意し、エッチピット密度の評価と TEM による断面観察を行い、エッチピットの起源解明とダイヤモンド

ドの貫通転位密度の定量化を試みた。エッチピット密度は、明らかにエッチング温度に依存し、900℃で極大値 $5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ を示し、これまでに報告された Ir 上へテロエピタキシャルダイヤモンドの転位密度と一致した。エッチング温度900℃、エッチング時間 2 h 以上で形成されたエッチピットは TEM による断面観察から [001] 刃状転位や [001] 45° 混合転位などの複数種の転位と 1 対 1 で対応していることが明らかとなった。さらに、エッチピット密度の温度変化を調べるためにサクセッシブエッチングによるエッチピットの定点観察を行った。900℃でエッチング後、1100℃でエッチングし、同一箇所を観察すると、エッチピットの形状がフラットボトム型に変化し、密度が 10^6cm^{-2} まで減少した。再度900℃でエッチングすると、元の位置にエッチピットが再形成され、エッチピット密度も 10^8cm^{-2} 台に回復した。このことから、1100℃のエッチピット密度はアニール効果により転位が消えたのではなく、複数のエッチピットが結合したことが判明し、TEM 観察からも確認された。以上の結果から、ヘテロエピタキシャルダイヤモンドに900℃、2 h 以上の水素プラズマエッチングを施すことにより、貫通転位密度に 1 対 1 対応したエッチピットが形成され、貫通転位密度を定量化できることがわかった。この結果は今までに報告例がなく、本博士論文の研究によって初めて明らかになったものである。高い評価を与えるべきものであると判断する。

第 3 章では、Ir 上のダイヤモンドの選択成長に着目し、さらなる転位密度の低減を行うためにストライプ状核発生領域から成長させたダイヤモンド膜の転位観察・評価を行なった。まず、Ir/MgO 基板上の $\langle 100 \rangle$ 及び $\langle 110 \rangle$ にストライプ状核発生領域を形成し、ダイヤモンド膜を作製した。この設計方位の違いにより、成長初期に $\langle 100 \rangle$ では {100}、 $\langle 110 \rangle$ では {111} が出現する成長様式が観察される。これらの方位の違いが転位伝播および転位の分布におよぼす影響を調べるために、TEM による断面観察を通じた転位の伝播およびエッチピット法によるエッチピットの表面分布を調べた。まず、ダイヤモンドと Ir の界面付近の TEM による断面観察を行なった結果、下地方位が転位伝播に大きく影響することがわかった。転位は核発生領域から発生するが、 $\langle 100 \rangle$ ストライプでは、転位伝播方位が主に [001] となる他、横方向成長領域では放射状に伝播する転位も観察され、 $\langle 110 \rangle$ ストライプでは、転位伝播方位が主に [110] であり、横方向成長領域に主に転位が伝播する様子が観察された。ストライプ方位による転位伝播の差異は、接合直後のダイヤモンド膜の貫通転位の分布に影響をおよぼし、 $\langle 110 \rangle$ ストライプでは、接合境界の直上にエッチピットの配

列が観察された。最終的な成長表面における貫通転位密度への影響を調べるため、膜厚が異なる試料を作製し、エッチピット法により評価した。結果、 $\langle 100 \rangle$ では、核発生領域比の減少に対して明確な比例関係を持って貫通転位が減少した。このことから、 $\{100\}$ を成長セクターとする場合、転位伝播や接合過程が単純なため、核発生領域比率の低減だけで貫通転位を低減できることが明らかになった。一方、 $\langle 110 \rangle$ では核発生領域比に対する明確な相関関係は見られなかった。これは、 $\{111\}$ のみが形成される成長では、接合界面で新たな欠陥形成が生じることを示唆している。以上の結果から核発生領域を $\langle 100 \rangle$ に設計し、核発生領域を限りなく減らせば、貫通転位密度のさらなる低減に繋がることがわかった。核発生領域を低減するには、ストライプ間隔を広げることが最も簡単だが、間隔を $50\mu\text{m}$ 以上広げると、核形成していないIr表面で配向関係を持たない非エピタキシャル粒子が析出し、横方向成長や接合を阻害することがわかった。このため、核発生領域の比率をさらに減らすことができる格子状核発生領域パターンを提案した。

第4章では、前章で提案された格子状核発生領域からダイヤモンドを成長させ、その成長過程、結晶性、転位密度、欠陥構造との相関を述べている。 $\langle 110 \rangle$ の格子状パターンでは、格子の交差部から優先成長面である $\{100\}$ が形成され、設計方位と 45° 異なる横方向成長により接合が生じることが明らかになった。また、この複雑な成長過程のため、明確な接合界面が観察され、貫通転位密度の低減や結晶性の向上が困難なことがわかった。一方、 $\langle 100 \rangle$ の格子状パターンでは、4つの $\{100\}$ が設計方位と平行に進行し、格子を埋めるように成長していくため、格子間隔を $100\mu\text{m}$ にしても平坦な連続膜が作製でき、モザイク性や貫通転位密度の低減に有効なことがわかった。特に、格子間隔を $100\mu\text{m}$ にした試料は、Dia. (004) 及び (311) ω ロッキングカーブの半値幅において、それぞれ 0.064° 、 0.043° を示し、これまでに報告されたヘテロエピタキシャルダイヤモンドにおける最小のモザイク性を示した。貫通転位密度は、膜の全体平均で $9 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 、横方向成長領域の局所的な平均値で $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ を示し、従来法と比較して約2桁の低減に成功し、こちらも既報の研究と比較して最小値を得た。同様な格子状パターンで格子間隔を変えて作製したダイヤモンド膜の貫通転位密度を核発生領域比でまとめた結果、ストライプ状パターンと同様に核発生領域比に応じてほぼ線形的に貫通転位密度が減少することがわかった。格子間隔が $100\mu\text{m}$ の試料に対して、TEM観察やラマン分光により欠陥構造及び転位の評価を行ったところ、格子の対角線上 $\langle 110 \rangle$ に明確な接合界面が存在し、この接合界面の

形成により、核発生領域から発生し横方向成長領域で斜めに進展する転位が接合界面で終端し、表面への貫通が抑制されることが明らかになった。以上の結果から、 $\langle 100 \rangle$ の格子状パターンを用いることで、核発生領域の低減に伴う転位密度の低減と $\langle 110 \rangle$ に走る接合界面の形成に伴う転位の終端が明らかになり、横方向成長領域で $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ という低い転位密度のヘテロエピタキシャルダイヤモンド膜の作製を実現した。

第5章では、本研究の総括と、他の半導体材料やダイヤモンドの成長分野全体から見た本研究の位置づけを示し、応用上の課題と今後の展望について述べている。

以上の研究成果は、膨大な数の転位のTEM観察の上に成り立っている。ダイヤモンド中の転位のTEM観察は決して容易ではなく、非常に多くの時間と労力を費やして技術と経験を習得することによってのみ確かな情報が得られる。ゆえに、本学位論文の研究成果は極めて価値が高い。特に、核発生領域の方位と転位の伝播との関係に関する発表を行なったInternational Conference on Diamond and Carbon Materials 2014では非常に高い評価を受け、新たに開設された講演賞(U. S. Naval Research Award)を受賞している。

本論文では、エピタキシャルダイヤモンドの実用化にとって新たな知見を数多く得ることが出来た。実用化に向けた最も大きな成果は、格子状核発生領域を用いて作製したエピタキシャルダイヤモンドの横方向成長領域で $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ という低転位密度を実現させたことである。この数値はホモエピタキシャルダイヤモンドと同等なレベルまで転位を低減したことを意味する。今後実用化に向けての研究開発を進める必要があるが、本研究はヘテロエピタキシャルダイヤモンドを用いた電子デバイス開発が本格化するきっかけとなるものであり、学術的・技術的に非常に有意義なものであることは確かである。市川氏は今までに数多くの国内外学会発表を行っており、国内外の研究者からも期待されている若手研究者であり、ダイヤモンドの研究分野の将来を考えた場合、今後の研究進捗が期待されている。以上のことから、審査委員会としては学位申請者は博士(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。