



Title	DCアークプラズマジェットCVD法によるダイヤモンド薄膜の高速合成に関する研究
Author(s)	比嘉, 晃
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3113114
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

DCアークプラズマジェットCVD法による
ダイヤモンド薄膜の高速合成に関する研究

1996年

比 嘉 晃

DCアークプラズマジェットCVD法による ダイヤモンド薄膜の高速合成に関する研究

1996年

比嘉 晃

本論文は、気相合成ダイヤモンドを電子材料への応用するための基礎技術として、高品質なダイヤモンド薄膜を高速に合成することを目的に行った研究をまとめたものである。その合成手法としてDCアークプラズマジェットCVD法を用い、原料ガスの検討、ホモエピタキシャル膜および高配向膜の合成に関する研究をまとめたものである。本論文は、以下6章から構成されている。

第1章 序論

本章では、まず、ダイヤモンドの優れた諸物性について述べた後、ダイヤモンドの気相合成の歴史および現状について述べる。次に、気相合成ダイヤモンドの半導体分野への応用に関して、ダイヤモンド薄膜の高速合成の必要性を述べ、本研究の目的と意義を明確にする。

第2章 DCアークプラズマジェットCVD法によるダイヤモンド薄膜の合成

本章では、熱プラズマによるダイヤモンド合成について述べた後、本研究で用いたDCアークプラズマジェットCVD装置の原理と特長について述べる。また、本手法によりダイヤモンド薄膜の高速合成が可能であることを示す。

第3章 ダイヤモンド薄膜の合成における反応ガスと膜質の関係

アルゴン+水素+メタン系およびこのガス系に二酸化炭素を添加した場合のダイヤモンドの合成において、成長速度および膜質の関係について示す。そして、適当な二酸化炭素を添加することによって成長速度を向上できることを示す。また、二酸化炭素添加の効果についてプラズマ発光分析から考察した。

第4章 ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成

高圧合成ダイヤモンド基板上へのホモエピタキシャル成長を試み、その成長条件等についての実験結果を示した。そして、基板温度およびメタン濃度の違いによるダイヤモンドの表面モフォロジーの変化を(100)面および(111)面の成長速度の相対的な大きさによって考察した。また、X線二結晶法から、成長したエピタキシャル膜は、基板と同等あるいはそれ以上の品質であることを示し、DCアークプラズマジェットCVD法により高品

質なエピタキシャル膜が合成可能であることを示す。

第5章 (100)面配向ダイヤモンド薄膜の高速合成

各結晶面の成長速度と成膜条件（反応ガス濃度，基板温度）の関係について述べ，次いで，実際に，メタンガス濃度，および基板温度を変えて成膜した薄膜の表面モルフォロジーの変化について考察する。また，マイクロ波プラズマCVD法によりバイアス処理された基板を用いて，(100)面配向膜の高速合成を初めて可能にした。

第6章 結論

以上で得られた知見を総括し，本論文の結論を述べる。

目次

第1章 序論

1.1	ダイヤモンド合成の歴史	1
1.2	ダイヤモンドの気相合成	4
1.2.1	合成法	4
1.2.2	形成機構	7
1.2.3	評価法	10
1.3	本研究の目的	13
	参考文献	14

第2章 DCアークプラズマジェットCVD法によるダイヤモンド薄膜の合成

2.1	緒言	17
2.2	熱プラズマ	17
2.3	熱プラズマによるダイヤモンド薄膜の合成	18
2.4	DCアークプラズマジェットCVD装置	20
2.4.1	ダイヤモンド薄膜の合成	23
2.5	結言	27
	参考文献	28

第3章 ダイヤモンド薄膜の合成における反応ガスと膜質の関係

3.1	緒言	29
3.2	実験方法	29
3.3	メタン系によるダイヤモンド薄膜の合成	30
3.4	メタン+二酸化炭素系によるダイヤモンド薄膜の合成	31
3.4.1	二酸化炭素濃度の影響	32
3.4.2	原料ガス濃度の影響	36
3.4.3	メタン+二酸化炭素系のプラズマ発光分析	39

3.5 結言	41
参考文献	42
第4章 ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長	43
4.1 緒言	43
4.2 実験方法	44
4.3 成膜結果	44
4.4 X線二結晶法によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の 結晶性の評価	48
4.4.1 測定原理	48
4.4.2 実験結果	51
4.5 結言	53
参考文献	55
第5章 (100)面配向ダイヤモンド薄膜の高速合成	56
5.1 緒言	56
5.2 バイアス処理法による配向核の形成	57
5.3 ダイヤモンド薄膜の配向成長	60
5.3.1 実験方法	61
5.3.2 表面モルフォロジーへのメタン濃度および基板温度の影響	61
5.4 高配向ダイヤモンド薄膜の高速合成	64
5.5 (100)面高配向膜のカソードルミネッセンスによる結晶性の評価	67
5.6 結言	68
参考文献	70
第6章 結論	71
謝辞	74

第1章 序論

1.1 ダイヤモンド合成の歴史

ダイヤモンドは魅力的な輝きをもち、装飾用として古くから珍重され、権力の象徴にも使われてきた。ダイヤモンドをめぐって多くの悲喜劇が長い人間の歴史とともに演じられてきたといっても過言ではない。

この透明なダイヤモンドが真っ黒な炭と同じ炭素原子からなることが明らかになったのは1799年であった。ダイヤモンドは鉱物中でもっとも硬く、天然には主としてキンバライトやそれに由来する漂砂鉱床中に産し、後に述べるように立方晶ダイヤモンド構造の結晶構造を持っている。ダイヤモンドは上述したように、物質中で最高の硬度をもつが、硬いという特性以外にも絶縁性が優れている、熱伝導性が非常に高い、紫外から赤外線の高い波長にわたって光透過性が良いなど、種々の優れた資質を有する。しかもこの物質は半導体であることから、各種エレクトロニクス素子としての応用が期待されている。表1.1にダイヤモンドの性質をまとめた。比較のため、代表的な半導体および近年ダイヤモンドと競合すると考えられるワイドギャップ半導体についても同時に示した。この表から、ダイヤモンドの特長として、バンドギャップが5.5eVと大きい、低誘電率、キャリア移動度が大きい（特にホール）、熱伝導率が大きいなどが挙げられる。これらの特長を活かして、次のような半導体デバイスが期待できる。まず、バンドギャップが大きいと動作温度が高く高温環境下で使用可能である。また、比誘電率が低くキャリアの移動度が大きいと高速動作が可能である等である。

このように工業的に重要なダイヤモンドを人工的に合成しようとするのは当然で、1995年にGeneral Electronic社のグループによって初めてダイヤモンドが人工的に合成され[1]、現在、砥粒や硬質部材など、その硬さを主眼に置いた工業的利用が行われてきた。この高圧法による人工合成ダイヤモンドは半導体としての品質が劣る上、粒状であること、高硬度であり加工が困難であるという理由から、上記のような半導体デバイスなどのエレクトロニクス材料としての応用は困難であった。

表1.1 ダイヤモンドと代表的な半導体材料の諸特性.

			Diamond	Si	c-BN	SiC	GaAs
物 性	対称性		ダイヤモンド型(Fd3m) 六 晶型(P63/mmC)	ZB型 アモルファス	ZB型(Fd3m) WZ型 (C6mc)	ZB型 WZ型 ホリタイプ	ZB型 r
	格子定数(Å)		Cubic : a = 3.567 Hexagonal : a = 2.52 : c = 4.12	5.4307	3.615	3C : a = 4.3596 2H : a =3.0753 c = 4.048	5.653
	結合距離(Å)		1.544	2.325	1.565	1.888	2.488
	結合エネルギー(kCal/mole)		85.4	54.5		73.9	38.9
	密度(g/cm ³)		3.52	2.30	3.49	3.10	5.32
	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ deg ⁻¹)		2.3	4.2	3.7	3.7	6.5
機 械 特 性	硬度	Mohs	10	7	9.5	9	
		Knoop (kgf/mm ²)	7000 - 10000		4500 - 4800	1875 - 3980	
	ヤング率(MPa)		7.86	2.0	5.2	4.0	
	ポアソン比		0.20		0.2	0.2	
熱 特 性	比熱(Cal/deg)		0.122	0.180	0.121	0.17	0.038
	熱伝導率 (Cal/(cm· s·deg))	25℃	5.0	0.36	1.4	0.65	0.13
		100℃	3.1	0.26	1.6	0.48	0.09
電 子 特 性	バンド ギャップ (eV)	直接	7.4	3.4	8.4	6.0	1.4
		間接	5.5	1.1	6.4 - 7	2.3	1.8
	移動度 (cm ² /V·s)	正孔	2100	450		70	420
		電子	2000	1500		460 - 1000	8500
	誘電率(at 1 MHz)		5.7	12	6.5	10	13
	比抵抗(Ω·cm)		10 ¹⁶	2×10 ⁵	10 ¹²		10 ⁸
光 特 性	屈折率		2.4195	3.448	2.117	2.65 - 2.69	3.4

初期の低圧下でのダイヤモンドの気相合成は、1950年代後半から1970年代初めにかけて、Eversole[2], Angusら[3-5], Derjaguinら[6]によって達成された。これらは、何れも、メタンなどの炭化水素の熱分解でダイヤモンド種結晶上に成長させるものであった。また、それと同じ時期に、Aisenbergらがカーボンイオンを基板に衝突させることによって薄膜を形成する方法を報告している[7]。

1970年後半では、Whitmellら[8], Hollandら[9], Andersonら[10], Voraら[11]により、プラズマを用いて原料ガスを分解することで炭素薄膜の合成が試みられたが、形成された膜は無定形の構造を持ち、物理的性質がダイヤモンドに類似していることから、ダイヤモンド状炭素と呼ばれた。また、Weissmantelら[12]は、炭化水素ガスをプラズマ分解し、イオン種を基板に向かって加速して成膜することにより、絶縁・透明・硬質な炭素膜を得て、これをi-C膜と呼んだ。Nanbaら[13]も同様な方法（イオン化蒸着法）で、無定形な部分とダイヤモンド構造との両方を含む膜を得ている。

1980年にSpitsynら[14]は、黒鉛を水素で気化して基板に輸送する方法（化学輸送法）により、はじめてダイヤモンド以外の基板にダイヤモンドの核形成を確認した。彼らは、ダイヤモンドを生成するには、原子状水素の存在が重要であるとしており、その発生法として熱およびプラズマを用いたと記述している。

日本では、科学技術庁無機材質研究所の松本らのグループが、原子状水素のダイヤモンドの形成にかかわる役割に注目し、熱フィラメントCVD法を開発し、シリコン上にダイヤモンドを合成することに成功した[15]。これが発端となり、その後CVD法によるダイヤモンド合成の研究は急速に進展し、低温、低圧においてもダイヤモンドの合成が可能であることが広く認められるようになった。それ以降、マイクロ波プラズマCVD法[16]、高周波プラズマCVD法[17]、直流プラズマCVD法[18]、プラズマジェットCVD法[19]、燃焼炎法[20]等が次々と開発された。

これらの気相合成法により、膜状のダイヤモンドの合成が可能となり、ダイヤモンドの応用に新たな可能性を生み、現在、高機能性材料として広範囲の分野から注目され、活発な研究がなされている。

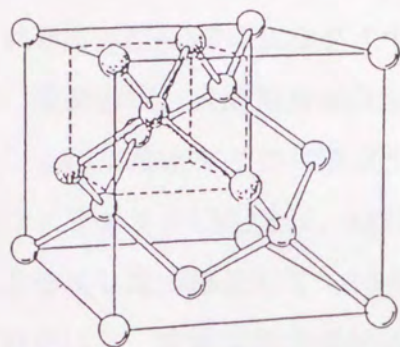
1.2 ダイヤモンドの気相合成

1.2.1 合成法

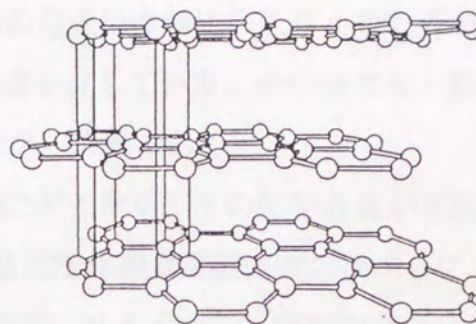
ダイヤモンドを構成する元素である炭素には、可能な化学結合として、3種類の混成軌道 sp 、 sp^2 、そして sp^3 があり、この混成軌道の違いにより四つの同素体をもつ。ダイヤモンドは、炭素原子同士の化学結合が sp^3 混成軌道のみからなり、その結合方向が正四面体の中心に四隅に向かう3次元的事であることから、ダイヤモンド結晶構造をなすものである。他の炭素の同素体としては sp^2 混成軌道の2次元結晶であるグラファイト、 sp 混成軌道の1次元結晶のカルビンがあり、また、最近、 C_{60} に代表される種々のフラーレン物質は sp^2 混成軌道の3次元分子から成る炭素の同素体の一つである。図1.1にこれらの構造を示す。これらの結晶質以外に、非晶質な構造を持つ膜状の物質としてアモルファス・カーボン (a-C) あるいはダイヤモンド状炭素 (Diamond like carbon ; DLC) と呼ばれるものがある。これらは、水素を含有している場合は、水素化アモルファス・カーボン (a-C:H) 呼ばれる。

ダイヤモンドの合成には、高圧法と低圧法がある。高圧下でダイヤモンドを合成する高圧法には、高い圧力を発生させる方法によって静的加圧法と衝撃圧縮法とに分けられる。前者は、原料のグラファイトなどを高圧容器中に閉じこめ加圧・加熱する方法であり、後者は火薬の爆発によって瞬間的に発生する高圧・高温のエネルギーを利用する方法である。両者いずれの方法でも、合成されるダイヤモンドは数mm～数nmとそのサイズには幅があるものの、その形状はいずれも粒あるいは塊状のものである。従って、その用途は、砥粒や、切削工具あるいは耐摩耗具に限られる。それに対し、低圧気相法は炭素を含んだガスを熱やプラズマによって分解し、基板表面にダイヤモンドを合成させるものである。気相法によるダイヤモンドの合成技術が発明されたことにより、基材上に薄膜状のダイヤモンドを形成できることから、その応用範囲が広がり、ダイヤモンドの応用研究が広範囲の分野で活発に行われるようになった。

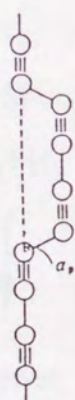
ダイヤモンドの気相合成は、化学活性を利用した熱CVD法、熱フィラメントCVD法、低温プラズマCVD法などの化学的堆積 (CVD) 法とイオンの運動エネルギーを利用したイオンビーム法、イオンビームスパッタ法、イオン化蒸着法などの物理的



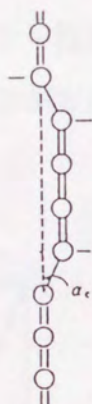
(a) ダイヤモンド



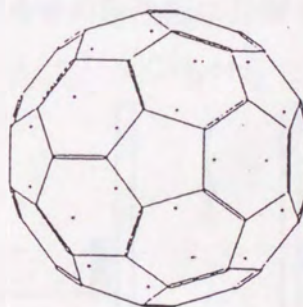
(b) グラファイト



(c) カルピン
(Polyynes型)



(d) カルピン
(Cumulene型)



(e) C₆₀ (フラーレン)

図1.1 炭素同素体の結晶構造

堆積 (PVD) 法に分けられる。

CVD法によるダイヤモンドの合成では、グラファイト系炭素が熱力学的に安定相であるため、合成されたダイヤモンド薄膜中に、ダイヤモンド以外の上記の副生成物がいくらかの割合で存在する。このようなグラファイトや非晶質炭素などの非ダ

イヤモンド成分がダイヤモンド薄膜中に存在すると、ダイヤモンドの優れた特性を生かすことができなくなる。したがって、気相からのダイヤモンド薄膜の合成において非ダイヤモンド成分の析出、残留を如何に抑え、除去するかが重要になる。

これまで、CVD法によるダイヤモンド薄膜の合成は多岐にわたり、それぞれ高速合成、低温合成、大面積合成などの様々な特長を有している。その中でも、熱フィラメントCVD法とマイクロ波プラズマCVD法が一般的である。

熱フィラメントCVD法は、はじめて連続的にダイヤモンドの気相合成が可能であることを示した方法として、1982年に科学技術庁無機材質研究所の松本らにより報告された[15]。実験装置の概略図を図1.2に示す。この手法は、真空容器内に設置した基板の上方5~10mmの位置にタングステンフィラメントをおき、これを通電加熱によって2000℃以上にする。基板はフィラメントからの輻射熱あるいは外部加熱装置によって約600~1000℃に保持する。原料ガスとしては水素とメタン等の炭化水素系ガスを用い、ガス圧は数十~数百Torrである。原料ガスは、加熱されたフィラメントで熱分解し、炭化水素ラジカルや水素ラジカル等の活性種に分解される。こ

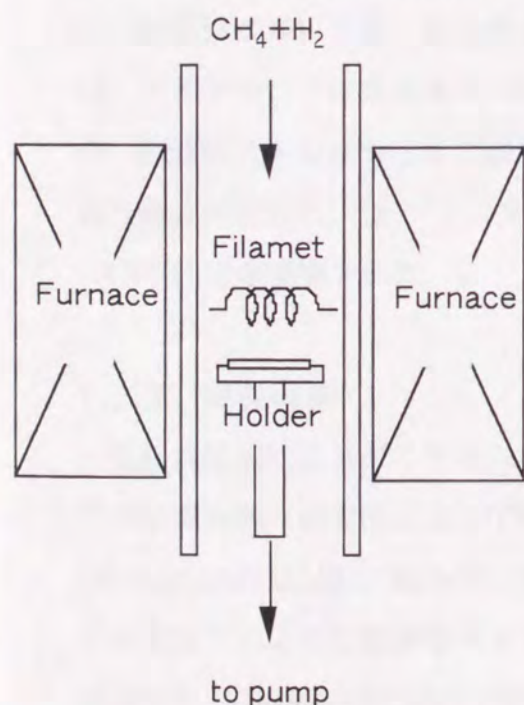


図1.2 熱フィラメントCVD装置の概略図

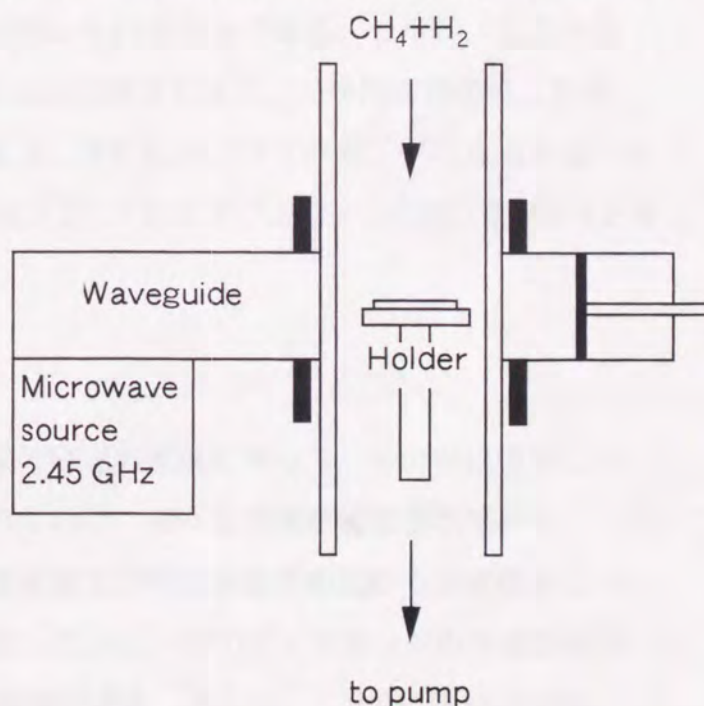


図1.3 マイクロ波プラズマCVD装置の概略図

れが基板表面に拡散し熱力学的条件（基板温度、圧力）で決まる平衡濃度以上に反応種が供給され、ダイヤモンドが形成される。このとき、同時にグラファイトや非晶質炭素などの非ダイヤモンド成分が析出するが、ガス中に存在する原子状水素によって選択的に除去されるため、ダイヤモンドのみが成長すると考えられている。しかし、熱フィラメントを構成する物質が不純物としてダイヤモンド薄膜中に混入することが問題視されている[21][22]。

マイクロ波プラズマCVD法は1982年に同じく無機材質研究所の加茂らによって報告された[16]。図1.3に典型的な装置の概略図を示す。これは、2.45GHzのマイクロ波を反応容器に照射し、マイクロ波放電によって励起されるグロー放電プラズマにより原料ガスを励起・解離させ、炭化水素ラジカルや水素ラジカルを生成し、基板上にダイヤモンドを析出させる方法である。基板温度は約600～1000℃、原料ガスとして水素と炭化水素系の混合ガスを用いる場合が多いが、一酸化炭素と水素の混合ガスを用いる場合もある。ガス圧は数十Torrである。この方法は、熱フィラメントCVD法と同様に装置の構成が単純であり、また不純物の混入がほとんどなく、再現性が良いため、現在最も多く用いられる方法である。しかし、この方法は、ダイヤモンドの成長速度が1～数 $\mu\text{m/h}$ 程度であり、工学的応用を考えた場合、製造コストの点からまだ課題がある。そのため、ダイヤモンドの高速合成への取り組みが計られ、DCプラズマCVD法、DCプラズマジェットCVD法、RF熱プラズマCVD法等が開発された。

1.2.2 形成機構

気相合成法によるダイヤモンド合成の研究の進展に伴って、その形成機構についての研究も種々の方法によってなされており、様々な機構が提案されている。Derjaguinらは[23]、熱力学、反応速度論及び同位体効果の面から形成機構について考え以下のような形成モデルを提案した[24]。CVDダイヤモンドの合成領域は、炭素の P - T 平衡相図において準安定領域にある（図1.4）。一般に固相の炭素には、3種類の結合状態によって決定されるダイヤモンド（ sp^3 ）、グラファイト（ sp^2 ）、カルビン（ sp ）の3つの状態がある。CVDダイヤモンドの合成領域では、グ

ラファイトの状態が安定であり、通常、ダイヤモンドの合成時には非ダイヤモンド成分も同時に生成される。しかしながら、核形成の理論によれば、結晶核がnmのサイズであると、表面エネルギーの寄与は相の安定に逆の効果をもたらすため、同数の原子からなるダイヤモンドとグラファイトの核ではダイヤモンドの核の方が安定である。このバランスは原子の揺らぎに依存するが、結晶の安定成長が起こるには、この揺らぎによって核がある臨界の大きさを越えることが必要である。

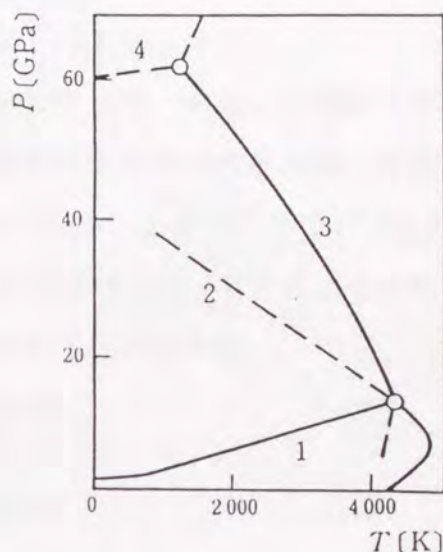


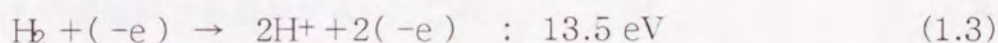
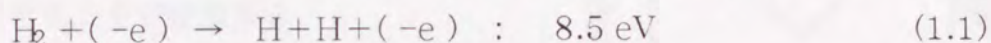
図1.4 炭素の圧力-温度(P - T)平衡相図

一方、熱力学的観点からは、ダイヤモンド表面上にある炭化水素（気体炭素）の平衡蒸気圧は、グラファイト表面上にある炭化水素（気体炭素）の平衡蒸気圧の2倍であるため、ダイヤモンド表面上よりもグラファイト表面上の方が容易に過飽和に達する。それゆえ同一基板においてダイヤモンドとグラファイトの両方が生成するが、一度グラファイトが基板をおおってしまうとダイヤモンドの生成は抑止される。

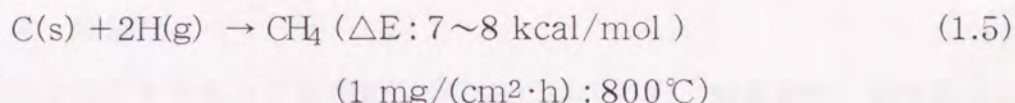
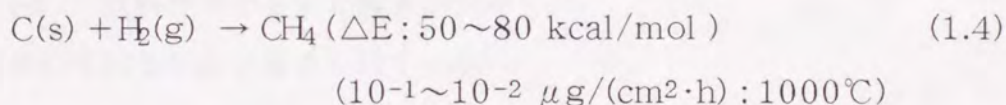
また、速度論的観点から言えば、核形成密度は、温度、過飽和度、基板の表面構造および表面粗さに依存する。ダイヤモンド基板（111）面上に生成するダイヤモンドとグラファイトの核形成速度の比の過飽和度依存性を計算すると[23]、ある過飽和度においてダイヤモンド／グラファイトの核形成速度の比はピークを有する。従って、ダイヤモンドがグラファイト形成を抑えて生成される適当な過飽和度領域が存在する。その後、同位体効果やメチルラジカルによる機構など多数の形成機構が提案された。しかしながら、ダイヤモンドの気相合成の統一的な機構は依然として確定されていない。現在のところ、原子状水素はダイヤモンド生成と同時に析出

するグラファイトや非晶質炭素を選択的に除去するのに必要とされ、ダイヤモンド形成に重要な役割を果たしていることはほぼ間違いないと考えられている。そこで、気相合成ダイヤモンドの形成機構について以下のように考える。

プラズマ、熱などによって、反応ガスに活性化エネルギーを与えて解離させることにより種々の励起種ができる。その中の一つである単原子炭素が下地に到達して堆積していく。その時、炭素原子はダイヤモンド (sp^3) とグラファイト (sp^2) の二通りの結合をとると考えられる。CVDプロセスにおいては、プラズマ中でキャリアガスの水素から原子状の水素が大量に生成されることがわかる。



原子状水素は水素分子に比べて一桁低いエネルギーで10⁴倍以上の反応速度を持って個体炭素と反応することが次式からわかる。



原子状水素は、 sp^2 結合をとるグラファイトやアモルファス炭素の分解には有効であるが、安定性のよい sp^3 結合をとるダイヤモンドを分解できる程の活性励起状態となっている原子状水素は非常に少ないため、ダイヤモンドの分解速度は非常に遅い。その結果、ダイヤモンドの合成時にプラズマ中に生成される原子状水素が、ダイヤモンドと同時に析出するグラファイトをダイヤモンドより速く除去し、かつその析出を抑制し、結果的にダイヤモンドのみを堆積させる。このモデルを図1.5に示

す。

ダイヤモンドの選択的析出に関しては次のような機構も考えられる。すなわち、成長の過程で炭素の二重結合 (sp^2) が形成されると活性化された水素によりその二重結合はひらかれる。 sp^3 結合でも分解は起こるがその速度は sp^2 の場合に比べて遅い、その結果、 sp^3 が残りダイヤモンドが成長する。

近年、 CO 、 CO_2 やアルコール等の酸素を含んだガスを原料ガスとしたり、酸素そのものを添加する場合が多い。これは、気相中に酸素が存在した方が結晶性がよくなる傾向がみられるためで、グラファイトや非晶質炭素の sp^2 結合の効果的な除去による sp^3 結合の選択的析出、あるいは、原料ガスの分解に酸素が大きく寄与しているためと考えられている。

1.2.3 評価法

気相合成ダイヤモンドを評価する方法には化学的、結晶学的、物性的な手法がある。評価の第一の目的は、それがダイヤモンドであるかどうかにある。次に、どれだけ理想的なダイヤモンドの物性を有するかである。一般的に気相法で異種基板上に合成されたダイヤモンドは、薄膜状あるいは粒子状で、その膜厚及び粒径は $0.1 \mu m \sim 100 \mu m$ 程度である。また、現時点では、CVD法による人工合成ダイヤモンド基板上へのホモエピタキシャル成長の場合を除き、多結晶で、その粒界にグラファイト相、アモルファス炭素相が存在する場合がある。従って、ダイヤモンドのバルク結晶で通常用いられる、機械的強度、屈折率、光透過率、熱伝導率などによ

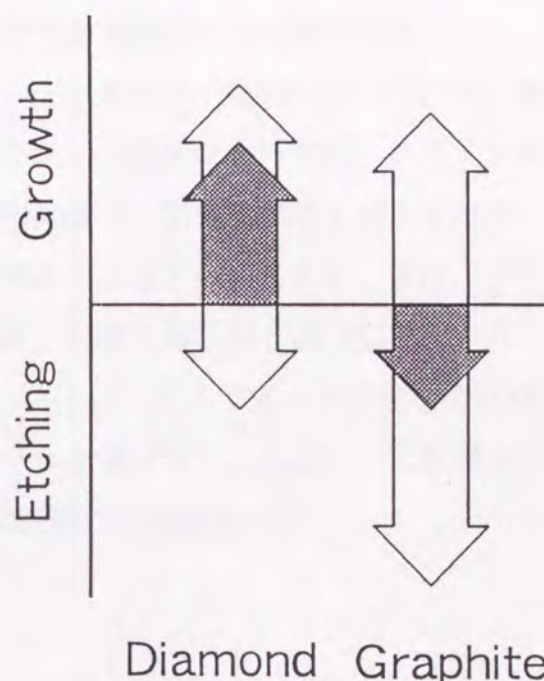


図1.5 成長速度とエッチング速度の差。この差によって結果的にダイヤモンドのみが成長する。

るマクロな評価方法は、それらの結晶粒界の状態も含んだ評価であることに注意する必要がある。また、ミクロな評価法については、どの部分を評価しているのかを把握し、その結果が全体の評価として妥当かどうかを検討する必要がある。

ダイヤモンドの評価法としては、ダイヤモンドの同定に一般的に用いられるX線回折法(XRD)、ラマン分光法がある。特にラマン分光法においては、グラファイト、アモルファス炭素等の非ダイヤモンド成分もラマン活性の構造を有するため、これらの存在を確認でき、膜質の定性的な評価として良く用いられる。また、ダイヤモンド中の不純物の評価は、赤外線吸収分析、X線光電子分光法(XPS)、カソードルミネッセンス(CL)等によって行う。さらに、ダイヤモンドの表面の状態を調べるのに、走査型電子顕微鏡(SEM)、オージェ電子分光(AES)、X線光電子分光法(XPS)などがある。表1.2にこれらの評価法の特徴を示す。

評価法	特徴	適用範囲	測定対象
X線回折法(XRD)	結晶性の評価、相の同定	単結晶、多結晶、薄膜	結晶相、結晶サイズ
ラマン分光法	結晶性の評価、不純物の検出	単結晶、多結晶、薄膜	結晶相、不純物
赤外線吸収分析	官能基の検出、膜質の評価	薄膜、粉末	官能基、膜質
X線光電子分光法(XPS)	元素分析、化学状態の評価	薄膜、粉末	元素、化学状態
カソードルミネッセンス(CL)	不純物の検出、膜質の評価	薄膜、粉末	不純物、膜質
走査型電子顕微鏡(SEM)	表面形態の評価	薄膜、粉末	表面形態
オージェ電子分光(AES)	元素分析、表面状態の評価	薄膜、粉末	元素、表面状態

表1.2 ダイヤモンドの評価法

評価方法	入射粒子	観測粒子	得られる情報	検出深さ
赤外線吸収分析	赤外線 2.5 - 25 μm	赤外線 2.5 - 25 μm	元素分析 結合状態	
オージェ電子分光	電子 0.1 - 5keV	電子 20 - 200eV	元素分析 化学結合状態	~30 Å
X線光電子分光	X線 1 - 10keV	電子 0 - 10keV	元素分析 化学結合状態	~50 Å
紫外線光電子分光	紫外線 4 - 40eV	電子 0 - 10keV	化学結合状態 バンド構造	ML ~ 数ML
電子エネルギー損失分光	電子 50 - 1000eV	入射電子 (非弾性散乱)	バンド間遷移 プラズモン	ML ~ 20 Å
ラザフォード後方散乱	H ⁺ , He ⁺⁺ 1 - 2 MeV	入射イオン	元素分析 深さ方向分析	~ μm
走査型電子顕微鏡	電子 0.1 - 100keV	電子 0 - 10eV	表面形状	表面 ~0.1 μm
カソードルミネッセンス	電子 0.1 - 100keV	光子 1 - 7eV	バンドギャップ 結晶欠陥, 不純物	0.1 ~ 10 μm
ラマン散乱	光子 2 - 3eV	光子 2 - 3eV	結晶構造	バルク
X線回折	X線 1 - 10keV	X線 1 - 10keV	結晶構造 格子定数	~0.1 μm
反射高エネルギー電子線回折	電子 10 - 50keV	入射電子 弾性散乱	表面結晶構造 格子定数	ML ~ 数ML
走査型プローブ顕微鏡	-	電子	表面形状 電子状態	最表面 ML

※ML : monolayer

1.3 本研究の目的

ダイヤモンド薄膜の気相合成が可能となり、これまでに数多くのダイヤモンド薄膜合成の研究がなされてきた。現在、単にダイヤモンドという物質を合成するというだけであれば、それほど困難なことではなくなっている。しかし、ダイヤモンドを工学的材料として考えるのであれば、まだ残された課題がたくさんある。すなわち、成膜温度の低減、成膜速度の向上、大面積化、ヘテロエピタキシー、高純度化、n型不純物のドーピング等が挙げられる。これらは、それぞれ個々の課題だけを考えるのであれば、ある程度の成果が上がっている。しかし、これらの課題を二つあるいは三つ同時にクリアしている合成法は少ない。

成膜速度の点で言えば、すでに、プラズマジェットCVD法、燃焼炎法などによって、 $900\sim 10\ \mu\text{m/h}$ の成膜速度が実現されているが、これらの手法で得られる膜は、多結晶の薄膜であることがほとんどであり、電子デバイス材料としての応用を考えるならば、エピタキシャル技術の課題を越えなければならない。

現在、エピタキシャル膜の高速合成としては、燃焼炎法によるホモエピタキシャル成長の試みが報告されており[25][26]、プラズマジェットCVD法においてもわずかの報告があるのみである[27][28]。また、最近、バイアス処理基板上へのヘテロエピタキシャル膜の合成が盛んに研究されているが[29]–[34]、DCアークプラズマジェットCVD法による合成の報告はほとんどないのが現状である。

本研究は、ダイヤモンド薄膜の電子デバイスへの応用に必要な、エピタキシャル膜の高速合成を実現するため、DCアークプラズマジェットCVD法による、高品質ダイヤモンド薄膜のエピタキシャル成長に関する知見を得ることを目的としている。

参考文献

- [1] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentof Jr. : Nature 176 (1955) 51.
- [2] W. G. Eversole : US Patent 3030187, 3030188 (1962)
- [3] J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko : J. Appl. Phys. 39 (1968) 2915.
- [4] D. J. Poferl, N. C. Gardner and J. C. Angus : J. Appl. Phys. 44 (1973) 1428.
- [5] S. P. Chauhau, J. C. Angus and N. C. Gardner : J. Appl. Phys. 47 (1976) 4746.
- [6] B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lykuanouovich, B. V. Spitsyn, V. A. Ryanov and A. V. Lavrentyev : J. Cryst. Growth 2 (1968) 380.
- [7] S. Aisenberg and R. Chabot : J. Appl. Phys. 42 (1971) 2953.
- [8] D. S. Whitmell and R. W. Williamson : Thin Solid Films 35 (1976) 255.
- [9] L. Holland and S. M. Ojha : Thin Solid Films 48 (1976) L17.
- [10] L. P. Anderson and S. Berg : Vacuum 28 (1978) 449.
- [11] H. Vora and T. J. Moravec : J. Appl. Phys. 52 (1981) 6151.
- [12] K. Bewilogua, D. Dietrich, L. Pagel, C. Schurer and C. Weissmantel : Surf. Sci. 86 (1979) 308.
- [13] T. Mohri and Y. Namba : J. Appl. Phys. 55 (1984) 3276.
- [14] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin : J. Cryst. Growth 52 (1981) 219.
- [15] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka : Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L183.

- [16] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka : J. Cryst. Growth 62 (1983) 642.
- [17] S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi : Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 737.
- [18] K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka : Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 728.
- [19] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino : Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 437.
- [20] 広瀬, 三ツ泉 : *New Diamond* 4 (1988) 34.
- [21] E. Gheeraert, A. Deneuville, M. Brunel and J. C. Oberlin : *Diamond and Relat. Mater.* 1 (1992) 504.
- [22] M. Toguchi, A. Higa, A. Fukuda and A. Hiraki. : *Proc. 4th Int. Conf. New Diamond Science and Technology, Kobe, 1994* (MYU, Tokyo, 1994) 419.
- [23] B. V. Derjaguin and D. V. Fedoseev, *Growth of Diamond and Graphite from Gas Phase*, Nauka, Moscow, (1977) (in Russian).
- [24] A. R. Badzian and R. C. Devries : *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 385.
- [25] K. Snail, C. Vold, C. Marks and J. Freitas, Jr. : *Diamond and Relat. Mater.* 1 (1992) 180.
- [26] K. Snail, R. Vardiman, J. Estrea, C. Merzbacher, C. Craigie, C. Marks, R. Glosser and J. Freitas, Jr. : *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 7561.
- [27] Z. P. Lu, K. Snail, C. Marks, J. Heberlein and E. Pfender : *Proc. Second Int. Symp. on Diamond Materials* (The Electrochemical Society pennington, 1991) 99.
- [28] K. A. Snail, C. M Marks, Z. P. Lu, J. Heberlein and E. Pfender : *Mater. Lett.* 12 (1991) 301.

- [29] B. R. Stoner and J. T. Glass : Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 698.
- [30] T. Suzuki, M. Yagi and K. Shibuki : Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 557.
- [31] T. Suesada, K. Ohtani, N. Nakamura and H. Kawarada : *Proc. 4th Int. Conf. New Diamond Science and Technology, Kobe, 1994* (MYU, Tokyo, 1994) 267.
- [32] H. Kawarada, T. Suesada and H. Nagasawa : Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 583.
- [33] X. Jiang and C. -P. Klages : *Diamond and Related Materials* 2 (1993) 1112.
- [34] S. D. Walter, B. R. Stoner, J. T. Stoner, P. J. Ellis, D. S. Buhaenko, C. E. Jenkins and P. Southworth : Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1215.

第2章 DCアークプラズマジェットCVD法による ダイヤモンド薄膜の合成

2.1 緒言

DCアークプラズマジェットCVD法は、熱プラズマにより原料ガスを効率よく分解できるので、ダイヤモンドの高速合成の点では、燃焼炎法と並んで優れた合成法であり、熱フィラメントCVD法とマイクロ波プラズマCVD法など他の合成法に比べ十倍から数十倍の高い成長速度が実現できる。本章では熱プラズマによるダイヤモンド合成について概観した後、本研究で用いた、DCアークプラズマジェットCVD法の原理、装置構成について述べる。

2.2 熱プラズマ

材料プロセスに利用されるプラズマは、一般に二つのタイプに分類される。すなわち、

- (1) 平衡プラズマ（熱プラズマ）
- (2) 非平衡プラズマ（非熱プラズマ）

である。平衡プラズマとは、熱プラズマともよばれ、熱平衡状態にあるプラズマのことである。しかし、厳密に物理的に定義されるような熱平衡を意味するのではなく、いわゆる局所熱平衡状態のプラズマ、すなわち、系全体が熱平衡状態になくても、その部分部分が熱平衡状態とみなせるプラズマを指している。この熱プラズマの最も重要な二つの特徴として挙げられるのは、プラズマ中の各部分で電子と重い粒子（イオン、ラジカル、原子、分子など）の温度が等しいこと、化学平衡が成り立っていることである。

熱プラズマを生成するには、DCアーク放電が良く用いられる。アーク放電は大気圧程度の圧力下において行われる放電で、熱陰極から出る熱電子によって放電が持続される。アーク放電の電圧は通常、10～数十Vと低いが、電流は100～1000 Aと大きい。この方法で得られる熱プラズマではガス温度が $1\sim 2\times 10^4\text{K}$ になっている。

る。

熱プラズマプロセスの第一の特徴は、超高温に起因する反応速度の飛躍的増大である。第二は、熱プラズマが、燃焼炎のように化学的エネルギーの放出ではなく、電力により発生するのが常であることから、リアルタイムで超高温状態を電氣的に制御可能なことであり、プロセスではこの制御性が最も重要な因子となる。第三は、プラズマ空間の周りには当然通常の雰囲気空間が存在し、その境界には非平衡な境界相が出現することである。積極的にこの非平衡状態を利用することにより、通常では得られない反応や温度履歴、または、急激な温度勾配を得ることが可能となる。近年、こうした熱プラズマの特徴を生かして超微粒子合成[1]、CVD[2,3]、焼結などの分野への適用が注目されている。

2.3 熱プラズマによるダイヤモンド薄膜の合成

高圧安定相であるダイヤモンドの低压合成は、成長点での温度、圧力に対し気相中に過剰活性種が存在するという大きな非平衡状態の利用によってなされる。この過剰活性種の発生法として、熱フィラメント法と低温（非平衡）プラズマを用いる方法が最も多く用いられている。この非平衡プラズマでは、気相（重粒子）温度はダイヤモンドの熱化学的成長温度（600～1100℃）に近いが、それより低い温度となっており、ダイヤモンドの合成には都合がよい。一方、熱プラズマは平衡プラズマであるということ、気相温度が高く熱容量が大きいことから、高温不安定相である（約1400℃以上で黒鉛へ変化し始める）ダイヤモンドの合成には不適當と考えられていたが、基板を十分に冷却し、上記の成長温度を保つことによって、ダイヤモンドの合成に用いられるようになった。この熱プラズマを用いるダイヤモンド合成の最大の特長は、高速合成である。これは、熱プラズマの高プラズマ密度、高活性種（イオン、原子、ラジカル）密度に依っている。すなわち、高い温度のプラズマ中から低い温度の基板上へ過剰活性種が供給できるという非平衡性を利用していると考えることができる。

熱プラズマによるダイヤモンドの合成には、高周波熱プラズマ[2]およびDCアーク放電[3]を用いたものが最初に報告され、続いて、DCアークプラズマジェット[4,5]

とマイクロ波熱プラズマ[6]を用いる方法が報告された。これら装置の概略図を図2.1に示す。

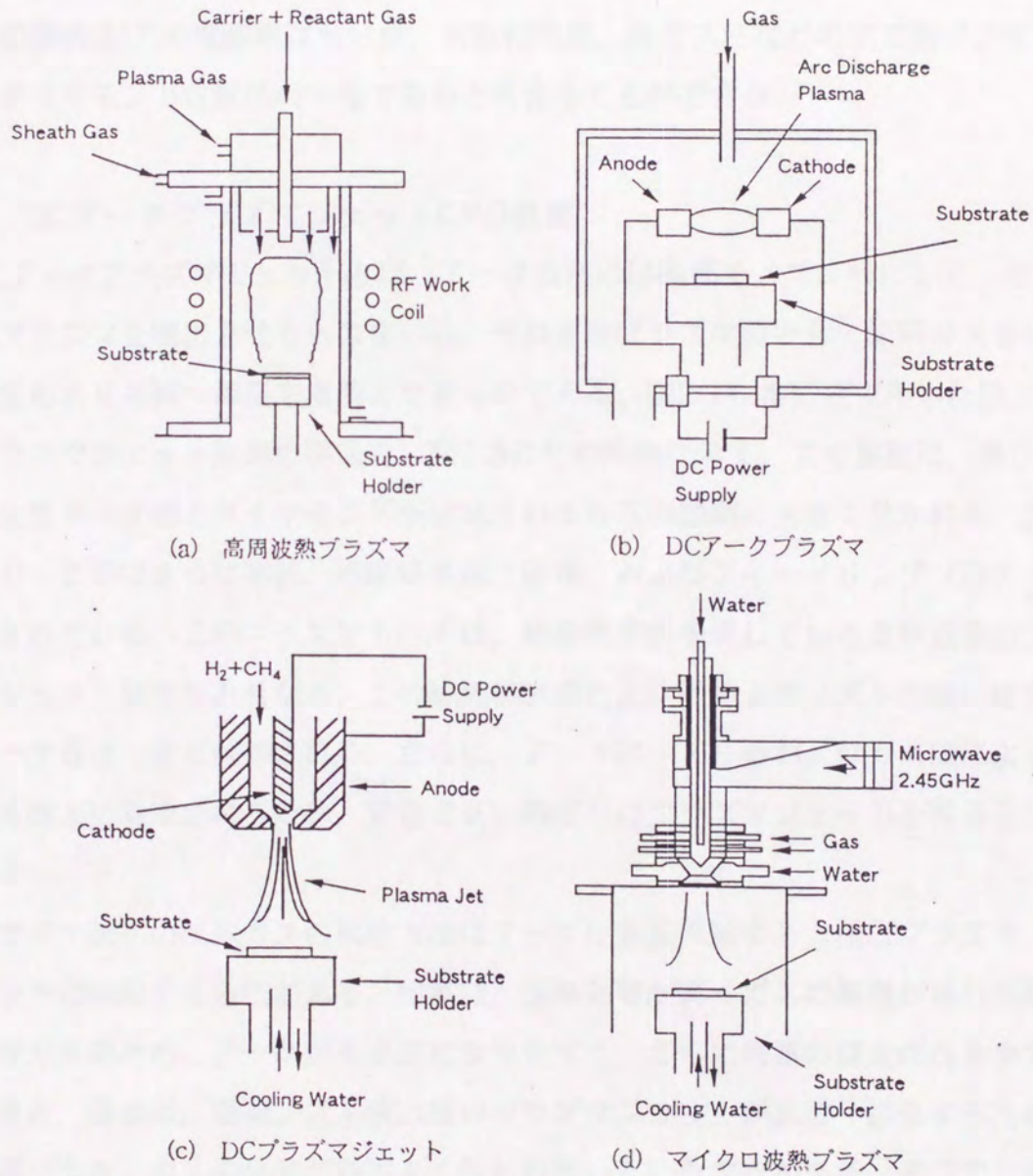


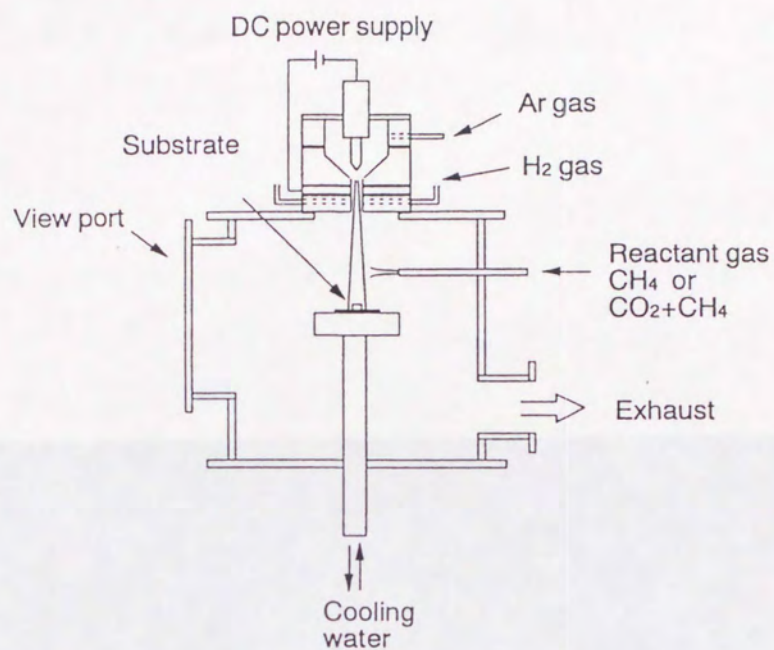
図2.1 熱プラズマによるダイヤモンド合成装置の概略図

DCアーク放電（図2.1(b)）は、2本のタングステンロッド間のアーク放電下に基板を置くという簡単な装置であるが、制御性の良さ、放電の安定性などの点でプラズマジェットの方が優れている。また、ここでは示さなかったが、酸素-アセチレン炎などの燃焼炎[7]も電離率は低い、高気相温度、高ガス圧などの点で熱プラズマによるダイヤモンド合成法の一つであると考えることができる。

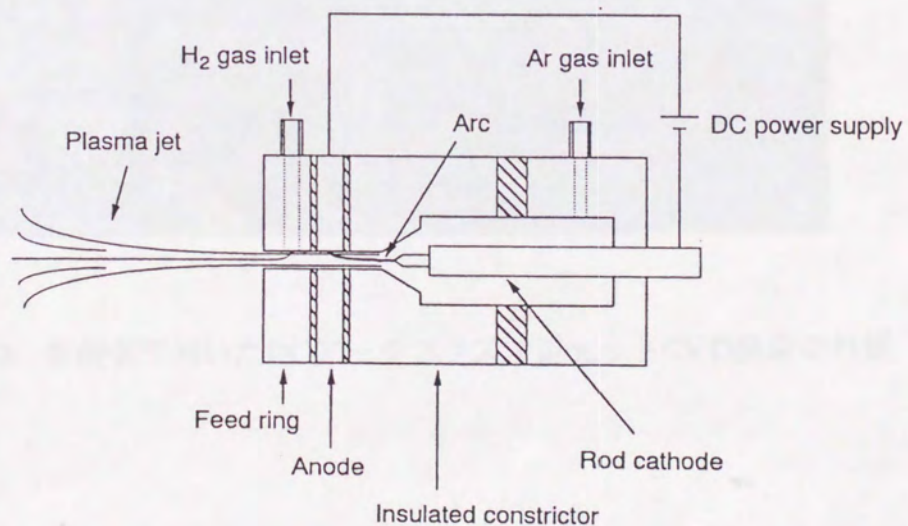
2.4 DCアークプラズマジェットCVD装置

DCアークプラズマジェットとは、アーク放電の陽極部をノズル状にして、そこから熱プラズマを噴出させるものをいい、それを熱プラズマ源として原料ガスを分解・反応させ基板へ薄膜を堆積させるものである。図2.2に本研究で用いたDCアークプラズマジェット装置の構成を、図2.3にその外観に示す。この装置は、熱プラズマ発生用トーチ部とダイヤモンドが合成される反応容器部に大きく分かれる。プラズマトーチ部はさらに陰極、絶縁集束部、陽極、およびフィードリング（FR）から構成されている。このプラズマトーチは、絶縁集束部を有している点が通常のプラズマジェット発生器と異なる。この絶縁集束部により陽極点がノズル先端に固定されアーク長は一定に保持される。さらに、アークはノズル壁およびガス流によってノズル軸上に集束されるため、安定で高い熱出力のプラズマジェットを得ることができる。

プラズマ流への反応ガスの供給方法はアークに直接供給する方法とプラズマジェットに供給する方法がある。前者は、加熱効率が高くガスの解離が進む反面、反応性ガスのため、アークが不安定になりやすく、さらに電極の腐食が起きやすい。また、後者は、陽極ノズル噴出後のプラズマジェットが拡散・膨張するため温度が低くなり、ガスの分解が効率よく行われないう欠点がある。そこで、本装置では陽極ノズルの下流に陽極と同じ内径をもつFRを設け陽極と電氣的に絶縁した。ガスは、このFR内からプラズマ流へ供給する方法を用いている。この方法は、プラズマ流をFR内に閉じこめ、拡散・膨張に伴う温度低下を防ぎ、導入ガスの効果的な加熱および解離を可能とするだけでなく、アークや電極への影響も抑えられる



(a) DCアークプラズマジェットCVD装置



(b) プラズマトーチ部

図2.2 本研究で用いたDCアークプラズマジェットCVD装置の概略図

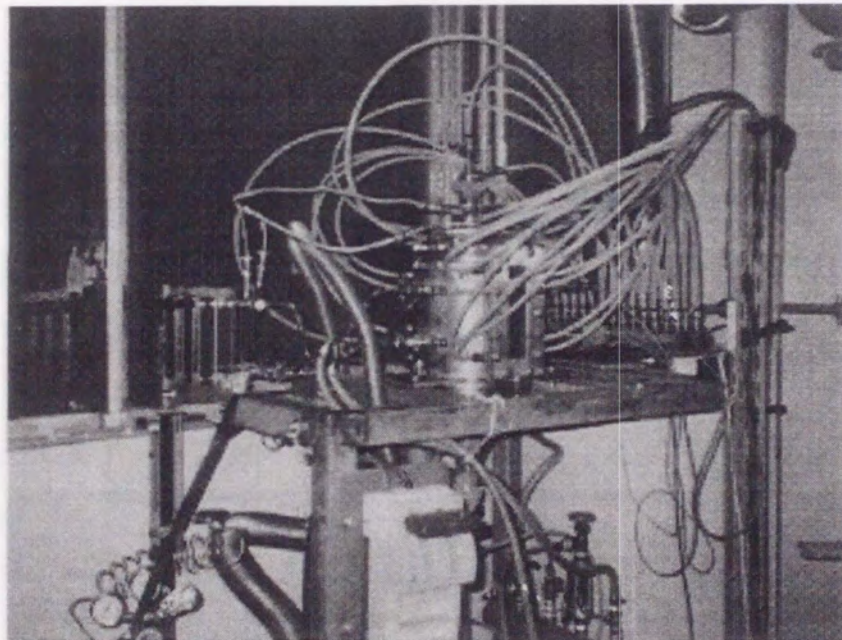


図2.3 本研究で用いたDCアークプラズマジェットCVD装置の外観

という利点を有する。具体的には、この部分より水素を導入し、アークはアルゴンガスを導入し発生させている。また、原料ガスとしては、メタンなどの炭化水素あるいはアルコールなどの有機物を用いるが、これらの原料ガスはFR内より導入すると、ノズルにすすなどが付着する場合があります。放電の安定性を損なうため、原料ガスは反応容器部でジェット流に対して横から導入するようにしている。また、この導入方法をとることにより、単にプラズマの安定性という点だけでなく、原料ガス濃度を変化させた場合のプラズマジェットの長さがFR内より導入する場合よりその変化が少ないため、基板温度の変動が少ないという利点もある。

2.4.1 ダイヤモンド薄膜の合成

本研究で行ったダイヤモンド薄膜合成の条件を表2.1に示す。

本研究では、使用するガスをその役割や導入法の違いから、便宜上、作動ガス、希釈ガス、原料ガスの3種類に分類する。作動ガスは、アーク放電を発生させるためのもので、本研究ではアルゴンガスを用いた。また、水素は、ダイヤモンドの合

表2.1 DCアークプラズマジェットCVD法によるダイヤモンド合成条件

ガス	作動ガス	Ar : 20 slm
	希釈ガス	H ₂ : 10 slm
	原料ガス	CH ₄ /H ₂ (R _{CH₄}) : 0.5~10 % CO ₂ /CH ₄ (R _{CO₂}) : 0~2
基板		Si (100), 高圧合成ダイヤモンド (100)
反応圧力		25~40 Torr
直流電力		2.6~3 kW
基板温度		850~980 °C

成に必須なもので単に希釈するだけのものではないが、本研究では、水素の流量は一定としており、ここでは、便宜上希釈ガスとした。さらに、炭素の供給源という観点からメタン、および二酸化炭素を原料ガスとした。本論文では特に断らない限り、メタンだけを原料ガスとした場合をメタン系、メタン+二酸化炭素の混合ガスを原料とした場合をメタン+二酸化炭素系と呼ぶことにする。DCアークプラズマジェットによるダイヤモンドの合成では、その成長速度を決める最も重要な因子は、気相の組成と基板温度である。これらは、プラズマジェットの位置によって変化する。また、さらに、供給ガスの組成、ガス圧力、電力によっても複雑に変わるためその制御が重要である。

図2.4および2.5は、メタン系において水素に対するメタンの濃度比 $R_{CH_4}=1\%$ で合成したダイヤモンド薄膜のSEM像およびそのラマンスペクトルである。SEM像より数ミクロンの自形の発達した多結晶膜が合成されているのがわかる。

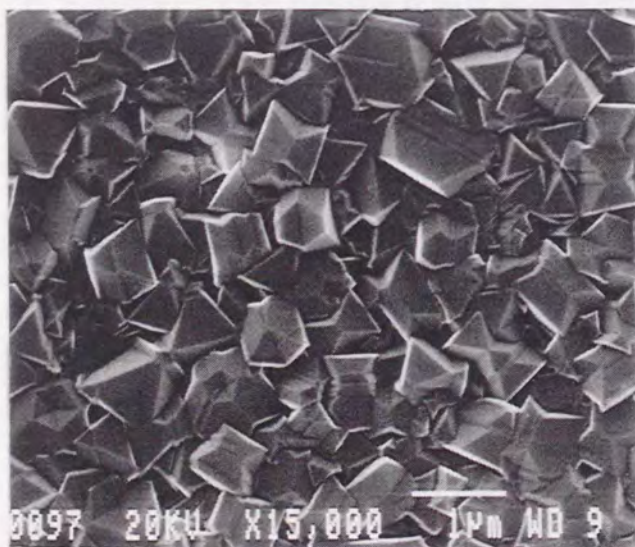


図2.4 DCアークプラズマジェットCVD法で合成したダイヤモンド薄膜のSEM像

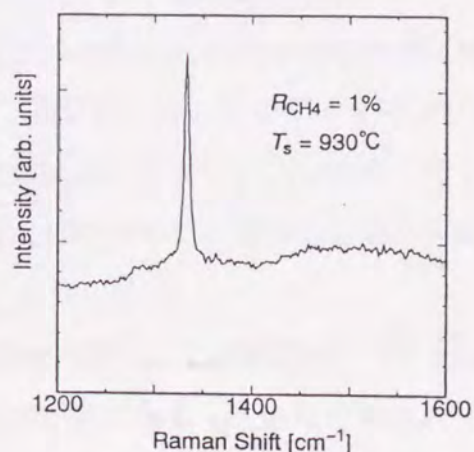


図2.5 合成したダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル

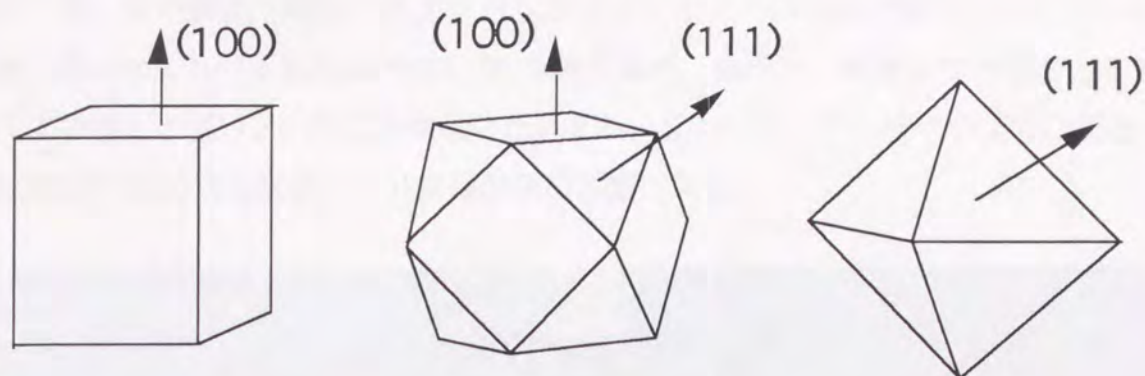


図2.6 ダイヤモンド単結晶の形状

これは、ダイヤモンドの $\{100\}$ 面である。気相合成ダイヤモンド結晶は、多くの場合 (100) 面のみで囲まれた六面体と (111) 面で囲まれた八面体の構造の中間の構造をとる（図2.6）。第5章で述べるように、合成条件によっては、 (100) 面を選択的に成長させることも可能である。図2.5のラマンスペクトルは、アルゴンレーザー514.5nmの発振ラインで励起し、ダブルモノクロメータで測定した 1333cm^{-1} のピークはダイヤモンドの全対称伸縮振動モードである。また、 1550cm^{-1} 付近のブロードなピークは、非ダイヤモンド成分に帰属されている。蛍光部分を除いた 1333cm^{-1} と 1550cm^{-1} のピーク強度比によってダイヤモンドの品質を定性的に比較することもできる。図2.5からわかるように、 1550cm^{-1} 付近の非ダイヤモンド成分のピークはほとんどみられず、本手法においても熱フィラメントCVD法やマイクロ波プラズマCVD法と比較しても遜色のない良質なダイヤモンド薄膜の合成が可能であることを示している。

図2.7は、成膜時間を変えて合成した薄膜のSEM像である。この図から、10分経過後ではすでに膜化しているのがわかる。合成時間が長くなるとともに、結晶粒子が大きくなっているのがわかる。図2.8はSEMによる膜の破断面観察からダイヤモンド薄膜の膜厚を測定し、合成時間との関係を示したものであるが、両者はほぼ直線的な比例関係にあることがわかる。したがって、少なくとも十数 μm 程度までは成長速度は変化しないことがわかる。なお、この合成条件では成長速度は約 $12\mu\text{m/h}$

であった。この値は、現在、DCアークプラズマジェットCVD法で報告されている最高値（約1mm/h）[5,8]に比べて1/80程度である。低圧力、低電力であることを考慮すると決して遅いということはないといえる。また、マイクロ波プラズマCVD法と比較すれば10倍程度高く十分高速合成の部類に入る。

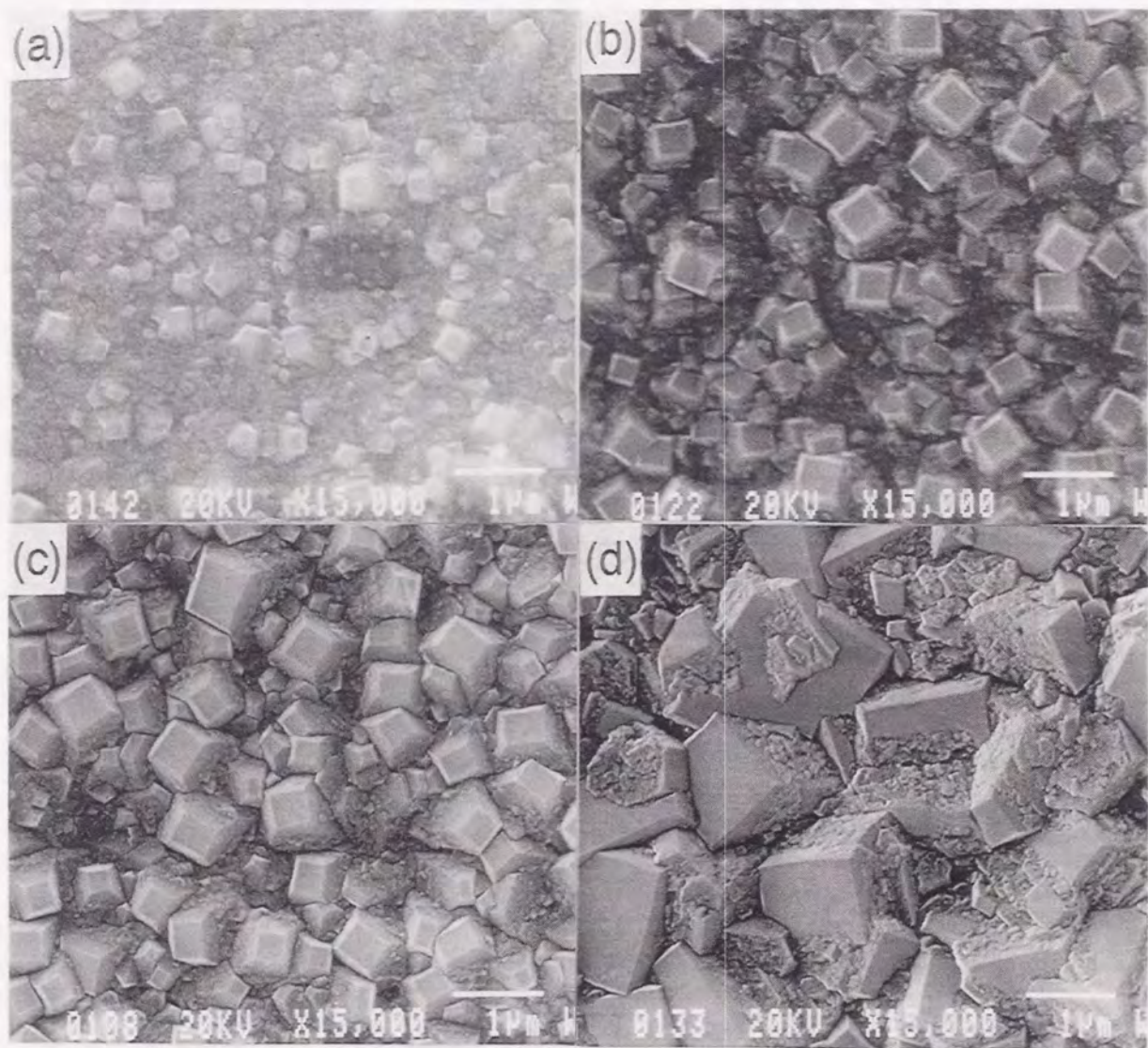


図2.7 メタン系で合成したダイヤモンド薄膜のSEM像

合成条件： $R_{CH_4}=4\%$ ，反応圧力 35Torr，基板温度930℃.

合成時間 (a) 10min，(b) 20 min，(c) 30 min，(d) 50 min.

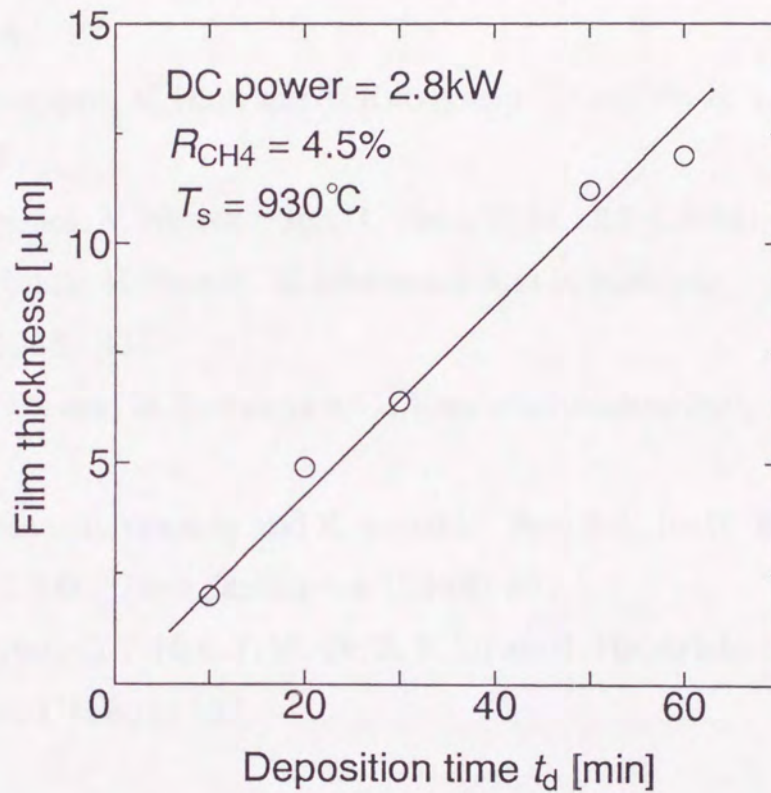


図2.8 ダイヤモンド薄膜合成における合成時間と膜厚の関係

2.5 結言

本章では、熱プラズマの特徴とそのプラズマプロセッシングへの適用について述べ、また、熱プラズマによるダイヤモンド薄膜の合成について各種方法を示した。そして、本研究で用いたDCアークプラズマジェットCVD装置についての特長を述べ、本手法において、十数 $\mu\text{m/h}$ の成膜速度でダイヤモンド薄膜を合成することができることを示した。また、形成されたダイヤモンド薄膜は、ラマン分光法による評価では、非ダイヤモンド成分の少ない良質な膜であることが示された。

参考文献

- [1] S. Sakiyama, T. Hirabaru and O. Fukumasa : Rev. Sci. Instrum. 63 (1992) 2408.
- [2] S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi : Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 737.
- [3] Y. Akatsuka, Y. Hirose : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1600.
- [4] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino : Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 437.
- [5] N. Ohtake and M. Yoshikawa : J. Electrochemical Soc. 137 (1990) 717.
- [6] Y. Mitsuda, T. Yoshida and K. Akashi : Rev. Sci. Instr. 60 (1989) 249.
- [7] 広瀬, 三ツ泉 : *New Diamond* 4 (1988) 34.
- [8] E. Pfender, Q. Y. Han, T. W. Or, Z. P. Lu and J. Heberlein : *Diamond and Relat. Mater.* 1 (1992) 127.

第3章 ダイヤモンド薄膜の合成における反応ガスと膜質の関係

3.1 緒言

ダイヤモンドの半導体デバイスなどエレクトロニクスへの応用には結晶性の優れた膜を作製する必要がある。また、工学的応用を考えれば、成長速度はできるだけ高いことが望ましい。一般に、CVD法において成長速度をあげるためには、原料ガス濃度を上げることが考えられるが、濃度を上げると、膜中に黒鉛構造等の非ダイヤモンド成分も析出しやすくなる。ダイヤモンドの気相合成においては、原料となる炭素の量と非ダイヤモンド成分を除去するための水素原子の量が最も重要なパラメータとなる。これは、活性化された水素原子には、上記の非ダイヤモンド成分をエッチングする効果があり、また、ダイヤモンド構造の安定化に寄与していると考えられているためである。しかし、非ダイヤモンド成分のエッチングという点では、水素より酸素の方がその効果が大きく、酸素を含んだガスを添加することによって、エッチング効率を上げ、ダイヤモンド薄膜の結晶性を向上させる試みが各種CVD法で行われている[1-4]。

本章では、DCアークプラズマジェットCVD法において、原料ガスであるメタンガスの水素ガスに対する濃度比 R_{CH_4} と成長速度およびその結晶性との関係について検討した。さらに、酸素の供給源として二酸化炭素(CO_2)を用い、成長速度と結晶形態に及ぼす影響を調べ、二酸化炭素添加の効果を明らかにした。

3.2 実験方法

DCアークプラズマジェットCVD装置において、ガス圧、基板温度、基板位置、電力を一定とし、メタンおよび二酸化炭素の濃度を変えて実験を行った[5]。合成条件は、基板温度 860°C 、ガス圧 25Torr 、投入電力 2.6kW 、プラズマジェットの出口から基板位置までの距離 65mm 一定とした。また、ガス流量は、アルゴンおよび水素はそれぞれ $20, 10\text{ l/min}$ 一定とし、メタンガスおよび二酸化炭素は、それぞれ水

素に対するメタンの濃度比 $R_{\text{CH}_4}=1\sim 10\%$ 、水素に対する二酸化炭素の濃度比 $R_{\text{CO}_2}=0\sim 10\%$ の範囲で実験を行った。作製した膜は、SEMにより表面形状の変化を調べ、ラマン分光法により膜質の評価を行った。

3.3 メタン系によるダイヤモンド薄膜の合成

本実験装置において3.2で示した条件で、 $R_{\text{CH}_4}=1\sim 5\%$ とし、二酸化炭素を添加

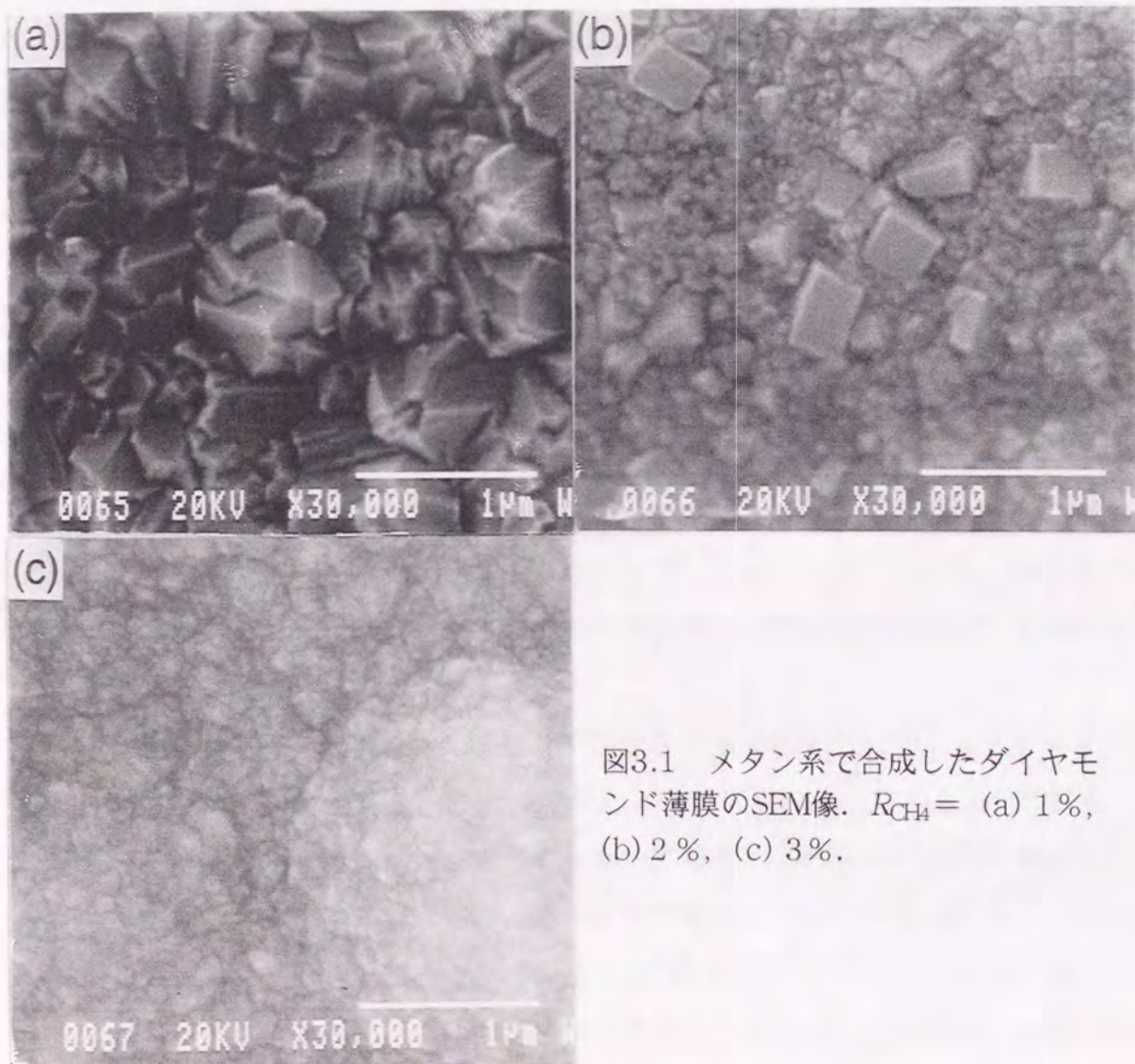


図3.1 メタン系で合成したダイヤモンド薄膜のSEM像. $R_{\text{CH}_4} =$ (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%.

しない場合についてその合成領域を調べた。図3.1は、 $R_{CH_4}=1$ 、2および3%で合成したダイヤモンド薄膜のSEM像である。この図からわかるように、 $R_{CH_4}=1\%$ では明確な自形を有する薄膜が形成されているのに対し、 R_{CH_4} が2、3%と高くなるにしたがって、自形が崩れいわゆるボール状の形態になっている。ここでは示していないが、 $R_{CH_4}=5\%$ ではすすけたものが堆積しただけで、ダイヤモンドの粒子は確認できなかった。本実験では水素流量が一定であるから、 R_{CH_4} の増加は、反応ガス中の炭素量の増加を意味する。したがって、 R_{CH_4} の増加より、原子状水素によるエッチング量に比べ、 sp^2 成分を有する非ダイヤモンド成分の堆積量がより大きくなるためであると考えられる。この傾向は、緒言で述べたように各種CVD法で一般的にいえる結果であるが、特に原料ガスとしてメタンを用いた場合は、後述するメタン+二酸化炭素系と比較してダイヤモンドの合成できる濃度領域が狭い。

3.4 メタン+二酸化炭素系によるダイヤモンド薄膜の合成

前節では、原料ガスとしてメタンのみを使用した場合には、水素に対するメタンの濃度比 R_{CH_4} が3%以上ではダイヤモンドの合成はできなかった。これは、反応ガス中の炭素量の増加に対して、水素原子による非ダイヤモンド成分のエッチング速度が小さいためであると考えられる。したがって、非ダイヤモンド成分に対するエッチングの効果が高まれば、さらに、高メタン濃度で高い成長速度でダイヤモンドの合成が可能になることが期待できる。

非ダイヤモンド成分に対してエッチング作用を有するものとして、原子状水素の他に、酸素原子、フッ素原子、OHラジカルなどが挙げられる。これらの化学種は、水素原子より高いエッチング力を有すると言われており、これらの化学種を生成するために、酸素、二酸化炭素、水等の含酸素ガスを添加し、ダイヤモンド薄膜の高純度化および成長速度の向上が計られている。DCアークプラスマジエットCVD法においても酸素ガス添加の効果について報告がなされている[6,7]。この場合、成長速度の向上および薄膜中の非ダイヤモンド成分の生成を抑制するという効果が報告されている。また、一酸化炭素あるいは二酸化炭素を添加した例もあるが[8,9]、その添

加効果については明確な結果は得られていない。そこで、著者は、二酸化炭素添加効果について調べ、ダイヤモンド薄膜の高純度化および成長速度の向上について検討した。本研究で二酸化炭素を用いた理由は、酸素や一酸化炭素より化学的生態的両面で安全であり、また、実際のプロセスを考えた場合、コストの面で有利であると考えたためである。

3.4.1 二酸化炭素濃度の影響

水素に対するメタン比 R_{CH_4} を3%と固定し、二酸化炭素の添加量を変えて実験を行った。図3.2に各二酸化炭素添加で作製したダイヤモンド薄膜の表面SEM像を示す。図3.2より、メタンに対する二酸化炭素の濃度比 $R_{CO_2}=1.5\%$ の場合は、(100)

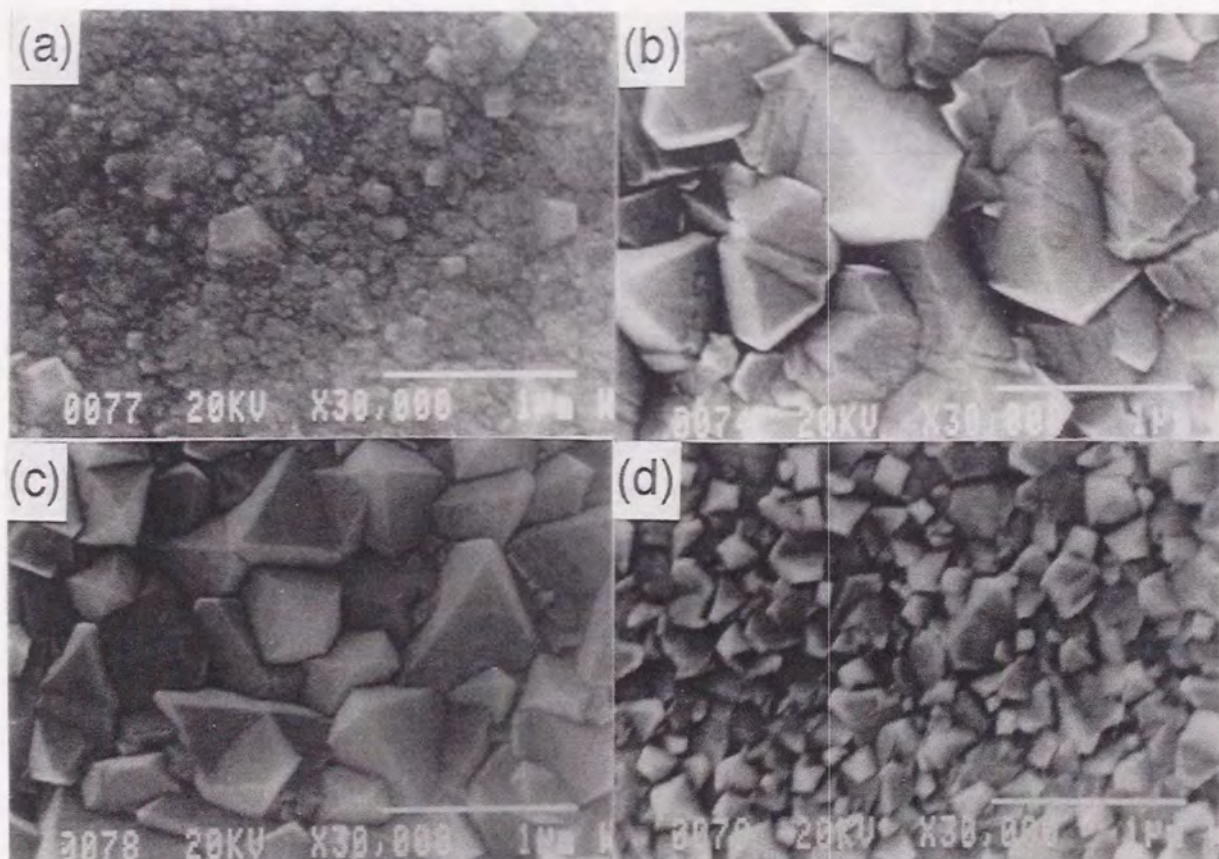


図3.2 メタン+二酸化炭素系で合成したダイヤモンド薄膜のSEM像。
 $R_{CO_2}=(a) 1.5\%, (b) 3.0\%, (c) 4.5\%, (d) 6.0\%$ ($R_{CH_4}=3\%$ 一定)。

面をもった正方形の粒子を含んでいるが全体としては、ボール状の膜となっている。さらに、 $R_{CO_2}=3\%$ 、 4.5% 、 6% と二酸化炭素の添加量が増加すると、(111)面を持った自形の明確な粒子が成長するのがわかる。このような、表面モルフォロジーの変化は、メタン系において、メタン濃度が低くなる場合にみられる傾向とよく似ている。また、 R_{CO_2} の増加に伴って成長粒子の粒径は減少しているのがわかる。図3.3に R_{CO_2} に対するダイヤモンド薄膜の成長速度の依存性を示す。

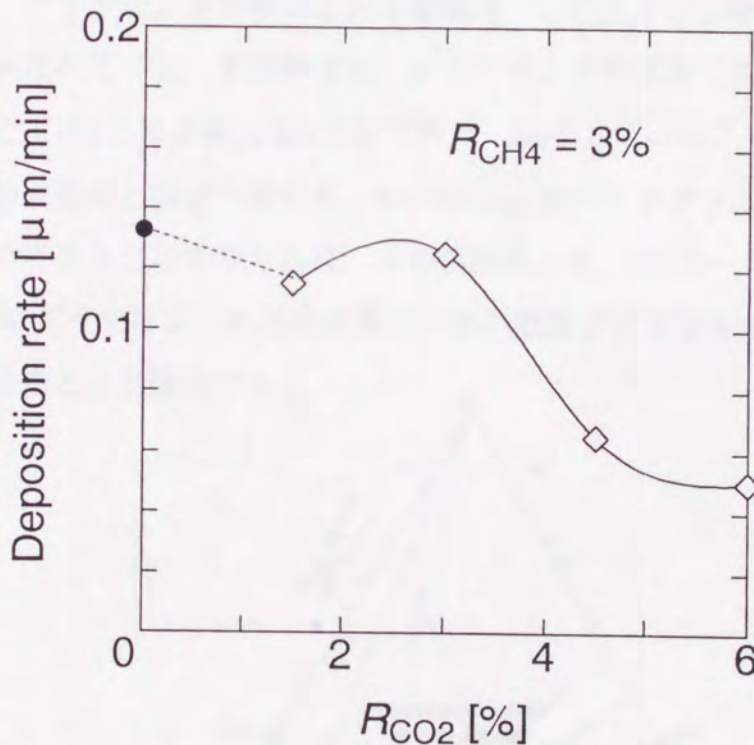


図3.3 メタン+二酸化炭素系で合成したダイヤモンド薄膜の成長速度の二酸化炭素濃度依存性 ($R_{CH_4}=3\%$ 一定)．●：ボール状粒子，◇：自形の明確な粒子。

二酸化炭素無添加の場合は、ボール状膜が形成されるだけでダイヤモンドはできない。しかし、二酸化炭素の添加によってダイヤモンドの自形をもった粒子が成長し、かつ成長速度が $R_{CO_2}=3\%$ 付近までは高くなる。それ以上の添加では、成長速

度は減少し $R_{CO_2}=6\%$ で最大値の約1/2程度まで減少している。 $R_{CO_2}=6\%$ より高くなると基板上にはほとんど堆積物がみられなかった。このように、二酸化炭素量の適当な範囲においては、メタン系よりも成長速度の向上がみられる。こうした適当な量の二酸化炭素の添加で、ダイヤモンドの成長速度が向上することは、マイクロ波プラズマCVD法においても観測されている[1]。Bachmannは、ダイヤモンドの合成が可能であると報告されている様々な原料ガスについてC-H-Oダイアグラムとしてまとめ、ダイヤモンドの気相合成が可能な領域を議論した(図3.4)[10]。それによれば、ダイヤモンドが合成される領域は、C-Oライン上付近の狭い範囲内にあることが示されている。本実験では、ダイヤモンドが成長できる範囲は $R_{CH_4}=3\%$ 一定のもとでは $1.5\% \leq R_{CO_2} \leq 6.0\%$ であり、Bachmannのダイアグラム中のダイヤモンドの合成領域とほぼ一致する。BachmannのダイアグラムはCVD法の種類によらないものであることを考えれば、本実験結果より、DCアークプラズマジェットCVD法でのダイヤモンドの合成機構は、他の低温プラズマを用いたCVD法と似たプロセスであることが推測できる。

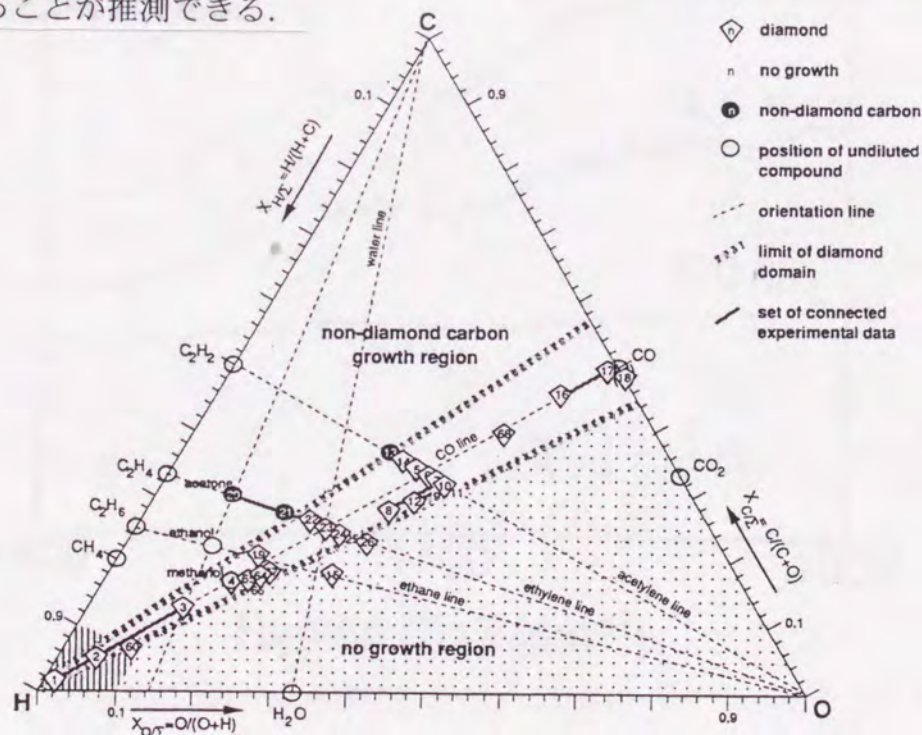


図3.4 原料ガスに関するダイヤモンドの合成領域[10].

図3.5は図3.2で示した薄膜のラマンスペクトルである。 $R_{CO_2}=1.5\%$ では、ダイヤモンドに起因する 1333cm^{-1} のピークが僅かにみられるものの、 1500cm^{-1} 付近の非ダイヤモンド成分の幅の広いピークが強く現れている。この非ダイヤモンド成分のピークは R_{CO_2} の増加に伴って減少し $R_{CO_2}=4.5\%$ 、 6% ではほとんどみられない。これは、二酸化炭素の添加によって、酸素原子やOHラジカルが増加した結果、ダイヤモンドと同時に析出するグラファイトや非晶質炭素などの非ダイヤモンド成分がエッチングされ、その結果、ダイヤモンド薄膜の品質が向上したものと考えられる。

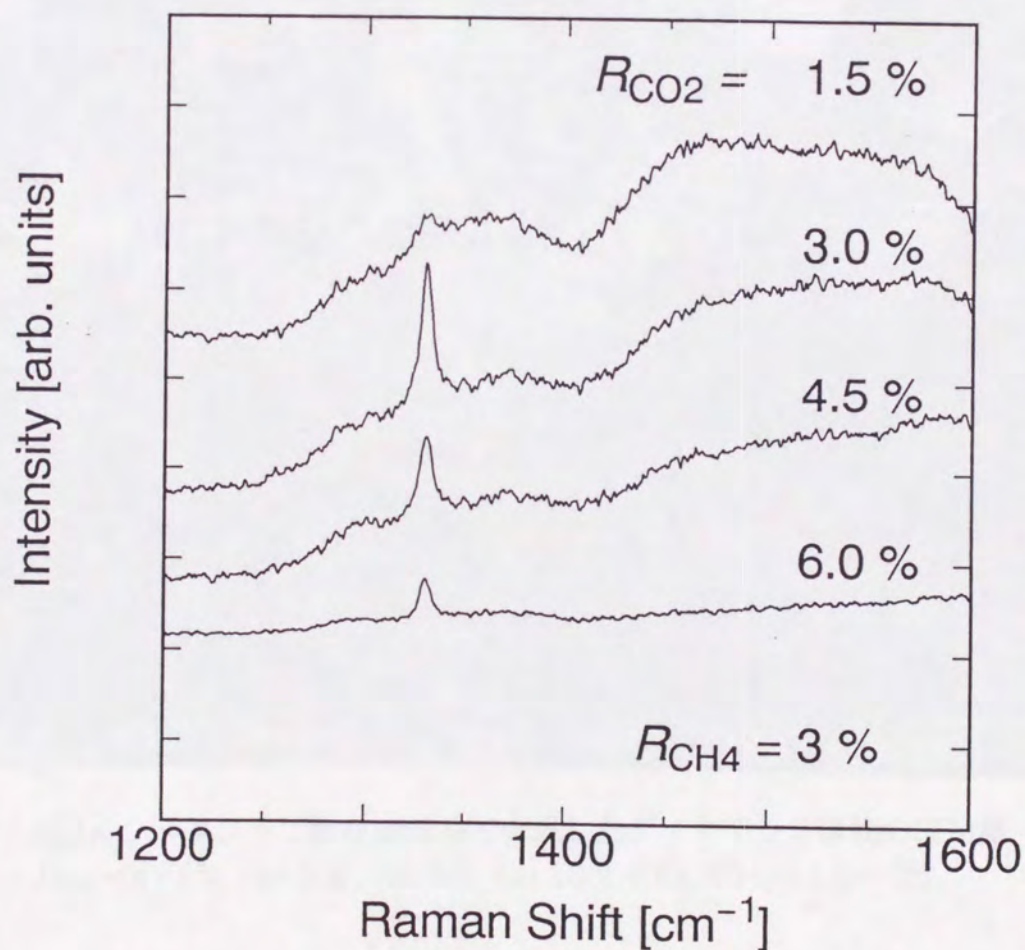


図3.5 メタン+二酸化炭素系で合成したダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル ($R_{CH_4}=3\%$ 一定)。

3.4.2 原料ガス濃度の影響

メタンに対する二酸化炭素の比 $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1.0$ に固定し、 R_{CH_4} を1~10%まで変化させてダイヤモンド薄膜の合成を試みた。図3.6に各 R_{CH_4} で作製したダイヤモンド薄膜の表面SEM像を示す。この図から $R_{\text{CH}_4}=1\%$ では、(100)面と(110)面が

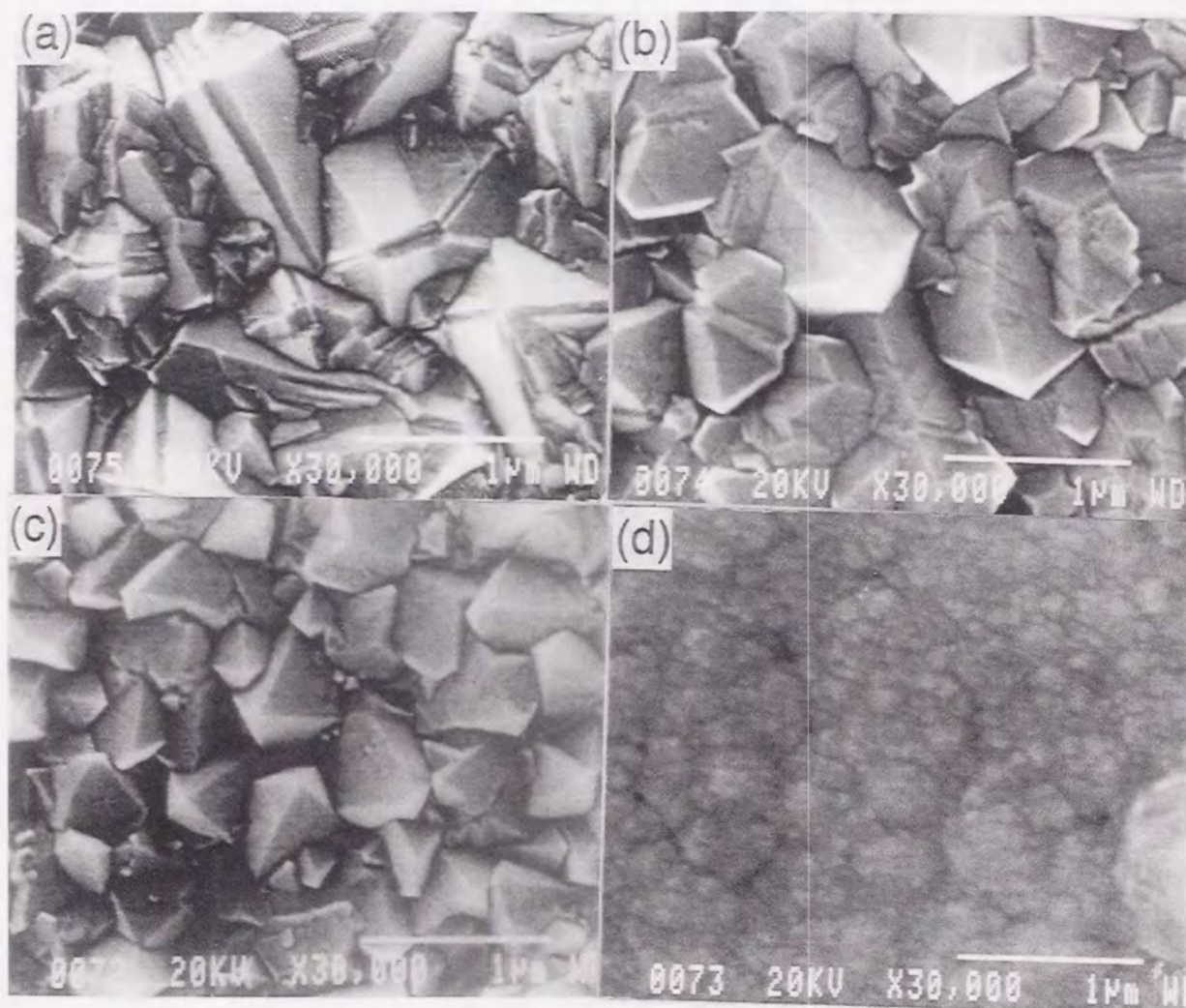


図3.6 メタン+二酸化炭素系で合成したダイヤモンド薄膜のSEM像
 $R_{\text{CH}_4}=(a) 1\%, (b) 3\%, (c) 5\%, (d) 10\%$ ($\text{CO}_2/\text{CH}_4=1.0$ 一定).

混在した自形の明確な結晶粒から成る膜が形成された。図3.7に R_{CH_4} に対するダイヤモンド薄膜の成長速度依存性を示す。この図から、 $R_{\text{CH}_4}=3\%$ で最大となり、そ

れ以上では減少傾向にあるのがわかる。 $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1.0$ 一定，すなわちC/O比が一定の下では，各 R_{CH_4} を増加させることは，C/H比を増加させることに相当するため，高 R_{CH_4} では非ダイヤモンド成分のエッチングの効果が弱まりその結果，成長速度が減少したものと考えられる。

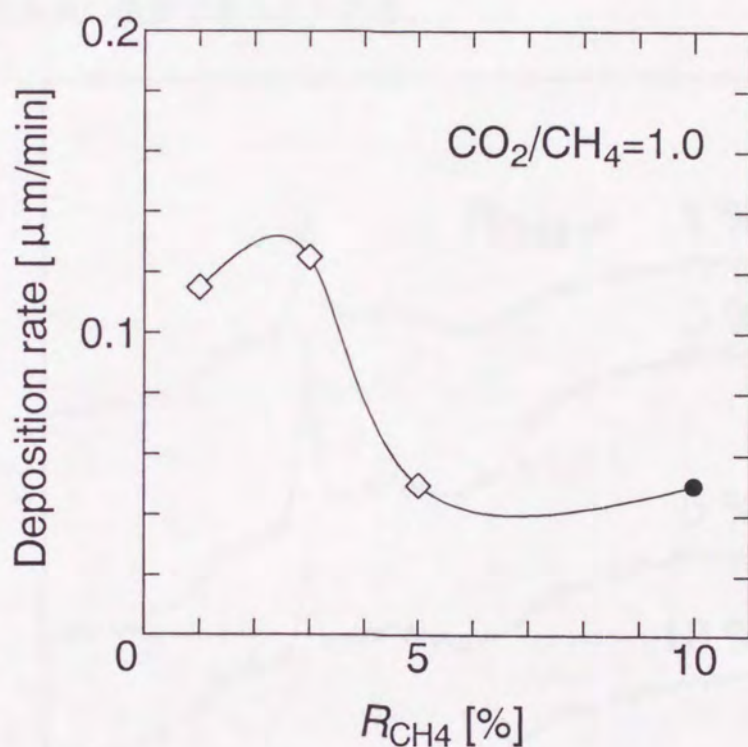


図3.7 メタン+二酸化炭素系で合成したダイヤモンド薄膜の成長速度の原料ガス濃度依存性 ($\text{CO}_2/\text{CH}_4=1.0$ 一定)：●：ボール状粒子，◇：自形の明確な粒子。

図3.8は図3.6で示したダイヤモンド薄膜のラマンスペクトルを示している。この結果から分かるように $R_{\text{CH}_4}=1\sim 5\%$ までは，ダイヤモンドに起因する 1333cm^{-1} ピークが明確に現れている。しかしながら， $R_{\text{CH}_4}=10\%$ ではほとんど信号がみられずダイヤモンドは形成されていないか，形成されていても非常に僅かであるといえる。この結果は，図3.6のSEM像と一致する。ここで，注目すべき点は，二酸化炭

素を添加しない場合には、 R_{CH_4} が3%ではダイヤモンドが形成されないのに対し、二酸化炭素を添加することによって $R_{CH_4}=10\%$ まで合成可能領域が広がったことである。これは、二酸化炭素の添加によって、グラファイトや非晶質炭素のエッチングが大きくなった結果であると考えられる。以上の結果より、メタン+二酸化炭素系においては $R_{CH_4}=3\%$ 、 $R_{CO_2}=3\%$ すなわち $CO_2/CH_4=1.0$ 付近が高い成長速度を得るにはもっとも良い条件であるといえる。

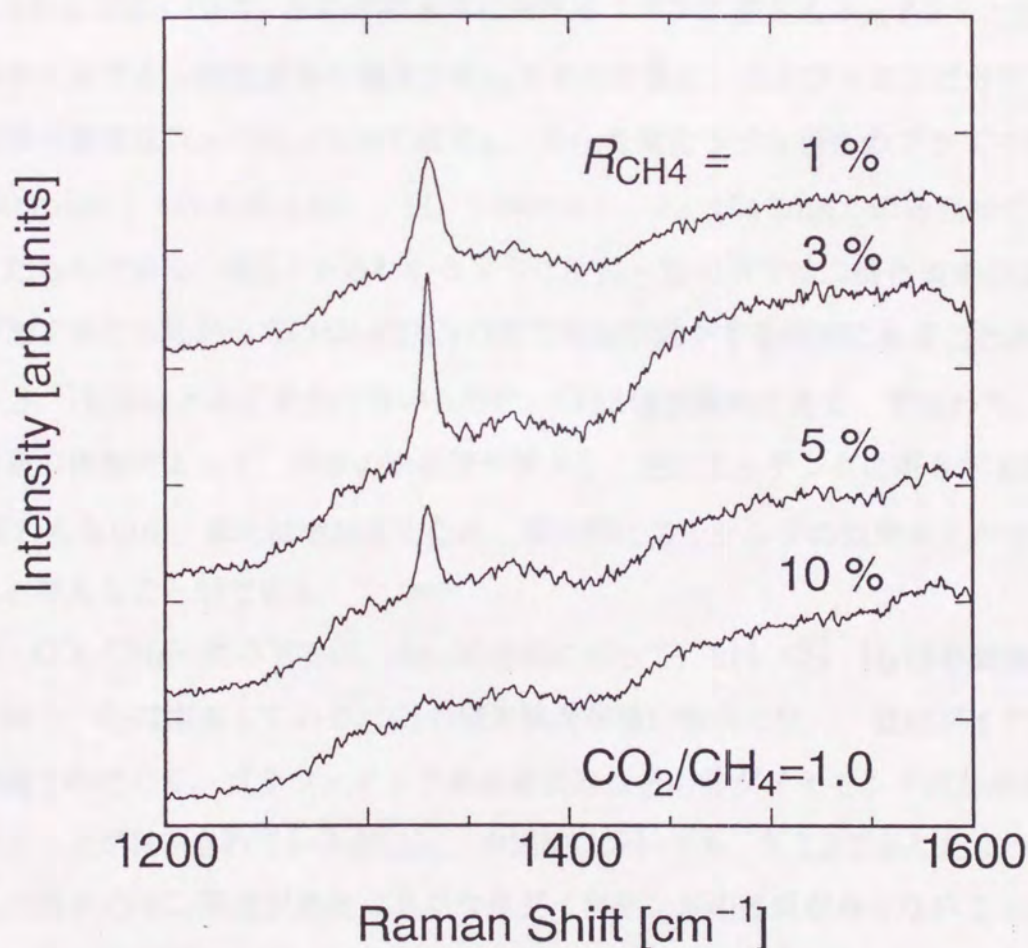


図3.8 メタン+二酸化炭素系で合成したダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル ($CO_2/CH_4=1.0$ 一定)。

3.4.3 メタン+二酸化炭素系のプラズマ発光分析

3.4.1および3.4.2節ではメタン+二酸化炭素系でダイヤモンド薄膜を合成し、二酸化炭素濃度の成長速度に及ぼす効果および合成された膜の表面形状について調べた。この節では、発光分光分析を行って二酸化炭素を添加した場合のプラズマ中の活性種の変化を調べた結果を述べる。

図3.9および図3.10は、それぞれ水素に対するメタンの濃度比 R_{CH_4} を3%と固定し、水素に対する二酸化炭素の濃度比 R_{CO_2} を変えた場合、およびメタンに対する二酸化炭素の濃度比 $CO_2/CH_4=1.0$ で固定し、 R_{CH_4} を変化させた場合のプラズマ中のOH (309nm)、CH (431nm)、 H_β (486nm)、 C_2 (510nm) の各発光ピークを示したものである。図3.9からわかるように R_{CH_4} 一定の下では二酸化炭素の添加量が増加するにしたがってCHおよび C_2 の発光強度が減少する傾向にあることがわかる。一方、 H_β はほとんど変化はないものの、OHは増加傾向にある。すなわち、二酸化炭素の添加によって、炭素の励起種が減少し、逆にエッチングに寄与する H_β 、OHが変わらないか、または増加するため、相対的にエッチングの効果が上がっているものと考えることができる。

一方、 CO_2/CH_4 一定の下では、 R_{CH_4} の増加に伴って、OH、CH、 H_β は単調減少するのに対し、 C_2 は増加している。 C_2 の発光強度が強い場合には、一般にダイヤモンドが形成されにくく、グラファイトや非晶質炭素などの非ダイヤモンド成分が多い膜になることが報告されているが[11]、本実験においても、3.3.2で示したように、高 R_{CH_4} の場合には C_2 濃度が過度に高くなりダイヤモンドの形成がみられないことが明らかになった。

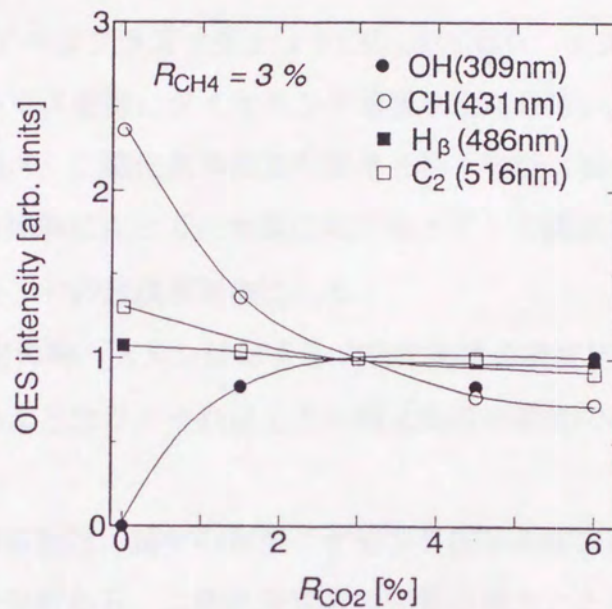


図3.9 プラズマジェットの各発光種の発光強度の二酸化炭素濃度依存性 ($R_{CH_4}=3\%$ 一定) .

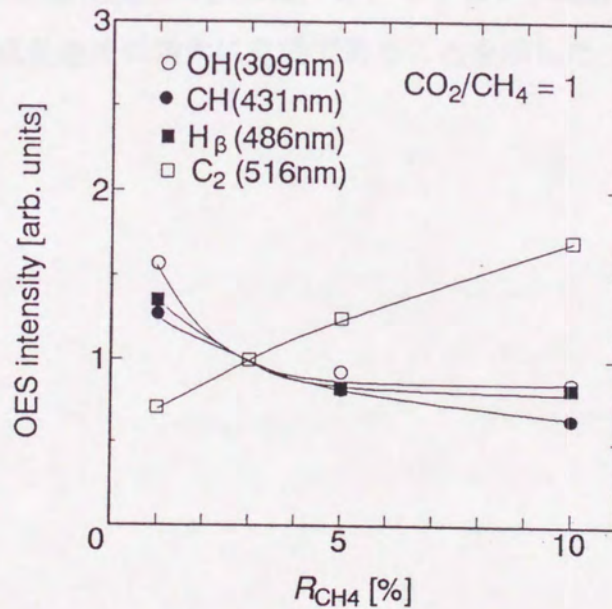


図3.10 プラズマジェットの各発光種の発光強度の原料ガス濃度依存性 ($CO_2/CH_4=1.0$ 一定) .

3.5 結言

本章では、DCアークプラズマジェットCVD法により、メタン系およびメタン+二酸化炭素系の原料ガスを用いダイヤモンド薄膜の合成を行い、成長速度と結晶形態に及ぼす影響を調べ、二酸化炭素添加の効果を以下の様に明らかにした。

1. 二酸化炭素の添加によって、水素に対するメタンの濃度比 R_{CH_4} の大きいところまでダイヤモンドの合成が可能になる。
2. $R_{CH_4}=3\%$ 一定の時、メタンに対する二酸化炭素の濃度比 $CO_2/CH_4=1.0$ のとき成長速度は最大となり、それ以上の二酸化炭素の添加では、成長速度が急激に減少する。
3. 二酸化炭素の添加は、膜中の非ダイヤモンド成分の除去に有効である。
4. プラズマ発光分析から、二酸化炭素の添加量の増大とともに炭素の活性種である C_2 および CH 種が減少し、非ダイヤモンド成分のエッチング効果のある OH 種が増加する。

上記の結果から、DCアークプラズマジェットCVD法によるダイヤモンド合成において、適当な量の二酸化炭素の添加は、非ダイヤモンド成分の除去に有効であり、ダイヤモンドの成長速度の増大に有効であることを示した。

参考文献

- [1] T. Kawato and K. Kondo : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 1429.
- [2] C. F. Chen, Y. C. Huang, S. Hosomi and I. Yoshida : 表面技術, 40 (2) (1989) 301.
- [3] Y. Muraoka, H. Yamashita and H. Miyadera : J. Cryst. Growth 112 (1991) 808.
- [4] M. Nunotani, M. Komori, M. Yamasawa, Y. Fujiwara, K. Sakuta, T. Kobayashi, S. Nakashima, S. Minomo, M. Taniguchi and M. Sugino : Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1199.
- [5] A. Higa, A. Hatta, T. Ito, M. Toguchi and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 216.
- [6] F. M. Cerio and W. A. Weimer : Rev. Sci. Instrum. 63 (1992) 2065.
- [7] N. Ohatake and M. Yoshikawa : Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 2067.
- [8] K. Aoyama, H. Uyama and O. Matsumoto : J. Electrochemical Soc. 39 (1992) 2253.
- [9] K. Aoyama, H. Uyama and O. Matsumoto : Diamond and Relat. Mater. 2 (1993) 337.
- [10] P. K. Bachmann, D. Leers and H. Lydtyn : Diamond and Related Mater. 1 (1991) 1.
- [11] S. Sakiyama and O. Fukumasa : *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chemistry* (1992) p.38.

第4章 ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長

4.1 緒言

多結晶ダイヤモンド薄膜では、結晶粒界に存在する非ダイヤモンド成分や格子欠陥などの存在により、電気的特性や光学的特性および熱伝導率など膜全体としての特性が劣化し、本来ダイヤモンドが有する優れた特性を生かすことができない。したがって、ダイヤモンドを電子デバイス用材料として用いるためには、単結晶化が不可欠であり、エピタキシャル技術がダイヤモンド素子の実用化においては重要な課題の一つである。現在、熱フィラメントCVD法やマイクロ波プラズマCVD法を用いて、 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系や CO-H_2 系などのガス系により、高圧合成ダイヤモンド基板上にエピタキシャル膜が形成されるようになっており、その品質においても、天然ダイヤモンドに近い特性を有するものが形成できるようになっている。しかし、上記の方法は、薄膜の成長速度が遅く(約 $1\text{ }\mu\text{m/h}$)、工学的見地から考えると、さらに成長速度の速い成膜法によるエピタキシャル膜の合成が望まれる。

ダイヤモンド薄膜合成においては、成長速度が高いと、膜中にアモルファスカーボンやグラファイトなどの非ダイヤモンド成分が析出し、一般に成長速度と形成される膜の品質とは逆比例するといわれており[1]、高品質エピタキシャル膜の高速合成は容易ではない。しかし、燃焼炎法により、 $35\text{ }\mu\text{m/h}$ 程度の成長速度でホモエピタキシャル膜の高速合成が可能であることが報告されており[2,3]、高品質エピタキシャル膜の高速合成の可能性を示唆している。しかし、燃焼炎法と並んで、各種CVD法の中で、高い成長速度が得られるDCアークプラズマジェットCVD法では、ホモエピタキシャル成長を行った例は少なく[4,5]、高い成長速度で作製した場合、エピタキシャル膜の形成がどのような条件で可能であるかを知ることは、ヘテロエピタキシャル成長の高速合成を考える上でも重要である。

本章では、DCアークプラズマジェット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についての実験的知見を述べる。基板温度 T_s およびメタン濃度 R_{CH_4} を主に変えた時、ダイヤモンド膜の結晶性がどのように変化するかについて評価を

行った。その結果、与えられたメタン濃度に対して適当な基板温度を選ぶことにより、平滑な膜が形成されることを示した。また、基板温度が最適値より高い場合は、成長速度は高いがピラミッド型のヒロックや多結晶粒子の形成がみられた。また、メタン濃度を高くした場合には、基板温度の高い場合にも平滑な膜が形成された。基板温度およびメタン濃度の違いによるダイヤモンドの表面モルフォロジーの変化を、(100)面および(111)面の成長速度の相対的な大きさによって考察した。

4.2 実験方法

原料ガス中の炭素濃度および基板温度は、ダイヤモンド薄膜の合成における基本的なパラメータであるが、特にこの二つのパラメータは、ダイヤモンドの結晶面の成長速度と密接な関係を有しており、平滑なエピタキシャル膜を実現するためにはその制御が重要になる。本実験では、メタン系およびメタン+二酸化炭素系でエピタキシャル成長を試みた。エピタキシャル成長のための基板としては、Ib-type 高圧合成ダイヤモンドを用いた。基板は単結晶シリコン上にセラミック系接着剤により接着し、それをプラズマジェットの出出口より65mm離れた位置の水冷された銅製の基板ホルダーに設置した。ガス流量はアルゴンおよび水素をそれぞれ20, 10 l/minで電極間に流し、また、水素に対するメタン濃度および二酸化炭素の濃度をそれぞれ、 $R_{CH_4}=1\%$ 、 $R_{CO_2}=1\%$ で、第2章で述べたようにプラズマジェット下流の側方から導入した。圧力 P は25Torrとした。基板温度 T_s は、880℃と930℃の2点で行ったが、冷却水の水量を調節することで制御した。 T_s はパイロメータにより測定した。成膜時間 t_d は30分一定とした。

4.3 成膜結果

図4.1はメタン+二酸化炭素系原料ガスを用い、 $R_{CH_4}=1\%$ 、 $R_{CO_2}=1\%$ で、 T_s を880℃(試料A)および930℃(試料B)にした時に得られたエピタキシャル試料の表面SEM像である。図4.1(a)からわかるように試料Aのダイヤモンド膜は平滑で粒界がみられない。一方、試料Bの場合はピラミッド型のヒロックがみられ、ま

た、多結晶の粒子が点在している。ダイヤモンドの結晶成長に関して、基板温度およびメタン濃度が変わると、形成される結晶子の形状が異なることが知られており、C. Wildらは、成長パラメータ α （(100)面と(111)面の成長速度の比）を定義

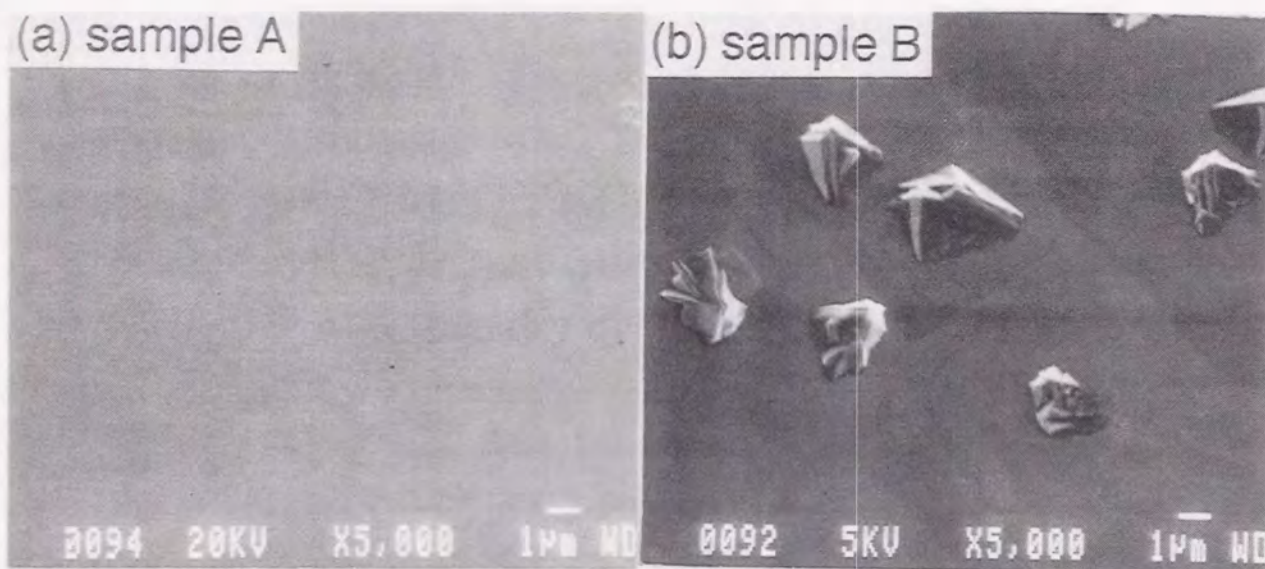


図4.1 高圧合成ダイヤモンド基板上に基板温度を変えて合成したダイヤモンド薄膜のSEM像。(a) $T_s = 880^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 930^\circ\text{C}$.

し、その値と結晶のモルフォロジーとの対応関係を調べている[6]。彼らによれば、メタン系原料ガスを用いたとき、メタン濃度一定の下で基板温度を上げると(100)面の成長速度が速い<110>texture成長条件へ移行する方向にあり、また、基板温度が一定の下では、メタン濃度が高くなると、(111)面の成長速度が速い<100>texture成長へ移行すると報告されている。この傾向は、酸素を含んだガスにおいても基本的には同じである。このことを考慮すると、試料Bでは、メタン濃度を変えずに $T_s = 930^\circ\text{C}$ と高くしたことにより、<110>texture成長条件へ移行したため、ヒロックや非エピタキシャル粒子が形成されたものと考えられる。図4.1(b)の試料Bの表面モルフォロジーは、C. Wildらがマイクロ波プラズマCVD法にて $\alpha = 1.5$ 付近（<110>texture成長条件）で合成したダイヤモンド基板上に合成した膜と

良く似ており、試料Bの作製条件が、 $\alpha=1.5$ 付近にあるものと推察される。

図4.2は、図4.1(a), (b)で示した試料のCLスペクトルである。この図から、試料Aでは、400~600nmに発光帯があり、600, 575, 550, 533nmの四つのピークが見られ、480nm付近にブロードなピークが見られるのがわかる。また、試料Bの方は、400~600nmにかけて非常にブロードなものとなっている。試料Aと試料BのCLスペクトルを比較すると、試料Aが、600, 575, 575, 533nmの発光ピークが明瞭に現れ、全体の発光強度も強い。一般に、CVDダイヤモンドにおいては、(100)面が(111)面より非発光センタを形成する欠陥が少なく結晶性がよいことが知られている[7]。図4.1に示したように試料Aは(100)面の平滑な膜を形成しているのに対し、試料Bは(111)面の非エピタキシャル粒子が点在していることを考えれ

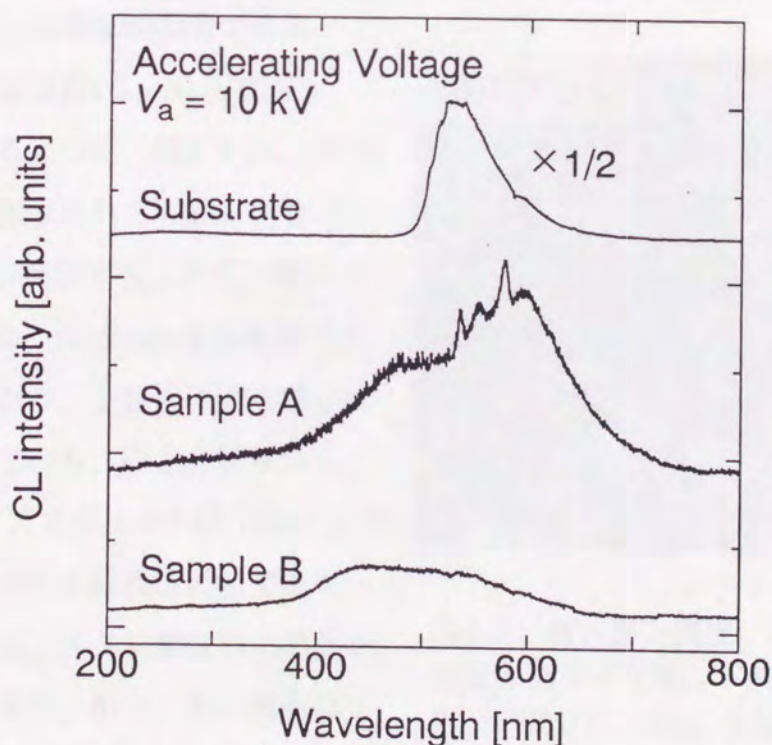


図4.2 エピタキシャル膜のCLスペクトル。
試料A : $T_s = 880^\circ\text{C}$, 試料B : $T_s = 930^\circ\text{C}$ 。

ば、試料Aの方が発光強度が強いのは、非発光センタが少ないためと考えられる。すなわち、試料Aの方が試料Bに比べ結晶性が高いことを示している。なお、試料Aにみられる、575, 533nmのピークは、窒素-空格子に起因する発光ピークであり、また、600nmのピークは575nmピークのフォノンレプリカという報告がある[8]。これらのピークが窒素に関連した欠陥に起因するとすれば、形成されているエピタキシャル層中には、窒素が含むれていることを示している。この膜中への窒素の混入の原因には、ダイヤモンド基板に含まれている窒素がout-dopingされることも考えられるが、これらの発光ピークはシリコン基板上に形成した膜にも見られており、ダイヤモンド基板からよりも、真空槽内の残留窒素などが原因である可能性が高い。なお、550nmの発光ピークの起源については不明であった。

図4.3は、 $T_s = 930^\circ\text{C}$ で $R_{\text{CH}_4}=4\%$ で二酸化炭素を添加せずに合成したダイヤモンド膜（試料C）の表面SEM像である。この時の成長速度は約 $10\ \mu\text{m/h}$ である。この図からわかるように、図4.1(a)と同様に平滑な膜が形成されている。これは、 $T_s = 930^\circ\text{C}$ の場合でも、メタン濃度が高いため $\langle 100 \rangle$ texture成長条件にあること示しており、上記の考察を裏付ける結果となっている。以上の結果から、DCアークプラズマジェットCVD法によるホモエピタキシャル成長は可能であり、その成長条件は、メタン濃度および基板温度に敏感であり、かつ、その傾向はマイクロ波プラズマCVD法で報告されている結果と同様であることが示された。

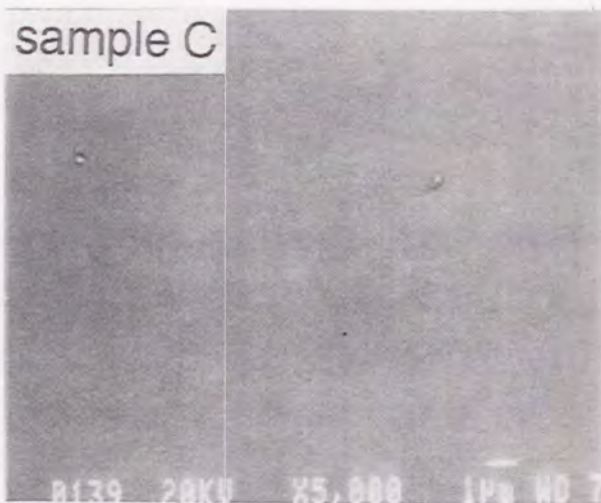


図4.3 高メタン濃度、高基板温度で合成したダイヤモンド膜。
 $T_s = 930^\circ\text{C}$, $R_{\text{CH}_4}=4\%$.

4.4 X線二結晶法によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の結晶性の評価

4.4.1 測定原理[9]

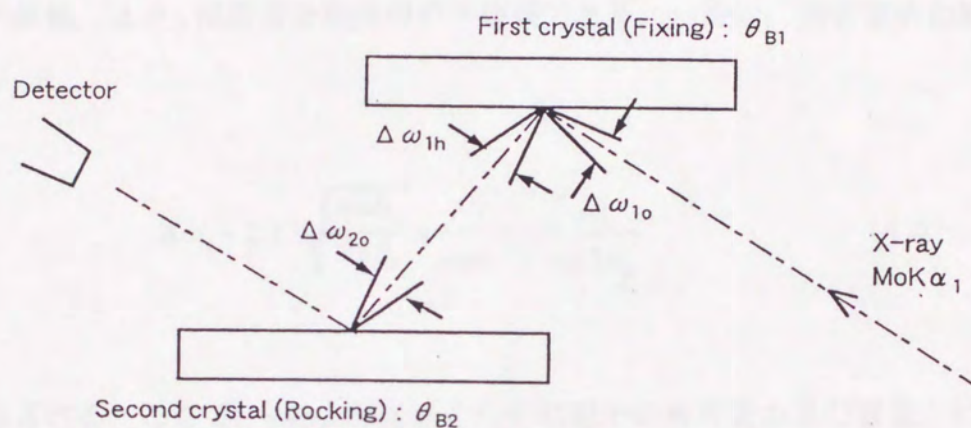
エピタキシャルダイヤモンド薄膜の結晶性を評価する手段としてX線二結晶法を用いた。この手法は、X線源から発生したX線を一度結晶で回折させて単色・平行化し、コヒーレンスを高め、その回折X線を測定試料である結晶の入射線として使用する方法である。図4.4にこの測定の原理図を示す。図4.4(a)示すように、最初にX線を回折させる結晶を第一結晶と呼び、その結晶で回折されたX線を再び回折させる結晶を第二結晶と呼ぶ。第一結晶に入射したX線のみを選択的に回折させるので第二結晶（測定試料）へ入射するX線はほぼ単色で平行化した入射線となる。いま、第二結晶の入射X線の回折格子面に対する視射角を θ とおき、その回折格子面のBragg角を θ_B とする。そして、

$$\omega \equiv \theta - \theta_B \quad (4.1)$$

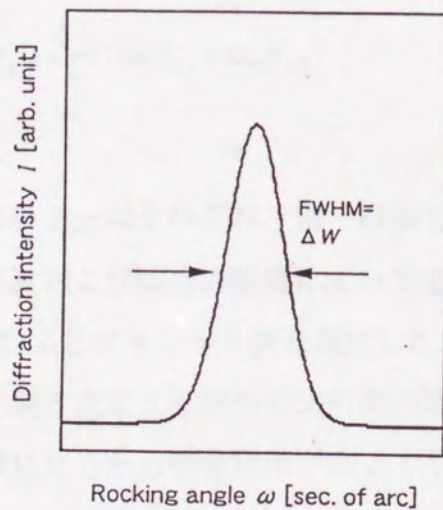
と定義し、第二結晶を入射面に垂直な軸の周りで回転させた回転角 ω と回折強度 I の間の関係を模式的に描くと図4.4(b)のようになる。この曲線をロッキングカーブという。第一結晶、第二結晶ともに完全で欠陥や反りがない場合、第一結晶で回折されたX線は適当な波長および角度広がりを持っており、第二結晶に入射したX線はその表面全体で一度に回折されるので、回折線には波長の分散が無く、理論的にはロッキングカーブは動力学的な半値幅を有する。これをGauss関数で近似するとさ

$$I(\omega) = I_{\max} \exp \left\{ -\frac{4 \ln 2}{\Delta W^2} \omega^2 \right\} \quad (4.2)$$

が得られる。ここで I_{\max} は、回折強度の最大値、 ΔW はロックンクカーブの半値幅である。この半値幅は、試料の結晶性を評価する指標であり、X線の動力学的理論より次式のように与えられる。



(a)



(b)

図4.4 X線二結晶の測定原理。

(a) 測定における結晶配置図。

(b) ロックンクカーブ。

$$\Delta W^2 = \Delta \omega_{1h}^2 + \Delta \omega_{2o}^2 + \Delta \theta_\lambda^2 \quad (4.3)$$

ここで $\Delta \omega_1$ は第一結晶からの反射曲線の半値幅, $\Delta \omega_2$ は第二結晶の固有回折曲線の半値幅, $\Delta \theta_\lambda$ は波長分散曲線の半値幅である. 一般に, 固有回折曲線の半値幅 $\Delta \omega_o$ は,

$$\Delta \omega_o \approx 2.12 \sqrt{\frac{\sin \theta_r}{\sin \theta_i}} \times \frac{e^2 \lambda^2 |F_{hkl}|}{m \pi c^2 V_c \sin 2\theta_B} \quad (4.4)$$

と近似される. ここで, e および m はそれぞれ電子の電荷量および質量, c は光速, F_{hkl} は (hkl) 面の構造因子, V_c は結晶の単位格子の体積である.

また, $\Delta \theta_\lambda$ は

$$\Delta \theta_\lambda = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} (\tan \theta_{B1} - \tan \theta_{B2}) \quad (4.5)$$

である. θ_{B1} および θ_{B2} はそれぞれ, 第一結晶および第二結晶の回折面のBragg角である. $\Delta \lambda$ は装置および結晶の配置によって定まる.

図4.6は, 実際にエピタキシャル膜を測定したときの結晶の配置である. 第一結晶の回折面の格子間隔と測定する試料の回折面の格子間隔が同じであれば, (4.3)式の右辺第3項はゼロになるため測定精度が向上する. したがって, 第一結晶は測定試料と同じ結晶を用いることが望ましいが, X線の単色化にはある程度の大きさを必要とすることから, ここでは, 第一結晶にGaAs単結晶を用いた. 第一結晶の回折面はGaAs(620)面 (格子面間隔: 0.8939 \AA) とし, 試料であるダイヤモンドは(400)面 (格子面間隔: 0.8917 \AA) とした.

図4.6の配置で測定した場合, 第一結晶および測定試料が完全結晶であると仮定す

ると ロッキングカーブの半値幅の理論値は、X線として $\text{MoK}\alpha_1 (0.70926 \text{ \AA})$ を用いた場合、(4.3)および(4.4)式から

$$\Delta W = \sqrt{\Delta \omega_{1h}^2 + \Delta \omega_{2o}^2 + \Delta \theta_{\lambda}^2} = \sqrt{0.56^2 + 0.73^2 + 0.057^2} = 0.93 \text{ [arc of sec]}$$

となる。この値と測定した実測値を比較することにより、エピタキシャル膜の結晶

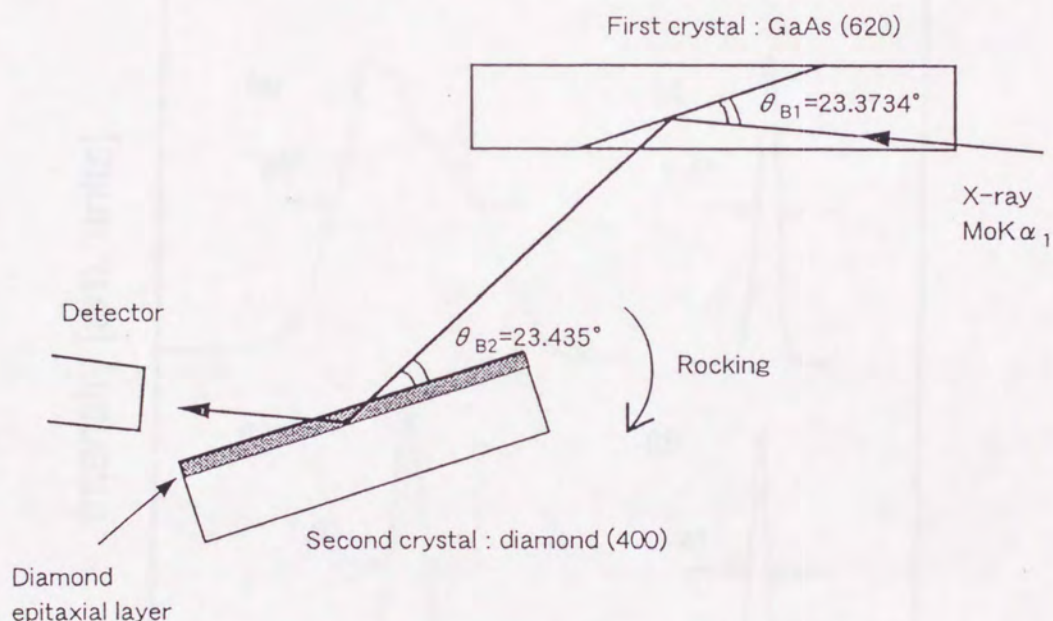


図4.6 実際の測定時の結晶配置図

性を評価できる。なお、この配置においてX線の侵入深さは、エピタキシャル膜が完全結晶と仮定すると約 $10 \mu\text{m}$ 程度である。

4.4.2 実験結果

図4.7は図4.3に示した試料C(エピタキシャル膜厚 約 $10 \mu\text{m}$) について、X線二

結晶法によりロックンクカーブを測定した結果である。図4.7(a), (c)は高圧合成ダイヤモンドのロックンクカーブで, (b), (d)は, エピタキシャル膜のロックンクカーブである。また, (a)および(b)はX線を試料全面に照射した場合で, (c), (d)はX線のビームサイズを $300\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$ とした場合である。図4.7(a)と(c)および(b)と(d)をそれぞれ比較すると, いずれの場合も, ビームサイズを $300\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$ と絞った方が半値幅が狭いことがわかる。これは, 格子歪みに分布があり, 基板全体では僅かに傾いた結晶面の重ね合わせが測定されるためである。

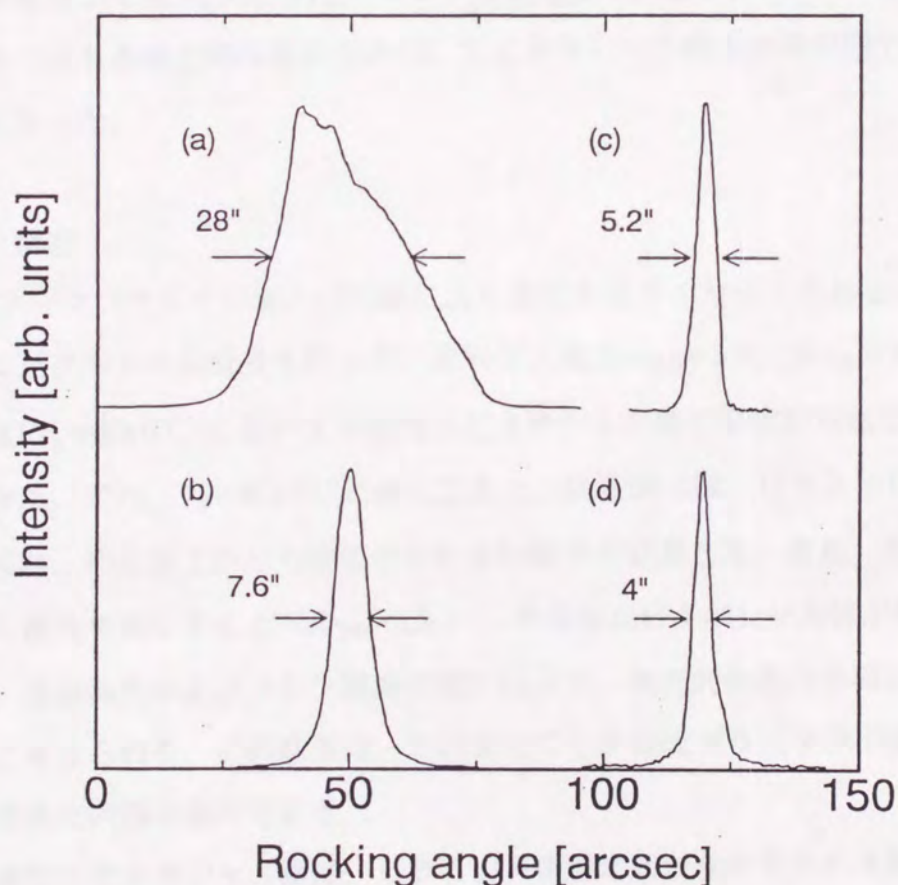


図4.7 高圧合成ダイヤモンドおよびエピタキシャルダイヤモンド層のX線ロックンクカーブ。(a),(c)は高圧合成ダイヤモンド。(b),(d)はエピタキシャルダイヤモンド層。

(a), (b) : 基板全体 (およそ $1.5\text{mm}\times 1.5\text{mm}$)。

(c), (d) : $300\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$ 領域。

図4.7(c), (d)から, それぞれの半値幅を求めると高圧合成Ibダイヤモンドは5.4"であり, ホモエピタキシャル層は4"であった. 高圧合成Ibダイヤモンドとホモエピタキシャル層の両者について二結晶法による結晶性の比較をした報告は築野らにより報告されているが[10], この場合には, 高圧合成Ibダイヤモンドが数秒であるのに対し, エピタキシャル膜は35"と半値幅は広い. 本実験の半値幅と彼らの半値幅を直接比較できないが, いずれにしても, エピタキシャル膜の方が結晶性が劣っている. それに対し, 本実験ではエピタキシャルダイヤモンド膜は, 基板と同等以上の品質を有しており, 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ の高い成長速度で形成した場合にも結晶性のよい(少なくとも基板と同程度の歪みの)エピタキシャル膜が合成可能であることが明らかにになった.

4.5 結言

DCアークプラズマジェットCVD法により高圧合成ダイヤモンド基板上にダイヤモンドのエピタキシャル成長を行った. 原料ガス濃度 $R_{\text{CH}_4}=1\%$, $R_{\text{CO}_2}=1\%$ で適当な基板温度($T_s=880^\circ\text{C}$)において平滑なエピタキシャル膜の形成が可能であることがわかった. また, $T_s=930^\circ\text{C}$ と高くなると, 膜表面には, ピラミッド型のヒロックが見られ, その頂上から方位のそろわない粒子が成長した. また, $T_s=930^\circ\text{C}$ でもメタン濃度を高くすると($R_{\text{CH}_4}=4\%$), 平滑なエピタキシャル膜が形成された. これは, 基板温度およびメタン濃度の違いにより, 優先的結晶成長面が変わることによると考えられる. この結果は, これまでマイクロ波プラズマCVD法で報告されている結果と同様な傾向である.

平滑なエピタキシャル膜は, ピラミッド型のヒロックが見られる膜と比較してCL発光強度が強いことがわかった. これは, 非発光センタが少ないということを示し, ヒロックのない平滑なエピタキシャル膜の方がより結晶性が高いことを示している.

また, 作製した試料について, X線二結晶法によりロッキングカーブを測定した. その結果, 作製した平滑な表面を有するエピタキシャルダイヤモンド膜は, 高

第4章 ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成

圧合成の単結晶基板と同等以上の品質を有していることが示された。したがって、DCアークプラズマジェットCVD法により高い成長速度で形成した場合にも結晶性のよいエピタキシャル膜が合成可能であることが明らかになった。

参考文献

- [1] P. K. Bachmann, D. Leers and H. Lydtyn : *Diamond and Related Mater.* 1 (1991) 1.
- [2] K. Snail, C. Vold, C. Marks and J. Freitas, Jr. : *Diamond and Related Mater.* 1 (1992) 180.
- [3] K. Snail, R. Vardiman, J. Estrea, C. Merzbacher, C. Craigie, C. Marks, R. Glosser and J. Freitas, Jr. : *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 7561.
- [4] Z. P. Lu, K. Snail, C. Marks, J. Heberlein and E. Pfender : *Proc. Second Int. Symp. On Diamond Materials* (The Electrochemical Society, Pennigton, 1991) p.99.
- [5] K. Snail, C. Marks, Z. P. Lu, J. Heberlein and E. Pfender : *Mater. Lett.* 12 81991) 301.
- [6] C. Wild, N. Herres and P. Koidl : *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 973.
- [7] H. Kwarada, K. Nishimura, T. Ito, J. Suzuki, K. S. Mar, Y. Yokota and A. Hiraki : *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L683.
- [8] L. H. Robins, L. P. Cook, E. N. Farabaugh and A. Feldman : *Phys. Rev.* B39 (1989) 13367.
- [9] A.H. Compton and S. K. Allison : *X-ray in Theory and Experiment* (D. Van Nostrad, Princeton, 1963) Chap.9.
- [10] 築野孝, 熊澤佳明 : *NEW DIAMOND* 12 (1996) 22.

第5章 (100)面配向ダイヤモンド薄膜の高速合成

5.1 緒言

ダイヤモンド薄膜を半導体デバイスに適用するためには、n型化およびエピタキシャル成長技術が必要不可欠である。エピタキシャル成長については、ダイヤモンド基板上へのホモエピタキシャル成長はすでに熱フィラメントCVD法、マイクロ波プラズマCVD法およびDCアークプラズマCVD法で再現性良く合成することが可能となっている。しかし、基板として使用される高圧合成単結晶ダイヤモンドは高価である。また、高圧合成法では、数センチ大の試料を合成することは極めて困難である。したがって、エピタキシャルダイヤモンドを半導体材料として実用化するためには、安価なシリコン単結晶等の基板上にダイヤモンドをヘテロエピタキシャル成長させる技術が必須となる。ダイヤモンドのヘテロエピタキシーについては、これまで、立方晶窒化硼素[1]、ニッケル[2]、白金[3]、立方晶炭化珪素[4-7]、シリコン[8, 9]の基板上への成長の可能性が報告されている。特に、シリコンや炭化珪素基板上に、基板と方位の揃った高配向ダイヤモンド薄膜の合成は、ダイヤモンド単結晶の可能性を示すものとして期待されている。これらの高配向あるいはヘテロエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成では、炭化处理、バイアス処理、配向成長の3段階のステップがあり、この中でも配向成長の段階までには、マイクロ波プラズマCVD法など従来用いられる手法では、配向したダイヤモンド粒子が結合し配向膜を形成するのには十数時間を要する。このことは、実際の応用上だけでなく、より高品質なエピタキシャル膜を合成するための基礎的研究を進める上でも障害となる。したがって、ダイヤモンド薄膜の高速合成が可能な、DCアークプラズマジェットCVD法による、配向膜成長の可能性を確かめることは有意義なことである。

しかし、DCアークプラズマジェットCVD法による高配向膜はこれまで実現されていなかった。この原因は、本手法において、バイアス処理による配向核の形成が成功していなかったためであると考えられる。本研究では、バイアス処理をマイクロ波プラズマCVD装置を用いて行い、その後の配向成長をDCアークプラズマジェット

CVD法にて追成長させることにより、高配向膜の高速合成を初めて実現した。

本章では、初めに、マイクロ波プラズマCVD法によるバイアス処理法について述べる。次に、DCアークプラズマジェットCVD法による(100)配向膜を実現するための成膜条件について述べ、高配向およびヘテロエピタキシャル膜の高速合成の可能性について検討した結果を述べる。

5.2 バイアス処理法による配向核の形成

Yugoらによって開発された負バイアス処理によるダイヤモンド核形成法は、ダイヤモンド粉末による傷つけ処理なしに、清浄なシリコン単結晶基板上に $10^9 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ という高密度核形成を行うことができる非常に有効な核発生促進処理法である[10]。この方法は、マイクロ波プラズマCVD法では in-situ プロセスであるため、処理後続けて、ダイヤモンドの合成を行うことができる利点があり、このバイアス処理による核発生を行うことで、シリコン、炭化珪素基板上に基板方位の揃ったヘテロエピタキシャルダイヤモンド核の形成が報告されている。この処理法による配向核形成のメカニズムについてはまだ明らかにされていないが、適当なバイアス電圧、基板温度、反応ガス濃度を選ぶことによって、再現性良く基板と方位の揃った配向ダイヤモンド粒子の成長が可能である。この節では、マイクロ波プラズマCVD装置を用いたバイアス処理により、シリコン基板上への配向ダイヤモンド粒子の形成方法について述べる。

図5.1は、本実験で配向核形成に用いた装置の概略図である。基本的な構造は、通常のマイクロ波プラズマCVD装置と同じであり、これに、プラズマに対して電圧を印可するための電極が付加されている。基板は、シリコン単結晶(100)面を用い、バイアス処理の前に、次の手順の表面清浄化処理を行う。

- (1) 基板をアセトン、メタノール中で超音波洗浄をする。
- (2) フッ酸(10%)へ浸し、基板表面の酸化膜を除去する。
- (3) 蒸留水で洗浄する。

上記の処理を行った後、基板を装置内に設置し、表5.1に示す条件でバイアス処理実験を行った。なお、本実験では高密度核を成長させるためバイアス処理後、1時間ダ

イヤモンドの合成を行い、その後のDCアークプラズマジェットCVD法による高速合成を容易にしている。

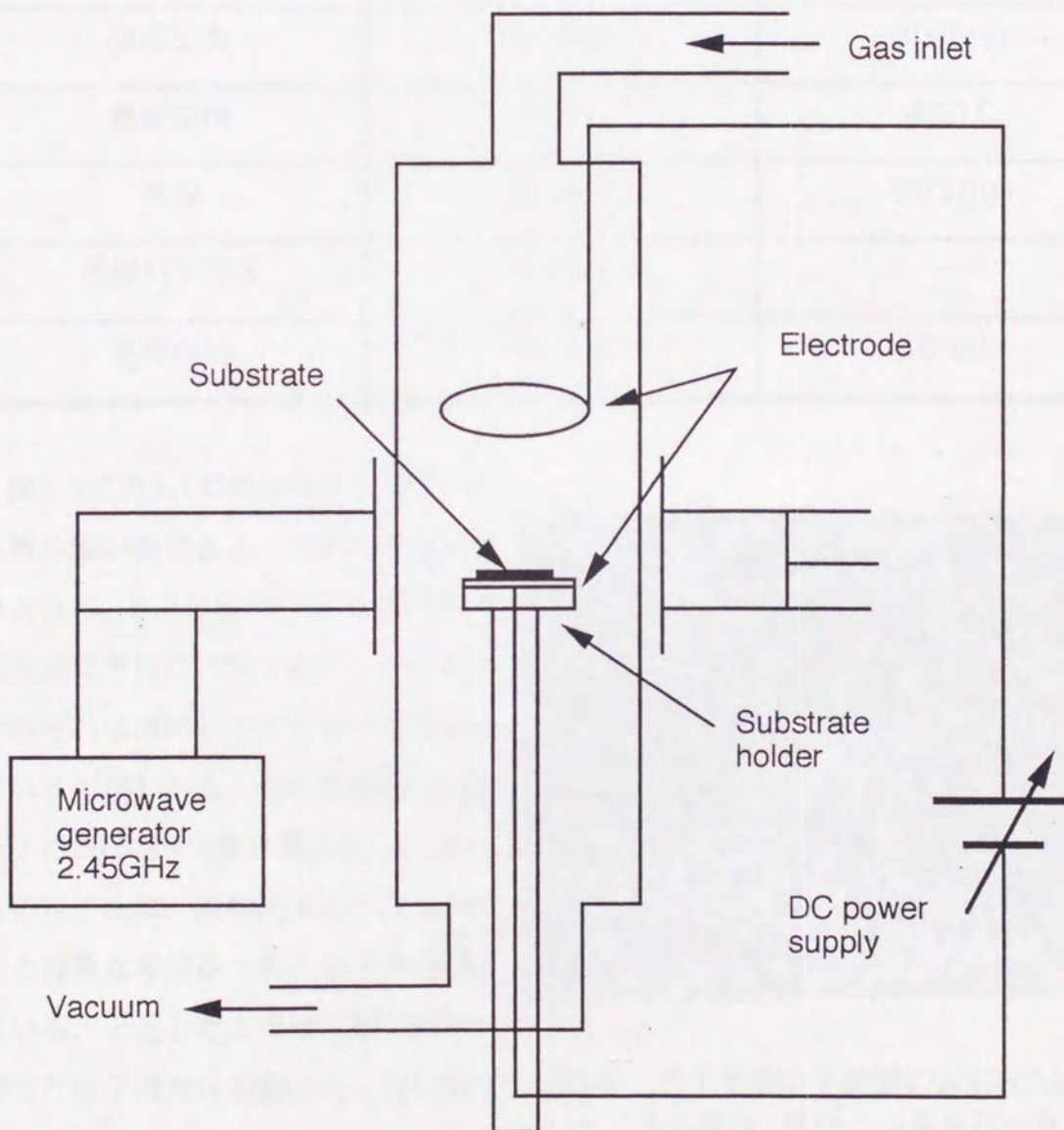


図5.1 バイアス処理に用いたマイクロ波プラズマCVD装置の概略図

表5.1 マイクロ波プラズマCVD法によるバイアス処理および予備合成条件

	バイアス処理	ダイヤモンド予備合成
原料ガス	$R_{CH_4}=2\%$	$R_{CH_4}=2\%$
反応圧力	30 Torr	30 Torr
基板温度	860℃	860℃
基板	Si(100)	Si(100)
基板バイアス	-120 V	-
処理時間	10 min	60 min

図5.2に表5.1の条件で処理を行った基板のSEM像である。この図からわかるように、 $0.2\mu\text{m}\times 0.2\mu\text{m}$ 程度の基板表面に平行に(100)面を持った粒子がそれぞれほぼ同じ方位を持って配列しているのがわかる。これらの粒子は基板上に20~30%割合で存在し、それらの粒子間は、無配向あるいは(100)面とは異なる結晶方位の粒子が成長している。上述したように(100)面を持った粒子は方位の揃っていない粒子も僅かに存在するものの、ほとんどは方位配列している。したがって、この後、(100)面配向成長を行うことにより、無配向粒子を方位配列した粒子が覆いつくすことで、高配向膜の合成が期待できる。

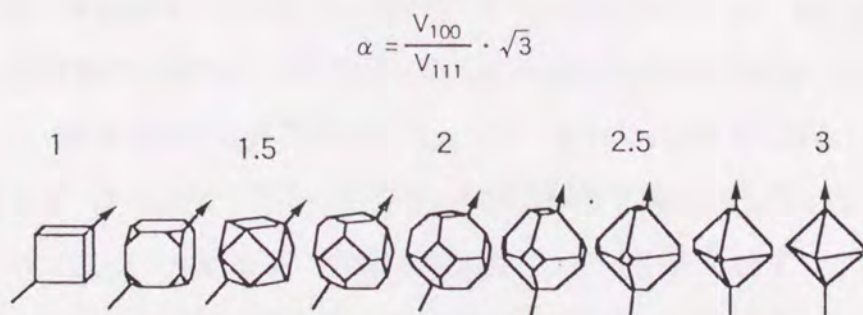


図5.2 ダイヤモンド薄膜の表面SEM像。バイアス処理後1時間の成長を行った。

5.3 DCアークプラズマジェットCVD法によるダイヤモンド薄膜の配向成長

高配向ダイヤモンド薄膜の合成には、ヘテロエピタキシャル核の形成と、その核の選択的成長が重要である。前者は、前節で述べたように、マイクロ波プラズマCVD装置により基板にバイアス処理を行うことが有効であることが示された。また、後者については、反応ガスや基板温度等の成膜条件と選択的に成長する結晶面との対応関係を把握しそれらの精密な制御が重要であるとされている。

ダイヤモンドの気相合成においてパラメータとしては、原料ガス濃度、基板温度、ガス圧等があるが、特に、原料ガス濃度（炭素と水素の比）と基板温度は、その表面モルフォロジーや成長速度に大きな影響を与える。これは、メタン濃度および基板温度によって、ダイヤモンドの結晶面の成長速度に差があるためである。C. Wildらは、成長パラメータ α （(100)面と(111)面の成長速度の比）を定義し、その値と結晶のモルフォロジーとの対応関係を調べている[11]。図5.3に α と成長するダイヤモンドのモルフォロジーの変化を示す。 α は1～3の間で変化し、それに対応して、結晶粒子の結晶形は立方体型から正八面体型まで変化する。この α とメタン濃度の関係は、C. Wildらが示しているように、メタン濃度が高くなると α は1から3へ、すなわち(111)面の自形を持つ粒子から(100)面を持った粒子へ移行

図5.3 成長パラメータ α と結晶粒子の形状の関係

する。また、基板温度に対しては、温度が高いほど α が3へ近づく傾向にあり、(100)面を持った粒子が成長する条件になる。

このように、メタン濃度および基板温度と成長する結晶面に相関関係があること

から、本研究においても、メタン濃度および基板温度を実験パラメータとして、(100)面配向成長の合成条件を調べた。

5.3.1 実験方法

ダイヤモンド薄膜は、DCアークプラズマジェットCVD法によりアルゴンガス、水素、メタンを用いて作製した。基板は、シリコン(100)を用い、それをプラズマジェットの出口より65mm離れた位置の水冷された銅製の基板ホルダーに設置した。圧力 P は35Torrとした。ガス流量はアルゴンおよび水素はそれぞれ20, 10 l/minとし、また、水素に対するメタンガス濃度比 R_{CH_4} は0.5~8%の範囲で行った。基板温度 T_s は、冷却水の水量を調節することで制御し $T_s=880^{\circ}\text{C}\sim 980^{\circ}\text{C}$ の範囲で行った。なお、ここでは、DCアークプラズマジェットCVD法において(100)面配向成長条件を見出すことが目的であることから、基板は、マイクロ波プラズマCVD法によるバイアス処理および予備合成は行わず、ダイヤモンドパウダーによるスクラッチ処理したものを用いた。

5.3.2 表面モルフォロジーのメタン濃度および基板温度の影響

図5.4は、基板温度 $T_s=930^{\circ}\text{C}$ 一定の下で、メタン濃度 R_{CH_4} を変化させた場合のダイヤモンド薄膜の表面モルフォロジーの変化を示したものである。 $R_{CH_4}=0.5\%$ では、(111)面の支配的な膜である。 $R_{CH_4}=2, 3\%$ では(111)面と(110)面の混在した膜になり、 $R_{CH_4}=4\sim 5\%$ で(100)面が支配的な膜になっている。さらにメタン濃度が高く $R_{CH_4}=8\%$ では、形成される膜には自形が見られず、ボール状の粒子が形成された。(100)面の支配的な膜の表面は非常に平滑である。この様に、DCアークプラズマジェットCVD法においても、メタン濃度に対するダイヤモンド薄膜の表面形状の変化は明確に現れている。

図5.5は、 $R_{CH_4}=4.5\%$ 一定のとき、基板温度 T_s を変化させた場合のダイヤモンド薄膜の表面モルフォロジーの変化を示したものである。 $T_s=860^{\circ}\text{C}$ では、(111)面の支配的な膜である。 $T_s=900^{\circ}\text{C}$ では(111)面と(110)面の混在した膜になり、 $T_s=$

930℃で(100)面が支配的な膜になっている。さらに基板温度が高く $T_s=980^\circ\text{C}$ では、ボール状の粒子が形成された。このように、メタン濃度と同様に基板温度の変化に対しても表面のモルフォロジーは変化した。以上の結果から、(100)面配向成長としては、メタン濃度 $R_{\text{CH}_4}=4\sim 4.5\%$ 、基板温度 $T_s=930^\circ\text{C}$ が最適条件であるといえる。

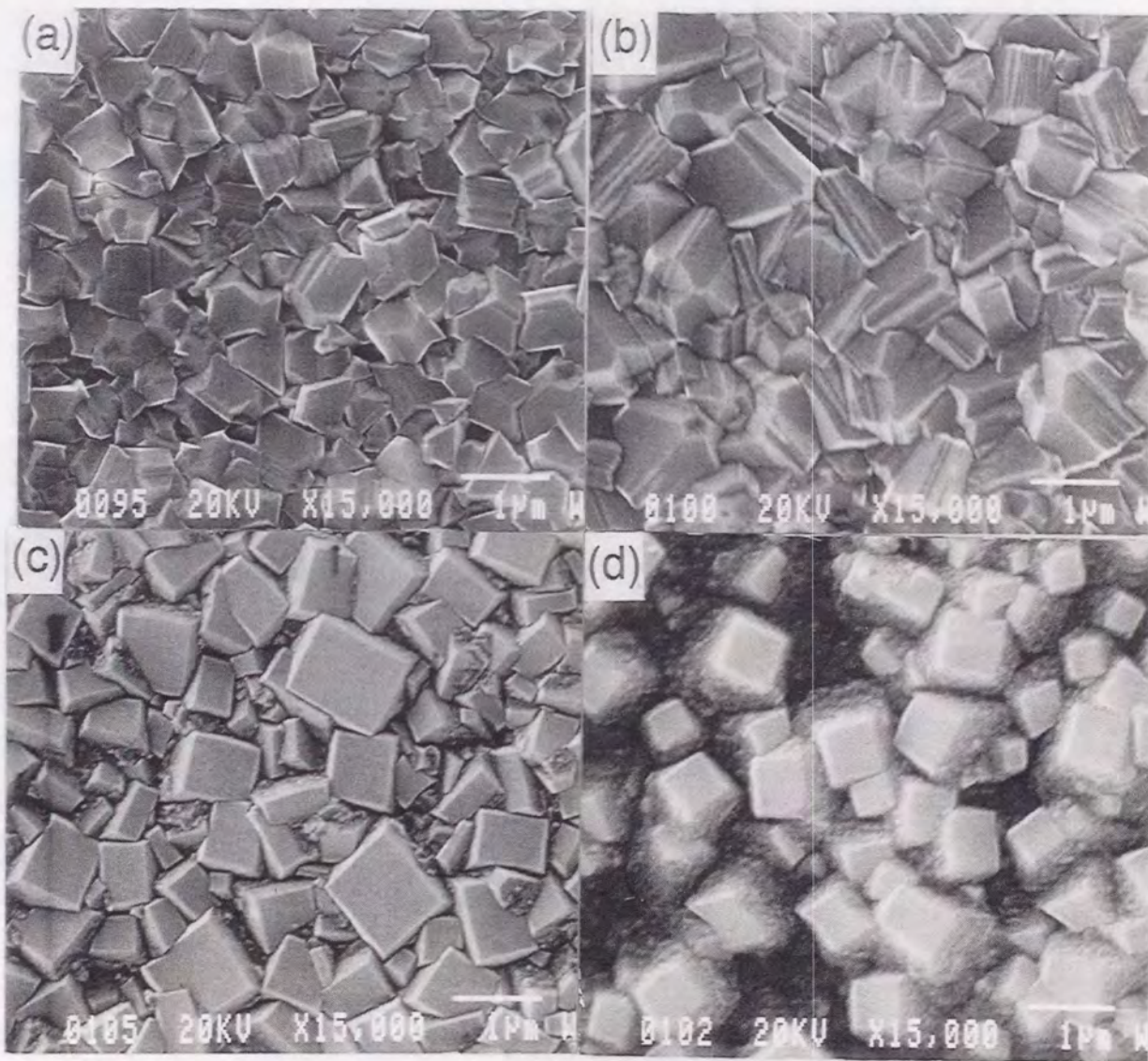


図5.4 メタン濃度 R_{CH_4} に対するダイヤモンド薄膜の表面モルフォロジーの変化。
 $R_{\text{CH}_4} =$ (a) 1.0%, (b) 2.5%, (c) 4.5%, (d) 5.0%. $T_s=930^\circ\text{C}$ 一定.

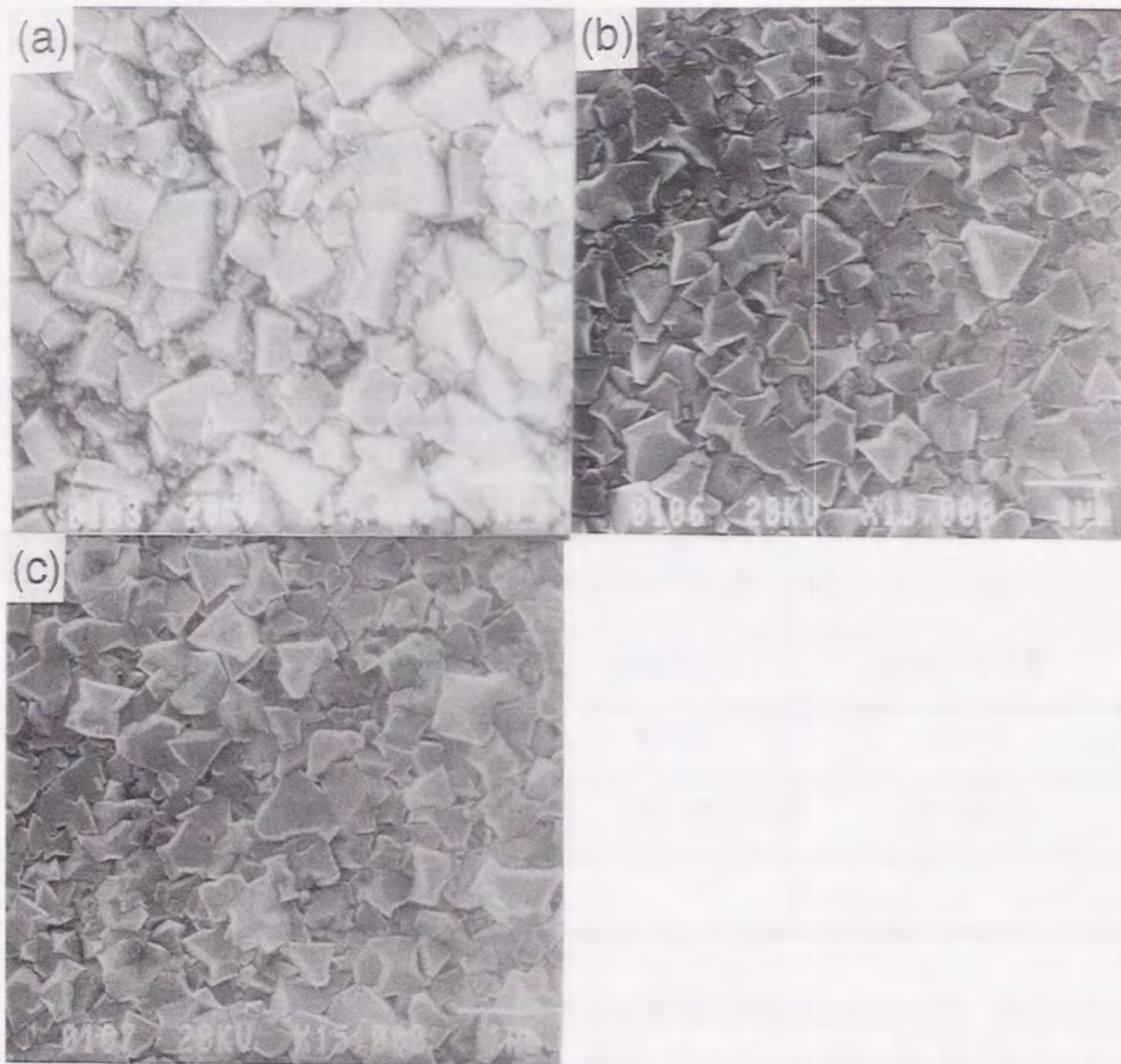


図5.5 基板温度 T_s に対するダイヤモンド薄膜の表面モルフォロジーの変化.
 T_s = (a) 930℃, (b) 900℃, (c) 880℃. R_{CH_4} = 4.5% 一定,

5.4 高配向ダイヤモンド薄膜の高速合成

5.3節の結果より，メタン濃度および基板温度を制御することによって，優先的に成長する結晶面を選択することが可能であることがわかった．この知見よりヘテロエピタキシー技術確立への第一ステップとして，メタン系DCアークプラズマジェットCVD法を用いて高配向膜の高速合成を行った．マイクロ波プラズマCVD法によるバイアス処理および予備合成とDCアークプラズマジェットCVD法による(100)面配向成長の条件を表5.2に示す．なお，配向成長条件としては，5.3節の結果より(100)面配向成長の最適条件を選んだ．

表5.2 バイアス処理および配向成長条件

	バイアス処理	予備合成	(100) 配向成長
方法	マイクロ波プラズマCVD法	マイクロ波プラズマCVD法	DCアークプラズマジェットCVD法
メタン濃度	$R_{CH_4}=2\%$	$R_{CH_4}=2\%$	$R_{CH_4}=4.5\%$
基板温度	880℃	880℃	930℃
処理および合成時間	10 min	60 min	60 min
基板バイアス	-120 V	-	-

図5.6に上記の条件で合成したダイヤモンド薄膜の表面SEM像を示す．図5.6(a)，(b)はそれぞれ，バイアス処理を行った場合，バイアス処理を行わずにダイヤモンド粉末によってスクラッチ処理を行った場合である．この図から，バイアス処理を行った基板では，一部(111)面の自形を有する粒子もみられるものの，結晶方位が揃った粒子が支配的であり，(100)面配向成長していることが確認できる．一方，スクラッチ処理の基板では，ダイヤモンドの成長表面は(100)面が支配的であるが面内の方位はランダムであり配向成長はみられない．このようにバイアス処理を施すことにより，DCアークプラズマジェットCVD法においてもシリコン基板上へ

ダイヤモンドの配向成長が可能であることがわかった。現段階では、まだ結晶方位の僅かなずれがみられるが、これは、図5.2でみられたようにバイアス処理後の段階ですでに存在しており、これらの粒子が成長したものと考えられる。図5.6(a)の場合の成長速度は約 $10\mu\text{m/h}$ であり、マイクロ波プラズマCVD法で報告されている値より10倍程度大きいものであった。

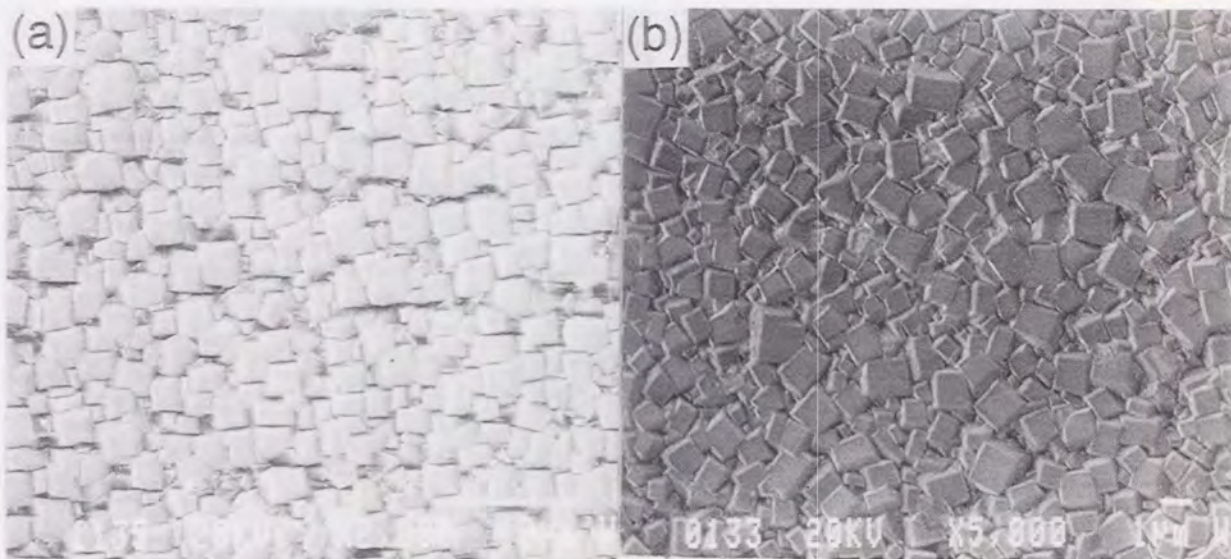


図5.6 (100)面配向ダイヤモンド薄膜のSEM像

(a) バイアス印加処理

(b) ダイヤモンドパウダーによるスクラッチ処理

図5.7は、マイクロ波CVD法でバイアス処理を行った後、1時間成膜させ、その後DCアークプラズマジェットCVD法で成長させた場合の薄膜の表面SEM像である。図5.7(a)でみられるようにバイアス処理+1時間の成長では、(100)面の配向した粒子がみられる。しかし、(100)配向の粒子以外のランダムな粒子も多くみられる。このような表面状態で、DCアークプラズマジェットCVD法により(100)面配向条件にて30分成膜を行った場合、(100)面の配向した粒子が大きく成長し、他のランダムな粒子の領域が減少しているのがわかる(図5.5(b))。さらに、1時間後では(100)配向粒子同士がコアレスセンスしはじめ、薄膜表面全体が(100)配向粒子で覆われるようになっている(図5.5(c))。これは、(100)面配向条件でダイヤモンド

ド薄膜を合成するため、(100)面の粒子が優先的に成長していることを示している。したがって、バイアス処理時に、より多くの配向核を形成できれば、その後は、成長速度の高いDCアークプラズマジェット CVD法において追成長で短時間に配向膜の合成が可能であるといえる

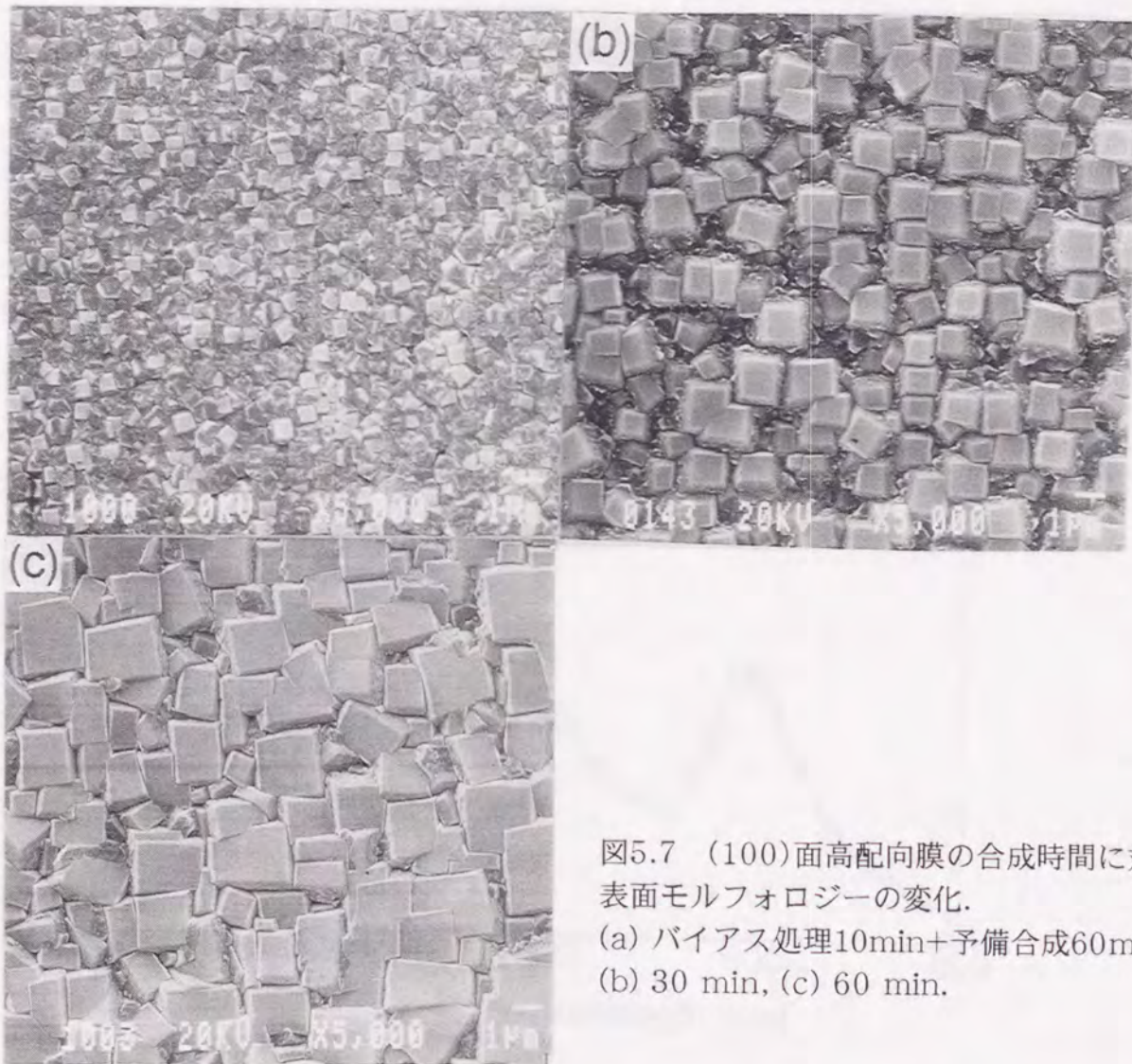


図5.7 (100)面高配向膜の合成時間に対する表面モルフォロジーの変化.

(a) バイアス処理10min+予備合成60min, (b) 30 min, (c) 60 min.

5.5 (100)面高配向膜のカソードルミネッセンスによる結晶性評価

(100)面高配向膜はランダム配向の多結晶膜と比較してホール移動度が高く、ホモエピタキシャル膜に近い値を示し、その電気的特性が優れていることが報告されている[12]. これは、高配向膜の結晶性がランダム配向の多結晶膜より優れていることを示す結果である. ここでは、DCアークプラズマジェット CVD法で合成した高配向膜についてその結晶性を、カソードルミネッセンス(CL)により評価した.

図5.8に高配向膜のCLスペクトルを示す. この図では、235, 405, 533, 550, 575 そして600nmに発光ピークが現れている. 235nmのピークは、自由励起子の

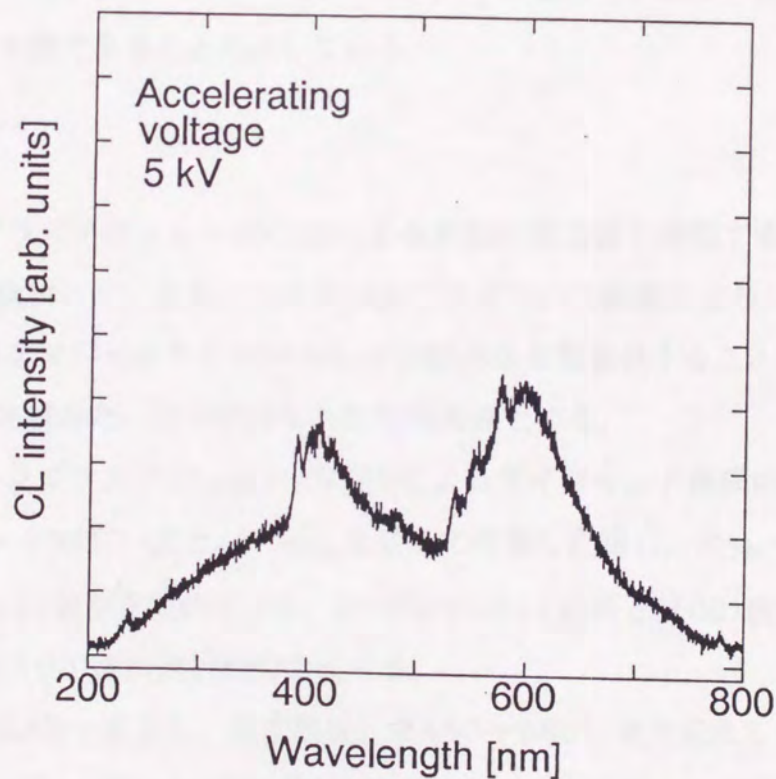


図5.8 (100)面高配向膜のCLスペクトル.
加速電圧5KV, 測定温度 室温.

再結合による発光であり[13], 389nmの急峻なピークは格子間炭素原子と窒素原子の複合体と報告されている[14]. 533nmの発光ピークは窒素と空格子点の複合センタ, 575と600nmブロードなピークは, 575nmピークが格子間窒素原子と空格子に起因するものであり, 600nmのピークはそのフォノンレプリカであると報告されている[14]. これらの窒素原子に関連した発光ピークの存在はダイヤモンド結晶中に窒素が混入していることを示しているが, 本実験では意図的に窒素原子をドーピングすることは行っておらず, CVD装置の反応層に残留していた窒素が混入したと考えられる. ここで注目すべき点は, 235nmに現れている自由励起子発光の存在である. 自由励起子発光は, 結晶中に非発光センタが少なく結晶性の高い場合にしか現れない. すなわち, DCアークプラズマジェット CVD法で合成した高配向膜は高い結晶性を有する膜であることを示している.

5.6 結言

DCアークプラズマジェット CVD法による高配向膜合成を実現するため, (100)配向成長条件を検討した. また, マイクロ波プラズマCVD装置によりバイアス処理とDCアークプラズマジェット CVD法の(100)配向成長を結合することにより, 高配向膜の高速合成を試みた. 以下に得られた知見をまとめる.

1. DCアークプラズマジェット CVD法によるダイヤモンド薄膜の合成では基板温度 $T_s = 930^\circ\text{C}$ 一定とし, R_{CH_4} を変えて作製した場合, $R_{\text{CH}_4} = 1\%$ 以下では, (111)面が支配的である. 2~3%では(111)面と(100)面が混在し, 4~4.5%で(100)面が選択的に成長する.
2. R_{CH_4} を4.5%一定とし, 基板温度 T_s を880~980 $^\circ\text{C}$ まで変えて作製した場合, 基板温度 $T_s = 880 \sim 900^\circ\text{C}$ では(111)が支配的であり, 930 $^\circ\text{C}$ では(100)面が選択的に成長する. しかし, 基板温度がさらに高い980 $^\circ\text{C}$ では自形がみられなくなる.

上記の結果は, 本手法においても, 基板温度, ガス組成比を変えることによりダイヤモンドの選択成長が可能であることを示しており, 本研究において(100)面選択成

長条件は $T_s=930^{\circ}\text{C}$, $R_{\text{CH}_4}=4.5\%$ である.

この条件により, マイクロ波プラズマCVD法によりバイアス処理および予備合成を行った基板上にダイヤモンドを成長させた場合, (100)配向膜が成長速度約 $10\mu\text{m/h}$ で合成可能であることを示した. また, それらの膜は, カソードルミネッセンス測定から自由励起子発光が観測され, 結晶性が高いことが示された.

参考文献

- [1] S. Koizumi, T. Murakami, T. Inuzuka and K. Suzuki : Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 563.
- [2] Y. Satoh, I. Yashima, H. Fujita, T. Ando and M. Kamo : *Proc. 2nd Int. Conf. New Diamond Science and Technology, Washington, D.C., 1990* (Material Research Society, Pittsburgh, 1991) 371.
- [3] 新谷 : 第56回応用物理学会学術講演会予稿集 26a-PA-1.
- [4] B. R. Stoner and J. T. Glass : Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 698.
- [5] T. Suzuki, M. Yagi and K. Shibuki : Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 557.
- [6] T. Suesada, K. Ohtani, N. Nakamura and H. Kwarada : *Proc. 4th Int. Conf. New Diamond Science and Technology, Kobe, 1994* (MYU, Tokyo, 1994) 267.
- [7] H. Kwarada, T. Suesada and H. Nagasawa : Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 583.
- [8] X. Jiang and C. -P. Klages : *Diamond and Related Materials* 2 (1993) 1112.
- [9] S. D. Walter, B. R. Stoner, J. T. Stoner, P. J. Ellis, D. S. Buhaenko, C. E. Jenkins and p. Southworth : Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1215.
- [10] S. Yugo, T. Knai, T. Kimura and T. Muto : Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1036.
- [11] C. Wild, N. Herres and P. Koidl : *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 973.
- [12] B. R. Stoner, Chien-thh Kao and D. M. Malta : Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2347.
- [13] H. Kwarada, Y. Yokota and A. Hiraki : Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1889.
- [14] L. H. Robins, L. P. Cook, E. N. Farabaugh and A. Feldman : *Phys. Rev.* B39 (1989) 13367.

第6章 結論

本研究で得られた結果を以下に要約し、本論文の結論とする。

第2章ではDCアークプラズマジェットCVD法の特徴を示し、それを用いたダイヤモンド薄膜の合成装置および成長条件について述べた。

DCアークプラズマジェットCVD法は、各種ダイヤモンドの気相合成法中でも、最も高い成長速度を得ることが可能な合成法であり、かつ超高温状態を電氣的に制御可能なことであるという特長をもつことから、ダイヤモンド薄膜の高速合成と高品質化の実現することが可能であると考え、本研究では、DCアークプラズマジェットCVD法を用いた、本研究で用いたDCアークプラズマジェットCVD装置は、プラズマ発生用トーチ部に絶縁集束部を挿入することで、安定で高い熱出力のプラズマジェットを得られるようにした。

第3章ではダイヤモンド薄膜の合成において、高い成長速度を維持しつつ、かつ薄膜中の非ダイヤモンド成分の析出を抑制するために、原料ガスとしてメタンガスに加え二酸化炭素を添加した。そして、二酸化炭素がダイヤモンド薄膜の成長速度および結晶性に及ぼす影響について調べた結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 反応ガス圧力、基板温度が一定の下では、ダイヤモンド薄膜の表面形状はメタン濃度に依存する。また、二酸化炭素を添加することで、原料ガスをメタンガスのみでは、合成できないような、高いメタン濃度においても、成長速度を減少させることなくダイヤモンドの合成が可能であることが明らかになった。
- (2) メタン+二酸化炭素系においてダイヤモンドの合成領域は、Bachmannダイヤグラム中の合成領域とほぼ一致し、DCアークプラズマジェットCVD法によるダイヤモンド合成においても、その合成機構は、他の成膜方法と本質的には変わらないものと示唆された。
- (3) メタン濃度一定の下では、適当な二酸化炭素の添加（水素に対するメタンおよび二酸化炭素の濃度比 $R_{CH_4}=3\%$ 、濃度比 $R_{CO_2}=3\%$ ）で膜中の非ダイヤモンド

成分を抑制するとともに、成長速度を向上させることができることを示した。

第4章では、ダイヤモンドのエピタキシャル成長およびその高速合成の意義についてふれ、ダイヤモンドのホモエピタキシャル成長の高速合成を試みた。その結果以下のようなことを明らかにした。

- (1) アルゴン+水素+メタン+二酸化炭素のガス系にて、基板温度 $T_s=890^{\circ}\text{C}$ 、水素に対するメタンの濃度比 $R_{\text{CH}_4}=1\%$ 、メタンに対する二酸化炭素の濃度比 $R_{\text{CO}_2}=1$ において(100)面基板上に平滑なホモエピタキシャル膜の合成が可能であることが示された。しかし、基板温度が $T_s=930^{\circ}\text{C}$ と高くなると、成長速度は高くなるが、ピラミッド型のヒロックがみられ、また、多結晶の粒子が析出する。
- (2) $T_s=930^{\circ}\text{C}$ においてもメタン濃度を $R_{\text{CH}_4}=4\%$ と高くすることにより平滑なエピタキシャル膜が形成できる。

以上の結果は、メタン濃度と基板温度の違いによる、ダイヤモンド結晶面の成長速度差に起因すると考えることができ、低い基板温度、高いメタン濃度が $\langle 100 \rangle$ texture成長の条件であり、平滑なエピタキシャル膜を得る条件であるといえる。

第5章では、ヘテロエピタキシャル成長技術へのステップとして、(100)面高配向ダイヤモンド薄膜の高速合成について検討し、その合成の最適条件を調べるため、メタン濃度および基板温度と薄膜の表面形状の関係を調べた。また、マイクロ波プラズマCVD装置によりバイアス処理とDCアークプラズマジェットCVD法の(100)配向成長を結合することにより、高配向膜の高速合成を試みた。その結果、以下のことが明らかになった。

DCアークプラズマジェットCVD法によるダイヤモンド薄膜の合成条件において、

- (1) 基板温度 930°C 一定の条件で、水素に対するメタンの濃度比 R_{CH_4} を変えて作製した場合、 R_{CH_4} が1%以下では、(111)面が支配的である。2~3%では(111)面と(100)面が混在し、4~4.5%で(100)面が選択的に成長することを

示した.

- (2) $R_{CH_4}=4.5\%$ 一定とし, 基板温度を $880\sim 980^{\circ}\text{C}$ まで変えて作製した場合 $T_s=880\sim 900^{\circ}\text{C}$ では(111)が支配的であり, 930°C では(100)面が選択的に成長することを示した.
- (3) 上記の結果を踏まえ, DCアークプラスマジエットCVD法により, マイクロ波プラスマジエットCVD法でバイアス処理および予備合成を行ったシリコン基板上を用いて, (100)面高配向ダイヤモンド薄膜を成長速度約 $(12\ \mu\text{m}/\text{h})$ で高速合成できることを初めて示した.

謝辞

本研究は、筆者が文部省内地研究員として平成5年5月6日から平成6年3月4日までの10カ月の間、前 大阪大学工学部電気工学科平木昭夫教授（現 大阪大学名誉教授）の下で行ったものに、さらにその後の2年間の研究をまとめたものである。

本研究を進めるにあたり、内地研究員として筆者を快く引き受けて下り、その後の研究に際し、終始熱心な御指導ならびに励ましを賜りました平木昭夫教授に深甚なる感謝の意を表します。

本論文の執筆に際し、懇切な御指導ならびに御鞭撻を賜りました、大阪大学工学部白藤純嗣教授、佐々木孝友教授、青木亮三教授に深く感謝の意を表します。また、本論文をまとめるにあたり、御指導、御助言を賜りました大阪大学工学部松浦虔士教授、熊谷貞俊教授、辻毅一郎教授、山中龍彦教授に厚く感謝致します。

筆者が研究を始めた頃から、終始熱意溢れる御指導、御鞭撻を賜り、また、内地研究員として本研究を遂行するにあたり多大な御尽力を賜った、琉球大学工学部電気電子工学科渡久地實教授に深遠なる感謝の意を表します。

本研究の遂行に際し、多大な御助言と励ましの御言葉を頂きました、大阪大学工学部電気工学科伊藤利道助教授、八田章光助手、森勇介助手に深く感謝の意を表します。

X線回折による結晶評価に対し、多大なる御助言と御協力を賜りました琉球大学工学部電気電子工学科前濱剛廣助教授に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行するにあたり御協力頂きました、グンゼ（株）御宿和人氏に感謝致します。

本研究に関して多大な御助力と有意義な討論をして頂きました、大阪大学工学部平木研究室のダイヤモンド研究グループの屋良卓也氏（現 積水化学工業（株））、柳生博之氏（現 松下電工（株））、栄森信広氏（現 日本電装（株））、牧田寛氏、八木弘雅氏、元済亨氏、江 南氏ほか平木研究室の諸氏に感謝致します。

本論文作成に際し、御協力頂きました、粕川久美子事務補佐員に感謝致します。

また、筆者を内地研究員として10カ月間にわたり、職務を離れることを御承認頂いた

琉球大学工学部電気電子工学科ならびに同情報工学科の教職員の方々に感謝の意を表します。

最後に、生活面、精神面で支え、励ましてくれた両親に感謝致します。

研究業績

発表論文

- 1) "Incorporation of Filament Material in Diamond Films Prepared by Hot Filament CVD"
M. Toguchi, A. Higa, A. Fukuda and A. Hiraki
Proc. 4th Int. Conf. New Diamond Sci. and Technol. , (1994) pp. 419-422 .
- 2) "Configuration of Hydrogen in sp^3 - Rich Amorphous Hydrogenated Carbon Films Prepared by RF Magnetron Sputtering of Graphite"
M. Toguchi, A. Higa, T. Shima and M. Miyazato.
Japanese Journal of Applied Physics, 32 (1994) L747-L750.
- 3) "Effect of CO_2 Addition of Diamond Growth by DC Arc Plasma Jet Chemical Vapour Deposition"
A. Higa, A. Hatta, T. Ito, M. Toguchi and A. Hiraki.
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 35 (1996) 216.
- 4) "Homoepitaxial Diamond Synthesis by DC Arc Plasma Jet Chemical Vapor Deposition"
A. Higa, A. Hatta, T. Ito, T. Maehama, M. Toguchi and A. Hiraki.
Japanese Journal of Applied Physics Vol. 35 5A (1996). (in press)
- 5) "High Rate Synthesis of Highly Oriented Diamond Films on Silicon by DC Arc Plasma Jet Chemical Vapor Deposition"
A. Higa, A. Hatta, T. Ito, M. Toguchi and A. Hiraki.
Proc. Symp. Diamond Electronics Devices (1996, Osaka). (to be published)

- 6) "Highly Oriented Diamond Growth on Si(100) by DC Arc Plasma Jet Chemical Vapor Deposition"

A. Higa, A. Hatta, T. Ito, M. Toguchi and A. Hiraki.

Japanese Journal of Applied Physics. (submitted)

国際会議発表

- 1) "High Rate Synthesis of Highly Oriented Diamond Films on Silicon by DC Arc Plasma Jet Chemical Vapor Deposition"

A. Higa, A. Hatta, T. Ito, M. Toguchi and A. Hiraki.

Symp. Diamond Electronics Devices, Osaka, Japan (1996)

国内学会発表

- 1) DC アークプラズマジェットCVD法によるダイヤモンドホモエピタキシャル成長

比嘉 晃, 八田 章光, 伊藤 利道, 渡久地 實, 平木 昭夫

第55回応用物理学会学術講演会, 名古屋市, 1994年9月19日~22日

- 2) DC アークプラズマジェットCVD法によるダイヤモンド成膜におけるCO₂添加効果

比嘉 晃, 八田 章光, 伊藤 利道, 渡久地 實, 平木 昭夫

第42回応用物理学会関係連合講演会, 1995年3月28日~31日

- 3) DC アークプラズマジェットCVD法によるダイヤモンドホモエピタキシャル成長(II)

比嘉 晃, 八田 章光, 伊藤 利道, 渡久地 實, 平木 昭夫

第56回応用物理学会学術講演会, 金沢市, 1995年8月26日~29日



