

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	予論
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・・・・17
2.1	诸言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 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 I	CC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	$\vec{\mathbf{m}}$ · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
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・・・・・・・29
3.1	諸言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・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.	<ol> <li>二酸化炭素濃度の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・</li></ol>
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

研究業績・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 76

## 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,紫外から赤外線の広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ため動作温度が 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 いため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考えるのは当然 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.

			Diamond	Si	c-BN	SiC	GaAs
物	対称性		ダ イヤモント 型(Fd3m) 六 晶型(P63/mmC)	ZB型 アモルファス (C6mc)		ZB型 WZ型 ポリタイプ	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(A	Å)	1.544	2.325 1.565		1.888	2.488
Lel	結合エネルギー	(kCal/mole)	85.4	85.4 54.5		73.9	38.9
性	密度(g/cm	13)	3.52	2.30	3.49	3.10	5.32
	熱膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> deg <sup>-1</sup> )		2.3	4.2	3.7	3.7	6.5
		Mohs	10	7	9.5	9	
機械特	硬度	Knoop (kgf/mm²)	7000 - 10000		4500 - 4800	1875 - 3980	
性	ヤング率(MPa)		7.86	2.0	5.2	4.0	
	ポアソン比	-	0.20		0.2	0.2	
	比熱(Cal/deg)		0.122	0.180	0.121	0.17	0.038
熱特	熱伝導率	25℃	5.0	0.36	1.4	0.65	0.13
性	(Cal/(cm· s·deg)	100℃	3.1	0.26	1.6	0.48	0.09
	パンド	直接	7.4	3.4	8.4	6.0	1.4
雷	ギャップ (eV)	間接	5.5	1.1	6.4 - 7	2.3	1.8
子	移動度	正孔	2100	450		70	420
特件	(cm <sup>2</sup> /V·s) 電子		2000	1500	460 - 1000		8500
1	誘電率(at 1 MHz)		5.7	12	6.5	10	13
	比抵抗(Ω·cm)		1016	2×105	1012		108
光特性	屈折率		2.4195	3.448	2.117	2.65 - 2.69	3.4

## 表1.1 ダイヤモンドと代表的な半導体材料の諸特性.

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.

3

#### 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<sup>2</sup>, そしてsp<sup>3</sup>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、炭素原子同士間の化学結合がsp<sup>3</sup>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<sup>2</sup>混成軌道の2次元結晶で あるグラファイト、sp<sup>1</sup>混成軌道の一次元結晶のカルビンがあり、また、最近、C<sub>60</sub> に代表される種々のフラーレン物質はsp<sup>2</sup>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



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].

マイクロ波ブラズマ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ブ 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+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μm/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(sp3)、グラファイト ( sp2)、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

7

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.

一方,熱力学的観点からは、ダイヤモ 1:グラファイト、2:ダ
 ンド表面上にある炭化水素(気体炭素) 3:液相、4:金属状炭素
 の平衡蒸気圧は、グラファイト表面上に



図1.4 炭素の圧力-温度(P-T)平衡相図 1:グラファイト,2:ダイヤモンド 3:液相,4:金属状炭素

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(sp3)とグラファイト(sp2)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.

 $H_{2} + (-e) \rightarrow H + H + (-e) : 8.5 \text{ eV}$ (1.1)  $H_{2} + (-e) \rightarrow H_{2} + 2(-e) : 15.4 \text{ eV}$ (1.2)  $H_{2} + (-e) \rightarrow 2H^{+} + 2(-e) : 13.5 \text{ eV}$ (1.3)

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.

C(s) +H<sub>2</sub>(g) → CH<sub>4</sub> (△E:50~80 kcal/mol) (1.4) (10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup> µg/(cm<sup>2</sup>·h):1000°C)

$$C(s) + 2H(g) \rightarrow CH_4 (\Delta E: 7 \sim 8 \text{ kcal/mol})$$
(1.5)  
(1 mg/(cm<sup>2</sup>·h): 800°C)

原子状水素は,sp2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sp3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<sup>2</sup> )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<sup>3</sup>結合 でも分解は起こるがその速度はsp<sup>2</sup>の場 合に比べて遅い,その結果,sp<sup>3</sup>が残り ダイヤモンドが成長する.

近年, CO, CO<sub>2</sub>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<sup>2</sup>結合の効果 的な除去によるsp<sup>3</sup>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.



### Diamond Graphite

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.

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 μm~100μm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

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.

## 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 2.5-25μm	赤外線 2.5 - 25 µ m	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~20Å
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	$\sim \mu \mathrm{m}$
走查型電子顕微鏡	電子 0.1 - 100keV	電子 0 - 10eV	表面形状	表面 ~0.1 µ m
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	~0.1µm
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
走査型プーロブ顕 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、900~10 µm/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. Lykuanouvich, 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 ベ+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、熱陰極からで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100~1000A 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1~2×104Kになってい

3.

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気的に 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圧合成は、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℃)に近いか、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当と考えれ 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]も電離率は低いが、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種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という欠点がある.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を設け陽極と電気的に絶縁し 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





(b) プラズマトーチ部 ·





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、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	DC7-	-クプ	ラズマ	ジェッ	FC	VD法によ	るう	ブイ	ヤモン	ド合成条件
------	------	-----	-----	-----	----	-------	----	----	-----	-------

	作動ガス	Ar:20 slm				
ガ	希釈ガス	Hg: 10 slm				
ス	原料ガス	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> ( $R_{CH_4}$ ): 0.5~10% CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ( $R_{CO_2}$ ): 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 ℃				

23

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<sub>CH4</sub>=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.



 $H_{CH4} = 1\%$   $T_{s} = 930^{\circ}C$  1200 1400 1600Raman Shift [cm<sup>-1</sup>]

図2.4 DCアークブラズマジェット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12μm/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*<sub>CH4</sub>=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シングへの適用について述 ベ、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 ベ、本手法において、+数µm/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<sub>CH4</sub>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<sub>2</sub>)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 カを一定とし、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℃、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、101/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 $R_{CH4}$ =1~10%,水素に対する二酸化炭素の濃度比 $R_{CO2}$ =0~10%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、RCH4=1~5%とし、二酸化炭素を添加



しない場合についてその合成領域を調べた.図3.1は、R<sub>CH4</sub>=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<sub>CH4</sub>=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<sub>CH4</sub>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<sub>CH4</sub>=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<sub>CH4</sub>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<sub>CH4</sub>の増加より、原子状水素によるエッチング量に比べ、sp2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<sub>CH4</sub>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アークプラズマジェット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<sub>CH4</sub>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<sub>CO2</sub>=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.  $R_{CO2} = (a) 1.5\%$ , (b) 3.0%, (c) 4.5%, (d) 6.0% ( $R_{CH4} = 3\%$ 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<sub>CO2</sub>=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<sub>CO2</sub>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<sub>CO2</sub>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*<sub>CH4</sub>=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<sub>CO2</sub>=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 $R_{CO2}=6\%$ で最大値の約1/2程度まで減少している. $R_{CO2}=6\%$ 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ダイヤグラムとし 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 $R_{CH4}=3\%$ 一定のもとでは1.5% $\leq R_{CO2} \leq 6.0\%$ であり、Bachmannのダイヤグラム中のダイヤ モンドの合成領域とほぼ一致する.Bachmannのダイヤグラムは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<sub>CO2</sub>=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<sub>CO2</sub>の増加に伴って減少しR<sub>CO2</sub>=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.





#### 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CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1.0に固定し, R<sub>CH4</sub>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<sub>CH4</sub>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<sub>CH4</sub>=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<sub>CH4</sub>=(a) 1%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 10% (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=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<sub>CH4</sub>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<sub>CH4</sub>=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. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1.0一定, すなわちC/O比が一定の下では, 各R<sub>CH4</sub>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<sub>CH4</sub>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 (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=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<sub>CH4</sub>=1~5%までは、ダイヤモンドに起因する1333cm<sup>-1</sup> ピークが明確に現れている.しかしながら、R<sub>CH4</sub>=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、 $R_{CH4}$ 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 $R_{CH4}$ =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 $R_{CH4}$ =3%、 $R_{CO2}$ =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。





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 $R_{CH4}$ を3%と固定 し、水素に対する二酸化炭素の濃度比 $R_{CO2}$ 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、 $R_{CH4}$ を変化させた場合のプラズマ中の OH (309nm)、CH (431nm)、H<sub>β</sub> (486nm)、C<sub>2</sub> (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 $R_{CH4}$ 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<sub>2</sub>の発光強度が減少する傾向にあることがわか る.一方、H<sub>β</sub>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<sub>β</sub>、 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<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>一定の下では、R<sub>CH4</sub>の増加に伴って、OH、CH、H<sub>8</sub>は単調減少す るのに対し、C<sub>2</sub>は増加している、C<sub>2</sub>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<sub>CH4</sub>の場合にはC<sub>2</sub>濃度が過度に高くなりダイヤモンドの形成がみらないことが明 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<sub>CH4</sub>=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<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=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<sub>CH4</sub>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<sub>CH4</sub>=3%一定の時,メタンに対する二酸化炭素の濃度比CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=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.
- 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C2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、CH4-H2系やCO-H2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1μm/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 µm/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Ts およびメタン濃度RCH4 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 1/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、RCH4=1%、RCO2=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Ts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.Tsはパイロメータにより測 定した.成膜時間td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*<sub>CH4</sub>=1%, *R*<sub>CO2</sub>=1%で, *T*<sub>s</sub> 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 粒界がみれらない.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)  $T_s = 880$  °C, (b)  $T_s = 930$  °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 $T_s = 930$  ℃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、α=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<sub>s</sub>=880℃,試料B:T<sub>s</sub>=930℃.

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、窒素が含くま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、 $T_{\rm s} = 930 \, \mathbb{C} \, \overline{c} R_{\rm CH_{4}} = 4 \, \% \, \overline{c}$ 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 $\mu$ 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、  $T_s = 930$  Cの場合でも、メタン濃度が 高いため<100> 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.  $T_{\rm s} = 930$  °C,  $R_{\rm CH4} = 4\%$ .

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を呼び、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 $\theta_{\rm B}$ とする.そして、

 $\omega \equiv \theta - \theta_{\rm B} \tag{4.1}$ 

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」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有しており,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

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

(4.2)

入財シルードには

14 14 1a

48

が得られる.ここで*I*maxは、回折強度の最大値、△Wはロッキングカーブの半値幅 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.







Rocking angle  $\omega$  [sec. of arc]

(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) ロッキングカーブ.

$$\Delta W^{2} = \Delta \omega_{1h}^{2} + \Delta \omega_{2o}^{2} + \Delta \theta_{\lambda}^{2}$$
(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 $\Delta \omega_0$ は,

$$\Delta \omega_{\rm o} \simeq 2.12 \sqrt{\frac{\sin\theta_{\rm r}}{\sin\theta_{\rm i}}} \times \frac{e^2 \lambda^2 |F_{\rm hkl}|}{m\pi c^2 V_{\rm c} \sin 2\theta_{\rm B}}$$
(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, Δθλは

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

である. $\theta_{B1}$ および $\theta_{B2}$ 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:0.8939Å)とし、試料であるダイヤモンドは(400) 面(格子面間隔:0.8917Å)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MoKα1(0.70926Å)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





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 µm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 µm)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結果である.図4.7(a),(c)は高圧合成ダ イヤモンドのロッキングカーブで,(b),(d)は,エピタキシャル膜のロッキング 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 $\mu$ m×300 $\mu$ 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 $\mu$ m× 300 $\mu$ 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線ロッキングカーブ.(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1.5mm×1.5mm).

(c), (d): 300 µm×300 µm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,10μm/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

らかになった.

#### 4.5 結言

DCアークプラズマジェト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 $R_{CH4}=1$ %,  $R_{CO2}=1$ %で適当な基板温度( $T_s=880$ °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っかた.また,  $T_s=930$ °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,  $T_s=930$ °Cでもメタン濃度を高くすると( $R_{CH4}=4$ %),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意味 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

53

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. Kawarada, K. Nishimura, T. Ito, J. Suzuki, K. S. Mar, Y. Yokota andA. 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、炭化処理、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

56

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109~ 10<sup>10</sup>cm<sup>-2</sup>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

	バイアス処理	ダイヤモンド予備合成	
原料ガス	$R_{CH4} = 2\%$	R <sub>CH4</sub> =2%	
反応圧力	30 Torr 30 Torr		
基板温度	860°C 860°C		
基板	Si(100) Si(100)		
基板バイアス	-120 V		
処理時間	10 min	60 min	

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

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、0.2µm×0.2µm程度の基 板表面に平行に(100)面持った粒子が 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



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.

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.

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タータとしては、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 1/minとし、また、水素に対するメタンガス濃度比R<sub>CF4</sub>は0.5~8%の範囲で行っ た. 基板温度Tsは、冷却水の水量を調節することで制御しT<sub>s</sub>=880℃~980℃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Ts=930℃一定の下で、メタン濃度R<sub>CH</sub>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<sub>CH</sub>=0.5%で は、(111)面の支配的な膜である. R<sub>CH</sub>=2、3%では(111)面と(110)面の混在 した膜になり、R<sub>CH</sub>=4~5%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<sub>CH</sub>=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、 $R_{CH4}$ =4.5%一定のとき、基板温度Ts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℃では、(111)面の支配的な膜である。 $T_s$ =900℃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℃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 $R_{CH_4}$ =4~4.5%,基板温度 $T_s$ =930℃が最適条件であると いえる.



図5.4 メタン濃度R<sub>CH4</sub>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<sub>CH4</sub>= (a) 1.0%, (b) 2.5%, (c) 4.5%, (d) 5.0%. T<sub>s</sub>=930℃一定.



図5.5 基板温度T<sub>s</sub>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<sub>s</sub>= (a) 930℃, (b) 900℃, (c) 880℃. R<sub>CH4</sub>=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.

	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 <sub>CH4</sub> =2%	R <sub>CH4</sub> =2%	$R_{\rm CH4} = 4.5\%$
基板温度	880°C	880°C	930°C
処理および合成時間	10 min	60 min	60 min
基板バイアス	-120 V	-	-

表5.2 バイアス処理および配向成長条件

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。 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法の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10µm/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ッセンスしはじめ、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プ 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.

- 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<sub>s</sub>= 930℃一定とし、R<sub>CH4</sub>を変えて作製した場合、R<sub>CH4</sub>=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<sub>CH4</sub>を4.5%一定とし、基板温度T<sub>s</sub>を880~980℃まで変えて作製した場合、 基板温度T<sub>s</sub>=880~900℃では(111)が支配的であり、930℃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℃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<sub>s</sub>=930℃, R<sub>CH4</sub>=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 µm/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. Cof. 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. Kawarada : Proc. 4th Int. Conf. New Diamond Science and Technology, Kobe, 1994 (MYU, Tokyo, 1994) 267.

[7] H. Kawarada, 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. Kawarada, 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トCVD法の特徴示し、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気的に制御可 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トCVD 法を用いた.本研究で用いたDCアークプラズマジェト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<sub>CH4</sub>=3%,濃度比R<sub>CO2</sub>=3%)で膜中の非ダイヤモンド

第6章 結論

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Ts=890℃、 水素に対するメタンの濃度比R<sub>CH4</sub>=1%、メタンに対する二酸化炭素の濃度比 R<sub>CO2</sub>=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Ts=930℃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) Ts=930℃においてもメタン濃度をR<sub>CH4</sub>=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<100> 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℃一定の条件で、水素に対するメタンの濃度比R<sub>CH4</sub>を変えて作
 製した場合、R<sub>CH4</sub>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

第6章 結論

示した.

- (2) R<sub>CH4</sub>=4.5%一定とし、基板温度を880~980℃まで変えて作製した場合Ts=
   880~900℃では(111)が支配的であり、930℃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アークプラズマジェットCVD法により、マイクロ波 プラズマ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(12µm/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 済亭氏,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

74

謝辞

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.

謝辞

#### 研究業績

# 研究業績

### 発表論文

1) "Incorporation of Filament Material in Diamond Films Prepared by Hot Filament CVD"

M. Toguchi, <u>A. Higa</u>, A. Fukuda and A. Hiraki Proc. 4th Int. Conf. New Diamond Sci. and Technol., (1994) pp. 419-422.

- 2) "Configuration of Hydrogen in Sp3- Rich Amorphous Hydrogenated Carbon Films Prepared by RF Magnetron Sputtering of Graphite"
  M. Toguchi, <u>A. Higa</u>, T. Shima and M. Miyazato.
  Japanese Journal of Applied Physics, 32 (1994) L747-L750.
- 3) "Effect of CO<sub>2</sub> Addition of Diamond Growth by DC Arc Plasma Jet Chemical Vapour Deposition"
  <u>A. Higa</u>, 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"
  <u>A. Higa</u>, 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"
  <u>A. Higa</u>, A. Hatta, T. Ito, M. Toguchi and A. Hiraki.
  Proc. Symp. Diamond Electronics Devices (1996, Osaka). (to be published)

6) "Higly Oriented Diamond Growth on Si(100) by DC Arc Plasma Jet Chemical Vapor Deposition"
<u>A. Higa</u>, A. Hatta, T. Ito, M. Toguchi and A. Hiraki. Japanese Journal of Applied Physics. (submitted)

#### 国際会議発表

 "High Rate Synthesis of Highly Oriented Diamond Films on Silicon by DC Arc Plasma Jet Chemical Vapor Deposition"
 <u>A. Higa</u>, A. Hatta, T. Ito, M. Toguchi and A. Hiraki.
 Symp. Diamond Electronics Devices, Osaka, Japan (1996)

#### 国内学会発表

- 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 <u>比嘉 晃</u>,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 <u>比嘉 晃</u>,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) <u>比嘉 晃</u>,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



