



Title	Synthesis from new gas sources and characterization of diamond films
Author(s)	陳, 家富
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39515">https://hdl.handle.net/11094/39515</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	陳 家 富
博士の専攻分野の名称	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	第 1 2 2 8 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 5 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	Synthesis from new gas sources and characterization of diamond films (新しい反応ガスによるダイヤモンド薄膜合成及びその特性評価)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 平 木 昭 夫 教 授 白 藤 純 嗣      教 授 佐 々 木 孝 友      教 授 青 木 亮 三

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、気相合成ダイヤモンドの工業への応用のため、ダイヤモンドの核形成密度と形成速度の向上、高品質化及び半導体などの問題を改善することを目的として、従来のダイヤモンド合成研究に使用された水素-炭化水素系混合ガスの代わりに、新しい二酸化炭素-炭化水素混合ガス系を開発している。更に、この系で得られたダイヤモンドの特性及び成長過程を研究し、半導体、光学デバイスへの応用の可能性を検討した結果をまとめたもので、5章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、ダイヤモンドの基本特性及び合成方法、並びにダイヤモンドの基礎研究及び応用技術の開發現状を述べている。

第3章では、本研究で用いた研究装置、研究方法、及び合成したダイヤモンド特性の測定方法などを述べている。

第4章では、本論文の研究内容を4-1節～4-7節に分けて、その結果及び考察を述べている。

4-1節では、ダイヤモンドの品質が良く、しかも形成速度が従来のメタン-水素系の7倍以上もある新しい二酸化炭素-炭化水素系〔 $\text{CO}_2 - (\text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_3\text{H}_8)$ 〕反応ガスを開発したことについて述べている。

4-2節では、水素の添加が $\text{CO}_2 - (\text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_3\text{H}_8)$ 系ダイヤモンドの合成に及ぼす影響を調べた結果を述べている。すなわち、水素添加量の増加と共にダイヤモンドの結晶性及びモホロジが悪くなる現象を初めて明らかにしている。

4-3節では、二酸化炭素-炭化水素系ダイヤモンドの生成過程において水素と酸素の役割を調べた結果について述べている。また、反応系内の水素量が多いほど、ダイヤモンド膜中に含まれる水素量も多くなることを初めて明らかにしている。

4-4節では、ダイヤモンド合成におけるC-H-Oの関係を解明するため、プラズマ分光法を用い、反応ガスとして $\text{CO}$ 、 $\text{CO} - \text{CO}_2$ 、 $\text{CO} - \text{H}_2$ 及び $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ 系を使用し、それぞれプラズマ中のラジカル及び析出物の生成状態を調べた結果、良質なダイヤモンドを合成するため、ガス雰囲気中に十分な原子状水素及び適量の酸素を含む( $\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2^+$ 、 $\text{OH}$ ) エッチング種が必要であることを明らかにしている。

4-5節では、新しいホウ素のドーピングソースとして無毒性の液体B ( $\text{OCH}_3$ )<sub>3</sub>を気化し $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ 系反応ガスに添加することにより、ボロンをドーピングしたダイヤモンド薄膜中にボロンが均一にドーピングされることを明らかにしたことについて述べている。

4-6節では、ボロンをドーピングしたダイヤモンド膜を高温(900℃)でアニール処理することにより、整流の特性を持つものからオーミックの特性を持つものに変えることについて述べている。

4-7節では、ダイヤモンド薄膜を電子デバイスに応用する際必要な選択的成長方法の開発について述べている。本研究では、超音波処理により選択的にダメージパターンを作り、ダイヤモンドの核生成後、パターン以外のロス部分を湿式エッチングで除去し、ダイヤモンド膜をパターン通りに成長させる新しい選択成長方法を開発したことを述べている。

第5章では、本論文で得られた主な結果をまとめて総括している。

## 論文審査の結果の要旨

気相合成ダイヤモンドの工業への応用のため、ダイヤモンドの核形成密度、形成速度、高品質化及び半導体化などの問題を改善することは大変重要である。本研究は、従来のダイヤモンド合成研究に使用された水素-炭化水素系混合ガスの代わりに、新しい二酸化炭素-炭化水素混合ガス系を開発している。合成したダイヤモンドの特性及び成長過程を研究し、半導体、光学デバイスへの応用の可能性を検討したものであり、得られた主な研究成果を要約すると、次の通りである。

- (1) 新しい二酸化炭素-炭化水素系 $\text{CO}_2 - (\text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_3\text{H}_6)$ 反応ガスを開発したことにより、高品質、かつ核形成密度が高く、従来の水素系の7倍以上形成速度でダイヤモンドの合成ができる。
- (2) 二酸化炭素-炭化水素系に微量の水素添加により $[\text{H}/\text{C}]$ が増えて、プラズマ中の $\text{C}_2$ の量が増加するため、ダイヤモンドの結晶性及びモホロジが悪くなる現象、および反応系内の水素量が多いほど、成長したダイヤモンド膜中に含まれる水素量も多くなることを初めて明らかにしている。
- (3) プラズマ分光(OES)法を用い、二酸化炭素-炭化水素系によるダイヤモンドの成長過程において、プラズマ中の $\text{OH}$ 、 $\text{CO}_2^+$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ など多種のエッチング種及び適量な原子状水素が存在するため、グラファイト、アモルファスカーボンとDLCなどの生成物は除去され、良質ダイヤモンドを高速に合成できることを明らかにしている。
- (4) 新しいホウ素ドーピングソースとして無毒性の液態B ( $\text{OCH}_3$ )<sub>3</sub>を用い、 $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ 系反応ガスに添加し、ホウ素ドーピング特性を調べた結果より、ダイヤモンド薄膜中にボロンが均一にドーピングされることを明らかにしている。この方法は、新しいホウ素ドーピングソースとして期待される。
- (5) ボロンドーピングしたダイヤモンド膜を高温度(900℃)でアニール処理により整流性を持つものからオーミックの特性を持つものに変えることを明らかにしている。
- (6) ダイヤモンド薄膜を電子デバイスに応用する際必要な選択的成長方法を開発するため、超音波処理により選択的にダメージパターンを作り、ダイヤモンドの核生成させ、パターン処理以外のロス部分を湿式エッチングで除去させ、ダイヤモンドをパターン通りに成長させる新しい選択成長方法を開発している。

以上のように本論文は、工学的に新しい反応ガスを開発したことにより、ダイヤモンド核形成密度、成長速度及び品質などの改善に一つの手段として有効である。理論的に、新しい反応ガス系ダイヤモンドの生成過程について詳しく調べている。また無毒性かつ均一性の優れた新しいドーピングソースを開発したことにより、半導体化及びガスの危険性などの問題の解決および工業的な実用化が期待される。よって、本論文は、博士論文として価値あるものと認める。