

Title	有磁場マイクロ波プラズマCVD法を用いたSi(100)基板上への広領域ダイヤモンド核形成と成長に関する研究
Author(s)	全, 炯敏
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42109
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	全 炯 敏
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 8 0 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 11 年 4 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 電気工学専攻
学 位 論 文 名	有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法を用いた Si(100)基板上への広 領域ダイヤモンド核形成と成長に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 佐々木孝友 (副査) 教 授 松浦 虔士 教 授 熊谷 貞俊 教 授 辻 毅一郎 教 授 平尾 孝 教 授 山中 龍彦 教 授 中塚 正大 教 授 伊藤 利道

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有磁場マイクロ波プラズマ気相合成法を用いた Si 基板上へのダイヤモンドの広領域核形成と成長に関する研究成果をまとめたものであり、以下の 7 章から構成されている。

第 1 章では、合成ダイヤモンドの従来の研究の概要、主な性質及び期待される応用について記述した後、本研究で用いた有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法と従来法とを対比することにより、広領域ダイヤモンド薄膜作製の意義を明らかにするとともに、本論文の目的について述べている。

第 2 章では、有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法に関する基礎理論、並びに、使用した装置の概要や主な分析方法に関して説明している。

第 3 章では、基板バイアスを印加しながら CH₃OH/He プラズマを照射する方法、並びに、酸素プラズマ処理後に CH₄/He プラズマを用いる方法により Si 基板に核形成処理を行い、直径 10 cm の広領域にわたり均一なダイヤモンド核形成にはじめて成功している。また、再現性の良い広領域核形成のためには、装置内壁に付着した炭素系膜のクリーニングが必要であることを明らかにしている。

第 4 章では、付着炭素系膜に対する酸素プラズマのエッチング特性が、エッチング時間の 1 次関数(第 1 段階)、同指数関数(第 2 段階)及び一定値(第 3 段階)の 3 過程に分離できることを明らかにしている。また、第 3 段階の飽和エッチング効率が低い場合、物理的なクリーニングが必要であるとの結論を導いている。さらに、クリーニング後の成膜プラズマの解析を行うことにより、付着炭素系膜のダイヤモンド成膜に及ぼす影響を明らかにしている。

第 5 章では、広領域ダイヤモンド核形成処理における重要因子を調べている。その結果、ナノメートルサイズの炭素クラスターは核形成にはほとんど影響を与えないこと、並びに、CH₄/He への添加 CO₂ 濃度が 1～2% の範囲で、核形成密度が約 10⁹～10¹⁰/cm² となること等、広領域 Si 基板上に再現性良く均一にダイヤモンド核形成できる条件を見出している。

第 6 章では、ガスパルス供給法を用いて非定常プラズマを発生することによりダイヤモンド膜の成長過程と非ダイ

ヤモンド成分の除去過程とを分離した結果、ガス連続供給法に比べ、最適メタン流量は増大するのに対し、最適酸素流量は減少することを明らかにし、ダイヤモンド成長に必要な励起種について検討を加えている。

第7章では、本研究で得られた結論をまとめて述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、次世代電子材料として期待されているダイヤモンド薄膜を広い領域にわたり均一に堆積できる作製プロセスの開発に関する研究成果をまとめたものである。広領域ダイヤモンド成膜には、制御性の良い高密度核形成プロセスの開発とその後の初期成長過程の研究が不可欠であるが、本研究は、有磁場マイクロ波気相合成 (CVD) 法を活用することにより、従来にはない真空一貫プロセスでダイヤモンドの核形成及び成長が行える新プロセスの開発に成功している。本研究の成果を要約すると以下の通りである。

(1)適切な混合比の $\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$ 混合ガスを原料として用い有磁場マイクロ波 CVD 法により核形成処理を施す場合、基板に適切な正バイアスを印加することが重要であり、この処理後に $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 混合ガスを用いて同一容器内でダイヤモンド成長を行うことにより、Si(100) 基板に密度 $10^9/\text{cm}^2$ 程度のダイヤモンド核形成が直径 10 cm にわたって生じ、薄膜状ダイヤモンドが成長することを初めて見出している。また、有磁場マイクロ波 CVD 法を活用する別の核形成処理として CVD 容器内を酸素プラズマ処理した後に適切な混合比の CH_4/He 混合ガスを用いることにより、同様な核形成処理効果があることも見出している。

(2)CVD 装置内に堆積した炭素系膜がダイヤモンド核形成の再現性に問題を起こすことを明らかにした上で、酸素プラズマによる炭素系膜のエッチング過程を詳細に調べることにより、このエッチング過程が3段階に分類されることを見出すとともに、マイクロ波電力、圧力及び基板バイアスに対するエッチング効率の依存性と、エッチング中のラジカル密度と CVD 容器内に堆積した炭素系膜の厚さ分布との関連を検討している。また、再現性のあるダイヤモンド成膜プロセスが可能となる炭素系膜の除去方法を提案している。

(3)ナノメートルサイズの超微細炭素粉末を CVD 容器内にセットすることにより、固体炭素源としての炭素系膜のダイヤモンド核形成への影響を調べた結果、そのような固体炭素源は Si 基板上の炭素膜やダイヤモンド膜の堆積には影響を与えるが、ダイヤモンド核形成につながる核形成処理プロセスの重要因子ではないことを明らかにしている。

(4) CH_4/He 混合ガスに微量の CO_2 ガスを混入して核形成処理を行うことにより、1.4~1.9%の CO_2 濃度では広領域 (直径 10 cm)・高密度 ($10^9/\text{cm}^2$) のダイヤモンド核形成が生じるのに対し、 CO_2 濃度を 3.8%以上にすると核形成しなくなることを見出し、これらの違いが、核形成処理プロセスで生成される Si 基板上の炭素膜の体積密度、炭素原子間の結合形態や膜構造の違い、並びに、処理中のプラズマ状態の変化と強く相関していることを明らかにしている。これらのことにより、本研究で開発した核形成処理プロセスで最も重要な因子は酸素関連ラジカル種の制御であるとの結論を導くとともに、適切な核形成処理プロセスで形成された Si 基板上の炭素膜中にはダイヤモンド核形成を導く前駆体が存在することを強く示唆する実験事実を得ている。

(5)非定常状態プラズマが作り出せるガスパルス供給法を用いて、ダイヤモンド成膜中のプラズマの動的過程を調べることにより、ダイヤモンドの成膜過程と非ダイヤモンド成分のエッチング過程とを分離した効果について新たな知見を得、その知見に基づいて有磁場マイクロ波 CVD 法におけるダイヤモンドの成長過程を議論している。

以上のように、本論文はダイヤモンドが電子材料として使用される場合に不可欠なヘテロ基板への広領域ダイヤモンド薄膜成長技術の実現に最も重要と考えられる広領域核形成処理法の開発に成功し、従来にはない真空一貫プロセスによりダイヤモンドの広領域核形成及び膜成長が実現できることを明らかにしている。また、その開発研究を通じ、ダイヤモンド核形成処理過程及びその初期成長過程に関し新たな知見を得ている。これらの研究成果は、電気工学、特に電気・電子材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値のあるものと認める。