



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 気相合成ダイヤモンドの選択成長   |
| Author(s)    | 馬, 京昇; 川原田, 洋; 平木, 昭夫   |
| Citation     | 大阪大学低温センターだより. 1990, 70, p. 3-7   |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/9066">https://hdl.handle.net/11094/9066</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 気相合成ダイヤモンドの選択成長

工学部 馬 京昇・川原田 洋・平木 昭夫 (吹田4574)

## まえがき

ダイヤモンドは高熱伝導率、高絶縁率、広いバンドギャップなどユニークな性質を多く持ち、新しい半導体や光学材料として大きく期待されている。近年、気相合成ダイヤモンド (CVDダイヤモンド) の研究は盛んに行われている〔1-5〕。しかし、ダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長は成功していない。ダイヤモンド薄膜は非ダイヤモンド基板上でランダムな核形成による粒径の異なる多結晶であり、leakage pathや非発光中心が多いので、応用範囲が制限される。これを解決するために我々はダイヤモンドSENTAXY (selective nucleation based epitaxy) という方法を提案した。これは単一核の位置を基板上に周期的に制御し、等しい大粒径の粒子により構成された単結晶に近い多結晶を作ることである。幸いに表面張力の大きいダイヤモンドはヘテロエピタキシャル成長が難しいが、逆に三次元的な粒子状成長がしやすく、選択成長するには有利である。この研究で、我々はダイヤモンドの核形成位置の制御技術を開発した〔4-6〕。粒子がパターン通りに選択的に成長し、同じ大きさ (20  $\mu\text{m}$ ) の粒径までに成長させることができた。このSENTAXYダイヤモンドは単結晶ダイヤモンドの優れた特性を引き出すのに有利であるのでランダムに成長した薄膜より良い電気特性と発光特性が得られた。

## 実験方法〔6-8〕

$\text{SiO}_2$ やSiがドット状にパターンニングされたSiウェハーを基板として用いた。この基板上にダイヤモンド核形成密度を約 $10^8 \sim 10^9 / \text{cm}^2$ に生成できるように、まずダイヤモンド砥粒 (平均直径30  $\mu\text{m}$ ) を使って、超音波洗浄器で表面処理した (図1a)。

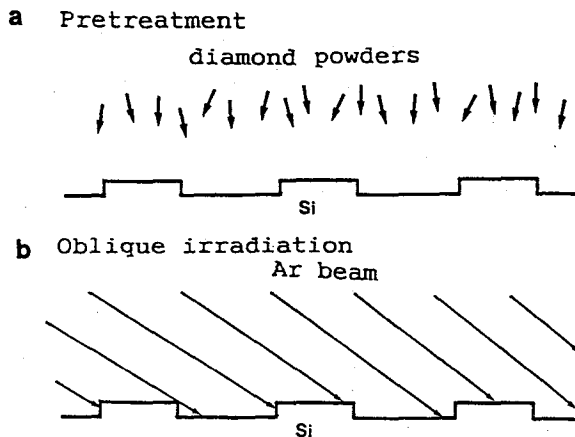


図1 (a)ダイヤモンド砥粒による基板の前処理  
(b)Arビームによる斜め照射

さらに、ほぼ全基板上の核形成のサイトが消滅し、小さいドットだけが核形成のサイトになるために、基板処理としてはA r ビーム（加速電圧 5 kV、ビーム電流  $50 \mu\text{m}$ ）の斜め照射（基板との角度  $30^\circ$ ）をした（図 1 b）。この二過程の基板処理をした後、マイクロ波プラズマCVDによって、ダイヤモンドの成膜を行った。反応ガスはCO（15%）／H<sub>2</sub>の混合ガス、圧力は35 Torr、基板温度は850～950℃であった。合成した粒子はカソードルミネッセンスの観測やショットキー・ダイオードの測定により、光学特性と電気特性を調べた。

## 結果と討論

図 2 に同じ基板上で選択成長部分(a)とランダム成長した薄膜(b)のSEM像を示している。図 2 (a)はSiO<sub>2</sub>でパターンニングされた基板上で研磨砥粒による前処理とA r ビームによる斜め照射の二過程の基板処理をした後の成膜結果である。ダイヤモンド粒子がパターン通りに形成され、1つのドットに粒子1つが生成されている。これは選択的に核形成が良く制御されたことを示している。さらに粒子は殆ど同じ大きさ（ $10 \mu\text{m}$ ）であり、隣接粒子と合体するまで成長した。このダイヤモンドSENTAXY技術によって、ダイヤモンド粒子の位置と大きさが良く制御された多晶体基板の作製ができた。一方、同じ基板で研磨砥粒により前処理だけを行ってからの成膜結果は図 2 (b)に示す。基板上の核形成はランダムで、多数の粒径の異なる粒子による多結晶膜しか得られなかった。

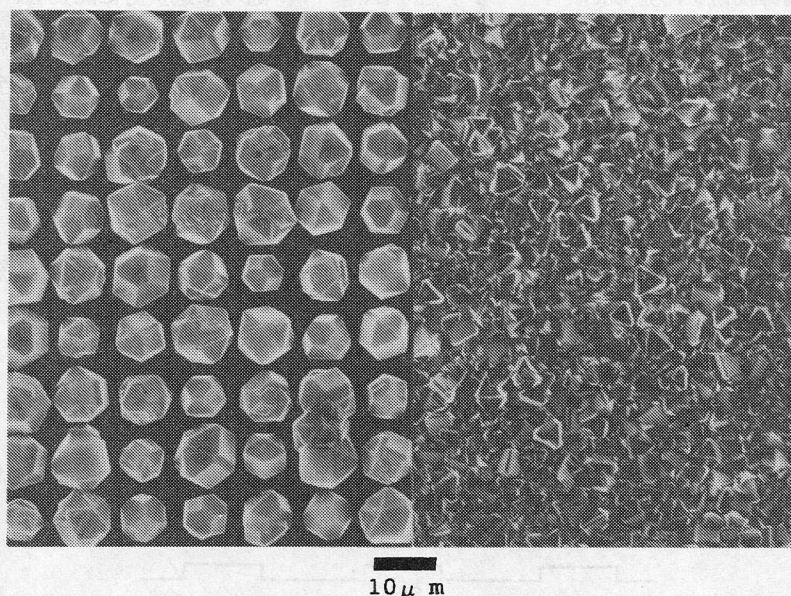


図 2 同じ基板上でのSENTAXYダイヤモンド(a)とランダム成長したダイヤモンド薄膜(b)のSEM像

図 3 は大面積ダイヤモンドSENTAXYのSEM写真である。いくつか抜けたところがあるが、全面的にダイヤモンド粒子はパターンのように選択的に成長していることが明らかになった。ここで粒子の間の間隔は $10 \mu\text{m}$ である。

以上の結果から核形成の位置制御におけるA r ビームの斜め照射は重要な役割を果たすことが明らか

になった。図4はSENTAXYダイヤモンドの断面SEM写真である。 $\text{SiO}_2$ で線状パターンニングされた基板上に前述の二過程の基板処理をした後の成膜結果を示している。ビームの入射方向は矢印で示している。ダイヤモンド粒子は線状パターンのビームに対する反対側のエッジで成長している。Si下地表面などではダイヤモンド核形成をしない。Arビームの斜め照射はダイヤモンドSENTAXYにとって、以下の2つの役割を果たしている。その1つは、照射されたSi表面に核形成サイトを消滅することである。他の1つは、パターンのビームに対する反対側のエッジでの照射が弱いので核形成サイトが残されることである〔7, 8〕。

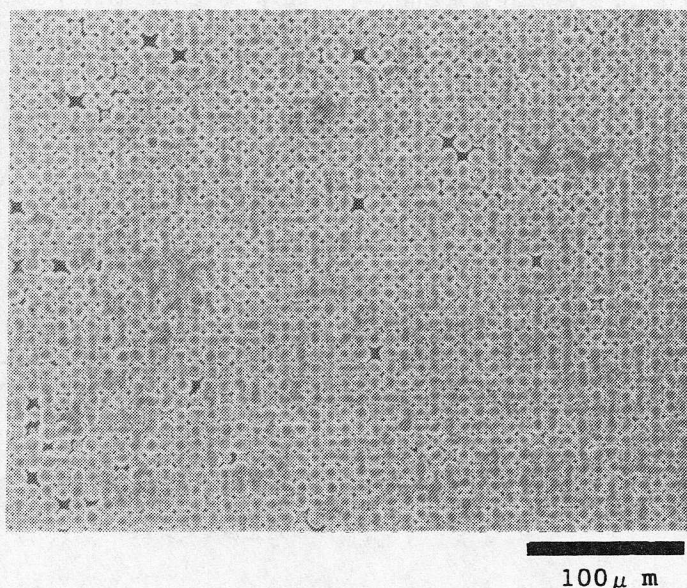


図3 大面積のダイヤモンドSENTAXY

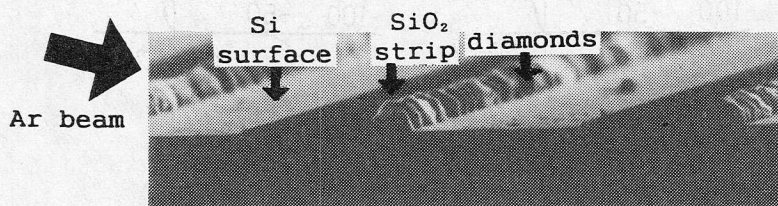


図4 線状パターンでのダイヤモンドSENTAXYの断面像

気相合成ダイヤモンドの最も期待されている用途の1つは、青色発光素子である〔9、10〕。図5にはカソードルミネッセンス (CL) の測定によって、SENTAXYダイヤモンドとランダムに成長した薄膜からの発光強度の比較を示している。SENTAXYダイヤモンドからの発光強度はランダムに成長した薄膜より数倍高いことがわかった。

さらに、ショットキー・ダイオード構造を用いて、SENTAXYダイヤモンドとランダムに成長した薄膜の整流特性を調べた。図6(a), (b)はCO (5%) とCO (15%) で得られたSENTAXYダイヤモンド (実線) とランダムに成長した薄膜 (点線) のI-V特性曲線である。いずれも、SENTAXYダイヤモンドの逆ブレイクダウン電圧はランダムに成長した薄膜より良いことがわかった。原因についてはSENTAXYダイヤモンドの大きさと均一性がよく制御され、leakage pathや非発光中心となる grain boundary が少ないからと考えられる。

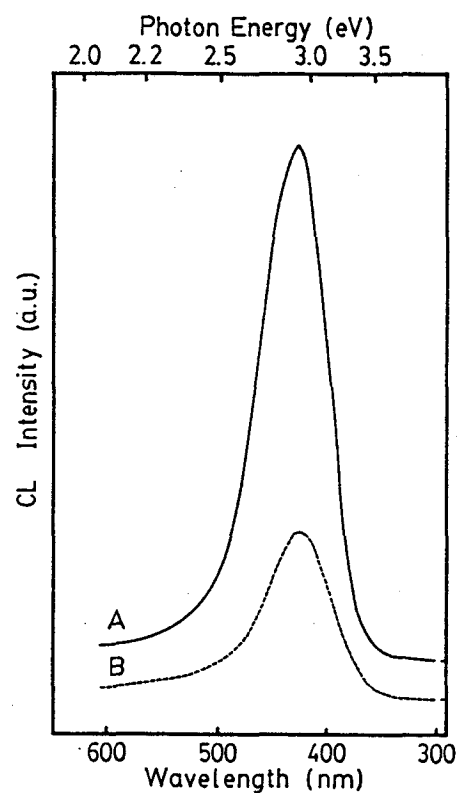


図5 同じ基板上でのSENTAXYダイヤモンド(A)とランダム成長した薄膜(B)のカソードルミネッセンスの発光強度の比較

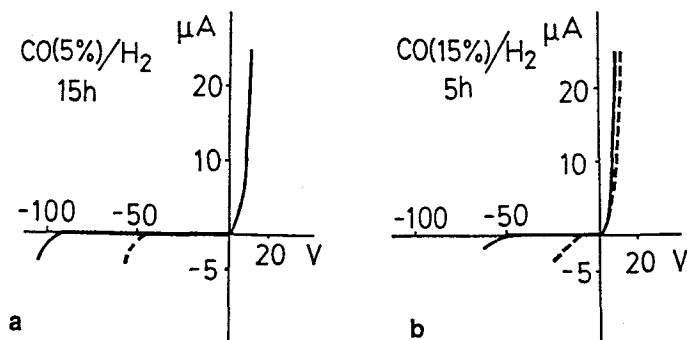


図6 CO (5%) とCO (15%) で得られたSENTAXYダイヤモンド (実線) とランダムに成長した薄膜 (点線) のI-V特性の比較

以上述べたように、この研究で開発されたダイヤモンドSENTAXY技術は気相合成ダイヤモンドの核形成制御および選択成長により、ダイヤモンドの優れた物性を引き出すことが可能になった。この技術はCVDダイヤモンドの応用範囲を半導体や光学デバイス等へ拡大するのに極めて有利である。さ

らに、この研究は、CVDダイヤモンドの最も基礎的な問題の1つであるダイヤモンド核形成のメカニズムを解明する上でも重要な情報を与える。

この研究にあたってはキャノン㈱の米原隆夫氏に多大の御協力、ご助言を頂いたことに対し、ここに感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lykuanovich, B. V. Spitsyn, V. A. Ryanov and A. V. Lavrentyev, J. Crystal Growth 2 (1968) 380
- 2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L183
- 3) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, J. Crystal Growth 62 (1983) 642
- 4) A. Sawabe and T. Inuzuka J. Crystal Growth 137 (1986) 89
- 5) H. Kawarada, K. S. Ma and H. Hiraki Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1032
- 6) 馬 京昇、川原田洋、米原隆夫、鈴木準一、魏 津、横田嘉宏、平木昭夫 1988年春応用物理予稿集 pp.463, No.2, 6a-V-3
- 7) J. S. Ma, H. Kawarada, T. Yonehara, J. Suzuki, J. Wei, Y. Yokota and A. Hiraki Appl. Phys. Lett. 55, 1071 (1989)
- 8) J. S. Ma, H. Kawarada, T. Yonehara, J. Suzuki, J. Wei, Y. Yokota and A. Hiraki *Proceedings of "First International Symposium on Diamond and Diamond-Like Films"* ed. J. Dismukes et al. The Electrochemical Society, Inc. NJ, pp.149
- 9) H. Kawarada, K. Nishimura, T. Ito, J. Suzuki, K. S. Ma, Y. Yokota, A. Hiraki Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L683
- 10) H. Kawarada, J. S. Ma, T. Yonehara, Y. Yokota, A. Hiraki "*Proceedings of 1989 Autumn Materials Research Society Meeting*" in press.