「スーパーダイヤモンド」に関する研究

Study on Super Diamond

2003

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第7号

AML/NIMS Reports No. 7

目 次

英文アブストラクト

1. 研究概要および構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究グループの構成員	1
1. 4 執筆担当	2
2. n型ダイヤモンドの合成と発光素子への応用	3
3. ホウ素を高濃度に添加したダイヤモンドの光学的評価	11
4. ダイヤモンド薄膜のカソードルミネッセンス測定	16
5. 炭素ナノマテリアルの新規合成プロセス	20
6. 立方晶窒化ホウ素膜の CVD に関する研究	25
7. 窒素イオンビーム法による BN 膜の合成	31
8. バイアススパッタリング法による立方晶窒化硼素膜の合成と評価に関する研究	36
9. 反応性プラズマ熱プラズマプロセッシングによる材料合成	40
10. 課題と展望	45
11. 研究成果	46

Study on Super Diamond

Abstract

"Super diamond" is a symbolized name of diamond film and boron nitride film, which have a potential for electronic devices, a new field of application of diamond, in contrast that bulk diamond has been used as gems and cutting tools. The films can be made in a plasma atmosphere from gas phase without help of high pressure, although they are in a metastable condition. Research subjects of this group are, therefore, to make semiconducting diamond film with quality suitable for electronic devices, and to establish growth techniques of cubic boron nitride film from gas phase as well as improvement of plasma techniques.

Following are summary of achievement of this group described in this reports;

- 1. n-Type semiconducting diamond doped with phosphorus has been established to be produced by a microwave assisted plasma method. UV-light emission is observed from a pn-junction consisting of boron doped layer and phosphorus doped layer.
- CVD diamonds have been examined with spectroscopic techniques such as Raman scattering and luminescence spectroscopy. Unique features were observed from heavily boron doped diamond, and line splittings related to residual stress were observed in cathodoluminescence spectra form CVD polycrystalline diamond.
- 3. A novel method to produce carbon nanotube has been developed. High density aligned carbon nanotubes have been grown on Si substrate in methanol and other alcohols by using Fe catalyst, when the Si substrate is heated at 600 to 1200 C.The nanotubes have structure of hollow multiwall with external diametes ranging from 6 to 26 nm and 10 μ m long, standing well on the Si substrate.
- A boron nitride thin film containing over 90% of cBN crystallites has been successfully made by DC plasma jet CVD in an Ar-N₂-BF₃-H₂ system. It is polycrystalline film deposited on Si substrate, and has 20 μm in thickness.
- 5. Boron nitride film has been made from nitrogen ion beam and boron evaporated with electron beam. The resultant film has a composition of BN according to a SIMS measurement, although its structure has not been identified.
- 6. Boron nitride film has also been made by a sputtering method. The few hundreds nm thick film was characterized by X-ray diffraction, giving conclusions that crystallite size of cBN and residual stress are influenced by nitrogen content in sputtering gas and substrate temperatures.
- 7. A thermal plasma technique produces spherical particles such as MoSi, TiO2 and graphite. Pulse modulated thermal plasma technique has been developed, which generates highly reactive environment at relatively low temperature. It is demonstrated that hydrogen atoms are implanted into ZnO resulting in enhancement of UV luminescence.

H.Kanda, T.Hatano, K.Tanaka, S.Matsumoto, T.Ishigaki, Y.Koide, T.Ando, M.Mieno, K.Watanabe and S.Koizumi, Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science

1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

Correspondence to: KANDA.Hisao@nims.go.jp

Tel: +81-29-858-5658, Fax: +81-29-851-4005

第1章 研究概要および構成

1.1 はじめに

スーパーダイヤモンドという言葉は、気相合 成のダイヤモンド薄膜やBN薄膜を指す。ダイ ヤモンドといえば、宝石や工具材料をすぐ思い 起こすが、本研究でとりあげる、ダイヤモンド、 BN薄膜は、宝石や工具材料という従来からの 用途以外に、電子材料など新しい分野への応用 を期待し、スーパーという名前を付加した。こ れらはワイドバンドギャップ半導体として、紫 外線発光素子、高温作動半導体など、従来の半 導体物質では不可能な新しい電子材料への可能 性を秘めている。

本報告は、平成10年度から5年間のグルー プ研究の報告である。この5年間の間の平成1 3年4月に組織改編が行われ、科学技術庁無機 材質研究所から独立行政法人物質・材料研究機 構となった。その改編に伴い、当グループの名 前も、先端機能性材料研究センターからスーパ ーダイヤグループと変わった。

1.2 研究概要

本研究では、プラズマ技術、半導体ダイヤモ ンド、BN薄膜がキーワードとなる。

ダイヤモンド合成の夢は100年を超える長 いものであったが、1950年代半ばに高圧合 成法が確立された。一方、ガスを分解する低圧 での気相合成法も1960年代に成功している。 しかし、気相合成の研究が世界的に広まったの は、1982年の当所での成功による。ダイヤ モンドと類似の構造をもつ立方晶窒化ホウ素 (cBN)の気相合成についても、気相合成ダイ

ヤモンドの成功をきっかけに、世界各地で研究 が始まった。しかし、cBNの合成はダイヤモ ンドよりはるかに困難であった。

当所では、その後も、ダイヤモンドグループ、 超高温ステーション、先端機能性材料研究セン ター、スーパーダイヤグループにおいて、ダイ ヤモンドとプラズマ技術の二つを軸にした研究 を行い、これらの分野の発達に貢献してきた。 特に、この5年間では以下のような研究をおこ なった。 ダイヤモンドの気相合成において、作製が困 難であったn型半導体ダイヤモンドの合成に成 功した。その成果を発展させてpn接合薄膜を 作製して、それが紫外線発光ダイオードの機能 をもつことを確認した。

種々のダイヤモンドについて、ラマン分光、 ルミネッセンス分光などの測定を行い、不純物 など欠陥、電子構造についての知見を深めた。

ダイヤモンドの生成を表面での化学反応とし てとらえ、その視点から反応機構の理解を進め るとともに新しい炭素の合成を行った。

窒化ホウ素薄膜についていくつかの合成法を 検討した。その結果、直流アークプラズマジェ ット法で、90%以上が立方晶成分であるBN 膜の合成に成功した。

熱プラズマ法の研究において、パルス変調法 を開発し、新しい物質構造制御が可能であるこ とを示した。

これらの内容について次章から第9章まで記 述する。

1.3 研究グループの構成員

総合研究官

神田久生(平成10年4月-平成15年3月) 主任研究官 畑野東一(平成10年4月-平成5年3月) 松本精一郎(平成10年4月-平成15年3月) 田中耕二(平成10年4月-平成15年3月) 石垣隆正(平成10年4月-平成15年3月) 安藤寿浩(平成10年4月-平成15年3月) 三重野正寛(平成10年4月-平成15年3月) 渡邊賢司(平成10年4月-平成15年3月) 小泉 聡(平成10年4月-平成15年3月) 客員研究官 吉田豊信(平成10年4月-平成11年3月) 楠 勲 (平成 10 年 4 月 - 平成 11 年 3 月) 作田忠裕(平成10年4月-平成5年1月) 清田英夫(平成10年4月-平成15年3月) 杉野隆(平成10年4月-平成3年3月) 澤邊厚仁(平成11年4月-平成15年3月) 佐藤洋一郎(平成13年4月-平成15年3月) 佐藤周一(平成13年4月-平成15年3月) 寺地徳之(平成13年4月-平成15年3月) 蒲生美香(平成13年4月-平成15年3月) 太田慶新(平成13年4月-平成15年3月) 秩父重英(平成13年4月-平成15年3月) 沖野不二雄(平成13年4月-平成15年3月) 竹内貞夫(平成13年4月-平成15年3月)

COEフェロー

0. A. Loutchev (平成 10 年-平成 15) STA フェロー, JSPS フェロー E. Gheeraert (平成 10 年-平成 11)

W. Zhang(平成 10 年-平成 12 年)

Y.Li、(平成 11 年 12 月-平成 13 年 12 月)

Jie Yu(平成 12 年-平成 14 年)

Chung Jung In (平成 13 年 3 月-15 年 3 月)

XU Jiayan (平成 14 年 9 月-平成 15 年 3 月) JSPS フェロー

M. Nesládek (平成 13 年 10 月−14 年 1 月) 特別研究員

寺地徳之(平成10年4月-平成13年3月) 牛澤浩一(平成10年4月-平成14年3月) Y.Li、(平成13年12月-平成14年3月) 中川清晴(平成14年1月-平成15年3月) OH Seung-Min(平成14年4月-15年3月)

外来研究員

三田清二(平成10年4月-平成11年3月) 滝澤利雄(平成10年4月−平成11年3月) 片岡英二(平成11年4月-平成11年12月) 佐藤周一(平成11年4月-平成13年6月) 田中秀樹(平成11年7月-平成12年3月) 田中秀樹(平成13年7月-平成15年3月) 岡田展宏(平成11年4月-平成14年3月) 大沢達也(平成12年4月-平成14年3月) 山本洋生(平成12年4月-平成14年3月) 片桐雅之(平成12年4月-平成15年3月) K. K. Pin (平成13年4月-平成15年3月) 田口広之(平成14年5月-平成15年3月) 神山弘志(平成 14 年 7 月-平成 15 年 3 月) 蒲生秀典(平成13年4月-平成15年3月) 石飛 崇(平成14年4月-平成15年3月) 坪田敏樹(平成14年4月-平成15年3月)

4 執筆担当
 第1章 神田久生
 第2章 小泉 聡
 第3章 渡邊賢司
 第4章 神田久生
 第5章 安藤寿浩、中川清晴
 第6章 松本精一郎
 第7章 畑野東一、田中耕二
 第8章 三重野正寛
 第9章 石垣隆正
 第10章 神田久生

1.5 謝辞

本研究は、所内はじめ国内外の多くの共同研 究者の寄与により達成されたもので、深く感 謝する。 2-1.はじめに

ダイヤモンドは古くから切削工具やレコード 針など高硬度という機械的性質を生かして利用 されてきた。その一方で、近年、電子素子として の利用も注目されている。室温で 5.47 eV という 広いバンドギャップ、物質中で最高の熱伝導率 (20 W/cm-K)、低い誘電率(5.7)、高い移動度(電子、 正孔ともに室温で 2000 cm²/V-sec 程度)、優れた耐 放射線性などの諸特性により、人類がこれから目 指す宇宙などの極限環境でのパワーデバイスと して、また、次世代の発光デバイスとしてその利 用が期待される。周知の通り、半導体素子利用に は p 型、n 型の電気伝導型制御が必要である。p 型半導体ダイヤモンドはホウ素を不純物として 天然に存在し、合成もきわめて容易である。他方、 n型半導体ダイヤモンドは天然に存在せず、その 合成はきわめて困難であった。ダイヤモンドをガ スから生成する化学気相成長(CVD)法の技術が確 立された 1980 年代以降、ダイヤモンドの n 型ド ーピング研究が数多く試みられてきたが、近年に なるまで決定的な成果は得られなかった。1997年、 前身である無機材質研究所において我々はリン ドーピングと結晶性向上の試みにより初めてn型 半導体ダイヤモンドを確実に合成することに成 功した¹⁾。その後、イオウドーピングによるn型 化が報告されたが²⁾、追試による確認ができない うちにこの結果に否定的な報告がなされ³⁾、イオ ウドーピングの有効性は未だ明確になっていな い。リンドープダイヤモンドはその物性に関して 種々の評価がなされ、まったく新しい半導体ダイ ヤモンドとしてその個性が明確になりつつある。 そして、最近、我々はこのn型半導体ダイヤモン ドを用いて pn 接合を形成し、紫外線発光素子の 形成に成功した⁴⁾。本章では、これまでの n 型半 導体ダイヤモンド研究に関してまとめる。

2-2.リンドープダイヤモンド薄膜の成長

リンドープのダイヤモンドに関して、以前から 電気伝導性が得られることは確認されていた^{5,6)}。

しかし、その電気伝導型に関してホール効果測定 による明確な結果は得られていなかった。電気伝 導が結晶欠陥や非ダイヤモンド相によってもた らされた可能性もあった。そこで我々はリンドー プダイヤモンドの結晶性を向上させると同時に 他の不純物の混入をおさえ、電気伝導の起源を明 確化することを試みた。ダイヤモンド成長はマイ クロ波プラズマ化学気相成長(CVD)法を用いた。 成長装置は、当初、石英管型 CVD 装置を用いた。 ダイヤモンド成長の原料気体には水素およびメ タンを、不純物ガスとしてはホスフィンを用いた。 まず、成長条件の最適化を図る予備実験としてダ イヤモンド粒子成長の様子を観察した。図 2-1 に 代表的なリンドープダイヤモンド粒子とその結 晶自形面の SEM を示す。成長条件はメタン濃度 (CH₄/H₂) 0.3%、気体圧力 80 Torr、ホスフィン濃 度(PH₃/CH₄) 8000 ppm、成長温度 980 ℃ である。 粒子は{100}および{111}の明確な自形を示す 6-8 面体粒子である(図 2-1(a))。ここから明らかなよう に、{111}表面は平坦である一方、{100}表面は非 常に複雑な表面形態をとる。図 2-1(b)から、{100} 表面では、二次核の形成が見られることがわかる。 これらの二次核は丘状に成長しており、{111}自形 面により囲まれている。一方、図 2-1(c)に見られ るように{111}表面は非常に平坦であり、二次元的 成長が見られる。これらより、この成長条件では {111}表面が安定に存在することがわかる。メタン 濃度を 0.15~2%、成長温度を 800~1000 ℃の範





Fig. 2-1. SEM images of P-doped diamond particle
(a) diamond particle, (b) {100} surface, (c) {111} surface, grown with CH₄/H₂: 0.3 %, PH₃/CH₄: 8000 ppm, at 980 °C.

Table 2-1. Growth conditions of P-doped diamond thin films

Source gases	PH ₃ , CH ₄ , H ₂		
CH ₄ concentration (CH ₄ /H ₂)	0.05%		
PH_3 concentration (PH_3/CH_4)	100 ~ 5000 ppm		
Total gas pressure	100 Torr		
Total Gas flow rate	1000 sccm		
Substrate temperature	850 ~ 950 °C		
Substrate	Ib diamond {111} (2x2x0.5 mm ³)		
Growth duration	2 hours		

囲で変化させて行った一連の実験から、平坦なリ ンドープ{111}の成長には低メタン濃度、高温成長 が適することがわかった。メタン濃度を 0.3%よ り高くした場合、{111}表面は多核発生成長の様相 を呈し、欠陥を多く含んだものとなる。一方、 {100}表面に関しては、2%程度の高いメタン濃度 で800℃程度の比較的低温で平滑な薄膜が得られ た。しかしその{100}薄膜においてはリンのドー ピング濃度は低く、単結晶 {100} 表面を下地に用 いた実験において電気伝導性は得られなかった。 また、膜中に多くの水素の混入が観測された。 そこで、単結晶{111}ダイヤモンド表面を下地に用 いてさらに高品質化の実験を行った。その結果、 表 2-1 に示す成長条件で非常に結晶完全性に優れ たリンドープダイヤモンド薄膜が得られること がわかった。ここでは、さらに不純物制御を完全 なものとするべく金属チャンバー製のマイクロ 波プラズマ CVD 装置を用いている⁷⁾。図 2-2 に、 実験装置の概略を示す。マイクロ波は TE-TM モ ード変換器を通りチャンバー内に放射される。チ

ャンバー内には放電管(キャビティー)が独立に設 けてあり、上部よりガス導入、下部の反射板中央 より下地が挿入されプラズマは下地ホルダー上 に安定に形成される。ガス流量は使用するガスご とにマスフローコントローラにより制御される。 使用するガスは、水素、メタンおよび水素希釈の ホスフィン(希釈率 100 ppm または 2000 ppm)であ る。水素はガス精製装置を通して純化され 9Nの 純度で供給される。その他のガスの純度は 6N で ある。真空排気はターボ分子ポンプによりなされ、 5×10⁻⁹ Torr 程度までの予備排気が可能である。こ れらの条件が整い、表にある 0.05%という低メタ ン濃度でのダイヤモンド成長が可能となる。ダイ ヤモンド成長の下地としては単結晶 Ib 型ダイヤ モンド{111}研磨面を用いた。大きさは 2×2× 0.5 mm³ である。下地の前処理として、表面の有 機物および金属による汚染を取り除くために酸 化剤(HClO₄/H₂SO₄/HNO₃: 1/3/4、200 ℃、30 分)に より処理し、純水煮沸洗浄をして実験に用いた。 成長実験プロセスは以下の通りである。予備排気 完了後、水素を導入し放電を開始する。100 Torr に圧力を保ち、下地温度が880℃程度に加熱され た後メタンの導入を開始する。ヒーター等による 下地の補助加熱は行っていない。メタンの導入に より1分程度で下地温度は上昇し900℃に安定す る。そこでホスフィンを導入しリンドープダイヤ モンドの成長が開始される。下地温度はパイロメ ータを用い上方の窓からプラズマを通して測定 される。従って、温度の絶対性は議論できない。



Fig. 2-2. Schematic drawing of P-doped diamond CVD system.



(b) magnified image of flat diamond surface, (b) magnified image of "comets" –like morphology on the surface. メタン濃度 0.05%における薄膜の成長速度は 500 nm/h であり、0.025~0.15%程度の範囲でメタ ン濃度に比例する成長速度が得られている。

図 2-3 に、典型的なリンドープダイヤモンド薄 膜の微分干渉顕微鏡像を示す。薄膜作製時のリン 濃度は 500 ppm、膜厚は 1 µm である。図 2-3 (a) は低倍率像であり、右上に一部異常成長が見られ る他、薄膜表面はいたって平坦であることがわか る。コントラストのムラは下地内部の成長セクタ ーに依存する色ムラである。異常成長は下地端部 に接して発生する場合が多く、粗雑に切断された 端面の欠陥によると考えられる。図 2-3 (b)にはき わめて良好に薄膜成長が行われた場合の表面形 態を示す。わずかに見られる粒子状の付着物は薄 膜の後処理(化学的酸化処理)の過程で誤って付着 したものである。また、写真にはあまり明確に見 えないが、10 μm 程度の幅で縦方向にわずかに隆 起する帯状の形態が見られ、下地の研磨傷の影響 が部分的に残っているものと考えられる。図 2-3 (c)には彗星状の形態が観測された試料の像を示 した。彗星の尾の部分は凹んでおり、頭に当たる 部分に存在する結晶欠陥等により結晶成長が妨 げられたことを示す。これは、リンドープダイヤ モンド薄膜がステップフロー成長していること も示していると考えられる。いずれの場合におい ても二次的な結晶核発生、方位整合性のない結晶 粒子の成長は見られない。図 2-4 に得られたリン ドープダイヤモンド薄膜の二次イオン質量分析 (SIMS)による不純物デプスプロファイルの一例



Fig. 2-4. SIMS depth profile of impurity atoms in P-doped diamond thin film grown under periodical variation of PH₃/CH₄ at 100 ppm, 500 ppm and 1000 ppm. The left axis is only valid for phosphorus atoms.

を示す。リンに関してのみ定量してあり、右軸を 適用する。ここではドーピング濃度の制御性を観 察する目的で異なるリン濃度の薄膜を積層した。 成長時の PH₃/CH₄ は下地に近い方から 100 ppm、 500 ppm および 1000 ppm である。薄膜中には気相 のリン濃度にほぼ比例してリンがドープされて いることがわかる。それぞれのリン濃度は 6× 10^{17} cm^{-3} 、3×10¹⁸ cm⁻³ および 5×10¹⁸ cm⁻³ であっ た。気相中と薄膜中のリン濃度を比較したドーピ ング効率は3~4%程度である。水素は分析時のバ ックグラウンドが高く詳細な議論はできないが、 ドーピングに伴う変化は明確には見られない。ま た、石英管を用いたマイクロ波プラズマ CVD で しばしば問題になるシリコンの混入は見られな い。窒素は、炭化水素フラグメントの影響で測定 が困難であったが分子イオンを用いて測定し、下 地内部の窒素よりは少ないことがわかった。薄膜 の結晶性は RHEED、ラマン分光、ラザフォード 後方散乱(RBS)等により評価された。RHEED 像は ストリークパターンとなり表面の平坦性が優れ ていることがわかった。また、双晶は見られなか った。RBS 分析では PIXE(Particle induced X-ray emission)分析と併せて用いることで、ダイヤモン ド中のリン原子が100%格子置換型で存在し、格 子位置からの特定方向への変位は見られないこ とがわかった⁸⁾。ラマン分光法では薄膜の結晶性 が Ib 型ダイヤモンド下地と同等であることがわ かった。ラマンピーク波数にはしばしばひずみに よるシフトが観察されるが、リンの添加量に対す る依存性は明らかでない。ダイヤモンド{111}ホモ エピタキシャル薄膜においてはアンドープ成長 においても歪みの蓄積を示す結果が報告されて おり、その原因は明らかでない。本研究において も現状では膜厚が限界を超えたとき、劈開方向に クラックを生じ、場合よっては部分的なはく離を 生ずる。現状における限界膜厚は10 µm 程度であ る。

2-3.電気特性の評価

電気特性評価としては我々はホール効果測定を 主に行った。測定に先立ち、試料は表面の水素吸 着に伴う電気伝導層を除去するために、下地前処



Fig. 2-5. Temperature dependence of carrier concentration of P-doped diamond thin films with P-concentration of (a) 3×10^{18} cm⁻³ and (b) 1×10^{19} cm⁻³.

理に用いた酸化剤により処理され酸素終端化さ れた。電極形成は、p型半導体ダイヤモンドで通 常良く用いられるチタン電極ではオーム性が得 られないため、イオン注入を利用した黒鉛化層形 成により行った^{9,10)}。Van der Pauw 法によるホー ル効果測定のため、150~300 µm ф程度の電極を 4 回対称に形成し、黒鉛化層表面にはチタンおよび 金の積層薄膜を形成し金線をボンディングして 測定に用いる。測定は室温付近の低温から600℃ 程度の高温に至る広い温度範囲において行った。 測定雰囲気は減圧ヘリウム雰囲気である。図 2-5 にドーピング濃度の異なるリンドープダイヤモ ンド薄膜から得られたキャリア濃度の温度依存 性を示す。ここに示したすべての測定点で安定に n型の極性判定がなされ良好に測定が行われてい る。(a)はリン濃度 3×10¹⁸ cm⁻³、(b)は 1×10¹⁹ cm⁻³ である。キャリア濃度はリン濃度にほぼ比例関係 にある。この線形性はリン濃度 1×10¹⁷~5×10¹⁹ cm⁻³の範囲で作製された試料において再現性よ く観測された。室温付近から 800K 付近までの広 い温度領域においてキャリア濃度は単一準位か らの熱活性を示し、その活性化エネルギーは 0.6 eV であった。この値はきわめて大きく、図に 示す温度範囲で実に6桁以上の濃度変化が見られ る。このように高いドーピング濃度の試料にあっ ても、室温におけるキャリア濃度は 10¹⁰~ 10^{11} cm^{-3} 程度であり、抵抗率は $10^5 \sim 10^6 \Omega$ -cm と いう高い値を示す。図 2-6 には Hall 移動度の温度



Fig. 2-6. Temperature dependence of Hall mobility of electron in P-doped diamond thin films with P-concentration of (a) 3×10^{18} cm⁻³, (b) 8×10^{18} cm⁻³ and (c) 3×10^{19} cm⁻³.

依存性を示す。試料のリン濃度は(a)、(b)および(c) それぞれ 3×10^{18} cm⁻³、 8×10^{18} cm⁻³ および $3 \times$ 10¹⁹ cm⁻³ である。室温付近における移動度は(a)が 150 cm²/V-sec 程度、(b)が 50 cm²/V-sec 程度、(c) はホッピング伝導の影響で400K程度から低温で 移動度が急速に落ち込んだ。(c)の移動度の最大値 は 500K 程度で観測されその値はおよそ 25 cm²/V-sec 程度であった。試料(a)では室温付近 で移動度のばらつきが見られるが、これは抵抗率 計測の誤差が大きく影響するためである。(a)およ び(b)においては温度上昇に伴う移動度の減少が 明確で、500~600 K 付近で移動度は T^{-3/2} に近い 温度依存性を示し、フォノン散乱が主な散乱過程 となっていると思われる。(c)では不純物散乱が強 いためか移動度の温度依存性は小さかった。リン 濃度 3×10¹⁷~2×10¹⁹ cm⁻³の範囲で作製された試 料において移動度はほぼリン濃度に逆比例した。 これまでに得られた室温電子移動度の最大値は リン濃度 3×10¹⁷cm⁻³の試料における 405 cm²/V-sec である。また、このとき移動度の温度依 存性は T= 400K 以上でおよそ T^{-2.5}に従った。

2-4.光学的評価

リンドープダイヤモンドの光学的評価はカソー ドルミネッセンス(Cathodoluminescence: CL)、フォ トルミネッセンス(Photoluminescence: PL)、偏熱分 光法(photo deflection spectroscopy: PDS)、光励起電 気電導法(Photocurrent: PC)、赤外吸収分光(FTIR)



Fig. 2-8. Photocurrent spectra of (a) P-doped film (P: $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) grown on type-Ib diamond substrate, (b) P-doped film (P: $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) grown on type-Ia diamond substrate and (c) the type-Ia diamond substrate.

を用いて行っている。CL 評価では、リンによる 束縛励起子の発光および不純物バンド発光が確 認されている^{11,12)}。束縛励起子再結合発光は 5.18~5.19 eV に最も強く観測された。これは TO フォノン励起を介した発光であり、励起子の局在 化エネルギーは 80~90 meV であった。不純物に よるバンド発光は 4.5 eV 程度を中心に 80 K 程度 以上の温度で強く観測された。この発光の起源は 明確でない。PL評価においてもCLと同様の結果 が得られている¹³⁾。PDS 測定ではリンに起因する 固有のエネルギー準位による吸収が見られた。こ れをより高感度で計測するために PC 測定が行わ れた¹⁴⁻¹⁷⁾。図 2-7 にリン濃度および結晶性の異な る試料の PC スペクトルを示す。(a)は Ib ダイヤモ ンド表面に形成されたリンドープダイヤモンド 薄膜である。膜厚は1 μm、リン濃度は5×10¹⁸ cm⁻³ であり、室温で 100 cm²/V-sec 程度の移動度を示す 試料である。(b)は本研究開始当初に作製した試料 で、Ia型下地表面に成長した 5×10¹⁷ cm⁻³程度の リン濃度、膜厚 1 µm の薄膜である。この試料か らは明確なホール測定結果は得られていない。現 在は低いドーピング濃度でも明確なn型電気伝導 が得られており、この試料においてはn型薄膜成 長の技術的未成熟により多くの欠陥が電気伝導 を阻害していたと考えられる。また、(c)には試料 (b)の下地である Ia 型ダイヤモンドの PC スペクト ルを示してある。2.5 eV 以上の高エネルギー側の



Fig. 2-7. Representative FTIR spectrum of P-doped diamond thin film.

スペクトルは下地によるものである。また、試料 (a)における 2 eV 以上のレスポンスが(b)および(c) に比べて大きいのは下地の違い起因し、Ib ダイヤ モンド中の窒素が強い吸収を示すためである。リ ンドープダイヤモンドに特徴的なのは0.5 eV程度 に見られる肩である。これは、特に(a)において明 確であり、フィッティング計算により 0.59 eV の エネルギー準位が導出されている。これはホール 効果測定から得られた電子濃度の活性化エネル ギーと一致する。また、図中にはあまり明確でな いがリンの励起状態によるピークおよびそれら のフォノンレプリカも観測された。一方、結晶性 の劣る試料(b)から得られたスペクトルには、上記 以外に 0.8 eV 程度に肩が見られた。これはリンド ーピングに起因する別のエネルギー準位形成を 示唆するがその帰属は明らかでない。ただし、試 料(b)などの電気伝導性に劣る試料や{100}表面に 形成した電気伝導度が著しく低い試料において このスペクトルが強く観察されることから、リン ドープに起因する欠陥やリンと欠陥の複合体な ど電気伝導を阻害する因子に関係すると考えら れる。赤外吸収スペクトル測定ではリンの励起準 位に対応する吸収が明確に観測された 18-21)。図 2-8 にドーピング濃度 5×10¹⁸ cm⁻³ ほどのリンド ープダイヤモンド薄膜から得られた赤外吸収ス ペクトルの一例を示す。リンの活性化エネルギー である 600 meV 付近の構造はきわめて特徴的で あり、523 meV、562 meV および 583 meV に明確 な吸収が見られる。これらの励起状態のスペクト

ルは有効質量近似(EMA)計算により期待されるダ イヤモンド中におけるリンの励起準位とほぼ一 致し、それぞれ 2Po、2P+/および 3P+/に対応づけ ることができる。これはドープされたリン原子が 水素原子的に振る舞っていることを示している。 すなわち、リンのもつ余剰の電子一つがダイヤモ ンド格子中でリン原子の周りに新たな電子殻を 形成し存在する、shallow donor 型の存在状態であ ることが確認された。それぞれの励起準位は伝導 帯底より 81 meV、42 meV および 21 meV である。 そこから、リンの基底状態は 604 meV であること が示された。これはホール効果測定で得られてい る 0.6 eV の活性化エネルギーおよび光励起電流計 測の結果ときわめて良く一致し、リンの形成する ドナー準位は伝導帯底より0.6 eVの禁制帯中と決 定された。この値は EMA 計算値(218 meV)と大き く異なる。この相違は、内殻に近く存在する基底 状態の電子がより大きく内殻電子の影響を受け、 EMA 計算結果からはずれることとなったと考え られる。シリコンやゲルマニウムでも同様の結果 が得られている。また、測定で得られた励起準位 はEMAのそれから10%程度以内の範囲でばらつ き、このずれが最小となるように有効質量の見直 しを行った。その結果、電子の有効質量はmt=0.306、 mj=1.81 と計算された。

2-5. pn 接合の形成とその特性

2-5-1. pn 接合の形成

このように物性が明らかになってきた n 型半導体 ダイヤモンドを用いて pn 接合の作製を試みた。 pn 接合層はともにマイクロ波プラズマ CVD 法に より形成した。下地には電気伝導性を確保する目 的で多量にホウ素をドープした高圧合成ダイヤ モンド{111}を用いた。これは住友電工より市販し ている"スミクリスタル I 型ボロン入り"という 製品である。ホウ素濃度は数 100 ppm であり、高 い電気伝導性を示す。黒色不透明の結晶であり部 分的に成長セクターによる不純物の不均一分布 が見られる。下地は液相の酸化処理により表面の 有機物および金属を除去し用いた。p 型、n 型そ れぞれの成長には独立した同一形式の CVD 装置 を用いて行った。p 型ダイヤモンド薄膜はトリメ

化して p 型の表面伝導層を除去。5) 電極形成。n 型ダイヤモンドの成長条件はこれまで述べてき たとおりである。p型半導体ダイヤモンド薄膜の 成長条件は CH₄/H₂: 0.1 %、気体圧力 80 Torr、TMB 濃度(TMB/CH4): 20~100 ppm、成長温度 900℃で あり、成長速度は 500 nm/h 程度である。電極形成 は、n 型層に対しては Ar イオン注入(40 keV、 10^{16} cm^{-2})により 30 nm の黒鉛化領域を 150 μ m ϕ 、 50 点ほど形成しTi 蒸着後にAu 蒸着膜でキャップ して形成した。さらに 850℃で1時間のアニール でイオン注入時の欠陥を安定化した。p 型層に対 しては下地である導電性ダイヤモンドの裏面に 400℃で Ti 蒸着膜を形成後 Au キャップ層を蒸着 した。いずれの場合も、Ti および Au の膜厚はそ れぞれ 50 nm および 100 nm である。電極のオー ム性は詳しく評価していないが、およその線形性 は確保されている。素子分離は反応性イオンエッ チング(RIE)により行った。RIE は RF プラズマ 200 W、エッチングガス CF₄/O₂: 2~5%、圧力: 2~5 Pa において Al 蒸着マスクを用いて行った。 pn 接合に用いた p型および n型半導体ダイヤモン ド薄膜の諸特性をまとめて Table 2-2 に示す。 Table 2-2. Electrical properties of B- and P- doped diamond thin films used for pn-junction.

チルボロン(TMB)を不純物源として作製した。手

順は以下に示すとおりである。1) p型層を 1~2 μm

形成。2) 酸化処理により表面のホウ素を含む可能

性をもつ吸着物を除去。3)n型層を0.5~1 μm形成。 4)酸化処理により表面の水素を除去し酸素終端

	B-doped layer	P-doped layer
Carrier type	Hole	Electron
Impurity concentration (cm ⁻³)	1~2×10 ¹⁷	8×10 ¹⁸
Carrier concentration at RT (cm^{-3})	5x10 ¹³	6x10 ¹¹
Carrier mobility at RT (cm ² /V-sec)	150	50
Resistivity at RT (ohm-cm)	450	8x10 ⁴
Activation energy of carriers (eV)	0.37	0.59
Layer thickness (µm)	2	1

2-5-2 pn 接合の電気特性評価

図 2-9 (a)および(b)に得られた pn 接合の電圧電 流特性を示す。リアプロット(a)から pn 接合が明 確な整流性を示すことがわかる。逆方向破壊電圧 はここには示していないが最低でも100V以上で ある。立ち上がり電圧はおよそ 4.5 V である。ホ ウ素の形成するアクセプター準位(0.37 eV)とリン の形成するドナー準位(0.6 eV)から拡散電位は 4.5 ~5 V 程度と考えられ、この立ち上がり電圧は妥 当と考えられる。(b)の片対数プロットから明らか なように±10Vにおける整流比は8桁以上である。 順方向電流の立ち上がり付近から見積もった理 想係数は 3~4 程度とおよそ理想とかけ離れてい る。これは素子の不完全性によるリーク電流の影 響で低電圧時にオーム性のリーク成分がダイオ ード電流を上回り、立ち上がりを隠していること による。また、順方向電圧を増加していったとき、 電流は著しく指数関数的増加からはずれる。これ は素子のバルク抵抗、主にn型層の抵抗が極めて 高いためと考えられる。容量電圧特性の測定では 電圧に依存した明確な空乏層容量変化を示した。 C⁻²/V特性から導いた拡散電位はおよそ4.7 Vであ った。これは期待される拡散電位の値に対応する。 また、この pn 接合は 600℃以上の高温においても ダイオードとして安定に動作することが確認さ れている。高温領域では電気特性がむしろ改善さ れ、理想状態に近づく傾向が見られた。

2-5-3 pn 接合の発光特性評価

順方向電流がおよそ 100 μA 以上(電圧 20 V 程 度)において電極周辺からは発光が観測された。図 2-10 にダイヤモンド pn 接合ダイオードの順方向 動作時に得られた代表的発光スペクトルを示す。 ここでの動作電圧は 30 V、電流は 10 mA である。 450~500 nm 付近のバンドA 発光とともに 235 nm (5.27 eV)に明確な自由励起子発光が観測される。 自由励起子再結合の発光強度はバンド A 発光最 大値の 1/7 程度である。発光時は抵抗損により発 熱し、素子温度は 150℃程度に上昇している。発 熱を抑えることは今後の課題である。しかし、逆 にこのような高温下においても励起子発光が見



Fig. 2-9. IV characteristics of diamond *pn*-junction plotted with (a) linear scale and (b) semi-logarithmic scale.



Fig. 2-10. Representative light emission spectrum of diamond *pn*-junction operated at 30 V 10m A. CL spectrum (b) of P-doped layer is shown for comparison.

られることは驚きでもある。CLによる評価では、 リンドープダイヤモンド薄膜から室温で同様の スペクトルが得られている。今回観測された自由 励起子発光は、リンドープ層からのものと考えら れる。ホウ素ドープ層からは CL 評価では 110 K の低温においても明確な励起子発光は観測され なかった。ホウ素ドープ層の結晶完全性に問題が 残っている。バンド A 発光は主にホウ素ドープ層 から起こっていると考えられる。また、4.5 eV 程 度のエネルギーのバンド発光が見られるが、これ はホウ素およびリンのドーピングに伴い出現す る発光で帰属は明確でない。この発光は室温以上 で温度上昇とともに弱くなる傾向が見られた。

2-6. まとめ

本研究により、以下のことが明らかになった。 {111}ダイヤモンド単結晶表面にリンドープダイ

ヤモンド薄膜の良好なエピタキシャル成長を確 認した。薄膜の成長速度は 500 nm/h、ドーピング 濃度は1×10¹⁷~5×10¹⁹ cm⁻³の範囲で任意に制御 可能である。上記濃度で成長したリンドープ薄膜 は室温付近から 600℃以上の温度領域で安定に n 型半導体特性を示した。ドープされたリン原子は 格子点に置換型で存在し、リン原子周辺の結晶格 子に特定の方位性をもつ歪みは観測されない。リ ン原子の形成するドナー準位は0.59~0.61eVであ る。最も強い束縛励起子の再結合発光は 5.18~ 5.19eVにTOフォノンを介して観測され、その局 在化エネルギーは 80~90meV である。電子移動 度は室温以上で T^{-1.5-2.5} に従い、ドナー濃度(N_D) にほぼ逆比例した。現状における電子移動度の最 大値は 405 cm²/V-sec (N_D:4×10¹⁷ cm⁻³、室温)であ る。ホウ素ドープのp型ダイヤモンド表面にリン ドープn型ダイヤモンド薄膜を成長させて形成し た pn 接合はダイオードとして動作することが確 認された。室温における整流比は±10V で 10⁸以 上である。ダイオードは 600℃以上の高温まで安 定に動作した。このダイオード(電極面積 150µm)) は順方向動作時、100µA 程度から発光が観測され る。駆動電圧 30V 程度、電流 10mA における発光 は、スペクトル計測の結果、235nm (5.27eV)にダ イヤモンドの自由励起子再結合による深紫外線 を含むことがわかった。同時に可視光(バンド A) の発光も見られ、235nm 発光のバンドAに対する 強度比は現状で 1/7 程度である。結晶欠陥をさら に低減し効率の良い紫外線光源とすることが望 まれる。

References

- S. Koizumi, H. Ozaki, M. Kamo, Y. Sato, T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1065, (1997).
- 2. I. Sakaguchi, M.N.-Gamo, E. Yasu and H. Haneda, *Phys. Rev. B. Rapid Com.* **60**, R2139, (1999).

- 3. R. Kalish, A. Reznik, C. Uzan-Saguy and C. Cytermann, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 757, (2000).
- 4. S. Koizumi, K.Watanabe, M. Hasegawa and H. Kanda, *Science* **292**, 1899, (2001).
- K. Okano, H. Kiyota, T. Iwasaki, Y. Nakamura, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida and T. Nakamura; *Appl. Phys. A*, **51**, 344 (1990).
- A. E. Alexenko and B. V. Spitsyn; Diamond Relat. Mater., <u>1</u>, 705, (1992).
- 7. S. Koizumi, T. Teraji and H. Kanda, *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 935, (2000).
- 8. M.Hasegawa and S.Koizumi: in preparation
- 9. T. Teraji, S. Koizumi and H. Kanda, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1303, (2000).
- T. Teraji, S. Koizumi and H. Kanda, *Phys. Stat. Sol. A*, 181, 129, (2000).
- 11. H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer and S. Koizumi, *Phys. Rev. B*, **59**, 12924, (1999).
- 12. K. Nakazawa, K. Tanabe, M. Tachiki, H. Kawarada and S. Koizumi, *Phys. Rev. B*, accepted for publication.
- 13. K.Watanabe, S.Koizumi,未発表
- M. Nesladek, K. Meykens, K. Haenen, L. Stals, S. Koizumi and T. Teraji, *Diamond Relat. Mater.*, 8, 882 (1999).
- M. Nesladek, K. Meykens, K. Haenen, L. Stals, T. Teraji, and S. Koizumi, *Phys. Rev. B*, 59, 14852 (1999).
- K. Haenen, K. Meykens, M. Nesladek, G. Knuyt, L. M. Stals, T. Teraji, S. Koizumi and E. Gheeraert, *Diamond Relat. Mater.*, 9, 952 (2000).
- K. Haenen, K. Meykens, M. Nesladek, G. Knuyt, L. M. Stals, T. Teraji and S. Koizumi, *Phys. Stat. Sol. A*, 181, 11 (2000).
- E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, and M. Nesladek, *Phys. Stat. Sol. A*, **173**, 39 (1999).
- E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda and M. Nesladek, *Diamond Relat. Mater.*, 9, 948 (2000).
- E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, and M. Nesladek, *Solid State Communications*, 113, 577 (2000).
- 21. E. Gheeraert, N. Casanova, S. Koizumi, T. Teraji and H. Kanda, *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 444 (2001).

3.1 はじめに

ホウ素は、ダイヤモンドにおいて p 型電気伝導 を示す典型的なドーパントとして知られており、 これまでに電気的・光学的手法によりホウ素添加 の効果は多岐にわたり調べられている。しかしな がら、ホウ素を高濃度に添加したダイヤモンドに おいて見られる特徴的な紫外発光や、ラマン散乱 スペクトルの起源については、いまだに明らかに なってはいない。特にこの紫外発光については、 応用研究が先行しており神戸製鋼のグループに より、すでに紫外発光デバイス化が試みられてい るが¹⁾、発光効率などは実用に程遠いと言わざる を得ない。そこで、我々は発光の励起スペクトル やラマン散乱分光法などを駆使し、いろいろな方 面から、これらの物性を解明し、デバイス応用の 展望を得ることを目的とし研究を行った。

まず、次節では、ラマン散乱スペクトルのホウ 素濃度依存性について記述する。ホウ素を高濃度 に添加していくと観測できる特徴的な散乱スペ クトルとホウ素濃度の間には、相関があることを 見出した。この相関を利用するとラマン散乱スペ クトルにより高濃度領域のホウ素濃度推定がで きる。つぎにラマン散乱スペクトルの偏光特性の 結果について述べる。高濃度ホウ素添加に特徴的 なスペクトルは、明らかな偏光依存性を示し、い くつかのバンドに分類できることを見出した。

高濃度ホウ素添加試料は、発光でも特異なスペ クトルを示す。バンド端発光のオリジンを調べる ために新たに装置開発した分光装置を使って紫 外発光励起スペクトルを観測した。その結果と解 析についても最後に述べる。

3. 2 ラマン散乱スペクトルのホウ素濃度依存性 ダイヤモンドの結晶構造は、いわゆるダイヤモ ンド構造(空間群 0,⁷)であり、Γ点の光学フォノ ンモードはラマン散乱許容である。したがって、 不純物を含まない良質の単結晶では、1 次のラマ ン散乱スペクトルとして 1332 cm⁻¹に鋭い線スペ クトルが観測できる。一方試料にホウ素不純物を 高濃度に添加していくと、低波数側から 1332 cm⁻¹ に向けてブロードないくつかのバンドが観測で きる^{2.3)}。Fig. 3.1 および2 に、後方散乱配置で測



Fig. 3.1 Raman spectra of {111} facet for B-doped diamond crystals. "B/C" refers to Boron to Carbon atomic number ratio in the gas phase.

定したラマン散乱スペクトルのホウ素濃度依存 性を示す。試料は、Si 基板上にプラズマ気相成長 法により自立成長した数ミクロンサイズの単結 晶である。この方法によると基板上に(111)面と (100)面配向した 2 種類の単結晶が形成されるの で次節に記述される偏光実験に非常に都合がよ い。

単結晶粒子が基板との格子不整合や成長時の 熱膨張係数の違いなどに起因する歪を持ってい ないことは、もっともドープ量の少ない試料から の光学フォノンモードピークエネルギーから確 認できる。このピーク波数シフトはおよそ 1332 cm⁻¹でありほとんど歪んでいないことがわ かる。



Fig. 3.2 Raman spectra of {100} facet for B-doped diamond crystals

スペクトルの大きな変化は、図中に示した B/C 比(気相成長時におけるホウ素BとカーボンCの 原子数比、すなわちホウ素の仕込み量)200 ppm 付近から起こり始める。このスペクトル形状の変 化は、ホウ素濃度と明らかな相関がある。このこ とは、たとえば(111)面と(100)面のラマンスペク トルを比較することで確かめられる。二次イオン 質量分析法(SIMS)の結果によると同じ成長条件

(B/C 比) で成長した(111)面と(100)面配向の粒子を比べると(111)面配向の粒子の方がホウ素濃度が高い。たとえば(111)面の B/C=400 ppm と(100)面の B/C=2000 ppm のホウ素濃度は同じで、約2x10²⁰ cm⁻³である。Fig. 3.1 と2を比べると、両者のスペクトル形状は一致しており、スペクトル形状は、結晶に含まれるホウ素濃度で決定されることがわかる。

この性質を利用すると、先に触れたように高濃 度にホウ素を添加したダイヤモンドのホウ素濃 度をラマン散乱により決定することができる。従 来、比較的低濃度 10¹⁸ cm⁻³までの試料のホウ素濃 度の非破壊測定は、ホウ素の作る不純物準位を赤 外吸収により検定することにより行われている⁴⁾。 この方法の欠点は、比較的大きな均一な試料が要 求される点と、10¹⁸ cm⁻³よりも高濃度の試料のホ ウ素濃度を測定することができなかった点であ る。しかしながら本研究で得られたラマンスペク トルとホウ素濃度の相関を用いると、測定範囲が 10¹⁸ cm⁻³よりも高濃度に限定はされるが、1 μ m 程度の空間分解能をもって非破壊でホウ素濃度 を評価できるので、赤外吸収法と相補的な方法と して有効であることがわかる²⁾。

3.3 高濃度ホウ素添加ダイヤモンドの偏光ラマ ン散乱スペクトル

ホウ素を高濃度に添加したダイヤモンドのラ マン散乱偏光特性の一例をFig. 3.3とFig. 3.4に 示す。散乱配置は後方散乱配置で、x, y, z をそ れぞれ[100],[010],[001]方向とし x', y'を [110],[1-10]とする。また、図中 Z(XY)Z のよう な記号は散乱配置を表す記号で"入射ベクトル (入射偏光ベクトル 散乱偏光ベクトル)散乱ベ クトル"のようにあらわされる。顕著なスペクト ル構造は、200 cm⁻¹以下から高エネルギーシフト 側へ単調に減少していくテイルバンドと 500 cm⁻¹ に中心をもつブロードな 500 cm⁻¹バンドおよび光 学フォノンモード近傍の 1230 cm⁻¹バンドである。 それぞれの偏光依存性とそれから導き出される 対称性を Table 1 にまとめた。テイルバンドは、 光学フォノンの偏光依存性とまったく同じ依存



Fig. 3.3 Polarized Raman scattering spectra for (100) facet.



Fig. 3.4 Polarized Raman scattering spectra for (100) facet

性を示し 1332 cm⁻¹の光学フォノンバンドとエネ ルギー的に重なるところで、激しく干渉をおこす (Fano 効果)^{3,5)}。その結果光学フォノンのピー クが低エネルギー側にシフトし、かつ非対称な形 状になっている。このことからテイルバンドの起 源は、自由キャリアによる非弾性光散乱(いわゆ る電子ラマン散乱)であることがわかる。このよ うな現象は、浅い不純物準位をもつシリコンなど でも観測されているが
⁶⁾、ダイヤモンドの場合、 もともと不純物準位が深く、高濃度にドーピング を施しても価電子帯や伝導帯に多数のフリーキ ャリアが存在するとは考えられないため、シリコ ンなどの場合と比べると特異である。おそらくは、 高濃度により形成された不純物バンド内のキャ リアによる光散乱によるものではないかと思わ れる。

また、1230 cm⁻¹バンドは、このテイルバンドと 光学フォノンバンドとの干渉の結果現れている と考えられる。すなわち、Fano 効果は、電子状態 とフォノンのそれぞれのラマンマトリックス要 素の積によって表されるので⁵⁰、それぞれの既約 表現の積をとると、 $\Gamma 25' \times \Gamma 25' = \Gamma 1 + \Gamma 12 + \Gamma 25' となり、偏光特性の実験結果と一致するこ$ とがわかる(Table 1)。

500 cm⁻¹ バンドは、入射光偏光と散乱光偏光が 平行なときにのみ現れる。この起源には、先に述 ベたテイルバンドのような自由キャリアによる

TABLE 1 Summary of polarization properties. A band which can be observed clearly is indicated by "active".

	如此(偏光	と特性によ	りバンド	内散乱) ⁵⁾
·····	Z(XX)Z	Z(XY)Z	Z(X'X')Z	Z(X'Y')Z
Tail band Γ _{25'}		active	active	
500 cm-1 Γ ₁	active		active	
1230 cm-1 $\Gamma_{25'}, \Gamma_{12}, \Gamma_1$	active	active	active	active

と格子振動モード(全対称モード)による散乱過 程の二つの可能性が考えられる。

そこで、このモードの起源をさらに明らかにす るために同位体 ¹³C を用いて高圧法により作成し た高濃度ホウ素ドープダイヤモンドのラマン散 乱を調べてみた。その結果、この 500 cm⁻¹モー ドには格子点の質量が重くなったことによるエ ネルギーシフトは見られなかった。したがって、 このモードの起源は格子振動によるものという よりも、むしろ電子による散乱と考える方がもっ ともらしい。

ラマンバンドの変化は、約10¹⁹ cm⁻³ 近傍のホウ 素濃度から顕著な変化が始まる。ボア半径 a_b と平 均ホウ素間距離 a_aの比は、この濃度で a_b/a_a~0.1 となる。この濃度領域は金属的な電気伝導を示す 領域と半導体伝導的な活性エネルギーを示す濃 度領域のちょうど中間的位置にあり、電子あるい は正孔はある程度広がりをもつので不純物間の クーロン相互作用が重要になってくる。したがっ て、不純物バンド内にクーロン相互作用によりつ くられたクーロンギャップなどがその起源とし て考えられる。

3.4 高濃度ホウ素添加ダイヤモンドの紫外発光 の励起スペクトル

高濃度ホウ素添加したダイヤモンドでは、 5.0eV 近傍に比較的ブロードな発光が観測される。 また、比較的濃度の薄い試料で観測されるような 自由励起子発光や束縛励起子発光などは観測で きない(Fig.3.5)。この発光の起源については これまで高濃度ホウ素添加により、バンド端の縮 小がおこり、それに伴う励起子発光の一種ではな いかと考えられていた⁷⁰。



Fig. 3.5 Temperature dependence of photoluminescence spectra from a heavily boron doped CVD diamond.

そこで、我々は新たに紫外領域における励起波 長可変分光システムを開発し紫外発光励起スペ クトルを観測した。

Fig. 3.6 に、実験装置の概略を示す。波長可変 励起光源として、モードロックチタンサファイア レーザの4倍波を用いた。このレーザのパルス幅 は、約1 psec で繰り返し周波数は82 MHz である。 パルス幅が狭いので非線型結晶を用いた倍波発 生効率を上げることができる上に、繰り返し周波 数が高いので比較的高い平均出力を得ることが できる。実際、紫外光出力は波長領域210~230 nm で約10 mW 程度であり、発光測定には十分の平均 出力を得ている。レーザビームは、反射光学系を 用いて試料にフォーカスされる。試料からの発光 も反射光学系により分光器スリットに集光され る。主分光器の前に置かれた前置分光器は、可変 レーザ波長成分を除くためにノッチフィルター



Fig. 3.6 Experimental setup for photoluminescence excitation (PLE) spectra in ultraviolet region.



構造になっている。レーザ光成分を除かれた信号 光のみが主分光器に入射され、迷光を押さえるよ うになっている。光検出器としては液体窒素冷却 の CCD を用いている。

Fig. 3.7 は、5.0 eV 発光の励起スペクトルであ る。バンド端近傍から発光強度は一気に大きくな っていく様子がわかる。また、詳しく見ると励起 スペクトルは、間接励起子吸収と同じスペクトル になっていることがわかる。このことは、高濃度 ホウ素添加を行っても、バンド端近傍の電子状態 の乱れはほとんどないことを示している。

同じ測定を、不純物を添加していない試料の自 由励起子について行ってみた結果、それぞれ間接 励起子吸収の起こるエネルギーでピークを作る ことがわかった。発光の励起スペクトルは、光吸 収スペクトルと励起されたキャリアや励起子の 緩和過程で決定される。この自由励起子の発光励 起スペクトルは、励起子の緩和が励起子分散曲線 の底から少しでも離れると速いことを示す。この ような緩和現象が高濃度ホウ素ドープに見られ ないことから、5.0 eVの発光は励起子発光という よりも欠陥準位による発光であることがわかっ た。

3.5 おわりに

高濃度にホウ素をドープしたダイヤモンドの 電子励起状態および格子振動モードを調べるた めに、ラマン散乱、紫外発光の励起スペクトルな どのスペクトルの測定、解析を行った。ラマン散 乱および発光の起源は明らかではないが、ラマン 散乱のいくつかのバンドは電子ラマン散乱現象 で説明されることがわかった。また、5.0 eVの発 光は不純物準位の発光であると思われる。

謝辞 ラマン散乱に関する研究は、在籍した科学 技術特別研究員の牛沢浩一氏と共同にて行われ た。

References

1) Y. Yokota, T. Tachibana, K. Miyata, K. Kobashi, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki, Y. Shintani, Appl. Phys. Lett.73, 1493 (1998).

2) K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M, Nishitani-Gamo, Y. Sato, H. Kanda, Diamond and Relat. Mater. 7, 1719 (1998).

3) K. Ushizawa, M.N. Gamo, K. Watanabe, I. Sakaguchi, Y. Sato and T. Ando, J. Raman Spectrosc. 30, 957 (1999).

4) A. T. Collins and A. W. S. Williams, J. Phys., C4, 1789 (1971).

5)M. V. Klein, Light scattering in Solids, edited by M. Cardona (Springer-Verlag, New York, 1975).

6)M. Chandrasekhar, M. Cardona, and E. O. Kane, Phy. Rev. B 16, 3579 (1977)

7)H. Sternschulte, T. Albrecht, K. Thonke, R. Sauer, M. Grießer, and M. Grasserbauer, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 423, 693 (1996).

4.1 はじめに

ダイヤモンドはワイドバンドギャップ半導体の一 つで、電気・光機能材料としての利用が期待されてい る。そのためには p型や n型半導体特性を生じさせる ような適切な不純物の添加が必要であるが、高い機能 を発揮させるためには、高い結晶性も必須である。つ まり、非ダイヤモンド成分の除去、転位や積層欠陥の 除去、不要な不純物の除去、歪みの低減などが要求さ れる。

このようなことから、ダイヤモンドに含まれる不純 物・欠陥の理解、その制御が重要な基盤となり、した がって、そのためには不純物・欠陥の評価も欠かせな い。

カソードルミネッセンス(CL)とは、試料に電子 線を照射しそのとき発生する光のことであるが、その 光は不純物・欠陥に敏感に影響することから、CLは その有力な評価技術である。

ダイヤモンドについてCL測定は半世紀近い歴史 があり、すでに多くの知見が蓄積されている⁽¹⁾。本 研究では、多結晶ダイヤモンド薄膜のCL測定を行っ た。その際、発光ピークに格子ひずみに関係する分裂 が観測されたことから、ピーク分裂の具合に注目した。

ピーク分裂の測定から、結晶内のひずみ分布に関す る情報や、ピークの原因になっている欠陥構造につい ての情報が得られることが期待された。

4.2 カソードルミネッセンス測定

測定には、次の装置を用いた。電子線源として、トプ コン製 350 型走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。加速 電圧は20kV。試料からのルミネッセンス光は放物 面ミラーと紫外線透過レンズで集光して、分光器 (SPEX 1/3 m)に導入した。分光器の入射スリット は0.2 mm とした。分光器の回折格子は300本/mm ま たは1800本/mm を切り替えて用いた。

分光された光はフォトマル(ハママツ R1104)で 検出し、その信号をSEMの画面に電子線の走査と同期 して表示することにより、発光イメージを得た。スペ クトルの記録にはPrinston Instruments 製CCDを 用いた。

試料ステージは1ミクロンステップで自動送りで きるもので、この機能を用いて、試料ステージを動か すことにより発光スペクトルのマッピングデータを 得た。

試料は金で薄くコーティングしてチャージアップ を防いだ。また試料は VG 製クライオスタットを用い て、液体窒素で冷却した。これは、窒素ガスを液体窒 素溜を通過させることで冷却し、その冷却窒素ガスで 試料を冷却した。試料ホルダーを熱電対で測定したが、 熱電対位置で-190℃で測定した。

測定に用いたダイヤモンド薄膜

測定に用いた多結晶自立膜は韓国 KIST から提供されたもので、DCプラズマ法で合成された⁽²⁾。厚みは 0.4mm で結晶表面は、図 4.1 のような形態を示す。 これはすりガラス状であったが、両面研磨したものは 透明であった。



Fig.4.1 SEM micrograph of growth surface of CVD polycrystalline diamond film

4.3 結果

図 4.2 にダイヤモンド多結晶自立膜のカソー ドルミネッセンス(CL)像を示す。これは、 500nm での発光強度分布でモザイク模様がみら れる。この試料は研磨した透明試料で表面は平滑 になっており、図 4.1 のような表面形態はみえず、 膜を構成する単結晶粒子の境界は光学顕微鏡で は判別できない。偏光顕微鏡を用いると図 4.3 の ように複屈折を示す模様がみられるが、CL像と は模様は異なる。複屈折模様は格子ひずみに対応 するが、CL像は膜を構成する粒子に、ある程度 は対応している。CL像にみられる直線で囲まれ た多角形はひとつの単結晶粒子であろう。それ以 外のマトリックス領域では複雑の模様で粒子形 状ははっきりしない。しかし、下に記すようにダ イヤモンドの発光を示すため、このマトリックス 領域もダイヤモンドであることは間違いない。



Fig.4.2 Cathodoluminescence image of the CVD polycrystalline diamond film, taken at 500 nm



Fig.4.3 Birefringence image of the polished polycrystalline diamond film.

図 4.2 に示す直線に沿って測定した発光スペク トルのマッピングを図 4.4 に示す。図(a)が可視領 域、図(b)が紫外領域のスペクトルで、矢印に沿っ た各点のスペクトルが手前から向こう側へ重ね て示してある。CL像に対応してスペクトルが異 なることがわかる。矢印の始点側の矩形領域では、 575nm や532nm にシャープなピークをもつ発光 が顕著である。一方、その外側(矢印先端領域) では、450nm 付近にピークをもつ幅広い発光(バ ンドAとよばれる)が非常に強い。スペクトルの 類似性からみて矩形領域は単一の結晶粒、あるい は単一の成長セクターと思われる。 (a)



Fig.4.4 Mapping of cathodoluminescence spectra taken along the line shown in Fig.4.1. (a) Visible region and (b) Ultraviolet region.

この直線に沿って、1800本/mmの回折格子で、 高分解能のスペクトルを測定した。その結果を図 4.5 に示す。

図 4.5(a)-(f)は同一線上で2ミクロン間隔で測 定したマッピング像である。これらは、それぞれ 575nm、532nm、486nm、389nm、270nm(5RL センター)、235nm(自由励起子)のゼロフォノ ン線等であり、300本/mmの回折格子では一本に みえた。しかし、1800本/mmの回折格子では、 それぞれが分裂したり波長がシフトしたりして いるのがわかる。

図(a)の 575nm のピークは、前項にも記載した が、窒素と空孔が関係した欠陥による発光のゼロ フォノン線としてよく知られている。天然や高圧 合成のダイヤモンドでもみられ、特に、電子線照 射後、熱処理すると形成される。CVDダイヤモ ンドでは、反応容器に窒素が混入しやすいせいか、 多くの文献に記載がある⁽³⁾。このピークは、この 図(a)からわかるように大きく分裂していて、最 大で 3nm 分裂しており、その中に4本のピーク が認められる。矩形の均一発光領域内でも、その 分裂巾は、一定ではなく、矩形領域の端に近づく につれ大きくなっている。しかし、矩形領域を出 たところで急に分裂はなくなっている。

このような分裂は、異方的な残留応力が原因と なっているといえる。いままで、単結晶に一軸圧 縮を加え、発光や吸収ピークの分裂を測定した研 究は多い。その目的は、カラーセンターの欠陥構 造を決めるためのものであり、いろいろなカラー センターの対称性がもとめられている。この 575nm ピークの場合、<111>方向に加圧する と3本に分かれ、<100>方向に加圧すると2 本に分かれることが測定されており、これらの結 果から、このセンターは三方晶の対称性をもつと 結論されている⁽⁴⁾。このように、ピーク分裂が異 方性応力と対応することから、ピーク分裂の測定 から、試料内の残留応力を求めることも可能であ ろうが、そのような研究は少ない。いままで、こ のような発光ピークの分裂を測定したことの報 告は一件あり、この分裂の巾から、残留応力の大 きさを見積もっている。その大きさは数GPaに 達しているといわれている^(5,6)。













Fig.4.5 High resolution cathodoluminescence spectra taken at different wave length, i.e. (a) 575 nm, (b) 532 nm, (c) 468 nm, (d) 389 nm, (e) 270 nm and (f) 235 nm. A 1800 grooves/mm grating was used..

ダイヤモンド薄膜中の残留応力を求める研究 は、ラマン散乱の測定が最も多く,GPaオーダ ーの残留応力が存在することが報告されている ⁽⁷⁾。またX線回折によっても見積もられている⁽⁸⁾。 しかし、これらは応力の異方性についてはあまり 議論していない。ここで示したようなCLピーク の分裂は異方的な残留応力の情報を得る手段と して有効であると思われる。

図 4.4 の分裂の具合からみて、単一粒子内でも 応力分布は均一ではなく、粒子内で隣接する粒子 との境界に近づくにつれ分裂が大きくなってい ることから残留応力が大きくなっているといえ るかもしれない。しかしながら、この粒子の方位 についての情報が得られていないため、応力の方 向や応力の大きさについては知ることができな い。

同一場所でいろいろな発光ピークの分裂を測 定すると、それぞれの発光センターの欠陥構造の 比較をすることができる。ある一点での応力値は わからなくても、同一点でのピークの分裂具合を 比較すれば、同一応力下でのピーク分裂の比較に なる。その比較を図(a)・(e)に示す。

図 4.4 はいずれも同一直線上の同一座標上で測定 したマッピングデータである。図 4.5 (b) は532nm のゼロフォノン線であるが、やはり大きく分裂し ている。しかし、575nm とは最大の分裂巾は似て いるが、分裂の具合が異なる。3本に分かれてい るだけである。図 4.5 (a) と (b) のマッピングを比 べる場合、この両者では同じ応力場でのピークの 分裂であることは確かである。同一の応力で異な る分裂をするということは、この発光の原因とな る欠陥の構造(対称性)は同じではないというこ とができる。575nm センターは三方晶系の対称性 といわれているが、この 532nm センターは異な る対称性をもっているのであろう。

同様に図 4.5(c)を比べると、欠陥構造が同じでは ないことがわかる。この図では、468nm ピークは やはり3本に分裂しているが、その具合は532nm ピークとは異なる。図 4.5(d)の389nm ピークを みると、このゼロフォノン線には分裂はなく、ピ ーク位置のシフトもみられない。しかし、400nm、 410nm のフォノンが関与したピークは分裂して いる。5RL センターとよばれる270nm のピーク も分裂がみられるが、235nm の自由励起子ピーク では単なる波長のシフトがみられるだけである。 以上のように、同一応力場でのいろいろな発光 バンドを測ることにより、それぞれの発光バンド の電子構造の同一性の有無を議論することがで きるかもしれない。

4.4 まとめ

ダイヤモンド薄膜を電子素子として利用するた めには、不純物ドーピングとともに、結晶性の高 い薄膜の合成が必要である。そのためには、不純 物や結晶性の評価も欠かせない。本報告では、カ ソードルミネッセンス(CL)法により、気相合 成ダイヤモンド薄膜の欠陥の評価結果の例、とく に、結晶膜に残存する応力について報告した。C L法は、不純物や欠陥を高感度で検出することが でき、また、1μm程度の微小領域を測定するこ とができる。また、本報告で述べたように、不純 物・欠陥の分布についての情報も得ることができ る。ただ、CL測定は不純物・欠陥の濃度を定量 的に知ることが困難である、という弱点もある。 発光強度が高いからといって不純物濃度が高い とは限らない。しかしながら、測定も簡便なこと から、合成パラメータとCL測定結果を対応させ ることで、CL評価を、不純物ドーピングや結晶 完全性を制御するための合成条件の最適化に利 用することも可能である。

参考文献

- A.M.Zaitsev, Optical Properties of Diamond: A Data Handbook, Springer-Verlag, Berlin 2001
- (2) J.K.Lee, K.Y.Eun, Y.J.Baik, H.J.Cheon, J.W.Rhyu, T.J.Shin, J.W.Park, Diamond Relat. Mater. 11 (2002) 463
- (3) V.S.Vavilov, A.A.Gippius, A.M.Zaitsev, B.V.Deryagin, B.V.Spitsyn and A.E.Aleksenko, Sov. Phys. Semicond. 14 (1980) 1078
- (4) G.Davies, J.Phys. C: Solid State Phys. 12, (1979) 2551K.W.Nugent and S.Prawer, Diamond Relat. Mater. 7 (1998) 215
- (5) N.C.Burton, J.W.Steeds, G.M.Meaden, Y.G.Shreter, J.E.Butler, Diamond Relat. Mater. 4(1995) 1222
- (6) C.D.O.Pickard, T.J.Davis, A.Gilmore, W.N.Wang, J.W.Steeds, Diamond Relat. Mater. 6 (1997) 1062
- (7) K.W.Nugent and S.Prawer, Diamond Relat. Mater. 7 (1998) 215
- (8) J.G.Kim and J.Yu, Scripta Mater. 39, (1998) 807J.G.Kim and J.Yu, Scripta Mater. 39, (1998) 807

<u>固液界面接触分解法による炭素ナノマテリア</u> ルの合成

5.1. はじめに

炭化水素,一酸化炭素の熱分解反応,接触分 解反応によって繊維状炭素が析出することは古 くから知られており, カーボンフィラメント, カーボンファイバーと呼ばれていた¹⁻²⁾。工業的 に大量生産され様々な分野に利用されている炭 素繊維(カーボンファイバー)が、その目的・ 用途の関係から概ねミクロン以上の直径の繊維 であるのに対して,最近はサブミクロン以下の 直径の炭素材料が注目されており、まさしくナ ノメートルオーダーの材料であり、カーボンナ ノフィラメント,ナノワイヤー,ナノチューブ として注目されている。このカーボンチューブ に関する研究は古くから石油化学工業とも密接 に関連しており、カーボンチューブの研究のき っかけの多くは石油化学とくに接触変換化学の 研究者によって始められている。一酸化炭素の 不均化反応による炭素の析出は Boudouard 反 応としてよく知られており³⁾, 20世紀初めに はすでに鉄系触媒によってフィラメント状炭素 が析出することが知られていた。その後 Fischer-Tropsh 反応⁴⁾においても鉄および酸化鉄 を触媒として用いた触媒反応プロセスが開発さ れるなかで、この Fischer-Tropsh 反応では副反 応であるCOの不均化によって、触媒である鉄 一酸化鉄表面に炭素析出することが大きな問題 となっており、1950年代には鉄系触媒表面 に析出するフィラメント状炭素の研究が盛んに 行われ、触媒反応にとっては邪魔者であった析 出炭素が新たな材料創製として注目し始めた 5)。 L.J.E. Hofer らは触媒上に析出する炭素に注目 し、その形態、反応を詳細に調べ、カーボンバ イフィラメント、カーボンチューブと呼んでそ の材料としての将来性を示している⁶。R. Bacon により黒鉛電極間でのアーク放電による中空円 筒状カーボンフィラメントの生成が報告され, アーク放電によるマイクロ材料の合成もおこな われるようになった ⁷⁾。その後も日本の小山, 遠藤らによる先駆的な気相合成研究⁸⁾を経て,

A. Oberlin ら^{9,10)}, G. G. Tibbetts ら^{11,12)}によるカ ーボンフィラメント、カーボンチューブの研究 が行われてきた。1990年代になって飯島ら により高分解の電子顕微鏡写真が紹介されて以 来¹³⁻¹⁵⁾,カーボンナノチューブとして再び注目 を集め、最近では、アーク放電法^{14,15)}、レーザ アブレーション法¹⁰, CVD法¹⁷⁾などによりカ ーボンナノチューブが合成され,応用研究も盛 んに行われている。ただ大澤らが指摘している ように¹⁸⁾,ナノ材料の研究の現状の多くは電子 顕微鏡レベルのものが多く, 電子顕微鏡の外で 扱える程度の試料作成技術の発展が求められて いる。本稿では、有機化合物の接触反応による 分解反応とカーボンナノチューブ析出の新しい プロセス^{19,20)}の開発と反応機構の考察のために 開発された固液界面接触分解法²⁰⁾により有機 化合物液体中でのカーボンナノチューブが高速 で大量合成することが可能になった結果を紹介 する。

5.2 液体中での新規合成プロセス

固液界面接触分解法を用いることにより, 液体であるアルコール、炭化水素中でカーボン ナノチューブ²¹⁾, ナノフィラメント, ダイヤモ ンド状炭素膜²²⁾等の炭素系新材料が高速合成 することが可能である。そのカーボンナノチュ ーブの合成装置は、ガラス製反応容器内に電極 を仕込んだもので、本実験ではメタノール、エ タノール、1-オクタノールなどアルコールおよ びオクタンなど炭化水素を原料として、液体原 料 400 ml を用いて反応を行った。基板として 7x22mm~15x40mm 程度の大きさに切断した n 型 Si を用いた。基板表面にマグネトロンスパッ タリング法によって Fe および FeOx を微量蒸着 し、触媒として用いた。基板に比較して十分に 抵抗の小さい電極、基板ホルダーに基板を固定 し, 直流通電によって基板を約 600~1200℃に 加熱した。基板温度はブランク実験によって補 正した赤外線放射温度計によって測定した。反 応容器全体を水浴に浸すことによって高温基板 からの熱による原料液体の加熱を防ぐ構造とな っている。今回の実験では反応液体の温度はほ ぼ室温のまま保持した。また反応容器上部に備 えた水冷凝縮器(コンデンサー)によって気化 した有機化合物原料を液化し,原料の飛散を防 いだ.本研究では反応時間を10秒~30分とし たので,水冷凝縮器を用いなくても,原料液体 の減少はそれほど大きなものとはならない。反 応容器内を窒素あるいはアルゴンなどの不活性 ガスによって置換した後,通電を開始し反応を 始めた。室温から所定の反応温度に到達するの に10秒~1分程度の昇温速度とした。所定の温 度になった時点からの時間を反応時間として記 述した.

5.3 アルコール中で析出する配向性カーボンナ ノチューブ

基板上に堆積した反応生成物は電界放射型 走査電子(FE-SEM)および透過電子顕微鏡(TEM) により形態観察した。合成は、次のように行っ た。ガラス製の容器の中にメタノールを入れ、 その中で電極によりクランプされた Si 基板に 通電加熱し、電流量の調整によって基板温度を ~1200℃まで加熱制御した.ガラス容器内 を反応前に不活性ガスで置換し、また試料基板 は完全に溶液中に浸かっており外気とは接触し ていないので、基板温度を高温としても爆発の 危険はなく、安全に反応を行うことができる. 基板表面は通電加熱によって赤熱し、その表面 では有機化合物の分解および炭素析出反応が進 行する. 基板表面近傍は高温になるため分解反 応と同時に有機化合物分子の気化も進むが解放 系であるため、気化したガスは気泡となって溶 液中から外部へ蒸発していくが、反応容器上部 に備えたコンデンサーによって再液化され系中 へ戻るように装置設計した.反応器全体を水浴 で冷却することによって溶液の温度は最高でも 60℃程度で沸点よりは低く保持した.メタノ ールをはじめとした低級アルコール(本実験で は C₁~C₈のアルコールについて反応を検討し た)を用いた反応では基板温度が600℃以下 では表面への炭素類の析出反応は認められなか った. 基板温度が700℃を越えると明確な炭 素析出が起こり、基板表面に薄膜状あるいはフ ィラメント状、チューブ状の炭素質が析出した. Si 表面に触媒として Fe を蒸着しない場合には 非常に平滑で均質な薄膜が成長する.Fe 薄膜を 2.4nm~10nm 程度蒸着した試料をメタノール中 で加熱すると700℃~1100℃の範囲で基 板表面にチューブ状の炭素(カーボンナノチュ ーブ;CNT)が析出した.全体にびっしりとカ ーボンナノチューブが基板からほぼ垂直方向に 成長している.カーボンナノチューブの生成密 度、チューブ径は,触媒として蒸着する Fe 薄膜 の膜厚(触媒量)、基板温度、反応に用いる有機 溶液に依存し変化する. チューブの長さは反応 時間に比例して長くなっている. カーボンナノ チューブはほぼ一方向に配向してい成長してお り、5分間の反応で約7~8 µm のナノチューブ が成長する. そのナノチューブを拡大してみる と、成長したカーボンナノチューブは全体とし て配向して一次元的に成長したチューブの束に なっている。その先端部分ではそれぞれのチュ ーブは曲がって形状をしているが、チューブ間 に隙間にアモルファス炭素が比較的少なく、ナ ノチューブ以外の炭素の析出がほとんどなく、 ナノチューブのみが成長している. ほとんどの 生成物の直径は 6~15nm の範囲にありかなり 細いナノチューブが形成されていることが分か った.ナノチューブの直径の分布を測定すると、 8 nm 付近に集中している。Fe 触媒薄膜約 6nm を用いた場合には、カーボンナノチューブの生 成密度が減少し、また生成するチューブはかな り湾曲し曲がりくねった構造となった.表面か ら見た SEM 像では曲がりくねったチューブが 絡み合うように成長していく様子が観察された. 反応条件はほぼ同じであるが触媒としての Fe の存在量、状態が異なると生成するナノチュー ブが大きく変化することが明らかとなった.

同じ触媒を用いたメタノール中、930℃での反応によって生成させた場合にも生成密度が 非常に高くびっしりと束になって成長した.基 板から剥がれたナノチューブの束を走査型電子 顕微鏡で観察すると、長さ約10µmの配向性ナ ノチューブ束となっていた.その一部を拡大し、 一本を透過電子顕微鏡で観察すると、外直径13 ~26nm、中空部の内直径が約4~10nm 程度の 多層のカーボンナノチューブとなっていること がわかった. 先端部分は閉じたキャップ構造に なっており、また、いくつかのチューブの先端 には黒い部分が認められ、触媒であるFeがチュ ーブ先端に存在することが示唆されるようにみ

えた。しかし、これまでのとろこの黒色部分が 何であるかは明らかでない. またほとんどのチ ューブでは先端に黒い部分がなく全体が同じよ うなグラファイト構造のまま閉じた形となって いた. これらの形状は今後本方法によるカーボ ンナノチューブの生成機構を考える上で重要で あると考えられる. 触媒として用いた Fe 薄膜は その蒸着量を堆積速度と試料全体の重量増から 見積もっており、本研究では Fe 薄膜を約 2~ 10nm の範囲で用いたが、このような非常に膜 厚の薄い範囲では実際には Fe 触媒薄膜は nm レ ベルで均一に約 2~10nm になっているのでは なく、AFM による観察では1桁程度大きいクラ スター状(島状)となっていることが示唆され、 反応に寄与する触媒の状態も 10 nm 程度以上の クラスターとして存在していると思われる. こ のクラスターサイズは生成するカーボンナノチ ューブの直径とほぼ対応している. 基板として Si上に Fe 薄膜を蒸着したものでなく Fe 基板を 用いた場合にはその表面には煤(無定型の炭素) が生成するのみで、ナノチューブの生成は認め られない.Fe 触媒蒸着後の単色XPS分析によ り少なくとも Feの表面は強く酸化され FeOxの 状態となっていることが明らかとなっている. 触媒としての活性種が Fe なのか FeOx なのかは これまでのところ明らかではないが. Fe 表面が 酸化されることによって Fe クラスター同士の 粒成長が抑制され、nm 程度のクラスター状態 として高分散状態にあることがナノチューブの 生成の鍵となっていると推察される.

5.4 オクタン中で析出するカーボンナノフィラ メント

液体原料として飽和炭化水素であるオクタン を用いて、同様に固液界面接触分解法により炭 素析出を試みた場合には、アルコールを原料と した場合のように中空でグラファイト構造の発 達したカーボンナノチューブは得られず、中空 の小さい、あるいは中空のないヘリンボーン型 と呼ばれるカーボンナノフィラメント²³⁾が析 出する。この場合にもナノフィラメント²³⁾が析 出する。この場合にもナノフィラメント間、あ るいはその周辺部には無定型の煤は全く見られ ない。基板から少しでも離れた液体中ではほと んど副反応が起こることなく、煤が生成しない のはアルコール中を用いた合成の場合と同様で

ある。シリコン基板上に繊維状物質のみが高密 度で生成している²⁴⁾。基板上にのみ低次元繊維 状物質がまさに植物が生えていくように密生す るのが、本法の特徴である。オクタン中で析出 するカーボンナノフィラメントの直径は数十 nm 程度になっており、同じ条件でアルコール から析出するカーボンナノチューブに比較する と何倍か大きなものとなっている。この傾向は, 原料としてベンゼン、トルエンなど芳香族炭化 水素を原料とした場合にも見られる。原料とし て炭化水素液体を用いた場合には、シリコン表 面に薄膜状に堆積した FeOx 触媒層の状態がア ルコール中での反応の場合と異なるためである と考えられる。炭化水素中では、反応温度に近 い高温域で、酸化鉄の還元がより進むため、析 出する炭素質に違いが出ること, さらに還元さ れた鉄微粒子が酸化鉄の状態に比較して粒子同 士の合体, 粒成長を起こしやすいため, 触媒粒 子が相対的に大きくなることが推察される。こ のため、生成するナノフィラメントはナノチュ ーブと比較してその直径が大きくなるものと考 えられる。析出するカーボンナノチューブの形 態には触媒の状態が大きく影響を及ぼすので, 今後より詳細に触媒状態あるいは触媒調整に関 する研究をすすめる必要がある。反応原料が異 なる場合には、析出する炭素質がカーボンナノ チューブからカーボンナノフィラメントまで構 造が変化し、またその直径も変化するので、こ の対応関係に関しても研究を進める必要がある。

5.5 おわりに

固液界面接触分解法により液体の石油化学製 品中でナノサイズの直径を持った低次元炭素材 料が高速で効率的に合成できることを紹介した。 メタノール,オクタノールなどアルコール中で 中空のカーボンナノチューブが,オクタン,ベ ンゼンなど炭化水素中でカーボンナノフィラメ ントが高密度で合成することが可能となった。 アルコール中で生成するカーボンナノチューブ は先端が閉じた形の多層カーボンナノチューブ でその直径は 6~100nm 程度のものが選択可能 である。カーボンナノチューブの成長はほぼ基 板から垂直方向に向かい、成長速度は1分間で 数μm が実現できる。これは基板表面温度と反 応基質であるアルコール溶液との非常に高い温 度差による基板表面近傍での非常に大きな非平 衡性(大きな温度勾配、大きな化学ポテンシャ ル勾配)によるものであると考えられる。溶液 温度は低いので溶液中での副反応がおこること なく,副産物である無定型炭素の析出がほとん ど起こらない結果、非常に純度の高いカーボン ナノチューブの合成が可能となる。本方法は比 較的単純な構造の装置で安全にナノサイズの直 径を持つ炭素材料が高速で合成することができ るのが大きな利点である。さらに原料の種類, 触媒の状態を選択することによって,ナノ構造 を制御することが可能である。これらの理由か らカーボンナノチューブ,ナノフィラメントの 量産への一つの有効な方法として考えられ,実 用化が進められている。

ここでは、固液界面接触分解法を応用した固 液界面接触蒸着法によりアルコールをはじめと する液体有機化合物の中でカーボンナノチュー ブの直接合成に成功したが.本法では、室温近 くに冷やされている有機液体中で基板表面の触 媒作用を用いた反応であるため,液体中で不純 物である無定型炭素がまったく生成せず、効率 的に目的生成物が得られる.また基板表面と溶 液相との間での非常に急峻な温度勾配、大きな 非平衡性を利用するため準安定系の物質が選択 的に高速合成することができる.最近では、各 発生処理を施した種結晶を用いた場合にはダイ ヤモンド結晶の合成も可能であることが分かっ ている.また莫大な種類の有機化合物を原料と できるので、原料の種類と触媒種の調整による 様々な炭素系ナノ物質の合成法として注目され ている.本法はヴェンチャーの起業による装置 の製品化開発が始められおり、応用への期待が 高まっている.

その他詳細は,科学技術振興事業団CRES T研究報告書,NLなどを参照.

謝辞

この章に報告する内容の一部は、科学技術振 興事業団 CREST プロジェクトによる研究成果 であり、物質・材料研究機構内外の多くの協力 のもとに得られた結果である.科学技術振興事 業団単一分子・原子レベルの反応制御研究統 括・早稲田大学客員・山本明夫教授,科学技術 振興事業団技術参事・田村亘弘氏および関係各 位に感謝の意を表します. さらに研究の一部は 以下の団体より支援によるものです. 日本学術 振興会, 関西大学ハイテクリサーチセンター, 日本工業大学,(株)クボタ,(株)マイクロフ ェーズ, VG サイエンティフィックジャパン (株),凸版印刷(株),(株)クボタに感謝の意 を表します.

また、多くは以下の共同研究者を初めとする 共同研究者の協力によるものである. 筑波大学 先端学際領域研究センター講師・蒲生西谷美香 博士,太田慶新博士,シンガポール国立大学講 師・K. P. Loh 博士, C.Xiao 博士,上海交通大学・ Y. F. Zhang 教授,香港城市大学・S. T. Lee 教授, 日本工業大学・竹内貞雄助教授,ミシガン州立 大学 G. W. Swain 教授,庄博士,Case Western Reserve 大学 J. C. Angus 教授,凸版印刷(株)・ 蒲生秀典博士,田村章氏,(株)クボタ・野洲栄 二氏,福岡大学・友景肇教授,京都大学西嶋光 昭教授,熊本県工業技術センター主任技師坪田 俊樹博士,その他多くの共同研究者に感謝いた します.

参考文献

1) R. T. K. Baker, and P. S. Harris, Chemistry and Physics of Carbon vol 14, P. L. Walker, Jr. and P. A. Thrower Ed. Marcel Dekker (1978).

2) M. Inagaki, New Carbon-Control of Structure and Functions, Elsevier Sci. Pub., (2000).

3) O. Boudouard, Ann. Chim. Phys., 24, 5 (1901).

 F. Fischer, and H. Tropsh, Brenstoff Chem., 9, 39 (1928).

5) W. R. Davis, R. J. Slawson, G. R. Rigby, Nature, *171*, 756 (1953).

6) L. J. E. Hofer, E. Sterling, J. T. McCartney, J. Phys. Chem., *59*, 1153 (1955).

7) R. Bacon, J. Appl. Phys., 31, 283 (1960).

8) A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, J. Cryst. Growth, *32*, 335 (1976).

9) M. Audier, A. Oberlin, M. Coulon, J. Crystal Growth, 57, 524 (1982).

10) M. Audier, A. Oberlin, M. Oberlin, M. Coulon, and L. Bonnetain, Carbon, 19, 217 (1981).

11) G. G. Tibbetts, J. Cryst. Growth, 66, 632, (1984).

12) G. G. Tibbetts, M. G. Devour, and E. J. Rodda,

Carbon, 25, 367 (1987).

- 13) S. Iijima, Nature, *354*, 56 (1991).
- 14) S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, Nature, *356*, 776 (1992).
- 15) T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, Nature, **358**, 220 (1992).
- A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit,
 J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler,
 D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E.
 Fischer, and R. E. Smalley, Science, 273, 483 (1996).
- M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori,M. Shiraishi, and H. W. Kroto, J. Phys. Chem.Solids, 54, 1841 (1993).
- 18) 大澤映二, ペトロテック, 25,746 (2002).
- 19) Y. F. Zhang, M. N.-Gamo, C. Y. Xiao, and T. Ando, Jpn. J. Appl. Phys., *41*, L411 (2002).
- 20) Y. F. Zhang, M. N.-Gamo, K. Nakagawa, and T. Ando, J. Mater. Res. *17*, 2457 (2002).
- 21) 安藤寿浩, 蒲生美香, 張亜非, "有機液体 による高配向整列カーボンナノチューブの合成

方法およびその合成装置", 特願 2001-193629, 蒲生西谷美香, 中川清晴, 鈴木俊光, 安藤寿浩, 触媒, 44, 246-252 (2002). 三井 正, 関口 隆史, 蒲生西谷美香, 張亜非, 安藤寿浩, 表面 科学, 23, 720-725 (2002), 蒲生西谷美香, 中 川清晴, 張亜非, 太田慶新, 蒲生秀典, 安藤寿 浩, 表面技術, 53, 129-133 (2002).

22) 安藤寿浩, 蒲生美香, "ダイヤモンド状 炭素膜の合成方法", 特願 2002-163300, 安藤 寿浩, "固液界面接触蒸着法", マイクロフェー ズ技法, in press、 安藤寿浩, 蒲生美香, 張亜 非, "3C-SiC ナノウィスカーの合成方法", 特願 2001-191226, 安藤寿浩, 蒲生秀典, "ナノダ イヤモンド膜およびその製造方法", 特願 2002-344066

23) 稲垣道夫,解説・カーボンファミリー, アグネ承風社, p. 90 (2001).

24) K. Nakagawa, M. N. -Gamo, K. Ohta, and T. Ando, in preparation. 6.1 はじめに

ダイヤモンドの化学気相合成(Chemical Vapor Deposition, CVD) での成功以来、cBN の低圧合成 も長い間模索されてきた。2000年までの低圧気相 合成法は大きく三通りに分けられる。すなわち、 スパッタリングやイオンプレーティングのよう な物理的気相成長法 (PVD)、数十 mTorr の低圧化 学気相成長(CVD)、0.1-100 Torrの高い圧力での CVD である。このうち、最後の方法は再現性が確 認されておらず、前二者は基板バイアスによるイ オンの基板への衝撃効果を利用しており、本質的 には同じ方法である。このためこれらの方法では 結晶粒径は通常数 nm に留まり、膜中の歪みが大 きく、剥がれてバラバラになりやすく、1 um 以上 の膜厚の報告はまれであった 1-3)。我々はフッ素 を含むガス系からのプラズマCVD法により、残 留応力が小で 20 μm 以上と厚く、また低圧合成で は初めて明瞭なラマンピークを示す cBN 膜の合成 に成功した。プラズマ CVD 法として、直流アーク プラズマジェット法、マイクロ波プラズマ CVD 法、 高周波誘導プラズマ法を試みたが、直流プラズマ ジェット法が最も結晶性の良い cBN 膜を与えたの で、6.2, 6.3 ではこれについて記し、他の方法に ついては6.4にまとめる。

6. 2 DC プラズマジェット CVD 合成法

合成装置はダイヤモンド CVD に用いたものとほ ぼ同じである。Fig. 6.1 はその略図を示し、Table 6.1 には合成条件をまとめた。 Ar-N₂-BF₃-H₂ガスを用 いて直流アークジェットを発生し、プラズマフレ ーム下部の水冷基板ホルダー上の基板に堆積さ せた。基板には 14x14 mm の大きさで、厚み 0.5 もしくは 1 mm の Si (100) ウエハーを用いた。基板 のスクラッチ処理は、後述のように基板と cBN 層 の間に中間層が生成するために必ずしも必要で ない。基板温度は基板の裏側から光ファイバー温 度計にて測定した。基板には直流負バイアス⁴⁾、 または 400 kHz⁵⁾或いは 13.56 MHz⁶⁾の高周波の自 己バイアスを印加した。高周波の場合は 13.56 MHz



Fig. 6.1 Schematic diagram of the DC arc jet plasma chemical vapor deposition reactor.

Table 6.1 Deposition conditions for the DC arc jet CVD

	DC bias	rf (400kHz) bias
Gas flow rate		
Ar (slm)	20	20
N_2 (slm)	1.5	$2.5 \sim 0.0025$
BF ₃ (Ar base 10%)	30	$3 \sim 10$
(sccm)		
H_2 (sccm)	$3.5 \sim 5$	$0 \sim 30$
Pressure (kPa)	6.65	6.65
Jet Power (kW)	$3 \sim 6$	$3 \sim 6$
Substrate temp.(°C)	930 ~ 1150	$840 \sim 1080$
Bias voltage (V)	$-70 \sim -150$	$-130 \sim -175^*$
Duration (min)	$10 \sim 180$	10

* The value of DC self bias voltage

の方が cBN の生成割合、結晶性ともによかった。 しかし、直流バイアスの場合が最も結晶性はよか ったので、次節にこの方法により得られた膜の性 質について記す。

- 6.3 c-BN 膜の評価と性質
- 6.3.1 cBN の割合、純度

本 DC ジェット法で cBN を得るためには、ガス 中の適当な H/F 比、基板温度(Ts)、バイアス電 圧(Vb)が必要である^{7,8)}。すなわち、H/F 比=1 ~2程度、Ts=750~1150℃であるが、高周波バイ アスの場合がより低温でも cBN が生成しやすい。 Vb は直流バイアスの場合、-70~150 Vであるが、

この幅のなかでも最適値がある。高周波バイアス の場合も同様である。Fig. 6.2 は H/F=0.89, Ts=約 1050℃, Vb は最適の-85 V で 10 分および 1 時間 の成膜で得られた膜の FTIR 吸収スペクトル図で あり、Fig. 6.3 はそれに対応する薄膜 X 線回折図 である⁹⁾。Fig. 6.2 では cBN の吸収が 0%を切るほ ど強く、Fig. 6.3 では cBN のシャープな反射がみ られる。これよりこれらの膜は cBN が主成分であ り、少量の六方晶窒化ホウ素(hBN)および乱層 構造窒化ホウ素(tBN)を含むことが分かる。Fig. 6.2(b)では10分の堆積膜に比べhBNの吸収も増加 しているが、これは長時間の堆積では基板が反っ てきて、基板温度維持のため、ジェットの電力下 げる必要があるため、hBN の生成割合が膜の周辺 部で増加するためと思われる。なお Fig. 6.2(b)で は膜が厚いため、2000 cm⁻¹付近に cBN の多重フ ォノンによるといわれる吸収が現れている。この IR 吸収スペクトルの干渉フリンジから膜厚を計 算すると、10分、1時間の堆積膜について、それ ぞれ約3,15 μmとなり、高速の成膜であることが わかる。

この CVD 法は高速であるため、ある程度の試料量を必要とする NMR 測定を行うことができた。 ¹¹B, ¹⁰Bの NMR 測定より、cBN 膜は確かにテトラ ヘドラルの配位をしているが、測定には膜のエッ ジ部も含まれたため、また多くの試料を取るため の条件で合成したこともあり、高圧合成結晶より は欠陥が多いこと等が明らかになった¹⁰⁾。

これらの膜の化学分析は行っていないが、 EPMA¹¹⁾および SIMS 分析 ¹²⁾では主成分は B, N で あり、少量の C, O, F が含まれていた。

6.3.2 モルフォロジー、組織

10 分および 1 時間の堆積膜の表面および断面 SEM を観察した結果では、10 分では表面はわり と平坦であるが、1 時間では凹凸が激しい。これ はフッ素のエッチング効果が大きく、cBN の成長 がエッチングと競合しながら進んでいるためと 考えられる。断面には柱状組織が見られ、膜が結 晶性であることが推察される。表面には CVD ダ イヤモンドでは普通に見られる結晶の晶癖は現 れてず、20~80 nm のサイズの粒よりなっている



Fig. 6.2 IR absorption spectra of cBN films on Si deposited at 1150° C under -85V dc bias for (a) 10 min and for(b) 60min.



Fig. 6.3 Glancing angle XRD of the cBN films shown in Fig. 6.2

ように見えることが多い。1 時間成長膜の断面に は結晶面と思われる最大 1µm の平らな面がしば しば観察された。成膜中に水素濃度と基板バイア スを下げる二段階成長法では、Fig. 6.4 に示すよう にµm サイズの結晶からなる晶癖が観察されてい る^{13,14)}。

Fig. 6.5 は 10 分間堆積膜の断面透過電子顕微鏡 写真(TEM)である¹⁵⁾。SEM 像と対応して結晶 が柱状に基板に垂直方向にのびている。高分解能 TEM 像や電子線回折像から各々の結晶はほぼ単 結晶であることがわかり、また回折像は cBN のそ れと一致している。Si 基板と cBN 結晶の界面には



Fig. 6.4 SEM surface view of a cBN film deposited by a two-step process.

非晶質 BN 続いて hBN あるいは tBN の薄い中間 層が有り、cBN 結晶は hBN あるいは tBN の上部 から核発生し、その幅を広げながら表面方向にの びており、上部での幅は約 0.2 μm である。この hBN あるいはtBN の層面は基板に対して垂直でな く傾いており¹⁶⁾、成長中の膜のストレスが小であ ると推察される。なお、この試料は TEM 試料作 成中に上部 1/3 が失われており、上端は成長表面 ではない。成長表面の見える他の高分解能 TEM 像では、表面はこれまでのいくつかの報告にある ような hBN で覆われているのでなく、cBN が現 れており、表面 SEM 像での細かい粒状物は cBN 結晶表面での凹凸であると推察される¹³⁾。

Fig. 6.3 の XRD からわかるように、cBN 膜の結 晶方位は一般にはランダムであるが、合成条件に よっては<100>が優先配向する場合もある¹²⁾。 6.3.3 結晶性、残留応力

本 DC ジェット CVD 法により気相合成では初 めて cBN の明瞭なラマン散乱ピークが観察され た。Fig. 6.6 は 10 分、1 時間堆積膜のラマンスペ クトルであるが、いずれも cBN の TO および LO フォノンモードのラマンピークが現れており、結 晶性が良いことがわかる。図には市販の高圧合成 の 4-8 µm および 0.4 mm サイズの cBN 結晶のラマ ンスペクトルも示しているが、それらと比べると、 一時間堆積の cBN 膜のラマンピークの幅は高圧 合成の 4-8 µm の結晶に近く、結晶が大きいこと が推測される。しかしピーク位置はそれらより高 波数であり、0.4 mm のものに近い。これは、高圧



Fig. 6.5 Cross-sectional TEM of a cBN film deposited on a Si substrate.

合成の 4-8 μm の結晶は結晶サイズの効果により 0.4 mm の結晶に比べ低波数シフトしているが、1 時間堆積の膜はさらに圧縮応力が加わって高波 数側へ戻されているためと考えられる。このよう にラマンピークの位置は結晶サイズと応力でシ フトするが、この両方を考慮したモデルからもと めた¹⁷⁾残留圧縮応力の値を Table 6.2 に示す。また XRD のピーク位置は高圧合成のそれに比べ低角 側にシフトしているが、このシフト値から、基板



Fig. 6.6 Raman spectra of cBN films and commercially available HPHT cBN crystallites.

Table 6.2 Residual stress and crystal size evaluated from Raman spectra and XRD

Dep.	From Raman spectra			From XRD		
time	Mode	Peak	FWHM	Stress	Crystal	Stress
(min)		position	(cm ⁻¹)	(GPa)	size	(GPa)
		(cm ⁻¹)			(nm)	
10	ТО	1048.4	28.8	-1.5	18	-2.0
	LO	1301.8	19.7			
60	то	1053.6	14.8	-1.0	27	-1.9
	LO	1304.8	10.4			
HPHT	ТО	1049.6	12.5	-	-	-
4-8 μm	LO	1301.3	11.1			
HPHT	ТО	1054.8	5.1	-	-	-
0.4 mm	LO	1304.8	7.2			

に平行方向にのみ応力が働いているという仮定 のもとで求めた^{11,17)}膜中の応力の値も Table 6.2 に 示した。この両方法からの値はよく一致しており、 1~2 GPa と、従来の合成法によるものと比べ約 1/10 と大幅に低下している。なお X 線回折ピーク の半値幅から Scherrer の式を使って求めた結晶サ イズは約 20 nm と、ラマンスペクトルや TEM 観 察からの値と比べると 1/10 となっている。これは 高分解能 TEM 像や電子線回折像から推測される ように、主として積層結果やミクロ双晶などの結 晶欠陥が多いためと思われる。

6.3.4 機械的性質、光学的性質

低い残留応力のため、本合成法によれば厚い膜 をつくることが可能であるが、基板との付着性は まだ充分でない。そのため物性はまだよく調べて いない。10分間堆積で得られた約2µm厚の膜に ついて、表面弾性波の伝播速度およびナノインデ ンテーション法で測った硬度およびヤング率と して、それぞれ約40 GPa および600 GPa の値が 得られているが、表面の凹凸が大のため、測定値 のばらつきが大であった¹⁸⁾。また 6.3.2 で述べた 二段階成長法による晶癖を示す厚さ5µmの膜(こ の膜の表面での結晶サイズは約1 µm である)に ついて、膜の表面をダイヤモンド粉末で研磨して 凹凸を少なくした後、ナノインデンテーション法 により硬度およびヤング率を求めた¹⁹⁾。Fig. 6.7 は加重を変えた時のそれらの測定値の変化を示 している。従来の気相合成法による cBN 膜の硬度 およびヤング率の値としては、それぞれ 30-80 Gpa、 300-550 Gpa²⁰⁾ が報告されている が、膜が薄いため正確でない場合 が多い(特に硬度については)。 本法による膜は厚いため加重も 大にでき、より正確な値が得るこ とができ、図より求められる硬度、 ヤング率の値、70 GPa および 800 GPa は従来の値と比べ最高値ある と考えられる。このヤング率の値 は高圧での焼結体の値、850-900 Gpa²¹⁾ および高圧合成バルク結 晶の値 909 Gpa²²⁾に近づいている。

H/F値の異なった条件で合成し、cBNの割合の異 なる膜についてカソードルミネッセンスを測定 した²³⁾。cBNの割合の多い膜については、3.12, 2.48 eV にcBNからと思われるブロードな発光が 見られ、前者は高圧合成cBNに一般的に観察され るUCL (US-1)²⁴⁾に近く、後者はB,Nの複合欠陥から と考えられる。hBNの多い膜については、5.28, 3.68 eV に発光バンドが見られた。前者はhBNの near band-edge 発光²⁵⁾と思われるが非常に弱い。



Fig. 6.7 Hardness and elastic modulus of a cBN film obtained by a nonoindentation testing.

6. 4 その他の CVD 法による合成

6.4.1 マイクロ波プラズマ CVD 法による合 成²⁶⁾

ダイヤモンド気相合成によく用いられている マイクロ波プラズマ CVD による cBN 合成につい ては、一二の報告はあるものの、cBN の生成につ いてははっきりしていないところが多い。BF₃ ガ スを原料として合成した結果をここにまとめる。 装置はダイヤモンド CVD に用いられている最も 簡単な導波管に直角に石英管を通したタイプで ある。主な合成パラメーター値を Table 6.3 にまと めた。基板バイアスには DC および rf (13.56 MHz) を印加した。基板は 12 x 12 x 0.5 mm の Si(100)で ある。基板温度は IR パイロメーターで測定した。

Table 6.3Experimental conditions for the deposition of cBNfilms by microwave plasma CVD.

	rf bias	DC bias
N_2 (sccm)	100	100
He (sccm)	90	90
BF ₃ (sccm) (10% in He)	0.5	0.25
H_2 (sccm)	0.6	0.2
Substrate temperature (°C)	920	920
Pressure (Torr)	50	50
Bias voltage (V)	-160 V ^{a)}	-400
Duration (min)	60	60

a) The bias voltage shown here is a DC self-bias.

Fig. 6.8 は得られた膜の IR 吸収スペクトルであ る。cBN の割合は rf バイアス、DC バイアスの場 合、それぞれ約 50%、70%となっている。また、 Fig. 6.9 はこれらの膜のラマンスペクトルである。 非常にブロードであるが、cBN の TO および LO フォノンモードの散乱がみられる。これらの散乱 のピーク位置は高圧合成結晶に比べ、25-30 cm⁻¹ 低波数シフトしており、その半値幅は 75-150 cm⁻¹ であるが、マイクロ波プラズマ CVD 法による BN 膜で cBN のラマン散乱が観察されたのはこれが 初めてである。

6.4.2 低圧高周波誘導プラズマによる合成 基板バイアスを用いる低圧高周波誘導プラズ マ(LPICP)は、B₂H₆ガスを原料として cBN 合成 に用いられてきたが、BF₃ガスを用いることによ り、結晶性が向上するか、また、上記のアークジ ェットやマイクロ波法に比べ低圧で成膜するこ とで、必要な基板バイアス電圧値の低下により、 結晶性の向上、膜中の歪の低下が起こらないかを 期待し、またその場合、広い面積への成膜、低コ ストの成膜が期待できることから、He-N₂-H₂-BF₃ ガスを用い、100 mTorr での圧力での LPICP によ



Fig. 6.8 IR spectra of boron nitride films deposited by microwave plasma CVD using (a) rf-bias and (b) dc- bias.

る成膜を試みた²⁷⁾。



Fig. 6.9 Raman spectra of the boron nitride films shown in Fig. 6.8 (a) rf-biased and (b) dc- biased.

結果は、基板温度が 750℃以上で cBN が 50-80% の膜が得られたが、この値は B₂H₆ ガス系に比べ 高くなく、また cBN 生成に必要なシース電位は DC ジェット法に比べあまり低下していないよう であった。結晶性の向上や歪の低下は膜厚が小の せいもありはっきりしないが、これまでのところ みられないようである。BF₃ガス系は B₂H₆ガス系 よりエッチングが起こりやすく、フッ素の sp³ 結 合生成への化学的作用はあると思われるが、高い 基板温度が必要と思われる。

6.5 おわりに

フッ素を含むガス系から、基板バイアスを用い るプラズマジェット CVD により、大きな結晶サイ ズ、低い残留応力の厚い cBN 膜の高速成長が可能 となった。また、マイクロ波 CVD においてもフッ 素の効果があることが明らかになった。しかし、 プラズマジェット CVD 法による cBN 膜についても 多くの課題が残されている。すなわち、結晶性、 密着性、平坦性、低温成膜等である。cBN 膜の結 晶性はまだ充分でなく、将来の電子材料への応用 へは更なる結晶性の向上が必要である。基体との 密着性の向上は工具コーティング等の機械的特 性の応用には不可欠である。現在 Si 基板上では 剥離しない膜を得ることができるが、WC 上では Co 除去のための酸洗いを行っても剥離しない膜 は今のところ得られていない。さらに、工具への コーティングにも電子材料への応用にもより低 温での成膜が必要である。現在膜の表面の平坦性 はよくないが、これは結晶晶癖の制御やナノクリ スタル化などダイヤモンド CVD で行われている 種々の解決法があるであろう。基板との間の界面 層の存在は、密着性向上のためのバッファー層の 役割をしている面もあるが、ある用途のためには 好ましくない場合も考えられる。核発生に必須か どうかも含めて検討を要する。プラズマジェット 法の問題点としては、成膜面積が小、合成条件の 制御が難しい、ガス代等のコストが高い等がある。 学術的な課題としては、フッ素や基板バイアスの cBN 成長への役割の解明がある。

Refernces

- P.R. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Meddlin, Mater. Sci. Eng., R21 (1997) 47.
- 2) T. Yoshida, Diamond Relat. Mater., 5 (1996) 501.
- 3) 津田統,吉田豊信, New Diamond, 16, 4 (2000) 59.
- S. Matsumoto, W.J. Zhang, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L442.

- 5) W.J. Zhang, S. Matsumoto, J. Mater. Res. 15 (2000) 2677.
- 6) J. Yu, , S. Matsumoto, to be published.
- 7) W.J. Zhang and S. Matsumoto, Appl. Phys. A71 (2000) 469.
- W.J. Zhang, S. Matsumoto, Chem. Phys. Lett. 330 (2000) 243.
- S. Matsumoto, W.J. Zhang, J. Yu; Proc. 6th Applied Diamond Conf/ 2nd Frontier Carbon Technol., p.561 (2001)
- W.J. Zhang, M. Tansho, S. Matsumoto, T. Mori, J. Appl. Phys. 89 (2001) 1734.
- S. Matsumoto, W.J. Zhan, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 1868.
- X. Jiang, K. Helming, W.J. Zhang, S. Matsumoto, Chem. Vap. Deposition 8 (2002) 262.
- W.J. Zhang, X. Jiang, S. Matsumoto, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 4530.
- 14) W.J. Zhang, S. Matsumoto, Q. Li, I. Bello, S.T. Lee, Adv. Func. Mater. 12 (2002) 250.
- W.J. Zhang, S. Matsumoto, K. Kurashima, Y. Bando, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 1875.
- S. Matsumoto, W.J. Zhang, New Diamond Frontier Carbon Technol. 11 (2001) 1.
- 17) W.J. Zhang, S. Matsumoto, Phys. Rev. B 63 (2001) 073201.
- X. Jiang, J. Philip, W.J. Zhang, P. Hess, S. Matsumoto, to be published in JAP.
- 19) CY. Chan, W.J. Zhang, S. Matsumoto, I. Bello, ST. Lee, J. Cryst. Growth 247 (2002) 438.
- 20) M. Keunecke, K. Yamamoto, K. Bewilogua, Thin Solid Films, 398-399 (2001) 142 など.
- M.P. D'Evelyn, T. Taniguchi, Diamond Relat. Mater., 8 (1999) 1552.
- 22) M. Grimsditch, E.S. Zouboulis, A. Polian, J. Appl. Phys., 76 (1994) 832.
- 23) WJ. Zhang, H. Kanda, S. Matsumoto, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3356.
- 24) O. Mshima and K. Era, in *Electronic Refractory Materials*, edited by Y. Kumashilo (Marcel Dekker, inc. 2000), p. 495.
- 25) C.A. Taylor II, S.W. Brown, V. Subramaniam, S. Kidner, S.C. Rand, and R. Clark, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1251.
- 26) S. Matsumoto, W.J. Zhang, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L570.
- 27) 山本洋生,松本精一郎,岡田勝行,平栗健二,2002 年 春季第 49 回応用物理学関係連合講演会予稿集,P (2002).

7.1はじめに

BN 薄膜合成に関する報告は多数あり、その合 成方法は多様で、合成された薄膜の微視的構造、 巨視的構造および特性もさまざまである。微視的 構造は cBN,hBN,DLC 類似の構造¹⁾等であり、 cBN のみの膜が得られたと言う報告は見当たら ない。巨視的な構造としては比較的均一な平板状 のものから柱状の構造まで幅広く存在する。

我々は a)hBN をターゲットとした窒素ガスに よる高周波スッパタリング法、b) FAB ガンによ る窒素原子照射とホウ素の電子線加熱蒸着を併 用した合成法、c)窒素イオンビーム照射とホウ素 の電子線加熱蒸着を併用した合成法を行い、合成 膜の比較検討をした。

本報告では窒素イオンビーム照射とホウ素の 電子線加熱蒸着を併用した合成法について装置 の特性と得られた合成膜について述べる。

7.2 合成装置

図 7.1 に示した様に、本装置は窒素イオンビー ムを発生させるイオンビーム部とホウ素の電子 線加熱蒸着を行う合成室部から成り立っている。 7.2.1イオンビーム部

イオンビーム部では、フリーマン型イオン源か ら引き出した窒素イオンを、20keVに加速し磁界 型質量分離器で特定イオンのみを選別した後、減 速レンズ系で設定エネルギーまで減速し、試料室 の基板に照射する。

7.2.1.1 イオン源

フリーマン型イオン源はタングステンフィラ メントを陰極としたアーク放電によって窒素イ オンを生成しているが、引き出し得るイオン電流 値が大きいと言う長所がある反面、陰極の消耗が 激しいと言う欠点がある。例えばアーク電流1A、 放電電圧100Vで運転した場合、連続して使用し 得る時間は7~8時間であり、厚膜の作成には不 向きである。フィラメント交換に要する時間は2 ~3時間であるため、厚膜作成時の時間効率は70 ~80%となるが、終夜自動運転ができないことを 考慮すれば、実際の時間効率は40%程度になって しまう。

引き出し得るイオン電流値が大きいと言うフ リーマン型イオン源の長所についても効率と言 う観点から見れば問題がある。上述と同じアーク 条件で窒素分子イオンを引き出した場合、基板面 で得られるイオン電流は10μA以下であり、アー ク電流の105程度である。陰極を強制的に加熱す る型のアーク放電においては、アーク電流の大半 はフィラメントから放出された熱電子であり、イ オン電流は全電流の10%以下と推定される。また 陽極の全周に対するスリット幅の比は約 0.03 で あるから、この分を補正すると有効イオン電流率 は 10⁻²程度となる。この原因は、フィラメントと 陽極の間で発生した正イオンの多くが両極間の 電界によってフィラメントに向かって加速され、 陽極に設けられたスリットから滲みでる正イオ ンは僅かになってしまうためであると考えられ る。

基板面上で測定した窒素イオン電流の時間変 化を図 7.2 に示す。図から明らかなように、イオ ン電流は決した安定ではない。3µAから5µAに 向かって時間と共に徐々に増加するだけでなく、 時々刻々~µA程度の細かな変化をしている。フ リーマン型のイオン源はアーク電流が一定にな るように自動制御されているが、イオン電流につ いては何の制御もされていないため、アーク状態 の変化に伴ってイオン電流が変化するものと思 われる。この時間変化は BN 膜合成に重要な影響 を及ぼす。基板面に到達する有効 N+電流密度を INとし、電流換算したホウ素の有効入射密度を IB とすれば、IN>IBが BN 膜合成の条件となる。こ こで有効入射密度とは粒子の入射密度と適応係 数の積であり、入射粒子が1価の電荷を有すると 仮定して A/cm²単位で表現する。もし IN>IBとな れば膜中にホウ素の粒子が混入し、良質の BN 膜 は得られない。INや IB が安定していれば、合成条 件の選択は容易であるが、図 7.2 のように不安定 であれば、INとして図中の最小を選ばねばならず、 合成に利用できる窒素イオン量はさらに少なく なる。

我々はフリーマン型イオン源のイオン引出し 効率を高め、フィラメント寿命を長くし、イオン



Fig.7.1 Schematic diagram of apparatus for synthesizing BN film

電流を安定化するために、種々の改造を行ったが、 残念ながら効率を飛躍的に高めることや、フィラ メントの寿命を長くすることはできなかった。 言い換えるならフリーマン型イオン源はこの様 な合成に最適なイオン源とは言えないと思われ る。

7.2.1.2.質量分離器

イオン源から引き出した窒素イオンは、20keV に加速され、磁界型質量分離器で特定イオンのみ が選別されるのであるが、選択されなかったイオ ンは質量分離器のグラファイト製の壁に衝突し、 炭素原子を叩き出す。さらに質量分離器の出ロス リットもグラファイト製であるためスリットを 通過し得なかったイオンも同様に炭素原子を叩 き出し、これらの炭素原子は全て不純物として装 置内に漂い、その一部は合成膜中に取り込まれる ことになる。

イオン源から引き出した正イオンの質量スペ クトルを図 7.3 に示す。質量数 14 と 28 にピーク があるのは当然のことであるが、それぞれのピー クの両側に負方向の小さなピークが存在する。こ の負方向のピーク位置の一つに磁界強度を固定 してエネルギー測定をしたところ、約 20keV であ った。検討の結果この荷電粒子は電子であり以下 の理由によって発生することが判明した。スリッ トの円筒面に衝突した窒素イオンは炭素原子を 叩き出すだけでなく、2 次電子も発生させる。ス リットを通過した窒素イオンは、減速レンズ系を 通過しながらその速度を減じるが、2 次電子はこ のレンズによって 20keV まで加速され、基板表面 を衝撃する。窒素イオンが質量分離器の出口スリ ットを衝撃することによって 2 次電子が発生する ため、質量スペクトルの窒素イオン位置近傍にそ のピークを生じることになる。

合成中の膜表面に高速の電子が入射すること が合成膜にどのような影響を及ぼすかは定かで はないが、合成条件を検討する際に不明な因子は できるだけ排除すべきである。そこで基板の位置 を窒素ビームから少し離れた場所に移動し、基板 を負電位にすることによって高速電子の衝撃を 回避した。窒素イオンは正の電荷を有しているた め基板表面に収集し得る。またこのようにするこ とによって、質量分離器の出口スリットから放出 された炭素による合成膜の汚染も回避し得る。た だし入射する窒素イオンのエネルギーは基板に 印加した電位の分だけ増加することになる。 7.2.2 合成室部

合成室の下部にはホウ素の蒸気を発生するために坩堝水冷型の EB ガンが設けられ、20keVの 電子線衝撃によりホウ素が加熱される。 坩堝内で高温になっているホウ素の加熱状態を 目視すると、発光部分が極めて不安定であり、



Fig. 7.2 Nitrogen molecule ion current



Fig. 7.3 Mass spectrum of incident ion

ホウ素と坩堝の壁との間で微細な放電が多数 生じていることが認められる。ホウ素の蒸着速度 を監視するために設けた膜厚計の指示も不規則 に変化し、ホウ素の表面温度が安定していないこ とを示している。さらに加熱中は合成室内の圧力 が上昇するが、その値も安定しない。図7.4 に加 熱中の合成室圧力と水素分圧の時間変化を示し た。図から明らかなように、圧力の主成分は水素 であるが、合成室内には明らかな水素源は存在し ないため、ホウ素に久吸蔵されていた水素が加熱 により放出されたものと思われる。言い換えれば、 水素分圧の時間変化はホウ素の蒸発速度と連動 しており、ホウ素の表面温度の時間変化と連動し ていると思われる。

EB ガンの坩堝は水冷されており、この部分に 接触している低温のホウ素の電気伝導度は極め て低い。従って入射電子はホウ素の表面に残留し その部分の電位は-20kV に向かって減少し続け、 或る電位以下になると坩堝の壁との間でホウ素 の表面に沿った放電を生じ、壁の電位とほぼ同じ 電位に戻る。ホウ素の表面電位が坩堝壁の電位に 近い場合は充分な加熱がなされるが、表面電位が 減少するにつれて入射電子量は減少し、ホウ素の 表面温度も低下し、放電によって元の状態に戻る。

このようなことが連続して生じているために、 ホウ素の蒸発速度は安定しない。



Fig.7.4 Pressure during boron evaporation

我々はホウ素の蒸発速度を安定化する方法に ついて種々吟味し、ホウ素の粉末と電気伝導性の 高い物質の粉末を混合して過熱する試みを行っ た。しかし試した範囲では混合した物質の蒸気が 基板面に達することは避けられず、合成膜の純度 を低下させる結果を生じるのみであった。ただし 混合した物質の種類は僅かであるため、この方法 が不向きと結論するのは早計であり、さらに吟味 する必要があると考えられる。

先に述べたように化学量論比のBN膜を合成 するためには I_N>I_B でなければならない。従って ホウ素の蒸着速度の最大値が窒素イオン電流の 最小値を超えないように制御しなければならな いが、ホウ素の蒸発速度が突然増加する場合はそ の速度を予測することは困難である。このため EB ガンの電子電流をできる限り低くし、長時間 を要して合成しなければならない。

7.3 表面電位²⁾

合成された BN 膜の電気伝導は低いことが予想 され、合成中に入射する窒素イオンの正電荷がそ の表面に蓄積し後続のイオン入射を妨げること が懸念される。そこで我々は合成中に膜表面の電 位を測定して見た。図7.5に表面電位測定に用い た装置の概略を示す。本装置は電子源から引き出 した電子線を合成中の膜表面に平行にできるだ け近接して通過させた後、チャンネルプレートで 増幅し、蛍光板上の輝点として観察する装置であ る。膜表面近傍を通過中の電子線は、表面電位の 影響によって偏向するため、輝点位置の移動から 表面電位を計算し得る。電子エネルギーを低くす れば表面電位をより敏感に測定し得るが、あまり 低くすると輝点が大きくなり、中心位置が不明確 Top view

Side view



Fig.7.5 Schematic diagram of apparatus for measuring surface potential

になってしまい測定精度が落ちる。そこで本測定 では電子エネルギーを 200eV とした。電子線径は 20µm であるが、蛍光板上での輝点径は約 2mm 程度に広がっていた。BN 膜の堆積速度を約 25nm/hour で合成を行ったところ表面電位の上 昇速度はほぼ 0.1V/hour であった。合成後に測定 した BN 膜の比抵抗から予測される表面電位の上 昇速度は 1~5V/hour であり、実測値は予測値よ りかなり小さい。これは膜内部を通過する電流の 他に、かなりの電流が膜表面を通るためであると 考えられる。つまり合成中の膜表面には多くの不 純物レベルが存在し、このレベルを通して電子の 移動が比較的容易に生じていると思われる。通常 の合成における表面電位の上昇は数 V 程度であ るため合成に大きな影響を与えないものと考え られるが、厚膜を作製する場合は表面電位を考慮 する必要がある。

7.4 入射密度比の調整

先に述べたようにホウ素の有効入射密度 I_B は 有効窒素イオン入射密度 I_N より小さくなければ ならないが、I_Bの制御は簡単ではない。本合成で は EB ガンの電子電流によってホウ素の蒸発速度 を制御しているが、電子電流が 20mA 以下ではホ ウ素の蒸発速度は極端に小さく実用に供さない。 また電子電流が 30mA 以上では合成に必要とす る IB 値を遥かに超えてしまう。

本合成装置では窒素イオンは水平方向から基 板面に入射し、ホウ素蒸気は垂直方向から基板に 入射する。従って基板面の角度を垂直面に対して 45°にすれば、両方の入射粒子に対して同等の入 射密度を得られ、角度を減じればホウ素の入射密 度を減らすことができる。そこで EB ガンの電子 電流を 30mA として基板角度に対する I_B/I_Nの比 を測定して見たところ、角度の減少と共に比も小 さくなった。しかし基板ホールダーの基板押さえ 板が邪魔をしてしまい 10°以下の角度では、ホウ 素の蒸気が基板に達し得なかった。I_Bが0となら ない最小の角度において、ようやく I_N>I_Bが得ら れた。

7.5 合成膜の評価

Siを基板として窒素イオンエネルギー、EB ガンの電子電流、基板温度、基板の角度をパラメー ターとして合成を行った、得られた合成膜につい て主に FTIR による構造の推定と SIMS による組成 分析をおこなった。FTIR の結果から cBN に特徴 的であると報告³⁾のあった 1080cm⁻¹のピークは 観測できなかった。酸素イオンを一次イオンとし た SIMS スペクトルを図 7.6 に示す。図から明らか なように一次イオンに用いた酸素、ホウ素とその 酸化物、基板の Si とその酸化物が主たるピーク



Fig.7.6 SIMS spectrum of BN film

であり、BN のピークは僅かである。そして窒素 原子のピークは見当たらない。BN のピークがあ り、ホウ素のピークがあるのだから、窒素原子の ピークがあっても良いはずである。そこで水素、 ヘリュム、二酸化炭素、窒素、アルゴンを一次イ オンガスとして測定を行ったが、正イオンスペク トロル、負イオンスペクトルとも窒素原子のピー クを見つけることはできなかった。一次イオンの 衝撃によって放出さてた窒素原子はイオンには ならず、電気的に中性である可能製もあるため、 SIMS 用の四重極質量分析計の前にポストイオン 化用の電子衝撃イオン化室を取り付けて測定を 行った。しかし窒素原子イオンは正負とも検出す ることはできなかった。

7.6 まとめ

窒素イオンビーム照射とホウ素の電子線加熱 蒸着によって BN 膜合成を試みた。しかし窒素イ オンの入射密度およびホウ素蒸気の入射密度と も時間的にかなり揺らいでおり、膜合成条件を検 討する上で支障になることが分かった。上記の揺 らぎを改善する試みを幾つか行ったが、決定的な 改良はできなかった。合成膜が BN であることは SIMS スペクトルから明らかであるが、cBN は得 られていない。

文献

1) T.Tanaka, T.Michimoto, Y.Sato, Relat.Mat., 8(1999)1011

- 2) 畑野、真空、42(1999)341
- 3)H.Hofsass,C.Ronning,U.Griesmeir,M.Gross,Appl.Phys.Lett. 67(1995)46

第8章 バイアススパッタリング法による立方晶窒化硼素膜の合成と 評価に関する研究

1 緒言

1957年にWentorfらによって初めて高圧高温下 で合成された立方晶窒化硼素(c-BN)は天然には 存在しない人工結晶であり、ダイヤモンドに次ぐ 硬度や化学的安定性、広い光学的バンドギャップ、 半導体特性など、魅力的な有用性を持つ物質であ る。

一方、同じ高圧相のダイヤモンドが低圧の非平 衡下で合成し得ることが報告され始めて以来、そ の類似性から、またその成膜化が多大な機能性を もたらすことから、同じ高圧相であるc-BNの低圧 気相合成の可能性の探求が数々の方法で同様に 試みられてきた。その現状の中、独自に開発した 二極独立高周波印可型のバイアススパッタリン グ装置でc-BN膜の合成に成功し、その後のc-BN低 圧気相合成の発展につながる必要条件を報告し てきた。しかしながら、c-BNの低圧気相合成では、 上手くいった事例でも高々数十Aの結晶粒から なる膜であり、またこれらの膜は空気中で割れた り、中には、水に溶けたりするものも存在すると 報告されてきた。本研究では、それらの問題が c-BN膜に生来存在する残留応力の影響から、生じ ていることから、その残留応力自体が生成条件に よってどの様に変化するかを見出し、プロセス自 体の見直しを含め、次のステップへのヒントを探 求することを目的とした。

2 実験

c-BN薄膜は高周波バイアススパッタリング法 で作成した。ターゲットにはhexagonal-BN (h-BN) ディスク(純度99.9%)を用い、基板は直径1イン チのSi (100)を用いた。作動ガスにはAr/№ (純度 99.9999%)の混合ガスを用いた放電により、ター ゲットをスパッタリングし、同時に基板表面上に 高周波印可による負バイアスをかけ、c-BN薄膜を 約400nmの厚さまで堆積させた。

得られた膜はX線回折により歪み量を測定し、 弾性コンプライアンスを使って残留応力を求め、 また、回折ピークから、見かけの結晶子サイズを 求めた。

3 結果と考察

堆積温度の影響

図1に基板温度の変化に対するc-BN膜の残留応 力の変化を示す。c-BN膜は全て、面内方向に



Fig. 8.1. Residual stress of c-BN film vs deposition temperature.

10¹⁰N/m²台の圧縮性の残留応力が存在していた。図 に見られるように、その圧縮性残留応力は堆積時 の基板温度300度から550度の上昇に対し、約20% 減少する傾向が見られた。図2に基板温度の変化 に対する、見かけの結晶子サイズの変化を示す。 図に見られるように、見かけの結晶子サイズは基 板温度300から550度の上昇に対して約40%増加 する傾向が見られた。他の条件を変えて同じよう に、基板温度の変化に対する残留応力及び見かけ の結晶子サイズの変化を求めても、この傾向と増 減割合はほとんど変化しなかった。結晶子サイズ が基板温度の上昇と共に増加するのは、堆積中の 再結晶化が容易になるためであると推察される。 その結果、格子歪みが緩和されるので、残留応力 も減少すると考えられる。



Fig. 8.2. Apparent crystal size change against deposition temperature.

堆積圧力の影響

次に堆積圧力を変化させた場合の残留応力の変 化を図3に示す。本プロセスにおける可変可能圧 力範囲、及び、c-BN成長条件の圧力範囲0.4~



Fig. 8.3. Residual stress of c-BN film vs deposition pressure.



Fig. 8.4. Apparent crystal size change against deposition pressure.

1.4x10⁻²torrの圧力変化に対して、残留応力は、 図に見られるように約10%の減少を示した。見か けの結晶子サイズも図4に見られるように 0.4x10⁻²から1.4x10⁻²torrの堆積圧力の増加に対 し、約10%ではあるが増加する傾向が見られた。 残留応力と結晶子サイズの増減割合は他の条件 により少し変わるが、最大で10%の変化しか示さ なかった。堆積圧力の変化に対して残留圧縮応力 と結晶子サイズが僅かな差異しか示さないのは、 本プロセスでの作動圧力範囲は1x10⁻³から 2x10⁻²torrであり、スパッタ粒子自体が気相中で サーマライズされてその反応性が影響を受ける ほどの圧力領域の変化がないためと考えられる。 但し、本実験条件範囲内で僅かであるが、残留応 力の低下と結晶子サイズの増加が見られたこと から、圧力の増加による基板表面へのプラズマ粒 子の照射量の増加が、反応性を向上させ、再結晶 化を容易にし、格子欠陥や歪みの蓄積を減少させ ていると考えられる。

バイアスの影響

次に基板へのバイアス印可値に対する残留応力 の変化を調べた。図5に見られるように-150から -400Vのバイアス値の増加に対して、残留圧縮応 力が約10%程増加する傾向が見られた。結晶子サ イズは図6に見られるように、-150から-300Vの バイアス値の増加に対して約30%増加し、-300V 以上のバイアス増加に対しては逆に減少する傾



ッタリング率が増加し、実質的な成長速度の低下 が生じるため、初期の核生成密度が減少し、その 結果、個々の粒子の結晶成長限界領域が拡大する ためと考えられる。しかし、同時に成長中の膜表 面より内部方向でのスパイクによる破壊も大き くなるため、双晶や格子不整が増え、残留応力は 増大する。そしてある程度以上のバイアスでは逆 に成長表面以下での破壊の効果が初期の核生成 密度減少の効果より大きくなり、見かけの結晶子 サイズが減少すると考えられる。

窒素混合比の影響

反応ガス中の窒素とアルゴンの比を変えた場合 の生成膜の残留応力の変化を求めた。図7に見ら れるように、窒素ガスの混合割合が0から60%に



Fig. 8.7. Residual stress of c-BN film vs N_2 content in the reaction gas.

Fig. 8.6. Apparent crystal size change against bias voltage.

向が見られた。c-BNが成長するバイアス値の範囲 は他の条件により変わるが、このバイアス値の増 加に対する、残留圧縮応力と見かけの結晶子サイ ズの増減傾向には大きな差異はなかった。バイア ス値の増加に対して、結晶子サイズが増加するの はバイアスの増加に伴い、反応表面上での再スパ 増大するまで残留応力は約30%減少し、60から 80%の窒素ガスの混合割合ではほとんど変化し なかった。結晶子サイズも図8に見られるように、 窒素の混合割合が0から60%と増えるにつれ約 40%減少し、60から80%の間ではほとんど差異を 示さなかった。本手法のバイアススパッタリング ではターゲットにh-BNを用いるが、不活性ガスの みでのスパッタリングでは化学量論組成を持つ 窒化硼素を得ることは難しくなる。窒化率の低下 を示しやすくなるのは、ターゲットから放出され るスパッタ粒子のボロンと窒素は同じ割合であ るが、膜表面上での窒化反応がそのまま100%行



Fig. 8.8. Apparent crystal size change against N_2 content in the reaction gas.

われるわけではないからである。そのため、通常、 反応ガス中に窒素を補って窒化反応の促進を行 う。アルゴンと窒素の混合反応ガス中の窒素の割 合が増加するにつれて、残留応力が減少したのは、 その窒化反応の反応性の向上により、膜中での格 子欠陥等が減少するためであろうと考えられる。 残留応力は窒素混合60%以上で、あまり変化しな いことから、その窒化反応は窒素混合割合60%以 上で飽和していると考えられる。さらに、同時に 見かけの結晶子サイズが減少したことは、反応中 のc-BN微結晶の窒化率が上昇し、再結晶化が起こ りにくくなるためと考えられる。

以上のことから、残留応力に対して影響を与え る実質的因子は成長過程で蓄積される歪みや格 子不整等であり、見かけの結晶子サイズは成長過 程で結果として生まれたものであり、直接的関係 はないと言える。従って、生成膜の残留圧縮応力 を減少させるには、成長過程で生じる欠陥等を減 少させるようにプロセスを見直す必要があり、そ のためには、反応性を向上させる方向にパラメー タを制御することが実質的に効果を与える。しか しながら、バイアスのように、反応性の向上と共 に同時に損傷を増大させる相半する因子を内包 するものもあるので容易ではない。また、堆積圧 力や反応ガス中の窒素混合比のように結晶子サ イズを増加させる方向にパラメータを制御する と、同時に残留応力を増加させることもあり、結 晶性の向上と残留応力の低減を同時に満たすよ うに制御することも困難を伴う。

4 まとめ

反応性スパッタリングで立方晶窒化硼素薄膜を 合成し、その残留応力と結晶子サイズを調べた。 その結果、基板温度を上げる、バイアス値を下げ る、反応圧力を上げる、窒素の混合割合を増加さ せることで残留応力の減少が観察され、結晶子サ イズは基板温度上げる、反応圧力を上げる、窒素 の混合割合を減少させることで増加した。この堆 積条件の違いに対する残留応力の変化と見かけ の結晶子サイズの変化には単純な相関性は、見ら れなかった。例えば、反応ガス中の窒素混合率の 変化に対しては、結晶子サイズと残留応力が共に 増加しているが、基板温度の変化に対しては、逆 に結晶子サイズの増加と残留応力の減少が見ら れた。また、バイアス値の変化に対しては、結晶 子サイズと残留応力とでは増減傾向が異なり、結 晶サイズは単純な増加傾向を示さなかった。 その残留応力の増減割合は基板温度の上昇と窒 素の混合割合の増加が大きな効果をもたらした が、依然約1010N/m2の残留応力が存在し、膜自体の 安定性の問題を十分解決するには課題が残った。

第9章 反応性プラズマ熱プラズマプロセッシングによる材料合成

9.1 はじめに

物質の材料化をすすめるためのブレークスルーと して、外場制御反応プロセスが注目されている¹⁾。 熱プラズマ利用プロセスは、他の方法にない材料プ ロセッシングに重要な特徴を有しているので、合成 プロセスが進行する反応場の制御性を高めることに より、形態、結晶構造、化学組成において従来にな い材料創製が可能である。

本稿では、熱プラズマを利用した材料合成プロセ ッシングの高度化をめざして、我々のとってきた道 筋を述べる。材料合成の反応場としての熱プラズマ の特徴をあげると、次のようになる²⁰。

- 1) 1万~1万5千度の超高温をもつ。大気圧近くの 比較的高い圧力で発生するのでプラズマ密度が高 く、軽い電子だけでなく、原子や分子など重い粒 子温度も高く、平衡プラズマとみなすことができ る(局所熱平衡状態)。
- 2) 高濃度のラジカルなど活性化学種が含まれ、化学 的反応性が高い。
- 3) プラズマ流が高温領域(電力供給領域)から離れるとき、その尾炎部で10⁵⁻⁷ K/s で超急冷される。熱プラズマの代表的な発生法としては直流アーク放電を発生するプラズマトーチと高周波(RF)磁場による誘導熱プラズマがあげられる。RF熱プラズマ(図1)は、さらに、次のように材料プロセスに有利な特徴を有する。
- 4) RFコイルを通して周波数・数 MHz、入力・数+ kWの高周波を供給すると、直径 30~50mmのプラ ズマ発生が可能であり、超高温領域の体積が大きい。
- 5) RF 熱プラズマ中の軸方向の流速は数十 m/s 以下 と流速が低い。したがって、高温領域の滞留時間 は10~20 ms であり、化学プロセスの進行に十分 な長さをもっている。
- 6) RF熱プラズマ法は無電極放電法であるので、酸化、還元、反応性といった各種雰囲気のプラズマが発生でき、特異な化学反応場を提供する。
- 9.2 化学的側面を利用した熱プラズマプロセッ シング

従来、熱プラズマプロッセシンッグは、その高エ



Fig. 1 Generation of RF induction plasma and schematic of plasma torch.

ネルギーを主として利用したものであった。その代 表例が、スプレーコーティングと超微粒子合成であ る。平衡プラズマである熱プラズマは大きな熱エネ ルギーを有しているので、プラズマ中に注入された 固体粒子を加熱しながら、安定な発生状態を保つこ とができる。高温熱源中に粉末粒子を供給して、加 熱溶融した粒子を基板上に堆積するスプレーコーテ ィングの分野で熱プラズマを利用したプラズマスプ レー法が広く利用されている。一方、超微粒子合成 では、急冷プロセスが利用される。プラズマが急冷 されると、気相中の過飽和度が大きくなり、高濃度 の結晶核が生成する。急冷速度が高い熱プラズマプ ロセスでは、結晶核の成長は抑制されるので、粒径 100nm 以下の微粒子が容易に合成される。

これに対し、熱プラズマ中には高濃度の活性化学 種が含まれることから、化学的な側面を有効に使う と従来にないナノ構造をもった材料合成が可能にな り、また材料表面を化学修飾して機能性を付与する ことが可能である。

9.2.1 プラズマと融液の化学的相互作用によるナノ構造形成

熱プラズマ中で粉末粒子が融解してできた液滴は、 反応性が高い。プラズマ中の MoSi₂ 液滴とプラズマ 中の炭素や窒素原子の反応により、特徴的なナノ複 合化構造が粒子中に形成された。モリブデンシリサ イドMoSi₂を炭素源としてのメタンCH₄とともにアル ゴンー水素プラズマ中に供給し、インフライト炭化 反応を行い、粒子中に結晶性の高いα-SiC を生成さ せることができた³⁾。図2に粒子断面の反射電子像 を示す。球状化した粒子中、黒く樹枝状に成長して



Fig. 2 Cross section of molybdenum disilicide particle carbonized in RF induction plasma. Dendritic growth of silicon carbide can be seen..

いるのがシリコンカーバイドである。この結晶性の 高い成長形態は、プラズマ中の炭素がモリブデンシ リサイド融液中に拡散して、シリコンカーバイドが 液相から成長・固化したことを示している^{3),4)}。一 方、プラズマ中で窒化反応させると、粒子表面に局 在した窒化物相が生成し、様相が全く異なる^{5),6)}。

また、炭化チタン融液と酸素の反応は、従来合成 の難しかった中程度の粒径(0.3~5µm)を持つ球状 高結晶性二酸化チタン粉末を(図3)合成すること ができた^{7),8)}。アルゴンー酸素プラズマ中に、炭化 チタン粉末(平均粒径約28µm)を供給すると、プ ラズマ加熱による融解とともに、プラズマ酸化反応 が進行する。この酸化反応は、発熱反応であるので 粒子温度は局部的に上昇する。通常のプラズマ中の 融解・球状化では粒子はプラズマから熱を吸収する のみであるから、このプラズマ酸化反応の進行は非 常に特徴的である。この粒子温度の上昇は高濃度の 酸化物蒸発種を発生し、その冷却、凝縮により高結 晶性球状酸化チタン微粒子が生成した。また、中心 部が炭化チタン、表層部がルチル単相の酸化チタン



Fig. 3 Spherical and micron-size high crystalline particles of titanium dioxide prepared by plasma oxidation of titanium carbide.



Fig. 4 Cross section of core-shell structured $TiC-TiO_2$ composite particle.

からなるコアーシェル構造 TiO₂-TiC 複合粉末を合成した(図4)⁹。

中程度の粒径(0.3~5µm)をもつ高結晶性球状酸 化チタン粒子は、他の方法での合成例はない。この 粒径範囲は可視光の波長を含んでおり、さらに粒径 を制御してコロイド結晶が形成できれば可視光域で 動作するフォトニック結晶など、光分野への応用が 期待される。酸化チタンは光触媒材料として応用が 進んでいるが、コアーシェル構造TiO₂-TiC 複合粉末 は、可視部での光吸収を示しており⁹、可視域での 活性をもつ光触媒材料としても有望である。

9.2.2 プラズマと固体の化学的相互作用によるナノ構造形成

炭素粉末のように溶融しない物質を熱プラズマ中 に供給すると、化学的な効果がより顕著になった。 近年モバイル電子機器の電源として多く使われてい るリチウムイオン二次電池の負極には、いろいろな 炭素粉末が用いられてきた。代表的な人造黒鉛とし て知られているメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) 粉末は、粒径10µm 程度の球状粒子からなる。黒鉛化度が もともと高いのでプラズマ中に供給して加熱しても、その バルク構造は変化しない。粒子はグラファイトナノ構造の 積層によるラメラ構造をもっているが、プラズマの化学作 用(制御した酸化作用)により、グラファイト積層方向に 垂直なグラファイト端面の粒子表面露出が増加する10。ま た、プラズマ中の窒素、酸素などヘテロ原子により、数百 nmの表面層で化学組成が修飾される。その結果、容量増加 など電気化学的特性の向上、電解質溶液との安定界面相の 形成による安全性の改良などが可能になった11),12)。

9.3 新しいプラズマ発生法—パルス変調RFプ ラズマ法-の開発





Fig. 5 Concept of pulse-modulated RF plasma generation.

熱プラズマの有する熱的側面を押さえて、化学的 効果をさらに顕在化させるために熱プラズマの発生 を time domain で制御する新しい発生法、パルス変 調RFプラズマ法を開発した¹³⁾。図5に示すように、 パルス変調RFプラズマ法は、ミリ秒単位でRF電 力をハイレベル、ローレベルに変調して繰り返す。

このパルス変調RFプラズマ法の開発には、次の 2つの条件が利用された。一つは、数値解析法によ り予想されたプラズマのライフタイムである。作田 らは、時間依存する熱プラズマの数値解析法を開発 して、RF熱プラズマに擾乱が与えられたときのプ ラズマの安定性回復を解析した¹⁴⁾。この解析により、



Fig. 6 Temporal change of RF current for pulse on-time, 5 ms and off-time, 5 ms.



Fig. 7 Variation of temporal change of emission intensity of Ar atom with the law current level, taken at the middle of RF coil; pulse on-time, 10 ms, off-time, 5 ms.

RF熱プラズマにミリ〜十ミリ秒オーダーの擾乱を あたえるとプラズマの発生状態が変化すること、プ ラズマに印加する電磁界を切ったときのライフタイ ムはミリ秒のオーダーであることが示唆された。二 番目には、高出力インバーター電源の発達により、 出力変調可能なハイパワーRF電源が入手できたこ とがあげられる¹⁵⁾。その優れたスイッチング特性を 利用して、高周波の周期であるマイクロ秒より十分 に長い時間で、連続発生時の出力レベル(ハイレベ ル)と連続発生ではプラズマを維持できないほどに 低い出力レベル(ローレベル)を繰り返すことによ り、プラズマの総エネルギーを低減することが可能 になった。

図6にRF電流の時間変化を示す。ローレベルは、 ハイレベルの約48%であり、電力レベルでいうと1 /4以下に下がっている¹⁵⁾。繰り返すがローレベル は連続プラズマ発生を維持できないほどに小さく、 一種の遷移状態になっていることがわかる。ここで、 パルス変調発生には、連続発生にはない新たな発生 パラメーターが加わったことになる。図7には、ロ ーレベルを変化させて発生したときのアルゴン原子 からの発光スペクトルを示した¹⁶⁾。ローレベルを減 少されることにより、パルスオン、オフにともなう プラズマ温度の急激な変化はプラズマに擾乱をあた え、プラズマへの非平衡性を導入する効果があり、 高化学活性なラジカル濃度の上昇の兆候も認められ た^{17),18)}。

9.4 パルス変調RFプラズマ法による酸化亜鉛 への水素ドーピングと高効率UV発光

酸化亜鉛は低圧電子線で発光する高効率蛍光体と して知られており、真空蛍光管や電界発光ディスプ レーとして使用されてきた。近年、酸化亜鉛には紫 外発光素子への応用に対する期待が高まっている。 また最近の ZnO に関する理論的な検討から、特に、 そのドナー準位の形成において、酸化亜鉛中に不純 物として含まれる水素が非常に重要な役割を果たす ことが指摘されている。また、この理論的な検討に 先立ち、ZnO の紫外線発光効率の向上に水素ドープ が極めて有効であるとことが報告された19。ここで は、未処理の ZnO 単結晶では、結晶中の欠陥や不純 物によって形成されたドナー準位やアクセプター準 位を介した可視発光(1.5-3eV))が顕著に認められた が、これにマイクロ波で発生した水素プラズマを照 射することによって、欠陥、あるいは、不純物が不 活性化され、3.3eVの紫外発光効率が改善された。

この Zn0 への水素ドープに際し、プラズマを利用 した方法ではいくつかの問題が生じる。プラズマ自 身からの輻射熱やラジカルが再結合する際に反応熱 によって、試料に熱的なダメージが加わることであ る。特に、Zn0 は欠陥を作りやすい化合物であり、 水素を含む雰囲気中で加熱されると、気化蒸発が起 こる可能性がある。そこで、パルス変調プラズマ法 という新しいプラズマ発生技術を Zn0 への水素ドー ピング処理に利用した。

図8に一般的な連続モードプラズマ発生と、パル ス変調モードプラズマ発生の違いを示す。パルス変 調プラズマの特徴は、プラズマの状態を Time domain 制御することにある。この変調の周波数は 100 ヘル ツほどであり、プラズマの温度は上昇と下降を繰り 返す。通常の連続モードプラズマ発生法では、この プラズマ照射によって、被照射物である試料の温度



Fig. 8 Comparison of pulse-modulated plasma generation with ordinal continuous generation.



Fig. 9 Hydrogen doping into ZnO specimens set on the water-cooled and vertically movable holder.

が上昇する。これに対して、パルス変調を与えるこ とで、試料への熱の供給と放出が交互におこり、試 料に必要以上の熱が蓄積させることなく、プラズマ 処理が可能となる²⁰⁾。加えて、急激なプラズマ温度 の変化によって、遷移状態、あるいは、非平衡なプ ラズマが形成される。前節で述べたように、遷移状 態にあるプラズマ中では、通常の連続発生プラズマ に比べて高いラジカル密度が実現される。

図9に示すように連続モードおよびパルス変調モ ードのプラズマ照射により、Zn0 中への水素ドープ を行った²¹⁾。この反応装置は、RFコイルのターン 数をのぞけば通常の真空管タイプのRF電源を用い る連続モード発生のプラズマ反応装置²²⁾と変わらな いものである。

パルス変調したアルゴンー水素プラズマ照射によ る酸化亜鉛の発光特性の変化を調べた。図10には フォトミネッセンスを示した。水素含有プラズマ照 射により、可視域での発光が押さえられ、さらにパ ルス変調プラズマ照射では、380nm にピークをもつ 紫外発光がさらに向上し、未処理試料の位15倍以 上の発光が得られた。この試料は、RFコイルの下



Fig. 10 Change of photoluminescence of ZnO induced by hydrogen plasma irradiation.

方75mmの位置でパルス変調モード照射した。図9からわかるように、この位置はプラズマフレームの中にあるにもかかわらず、高濃度の水素ラジカル照射が熱的ダメージなく行われたことを示している。この紫外発光には、表面から100nm以下の深さにとけ込んだ数十ppmの水素が影響していると思われる²³⁾。

本研究で得られた高効率紫外発光酸化亜鉛の発展 させていくことにより、省エネルギー型高輝度ディ スプレー、高感度シンチレーター、DVDピックア ップ用レーザー、紫外LED、環境センサーなどへ の応用が期待できる。

9.5 おわりに

パルス変調RFプラズマは、我々が初めて発生に 成功したプラズマ発生法であり、タイムドメイン制 御により熱プラズマのもつ化学的な側面を顕在化さ せることに成功したきわめてユニークなプラズマプ ロセスである。この水素プラズマ処理の効果に見ら れるように、非金属元素、特に、軽元素を利用した 物性制御が、Zn0、TiO₂等酸化物の特性向上のブレー クスルーとなる可能性がある。現実に、Zn0 中の酸 素を窒素で置き換えることによって、正孔の注入が 可能であるという考え方もある。また、窒素ドープ TiO2 が可視光照射で光触媒活性を示すという報告 もある²⁴⁾。そのためには、高反応性窒素源としての 利用を開拓していく必要がある。窒素分子は解離エ ネルギーが大きく、水素のような原子状ラジカルが 生成しがたいが、パルス変調RFプラズマ中で時間 的なプラズマ変化、あるいは第3成分ガスの添加に より、反応性の高い状態を生成させることが期待さ れる。

References

- 石垣隆正、目義雄、伊ヶ崎文和、北澤宏一、粉体および粉 末冶金、47、965(2000).
- M.I. Boulos, P. Fauchaus and E. Pfender, "*Thermal Plasma Vol. I*", Plenum Press, New York, 1994.
- 3) X. Fan, T. Ishigaki and Y. Sato, J. Am Ceram. Soc., 82, 281(1999).
- 4) X. Fan, K. Hack, and T. Ishigaki, *Mater. Sci. Eng. A*, **278**, 46(2000).
- 5) X. Fan, T. Ishigaki, Y. Suetsugu, J. Tanaka and Y. Sato, *J. Am Ceram. Soc.*, **81**, 2517(1998).
- X. Fan and T. Ishigaki, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 18, 487(1998).
- 7) Y.L. Li and T. Ishigaki, Chem. Mater., 13, 1577(2001).
- 8) Y.L. Li and T. Ishigaki, J. Crystal Growth, 242, 511 (2002).
- 9) Y.L. Li and T. Ishigaki, Chem. Phys. Lett., 367, 561 (2003).
- 10) 栗原雅人、丸山哲、田中秀樹、守吉祐介、石垣隆正、粉 体および粉末冶金、47、987(2000).
- M. Kurihara, S. Maruyama, K. Oh'e and T. Ishigaki, *Chem. Lett.*, **1998**, 715.
- 12) 丸山哲、栗原雅人、石垣隆正、渡邊賢司、滝澤利雄、守 吉佑介、日本化学会誌、2002、27.
- T. Ishigaki, X. Fan, T. Sakuta, T. Banjo and Y. Shibuya, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3787(1997).
- T. Sakuta, S. Oguri, T. Takashima and M.I. Boulos, *Plasma Sources Sci. Technolo.*, 2, 67(1993).
- 15) T. Sakuta and T. Ishigaki, Pure Appl. Chem., 71, 1845(1999).
- T. Ishigaki and T. Sakuta, J. Intel. Mater. Syst. Str., 10, 565(1999).
- T. Sakuta, K.C. Paul, M. Katsuki and T. Ishigaki, J. Appl. Phys., 85, 1372(1999).
- T. Ishigaki, N. Okada, N. Ohashi, H. Haneda and T. Sakuta, Pure Appl. Chem., 74, 435(2002).
- T. Sekiguchi, N. Ohashi and Y. Terada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L289(1996).
- T. Ishigaki, N. Okada, H. Haneda and S. Ito, *Thin Solid Films*, 390, 20(2001).
- N. Ohashi, T. Ishigaki, N. Okada, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi and H. Haneda, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2869(2002).
- T. Ishigaki, Y. Moriyoshi, T. Watanabe and A. Kanzawa, J. Mater. Res., 11, 2811(1996).
- 23) Unpublished work.
- 24) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science*, 293, 269(2001).

第10章 課題と展望

本研究グループでは、プラズマ技術の高度化、 ダイヤモンド、BN薄膜の合成・評価研究を行った。

本研究でとりあげたダイヤモンド、BNは、B, C,Nという軽元素からなる強い結合をもつ物質 であることから、高硬度、高熱伝導度、ワイドバ ンドギャップ、高絶縁性、低誘電率、化学的安定 性など特徴的な性質をもつ。この性質を利用して、 ダイヤモンドやBNは、工具や電子デバイスとし て機械産業、エレクトロニクス産業での活躍が期 待される。これらは、すでに切削工具として広く 用いられているが、電子材料としての実現には至 っていない。

気相合成では、薄膜状の結晶が得られることか ら、電子材料への用途には有利である。しかし、 そのためには、不純物ドーピングによる半導体化、 結晶完全性の高度化が必要であり、さらにはデバ イス化のための問題もあり、実現にはまだ長い距 離がある。本研究では、電子材料への利用を期待 して、そのための基盤となる研究を行った。

ダイヤモンドについては、長い間困難であった n型半導体化を実現した。そして、pn接合素子 の試作、これを用いて紫外線発光特性の確認を行 った。これは、新しい半導体ダイヤモンド素子の 開発に向けての飛躍的な前進であったと思われ る。しかしながら、克服すべき問題点も多い。n 型の電気抵抗は高く、電子移動度はまだ小さい。 より高濃度のドーピングと結晶完全性の向上な ど、ダイヤモンド合成技術のさらなる高度化が必 要である。素子化のためには、pn接合界面、金 属電極との界面についての研究もさらに進める 必要がある。

現在の半導体ダイヤモンドでは、活性化エネル ギーは、ホウ素ドープのp型で 0.3eV, リンドー プのn型で 0.6eV であるが、室温で有効な素子の ためには、さらに小さい活性化エネルギーが望ま しい。より浅い準位を形成する不純物の探索も必 要である。

現在行われている、ダイヤモンドの半導体機能 の研究は、ダイヤモンド単結晶基板を用いたホモ エピタキシャル薄膜を用いて行われている。実用 化に向けては、大面積の薄膜合成が必要なことか ら、他の物質を基板に用いたヘテロエピタキシャ ル成長技術の開発が必須である。現在、他所にお いてイリジウムや白金基板でのエピタキシャル 成長の研究が行われているが、この種の研究のさ らなる発展が望まれる。

立方晶窒化ホウ素(cBN)はダイヤモンド (5.5eV)よりより大きなバンドギャップをもつ。 約6 eV といわれていることから、cBNの半導 体素子は、ダイヤモンドよりさらに短波長の 200 nm 以下の紫外線発光素子への利用も期待されて いるが、ダイヤモンドより研究は遅れている。そ れは、合成技術がダイヤモンドよりも遙かに困難 なためである。

本研究では、 c B N 薄膜の合成研究において、 90%以上が c B N 相である 20 µ m の薄膜の合成に 成功した。研究の大きなブレークスルーであった。 しかしながら、これは多結晶であり、半導体電子 材料として要求される高結晶性単結晶膜という 品質にはまだ遠い。合成技術のさらなるステップ アップが望まれる。

高圧合成法で c B N 単結晶が得られているが、 これもダイヤモンドに比べればサイズは小さく、 純度にも問題がある。しかし、最近、高純度の結 晶も合成されるようになり、 c B Nの電子構造な ど基礎的な物性も明らかになりつつある。将来の ワイドギャップ半導体としての有用性の検討も 具体化されるだろう。

プラズマ技術では、1万度を超える超高温を発 生させることができ、ユニークな化学反応を実現 することが可能であるが、化学反応における活性 種を熱エネルギーとは別に制御することもでき、 物質合成の幅も広い。本研究でも、熱プラズマを 用いた物質合成を行ってきたが、出力を変動させ るという手法も確立し、化学的活性状態を熱エネ ルギーと独立に制御することで化学反応プロセ スの幅をより広げることが可能になった。新物質 合成も多様化するであろう。 第11章 研究成果

- X. Fan and T. Ishigaki, "In-flight nitriding MoSi₂ Powders in Ar-N₂ Iduction Plasma" Thin Solid Films, 316, 174-177 (1998).
- X. Fan, T. Ishigaki, Y. Suetsugu, J. Tanaka and Y. Sato, "In-flight Nitidation of Molybdenum Disilicide Powders by an Induction Plasma", J. Am Ceram. Soc., 81,10, 2517-2526 (1998).
- X. Fan and T. Ishigaki, "Parametric Study on Nitridationa and Carburization of MoSi₂ Powders in an Induction Plasma", Plasma Chem. Plasma Process., 18, 4, 487-507 (1998).
- X. Fan and T. Ishigaki, "Phase Selection in Induction Plasma Treatment of Molybdenum Disilicide Powders", Ceram. Trans., 83, 91-97(1998).
- J. Y. Huang, T. Ishigaki, T. Tanaka and S. Horiuchi, "Morphology and Microstructure Investigations of YB₆₆ Nano-particles Prepared by Plasma Chemical Process", J. Mater. Sci., 33, 141-4145 (1998).
- Y. Shimizu, Y.Moriyoshi, T. Ishigaki, S. Komatsu, T. Sato and Y. Bando, "Concurrent preparation of carbon, boron nitride and composite nanotubes of carbon with boron nitride by a plasma evaporation method", Thin Solid Films 316, 178-184 (1998).
- M. Kurihara, S. Maruyama, K. Ohue and T. Ishigaki, "Influence of Plasma Modification of Glassy Carbon Powder on Its Electrochemical Properties", Chem. Lett., 8, 715-716 (1998)
- Y. Peng, T. Ishigaki and S. Horiuchi, "Cubic-type C₃N₄ Particles Prepared in an Induction Thermal Plasma", Appl. Phys. Lett., 73(25), 3671-3673 (1998).
- X. Fan, T. Ishigaki and Y. Sato, "In-flight Carburization of Molybdenum Disilicide Powders by an Induction Plasma", J. Am Ceram. Soc., 82, 2, (1998).
- H. Haneda, M. Isobe, T. Ishigaki, I. Sakaguchi, and N. Ichinose, "Effects of Redox Processes on Oxide Ion Diffusion in Mg-Al-Fe-O Solid Solution Single Crystals", J. Japn Soc. Powder and Powder Metallugy, 46(1), 36-47(1999). (in Japanese).
- H. Haneda, T. Ishigaki, J. Tanaka, I. Sakaguchi and N. Ichinose, "Diffusion Mechanism of Oxide Ions in Mn-Zn Ferrites", J. Jpn Soc. Powder and Powder Metallugy, 46, 1, 28-35(1999) (in Japanese)
- T. Ishigaki, T. Sato, J. Tanaka, Y. Sakka and Y. Moriyoshi, "Application of Titanium Carbide Powders Treated in RF Induction Plasma to Al₂O₃-TiC Composite Ceramics", J. Japan Inst. Metals, 63, 1, 82-89(1999) (in Japanese)
- Y. Asakura, K K. Chattopadhyay, S.Matsumoto and K.Hirakuri, "Diamond synthesis in capacitively coupled 13.56 MHz radio frequency plasma using parallel plate electrodes with the addition of direct current power ", J. Vac. Sci. Technol. A 16, 6, 3185

(1998).

- A.T.Collins, H.Kanda, J.Isoya, C.A.J.Ammerlaan and J.A.van Wyk, "Correlation between optical absorption and EPR in high-pressure diamond grown from a nickel solvent catalyst" Diamond and Related Materials, 7, 333-338 (1998).
- M.N-.Gamo, I.Sakaguchi, K.P.Loh, H.Kanda and T.Ando "Confocal Raman spectroscopic observation on hexagonal diamond formation from dissolved carbon in nickel under chemical vapor deposition conditions" Appl.Phys. Lett., 73, 6, (1998).
- M. N.-Gamo, T. Tachibana, K. Kobashi, I. Sakaguchi, K. P. Loh, K.Yamamoto, and T. Ando, "Confocal Raman Spectroscopic Study of the Heteroepitaxial Diamond Growth on Pt(111)", Diamond and Related Materials, 7, 783 (1998).
- M. N.-Gamo, T. Tachibana, K. Kobashi, I. Sakaguchi, and T. Ando, "In-depth Variations of Diamond Structures on Pt(111) Investigated by Confocal Raman Spectroscopy", Journal of Materials Research, 13, 3, 774 (1998).
- I.Kiflawi, H.Kanda and A.Mainwood, "The effect of nickel on the kinetics of the aggregation of nitrogen in diamond" Diamond and Related Materials,7, 327-332 (1998).
- K. P. Loh, M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Taniguchi, and T. Ando, "Thermal Stability of the Negative Electron Affinity Condition on Cubic Boron Nitride", Applied Physics Letters 72, 3023 (1998).
- K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, "Hydrogen-induced Surface Structuring of a Cubic Boron Nitride (100) face Studied by Low-energy electron Diffraction and Electron Spectroscopic Techniques", Physical Review B 57, 7266 (1998).
- S. Matsumoto, K.K. Chattopadhyay, M. Mieno and T. Ando, "An attempt to prepare carbon nitride by thermal plasma CVD from graphite and nitrogen", J. Mater. Res. 13, 180 (1998).
- I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, S. Hishita, H. Haneda, and T. Ando,"Suppression of Surface Cracks on (111) Homoepitaxial Diamond through Impurity Limitation by Oxygen Addition", Applied Physics Letters, 73, 2675 (1998).
- I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, K. Yamamoto, H. Haneda, and T. Ando, "Effect of Oxygen Addition on Boron Incorporation on Semiconducting Diamond CVD", Diamond and Related Materials 7, 1144 (1998).
- H. Sato, H. Tomokage, H. Kiyota, and T. Ando, "Transient Current Measurement after Applying the Electron-beam Pulse on Boron-doped Homoepitaxial Diamond Films", Diamond and Related Materials 7, 1167 (1998).

- T. Takami, I. Kusunoki, K. Suzuki, K. P. Loh, M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Taniguchi, and T. Ando, "Two Different Domains in Cubic Boron Nitride (111) Surface Observed by Friction Force Microscopy", Applied Physics Letters, 73, 2733 (1998).
- K.Ushizawa, K.Watanabe, T.Ando, I.Sakaguchi, M.N-.Gamo, Y.sato, and H.Kanda, "Boron concentration dependence of Raman spectra on {100} and {111} facets of B-doped CVD diamond" Diamond and Related Materials, 7, 1719-1722 (1998).
- Y.Wang and H.Kanda "Growth of HPHT diamonds in alkali halides: possible effects of oxygen contamination" Diamond and Related Materials, 7, 57-63 (1998).
- K. Yamamoto, K. Kobayashi, T. Ando, M. N.-Gamo, R. Souda, and I. Sakaguchi, "Electronic Structures of the Diamond-boron-nitride Interface", Diamond and Related Materials 7, 1021, (1998).
- S. Koizumi, M. Kamo I. Sakaguchi, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. Uzan-Saguy and R. Kalish "Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films", Diamond Relat. Mater., 7, 540-544, (1998)
- K. Okano, A. Hiraki, T. Yamada, S. Koizumi and J. Itoh "Electron Emission from Nitrogen-doped Chemical Vapour Deposited Diamond" Ultramicroscopy, 73, 43. (1998)
- M. I. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, D. Golberg, Y. Bando, V.D. Blank, Y. Sato and K. Watanabe, "Disordered state in first-order phase transitions: Hexagonal-to-cubic and cubic-to-hexagonal transitions in boron nitride", Physical Review B 57, 5655-5660, (1998).
- H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Morishima, K. Watanabe, H. Yamawaki, and K. Aoki, "Direct transformation of graphite to cubic diamond observed in a laser-heated diamond anvil cell", Applied Physics Letters 72, 1843-1845, (1998).
- S. Koizumi "Heteroepitaxy of diamond on cubic boron nitride", Israel Journal of Chemistry, 38, 33-40, (1998)
- 小泉 聡 「n型半導体ダイヤモンドの合成と評 価」ニューセラミックス(ニューセラミックス &エレクトロニク・セラミクス)、Vol. 11, No. 3 (1998) pp. 21-24.
- 堀内繁雄、石垣隆正、Y.G. Peng "第一原理計算 で予言された新超硬質物質 cubic C₃N₄ の実 証"まてりあ(日本金属学会報)、37(12)、 1006(1998)
- T. Sakuta, Y. Tanaka, M. Katsuki and T. Ishigaki,
 "Generation of Inductively Coupled Thermal Plasma with Pulse Modulated Mode", J. Japan Inst. Metals, 63, 1, 2-8(1999). (in Japanese)
- T. Sakuta, K.C. Paul, M. Katsuki and T. Ishigaki,

"Experimentally Diagnosed Transient Behavior of Pulse Modulated Inductively Coupled Thermal Plasma", J. Appl. Phys., 85(3), 1372-1377 (1999).

- X. Fan and T. Ishigaki, "Mo₅Si₃-Boron Composites Fabricated by Induction Plasma Deposition and Their High-Temperature Oxidation Resistance", J. Am. Ceram. Soc. 82, 8, 1965-1968, (1999)
- T. Tanaka, X. Fan, T. Ishigaki and G. Soucy, "Compositional modification of boroncarbide induced by induction plasma treatment" Thin Solid Films, 345, 156-160 (1999)
- K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, "Hydrogen Desorption and Etching studies of Cubic Boron Nitride Surfaces", Diamond and Related Materials, 8, 1296-1300, (1999)
- K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, "Negative Electron Affinity of Cubic Boron Nitride", Diamond and Related Materials,8, 781-784, (1999).
- K.Okada, S.Komatsu, and S. Matsumoto, "Preparation of microcrystalline diamond in a low pressure inductively coupled plasma", J. Mater. Res., 14, Issue2, 578-583, (1999)
- I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, H. Haneda, and T. Ando, "Hydrogen incorporation control in the high quality homoepitaxial diamond (111) growth" Diamond and Related Materials, 8, 1291-1295,(1999).
- H. Tomokage, H. Sato, S. Usami, Y. Kim, H. Kiyota, and T. Ando, "Analysis of Transient Currents due to the Electron Beam Irradiation to Boron-doped Homoepitaxial Diamond Films", Diamond and Related Materials, 8, 892-896,(1999).
- Y. M. Wang, K. W. Wong, S. T. Lee, M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, K. P. Loh, and T. Ando, "Surface structure of C(100)-(2x1)-H studied by quantitative LEED analysis", Physical Review B, 59, 15, 10347 (1999)
- H.Kanda, M.Akaishi and S.Yamaoka, "Synthesis of diamond with the highest nitrogen concentration" Diamond and Related Materials, 8, 1441-1443 (1999).
- H.Kanda and K.Watanabe, "Distribution of nickel related luminescence centers in HPHT diamond" Diamond and Related Materials, 8, 1463-1469 (1999).
- K.Tanaka, T.Michimoto and Y.Sato, "Temperature dependence of microhardness of hard BN thin films prepared byion-assisted vapor deposition" Diamond and Related Materials,8, 1011-1017 (1999)
- K. Okano, T. Yamada, A. Sawabe, S. Koizumi, R. Matsuda, C. Bandis, W. Chang and B. B. Pate "Characterization of electron emission from N-doped diamond using simultaneous field emission and photoemission technique", Appl. Sur. Sci., 46, 274-279 (1999).

- T. Yamada, A. Sawabe, K. Okano, S. Koizumi and J. Itoh "Formation of backcontacts on diamond electron emitters" Appl. Sur. Sci., 46, 245-250 (1999).
- K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, S. Tagawa, T. Sugino, and T. Ando, "Surface Conditioning of Chemical Vapor Deposited Hexagonal Boron Nitride Film for Negative Electron Affinity", Applied Physics Letters, 74, 28 (1999).
- M. N.-Gamo, K. P. Loh, I. Sakaguchi, T. Takami, I. Kusunoki and T. Ando, "Surface morphology of homoepitaxially grown (111), (001), and (110) diamond studied by low energy electron diffraction and reflection high-energy electron diffraction" J. Vac. Sci. Tech. A17, 5, 2991 (1999).
- I. Sakaguchi, M.N. Gamo, Y. Kikuchi, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki and T. Ando,"Surfur: a donor dopant for n-type diamond semiconductors" Phys. Rev. B 60, 4, 2139 (1999)
- F. Okino, H. Shibata, S. Kawasaki, H. Higashihara, K. Momota, M.N. Gamo, I. Sakaguchi and T. Ando, "Electrochemical fluorination of 1,4-difluorobenzene using boron-doped diamond thin-film electrodes" Electrochemical and Solid-State Lettters 2, 8, 382-384, (1999)
- M.N. Gamo, I. Sakaguchi, K.p.Loh, T. Takami, I. Kusunoki and T. Ando, "Reflection high-energy electron diffraction and low energy electron diffraction studies of the homoepitaxially grown diamond" Diamond & Related Mater. 8, 639-700 (1999)
- T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, I. Sakaguchi, M.N. Gamo and T. Ando, "RHEED and AFM studies of homoepitaxial diamond thin film on C(001) substrate produced by microwave plasma CVD" Diamond & Related Mater. 8, 701-704 (1999)
- K. Chattopadhyay, S. Matsumoto, Y. Zhang, I. Sakaguchi, M.N. Gamo and T. Ando, "Cubic boron nitride thin film synthesis on silica substrates by low-pressure inductively-coupled r.f plasma chemical vapor deposition" Thin Solid Films, 354, 24-28 (1999)
- K. Ushizawa, M.N. Gamo, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, Y. Sato and T. Ando, "Surface-enhanced Raman spectroscopic study of hydrogen and deuterium chemisorption on diamond (111) and (100) surface" Phys. Rev. B, 60, 8, 5165 (1999)
- T.Teraji, S.Koizumi, S.Mita, A.Sawabe and H.Kanda, "Electrical Contact for n-Type Diamond" Jpn. J. Appl. Phys., 38 L1096-L1098 (1999).
- K. Ushizawa, M.N. Gamo, K. Watanabe, I. Sakaguchi, Y. Sato and T. Ando, "Raman spectroscopic study on {100} facet of boron-doped chemical-vapour-deposited diamand crystals with Fano line fitting " J. Raman Spectrosc. 30, 957 (1999)
- E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda and I. M. Nesladek, " Electronic states of boron and

phosphorus in Diamond" Phys. Status Solidi A 174, 39 (1999)

- M. N.-Gamo, K. P. Loh, I. Sakaguchi, T. Takami, I. Kusunoki, and T. Ando, "RHEED and LEED Studies of the Homoepitaxially Grown Diamond (111) and (001) Surfaces", Diamond Relat. Mater., 8, 693 (1999)
- I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, H. Haneda, and T. Ando, "Homoepitaxial Growth and Hydrogen Incorporation on the (111) Diamond CVD", Journal of Applied Physics, 86, 1306 (1999).
- M. N. Gamo, K.P. Loh, I. Sakaguchi, T. Takami, I. Kusunoki, and T. Ando, "Homoepitaxial (111) Diamond Grown by Temperature-controlled Chemical Vapor Deposition", J. Mater. Res., 14,3518 (1999)
- H. Kiyota, H. Araki, H. Kobayashi, T. Shiga, K. Kitaguchi, M. Iida, H. Wang, T. Miyo, T. Takida, T. Kurosu, K. Inoue, I. Saito, M.N.-Gamo, and T. Ando, "Electron Field Emission from Diamond-like Carbon Films Deposited by Electrolysis of Methanol Liquid", Appl. Phys. Lett., 45, 3219 (1999)
- Y. D. Kim, W. Choi, H. Wakimoto, S. Usami, H. Tomokage, and T. Ando, "Direct Observation of Electron Emission Site on Boron-doped Polycrystalline Diamond Thin Films using an Ultra-high-vacuum Scanning Tunneling Microscope" Appl. Phys. Lett., 75, 3219, (1999)
- T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, I. Sakaguchi, M. N. Gamo, and T. Ando, "Diamond Thin Film Grown Homoepitaxially on Diamond (001) Substrate by Microwave Plasma CVD Method Studied by Reflection High-energy Electron Diffraction and Atomic Force Microscopy", Surface Science, 440, 103 (1999)
- M. Z. Hossain, T. Aruga, N. Takagi, T. Tsuno, N. Fujimori, T. Ando and M. Nishijima, "Diels-Alder Reaction on the Clean Diamond (100) 2xl Surface" J. J. Appl. Phys., 38, 1496 (1999)
- S. Matsumoto, E.-Q. Xie and F. Izumi, "On the validity of the formation of crystalline carbon nitrides, C₃N₄", Diamond Relat. Mater., 8, 1175-1182, (1999).
- M. Nesladek, K. Meykens, K. Haenen, L. M. Stals, T. Teraji and S. Koizumi, " Low-tempreture spectroscopic study of n-type diamond", Physical Review B, 59, 23, 14852, (1999)
- H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer and S. Koizumi, "Optical evidence for 630-meV phosphorus donor in synthetic diamond", Phys. Rev. B, 59, 20, 12924-12927 (1999)
- A. J. Neves, M. H. Nazare, J. C. Lopes and H. Kanda "An orthorhombic nickel-nitrogen complex in high-pressure synthetic diamond", Physica B: Condensed Matter, 273-274, (1999)636-639
- A. J. Neves, R. Pereira, N. A. Sobolev, M. H. Nazare,W. Gehlhoff, A. Neser and H. Kanda "New

paramagnetic defects in synthetic diamonds grown using nickel catalyst", Physica B: Condensed Matter, 273-274, (1999) 651-654

- 畑野東一 絶縁性薄膜合成中の表面電位測定 真空 42(1999)475
- S. Koizumi "Growth and characterization of phosphorous doped n-type diamond thin films" Physica Status Solidi (a), 172, 1, 71-78 (1999)
- H. Haneda, I. Sakaguchi, A. Watanabe, T. Ishigaki and J. Tanaka, "Oxygen Diffusion in Single- and Poly-Crystaline Zinc Oxides", Journal of Electroceramics, 4:S1, 41-48 (1999)
- D.Michau, H.Kanda and S.Yamaoka, "Crystal growth of diamond from a phosphorus solvent under high pressure-high temperature conditions" Diamond and Related Materials, 8,1125-1129 (1999)
- H.Kanda "Growth of high pressure diamond" J.Gem.Soc.Japan, 20, 37-46 (1999)
- T. Ishigaki and T. Sakuta, "Pulse-modulated RF thermal plasma for advanced materials processing", J. Intel. Mat. Syst. Str., 10 (7), 565-568,(1999)
- K.Okada, S.Komatsu, and S.Matsumoto, "Langmuir probe measurements in a low pressure inductively coupled plasma used for diamond deposition", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. A17, No.3, 721-725, (1999)
- 小泉 聡 日本材料科学会編 先端材料シリー ズ 新機能性薄膜 第3章ダイヤモンド薄膜、 平成11年11月20日 第1版発行(裳華房、 東京、1999)、編集 坂田 亮、共著者;犬塚 直夫、水島公一、三浦忠男、馬来国弼、工藤 一浩
- X. Fan, K. Hack and T. Ishigaki, "Calculated C-MoSi₂ and B-Mo₅Si₃ Pseudo-Binary Phase Diagrams for the Use in Advanced Materials Processing", Materials Science & Engineering A, 278, 46-53, (2000)
- T. Ishigaki and T. Sakuta, " Development of pulse-modulated RF induction plasma reactor for advanced materials processing", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 25, 31-34, (2000)
- M. Kurihara, T. Maruyama and T. Ishigaki, "Characterization of Carbon Powders Prepared by Induction Plasma Treatment of Glassy Carbon Powders", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 25, 317-320, (2000)
- T. Sakuta, Y. Tanaka, K.C. Paul, M.M. Hossain and T. Ishigaki, "Non-equilibrium effects in pulse modulated induction thermal plasma for advanced processing", Trans. Mater. Soc. Jpn., 25, 35-38, (2000)
- M. Kurihara, T. Maruyama, Y. Moriyoshi and T. Ishigaki, " Synthesis and electrochemical behavior of porous carbon powders prepared by thermal plasma treatment of phenolic resin", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 25, 39-42, (2000)

- K.Okada, S.Komatsu, and S.Matsumoto, "Langmuir probe measurements in a low pressure inductively coupled plasma used for diamond deposition", J. Vac. Sci. Technol. A, (in press).
- S. Matsumoto, E.-Q. Xie and F. Izumi, Erratum to:"On the validity of the formation of crystalline carbon nitrides, C₃N₄", Diamond Rellat. Mater, 9, 94-95, (2000).
- I. Kiflawi, G. Davies, D.Fisher and H.Kanda, "New infra-red absorption centres in electron irradiated and annealed type Ia diamonds" Diamond and Related Materials, 8(1999) 1576-1580
- S. Koizumi, T. Teraji and H. Kanda, "Phosphorus doped CVD diamond", Diamond & Related Mater., 9, 935-940 (2000)
- T. Teraji, S. Koizumi and H. Kanda, "Ga ohmic contact for n-type diamond by ion implantation", Appl. Phys. Lett., 76, 1303-1305, (2000)
- K. Okada, H. Kanda, S. Komatsu and S. Matsumoto, "Effect of the excitation wavelength on Raman scattering of microcrystalline diamond prepared in a low pressure ICP", J. Appl. Phys., 88, 3 (2000)
- S. Matsumoto and W. Zhang, "High-rate deposition of high-quality, thick cubic boron nitride films by bias-assisted DC jet plasma chemical vapor deposition", J. J. Appl. Phys., 39, 442-444, (2000)
- S. Shimokawa, A. Namiki, T. Ando, Y. Sato, and J. Lee, "Kinetics Study on the Hydrogen Atom-induced Abstraction and Associative Desorption of Deuteruim Adatoms from the Si(100) Surface at 573K", Journal of Chemical Physics, 112, 356 (2000)
- C. Xiao, M. N.-Gamo, Y. Zhang, H. Tamura, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto and T. Ando, "Nonlinear Susceptibility of Second Harmonic Generation Corresponded to the Diamond (100) Surface Structures", J. J. Apply. Phys., 39, 1845, (2000)
- T. Sugino, Y. Etou, S. Tagawa, M. N.-Gamo and T. Ando, "Field Emission Characteristics of Boron Nitride Films", Journal of Vacuum Science and Technology, B18, 1089 (2000)
- H. Tamura, H. Zhou, K. Sugisato, T. Yokoi, S. Takami, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto, A. Imamura, M. N.-Gamo and T. Ando, "Periodic Density-functional Study on Oxidation of Diamond (100) Surfaces", Physical Review, B61, 11025 (2000)
- H. Tomokage, N. Nomura, T. Taniguchi and T. Ando, "Electron-beam-induced currents on beryllium-doped cubic boron nitride single crystal", Diamond and Related Materials, 9, 605 (2000)
- I. Kusunoki, M. Sakai, Y. Igari, S. Ishidzuka, T. Takami, T. Takaoka, M. N.Gamo and T. Ando, "Nitridation of a diamond film using 300-700 eV N²⁺ ion beams", Diamond and Related Materials, 9, 698 (2000)

N.Gamo, E. Yasu, C. Xiao, Y. Kikuchi, K. Ushizawa, I. Sakaguchi, T. Suzuki and T. Ando, "Sulfur-doped homoepitaxial (001) diamond with n-type semiconductive properties", Diamond and Related Materials, 9, 941 (2000)

- Y. D. Kim, W. Choi, H. Wakimoto, S. Usami, H. Tomokage and T. Ando, "Characterization of boron doped polycrystalline CVD diamond by ultra high vacuum scanning tunneling microscopy" Diamond and Related Materials, 9, 1096 (2000)
- T. Takami, I. Kusunoki, M. N.-Gamo and T. Ando, "Homoepitaxial diamond (001) thin film studied by reflection high-energy electron diffraction, contact atomic force microscopy, and scanning tunneling microscopy", J. Vac. Science of Technology, B 18, 1198 (2000)
- F. Khanom, S. Shimokawa, S. Inanaga, A. Namiki, M. N.-Gamo and T. Ando, "Rate equations for collision-induced desorption and abstraction in the reaction system H(g) + D/Si(100) -->D₂, HD at 573K", Journal of Chemical Physics,113,3792(2000)
- S. Shimokawa, A. Namiki, M. N.-Gamo and T. Ando, "Temperature dependence of atomic hydrogen-induced surface processes on Ge(100): Thermal desorption abstraction and collision-induced desorption", Journal of Chemical Physics,113, 6916 (2000)
- M. N.-Gamo, C. Xiao, Y. Zhang, E. Yasu, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, T. Suzuki and T. Ando, "Homoepitaxial diamond growth with sulfur-doping by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition", Thin Solid Films, 382, 113 (2001)
- O. A. Louchev, Y. Sato, H. Kanda and Y. Bando, "Coupling of kinetic and transport phenomena in self-organization of C-B-N nanotube growth into sandwich structures" Appl. Phys. Lett., 77, 1446 (2000)
- E.Gheeraert, S.Koizumi, T.Teraji and H.Kanda, "Electronic transitions of electrons bound to phosphorus donors in diamond" Solid State Com. 113 pp.577-580 (2000).
- E.Gheeraert, S.Koizumi, T.Teraji, H.Kanda and M.Nesladek, "Electronic states of phosphrus in diamond" Diamond Relat. Mater., 9 948-951 (2000).
- A.T.Collins, H.Kanda and H.Kitawaki, "Colour changes produced in natural brown diamonds by high pressure, high tempearature treatment "Diamond Relat.Mater. 9 (2000) 113-122
- A.J.Neves, R. Pereira, N.A.Sobolev, M.H.Nazare,
 W.Gehlhoff and H. Kanda, "New paramagnetic centers in annealed high-pressure synthetic diamond" Diamond Relat. Mater. 9 (2000) 1057-60
- K.Thonke, R.Schliesing, N.Teofilov, H.Zacharias, R.Sauer, A.M.Zaitsev, H.Kanda and T.R.Anthony,

"Electron-Hole Drops in Synthetic Diamond" Diamond Relat. Mater. 9 (2000) 428-431

- G.Davies, H.Smith and H.Kanda, "The self-interstitial in diamond" Phys. Rev. B 62 (2000) 1528-31
- S.Komatsu, K.Okada, S-B.Chou, T.Aizawa, H.Shigetani, J.Tanaka, and Y.Sato, "Etching of diamond(100) surface by atomic hydrogen: real-time observation by reflection high energy electron diffraction", J.Vac.Sci.&Tech. A., 16, 2, 749-753 (1998).
- S. Komatsu, "Stable anionic sites on hydrogenated (111) surface of cubic boron nitride resulting from hydrogen atom removal under chemical vapor deposition conditions ", J. Vac. Sci. & Technol. A 16, 6, 3438-3442 (1998).
- O. A. Louchev and Y. Sato," Influence of nanoscale substrate curvature on growth kinetics and morphology of surface nuclei", Journal of Appl. Phys., 84, 6673 (1998).
- K.Okada and S.Komatsu, "Density of CH₃ radicals and the ionic composition in a low pressure methane plasma beam", J. Appl. Phys., 84, 6923 (1998).
- O. A. Louchev and Y. Sato, "Nanotube self-organization: formation by step-flow growth", Applied Physics Letters, 74, 2, 194 (1999).
- O. A. Loutchev, C. Dussarrat and Y. Sato, "Surface carbonization and mucleation during chmical vapor deposition of diamond" J. Appl. Phys. 86, 1736-1743, (1999)
- S. Matsumoto, "Development of diamond synthesis techniques at low pressures", Thin Solid Films, 368, 231-236, (2000)
- N. Yamaoka, M.D. Shaji Kumar, M. Akaishi and H. Kanda, "Reaction between carbon and water under diamond-stable HP-HT conditions", Diamond & Related Mater., 9, 1480-1486, (2000)
- H. Haneda, I. Sakaguchi, S. Hishida, T. Ishigaki and T. Mitsuhashi, " Oxygen metastable defects in calcium titanate thin films", J. Thermal Analysis and Calorimetry, 60, 675-681, (2000)
- M.Akaishi, M.D.S.Kumar, H.Kanda, S.Yamaoka, "Formation process of diamond from supercritical H₂O-CO₂ fluid under high pressure and high temperature conditions"Diamond Relat. Mater. 9,1945-1950 (2000)
- T.Kawashima, S.Sueno and H.Kanda, "Preparation of diamond and graphite from super-cooled molten metal in Ni-C system under HPHTconditions, New Diamond and Frontier Carbon Tech. 10, 283-289 (2000)
- T.Teraji, S.Koizumi and H.Kanda," Ohmic contacts for phosphorus-doped n-type diamond" phys. stat. sol. A, 181, 129 (2000)
- K. Haenen, K. Meykens, M. Nesladek, G. Knuyt, L. M. Stals, T. Teraji, S. Koizumi and E. Gheeraert "Electronic states of phosphorus in diamond"

Diamond Relat. Mater., 9 952-955 (2000)

- M.Benabdesselam, P. Iacconi, D. Briand, A. Berkane-Krachai, E. Gheeraert, H. Kanda, Thermoluminescence of nickel-doped synthetic diamond crystals, J. Appl. Phys., 88, 4648-4653 (2000)
- M.M. Hossain, K.C. Paul, Y. Tanaka, T. Sakuta and T. Ishigaki "Prediction of Operating Region of Pulse-Modulated Radio Frequency Inductively Coupled Thermal Plasma" J. Phys. D, 33(15), 1843-1853(2000).
- 栗原雅人、丸山哲、田中秀樹、守吉祐介、石垣隆 正 "熱プラズマ処理した MCMB 粉末のリチウ ム二次電池負極材への応用"粉体および粉末 冶金、47(9)、987-992(2000).
- 石垣隆正、片岡英二、Yali Li、羽田肇 "炭化 チタン粉末のプラズマ酸化反応により生成し たTiC-Ti0₂複合粉末" 粉体および粉末冶金、 47(9)、981-986(2000).
- Shimizu, Y. Moriyoshi, T. Watanabe, N. Ekinaga, S. Komatsu, T. Ishigaki and Y. Matsui "Effect of Temperatures on Preparation of Boron-Carbon-Nitrogen Nanotubes by a Plasma Jet Irradiation Method" Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 25(1), 329-332(2000).
- T. Sakuta and T. Ishigaki "Non-Equilibrium Effects in Pulse Modulated Induction Thermal Plasma for Advanced Materials Processing" Pure Appl. Chem., **71**(10), 1845-1852(1999).
- X. Fan, T. Ishigaki and Y. Sato "In-flight Carburization of Molybdenum Disilicide Powders by an Induction Plasma" J. Am Ceram. Soc., 82(2), 281-288(1999).
- 石垣隆正,大橋直樹,羽田肇,作田忠裕 "パル ス変調高周波誘導プラズマの発生と材料プロ セスへの応用"材料の科学と工学、印刷中
- 石垣隆正 "熱プラズマプロセッシングにおける 『協奏増幅』を利用した機能性微粒子の創製" 粉砕、第44号、65-61(2000)
- 石垣隆正、目義雄、伊ヶ崎文和、北澤宏一 "協 奏反応場の増幅制御を利用した材料プロセッ シング"工業材料、48(11)、73-76 (2000)
- 石垣隆正、堀内繁雄 "新しい超硬質窒化炭素 (cubic C₃N₄)の合成"化学と工業、53(1 1)、1323-1327(2000)
- 石垣隆正、目義雄、伊ヶ崎文和、北澤宏一 "協 奏増幅を利用した材料プロセッシング" 粉体 および粉末冶金、47(9)、965-974 (2000)
- 石垣隆正 "熱プラズマ材料プロセッシングによ る機能性粉末の合成"真空、43(9)、86 3-868(2000)

- 石垣隆正 "熱プラズマ中の反応制御による機能 性微粒子の合成"セラミックス、35(7)、 525-529(2000)
- F. Gitzhofer, M. Boulos1, J. Heberlein, R. Henne, T. Ishigaki and T. Yoshida "Integrated Fablication Processes for Solid Oxide Fuel Cells Using Thermal Plasma Technology "MRS Bulletin, 25(7), 38-42(2000).
- W.J. Zhang, S. Matsumoto, "The effect of dc bias voltage on the crystal size and crystal quality of cBN films", Appl. Phys., A71 (2000) 469.
- W.J. Zhang, S. Matsumoto, "The roles of hydrogen and fluorine in the deposition of cubic boron nitride films in the Ar-N₂-BF₃-H₂ system", Chem. Phys. Lett. **330** (2000) 243.
- W.J. Zhang, S. Matsumoto, "Raman scattering of cubic boron nitride films deposited from low-pressure gas phase", J. Mater. Res. 15 (2000) 2677.
- 石垣隆正 "熱プラズマを利用した材料プロセッシ ング"表面技術、51(2)、161-166 (2000)
- E. Gheeraert, N. Casanova, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, "Low temperature excitation spectrum of phosphorus in diamond" Diamond Relat. Mater., 10, 444-448 (2001)
- K. Haenen, K. Meykens, M. Nesladek, G. Knuyt, L.M. Stals, T. Teraji, S. Koizumi, E. Gheeraert "Phonon-assisted electronic transitions in phosphorus-doped n-type chemical vapor deposition diamond films" Diamond Relat. Mater., 10, 439-443 (2001)
- S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa and H. Kanda; "Ultraviolet Emission from a Diamond pn Junction" Science 292, 1899-1901 (2001)
- K. Okano, T. Yamada, A. Sawabe, S. Koizumi, J. Itoh, G.A.J. Amaratunga, "Metal-insulator-vacuum type electron emission from N-containing chemical vapor deposited diamond" Appl. Phys. Lett. 79, 275-277 (2001)
- N. Casanova, E. Gheeraert, E. Bustarret, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, J. Zeman, "Effect of magnetic field on phosphorus centre in diamond" Phys. Stat.Sol. 186, 291-295 (2001)
- T. Yamada, A. Sawabe, S. Koizumi, J. Itoh, K. Okano, "Effect of sp(2)/sp(3) ratio on electron emission properties of nitrogen-doped diamond electron emitter" Phys. Stat.Sol. 186, 257-262 (2001)
- K. Tanabe, K. Nakazawa, J. Susantyo, H. Kawarada, S. Koizumi, "Cathodoluminescence of phosphorus doped (111) homoepitaxial diamond thin films" Diam. Relat. Mater. 10, 1652-1654 (2001)
- M. Hasegawa, T. Teraji, S. Koizumi, "Lattice location of phosphorus in n-type homoepitaxial diamond films grown by chemical-vapor deposition" Appl. Phys. Lett., 79, 3068-3070 (2001)

- K. Nakazawa, K. Tanabe, M. Tachiki, H. Kawarada, S. Koizumi, "Excitonic recombination radiation in phosphorus-doped CVD diamonds" Phys. Rev.B 6423 art. no. 235203(2001)
- M. N.-Gamo, C. Xiao, Y. Zhang, E. Yasu, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, T. Suzuki, and T. Ando, "Homoepitaxial diamond growth with sulfur-doping by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition", Thin Solid Films, 382, 113-123 (2001).
- K. Nakagawa, H. Nishimoto, Y. Enoki, S. Egashira, N. Ikenaga, T. Kobayashi, M. N.-Gamo, T. Ando, and T. Suzuki, "Oxidized Diamond Supported Ni Catalyst for Synthesis Gas Formation from Methane", Chem. Lett., 2001, 460-461 (2001).
- H. Zhou, Y. Yokoi, H. Tamura, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. N.-Gamo, and T. Ando,"Quantum Chemical Calculations of Sulfur Doping Reactions in Diamond CVD", Japanese Journal of Applied Physics, 40, 2830-2832 (2001).
- H. Wakimoto, H. Tomokage, Y. D. Kim, W. Choi, Y. Iseri, and T. Ando, "Scanning Probe Field Emission Current Measurements on Polycrystalline Diamond Films", Solid State Phenomena, 78-79, 177-182 (2001).
- W. Choi, E. R. Hwang, N. Nomura, S. Itose, Y. Iseri, T. Ando, Y. D. Kim, and H. Tomokage, "Field Emission Characteristics of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Diamond-like Carbon Films Using Scanning Probe Measurements", Solid State Phenomena, 78-79, 191-196 (2001).
- H. Takaba, K. Kusafuka, M. N.-Gamo, Y. Sato, T. Ando, J. Kubota, A. Wada, and C. Hirose, 'Vibrational sum-frequency observation of synthetic diamonds', Diamond and Related Materials, 10, 1643-1646 (2001).
- T. Takami, T. Mine, I. Kusunoki, M. N.-Gamo, and T. Ando, 'Unusual RHEED patterns of a homoepitaxial diamond (001) surface explained by surface tilt', Diamond and Related Materials, 10, 1655-1658 (2001).
- S. Shimokawa, A. Namiki, M. N.-Gamo, and T. Ando, 'Atomic hydrogen-induced abstraction of adsorbed deuterium atoms on the covalent solid surfaces', Diamond and Related Materials, 10, 1659-1664 (2001).
- I. Kusunoki, Y. Igari, S. Ishidzuka, T. Takami, T. Takaoka, M. N.-Gamo, and T. Ando, 'AFM and XPS studies of a homoepitaxial diamond (001) surface nitrided using 500-eV N²⁺ ion beam', Diamond and Related Materials, 10, 1676-1680 (2001).
- K. Nakagawa, C. Kajita, K. Okumura, N. Ikenaga, M. N.-Gamo, T. Ando, T. Kobayashi, and T. Suzuki, 'Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts', Journal of Catalysis, 203, 87-93 (2001).
- M. Z. Hossain, T. Miki, H. Okuyama, T. Aruga,

T.Tsuno, N. Fujimori, T. Ando, and M. Nishijima, 'Chemisorption of O_2 and CO on K-modified C(100)2x1 surface', Diamond and Related Materials, 10, 2048 (2001).

- I. Kusunoki, M. Sakai, Y. Igari, S. Ishidzuka, T. Takami, T. Takaoka, M. N.-Gamo, and T. Ando, 'XPS study of nitridation of diamond and graphite with a nitrogen ion beam.'Surface Science, 492, 315-328 (2001).
- H. Tamura, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. N.-Gamo, and T. Ando, 'Effect of S and O on the growth of chemical-vapor deposition diamond(100) surfaces', Journal of Chemical Physics, 115, 5284-5291 (2001).
- E. Hayakawa, F. Khanom, T. Yoshifuku, S. Shimokawa, A. Namiki, and T. Ando, "Hot-complex-mediated abstraction and desoprtion of D adatoms by H on Si(100)", Physical Review B, 65, in press (2002).
- K. Ushizawa, Y. Sato, T. Mitsumori, T. Machinami, T. Ueda, and T. Ando, "Covalent immobilization of DNA on diamond and its verification by diffuse reflectance infrared spectroscopy", Chemical Physics Letters, 351, 105-108 (2002).
- Y.L. Li, F. Zheng, Y. Liang, X.F. Ma, S.J. Cui and T. Ishigaki, 'Reaction and Formation of Crystalline Silicon Oxynitride in Si-O-N Systems under Solid High Pressure' J. Am. Ceram. Soc., 84(4), 875-877(2001).
- Y.L. Li and T. Ishigaki, 'Synthesis of Cryatalline Micron Spheres of Titanium Dioxide by Thermal Plasma Oxidation of Titanium Carbide' Chem. Mater., 13(5), 1577-1584(2001).
- T. Ishigaki, H. Haneda, N. Okada and S. Ito, 'Surface Modification of Titanium Oxide in Pulse-modulated Induction Thermal Plasma' Thin Solid Films, 390(1/2), 20-25(2001).
- K.C. Paul, J. Mostaghimi, T. Ishigaki and T. Sakuta, 'Transient Response of Radio Frequency Inductively Coupled Plasma for Pulse Modulation' Plasma Chem. Plasma Process., 21(3), 371-400 (2001).
- Y.L. Li and T. Ishigaki, 'Spheroidization of Titanium Carbide Powders by Induction Thermal Plasma Processing' J. Am. Ceram. Soc., 84(9), 1929-1936 (2001).
- X. Fan and T. Ishigaki, "Mo₅Si₃-B and MoSi₂ Deposits Fabricated by RF Induction Plasma Spraying" J. Thermal Spray Technol., 10(4), 611-617(2001).
- K.Okada, T.Aizawa, R.Souda, S.Komatsu, and S.Matsumoto, "Vibrational studies of microcrystalline diamond and diamond-like carbon by high resolution electron energy loss spectroscopy" Diamond Relat. Mater. 10, 1991 (2001).
- S. Matsumoto and W.J. Zhang, "Synthesis of boron nitride films by microwave plasma chemical vapor

deposition in fluorine-containing gases", Jpn. J. Appl. Phys. 40, L570(2001)

- S. Matsumoto and W.J. Zhang, 'The introducing of fluorine into the deposition of BN: a successful method to obtain high-quality, thick cBN films with low residual stress', Diamond Relat. Mater. 10, 1868(2001)
- W.J. Zhang, S. Matsumoto, K. Kurashima and Y. Bando, 'Structural analysis of cBN films prepared by DC jet plasma CVD form an Ar-N₂-BF₃-H₂ gas system', Diamond Relat. Mater. 10, 1881(2001)
- W.J. Zhang, X. Jiang and S. Matsumoto, "High-quality, faceted cubic boron nitride films grown by chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett. 79. 4530(2001)
- W.J. Zhang and S. Matsumoto, "Raman scattering of cubic boron nitride films deposited from the bias-assisted plasma jet CVD in an Ar-N₂-BF₃-H₂ gas system", New Diamond Frontier Carbon Technol., 11 (2001) 1.
- O.A.Louchev, Y.Sato, H.Kanda, "Postnucleation surface transport-kinetical phenomena and morphological instability in film deposition from vapor" J.Appl.Phys. 89, 2151-59(2001)
- O.A. Louchev, Y. Sato, H. Kanda "Multiwall carbon nanotubes: Self-organization and inhibition of step-flow growth kinetics" J. Appl. Phys. 89 3438-3446 (2001)
- H.Kanda, X.Jia, "Change of luminescence character of Ib diamonds with HPHT treatment" Diamond Relat. Mater. 10, 1665-1669(2001)
- G. Davies, B. Campbell, A. Mainwood, H.Kanda, "Interstitials, vacancies and impurities in diamond"Phys. Stat.Solid A 186, 187-198 (2001)
- I.Kiflawi, H.Kanda and S.C.Lawson, "The effect of the growth rate on the concentration of N and transition metals impurities in HPHT diamonds" Diamond Relat. Mater. 11, 204(2001)
- M. Akaishi, M. D. Shaji Kumar, H. Kanda and S. Yamaoka "Reactions between carbon and a reduced C-O-H fluid under diamond-stable HP-HT condition", Diam. Relat. Mater. 10, 2125-2130 (2001)
- 蒲生西谷 美香、高見知秀、中川清晴、竹内貞雄、
 安藤寿浩、"気相成長によるダイヤモンド単結晶表面の調製"「表面技術」52、927-832
 (2001)
- 安藤寿浩、中川清晴、蒲生西谷美香、"ダイヤモ ンド表面: 無機結晶・有機 分子の境界"「応 用物理」70、1447-1451(2001)
- 石垣隆正、堀内繁雄、'立方晶窒化炭素の魅力' 「ペトロテック」24(5)、374-378(2001)
- 石垣隆正、熱プラズマプロセッシングによる無機 材料のナノ構造制御 「プラズマ・核融合学 会誌」 77(11)、1088-1093(2001)
- 松本精一郎、プラズマジェットCVDによるc-BN膜

の合成、「セラミックデータブック2001」 pp. 167-169 (2001)

- 松本精一郎、アークジェットCVDによるcBN膜の合 成、「表面技術」52(2001)833
- 小泉 聡、渡邊賢司、寺地徳之、神田久生 「n 型ダイヤモンドの合成と発光素子」ニューダ イヤモンド63、vol. 17 No. 4 (2001) pp. 10-16 平成13年10月25日発行.
- H.Kanda, "Colored high pressure high temperature (HPHT) synthetic diamond", Radiation Effects & Defects in Solid, 156 (2001) 163-172
- G. Soucy, M. Rahmane, X. Fan and T. Ishigaki "Heat and Mass Transfer during In-flight Nitridation of Molybdenum Disilicide in an Induction Plasma Reactor" Mater. Sci. Eng. A, 300(1-2), 226-234(2001).
- S. Matsumoto, W.J. Zhang, "cBN synthesis by low-pressure gas phase", J Mater. Res. 16, 3430(2001)
- W.J. Zhang, S. Matsumoto, "Investigations of crystallinity and residual stress of cubic boron nitride films by Raman spectroscopy", Phys. Rev. B 63 (2001) 073201.
- W.J. Zhang, M. Tansho, S. Matsumoto, T. Mori, "¹¹B and ¹⁰B Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Studies of Cubic Boron Nitride Films Prepared by Plasma Chemical vapor deposition", J. Appl. Phys. **89** (2001) 1734.
- 松本精一郎、" プラズマジェット CVD による cBN 膜の合成"、ニューダイヤモンド 17(1), 26-27 (2001).
- 松本精一郎、"C-BN の化学気相成長(CVD)に よる合成"、FC レポート 19(2001) 19-21.
- 丸山哲、栗原雅人、石垣隆正、菱田俊一、佐藤洋 一郎 "熱プラズマ処理により表面修飾され たグラッシーカーボン粉末およびその電気化 学特性" 無機マテリアル、8(290)、 37-43(2001).
- S. Yamaoka, M. D. Shaji Kumar, H. Kanda and M. Akaishi, "Crystallization of diamond from CO₂ fluid at high pressure and high temperature", J. Cryst. Growth 234, 5-8 (2002)
- N.Ohashi, T.Ishigaki, N.Okada, T.Sekiguchi, "Effect of hydrogen doping on ultraviolet emission spectra of various types of ZnO" Appl.Phys.Lett. 80, 2869-2871(2002)
- E. Hayakawa, F. Khanom, T. Yoshifuku, S. Shimokawa, A. Namiki, and T. Ando, "Hot-complex-mediated abstraction and desoprtion of D adatoms by H on Si(100)", Physical Review B, 65, 033405-1 - 4 (2002).
- K. Ushizawa, Y. Sato, T. Mitsumori, T. Machinami, T. Ueda, and T. Ando,"Covalent immobilization of DNA on diamond and its verification by diffuse reflectance infrared spectroscopy", Chemical

Physics Letters, 351, 105-108(2002).

- K. P. Loh, X. N. Xie, Y. H. Lim, E. J. Teo, J. C. Zheng, and T. Ando, "Surface oxygenation studies on (100)-oriented diamond using an atom beam source and local anodic oxidation", Surface Science, 505, 93-114 (2002).
- Y. F. Zhang, M. N.-Gamo, C. Y. Xiao, and T. Ando, "A novel synthesis method of aligned carbon nanotubes in organic liquids", Japanese. Journal of Applied Physics, 41, L408-L411 (2002).
- Y. F. Zhang, M. N.-Gamo, C. Y. Xiao, and T. Ando, "Synthesis of 3C-SiC nanowhiskers and emission of visible photoluminescence", Journal of Applied Physics, 91, 6066-6070 (2002).
- K. Nakagawa, T. Hashida, C. Kajita, N. Ikenaga, T. Kobayashi, M. N.-Gamo, T. Suzuki, and T. Ando, "Diamond-supported metal catalyst: A novel medium for hydrogen production from methanol decomposition", Catalysis Letters, 80, 161-164 (2002).
- Y. F. Zhang, M. N.-Gamo, K. Nakagawa, and T. Ando, "Synthesis of aligned carbon nanotubes in liquid", Journal of Materials Research, 17, 2457-2464 (2002).
- Y. F. Zhang, M. N.-Gamo, C. Y. Xiao, and T. Ando, "Liquid Phase Synthesis of Carbon Nanotubes", Physica B, 323, 293-295 (2002).
- Y.-D. Kim, W. Choi, C.-H. Wang, T. Ando, H. Jeon, S.-Y. Chang, and H. Tomokage, "Field-Emission Activation on Boron-Doped Chemical-Vapor-Deposited Polycrystalline Diamond Films", Japanese Journal of Applied Physics, 41, 3081-3084 (2002).
- 蒲生西谷美香,中川清晴,鈴木俊光,安藤寿浩, "ダイヤモンド表面の化学と炭素系ナノマテ リアルの合成",触媒,44,246-252 (2002).
- 三井 正,関口隆史,蒲生西谷美香,張亜非,安藤寿浩,"カーボンナノチューブのプラズマC VD合成における硫化水素の添加効果",表面 科学,23,720-725 (2002).
- 蒲生西谷美香,中川清晴,張亜非,太田慶新,蒲 生秀典,安藤寿浩,"アルコール中でのカーボ ンナノチューブの液相合成",表面技術,53, 129-133 (2002).
- 蒲生西谷美香,中川清晴,安藤寿浩,"アルコー ル液体中でのカーボンナノチューブの液相合 成", NEW DIAMOND, 66, 11-16 (2002).
- T. Taniguchi, T. Teraji, S. Koizumi, K. Watanabe and S. Yamaoka, "Appearance of n-type semiconducting properties of cBN single crystals grown at high pressure", Jpn. J. Appl. Phys., 41 pp. L109 – L111 (2002).
- T. Yamada, A. Sawabe, S. Koizumi, T. Kamio, K. Okano, "Growth of homoepitaxial diamond doped with nitrogen for electron emitter", Diamond Relat. Mater., 11 (2): 257-261 (2002)

- YG. Chen, M. Hasegawa, H. Okushi, S. Koizumi, H. Yoshida, T. Sakai, N. Kobayashi,"Electrical properties of graphite/homoepitaxial diamond contact", Diamond Relat. Mater., 11 (3-6), 451-457 (2002).
- S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda,"Formation of diamond p-n junction and its optical emission characteristics", Diamond Relat. Mater., 11 (3-6), 307-311 (2002).
- J. Chevallier, F. Jomard, Z. Teukam, S. Koizumi, H. Kanda, Y. Sato, A. Deneuville and M. Bernard, "Hydrogen in n-type diamond" Diamond Rerat. Mater., 11 (8): 1566-1571 (2002)
- K. Okano, T. Kamio, T. Yamada, A. Sawabe and S. Koizumi "Electron emission from N-doped homoepitaxially grown diamond" J Appl. Phys., 92 (4): 2194-2197 (2002)
- T. Sekiguchi and S. Koizumi "Characterization of a diamond p-n junction using electron-beam-induced current and cathodoluminescence" Appl. Phys. Lett., 81 (11): 1987-1989 (2002).
- T. Graf, M. S. Brandt, C. E. Nebel, M. Stutzmann and S. Koizumi, "Electron spin resonance of phosphorus in n-type diamond" Phys. Stat. Sol. A, 193 (3): 434-441 (2002).
- 片桐雅之、小泉 聡、Milos Nesladek, 渡邊賢司、 神田久生 「pn接合の紫外線センサへの応用」 ニューダイヤモンド68、vol. 19 No. 1 (2003) pp. 20-21 平成13年10月25日発行.
- 丸山 哲、栗原 雅人、石垣 隆正、渡邊 賢司、 滝澤 利雄、守吉 佑介 "球状フェノール樹 脂粉末の熱プラズマ処理により調製した多孔 性炭素粉末の電気化学特性"日本化学会誌、 2002(1)、27-35.
- Andrzej HUCZKO, Grzegorz CHOJECKI, Jerzy GOLIMOWSKI, Joanna KOWALSKA, Dariusz DZIADKO, Hideki TANAKA, Takamasa ISHIGAKI "Plasma Processing of Incineration Ashes" Ecological Chemistry and Engineering(CHEMIA I INŻYNIERIA EKOLOGICZNA), 9, 9-20(2002).
- T. Ishigaki, N. Okada, N. Ohashi, H. Haneda and T. Sakuta, "Non-Thermal/Equilibrium Effects in High Power Pulsed ICP and Their Application to Surface Modification of Materials" Pure Appl. Chem., 74(3), 435-439(2002).
- Y.L. Li and T. Ishigaki, "Synthesis and Structural Characterization of Titanium Oxide and Composites by Thermal Plasma Oxidation of Titanium Carbide" Thin Solid Films, 407(1-2), 79-85(2002).
- T. Ishigaki. H. Haneda, S. Hishita, N. Okada and S. Ito, "Surface Modification of Titanium dioxide Irradiated by Pulse-Modulated High Power ICP"Trans. Mater. Soc. Jpn., 27(1), 55-58(2002).

- M. Kurihara, S. Maruyama, K. Ohe, T, Osawa, H. Tanaka and Y. Moriyoshi and T. Ishigaki, "Plasma-Modified MCMB Powders for Anode of Li Ion Secondary Battery" Trans. Mater. Soc. Jpn., 27(1), 63-66(2002).
- N. Ohashi, T. Ishigaki, N. Okada, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi and H. Haneda, "Effect of Hydrogen Doping on UV Emission Spectra of Various Types of ZnO" Appl. Phys. Lett., 80(16), 2869-2871 (2002).
- Y.L. Li and T. Ishigaki, "Thermodynamic Analysis of Nucleation for Anatase and Rutile from TiO₂ Melt" J. Crystal Growth, 242(3/4), 511-516(2002).
- Y.L. Li and T. Ishigaki, M. Uchida and Y. Matsui, "Formation of Ti₂AIC Nanocrystals via Vapor-Condensation through the Thermal Plasma Vaporization of TiC and Al"日本セラミックス協 会学術論文誌、110(9)、830-833(2002).
- 田中秀樹、滝澤利雄、守吉佑介、栗原雅人、丸山 哲、石垣隆正," 粒径を変えた球状フェノー ル樹脂粉末の熱プラズマ処理により合成した 炭素粉末" J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., 9(301), 517-525(2002).
- 石垣隆正, セラミック工学ハンドブック(第2版), 第1編 原料、5.人工原料の一般的な合成 法、5.3気体からの合成法((社)日本セラミ ックス協会編、第2分冊(応用)、p.p.72-74、技報堂出版(2002))
- 石垣隆正 "反応性熱プラズマを用いた無機材料 合成"高温学会誌、28(3)、98-106 (2002).
- 石垣隆正、電子顕微鏡法の実践と応用写真集、Ⅱ. 応用写真論文 ・カーボン、窒素関連物質 超硬質材料 "超硬質窒化炭素(cubic C3N4) -第一原理計算で予言された物質-"(社) 日本鉄鋼協会・(社)日本金属学会共同出版委 員会、p.189、日本金属学会(2002).
- 羽田肇、李迪、大橋直樹、石垣隆正、斎藤紀子," 活性粉体の新しい合成法・修飾法 - 酸化亜 鉛粉体を例に-"ケミカルエンジニアリング、 47(8)、52-58(2002).
- W.J. Zhang, S. Matsumoto, Q. Li, I. Bello, ST. Lee, "Growth Behavior of Cubic Boron Nitride Films in a Two-Step Process: Changing Bias Voltage, Gas Composition, and Substrate Temperature", Advanced Functional Materials, 12(4) 250-254, 2002
- X. Jiang, K. Helming, WJ. Zhang, S. Matsumoto, "Growth Characteristics and Texture of Cubic Boron Nitride Films Produced by CVD" Chemical Vapor Deposistion", 8(6) 262, 2002
- W.J.Zhang, H.Kanda, S.Matsumoto,
 "Cathodoluminescence of cubic boron nitride films deposited by chemical vapor deposition "

Appl.Phys.Lett. 81(18) Oct. 3356(2002)

- CY. Chan, WJ. Zhang, S. Matsumoto, I. Bello, ST. Lee, "A Nanoindentation study of thick cBN films prepared by chemical vapor deposition", J. Cryst. Growth, 247(2) 438-444, 2002
- 松本精一郎, "アークジェット CVD 法による cBN 膜の合成と評価", 精密工学, 68(12) 1521-1525, 2002
- T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Koizumi, I. Sakaguchi, T. Sekiguchi, and S. Yamaoka, "Ultravioket light emission from self-organaized p-n domains in cubic boron nitride bulk single crystals grown under high pressure", Appl. Phys. Lett., 81 p4145 (2002).
- O.A.Louchev, "Transport-kinetical phenomena in nanotube growth" J.Crystal Growth 237-239 (2002) 65-69
- J.R.Hester and O.A.Louchev "Nanoparticle-templated carbon nanotube ring nucleus formation" Appl.Phys.Lett. 80 (2002) 2580-2582
- O.A.Louchev "Formation mechanism of pentagonal defects and bamboo-like structures in carbon nanotube growth mediated by surface diffusion" phys.stat.sol.(a) 193(2002) 585-596
- O.A.Louchev, Y.Sato and H.Kanda, "Morphological stabilization, destabilization, and open-end closure during carbon nanotube growth mediated by surface diffusion" J.Appl.Phys. E 66(7) 011601-1-17(2002)
- O.A.Louchev, Y.Sato and H.Kanda, Mechanism of thermokinetical selection between carbon nanotube and fullerene-like nanoparticle formation, J.Appl.Phys. 91, 10074(2002)
- O. A. Louchev, Yoichiro Sato, and Hisao Kanda, "Growth mechanism of carbon nanotube forests by chemical vapor deposition" Appl. Phys. Lett. 80, 2752 (2002)
- I.Kiflawi, H.Kanda and S.C.Lawson, "The effect of the growth rate on the concentration of N and transition metals impurities in HPHT diamonds", Diamond Relat.Mater.11(2002)204
- R. N. Pereira, A. J. Neves, W. Gehlhoff, N. A. Sobolev, L. Rino and H. Kanda "Annealing study of the formation of nickel-related paramagnetic defects in diamond", Diamond and Related Materials, 11(2002) 623-626
- V. A. Nadolinny, J. M. Baker, M. E. Newton and H. Kanda "EPR studies of a nickel?boron centre in synthetic diamond", Diamond and Related Materials, 11, (2002) 627-630
- M.Benabdesselam, P.Iacconi, E.Gheeraert, H.Kanda, D.Lapraz and D.Biand, "Themoluminescent properties of Ni and Co doped synthetic, high pressure, high temperature diamonds: Application to ionising radiation dosimetry" Radiation Protection Dosimetry, 100 (2002) 329-332
- S. Yamaoka, M. D. Shaji Kumar, H. Kanda and M.

Akaishi "Crystallization of diamond from CO_2 fluid at high pressure and high temperature", J. Crystal Growth, Volume 234, Issue 1, January 2002, Pages 5-8

- S. Yamaoka, M. D. Shaji Kumar, H. Kanda and M. Akaishi "Formation of diamond from CaCO₃ in a reduced C-O-H fluid at HP-HT", Diamond and Related Materials, 11(2002)1496-1504
- S. Yamaoka, M. D. Shaji Kumar, H. Kanda and M. Akaishi, "Thermal decomposition of glucose and diamond formation under diamond-stable high pressure-high temperature conditions, Diamond and Related Materials, 11, (2002), 118-124
- O.A.Louchev, "Transport-kinetical phenomena in nanotube growth", J. Crystal Growth, 237-239, 65 (2002)
- 田中秀樹、滝澤利雄、守吉佑介、栗原雅人、丸山 哲、石垣隆正 "粒径を変えた球状フェノール 樹脂粉末の熱プラズマ処理により合成した炭 素粉末"J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., 9(301), 517-525(2002).
- Y.L. Li and T. Ishigaki "Core-Shell Micron Composite of Titanium Oxide and Carbide by Controlled Thermal Plasma Oxidation" Chem. Phys. Lett., 367(5-6), 561-565(2003).
- Y.L. Li and T. Ishigaki "Incongruent Vaporization of Titanium Carbide in Thermal Plasma" Mater. Sci. Eng. A., 345(1-2), 301-308(2003).
- 11.2 特許出願
- 渡邊賢司、安藤寿浩、神田久生、佐藤洋一郎、坂 口勲、蒲生美香 ホウ素添加ダイヤモンドの ホウ素濃度の簡易測定方法 特許 3030311(1998)
- 安藤寿浩、蒲生美香、ダイヤモンド半導体デバイ ス及びその製造方法 特願平 11-174722
- 安藤寿浩、蒲生美香、紫外線発光デバイス及びその製造方法 特願平 11-174723
- 寺地徳之、小泉 聡、 半導体ダイヤモンドへの 低抵抗オーミック電極及びその形成方法 特 願平 11-249910
- 石垣隆正、羽田肇、作田忠裕、熱プラズマのエネ ルギー制御法、特許 2920207(H. 11. 4. 30)
- 守吉佑介、池上隆康、石垣隆正、小松正二郎、板 東義雄、佐藤忠夫、清水禎樹、多成分系ナノ チューブの合成法、特開平 11-139821
- 栗原雅人、丸山哲、 石垣隆正、佐藤洋一郎、炭 素材料およびその製造方法、特願平 11-18906
- 松本精一郎、W. Zhang, 立方晶窒化ホウ素および その気相成長法 No. 348883 (2000)
- 小泉 聡、渡邊賢司、神田久生、ダイヤモンド紫 外光発光素子、特願 2000-403818

- 牛澤浩一、佐藤洋一郎、安藤壽浩、核酸とダイヤ モンドの結合方式及びダイヤモンド・モノヌ クレオチド結合体並びにダイヤモンド・核酸 結合体、No. 393331 (2000)
- 安藤寿浩、蒲生美香、n型半導体ダイヤモンド及 びその製造方法 特開 2001-7011835
- 安藤寿浩、蒲生美香 n型ダイヤモンド電子放出 素子および電子デバイス 特開 2001-068011
- 大吉啓司、安藤寿浩 電子放出薄膜の製造方法 特開 2001-283722
- 岡田勝行、守吉佑介、清水禎樹、小松正二郎、中 空超微粒子体とその作製法、089739(2001)
- 清水禎樹、守吉佑介、岡田勝行、小松正二郎、分 子ジョイントおよびその作製方法、091294 (2001)
- 安藤寿浩、蒲生美香、張亜非、3C-SiC ナノウィス カーの合成方法、特願 2001-191226
- 安藤寿浩、蒲生美香、張亜非、有機液体による高 配向整列カーボンナノチューブの合成方法お よびその合成装置、特願 2001-193629
- 三井正、関口隆史、蒲生美香、張亜非、安藤寿浩、 吸熱反応を利用した機能性ナノ材料の製造方 法、特願 2001-346418
- 石垣隆正、渡邊賢司、李亜利、片岡英二、球状酸 化チタン粉末の製造法、特願 2001-78969
- 石垣隆正、大橋直樹、羽田 肇、坂口勲、関口隆 史、岡田展宏、酸化亜鉛基紫外発光体の製造 方法、特願 2002-081515
- 小野志津子、栗原雅人、丸山哲、石垣隆正、セン サの製造方法、特願 2002-142154
- 石垣隆正、高周波熱プラズマ流の均質化方法、特 願 2002-379733
- 寺地徳之、小泉 聡、神田久生 埋め込み金属層 をもつ単結晶ダイヤモンドとその形成方法 (特許第 3303135)(2002-5-10)
- 寺地徳之、小泉 聡、神田久生 マイクロホール を有している金属薄膜の形成方法 (特許第 3265363 号) (2002-1-11)
- 小泉 聡、渡邊賢司、片桐雅之、神田久生 深紫 外線センサー 特願 2002-256880
- 栗原雅人、丸山哲、石垣隆正、炭素材料およびその製造方法ならびにそれを用いた電池、特願 2003-073218
- 石垣隆正、非反応性溶射膜を有する炭化珪素質焼 結部材及びその製造方法、特願 2003-026365

11.3 プレス発表等

c BNにおけるNEAの発見(平成10年7月2

8日)日刊工業

- パルス変調高周波誘導熱プラズマ装置の開発 (平成11年7月21日)日刊工業など
- パルス変調高周波誘導熱プラズマ装置の開発(平 成11年7月28日)日経産業など
- イオウドープによるn型半導体ダイヤモンド薄 膜の合成(平成11年9月1日)日刊工業
- 立方晶窒化ホウ素薄膜の合成(平成12年4月26日) 日刊工業など
- ダイヤモンド pn 接合による紫外線 LED (平成 13 年 6 月 8 日)朝日新聞など
- 酸化亜鉛の紫外発光高効率化(平成14年6月2 4日)日経産業など
- ダイヤモンドで紫外線発光、(平成 14 年 11 月 5 日) 宝島社ウルトラ ONE、

発行日 平成15年3月31日独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第7号

「スーパーダイヤモンド」に関する研究

編集·発行 独立行政法人物質·材料研究機構物質研究所

〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1 電話 029-859-2000 FAX 029-852-7449