

先端機能性材料研究センター  
(機能性スーパーダイヤモンド)

1 9 9 8

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第104号

# 目 次

1. 研究概要及び構成 .....	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 .....	4
1.4 研究会 .....	4
1.5 執筆担当 .....	5
2. $sp^3$ 結合性BN薄膜の合成に関する研究 .....	6
2.1 緒言 .....	6
2.2 実験結果 .....	6
2.3 その他の成果 .....	7
3. イオン化蒸着法によるBN薄膜の合成に関する研究 .....	9
3.1 はじめに .....	9
3.2 実験方法 .....	9
3.3 実験結果および考察 .....	10
3.4 おわりに .....	14
4. 直流窒素放電に関する研究 .....	15
4.1 はじめに .....	15
4.2 イオン移動度と電荷交換 .....	15
4.3 電子エネルギー .....	16
4.4 電荷分布 .....	17
4.5 計算結果 .....	17
4.6 陽極に入射する電子のエネルギー分布 .....	18
4.7 まとめ .....	19
5. バイアスパ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 .....	20
5.1 緒言 .....	20
5.2 実験 .....	20
5.3 結果と考察 .....	21
5.4 まとめ .....	23
6. 立方晶窒化ホウ素(c-BN)単結晶表面に関する研究 .....	24
6.1 はじめに .....	24
6.2 実験 .....	24

6.3	低速電子線(LEED)による表面構造	25
6.4	二次電子放出分光法(SEE)による表面構造の変化	28
6.5	エネルギー損失分光法(EELS)	29
6.6	オージェ電子分光法(AES)	30
6.7	水素化学吸着の可能性およびまとめ	31
7.	ダイヤモンドのエピタキシャル成長に関する研究	33
7.1	ホモエピタキシャル成長	33
7.2	ヘテロな基板上への高品質単結晶ダイヤモンド合成	43
8.	BドーピングしたP型半導体ダイヤモンドの電気的特性	50
8.1	はじめに	50
8.2	実験方法	50
8.3	実験結果	51
8.4	考察	53
8.5	まとめ	55
9.	<i>n</i> 型半導体ダイヤモンド薄膜の作製	57
9.1	はじめに	57
9.2	リンドーピングエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長	57
9.3	結晶性の評価	57
9.4	電気特性の評価	58
9.5	結論	60
10.	ラジカルビームエピタキシーに用いるラジカルビームの特性に関する研究	61
10.1	はじめに	61
10.2	実験装置	61
10.3	結果及び考察	62
10.4	まとめ	63
11.	高圧合成ダイヤモンドの不純物と光学特性	65
11.1	序	65
11.2	窒素	65
11.3	ホウ素	68
11.4	ニッケル	68
11.5	コバルト	69
11.6	シリコン	69
11.7	リン	70

11.8	結語	70
11.9	謝辞	70
12.	ホウ素添加ダイヤモンド結晶の光学特性評価に関する研究	72
12.1	はじめに	72
12.2	実験方法	72
12.3	残光の温度特性	72
12.4	残光の発光メカニズム	73
12.5	まとめ	73
13.	熱プラズマプロセッシングに関する研究	75
13.1	基盤技術としての熱プラズマプロセッシングの特徴	75
13.2	高周波熱プラズマによるパウダープロセッシング	76
13.3	パルス変調高周波熱プラズマの発生—新しいプラズマ中の物理・化学過程の実現—	79
14.	ダイヤモンド表面の化学吸着に関する研究	82
14.1	はじめに	82
14.2	実験方法	83
14.3	Cl <sub>2</sub> ガスと水素化ダイヤモンド表面との相互作用	83
14.4	塩素吸着ダイヤモンド表面からの塩素の脱離	84
14.5	塩素吸着表面とルイス塩基との反応	86
14.6	まとめ	89
15.	残された問題と将来展望	91
15.1	cBN合成に関する研究について	91
15.2	ダイヤモンドに関する研究について	91
15.3	評価に関する研究について	92
15.4	基盤技術に関する研究について	92
16.	研究成果	93
16.1	発表論文	93
16.2	特許出願	98
16.3	受賞・表彰	98

補遺 プラズマ CVD 法による窒化ホウ素膜，窒化炭素膜，ダイヤモンドの合成に関する研究

## 第1章 研究概要及び構成

### 1. 1 はじめに

平成5年度から平成9年度の5年間の先端機能性材料研究センター(以下、先端材料センターと略称)における研究課題はプロジェクト研究「機能性スーパーダイヤモンド」(平成5年度ー平成9年度)に関連するものと、経常的研究としての「基盤技術」に関するものに大別される。平成5年度に発足した「機能性スーパーダイヤモンド」計画は、立方晶窒化ホウ素(cBN)とダイヤモンド(C)を対象とした研究であり、今期の中心的課題であった。また、「基盤技術」は先端材料センターの前身である超高温ステーション時代から引き継がれたガスプラズマ技術の研究(プラズマの発生、制御、計測及び合成への応用)が中心であったが、平成6年度以降は結晶表面の制御技術に関する研究もこれに加えた。

「機能性スーパーダイヤモンド研究」はダイヤモンドが機能性材料として多様で優れた性質をもった素材であること、特にその優れた電氣的、光学的な性質から従来の材料を凌ぐ半導体材料、あるいはオプトエレクトロニクス材料などとして有望な性質をもっていること、また一方ではこれらの優れた特性を引き出すための基盤的な技術の開発が必要であることから提案されたものである。この研究では当所で開発された化学気相法(CVD法)を合成法の基本とし、上記のような応用に不可欠な基盤技術としてのエピタキシャル成長と不純物ドーピングを中心的課題として設定した。もう一つの課題物質であるcBNは、ダイヤモンドに似た結晶構造を持っているが、これも、ダイヤモンドと同様に将来の機能性材料として期待されている物質である。高压合成法のみが確立された合成技術であり、ダイヤモンドにおける気相合成法のように、高压を利用しない合成法が開発されればその実用的な価値は非常に高いと期待されていた。これら2つの物質について共通した点は、それぞれが層状構造と3次元構造という異なった結晶構造(多形)をもっている点であり、これらの結晶構造をどう制御して合成するかということは、結晶成長機構という観点からも大変興味深い問題であった。我々が研究を提案した当時、cBNに関しても多くの試みが行われ、その生成が確認はされるものの、例えば明瞭な形態をもった結晶が得られるまで

に制御性の高い手法が開発されておらず、当所における実験でも同様であった。このような背景からこの2物質に関するプロジェクトが発足することとなった。

### 1. 2 研究概要

#### 1. 2. 1 はじめに

今期の研究成果は多岐にわたるので、以下にその概要を示した。また、第15章にプロジェクトリーダーから見た成果の意義、位置づけを簡単に記した。

#### 1. 2. 2 立方晶窒化ホウ素(cBN)に関する研究

ここでの研究の目標は、ダイヤモンドのCVD法に匹敵する、相純度、結晶性の良いcBNを合成する方法を開発することである。以下のように物理蒸着法(PVD法)、化学気相法(CVD法)についての研究を行った。

##### (a) バイアス制御式スパッタリング法(PVD法の一つ)

ホウ素のターゲットと窒素・アルゴン混合気体とを使って、約600℃で加熱されたシリコン基板上にバイアス制御下でスパッタリングを行うことにより、大部分がc-BNから成る厚さ200-300nmの薄膜を得た。線幅は広いが、報告されているc-BNのX線回折線すべてを観測することができた。薄膜は10-20nmのcBN粒子と、結晶粒界にある少量の六方晶系の窒化ホウ素(hBN)から成っていることが示され、明瞭なcBNの電子回折パターンが観察された。

##### (b) 化学ビーム析出法(CVD法の一つ)

ジボラン( $B_2H_6$ )、アンモニア( $NH_3$ )および水素ガスを原料としたラジカルビーム源を用い、シリコン基板上に異なった条件下で層状構造をもつ菱面体窒化ホウ素(rBN)と六方晶窒化ホウ素(hBN)、また立体構造をもつウルツ鉱型(wBN)とに対応する電子回折パターンを示す薄膜が析出することを示した。

##### (c) レーザを使った高周波(RF)プラズマCVD法

エキシマレーザ(Ar-F)による紫外線照射と組み合わせた容量結合プラズマCVD法によって、独特の形態をもつ窒化ホウ素の薄膜が形成された。照射領域内

では入射レーザービームに向かって成長する針状の析出物が認められ、照射を受けていない領域では滑らかな膜が観察された。薄膜全体のX線回折により、hBNおよびwBNのものと同様に認められるピークが確認された。これら一連の実験により、析出速度と形態、構造に対してレーザー照射が及ぼす明瞭な効果が実証された。

#### (d) 誘導結合型低圧RFプラズマCVD法

ジボラン、窒素、アルゴンのガスを使って、RF(高周波、13.5MHz)式プラズマCVD法により、cBNに特有の赤外吸収スペクトルを示す薄膜を得た。cBNのピークとhBNのピークとの比率はRF出力および負のバイアス電圧に依存することがわかった。

#### (e) イオン蒸着(PVD法の一つ)

DCプラズマによる窒素ガス活性化と電子銃を使った加熱によるホウ素蒸発とを組み合わせた方法によって、室温から800℃の基板温度範囲でシリコン基板上に窒化ホウ素の薄膜を析出させた。300℃以下の条件で作成した薄膜は非晶質であり、最も硬かった。非晶質の薄膜は、800℃までの熱処理によってもほとんど硬度変化を示さなかった。この熱的な安定性は、応用上有用な性質である。

#### (f) LEEDおよびAESによるcBN表面の研究

高圧合成c-BN単結晶を用い、低速電子線回折(LEED)およびオージェ電子分光法(AES)によってcBNの表面についての実験を行った。水素処理による(111)表面には、(1×1)の構造を示す回折パターンが観察され、(100)には(2×1)が観察された。このような規則構造を実現できる表面処理の条件範囲は、(100)表面の方が(111)表面の場合よりも狭いということがわかった。オージェ損失ピークの解析から、いずれの場合にも表面がcBN構造を維持していることが示された。

#### (g) cBNおよびダイヤモンド表面の理論的研究

反応機構の理論的予測から合成への取り組みを支援すべく、B-N-H系およびC-H系のクラスターモデルを組み分子軌道(MO)法によって、cBNおよびダイヤモンドの水素化表面の性質を理論的に検討した。cBNについては、(100)表面におけるN-H結合は安定であるが、光励起によって水素脱離が促進されることを示した。ダイヤモンドについては、水素化(111)表面におけるクラスターモデル計算より、電子捕獲によってア

ニオンサイトを形成することにより、空きサイトを大いに安定化すること(1.5-1.9eV)ができることがわかった。アニオンのサイトが存在することにより、メチルラジカルの吸着確率が変化し、それによって成長のメカニズムに影響が及ぶことが予測される。

### 1. 2. 3 ダイヤモンドに関する研究

エピタキシャル成長技術及び不純物制御技術を開発することが主たる目標であり、以下のような成果が得られた。

#### (a) シリコンおよびニッケル基板上の成長

他の実験機関で開発された「バイアス結晶核生成法」と呼ばれる方法を利用して、シリコン上のエピタキシャル成長実験を行なった。約1ミクロンの深さ分解能を持つ顕微ラマン分光光度計による測定から、エピタキシャル成長膜には通常の薄膜(多結晶膜)には見られない新しいラマンスペクトルが観測され、シリコンとダイヤモンド薄膜の境界に新しい相が存在することが示された。

#### (b) 基板表面上の核形成の理論的解析

基板表面の吸着エネルギー( $E_a$ )及び拡散の活性化エネルギー( $E_d$ )が基板表面の曲率に依存するというギブズ=トンプソンの理論をダイヤモンドの気相成長に適用した。成長に寄与する主要な活性分子種であるメチルラジカル( $CH_3$ )について理論計算を行ない、基板上の凹みの曲率半径がnmオーダー以下の領域になると、凹み内ではラジカル濃度が顕著に増大し、結晶核形成の確率が増大することを示した。

#### (c) リンドープによるn型半導体ダイヤモンド単結晶膜の合成

マイクロ波プラズマ式CVD法により、フォスフィン( $PH_3$ )ガスを原料ガスに加えることにより天然ダイヤモンドの(111)表面上にn型半導体ダイヤモンドのエピタキシャル薄膜(単結晶薄膜)を成長させ、ホール効果測定によりn型伝導を確認した。電気伝導度の温度依存性により、活性化エネルギー( $E_a$ )が約0.40eVであることがわかった。二次イオン質量分析(SIMS)と粒子誘導X線放射(PIXE)とにより、リンの分析を行なった。この実験の成功は、ダイヤモンド結晶中への水素取り込みを抑制できたことにあると考えられる。この結果はn型ダイヤモンドについてホール効果、電気伝導度の温度依存性、不純物分析など必要な

データをすべて備えた初めての報告である。

(d) シリコン，ホウ素，水素のドーピング量に対する気相中の酸素の影響

シリコン(Si)，ホウ素(B)および水素(H)のドーピングに対する酸素ガス，水蒸気の影響を調べるため，マイクロ波プラズマCVD法による一連の実験を行った。気相中の酸素はドーピング量減少の効果を持ち，シリコンの場合に最も顕著な効果が見られ，ホウ素および水素の場合にも認められた。シリコンは石英ガラス製試料ホルダー，反応室の壁に由来するものであり，水素は原料ガスから，ホウ素はp型半導体合成のために加えたジボランガスに由来する。低下に対する影響は，Siで最も大きくSi>B>Hという関係にある。ダイヤモンド格子への酸素そのものの組み込みは認められなかった。

(e) (111)面上での高結晶性エピタキシャル膜の合成

これまで(111)面上に結晶性の良い膜を合成することは困難であったが，約700℃の，通常より低い基板温度の条件下で成長を行うと高品質のエピタキシャル膜が(111)面上でも成長することを見出した。この条件では，ダイヤモンド中に取り込まれる水素濃度も通常より明確に低下することが明らかとなった。

(f) HREELS および SFG 分光法による単結晶の研究

高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)および和周波生成(SFG)分光法を用いた単結晶表面の化学吸着構造に関する共同研究を行った。水素化した表面の(111)および(100)表面についての研究により，水素化した(111)表面にメチル基(CH<sub>3</sub>)が存在していることが初めて明らかとなった。また，単結晶表面を研究するためHREEL，SFG分光法，およびプラズマ反応器を組み合わせた独自の試料処理・測定システムを導入した。SFGシステムについては，波数領域が3000cm<sup>-1</sup>の範囲から1500cm<sup>-1</sup>の範囲にまで拡大し，それによって酸素の化学吸着状態についての観察が可能な段階となった。

## 1. 2. 4 評価に関する研究

(a) 分光を利用した評価技術の研究

ダイヤモンドや窒化ホウ素の薄膜を評価するために必要な，水平方向及び深さ方向に約1ミクロンの分解能を有する共焦点光学系をもつ顕微ラマン分光光度計を整備し，エピタキシャル成長過程，ホウ素ドーピング

半導体などの研究に利用した。顕微光ルミネセンス(PL)分光システムを導入し，結晶中の光中心，不純物分布についての研究に使用した。

(b) ダイヤモンドの光中心に関する研究

高圧合成あるいは気相合成(CVD)ダイヤモンドを使って，個別研究や共同研究を行い，ニッケル，コバルト，ホウ素，シリコンに起因する新しい光中心を見出した。

- i) 分光法とESRを使ってニッケル中心について一連の研究を行い，新しい電荷状態を見出した。
- ii) コバルトを触媒とした高圧法で合成されたダイヤモンドについて，1.989eVから2.590eVまでの領域にゼロフォノン線のある新しい発光スペクトルが見い出され，コバルトに起因する発光中心と帰属した。
- iii) ホウ素にドーピングした高圧合成及び気相合成ダイヤモンドに，4.6eVを中心とする新しい発光バンドが観察された。この発光は約130Kで発光強度が最大となる。その温度依存性は未知の捕獲中心に関連していると推論された。
- iv) シリコンを加えた金属触媒を使って高圧条件下で合成されたダイヤモンドについての観測から，気相合成ダイヤモンドで見い出された1.682eV付近の発光・吸収中心がシリコンに関連するものであることを示す有力な証拠を得た。
- v) ホウ素をドーピングしたダイヤモンドについて，秒単位という長い減衰時間を持つ発光が見い出された。2.1eVおよび2.5eVにおける二つの発光バンドの温度依存性，動的挙動の解析から，活性化エネルギーが0.35eVの捕獲中心が関与していることが示された。このエネルギー値はホウ素中心の値に一致することから，ホウ素が捕獲中心となっていることが推論された。

(c) ホウ素ドーピングp型ダイヤモンドのラマンスペクトル

プラズマCVD法で合成した種々のホウ素濃度をもつ10-20ミクロンの結晶を用い(111)面及び(100)面について高濃度までS/Nが良好で，非ダイヤモンド構造に起因する信号のないラマンスペクトルを示す結晶を得ることができた。スペクトルの変化から，シリコンなどで観察されているFano効果を明確に観測することができた。

## 1. 2. 5 基盤技術に関する研究

## (a) 熱プラズマに関する研究

大気圧附近における高周波熱プラズマを利用した材料合成に関する研究を行った。モリブデンシリサイド ( $\text{MoSi}_2$ ) の場合、プラズマ処理で安定相である正方晶粉末を熔融状態を経由させることにより、準安定である六方晶及び組成の異なるシリサイドを含む粉末が生成した。準安定相の生成は自由エネルギーの温度依存性から、組成の変化はシリコンの蒸発によるものではなく状態図から予想される傾向に一致することが示された。また、インフライト窒化実験を行い、処理条件と窒化との関連を明らかにした。窒化処理によって窒化ケイ素を分散させた材料が合成でき、靱性、高温強度が改良される。ガラス状炭素を処理することにより、リチウムイオン二次電池用電極として電流容量が大きくなり、電圧特性にも改良が認められた。このように熱プラズマのもつ約1万度の高温、プラズマ領域を離れる際の急速な冷却現象などを効果的に利用することにより、物質の形態、結晶構造、化学組成などを短時間で制御し、また通常の方法では得られない特徴を有する材料を合成することが可能である。さらにプラズマ処理の制御性、選択性を向上させることを目的としてパルス熱プラズマ装置を初めて試作し、その動作特性を調べた。

## (b) 微結晶ダイヤモンドを試料とした FTIR 分光法、TPD, RGA による表面制御の研究

比表面積が約  $20\text{m}^2/\text{g}$  のサブミクロンサイズのダイヤモンド粉末試料を用い、フーリエ変換赤外線 (FTIR) 分光法、反応ガス分析 (RGA) 法および熱脱離 (TPD) 法によって、ダイヤモンド表面への各種ガス状元素の化学吸着、反応および熱脱離についての系統的研究を行った。調べた表面化学吸着元素は、水素 (H)、重水素 (D)、酸素 (O)、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、窒素 (N) およびその他の官能基である  $\text{CH}_x$ ,  $\text{CF}_x$ , OH,  $\text{NH}_2$  などである。H, D, O および F が化学吸着した表面は安定で、 $200\text{--}300^\circ\text{C}$  以下においては、空気に触れてもスペクトルに影響を与える変化は認められなかった。一方、塩素化された表面は反応性が高く、例えば水蒸気およびアンモニアと反応し、 $-\text{OH}$  および  $-\text{NH}_2$  と置換されることなどが示された。

## 1. 3 研究グループの構成員

総合研究官

守吉佑介 (平成3年4月—平成4年3月)

佐藤洋一郎 (平成4年4月—平成8年3月)

主任研究官

加茂陸和

松本精一郎

神田久生

畑野東一

田中耕二

石垣隆正

小松正二郎

安藤寿浩

三重野正寛

渡邊賢司

岡田勝行

研究員

小泉 聡

客員研究官

楠 勲 (東北大学教授)

吉田豊信 (東京大学教授)

作田忠裕 (金沢大学教授)

鈴木俊光 (関西大学教授)

川原田洋 (早稲田大学教授)

古知政勝 (静岡理工科大学教授)

清田英夫 (東海大学講師)

## 1. 4 研究会

先端材料研究会

第1回 1993年5月13日

「熱プラズマによる材料プロセッシング」

M. I. Boulos (シェールブルック大学)

第2回 1995年2月14日

「溶液法によるダイヤモンド薄膜の合成」

V. P. Novikov

(ベラルーシ固体・半導体物理研究所)

第3回 1996年8月4日

「ダイヤモンド繊維の合成と応用」

P. W. May (ブリストル大学)

第4回 1996年8月23日

「ダイヤモンド合成における気相反応の質量分析による研究」

P. W. May (ブリストル大学)

第5回 1996年10月16日

「誘導プラズマによるダイヤモンド作成について」

J. O. Berghaus

第6回 1996年10月23日

	「ペンシルバニア州立大学における材料研究の最近の話題」	第3章	田中耕二
	R. Roy (ペンシルバニア州立大学)	第4章	畑野東一
第7回	1996年11月12日	第5章	三重野正寛
	「アモルファス Si:C:H 膜の原子状水素を用いた CVD について」	第6章	安藤寿浩
	A. M. Wrobel (ワルシャワ大学)	第7章	安藤寿浩
第8回	1997年3月3日	第8章	安藤寿浩
	「高温下のダイヤモンドのラマンスペクトル測定について」	第9章	小泉 聡
	M. Mermoux (グルノーブル工科大学)	第10章	岡田勝行
		第11章	神田久生
		第12章	渡邊賢司
		第13章	石垣隆正
		第14章	安藤寿浩
<b>1. 5 執筆担当</b>		第15章	佐藤洋一郎
第1章	佐藤洋一郎	第16章	佐藤洋一郎
第2章	小松正二郎	補 遺	松本精一郎

## 第2章 sp<sup>3</sup>結合性 BN 薄膜の合成に関する研究

### 2.1 緒言

本研究の本質は、一言で云えば、「紫外光照射下・荷電粒子(電子・イオンなど)存在下での sp<sup>3</sup>結合性非平衡相物質の化学的気相成長(CVD)」である。なぜこのような条件下で、熱力学的平衡相である sp<sup>2</sup>結合性の六方晶 BN ではなく、sp<sup>3</sup>結合性 BN が成長するのか？

sp<sup>3</sup>結合性物質の表面における成長反応としてダイヤモンドのCVDに関しての研究例が多い。ここでは、基本的に、表面におけるラジカル反応が想定されている。一方、筆者等は、「表面の負イオン性サイトと前駆体分子とのSN2反応モデル」を提案しつつあり、豊富な自由電子の存在するプラズマCVDや、熱フィラメントCVDの環境下では、こちらの方がリアリティーがあると考えている。

一方、紫外光の照射の効果には、(a)気相中でのラジカル等の発生他、表面においては、(b)成長反応の光化学的励起、(c)反応性サイトの生成、(d)成長反応前駆体の表面拡散の促進等が考えられる。

ここで提起した諸問題に関する理解を実験的・理論的に深め、さらには実験的な確認と新しい知見を得ることが出来るように、研究を進めている。

### 2.2 実験結果

#### (1) sp<sup>3</sup>結合性 BN 多形の発見

sp<sup>3</sup>結合性物質ではc軸方向の積層法に自由度があるために様々な結晶構造が可能になり(多形現象)、SiCで約160種、ダイヤモンドには4種の天然の多形がある。BNでは立方晶とウルツ鉱型が知られているのみであったが、筆者はレーザー/プラズマ化学的気相成長法(CVD)によってその5H多形が得られることを発見した。多形間には物性的な遜色は見られないため、5H-BNも立方晶BNの優れた材料科学的特性を再現することが期待できる(図2.1)。

#### (2) 表面の負イオン性サイトと前駆体分子とのSN2反応モデル

ダイヤモンド(111)面を例にとると、表面がCVD環境下では水素に吸着されており、それ自体では反応性に乏しい。そこで、プラズマ等により発生した原子状

水素が表面吸着水素を引き抜き、表面に反応性の高いラジカルサイトを形成する事が、以降の成長反応のトリガーになると考えられている。

しかし、下図に示すように、この表面ラジカルサイトのC原子が、表面到達電子(プラズマまたは熱フィラメントにより発生)の一つを捕獲し、lone pairを形成、閉殻構造を作ることで、数eVの安定化が生ずることが筆者等により理論予測された。このような負イオン性サイトはラジカルとは反応しにくいことがフロンティア軌道理論より求められる(図2.2)。

しかし、以下のようなSN2反応により、エタンを前駆体としてメチル基が吸着することが分子軌道法により示された。これは、活性化エネルギーが約40kcal/molの吸熱反応であり、典型的なダイヤモンドのCVDの基板温度である800℃程度で良く進行することが予測される。



図2.1 照射光方向への成長

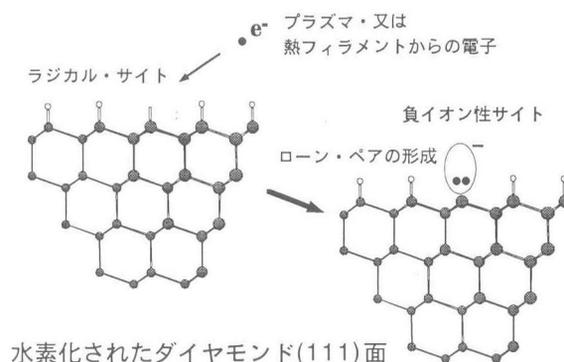


図2.2 anionic vacant sites

このような形式のイオン・分子間表面反応が電荷の関わるすべてのCVDにおいて、重要な役割を演じている可能性が筆者により指摘され、さらに、cBN表面における反応に拡張された。

(3)  $sp^3$ 結合性BN多形における電子欠損効果による構造不安定性(図2.3)

典型的な  $sp^3$ 結合性BNであるcBNの形成においては、ダイヤモンドと同様な  $sp^3$ 結合を作るためにB原子はN原子から電子を1個もらう必要がある。従って、初期核生成におけるcBNクラスターにおいて、安定な  $sp^3$ 結合を得るためには、B原子数とN原子数が一致していることが必要である。しかし、最小クラスターモデルでは、上図のようにそれらは一致していない。この問題を分子軌道法で予測してみると、上の場合では、2価の負イオン化するか、 $-NH_3$ 基を2個導入することで、電荷の収支が合い、安定化が図られる。しかし、中性分子では、 $sp^3$ 結合は安定化できず、図(c)のように、崩れてしまうことがわかる。同様の考察を、 $sp^3$ 結合性BN多形において発展させ、電荷の影響を理論・実験の双方から明らかにしたい。

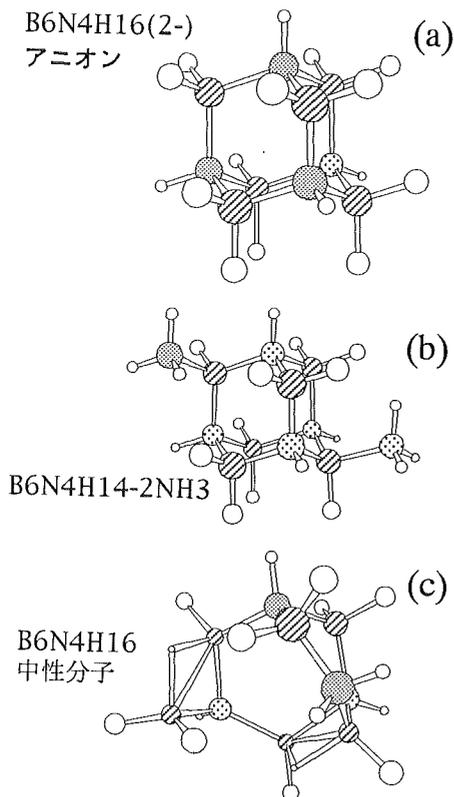


図2.3 構造安定性

(4) CVD環境下でのcBN窒素面の水素吸着による不動態化と紫外光照射によるその活性化

cBN(100)面の窒素面、及びホウ素面、さらにダイヤモンドの(100)面の水素吸着構造を分子軌道法により調べ、ホウ素面及びダイヤモンド表面は $2 \times 1$ で安定化するが、窒素面に限って $1 \times 1$ で著しく安定化することが予測された。この含意は、窒素面の結合手が完全に水素で塞がれ、反応性を失ってしまうことで、このような状況が、cBNのCVDを困難にしている最大の要因の一つであると考えられる。しかし、表面水素と窒素間のLUMOの反結合性とHOMO-LUMO間のエネルギー差より、193nmの紫外光が表面水素を水素分子として脱離させ、結晶表面を活性化〔賦活〕することが予測され、実験的に観察された紫外光レーザーの照射の効果に対する解釈を与えた。

2.3 その他の成果

r-BN薄膜の合成、ダイヤモンド(100)面の原子状水素によるエッチングのin-situ観測の成功など。

参考文献

- 1) "Experimental and theoretical approach to chemical beam epitaxy of cBN", S.Komatsu and Y.Satoh, in "Proceedings of the Applied Diamond Conference '95" (NIST, Gaithersburg, 1995).
- 2) "A stable anionic site on hydrogenated (111) surface of diamond resulting from hydrogen atom removal under chemical vapor deposition conditions", S.Komatsu, J. Appl. Phys. 80(6), 3319-26 (1996).
- 3) "Structural stability of hydrogenated (100) surface of cubic boron nitride in comparison with diamond", S.Komatsu, W. Yarbrough, and Y. Moriyoshi, J. Appl. Phys. 81(12), 7798-7805 (1997).
- 4) "Photochemical depassivation of hydrogenated (100)N surface of cBN", S.Komatsu, J. Mat. Res. 12(7), 1675-1677 (1997).
- 5) "Hydrogen plasma transport and deposition of films from a solid boron source", J. S. Cross, S. Komatsu, J. Tanaka, M. Mieno, Y. Suetsugu, J. Sakaguchi, Y. Moriyoshi, and W. R. Stephenson, J. Mat. Sci. 32, 3277-3282 (1997).
- 6) "Etching of diamond(100) surface by atomic hydrogen: real-time observation by reflection high energy electron diffraction", S. Komatsu, K. Okada, S-B Chou, T. Aizawa, H. Shigetani, J. Tanaka, and Y. Sato, J. Vac. Sci. & Tech. A.,

- 749-753(1998).
- 7) "Concurrent preparation of carbon, boron nitride and composite nanotubes of carbon with boron nitride by a plasma evaporation method", Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, S. Komatsu, T. Ikegami, T. Ishigaki, T. Sato, and Y. Bando, Thin Solid Films 316, 178-184 (1998).
  - 8) "Stable anionic sites on hydrogenated (111) surface of cubic boron nitride resulting from hydrogen atom removal under chemical vapor deposition conditions ", S. Komatsu, to be published in J. Vac. Sci. & Technol. A, Nov/Dec issue (1998).
  - 9) "A new phase of  $sp^3$ -bonded BN; the 5H polytype", S. Komatsu, K. Okada, Y. Shimizu, and Y. Moriyoshi, submitted.
  - 10) "A novel SN2 type surface reaction to result in  $CH_3$  adsorbates on (111) surface of CVD diamond from ethane and anionic sites", S. Komatsu, K. Okada, Y. Shimizu, and Y. Moriyoshi, submitted.
  - 11) "Polytypic forms of  $sp^3$ -bonded boron nitride", S. Komatsu, K. Okada, Y. Shimizu, and Y. Moriyoshi, submitted.
  - 12) "Interaction of Si(100) with atomic hydrogen: Real time observations by reflection high energy electron diffraction", S. Komatsu, K. Okada, Y. Shimizu, and Y. Moriyoshi, in preparation.
  - 13) "Growth of rhombohedral BN films: Real time observations by reflection high energy electron diffraction", S. Komatsu, K. Okada, Y. Shimizu, and Y. Moriyoshi, in preparation.

### 第3章 イオン化蒸着法によるBN薄膜の合成に関する研究

#### 3.1 はじめに

窒化ホウ素(BN)の結晶構造には、低圧相の六方晶BN(h-BN)、菱面体BN(r-BN)、乱層構造BN(t-BN)、そして高圧相の立方晶BN(c-BN)、ウルツ鉱型BN(w-BN)などがある。一方、低圧気相法によるBN薄膜の合成法には、大別して化学蒸着(CVD)法と物理蒸着(PVD)法とがある。これまでに、各種合成法による、BN薄膜に関する研究は多くなされてきたが、近年ダイヤモンドと類似の構造で、高硬度、高熱伝導性など優れた特性を有し、しかも鉄系材料の切削・研磨についてはダイヤモンドをも凌ぐ材質としてc-BNが注目されている。c-BN薄膜はこれまで、プラズマCVD<sup>1,2)</sup>、高周波スパッタリング<sup>3)</sup>、イオンビーム<sup>4)</sup>、レーザー蒸着<sup>5)</sup>、イオンプレーティング<sup>6)</sup>など、CVD法よりはむしろプラズマやイオンを使ったPVD法による合成の試みがなされている。c-BNの高温・高圧法による合成は一定の成果を挙げているが、低圧気相法によるc-BN薄膜の合成に関しては、未だその合成条件や合成のメカニズムについての統一された見解はこれまでのところ確立されていない。

ここでは、c-BN薄膜の低圧気相法による合成と生成のメカニズム解明を指向して、電子銃によるホウ素(B)の熱的蒸発と、イオン等を基板に向かって照射することを同時に行う、所謂イオン化蒸着(IAVD; Ion-assisted vapor deposition)法により、(1)イオン源に導入するガスとしてN<sub>2</sub>+Ar混合ガスを使用し、その混合比を変えて合成、(2)基板として、Si(111)またはSi(100)を用いて合成、(3)基板温度をRT~900度の間で種々変えて合成することなどをテーマとしてc-BN薄膜の合成を試みた。また、得られた膜の組成・構造・組織・物性等に関する評価を行った。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 BN薄膜合成法

BN薄膜は、E型電子銃によりB(純度;99.5%)を蒸発させつつ、サドルフィールド型イオン源(Ion Tech Ltd., FAB110)で発生させたイオンおよび加速された活性化窒素およびアルゴン粒子を基板表面に向かって照射するIAVD法により合成した。合成に用いた装置の概念図と、合成条件をそれぞれFig. 3.1とTable 3.1

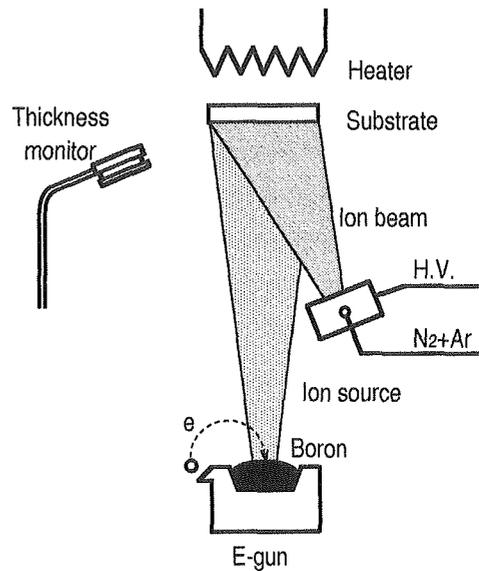


Fig. 3.1 Schematic diagram of the deposition system.

Table 3.1 Deposition conditions of BN thin films

Flow rate of gas	5 ~ 8.3 sccm (const)
Discharge voltage	720 ~ 1070 V
Discharge current	80 mA (const)
Substrate	Si (111), (100)
Substrate temperature	RT ~ 900 °C
Deposition rate	0.3 ~ 2.0 nm/min
Film thickness	150 ~ 300 nm

に示す。サドルフィールド型イオン源に導入するN<sub>2</sub>+Arの混合ガス流量は5~8.3sccm、流量比(Ar/N<sub>2</sub>+Ar); 0~90%となるように設定した。放電電流はいずれの場合も80mA一定、堆積速度はBの蒸発速度で調整して0.3~2nm/min、膜厚は目的に応じて150~300nmとした。成膜中の基板温度は室温(RT), 300, 600, 900°Cとして、pタイプのSi(111), またはSi(100)を基板として試料を作製した。

##### 3.2.2 膜の評価法

得られた膜の組成や構造および組織等に関する評価は、X線マイクロアナリシス(EPMA), フーリエ変換赤外分光(FT-IR), 反射高速電子回折(RHEED)および

走査電子顕微鏡(SEM)などによりそれぞれ調べられた。FT-IRによる観察は、4000~400 $\text{cm}^{-1}$ の波数領域で測定したが、c-BNやh-BNの吸収が強く現れる領域を強調するために、2000~400 $\text{cm}^{-1}$ の範囲を図示することとした。EPMAによる組成分析は入射電子線のエネルギーを10keV、電流0.07 $\mu\text{A}$ として、Si基板上に約150nm堆積させた膜を使って行われた。このエネルギーでは電子線の進入深さが基板にまで及ぶと考えられるため試料を分析する前に、Si中のBの分析を試みたが検出限界以下であり、試料の分析結果に全く影響を及ぼさないことを確認した。標準試料としては、当所でフラックス法により合成された単結晶h-BNを用いた。RHEEDの観察には、FT-IRとEPMA観察を行った試料と同一基板上に堆積された膜について行った。また、得られた膜の微小硬さ( $H_d$ : kgf/mm<sup>2</sup>)の高温特性についても測定した。この評価には、ニコン(株)製の高温表面物性評価装置(TS-1)が使われた。装置で使用されている三角錐ダイヤモンド圧子の対稜角は115°, 荷重(F: gf)を最大1gf、押し込み速度を0.5gf/secとして、押し込み深さ(D:  $\mu\text{m}$ )を測定し、 $H_d$ は次式により求められた。

$$H_d = \alpha F/D^2 \quad (1)$$

ここで、TS-1の場合、 $\alpha = 37.947$ である。

$H_d$ の温度特性は測定装置内を $1 \times 10^{-2}$ Pa程度まで排気し、RTから800 $^{\circ}\text{C}$ の温度( $T_d$ )範囲で測定した。各試料の $H_d$ を測定するのに使用された膜の厚さは、約300nmであった。

### 3. 3 実験結果および考察

各種低圧気相法によりSi基板上に堆積させたBNがc-BNであるか、あるいは層構造のBNであるかの同定は、先ず赤外分光法によるのがもっとも簡便である。EPMAによる組成分析や更なる構造解析のためのRHEEDはその必要に応じて行えばよい。そこで、はじめにイオン源に導入するガス中のArの影響を調べるために、基板温度を500 $^{\circ}\text{C}$ 、堆積速度0.3nm/min一定として、(Ar/N<sub>2</sub>+Ar)流量比を0~90%の範囲で変化させてSi(111)基板上に200nm堆積させた試料について調べた。Fig. 3.2は流量比(Ar/N<sub>2</sub>+Ar)が0~70%の範囲で合成した試料のFT-IRスペクトルである。いずれのスペクトルにも1380 $\text{cm}^{-1}$ と780 $\text{cm}^{-1}$ 付近に二つの吸収のピークがあるが、これらはいずれも層構造BNに特徴的な吸収のピークである。ここで、1380 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは、B-Nの伸縮振動(面内振動)

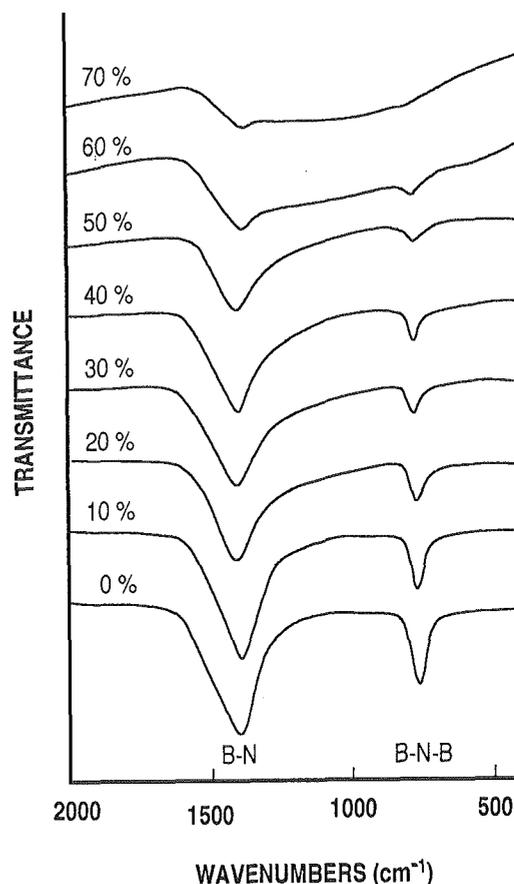


Fig. 3.2 FT-IR spectra of BN films deposited at various gas flow rates of Ar/(Ar+N<sub>2</sub>).

に基づくものであり、ピークの形状は(Ar/N<sub>2</sub>+Ar)流量比が増大すると共に、ブロードになっている。780 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークはB-N-Bの変角振動(面外振動)に基づくものである。流量比が70%以上になるとこれらのピークも明瞭に現れなくなり、層構造のBNですら生成されなくなる傾向を示している。これは、イオン源より照射される活性窒素粒子数が蒸発Bの数に比べて少なくなっているためと思われる。N<sub>2</sub>+Arの混合ガスを使った合成法では、c-BNに基づく1080 $\text{cm}^{-1}$ 付近の特徴的なピークは認められなかった。

つぎに、成膜中の基板温度の影響を調べるために、基板温度をRT, 300, 600, 900 $^{\circ}\text{C}$ にそれぞれ設定し、(Ar/N<sub>2</sub>+Ar)流量比0%, 堆積速度0.3nm/min一定としてSi(111)基板上に150nm堆積させた試料についてFT-IR観察を行った。Fig. 3.3はそれぞれの基板温度で成膜した試料におけるFT-IRスペクトルである。いずれのスペクトルも層構造BNに特徴的な二つの吸収のピークのみで、c-BNに基づく1080 $\text{cm}^{-1}$ 付近の特徴的なピークは認められなかった。B-Nの伸縮振動に基づくピークは成膜温度の上昇と共にシャープになり、B-N-Bの変角振動に基づくピーク位置は成膜

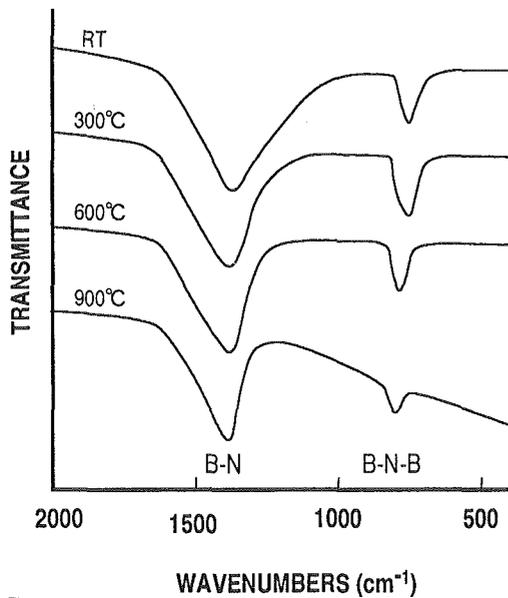


Fig. 3.3 FT-IR spectra of BN films deposited at various substrate temperatures  $T_d$ .

温度の上昇と共に次第に高エネルギー側にシフトしている。このことは、成膜温度の上昇に伴い幾分層構造BNの結晶化が進んでいるが、c-BNは生成されていないことを示唆している。基板にSi(100)を用いて同じ成膜条件で合成してもc-BNを得ることはできなかった。

イオン源に導入するガスのAr/(N<sub>2</sub>+Ar)流量比や基板温度およびSi基板の種類を変えて成膜してもc-BNを合成することはできなかったが、ここで基板温度を変えて成膜した試料についてEPMAによる組成分析と、RHEEDによる構造解析を行うこととした。基板温度を種々変えてSi(111)基板上に150nm堆積させた膜のEPMAスペクトルをFig. 3.4に示す。標準試料として単結晶h-BNのスペクトルを示す。各基板温度で合成した膜のスペクトルともBK $\alpha$ とNK $\alpha$ の二つのピークのみが見られ、他の元素、特に酸素や炭素、に相当するピークは認められなかった。また、いずれの試料のB/N比も、標準試料のそれと比較して、その値はほぼ1:1であり、低温で合成した試料においてさえも可成り化学量論比に近い組成比の膜が得られていることが分かる。また、ここには図示していないが、堆積速度が1 nm/min以上になると、NK $\alpha$ のピークは小さくなり、B過剰となった<sup>7)</sup>。更に、2.7  $\times 10^{-2}$  Paの窒素ガス雰囲気中で、イオンの照射を行わずにBの蒸発のみで堆積した膜においては、NK $\alpha$ のピークは全く認められなかった。このことは、活性な窒素の介在なしにはBNが形成されないを示唆している。

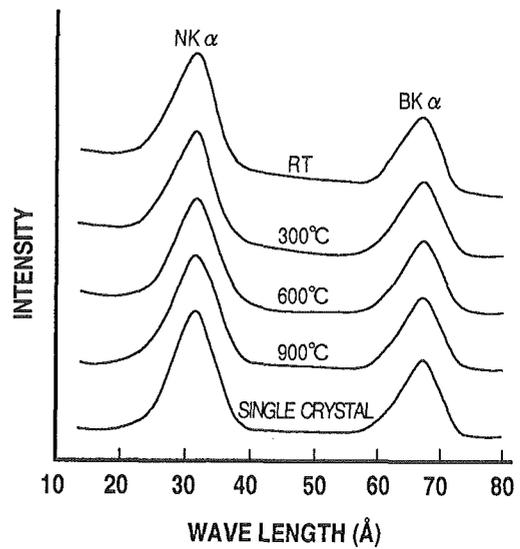


Fig. 3.4 EPMA spectra of BN films prepared at various substrate temperatures  $T_d$ .

RHEEDによって調べた膜の回折像をFig. 3.5に示す。RT(a)と300°C(b)で成膜した試料における各回折線はブロードであるが、600°C(c)と900°C(d)で成膜した試料においては層構造のBNに準じて指数付けすると、(002), (10), (11)および(004)となる回折線であり、部分的に三次元構造のBNを含む<sup>8)</sup>、即ち幾分かのh-BN粒子を含むt-BNが形成されていることを示唆している。低温で合成した膜ほど、h-BNの粒成長と層の面方向の成長が抑制された結果、よりアモルファスなt-BNになっていることがわかった。

Si基板上に堆積した膜をRHEED観察するために、カッターナイフを使って基板から膜を剥がそうとしたとき、基板よりも膜の方が硬いことに気が付いた。通常、層構造のBNはグラファイトやh-BNの例の如く極めて軟らかい。そこで、Si(111)を基板として、種々の基板温度で合成した膜の微小硬さを測定することとした。これに先立ち、組成や構造と共に、微小硬さと組織との関係を明らかにするために、Si基板上に堆積した膜のSEMによる破断面観察を行った。Fig. 3.6(a)~(d)はそれぞれの基板温度で成膜した試料における破断面のSEM観察像である。RT(a)と300°C(b)で成膜した試料はほとんど粒成長していないが、600°C(c)、900°C(d)と基板温度が上昇するに従って粒成長が認められ、その大きさは20-30nm程度の大きさになっている。試料表面の形状も破断面の組織を反映しており、低温で合成した膜ほど平滑であった。成膜温度と粒成長との関連の傾向については、前述のFT-IRやRHEEDの結果とも良く一致している。

Si(111)基板上にそれぞれの基板温度で約300nm堆

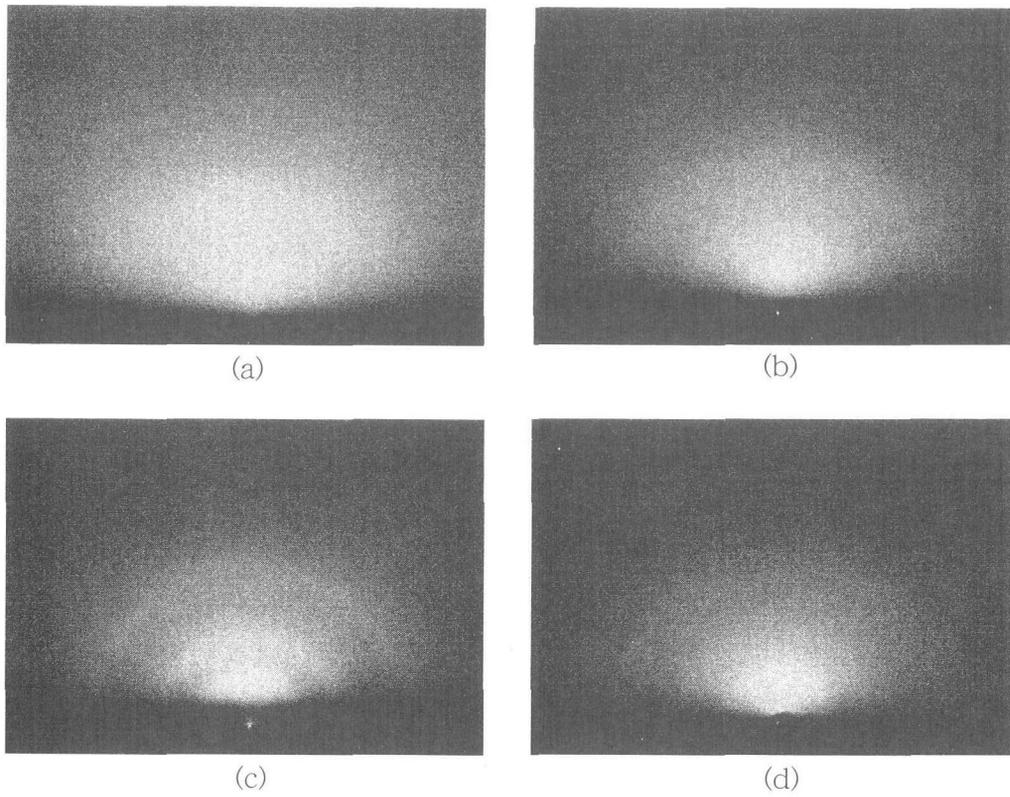


Fig. 3.5 Reflection electron diffraction patterns from the films formed at (a); RT, (b) 300°C, (c); 600°C and (d); 900°C.

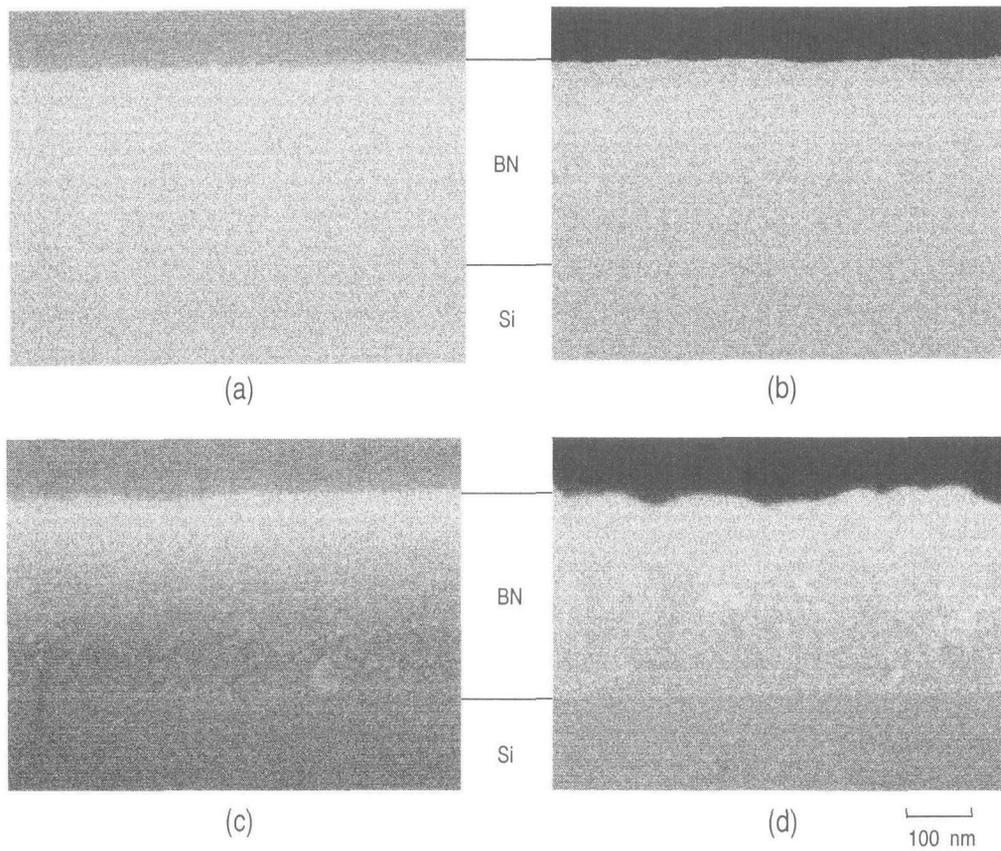


Fig. 3.6 Cross-sectional SEM micrographs of films deposited onto Si substrates at (a) RT, (b) 300°C, (c) 600°C and (d) 900°C.

積させた膜の微小硬さを TS-1 を使って測定した。Fig. 3.7(a)～(f) は、種々の基板温度で成膜した試料と参考のために測定した焼結体 h-BN における F-D 特性の RT～800℃ 間の温度 ( $T_h$ ) 依存性を示す。いずれの薄膜試料においても最大押し込み深さは膜の厚さ以下であり、圧子の先端は基板までは達していないことが分かる。Fig. 3.7において、それぞれの試料の各測定温度 (RT～800℃) における最大押し込み荷重 (1 gf) と、そのときの押し込み深さ  $D$  との関係から、(1) 式を使って計算により求めた微小硬さ  $H_d$  の測定温度  $T_h$  依存性を Fig. 3.8 に示す。RT で成膜した試料の  $H_d$  は Si のそれよりも硬く、成膜温度の上昇と共に硬さは低下した。900℃ で成膜した試料の硬さは、RT で成膜した試料のそれと比較してほぼ 1/3 程度であるが、参考のために測定した h-BN の焼結体よりは 1 桁近く大きな値であった。微小硬さの成膜温度依存性については、上述した構造解析の結果から、高温で成膜した試料ほど、h-BN の粒成長と BN 層の面方向への発達が進んでおり、そのために硬さが低下したものと思われる。このことは、SEM 観察で見られた粒成長の傾向とも良く一致している。また、Si のピッカース硬さはこれまでの報告<sup>9)</sup>によると、約 1050 kgf/mm<sup>2</sup> 程度である。これに対して、本研究では約 4800 kgf/mm<sup>2</sup> であった。これは、用いた三角錐ダイヤモンド圧子の先端の形状が理想的な形ではない、即ち圧子の先端が丸みを帯びているためであると考えられる。圧子先端の形状は、大きな荷重で測定するピッカース硬さに比べて、微小荷重で押し込み深さが小さな本法にその影響が強く現れる。従って、BN 膜における硬さの値も常に標準試料としての Si を基準として評価する必要がある。一方、RT から 800℃ の間の微小硬さの温度依存性に関しては、各試料とも高温領域まで安定した特性を有すると言うことができる。ここで、600℃ 付近で硬さの低下を示すものもあるが、これは基板として用いた Si の硬さが急激に低下した影響によるものであると考えられる。Si の硬さの急激な低下はダイヤモンド構造物質に特有な塑性変形に基づく特異な特性<sup>9)</sup>である。

RT や 300℃ の低温で合成した膜では、硬さの熱的安定性において DLC (diamond-like carbon) に比べて際だった優れた特性を示している。DLC は約 400℃ に加熱されると構造や物理的特性が変化する。例えば、アルゴンガス雰囲気中で約 300℃ まで加熱されると、電気抵抗が非可逆的に約 5 桁も低下し、約 460℃ では膜中に気泡を生ずるようになるという報告<sup>10)</sup>がある。CVD で合成したダイヤモンド膜は熱的安定性におい

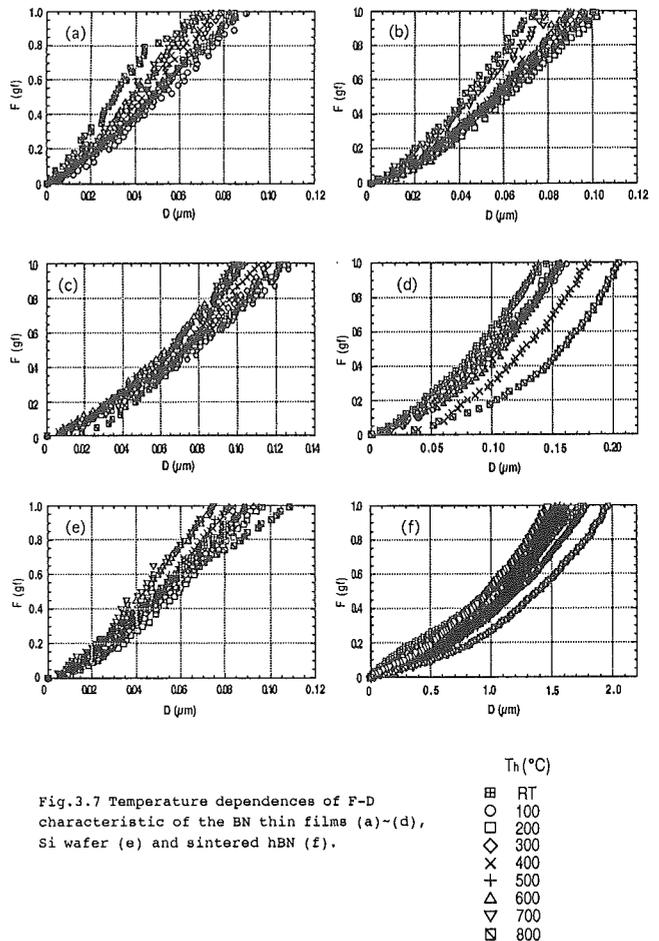


Fig. 3.7 Temperature dependences of F-D characteristic of the BN thin films (a)～(d), Si wafer (e) and sintered hBN (f).

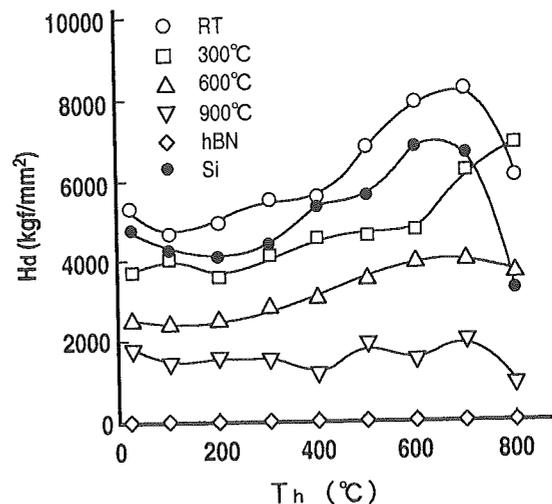


Fig. 3.8 Temperature dependence of the microhardness of BN thin films, Si wafer and sintered hBN.

ては優れているが、DLC ほど薄くてスムーズな膜を得ることは大変困難である。さらに、CVD 法でダイヤモンド膜を合成する場合は、通常基板温度を数

100℃にする必要がある。

本研究で得られたBNはc-BNではなかったが、低温での合成が可能であり、硬さの高温特性に優れ、繰り返しの熱サイクルにも基板から剥離することがないなどの優れた特徴を有する硬質t-BNであった。また、成膜後長期間大気に晒しても膜が基板から剥離したり変質することのない高耐湿・耐水性の膜でもあった。これまでに他の方法で合成されたc-BN膜は成膜後基板から剥離してしまうという、応用面からは本質的欠陥が未だ解決されていない現状を考えると、本IAVD法は優れたコーティング膜合成法であると言えることができる。

### 3. 4 おわりに

電子銃によるBの蒸発と、サドルフィールド型イオン源による活性窒素粒子を基板に向かって同時に照射する方法(IAVD法)により、イオン源に導入するN<sub>2</sub>+Ar混合ガスの流量比や基板温度そしてSi基板の種類など、種々の合成条件を変えてc-BN膜の合成を試みたが、残念ながら初期の目的を達成することはできなかった。しかし、本研究過程で得られたt-BNは層構造のBNであるにも関わらず、硬質であることが分かった。特に、室温で成膜した試料においては基板として用いたSiよりも硬く、しかも800℃の高温領域まで安定であり、熱サイクルに対しても基板から剥離することもない優れた特性を有する膜であることを見いだした。これらのことから、新規な高温コーティング材料としての応用をはじめ、低温で合成した膜ほど硬い特性を示すことから、熱的に弱い基板材料の表面にもコーティングが可能な方法であることを利用して更に広範な応用が期待される。

### 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、BN薄膜の微小硬さの評価に関しては、ニコン(株)の道本隆裕氏に、RHEEDに関しては当所の北見喜三氏と倉島敬次氏に、EPMAに関しては小須田幸助氏に、そしてSEMに関しては堤正幸氏にご協力いただいた。ここに、深謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) S. H. Kim, I. H. Kim and K. S. Kim, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 4023.
- 2) M. Kuhr, S. Reinke and W. Kulisch, Diamond Relat. Mater., 4 (1995) 375.
- 3) M. Mieno and T. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) 1175.
- 4) H. Hofsass, C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, S. Reike and M. Kuhr, Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 46.
- 5) S. Mineta, M. Kohata, N. Yasunaga and Y. Kikuta, Thin Solid Films, 189 (1990) 125.
- 6) C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H.-J. Erler, H.-J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick and G. Reisse, Thin Solid Films, 72 (1980) 19.
- 7) 田中耕二, 電子情報通信学会誌(C-II), J79-C-II (1996) 191.
- 8) J. Thomas, Jr., N. E. Weston and T. E. O' Connor, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1963) 4619.
- 9) I. V. Gridneva, Yu. V. Milman and V. I. Trefilov, phys. stat. sol. (a) 14 177.
- 10) S. M. Ojha and L. Holland, Thin Solid Films, 40 (1977) L31.

## 第4章 直流窒素放電に関する研究

### 4.1 はじめに

前世紀の中頃ガイスラー等によって始まった低圧気体放電に関する研究は、その発光スペクトルの解析が量子理論を開花させたばかりでなく、非平衡プラズマの工業的利用を導く等多くの恩恵を与えてきた。スパッタリング法による難合成物質の薄膜化もその一つと言える。一世紀半に及ぶ研究によって放電に関する多くの事柄が明らかにされて来たのであるから不明な点など無いように思えるのであるが、事実はこれと異なり放電の主要な部分で今だ解明されていない部分が存在する。それは放電の持続に関する項目であり、放電電圧や放電電流が何によって決まるかと言う問題である。話を簡単にするため直流二極放電に限定して放電の持続機構を定性的に述べれば次のようになる。Fig. 4.1(b)に示すように陰極の前面には陰極降下部と称する強電界部分が存在する。この電界によって加速された正イオンが陰極を衝撃し、陰極表面から電子を放出させる。この電子をここでは一次電子と呼ぶことにする。一次電子は陰極降下部で加速され放電管内の気体をイオン化するのに十分なエネルギーを得、陽極に向かって進行しながら気体の電離や励起をする。つまりイオン衝撃による一次電子の発生と一次電子によるイオンの生成が放電の持続機構になる。

上述の定性論から定量的な話に移るためには、放電機構の各部分について詳細な検討が必要になる。まず低圧気体中のイオンに強い電界を加えた場合、イオンはどのような挙動を示すかを調べなければならない。これによって陰極に入射するイオンのエネルギー分布が明らかになるはずである。つぎに陰極から放出された一次電子が陰極降下部を進行中に電界によってどれ程加速されるか、気体分子やイオンとの衝突によりどの程度エネルギーを失うかを調査しなければならない。この結果から電子のエネルギー分布を陰極からの距離の関数として算出し、電離衝突の頻度を見積ることが出来るはずである。イオンの生成密度が放電の持続条件を満たすこと、および電荷密度分布から得られる電位分布が陰極降下部の電位分布と一致することを確認できれば、直流二極放電の持続に関する定量理論は完成したことになる。放電中に発生するイオン種が少ないことから、水素放電の持続について多くの文献

があるが<sup>1-5)</sup>、理論と実験結果が全て一致している訳ではなく必ずしも定量理論が完成されているとは言い難い。さらに希ガスを除くと他の気体について、この問題はあまり取り上げられていないようである。

スパッタリング法によって薄膜を合成する際、ターゲットに入射する正イオンの電流密度やエネルギー分布が、得られる薄膜の組成や性状に大きな影響を及ぼすことは自明である。また合成物が絶縁性の薄膜であれば合成中の膜の表面電位も同様な影響を与え得る。そして合成中のターゲットおよび合成膜の近傍の様子は上述の直流放電における陰極近傍の状況と全く同じであり、これらの部分で放電の持続条件が満たされなければ当然放電は停止するか不安定な間欠放電となる。従って組成や性状の均質な薄膜をスパッタリング法によって合成するための指針を得るには、ターゲットおよび合成膜の表面近傍の様子を上述の観点から検討する必要がある。そこでAlNやBN膜等の窒化物薄膜を合成することを目的とした窒素の直流放電において、ターゲットから合成膜表面に至る放電空間の電位分布や電荷密度分布について放電の持続と言う観点から検討し、実験結果との比較を行ったので報告する。

### 4.2 イオン移動度と電荷交換

上述のように陰極降下部には急峻な電位勾配が存在するため、荷電粒子が衝突間に電界から得るエネルギーは広範囲におよぶ。このような荷電粒子と気体分子との衝突による気体分子の励起や電離および電荷交換等の反応は多岐におよぶため、反応を網羅して放電機構を解明することは非常に困難である。従っていかに簡潔なモデルで陰極降下部を表現し得るかが理論的取扱の重要点となる。

問題とする空間には電子とイオンが同時に存在するが、それらの自由行程や平均エネルギーは著しく異なるため、同じ近似はほとんど成立しない。このため電子とイオンは別々のモデルで論議しなければならない。そこでまずイオンに関してこれまで主として用いられて来たモデルについて述べる<sup>6)</sup>。

低圧の気体の中に気体分子のイオンが存在し、その場所に直流電界が印加されればイオンは気体分子と衝突するまでは電界によって加速されるが、衝突によ

てその速度を減じ、再び電界によって加速されることになる。イオンの速度が衝突の度にはほぼ0となる仮定すれば、金属の電気抵抗と同じ移動度モデルが成り立つ。電界強度をFとし、イオンの平均自由行程を $\lambda$ 、イオンの質量をmとすれば、移動度 $\omega$ はおおよそ次式で表わされる。

$$\omega = (e \lambda / 2mF)^{1/2} \quad (1)$$

ここでeは素電荷量である。この仮定を陰極降下域に当てはめると以下のような結論が得られる。

- 1) 陰極に入射する正イオンの速度は陰極近傍の電界強度のみによって決まり、陰極降下域全体の電位差  $V_c$  (V) や放電電圧  $V_d$  (V) には依存しない。括弧内は単位を示す。
- 2) 正イオンは気体分子と衝突を繰り返しているのだから、そのエネルギー分布は気体分子にほぼ等しいはずである。

陰極に入射する正イオンのエネルギー分布を実測した報告によれば<sup>9)</sup>、上記の結論とは異なり、陰極近傍の電界強度から計算された速度よりはるかに高い速度のイオンが検出され、エネルギー分布も気体分子の分布より広範であった。

この難点を克服するために考えられた機構が電荷交換過程である。つまり電界によって加速されたイオンが電気的に中性な気体分子と衝突した時その運動エネルギーを気体分子に渡すだけでなく電荷も渡してしまうような衝突である。この衝突による電界方向の速度減少は少ないため、電荷交換衝突の頻度が他の衝突の頻度に比べて多ければエネルギー的には無衝突に近い

結果を招く<sup>7)</sup>。従って陰極に入射する正イオンのエネルギー分布は、気体分子のエネルギー分布と比べて高いエネルギー成分を有することになり、実験結果を説明し得る。ただし電荷交換衝突の頻度を示す部分断面積はそれほど正確に求められている訳ではないため、このモデルの定量性についての任意性は依然として残る。

### 4. 3 電子エネルギー

陰極降下部における一次電子の振る舞いに関するモデルは比較的簡単である。電子の気体分子に対する自由行程はイオンに比べて長いため、陰極降下部内での衝突は大抵無視されている。従って Fig. 4.1(b) の A 点における一次電子の平均エネルギーは  $V_c$  (eV) にほぼ等しくなる。その後一次電子は陽極に向かって進行しながら気体分子との衝突によって、そのエネルギーを減じる。生じた衝突が電離衝突であれば電子-イオン対を生成し、A 点から陽極に至る部分にプラズマを発生させる。電離衝突によって生じた電子を、ここでは二次電子と呼ぶことにする。二次電子の平均エネルギーは  $\sim 10$ eV であり、一次電子の平均エネルギーとは明らかに異なる。プラズマ部が長ければ一次電子の平均エネルギーは二次電子の平均エネルギーに近づくことが予想されるが、このような状態ではもはや放電そのものが成り立たない。つまり陽極に達する一次電子の平均エネルギーが放電気体の電離電圧より充分高い値であるような条件でのみ放電が持続し得る。

このモデルでは陰極降下内における一次電子と気体分子の衝突を無視しているのであるから、陰極降下内

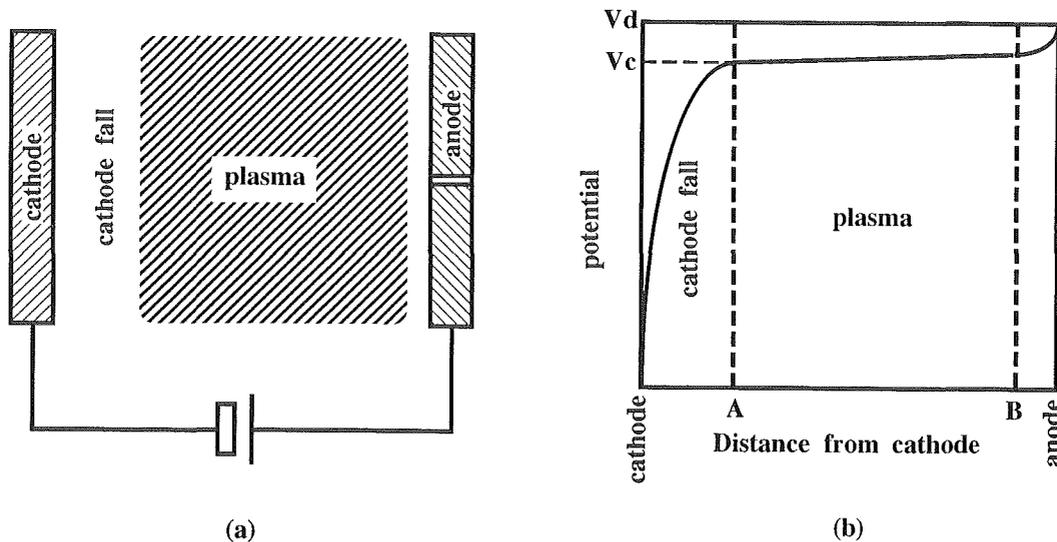


Fig. 4.1 Schematic diagram of potential distribution in DC discharge  
 (a) electrodes set up  
 (b) potential distribution

での電子-イオン対の発生は考慮していない。従って A 点を通してプラズマ部から拡散してきたイオンのみが陰極を衝撃し得ることになり、イオン電流は一次電子電流と共に陰極降下内では一定となる。

#### 4. 4 電荷分布

上記のモデルを窒素ガスの直流放電に当てはめ、窒素イオンは簡単のために  $N_2^+$  のみとして、陰極降下内における電荷分布を計算すれば以下ようになる。

$$d^2V/dx^2 = (\rho_e - \rho_i) / \epsilon_0 \quad (2)$$

式(2)はポアソンの方程式であり、 $x$  は陰極からの距離、 $V$  は陰極の電位を 0 (V) とした  $x$  における電位、 $\rho_e$ 、 $\rho_i$  はそれぞれ電子電荷密度とイオン電荷密度、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。このモデルでは電子およびイオンの陰極降下内での衝突を、ほぼ無視しているのだからそれらの速度  $v_e$  と  $v_i$  は  $m_e$  と  $m_i$  をそれぞれの質量として、式(3)と式(4)で表わされる。

$$1/2(m_e v_e^2) = e(V + V_c) \quad (3)$$

$$1/2(m_i v_i^2) = \alpha e(V_c - V + V_i) \quad (4)$$

$V_c$  と  $V_i$  は電子とイオンの初速度によるエネルギーを  $e$  で割った値である。また  $\alpha$  は電荷交換衝突によるエ

ネルギー損失の補正項である。単位面積あたりの電子電流  $i_e$  と電子電荷密度および、単位面積あたりのイオン電流  $i_i$  とイオン電荷密度との関係は式(5)および式(6)で表わされる。

$$\rho_e = i_e / v_e \quad (5)$$

$$\rho_i = i_i / v_i \quad (6)$$

電子電流とイオン電流の比は陰極のイオン衝撃による電子放出率であるが、ここでは簡単のため 1 とする。また  $V_c = 10$ 、 $V_i = 1$ 、 $V_e = 1000$  として計算を行うことにする。

#### 4. 5 計算結果

上記の仮定に基づく計算結果を Fig. 4.2 に示す。(a) は電子密度分布であり、(b) はイオンの密度分布を示している。両図を比較すれば明らかなように陰極から 1 mm 以内を除けば電子密度はイオン密度の 1/100 以下であり、陰極表面でも 1/20 以下である。従ってイオン衝撃による陰極の電子放出率が多少変化しても、陰極降下部における電荷密度分布はほとんど影響を受けず、この部分における電位分布も変化しないことになる。ただし放電電流密度は直接影響を受けて変化する。つまり上記の計算例は直流の定電圧放電に相応し

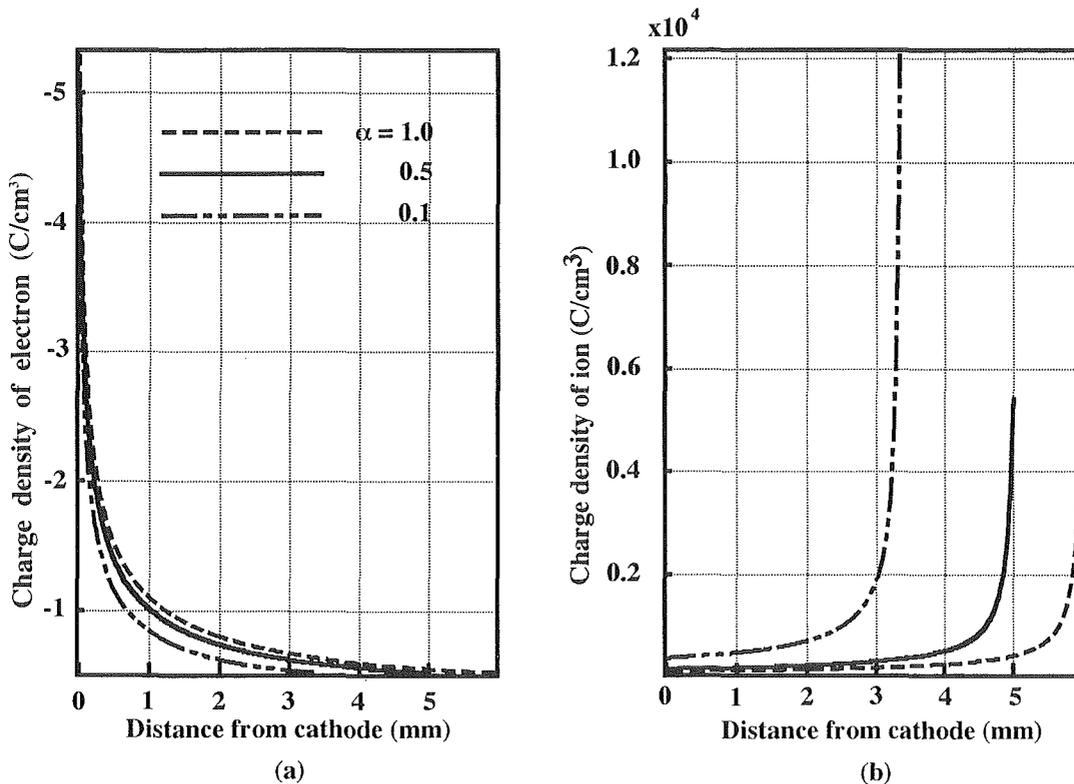


Fig. 4.2 Distributions of charge density in cathode fall region

- (a) electron
- (b) ion

ており、放電中の放電電流の変化が、陰極表面の電子放出率の変化に対応していることを示唆している。

陰極を衝撃するイオンの平均エネルギー  $E_i$  を、上記の例について求めると以下ようになる。電荷交換衝突に関する補正係数  $\alpha$  の値1.0, 0.5および0.1に対して  $E_i=998$ (eV), 498(eV), 99(eV)である。 $\alpha=1.0$ は完全無衝突であり、 $\alpha=0.5$ は衝突によって陰極降下内で得るべきエネルギーの50%を、また  $\alpha=0.1$ は90%をそれぞれ失ったのであるから計算により求めた  $E_i$  の値は妥当であると言える。実際に  $\alpha=1.0$ となるような放電が生じていることを Davis 等が報告している<sup>6)</sup>。彼等によれば0.5TorrのAr放電において、放電電圧を400V, 500V, 600Vとした場合、陰極を衝撃する  $Ar^{++}$ の平均エネルギーは放電電圧にほぼ等しく、上記計算例の  $\alpha=1.0$ の場合に一致する。このことから圧力が比較的低い場合の直流放電においては、上記のモデルは充分適用し得ることが分かった。

陰極降下内における荷電粒子の振る舞いに関する報告の多くは電子の電荷分布を無視し、電位分布を直線で近似している。上記のモデルからも電子の電荷分布を無視することは妥当と思われるが、直線で近似した電位分布から計算されたイオンの電荷分布から得られる電位分布は直線にはならないため、仮定は満足されず放電の持続条件も組み入れられていない。本モデルではポアソンの式を基礎にしているため電位分布と電

荷密度分布は矛盾することはなく、陰極降下部の厚さも自動的に算出され放電の持続条件が必然的に組み入れられている。

#### 4. 6 陽極に入射する電子のエネルギー分布

イオン衝撃によって陰極から放出された一次電子は、陰極降下部の端まで達する間に加速されほぼ  $V_c$  (eV)のエネルギーを有し陽極に向かって進行する間に気体分子との衝突によってそのエネルギーを減じる。衝突過程は複雑であるが一回の衝突によるエネルギー損失を分布関数で表わすことによって統計的に処理し得る。この損失分布関数としてはでき得る限り簡単な関数が望ましいため、ここでは衝突によって減少するエネルギーが  $E_c$  から  $E_c+dE_c$  の範囲にある電子の確率  $f(E_c)dE_c$  を次式で表わすことにする。

$$f(E_c)dE_c = E_c \exp(-E_c)dE_c \quad (7)$$

Fig. 4.1(b)のA点における一次電子の平均エネルギーを500(eV)とし、窒素分子に対する全断面積を  $3.88 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ としてプラズマ部を進行する一次電子のエネルギー分布が進行と共にどのように変化するかを計算により求めた。放電の圧力が0.2Torrの場合について計算結果をFig. 4.3(a)に示す。A点からの距離が増すにつれてピーク位置が低エネルギー側に移動し、ピーク幅は増加して行くことが分かる。距離が30mmにな

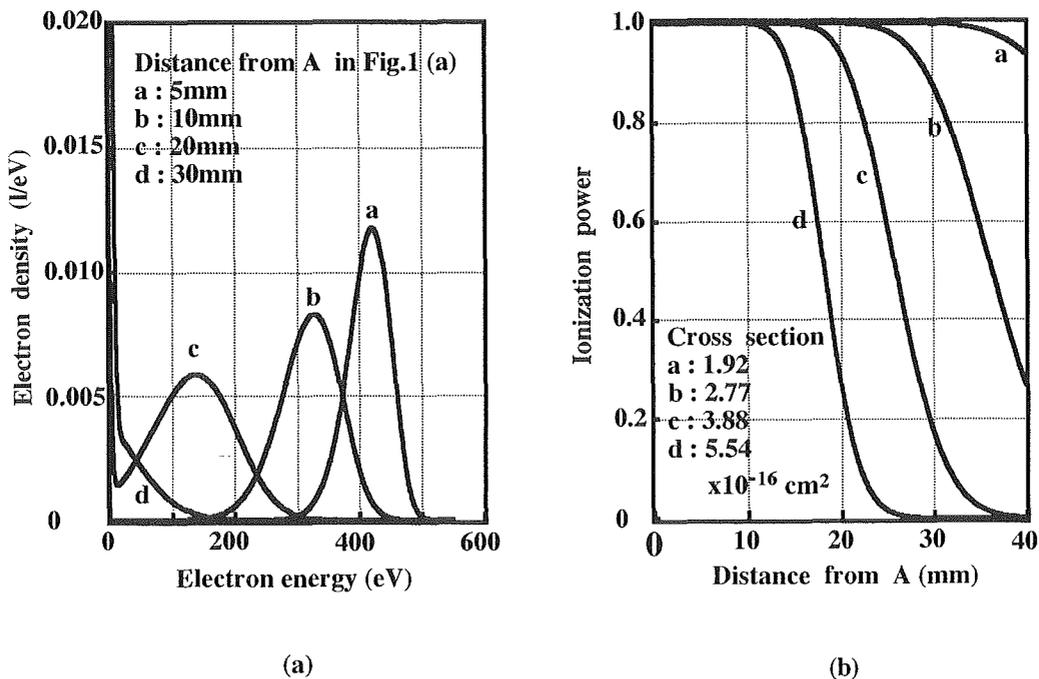


Fig. 4.3 Energy distribution and Ionization power of primary electron  
 (a) energy distribution  
 (b) ionization power

ると100eV以上の電子はわずかである。電子衝撃による実効的なイオン化エネルギーは約100eVであるからA点からの距離が30mm以上ではイオン化はほとんど生じてないと考えられる。つまり放電電圧を500Vに保ったままで、陽極をこの距離より長くすれば放電は停止することになる。このことをより明確にするために、100eV以上のエネルギーを有する電子が一次電子中に存在する割合をイオン化能と定義し、A点からの距離によってイオン化能がどのように変化するかを、全断面積をパラメータとして計算した。結果をFig. 4.3(b)に示したが、全断面積が $3.88 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ の場合、A点からの距離が20mm以上ではイオン化能が急激に減少することが明らかに示されている。また全断面積が小さい場合は、衝突確率が減少するため、電極間距離が長くても放電は持続し得ることも示している。さらにこの計算結果は衝突の全断面積を推定する方法を示唆している。つまり放電圧力と放電電圧を一定に保ったまま、陰極-陽極間距離を増加させて行き、放電電流が急激に減少する電極間距離を測定すれば、Fig. 4.3(b)から全断面積を推定し得る。

0.2Torrの窒素の直流放電において陽極に設けた小孔から高真空中に流入する電子のエネルギー分布を測定した。放電電圧 $V_d$ は850V、電極間距離は24mmである。この場合、一次電子の平均エネルギーは $V_d$ (eV)に極めて近いことが分かった。このことは実際の一次電子のエネルギー分布が、Fig. 4.3(a)のエネルギー分布曲線aに相応していることを示している。またFig. 4.3(b)との比較から実際の全断面積は $3.88 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ より小さいことが予想される。

Fig. 4.1(b)のBと陽極の間には通常電子シースが存在し、陽極の前面に暗部を生じ、電極とプラズマとの接触電位差に相当する電圧が観測される。この電位差は放電の圧力や放電電流等に大きく影響され、陰極-陽極間の距離が短くなると暗部はほとんど認められなくなり、電圧も小さくなる。上述の測定では陽極の前面に暗部は認められなかったため、電子シースによる電位差は無視した。このような放電状態において電極

間距離を変えて陽極に入射する一次電子のエネルギー分布を測定すれば、衝突の全断面積をより正確に推定し得る。

#### 4. 7 まとめ

窒素の直流放電において、放電の持続条件と言う観点からイオンと電子の振る舞いについて各種計算を試み、実験結果と比較した。その結果次のような結論を得た。

陰極降下部の電荷密度分布計算にポアソンの式を導入することによって、電位分布と電荷密度分布の間の矛盾をなくすと共に、陰極降下部の厚さを算出できた。

プラズマ部における一次電子の振る舞いを記述するために、エネルギー損失分布関数を導入することによって、陰極-陽極間距離と放電の持続について知見を得た。

放電気体分子と一次電子との衝突の全断面積を推定方法を提示した。

本モデルでは陰極降下内の衝突を無視したが、プラズマ中を進行する一次電子と場合と同様な方法でこの部分にも衝突過程を導入し得る。そのことが陰極降下内の電荷密度分布の計算をより正確化し得る可能性を有していると思われる。

#### 参考文献

- 1) O. Fukumasa, R. Itatani, and S. Saeki, J. Phys. D 18(1985)2433
- 2) A. C. Dexter, T. Farrell, and M. I. Lees, J. Phys. D 22(1989)413
- 3) V. P. Konovalov, and G. Gousset, J. Phys. D25(1992)1073
- 4) G. W. McClure, Phys. Rev, 124(1961)969
- 5) R. Warren, Phys. Rev, 98(1955)1650
- 6) W. D. Davis, and T. A. Vanderslice, Phys. Rev, 131(1963)219
- 7) P. F. Little, and A. Von Engel, Proc. Roy. Soc, (London) A224 (1954)209

## 第5章 バイア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

### 5. 1 緒言

1957年に Wentorf らによって初めて高压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<sup>1)</sup>。彼らは1955年に高压高温下で初めてグラファイトからダイヤモンドを合成した後、周期表上でCを挟むⅢ-V属の化合物BNがグラファイトと構造的に類似の層状物質であることから、このBNも高压高温下ではダイヤモンドと類似の構造を取り得ることを予想し、同じように高压高温下で変態させることにより初めてc-BNを合成し、窒化硼素が炭素と、その多形と状態図において類似性を示すことを明らかにした。

一方、この高压相のダイヤモンドが低压の非平衡下で合成しう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様な機能性をもたらすことから、同じ高压相であるc-BNの低压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。しかしながら、ダイヤモンドの低压気相合成が結晶成長を確実なものにし、その特性評価において十分ダイヤモンドとして認知され、さらに次の応用のための技術研究や、成長の機構解明の為の基礎的研究が行われているのに比し、c-BNの低压気相合成は応用どころか科学的に十分認知されるに到っていないのが現状である。これはc-BNの低压気相合成では、上手くいった事例でも高々数十Åの結晶粒からなる膜であり、またこれらの膜は空气中で割れたり、1μm以上に厚く堆積させることが困難であることから、微量なものでも測り得る方法や、結晶のサイズ効果があまり問題にならない方法に同定手段が限られたことに起因する。即ち、主な同定手段は短範囲の結合性の情報しか示さない赤外吸収法や、限られた領域だけの情報しか示さない電子線回折に頼られ、結晶の評価法として最も一般的で且つ基本であるX線回折は明確なピークを示さないため、これによる同定結果は、ほとんど報告されなかった。しかし、赤外吸収法だけでは物質の特定は不可能であるし、また結晶性の評価にも適さない。また電子線回折は、不均一に存在する微量な不純物を測定することも有り得るし、また、特定の限られた場所

だけの情報であるかもしれず、その組織が均一に存在するか否かは、客観的に第三者には分からない。このように、仮に本物のc-BNであっても直接的にX線回折でその存在をアピールできず、傍証を固めるしかない状況は、色々な低压気相合成法でc-BNの合成を試みる研究者たちが、データを適当に取捨選択したり、間違った同定を行う余地を残し、別の物質やアモルファスカーボンのようなものやダイヤモンドライクカーボンのようなものまでが、一緒にc-BN薄膜として報告されてきた。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パッタリング装置でc-BN膜の合成に成功し<sup>2)</sup>、その後のc-BN低压気相合成の発展につながる必要条件を報告してきた<sup>3)</sup>。今回さらに、膜の安定性と膜質の向上を行った結果、始めてX線回折において(331)面までの高指数ピークの測定に成功し、膜中にc-BNが均一に存在することと、その結晶格子の歪みを確認した。本研究では、その解析結果と、それが残留応力によるものであることを検証した結果を報告する。

### 5. 2 実験

c-BN薄膜は以前報告した高周波バイアスパッタリング法で作成した<sup>2)</sup>。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/N<sub>2</sub>(純度99.9999%)の混合ガスを用い、圧力を $1 \times 10^{-2}$  torrとした放電により、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自己バイアス( $V_{DC} = -300V$ )を駆け、また基板温度600℃に保ち、c-BN薄膜を約400nmの厚さまで堆積させた。堆積膜の基礎特性は以前報告したようにX線光電子分光法(ESCA)と赤外吸収分光(FT-IR)により確かめた<sup>3)</sup>。まず堆積膜の光電子スペクトルでは、190.6eVと398.3eVにそれぞれBNのB<sub>1s</sub>とN<sub>1s</sub>の結合エネルギーに相当する対称ピークを示すこと、またその面積強度比から堆積膜がBNの化学量論組成を有していること、さらに不純物としては微量の酸素と炭素(それぞれ1%以下)以外存在しないことを確認した。FT-IRスペクトルでは1065cm<sup>-1</sup>付近にc-BNの赤外活性なTOモードに相当する強い吸収ピークを示すことを確かめた。

X線回折測定は図5.1に示される薄膜X線装置により行った。X線源にはCu回転対陰極を用いCu $k_{\beta}$ はグラファイト平板モノクロにより除去した。試料表面はダイレクトビームの中心になるようにあわせた。入射X線の角度 $\alpha$ はX線の散乱強度が最大になるように $0.11^\circ$ に固定した。X線パターンはステップ幅 $0.02^\circ$ の $2\theta$ 連続スキャンモードで取った。測定誤差はシリコンによる予備測定で $2\theta$ の増加に伴い $\pm 0.12\%$  ( $2\theta \sim 28.4^\circ$ ) から $\pm 0.03\%$  ( $2\theta \sim 136.8^\circ$ ) まで直線的に減少することを確かめた。

### 5.3 結果と考察

図5.2にc-BN薄膜のX線回折パターンを示す。回折ピーク強度は小さいが(331)面までのブロードピークが明瞭に観測された。しかしながら、表5.1に示すようにc-BN薄膜とJCPDS35-1365の面間距離を比較すると、その差は散乱角度 $2\theta$ の減少とともに増加し、 $2\theta \sim 40^\circ$ では1%以上になる傾向を示した。この面間距離の差の変化は、通常 $2\theta$ の減少に対して増加する実験誤差の変化の約10倍であり測定誤差ではない。図5.1に示されるように測定される(hkl)面間距離の方

向は膜表面に垂直な方向に対する角度 $\psi = \theta - \alpha$ であることから、この変化は(hkl)の向きが膜表面の垂直方向に近づくにつれて面間距離が伸びる傾向にあることを意味する。一方、元々弱い(200)ピークは強い(111)ピークの広がり重なって明確には確認できなかったが、それ以外の反射ピークの(111)ピークに対する相対積分強度比は、表5.1に示されるように

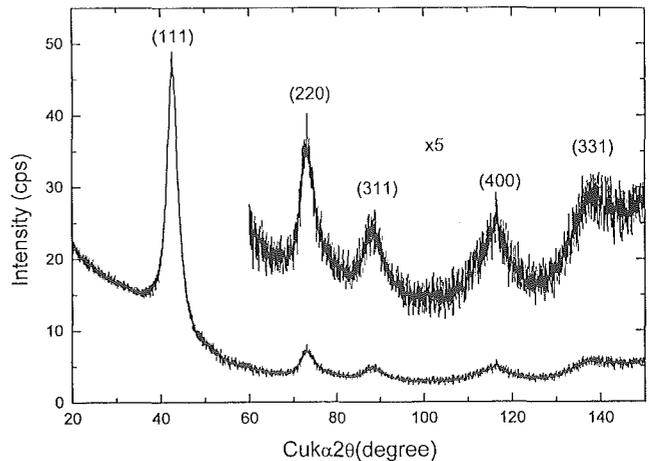


図5.2 バイアスパッタリングで合成したc-BN膜のX線回折パターン

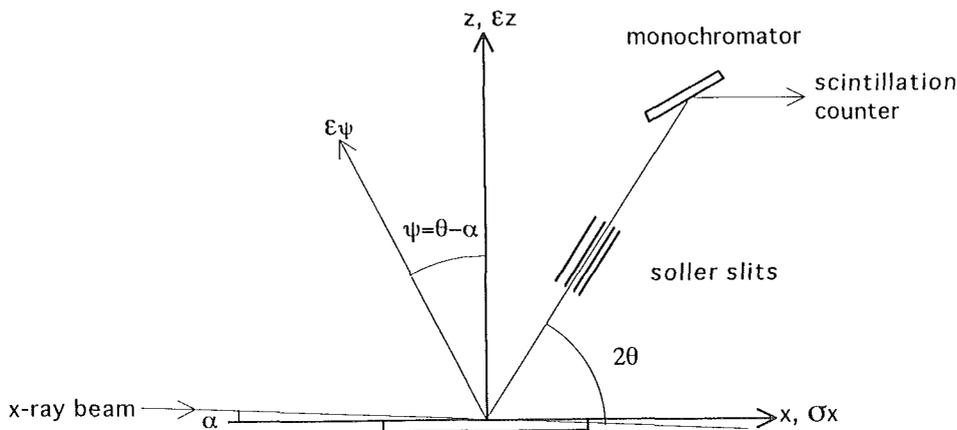


図5.1 X線回折測定の様式図

表5.1 測定値とJCPDS35-1365の面間距離( $d$ )と相対積分強度比( $I/I_0$ ), 及び各反射ピークから求めた見かけの結晶子サイズ( $L_{hkl}$ )とJCPDSの格子定数との比較によって求めた歪み( $\epsilon_{\psi}$ )

$hkl$	JCPDS 35-1365		Measured Value		Calculated Value	
	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	$L_{hkl}$	$\epsilon_{\psi}$
111	2.0872	100	2.125	100	33	0.0181
200	1.8081	5	—	—	—	—
220	1.2786	24	1.296	10	39	0.0139
311	1.0900	8	1.102	7	31	0.0108
400	0.9039	2	0.908	8	36	0.00393
331	0.8296	3	0.832	5	31	0.00009(4)

JCPDS35-1365のそれとほぼ同じであり、c-BN 薄膜は特定の結晶方位に配向して堆積していないことが判明した。各々のピークから Sherrer 公式によって求められる見かけの結晶子サイズは表5.1に示されるように  $34 \pm 4 \text{ \AA}$  であり、以前報告した高分解能電子透過像の c-BN 薄膜の格子像と一致した<sup>3)</sup>。以上より、全てのピークは膜の c-BN 微結晶の反射であるが、その微結晶が膜の表面方向に伸びるように歪んでいるため、JCPDS35-1365の面間距離との違いを示すと推察できる。この格子変形は膜の残留応力によって生じていると考えられた。そこで等方性物体に対する古典モデルを非等方性物体に拡張した弾性論によって、この残留応力を (hkl) 面間距離の変位から求めることを試みた<sup>4)</sup>。先ず、膜表面は無束縛であるから膜の法線方向の応力は零であり、2次元の応力が膜面内に存在するとみなせる。つまり、xyz 座標系で膜面内を xy 面とすると、各々の方向に対する応力  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  は  $\sigma_x = \sigma_y, \sigma_z = 0$  となる。等方性物質では任意の角度  $\psi$  方向への歪み  $\epsilon_\psi$  と面に垂直な方向に対する歪み  $\epsilon_z$  との間には、弾性論から次式が与えられる<sup>4)</sup>。

$$\epsilon_\psi - \epsilon_z = (S_{11} - S_{12}) \cdot \sin^2 \psi \cdot \sigma_x \quad (\epsilon_z = S_{12} \cdot (\sigma_x + \sigma_y))$$

ここで  $S_{11}$  と  $S_{12}$  は弾性コンプライアンスである。この方程式は等方性物質、即ち、方位によりコンプライアンスが変わらない物質に対してのみ成り立つ。今回のように異なる反射に対する歪みの間の関係を求める場合には、結晶の弾性コンプライアンスが結晶方位に対して変わることを考慮しなければならない。それらを考慮して  $\epsilon_z$  を消去すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} & \epsilon_\psi - S_{12}/S_{12}' \cdot \epsilon_\psi' \\ &= (S_{11} - S_{12}) \cdot (\sin^2 \psi - S_{12}/S_{12}' \cdot (S_{11}' - S_{12}')) \\ & \quad / (S_{11} - S_{12}) \cdot \sin^2 \psi \cdot \sigma_x \end{aligned}$$

ここでダッシュのついていない方を主方位に対するものとみなし、ダッシュのついた方を主方位以外のものとみなせば応力は、 $S_{12}/S_{12}' \cdot (S_{11}' - S_{12}') / (S_{11} - S_{12})$  で補正した  $\sin^2 \psi$  に対し、 $S_{12}/S_{12}'$  で補正した  $\epsilon_\psi$  をプロッ

トした傾きから求めることができる。しかしながら、この計算に用いるのに必要な c-BN の弾性定数の値は、実験や理論で色々で見積もられ報告されているが、現時点でそれらの値にかなり違いがある。これは c-BN の弾性定数を正確に計りうる程大きな結晶を得ることが困難なためであろう。従ってそれらを考慮し、表5.2に示す3種類の弾性コンプライアンスの組<sup>5-7)</sup>を使って補正したものを、補正していない実験値とともにプロットした結果を図5.3に示す。補正値のプロットは各組のコンプライアンスで異なり、逆に実験値よりばらつきが増加するものもあった。この直線性の後退は異方性因子の高いコンプライアンスの組で補正した場合であることから、この結果は c-BN がダイヤモンドのように等方弾性体に近い物質であることを示している可能性がある。各プロットから、最小二乗法で求めた傾きから計算した応力値を表5.2に示す。GE (General Electric Company) のデータ<sup>5)</sup>を用いて見積もった値は、池田ら<sup>6)</sup>が力学的測定法の片持ち梁法で同じく GE のデータを使って見積もった c-BN 薄膜の応力値 ( $4 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ ) に近い。さらに彼らが<sup>6)</sup>、一軸の湾曲から一軸性の応力を求めるのに、体積弾性率を誤使用していることを考慮すると2つの値はほぼ一致する。従って今回、c-BN 薄膜の X 線回折におい

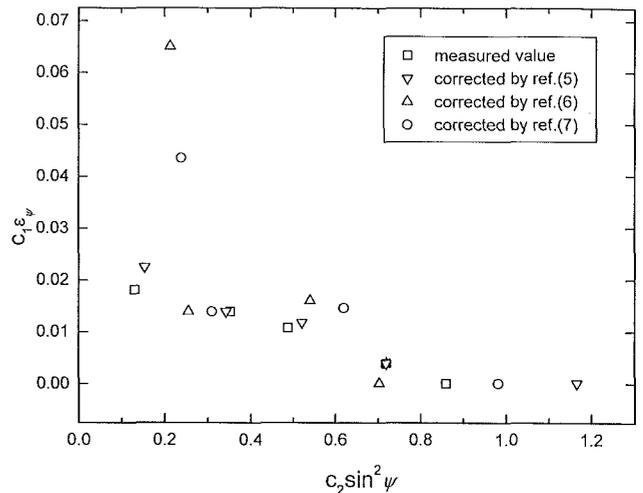


図5.3 各コンプライアンスで補正された歪み  $\epsilon_\psi$  と  $\sin^2 \psi$  の相関図。ここで  $C_1 = S_{12}/S_{12}'$ ;  $C_2 = S_{12}/S_{12}' \cdot (S_{11}' - S_{12}') / (S_{11} - S_{12})$

表5.2 文献<sup>5-7)</sup>のコンプライアンスデータとその値から計算された応力

	Elastic Compliances ( $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ )			Stress ( $10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ )
	$S_{11}$	$S_{12}$	$S_{44}$	
reference (5)	1.44	-0.15	2.99	1.3
reference (6)	1.36	-0.21	2.39	2.9
reference (7)	1.83	-0.61	2.22	3.4

て、測定された面間距離がJCPDS35-1365と比較して、散乱角度  $2\theta$  の減少とともに増加する傾向が観測されたが、これは面内方向に残留する  $10^{11}$  dyne/cm<sup>2</sup> 台の強い圧縮応力により、微結晶の結晶格子が膜の成長方向に向かって1%以上伸びるように歪んでいるためであると結論できる。

#### 5. 4 まとめ

バイアススパッタリング法で合成した薄膜のX線回折測定に於いて初めて(331)までの高指数の回折ピークの観察に成功し、膜が微結晶ではあるがc-BN (F43m)の結晶対称性を有していることを証明したばかりでなく、その結晶格子が成長方向に向かって1%以上伸びるように歪んでいることを見出した。この格子変形は成長と共に膜内に自然に発生する  $10^{11}$  dyne/cm<sup>2</sup> 台の残留圧縮応力によって生じることが判明した。以前から、窒化硼素はそもそも金属と濡れ性が低いため基板との密着性が足らずに割れるのであって、バッファ相などを工夫して密着性を向上させる必要性がある、と議論されてきたが、このような工夫が根本的解決につながらないことが、今回の結果から明らかとなった。

最後に最近、物理蒸着(PVD)法や化学蒸着(CVD)法によるc-BNの合成例をあげ、c-BNはダイヤモンドの気相合成と違い、アルゴンイオンの照射下でなければ成長しないと結論づける文献<sup>9)</sup>が発表されたが、経験的にはそうであるが、はたして真理であろうか。

CVD法でのc-BNの合成例は、動作圧力やガス組成がPVD法の合成例に近く、極力水素のような化学的に活性なガスを使わず、バイアスを印可しながら堆積を行う点で、反応面近傍でのプラズマ状態はPVD法と差異はない。即ち、原料供給源にガスを用いているだけであり、CVDの特徴は生かされていない。本実験で明らかのようにイオン照射を用いたc-BNの気相合成では自然に残留圧縮応力が発生してしまい、その対処が難しい。それを解決するためにも新たな取り組み方、特にCVDではPVDの模倣でなく、その本来の利点を生かした試みが今後必要とされるのではないかと思われる。

#### 参考文献

- 1) R. H. Wentorf, J. Chem. Phys. 26, 956 (1957)
- 2) M. Mieno, Jpn. J. Appl. Phys. Phys. 29, L1175 (1990)
- 3) M. Mieno, Surf. Coat. Technol. 52, 87 (1992)
- 4) R. Glocker and E. Osswald, Z. Techn. Phys. 16, 237 (1935)
- 5) R. C. DeVries, GE CRD Report No. 72CRD178, 1972
- 6) V. A. Pesin, Sverkhtverdye Mater. 2,5 (1980)
- 7) T. D. Sokolovskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 19, 1484 (1983)
- 8) T. Ikeda, Y. Kawate, and Y. Hirai, J. Vac. Sci. Technol. A8, 3168 (1990)
- 9) T. Yoshida, Diamond Relat. Mater. 5, 501 (1996)

## 第6章 立方晶窒化ホウ素(c-BN)単結晶表面に関する研究

### 6.1 はじめに

立方晶窒化ホウ素(c-BN)はダイヤモンド類似結晶として学問的に、また応用面からも注目されている結晶である。まずはダイヤモンドの次に固い物質として、その上鉄系材料に対する化学的安定性から加工工具として期待され、既に広く利用されている。また電気的にはダイヤモンドより広いバンドギャップ(6.3eV)を持つワイドバンドギャップ半導体として注目を集めている。しかしながら、その単結晶合成はダイヤモンドと同様に、容易ではなく、これまで超高压力合成のみしか成功していない。イオンプレーティング、プラズマCVD法によって気相からのc-BN合成が報告されているが微結晶からなる多結晶で良質のmmサイズ以上の単結晶合成には至っていない。ダイヤモンドの気相合成においては当初からその表面反応の重要性が指摘されてきた。90年代以降実際の表面科学的実験により表面化学反応と結晶成長とのつながりの重要性が明らかになってきた。c-BNの気相成長を考える時、その結晶構造の類似性と準安定性からのみダイヤモンドと類似であると考えるのは短絡的過ぎるきらいはあるが、ダイヤモンドと同様に各種応用、特に半導体応用を考えた場合には気相合成プロセスの確立が重要であり、そのためにもc-BN表面科学を理解することは、重要なテーマである。ただし、これまで超高压力合成によっても得られる単結晶の大きさに限度があ

り、さらにサンプル表面の調製の難しさからc-BN単結晶表面の研究は未着手の分野であった。

最近になって我々のグループではダイヤモンド結晶を種子にした超高压力合成によって比較的良質なmmサイズのc-BN単結晶が合成可能となり<sup>1,3)</sup>、初めてc-BN単結晶表面の研究が進められるようになった。本稿ではc-BN(100)面を超高真空中での電子回折、電子分光法によって調べた結果を紹介する<sup>4,5)</sup>。

### 6.2 実験

#### (1) 単結晶試料調製<sup>2,3)</sup>

c-BN単結晶はベルト型高压装置FB60Hを用いて、5.5GPa、1600℃の条件下でダイヤモンド種結晶上に育成した。触媒には硼窒化リチウム(Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>)を用い、これに少量のBeを添加することによりBeドーピングされたp型半導体c-BN単結晶(約2mm×2mm)が得られた。この結晶をダイヤモンド微粉末で表面研磨し、各種洗浄の後、水素気流中およびマイクロ波プラズマによる水素プラズマによって表面をクリーニングした後、超高真空チャンバー内に移送し実験を行った。

#### (2) 表面科学実験<sup>6)</sup>

実験に用いた第一の超高真空装置は図6.1のような構成となっており、マイクロ波反応装置でプラズマ水素処理をした後、試料を大気に曝すことなく分析用超

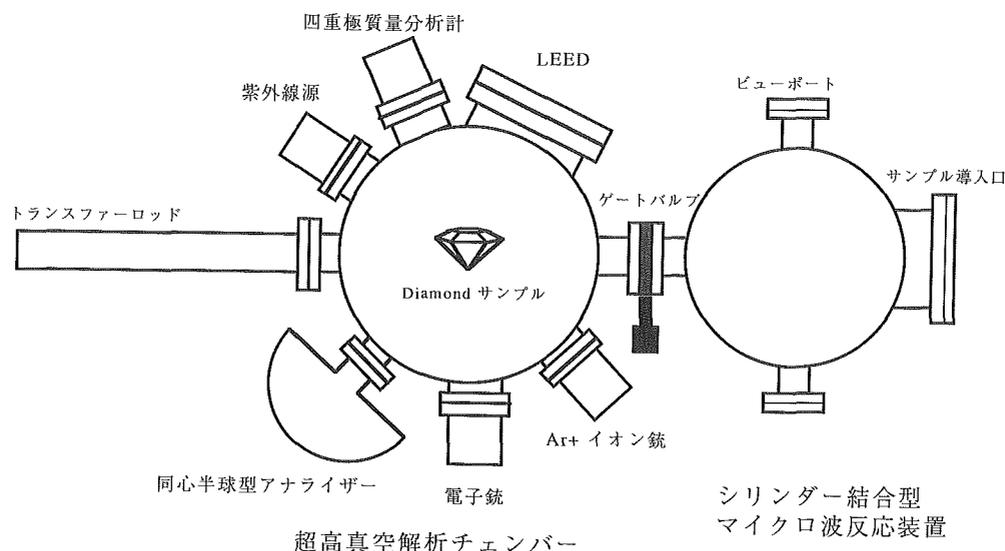


図6.1 超高真空解析装置概略図

高真空分析チェンバーに移送できる。分析用チェンバーには低速電子線回折装置(LEED), 電子分光用同心半球型アナライザー(半径100mm), 電子銃, 紫外線源が備え付けられている。オージェ分光(AES), 二次電子放出分光(SEE), 電子エネルギー損失分光(EELS)はこの分析チェンバー内および第二の装置として電界放出型の電子線源を備えた走査型オージェ分光装置(同じく半径100mmの同心半球型アナライザー)を用いて行った。

表面のプラズマ処理は, 図6.1のシリンダー結合型マイクロ波反応装置内でマイクロ波出力800W, 水素圧力40Torr, 試料表面は赤外線放射温度計で測定し, 温度範囲650~750℃で行った。

### 6. 3 低速電子線(LEED)による表面構造

鏡面研磨した c-BN 単結晶をエタノール中で超音波洗浄した後, 超高真空チェンバー内に導入し, チェンバーを150℃でベーキングした後, 試料表面の物理吸着種を取るために400℃まで加熱した試料表面(この状態までは基本的には表面の化学構造は変化していないので, これを as-received と呼ぶことにする)を LEED 観察した。得られた回折像が図6.2である。非常にバックグラウンドが高くそれほどシャープではないが, c-BN 単結晶(100)表面では初めての LEED 像が得られた。高いバックグラウンドと  $1 \times 1$  構造に対応するぼやけたスポットは二つの可能性を示している。一つの可能性は試料表面が研磨面であるため表面原子の長距離秩序は完全でなく, 表面が原子レベルでランダムであり周期性を持っていないことである。別の可能性とし

ては, c-BN 表面が本来特定の表面再構成パターンを好まずバルクの  $1 \times 1$  構造が表面まで維持されていることである。どちらにしても, 物理研磨後にぼやけているとは言えこのような表面回折点が見られることはダイヤモンド結晶と同じく c-BN 結晶の結合が強固であり, 研磨のダメージが比較的浅いことを示している。また研磨時にメカノケミカルに結合切断が行われたものの水素あるいは酸素のような化学吸着種によって表面が安定化されている可能性が示唆される(通常金属のような結晶ではこのように研磨後にそのまま表面回折点が見られることは希である)。そこでダイヤモンド表面で有効である水素プラズマによる表面の洗浄を c-BN 表面に対して試みた。800W マイクロ波放電により表面温度750℃で45分間処理した c-BN(100)表面の LEED 像を図6.3に示す。図6.2と比較すると大きな変化が認められた。第一にはスポットが非常に明るくシャープになり, 同時に高かったバックグラウンドが下がりコントラストが高くなった。第二に図6.2では4回対称の四角形のパターンが, 図6.3では6回対称

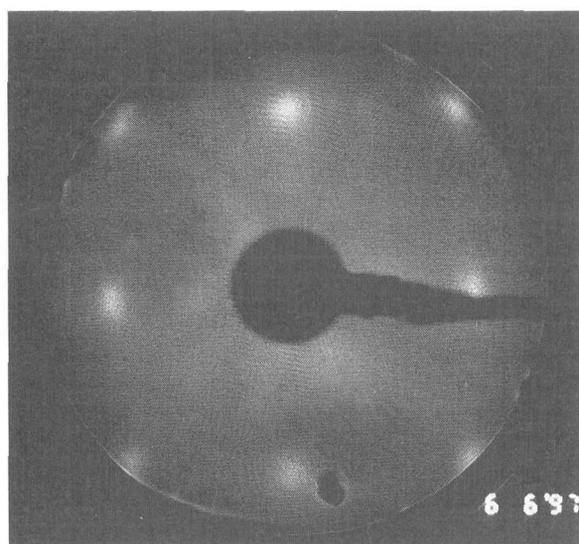


図6.2 c-BN(100)の LEED パターン ; as-received  
Ep=124eV

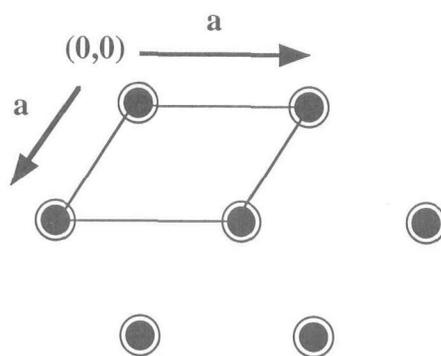
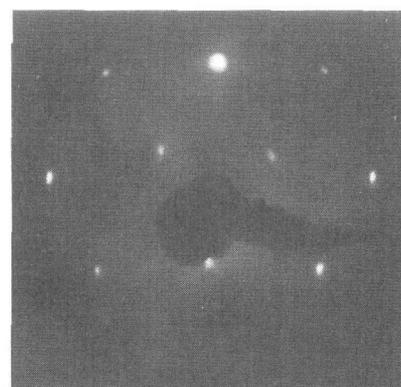


図6.3 高温での水素プラズマ処理後の c-BN(100)の LEED パターン Ep=150eV  
水素プラズマの条件は,  
H<sub>2</sub>圧力=40Torr, MW power=800W,  
表面温度=750℃, 45分間  
○は最表面層の原子, ●は表面第二層目(バルク)の原子

のパターンになっている。これは(111)面で観察される LEED パターンのように思われる。比較のため図6.4にもともと c-BN (111) 面を同様の水素プラズマによって処理した LEED 像を示す。図6.3に示した c-BN (100) 面の試料への電子線の入射角を変えた観察からも 6 回対称のパターンは(100)面が水素プラズマによってエッチングを受け(111)面によるファセットティングが起こっている結果によるものと考えられる。図6.3の状態からさらに長時間水素プラズマ中で処理を続けた後 LEED 観察しても、もはやそれ以上の変化は認められず、同様のシャープな 6 回対称の(111)- $1 \times 1$  構造を示した。c-BN (111) 面は同様の処理によってほとんど変化しない。これは表面温度750°C程度では水素プラズマに対して c-BN (111)- $1 \times 1$  構造が安定であることを示唆している。この水素プラズマによってクリーニングされた表面に低速 Ar<sup>+</sup> イオン (500eV) による表面のスパッタリングを試みた。この Ar<sup>+</sup> イオンによる処理で LEED の回折スポットは全く消えてしまうことから、c-BN 表面が乱れ、原子の長距離秩序が完全になくなってしまったことが解った。このような低速イオンによる表面のスパッタリングは超高真空中の実験では表面の清浄化によく用いられている方法であるが、ダイヤモンド結晶のような準安定な結晶ではこの手法が全く役に立たないことが知られている。それはイオンの衝撃により微視的に結晶が乱され、結合切断が起きるのであるが、その際にダイヤモンドは最安定相であるグラファイト相へ変化しようとするため、構造が乱れ、一旦構造が乱れてしまうと、ダイヤ

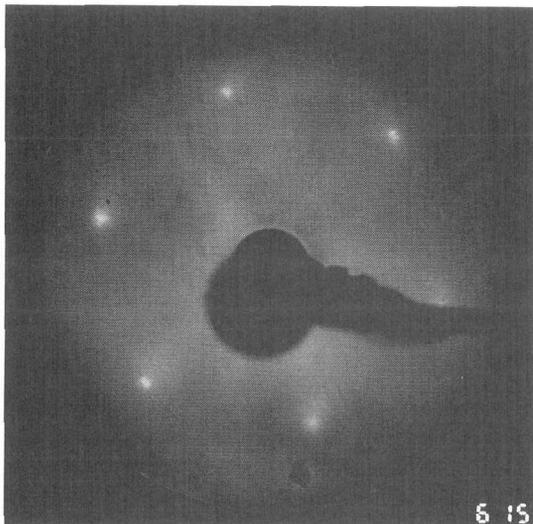


図6.4 c-BN (111) の LEED パターン  $E_p=150\text{eV}$   
水素プラズマの条件は、  
 $H_2$  圧力=40Torr, MW power=800W,  
表面温度=750°C, 45分間

モンド相への復帰が困難なのである。もちろん熱的なアニーリングでもダイヤモンド表面構造は乱れる方向に向かい、スパッタリングで受けた損傷を回復できない。同様のことが今回 c-BN 表面でも観測されたことになる。ダイヤモンドと同じく低圧下で準安定相である c-BN 表面はイオン衝撃によって構造が乱されてしまったのである。このイオン衝撃によって乱された表面構造を再び水素プラズマ中で処理した。600W のプラズマにより低い表面処理温度 (690°C 以下) で c-BN 表面を水素化処理した後の LEED 像を図6.5に示した。弱い水素プラズマ処理によって図6.5に見られるように再び回折スポットが見られるようになった。図6.2の LEED 像と比較すると図6.5では(100)- $2 \times 1$  構造が認められた。これは c-BN 単結晶で初めて観察された超周期構造であるが、 $\langle 010 \rangle$  方向に弱いながらも  $1/2$  次のスポットが認められた一方、対向する  $\langle 001 \rangle$  方

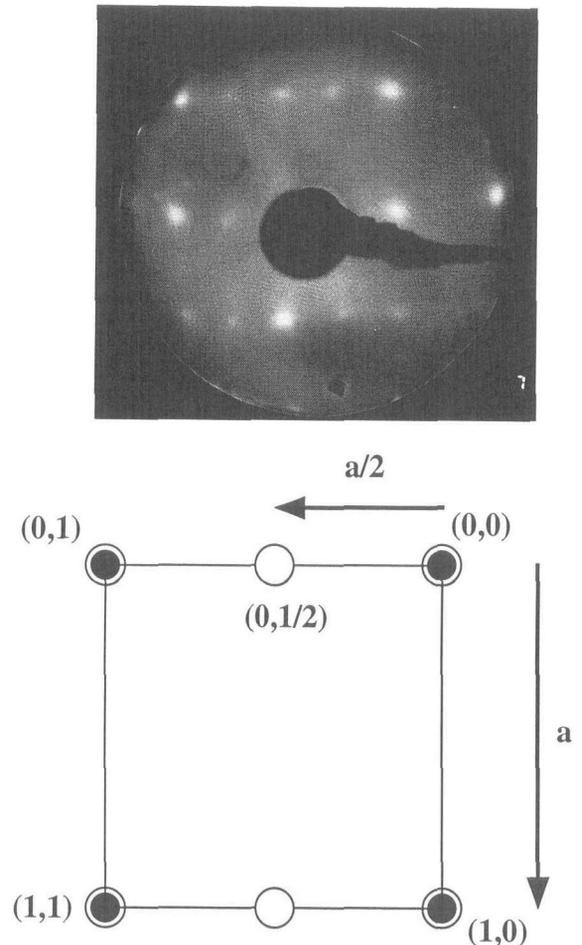
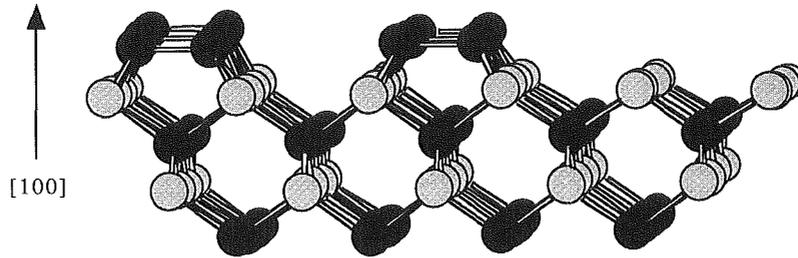


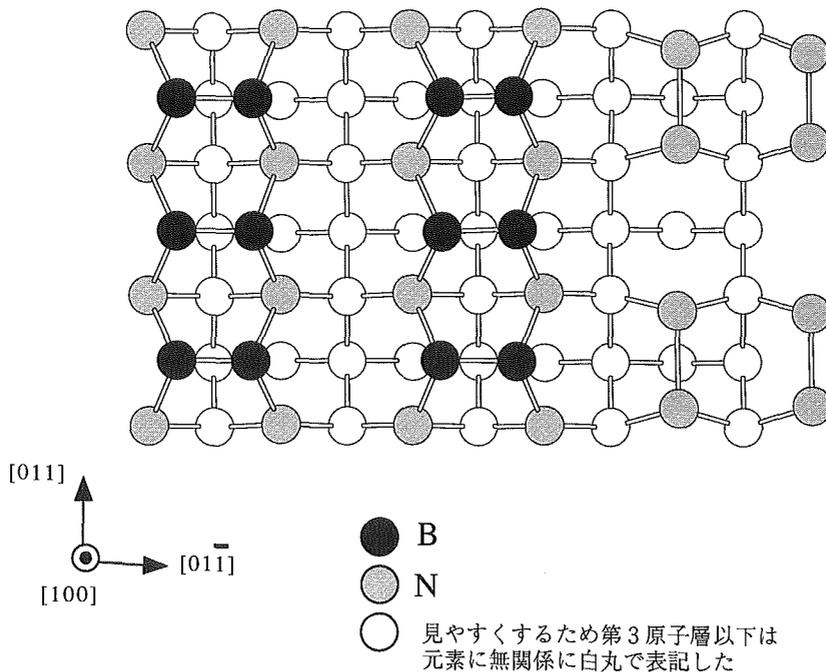
図6.5 弱い水素プラズマ処理後の c-BN (100) の LEED パターン  $E_p=178\text{eV}$   
水素プラズマの条件は、  
 $H_2$  圧力=40Torr, MW power=600W,  
表面温度=690°C, 15分間  
○は最表面層の原子, ●は表面第二層目 (バルク) の原子

向にはこの1/2次のピークが認められない。これは表面にバルクの2倍周期にあたる原子配列構造が形成されているためであるが、その周期性がまた一方向だけのものとなっていることによる。同じ結晶構造であるダイヤモンドやシリコンの(100)面でも、 $2 \times 1$ 構造が認められるが、通常は構造的に直交する二つのドメインが存在し、 $2 \times 1 / 1 \times 2$ のダブルドメインの構造が見られるのが普通である。図6.6にはc-BN(100)- $2 \times 1$ 表面のモデルを示した。図6.6には $2 \times 1 / 1 \times 2$ のダブルドメイン構造を仮定してモデルを示した。濃い灰色でB原子を示し、薄い灰色でN原子を示した。B原子とN原子では結合種の向きが異なり、一層ずつ交互に並んでいる。LEEDの1/2次のスポットから2倍周期の構造が存在することが明らかとなり、ダイヤモンドやシリコンと同様に表面原子がB-BまたはN-Nのダイマーを形成していることが予測さ

れる。これらのダイマーは $\langle 110 \rangle$ 方向に並んで列を形成しており、またB-Bダイマー列とN-Nダイマー列は互いにその向きが直交している。ダイヤモンドやシリコンでは単一元素のみであるので、この二つのダイマー列に方向以外には基本的な差はなく、二つのドメインがどちらも同じように存在するため、 $2 \times 1 / 1 \times 2$ の構造となる。しかしc-BNの場合にはBとNに弱いながらも極性があり、イオン半径で考えても約20%の差があるので、たとえば表面が主にB-Bダイマーのみで形成されて、一方向のみのダイマーが支配的に存在するようになるため $2 \times 1$ のシングルドメイン構造となる。比較的弱い水素プラズマ処理の条件ではBまたはNどちらかの表面が選択的に反応し、選択的なエッチングが起こるため、結果としてBまたはNのどちらか一方のみが支配的な表面が形成されるものと考えられる。ただし、現在までのところこの



(a) c-BN (100)  $2 \times 1 / 1 \times 2$  表面；斜め横から見た図



(b) c-BN (100)  $2 \times 1 / 1 \times 2$  表面；真上から見た図

図6.6 c-BN(100)表面の $2 \times 1$ 構造のモデル

B または N のどちらのダイマー列が最表面に残っているかは解っていない。この(100)- $2 \times 1$ の表面に対して徐々に高い温度での水素プラズマ処理を進めていくと、次には図6.7のような(100)- $1 \times 1$ の構造へと変化する。 $1 \times 1$ 構造に変化したということは i) 上述のようなダイマー列の B-B 結合あるいは N-N 結合が解裂してバルク切断と同じ状態になってしまったか、あるいは ii) 部分的にはダイマー状態は存在するが $\langle 110 \rangle$ 方向への1列を構成するダイマーの数が減少し、微視的な凹凸が激しく、巨視的にはランダムな状態になっているためである。この反応をさらに進めていくと上述した図6.2の場合のように(111)面のファセッティングが起こり始めるようである。

今回得られた c-BN(100)面の LEED 像からは、回折スポットが明らかに認められ、 $2 \times 1$ 構造であることまでは明らかにできるが、ダイヤモンドの表面などに比較してもまだかなり表面のクオリティーが悪く、B-B ダイマーか N-N ダイマーどちらが最表面に残りやすいのかなど、より詳細な議論ができるところまでは至っていない。またこれらダイマーがダイヤモンド表面と同じように水素終端されているかどうかも現在までのところ明確な実験結果は得られていない。この水素終端について最もはっきりと答えられるのはダイヤモンド表面の水素終端が明らかにされたときのように<sup>7-9)</sup>、振動分光法 (FTIR, HREELS 等) による実験であるが、今後の課題である。

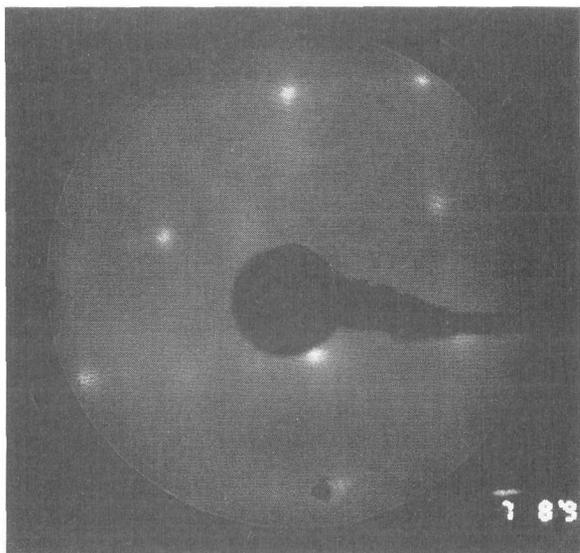


図6.7 水素プラズマ処理を続けた後の c-BN(100)の LEED パターン  $E_p=189\text{eV}$   
水素プラズマの条件は、図6.5の処理の続きで、 $H_2$  圧力 = 40 Torr, MW power = 800 W, 表面温度 = 755°C, 15 分間

#### 6. 4 二次電子放出分光法 (SEE) による表面構造の変化

図6.8は c-BN(100)面から得られた二次電子放出スペクトルである。入力電子線のエネルギーを200~1000eV まで変化させた時の2次電子のエネルギー分光スペクトルを示した。表面構造は弱い水素プラズマ処理された図6.5に示す状態である。500eV 以上のエネルギーの電子線による励起では、励起エネルギーによって二次電子強度は異なるが、 $S_0, S_1, S_2, S_3$ に示すような特定の構造が認められる。ピーク位置の特定のために二次微分型で示したスペクトルが図6.9である。ピーク位置は入射電子線のエネルギーには無関係で、 $S_0=7.5\text{eV}, S_1=13\text{eV}, S_2=17\text{eV}, S_3=24\text{eV}$  である。表面近傍でのバンドベンディングなどのため、二次電子の本来の正確なエネルギーは測定することが難しいが、本研究ではそのまま測定値を表した。入射電子線エネルギーが400eV 以下になるとトータルの二次電子収量が減少し、 $S_0 \sim S_3$ のスペクトルの微細構造は消失した。

これら二次電子放出微細構造 (SEEFs) と結晶の完全

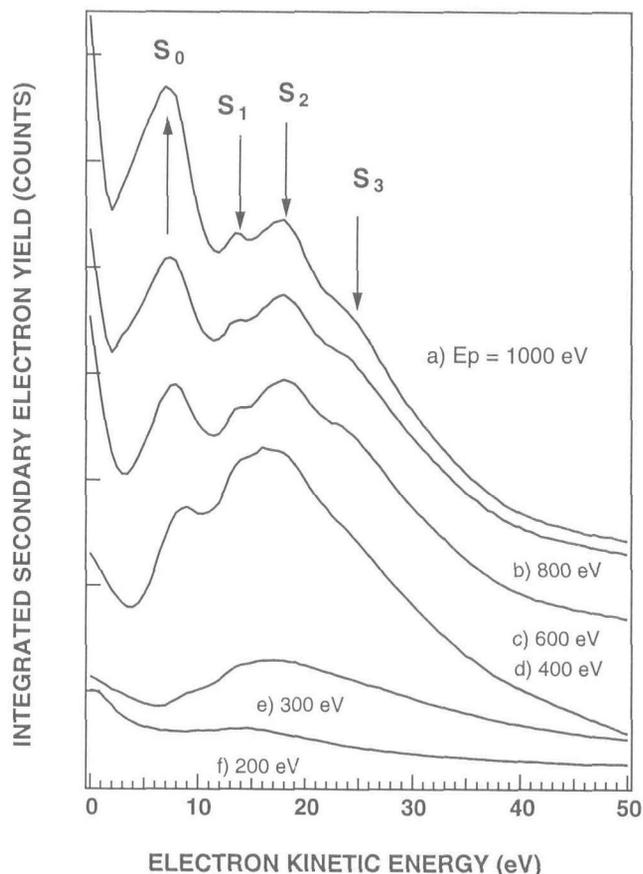


図6.8 c-BN(100)表面からの二次電子放出スペクトル  $N(E)$  vs  $E$  mode  
入射電子線エネルギー a)1000, b)800, c)600, d)400, e)300, f)200eV

性に関する関係を明らかにするために、 $\text{Ar}^+$ イオン照射により表面構造を徐々に破壊しつつ SEEFS のスペクトル変化を調べた。LEED の項でも述べたようにイオンビームによる衝撃によってダイヤモンドと同様に c-BN 結晶表面も損傷を受ける。図6.10に  $\text{Ar}^+$ イオンビームをエネルギー500~2000eV で照射した時の SEEFS スペクトルを示した。 $\text{Ar}^+$ イオンビームを20分以上照射していると照射前に見られた  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  のピークが消失し、 $S_0$  のピークが大きくシフトしていることが明らかとなった。さらに照射を続けると構造が失われ、徐々に二次電子収量が減少していく。 $\text{Ar}^+$ イオンの加速エネルギーを高めていくとさらに構造の破壊がすすみ、二次電子放出しなくなってしまう。このイオンビーム衝撃を受けた表面を水素プラズマ中、690℃で処理すると図6.9(i)のようにスペクトルの構造が復帰してくることが解る。これは LEED の結果とも合わせて考えると、イオンビームによって乱れた結晶構造が水素プラズマによって、部分的にはエッチングされ、あるいは部分的には結晶構造が回復することを

示しているものと思われる。

### 6. 5 エネルギー損失分光法(EELS)

SEEFS スペクトル変化と同時に、電子線のエネルギー損失(EELS), オージェ遷移(AES)について調べた。as-received の状態ではプラズモンによる2つの大きな損失ピーク  $E_0$ (27.0eV),  $E_1$ (36.8eV)と、 $E_0$ の肩に小さなピーク  $E_2$ (15.8eV)が認められた。図6.11には図6.8と同じく  $\text{Ar}^+$ イオンビームを照射していったときの EELS スペクトル変化を示した。イオンビーム照射が進むにつれてメインピークであった  $E_0$ ,  $E_1$  のピーク強度が減少し、 $E_3$ (23.0eV)までシフトしシングルピークとなった。また別の新たなピーク P(8.0eV)が出現した。これは、 $sp^2$ タイプの不飽和結合の  $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移によるものと考えられ、イオンビーム照射量とともに増大した。比較として六方晶窒化ホウ素(h-BN)の EELS スペクトルを見ると(図6.13), この P,  $E_3$ に対応する8.0eV と22.5eV にピークが認められ EELS スペクトルが同じ構造を示していることが解る。これらの結果、

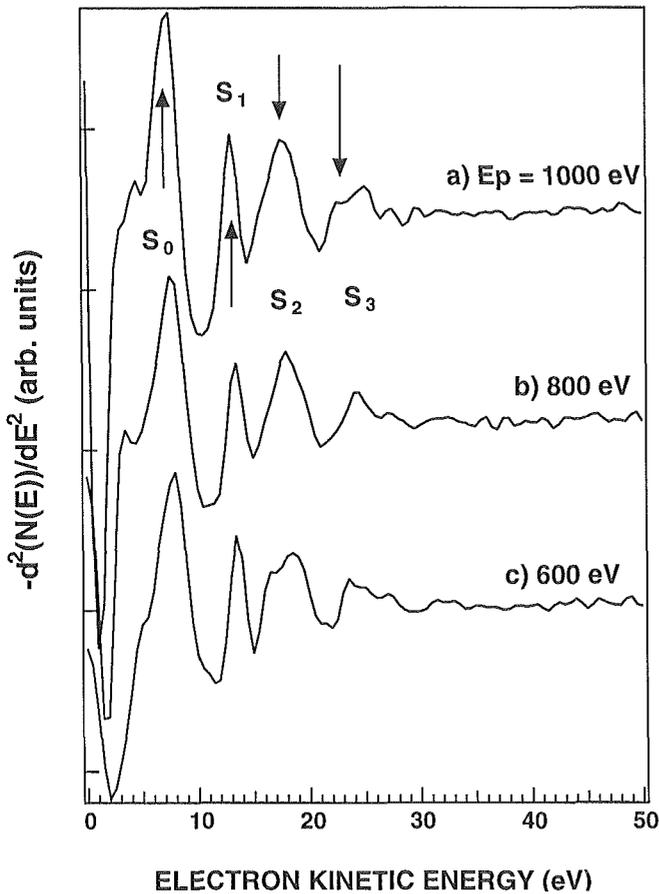


図6.9 c-BN(100)表面からの二次電子放出スペクトル 二次微分モード  
入射電子線エネルギー a)1000, b)800, c)600eV

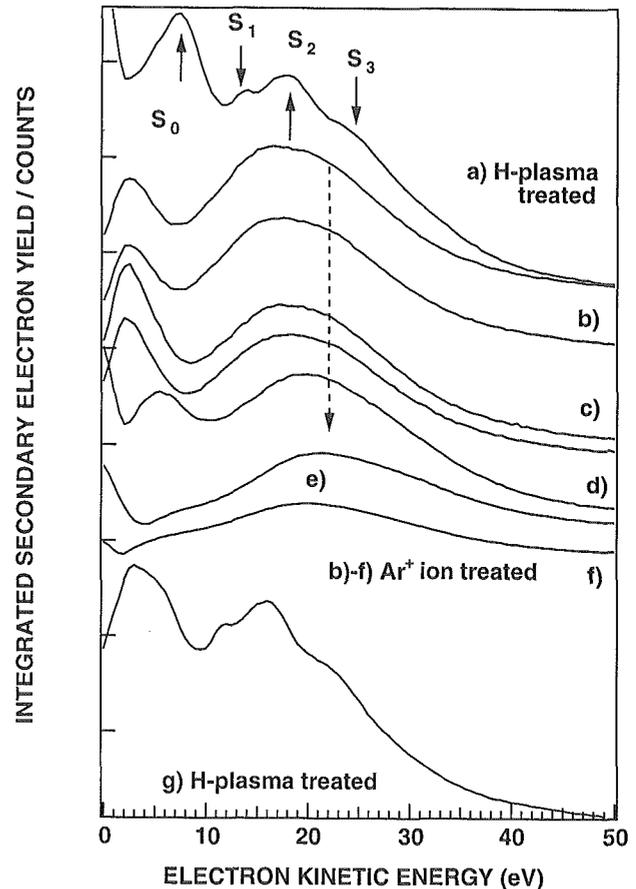


図6.10  $\text{Ar}^+$ イオン照射による SEEFS の変化  
a) イオン照射前, b)-d)500eV for 20, 40 and 60 mins ; e)-f)1000eV for 20 mins and 40 mins ; g) スペクトル f) の後水素プラズマ中、690℃で20分間処理

バルクプラズモンピークのシフト ( $27.0\text{eV} \rightarrow 23.0\text{eV}$ ),  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移によるピーク P の出現は, c-BN 表面に  $\text{Ar}^+$  イオンビームを照射することによって表面が長距離秩序を失うだけではなく h-BN 相につながる  $\text{sp}^2$  相が析出していることを示している。この乱れた表面を水素プラズマによって処理すると, 図6.11 (i) のように EELS スペクトルはもとの形状にもどり,  $8.0\text{eV}$  のピークは消失し, プラズモンによるピークは大きく二つの構造 ( $27.0\text{eV}$ ,  $36.8\text{eV}$ ) をもった形となる。これまで c-BN の EELS スペクトルに関する研究報告はあまりないが, 多結晶の測定例では  $27.0\text{eV}$  のピークのみが報告されている。今回単結晶表面ではじめて発見した高エネルギー側のピーク ( $36.8\text{eV}$ ) は, 今後 c-BN の合成の確認と結晶の質の評価に, 不可欠な評価基準になると考えられる。SEEFS, EELS 各ピークの帰属に関する詳細は原著論文を参考にされたい<sup>4,5)</sup>。

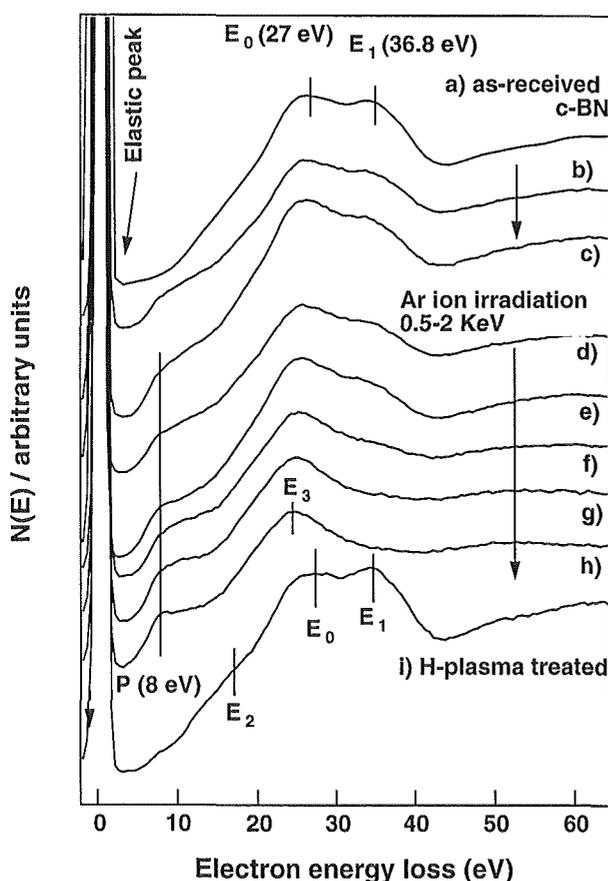


図6.11 電子エネルギー損失分光スペクトル(EELS)  
a)  $\text{Ar}^+$  イオン照射前, b)-d)  $\text{Ar}^+$  イオンビーム  $500\text{eV}$  for 20, 40 and 60mins ; (e)-(f)  $1000\text{eV}$  for 20 and 40mins ; (g)  $1500\text{eV}$  for 20mins ; (h)  $2000\text{eV}$  for 20 mins and (i) 水素プラズマ中,  $690^\circ\text{C}$  で20分間処理

## 6. 6 オージェ電子分光法(AES)

図6.12には c-BN の B 原子の高分解能オージェKVV スペクトルを示した。図6.12(a)が as-received の状態のものである。  $167\text{eV}$  のメインピーク ( $A_1$ ) と  $152\text{eV}$  ( $A_2$ ),  $147\text{eV}$  ( $A_3$ ) のサブピークが認められる。これに  $\text{Ar}^+$  イオンビームを照射していくとピーク構造は図6.12 (b)~(e) のように大きく変化し, 低エネルギー側に  $A_4$ , 高エネルギー側に  $A_5$ ,  $A_6$ ,  $A_7$  といったピークが現れてくる。これを h-BN の AES スペクトルと比較すると, h-BN の方にも,  $A_4$ ,  $A_5$ ,  $A_6$  にあたるピーク構造があることが解る。この結果も, EELS スペクトルと良く対応しており,  $\text{Ar}^+$  イオンビームの照射によって c-BN 表面に h-BN 類似の  $\text{sp}^2$  相が析出していることが明らかである。この場合もまた水素プラズマによる処理によって h-BN 相は消し去ることができ, もとの c-BN 表面の  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  のピークを持つ AES スペクトルに復帰する。

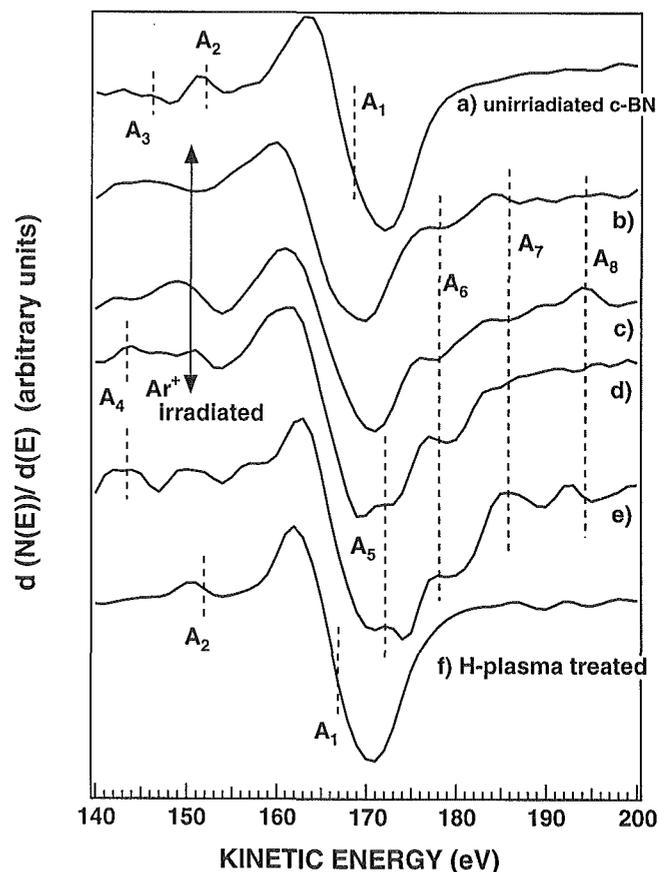


図6.12 B-KLL オージェスペクトル  
a) イオン照射前, b)-c)  $\text{Ar}^+$  イオンビーム  $500\text{eV}$  for 20, 40mins ; d)  $1000\text{eV}$  for 20mins ; (e)  $2000\text{eV}$  for 20mins and (f) 水素プラズマ中,  $690^\circ\text{C}$  で20分間処理

6. 7 水素化学吸着の可能性およびまとめ

以上に示したように、c-BN(100)表面では比較的ダイヤモンドと似たような現象が起きることが明らかとなった。特にc-BN表面上での水素の振る舞いはダイヤモンド表面でのそれと共通することも多いことが明らかとなってきた。それらをまとめると、以下のようである。

- i) c-BN(100)表面も  $2 \times 1$  の周期構造を持ちうる。ダイヤモンドと異なるのはシングルドメインの状態を取りやすい可能性がある。ただし、このc-BN(100)- $2 \times 1$ 表面は強い水素プラズマによりエッチングを受け(111)面によるファセティングを起こしやすい。言い換えれば、水素プラズマ中、高温域では(111)面の方がより安定である。
- ii) 低速  $Ar^+$ イオンビームなどのイオン衝撃に対してはダイヤモンドと同じく構造を乱され、熱回復できない。

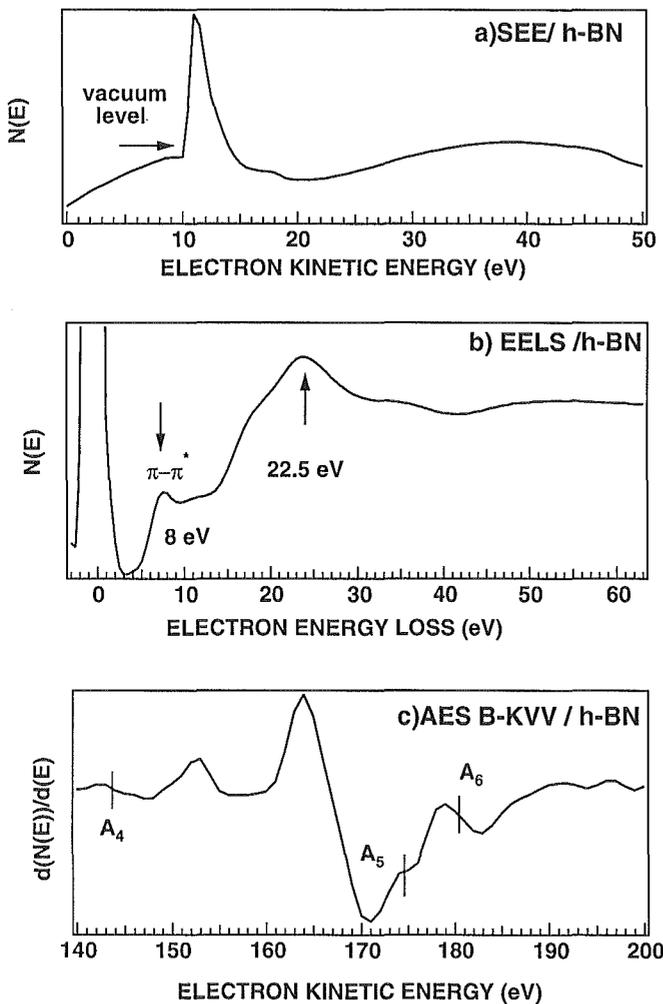


図6.13 h-BN表面からのSEE, EELS, AES スペクトル  
(a)SEE, (b)EELS and (c) Auger B-KVV of pyrolytic hexagonal BN.

- iii) 水素プラズマによる表面の処理は、非c-BN相の除去、c-BN表面の安定化に有効である。
- iv) c-BN表面の構造評価に、二次電子放出分光(SEEFS), エネルギー損失分光(EELS), オージェ電子分光法(AES)の適応が有効であり、不可欠である。

特に注目する点は、水素プラズマ処理に見られるように、水素原子がc-BN結晶表面を安定化する点である。ダイヤモンドにおいては水素原子の化学吸着による表面炭素原子の  $sp^3$ 構造の安定化が良質結晶成長にとって最重要であることが良く知られてきているが、c-BNに関しても似たようなことが考えられる。ただし、现阶段では、c-BN表面に直接水素が結合した状態がどの程度安定かは明らかでない。言えることは“原子状水素によって処理された”表面は安定化されているということである。図6.6には水素原子を考慮しないモデルを表記したが、もしも水素原子がダイヤモンドの場合のように表面に化学吸着していると、c-BN(100)- $2 \times 1$ 表面は図6.14のようにB-HあるいはN-Hで終端されていることになる。これらを直接確かめるためには上述したように、表面フーリエ

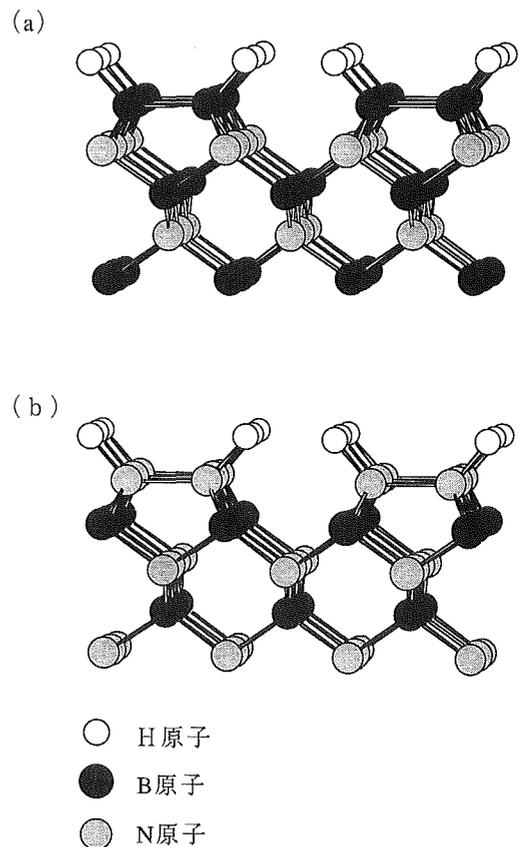


図6.14 水素終端されたc-BN(100)- $2 \times 1$ 表面構造モデル  
(a)と(b)は実際の同一表面では90度回転して直交している。

変換赤外分光法(FTIR), 高分解能電子線エネルギー損失分光法(HREELS)などの振動分光法によって, B-HあるいはN-H結合を直接観測する必要がある。電子論的にはダイヤモンドとは異なり, 表面のBまたはN原子はバルク切断のままで配位不飽和にはならず, 結合手を安定化させるための水素などの異種原子の化学は必要ないとの考え方もある。これは今後の表面科学の研究課題であるとしても, “水素によって処理された” c-BN表面は  $sp^3$ 構造を保ち, 原子の長距離秩序を保つのに水素が有効であることは間違いないように思われる。また最近の紫外線光電子分光の結果から<sup>10,11)</sup>, この“水素によって処理された” c-BN表面が“水素終端された”ダイヤモンド表面と同じように負の電子親和状態(Negative Electron Affinity, NEA)にあることも明らかになっており, 超高真空中での加熱により表面から水素が脱離し, その結果このNEA状態が消えるから, 間接的ではあるが表面水素吸着している可能性が示唆されている。またRHEED, AFM, STMによる微視的な原子構造の観察も始められている<sup>12)</sup>。今後c-BN単結晶表面の表面科学研究が, c-BN単結晶の合成, および応用研究に重要な情報を与えるものと考えている<sup>13,14)</sup>。

### 共同研究者

本研究は科学技術振興事業団・戦略的基礎研究プロジェクトの一部として蒲生西谷美香博士, 坂口勲博士, 羅健平博士によって行われた結果である。c-BN単結晶育成は高圧ステーション谷口尚主任研究官が行った。

### 謝辞

本研究の一部は凸版印刷(株), (株)クボタの協力のもとに行われた。

### 参考文献

- 1) 清, 山岡, *NEW DIAMOND* 19, 22(1990).
- 2) T. Taniguchi and S. Yamaoka, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 472, 379 (1997).
- 3) 谷口尚, 日本結晶成長学会誌, 印刷中(1998).
- 4) K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi and T. Ando, *Phys. Rev.* B56, R12791 (1997).
- 5) K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi and T. Ando, *Phys. Rev.* B57, 7266 (1998).
- 6) T. Ando, Y. Kikuchi, *Annual Report of the CREST Diamond Research 1997*, JST, Tsukuba, p. 201 (1998).
- 7) B. B. Pate, *Surface and Interface of Diamond*, in 'Diamond: Electronic Properties and Applications' eds. by L. S. Pan and D. R. Kania, Kluwer Academic Publishers, Boston, p. 31 (1995).
- 8) T. Ando, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 749, 1783 (1993).
- 9) T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato, *Phys. Rev.* B48, 18348 (1993).
- 10) K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3023 (1998).
- 11) K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi and T. Ando, *Surf. Sci.*, in press.
- 12) T. Takami, I. Kusunoki, K. Suzuki, K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, in press.
- 13) 蒲生西谷美香, 坂口勲, 羅健平, 菊池優子, 谷口尚, 安藤寿浩, *NEW Diamond*, 14, 18(1998).
- 14) その他詳細は, 科学技術振興事業団CREST・Diamond研究報告書を参照。

## 第7章 ダイヤモンドのエピタキシャル成長に関する研究

### 7.1 ホモエピタキシャル成長

#### 7.1.1 はじめに

本章では、マイクロ波励起プラズマ化学蒸着法(MP-CVD)による単結晶ダイヤモンドの成長について述べる。1982年の無機材質研究所におけるダイヤモンドの気相合成の報告以来、熱フィラメント法、マイクロ波プラズマ法、燃焼炎法など多くのプラズマCVDプロセスが研究されてきているが、成長条件が他の物質合成に使われるプラズマCVD法に比較して、表面温度がかなり高温であったり、反応圧力が比較的高かったりするため、良質の単結晶合成は必ずしも満足レベルまで達していたとは言えなかった。これまで良質の単結晶合成に用いられてきたのは主にマイクロ波励起プラズマCVD法であるが、これによっても、特に(111)面のエピタキシャル成長は成長層に欠陥が入りやすく、高い結晶性の試料が得られなかった。たとえば、絶縁性であるはずのダイヤモンドのエピタキシャル層であるが、(111)面の試料では結晶内部の欠陥や $sp^3$ 層のため絶縁性の高い試料を得るのはむしろ簡単ではない。あるいは、比較的良質のエピタキシャル層でも、その膜厚が数 $\mu\text{m}$ になると内部の歪みによってクラックが生じることが良く知られている。これまでマイクロ波プラズマCVD装置としては、図7.1(a)に示すような石英反応管を用いた反応装置が用いられてきた。このタイプの反応装置はプラズマの発生維持が容易であり、また構造が単純であるため反応管の交換等のメンテナンスが容易であるので、これまで広く用いられてきた。しかしながら、i)試料基板ホルダーへの加熱・冷却機構の追加が難しく、ii)反応管からの不純物混入が避けられないなどの問題点も多かった。図7.1(b)は科学技術振興事業団の開発したシリンダー結合型プラズマ反応装置である。シリンダー結合型プラズマ反応装置は、i)発生するプラズマとチェンバーとの距離を比較的離すことができ、反応容器を冷却可能なステンレス製にできるので、反応容器からの不純物の混入が低く押さえられる。またii)基板ホルダーに加熱・冷却機構を組み込むことが可能であり、プラズマ状態と基板表面温度の独立制御が可能である。この装置ではさらに第2の超高真空チェンバーと連結し、エピタキシャル成長した試料をそのま

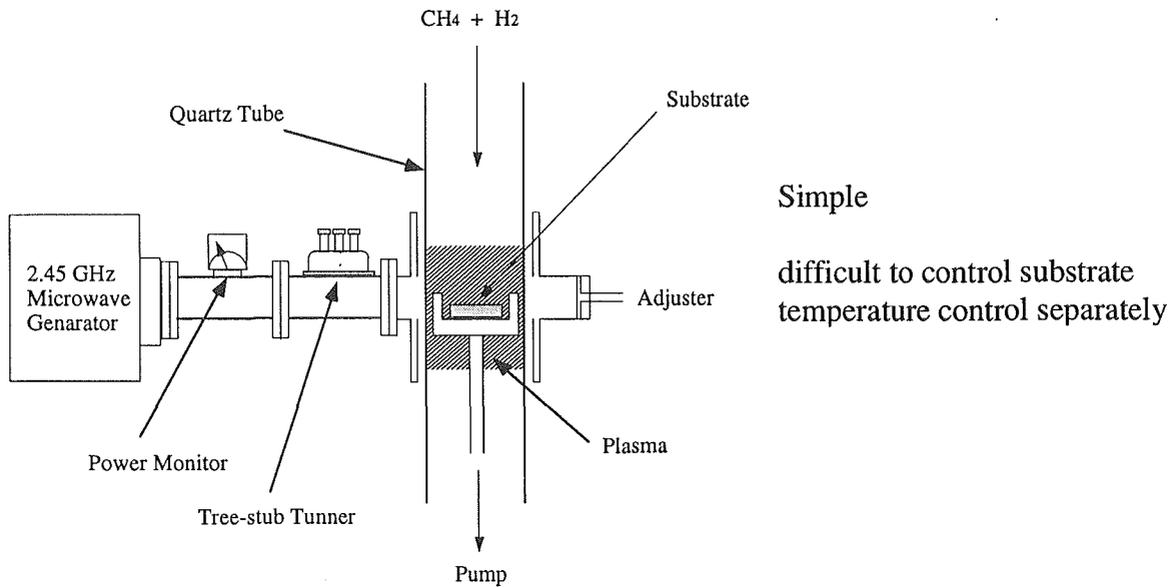
ま超高真空槽へ移送し、表面の解析を行うことが可能である。図7.2に装置外観写真を示した。以下に、これによって従来困難であった高品質(111)面のエピタキシャル成長を行い、その成長表面の構造解析を行った結果を述べる。

#### 7.1.2 実験

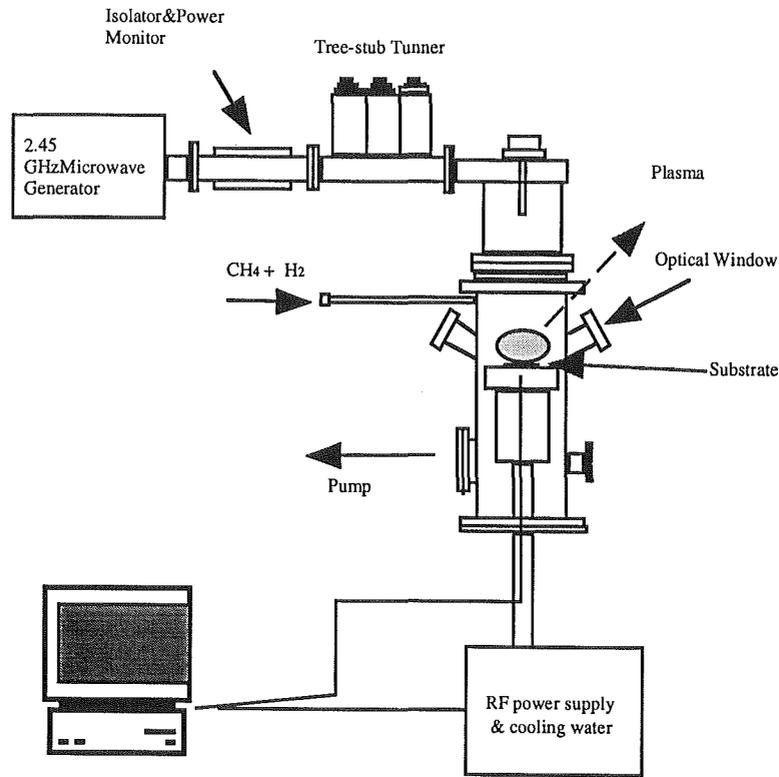
試料基板としては超高圧合成したダイヤモンド単結晶を機械的に研磨した(100)、(111)面を用いた。原料ガスにはメタン、水素を用いた。合成条件の詳細は図7.3の表7.1に示した。上述したように今回用いたシリンダー結合型プラズマ反応装置では、基板表面の温度がマイクロ波入力に対して独立に制御できるので、CVD反応の初期においても約1分以内で所定の温度に設定することができる。また反応途中で、基板表面温度、マイクロ波入力および反応圧力をそれぞれ他のパラメータと独立で変化させることが可能である。この方法によって連続的に多層膜を合成し、不純物として取り込まれる水素量のこれらのパラメータに対する依存性について分析した。図7.3に典型的な実験条件のスキームを示した。ホモエピタキシャルダイヤモンドの評価においては、基板が同じダイヤモンドであるため、基板の情報が成長層の情報を隠してしまわないように注意しなければならない。ホモエピタキシャルダイヤモンドの結晶性を評価するために、共焦点ラマン分光法、及び反射電子線回折法を用いた。共焦点ラマン分光法は、高い空間分解能で測定可能なため、ホモエピタキシャルダイヤモンドの評価が可能である。また、反射電子線回折法は、表面すれすれに電子線を入射することにより、表面近傍の回折像を得ることが出来ると同時に、表面のモルフォロジーにも敏感な手法である。この方法によれば、ホモエピタキシャルダイヤモンドの結晶性だけでなく、表面のcoherencyを評価することも可能である。ホモエピタキシャルダイヤモンド表面の原子層レベルの平滑性は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて評価した。

#### 7.1.3 結果および考察

結晶性と成長表面の平坦さは主に二つのCVDパラメータによって変化する。一つは基板表面温度であ



(a) Tubular Quartz type MW Plasma Reactor



**Substrate Heating/Cooling System**

(b) Cylindrically Coupled MW Plasma Reactor with substrate temperature control system

図7.1 マイクロ波プラズマCVDシステムの概略図

(a) 石英管流通式マイクロ波プラズマ反応装置

(b) シリンダー結合型マイクロ波プラズマ反応装置

り、もう一つはマイクロ波入力値である。マイクロ波入力値が異なると気相中のプラズマの状態が変化するのであるが、従来の石英反応管式CVD装置では同時に基板温度も変化してしまう。シリンダー結合型プラズマ反応装置ではこの二つの基本パラメータがそれぞれ

れ独立に制御することが可能となった。図7.4には同じマイクロ波入力条件で異なる温度におけるダイヤモンド(111)ホモエピタキシャル成長面の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示した。基板温度が690℃の場合には成長表面は非常になめらかでSEMではほとんど

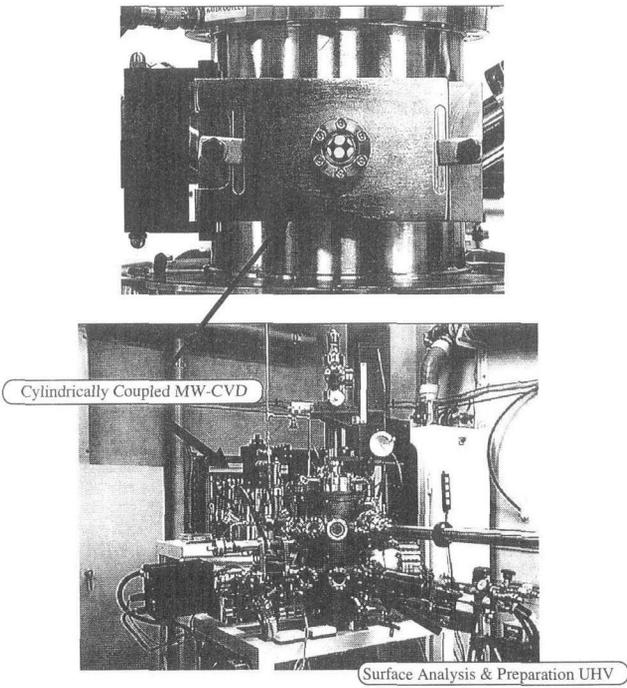


図7.2 シリンダー結合型マイクロ波プラズマCVD反応装置と表面分析システム

表7.1 Growth Conditions

Reactant Gas	CH <sub>4</sub> 0.5~1.0 % in H <sub>2</sub>
Total Flow Rate	500 ml min <sup>-1</sup>
Substrate Temperature	650~950 °C
MW power	300~1300 W
Pressure	20~100 Torr
Reaction time	0.5 ~ 36 hours
Substrates	Polished Diamond (100) and (111)

フォーカスできないほどに平坦である。基板温度の低温側の限界は約650℃であり、これより低い温度での成長は困難である。基板温度が825℃、905℃と高くなるにしたがって表面が平坦でなくなり、三角形のファセットが認められるようになる。これ以上の温度になると表面はさらに荒れた形状を呈するようになり単結晶基板上にもかかわらず二次核発生が多くなり、成長膜は多結晶化する。さらに約950℃を限界としてそれ以上の温度ではダイヤモンドが析出しなくなる。ダイヤモンド表面化学の実験から1000℃近くになるとダイヤモンド表面から水素が脱離してsp<sup>2</sup>からなるグラファイト相が析出することが明らかになっている。グラファイトが析出し、水素吸着が困難となるような高温域ではダイヤモンドは成長し得ないということが分かる。650℃~1000℃というダイヤモンドの成長温度領域とその間の表面水素吸着の速度論的研究はダイヤモンド成長のメカニズムを考える上で非常に重要なテーマであり、詳細なメカニズムの決定に関しては今後の課題である。

図7.5に同じマイクロ波入力と異なる基板温度で成長したダイヤモンド(111)成長表面の高速電子線回折(RHEED)像を示した。電子線のエネルギーは30keV、[112]方向から入射角は表面から2度とした。SEMによる観察と非常によく対応したRHEEDパターンが認められる。低温での成長では(図7.5(a)), 鏡面反射点が非常に明確であり、菊池線、菊池バンドが非常に鮮明に現れている。この結果は成長したダイヤモンド層

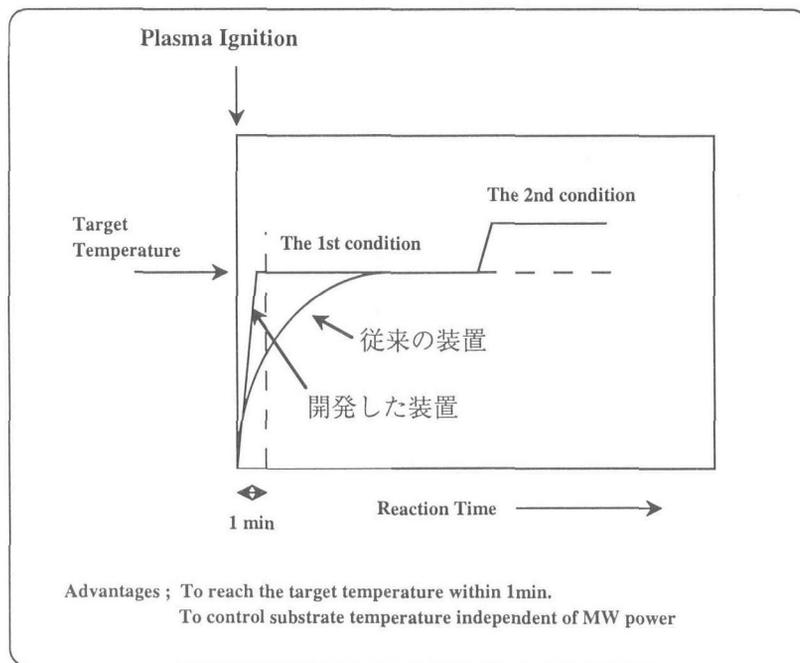
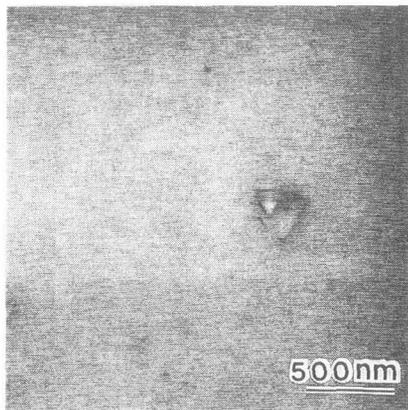


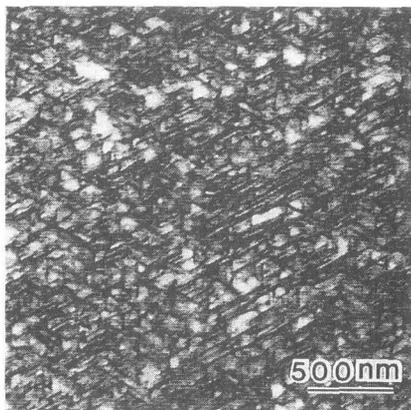
図7.3 CVD実験条件と反応時間に対する基板温度変化

の結晶の質が極めて良質であり、その成長表面が非常に平坦で広いテラスとわずかなステップによって構成されていることを示している。このような鮮明な菊池パターンは成長したバルク結晶の高い規則性に対応している。1次、2次ラウエゾーンには表面回折点が認められ、表面の高い規則性も判断できる。表面の原子構造は $1 \times 1$ 構造であることも明らかとなった。これに対して図7.5(b)の825°Cでの成長では、鏡面反射点

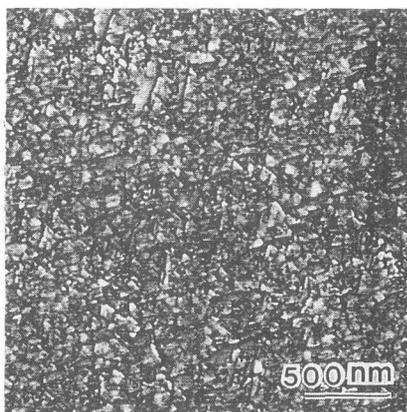
が弱くなり、菊池パターンもややぼやけて不鮮明になってきている。また0次ラウエゾーンの回折点がストリーク状になっており、バルク回折点の間に余分な回折点も現れてくる。余分な回折点は結晶中の欠陥、双晶、二次核によるものである。このような太ったストリーク状のパターンは、狭いテラスによる多くのステップをもつ表面からのパターンの特徴であり、成長表面がエピタキシャルに成長はしているものの原子オーダーでは洗濯板のごとく階段状になっていることが分かる。図7.5(c)はさらに高温の905°Cで成長した表面のパターンであるが、この場合には鏡面反射点も菊池パターンも見られなくなっており、わずかに0次



(a)

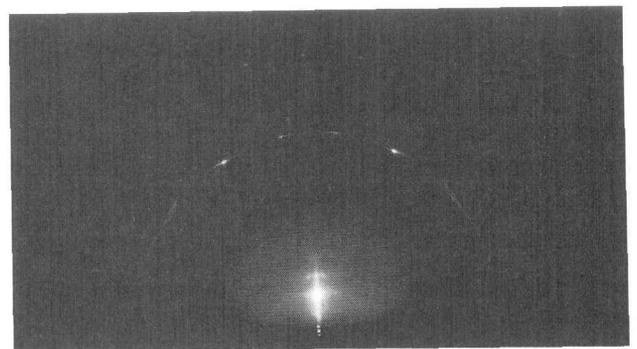


(b)

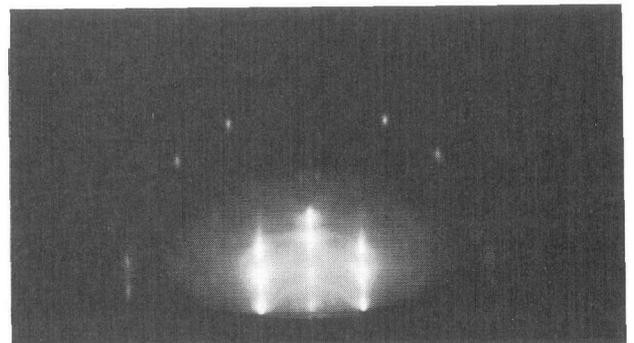


(c)

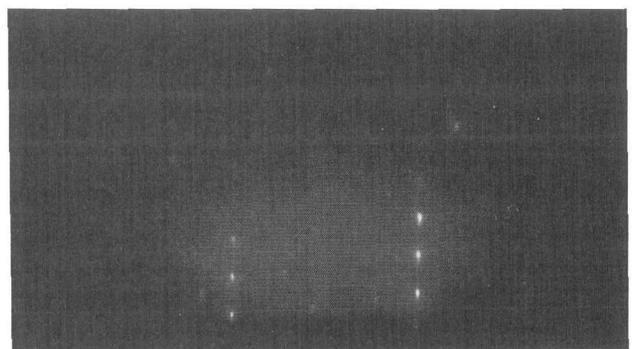
図7.4 ホモエピタキシャル(111)成長面のSEM像  
基板温度変化による表面モルフォロジー変化  
(a)690°C, (b)825°C, (c)905°C



(a)



(b)



(c)

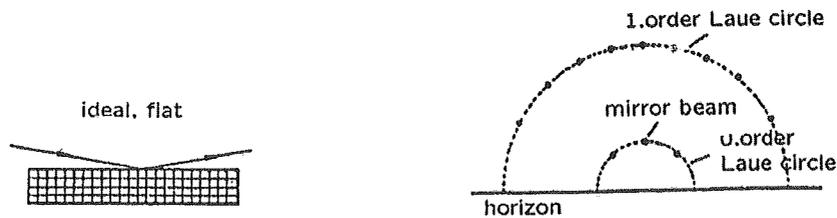
図7.5 ホモエピタキシャル(111)成長面のRHEED像  
基板温度変化による表面モルフォロジー変化  
(a)690°C, (b)825°C, (c)905°C

ラウエゾーンにバルク回折点が認められる。この回折点はバルクの透過パターンであり、電子線が3次元の島状になった結晶表面の凸凹を透過してきた結果である。図7.6は RHEED パターンと結晶表面の平坦さとの対応を模式的に表したものである。A)は理想的に平坦な表面であり、今回の成長表面図7.5(a)に対応する。B)はかなり凸凹した表面であり、特徴としては回折点がストリーク状になる。成長表面図7.5(b)が対応している。C)は大きな島状のある凹凸のある表面で、図7.5(c)に対応している。これらによってダイヤモンド(111)面でのホモエピタキシャル成長に関して

成長基板温度による影響が非常に大きいことが明らかとなった。

ダイヤモンド(111)面に対して(100)面では良質の結晶が比較的容易に(広いCVD条件下)進むことも明らかとなった。(100)面の成長では700℃～880℃の範囲で、非常に平坦で良質の結晶が得られる。SEM像ではほとんど何も特徴が認められない。図7.7には800℃において成長した(100)表面の RHEED パターンとその菊池パターンの帰属を示した。電子線の入射方向は[001]方向で、入射角は2度、入射エネルギーは30keVである。非常に鮮明な菊池パターンと表面回折点が認

### A) Flat and Smooth Surface with good crystal quality



- Clear Mirror Spot
- Sharp Spots
- Clear Kikuchi Patterns

### B) strongly stepped Surface, moderately rough surface



- Unclear Mirror Spot
- Streaks
- Unclear Kikuchi Patterns

### C) Very rough surface with 3D islands



- No Mirror Spot
- Transmission Spots

図7.6 高速反射電子線回折パターンのモデル

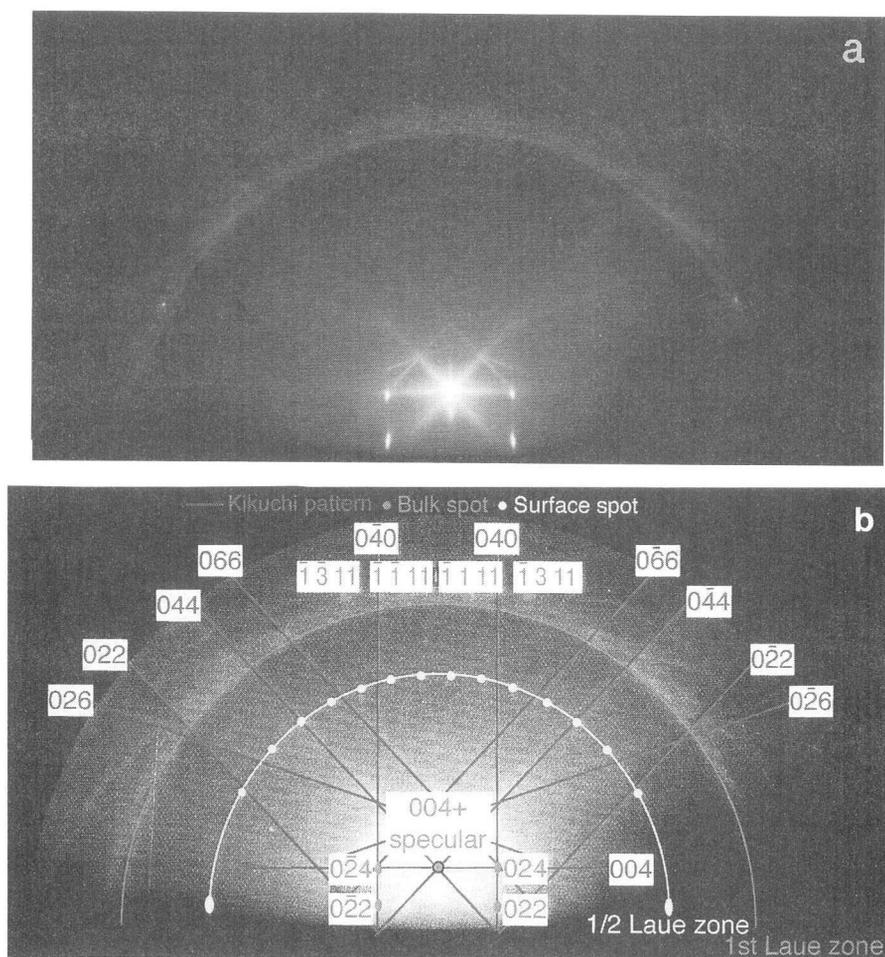


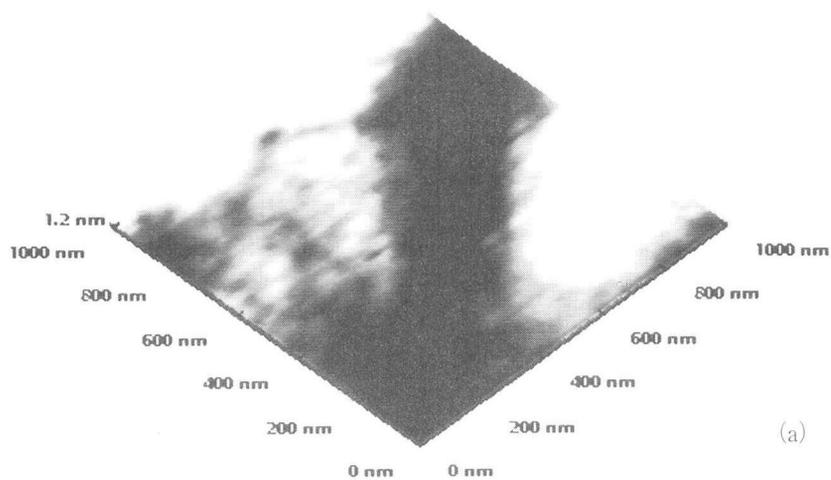
図7.7 ホモエピタキシャル(100)成長面のRHEED像  
 (a) [001]入射によるRHEEDパターン  
 (b) 回折点および菊池パターンの帰属

められる。最表面の原子配列が $2 \times 1 / 1 \times 2$ 構造になっていることが分かる。図7.8(a)はこのダイヤモンド(100)ホモエピタキシャル成長面の低倍率の原子間力顕微鏡(AFM)像である。1000nm $\times$ 1000nm四方の観察で、その範囲内の最高点の高さと最低点の高さの高低差が1.2nm程度しかなく、表面が非常に平坦であることが分かる。図7.8(b)は高倍率のAFM像で、ほぼ原子レベルで表面が平坦になっていることが分かる。これに対して(111)成長面では、最も平坦な表面が得られた低温での成長表面(図7.5(a)に対応)では、図7.8(c)に示すように同じ広さの範囲内の最高点と最低点との高低差は12.0nmであり、約10倍であった。すなわち、(111)面の方が原子レベルで平坦な表面を作るのがより困難であることを示すものである。

ダイヤモンドの結晶性を議論するにはよくラマン分光法が用いられるが、ホモエピタキシャル成長膜の評価に用いるのはこれまで必ずしも容易ではなかった。通常のマクロのラマン分光法では薄いホモエピタキシャル膜を基板のダイヤモンドと区別することができ

ないためである。共焦点マイクロラマン分光法はこの問題を解決するのに有効である。すなわち共焦点光学系を用いることによって、平面分解能と同時に約1 $\mu$ m程度の深さ分解能が得られるからである。我々の実験では実際には約2 $\mu$ m程度からのシグナルも重なるようであるが、エピタキシャル層が数 $\mu$ m以上あれば、その情報を基板からの情報と明確に分離できる。図7.9に示したスペクトルは高温(905 $^{\circ}$ C)で成長したダイヤモンド(111)ホモエピタキシャル成長膜からの(a)マクロラマンスペクトルと(b)共焦点ラマンスペクトルである。(a)では圧倒的に強い基板からの情報に成長膜の情報が隠されてしまうため、数 $\mu$ mのエピタキシャル層を堆積させてもいつも同じ形状のスペクトル(基板情報)しか得られなない。これに比較して共焦点ラマンスペクトルでは、高温で堆積した成長層の結晶性の特徴をよく表しており、1450 $\text{cm}^{-1}$ にブロードなバンドが認められ、また1333 $\text{cm}^{-1}$ のピークの低波数側の肩に別のピーク(1325 $\text{cm}^{-1}$ )が認められる。この1325 $\text{cm}^{-1}$ のピークは積層欠陥によるものと考えられる。図7.10

機能性スーパーダイヤモンド



Diamond (100)

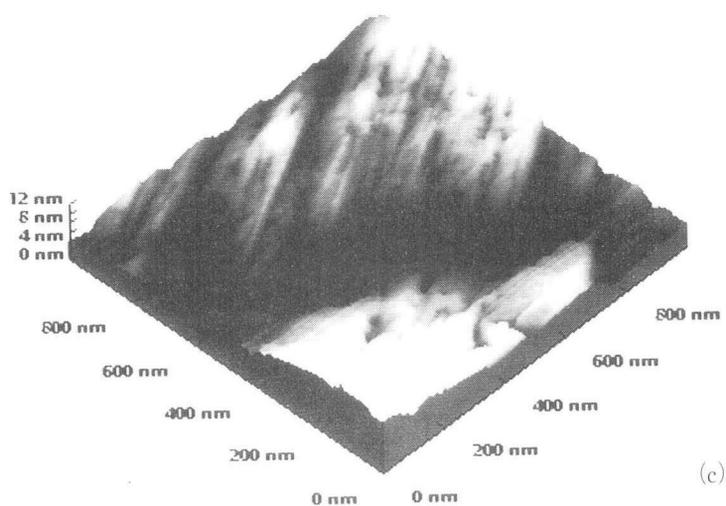
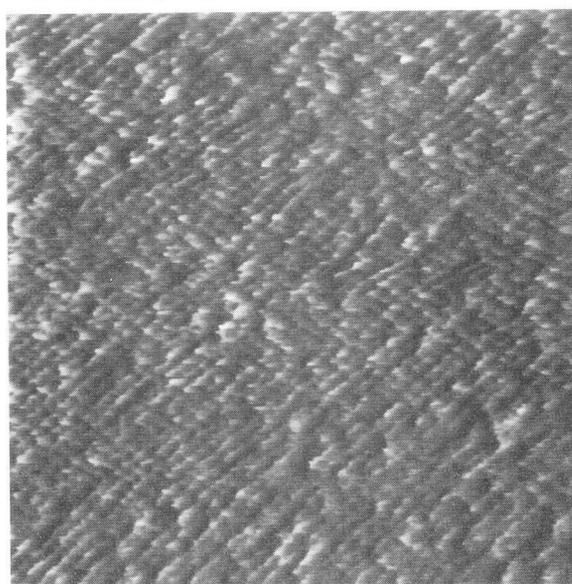


図7.8 ホモエピタキシャルダイヤモンド(100)および(111)面のAFM像  
(a) (100)面, 1000nm×1000nm 範囲のAFM像  
(b) (a)の原子レベルの拡大AFM像, 10nm×10nm 範囲  
(c) (111)面, 1000nm×1000nm 範囲のAFM像

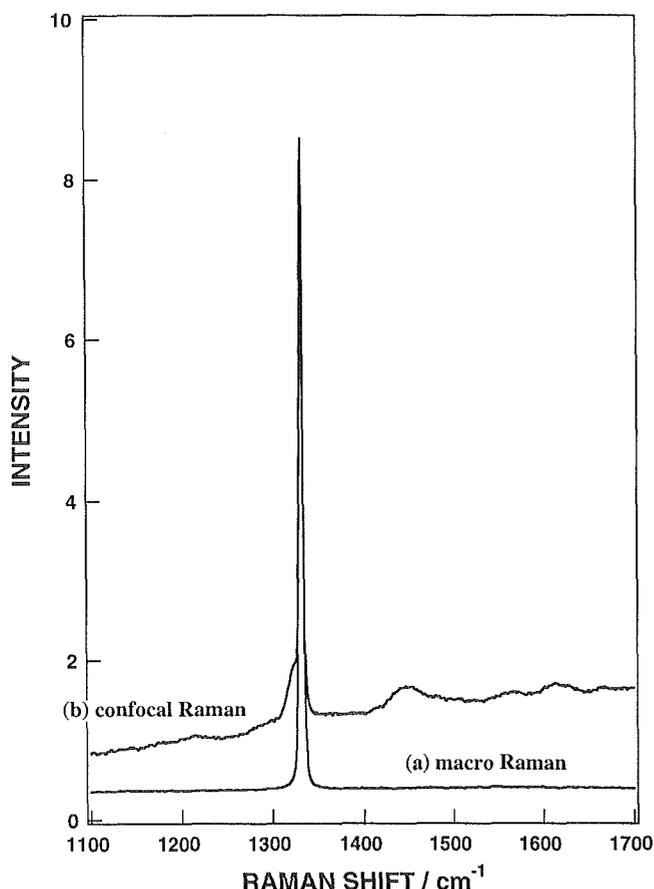


図7.9 ホモエピタキシャルダイヤモンド(111)面のマクロラマンスペクトルと共焦点マイクロラマンスペクトルの比較  
Raman spectra of homoepitaxial diamond film on (111) obtained by (a) macro Raman system, and (b) micro Raman system with confocal optics.

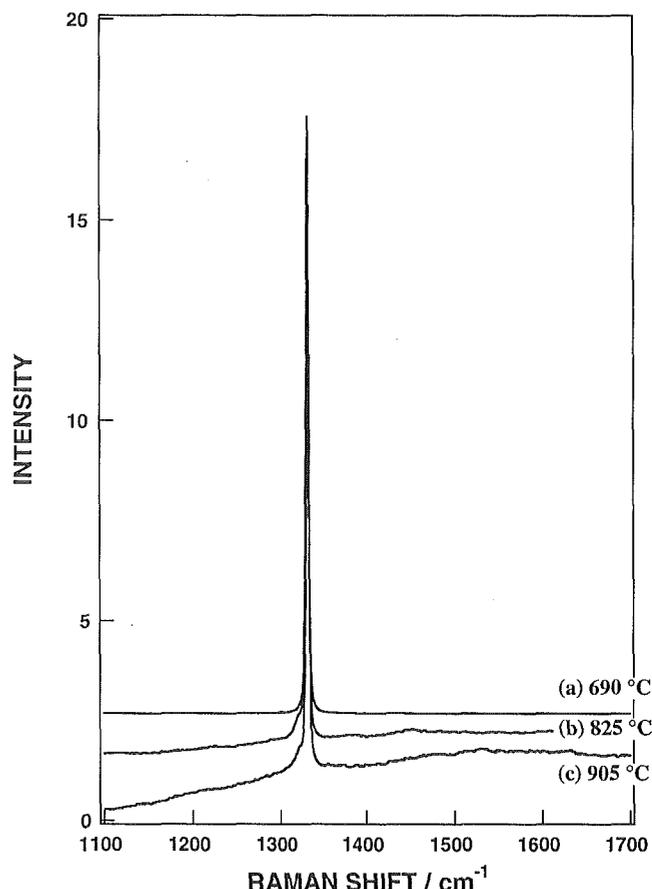


図7.10 ホモエピタキシャルダイヤモンド(111)面の共焦点ラマンスペクトルの基板温度による変化(マイクロ波入力は一定) MW ; 700W, CH<sub>4</sub> ; 1.0%, and Pressure ; 40 Torr. (a) at 690 °C, (b) at 825 °C, and (c) at 905 °C.

に各成長基板温度における共焦点ラマンスペクトルを示したが、反応温度が高くなるに従って1400~1600cm<sup>-1</sup>のブロードなバンドと1325cm<sup>-1</sup>の積層欠陥による肩ピークが明確になってくることが分かる。

プラズマCVD法により成長したダイヤモンド結晶中には水素が不純物として取り込まれ易いことが知られており、この水素混入が結晶性の低下の一つの原因になっていると思われる。基板温度を段階的に変化させた多層膜を二次イオン質量分析(SIMS)することによって基板温度と水素混入量との関係を明らかにした。二次イオン質量分析には、Cs<sup>+</sup>イオンを一次イオンとして用い、SIMS試料室および試料を液体窒素温度近くまで冷却することによって、SIMS測定中の水素のバックグラウンドを約3桁程度低くすることに成功し、その結果微量に混入する水素の検出が可能となった。SIMSの測定条件の詳細は表7.2に示した。絶縁体中の水素の分析はSIMSにおいても最も注意をようす

表7.2 SIMS測定条件

Operating Conditions	
Primary Beam	133Cs+
Primary Energy	15 KeV
Beam Current	50 nA
Rastered area	200 x 200 μm <sup>2</sup>
Secondary ions	negative
Analyzed area	10 x 10 μm
Base pressure	2 x 10 <sup>-10</sup> Torr

\* Modified Cooling System enable to reduce hydrogen background pressure in the analysis chamber.

るものである。例えば、一次イオンに酸素イオンビームを用いている場合や、試料冷却機構を用いない場合には、水素の検出限界はかなり悪く、かなり多くの水素が混入しているのを見逃すことが多いので、注意する必要がある。図7.11には3層の異なる基板温度条件で成長したダイヤモンドホモエピタキシャル層から得

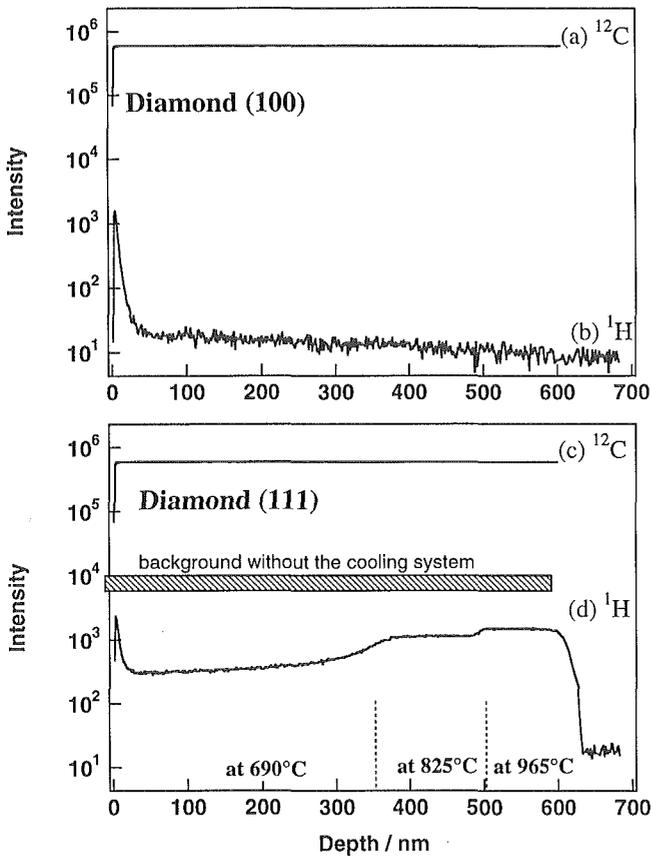


図7.11 ホモエピタキシャルダイヤモンド(100)面および(111)面に混入する水素の深さ方向分析

られた不純物水素の深さ方向分析である。上の図が(100)面のものであるが、先にも述べたように、(100)面は比較的広い温度領域で結晶性の高い膜が得られており、SIMS 検出限界以下で膜中に水素が混入していないことが明らかとなった。これに比較して、(111)面の成長では膜中にかなりの量の水素混入が認められた。ちなみに図中の斜線領域がこれまでの方法(試料冷却機構を用いない場合)の検出限界であった。また、成長基板温度による水素の混入には明らかな相関があり、基板温度が高くなるに従って、結晶中の水素混入量が多くなることが明らかとなった。この結果は上述のSEM, RHEED, 共焦点ラマン分光で得られた結果とよく一致しており、基板温度の制御が高品質ダイヤモンド合成に対して重要であることが分かる。図7.12には基板温度に対するダイヤモンド(111)面の成長速度と水素混入量との関係を示した。基板温度が高くなると、成長速度が増大し、不純物として混入する水素量が増加していることが分かる。

マイクロ波入力とダイヤモンド(111)成長層の結晶性についてまとめたのが、図7.13, 7.14, 7.15である。SEM, RHEED, AFM による結果でもマイクロ波

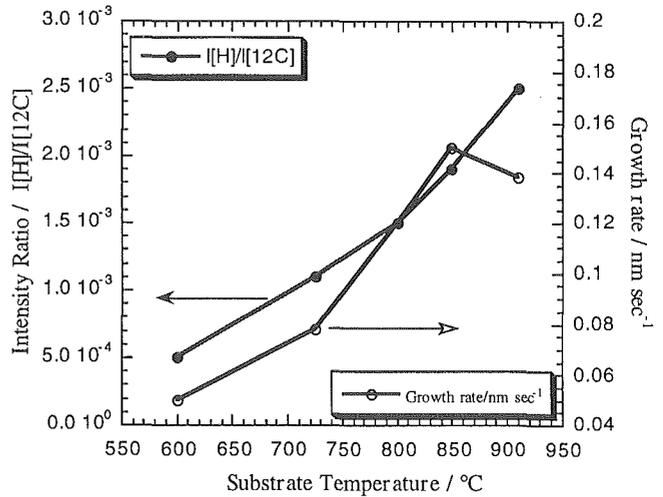


図7.12 基板温度に対する水素混入量の変化と成長速度との関係

Constant;  
MW power=500W, 40Torr, CH<sub>4</sub>=1.0%,  
Flow Rate=500ml/min

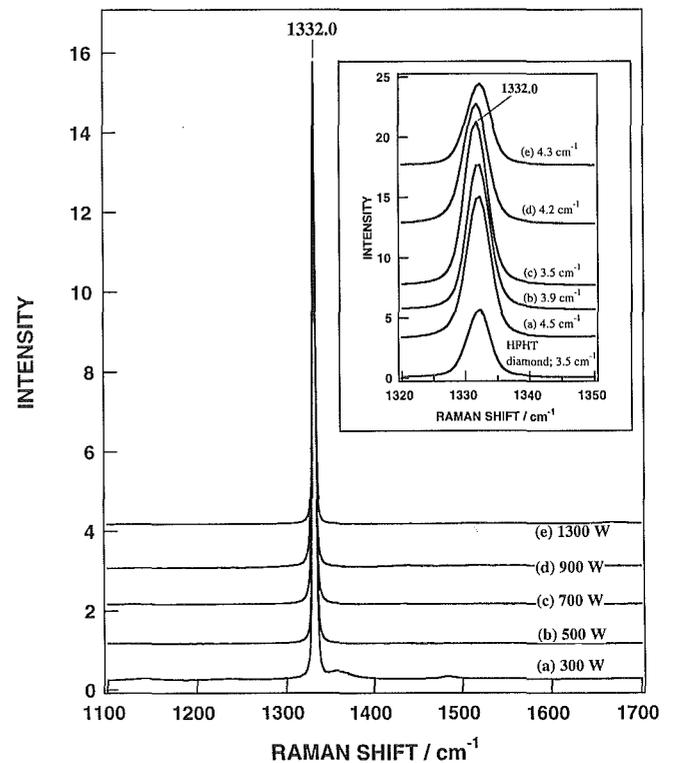


図7.13 ホモエピタキシャルダイヤモンド(111)の共焦点ラマンスペクトルマイクロ波入力による変化(基板温度は一定)。(a)300W, (b)500W, (c)700W, (d)900W, and (e)1300W.

入力による結晶性への影響は基板温度による影響に比較してかなり小さいことが明らかとなっている。図7.13には基板温度を一定とし(700°C), マイクロ波入力を変化させてときの共焦点ラマンスペクトルの変化で

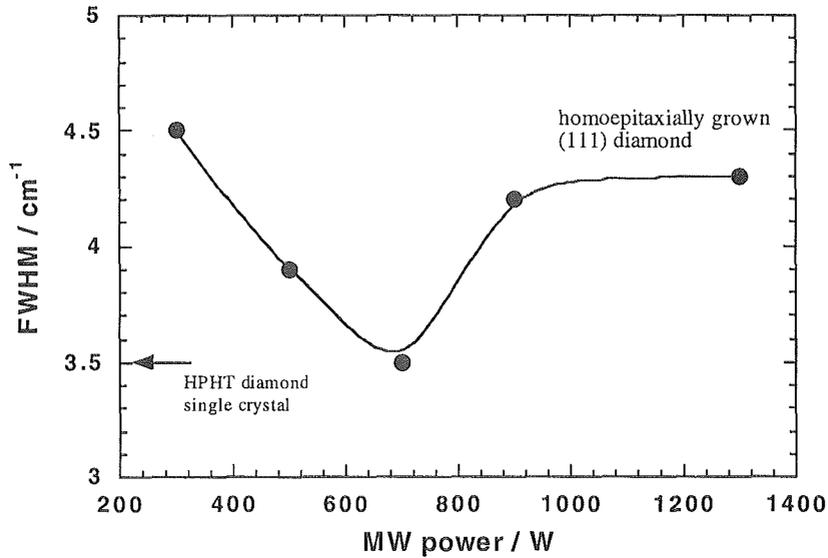


図7.14 マイクロ波入力に対するダイヤモンドラマンピークの半値幅の変化  
 $T_{\text{sub}}=700^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_4=1.0\%$ ,  $\text{Pressure}=40\text{Torr}$  は固定。

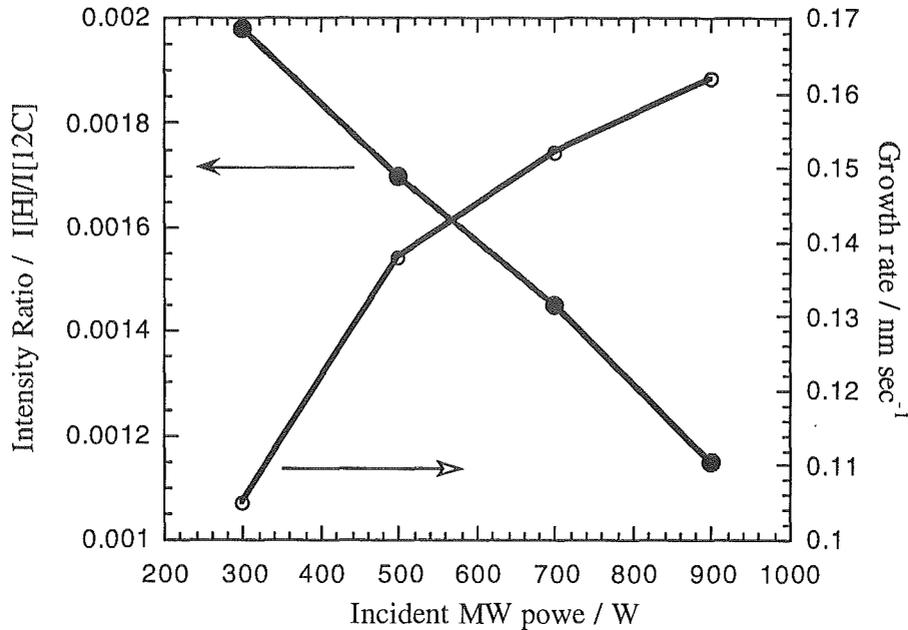


図7.15 マイクロ波入力に対する水素混入量の変化と成長速度との関係  
 Constant ;  
 $\text{Substrate Temperature}=850^{\circ}\text{C}$ ,  $40\text{Torr}$ ,  $\text{CH}_4=1.0\%$ ,  $\text{Flow Rate}=500\text{ml/min}$

ある。基板温度変化に比較すると比較的影響の小さいことが明らかである。図中には $1333\text{cm}^{-1}$ のピークを拡大して示したが、その半値幅にも多少の変化が認められた。図7.15にはマイクロ波入力に対するラマンピークの半値幅をプロットしたが、マイクロ波入力は約700Wで最適値となることが示された。図7.15はSIMS測定によって得られたマイクロ波入力値に対する成長速度と水素混入量との関係である。この場合には基板温度の変化の場合とは異なり、マイクロ波入力の増大に伴い成長速度は増加するものの、結晶中の水素混入

量は低下することが明らかとなった。マイクロ波入力の増加は、単純には気相中のラジカル種濃度を高めるものと考えられるが、この結果が、成長速度は増加と不純物水素が少なくなる傾向に現れたものと考えられる。ラマンスペクトルの半値幅が約700Wで極小値を取り、最適値となるのはこれによって説明できる。すなわちマイクロ波入力が小さすぎる場合にはラジカル種の濃度が低すぎるため(特に水素ラジカル濃度が低いため)成長するダイヤモンドの結晶性が低下する。また反対にマイクロ波入力が高すぎる場合には、気相

中の水素ラジカル濃度も増大するがこれに伴って  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$ 等の活性種濃度も増大するため成長速度が速くなり、結果として、結晶中への水素混入、結晶質の低下につながるのである。

気相圧力が与える影響は、成長速度に対しては大であり、マイクロ波放電可能な領域内(20~80Torr)で圧力を増大させると成長速度も増大する。結晶性に与える影響は、基板温度、マイクロ波入力に比較するとかなり小さいものであった。

#### 7. 1. 4 ホモエピタキシャル成長のまとめ

図7.16にはこれまで報告されてきたマイクロ波 CVD 装置によって合成された比較的良質だと言われてきたダイヤモンド(111)ホモエピタキシャル膜の SEM 像である。合成時間と堆積速度から見積もった膜厚は約  $5 \mu\text{m}$  であるが、このように膜厚が  $5 \mu\text{m}$  程度以上の厚さになると  $\langle 101 \rangle$  方向に直線的なクラックが認められるようになり結晶が割れてしまうことが問題であった。これは合成時に結晶内部に欠陥、歪みが残されるためだと考えられる。一方でラマンスペクトルで  $1500\text{cm}^{-1}$  付近にブロードな  $\text{sp}^3$  炭素によるピークが認められるような非常に質の悪いダイヤモンド膜の場合にはむしろクラックは生じない。これは非晶質の成分が歪みを吸収緩和しているためとも考えられる。この場合、ダイヤモンド膜は高い絶縁性を示さず、半導体的な性質を示す。時には p 型、時には n 型の半導体となる。欠陥あるいは  $\text{sp}^3$  相がキャリアを生むことによって半導体となっているものと考えられる。このときはキャリアの活性化エネルギーが非常に小さく、また移動度が約数十  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  以下と非常に低い値となるのが特徴である。これに対し、本研究で用いた温度独立制御式シリンドー結合型マイクロ波 CVD 装置に

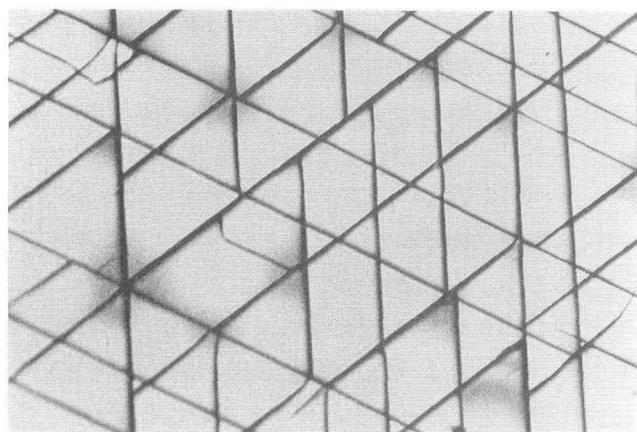


図7.16 低品質ダイヤモンド(111)面に生じるクラック

よる合成では、膜厚  $100 \mu\text{m}$  程度でもクラックの生じない(111)面ホモエピタキシャルダイヤモンドの合成が可能となった。これはダイヤモンドのホモエピタキシーに関しての大きな進歩ではあるが、(100)面での成長と比較すると品質はやや劣っている。面方位によるメカニズムの違いの理解を含め、完全性の高い結晶合成を目標として今後さらに研究を進める必要がある。

#### 7. 2 ヘテロな基板上への高品質単結晶ダイヤモンド合成

ヘテロな基板上への高品質単結晶合成技術、すなわちヘテロエピタキシーの確立は、ダイヤモンドの優れた特性を引き出し、その用途を広げるために重要であり、多くの研究者が取り組んできた課題である。先に述べたように、ダイヤモンド上にダイヤモンドを合成するホモエピタキシーにおいても、高品質単結晶合成は容易ではない。ヘテロエピタキシーは、ダイヤモンド結晶成長制御の難しさに加え、その成長の初期過程、つまりヘテロな基板上でのダイヤモンド核発生過程がほとんど未解明であるという二重の困難を抱えるテーマである。ヘテロエピタキシーの実現においては、核発生制御が本質的な課題である。ヘテロエピタキシーを左右する、初期状態あるいは界面状態を知ることが、構造を制御可能なヘテロエピタキシー実現に重要な示唆を与えると考えられる。また、ヘテロ界面の分子・原子レベルの構造は、界面の成り立ちを知る上で興味深く、さらにその生成にヘテロな基板の化学的な性質が関与するのか否か等、新規ヘテロ界面創製への指針をも展望でき、科学的に重要である。

この章では、ヘテロな基板上でのダイヤモンド核発生過程に注目し、その初期過程において、何が起きているのか、何が核発生を支配するのかを明らかにすることを目的に、シリコン単結晶及びニッケル多結晶箔を基板として、ダイヤモンド核発生を試みた結果について述べる。核発生段階においては、ダイヤモンド成長条件とは異なる前処理段階をもうけ、前処理条件と核発生状態の関係を調べた。

シリコン基板への核発生制御に関しては、近年、シリコン単結晶上に、前処理としてバイアス電圧を印加するバイアスアシスト法を適用することにより、(100)基板上に、その方位と揃ったダイヤモンド核を発生させる試みが報告されている<sup>11-16)</sup>。この前処理法は、異なる研究機関においても再現される方法ではあるが、なぜ、高配向化に有効なのか、そのメカニズム

は全くわかっていない。高配向化を左右する因子が明らかになれば、より制御性の高い前処理法を新たに提案することも可能であると期待できる。高配向ダイヤモンド-シリコン界面の本質的な構造を明らかにするため、装置開発を含め、バイアスアシストCVD法による高配向ダイヤモンドの合成に取り組み、ダイヤモンド核と同レベルのサイズにおける界面構造の観察を試みた<sup>17-19)</sup>。その結果、シリコン(100)面上の高配向ダイヤモンド合成に成功し、高配向化の鍵を握る特異な界面構造を、非破壊で、共焦点ラマン分光法により世界で初めて観察した。

ニッケル基板上では、ダイヤモンドが核発生しにくく、容易にグラファイト化してしまうことが知られている。カーボンはニッケルにたいへんに固溶しやすいこと、また、ニッケルは炭化水素の分解に用いられる触媒であること等、ダイヤモンドの核発生を考える上で、ニッケルのカーボンに対するこれらの特異性は興味深い。一方、CVD法によるニッケル上へのダイヤモンドのヘテロエピタキシーが米国のグループから報告されている<sup>20-22)</sup>。彼らは、ニッケルをダイヤモンドペーストで傷つけし、ダイヤモンドの種を埋め込んで、合成に用いている。これらの種が核発生の源となり、成長中に方位を変えることにより基板の結晶方位を受け継いだダイヤモンドがヘテロエピタキシャル成長するというモデルを提唱している。ニッケル基板上に、ダイヤモンド種結晶を用いずに、ダイヤモンドを核発生させた研究例はいままでない。ニッケルの炭素に対する化学的な反応性とダイヤモンド核発生との関係を明らかにするためには、ダイヤモンド種結晶を用いずに核発生を試み、核発生過程における構造変化を知ることが重要である<sup>23,24)</sup>。我々は、ダイヤモンド成長よりも高メタン濃度でニッケルを熱処理し、炭素原子をあらかじめニッケルに固溶させる熱炭化前処理により、ダイヤモンド核発生を試みた<sup>25)</sup>。その結果、熱炭化前処理はダイヤモンド核発生に有効であることがわかった。また、オージェ電子分光法による熱炭化処理表面の構造評価により、ニッケル表面は、処理温度によって多様な炭化状態をとることが示唆された。また、ある処理温度においては、いままで観察例のないラマンスペクトル変化を成長方向に与えるダイヤモンド核が得られた<sup>25)</sup>。これは、 $\langle 111 \rangle$ 方向に成長する粒子に限って見られ、立方晶構造の $\{111\}$ 面の積層順がABCABCAB...から、ABABABA....に変化した状態を表す、すなわちヘキサゴナルダイヤモンドの存在を示唆する結果と考えられる。CVD法により、

「キュービック」ダイヤモンドと混在した状態ではなく、ヘキサゴナルダイヤモンドが得られたという報告例はいままでない。

以下、シリコン基板、ニッケル基板上へダイヤモンド合成を試みた結果について述べる。

## 7. 2. 1 バイアスアシスト法によるシリコン基板(100)面への高配向核発生実験

バイアス処理およびダイヤモンド合成は、バイアスアシストCVD装置を用いて行った。装置は、石英管を用いたマイクロ波CVD装置を改造し、自作した。基板に電圧をかけられるようにホルダーをモリブデン製とし、ホルダーに対する上部電極として、直径2ミリのモリブデンのロッドを設置した。基板電位はアース、上部電極にプラスの電圧を印加することにより、基板の電位をマイナスとした。実験装置を図7.17に示す。高配向ダイヤモンド合成は、3段階のプロセスで行った。(1)炭化処理、(2)バイアス処理、そして(3)ダイヤモンド合成である。実験条件の詳細は、文献7を参照されたい。得られたダイヤモンドは、走査型電子顕微鏡で観察し、さらに共焦点ラマン分光法により、基板近傍から成長表面方向への構造変化を調べた。共焦点ラマン分光法は、共焦点光学系を用いることにより、面内の分解能に加え、深さ方向の分解能が得られる方法であり、非破壊で界面近傍の構造を捉えることが出来る。共焦点ラマン分光法による測定の詳細は、文献18および19を参照されたい。

## 7. 2. 2 結果及び考察

異なるバイアス処理条件により得られた(a)高配向ダイヤモンド及び(b)無配向ダイヤモンドのSEM像を図7.18に示す。我々の結果では、先に記した3段階プロセスの(1)、すなわちバイアス処理前に炭化処理をすることがダイヤモンドの配向性向上に大きく影響した。バイアス電圧が高くなるほど、核発生密度が高くなり、同時に(b)に示したように配向性が乱れる。一方、バイアス電圧が低すぎても、配向性の良いダイヤモンドが得られない。高配向ダイヤモンド合成には、炭化処理が必要であること、またバイアス処理は必要ではあるが、最適値が存在することがわかった。核発生密度の増大傾向と、配向性の向上は相関がなく、従来言われていたような、核発生密度増大の方向が、高配向化を実現する方向とは一致しないことがわかった。

図7.18の(a)および(b)に示したダイヤモンドの深さ方向のラマンスペクトルを図7.19(a)および(b)に示

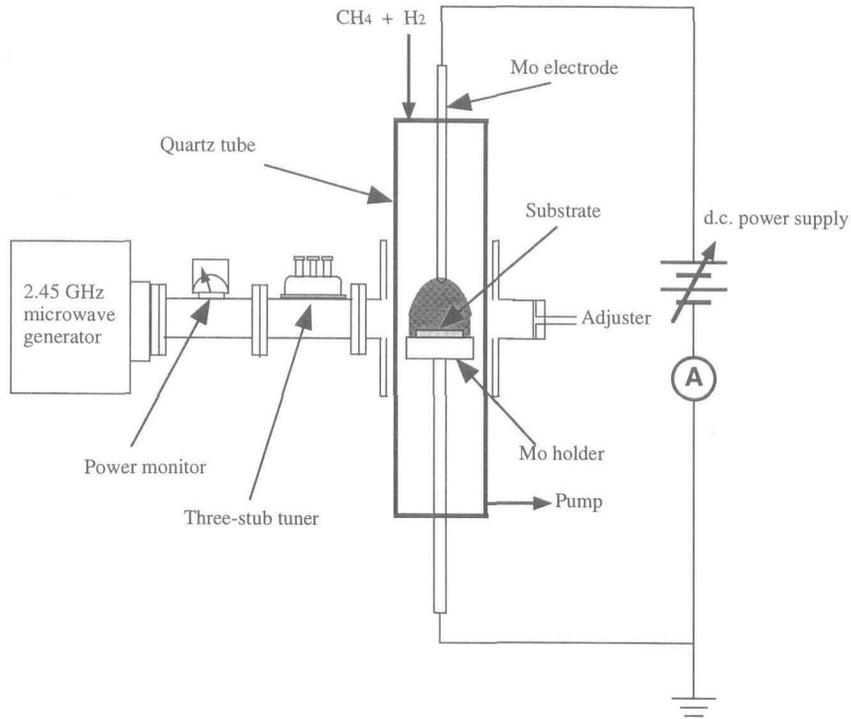


図7.17 バイアスアシスト CVD 装置

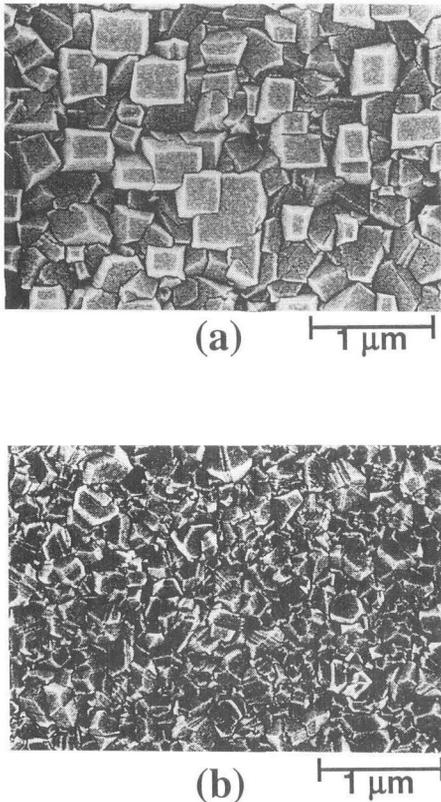


図7.18 (a)高配向ダイヤモンド及び(b)無配向ダイヤモンドの走査電子顕微鏡像。炭化時間は30分間、バイアス処理条件は、 $-70\text{V}$ でそれぞれ(a) 5分間、(b)30分間印加した。

す。(a)の高配向ダイヤモンド核のスペクトルにおいては、ダイヤモンドとシリコンのほぼ界面位置、すなわち表面から約0.8ミクロン付近のスペクトルにおいて、 $1230\text{cm}^{-1}$ 近傍にピークがあらわれている。この界面近傍の特徴的なピークは、高配向ダイヤモンド核においてのみ観察された。無配向のダイヤモンドではこのような深さ方向のスペクトル変化は見られなかった。得られたダイヤモンドの界面近傍における歪みを、その観察点におけるスペクトルのダイヤモンドピーク位置で評価した結果を図7.20に示す。横軸のゼロは単結晶ダイヤモンドのピーク位置であり、左右にずれるに従って、歪みが大きくなることを意味している。縦軸には、観察したダイヤモンドの配向性をとった。配向性が高いほど、界面の歪みが小さいことがわかる。また、プロットの黒丸と白丸は、バイアス処理前の炭化処理のある場合、ない場合を示すが、歪みの方向がほぼ逆になっており、ダイヤモンド核発生初期過程の構造が、その後のダイヤモンドの成長状態に深く関係していることがうかがわれる。

### 7. 2. 3 バイアスアシスト法のまとめ

ヘテロな基板上へのダイヤモンド成長においては、その初期構造がダイヤモンドの構造を左右する重要な因子である。ヘテロな核発生制御に注目することが、再現性に優れたヘテロエピタキシーの実現において本質的である。バイアス処理法は、プラズマ中で電圧を

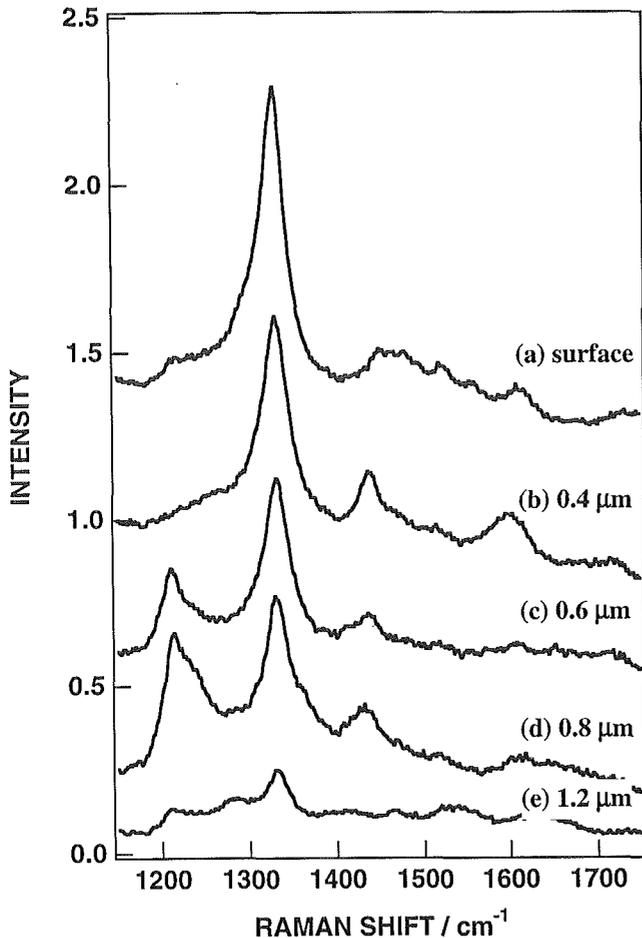


図7.19(a) 図7.18(a)に示した高配向ダイヤモンドの深さ方向ラマンスペクトル

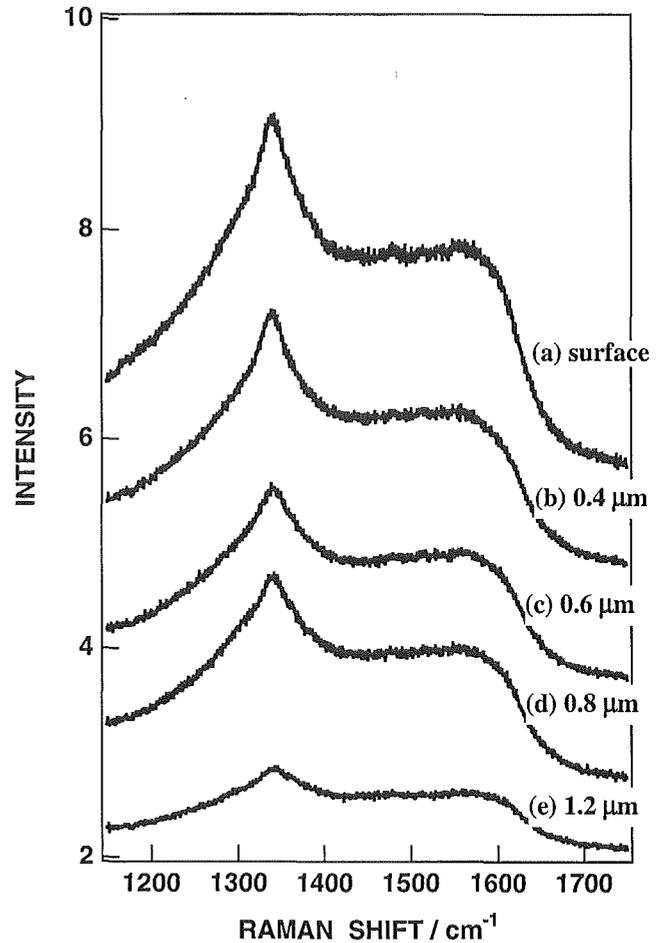


図7.19(b) 図7.18(b)に示した高配向ダイヤモンドの深さ方向ラマンスペクトル

印加するため、制御性および再現性の確保が難しい。今後、より制御性に優れたヘテロエピタキシャル核発生制御法を開発するためには、今回明らかになった、高配向ダイヤモンド界面の特徴的な構造を制御可能な新しい方法を探索する事が有用であろう。現在、我々のこの成果を契機とし、香港城市大学物理材料学科と共同で、炭素イオンビームによるヘテロ界面制御法について研究を進めている。イオンビームやラジカルビームは、バイアス処理法に比べて、エネルギーや処理量を制御しやすい利点があると期待できる。

#### 7. 2. 4 熱炭化前処理法によるニッケル基板上へのダイヤモンド核発生の試み

先に述べた、高品質ダイヤモンド単結晶合成に用いたシリンダー結合型マイクロ波CVD装置を実験に用いた。基板の温度をプラズマ状態と独立で制御可能な基板加熱/冷却機構を備えているため、プラズマを用いずに、熱のみでニッケルの炭化処理を行うことができる。基板には純度4N、約0.1ミリ厚さの多結晶箔を用いた。真空中、950℃で10分間加熱後、メタンと水

素の混合ガスを導入し、熱炭化処理を行った。その後、引き続きダイヤモンド合成を行った。熱炭化処理の温度を変化させ、ニッケル表面の炭化状態をオージェ電子分光法により調べた。さらに、その上にできるダイヤモンドの構造を共焦点ラマン分光法により成長方向に調べた。実験の詳細は、文献25を参照されたい。

#### 7. 2. 5 結果及び考察

熱炭化処理がない場合は、ダイヤモンド合成を試みても、グラファイト膜がニッケル表面に析出するだけであった。熱炭化処理を行うことにより、ダイヤモンドを核発生させることができた。熱炭化処理は、ダイヤモンド核発生に必須であることが確認された。図7.21には、熱炭化処理温度750℃のときに得られたダイヤモンドのSEM像を示す。(a)および(b)のように、(111)面、あるいは(100)面を上に向けて成長する結晶が観察された。図7.22には、図7.21の(a)および(b)に示したダイヤモンドの深さ方向のラマンスペクトルを示す。〈111〉方向に成長するダイヤモンドのスペクトル

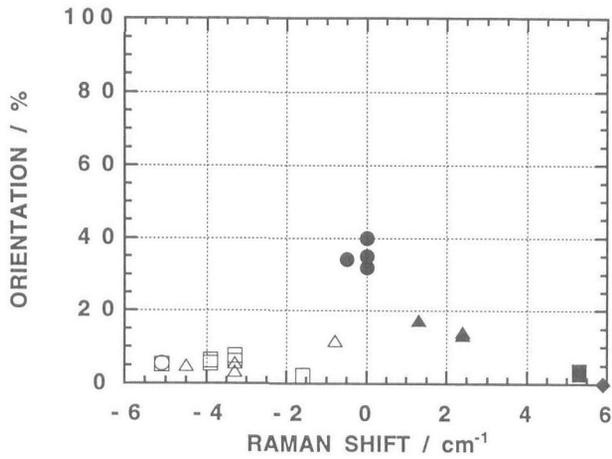


図7.20 ダイヤモンド-シリコン界面近傍のラマンスペクトルにおけるダイヤモンドピークシフトとダイヤモンドの配向性との関係。横軸のゼロは単結晶ダイヤモンドピーク位置を示す。黒丸は、炭化処理がある場合、白丸は炭化処理がない場合を示す。丸印はバイアス電圧-70V、印加時間5分、四角印はバイアス電圧-70V、印加時間15分、菱形印はバイアス電圧-70V、印加時間30分、三角印はバイアス電圧-100V、印加時間5分の場合をそれぞれ示す。

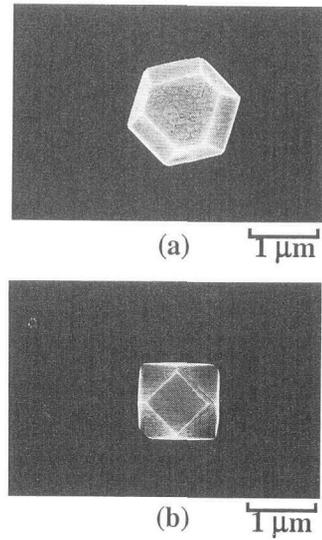


図7.21 ニッケル上に核発生したダイヤモンドのSEM像。(a)は<111>方向、(b)は<100>方向に成長するダイヤモンド。

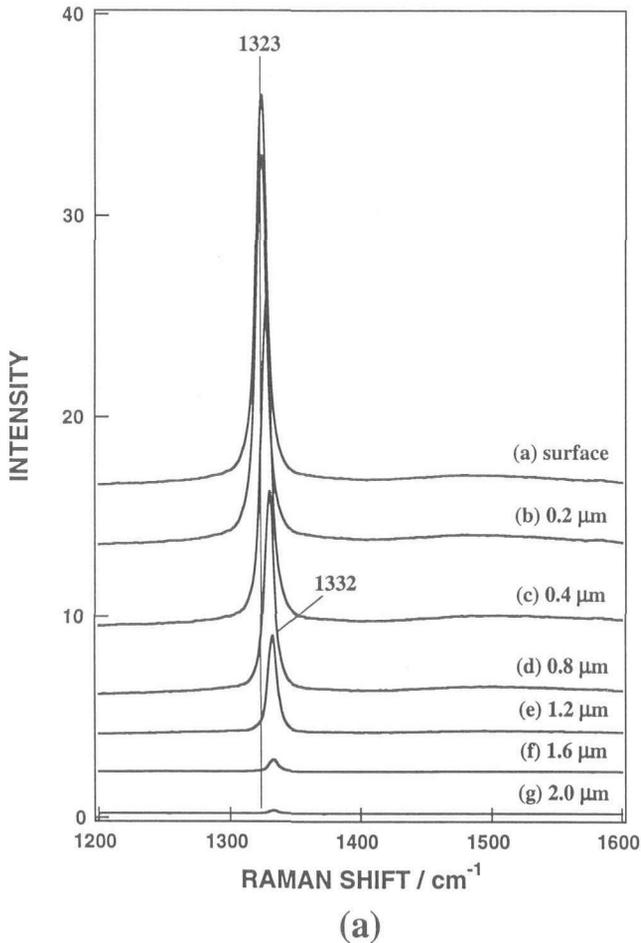


図7.22(a) 図7.21(a)に示したダイヤモンドの深さ方向ラマンスペクトル

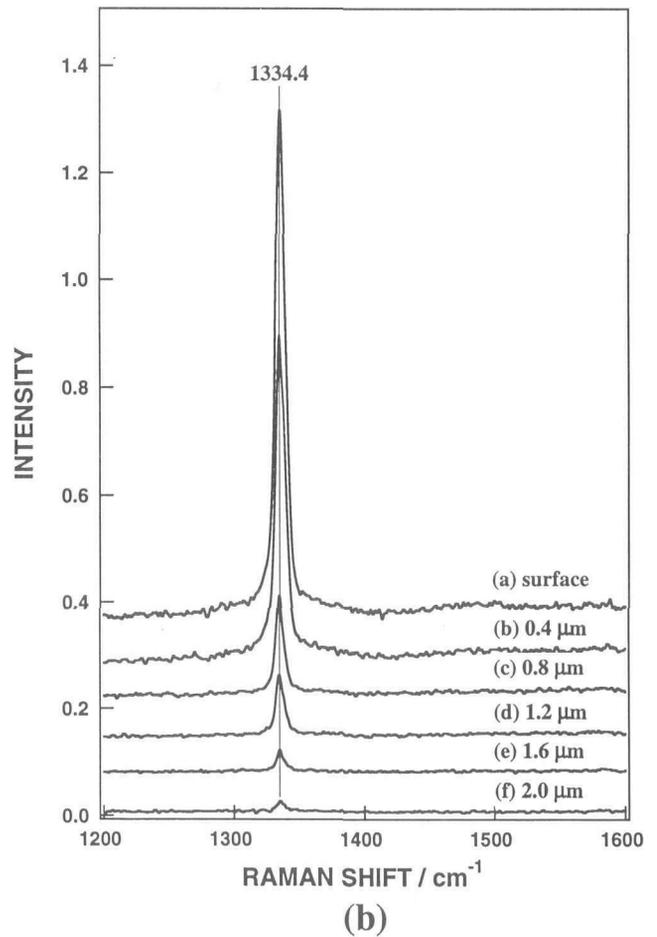


図7.22(b) 図7.21(b)に示したダイヤモンドの深さ方向ラマンスペクトル

ルは、基板から表面にむかって、ダイヤモンドピークが大きくシフトする様子が観察される。〈100〉方向の場合は、このような変化は見られなかった。ラマンスペクトルの変化は、ダイヤモンドの結晶型が立方晶から六方晶、すなわちヘキサゴナルへと変化したことを示唆する。また、このシフトは熱炭化処理温度が750度の時にのみ観察された。このダイヤモンドが得られたときの、ニッケル表面の炭素のオージェスペクトルを図7.23に示す。スペクトルの形状は、グラファイトやダイヤモンドとは異なり、低エネルギー側に3つのピークが観察される。この帰属は明らかではないが、炭素のスペクトル形状が変化していることから、炭素とニッケルとの何らかの相互作用があるものと考えられる。ニッケルにおいては、炭化物の存在ははまだ議論の分かれるところであるが、ニッケル表面では、炭素が多様な存在状態をとることを示唆する、興味深い結果である。また、この多様な炭素の存在形態が、先のラマンスペクトル変化に見られたような、特異なダ

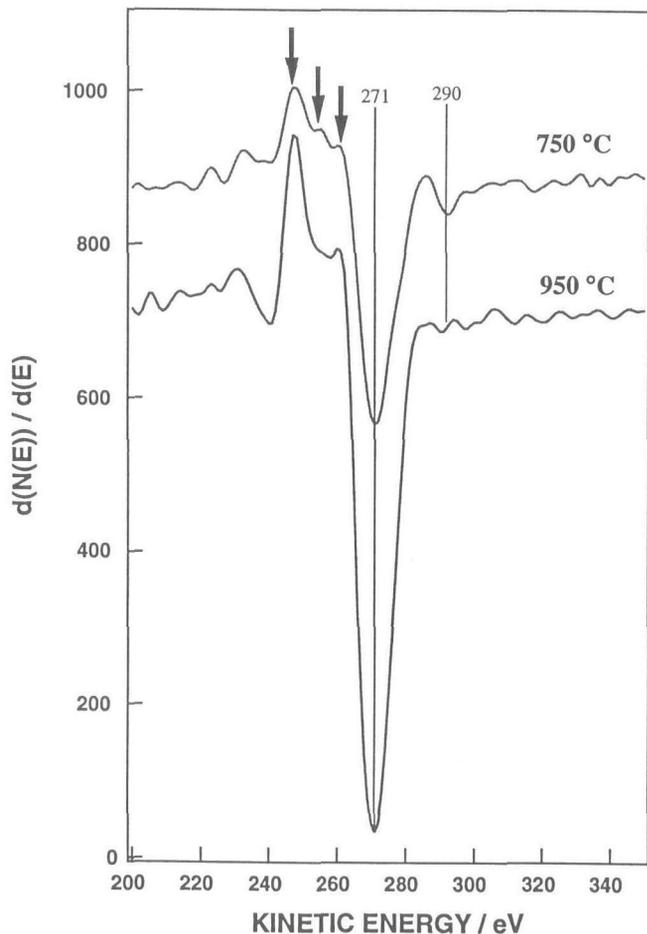


図7.23 図7.22(a)のスペクトルが得られたダイヤモンドが成長したニッケル表面のオージェスペクトル(熱炭化処理温度750度)。比較のため、熱炭化処理温度950度の場合のスペクトルを同時に示した。

イヤモンド結晶成長に深く係わると考えられる。図7.24には、ニッケル(100)面上の高配向ダイヤモンドのSEM像を示す。ニッケル基板では核発生の制御が難しいが、今回の熱炭化処理法によって写真に示すような配向性のダイヤモンド結晶が得られることが明らかとなった。このような高配向性ダイヤモンドの析出結果はまだ局所的で、大きな面積全体にわたるようなものは合成できていないが、ニッケル上へのダイヤモンドのヘテロエピタキシーの可能性を示唆するものである。

## 7. 2. 6 熱炭化前処理法のまとめ

本研究により、ニッケルの炭素に対する化学的な反応性が、炭素のニッケル中における存在状態、さらにはその炭素をもとに成長するダイヤモンドの結晶性や配向性に影響を及ぼしていることを示唆する初期的な結果が得られた。基板の化学的な性質を用いた、ダイヤモンドの核発生制御および構造制御の可能性が示唆されたことは、ダイヤモンドのヘテロエピタキシーだけでなく、遷移金属と炭素とのヘテロ接合から生じる新物性発現、新規構造創製等への展開も期待できる。

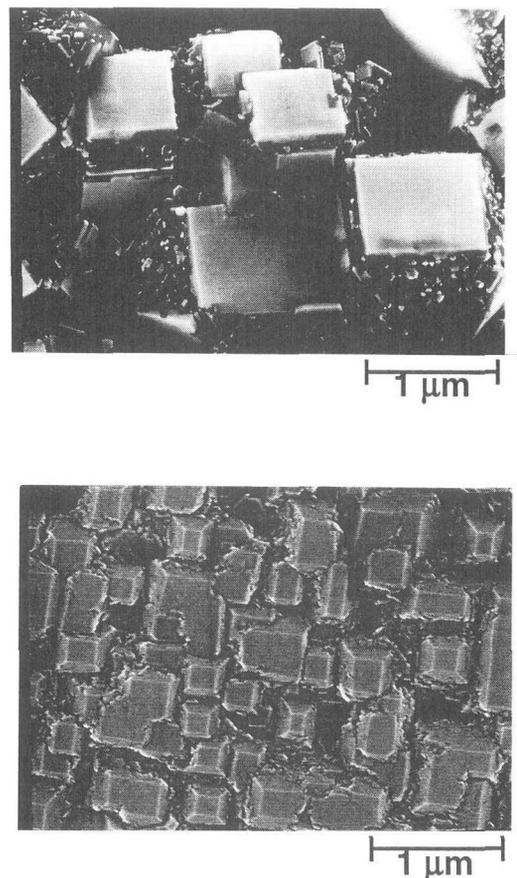


図7.24 ニッケル(100)面上の高配向ダイヤモンドSEM像

異種材料へのダイヤモンド核発生過程は、応用面のみでなく、ヘテロ接合の形成と制御という観点から見ても興味深い。ヘテロエピタキシーという結果のみにこだわることなく、「なぜ、高配向な核が発生可能なのか、配向性を支配する因子は何か」を知るために行ってきた研究から、新たな研究の方向を示す結果が得られた。

### 共同研究者

本研究は科学技術振興事業団・戦略的基礎研究プロジェクトの一部<sup>27)</sup>として蒲生西谷美香博士、坂口勲博士によって行われた結果であり、RHEED、AFM測定は客員研究官楠勲教授(東北大学科学計測研究所)、東北大学科学計測研究所高見知秀博士との共同研究の結果である。高感度SIMS測定法の開発は第4G羽田肇総合研究官によるものである。

ヘテロ基板上への成長に関する研究は、客員研究官諸岡成治教授(九州大学工学部)、九州大学工学部前田英明助教授の指導のもとに行われた結果である。

### 謝辞

本研究の一部は凸版印刷(株)、(株)クボタ、住友SiTiX(株)の援助のもとに行われた。ラマンスペクトルの解析には第2G石井紀彦総合研究官の協力をいただいた。

### 参考文献

- 1) A. Badzian and T. Badzian, *Diam. and Relat. Mater.* **2**, 147 (1993).
- 2) Y. Kuang, N. Lee, A. Badzian, T. T. Tsong, T. Badzian, and C. Chen, *Diam. Relat. Mater.* **4**, 1371 (1995).
- 3) N. Lee and A. Badzian, *Diam. Relat. Mater.* **6**, 130 (1997).
- 4) I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, S. Hishita, H. Haneda, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 629 (1997).
- 5) I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, H. Haneda, and T. Ando, *Diam. and Relat. Mater.*, **7**, 1144 (1998).
- 6) M. Kitabatake, M. Deguchi, and T. Hirao, *J. Appl. Phys.* **74**, 4438 (1993).
- 7) H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, and Y. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3596 (1995).
- 8) H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, J. Tanaka, M. Kamo, and Y. Sato, *Diam. and Relat. Mater.* **6**, 1753 (1997).
- 9) S.-A. Stuart, S. Prawer, and P. S. Weiser, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1227 (1993).
- 10) I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, S. Hishita, H. Haneda, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2675 (1998).
- 11) S. D. Walter, B. R. Stoner, and J. T. Glass, P. J. Ellis, D. S. Buhaenko, C. E. Jenkins, and P. Southworth, *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 1215.
- 12) H. Maeda, M. Irie, T. Hino, K. Kusakabe, and S. Morooka, *J. Mater. Res.*, **10** (1995) 158.
- 13) X. Jiang, C-P Klages, *Diamond Relat. Mater.*, **2** (1993) 1112.
- 14) X. Jiang, C-P Klages, R. Zachai, M. Hartweg, and H-J. Füssler, *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 3438.
- 15) M. Schreck, R. Hessmer, S. Geiger, B. Rauschenbach and B. Stritzker, *Diamond Relat. Mater.*, **3** (1994) 510.
- 16) R. Stöckel, K. Janischowsky, S. Rohmfeld, J. Ristein, M. Hundhausen, and L. Ley, *Diamond Relat. Mater.*, **5** (1996) 321.
- 17) M. N.-Gamo, T. Ando, K. Yamamoto, P. A. Dennig, and Y. Sato, *J. Mater. Res.* **12**, 1351 (1997)
- 18) M. N.-Gamo, T. Ando, K. Yamamoto, K. Watanabe, P. A. Dennig, Y. Sato, and M. Sekita, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1530 (1997).
- 19) M. N.-Gamo, T. Ando, K. Watanabe, M. Sekita, P. A. Dennig, K. Yamamoto, and Y. Sato, *Diam. Relat. Mater.* **6**, 1036 (1997).
- 20) P. C. Yang, W. Zhu, and J. T. Glass, *J. Mater. Res.* **8**, 1773 (1993).
- 21) W. Zhu, P. C. Yang, and J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1640 (1993).
- 22) P. C. Yang, W. Zhu, and J. T. Glass, *J. Mater. Res.* **9**, 1063 (1994).
- 23) M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Tachibana, K. Kobashi, and T. Ando, *J. Mater. Res.* **13**, 774 (1998).
- 24) M. N.-Gamo, T. Tachibana, K. Kobashi, I. Sakaguchi, K. P. Loh, K. Yamamoto, and T. Ando, *Diam. Relat. Mater.* **7**, 783 (1998).
- 25) M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, K. P. Loh, H. Kanda, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 765 (1998).
- 26) Y. Sato, H. Fujita, T. Ando, T. Tanaka and M. Kamo, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **342**, 225 (1993).
- 27) T. Ando and Y. Kikuchi, *Annual Report of the CREST Diamond Research 1997*, JST Tsukuba (1998)

## 第8章 BドープしたP型半導体ダイヤモンドの電気的特性

### 8.1 はじめに

ダイヤモンドの電子デバイス化を実現するためには、現在のSiウェハに匹敵する高品質な単結晶薄膜の成膜技術を確立とすることが不可欠である。そのために、ダイヤモンド結晶中の微量の欠陥や不純物の密度およびそのエネルギー状態を評価し、成膜プロセスへフィードバックすることが重要である。一般に半導体の電気伝導率、キャリア濃度、移動度等の電気的特性は、これら微量の欠陥・不純物の影響を敏感に反映することが知られている。特に、電気伝導率やキャリア濃度の温度依存特性からは不純物密度やそのイオン化エネルギーが得られ、移動度およびその温度特性からはキャリアの散乱機構に関する情報が得られる。よって、ダイヤモンドの電気的特性を定量的に理解することは半導体結晶の評価という観点において重要な意味を持つ。

p型半導体的な性質を示す天然IIb型ダイヤモンドの電気的特性は1970年代にCollinsらにより詳細に研究され<sup>1-3)</sup>、室温(290K)における正孔のHall移動度として $1200\sim 2000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という値が報告されている。CVD法により成長したBドープダイヤモンド膜の正孔濃度や移動度はFujumoriらにより初めて報告され<sup>4)</sup>、ホモエピタキシャル成長した膜の移動度は $470\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ となっている。Moriら<sup>5)</sup>やMaltaら<sup>6)</sup>も(100)面上に成長したホモエピタキシャル膜の移動度を測定し、いずれも室温で $500\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 前後の値を報告している。このように、ホモエピタキシャル成長したCVDダイヤモンド膜の移動度は、現時点ではCollinsらが報告した値( $1200\sim 2000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )よりもかなり低い値になっていることがわかる。

本研究では、マイクロ波プラズマCVD法によりBドープダイヤモンド膜のホモエピタキシャル成長を行い、成長条件を最適化することによって高品質な膜の作製を試みた。作製したホモエピタキシャル膜の結晶性を評価するために、電気伝導率、キャリア濃度、移動度などの電気的特性を測定し、不純物密度やキャリアの散乱機構について考察した。

### 8.2 実験方法

本研究ではマイクロ波プラズマCVD法によりダイ

ヤモンド膜のホモエピタキシャル成長を行なった。本研究で用いたCVD装置は50mmφの石英管を反応容器とし、反応ガスには水素[H<sub>2</sub>]とメタン[CH<sub>4</sub>]の混合ガスを用いた。さらに、アクセプタ不純物を添加するためにドーパントとしてジボラン[B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]を用いた。下地基板には表面を研磨した高压合成I<sub>b</sub>型ダイヤモンド(4.0×4.0×0.5mm<sup>3</sup>)を用いた。主な成長条件は全ガス流量：100ml/min, CH<sub>4</sub>濃度：1.0%, 基板温度：800℃, 反応圧力：40Torr, 反応時間：8時間とした。また、反応ガス中の炭素原子に対するホウ素原子の割合(B/C比)は10-200ppmとした。

測定に用いた試料はすべて加熱したH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+HNO<sub>3</sub>により液相酸化処理を行っている。一般にCVDダイヤモンド膜のas-grown表面には表面伝導層と呼ばれる低抵抗領域が存在している。この表面伝導層は液相または気相中で酸化することにより消失し、得られる電気的特性はバルク本来の性質となる<sup>7)</sup>。本研究の目的はこのバルクの結晶性を電気的手法により評価することであり、そのため表面伝導層の影響を受けない酸化処理した膜について測定を行った。表面酸化処理した試料の四隅にTiによるオーミック電極(0.8mmφ)を電子ビーム蒸着により形成した。さらに、その後引き続き抵抗加熱によりAuをTi電極上に蒸着した。このようにTi電極をAuでカバーするのは、Tiが酸化して半絶縁性のTiO<sub>2</sub>に変化するのを防ぐためである。このようなAu/Ti電極に用いることによりas-grown膜と酸化処理した膜のいずれに対してもオーミック特性を得ることができる<sup>7)</sup>。

ホモエピタキシャル成長した膜の電気伝導率 $\sigma$ およびHall係数 $R_H$ の測定は、薄膜試料の測定に適したvan der Pauw法<sup>8)</sup>により行なった。Hall係数 $R_H$ の測定では磁界は1[T]とした。Hall係数 $R_H$ を次式に適用することによりキャリア濃度 $p$ が得られる。

$$p = \frac{\gamma}{qR_H} \quad (1)$$

上式において $q$ は電子の素電荷、 $\gamma$ はHall因子等と呼ばれている定数である。 $\gamma$ はHall移動度とdrift移動度との比に対応し、キャリアの散乱機構によりその値は変化する。ダイヤモンドの場合はキャリアの散乱

機構および $\gamma$ との関係はまだ明らかでないが、本研究では $\gamma = 1$ と仮定して計算を行った。さらに、電気伝導率 $\sigma$ とキャリア濃度 $p$ との関係から、移動度 $\mu$ は次式によって得られる。

$$\sigma = \frac{\sigma R_H}{\gamma} \quad (2)$$

以上のようにして、成長したBドーパダイヤモンド膜の電気伝導率 $\sigma$ 、キャリア濃度 $p$ および移動度等の電気的特性を求めることができる。また、これらの測定は液体窒素クライオスタットを用いて200K~400Kの温度範囲で行った。

### 8. 3 実験結果

図8.1にホモエピタキシャル成長したダイヤモンド(100)成長面の反射高速電子線回折像である。電子線の入射エネルギーは30keV、入射角は表面から2度とした。(a)は入射方向[001]の場合であり、(b)は入射方向が[011]である。非常に鮮明な鏡面反射点とコントラストの高い菊池パターンが得られており、ホモエピタキシャル層の結晶性が高いことが分かる。

図8.2にB/C比に対する電気伝導率 $\sigma$ の変化を示す。この特性はB/C比が増加するにつれて電気伝導率 $\sigma$ も増加していることを示している。この図に示したB/C比の範囲では、導電率 $\sigma$ はvan der Pauw法によってHall係数 $R_H$ を測定するのに十分高い値となった。しかし、B/C比が10ppm以下になると膜自体の抵

抗値が急激に増加し、Ohmic電極の形成とそれによる電気的特性の測定は困難になった。特に、アンドープ膜はほぼ絶縁体になることがわかった。このことから、成長した膜の電気伝導率 $\sigma$ は $B_2H_6$ を用いたドーピングによって効果的に制御されていることがわかる。

得られたHall係数 $R_H$ はいずれも正の値になり、Bドーパした膜がp型の電気伝導性を示すことがわかった。これらの $R_H$ の値を(1)式に適用して正孔濃度 $p$ を算出した。図8.3にB/C比に対する正孔濃度 $p$ の変化を示す。これより、B/C比の増加に比例して正孔濃度 $p$ も増加する傾向にあることがわかる。これは、 $B_2H_6$ がアクセプタ不純物のドーパントとして有効に機能していることに加え、ドーパされたB以外に電気伝導性に強く影響するような不純物の混入が比較的少ないことを示している。

図8.4にB/C比を(a)20ppmおよび(b)200ppmとしたときの正孔濃度 $p$ の温度依存特性を示す。測定した温

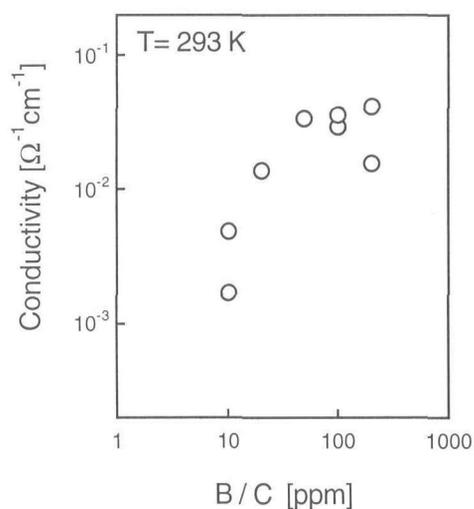


図8.2 電気伝導率 $\sigma$ とB/C比との関係(293K)

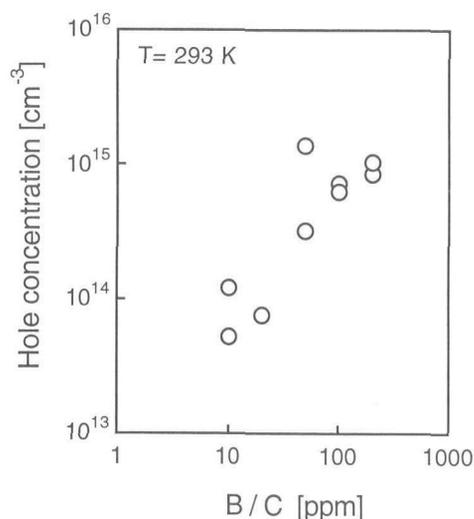


図8.3 キャリア濃度 $p$ とB/C比との関係(293K)

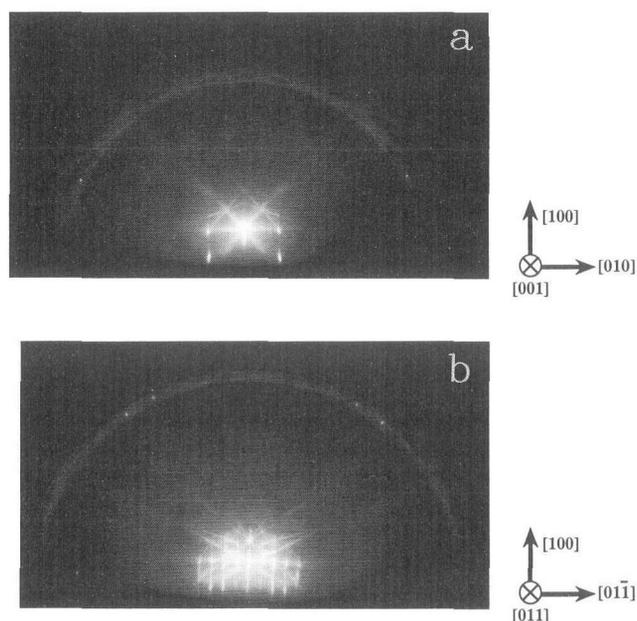


図8.1 Bドーパしたホモエピタキシャル(100)成長面のRHEED像

度範囲において、いずれのB/C比でも正孔濃度  $p$  が温度の逆数に対して指数関数的に変化していることがわかる。温度が400Kに達しても正孔濃度  $p$  は飽和する兆候を示していないことから、室温では全アクセプタ密度のごく一部が活性化して価電子帯に正孔を供給していると考えられる。このことは、Bアクセプタのイオン化エネルギーが室温での熱エネルギー(約25meV)よりもはるかに大きく、またドナー準位による補償の影響があることを示唆している。

次に、290Kにおける移動度  $\mu$  とキャリア濃度  $p$  との関係を図8.5に示す。本研究ではCH<sub>4</sub>濃度を2%および10%として成長した膜についても測定を行っており、これらの膜から得られた結果も図8.5に示されている。成長時のCH<sub>4</sub>濃度を1%と最も低くしたとき、約1000cm<sup>2</sup>/V・sという移動度の最高値が得られている<sup>9)</sup>。以前、我々は当時の移動度の最高値として720cm<sup>2</sup>/V・sという値を報告しているが<sup>10)</sup>、今回これよりもはるかに高い移動度の値を得ることができた。また、Collinsらによって報告された天然II<sub>b</sub>型ダイヤモンドの移動度(1200~2000cm<sup>2</sup>/V・s)と比較しても、今回得られた値(1000cm<sup>2</sup>/V・s)はこれらに対してもかなり近い値になっている。この結果は、本研究で作製したホモエピタキシャル膜の結晶性は天然の単結晶にはやや及ばないものの、成長条件を最適化することで以前と比べてより高品質なダイヤモンド膜が得られたことを示している。

また、正孔濃度が10<sup>14</sup>cm<sup>-3</sup>以上になると、移動度  $\mu$  は正孔濃度  $p$  の増加に対して急激に減少している。このようなドーピング濃度依存性の理由としては、まず第一にドーピング量の増加によってイオン化アクセプタ準

位による散乱の効果が大きくなっていることが考えられる。次に考えられるのは、キャリアの散乱中心となるような構造的な欠陥等がドーピング量の増加にともない増加していることである。これらについては次章で考察するが、いずれにしても、Bのドーピング量が少ない方が移動度  $\mu$  の大きい膜を得るための条件として適していることがわかる。

さらに、CH<sub>4</sub>濃度を10%として成長した膜の移動度  $\mu$  は最大でも105cm<sup>2</sup>/V・sで、CH<sub>4</sub>濃度を1%として成長した膜よりも一桁近く低い値になった。これは成長時のCH<sub>4</sub>濃度が高くなると、成長した膜の結晶性がより低下することを意味している。ところが、以前にも報告したようにCH<sub>4</sub>濃度を10%として成長した膜のSEM像は、CH<sub>4</sub>濃度を1%として成長したときと同様に平滑な表面モルフォロジーを示している<sup>10)</sup>。このことから、膜の表面が一見平坦であるように思えても、それが必ずしも結晶性が優れていることを意味しないことがわかる。Fujimoriらによるカソードルミネッセンス(CL)の測定結果からもこれと同様な結論が得られている<sup>11)</sup>。

図8.6にCH<sub>4</sub>濃度を1%として成長した膜の移動度  $\mu$  の温度特性を示す。天然II<sub>b</sub>型ダイヤモンドと比較するために、図中の(a)にはCollinsらによって報告されている移動度の温度特性を示す<sup>12)</sup>。また、図中の(b)、(c)および(d)にはそれぞれB/C比を20ppm、50ppmおよび200ppmとして成長した膜の特性を示している。天然II<sub>b</sub>型ダイヤモンドでは温度の低下にともない移動度  $\mu$  は直線的に増加することがわかる。このときの移動度と温度との関係は $\mu \propto T^{-1.5}$ となっている。さらにB/C比が20ppmの膜でも、移動度と温度との関係は $\mu \propto T^{-1.3}$ となり、天然ダイヤモンドの場合とほぼ同じ傾向を示した。ところが、B/C比が増加するにつれ、移動度の温度特性は天然ダイヤモンドおよび低い

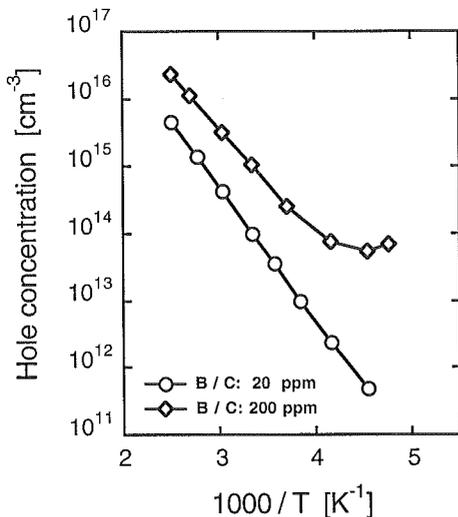


図8.4 キャリア濃度  $p$  の温度依存特性：(a)B/C = 20ppm, (b)B/C = 200ppm

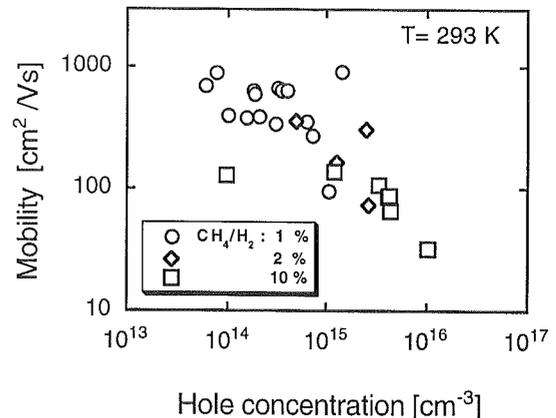


図8.5 移動度  $\mu$  とキャリア濃度  $p$  との関係(293K)

B/C 比で成長した膜とはかなり違った傾向を示している。B/C 比が50ppm の膜では、温度が低下しても移動度  $\mu$  は増加は僅かで、低温側ではむしろ減少する傾向にあることがわかる。さらに、B/C 比が200ppm の膜では温度が低下に伴い移動度  $\mu$  も減少していることがわかる。このような移動度  $\mu$  の温度特性の変化は、結晶中のキャリアの散乱機構が成長条件により変化していることを示している。

## 8. 4 考察

### 8. 4. 1 イオン化エネルギーと補償ドナー密度

前章で述べたように、本研究では400K まで正孔濃度の温度特性を測定したが、この温度範囲では正孔濃度  $p$  が飽和領域に達せず、アクセプタ密度  $N_A$  を求めることはできなかった。Collins らは1250K 付近の高温まで Hall 効果の測定を行い、正孔濃度  $p$  が飽和するのは1000K 以上で、室温での正孔濃度  $p$  は全アクセプタ密度  $N_A$  の1/1000程度であることを示している<sup>2,3)</sup>。本研究では Schottky 障壁の容量-電圧 (C-V) 測定から空乏層内の空間電荷密度  $N_i$  を求め、B/C 比が10ppm の膜で  $N_i = 8.8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  という値が得られている<sup>13)</sup>。空乏層内でアクセプタ以外の欠陥単位密度がほとんど無視できると仮定すると、この空間電荷密度  $N_i$  はアクセプタ密度  $N_A$  とほぼ等しい値となる。これより、本研究でも室温での正孔濃度  $p$  はアクセプタ密度の約1/1000程度であることがわかった。このことは、B アクセプタのイオン化エネルギーが室温の熱エネルギー(約25meV) よりもはるかに大きく、またドナー単位による補償の影響があることを示唆している。

アクセプタのイオン化エネルギーおよび補償ドナー

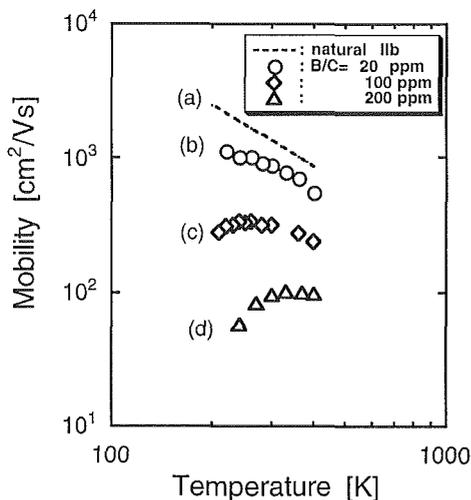


図8.6 移動度  $\mu$  の温度依存特性：(a)天然ダイヤモンド IIb, (b)B/C=20ppm, (c)B/C=100ppm, (d)B/C=200ppm

密度は、図8.4の正孔温度  $p$  の温度特性から求めることができる。一般に、ドナー単位により補償された  $p$  型半導体の正孔濃度  $p$  は、電荷中性条件より次式で表すことができる<sup>14)</sup>。

$$\frac{p(p+N_D)}{N_A-N_D-p} = \frac{2}{g} \left( \frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right) \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (3)$$

式中の  $N_A$  および  $N_D$  はそれぞれアクセプタおよび補償ドナーの密度 [ $\text{cm}^{-3}$ ],  $E_A$  はアクセプタのイオン化エネルギー [eV],  $m^*$  は正孔の有効質量 [kg],  $g$  は価電子帯の縮退度,  $k$  は Boltzman 定数 [ $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ],  $h$  は Plank 定数 [ $6.63 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ] である。正孔濃度  $p$  は (3) 式の解により与えられが、正孔濃度  $p$  がドナー密度  $N_D$  よりもはるかに少ない  $p \ll N_D$  となる温度領域では、(3)式は次式のように近似することができる。

$$p = \frac{2}{g} \left( \frac{1}{K} - 1 \right) \left( \frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right) \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (4)$$

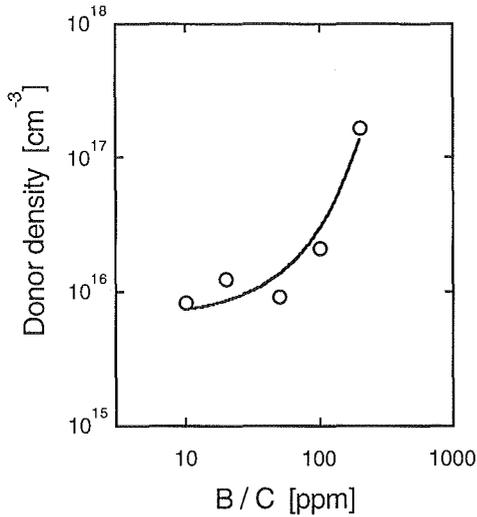
上式中の  $K$  はアクセプタに対する補償ドナーの割合 ( $N_D/N_A$ ) である。

ここで、 $E_A$  および  $K$  の2つの値をパラメータとして、(4)式の理論式と実験結果とのカーブフィッティングを行なった。これによって各B/C比に対する  $E_A$  および  $K$  の値が得られた。さらに、C-V測定より得られたアクセプタ密度  $N_A$  と  $K$  とを乗ずることにより、補償ドナー密度  $N_D$  を算出することができる。各B/C比に対する  $E_A$ ,  $K$  および  $N_D$  の値を表8.1に示す。これより、添加したBによるアクセプタ単位は、価電子帯から0.36~0.39eV 付近に位置していることがわかった。これは、Collins らによる天然ダイヤモンドの報告値(0.37eV) と非常に近い値になっている。ただし、B/C比が200ppm 以上になるとイオン化エネルギー  $E_A$  は0.30eV に減少している。これは、アクセプタ密度が増加するにつれ、キャリア伝導機構としてホッピングや不純物バンドの影響が支配的になるためと思われる。

図8.7に各B/C比に対する補償ドナー密度  $N_D$  を示す。B/C比を10ppm としたときに本研究の最小値  $8.4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  が得られた。これは、天然 II<sub>b</sub> 型ダイヤモンドについて報告された最小値 ( $0.9 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ) よりも一桁程大きい値となった<sup>12)</sup>。さらに、B/C比が100ppm を越えると、ドナー濃度  $N_D$  は急激に増加していることがわかる。これら補償ドナーは成長時に結晶中に混入した欠陥や不純物に起因すると考えられている。このことから、成長時のBのドーピング量が過剰になる

表8.1 B/C 比に対する  $E_A$ ,  $K$ ,  $N_D$  の値

B/C	$E_A$ [eV]	K	$N_D$ [cm <sup>-3</sup> ]
10 ppm	0.39	0.095	$8.4 \times 10^{15}$
20 ppm	0.35	0.070	$1.2 \times 10^{15}$
50 ppm	0.35	0.021	$9.2 \times 10^{15}$
100 ppm	0.36	0.024	$2.1 \times 10^{16}$
200 ppm	0.30	0.096	$1.7 \times 10^{17}$

図8.7 補償ドナー濃度  $N_D$  と B/C 比との関係 (293K)

と、ダイヤモンド膜の結晶性は劣化していくと考えることができる。

#### 8. 4. 2 キャリアの散乱機構

Ge, Si およびダイヤモンドのような共有結合性の半導体では、結晶中のキャリアは主として音響フォノンによる変形ポテンシャル<sup>15)</sup>またはイオン化不純物による Coulomb 相互作用<sup>16)</sup>により散乱される。これらの散乱機構はそれぞれフォノン散乱およびイオン化不純物散乱と呼ばれている。フォノン散乱では移動度は温度とともに減少し、その温度特性は  $\mu \propto T^{-1.5}$  を示すことが知られている。また、イオン化不純物散乱では移動度は温度とともに増加し、その温度特性は  $\mu \propto T^{+1.5}$  を示すことが知られている。フォノン散乱およびイオン化不純物散乱で決定される移動度をそれぞれ  $\mu_p$  および  $\mu_i$  とすると、トータルの移動度  $\mu$  は近似的に次式で表すことができる。

$$\mu = \left( \frac{1}{\mu_p} + \frac{1}{\mu_i} \right)^{-1} \quad (5)$$

Si や Ge では、今回測定した温度範囲 (200K~400K) では、イオン化不純物散乱の効果は極めて小さくなり、移動度  $\mu$  は主にフォノン散乱により支配されることが報告されている。前章で述べたように、天然 II<sub>b</sub> 型ダイヤモンドでは 200K~400K で  $\mu \propto T^{-1.5}$  になることから、この温度範囲ではフォノン散乱が支配的であると考えられる。B/C 比を 20ppm として成長した膜では  $\mu \propto T^{-1.3}$  となり、他の散乱機構の影響が多少見られるものの、やはりフォノン散乱が支配的であることがわかる。ところが、B/C 比が 200ppm まで増加すると移動度の温度特性は  $\mu \propto T^{+0.7}$  となり、フォノン散乱とは全く別の散乱機構がキャリア伝導において支配的であることがわかる。これは、おそらくアクセプタ以外の不純物や格子欠陥に起因する外因性の散乱機構であると思われる。

また、室温における正孔濃度  $p$  に対する移動度  $\mu$  の変化を見ると、正孔濃度が  $10^{15} \text{cm}^{-3}$  以上になると移動度  $\mu$  は急激に減少していることがわかる。移動度  $\mu$  がキャリア濃度により変化することは Si や Ge においても報告され、主としてイオン化不純物散乱の影響であると解釈されている<sup>17)</sup>。しかしながら、室温付近でイオン化不純物散乱が移動度  $\mu$  に及ぼす影響は、フォノン散乱などに比べてそれほど大きくはなく、実際に Si や Ge でもキャリア濃度が 4~5 桁増加しても移動度の減少はせいぜい一桁以内である。しかも、このようなキャリア濃度による移動度の減少は、通常は  $10^{17} \text{cm}^{-3}$  以上の高キャリア濃度の半導体で現れるのに対し、本研究では  $10^{11} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$  の低キャリア濃度においてもこのような現象が観測されている。したがって、本研究で見られたような移動度  $\mu$  の変化は単にイオン化アクセプタによる散乱だけでは説明できないと思われる。このことから、CVD ダイヤモンド中には B アクセプタ以外にも不純物や欠陥などによる散乱中心が存在し、その密度が B のドーピング量とともに増加していると考えられることができる。

先に述べたように、ダイヤモンド膜中の補償ドナー密度は B/C 比が 100ppm 以上になると急激に増加している。これらの補償ドナーは結晶中の欠陥や不純物に起因することから、B のドーピング量による補償ドナー密度の増加と移動度の急激な減少(すなわち散乱中心の増加)とは明らかに相関していると思われる。これまでの報告でも、例えば移動度が  $500\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  程度の膜では、 $10^{16}\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$  の高密度の補償ドナーが含まれている<sup>18)</sup>。これに対し、最近 Fox らは移動度が  $500\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  のホモエピタキシャル膜が得られ、そのときの補償ドナー密度が約  $3\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$  であることを報告している<sup>18)</sup>。これらのことから、我々は膜中に存在する補償ドナーがキャリアの散乱中心として働いていると推測している。この補償ドナーの起源は明らかではないが、これを少なくとも一桁以上低減することが、天然ダイヤモンドなみの高品質な単結晶膜を得るために必要であると思われる。

## 8. 5 まとめ

ホモエピタキシャル成長した B ドープダイヤモンド膜の電気的特性を評価するために、電気伝導率、正孔濃度、移動度およびそれらの温度依存特性を Van der Pauw 法により求め、以下の知見を得ることができた。

- 1) 成長時の B のドーピング量を変えることにより、ホモエピタキシャル膜の電気伝導率および正孔濃度を効果的に制御できることから、 $\text{B}_2\text{H}_6$  がドーパントとして有効に機能していることが明らかになった。
- 2) 正孔濃度の温度特性から膜中の補償ドナー密度が得られ、その最小値は天然ダイヤモンドよりも一桁ほど大きな値となった。また、この補償ドナーの密度は B/C 比が 100ppm 以上になると急激に増加することが明らかになった。
- 3) 本研究で得られた移動度の最高値は約  $1000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  (290K) となり、Collins らにより報告された天然  $\text{II}_b$  型ダイヤモンドの移動度にかかなり近い値が得られた。これより、本研究で作製したホモエピタキシャル膜の結晶性は天然の単結晶にはやや及ばないものの、以前と比べてより高品質なダイヤモンドが得られたことがわかった。
- 4) 成長時の  $\text{CH}_4$  濃度や B/C 比に移動度すなわち膜の結晶性が強く依存することがわかった。特に B/C 比が増加すると移動度は急激な減少を示した。このことから、CVD ダイヤモンド膜中には欠陥等

による外因性の散乱中心が存在し、その密度が B のドーピング量に伴って増加することがわかった。

- 5) B/C 比に対する補償ドナーと移動度との関係に相関が見られることから、補償ドナーが散乱中心として作用することによって移動度が低下していると考えられる。

## 共同研究者

本研究は、客員研究官清田英夫教授(九州東海大学)、東海大学飯田昌盛教授(現九州東海大学)、電子技術総合研究所大串秀世博士、(株)クボタ野洲栄治氏、第10研究 G 田中順三博士との共同研究による結果である。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、客員研究官友景肇教授(福岡大学)から有用な指摘・議論をいただきましたことに感謝します。

## 参考文献

- 1) A. T. Collins and E. C. Lightoelers: Phys. Rev. 171 (1968) 843.
- 2) A. T. Collins and A. W. S. Williams: J. Phys. C: Solid St. Phys. 4 (1971) 1789.
- 3) E. C. Lightoelers and A. T. Collins: J. Phys. D: Appl. Phys. 9 (1976) 73.
- 4) N. Fujimori, H. Nakahata and T. Imai: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 824.
- 5) Y. Mori, H. Yagi, M. Deguchi, T. Sogi, Y. Yokota, N. Eimori, H. Yagyu, H. Ohnishi, M. Kitabatake, K. Nishimura, A. Hatta, T. Ito, T. Hirao, T. Sasaki and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 4661.
- 6) D. M. Malta, J. A. von Windheim and B. A. Fox: Appl. Phys. Lett 62 (1993) 2926.
- 7) H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato and M. Iida: Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3596.
- 8) L. J. van der Pauw: Philips Res. Rep. 13 (1958) 1.
- 9) H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, J. Tanaka M. Kamo, Y. Sato and M. Iida: Diamond and Relat. Mater. 6 (1997) 1753.
- 10) E. Yasu, N. Ohashi, T. Ando, J. Tanaka, M. Kamo, Y. Sato and H. Kiyota: Diamond and Relat. Mater. 4 (1994) 54.
- 11) N. Fujimori and Y. Nishibayashi: Diamond Relat. Mater. 2 (1993) 762.
- 12) J. E. Field: The Properties of Diamond. Academic Press, Lon-

- don (1979)
- 13) H. Kiyota, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato and M. Iida: Diamond and Relat. Mater. 5 (1996) 718.
- 14) D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, Wiley, New York, 1990. Chap. 2
- 15) J. Bardeen and W. Shockley: Phys. Rev. 80 (1950) 72.
- 16) E. Conwell and V. F. Weisskopf: Phys. Rev. 77 (1950) 388.
- 17) S. M. Zse: Physics of Semiconductor Devices,. Academic Press, London (1981) chap. 1.
- 18) D. M. Malta, J. A. von Windheim and H. A. Wynands: J. Appl. Phys. 77 (1995) 1536.
- 19) B. A Fox, M. L. Hartsell, D. M. Malta, H. A. Wynands, C. -T. Kao, L. S. Plano, G. J. Tessmer, R. B. Henard, J. H. Holmes, A. J. Tessmer and D. L. Dreifus: Diamond Relat. Mater. 4 (1995) 622.

## 第9章 $n$ 型半導体ダイヤモンド薄膜の作製

### 9.1 はじめに

ダイヤモンドは電子材料としてきわめて有望である。5.47eVといわれる広いバンドギャップをはじめとして、小さい誘電率、高い熱伝導度、耐放射線性、高いキャリア移動度などの優れた基礎物性により、高性能の耐環境デバイスへの応用が期待されている。最近では電子親和力が非常に小さい(負であるとも報告されている)ことから、冷陰極材料としての応用がかなり現実的どころまできている。ダイヤモンドの電気伝導を自在に操ることができれば、紫外発光素子、高周波特性に優れた  $p$ - $n$  接合デバイス、扱いやすく耐久性に優れた高効率な冷陰極などが得られるであろう。

ホウ素をドーピングしたダイヤモンドが  $p$  型半導体特性を示し容易に作製可能であるのに対し、 $n$  型化は困難である。これまでに種々の不純物元素のドーピングが行われてきたが結果はおもしろくない。窒素は深い順位を形成し、室温付近で電気伝導はみられない。リチウムやナトリウムのイオン注入では注入損傷の回復が問題であり、いずれも本質的に利用が困難である<sup>1,2)</sup>。気相成長時にリンを添加する研究も多くなされてきた。不純物源としてはフォスフィン( $\text{PH}_3$ )、赤リン(昇華させて利用)、五酸化二リン(メタノール溶液として利用)が用いられている<sup>3-5)</sup>。ダイヤモンド成長法はマイクロ波プラズマCVD、熱フィラメントCVDおよび化学輸送法によりリンドーピング多結晶質薄膜およびホモエピタキシャル薄膜を得ている。しかし、これまでに得られた結果からは  $n$  型半導体形成の確証を得るには至っていない。多結晶質薄膜を用いた場合、結晶粒界が電気伝導に与える影響を無視できない。また、評価法も問題で、熱起電力効果による伝導型の判定は高抵抗のダイヤモンドに対して用いても信頼性のある結果は得られない。以前の研究ではリンと同時に成長層への水素の混入が多くみられた<sup>6)</sup>。原因は推測の域を出ないが結果としては高い電気伝導度は得られていない。水素によるドナーの不活性化の可能性が考えられる。ホウ素ドーピングによる  $p$  型半導体ダイヤモンド成長の研究からは、結晶性の向上および他の不純物の低減によりキャリア移動度が向上すると報告されている<sup>7,8)</sup>。 $n$  型半導体ダイヤモンド研究においても同様に、結晶完全

性の問題はきわめて重要であり、注意をはらうべきである。ドーピングされたリンをドナーとして活性な状態とし、キャリアが有効に機能するためには結晶欠陥の低減、水素混入の抑制が最も重要なポイントと考えられる。

本稿では、リンドーピングダイヤモンド薄膜の成長条件の最適化による良質なエピタキシャル薄膜作製および得られた薄膜の電気特性について述べる<sup>9)</sup>。

### 9.2 リンドーピングエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長

ダイヤモンド薄膜の成長は石英管型のマイクロ波プラズマCVD法によりおこなった。反応気体としてメタン( $\text{CH}_4$ )および水素( $\text{H}_2$ )を、リンのドーピング源としてはフォスフィン( $\text{PH}_3$ )を用いた。ダイヤモンド成長は反応ガスへの少量の  $\text{PH}_3$  添加( $\text{P/C} \sim 1000\text{ppm}$ )においても大きく影響され、通常の成長条件では完全性の高い結晶成長はみられない<sup>10,11)</sup>。本研究ではまずダイヤモンド以外の下地表面でダイヤモンド粒子の成長を観察し、成長条件の最適化を図った。 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ : 0.1~1%, 下地温度: 800~1000°Cの範囲で条件を変えて実験をおこなった結果、Table 9.1に示す成長条件においてダイヤモンド{111}表面での良質な結晶成長が確認された。この実験条件範囲内で{100}表面では平滑な表面形態を示す成長は観察されなかった。そこで、エピタキシャル薄膜成長の下地として高圧合成ダイヤモンドIb型{111}研磨面を用いることとした。ただし、エピタキシャル薄膜成長時において最適条件は粒子成長の条件から少々ずれ、1000ppmを越える  $\text{PH}_3$  添加を行った場合、結晶性は少々悪化した。この悪化は添加量の増大とともに激しくなる。

### 9.3 結晶性の評価

Fig. 9.1に  $\text{PH}_3/\text{CH}_4$ : 1000ppm において得られた{111}エピタキシャル薄膜表面のSEM像およびRHEED像を示す。表面には成長の不完全な領域に対応するピットがみられるものの、全体的には平坦である。RHEED像には基本構造に対応するストリークおよび菊池線がみられ、双晶や無配向粒子などによる回折は観察されない。ラマン分光による評価では非ダイ

Table 9.1 Optimized growth conditions for phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films during microwave plasma assisted CVD.

Source gases	PH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>
Methane concentration (CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	0.15 %
Phosphorous concentration (PH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> )	400~20,000 ppm
Total gas pressure	1.07×10 <sup>4</sup> Pa (80 Torr)
Total gas flow rate	200 sccm
Substrate temperature (T <sub>S</sub> )	1223 K (950 °C)
Growth duration	2 hours
Substrate	Type I b diamond {111}

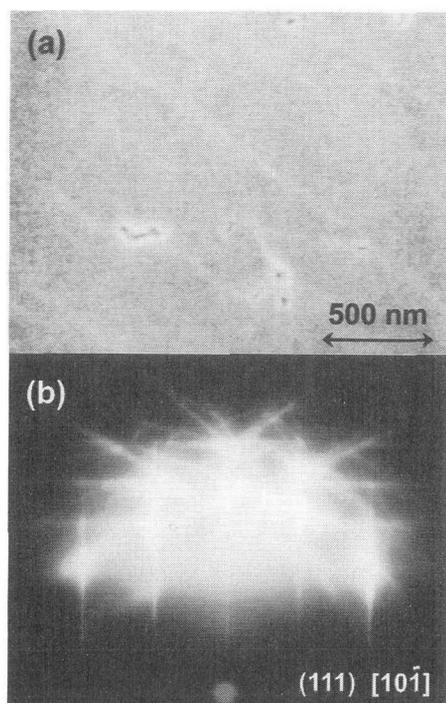


Fig. 9.1 Typical SEM image (a) and RHEED pattern (b) of phosphorous doped epitaxial diamond thin films grown on {111} surface of type I b diamond single crystal. PH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>: 1000ppm, T<sub>S</sub>: 950°C.

ダイヤモンド構造に対応する散乱がごく僅かみられるものの、ダイヤモンドからのスペクトル半値幅、ピーク位置は下地に用いた高压合成ダイヤモンドのそれとほぼ等しく高い結晶完全性が確認された。Fig. 9.2にSIMSにより測定された水素およびリンのデプスプロファイルの一例を示す。リンは薄膜深さ方向に一様にドーピングされている。リンイオン打ち込み試料(ドーズ量:  $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ )を用いて定量した結果、薄膜中のリン濃度はおよそ  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  であった。気相中のリン濃度は1000ppmであり、ここでのリンの添加効率は10%程度であっ

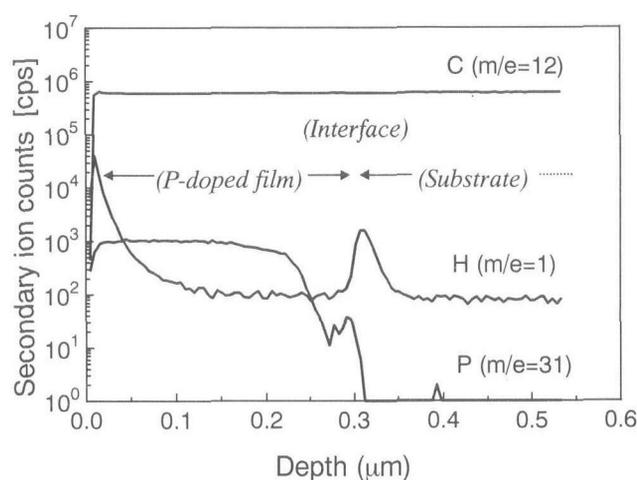


Fig. 9.2 Typical SIMS depth profile of P-doped {111} homoepitaxial diamond thin films grown with PH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>: 1000ppm. The doping concentration of phosphorous is estimated to be  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ .

た。添加効率は気相中のリン濃度増加に伴い減少した。また、下地との界面付近に水素が多くみられる。これは、ダイヤモンド成長初期に結晶欠陥が多く発生し、それらに水素あるいはその化合物がトラップされたためと考えられる。薄膜内部にはリンの添加に伴う水素の増加はみられず、水素の混入が抑制されていることがわかる。完全性の高い結晶成長の条件を適用できたことにより、ステップフローに近い成長状態が実現されていると同時に、高温の下地温度のため水素の取り込みが抑制されと考えている。

#### 9. 4 電気特性の評価

ダイヤモンド表面には、特にCVDにおいて成長されたものにおいて顕著に水素終端によると思われる表面電気伝導層が存在する。これは一般に *p* 型半導体的

電気特性を呈し、本研究であつかう  $n$  型半導体特性の評価時には大きな障害となる。電気特性評価に先立って、過塩素酸、硫酸、硝酸の混酸を用いた液相酸化処理によりエピタキシャルダイヤモンド薄膜表面の終端水素を除去し  $p$  型の表面電気伝導を取り去った。表面状態はおそらく酸素終端である。引き続き、EB 蒸着によりチタン薄膜を van der Pauw 法に従った 4 回対称位置に形成し抵抗率およびホール測定用の電極とした。電極のオーム性はすべての試料について良好とは言えないが、測定に van der Pauw 法を用いることで信頼性のあるデータの収集は可能である。ホール効果測定は交流磁場と高感度電流計を備える高抵抗半導体試料測定に適した装置(東陽テクニカ, ResiTest 8300)を用いた。Fig. 9.3に  $\text{PH}_3/\text{CH}_4$ :600ppm および 1000ppm にて作製された薄膜の抵抗率およびキャリア濃度の温度依存性を示す。抵抗率は室温において  $10^4 \sim 10^5 \Omega\text{-cm}$  と高抵抗であるが明確な半導体特性を示した。これらの試料においては室温以上の温度領域において負のホール係数が安定に観測され  $n$  型の電気伝導が確認された。これら以外の試料に関しても  $\text{PH}_3/\text{CH}_4$ :400~20,000ppm の範囲で作製された試料で、 $n$  型電気伝導が確認されている。しかし、400ppm 以下の低濃度、および10,000ppm を越える高濃度の試料では高抵抗、あるいは低移動度のため測定誤差が大きくキャリア濃度の明確な温度特性は得られていない。キャリア濃度は600ppm の試料で350K 程度より、1000ppm の試料で400K 程度より高温において明確に熱活性化を示した。不純物や結晶欠陥による補償が無視できない場合に適用される式は、

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

$n$ : キャリア濃度,  $n_0$ : 補償を考慮した空間電荷密度,  $E_a$ : キャリアの活性化エネルギー,  $k$ : ボルツマン定数,  $T$ : 絶対温度

であり、ここからキャリアの活性化エネルギーは約 0.55eV と求められた。カソードルミネセンスやフォトカレントによる最近の研究ではこの活性化エネルギーの値がリンドープダイヤモンド特有の不純物単位とほぼ等しいことが確認されており<sup>12,13)</sup>、リンが深いドナー準位を形成することが明らかになった。キャリア濃度は、いずれの試料においても800K 付近から飽和の傾向がみられ始める。600ppm の試料で測定されたキャリア濃度の最大値は823K において  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  であった。SIMS による測定からこの試料のリン濃度

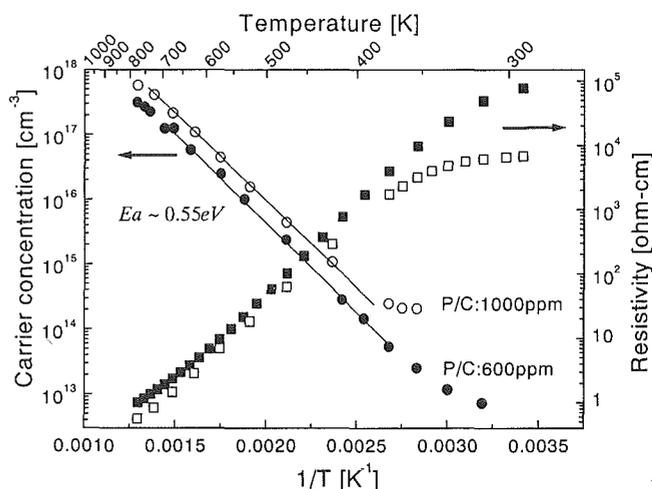


Fig. 9.3 The temperature dependence of resistivity (squares) and carrier concentration (circles) of P-doped diamond thin films.  $\text{PH}_3/\text{CH}_4$ :600ppm (■, ●), 1000ppm (□, ○). The activation energy of carriers is about 0.55eV.

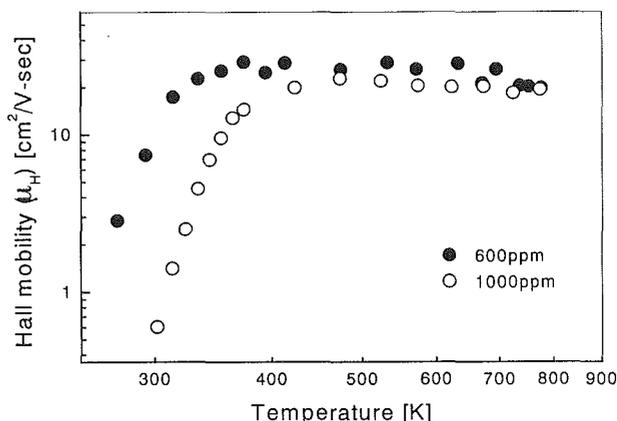


Fig. 9.4 The temperature dependence of carrier mobility of P-doped homoepitaxial diamond thin films.  $\text{PH}_3/\text{CH}_4$ :600ppm (●), 1000ppm (○).

は  $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  であり(1000ppm の試料ではおよそ  $10^{19} \text{cm}^{-3}$ ), ここから少なくとも10%以上のリン原子は  $n$  型電気伝導に寄与しているといえる。Fig. 9.4にキャリア移動度の温度依存性を示す。キャリアの熱活性化が明確に見られた350K 以上の温度領域において移動度はほぼ一定であり、600ppm の試料で  $28 \text{cm}^2/\text{V-sec}$ , 1000ppm の試料で  $23 \text{cm}^2/\text{V-sec}$  であった。また、350K 程度以下(1000ppm の試料では400K 以下)では移動度は急激に低下し、異なる電気伝導機構(おそらくホッピング伝導)が現れてくる。 $n$  型電気伝導が確認されたすべての試料( $\text{PH}_3/\text{CH}_4$ :400~20,000ppm)について同様の現象が観察された。特に高濃度にリンをドーブ

した場合この伝導特性はさらに高温域から観察されるようになった。この伝導と結晶欠陥および不純物との相関は現在検討を進めている。Fig. 9.5にSIMSにより測定された薄膜中のリン濃度をパラメータにキャリア移動度, ラマンスペクトルの半値幅をプロットしたものを示す。エピタキシャル薄膜の結晶性はリン濃度の増大に伴い悪化し, 同時にキャリア移動度は低下する。また, ドープされたリン原子のドナーとしての活性化率もドープ量の増大に従って減少した。すなわち, 多量のリンドープに伴う不完全な結晶成長は生成されたキャリアの移動を妨げるのみならず, リン原子の活性化にも大きな影響を与えるといえる。

## 9. 5 結論

リンドープダイヤモンド薄膜の成長条件を最適化し完全性の高いホモエピタキシャル薄膜を{111}単結晶ダイヤモンド表面に形成し, その電気特性をホール効果測定により評価した。その結果, 原料気体へのリン添加量  $\text{PH}_3/\text{CH}_4$ : 400~20,000ppm において作製された試料で  $n$ 型半導体特性が確認された。ドナーの活性化エネルギーは0.55eV程度, 移動度は最高で $28\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 程度であった。実用デバイスに用いる半導体としてこの物性値は十分ではない。さらなる高結晶化を実現し, 特性の向上を図る必要がある。また, リンの存在状態の評価, 他の不純物, 結晶欠陥の評価とそれらの低減等, 基礎的な研究課題は山積みである。さらに,  $n$ 型ダイヤモンド表面の基礎物性はオーム性電極の形成, さらには冷陰極材料への応用においてきわめて興味深い。

### 参考文献

- 1) A. T. Collins and E. C. Lightowers; in J. E. Field (ed), *The Properties of Diamond*, chapter 3, pp. 79-105 (Academic Press, London, 1979).
- 2) J. F. Prins; *Phys. Rev. B*, 31, 2472 (1985).
- 3) M. Kamo, H. Yurimoto, T. Ando and Y. Sato; in R. Messier, J. T. Glass, J. E. Butler and R. Roy (eds.), *Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on New Diamond Science and Technology*, p. 637 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1991).
- 4) E. Alexenko and B. V. Spitsyn; *Diamond Relat. Mater.*, 1, 705 (1992).
- 5) K. Okano, H. Kiyota, T. Iwasaki, Y. Nakamura, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida and T. Nakamura; *Appl. Phys. A*, 51, 334 (1990).
- 6) T. Ando, H. Haneda, M. Akaishi, Y. Sato and M. Kamo; *Diamond Relat. Mater.*, 5, 34 (1996).
- 7) E. Yasu, N. Ohashi, T. Ando, J. Tanaka, M. Kamo, Y. Sato and H. Kiyota; *Diamond Relat. Mater.*, 4, 59 (1994).
- 8) S. Sonoda, J. H. Won, H. Yagi, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki; *Appl. Phys. Lett.*, 70, 2574 (1997).
- 9) S. Koizumi, H. Ozaki, M. Kamo, Y. Sato and T. Inuzuka; *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1065 (1997)
- 10) S. Bohr, R. Haubner and B. Lux; *Diamond Relat. Mater.*, 4, 133 (1995).
- 11) S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. Uzan-Saguy and R. Kalish; *Diamond Relat. Mater.*, 7, 540 (1998).
- 12) H. Sternschulte, K. Thonke and R. Sauer; *Proc. 5<sup>th</sup> NIRIM Int. Symp. on Advanced Materials*, p. 113 (NIRIM, Tsukuba, 1998).
- 13) M. Nesladek, K. Meykens, K. Haenen, L. M. Stals, T. Teraji and S. Koizumi; Submitted to *Phys. Rev. Lett.*

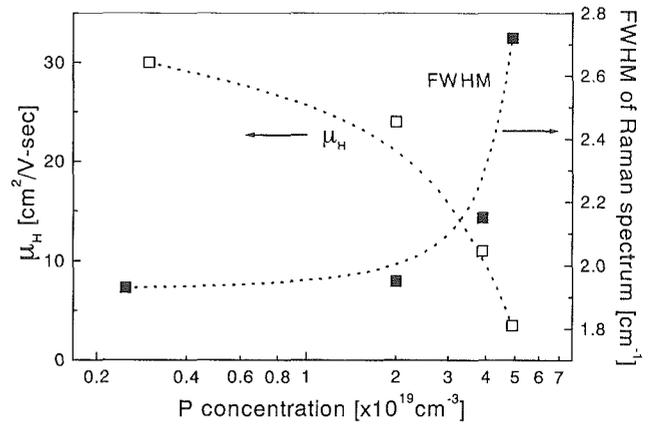


Fig. 9.5 The dependence of carrier mobility (□) and FWHM of Raman spectrum (■) over phosphorous concentration of P-doped homoepitaxial diamond thin films.

## 第10章 ラジカルビームエピタクシーに用いるラジカルビームの特性に関する研究

### 10. 1 はじめに

機能性スーパーダイヤモンドの研究における薄膜作製法の一つとして、プラズマで原料気体を励起して各種の励起ビームを発生させ、成長表面をその場観察しながら、分子・原子レベルのオーダーで制御して layer-by-layer 成長を行わせることが求められている。その過程で得られる成長表面の情報は成長機構を考える上で重要な知見をもたらすものと期待される。しかしながら従来の典型的なダイヤモンド薄膜合成条件下では、成長表面のその場観察、分子・原子レベル制御による layer-by-layer 成長は極めて困難である。それらの諸条件を満足するためには超高真空場が必要となってくる。超高真空下のもとで基板の清浄表面を出現させ、プラズマにより生成した励起ビームを基板に照射し成長を行わせる。同時に成長過程を高速反射電子回折法により成長表面の結晶構造のその場観察を行う。この成長の前駆体となるラジカルを多量に含む励起ビームをラジカルビーム(厳密には、プラズマなので電子、イオンも含まれる)、そのラジカルビームを用いた layer-by-layer 成長手法をラジカルビームエピタクシーと呼ぶことにする。最近、このような超高真空場を利用したダイヤモンドのエピタクシャル成長の試みとして、メタンを原料としたガスソース MBE<sup>1)</sup>、アゾメタンと水素の熱分解による分子線を用いたダイヤモンド合成<sup>2)</sup>の報告がある。

Fig. 10.1にラジカルビームエピタクシー装置の概略図を示す。試料の投入・交換を行う準備室及び薄膜作成を行う成長室からなり、両者はゲートバルブで仕切られている。試料搬送システムにより成長室の真空を破ることなく試料の交換を行うことができる。成長室はターボ分子ポンプ(1500l/s)で主排気され、液体窒素シュラウドで冷却されたチタンゲッターポンプにより  $5 \times 10^{-8}$  Pa 以下の超高真空に到達する。磁場印加型 13.56MHz 誘導結合プラズマによりラジカルビームを発生させる。本報告においては成長実験に先立ち行った、ラジカルビームの特性(ラジカル密度、イオン組成)について述べる<sup>3)</sup>。

プラズマ中のラジカル、イオンの計測においては四重極質量分析法がもっともよく用いられてきた。四重極質量分析計(QMS)を用いたイオン化しきい値法は最

初は燃焼炎中のラジカル計測に適用されたものであるが<sup>4)</sup>、最近プロセスプラズマ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ,  $\text{CF}_4$ プラズマ等)中のラジカル密度の計測に応用されている<sup>5-8)</sup>。

### 10. 2 実験装置

Fig. 10.2に実験装置の概略図を示す。ラジカルビームエピタクシー装置の成長室において、原料ガスとしてメタン(99.995%)10sccmを流し、 $2.5 \times 10^{-2}$  Paの圧力で低圧メタンプラズマビーム(Low Pressure Methane Plasma Beam: LPMPB)を発生させた。メタンプラズマはRFコイルが巻かれたBNるつぼ(直径20mm, 長さ40mm)内に生成した。低圧での放電を安定化するためにRFコイルの外側に永久磁石を配した。中心軸上での磁場強度は約300Gaussであった。LPMPBはオリフィス(直径1.6mm)を通して成長室に噴出される。LPMPBの対向する位置にQMSを挿入した。ラジカル及びイオンはエクストラクションフード(EXT)のオリフィス(直径0.5mm)を通してQMS内に導かれる。BNるつぼのオリフィスとEXTのオリフィスとの距離は10cmであった。成長室の圧力とオリフィス間の距離を考慮に入れると、LPMPBは分子流条件を満たしていると言える。QMS自身もターボ分子ポンプ(50l/s)

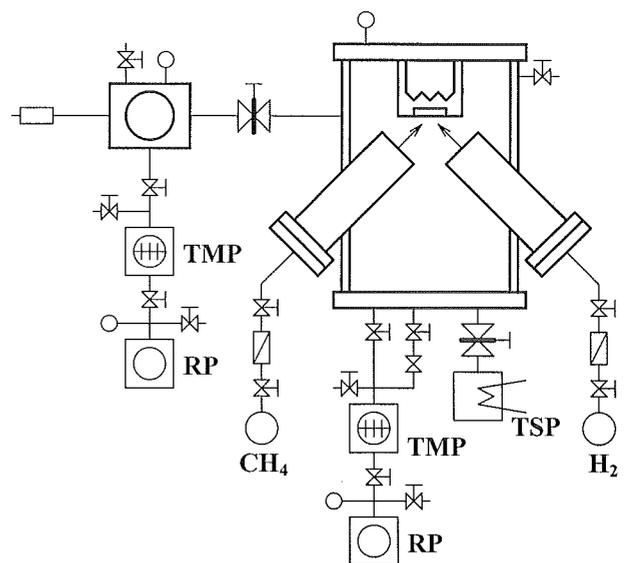


Fig. 10.1 Schematic diagram of the Radical Beam Epitaxy System. RP: rotary pump, TMP: turbo molecular pump, TSP: titanium sublimation pump

で差動排気されている。ラジカル計測においては、LPMPB中のイオンを追い返すためにQMSを+100Vにバイアスした。ラジカルはイオン化室(IC)でイリジウムフィラメントから放出された電子ビームによりイオン化される。電子エネルギー( $E_b$ )の分布幅は0.5eVと推定された。 $E_b$ の絶対値の補正はアルゴンガスの第一イオン化エネルギー(15.78eV)により行った。円筒鏡型エネルギーアナライザ(CMA), 四重極マスフィルターを通過したイオン化粒子は2次電子倍増管(SEM)によって検出される。イオン計測においてはICのフィラメントはオフにして、QMSの方向にイオンを加速するためにEXTを負にバイアスした。

### 10. 3 結果及び考察

まずイオン化しきい値法によるラジカル計測の原理について述べる。メタンプラズマにおいて $\text{CH}_4$ ガスからのシグナルと $\text{CH}_3$ ラジカルからのシグナルを区別するために、 $\text{CH}_4$ ガスのイオン化エネルギー( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+$ ; 14.3eV)と $\text{CH}_3$ ラジカルのイオン化エネルギー( $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+$ ; 9.8eV)の差を利用する。Fig. 10.3にLPMPBにおける $E_b$ に対する $\text{CH}_3^+$  ( $m/e=15$ )のカウント数を示す。(a)の黒四角はプラズマオン(入力パワー  $P_f=200\text{W}$ )の時のシグナル, (b)の黒丸はプラズマオフの時のシグナルを示している。前者のシグナルには $E_b$ が14eV以下の領域で“こぶ”が現れているのに対し

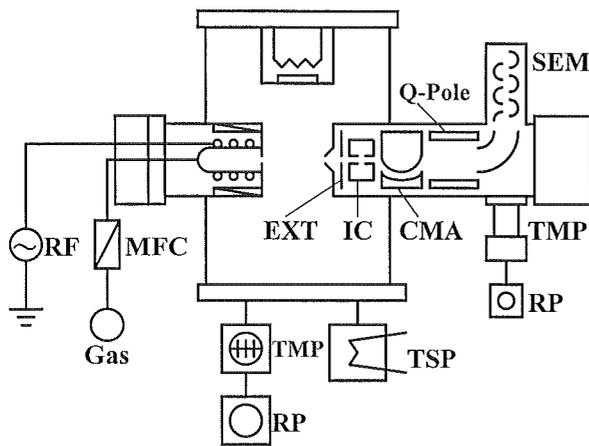


Fig. 10.2 Schematic diagram of the low pressure methane plasma beam and the quadrupole mass spectrometry system. CMA: cylindrical mirror analyzer, EXT: extraction hood, IC: ionization chamber, MFC: mass flow controller, Q-Pole: quadrupole mass filter, RP: rotary pump, SEM: secondary electron multiplier, TMP: turbo molecular pump, TSP: titanium sublimation pump

て、後者のシグナルは $E_b$ が14eV以下で急激に減少している。従って、この“こぶ”がLPMPBの $\text{CH}_3$ ラジカルからイオン化したシグナルに相当する。

$\text{CH}_3$ ラジカルの絶対密度は過去の報告例と同様の手順<sup>9)</sup>で求めた。QMSの出力信号 $I_s$ はラジカル密度 $n$ とイオン化断面積 $\sigma(E_b)$ に比例するので式(1)のように表すことができる。

$$I_s = A \sigma(E_b) n \quad (1)$$

比例定数 $A$ はQMSの感度及びEXTのオリフィスのコンダクタンスに依存する。 $A$ はプラズマオフの時の $\text{CH}_3^+$ のシグナルから、 $n$ をメタン分子の密度 $N$ に置き換えることにより求められる。 $E_b > 14\text{eV}$ の領域で $\text{CH}_3^+$ のシグナルをリニアスケールで再プロットし、既知の $\sigma(E_b)$ <sup>9)</sup>でベストフィットさせる。このフィッティングにより $A$ が求まる。この $A$ と $\text{CH}_3$ ラジカルの $\sigma(E_b)$ <sup>10)</sup>を用いて、プラズマオンの時の $\text{CH}_3^+$ のシグナルを $E_b < 14\text{eV}$ の領域でリニアスケールで再プロットしてベストフィットさせる。この手順により $n$ が求まる。 $P_f=200\text{W}$ において $n=1.4 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ であった。

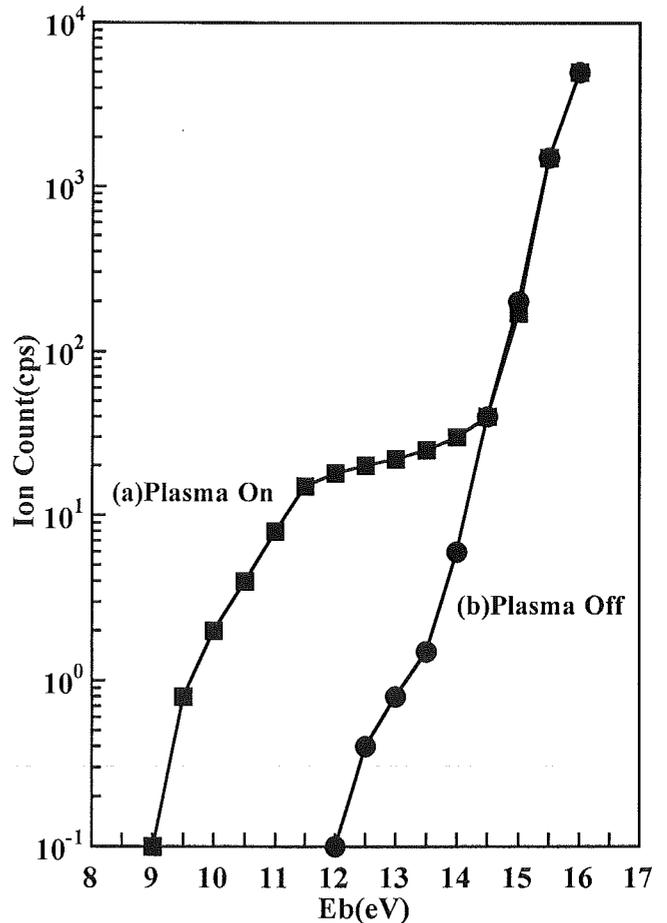


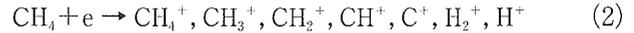
Fig. 10.3  $\text{CH}_3^+$  count rates of the LPMPB as a function of  $E_b$ ; (a) Plasma On ( $P_f=200\text{W}$ ), (b) Plasma Off.

同様にして、異なる Pf での CH<sub>3</sub>ラジカル密度を求めた。Pf=50W, 100W においてそれぞれ  $n=8.3 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ ,  $9.0 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ であった。CH<sub>3</sub>ラジカル密度は RF パワーの増大と共に増加する。これは RF パワーの増大と共に電子衝突によるメタン分子の解離が進行していることを示している。

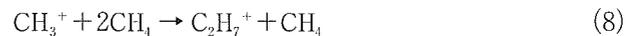
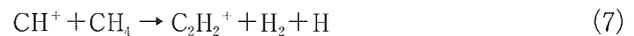
次に LPMPB のイオン組成について述べる。Fig. 10.4 に LPMPB のイオンカウント数の相対強度の RF パワー依存性を示す。比較のため IC のフィラメントをオンにして測定した圧力  $2.5 \times 10^{-2} \text{Pa}$  でのメタンガスのマススペクトルを (a) に示す。イオンカウント数は SEM の感度 ( $\propto m^{-1/2}$ ) を考慮に入れて補正した。メタンガスのマススペクトルでは主なイオンは CH<sub>4</sub><sup>+</sup> (57%) と CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (37%) である。一方 LPMPB においては CH<sub>4</sub><sup>+</sup>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup> に加え、C<sub>2</sub>フラグメントイオン (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> 等), C<sub>3</sub>フラグメントイオン (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> 等), 及び H<sub>2</sub>フラグメントイオンが顕著に現れている。それぞれのフラグメントイオンのカウント数の絶対値は RF パワーの増大と共に増加しているが、CH<sub>4</sub><sup>+</sup> と CH<sub>3</sub><sup>+</sup> の相対強度は減少し、それに伴い C<sub>2</sub>フラグメントイオン、

C<sub>3</sub>フラグメントイオン、及び H<sub>2</sub>フラグメントイオンの相対強度は増加している。

メタンにおける最も重要なイオン反応は次の 2 つに分けることができる<sup>11)</sup>。電子衝突による解離により 1 次イオンが生成される。



次にイオン-分子反応による式 (3)~(10) に示される 2 次反応が起こる。



過去の報告例では<sup>11,12)</sup>、低圧メタンプラズマにおける主なイオンは CH<sub>3</sub><sup>+</sup> と CH<sub>4</sub><sup>+</sup> であり、前者が約 40%、後者が約 50% をそれぞれ占めている。圧力の増加と共にこれらのイオン相対強度は指数関数的に減少し、それに伴い C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> と CH<sub>5</sub><sup>+</sup> の相対強度が増加する。つまり圧力の増加と共に反応 (3) 及び (4) が進行していることになる。

メタンガスのマススペクトルから、電子衝突による 1 次反応のみが進行し、2 次反応はほとんど進行していないことがわかる。対照的に LPMPB では 1 次反応により生成する C<sub>1</sub>フラグメントイオンのみならず、2 次反応により生成する C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>フラグメントイオンの数が顕著に増加している。RF パワーが増大するにつれて 2 次反応がさらに進行することにより、C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>フラグメントイオンの相対強度が大きくなるものと考えられる。プラズマ生成領域である BN るつば内は成長室に比べて圧力が高く分子流条件は満たされないもので、2 次反応は十分進行するものと考えられる。しかし、LPMPB においては分子流条件が満たされているのでそれ以上の 2 次反応は進行しないと考えられる。このような条件が LPMPB のイオン組成を、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> と CH<sub>5</sub><sup>+</sup> が支配的な高圧力のイオン組成とも、あるいは CH<sub>3</sub><sup>+</sup> と CH<sub>4</sub><sup>+</sup> が支配的なメタンガスのマススペクトルのイオン組成とも違ったものになっている。

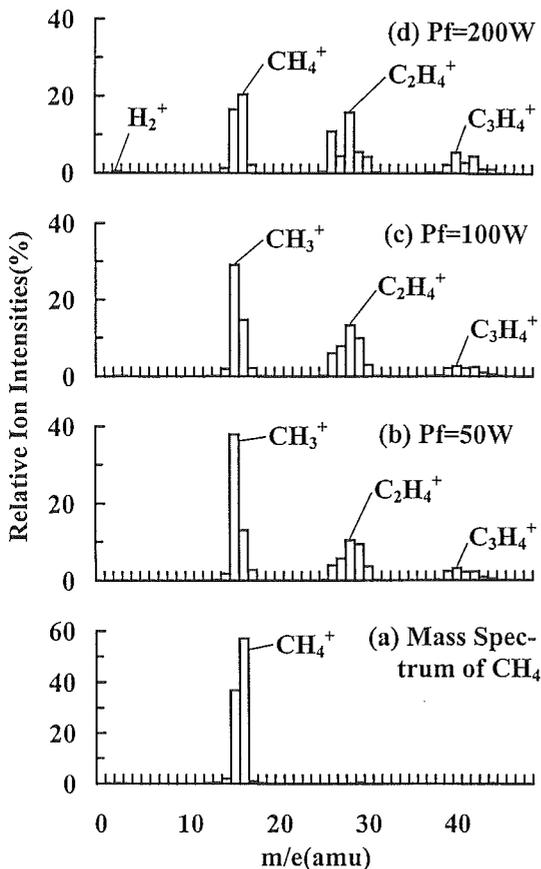


Fig. 10.4 Relative ion intensities of the LPMPB at various RF powers; (a) mass spectrum of CH<sub>4</sub> gas, (b) Pf=50W, (c) Pf=100W, (d) Pf=200W.

#### 10. 4 まとめ

ラジカルビームエピタクシーに用いるラジカルビー

ム特性(ラジカル密度, イオン組成)を四重極質量分析計で計測した。LPMPBの $\text{CH}_3$ ラジカル密度はRFパワー200Wで $1.4 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ であり, RFパワーの増大と共に増加した。LPMPBのイオン組成は $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ , 及び $\text{H}_2$ フラグメントイオンからなり, RFパワーの増大と共に $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ , 及び $\text{H}_2$ フラグメントイオンの相対強度が増加した。これはプラズマ生成領域においてイオン-分子反応による2次反応が十分進行していることを示している。

#### 参考文献

- 1) T. Nishimori, H. Sakamoto, Y. Takakuwa, and S. Kono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 1297 (1995).
- 2) K. P. Loh, J. S. Foord, R. B. Jackman, and N. K. Singh, *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 231 (1996).
- 3) K. Okada and S. Komatsu, *J. Appl. Phys.*, (in press, 15 Dec. 1998).
- 4) G. C. Eltenton, *J. Chem. Phys.*, **15**, 455 (1947).
- 5) H. Toyoda, H. Kojima, and H. Sugai, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1507 (1989).
- 6) H. Kojima, H. Toyoda, and H. Sugai, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1292 (1989).
- 7) W. L. Hsu, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1427 (1991).
- 8) Y. Hikosaka, H. Toyoda, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L353 (1993).
- 9) H. Chatham, D. Hils, R. Robertson, and A. Gallagher, *J. Chem. Phys.*, **81**, 1770 (1984).
- 10) F. A. Baiocchi, R. C. Wetzel, and R. S. Freund, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 771 (1984).
- 11) S. A. Studniarz and J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2652 (1968).
- 12) F. H. Field and M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3289 (1965).

## 第11章 高圧合成ダイヤモンドの不純物と光学特性

### 11. 1 序

結晶に含まれている不純物などの欠陥はいろいろな物理的特性に大きな影響を与える。ダイヤモンドの場合、市販の合成ダイヤモンドは黄色を呈しているが、これは窒素不純物による着色である。熱伝導度も窒素不純物により変化することが知られており、ホウ素が入ると導電性になることもよく知られている。ダイヤモンドを材料として利用しようとするとき、その物理的特性を制御することが必要であるが、そのためには、欠陥の構造・機能を解明し制御技術を開発することが極めて重要である。また、欠陥の研究は固体物理や地球科学など基礎科学の発展にも寄与する。

物理的特性のうち、特に光学的特性は欠陥に非常に敏感である。これは逆にいえば、不純物など欠陥を調べるには光学的特性の測定は最も高感度であるといえる。また簡便な方法でもある。このようなことから、本稿では、不純物について光学的特性との関連でまとめる。

いままでダイヤモンドにおいては、100種類を越える数多くの吸収や発光ピークが知られているが<sup>1,2)</sup>、これらの大部分は何らかの欠陥によって引き起こされたものである。光学的特性に影響を与える欠陥には、不純物以外に、炭素原子が抜けた空孔、格子間の位置に入った炭素原子も含まれる。空孔や格子間炭素は、電子や中性子照射など高エネルギー放射線照射によって形成することは可能であり、多くの研究結果が発表されている。本稿では高圧法で合成されたダイヤモンドに含まれる不純物をとりあげ、不純物に関連する吸収や発光特性を、当研究グループで過去5年間に行われた研究結果を中心にまとめる。高圧合成ダイヤモンドに含まれる光学活性な不純物元素はいまのところN, B, Ni, Co, Si, Pに限られているので、以下、これら元素ごとに記述する。水素も混入することは知られているが、水素が関与した吸収は赤外領域にのみあるため、ここではとりあげない。

### 11. 2 窒素

最近では無色透明の合成ダイヤモンドも製造されている<sup>3)</sup>が、大部分の市販の合成ダイヤモンドは通常黄色を呈している。この黄色はダイヤモンドの炭素の位

置に置換して入った不純物窒素によるものであり、また、大部分の天然ダイヤモンドも窒素を含んでいる。したがって、不純物窒素はダイヤモンドの最もありふれた不純物であるといえる。

窒素濃度の制御は、用いる金属溶媒の種類をを選ぶことによって可能である。代表的な金属溶媒であるNi, Co, Feからは50-300ppmの窒素を含む結晶ができるが、これらの金属にTiやZr, Alなど窒素と結合をつくりやすい元素(窒素ゲッターとよばれている)を添加した合金を用いると窒素濃度の小さいダイヤモンドを合成することができる<sup>4,7)</sup>。窒素ゲッターを数パーセント含むNi, Co, Fe合金を用いると、ダイヤモンド中の窒素濃度を1ppm以下にすることができる。これら窒素濃度の変化は結晶全体の平均的な傾向であるが、結晶を局所的にみると、事情は複雑である。

一般に窒素濃度は結晶内で均一ではない。通常、{111}面が積み重なって成長した領域(これを{111}セクターとよぶ)では{100}セクターより多くの窒素が含まれている<sup>8)</sup>。{110}や{113}セクターでは{100}セクターより、窒素濃度はさらに小さい。全体的に黄色に見える結晶でも{110}, {113}セクターはほとんど無色である。ただし、低温で育成すると{100}セクターのほうが{111}セクターより窒素が高濃度になる<sup>9)</sup>。

また、同一金属を用いても成長温度が変わると窒素濃度が変化する<sup>9,10)</sup>。このことは、結晶成長中に温度を意図的に変化させることによって、はっきりと知ることができる。例えば、初めの5時間高温で育成し、その後、50℃温度を下降させて、その温度でさらに10時間保持して育成する。このようにして成長した結晶を輪切りにして、断面を観察すると、高温で成長した前期と低温で成長した後期とで色の違いが認められる。ニッケルやコバルトを溶媒として用いたときには成長温度の下降にともない、黄色は濃くなる。つまり、窒素濃度は高くなるといえる(Fig. 11.1)。一方、Tiなど窒素ゲッターを加えた合金を用いたときには逆に、温度の上昇で窒素濃度は大きくなる。これは、窒素ゲッターのゲッター効果が温度上昇で弱くなる(つまり、窒素を離し易くなる)と考えることができる。

上に述べた窒素を含む黄色の結晶を1500℃以上で加熱すると無色に変わる。これは、不純物窒素がダイヤモンド内を拡散して凝集し2原子のペアをつくるためである<sup>9,11-17</sup>。2500℃以上で加熱すると、窒素はさらに凝集し、窒素原子4個が結合した状態になるといわれている。当然のことながら、ダイヤモンドの黒鉛化を防ぐために、加熱は超高压下で行う必要がある。とくに2000℃以上の加熱には8 GPa以上の圧力は必要である<sup>18</sup>。これらの窒素の構造をもとにダイヤモンドはIa, Ibと分類されている。単原子窒素を含むものがIb型、2原子ペアを含むものがIaA型、4原子が凝集したものがIaB型とよばれている。無色透明の天然結晶の大部分は多量の窒素を含んでいるが、無色であるのは、窒素が凝集した状態(つまりIa型)にあるためである。この窒素原子の凝集速度は温度の上昇とともに大きくなるが、その速度の定量的な測定の研究もこの20年の間にいくつか行われている。この研究は黄色結晶の脱色技術につながるが、天然結晶の生成年代の推定にも役立つ。

窒素の凝集速度は単一の結晶の中でも同一ではない。セクターによって異なることが知られている<sup>19</sup>。同一セクター内でも場所によって単原子窒素や窒素ペアの濃度が大きく異なる結晶があることが、以前、われわれの観察結果から示されている<sup>19</sup>。このことは、同一セクター内でも窒素凝集速度が異なることを示唆する。このような動機で、同一セクター内の窒素の凝集速度の分布を求める実験を行った結果を次に示す<sup>20</sup>。

100ミクロン程度の微細領域の不純物窒素の構造、

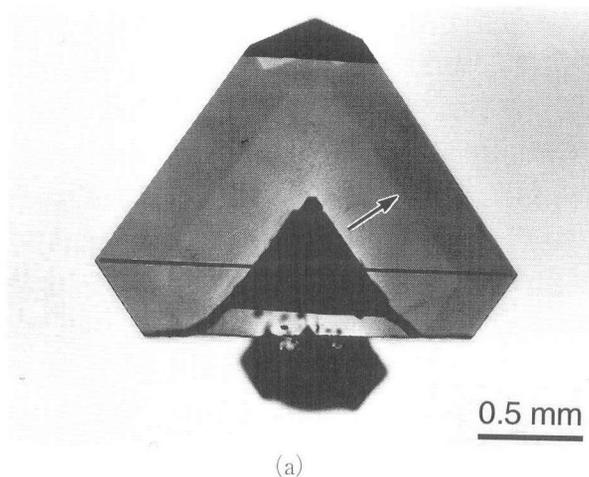


Fig. 11.1 Cross-section of a crystal grown from Co under transmitting light. Depth of yellow color changes at a boundary indicated by an arrow. Black triangle at the center of the crystal is metallic inclusion. (b) Distribution of concentrations of nitrogen impurity along a horizontal line shown in (a).

濃度は顕微赤外吸収スペクトルの測定によって求めた。試料はコバルト触媒から育成した結晶を輪切りにしたもので、その結晶について窒素濃度の分布を測定したあと、熱処理を繰り返して、単原子窒素不純物と窒素ペアの濃度分布を求めた。

熱処理後の結晶の写真を Fig. 11.2に示す。結晶内部はまだ黄色であるのに対して、結晶外縁に近い方はほぼ無色になっていることがわかる。この結晶は熱処理前、黄色の濃さは均一であった。したがって、外縁部の方がより速く脱色した、つまり、窒素の凝集速度が外縁でより速いといえる。

同一温度で繰り返し熱処理し、単原子窒素濃度が熱

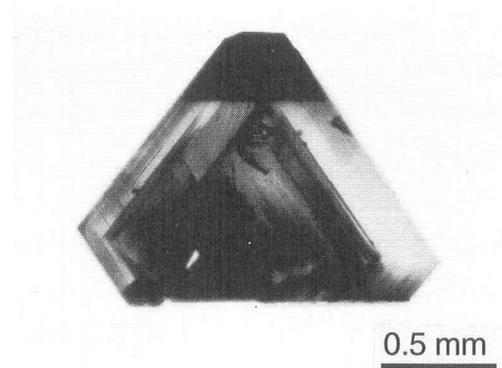
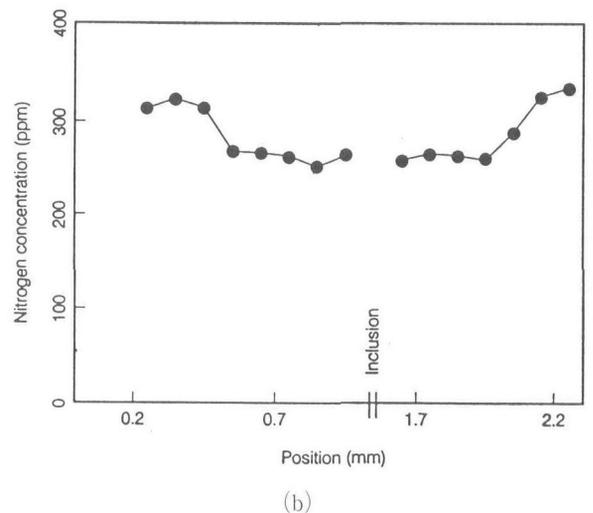


Fig. 11.2 Cross section of a crystal grown from Co after annealing at 1500 C° and 5 GPa for 20 hours. An inner region which grew at a higher temperature exhibits deeper yellow than outer regions which grew at a lower temperature.



処理ごとどのように変化したかを Fig. 11.3 に示す。熱処理時間に対する単原子窒素濃度の逆数の変化が示されている。この図には結晶内の代表的な 4 点の測定結果を示すが、4 点で勾配が異なる。これは窒素の凝集速度が異なることを示す。熱処理時間に対してこの逆

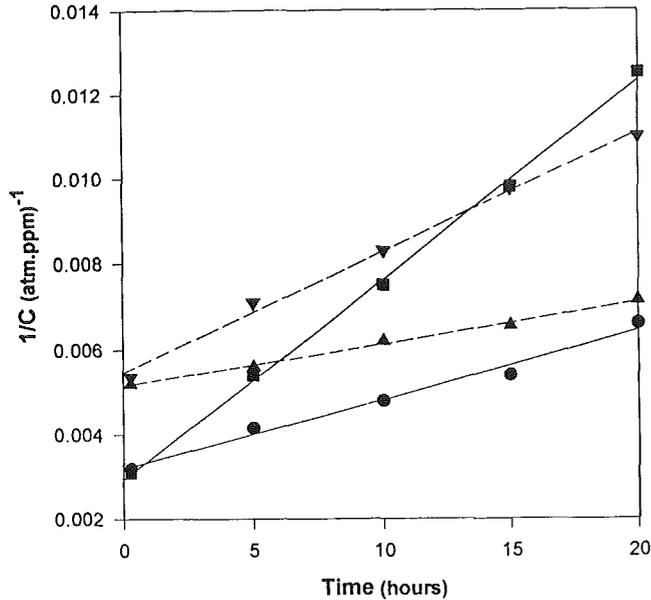


Fig. 11.3 Changes of concentrations of isolated nitrogen impurity, C, with successive annealing on four points on a cross section of a crystal grown from Co.

数が直線になることは、凝集速度が、窒素原子同士が衝突して窒素ペアになるという二次反応として考えることができ、その反応係数が場所によって異なることを、この図は示している。

なぜ、場所によって凝集速度が違うかについては、共存して存在する不純物コバルトが関係していると予想された。しかし、コバルトの濃度を見積もることができないので、より多量に混入し、赤外スペクトルから濃度が推定できるニッケルを不純物として含む結晶について、同様の熱処理を行い、窒素の凝集の様子を調べた<sup>21)</sup>。その結果を Fig. 11.4 に示す。Fig. 11.3 と異なり、窒素濃度の逆数は直線になっていない。これは窒素原子の凝集が二次反応でおきているのではないことを意味する。また、ニッケルの濃度に対して、窒素の凝集の割合を示した結果を Fig. 11.5 に示す。この図はニッケル濃度が小さい領域では、窒素の凝集の割合は、ニッケル濃度の増加とともに増加するといえるが、ニッケル濃度があるところを超えると、凝集速度はニッケル濃度に関係しなくなっていることがわかる。このように、窒素の凝集は、共存するニッケルによって顕著な影響をうけていることが明らかになったが、その影響は簡単には説明できない。

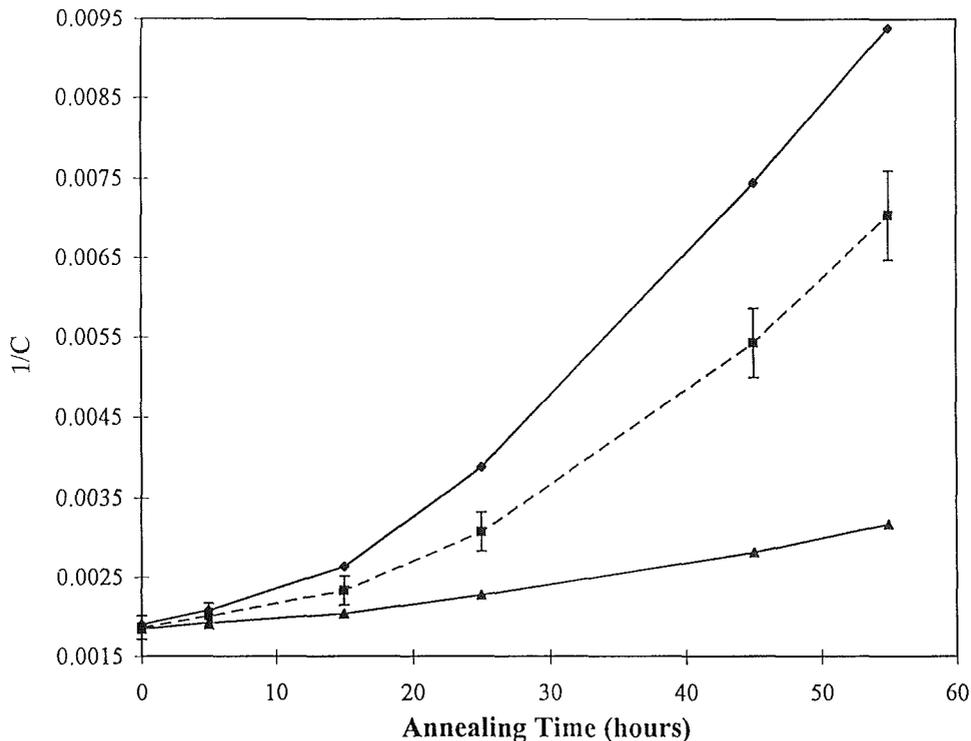


Fig. 11.4 Changes of concentrations of isolated nitrogen impurity, C, with successive annealing on three points on a cross section of a crystal grown from Ni. The points have the same nitrogen concentration but different nickel concentration.

### 11. 3 ホウ素

ホウ素が混入するとダイヤモンドは青色に着色する。ホウ素を含むダイヤモンドを合成するには、結晶育成のとき試料容器内にホウ素をわずかに加えておけばよい<sup>22)</sup>。ホウ素添加量の増加にともない青色は濃くなる。ただし、窒素を多く含む結晶ができる条件では、青色に着色するにはより多くのホウ素を添加する必要がある。ホウ素濃度から窒素濃度を差し引いた分だけが青色の着色に寄与するためである<sup>23)</sup>。窒素濃度のほうが高いときにはホウ素が含まれていても黄色のままである。

青色の着色も結晶内で均一ではなく、セクター依存性がある。ホウ素をわずかに添加したとき、窒素濃度の最も小さい $\{110\}$ セクターが最初に青色に変わり、 $\{113\}$ 、 $\{100\}$ 、 $\{111\}$ の順に青色に変わっていく。しかし、最終的には、 $\{111\}$ セクターが最も濃い青色になる<sup>23)</sup>。つまり、 $\{111\}$ セクターが最も遅く青色が変わるが、最後には最も濃い青色になる。濃さの順が逆転するわけである。このような複雑な着色のセクター依存性は、窒素およびホウ素の濃度にセクター依存性があるということだけでなく、青色の濃さがホウ素と窒素濃度の差に比例するというところからきている。

同一セクターでも成長温度が変わると色が変わる<sup>10)</sup>。Fig. 11.6にその例を示す。中心部と外縁部は濃い青色であるが、その中間では黄色を呈している。この結晶

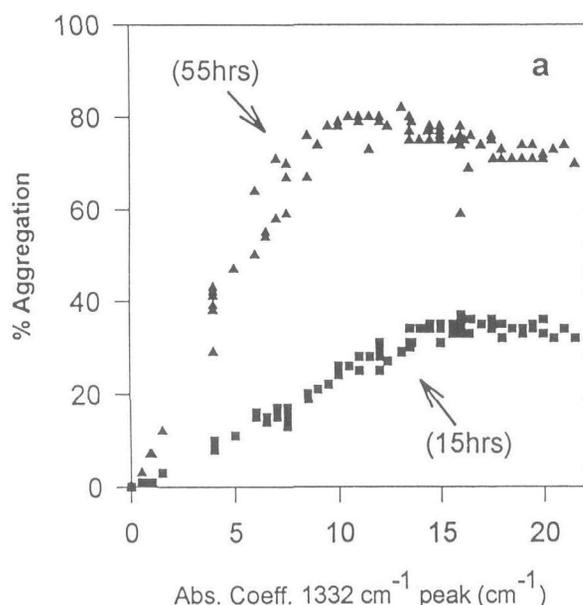


Fig. 11.5 The change of the percentage of aggregation with the intensity of the  $1332\text{ cm}^{-1}$  peak that is proportional to Ni concentrations, after annealing at 15 and 55 hrs, respectively.

は初め高温で育成し、途中で低温にし、その後また高温で成長させたものである。つまり、高温で濃い青の結晶が成長し、低温で黄色の結晶が成長するといえる。これは高温ではホウ素濃度が窒素濃度を超え、低温では窒素濃度より小さくなったようにみえる。しかし、前節での窒素濃度の温度依存性を考えると、ホウ素濃度が温度で変わったのではなく、窒素濃度が温度によって変化すると推定される。実際、窒素を含まない条件でホウ素添加の結晶を育成した場合、温度変化による青色の変動は少なかった。

ホウ素を含む結晶では電子線を照射すると緑色の発光がみられる。スペクトルでは紫外から可視域にかけて4種類のブロードなピークが観測され、これらの強度は結晶内のセクターによって異なることが明らかになった<sup>24)</sup>。共存する窒素不純物の濃度がこれらのピーク強度に関係していると考えられる。

### 11. 4 ニッケル

ニッケルを含む合金から育成した結晶には、10種類以上の吸収や発光のピークが報告されている。これらのピークの出現は、共存する不純物窒素の濃度、構造に関連する。つまり、用いるニッケル合金の種類(窒素濃度が変わる)で色が変わり<sup>25)</sup>、また結晶を熱処理(窒素の構造が変わる)することによっても色が変わる<sup>26)</sup>。不純物ニッケルは多くのカラーセンターの原因となる興味深い不純物であるが、そのニッケル不純物が結晶の成長速度に依存して変化することが明らかになった。

ニッケルを含むダイヤモンドの結晶断面を Fig. 11.7に示す。写真のなかで、矢印で示すところに濃い線が

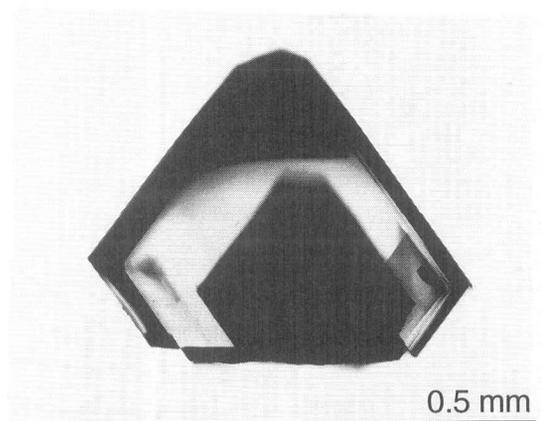


Fig. 11.6 Cross-section of a crystal having both yellow and deep blue regions. The growth temperature change, High-Low-High, produces the color change, Blue-Yellow-Blue.

認められる。この種の結晶は、上の節でも述べたが、初め高温で成長させ、途中で温度を降下し、その後一定の温度で成長を続けたものである。この線は温度が変化することによって発生したといえる。逆に温度を上昇させたときにはこのような線は生じなかった。濃い着色はニッケル濃度が高いということができることから、ニッケル濃度は温度降下中に高くなる。温度が降下すると熔融金属中の炭素溶解度が減少するため、炭素の過飽和度が上昇する。それに伴い成長速度は高くなる。したがって、ニッケル濃度は、成長速度が速くなるにともない高くなるといえる。

### 11.5 コバルト

コバルトの中で成長したダイヤモンド結晶にはコバルト不純物が含まれていることが蛍光X線により確認されている<sup>27)</sup>。しかも、ニッケルと同様に $\{111\}$ セクターにのみ分布している。このことから、コバルト不純物も着色源になることが期待されていた。

コバルト金属から成長した結晶は黄色を呈しているが、吸収スペクトルを測定すると、短波長に向かって単調に吸収が増加するだけで、ニッケルの中で成長した結晶の場合にみられたような特有な吸収は認められない。発光スペクトルにおいても特有なピークは検出されていなかった。しかし、最近、熱処理した結晶において特徴的な発光・吸収ピークが検出された<sup>28)</sup>。

黄色の結晶を $1500^{\circ}\text{C}$ 以上で加熱すると、黄色は脱色し無色になる。これは上述のように、不純物窒素が凝集し2原子がペアをつくるためである。この無色の結晶に紫外線を照射すると強い黄色の発光がみられた。Fig. 11.8にそのスペクトルを示す。

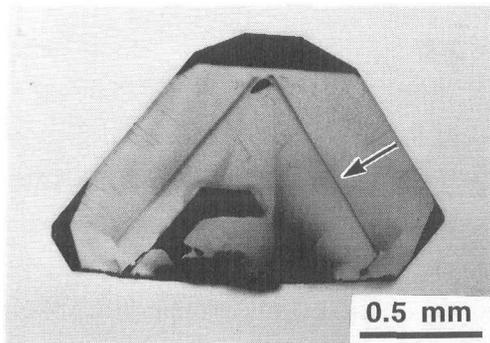


Fig. 11.7 Cross-section of a crystal grown from Ni-2%Ti alloy with temperature change at a mid way of growth process. Green color line indicated by an arrow was formed when temperature was dropped.

この発光がコバルト不純物によるものかどうか直接的な証拠は得られていないが、(1)コバルト溶媒から合成したダイヤモンドにのみ見られること、(2)溶媒中のコバルト組成を小さくすると発光ピークが弱くなること、(3) $\{111\}$ セクターのみから発光すること、(4)ニッケルの場合と同様に、成長速度が大きいところで強い発光が発生していること (Fig. 11.9)<sup>29)</sup>、これらの特徴が間接的な証拠となっている。

この発光センターの欠陥構造については、窒素が拡散する温度に加熱することによりセンターが形成されることから推定して、ニッケルの場合と同様にコバルトと窒素が結合した複合体欠陥が発光の原因となると予想される。

### 11.6 シリコン

約10年前、気相成長ダイヤモンドにおいて、730nm付近に新しい吸収・発光ピークが観測された<sup>30)</sup>。ダイヤモンドの気相成長においては、基板にシリコンが用

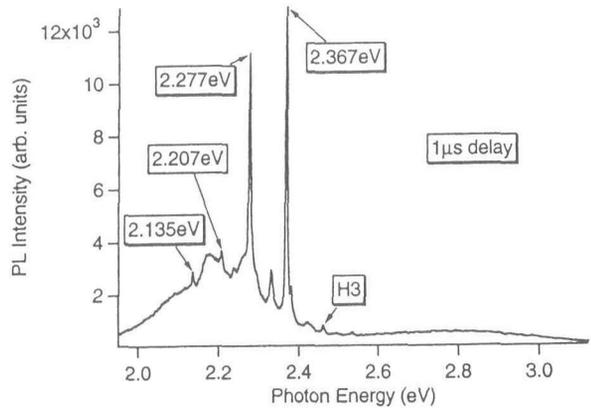


Fig. 11.8 Photoluminescence spectrum of an annealed crystal grown from Co, which was taken at 77K.

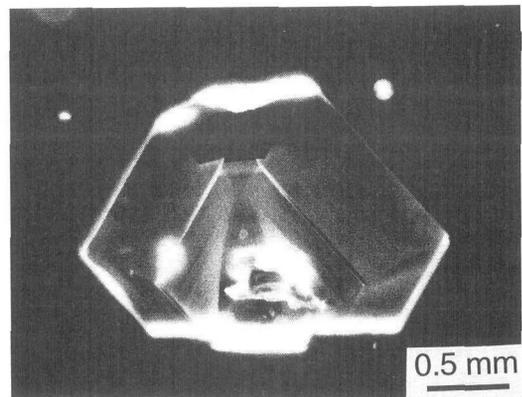


Fig. 11.9 Photoluminescence image of a cross-section of an annealed crystal grown from Co.

いられ、またガラス容器の中で成長させることがある。そのため、このピークはシリコン不純物が関係していると予想された。しかし、他の欠陥によるピークの可能性もあり、その欠陥構造について議論されたこともある。

その後、シリコンを含む合金を用いて合成した高圧ダイヤモンドにおいても、同じ位置にピークが検出された<sup>31)</sup>。高圧ダイヤモンドは気相成長ダイヤモンドに比べて結晶性が高いため、このピークは鋭く、高分解のスペクトルを測定するとこのピークは数本に分離された(Fig. 11.10)。ピークそれぞれの相対強度を比べてみると、それはシリコンの同位体比( $^{28}\text{Si} : ^{29}\text{Si} : ^{30}\text{Si} = 92.3 : 4.7 : 3.0$ )に対応していた。このことから、このピークは不純物シリコンによることが確定された。

不純物シリコンがダイヤモンド中にどのような形で含まれているか確定しているわけではないが、構造モデルとして、Si-V、Si-N-Vという、空孔が関与したものが提案されている<sup>32)</sup>。

## 11. 7 リン

ニッケルや鉄のかわりにリンを合成触媒としてもダイヤモンドが成長する<sup>33)</sup>。このダイヤモンドは微粒で

大きいものでも0.1mm程度であり、また、種結晶上に成長させた場合でも厚みは10 $\mu\text{m}$ 程度である。そのため、詳しい不純物評価はまだ行われていない。ただ、ESRを用いてこのダイヤモンドを測定した結果、リンが不純物として含まれていることが確認されている。そのリンは、炭素を置換した位置にあり、炭素を介して窒素を伴っていることまでわかっている<sup>34)</sup>。また、気相合成ダイヤモンドにおいても、リンをドーピングすることでn型半導体特性を示すことも確認されている<sup>35)</sup>。このようなことから、リンがダイヤモンドに不純物として含まれていることは確かであるが、リンが原因となると思われる光学的特性の研究は端緒についたばかりである。

## 11. 8 結語

材料創製の場合、不純物や欠陥をできるだけ除去して高純度で完全性の高いものを合成しようというのがひとつの方向であるが、一方では制御した不純物をドーピングして新しい機能を物質に付与するという方向もある。高圧ダイヤモンドの場合、前者はかなり研究が進んでいるが、後者については、上記のように、非常に限られた不純物しかドーピングできていないのが現状である。しかも、ドーピングされた不純物についても、その構造、濃度などについての理解も遅れている。

不純物を調べるのに光学的手法は最も高感度でかつ簡便であるが、発光や光吸収から不純物の構造、濃度を直接的に決めることはできず、仲介とする知識を必要とするということが欠点である。しかも、その知識はきわめて不十分であるのが現状である。光学的手法を、不純物を理解するための手段として確立するためには、まだ多くの研究が必要である。

## 11. 9 謝辞

ここで報告した研究は、所内外との共同研究の成果である。結晶育成に関しては当所超高压ステーションの方々にお世話になった。光学的測定については、Drs. I. Kiflawi (Univ. Reading), S. C. Lawson (DTC Research Lab. DeBeers), A. T. Collins (King's College, London), C. D. Clark (Univ. Reading), G. Sittas (Univ. Reading), H. Kawarada (Waseda Univ.)らによって行われた。

## 参考文献

- 1) G. Davies, "Chemistry and Physics of Carbon", Vol.13, p.1

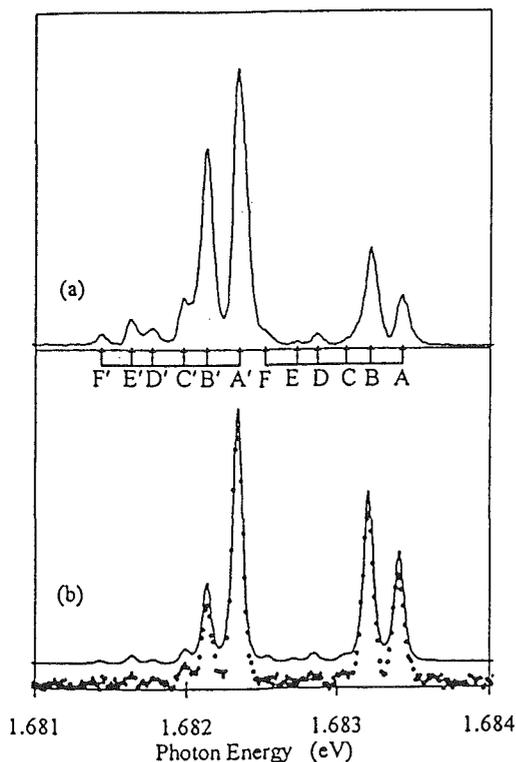


Fig. 11.10 (a)Photoluminescence and (b)absorption spectra of a Si-related center. Intensity of the peaks is proportional to natural abundance of Si isotopes.

- (ed. P.L.Walker and P.A.Thrower, Dekker, New York, 1977)
- 2) A. M. Zaitsev, in 'Handbook of industrial diamonds and diamond films' ed. M. A. Prelas, G. Popovici and L. K. Bigelow, M. Dekker, Inc. NY, 1997)
  - 3) 佐藤周一, 角谷均, 高圧力の科学と技術, 5, 110 (1995)
  - 4) H. M. Strong, US Patent, 4,082,185 (1978)
  - 5) H. M. Strong and R. M. Chrenko, J. Phys. Chem. 75, 1838 (1971)
  - 6) H. M. Strong and R. E. Tuft, US. Patent 4,034,066 (1977)
  - 7) H. M. Strong and R. H. Wentorf, Jr. Die Naturwissenschaften 59, 1 (1972)
  - 8) G. S. Woods and A. R. Lang, J. Cryst. Growth, 28, 215 (1975)
  - 9) S. Satoh, H. Sumiya, K. Tsuji and S. Yazu, "Science and Technology of New Diamond" eds. S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshikawa, p.351 (KTK Sci. Pub. Tokyo, 1990)
  - 10) H. Kanda and S. C. Lawson, Industrial Diamond Rev. 55, 56 (1995)
  - 11) W. R. Taylor, A. L. Jaques and M. Ridd, Amer. Mineral, 75, 1290 (1990)
  - 12) V. G. Malogolovets, G. V. Chipinko and S. A. Ivakhnenko, Sov. Phys. Hard Materials, 13, 12 (1991)
  - 13) T. Evans and Z. Qi, Proc. R. Soc. Lond. A 381, 159 (1982)
  - 14) B. P. Allen and T. Evans, Proc. R. Soc. Lond A 375, 93 (1981)
  - 15) A. T. Collins, J. Phys.C: Solid State Phys. 13, 2641 (1980)
  - 16) M. R. Brozel, T. Evans and R. F. Stephenson, Proc. R. Soc. Lond A 361, 109 (1978)
  - 17) R. M. Chrenko, R. E. Tuft and H. M. Strong, Nature, 270, 141 (1977)
  - 18) T. Evans and Z. Qi, Proc. R. Soc. Lond. A 381, 159 (1982)
  - 19) H. Kanda and S. Yamaoka, Diamond and Related Materials, 2, 1420 (1993)
  - 20) I. Kiflawi, H. Kanda, D. Fisher and S. C. Lawson, Diamond and Related Materials, 6, 1643 (1997)
  - 21) I. Kiflawi, H. Kanda and A. Mainwood, Diamond and Related Materials, 7, 327 (1998)
  - 22) R. C. Burns, V. Cvetkovic, C. N. Dodge, D. J. F. Evans, M. -L. T. Rooney, P. M. Spear and C. M. Welbourn, J. Cryst. Growth, 104, 257 (1990)
  - 23) A. T. Collins and A. W. S. Williams, J. Phys. C: Solid St. Phys. 4, 1789 (1971)
  - 24) S. C. Lawson, H. Kanda, H. Kiyota, T. Tsutsumi and H. Kawarada, J. Appl. Phys. 77, 1729 (1995)
  - 25) 神田久生, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 大沢俊一, 福長脩 日本化学会誌1349 (1981)
  - 26) S. C. Lawson and H. Kanda, J. Appl. Phys. 73, 3967 (1993)
  - 27) X. Jia, H. Kagi, S. Hayakawa, M. Wakatsuki and Y. Gohshi, "Advances in New Diamond Science and Technology" ed. by S. Saito, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobashi and M. Yoshikawa p.525 (MYU, Tokyo, 1994)
  - 28) S. C. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, I. Kiflawi and Y. Sato, J.Appl.Phys. 79, 4348 (1996)
  - 29) H. Kanda and K. Watanabe, Diamond and Related Materials, 6, 708 (1997)
  - 30) A. M. Zaitsev, V. S. Vavilov and A. A. Gippius, Sov. phys. Leb. Inst. Rep. 10, 15 (1981)
  - 31) C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi and G. Sittas, Phys. Rev. B 51, 16681 (1995)
  - 32) A. T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, J. Materials Res. 5, 2507 (1990)
  - 33) M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, Science, 259, 1592 (1993)
  - 34) J. Isoya, H. Kanda, M. Akaishi, Y. Morita and T. Ohshima, Diamond and Related Materials, 6, 356 (1997)
  - 35) S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. 71, 1065 (1997)

## 第12章 ホウ素添加ダイヤモンド結晶の光学特性評価に関する研究

### 12. 1 はじめに

ダイヤモンドの欠陥に起因する種々の発光現象の解明は欠陥準位制御および評価技術の確立, あるいはその現象自体の光デバイスへの応用といった観点から非常に重要な課題である。

ダイヤモンドに光励起などの刺激を加えたのちに観測できる発光現象(残光, 燐光)は, いわゆる Type II b ダイヤモンドの特徴として1950年代に初めて報告された<sup>1)</sup>。以来, Thermoluminescence などの方法によりいくつかの研究がなされているが<sup>2)</sup>, 残光現象の特性を直接調べた例はあまりない。そこで, 我々は不純物としてホウ素と微量の窒素を含む高圧合成ダイヤモンド単結晶において顕著な残光を観測し, その発光強度や減衰時間の温度依存性などをくわしく調べた<sup>3)-4)</sup>。

### 12. 2 実験方法

高圧合成法により試料作製を行った。触媒として Co に 4 ~ 5 % の Ti を窒素ゲッターとして加えた合金を用いた。また, ドーパントとしてホウ素を用いている。このように作製した試料は青みを帯びており未補償のホウ素が数 ppm 程度存在することが赤外吸収スペクトルからわかっている。

残光スペクトルの測定は, 励起光源としてチタンサファイアレーザの第3高調波光(280nm)やエキシマランプ(222nm)などの紫外光源を用いた。発光の検出には主としてマルチチャンネル光検出器を用い, 400から800nmの領域を同時に観測した。また, 減衰時間が小さい領域においては光電子増倍管による光電子計数法を補助的に用いた。

### 12. 3 残光の温度特性

Fig. 12.1に室温における残光スペクトルの一例をしめす。残光スペクトルは, 約2.1eVと2.5eVにピークをもつ幅広いものである。励起中および直後においては, 約2.5eVを中心とする青色の発光が顕著であるが, 光照射を停止した後, 青色の発光は数秒以内に消失し, かわりに2.1eV付近を中心とするオレンジ色の残光が顕著になる。また, 室温においては, このオレンジ色の残光の減衰時間は青色の残光に較べて長く, 照射停止後約1分のちでも十分肉眼で発光を確認でき

る。それぞれのスペクトル強度の減衰曲線は指数関数的というよりも双曲線的であり, この残光の機構が2分子反応形であることを示唆している(Fig.12.2)。

積分残光強度と減衰時間の温度依存性を Fig. 12.3と Fig. 12.4に示す。積分残光強度は, Fig. 12.2の減衰曲線の双曲線関数フィティング曲線を無限時間まで積分した結果である。青色の積分残光強度は, 260K付近

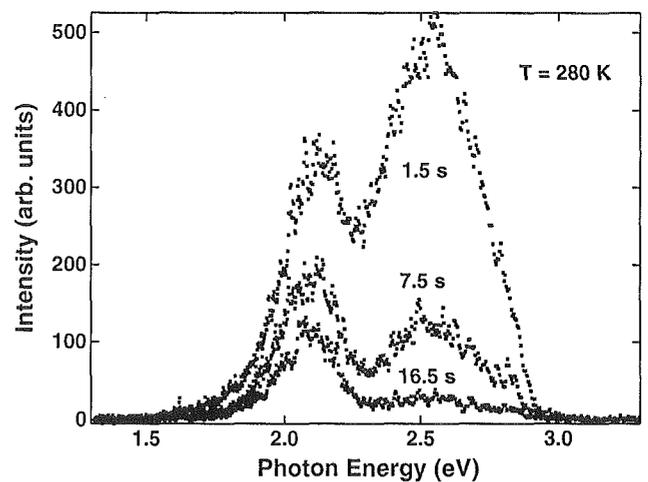


Fig. 12.1 Example of afterglow spectra with excitation of 222 nm at elapsed time 1.5, 7.5, and 16.5 s at 280 K.

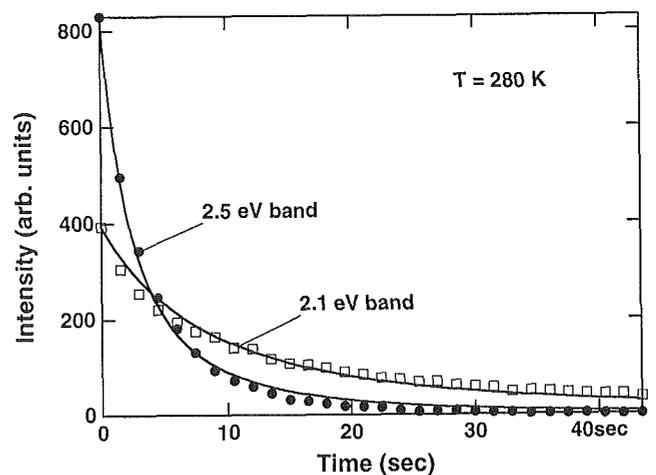


Fig. 12.2 Afterglow intensity of the 2.5 and the 2.1 eV bands vs time at 280 K. The circles and the squares are the experimentally determined points, while the solid lines are calculated results using the hyperbolic function.

から低下しはじめる。またオレンジ色の積分残光強度も室温付近から、いわゆる温度消光を示す。減衰時間は温度の増加とともに単調に短くなっているが、低温側の領域で、ある一定値よりも減衰時間は大きくなる傾向を示した。なお、図中の直線は次の章で述べる簡単なモデル計算の結果である。

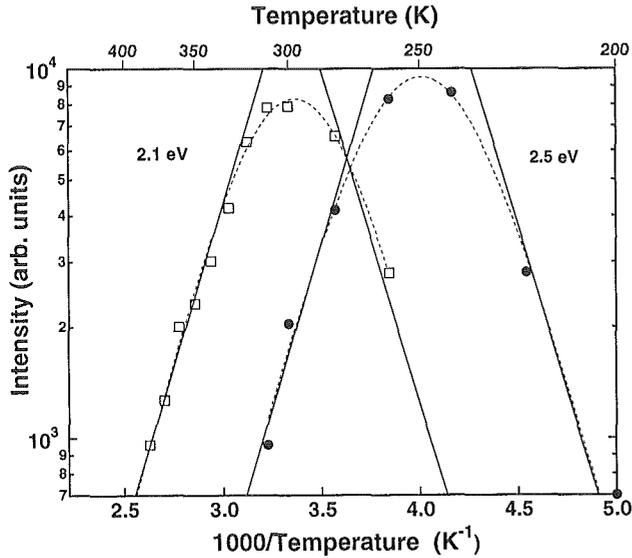


Fig. 12.3 Temperature dependence of the integrated afterglow intensity. The solid lines are the fitting curves based on the model described in Sec. 11.4. The dashed curves are guides for the eye.

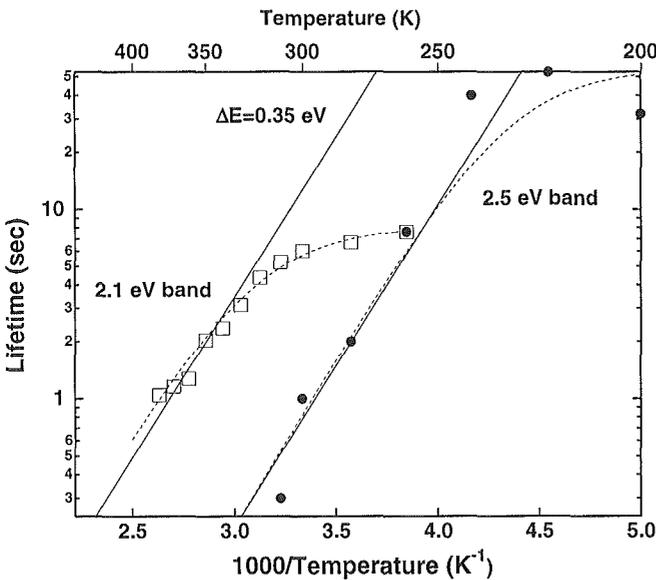


Fig. 12.4 Temperature dependence of the afterglow lifetime. The solid lines are the results of fitting based on the model which is described in Sec. 11.4. The dashed curves are guides for the eye.

## 12. 4 残光の発光メカニズム

以上に報告したような残光現象のメカニズムについて、次に考察してみる。先に述べたように残光強度の時間減衰曲線は双曲線型であることから、発光過程は2分子反応形であることが考えられる。また、ホウ素は唯一比較的浅いトラップ準位を形成するアクセプターとして知られていることから、浅いホウ素アクセプター準位をトラップ準位とする再結合型残光モデルを仮定し、実験結果を解析することが最も妥当である。また、Fig. 12.3の積分強度の温度依存性およびFig. 12.4の低温側で減衰時間がある一定値より大きくなる傾向は、残光現象に関与するキャリアの再トラップ過程とトラップ準位の有限の滞在時間をモデルに取り入れないと説明できない<sup>3)</sup>。そのようなモデルに従って行ったフィッティングの結果、トラップ準位の活性化エネルギーとして0.35eVを得た。この値はホウ素アクセプターの活性化エネルギーとよく一致し、本モデルにより残光の発現機構をよく説明できることがわかった。

## 12. 5 まとめ

ホウ素を添加したいわゆる type IIb ダイヤモンドに特有の長残光現象の減衰の様子や温度特性を詳しく調べ、残光の減衰過程が双曲線型であることおよび温度消光が見られることなどを見出した。また、浅いホウ素アクセプターをトラップ準位とする再結合型の残光モデルを仮定して解析を行い、この残光特性をよく説明できることを見出した<sup>3)</sup>。

ダイヤモンドはワイドギャップ半導体であり、バンド端が紫外領域にあることから多くの欠陥・不純物が赤外から可視および紫外領域に渡って発光中心となる。そのような発光現象は、それぞれの欠陥・不純物の種類や構造によって大きく性質を変える点で興味深く、また、ダイヤモンドの欠陥評価法としても簡便性という立場から非常に有効な手段である。ダイヤモンドの発光現象はダイヤモンド研究の歴史とともにあると言っても過言では無い程古くから数多くの研究がなされているが、現在までに解明されている発光中心は、未だにほんの一握りの限られたものに過ぎない。紫外から可視、赤外域にわたる広い領域で使用可能な新しい光デバイスへの応用という観点からも今後さらに多くの努力が必要とされる。

参考文献

- 1) J. F. H. Custers, *Physica*, 18, 489 (1952).
- 2) P. S. Walsh, E. C. Lightowers, and A. T. Collins, *J. Luminescence*, 4, 369 (1971).
- 3) K. Watanabe, S. C. Lawson, J. Isoya, H. Kanda, Y. Sato, *Diamond and Related Materials*, 6, 99-106, (1997).
- 4) K. Watanabe, S. C. Lawson, J. Isoya, H. Kanda, Y. Sato, "Spectroscopic study for boron-doped diamond", ISAM98, *Adv. Mater.*, ed. M.Kamo et al., p.101 (1998).

## 第13章 熱プラズマプロセッシングに関する研究

### 13.1 基盤技術としての熱プラズマプロセッシングの特徴

大気圧付近で発生する熱プラズマは、1万度以上の超高温を持ち、化学的に活性な化学種を有している。また、ガス流がプラズマ発生領域から離れて行くとき $10^{6-7}$ 度/秒で急冷される。プラズマ中での材料とプラズマの相互作用を利用すると、形態、結晶構造、化学組成において従来にない材料を合成することが可能である。

Fig. 13.1に高周波熱プラズマの模式図を示した。高周波コイルを通して、周波数・数MHz、入力・数十kWの高周波を供給すると大気圧付近でのプラズマ発生が可能である。通常、アルゴンを主体として、トーチ内壁を保護するために水素、窒素といった二原子気体をシースガスに混合する。ガス総流量は通常30~100 l/分といったところである。高周波熱プラズマの特徴は、①超高温領域の体積が大きい、②流速が低い、③酸化、還元、反応性といった各種雰囲気のパラメータが調整できることにある。Fig. 13.2は、数値解析によってもとめられたプラズマの温度分布と流線である。コイル付近の温度は1万度以上に達していることがわかる。プラズマ流の超高温領域の滞留時間は10~20ミリ秒であり、この領域を離れると高い速度で

冷却される。

高周波プラズマ中にセラミックス粉末を供給すると粉末はプラズマおよびその尾炎部を飛行中に物理的・化学的に修飾される(In-flight powder processing)。このプロセッシングのパラメーターである高周波入力、プラズマガス組成、プラズマ発生圧力、粉体の粒径・供給速度を変化させると、プラズマから固体粒子への熱移動量、粒子の融解・蒸発量、反応雰囲気、冷却速度、気相中の過飽和度といった因子が変化する。

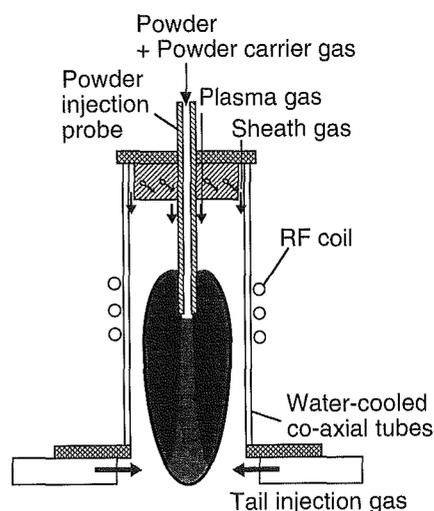


Fig. 13.1 Schematic of RF plasma torch.

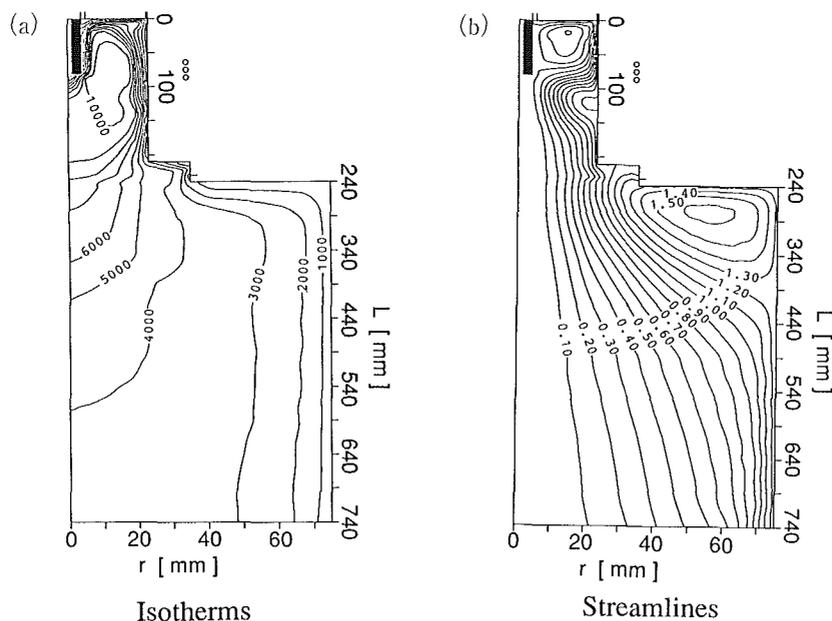


Fig. 13.2 (a) Temperature and (b) flow distribution in RF plasma torch.

本章では、まずモリブデンシリサイド  $\text{MoSi}_2$  のインフライトパウダープロセッシングを例として、非平衡相の生成、組成修飾における熱プラズマプロセスの役割について記述する。続いて熱プラズマ処理グラッシーカーボン粉末のリチウム2次電池の負極材への応用例で粉末処理による表面機能への効果を述べる。さらに、新しいプラズマ材料合成プロセスを展開するために開発したパルス変調高周波熱プラズマについても述べる。

### 13. 2 高周波熱プラズマによるパウダープロセッシング

#### 13. 2. 1 モリブデンシリサイド粉末のプラズマ処理による複合セラミック粉末の合成<sup>2-4)</sup>

ここでは、モリブデンシリサイド粉末のプラズマ処理を例に取り、プラズマプロセスの特徴、期待されることを述べる。酸化雰囲気で使用できる高温発熱体としてセラミックス研究者にはなじみ深いモリブデンシリサイド  $\text{MoSi}_2$  は、高温で耐酸化性を有する構造材料としても有望であり研究が進められている。また、プラズマスプレーコーティングを用いると自由な形状の材料が作成可能であり、この研究はその基礎過程を調べることが目的としている。

#### — 準安定相の生成 —

通常我々が使用する  $\text{MoSi}_2$  は正方晶  $\alpha$  相である。プラズマ中で融解して急冷させると、準安定な  $\beta$  相  $\text{MoSi}_2$  (六方晶)、Si 含量の少ない  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  (時には  $\text{Mo}_3\text{Si}$  も)、およびフリーの Si が生成する。準安定相は高温で使用したときの転移による体積変化、Si 含量の少ない相は耐酸化性が低いという実用上の問題点を持つ。Fig. 13.3には正方晶  $\text{MoSi}_2$  をアルゴン-水素プラズマ中に供給して、プラズマ処理により融解・急冷して得た試料の相の構成を示した<sup>2)</sup>。この条件では、Fig. 13.4に示したように供給粉末が完全に融解している。

準安定相の生成を説明するために、過冷却融液中の均一核生成の臨界自由エネルギー  $\Delta G^*$  の算出を試みた<sup>3)</sup>。  $\Delta G^*$  は核生成における活性化エネルギーに相当する。Fig. 13.5に  $\Delta G^*(\alpha) / \Delta G^*(\beta)$  の温度変化を示す。図中、斜線はプラズマプロセスで想定される過冷却状態、  $1 > T_m / T > 0.8$  ( $T_m$ : 融点) の範囲を示しているが、この範囲では  $\Delta G^*(\alpha) > \Delta G^*(\beta)$  となっており、準安定  $\beta$  相が優先的な生成することが説明できる。

また、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Mo}_3\text{Si}$  の生成は、従来、高温融液か

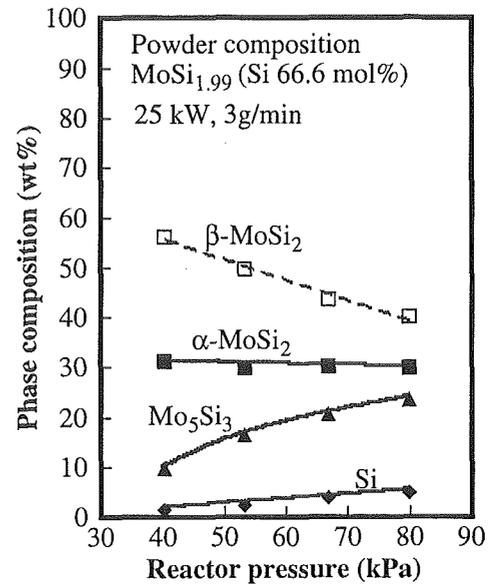
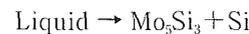


Fig. 13.3 The variation of phase quantities in the Ar- $\text{H}_2$  induction plasma treated  $\text{MoSi}_2$  powders as a function of the reactor pressure.

らのシリコンの蒸発によると説明されてきた。本研究で実験的にもとめた蒸発量は高々1%であるのに対し、Fig. 13.3に示されるように多量のSiが生成した。Fig. 13.6はMo-Si系の状態図である。図中破線は相境界の外挿線であるが、急冷プロセスで出現する相を説明するためには、この破線が示す準安定状態図の適用が有効である。図中、矢印で示された組成を持つ融液が急冷されると、----で示される境界線にしたがって、



の共晶反応が起こる。また、シリコンの蒸発により局所的な組成がさらにMo側に移ると、境界線—にしたがって



という別の共晶反応も起こり得る。Fig. 13.7はプラズマ処理粒子断面の反射電子像であり、濃度の薄い部分が原子量の大きなMoの多い相、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Si}$ 、あるいは $\text{Mo}_3\text{Si}$ 、から構成されている。球状化した粒子は、プラズマ処理粉末は共晶反応に特有な微構造を有しており、この説明の妥当性を支持した。

#### — 分解反応と冷却過程の釣り合い —

モリブデンシリサイドを材料として使用するとき問題になるのは、室温付近での靱性および高温強度の不足である。この解決のために、窒化ケイ素などの第2

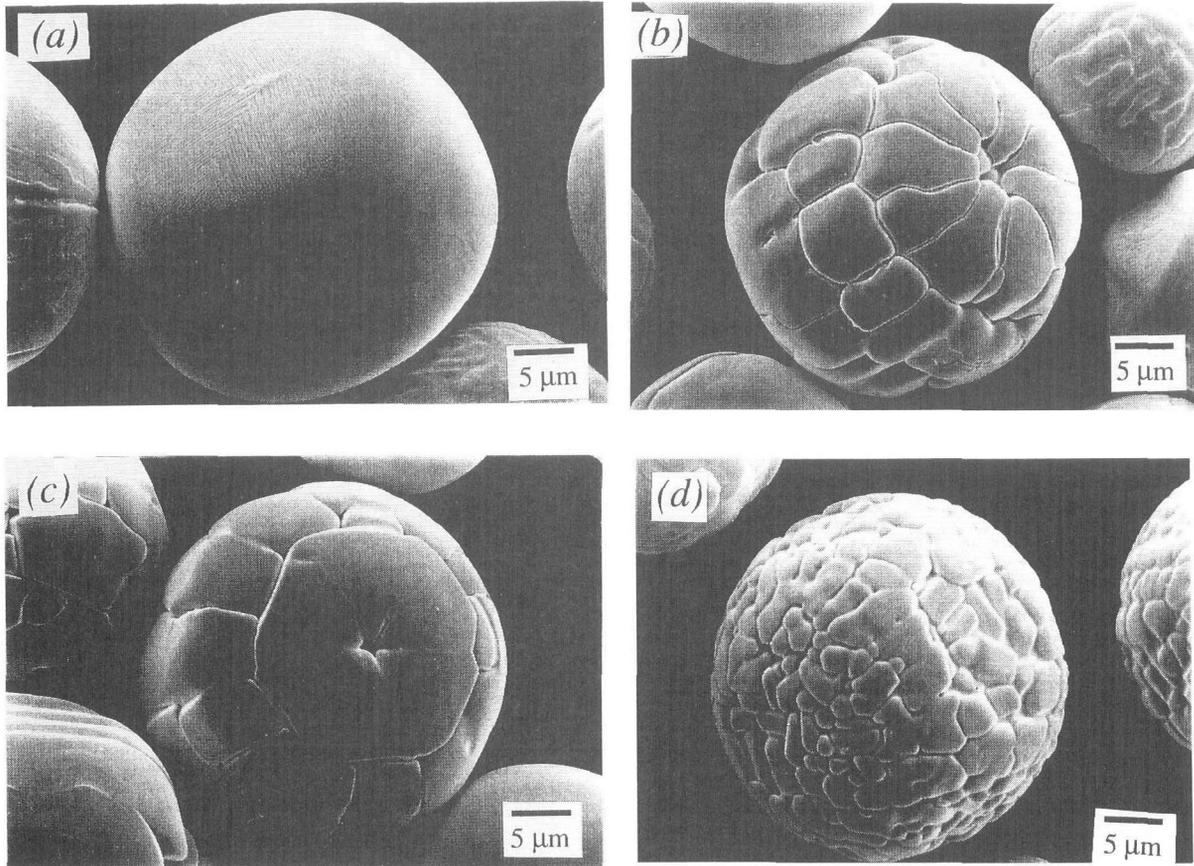


Fig. 13.4 The surface morphology of the Ar-H<sub>2</sub> induction plasma treated MoSi<sub>2</sub> powders. (a)Smooth spheres; (b~c)Faceted spheres; (d)Cellular spheres

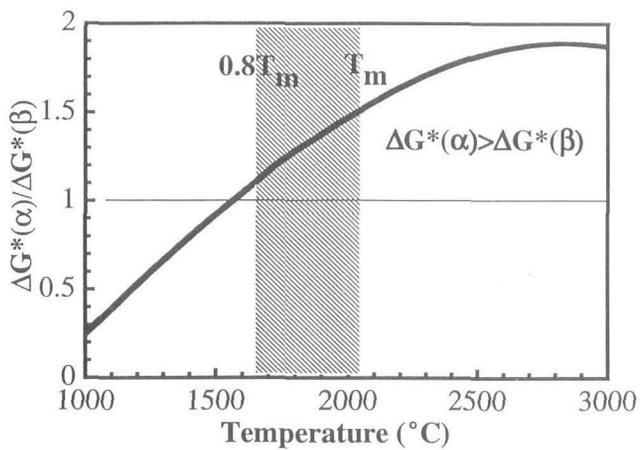


Fig. 13.5 Estimated ratio of critical free energies for nucleation of  $\alpha$ -MoSi<sub>2</sub> and  $\beta$ -MoSi<sub>2</sub> as a function of temperature.

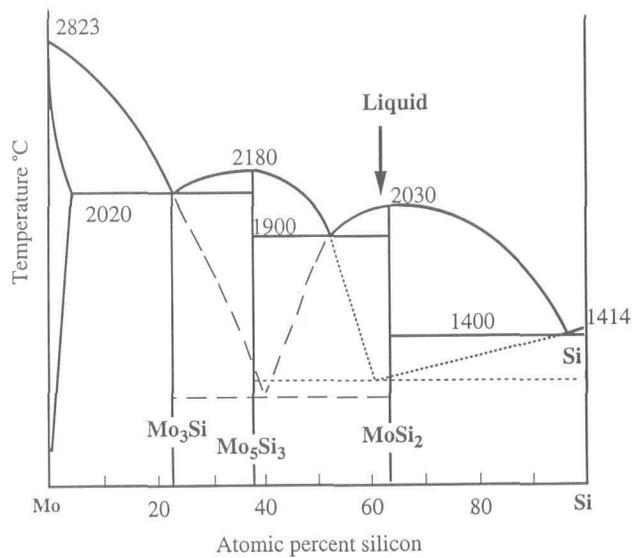


Fig. 13.6 The schematic Mo-Si binary phase diagram. Dashed and dotted lines are the phase boundary extrapolations to constitute the metastable equilibrium regions.

相の分散強化があげられる。そこで、プラズマ中でインフライトでモリブデンシリサイドの窒化反応を試みた。Fig. 13.8に、窒素を含有するプラズマ雰囲気中で粉末処理を行う際、プラズマの急冷効果を高めるため尾炎部に注入するガス量を変えたときのプラズマ処理粉末中の窒素含有量の変化を示す<sup>9)</sup>。窒素含有量を大きくするためには急冷ガス量を大きくする必要がある

が、急冷効果が大きくなると逆に窒素含有量が低下していることがわかる。熱力学的安定性の観点から言う

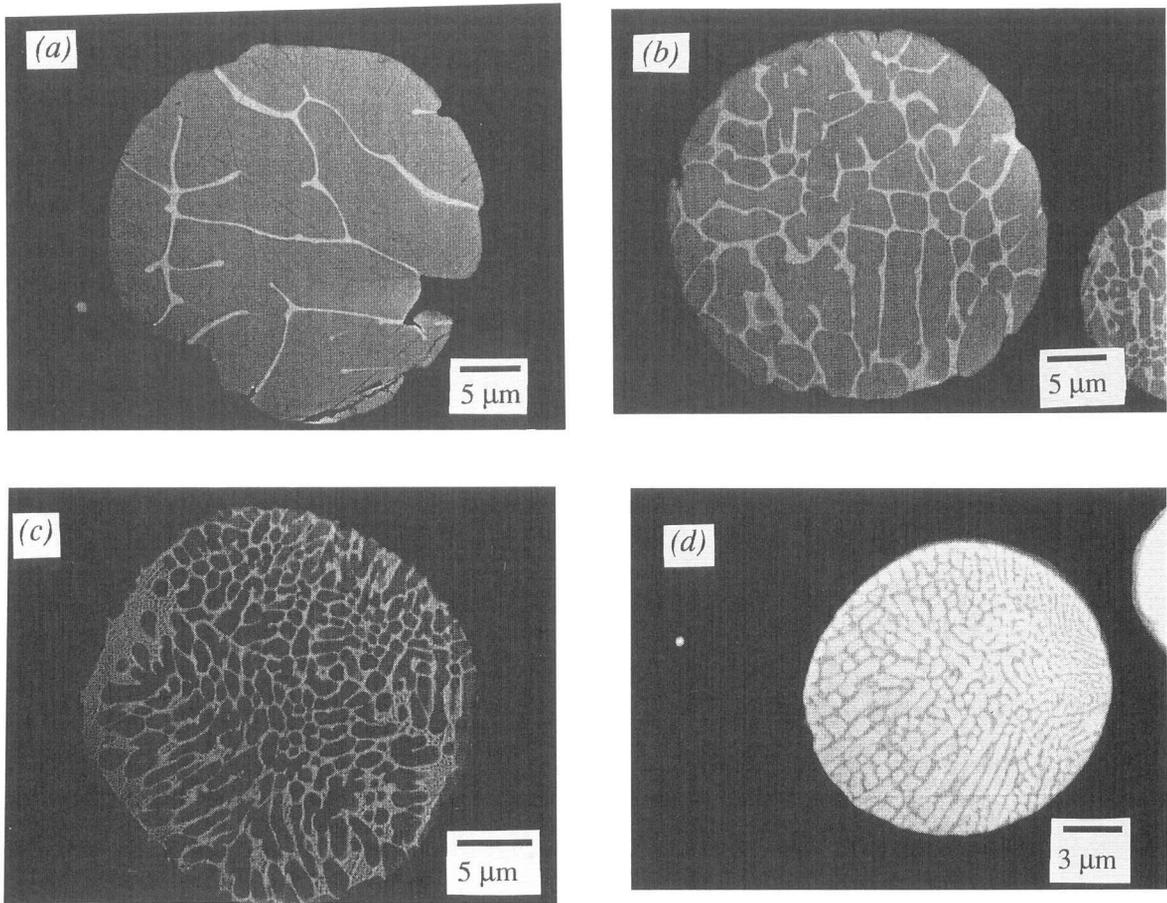


Fig. 13.7 Backscattered electron images of the cross-section of the Ar-H<sub>2</sub> induction plasma treated MoSi<sub>2</sub> powders.

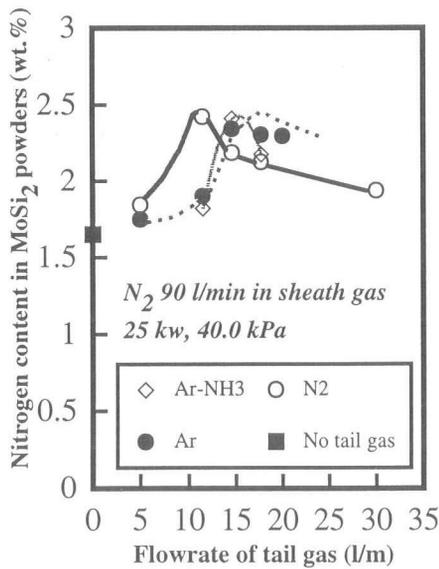


Fig. 13.8 The variation of nitrogen content in the Ar-N<sub>2</sub> induction plasma treated MoSi<sub>2</sub> powders as a function of flow rate of quench gas

子中での拡散に高温は必要であるが、必要以上の高い温度は生成しようとする窒化物の分解をまねく。窒素含有量の極大値は分解反応と冷却効果の釣り合いで決まることがわかった。

#### —プラズマによる粒子表面修飾の効果—

化学的な修飾を粒子の表面近傍に部分的に行うと、粉末の特性変化が期待できる<sup>5)</sup>。プラズマ修飾チタンカーバイド粉末の焼結性は、表面近傍で生成した炭素空孔が焼結進行に必要な物質移動を促進することにより向上する<sup>6)</sup>。また、チタンカーバイド粒子表面に窒化物あるいは酸化物層を形成したプラズマ修飾粉末をアルミナ・マトリックスに分散した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 複合セラミックス(高強度, 高韌性, 高耐摩耗性材料として知られている)も常圧焼結で緻密な焼結体が得られている<sup>7)</sup>。

### 13. 2. 2 熱プラズマ処理グラシーカーボン粉末の電極特性<sup>8)</sup>

炭素材料はリチウムイオンの吸蔵が可能であり、リチウムイオン二次電池の負極材料として、黒鉛から高

と、窒化物はモリブデンシリサイドの融点付近まで加熱されると分解する。したがって、窒素原子の粉末粒

分子を炭素化したものまで、さまざまな炭素材料が検討されている。その中で高分子を焼成して得られる炭素材料には、原料由来の水素や酸素などが残存しており、表面には、水酸基、カルボニル基、あるいはカルボキシル基といった官能基が残存している。従って、炭素材料のリチウムイオン二次電池負極材料としての特性は、このような残存異種原子や表面の状態により大きな影響をうける。高周波熱プラズマ中に炭素粉末を供給してインフライト処理することにより、化学組成、構造、表面形態を改質できるので、その充放電容量、サイクル特性などの電気化学特性を向上させることが期待できる。

炭素粉末のプラズマ処理の手始めに、高周波で発生した Ar-H<sub>2</sub>、Ar-N<sub>2</sub>、Ar-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> プラズマ中に、フェノール樹脂を炭化した球状グラッシーカーボン粉末(平均粒径、14μm、化学組成、C:64.05, H:35.22, O:0.43, N:0.30mol%)を供給し処理を行った。原料粉末は真球状で表面は平滑であるが、Ar-H<sub>2</sub>プラズマ処理により表面が荒れ、また部分的な蒸発とその析出により微粉の生成も認められた。Ar-N<sub>2</sub>処理では表面の荒れの進行が著しく、微粉の生成も多かった。Ar-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>処理では、微粉の生成はみられず、表面の荒れの程度も小さかった。この表面形状に対応して比表面積も変化し、Ar-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>処理粉末では原料粉末の4倍程度、Ar-H<sub>2</sub>処理粉末では47倍、Ar-N<sub>2</sub>処理粉末では400倍にもなった。X線回折から得られた面間距離 d(002) の変化は黒鉛化の進行の度合いを示すが、Ar-H<sub>2</sub>処理、Ar-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>処理、Ar-N<sub>2</sub>処理の順で黒鉛化が進んでいた。また、化学組成も Ar-H<sub>2</sub>処理(C:81.97, H:17.21, O:0.48, N:0.34mol%), Ar-N<sub>2</sub>処理(63.61, H:33.72, O:1.40, N:1.27mol%), Ar-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>処理(86.15, H:12.92, O:0.57, N:0.36mol%)のように変化した。Ar-H<sub>2</sub>処理、Ar-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>処理粉末では、水素含有量の減少が顕著に見られた。また、Ar-N<sub>2</sub>処理粉末では多量の窒素を含有していた。

電気化学測定は、対極・参照極に Li を、電解液には 1 M の LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC を用い、電流密度 0.25 mA/cm<sup>2</sup> で定電流充放電測定を行った。Fig. 13.9 に充放電特性を示す。原料の特性は、難黒鉛化性炭素に典型的に表れるものであるのに対し、プラズマ処理粉末を用いた試料の放電容量は原料と比較して増加しており、また原料にない 1.3V 以上の電位領域にも容量が認められる。特に、Ar-N<sub>2</sub>処理試料では原料の約 2.5 倍の容量が得られた。

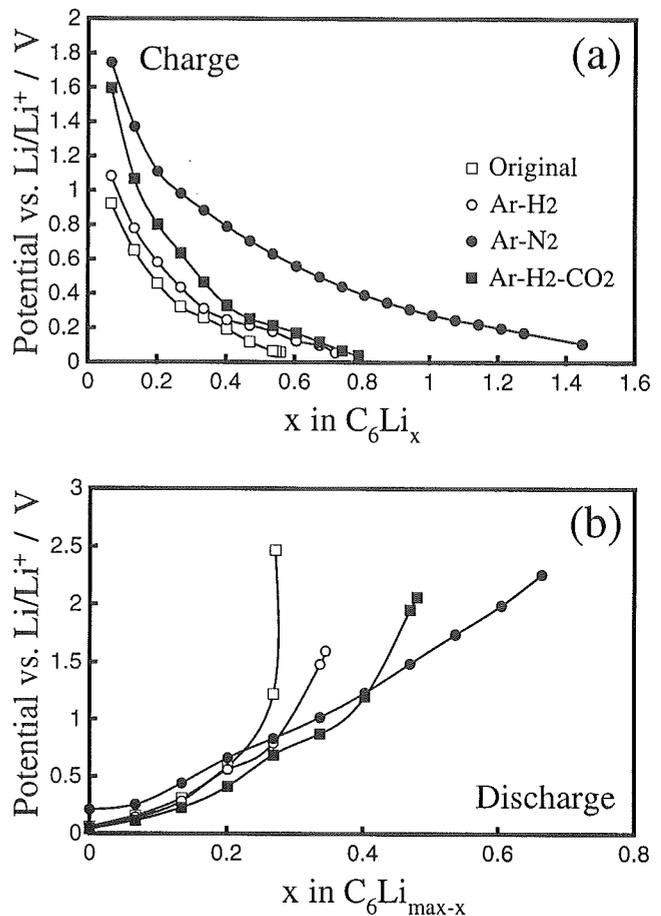


Fig. 13.9 Pseudo-equilibrium potential as a function of the lithium concentration,  $x$ , where  $x$  is of  $C_6Li_x$  at charging, and of  $C_6Li_{max-x}$  at discharging, respectively, and  $max$  in  $C_6Li_{max-x}$  means the maximum value of each sample.

### 13. 3 パルス変調高周波熱プラズマの発生—新しいプラズマ中の物理・化学過程の実現—<sup>9)</sup>

大気圧付近で発生する熱プラズマは、10,000℃以上の高温と化学的に高活性な状態を有している。この特徴を活かして、現在、スプレーコーティング、薄膜合成、粉末処理など多くの材料プロセスで利用されている。これらの応用分野をさらに広げるためには、熱プラズマ発生に関して、より精密なコントロールが望まれる。本研究では、プラズマエネルギー、プラズマ中の化学種の種類・濃度の制御を目的として高周波熱プラズマのパルス発生を試みた。従来高周波熱プラズマのパルス発生に関しては、低出力(1 kw 以下)の ICP 発光分光(周波数数十~100MHz)において、Ar プラズマ中の微量金属からの発光スペクトルの時間応答の研究に関する報告<sup>10)</sup>があるのみで、材料プロセスに用いるのに十分な出力で行なわれた例はなかった。

Fig. 13.10 に実験のセットアップを示す。プラズマ

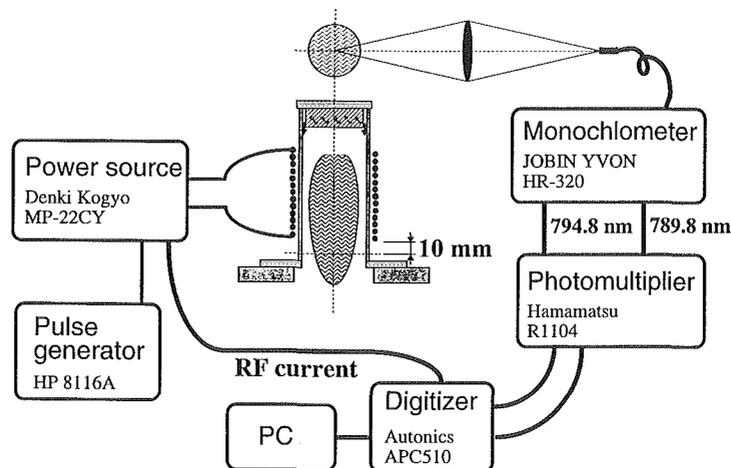


Fig. 13.10 Experimental set-up for the pulse-modulated generation of RF induction plasma.

の発生には、固体素子電源(電気興業, MP-22CY) [周波数 1 MHz, 最大出力 22kW (連続発生時)] を用いた。この電源に、パルスジェネレーターで発生した信号を入力し、パルス化した高周波出力(連続発生として 17KW) をプラズマトーチに導入した。ガス流は旋回流成分を持つシースガス (Ar : 49 l/min, H<sub>2</sub> : 6 l/min) とし、プラズマ反応容器内の圧力は 750 ± 2 Torr に制御した。

Fig. 13.11 に、パルス・オンの時間が 5 ミリ秒、オフ時間が 5 ミリ秒、デューティー比が 50% (従ってパルス繰り返し周波数は 100Hz) のときの結果を示した。図(a) の RF 電流波形で見られる、パルス・オンあるいはオフにともなう急峻なオーバーシュート、アンダーシュートは、電気回路内に異常電流を発生させ、回路にダメージを与える原因となった。しかしながら、その急峻度を小さくすると、電流の立ち上がり、立ち下がり時間 (Fig. 13.11 (a) では、それぞれ、約 0.2 ミリ秒、1 ミリ秒) が長くなってしまふ。現時点では、パルス・オフ時にシマーレベルを設定して (図中、シマーレベルは 60%。従ってオフ時の電力レベルはオン時の約 1/3)、安定な発生状態を得ている。また、パルス・オン時間が 5 ミリ秒の時、デューティー比 30% まで下げてもプラズマを安定に保つことができた。

Fig. 13.11 (b) は、RF コイルの下方 10mm の中心位置でとった発光強度の時間変化である。発光強度の立ち上がり時間は約 2 ミリ秒、立ち下がり時間は少し長く約 3 ミリ秒であった。アルゴン励起スペクトルの強度比からとめたプラズマ温度は、パルス・オン時で約 12,500K (連続発生時と同じ)、パルス・オフ時では約 5000K であった。

Fig. 13.12 に、プラズマの安定発生領域を示す。数値計算<sup>11)</sup>でも予想される通り、パルス・オフ時間が長

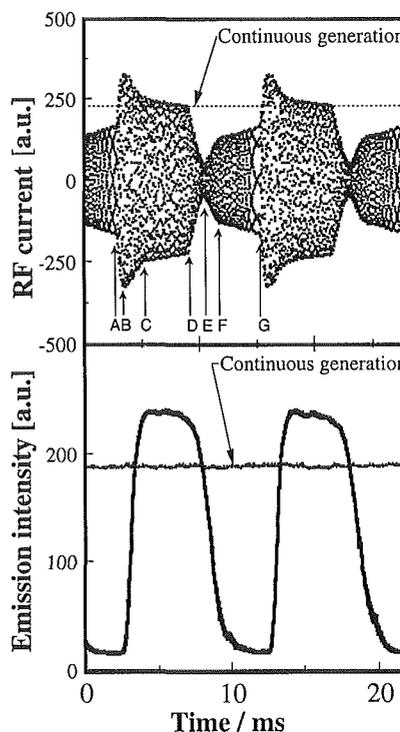


Fig. 13.11 Temporal change of the RF current, and the plasma emission of wave length of 794.8 nm. The pulsing conditions are as follows: pulse-on time, 5 ms; pulse-off time, 5 ms; pulse repetition frequency, 100 Hz; the shimmer current level, 60%. In the two figures, the intensity levels in the continuous plasma generation were put for comparison.

くなるとプラズマ温度が低くなりすぎてパルス・オンで回復することができなくなる。パルス・オン時間が 5 ミリ以上 (プラズマは十分に加熱される) の時は、パルス・オフ時間が 10~12 ミリ秒がプラズマの安定・不

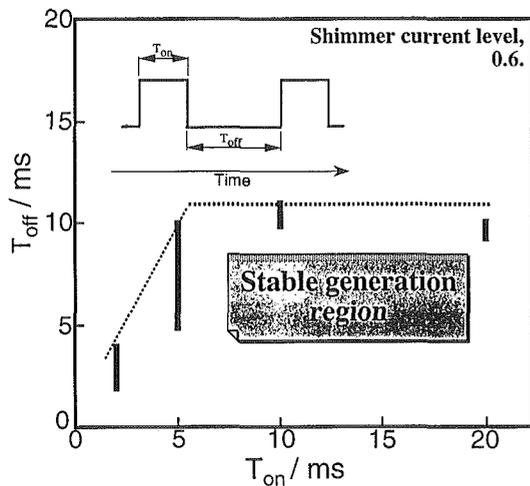


Fig. 13.12 Stable generation region of pulse-modulated RF induction plasma.

安定境界となった。これよりパルス・オフ時間が長くなるとプラズマを保持することができなくなった。

熱プラズマの特徴を生かして、プラズマと材料の相互作用を精密制御するパルス変調高周波誘導熱プラズマの発生に初めて成功した。この新しい発生法は、無機材質の改質・合成中の物理・化学過程を活用する新しいプラズマ制御法として期待される。また、この開発のきっかけは、金沢大学・作田(先端C・客員研究官)らの高周波誘導プラズマの時間依存する過渡的な現象、安定性の数値解析<sup>11-13)</sup>がパルス変調発生の可能性を示唆したことによるものであり、材料プロセッシングにおける学際的な協力の重要性を強調したい。

## 参考文献

- 1) T. Watanabe, A. Kanzawa, T. Ishigaki and Y. Moriyoshi, *J. Mater. Res.*, **11**, 2598(1996).
- 2) X. Fan, T. Ishigaki and Y. Sato, *J. Mater. Res.*, **12**, 1315(1997).
- 3) X. Fan and T. Ishigaki, *J. Crystal Growth*, **171**, 166-173 (1997).
- 4) X. Fan, T. Ishigaki, Y. Suetsugu, J. Tanaka and Y. Sato, *J. Am Ceram. Soc.*, in press.
- 5) T. Ishigaki, Y. Moriyoshi, T. Watanabe and A. Kanzawa, *J. Mater. Res.*, **11**, 2811(1996).
- 6) T. Ishigaki, T. Sato, Y. Moriyoshi and M. I. Boulos, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1694(1995).
- 7) 石垣隆正, 佐藤忠夫, 田中順三, 目 義雄, 守吉佑介, *日本金属学会誌*, 印刷中.
- 8) M. Kurihara, S. Maruyama, K. Oh'e and T. Ishigaki, *Chem. Lett.*, 1998, 715-716.
- 9) T. Ishigaki, X. Fan, T. Sakuta, T. Banjo and Y. Shibuya, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3787(1997).
- 10) F. H. A. G. Fey, W.W. Stoffels, J. A. M. van der Mullen, B. van der Sijde and D.C. Schram, *Spectrochim. Acta*, **46B**, 885 (1991).
- 11) J. Mostaghimi, K. C. Paul and T. Sakuta, *J. Appl. Phys.*, **83**, 1898(1998).
- 12) T. Sakuta, S. Oguri, T. Takashima and M.I. Boulos, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2**, 67(1993)
- 13) T. Sakuta, S. Oguri and T. Takashima, *Proc. Sympo. on Plasma Science for Materials*, **6**, 203(1993).

## 第14章 ダイヤモンド表面の化学吸着に関する研究

### 14. 1 はじめに

一般に薄膜合成, 結晶成長, 酸化, エッチング, 触媒反応では物質の表面状態, 表面での反応が重要な影響を及ぼす。物質の表面での反応がそれらをほとんどを支配すると言っても良いかも知れない。特にダイヤモンドの気相成長にとっては, その表面状態, 表面反応が非常に重要である。ダイヤモンドは炭素の同素体の一つであり, 炭素材料の一方の典型である。共有結合性結晶の典型的な物質である。結晶学的に見れば, ダイヤモンドはシリコンと同じ結晶構造を持ち,  $sp^3$  混成軌道をとる炭素原子によって構成される結晶である。従ってその表面も類似の構造であることが予測されるが, 一方では炭素原子がシリコン原子とは異なり,  $sp^3$  混成軌道だけではなく,  $sp^2$  混成や  $sp$  混成もとり得るので, その結合状態は多様である。常温常圧で最も安定な炭素の同素体は  $sp^2$  混成によるグラファイトであり,  $sp^3$ ,  $sp^2$  あるいは  $sp$  結合が入り交じった形で, 非晶質にもなりやすい。従って, シリコン表面とは, 表面の安定性, 化学的反応性が大いに異なり, 常圧下でダイヤモンドの合成が比較的難しい原因の一つとなっている。

ダイヤモンドの表面炭素原子の結合状態, その化学的反応性を調べることは, 結晶成長を理解する上では, 大変重要であり, 成長メカニズムを考え, 新しい準安定物質合成の手がかりを与えることができる。炭素原子の  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$  混成と結合制御は炭素材料の構造制御, 表面修飾, 反応制御にもつながるものと期待できる。単結晶を対象として扱うことができ, 表面の正確な構造モデルを考えることができるのは, 他の炭素材料に比較したダイヤモンド表面研究の特徴である。ダイヤモンド合成においても, 反応条件によって生成する結晶のモルフォロジーが大きく変化することが観測される。これは各反応条件下での各結晶面での反応のメカニズム・反応速度が違うためであると考えられる。単結晶表面での化学吸着の研究はダイヤモンド表面での反応のメカニズムの考察,  $sp^3$  炭素原子の反応性の立体角による依存性などに知見を与えるものである。

通常ダイヤモンド結晶の末端の表面は水素原子, 酸素原子によって覆われている。これら不純物原子(炭

素以外の原子)によって表面炭素原子の結合状態が  $sp^3$  に保たれ, 準安定相であるダイヤモンドが安定相であるグラファイトへの変換を免れているのである。ダイヤモンドの気相成長(CVD 成長)において水素, 酸素原子の存在が鍵になっている理由である。これまで報告されたすべての低圧下でのダイヤモンド合成が多量の水素, あるいは酸素(一部にはハロゲン)の存在下での合成である。炭素原子のみでの成功例は全くない。かつては, 気相合成におけるこれら, 水素原子, 酸素原子の中心的役割は, ダイヤモンドと同時にいったん析出したグラファイト相のエッチングであると考えられたことがあった。しかし, もちろんこれは非常に小さな効果で, 表面炭素原子を  $sp^3$  に保つこと, 表面反応による炭素原子の結合の組み替えにこそ, 本質的な役割を果たしていると考えた方が自然である。水素や酸素, ハロゲンなどがダイヤモンド表面でどのように反応し, どのような結合状態であるのかを調べることは成長過程を考える上では最も重要であることがわかる<sup>1)</sup>。ダイヤモンドの気相成長における異元素の役割, 表面での反応を実験的に解明するのが我々の研究の目的であり, その第一歩としてダイヤモンド表面上での水素, 酸素, ハロゲンの吸着状態構造, その反応性について調べている<sup>1-10)</sup>。ダイヤモンド表面の化学吸着の研究は, その解析手法を含め, 表面の化学的反応性についての知見が他の炭素材料表面にも共通の点も多いと考えられる。

無機材質研究所では旧ダイヤモンド研究グループにおいてダイヤモンド表面における水素原子, 酸素原子, フッ素原子の化学吸着についての研究を行いその結果をまとめている<sup>1-10)</sup>。本稿ではダイヤモンド表面での塩素化および塩素化表面を経由したダイヤモンド表面の化学修飾について述べる。

ダイヤモンドの気相合成において, CVD 反応の原料ガスとして, 塩素を添加することによって, その成長が促進され, より低温での合成が可能であることが, 報告されている。原料ガスにクロロメタンを用いることによって<sup>11,12)</sup>, メタンを用いたときに比較して CVD 成長が低温下できると報告されており, また Rice 大学のグループは塩素を用いることによって熱フィラメント, プラズマ放電の必要なく, ダイヤモン

ドが合成できることを報告している<sup>13-15)</sup>。水素分子のH-Hの結合解離エネルギーが約 $436\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であるのに対して、塩素分子のCl-Clの結合解離エネルギーは約 $243\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 程度であるので、気相中でのラジカル種の発生に関して、塩素分子が反応のイニシエーターとして作用していることが考えられる。同時に、ダイヤモンド表面での塩素原子の振る舞いにも興味を持たれている。これは前章で述べたフッ素の場合と同様に、塩素の結合種が一本であり、炭化水素分子の塩素置換体からの類推で、ダイヤモンド表面にも同様の結合が形成されることによってダイヤモンド表面炭素原子を $\text{sp}^3$ 混成に維持できることが期待されるからである。ダイヤモンド表面とフッ素との反応からの類推で考えれば、塩素との反応も類似の点があると考えられる。ただし、原子半径の大きさがフッ素と塩素では大きく異なり、ダイヤモンドの格子間隔が小さいことと合わせると全く同じとも考えにくい。またSi表面では塩素の吸着、脱離がエッチング過程の重要なプロセスとしてよく研究されているのに対して、ダイヤモンド表面に関してはその研究例はほとんどない。本章では、水素化および酸化ダイヤモンド表面と塩素分子との相互作用に関して調べ、ダイヤモンド表面に化学吸着した水素原子が塩素分子によって比較的容易に引き抜かれ、塩素吸着状態に移ること、塩素吸着状態が他の分子種との反応性に富んでいることについて述べる。

## 14. 2 実験方法

塩素ガスは、非常に腐食性の強いガスであるため、FTIR分光器内に設置した拡散反射セル内に塩素を供給することが困難であるので、流通型石英製反応管によって反応した。ダイヤモンド粉末試料を石英製の反応管を用いて、塩素ガスと反応させた。塩素ガスは純度99.95%のものをマスフローコントローラを用いて、Arで10%に希釈して用いた。反応ガス流速は $200\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 、反応圧力は1 atmとした。外部加熱によって石英管全体を加熱した。反応後、石英反応管を真空排気後、Ar置換し、試料をFTIR拡散反射セル、あるいは熱天秤を備えた昇温脱離測定装置に移した。拡散反射測定、昇温脱離実験は前章までと同様に行った。XPS測定には前章と同様、B添加半導体ダイヤモンドを用いて、粉末試料と同一反応条件で処理したものを測定した。

## 14. 3 $\text{Cl}_2$ ガスと水素化ダイヤモンド表面との相互作用

図14.1は水素化ダイヤモンド表面を各温度で塩素ガ

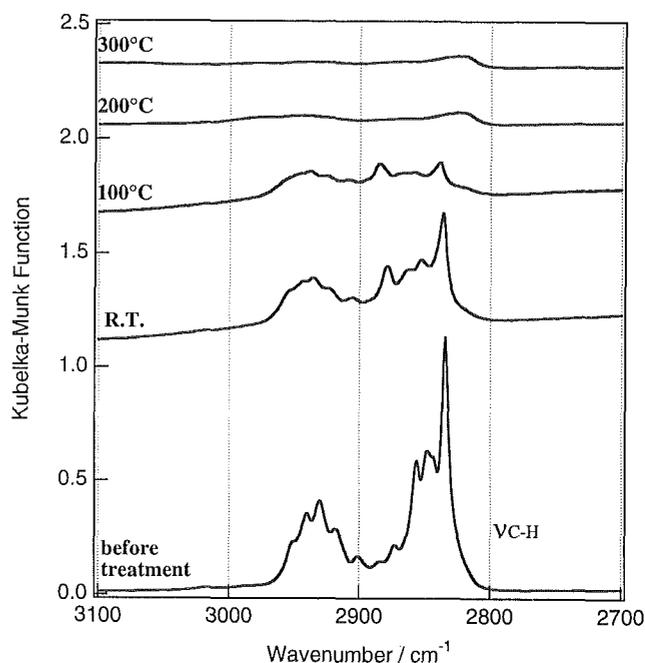


図14.1 水素化ダイヤモンドを塩素中、各温度で処理した後の拡散反射 FTIR スペクトル (a) 反応前, (b) 室温での塩素との反応後, (c) at 100°C, (d) at 200°C, (e) at 300°C

スと60分間反応させた後の拡散反射 FTIR スペクトルである。室温で塩素ガス中と反応させた試料のスペクトルでは、 $2834\text{cm}^{-1}$ のシャープなC-H対称伸縮振動がかなり弱くなっており、C-H伸縮振動のピーク全体の強度も多少、減少している。この $2834\text{cm}^{-1}$ のピークは、 $\text{CH}_2$ の対称伸縮振動であると考えられるが、通常分子の $\text{CH}_2$ 伸縮振動に比較して、非常にシャープであり、強度も強い。これはダイヤモンド表面という立体的に固定されたところの結合なので、振動のエネルギーが揃っているのが理由である。それが、原子半径の大きい塩素が一部に割り込むと、配列が乱れ、強度は実際の水素吸着量の減少以上に減少しピークもブロードになる。(b)のスペクトルから求めたC-H伸縮振動の積分強度は(a)の約40%ではあるが、実際の水素吸着量はもう少し大きいものと考えられる。しかしながら、室温での反応でもかなりの吸着水素が引き抜かれていることは明らかである。反応温度を少し上昇させ、約 $200^\circ\text{C}$ になると、塩素はダイヤモンド表面の吸着水素をほぼすべて引き抜いてしまうことがわかった。図14.2はこの塩素分子によるダイヤモンド表面の化学吸着水素の引き抜きの力を前の第4章述の重水素との置換反応および第7章で述べた酸素分子による引き抜きと比較した。縦軸は各反応温度で処理した後のC-H伸縮振動のピークの積分強度を示した。重水素を用いた実験では、約 $400^\circ\text{C}$ 以上で、一部が置換し始

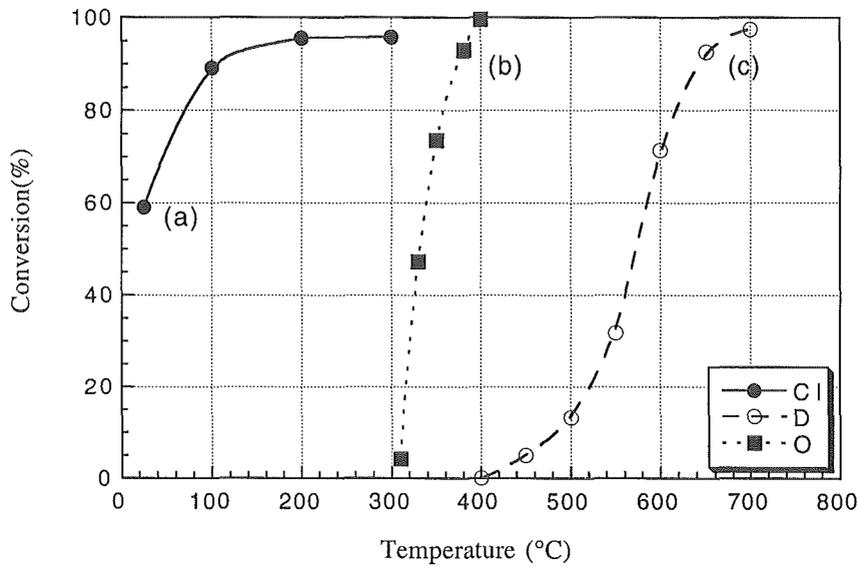


図14.2 塩素、酸素、重水素によるダイヤモンド表面吸着水素の引き抜き温度

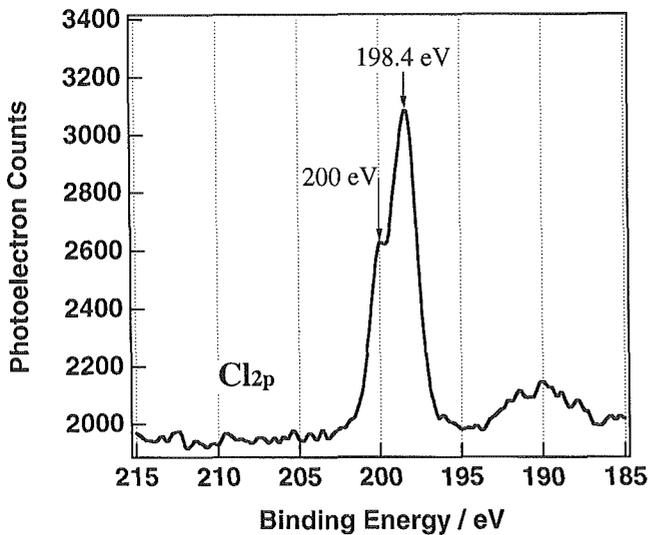


図14.3 塩素と400°Cで反応したダイヤモンド表面のXPSスペクトル

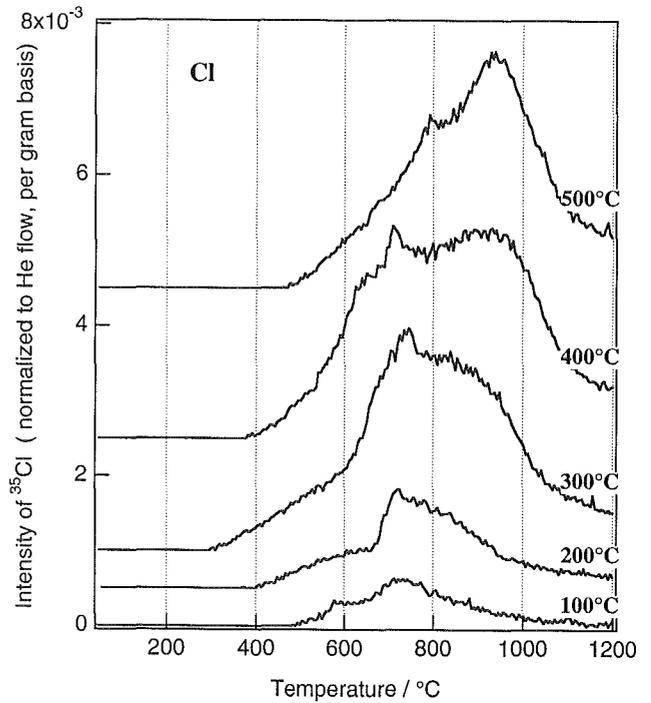


図14.4 各反応温度で塩素と反応させたダイヤモンドからのClのTPDスペクトル昇温速度=10°C/min.  
(a)塩素との反応温度; 100°C,  
(b)at 150°C, (c)at 200°C, (d)at 300°C,  
(e)at 400°C。

め、酸素では約300°Cで水素の引き抜きが始まるのに対して、塩素を用いることによれば、約200°Cで吸着水素のほぼ全部を引き抜くことができる。このことと、塩素添加によるCVD反応時におけるダイヤモンド合成の低温化の報告を重ね合わせて考察すると、塩素分子はより低温でダイヤモンド上の安定な化学吸着水素を引き抜くことによって、ダイヤモンド表面を活性化させ、低温域での反応を促進していることが推測できる。

図14.3は半導体ダイヤモンド単結晶(100)面を用いて、400°Cで塩素と反応した後のXPSスペクトルである。197~203eVにかけてCl<sub>2p</sub>のピークが認められるので、塩素吸着していることは明らかである。ピークが198.4eV(2P<sub>3/2</sub>)を主ピークとして、200eV(2P<sub>1/2</sub>)にも

サブピークが認められる。

#### 14. 4 塩素吸着ダイヤモンド表面からの塩素の脱離

図14.4には再び粉末試料を用いて、前章でも用いた、熱天秤と質量分析計を組み合わせた昇温脱離種分析装置によって、プログラム昇温した際の脱離ガスを質量分析計によって分析した。各反応温度で塩素と反

応させたダイヤモンド表面からの $^{35}\text{Cl}$ の脱離を確認したときの昇温脱離(TPD)スペクトルを示した。(a)の100℃での反応からは試料表面を加熱することによってClが脱離することを確認した。塩素との反応温度が上昇するとともに、 $^{35}\text{Cl}$ の全体の脱離ピークは増大した。また吸着塩素は約250~300℃から脱離することが明らかとなった。さらに400℃で反応した試料からのTPDプロファイルは300℃以下での反応の場合とかなり異なっていることが明らかとなった。

図14.5は塩素との反応温度に対して、TPDスペクトルの $^{35}\text{Cl}$ の脱離ピークの積分強度を示したものである。ダイヤモンド表面に吸着する塩素の量は、反応温度の上昇とともに、増大し、約250~300℃で最大量となる。400℃以上の反応の表面からの塩素の脱離量は最大値と比較するとわずかに減少する。これはTPDプロファイルに見られるように、約300℃付近から塩素の脱離が始まるため、これ以上の温度では塩素吸着量が増えないとともに、表面炭素原子の構造自身も多少変化するものと考えられる。高い反応温度では、ステップエッジや、アイランド状の炭素原子の一部が塩素との反応によってはぎ取られ(言い換えれば部分的なエッチング反応が進行し)、安定な吸着構造の塩素のみが残っているものと考えられる。したがって、400℃で塩素と反応した表面からのTPDプロファイルはピークが高温側にシフトし、微視的な突起が減少することによって吸着量全体もわずかに減少したものと考えられる。

図14.6は各反応温度で塩素で処理したダイヤモンド粉末試料の重量変化について示したものである。室温の反応においても約0.3%の重量増加が認められた。重い塩素原子が水素原子に代わって表面に化学吸着し

たことによって粉末試料重量が増加したものである。反応温度が上昇するのにしたがって、重量増加分は増大し、約250℃の反応で最大値をとり、それ以上では、逆に重量増加分が減少していく傾向にあった。これは上述したように、300℃付近から塩素の脱離が始まるからで、これ以上塩素の吸着量は増大しない。さらにより高温の反応では、塩素がダイヤモンド表面の炭素原子を伴って脱離するようになり、ダイヤモンド表面は塩素によってエッチングされていくことになる。約700℃以上の反応では、ダイヤモンドは塩素との反応によって重量減少し、連続的にエッチングされていくことがわかった。約250~300℃で塩素吸着が最大となることは、TPDの結果とも対応しており、拡散反射FTIRで測定したC-H結合が約200~300℃でほぼ消えている結果とも対応している。この温度域までで、表面吸着水素が塩素に置換したことが明らかである。本実験で用いたダイヤモンド試料は、粉末試料なので、その表面はいろいろな結晶面が混在しているので、正確な算出は出来ないが、主には、(111)、(100)面で構成されていると考えられる。仮に、(111)面ばかり、あるいは(100)面ばかりであると仮定して、表面炭素原子に対する塩素原子の被覆率を見積もった。本実験で用いたダイヤモンド粉末試料の比表面積は約 $20.3\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であり、ダイヤモンド(111)面には、 $30.2\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ の炭素原子が存在するので、単位重量あたりにの表面炭素原子数は $613\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 程度であり、同じく、(100)面では、 $26.1\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ なので、 $529\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ である。表面炭素原子1個につき、水素原子、あるいは塩素原子が1個づつ化学吸着すると仮定すると、本実験での250℃での反応による最大重量増加分1.1wt%は(111)面で約52%、(100)面で、約

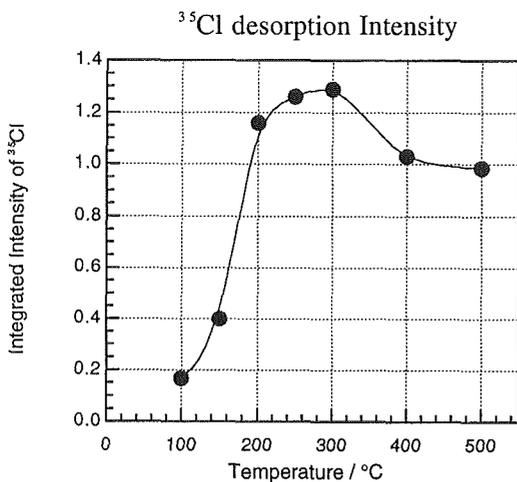


図14.5 Cl脱離ピークの強度と塩素化反応温度との関係

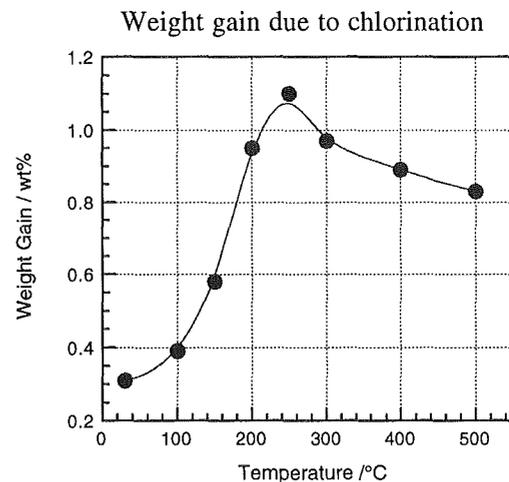


図14.6 ダイヤモンド粉末試料の各温度での塩素化による重量変化

60%の炭素原子に塩素原子が吸着したことになる。1個の炭素原子に複数の塩素原子が吸着した  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{CCl}_3$  状態が生じているとすれば、この値はもっと小さくなる。表面の水素原子がほぼ100%引き抜かれていることを考えると、この値は小さいとも思われるが、この理由は塩素原子の大きさにあると考えられる。表14.1には、各元素のイオン半径、ファン・デル・ワールス半径を示した。たとえば、ダイヤモンド(111)面では、最表面の隣接炭素-炭素間の距離が $2.56 \text{ \AA}$ であるのに対して、水素原子の半径の $1.20 \text{ \AA}$ はその2分の1に比較して小さい、フッ素原子についても、約2分の1よりわずかに大きい程度であるのに対して、塩素原子の大きさは $1.80 \text{ \AA}$ とかなり大きい。図14.7に示すように、塩素原子が最隣接の炭素原子に吸着しようとするれば、(b)のように重なり合ってしまう、反発し合うことになる。吸着塩素同士が重なり合わないためには、図14.7(c)のように幾つかの炭素原子を飛ばした状態とならざるを得ない。したがって表面炭素原子に対する被覆率はかなり小さなものになってしまう。計算上、全くとんりの塩素同士が相互作用しないのは、表面炭素原子3つに対して、塩素原子1つの割合で化学吸着した場合である。図14.1の拡散反射 FTIR スペクトルに C-H 伸縮振動がほとんど認められなくなっているの、あいだの炭素原子に結合していた水素原子も、引き抜かれ、炭素原子が未結合手(ラジカル)を残したままの状態にあるものと推測される。図14.7(c)には、模式的に塩素原子を一つの炭素原子と結合した真上にある状態で表現したが、となりの炭素原子がラジカル状態にあるとすれば、吸着塩素は容易に、となりの炭素原子に移ることができるものと推定される。塩素同士の反発のため、被覆率はある程度で限られてしまう。その結果、比較的低温でも塩素原子はダイヤモンド表面上を動きまわられる状態にあると考えられる。塩素吸着のこのような状態は非常に不安定であり、化学的に活性であることが予測される。

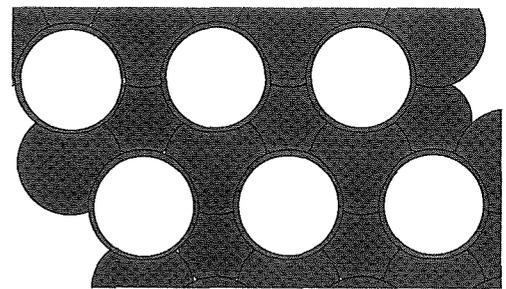
#### 14. 5 塩素吸着表面とルイス塩基との反応

図14.8は水素化ダイヤモンド表面を塩素と $400^\circ\text{C}$ で反応した試料を、反応管を真空排気したのち、室温で大気中に曝した後のダイヤモンド表面の拡散反射

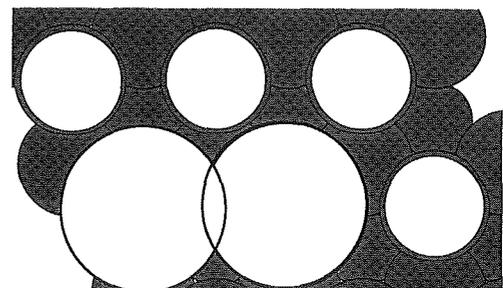
表14.1 イオン半径(nm)

F	0.131 - 0.135
Cl	0.181

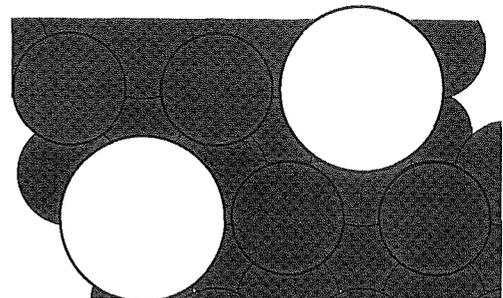
FTIR スペクトルである。図14.8(b)は塩素と反応後、室温で5分間放置した後、窒素中で拡散反射測定したものである。 $2700\sim 3000\text{cm}^{-1}$ の C-H 伸縮振動のピークはほぼ消失している。 $1000\sim 1300\text{cm}^{-1}$ にかけて弱いブロードなピークと、 $3400\sim 3650\text{cm}^{-1}$ にかけて弱いピークが認められる。約60分後にはこの $3400\sim 3650\text{cm}^{-1}$ にかけてのピークがより明確になってきている。この $1000\sim 1300\text{cm}^{-1}$ にかけてのピークは C-O 伸縮振動のものであり、 $3400\sim 3650\text{cm}^{-1}$ にかけてのピークは O-H 伸縮振動によるピークである。酸化ダイヤモンド表面の含酸素基の上に物理吸着的に吸着する水の O-H の振動に比較すると構造が明確でシャープであることが解



(a) 表面炭素原子に水素が吸着しているモデル  
水素原子は炭素原子に比較して半径がかなり小さいのでとなり同士がまったく干渉しない。  
灰色の丸が炭素原子。白丸が水素原子。



(b) 隣り合う表面炭素原子に塩素が吸着しようとしたとき、塩素原子の半径が大きすぎるため、隣り同士がぶつかり合ってしまう、反発する。小白丸は水素原子。大白丸は塩素原子。



(c) 塩素原子が隣り同士反発しないためには、水素を残したままであるか、あるいは、裸の炭素原子(ラジカル)を残した状態が必要であり、最大被覆率は100%近くにはならない。

図14.7 ダイヤモンド(111)表面への塩素吸着のモデル

る。このピークは真空中で200℃程度の加熱では消失しない。またこのとき1650 $\text{cm}^{-1}$ にも鋭いピークが新たに出現している。これはO-H変角振動によるものである。この結果より、ダイヤモンドの塩素吸着表面を大気中に放置するとダイヤモンド表面にO-H基が生成することが明らかになった。このO-H基の生成が大気中の酸素との反応によるのか、水蒸気との反応によるのかを確認するために、塩素ガスとの反応後、室温まで冷却した後反応管に酸素、飽和水蒸気を通じて反応を行ったところ、酸素分子とはまったく反応せず、水蒸気のみと反応し、図14.8(c)と同様のスペクトルを与えた。これは、室温ではダイヤモンド表面に塩素が存在している状態なので、電気陰性度の高い塩素が炭素から電子を吸引する結果、塩素が吸着した表面の炭素原子は電子不足状態になっており、そこに水分子が求核的に近づき反応するのではないかと考えられる。酸素分子は反応せず、水分子が反応することから、水分子のルイス塩基としての振る舞いが、塩素吸着ダイヤモンド表面に対する高い反応性を発現させているものと考えられる。

図14.9には塩素吸着状態のダイヤモンド表面を400℃で水蒸気と反応させたときの結果を示した。塩素吸着表面と水蒸気との反応は低温での反応時のみO-H基を生成し、高温では、O-H基が生成しないこ

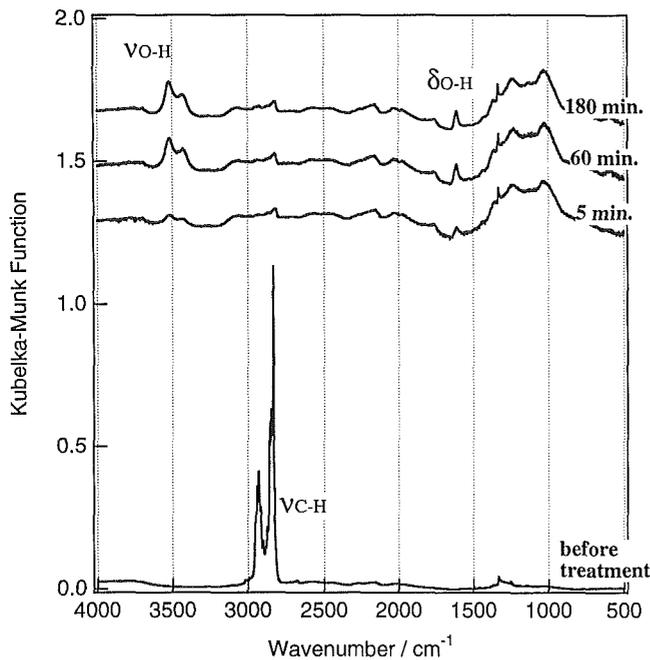


図14.8 塩素と400℃で反応後、室温で大気に曝した後の拡散反射FTIRスペクトル  
(a)反応前、(b)塩素と400℃で反応後、大気中に5分間放置、(c)60分間放置、(d)180分間放置。

とが明らかとなった。400℃では上述した昇温脱離実験の結果より、吸着塩素の脱離が支配的に起きるので、ダイヤモンド表面は水蒸気によって酸化が進行し、O-H基の生成ではなく、酸素による酸化と同じくダイヤモンド表面にC=O、C-Oの吸着種を形成する。これは、室温のような低温下とは、反応経路の主体が異なり、吸着塩素の脱離が第一に起こり、その結果生じたラジカルサイトが反応点になるので、酸素、水とも同様の反応性を示すものと考えられる。

同じく、ルイス塩基であるアンモニアと塩素吸着表面との反応を調べた。図14.10は、室温と400℃で比較したものである。室温での反応では、3000~3400 $\text{cm}^{-1}$ にかけてブロードではあるが強いN-H伸縮振動のピークが認められ、1440 $\text{cm}^{-1}$ 付近にはN-Hの変角振動によるシャープなピークが認められる。2800 $\text{cm}^{-1}$ に小さく鋭いC-H伸縮振動のピークも見られるが、その水素源はアンモニア分子からの移動であると考えられる。塩素吸着面の大部分はアンモニアとの反応によってNH、あるいはNH<sub>2</sub>基に変化したものである。塩素が脱離する400℃の反応ではN-Hの伸縮振動が小さなものではあるが、3300~3400 $\text{cm}^{-1}$ 付近に認められる。塩素が脱離を始めるためにむしろアンモニア分子から

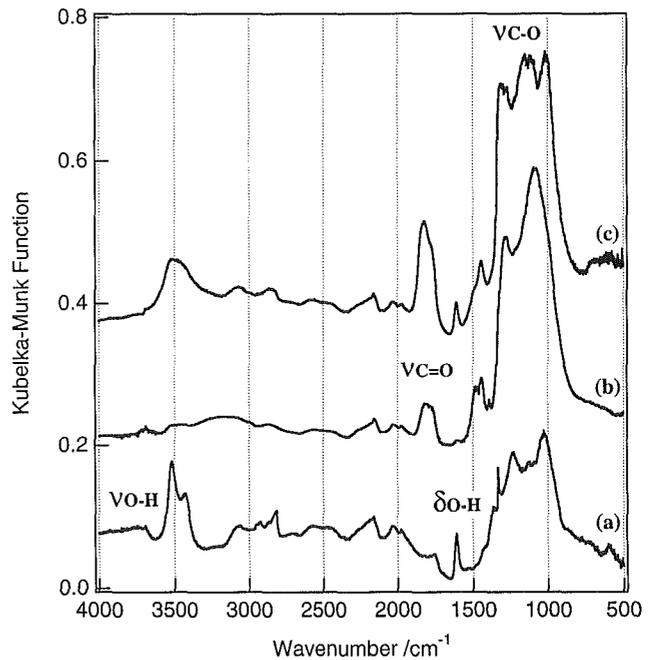


図14.9 重水素化ダイヤモンドを塩素および水蒸気と反応させたときの拡散反射FTIRスペクトル  
(a)塩素と400℃で反応した後、室温で水蒸気と反応、(b)塩素と400℃で反応した後、400℃で水蒸気と反応、(c)塩素と水蒸気の混合気と400℃で反応。

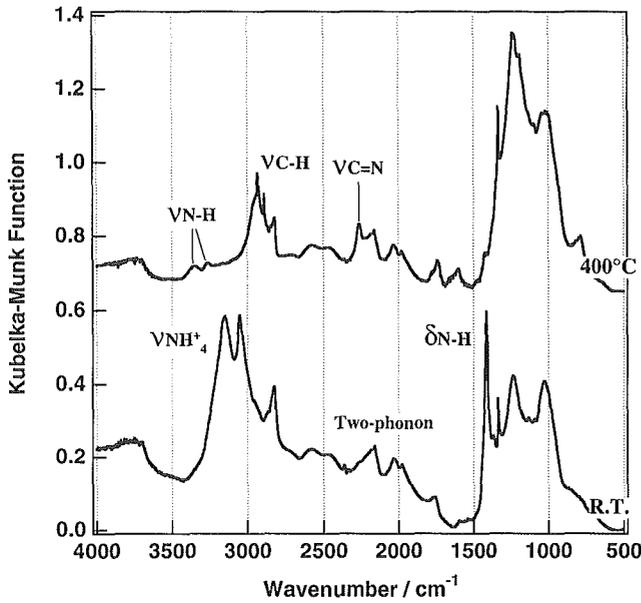


図14.10 水素化ダイヤモンドを塩素と400°Cで反応後、アンモニアと反応させたときの拡散反射 FTIR スペクトル  
 (a) 塩素との反応後、室温でアンモニア (NH<sub>3</sub>) と反応, (b) 塩素との反応後、450°C でアンモニアと反応。

水素原子を引き抜き、ダイヤモンド表面に C-H 結合を生成してしまう。また、室温での反応により生じる N-H の伸縮振動ピークと高温での反応の N-H 伸縮振動ピークのピーク位置がかなり異なるが、これは室温での反応では、アンモニアの吸着により NH<sub>2</sub>基が生成するが、塩素原子も表面に残っている。ダイヤモンド表面上では、NH<sub>2</sub>基と塩素が共存し、影響し合い NH<sub>2</sub> と塩素原子間にイオン結合的な作用が生じ、N-H 伸縮振動のピークは NH<sub>4</sub>Cl のように低波数側に大きくシフトするものと考えられる。

これら水蒸気とのアンモニアとの反応から予測されるのは、塩素吸着表面は室温でさえ反応性が高く、酸素、水素といった分子とは反応しないが、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> といういわゆるルイス塩基とは反応を起こすことが明らかとなった。図14.11、図14.12にはダイヤモンドの塩素吸着表面と水分子、アンモニア分子とが起こす反応についてまとめた。

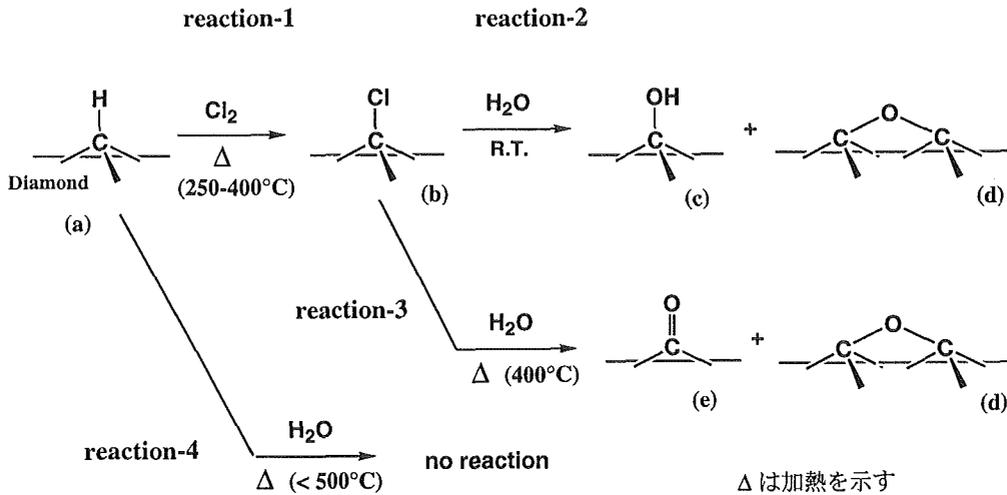


図14.11 ダイヤモンド表面と塩素および水分子との反応

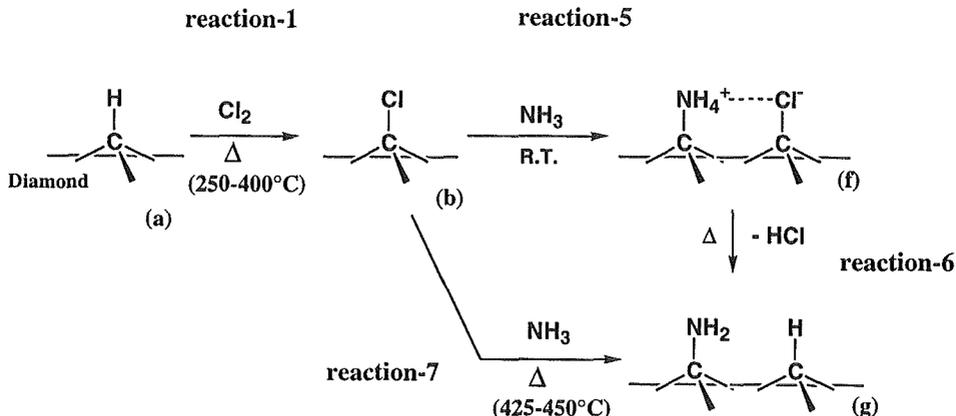


図14.12 ダイヤモンド表面と塩素およびアンモニア分子との反応

## 14. 6 まとめ

本章では、水素化ダイヤモンド表面と塩素分子との反応の研究によって、以下のことを明らかにした。

- 1) 塩素分子は比較的低温でダイヤモンド表面の化学吸着水素を引き抜き、塩素吸着状態を形成する。この水素引き抜き温度は、フッ素に比較すれば高いが、酸素に比較するとかなり低いものとなっていた。
- 2) 塩素吸着状態は熱的にはそれほど安定ではなく、約400℃の加熱で吸着塩素は脱離してしまうことが明らかとなった。主な脱離種は塩素であり、ダイヤモンド表面の炭素原子を伴わずに塩素のみが脱離することが明らかとなった。炭素-水素結合の結合解離エネルギーが約412kJ・mol<sup>-1</sup>であるのに対して、炭素-塩素間の結合解離エネルギーは約338kJ・mol<sup>-1</sup>であり、かなり小さいことと、さらに原子半径の大きさによる立体的な障害から、吸着塩素は容易に炭素との結合を解裂して脱離していくものと考えられる。この点は前章で述べたフッ素の場合とは大きく異なる。CVD反応のようなダイヤモンド結晶の成長を考えたときには、塩素はダイヤモンド表面にある程度は吸着しやすく、化学吸着状態を形成して、ダイヤモンド表面構造を安定化するが、また同時に比較的容易に脱離して他の系と置き換わる特性を持つものと考えられる。これは、塩素が反応中間体として、表面に存在していることを示唆しており、現実のCVD法において、塩素添加が合成温度の低温下など、結晶成長を促進していることを裏付けるものであると考えられる。
- 3) 塩素吸着表面は室温で、酸素分子とは反応しないが、水、アンモニア分子とは反応し、高い反応性を示すことが明らかとなった。

## 共同研究者

本研究は特別研究員山本一雄博士(現神奈川工科大学)、凸版印刷(株)蒲生西谷美香博士(現科学技術振興事業団)、住友SiTiX(株)下崎新二氏、ライス大学化学科Robin E. Rawles博士との共同研究の結果である。

## 謝辞

本研究の一部は科学技術庁振興調整費'炭素の高配位数化機構解明に関する研究として行われた。塩素化反応の解析には、客員研究官鈴木俊光教授(関西大学)の有用な議論をいただいた。

## 参考文献

- 1) T. Ando, S. Inoue, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, O. Yamada, and T. Nakano, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 89, 749 (1993).
- 2) T. Ando, M. Ishii, M. Kamo, and Y. Sato, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 89, 1383 (1993).
- 3) T. Ando, M. Ishii, M. Kamo, and Y. Sato, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 89, 1783 (1993).
- 4) T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo, and Y. Sato, *Physical Review B* 48, 18348 (1993).
- 5) T. Ando, J. Tanaka, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, N. Ohashi, and S. Shimosaki, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 89, 3105 (1993).
- 6) T. Ando, K. Yamamoto, M. Ishii, M. Kamo, and Y. Sato, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 89, 3635 (1993).
- 7) T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, Y. Sato, and M. Kamo, *Diamond and Related Materials* 3, 975 (1994).
- 8) T. Ando, M. Ishii, M. Kamo, and Y. Sato, *Diamond and Related Materials* 4, 607 (1995).
- 9) T. Ando, K. Yamamoto, M. Kamo, Y. Sato, Y. Takamatsu, S. Kawasaki, F. Okino, and H. Touhara, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 91, 3209 (1995).
- 10) T. Ando, K. Yamamoto, S. Suehara, M. Kamo, Y. Sato, S. Shimosaki, and M. N. Gamo, "Interaction of Chlorine with Hydrogenated Diamond Surface", *Journal of the Chinese Chemical Society* 42, 285 (1995).
- 11) D. E. Patterson, C. J. Chu, B. J. Bai, Z. L. Xiao, N. J. Komplin, R. H. Hauge and J. L. Margrave, *Proceeding of the Second International Symposium on Diamond Materials*, Vol. 91-8, pp.3-11, the Electrochemical Society Meeting, Oct. 21, (1991).
- 12) D. E. Patterson, B. J. Bai, C. J. Chu, R. H. Hauge and J. L. Margrave, *New Diamond Science and Technology (Proc. 2nd International Conference on New Diamond Science and Technology)*, R. Messier and J. T. Glass, eds., MRS International Conference Proceedings Series (Materials Research Society, PA, p.433 (1991).
- 13) M. S. Wong and C. H. Wu, *Diamond Relat. Mater.*, 1, 369 (1992).
- 14) R. A. Rudder, G. C. Hudson, J. B. Posthill, R. E. Thomas and R. J. Markunas, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 791 (1991).
- 15) M. Kadono, T. Inoue, A. Miyazaki and S. Yamazaki, *Appl. Phys. Lett.*, 61, 772 (1992).
- 16) H. Maeda, M. Irie, T. Hino, K. Kusakabe and S. Morooka,

- Diamond Relat. Mater.*, 3, 1072 (1994). (1977).
- 17) C. H. Chu and M. H. Hon, *Diamond Relat. Mater.*, 2, 311 (1993). 21) R. Sappok and H. P. Boehm, *Carbon*, 6, 283 (1968).
- 18) F. C.-N. Hong, J. C. Hsieh, J.-J. Wu, G.-T. Liang and J.-H. Hwang, *Diamond Relat. Mater.*, 2, 365 (1993). 22) V. F. Loktev et al. *Carbon*, 29, 817 (1991).
- 19) T. Nakajima and N. Watanabe, *Graphite Fluorides and Carbon Fluorine Compounds*, CRC Press, Florida (1991). 23) S. Evans and C. E. Riley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 82, 541 (1986).
- 20) P. Cadman, J. D. Scott and J. M. Thomas, *Carbon*, 15, 75 (1977). 24) A. Freedman and C. D. Stinespring, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 1194 (1990).
- 27) 例えば 堀口博, 赤外吸収図説総覧, 三共出版(1973)など

## 第15章 残された問題と将来展望

ここでは、機能性材料を開発するための基盤的な研究という立場から、各課題ごとに概観を試みる。

### 15. 1 cBN 合成に関する研究について

今期における集中的な研究にもかかわらず現在のcBN合成技術をダイヤモンド気相成長技術の初期(1983年以前)の相純度、結晶形態などと比較した場合、依然としてその水準に至っていない。しかし、今期に整備した装置の大部分が試作的要素を多く有し、計画した水準での実験が可能になったのは最終の1、2年であったことを考慮に入れると、本格的な取り組みは次期にあると言える。そこで、当初からの計画に加え、今期における我々自身の実験、またこの間の他機関からの報告をもとに、今後の研究においてどのような点に留意することが必要かを改めて検討して再出発する必要がある。以下には、今後の研究において考慮すべき点をまとめてみた。

- 1) 合成実験：すでに一部実行されていることであるが、分子あるいはラジカルビームを用いた実験は、ビーム中の成分を分析できること、反応が主として基板表面で起こるという意味でより制御性の高い方法であり、まだ試行錯誤の段階にあるcBNの合成実験には重要な手法であると考えられる。この場合、プリカーサーとしてB、Nの両方を含む分子の利用も一つの方向であろう。さらに、基板として高圧合成cBN単結晶(あるいはダイヤモンド)を用いることによって生成条件の探索をより効率的に探索できるはずである(これは核形成条件よりも成長条件の方が広いとの予測に立っている)。また、酸素が妨害要因となる可能性があり、酸素ガスのみでなく水蒸気などの酸素を含むガスの混入を抑制し、その効果を調べることも必要であろう。
- 2) 表面の研究：今期の実験で初めて水素吸着と表面構造に関するデータが得られた。ダイヤモンドの場合と同様、表面構造と水素、ハロゲンなどの吸着との関係を調べることも合成への重要なヒントを与えてくれるものと期待される。
- 3) cBNの諸性質に関する研究：今期の計画に取り入れることを計画したが実行できなかったことに、

高圧合成cBNの諸性質、特に光学的、電気的な性質の測定がある。今後合成への努力と平行して研究を行うことにより、その材料としての特異性、有用性を明らかにしていくことも、合成とらんで重要な課題である。

- 4) 理論的研究：B-N系の化学(反応、構造化学)をより深く知ることと同時に、着眼点の的確な理論的予測は合成法や合成条件を考える上で重要な役割を果たす可能性がある。今期当所で行なわれた計算、他機関で行なわれた計算などで示された水素やフッ素の果たす構造化学的な役割は興味深い。

### 15. 2 ダイヤモンドに関する研究について

- 1) エピタキシャル成長：シリコンのヘテロエピタキシャル成長については中間層の生成を示す興味ある結果が得られた。一方今期の最も重要な成果はダイヤモンドを基板としたホモエピタキシャル成長実験において、初めて{111}面上で結晶性の高いエピタキシャル膜の合成条件が見出されたこと、またこの条件では水素の取り込みが少ないことなどである。今後は高結晶性薄膜試料の評価法を取り入れていくことによって、さらに結晶性を高めていくことが期待される。永年の懸案が解決の方向に向かって進展している。
- 2) ダイヤモンドの不純物制御に関する研究：リンドーブによって得られたn型半導体については、キャリア移動度を改善するなどの技術的な改善とともに、p-n接合の特性についての測定が計画されている。このリンドーブに関する研究も永年の試みにもかかわらず成功していなかった重要な課題である。今後の方向として、より多種の元素を対象とし系統的な不純物ドーブとドーブした試料の性質(特に光学的、電気的性質)を調べる研究がある。これは純粋なダイヤモンドの持たない新しい機能のダイヤモンドへ賦与という意味で重要な課題であり、しかもまだ未開拓な分野である。気相中の成分が成長に与える影響も重要な課題である。これまでも、気相中の酸素が成長速度、結晶性などに対して影響を与えること(特に良い効

果)は知られていたが、今期の成果から、シリコン、ホウ素などの不純物の取り込みに対しても明確な影響をもつことが立証された。これらの事実は、不純物ドーピングの実験にはつきものの気相中の種々の化学種の種々の影響に注意を払う必要があるということであり、化学種が及ぼす不純物の取り込みと結晶成長(速度, 結晶性)に与える影響という、かなり大きな分野に踏み込むことを意味している。

### 15. 3 評価に関する研究について

試料の評価研究を通して今期に整備した評価装置が有用であることが示された。今後はさらに研究の進展に伴って、目的により適した手法を開発、整備していくことが必要である。一つの方向はより高い結晶性をもつ薄膜試料の評価法を開発あるいは導入することである。特に数値で表現できる評価法は、例えば合成の最適条件を探す上での的確なフィードバックを行なうために必須であり、次期の中心課題の一つである。自由励起子の緩和時間、フォトホール効果による光励起で生成したキャリアの移動度測定などもその例である。

### 15. 4 基盤技術に関する研究について

#### (1) 熱プラズマ・プロセッシング

今期における熱プラズマによる処理による原材料の構造・組成・組織への効果を、いくつかの典型的な化合物を対象に研究してきた。さらに性質への効果についても調べ、実用的な価値をもつプロセッシングが可能であることを示すことができた。今後は、今期開発したパルスプラズマ装置も利用し、さらに制御性と処理の多様性(材料の化学修飾, 表面修飾など)を向上させ、通常的手法では困難な材料合成への応用法を開発することが主要課題の一つである。

#### (2) ダイヤモンドの表面化学に関する研究

今期得られた成果は粉末ダイヤモンドを利用した研究と、共同研究による単結晶表面に関するものである。単結晶に関しては、当所においても研究を行なえるよう装置の整備を進めてきた。今後はレーザー分光法(SFG), 高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)による単結晶についての実験を進める計画である。一方これまでの成果は新しいプロジェクトに発展し、大学など外部の専門家と協力してダイヤモンド表面に有機分子を結合させるなどの研究が進められている。

## 第16章 研究成果

## 16. 1 発表論文

## 16. 1. 1 オリジナル

## (1) 国内

(専門誌)

萩尾 剛, 小林和夫, 佐藤忠夫, “ホウ酸メラミンの熱分解によるBNの生成” J. Ceram. Soc. Japan 102, 1051(1994)

田中耕二, 末原 茂, “B-C-N 薄膜の光電子スペクトル解析” 電子情報通信学会誌(C-II), J-78-C-II, 384(1995)

田中耕二 “サドルフィールド型イオン源によるBN膜における窒素イオンの役割” 電子情報通信学会誌(C-II), J-79-C-II, 191(1996)

三重野正寛, “Lattice Distortion of Microcrystalline Cubic Boron Nitride Measured by X-Ray Diffraction”, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1236(1997)

畑野東一, “直流放電における基板前面の電荷分布”, 真空, 40, 792(1997)

(プロシーディングス, 単行本)

安藤寿浩, 相澤 俊, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 安齊武, 山本浩義, 和田昭英, 堂免一成, 広瀬千秋 “Vibrational Spectroscopic Study of Hydrogenated Diamond Surfaces by Infrared-visible Sum-frequency Generation (SFG)” Adv. New Diamond Sci. and Tech. p.461(1994)

安藤寿浩, 山本一雄, 石井紀彦, 加茂睦和, 佐藤洋一郎 “Oxidation of Diamond Surfaces studied by FTIR, TPD and TPR Spectroscopies” Adv. New Diamond Sci. and Tech. p.431(1994)

相澤 俊, 安藤寿浩, 加茂睦和, 佐藤洋一郎 “Exchange of Hydrogen on Diamond (111) Surface with Gas-Phase Deuterium” Adv. New Diamond Sci. and Tech. p.457(1994)

田中 滋, 生駒圭子, 清田英夫, 田中順三, 加茂睦和, 佐藤洋一郎 “Compositional inhomogeneity of Diamond-Grown Si Substrates Evaluated by Auger Electron Spectroscopy” Adv. New Diamond Sci. and Tech. p.481(1994)

石垣隆正, 守吉佑介, 渡辺隆行, 神沢 淳, “Influence

of Induction Plasma Treatment on Compositional Modification of Titanium Carbide Powders” Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14A, 653(1994)

安藤寿浩, 羽田 肇, 赤石 實, 佐藤洋一郎, 加茂睦和 “Secondary Ion Mass Spectrometric Study of p-doped Homoepitaxially Grown Diamond” Proc. 2nd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater. p.245(1995)

多留谷政良, 高井義造, 志水隆一, 安藤寿浩, 加茂睦和, 板東義雄 “Characterization of defect structures of homoepitaxial diamond by cross-sectional TEM” Proc. 2nd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater. p.261, (1995)

友景 肇, 佐藤 浩, 清田英夫, 安藤寿浩 “EBIC and SDLTS measurements on boron-doped homoepitaxially grown diamond” Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.163(1997)

沖野不二雄, 松沢正行, 東原秀和, 安藤寿浩, 佐藤洋一郎 “Direct thermal fluorination of diamond surfaces” Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p. 219(1997)

清田英夫, 大串英世, 安藤寿浩, 佐藤洋一郎 “Semiconducting properties of homoepitaxially grown diamond (001) film” Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.167(1997)

蒲生西谷美香, R. E. Rowles, 山本一雄, 佐藤洋一郎, 安藤寿浩 “Interaction of chlorine with hydrogenated diamond surface” Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.121(1997)

蒲生西谷美香, 安藤寿浩, 山本一雄, 佐藤洋一郎 “Nucleation and growth of oriented diamond on Si (100) by bias-assisted chemical vapor deposition” Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.263 (1997)

安藤寿浩, 山本一雄, 石井紀彦, 佐藤洋一郎 “Oxidation chemistry of diamond surfaces studied by fourier-transform infrared and temperature-programmed desorption spectroscopies” Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.241(1997)

安藤寿浩, 相澤 俊, 関田正實, 和田昭英, 堂免一成, 広瀬千秋 “Optical and electron vibrational

- spectroscopies of hydrogen chemisorption on diamond surfaces" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.249(1997)
- 安藤寿浩, 山本一雄, 佐藤洋一郎, 蒲生西谷美香, R. Haubner "Fourier-transform infrared and temperature-programmed desorption spectroscopic study on the oxidation of diamond surfaces using nitrous and nitric oxide" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.261(1997)
- 関田正實, 安藤寿浩, "Instrumentation for the SFG experiments at NIRIM" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.251(1997)
- 蒲生西谷美香, 渡邊賢司, 安藤寿浩, "Interfacial structures of oriented diamond on Si(100) characterized by confocal Raman spectroscopy" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.115(1997)
- 渡邊賢司, S. C. Lawson, 磯谷順一, 神田久生, 佐藤洋一郎, "Optical Properties of Synthetic Type-IIb Diamond" Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.189(1997)
- O. A. Louchev, 佐藤洋一郎, P. A. Dennig, "Influence of nanoscale surface roughness on adsorption/desorption phenomena and nucleation in CVD diamond growth", Proc. 4th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.255(1997)
- X. Fan, 石垣隆正, "In-flight Nitridation and Carburization of MoSi<sub>2</sub> Powders as an Elementary Process of Reactive Spray Coating" Proc. 5th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p.303(1998)
- 石垣隆正, X. Fan, T. Sakuta, "Generation of Induction Thermal Plasma with Pulse-modulated Condition" Proc. 5th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., 299(1998)
- 渡邊賢司, S. C. Lawson, 磯谷順一, 神田久生, 佐藤洋一郎, "Spectroscopic study for boron-doped diamond", Proc. 5th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p. 101(1998).
- (2) 国外  
(専門誌)
- 安藤寿浩, 井上 悟, 石井紀彦, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 山田 理, 中野辰彦 "Fourier-transform Infrared Photoacoustic Studies of Hydrogenated Diamond Surfaces" J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 749(1993)
- 安藤寿浩, 石井紀彦, 加茂睦和, 佐藤洋一郎 "Diffuse Reflectance Infrared Fourier-transform Study of the Plasma-Hydrogenation of Diamond Surfaces" J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 1389(1993)
- 安藤寿浩, 石井紀彦, 加茂睦和, 佐藤洋一郎 "Thermal Hydrogenation of Diamond Surfaces studied by Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared, Temperature-programmed Desorption and Laser Raman Spectroscopy" J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 1783(1993)
- 相澤 俊, 安藤寿浩, 加茂睦和, 佐藤洋一郎 "High-resolution electron-energy-loss spectroscopic study of epitaxially grown diamond (111) and (100) surfaces" Phys. Rev. B 48, 18348(1993)
- 安藤寿浩, 田中順三, 石井紀彦, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 大橋直樹, 下崎新二 "Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared Study of the Plasma-Fluorination of Diamond Surfaces using a Microwave Discharge in CF<sub>4</sub>" J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, 3105(1993)
- 安藤寿浩, 山本一雄, 石井紀彦, 加茂睦和, 佐藤洋一郎 "Vapour-phase Oxidation of Diamond Surfaces in O<sub>2</sub> studied by Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared and Temperature-programmed Desorption Spectroscopy" J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, 3635(1993)
- 石垣隆正, 板東義雄, 守吉佑介, M. I. Boulos, "Deposition from the Vapor Phase during Induction Plasma Treatment of Alumina Powders" J. Mater. Sci. 28, 4223(1993)
- S. Lawson, 神田久生, 関田正實, "New nickel-related optical absorption in high-pressure synthetic diamond" Phil. Mag. B 68, 39(1993)
- M. Hubacek, 佐藤忠夫, 石井敏彦, "A Coexistence of Boron Nitride and Boric Oxide" J. Solid State Chem. 109, 384(1994)
- 佐藤忠夫, "An Effective Anion Series for the Catalysis of the Formation of Rhombohedral Boron Nitride (rBN)" Jap. J. Appl. Phys. Series 10, 158(1994)
- L. J. Terminerllo, A. Chaiken, D. A. Lapiano-Smith, G. L. Doll, 佐藤忠夫, "Morphology and bonding measured from boron-nitride powders and films using near-edge X-ray absorption fine structure" J. Vacuum Sci. Technol. A12(4) 2462(1994)

- 松本精一郎, 平林敬二 “Flattened Diamond Crystals Synthesized by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition in CO-H<sub>2</sub> System” *J. Appl. Phys.* 75, 1511 (1994)
- 松本精一郎, J. Laimer, 下川正樹 “Growth of Diamond in a Pulsed Microwave Discharge” *Diamond and Related Materials* 3, 231 (1994)
- 安藤寿浩, 相澤 俊, 山本一雄, 佐藤洋一郎, 加茂睦和 “The chemisorption of hydrogen on diamond surfaces studied by high resolution electron energy-loss spectroscopy” *Diamond and Related Mater.* 3, 975 (1994)
- J. Laimer, 松本精一郎 “Atomic Hydrogen Concentrations in Pulsed Microwave Discharges Used for Diamond Synthesis”, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 14, 117 (1994)
- 安藤寿浩・石井紀彦・加茂睦和・佐藤洋一郎 “H-D Exchange Reaction on Diamond Surfaces Studied by Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared Spectroscopy” *Diamond and Related Mater.* 4, 607 (1994)
- 野洲栄治, 大橋直樹, 安藤寿浩, 田中順三, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 清田英夫, “Hall mobility and carrier concentration of boron-doped homo-epitaxially grown diamond (001) films” *Diamond and Related Mater.* 4, 59 (1994)
- 関田正實, 宮沢靖人, 森田章二, 関和秀和, 佐藤洋一郎, “Strong Tb<sup>3+</sup> emission of TbAlO<sub>3</sub> at room temperature” *Appl. Phys. Lett.* 65(19) 2380 (1994)
- S. C. Lawson, 神田久生, 清田英夫, 堤 隆裕, 川原田洋, “Cathodoluminescence from high-pressure synthetic and chemical-vapor-deposited diamond” *J. Appl. Phys.* 77(4), 15 (1994)
- M. Hubacek, 佐藤忠夫, “Preparation and Properties of a Compound in the B-C-N System” *J. Solid State Chem.* 114, 258 (1995)
- 安藤寿浩, 山本一雄, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 高松芳典, 川崎晋二, 沖野不二雄, 東原秀和 “Diffuse Reflectance Infrared Fourier-transform Study of the Direct Thermal Fluorination of Diamond Powder Surfaces” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91, 3209 (1995)
- K. K. Chattopadhyay, 松本精一郎 “Diamond Synthesis by Capacitively Coupled Radio Frequency Plasma with the Addition of Direct Current Power” *Appl. Phys. Lett.* 67, 3972 (1995)
- 山本一雄, 末原 茂, 安藤寿浩, 菱田俊一, 加茂睦和, 佐藤洋一郎 “Valence-band spectra of hydrogenated diamond (111) surface” *Diamond and Related Mater.* 4, 520 (1995)
- 相澤 俊, 安藤寿浩, 山本一雄, 加茂睦和, 佐藤洋一郎 “Surface Vibrational Studies of CVD Diamond” *Diamond and Related Mater.* 4, 600 (1995)
- 安斎 武, 堂免一成, 廣瀬千秋, 安藤寿浩, 佐藤洋一郎 “Vibrational sum-frequency generation spectroscopy of a homoepitaxially-grown diamond C (100) surface” *J. Molecular Structure* 352/353, 455 (1995)
- 安藤寿浩, 山本一雄, 末原 茂, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 下崎新二, 蒲生美香 “Interaction of Chlorine with Hydrogenated Diamond Surface” *J. Chinese Chem. Soc.* 42, 285 (1995)
- 清田英夫, 松島英一, 佐藤啓介, 大串英世, 安藤寿浩, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 飯田晶盛 “Electrical properties of schottky barrier formed on as-grown and oxidized surface of homoepitaxially grown diamond (001) film” *Appl. Phys. Lett.* 67, 3596 (1995)
- 石垣隆正, J. Jurewicz, 田中順三, 守吉佑介, M. I. Boulos, “Compositional Modification of Titanium Carbide Powders by Induction Plasma Treatment” *J. Mater. Sci.* 30, 883 (1995)
- 石垣隆正, 佐藤忠夫, 守吉佑介, M. I. Boulos, “Influence of Plasma Modification of Titanium Carbide Powder on Its Sintering Properties” *J. Mater. Sci. Lett.* 14, 1694 (1995)
- 松本精一郎, 西田典弘, 明石和夫, 須貝賢一 “Preparation of BN films by r.f. thermal plasma Chemical vapour deposition” *J. Mater. Sci.* 31, 713 (1996)
- 安藤寿浩, 羽田 肇, 赤石 實, 佐藤洋一郎, 加茂睦和 “Oxygen impurities at the homoepitaxially grown diamond-substrate interface analyzed by secondary ion mass spectrometry” *Diamond and Related Mater.*, 5, 34 (1996)
- 安藤寿浩, 山本一雄, 高松芳典, 川崎晋二, 沖野不二雄, 栗原秀和, 加茂睦和, 佐藤洋一郎 “Direct Interaction of Elemental Fluorine with Diamond Surfaces”, *Diamond and Related Mater.*, 5, 1021 (1996).
- 安藤寿浩, 西谷美香, R. E. Rowles, 山本一雄, 加茂睦和, 佐藤洋一郎 “Chemical Modification of

- Diamond Surfaces Using a Chlorinated Surface as an Intermediated state", *Diamond and Related Mater.*, 5, 1136(1996).
- J. Laimer, 松本精一郎 "Pulsed Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Diamond" *Int. J. Refractory & Hard Mater.* 14, 179(1996)
- 岡野 健, 小泉 聡, S. R. P. Silva, G. A. J. Amaratunga "Low-threshold cold cathodes made of nitrogen-doped chemical-vapour-deposited diamond" *Nature* 381, 140(1996)
- 小松正二郎 "Stable anionic site on hydrogenated (111) surface of diamond resulting from hydrogen atom removal under chemical vapor deposition conditions" *J. Appl. Phys.* 80, 3319(1996)
- S. C. Lawson, 神田久生, 渡邊賢司, 佐藤洋一郎, I. Kiflawi, A. T. Collins, "Spectroscopic study of cobalt-related optical centres in synthetic diamond" *J. Appl. Phys.* 79, 4348(1996)
- 石垣隆正, 守吉佑介, 渡辺隆行, 神沢 淳, "In-flight formation of carbon-site vacancies and subsequent nitridation in titanium carbide powders during induction plasma treatment" *J. Mater. Res.* 11, 2811(1996).
- 守吉佑介, 二木昌次, 岡田勝行, 小松正二郎, 石垣隆正, 浴永直孝, "Preparation and Characterization of Ultra Fine Diamond Powders by Using DC Arc Jet" *J. Mater. Sci.*, 31, 3579(1996).
- 渡辺隆行, 神沢 淳, 石垣隆正, 守吉佑介, "Numerical Analysis of Powder Behavior in Argon-Hydrogen and Argon-Nitrogen Radio Frequency Plasmas" *J. Mater. Res.*, 11, 2598(1996).
- X. Fan, 石垣隆正, "Crystal free energy for nucleation from the congruent melt of  $\text{MoSi}_2$ " *J. Cryst. Growth* 171, 166(1997).
- X. Fan, 石垣隆正, 佐藤洋一郎, "Phase Formation in Molybdenum Disilicide Powders during In-flight Induction Plasma Treatment" *J. Mater. Res.*, 12(5), 1315(1997).
- 石垣隆正, X. Fan, T. Sakuta, T. Banjo and Y. Shibuya "Generation of Pulse-Modulated Induction Thermal Plasma at Atmospheric Pressure" *Appl. Phys. Lett.*, 71, 3787(1997).
- 小泉 聡, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, S. Mita, A. Sawabe, C. Uzan-Saguy, A. Reznik and R. Kalish "Growth and characterization of n-type semiconducting diamond thin films" *Diamond Relat. Mater.*, 7, 540-544(1998)
- 小松正二郎, W. Yarbrough, 守吉佑介, "Structural stability of hydrogenated (100) surface of cubic boron nitride in comparison with diamond", *J. Appl. Phys.*, 81(12) 7798(1997)
- 小松正二郎, "Photochemical depassivation of hydrogenated (100) nitrogen surface of cubic boron nitride", *J. Mater. Res.*, 12(7), 1675(1997)
- 松本精一郎, Y. Asakura and K. Hirakuri, "Diamond synthesis by very high frequency plasmas in parallel plate electrodes configuration", *Appl. Phys. Lett.* 71, 2707(1997).
- 渡邊賢司, 神田久生, 佐藤洋一郎, S. C. Lawson, J. Isoya, "Phosphorescence in high-pressure synthetic diamond" *Diamond and Related Mater.* 6, 99(1997)
- J. S. Cross, 小松正二郎, 田中順三, 三重野正寛, 末次 寧, J. Sakaguchi, 守吉佑介 "Hydrogen plasma transport and deposition of films from a solid boron source", *J. Mater. Sci.*, 32, 3277(1997).
- V. Solozhenko, V. Z. Turkovich, 佐藤忠夫, "Phase stability of Graphitelike BC4N up to 2100K and 7GPa" *J. Am. Ceram. Soc.*, 80[12] 3229(1997)
- 小泉 聡, 尾崎裕之, 加茂睦和, 犬塚直夫, 佐藤洋一郎, "Growth and characterization of phosphorous doped  $\{111\}$  homoepitaxial diamond thin films" *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1065(1997)
- 蒲生美香, 安藤寿浩, 渡邊賢司, P. A. Dennig, 山本一雄, 佐藤洋一郎, 関田正實 "A non-diamond phase at the interface between oriented diamond and Si (100) observed by confocal raman spectroscopy" *Appl. Phys. Lett.* 70, 1530(1997)
- 蒲生美香, 安藤寿浩, 山本一雄, 佐藤洋一郎, "Nucleation and Growth of Oriented Diamond on (100) by Bias-assisted Chemical Vapor Deposition", *J. Mater. Res.*, 12, 1351(1997).
- 蒲生美香, 安藤寿浩, 渡邊賢司, 関田正實, P. A. Dennig, 山本一雄, 佐藤洋一郎, "Interfacial Structure of Oriented Diamond on Si(100) Characterized by Confocal Raman Spectroscopy", *Diamond and Related Mater.*, 6, 1036(1997).
- J. Y. Guo, F. Gitzhofer, M. I. Boulos, 石垣隆正, 三重野正寛, "Study of the Sintering Properties of Plasma-Synthesized Ultrafine SiC Powders" *J. Mater. Sci.*, 32, 5257(1997).

- K. P. Loh, 坂口 勲, 蒲生美香, 谷口 尚, 安藤寿浩, "Surface structure of single crystal cubic BN (111) studied by LEED, EELS and AES", *Phys. Rev. B*, 56, 12791 (1997)
- H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, 安藤寿浩, 田中順三, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, "Electrical properties of B-doped homoepitaxial diamond (001) film", *Diamond & Related Mater.*, 6, 1753 (1997).
- O. A. Louchev, 佐藤洋一郎, P. Dennig, "Influence of nanoscale surface curvature on prenucleation phenomena in chemical vapor deposition diamond growth", *Appl. Phys. Lett.*, 71, 894 (1997)
- O. A. Louchev, "Surface diffusion growth and stability mechanism of BN nanotubes produced by laser heating under superhigh pressures", *Appl. Phys. Lett.*, 71, 3522 (1997)
- 松本精一郎, K. K. Chattopadhyay, 三重野正寛, 安藤寿浩, "An attempt to prepare carbon nitride by thermal plasma chemical vapor deposition from graphite and nitrogen", *J. Mater. Res.* 13, 180 (1998)
- 蒲生美香, T. Tachibana, K. Kobashi, 坂口 勲, 安藤寿浩, "In-depth Variations of Diamond Structures on Pt(111) Investigated by Confocal Raman Spectroscopy", *J. Mater. Res.* 13, 774 (1998)
- K. P. Loh, 坂口 勲, 蒲生美香, 谷口 尚, 安藤寿浩, "Hydrogen-induced Surface Structuring of Cubic Boron Nitride (100) Studied by Low Energy Electron Diffraction and Electron Spectroscopic Techniques", *Phys. Rev.*, B57, 7266 (1998).
- (プロシーディングス, 単行本)
- 岡田勝行, 小松正二郎, 石垣隆正, 松本精一郎 "Fabrication of diamond and diamond-like carbon by low pressure inductively coupled plasma CVD", *Proc. Mat. Res. Soc. Fall Meeting*, 363, 157 (1994)
- 石垣隆正, 守吉佑介, 渡辺隆行, 神沢 淳, "Substitution of Carbon in Titanium Carbide Powder by Thermal Plasma Treatment" *Proc. Japan-U.S. Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics.* p.247 (1994)
- 小松正二郎, 佐藤洋一郎, "Experimental and theoretical approach to chemical beam epitaxy of cBN", *NIST Suppl.* p.885 (1995)
- 石垣隆正, 守吉佑介, J. Jurewicz, F. Gitzhofer, M. I. Boulos, "Physical, Chemical and Microstructural Modification of Powders by Thermal Plasma Treatment" *Proc. 12th Int. Symp. Plasma Chem.*, Vol.3, p. 1313 (1995)
- 石垣隆正, 守吉佑介, 渡辺隆行, 神沢 淳, "Thermal Plasma Modification of Titanium Carbide Powder -Thermochemical Analysis and Experimental Study-" *Proc. 12th Int. Symp. Plasma Chem.*, Vol.3, P.1361 (1995)
- 守吉佑介, 小松正二郎, 石垣隆正, "Recent advances in producing cubic BN and single crystal diamond films by CVD Methods" *Key Engineering Mater.*, 111/112, 267 (1995).
- 石垣隆正, 羽田 肇, 田中順三, 守吉佑介, "Titanium carbide powders modified by in-flight induction plasma treatment" *Proc. 3rd Asia-Pacific Conf. Plasma Sci. & Tech.* p.559 (1996)
- X. Fan, 石垣隆正, 佐藤洋一郎, "Metastable eutectic reaction during in-flight induction plasma treatment of MoSi<sub>2</sub> powders" *Proc. 3rd Asia-Pacific Conf. Plasma Sci. & Tech.* p.341 (1996)
- X. Fan, 石垣隆正, "Phase Formation during In-flight Treatment of MoSi<sub>2</sub> Powders in an R.F. Induction Plasma" *Proc. 9th National Thermal Spray Conf.*, p. 379 (1996).
- X. Fan, 石垣隆正, 佐藤洋一郎, "MoSi<sub>2</sub> Composite Powders Formation in the Argon-Nitrogen Induction Plasma", *Proc. 13th Int. Symp. on Plasma Chem.*, Vol. 1, p.1660 (1997)
- 石垣隆正, X. Fan, 作田忠裕, 番匠俊行, 渋谷幸仁, "Generation of Pulse-modulated RF Thermal Plasma at Atmospheric Pressure for Materials Processing" *Proc. 13th Int. Symp. Plasma Chem.*, Vol. 1, p.150 (1997)
- 石垣隆正, X. Fan, M. I. Boulos, "Formation of Metastable Phases in Molybdenum Silicide and Alumina Powders During RF Thermal Plasma Treatment" *Proc. 13th Int. Symp. Plasma Chem.*, Vol. 1, p. 1428 (1997)
- T. Sakuta, J. Mostaghimi, K. C. Paul, T. Banjo, 石垣隆正, "Analysis of Dynamic Behavior of in Induction Thermal Plasma under Pulse Modulated Condition" *Proc. 13th Int. Symp. Plasma Chem.*, Vol. 1, p. 263 (1997)
- S. Shimizu, 守吉佑介, 池上隆康, 石垣隆正, 佐藤忠

夫, "Preparation of BN Nanotubes from BC<sub>4</sub>N by a Rapid Quenching Method" Proc. 13th Int. Symp. Plasma Chem., Vol.1, p.1678(1997)

### 16. 1. 2 レビュー

(プロシーディング, 単行本)

岡田勝行 "誘導結合型プラズマのダイヤモンド合成への応用" 化学と工業 48, 50(1995)

石垣隆正, "熱プラズマ法によるセラミックス微粒子の表面修飾とその制御" セラミックス 30, 1013 (1995)

石垣隆正, "高周波熱プラズマ法の無機材質の改質・合成への応用" プラズマ・核融合学会誌 72, 329 (1996)

石垣隆正, 渡辺隆行, 神沢 淳, 守吉佑介, "反応性 RF 熱プラズマ中の炭化チタン粉末の挙動の数値解析" 化学工業シンポジウムシリーズ「化学工業における流れの数値解析と実験的研究の現状と課題」p. 13(1996)

安藤寿浩, 相澤 俊, 蒲生美香, 坂口勲, 羅 健平, 佐藤洋一郎, "振動分光法によるダイヤモンド表面での反応機構の解明" 表面科学, 18, 332(1997)

加茂睦和, "n型半導体ダイヤモンドの合成", 化学と工業, 50(11), 1670(1997)

加茂睦和, "ダイヤモンドの半導体素子を目指して" Science & Technonews Tsukuba, No.45, 16(1998)

加茂睦和, "ダイヤモンドの製法と特徴/気相法 1", Gemmology, 28(338), 6(1997)

加茂睦和, "ダイヤモンドの製法と特徴/気相法 2", Gemmology, 28(339), 4(1997)

加茂睦和, "ダイヤモンドの製法と特徴/気相法 3", Gemmology, 29(340), 12(1998)

加茂睦和, "ダイヤモンドの製法と特徴/気相法 4", Gemmology, 29(341), 4(1998)

加茂睦和, "ダイヤモンドの製法と特徴/気相法 5", Gemmology, 29(342), 4(1998)

加茂睦和, "ダイヤモンドの製法と特徴/気相法 6", Gemmology, 29(343), 4(1998)

### 16. 2 特許出願

平成5年度

石垣隆正, 自己傾斜型複合粒子の製造方法

松本精一郎, 窒化ホウ素の気相合成法

松本精一郎, 熱分解による窒化ホウ素の合成法  
守吉佑介, 光照射併用プラズマ気相反応による硬質窒化ホウ素の製造法: 米国特許

平成6年度

佐藤忠夫, 窒化ホウ素焼結体の製造方法(申請中)

佐藤忠夫, 窒化ホウ素複合体の製造方法(申請中)

佐藤忠夫, 結晶質窒化ホウ素の製造方法

平成7年度

松本精一郎, ダイヤモンドの合成方法(申請中)

平成8年度

加茂睦和, リンドープダイヤモンドの合成(申請中)

田中耕二他, 陰極供給型イオン源装置(申請中)

佐藤忠夫, 窒化ホウ素複合体の製造方法(米国特許)

加茂睦和, リンドープダイヤモンドの合成法{米国・英国・独国特許(申請中)}

平成9年度

渡邊賢司他, フィルター型分光器(申請中)

石垣隆正, 熱プラズマのエネギー制御法(申請中)

三重野正寛, 高純度立方晶窒化ホウ素薄膜の製造方法(申請中)

佐藤忠夫, 乱層構造窒化ホウ素( $\alpha$ -tBN)およびその製造方法(申請中)

佐藤忠夫, 乱層構造窒化ホウ素( $\beta$ -tBN)の製造方法(申請中)

小松正二郎, 多成分系ナノチューブの製造方法(申請中)

### 16. 3 受賞・表彰

平成5年度

神田久生, 赤石實, 山岡信夫, 注目発明選定賞(科学技術庁官表彰)

平成6年度

加茂睦和, 佐藤洋一郎, 業績表彰(科学技術庁官表彰)

平成7年度

神田久生, 赤石實, 山岡信夫, 注目発明(科学技術庁官表彰)

平成8年度

石垣隆正, 熱物質流体工学賞(化学工学会)

加茂睦和, 高城賞(財団法人精密測定技術振興財団)

平成9年度

小泉 聡, 講演奨励賞(応用物理学会)

平成9年度

神田久生, 業績表彰(科学技術庁官表彰)

## 補遺 プラズマ CVD 法による窒化ホウ素膜，窒化炭素膜， ダイヤモンドの合成に関する研究

### 1. 高周波プラズマ CVD 法による BN 膜の合成

cBN の低圧気相合成は現在まで PVD と CVD の両方が報告されているが、CVD ダイヤモンドに匹敵する結晶性を持った cBN の合成の成功の報告例はない。PVD 法ではいずれも加速してイオンの衝撃を用いているが、CVD においても基板バイアスを用いている場合がほとんどで、基板バイアスなしの報告もあるが、複数の場所での確認はなされていない。

本研究では、熱フィラメント法、マイクロ波プラズマ CVD 法、容量結合高周波プラズマ CVD 法、高周波熱プラズマ CVD 法、低圧誘導結合高周波プラズマ CVD 法を用いた合成実験を行ったが、現在までに cBN が得られているのは基板バイアスを用いる低圧誘導結合高周波プラズマ CVD 法のみであり、他の方法では hBN もしくは tBN しか得られていない。ただし、一般に CVD 法で得られる hBN, tBN 膜は厚くなるとかさ高で白っぽく、柔らかいが、高周波熱プラズマ CVD 法では基板バイアスなしに透明で緻密な膜が得られた。次にこの二つの方法による結果について記す。

### 1. 1 高周波熱プラズマ CVD 法<sup>1)</sup>

cBN の合成を目的として、アルゴン (Ar) ベースの高周波誘導結合熱プラズマに反応ガスとして、三フッ化ホウ素 ( $\text{BF}_3$ )、三塩化ホウ素 ( $\text{BCl}_3$ )、ジボラン ( $\text{B}_2\text{H}_6$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ )、アンモニア ( $\text{NH}_3$ )、三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) および水素 ( $\text{H}_2$ ) を用いて CVD を行った。高周波の周波数は 4 MHz、ガス圧力は主に約 1 気圧である。その他の条件は表 1 に示すとおりである。

ガス系は、(1) Ar- $\text{BF}_3$ - $\text{N}_2$  (or  $\text{NH}_3, \text{NF}_3$ )- $\text{H}_2$ 、(2) Ar- $\text{BCl}_3$ - $\text{N}_2$  (or  $\text{NH}_3, \text{NF}_3$ )- $\text{H}_2$ 、(3) Ar- $\text{B}_2\text{H}_6$ - $\text{N}_2$  (or  $\text{NH}_3$ )- $\text{H}_2$  の三つの系に分けられるが、生成膜の性状や堆積速度はガス系により大きく変化した。このうちで透明で緻密な膜が得られたのは (1) の  $\text{BF}_3$  を用いる系で水素を用いない場合か、少量の場合のみである。その SEM 像を図 1 (a) に示す。(2) (3) の系では水素がない場合に白い粉末状の (図 1 (d))、水素がある場合は白いフレーク状の堆積膜を得た (図 1 (c))。(1) の系も水素が増加するに従って膜が白くさらにフレーク状となった。X線回折ではいずれの場合も tBN の生成を示しているが、(1) の水素の多い場合や (2) (3) の系の生成物の

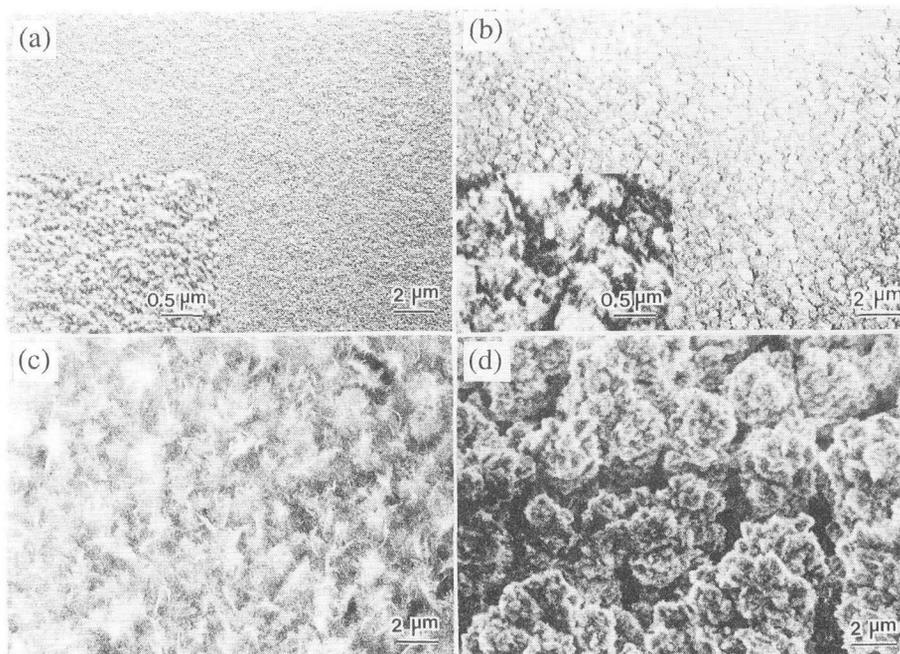


図 1 各条件で得られた生成物の SEM 像。(a)  $\text{BF}_3$  5sccm,  $\text{N}_2$  100sccm, Ar 27slm, 基板温度 995°C。(b)  $\text{BF}_3$  5sccm,  $\text{NH}_3$  10sccm,  $\text{H}_2$  100sccm, Ar 27slm, 基板温度 810°C。(c)  $\text{BF}_3$  2.5sccm,  $\text{NH}_3$  10sccm,  $\text{H}_2$  1slm, Ar 27slm, 基板温度 845°C。(d)  $\text{BCl}_3$  2.5sccm,  $\text{N}_2$  1slm, Ar 27slm, 基板温度 760°C。

方がより hBN に近い。図 2 に Ar-BF<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> ガスからの生成物の X 線回折スペクトルを示す。図 3 は同じガス系からの生成物の IR スペクトルである。hBN もしくは tBN の特徴的な吸収を示しているが、1020-1100cm<sup>-1</sup> に小さな吸収ピークが見られる。これは cBN の吸収ピークの位置に相当するが、吸収強度は弱く cBN とは同定できない。また、電子線回折でも cBN の反射は見られなかった。この位置には、SiO<sub>2</sub>、金属ホウ化物、金属ホウフッ化物、酸化ホウ素およびホウ酸などが吸収ピークを持つからである。特にフッ素がある系ではフッ素の酸化力のため、ガス中の少量の酸素でも酸化物の生成が加速されることが考えられる。Ar-BF<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>(or NF<sub>3</sub>)-H<sub>2</sub> や Ar-B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-NH<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>) 系ガスからもこの吸収は見られたが、いずれも強度は弱く、cBN とは同定できていない。

Ar-BF<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> 系のみから透明で緻密な膜が得られた理由を推察するため、熱化学的平衡計算を行った結果、この系においてのみ 1000-2000K の低温において BN (s) が現れないことがわかった。これは BF<sub>3</sub> が非常に安定であるためであるが、このことはフッ素が BN (s) をガス化する能力が高いことを示しているが、本 CVD の実験からは、hBN に対する選択的エッチ能力はないか、あっても非常に弱いと考えられる。

### 1. 2 低圧誘導結合高周波プラズマ CVD 法<sup>2,3)</sup>

低圧高周波誘導プラズマは高密度プラズマが得られるとして数年前から注目されている。cBN の合成に応用した例としては、Yoshida ら、Kulish ら、Ehrhardt らの報告があるがいずれも基板バイアスを用いている。本研究ではより化学的なプロセスによる合成のた

めの可能性を探るため、より高いガス圧でのまたより低い基板バイアスでの合成をねらいとして本方法による実験を行った。合成装置は図 4 に示すような石英間に銅製の誘導コイルを巻いた装置であり、使用周波数は 13.56MHz である。Ar-N<sub>2</sub> プラズマにジボランガスを導入し、シリコン基板上に BN 膜を堆積させた。基板バイアスなしでは、cBN の生成は見られなかった。生成物の同定、cBN の確認は、FTIR、電子顕微鏡による結晶格子像撮影と電子線回折、EPMA、EDAX、オージェ電子スペクトルによる組成分析、オージェ電子スペクトルおよび EELS による結合状態解析により行った。

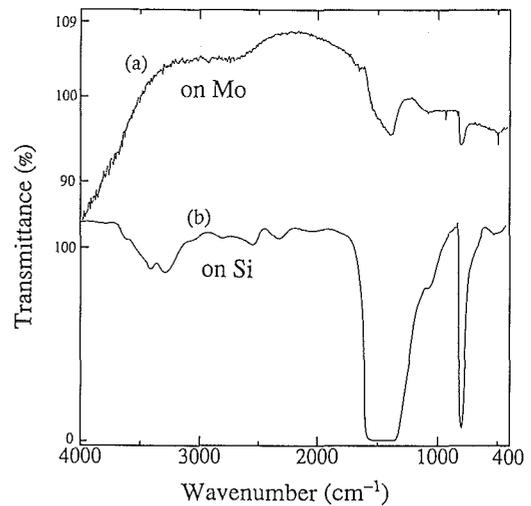


図 3 (a)BF<sub>3</sub> 5sccm, N<sub>2</sub> 100sccm, Ar 27slm, 基板温度 840℃ でモリブデン基板上にえられた BN 膜の IR 吸収スペクトル。(a)BF<sub>3</sub> 5sccm, N<sub>2</sub> 700sccm, Ar 27slm, 基板温度 690℃ でシリコン基板上にえられた BN 膜の IR 吸収スペクトル。

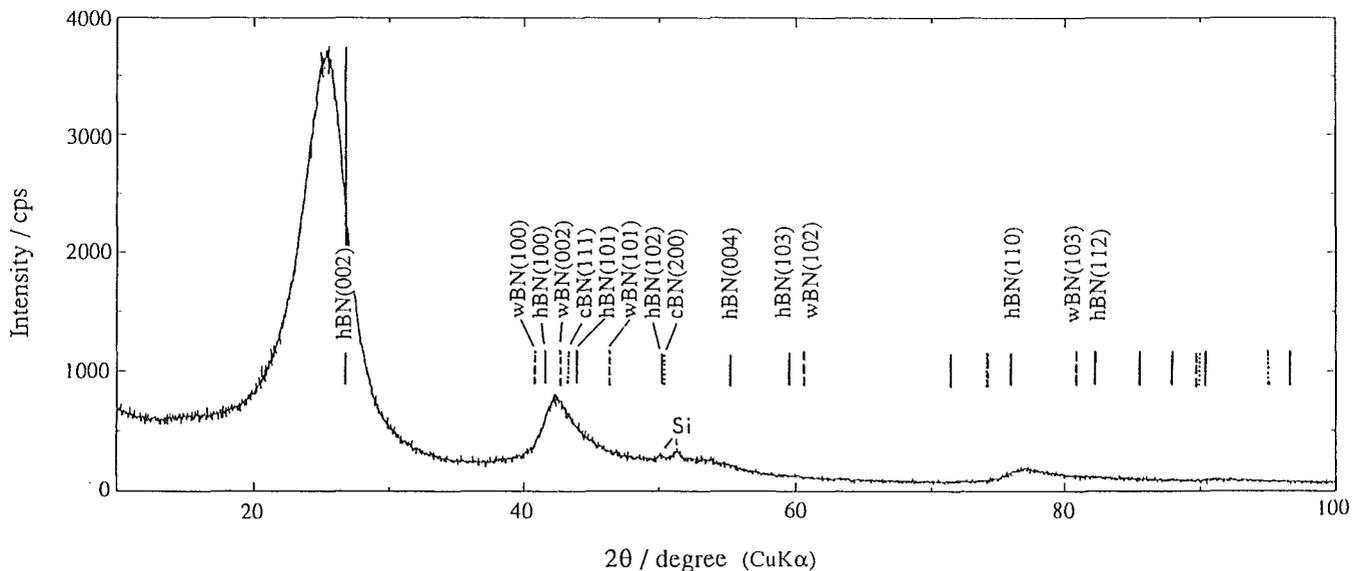


図 2 図 1 (a) の条件で得られた BN 膜の X 線回折図

図5はガス圧25mTorr, 79mTorrでのバイアス電圧の変化によるBN膜のIRスペクトルの変化を示しているが、79mTorrの方が、低い電圧でcBNが生成していることがわかる。しかし、cBNとhBNの量比は、最適バイアス電圧では低圧の方が高い。ガス圧を変化させたときのcBNの割合のバイアス電圧依存性をまとめたものが図6である。cBNの割合は赤外吸収スペクトルにおいて、1020-1100cm<sup>-1</sup>のcBNの吸収強度と1380cm<sup>-1</sup>のhBNの吸収強度から吸収係数を同じとして求めたものである。またここで注意することは、合成実験ではジボランの導入前にはクリーニングと付着性向上のため基板に-360Vの電圧をかけ、導入後数分間はその電圧に保っているため、この間にcBNができていた可能性があるが、各ガス圧で低いバイアス電圧ではcBNの割合が0になっているので、この電圧依存性はほぼ成長の時のみのもので解釈することができる。このグラフより、高いガス圧のとき低いバイアス電圧でcBNが成長しているが、その割合は45%とまりとなっていることがわかる。一方低いガス圧では成長に必要な電圧は高いがcBNの割合は高くまで得ることができることがわかる。その境界ガス圧は約30mTorrである。

本方法では、比較的広い圧力範囲で、また比較的低い高周波電力、低いバイアス電圧での合成が可能であることがわかった。本研究で得られたcBNの成長する最高ガス圧180mTorrは、膨張アーク法を除けば今まで報告されたなかでは最高の値である。また、そのときの必要バイアス電圧-20Vも最も低いほうに属す

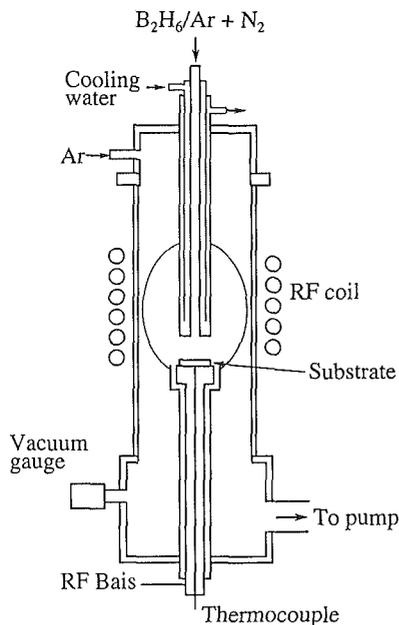


図4 低圧誘導結合高周波プラズマCVD装置

る。これらは加速イオンの効果を用いないcBNの化学的な合成に一步近づいたと考えられる。しかし、本実験ではプラズマポテンシャルを測定しておらず、他の報告にあるようにこの値が45-110Vであれば、イオンの基板に向かっての加速電圧は20Vよりずっと高くなり、物理的な効果の必要性は否定できない。

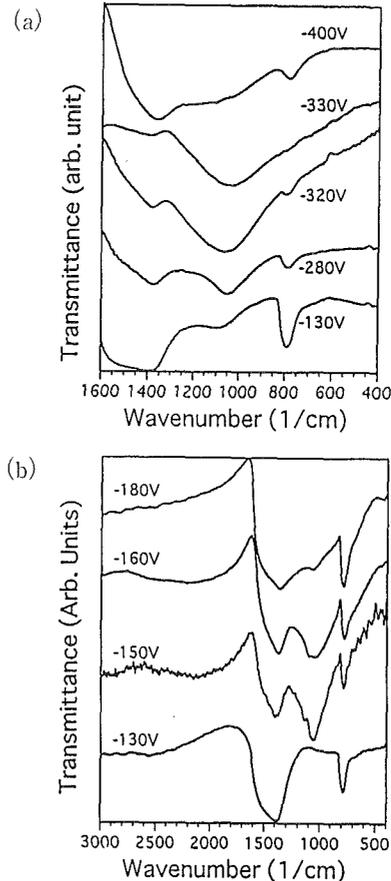


図5 (a)25mTorr, 650W ; (b)79mTorr, 750Wで基板バイアスを変化させて得られた膜のIR吸収スペクトル。

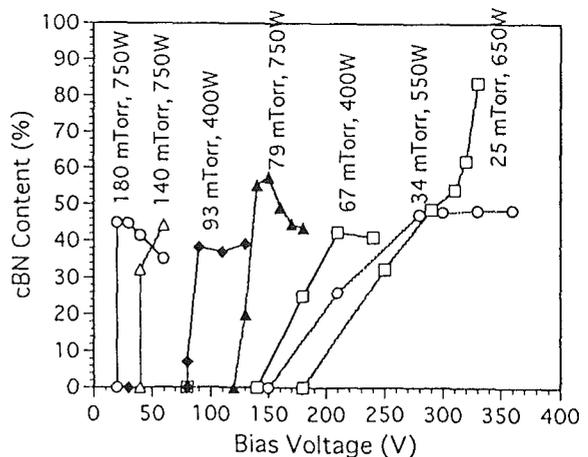


図6 cBN含有量の各条件における基板バイアス依存性

## 参考文献

- 1) S. Matsumoto, N. Nishida, K. Akashi, and K. Sugai: "Preparation of BN films by r.f. thermal plasma chemical vapour deposition", J. Mater. Sci. 31 731 (1996).
- 2) Y. -F. Zhang and S. Matsumoto: "Synthesis of cubic boron nitride films in an ICP rf plasma: pressure dependence of cBN formation", Advanced Materials '98 P279 (NIRIM 1998).
- 3) K. K. Chattopadhyay, S. Matsumoto, Y. -F. Zhang, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, "Cubic boron nitride thin film synthesis on silica substrates by low-pressure inductively-coupled rf plasma chemical vapor deposition", submitted.

2. 窒化炭素膜の合成の試み<sup>1)</sup>

ダイヤモンドおよびcBNの関連物質として、 $sp^3$ 結合のCN結合でできた窒化炭素( $\alpha$ -,  $\beta$ - $C_3N_4$ )が注目されている。理論計算によればダイヤモンドよりも硬い可能性があると言われていたが、結晶相の窒化炭素はまだ合成されていない。この合成法としてPVD, CVD両方が用いられているが、一説では合成中の水素の存在はCN結合の生成によくはないといわれている。CVDでは炭素は一般に炭化水素として気相に導入され、炭素単独での導入は難しいが、熱プラズマを用いれば、固体炭素の粉末を注入し蒸発させることで可能である。ここでは、アルゴン-窒素ガスの高周波プラズマに黒鉛粉末を注入し、水素のない系での窒化炭素のCVDによる合成を試みた。

装置はBNの合成に用いたものと同じで、高周波の周波数は4 Mhz, 使用プレート電力15kWである。Ar(25slm) + N<sub>2</sub>(1 slm)のシースガスにて1気圧のプラズマを発生し、0.7-3.4slmのN<sub>2</sub>キャリアーガスにて、平均粒径8  $\mu$ mの黒鉛粉末を粉末供給機を用いプラズマフレーム中央部に導入した。粉末供給の制御性は悪く、供給速度も測定が困難であった。基板は水冷した基板ホルダー上のシリコンウエハーもしくはモリブデン板である。基板温度は500-600℃であった。堆積時間は通常10分間とした。

生成物は基板上および基板ホルダー上に白色~黄色~褐色のかさ高な膜として得られた。以下に生成物の評価結果を記すが、基板上と基板ホルダー上の生成物の間には構造上大きな差はないようであった。SEM像を図7に示すが、均質な膜というより粉末状の生成物よりなっていることがわかる。X線回折によれば生成物は非晶質であり、褐色の生成物の場合は黒鉛の反

射が見られことがあったが、これは黒鉛の供給速度が大きすぎて完全に蒸発しなかったためと考えられる。

図8に赤外吸収スペクトルを示す。~3500-3200, ~3200, 2180, 1600-1300 $cm^{-1}$ の吸収はそれぞれ, NH<sub>x</sub> (x=1, 2), OH, C=N (and/or N=C=N, N=C=O), C=N (種々のNO) 結合によると考えられる。~1600, 805 $cm^{-1}$ の吸収はそれぞれhBNの層構造の面内および面外振動に相当するものと考えられ、この生成物も基本的には層構造をもつものと推察される。燃焼法によるCHN元素分析結果から、残りを酸素原子よりなるとして計算すると(灰分はほとんど0)組成はC<sub>3</sub>N<sub>4.28</sub>O<sub>1.06</sub>H<sub>3.09</sub>となり、N/C比はC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の1.33より大きい。XPSによればC, H, Oが検出され、その比はおおよそ1:1:0.3であった。またCl<sub>1s</sub>およびN<sub>1s</sub>のスペクトルプロファイル解析から、炭素は三つ以上の、窒素は二つ以上の結合状態のものが存在し、炭素の場合はその内の一つはCO結合によるものと推察される。TG-DTA-Mass Analysisによる熱分析では、この生成物は800℃でほとんど分解してしまうが、物理吸着した水、および酸

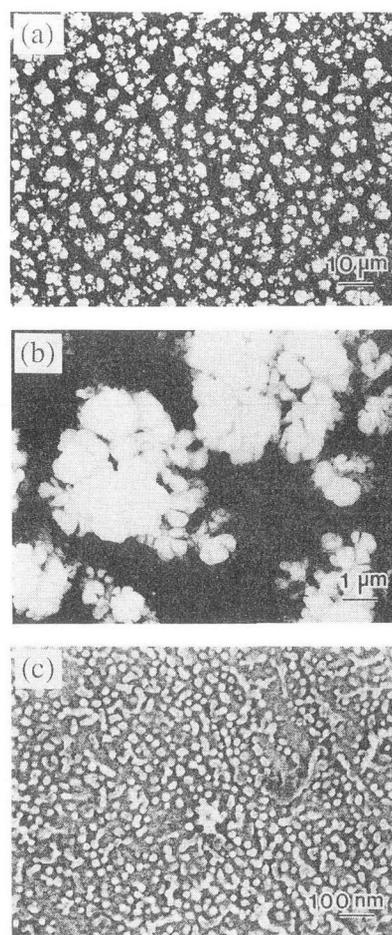


図7 シリコン基板上に得られた生成物のSEM像。(a)低倍率；(b)高倍率；(c)粉末のない部分の高倍率。

素は少ない。また、CNの骨格に水素、酸素が結合しているが、水素が多くついた部分から分解していくと推察される。

以上の結果から、この生成物はプラズマ中で炭素、窒素が結合し  $C_xN_y$  の物質となるが、結晶構造をとるまでには至らず非晶質で、多くのダングリングボンドのため、空气中で水、酸素を化学吸着し、上述のような性質を示すものとなると推察される。この方法によるより密度の高いCN化合物の合成のためには、より制御性のよい粉末供給機の使用、より低圧、より高い基板温度での合成が必要であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) S. Matsumoto, K. K. Chattopadhyay, M. Mieno, and T. Ando: "An attempt to prepare carbon nitride by thermal plasma chemical vapor deposition from graphite and nitrogen", J. Mater. Res. 13 180 (1998).

### 3. ダイヤモンドの新規プラズマCVD法の開発

ダイヤモンドの気相合成法としては、現在までに

種々の方法が開発されてきたが、半導体プラズマプロセスで最も使われており、大面積成膜に適した平行平板型高周波プラズマはダイヤモンド合成には良い結果を与えていない。この理由はプラズマ密度が低く、ダイヤモンド合成に必要な十分な活性種濃度が得られないこと、基板上のシース電圧が高く、強いイオン衝撃がダイヤモンド成長を妨げるためと考えられる。一方、平行平板型の直流放電では陽極上で高速で高品質のダイヤモンド合成が可能である。本研究では400kHzおよび13.56MHzの平行平板型高周波放電においてパワー電極側に直流の負の電力を与えるrf+dc放電、および100MHzの超短波(VHF)域の高周波を用いた平行平板型放電の二つの方法によるダイヤモンド合成の可能性を検討した。

#### 3. 1 rf+dc放電<sup>1-4)</sup>

10mm径のモリブデン陰極と50mm径のステンレス陽極(アース電位)を用い、電極間距離15mmとして陰極側にrf+dcをかけた。10mmの小さな電極を用いたのは、直流放電によるダイヤモンド合成に用いられているものと同様大きさにするためである。反応ガ

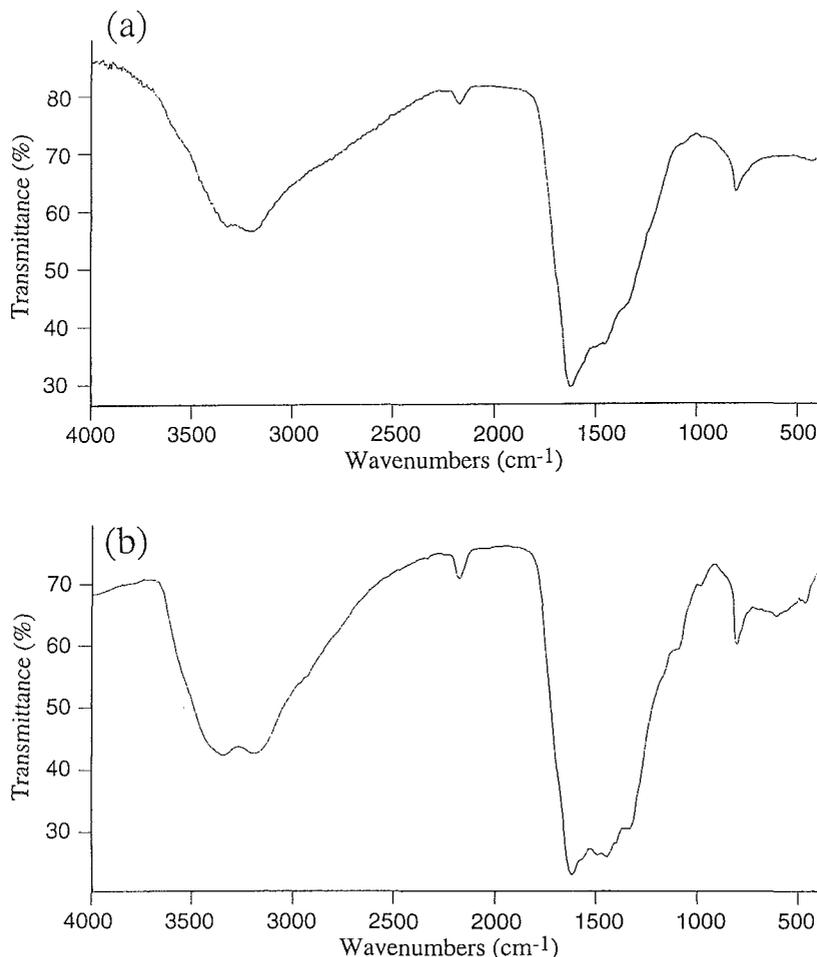


図8 (a)シリコン基板上；(b)基板ホルダー上に得られた生成物のIR吸収スペクトル。

スとして約5%の水素希釈メタンガスを流し、ガス圧は60-200Torrとした。基板はシリコンウエハーもしくはモリブデン板で陽極側に置いた。基板温度は200Torrの場合はプラズマのみで1100-1200Kとなり、基板補助加熱は行っていない。反応時間は1時間とした。

rf のみの場合は両極間にプラズマのグローは広がるが、基板上にはダークスペースが明らかに観察される。これにdcを加えていくと、(a)このダークスペースの幅は減少し、(b)ほとんど観察されなくなるが、(c)dcのみに近くなるとグローは直流放電に特徴的な陽極側に笠をかぶせたような形となる。ダイヤモンドの生成は(b)~dcのみの範囲で見られる。図9は200Torrにおいて、rf+dcの電力を約700Wと一定にしてdc/rf比を変えたときのダイヤモンドの生成状態を示すSEM像であるが、rf電力が67%以下ではダイヤモンドの結晶外形が見られる(図9(c))。これらのダイヤモンドのRamanスペクトルを図10に示す。

13.56MHzのrfにdcを加えていった場合のプラズマの状態の変化やダイヤモンドの生成状態も400kHzの時とほぼ同様であったが、結晶外形を示すダイヤモンドが得られたのはrf電力が54%位以下であった。400kHzと異なるのはある特定のdc/rfのところではプラズマグロー柱の中心部への収縮が見られ、また針状の生成物が見られたことであるが、これらの評価、生成原因の特定はまだできていない。

より大きな面積の堆積のための実験は13.56MHzの

場合に直径60mmの電極を用いて予備的に行った。電源電力不足のためガス圧200Torrではプラズマが電極全体に広がらなかったため、70mTorrで行ったが、生成速度は遅いが、ダイヤモンド生成が確認できた。

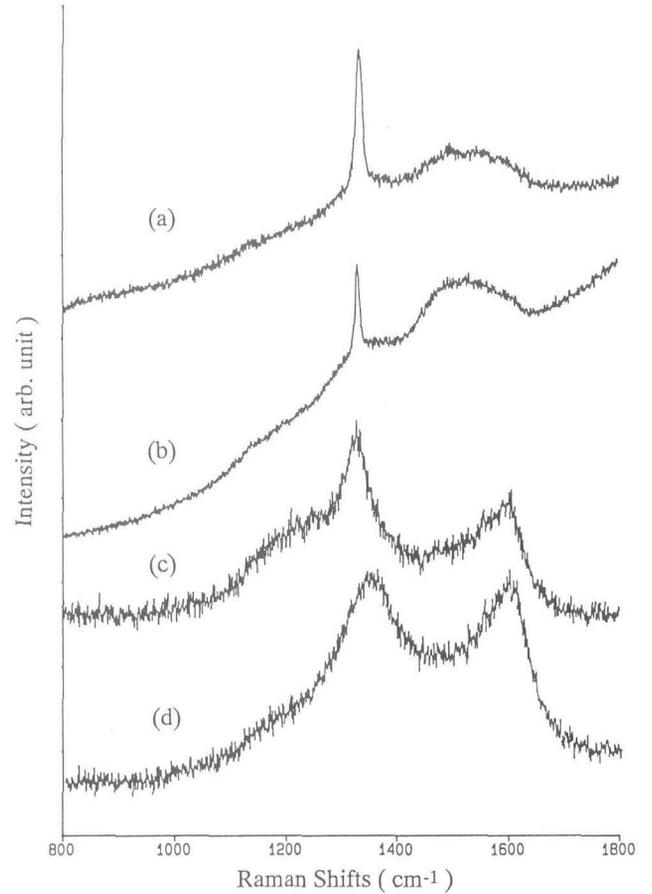


図10 図9の条件で得られた膜のラマンスペクトル。

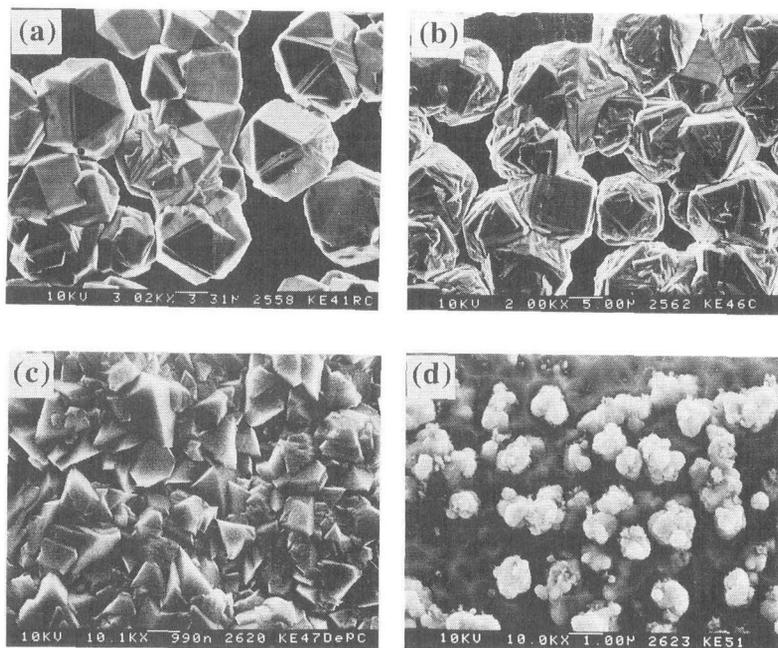


図9 RF(400kHz)+DC放電により得られた膜のSEM像。(a)RF 350W, DC 330W ; (b)RF 390W, DC 310W ; (c)RF 530W, DC 160W ; (d)RFのみ 700W。

これらの rf+dc 放電の特徴は、直流のみの放電と異なって放電が非常に安定であって、アーク放電はほとんど起こらない。したがって長時間の放電が可能である。また、大面積での成膜も直流放電より容易である。rfのみではダイヤモンドは生成しないが、dcを加えることにより可能となった理由は、プラズマ電位の低下による基板上へのイオン衝撃エネルギーの減少、直流放電による基板に近い位置での励起の増加が考えられる。

### 3. 2 VHF 放電<sup>5)</sup>

実験条件は、電極径60mm 径および70mm、電極間距離10mmとし、60mm 側に高周波を印加した。メタン(濃度0.5-5%)・水素ガスをを用いガス圧90-20Torrにて、周波数100MHz、電力300-1000W の高周波を印加した。基板にはシリコンウエハー、モリブデン板を用いた。基板は基板ホルダー内のタンタルヒーターにより900℃に加熱した。

それらの結果、20Torr の低い圧力でも、また300W の低い電力でもダイヤモンドの生成が確認できた。図11はメタン濃度0.5%、50Torr のとき、シリコン基板上へ堆積したダイヤモンドのSEM 像を示す。直流電力を加えずにダイヤモンドが生成しており、高周波電力が高いほどダイヤモンドの質が向上している。1000W では結晶面は完全にフラットではないが、結

晶自形を示している。また電力300-1000W の時、50Torr 以下のガス圧であればプラズマは電極全体に広がった。大きな加熱基板ホルダーと大きな基板を用いることにより、電極面積に相当する大きさの成膜が可能であると推察される。

VHF を用いる平行平板型放電は、直流放電や rf+dc 放電と比べ、放電が安定、ダイヤモンド合成に必要な電力密度が少ない、低いガス圧でダイヤモンド合成が可能という特徴を持ち、大面積成膜への応用の可能性を持つと考えられる。まだ生成するダイヤモンドの質が低い、これらはケーブルやチャンバーなどの加熱に費やされる無駄な電力の減少、最適周波数の選択などにより向上できるものと思われる。

### 参考文献

- 1) S. Matsumoto and K. K. Chattopadhyay, "A New Rf+DC Plasma CVD Method for Diamond Deposition", Proc. 12th Intern. Symp. on Plasma Chem., Aug. 21-25, 1995, Minneapolis USA. (pub. IUPAC, 1995) p2315.
- 2) K. K. Chattopadhyay and S. Matsumoto, "Diamond Synthesis by Capacitively Coupled Radio Frequency Plasma with Addition of DC Power", Appl. Phys. Lett. 67 3972 (1995).
- 3) S. Matsumoto, Y. Asakura, and K. Hirakuri: "Diamond synthesis by VHF (very high frequency) plasma CVD in paral-

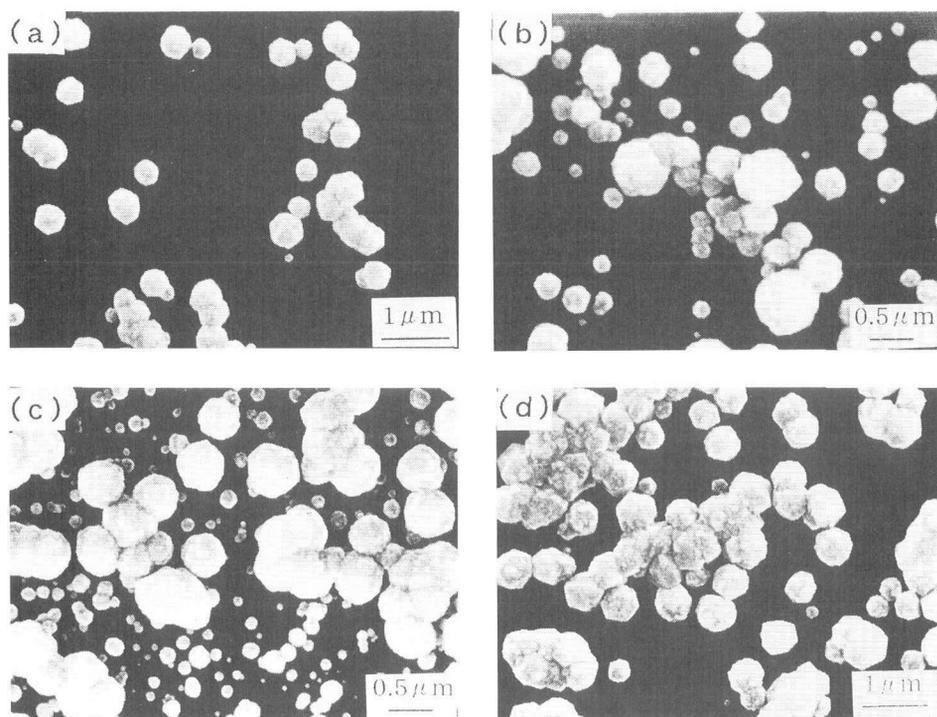


図11 水素希釈メタン0.5%から50Torr の圧力下で100MHz のVHF 放電により各電力で得られたダイヤモンドのSEM 像。(a)700W ; (b)800W ; (c)900W ; (d)1000W。

- lel plate electrodes configuration", Proc. 13th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Aug. 1997 Beijing China, (pub. IUPAC, 1997) p1194-1199.
- 4) Y. Asakura, K. K. Chattopadhyay, S. Matsumoto, and K. Hirakuri: "Diamond synthesis in capacitively coupled radio frequency plasma using parallel plate electrodes with the addition of direct current power", to be appeared in J. Vac. Sci. Technol. (1998).
- 5) S. Matsumoto, Y. Asakura, and K. Hirakuri: "Diamond synthesis by using very high frequency plasmas in parallel plate electrodes configuration", Appl. Phys. Lett. 71 2707 (1997).

---

発行日 平成10年11月30日

無機材質研究所研究報告書第104号  
先端機能性材料研究センター(機能性スーパーダイヤモンド)

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番  
電話 0298-51-3351  
FAX 0298-52-7449

---