むきざいNOW

NIRIM National Institute for Research in Inorganic Materials
科学技術庁 無機材質研究所

NOVEMBER 2000 No.184

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

［特集］

プラズマ技術の利用

CONTENTS

特集
プラズマ技術の利用

1　ECRプラズマ水素ラジカル線によるダイヤモンド成長および表面処理

2　ダイヤモンドの不純物制御

3　立方晶窒化ホウ素を低圧で作るプラズマ気相合成

4　新しいプラズマ反応場の開発

5　無重力下でのガスプラズマの振舞い

6　サイエンスキャンプ2000参加者感想文

7　ニュース

7　編集後記

ECRプラズマ水素ラジカル線による
ダイヤモンド成長および表面処理

先端機能性材料研究センター
主任研究官 安藤寿浩

本稿では、ECR（電子サイクロトロン共鳴）プラズマを用いた水素原子ビーム源によるダイヤモンド表面の水素化処理およびダイヤモンド成長について紹介する。先端機能性材料研究センターではダイヤモンド成長条件と成長したダイヤモンド表面の水素化学吸着状態およびダイヤモンド表面に出現する特異な物性（表面伝導性，負の電子親和性など）との関連について研究を進めている。また、ダイヤモンド表面の水素化学吸着状態の理解と制御は結晶の成長機構の解明につながるものと考えられる。

我々はダイヤモンド表面と水素分子、水素原子および炭化水素分子の相互作用をより単純な系（素反応）として調べることを目的としている。小型水素原子ビーム源を試作し超高真空装置内でのダイヤモンド表面の反応について調べている。ダイヤモンドの気相合成ではマイクロ波(2.45GHz)励起によるプラズマCVD（化学気相蒸着）法が用いられる。無機材質研究所においてもシリンダー結合型マイクロ波CVD装置を用いて主にダイヤモンドの結晶合成を進めている。この場合には圧力約50Torr下、約800Wのマイクロ波出力によって基板表面温度700～900℃においてダイヤモンドの結晶成長が進む。通常のマイクロ波放電ではこのように比較的高い圧力下でプラズマが安定であるのに対して、電子のサイクロトロン運動の周波数がマイクロ波の周波数と共鳴する条件（いわゆるECR条件）下では、比較的低い圧力（< 0.1Torr）でも高密度のプラズマが得られる。このECRプラズマを利用した小型水素ラジカルビーム装置を超高真空装置に装着することにより、１段の差動排気で、1×10^{-6}Torr 程度の高真空下でダイヤモンド表面に高密度の水素ラジカルビームを照射することが可能となった。 また、水素ラジカルビームと炭化水素分子ビームを同時にダイヤモンド表面に照射することによってダイヤモンド結晶の成長も可能である。図１は原子間力顕微鏡によるダイヤモンド（100）単結晶表面の凹凸の変化を示した。機械的研磨によりダイヤモンド表面を平坦化することは非常に困難で、図に示すように、1μm(1000nm)四方の観察で、最も平坦な場合でも、最高地点と最低地点の高低差（凹凸）が20nm程度あり、原子レベルでは凸凹が激しいことが分かる。その表面にECRプラズマより引き出した水素ラジカル線を照射すると、表面温度約800℃で図１の真ん中の図のように表面がかなり平坦化できることが分かる。さらに、ダイヤモンドが成長した場合には図１右図のようにさらに高低差が縮まり、1000nm四方内で最高地点と最低地点の差が0.8nm以下となる。これは原子層数層分に相当し、このダイヤモンド（100）表面は原子レベルで平坦であり、比較的広いテラスを有することがわかる。このようにECRプラズマにより発生した水素ラジカル線によるダイヤモンド表面の処理、成長は非常によく規定された表面試料を作成するのに有効であることが明らかである。

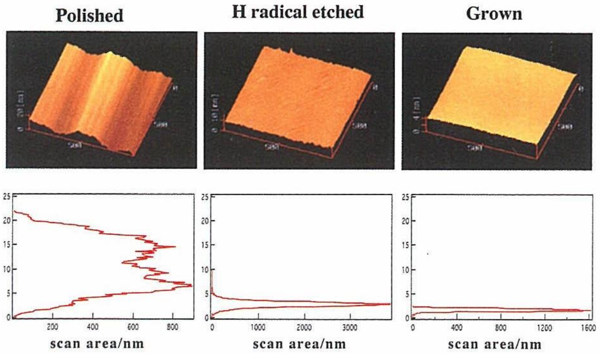


図1. 原子間力顕微鏡によるダイヤモンド表面の観察

ダイヤモンドの不純物制御

n型半導体ダイヤモンドの合成と評価

先端機能性材料研究センター
主任研究官 小泉　聡

宝石の王様であるダイヤモンドは広いバンドギャップ、高い熱伝導度などの性質から、次世代の電子材料として注目されています。本研究では気相成長法によるダイヤモンド合成において、不純物を制御することで今まで不可能と考えられていたn型半導体ダイヤモンドの合成に成功しました。これにより、夢のダイヤモンド半導体デバイスが現実に一歩近づきました。

メタンと水素を用いるダイヤモンドの気相成長は、高温のプラズマにより分解生成された多量の原子状水素を用いて行われる特異な結晶成長技術です。この特異さ故にいろいろな技術的困難はあるものの、基本的にガスを使うこの方法は固体を使う高圧合成法に比べて不純物制御が容易です。図1(上)に示した写真は本研究で用いたマイクロ波プラズマCVD(化学気相成長)装置によりダイヤモンド薄膜を成長させている様子です。

ダイヤモンドはIV族の炭素からなる結晶であり、基本的にはシリコンと同様にIII族元素の添加によりp型半導体に、V族元素の添加によりn型半導体になる可能性をもっています。実際、III族のホウ素の微量添加によりp型半導体ダイヤモンドをつくることは容易です。しかし、n型に関してはV族の窒素は深い準位を形成してしまい絶縁物となります。同じくV族のリンは結晶中に取り込まれはするものの、今まで明確な結果は得られていませんでした。我々は不純物制御の観点から結晶欠陥の低減を主眼に、リンが添加された環境において結晶成長の完全性を高める実験を繰り返しました。その結果、ダイヤモンドの{111}という特定の結晶面でのみ良好にリンドープダイヤモンドが成長することがわかりました。図1(下)に、{111}単結晶ダイヤモンド下地表面に異なるリンの濃度に制御して成長した薄膜のホール効果測定結果(キャリア濃度)を示します。キャリア(電子)濃度は添加したリンの濃度によって良好に制御されており、明確な温度依存性が見られます。ここからダイヤモンド中にリンが形成するエネルギー準位は0.6eVであることがわかりました。この値は光電気伝導測定、赤外吸収分光などの光学的評価によって確かめられています。室温における移動度は最高で240cm^2/V-secが得られています。ドナー密度(リン濃度)は5×10^{17}cm^{-3}(数ppm)～5×10^{19}cm^{-3}(数100ppm)までn型半導体として成長制御可能です。この範囲外においては再現性よく高品質なn型半導体特性を得られないのが現状です。特に低濃度領域での実験は重要であり、より高いレベルで成長系を純化していくことが必要とされます。これによりダイヤモンドが本来もつ高い電子移動度が得られると期待されます。

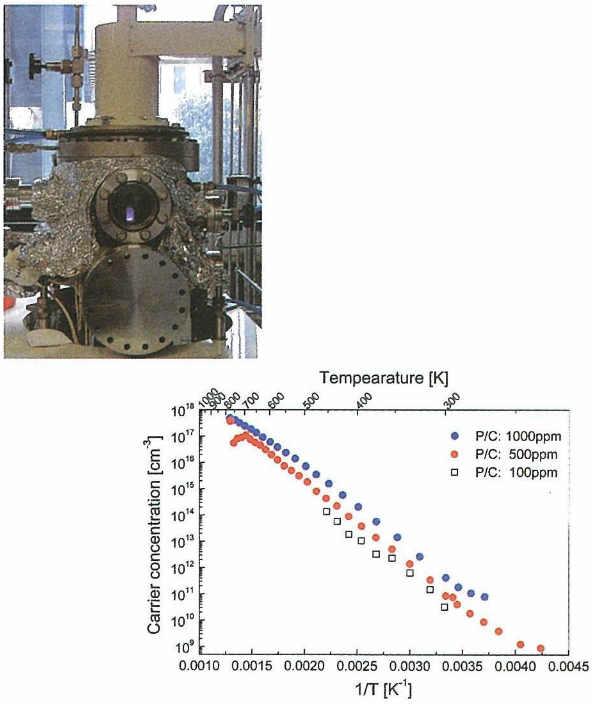


図1. マイクロ波プラズマCVD装置によるダイヤモンド薄膜成長(上)とn型半導体ダイヤモンド薄膜のホール効果測定結果(下)

立方晶窒化ホウ素を低圧で作る

プラズマ気相合成

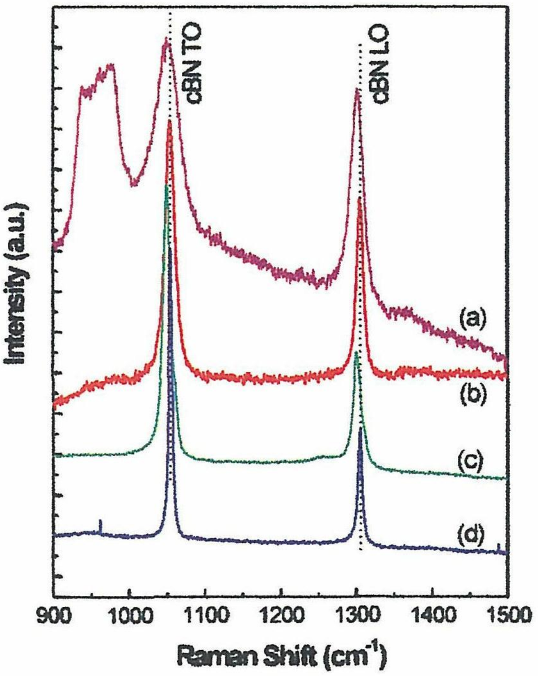
先端機能性材料研究センター
主任研究官 松本精一郎

立方晶窒化ホウ素（c-BN）はダイヤモンドとよく似た構造と性質を持ち、大きな結晶は超高圧下で作られますが、１気圧以下の低圧でプラズマを用いて膜状に作ることができるようになりました。

c-BNはダイヤモンドの炭素Cが周期律表で両隣のBとNに交互に置き換わった構造をもっており、ダイヤモンドと同じように非常に硬い、熱伝導がよい、バンド幅が大きいなど性質もよく似ています。さらにダイヤモンドと違って鉄、ニッケル、コバルトなどの金属と反応しにくく、p型n型両方のドーピングが可能なので、切削工具への超硬コーティングや高温動作用半導体および短波長紫外領域用の電子材料、光学材料として大きな可能性を持つ物質として期待されています。c-BN結晶の合成は数万気圧、1700℃以上の高温高圧を用いて合成されていますが、低圧で作れれば、制御よく作ることができ、また膜状に作ることもできます。1981年のダイヤモンドの低圧合成の成功以来、多くの研究者がこの課題に取り組んできましたが、膜質が悪く結晶粒径は通常数nmに留まっており、歪みが大きく膜が剥がれてバラバラになりやすく、1μm以上の膜厚は得られないという状況でした。

最近無機材研で、Ar-N_2-BF_3-H_2ガス系から、直流アークジェット気相合成を用いて0.07気圧の圧力下で、膜厚20μmの厚いc-BN膜の合成に成功しました。この膜は厚いばかりでなく、残留応力が従来と比べ５分の１と少なくて基板との付着性がよく、結晶サイズが20nm～0.2μmと従来より数倍～数十倍です。また成長速度も0.3μm/minと従来の数十倍の速い速度です。この膜は低圧合成では世界で初めてラマンスペクトルで明瞭なc-BNの特性散乱ピークを示しました。図は本方法による膜と高圧合成結晶のラマンスペクトルを比べたものですが、本方法による膜は市販の4-8μmの結晶と同じ位のピーク幅で、結晶性がよいことがわかります。

この成功の原因はアークジェットプラズマと基板バイアスを用いたこと、フッ素を含むガスを用いたことによると思われます。フッ素の原子レベルにおける具体的な作用はこれからの研究課題ですが、フッ素は四面体結合を安定化するか、黒鉛と似た構造のh-BNを選択的にエッチングすると想像され、ダイヤモンドの気相合成における水素に相当する効果をc-BN合成において持つと推定されます。このように、今回の無機材研でのc-BNの気相合成成功はダイヤモンドの気相合成時に相当すると言うことができ、世界的レベルでの今後の研究の進展が期待されます。



c-BN膜と高圧合成結晶のラマンスペクトル
(a) 10分堆積膜 (b) 60分堆積膜 (c) 4-8μm高圧法結晶
(d) 0.4mm高圧法結晶

新しいプラズマ反応場の開発

パルス変調高周波熱プラズマ

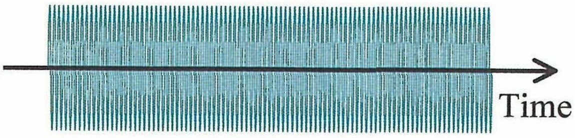
先端機能性材料研究センター
主任研究官 石垣隆正

高周波プラズマの発生に時間制御の考えを導入しました。パルス的に高周波電力の供給をオン、オフすることにより、プラズマの超高温場と低温場をミリ秒の時間オーダーで交互に実現する特異な反応場を実現することができました。

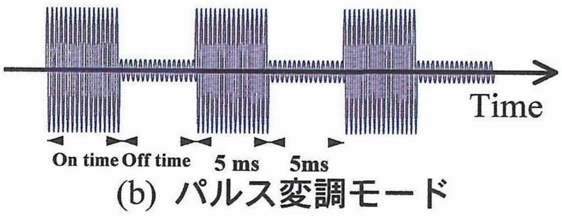
大気圧付近で発生する熱プラズマは、10,000℃以上の高温と化学的に高活性な状態を有しています。熱プラズマの発生法の中で、高周波誘導熱プラズマは無電極放電であるため、不純物の影響のない多様な（酸化・還元・不活性雰囲気の）高温反応場を提供し、高融点金属やセラミックスの溶融・球状化、スプレーコーティング、薄膜合成、超微粒子合成など多様な材料製造プロセスへ応用されてきました。

この高周波熱プラズマの発生は、従来、プラズマ中への原料注入に対し、いかにプラズマの揺動をおさえて安定・定常発生をするかに努力が注がれてきました。この安定・定常発生技術の成熟が、反応場としての大きなポテンシャルをもたらしました。熱プラズマ合成を材料合成技術としてさらに確立させるためには、熱プラズマの最大の特徴である超高温の制御が必要です。例えば、薄膜合成では高エネルギーを持った高濃度の気相種が高速に堆積することという長所と、基板あるいは成長中の薄膜への熱的なダメージを与えるという欠点が表裏一体で存在します。

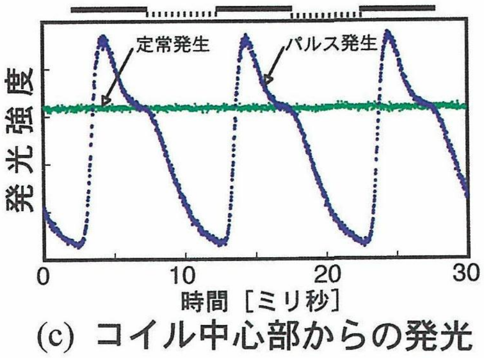
私たちは、熱プラズマプロセッシングの応用分野をさらに広げるため、プラズマ発生に時間制御の考えを導入しました。図(b)に示されたパルス変調モードでは、高周波熱プラズマの基本周波数にミリ秒オーダーの電力のオン・オフ変化を重畳します。(図では、オン・オフ時間ともに5ミリ秒、従って、パルス変調繰り返し周波数は100Hz)。ここに、熱プラズマの特徴である超高温反応場と、低温場の繰り返し、また2つの状態間の遷移過程を包含した新しい反応場が実現します。図(c)は、プラズマの中心位置でとったアルゴン原子からの発光強度の時間変化です。プラズマ温度は、パルス・オン時で約12,000K（連続発振モードのプラズマ温度と同じ）、パルス・オフ時は最低約6,000Kまで降下しました。この反応場では、熱プラズマの持つ高エネルギー状態を維持しながら、トータルエネルギーを軽減でき、高速な状態遷移にともなう高濃度の活性化学種の生成が期待できます。現在、その特徴を活かした材料プロセスの探索に取り組んでいます。



(a) 連続発振モード
（基本周波数：1MHz）



(b) パルス変調モード



(c) コイル中心部からの発光

無重力下でのガスプラズマの振舞い

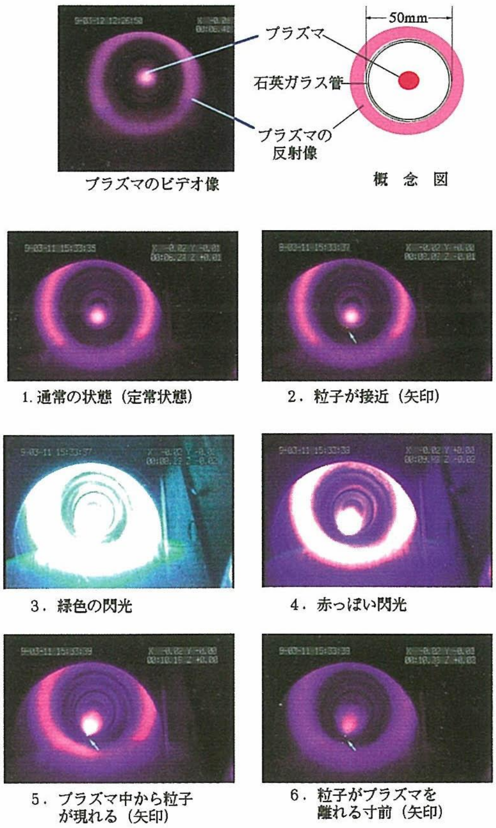
宇宙実験をめざして

客員研究官 佐藤洋一郎

宇宙ステーションなどの無重力環境を利用してどのような条件でダイヤモンドあるいは黒鉛が気相中で生成（核形成・成長）するかを詳しく調べることを目標とし、小型・軽量プラズマ発生装置を開発中です。この装置を使い、宇宙実験への第一歩として、航空機を利用したプラズマの無重力実験を行いました。

メタンガス（CH_4）など、炭素を含むガスを原料とし、プラズマを利用した合成手法（プラズマCVD法）によって、ガス中でダイヤモンドの核を発生させ、これを成長させるという宇宙実験を、数人の研究者グループで計画しています。ここで紹介するのは、宇宙実験用に開発中の小型・軽量・低電力マイクロ波プラズマ発生装置と、これを利用した航空機による無重力実験の結果です。このプラズマ発生装置は低い電力（250W以下）で数Torrから760Torrまでの広い圧力範囲でプラズマを維持できることが特徴です。実験にはこのプラズマ装置に、ビデオと発光スペクトルを測量するための分光器を組み合わせました。窒素ガスを使用し50Torrから500Torrの圧力範囲でプラズマの形状、位置、安定性などが重力の有無、すなわち対流の有無によってどのような影響を受けるかを調べました。

結果はほぼ予測されたものでした。簡単にまとめると、1）100Torr以下では変化が認められないこと（物質移動が対流でなく拡散で支配されるため）、2）対流の効果は200Torr付近より高圧側で顕著になる。重力下では対流のためプラズマが上側に押上げられ、小刻みに揺らぐが、無重力状態ではプラズマは一定位置で制止する、すなわち位置的安定性が高くなること、3）無重力では同一電力で地上より高い圧力までプラズマを維持できること、などが確かめられました。地上に比較しプラズマがより安定していること、省電力であることは宇宙実験にとって望ましい特徴と言えます。一つだけ予測していなかったことは、無重力状態で何度か瞬間的な強い発光現象が見られたことです。これは図に示したように、ガス中に浮遊する粒子（ホコリ）がプラズマ中で高温に加熱され、分解・蒸発して発生する原子、分子イオンによる発光で、定常状態とは全く異なった発光スペクトルが観測されました。本番の実験ではむろんホコリは禁物なのですが、地上実験ではこれまでに経験のない現象なので、見のがしてしまいました。この観察は反省の材料であると同時に、新たな材料実験のヒントも与えてくれました。



無重力状態でのプラズマ（窒素、500Torr）のビデオ画像。画像2から6までの時間は約2秒。

サイエンスキャンプ2000参加者感想文

広報委員会

サイエンスキャンプでは、実際に自分の手で何かを作ったり、顕微鏡で電池の表面や内部構造を見たり…と実験が多かったので、楽しく学ぶことができました。実験をしたり、先生方の話を聞いたりして、今まで以上に科学への興味が深まりました。サイエンスキャンプはこの夏一番の思い出となりました。（浅香宏之さん）

研究者さん達といろいろなことをお話しできて、ガラスの事についても新しい知識ができました。今まで、何気なく作っていたガラスでしたが、最近は作りながら考えさせられます。キャンプ前に謎に思っていたことは分かるようになったのですが、他のことについては、もっと色々なことが知りたいと思いました。（荒岡葵さん）

一晩ずっと圧縮したものが、種が大きくなって緑色の小さな粒になったのをみつけたときはとても感動しました。何万年も地中奥深くでできた天然のダイヤモンドには到底かなわないけれど、私にはその１ミリにも満たない人工ダイヤモンドがとても美しく思えたのです。（伊藤厚子さん）

サイエンスキャンプ2000で、一番心に残ったことは、生まれて初めて見る電子顕微鏡でした。この電子顕微鏡では、三酸化タングステンの原子配列を観察しました。はっきりとタングステンと酸素の区別がつき、この目でしっかり観察できました。本当に、規則正しく配列されていたことと、初めて原子を見たことに、とても感動しました。

（小原万実さん）

ガラスをるつぼから出す瞬間はとてもドキドキしました。ガラスが出た時は単純にすごい、と思いました。物は変化するというか、さっきまでとは違う状態、新しい別な物質として目に見えて学校の実験とはまた違った感動でした。

（小柴佳子さん）

「わぁ、研究所ってすごい所なんだ。こんな所で私も研究しながら働けたら」と思いました。研究所から帰ってから、友達などに研究所で作った物を見せたら、「これ本当に作ったの？」「私も行きたかった」など友達にも喜んでもらえました。

（柴田景子さん）

学校の授業では全く経験のできない事ができた喜びと初めて自分で物を作った喜びをサイエンスキャンプへの参加を通して、得る事ができました。そして、宇宙飛行士になるという夢ももちろんの事、科学者になるという夢が前にも増して大きくなりました。いつか私も、無機材質研究所の方々のような研究をする研究者になりたいと思います。

（高橋亜矢子さん）

扱ったことのない薬品でガラスをつくったりするのはとてもワクワクしました。そしてしっかり混ぜた薬品を電気炉で焼いたのですが、その設備は研修生が二百万くらいかけてつくったと聞きました。値段よりも、その精密さに驚きました。その機械からガラスの液体が流れてくる瞬間は今でも覚えています。（藤井孝之さん）

「科学者は何をしているのか。」これは私が昔から疑問に思っていた謎の一つでしたが、今回のキャンプを通じて少し分かった気がします。もちろん、年中キャンプのようなことをしているわけでは無い事は分かっていますが、説明を聞いていくうちに、ぼんやりとですが形が見えた気がしました。私の科学者への夢が、漠然とした夢ではなく、形ある目標に変わり、決意が固まるのを感じました。（松浦孝幸さん）

普段は優しそうな神田先生ですが、実験装置を扱っているときの目は真剣そのもの。準備ができた後、「さあ、ダイヤモンドできるかな。運が良ければ、できてる。」とおっしゃったのですが、しっかりダイヤモンドはできていました。さすがは世界トップクラスの研究員と実感しました。今では研究者に対する悪いイメージは消え、逆に研究者に憧れています。（森孝則さん）

ニュース

無機材質研究所研究者が休職をしてベンチャー企業の社長に

平成12年９月27日、国家公務員法第103条第３項に基づき、第13研究グループの古川保典主任研究官と北村健二総合研究官が「研究成果を活用する事業を実施する企業」の社長及び取締役を兼ねることについて、人事院より承認を受けました。今回の承認は、両氏の研究開発成果である「酸化物単結晶の製造方法及び装置」（現在特許申請中）を活用して、光機能デバイスに応用される酸化物単結晶材料の製造・販売を目的に本年10月に設立される株式会社オキサイド（山梨県巨摩郡小淵沢町）の社長に古川主任研究官が研究休職により就任するとともに、北村総合研究官が非常勤取締役に兼業することに対して人事院より承認を得られたものです。

国立試験研究機関の研究職員が休職をして自らの研究成果に基づき設立されるベンチャー企業の社長に就任するのは初めてのケースです。

国際新技術フェア2000に出展

平成12年９月26日～28日の３日間、東京ビッグサイト会場（東京都江東区有明）にて国際新技術フェア2000（主催：日刊工業新聞社）が開催され、当研究所も参加をいたしました。当研究所のブースでは、パイオニア株式会社との共同研究で開発したホログラフィックメモリ用高性能材料と小型記録再生システムに関する展示を行い、多数の入場者の関心を集めました。

行　事

平成12年度無機材質研究所講演会

- **日　時**　平成12年12月８日（金）９時30分～
- **場　所**　無機材質研究所共同研究棟４階大会議室
- **参加費**　無料

第８回先端材料国際シンポジウム

- **開催日**　平成13年３月４日（日）～８日（木）
- **参加申し込み締め切り**　平成13年２月５日（月）
- **参加費**　無料
- **言　語**　英語

編集後記

プラズマとは、原子がイオンと電子にバラバラに分かれた状態の気体をいいます。この気体は非常に高いエネルギーをもっているため、それを物質合成に利用することができます。ダイヤモンド合成には通常５万気圧以上の超高圧が必要ですが、このプラズマのエネルギーを利用すれば１気圧以下で合成することができます。また、粉末を一瞬のうちに超高温に加熱することもできます。本号では、プラズマを利用した特異な物質合成をとりあげました。

（プラズマ技術特集担当：神田久生）

むきざいNOW　発行日　平成12年11月1日　第184号
編集・発行　科学技術庁　無機材質研究所

NIRIM
National Institute for Research in Inorganic Materials
〒305-0044
茨城県つくば市並木１丁目１番 TEL.0298-51-3363
FAX.0298-55-2142
ホームページ　http://www.nirim.go.jp/