

第2章 ダイヤモンド薄膜の合成法

2.1 緒言

高温、高圧の環境のみ成長可能とされてきたダイヤモンドは、現在、ダイヤモンドの準安定相である低温、低圧の気相から成長させることができるようになった。これは、化学気相堆積(Cheical Vapor Deposition: CVD)法と呼ばれ、炭素を含むあらゆる気体をダイヤモンドを合成するための原料とすることができる。この技術は、天然や高圧高温人工ダイヤモンドで得ることが困難な薄膜合成が可能となり、現在、工具や光学部品等のダイヤモンドコーティングや電子、光デバイス材料として広い分野での利用が検討されている。

気相からダイヤモンドを成長させるには、基板上の気体を非平衡状態にする必要がある。気体をヒーター、マイクロ波、燃焼炎等により活性化する事で生成することができ、これにより主にCVD技術は、hot-filament CVD法、プラズマCVD法、combustion CVD法の3つに分類することができる。特に、プラズマCVD法は、反応炉の中で電極を用いない方法の一つで、電極からの不純物の混入が無く、再現性良く安定に長時間の合成が可能な利点を持っている。

本研究では、半導体デバイス材料研究の立場から不純物混入が少ないプラズマCVD法を採用した。本章では、特に、「クリーンエピタキシー」及び「薄膜合成条件の精密制御」のコンセプトによりホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成のために採用したエンドランチ型マイクロ波プラズマCVD法装置の構成とその特徴について述べる。さらに、ダイヤモンド薄膜を合成するための基本パラメータを示し実験手順について具体的に述べる。

2.2 マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド薄膜の合成

マイクロ波プラズマCVD法は、マイクロ波放電によりエネルギーを持った電子が気体分子をイオンと電子に分離(プラズマ状態に)し、所望の基板の上にダイヤモンドを合成する方法である。この方法は、熱フィラメント法に代わり、Kamo等によって発明された方

法[1]で、(1)数十から数百時間の連続合成が可能である、(2)再現性よく安定に合成が可能である、(3)エネルギー効率が低い(気体分子の解離度が低い)、(4)合成の面積化が可能である、(5)マイクロ波パワーを変化させることができる(励起効率を変更できる)、などの特徴を同時に得ることができる。

図 2.1 に典型的なマイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図を示す。マイクロ波プラズマ CVD 装置には、基板に対するプラズマの導入方法において図のような2つのタイプがある。図 2.1(a)に示すように、基板の横方向からマイクロ波を導入するタイプは、サイドランチ型と呼ばれる。マイクロ波は、矩形型の導波管を経て石英製の反応管内に導入されプラズマを作る。特に、図 2.1(a)は、NIRIM-type リアクターと呼ばれ、上述したマイクロ波プラズマ CVD 法の特徴に加え、構造がシンプルであり、汚染あるいはダメージを受けた反応管は容易に交換できる利点を持つ。しかし、プラズマが反応管に接近しており、反応管のエッチングを受けやすく、ダイヤモンド合成中に反応管の材質に含まれる Si の混入が避けられない。また、合成基板面積が反応管の径と導波管のサイズにより制限される。さらに、構造上、基板の加熱と冷却系を構成することが難しく、プラズマ状態を変更せずに基板温度のみを制御する事が難しい。一方、図 2.1(b)は、基板上方の垂直方向から導入するタイプでエンドランチ型と呼ばれる[2]。マイクロ波は、矩形型導波管、アンテナ、円筒形空洞を経て石英ベルジャーと呼ばれる反応炉に導入されボール状のプラズマを作る。プラズマボールは、石英ベルジャーの中央に位置し、反応炉壁から十分に離れているため、石英管型で問題であったエッチングによる Si の混入を抑制することができる。また、プラズマボールの形状およびサイズは、マイクロ波パワー、圧力そしてリアクター形状により変更できるため、石英管型で制限があった合成の面積化が可能である。さらに、基板下に十分なスペースがあるために、基板の加熱と冷却系を組み込むことが可能になり、プラズマ状態と基板温度を独立に制御可能である。

2.2.1 エンドランチ型マイクロ波プラズマ CVD 法装置

図 2.2(a), (b)にダイヤモンド合成装置とその概略図を示す。本研究では、ステンレス製の反応容器を持つエンドランチ型マイクロ波プラズマ CVD 装置を採用した[3]。本装置は、主にマイクロ波電源、反応容器、基板温度制御系、原料ガス供給系、真空排気系から構成

される。マイクロ波電源部は、最大出力 1.5kW, 周波数 2.45GHz のマグネトロンを使用した。マイクロ波パワーは、最大出力まで連続的に調節することができる。発生させたマイクロ波は矩形導波管を TE₀₁ モードで進行し、モード変換器により TE₀₁ モードの波形から同心円上の TM₀₁ モードに変換され円筒形導波管を経て石英のマイクロ波ウインドウを持つステンレス製の反応容器に導入される。マイクロ波のチューニングは、矩形導波管の途中に取り付けたスリースタブチューナー(three stub tuner)と呼ばれる、3本の棒の差込により行う。一部反射され戻ってきたマイクロ波パワーは、サーキュレータを経て水冷式ダミーロードで吸収される。反応容器は、水冷式直径 6 インチの円柱形のステンレス製で、上部に石英のマイクロ波ウインドウを持つ。マイクロ波ウインドウの石英板は、アルミニウムのヘリコフレックスシール(helicoflex seal)でシールされている。反応容器は、プラズマ径に対し十分大きいので、石英管タイプで問題のあったプラズマによるエッチングからの不純物混入を押さえることができ、また、ステンレス製にすることによって石英製のベルジャータイプと比較し、10⁻⁷ Torr 台の高真空化が可能である。さらに、試料交換ドアの他に3つのビューポートがあり、そこからプラズマ等の光学的観測が可能である。反応容器内には、上下に可変する基板ホルダーと共に次に示す基板温度制御系が組み込まれている。基板温度制御系は、反応容器内の基板ホルダーの裏側に配置されたグラファイトのサセプターと共に、熱電対、高周波誘導加熱方式によるヒータ及び水冷管が組み込まれており、マイクロ波からの誘導加熱やプラズマによる加熱からの熱とは独立に基板温度制御が可能となっている。基板温度は、約 1000°Cまで制御することができる。原料ガス供給系は、図 2.2(b)に示すように、各種ガスボンベからのガスをレギュレータバルブにより減圧しマスフローコントローラで流量が制御され反応容器に供給される。使用したガスは、純度 99.99999%の H₂ ガスと純度 99.9995%の CH₄ ガスである。反応容器手前で各種混合されたガスは、反応容器上部のシャワーヘッドからガスシャワーとして反応容器内に導入される。真空排気系は、ターボ分子ポンプによる主排気系とロータリーポンプによる副排気系からなる。合成オペレート時以外は、主排気系により反応容器内が 10⁻⁷ Torr 台の真空に保たれる。合成オペレート時は、副排気系に切り替え、反応容器内の圧力を圧力コントローラにより約 10 Torr から 80 Torr の範囲内の圧力で制御することができる。

2.2.2 合成プロセス

図 2.3 に本研究で使用したホモエピタキシャル成長のための基板を示す。基板には、住友電工製の(001)Ib 型高圧高温合成ダイヤモンド単結晶を使用した。基板サイズは、4mm×4mm×0.3mm である。基板上部左の切り込みは、便宜上、基板の表裏識別用に設けた。合成から評価までの手順は、①合成前基板処理、②合成、③各種薄膜評価の手順により行う。

①：購入した基板表面は、図 2.4 に示すように汚染されていることが多い。本研究では、Si や GaAs などの半導体材料で広く利用されている RCA 洗浄法[4]を適用し、Table 1 に示すような洗浄方法により基板表面を洗浄した。これにより、基板表面上の有機物、パーティクル、金属イオン等の汚染の除去が期待できる。また、基板表面に付着したガラス質の汚染には、ふっ酸処理により除去した。ここでは、採用した洗浄プロセスの特に APM 洗浄の効果を確認するために、合成後数ヶ月放置しダイヤモンド表面を汚染したエピタキシャル膜表面を使い APM 洗浄有無に対する SE 像の変化を観察した。図 2.5 に薄膜表面の SE 像を示す。図 2.5(a)は、未洗浄基板表面の SE 像を示す。表面からは、数百 nm 以下のサイズを示す島状に分布したコントラストが観測された。ただし、このようなコントラストは光学顕微鏡では観測されない。図 2.5(b)は、Table 1 の APM 洗浄が無い場合の結果を示す。有機洗浄のみのプロセスでは、そのコントラストにほとんど変化が見られなかった。一方、図 2.5(c)に示すように、APM 洗浄を加えたプロセスでは、島状に分布していたコントラストは観測されなかった。SE 像のコントラストの原因には、一般にコンタミネーション、エッジ効果、傾斜効果、帯電、損傷などが考えられている。洗浄のプロセスの違いにより変化が見られたことから、島状のコントラストは何らかのコンタミネーションであることが考えられ、少なくとも APM 洗浄の効果があることを示唆する。

②：洗浄された基板は、反応容器内のモリブデンホルダーにセットし、反応容器内を 10⁻⁷Torr 台まで真空に引き残留気体を除去する。このとき、合成したダイヤモンドの薄膜厚さを見積もるためのマスクをダイヤモンド基板上に置く。マスクにはダイヤモンド基板を使用し、膜厚は、合成部分とマスクした未合成部分との段差を測定することにより見積もる。図 2.6 にエピタキシャル成長反応のシーケンスを示す。マイクロプラズマ CVD 法は、基板温度、マイクロ波パワー、ガス流量及びガス圧力などのパラメーターが所望する値に到達するまで時間的な差が生じる。この間反応容器内にセットされたダイヤモンド基

板にはこれらの過渡的なプロセスの影響を受けると考えられる。特に、基板温度の昇温、降温時のマイクロ波導入のタイミングの履歴を把握することはエピタキシャル成長の再現性の観点から重要である。図 2.6 からわかるように、本実験では、1回の合成プロセスにつき必ず8分間の未合成時間、つまり水素プラズマに照射される時間が含まれる。Table 2 に基本的なダイヤモンド合成パラメータを示す。

③：合成された薄膜は、第3章に示す評価法を利用し、薄膜を評価する。通常 CVD 法は、多量の水素雰囲気で行われることから、合成したダイヤモンド薄膜表面が水素より終端されていることが知られている[5-7]。ここで、特に、エピタキシャル膜の表面処理方法の1つに酸素化というプロセスがある。これは、表面の水素が酸素により置き換わり終端されている状態を示す。また、逆に水素プラズマを再照射する事で再び水素が表面を終端した状態へと戻す(水素化)ことができる。Table 3 に水素化と酸素化のプロセスを示す。

2.3 結言

本章では、ダイヤモンド薄膜の合成装置及び合成基本パラメータを示し実験手順について具体的に述べた。エピタキシャル成長を再現性良く行うためには、合成手順を統一し、その過程を十分に把握する必要がある。ここでは、合成手順の1つである基板洗浄方法に RCA 洗浄方法の特に APM 洗浄方法を新たに導入し、その洗浄効果を確認した。また、現在の合成プロセスにおいて、水素プラズマのみの未合成時間が約8分間自動的に含まれることを示した。

参考文献

- [1]M. Kamo, Y. Sato, M. Tsutumi and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, 62(3), 642, (1983).
- [2]L. S. G. Plano, *diamond: electronic properties and applications*, Kluwer academic publishers, chapter 3, 62-138, (1995).
- [3]K. Kajimura, S. Hara, K. Hayashi and H. Okushi, *Springer Proc. Phys.*, 81, 3, (1996).
- [4]W. Kern and D. A. Puotinen, *RCA review*, 187, (1970).
- [5]L. Diederich, P. Aebi, O. M. Kuttel, E. M. Schaller, R. Fasel and L. Schlapbach, *Surface Science*, 393, L77-L83, (1997).
- [6]T. W. Mercer and P. E. Pehrsson, *Surface Science*, 399, L327-L331, (1998).
- [7]G. R. Brandes and A. P. Mills, Jr., *Phys. Rev. B*, 58(8), 4952, (1998).

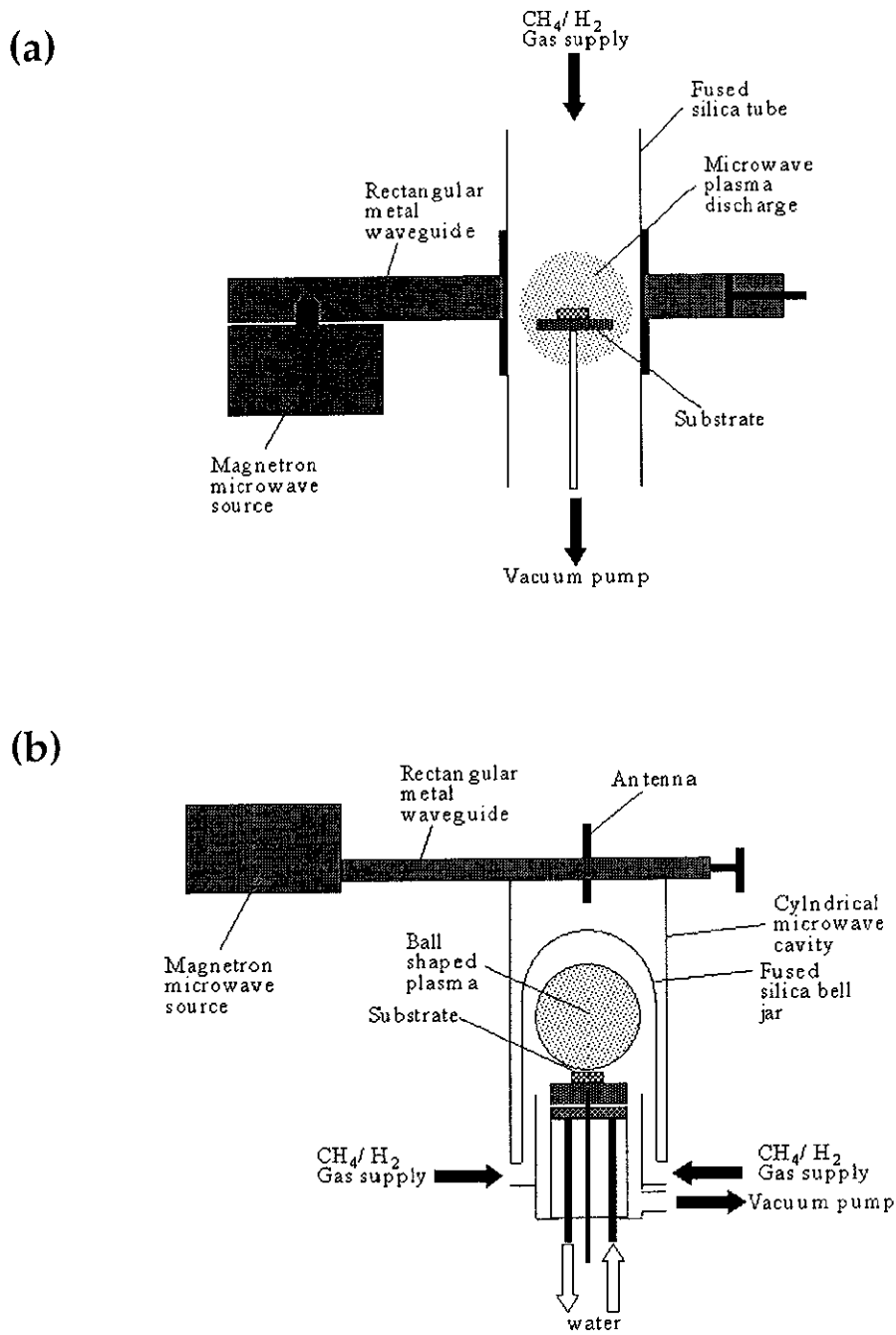


図 2.1 典型的なマイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図。
 (a) サイドランチ型、(b) エンドランチ型

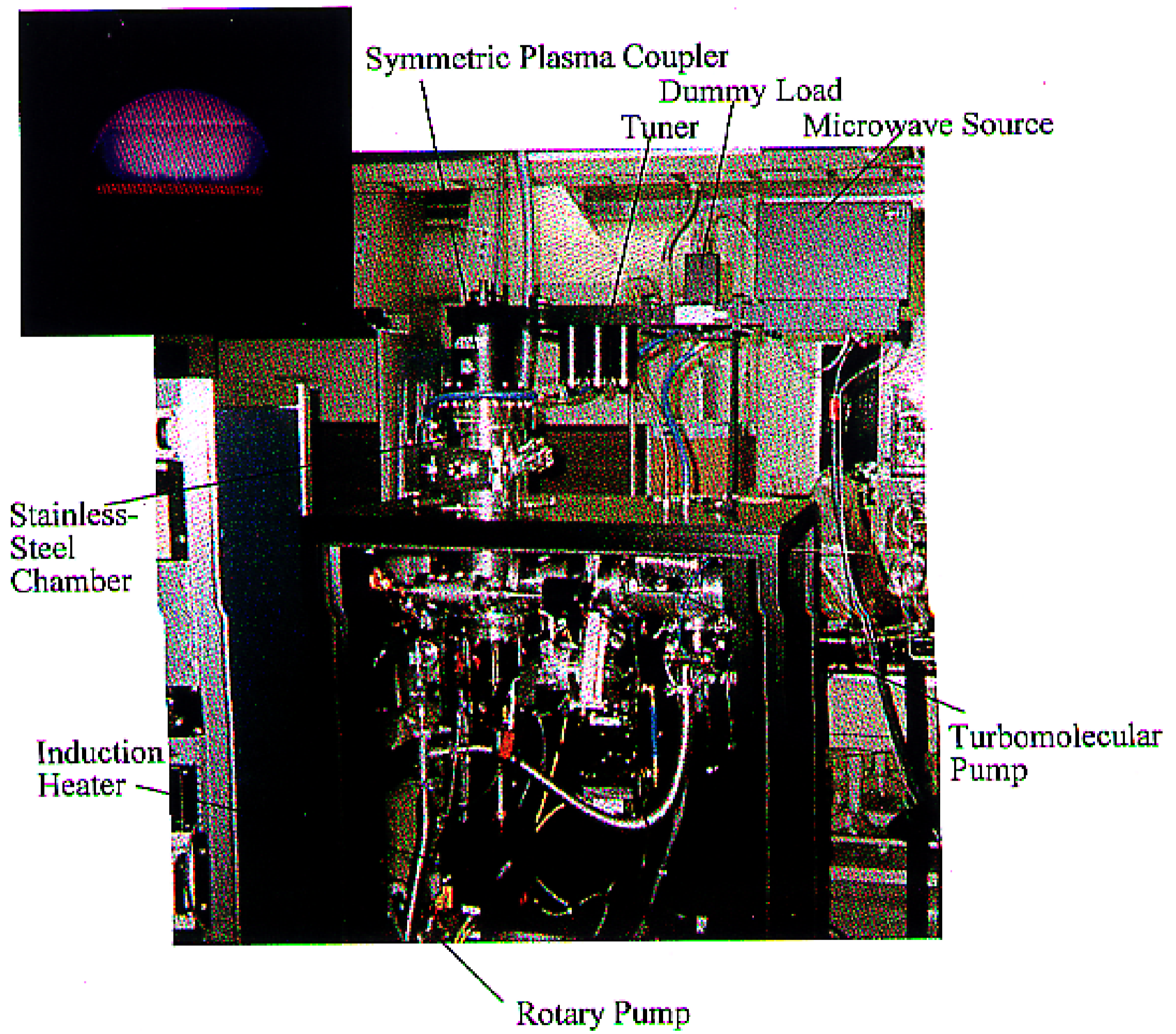


図 2.2(a)ダイヤモンド合成装置とその(b)概略図。

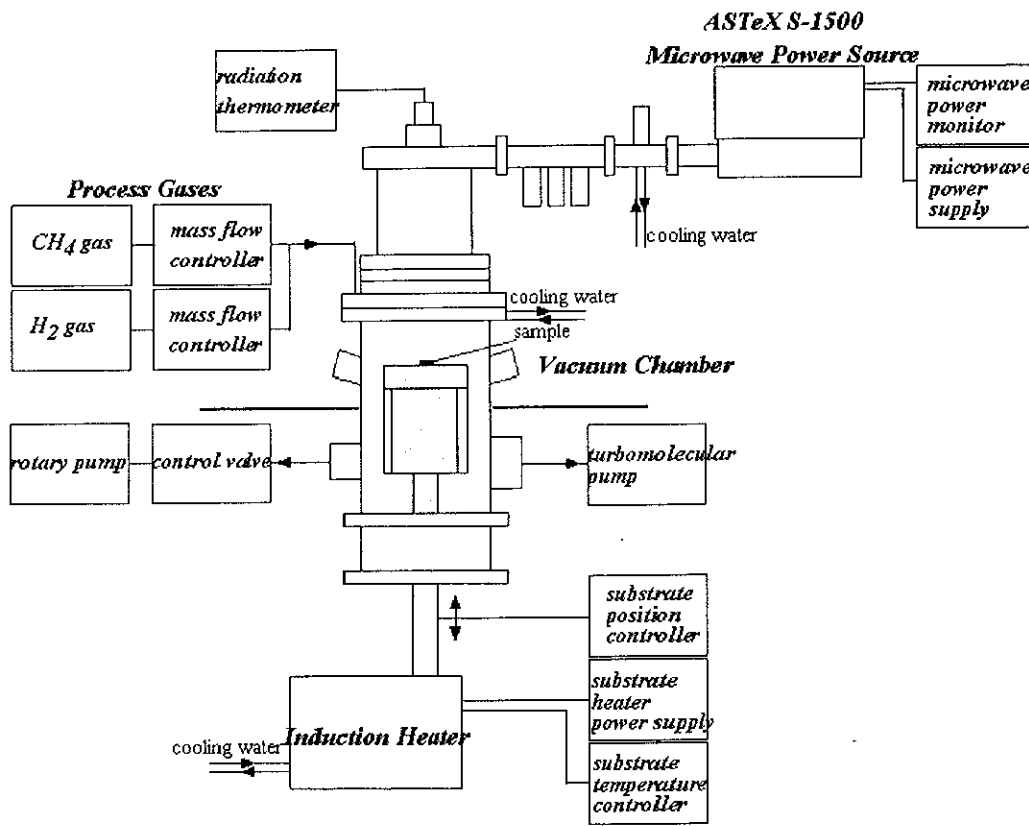


図 2.2(a)ダイヤモンド合成装置とその(b)概略図 (続き)。

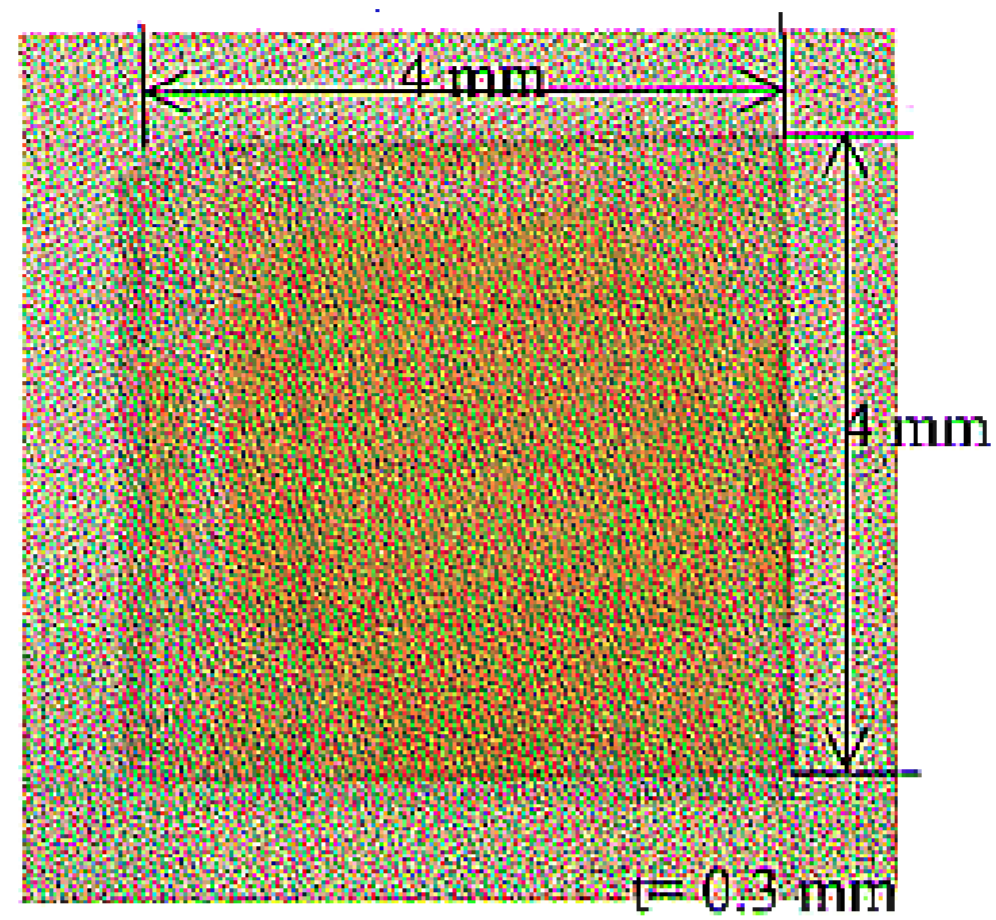


図 2.3 本研究でを使用した(001)1b型高压高温合成ダイヤモンド基板。
(色のむらは含有窒素による光の吸収のため。)

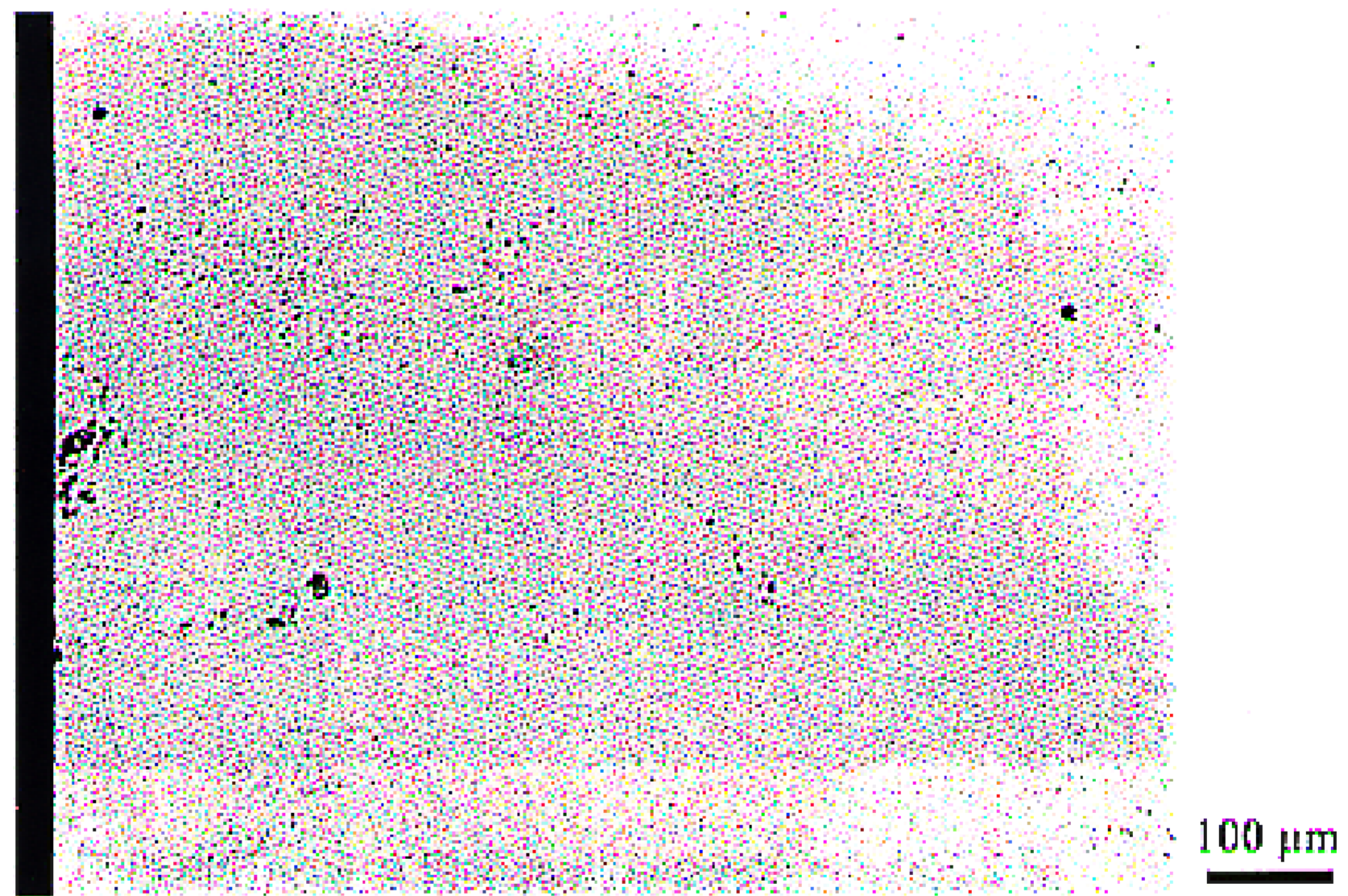


図 2.4 合成前基板表面の光学顕微鏡像。
(基板表面は、図のように汚れている場合が多い)

Table 1 ダイヤモンド基板表面の洗浄方法。

名称 (操作)	組成	時間(min)	温度 (°C)	備考
DI Water		5		超音波洗浄
メタノール	CH ₄ O	5		超音波洗浄
イソプロピルアルコール (or トリクロルエチレン)	C ₃ H ₈ O (or C ₂ HCl ₃)	5		超音波洗浄、脱脂
メタノール	CH ₄ O	5		超音波洗浄
DI Water		5		超音波洗浄
APM[SC-1] (アンモニア過水)	NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O =1:1:5	10	75~85	有機物、パーティクル除去
DI Water		5		流水

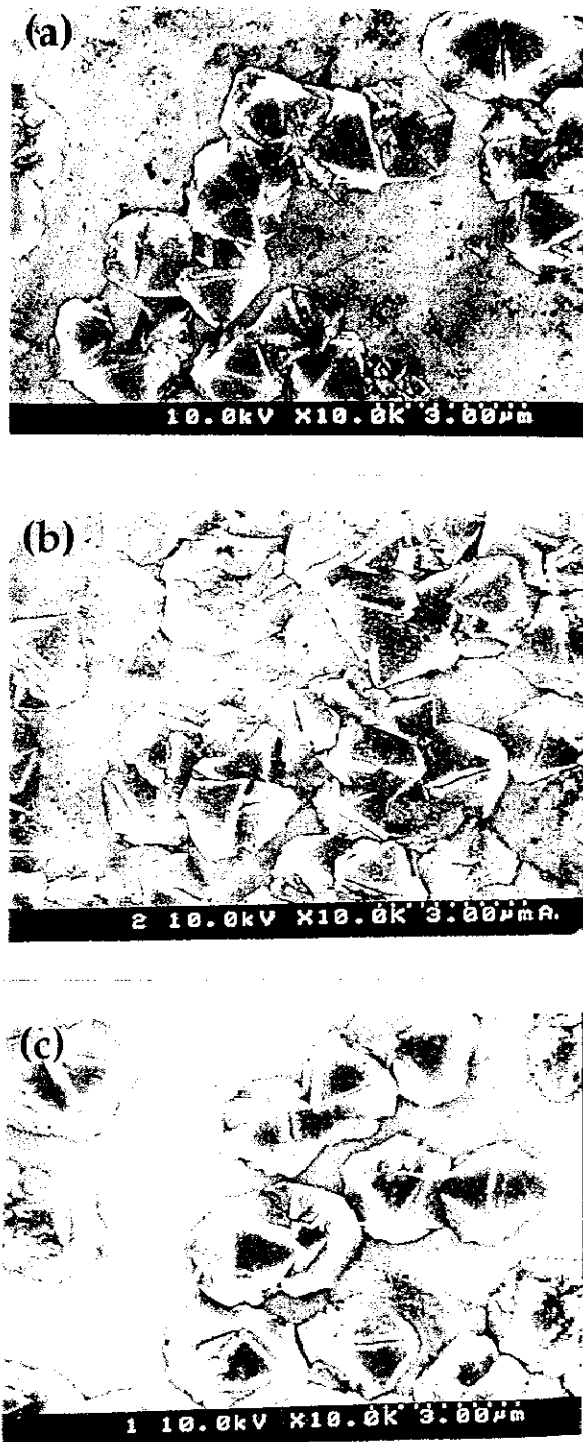


図 2.5 ダイヤモンド薄膜を用いた基板洗浄効果の SE 観察。
(a)未洗浄基板、
(b)有機洗浄のみ(Table 1 のプロセス 1 の APM 洗浄なし)、
(c)本洗浄方法(Table 1 のプロセス 1)

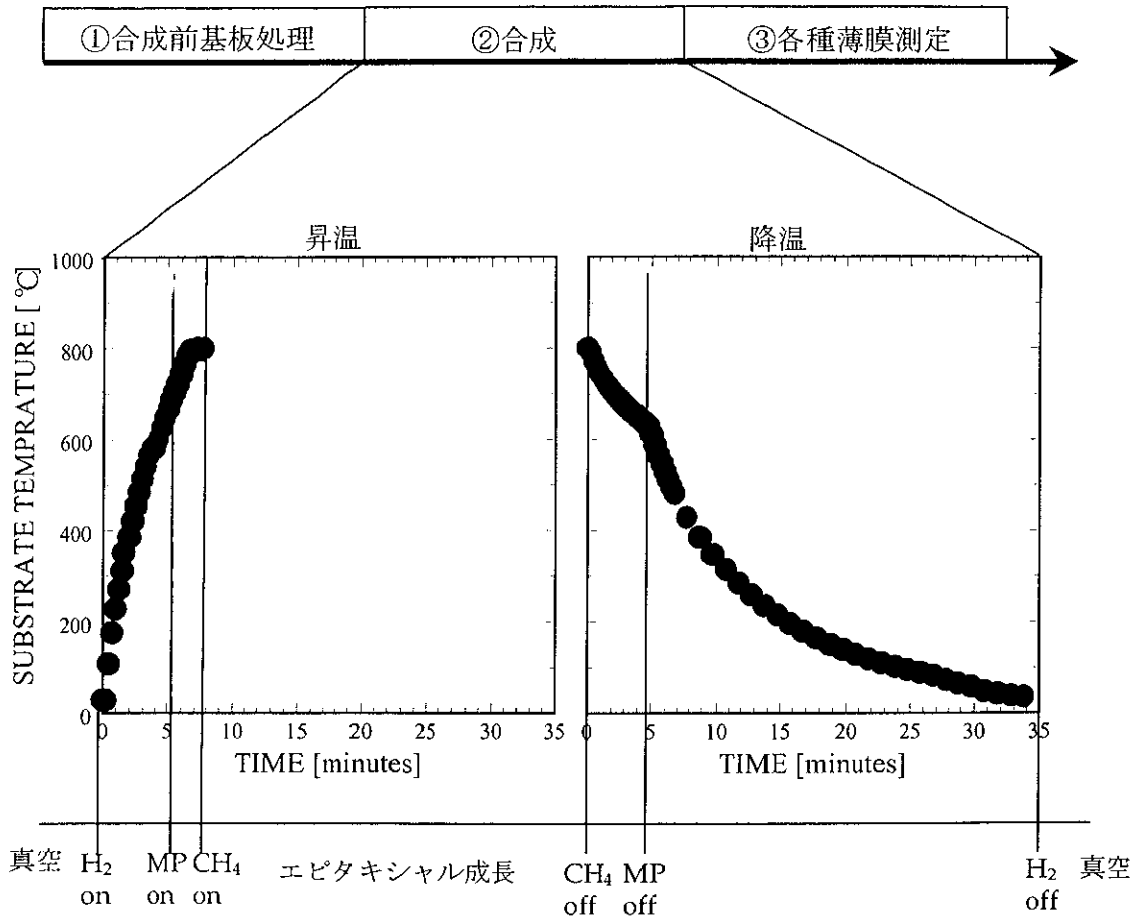


図2.6 典型的なホモエピタキシャル成長シーケンス。
(MP: Microwave Power)

Table 2 ホモエピタキシャルダイヤモンド合成基本パラメータ。

parameter	
Substrate	HPHT type Ib(001) diamond plate
H ₂ gas flow	400 [SCCM]
CH ₄ gas flow	2 [SCCM](; CH ₄ /H ₂ =0.5%)
Substrate temperature	800 [°C]
Microwave power	750 [W]
Total gas pressure	25 [Torr]
Deposition time	6 [h](; film thickness: about 1.8 μm)

Table 3 ダイヤモンド薄膜の水素化及び酸素化プロセス。

水素化		酸素化	
方法	時間 [分]	方法	時間 [分]
水素プラズマ照射	15	酸洗浄	10
		硫酸(3)/硝酸(1), 200°C	
		大気中でのアニーリング	30