

第3章 ダイヤモンド薄膜の評価法

3.1 緒言

本章では、マイクロ波プラズマ CVD 法におけるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長、Deep Level の制御、そしてエキシトンに対する評価法として2つに大別して述べる。1つは、光学物性評価法、もう1つは表面形状観察法である。ここでは、それぞれについてその役割について明確にし、原理と実験方法について述べる。

3.2 光学物性評価法

3.2.1 カソードルミネッセンス (CL)

CL 法は、励起源として通常数 kV から数 10 kV に加速された電子ビームを使用する。試料にバンドギャップよりも十分に大きいエネルギーの電子ビームが入射されると、エネルギーの一部は価電子帯にある電子を伝導帯に励起するのに使われ、結晶内には熱平衡からずれた過剰の電子-正孔対が生じる。電子-正孔対が、再結合する際に放出される光がカソードルミネッセンスである。

図 3.1 に代表的な発光性再結合過程の模式図を示す。(a)は帯間再結合、(b)は自由励起子(free exciton)の再結合である。この(a)、(b)からの発光は、バンド端発光と呼ばれ、結晶固有の発光である。(c)は、自由励起子が不純物あるいは欠陥がつくる電子状態に束縛された、いわゆる束縛励起子(bound exciton)の再結合による発光である。この発光エネルギーは、自由励起子発光よりも束縛エネルギーに相当するだけ小さくなる。ダイヤモンドの場合、自由励起子によるピークが 5.27 eV(235 nm)に観察される。(d)は、浅いドナーに束縛された電子と価電子帯の自由正孔による発光である。(e)は、深いドナー準位の場合で、伝導帯電子が空のドナー準位に捕らえられる際の発光である。アクセプタについても同様に(d)(e)に相当する、伝導帯電子とアクセプタの正孔再結合、そして、アクセプタに捕らえられた電子と価電子帯正孔再結合過程による発光がある。(f)は、ドナーに捕らえられた電子

とアクセプターに捕らえられた正孔との再結合過程による発光でドナーアクセプタペア発光(DA ペア発光)と呼ばれる。(a)–(b)は、高純度結晶で観測され、(c)–(f)に示した遷移による発光は、バンドギャップ内に局在する不純物や欠陥の電子状態に関係しており、発光スペクトルからこれらの情報を得ることができる。

電子-正孔対の生成領域は、結晶内における電子の飛程によって表すことができる。結晶内に入射された電子の飛程は、Kanaya–Okayama model[1]に従うと、次式であらわされる。

$$R_e = \left(\frac{0.0276A}{\rho Z^{0.889}} \right) E^{1.67} \quad [\mu m] \quad (1)$$

ここで、 E は励起電子ビーム加速電圧[kV]、 A は atomic weight[g/mol]、 ρ は密度[g/cm³]、 Z は atomic number である。ダイヤモンドの場合、 $A=12.011$ 、 $\rho=3.515$ 、 $Z=6$ のパラメータを使用し、電子ビーム加速電圧に対する電子の飛程は、図 3.2 の様な特性を示す。例えば加速電圧 10 kV では、約 1 μm の飛程となる。電子-正孔対の生成領域は、一般に、電子飛程を直径とする球で近似できる。従って、電子ビームの加速電圧を変化させることにより観測する深さを変化させることができる。

単位加速電子あたりに生成される電子-正孔対の数は、次式によって経験的に与えられている。

$$G = E(1-\gamma)/E_i \quad (2)$$

ここで、 E は励起電子ビーム加速電圧[kV]、 E_i は電子-正孔対を生成するために必要とするエネルギーで、 γ は後方散乱によるエネルギー損失を表す。一般に電子-正孔対を作るためのエネルギー E_i は、バンドギャップの大きさの約 3 倍に相当する[2]。ここで、後方散乱による損失が無いと仮定すると、ダイヤモンドのバンドギャップが室温で 5.47 eV であるので、励起電子ビーム加速電圧 10 kV の加速電子 1 個でダイヤモンド結晶中に約 600 個程度の電子-正孔対が生成される。これは、フォトン 1 個に対し 1 個の電子-正孔対を生成するレーザー光源などによる光励起と違い、電子ビーム励起は、高い励起効率を持つことを示す。さらに、電子ビームは、電磁レンズにより容易に 10 nm 程度まで絞ることができる

高空間分解能性を持ち、加えて2次元走査性が良い利点がある。

励起されたキャリアは、結晶中を拡散し、図 3.1 で示したような遷移過程により再結合する。実際は、再結合過程のすべてが発光に寄与するとは限らず、非発光な再結合過程も存在する。発光再結合の平均寿命を τ_R 、非発光再結合の平均寿命を τ_N とすると観測される発光の寿命 τ は、

$$1/\tau = 1/\tau_R + 1/\tau_N \quad (3)$$

で与えられる。ここで、フォトンの生成効率 η は、次式のように定義されている。

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_R} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_N} \quad (4)$$

これより、結晶中の欠陥や不純物が非発光再結合センタとして働いている場合は、(4)式に従って、フォトンの生成効率が低下することがわかる。また、フォトンの生成効率の低下は CL 発光強度の減少を導くため、欠陥や不純物の電子状態を厳密に明らかにするためには、非発光再結合センタを他の手法(例えば、光音響分光法)により把握しておく必要がある。

CL 発光強度、つまり単位時間に放出されるフォトンの数は、過剰小数キャリア密度 $n(r)$ 、と発光再結合時間(平均寿命) τ_R から構成される再結合確率 $n(r)/\tau_R$ に比例し、次式のように与えられる。

$$I_{CL} = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_R} d^3r \quad (5)$$

ここで、 f は発光の集光効率で測定システムに依存する項を示す。これより、CL 強度は、過剰小数キャリア密度に比例していることがわかる。

なお、電子線によるダイヤモンドの損傷に対して、電子ビーム加速電圧 E の加速電子が質量 A の炭素原子と正面衝突したときに与えられるエネルギーは、

$$T = 2(E + mc^2)E / Ac^2 \quad [eV] \quad (6)$$

ここで、 m は電子の静止質量(9.109×10^{-31} kg)、 c は真空中の光速度(2.99×10^8 ms⁻¹)、 A は atomic weight[kg]である。炭素原子をダイヤモンド中の格子位置から移動させるためには、(6)式で得られる 60 eV のエネルギーが必要であるとされている[3]。従って、照射損傷の起こる電子ビーム加速電圧のしきい値は約 300 kV であり、典型的な CL 装置では損傷は起こらない。しかし、すでに存在する欠陥が CL の電子線によって変化する可能性はある。

図 3.3 に本研究で使用した CL 測定装置の外観と概略図を示す。本装置の主な構成は、走査型電子顕微鏡(TOPCON, DS-130)による電子銃、CLを観測するための光学系、低温測定を行うための試料冷却系、および信号処理系からなる。ここでは、以下に各系における要素を簡単に説明する。

電子銃

電子ビーム源には、ヘアピン型タングステンフィラメントを用いた熱電子放出型の電子銃を用いた。最大 40kV まで加速電圧を変化させることができる。プローブ電流は、約 1×10^{-14} ~ 1×10^{-6} A のレンジを持ち、電子ビームのプローブ及びスキャンスピードは、外部のコンピュータにより制御される。

CL 光学系

電子ビームにより励起され、放出されたルミネッセンスは、試料上方に設置された楕円鏡により集光され、試料室内に置かれた光ファイバーへ導かれる。楕円鏡には高倍率の鏡を使う必要があり、原理上ある倍率以下での分光像を得ることが困難であったが、本システムでは、検出系を試料室内部に置くことにより、非常に低倍率の分光像も得ることが可能である。また、試料室内におかれた試料位置と楕円鏡および光ファイバーは、最大の集光効率が得られるように設計されている[4]。光ファイバーにより導かれた光は、シングルモノクロメータ(JOBIN YVON: HR320)により分光され、検出目的に応じて光電子増倍管(浜松ホトニクス: R3310-01)あるいは電荷結合素子検出器(JOVIN YVON, Spectra View-2D)を用いた検出系の選択が可能になっている。

また、本実験では、ダイヤモンドのバンド端発光を観察するために、紫外域での透過率が改善されている紫外用の UV-光ファイバーを準備した。使用した UV-光ファイバーは、

POLYMICRO TECHNOLOGIES INC. 製 FVP3003300370 を採用した。

図 3.4 は、設計した光ファイバケーブルの入射と出射口のバンドルファイバの端面形状を示す。光ファイバは、73本の光ファイバ心線を使用し、端面を稠密構造でバンドルした。光ファイバ心線は、コア径 $300 \pm 14 \mu\text{m}$ 、クラッド径 $330 \pm 10 \mu\text{m}$ 、被覆樹脂径 $370 \pm 10 \mu\text{m}$ の構造を持つ。使用波長領域は 180 nm–1150 nm で、光損失は 235 nm の光に対して約 0.5 dB/m である。全長は 2 m で、外装材にはステンレスのフレキシブル管を使用した。

試料冷却系

冷却には、試料ホルダの周りを He ガスを循環させることにより行い、試料ホルダには輻射熱を防ぐための熱シールドが施されている。また、試料ホルダには、ヒータが組み込まれており、10K~500K までの温度制御が可能である。

信号処理系

電子線のスキャンおよび信号解析は NEC-9800 コンピュータにより行う。取り込まれたデータを、波形解析ソフトウェアによりスペクトルとして表示でき、また電子線のスキャンデータを画像解析ソフトウェアにより 2次元画像として出力する事ができるので、試料の面内分の測定が可能となっている。

CL 観察に必要な基本的なパラメータを Table 1 に示す。

3.2.2 発光分光 (OES: Optical Emission Spectroscopy)

CVD 法によるダイヤモンド薄膜の合成において、プラズマ中の分子や原子及びラジカルが重要な働きをしていることは知られているが、その個々の役割についてはまだ理解されていない。しかし、プラズマ発光の分析から様々な情報が得られている[5-7]。本研究では、合成制御パラメータの変化に対し、反応容器内のプラズマ状態を定量的にモニターするために、プラズマ発光分光法により評価した。ここでは、最も強い発光強度を持つ励起水素原子($\text{H}\alpha$: 656 nm)及び水素分子(H_2 : 597 nm)による発光ピーク強度を評価した。測定は、ダイヤモンド合成装置のビューポートからレンズを経てダイヤモンド基板数 mm 上のプ

ラズマ発光を集光し光ファイバにより分光器へ転送し光を検出する。分光器には、JOBIN YBON 社製モデル H25 を使用した。検出には、HAMAMATUS 社製の CCD: C5809 と、MULTI CHANNEL ANALYZER: C5967 を使用した。

3.3 表面形状観察法

3.3.1 光学顕微鏡 (OM: Optical Microscopy)

ダイヤモンド薄膜の電氣的、光学的特性を決める要因の一つに表面形状がある。表面形態は、その成長過程を反映するため、マクロな領域から原子レベルのオーダにおいて評価する必要がある。光学顕微鏡は、その使用の簡便さから、本研究では、使用した基板上に形成された表面形態およびその全体の分布の様子あるいはその密度を概算するために使用した。観測面積は、数十 μm ～数十 mm オーダである。使用した顕微鏡は、透過明視野観察、落射明暗視野観察そして落射ノマルスキー微分干渉観察が可能な OLYMPUS 社製モデル BX60 の金属顕微鏡を使用した。

3.3.2 走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy)

光学顕微鏡は、高倍率で焦点深度が浅く、また光の波長により分解能が制限される。本研究では、ダイヤモンド薄膜表面上に形成された異常成長粒子などの凹凸の大きな不完全性部分や、マクロステップの詳細な観測に電界放射型の電子銃を持つ走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を使用した。使用した SEM は、HITACHI 社製モデル S-4500 である。観測した画像は、デジタルデータとして記録し画像解析ソフトウェアを使用し解析できる。本研究では、ダイヤモンド薄膜成長後の 100 nm～数十 μm オーダの微細表面構造の形状やサイズの変化を観測するために使用した。

3.3.3 原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy)

原子間力顕微鏡(AFM)は、大気中で原子オーダーのスケールまで比較的容易に表面構造を観察できる表面観察手段の一つである。本研究では、ダイヤモンド表面の原子スケールから nm スケールのオーダーでの表面形態の観察に AFM を使用した。得られた AFM 像は、画像解析する事によって、微細構造の面積、体積、表面荒さを見積もることが可能で定量的なダイヤモンド薄膜の表面解析に使用できる。装置は、Digital Instruments 社製モデル Nanoscope IIIa を使用した。AFM カンチレバーの走査モードは、すべてカンチレバーを変調させたタッピングモードにより観察した。

3.4 結言

本章では、本研究の目的に必要な評価手法について示し、実験的な側面から概観した。

参考文献

- [1] K. Kanaya and S. Okayama, J. Phys. D : Appl. Phys. **5**, 43 (1972)
- [2] C. A. Klein, J. Appl. Phys., **39**, 2029, (1968).
- [3] J. E. Field, the properties of diamond, academic press, 165-181, (1979).
- [4] T. Sekiguchi and K. Sumino, Rev. Sci. Instrum. **66**, 4277, (1995).
- [5] T. Vandeveld, M. Nesladek, C. Quaeys, and L. Stals, Thin Solid Films, **308-309**, 154, (1997).
- [6] H. C. Barshilla and V. D. Vankar, J. Appl. Phys., **80**(7), 3694, (1996).
- [7] Y. Saito, S. Matsuda and S. Nogita, J. Mater. Science Lett., **5**, 565, (1986).

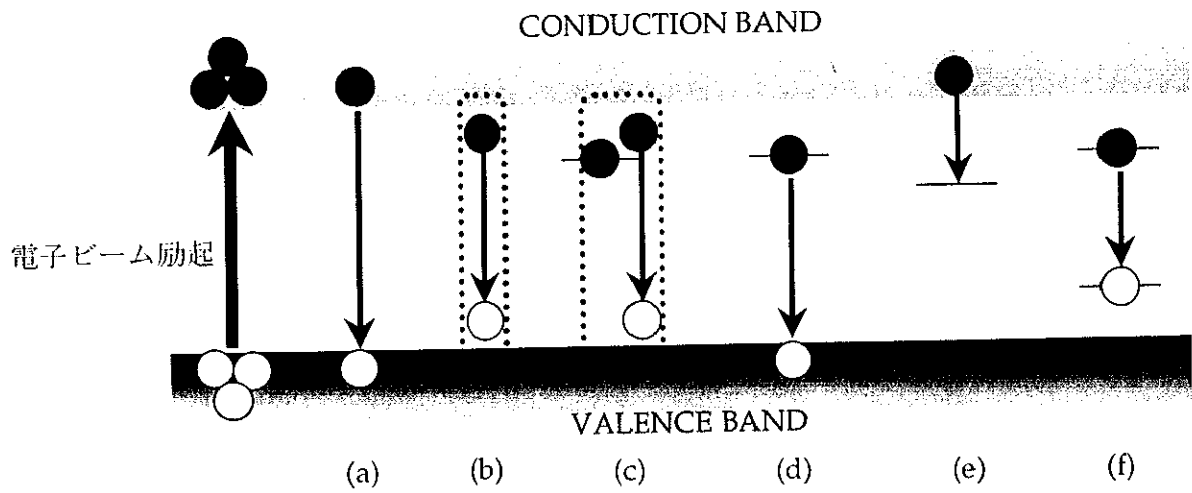


図 3.1 代表的な発光性再結合過程の模式図。

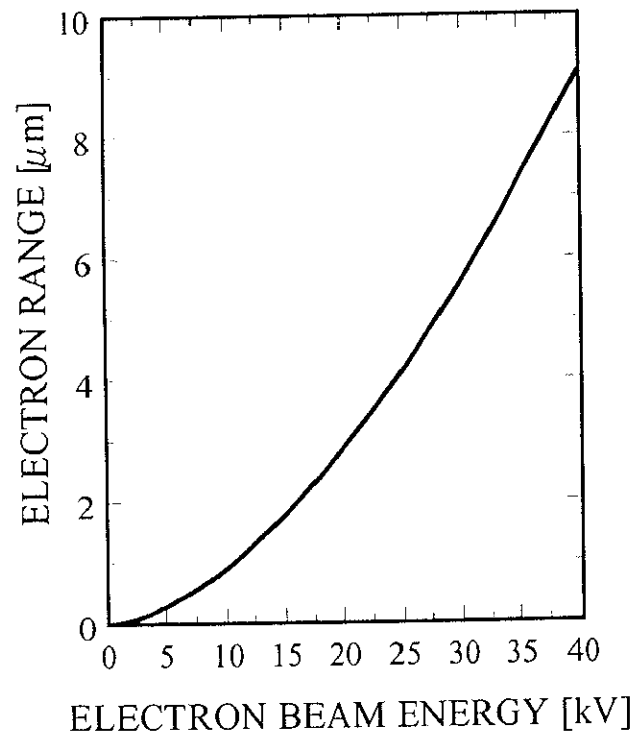


図 3.2 ダイヤモンド中での電子ビーム進入長の加速電圧依存性。

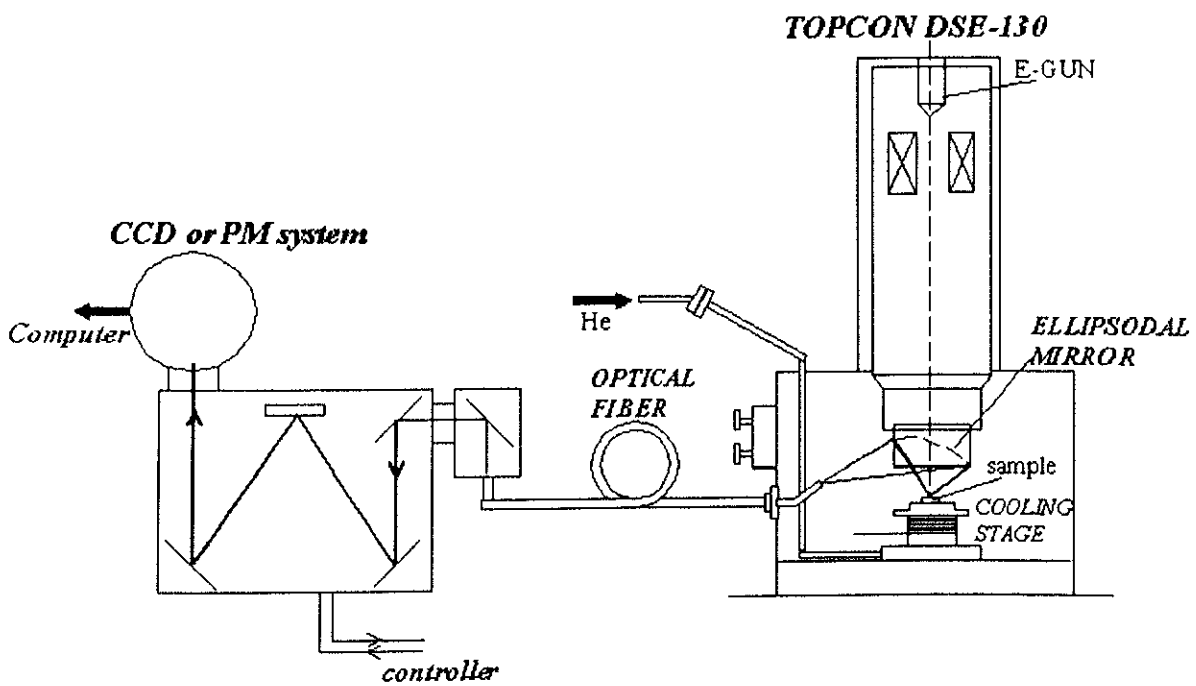
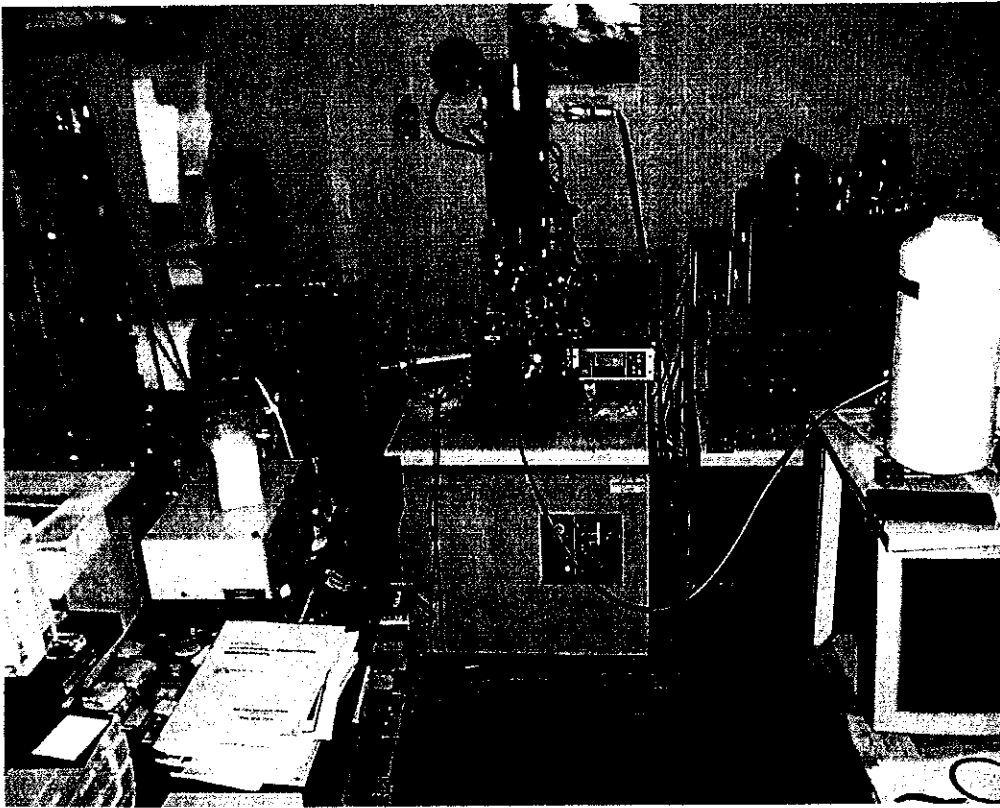


図 3.3 本研究で使用した CL 測定装置の外観と概略図。

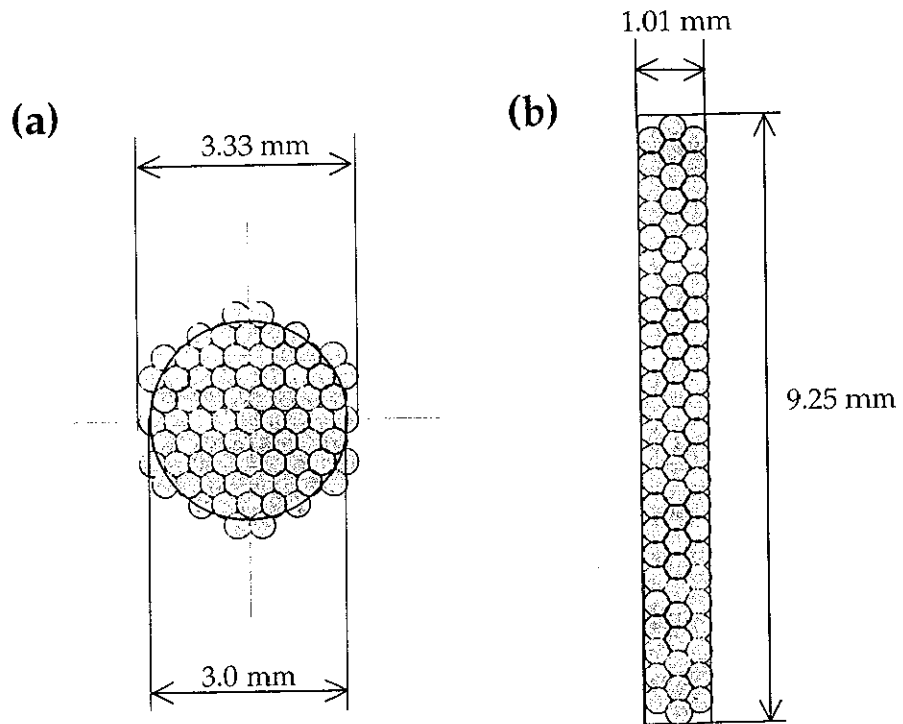


図 3.4 UV-光ファイバ(a)入射側、(b)出射側の端面形状。
(入射側の $\phi 3.0 \text{ mm}$ のサークルは、CL 集光スポットサイズを示す)

Table 1 CL 測定の基本パラメータ。

加速電圧[kV]	1.5 ~ 10 kV
プローブ電流[A]	1 nA
検出器	PMT or CCD
回折格子	300, 600 or 1200 grooves/mm
測定領域	350 ~ 800 nm
試料温度	15 ~ 300 K