

第4章 マイクロ波プラズマ CVD 法によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成条件と成長モード

4.1 緒言

ダイヤモンドを電子、光デバイスへ応用する場合、他の半導体材料と同様に、(1)原子レベルでの平坦性、(2)重金属や軽元素などの残留不純物がない結晶の純粋性、(3)点欠陥や線欠陥などの結晶欠陥の少ない結晶の完全性が要求され、高品質な薄膜の合成技術の確立が重要となる。(1)と(3)については、結晶表面上の原子ステップが関与する、ステップフロー成長(step-flow growth)あるいは沿面成長(lateral growth)と呼ばれている結晶成長制御法が不可欠である。この成長は、結晶表面に付着した原子の表面拡散、付着原子の取り込みによるステップの前進により律速されており、一般に、このような過程で成長した結晶は、結晶の低指数面を維持するため原子レベルでの平坦性を持ち、さらに欠陥の取り込みが少ないことから優れた品質を持つ。実際、シリコン(Si)、ガリウム砒素(GaAs)、シリコンカーバイド(SiC)をはじめとする数多くの半導体において、その制御が試みられている[1-3]。(2)についてはバンドギャップ中に深い準位を形成し、電気や光学特性に直接的な影響を及ぼすため、電子、光デバイス化を考える場合の本質的課題である[4]。

近年、CVD 法によるダイヤモンド薄膜のエピタキシャル成長においてステップフロー成長が確認されており、多くの報告がなされている[5-8]。しかし、原料ガスの供給比や基板温度そしてダイヤモンド基板表面の状態などの合成条件の揺らぎにより、薄膜には、異常成長粒子(UC)[9-11]や成長丘(PH)[12-14]のようなマクロスコピックな不完全性が混在し、基板全面にわたる理想的なステップフロー成長は、十分に達成されていない。そこで、不完全性を抑制し再現性よく安定したステップフローモードによるダイヤモンド薄膜のエピタキシャル成長を実現させるには、CVD 法制御パラメータの精密な制御に加えて、これまで知見の少ないパラメータ領域でのアプローチにより新たな知見を得ることが重要になると考えられる。さらに、薄膜の成長は、原子的なプロセスにより行われていくため、原子レベルあるいはナノメートルスケールでの成長の様子を観察し理解する必要がある。

本研究では、マイクロ波プラズマ CVD 法の制御パラメータの 1 つである、原料ガスの供給比(CH_4/H_2)、マイクロ波パワーそして希釈水素ガス流量に着目しその制御を試みた。

そして、不完全性を抑制したステップフローモードによるダイヤモンド薄膜のエピタキシャル成長の制御技術を確立する事を目的とした。特に、マイクロ波プラズマ CVD 法の場合、原料ガスの供給比(CH_4/H_2)に関しては、0.2%-2%の CH_4 濃度領域で一般に研究されており[15, 16]、0.5%以下の低 CH_4 濃度領域についてはほとんど実験データがない。

本章では、上記した制御パラメータを変化させたときの薄膜表面形態の観察結果を示すと共に、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜合成で典型的に観察される、マクロスコピックな不完全性の発生機構について論じた。続いて、薄膜成長初期過程の様子を時間経過と共に nm スケールオーダーで観測し、 CH_4 濃度に対する薄膜成長機構について検討した。

4.2 ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長

4.2.1 実験方法

試料は、第2章 Table 2 で示した合成基本パラメータに従って、マイクロ波プラズマ CVD 法装置により、(001)Ib 型高圧高温合成ダイヤモンド基板上に合成した。本研究では特に、合成基本パラメータとして、基板温度 800 °C、全ガス流量 400 SCCM、反応ガス圧力 25 Torr、マイクロ波パワー750 W、 $\text{CH}_4/\text{H}_2=0.5$ or 0.3%を標準合成条件とし、以下の実験では、適宜、ガス混合比、マイクロ波パワー、希釈水素流量を制御した。

評価には、光学顕微鏡、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)そして原子間力顕微鏡(AFM)を使用した。

4.2.2 標準合成条件におけるホモエピタキシャル成長

(a) CH_4 濃度依存性

図 4.1 に様々な CH_4 濃度により合成したダイヤモンド薄膜の光学顕微鏡像を示す。合成時間は 6 時間である。0.15%以上の CH_4 濃度で異常成長粒子(UC: unepitaxial crystallites)

や成長丘(PH: pyramidal hillocks)だけでなく、マクロステップが観察された。その UC や PH の密度は、CH₄ 濃度の上昇と共に増加した。逆に、0.15%以下では、UC や PH そしてマクロステップが抑制され、CH₄ 濃度の減少と共にスムーズな表面を示すことがわかった。

図 4.2 は、CH₄ 濃度と UC 密度の定量的な関係を示す。UC 密度は、光学顕微鏡観察により、観測面積 190 μm × 150 μm に含まれる UC の数を薄膜表面の任意の場所 3 点評価しその平均とした。0.5%CH₄ 濃度合成における UC 密度は、この場合 9.5 × 10⁵ cm⁻²であった。UC 密度は、0.15%CH₄ 濃度以下で急速に減少する様子がわかる。一方、0.5%CH₄ 濃度から増加にするにつれ UC 密度は増加するが、その関係は比例的に変化せず、飽和傾向にあることがわかった。この結果から、少なくとも CH₄ 濃度を減少させることで光学顕微鏡により観察できる UC の発生を抑制できることが示された。

図 4.3 は、各 CH₄ 濃度に対する(a)成長速度と(b)薄膜表面平均荒さ(Ra: mean roughness)の関係を示す。薄膜表面平均荒さは、AFM の画像から次式による解析から算出し、観測面積 1 μm × 1 μm を薄膜表面任意の場所 3 点測定しその平均とした。

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(x, y)| dx dy \quad (1)$$

ここで、 $f(x, y)$ は、参照面からの相対的な表面高さで、 L_x と L_y は、観察イメージサイズを示す。図 4.3(b)の四角は各薄膜合成前の表面荒さを示し、黒丸はその基板上で合成した薄膜の表面荒さを示す。また、薄膜表面平均荒さの観測には、基板オフ角がおおよそ 0.7°の基板上に、300 nm 成長させた薄膜を使用した。図 4.3(a)に示すように、CH₄ 濃度を減少させるにつれ、薄膜の成長速度は減少し、その全体的な傾向は、供給律速的振舞いを示した。ただし、低 CH₄ 濃度(< 0.15%)領域においては、成長速度にわずかな変化が見られており、これについては、4.3.2 項で言及する。同時に表面平均荒さも、CH₄ 濃度の減少と共に減少し、最も低い CH₄ 濃度では、原子スケールでの平坦化が導かれている。この傾向は、図 4.3(a)の成長速度の関係と同様に表面平均荒さと CH₄ 濃度との間に線形関係が見出された。特に、合成初期の基板表面平均荒さが 0.8 nm–1.3 nm の間で不均一であるにも関わらず、エピタキシャル後の表面平均荒さは、初期の平均荒さとは無関係に各 CH₄ 濃度に従った表面平均面荒さへ導く効果があることがわかった。

以上の結果から、CVD 法制御パラメータの CH₄ 濃度は、ホモエピタキシャルダイヤ

モンド薄膜で観察されるマクロスコピックな不完全性の形成と原子スケールでの表面荒さを変化させるパラメータの一つであると結論できる。特に、極端に低い CH₄ 濃度は、UC 形成を強く抑制するだけでなく、原子スケールでの平坦化を導く効果があることを示した。

(b) マイクロ波パワー依存性

図 4.4 に様々なマイクロ波パワーにより合成したダイヤモンド薄膜の光学顕微鏡像を示す。反応ガス混合比は CH₄/H₂=0.3%に固定した。マイクロ波パワーを増加させるにつれ薄膜表面がスムーズになっていく様子が観察された。また、同時に 750 W 以上で合成した薄膜表面には、マクロステップが観察された。

図 4.5 は、マイクロ波パワーと UC 密度の関係を示す。実験値は対数スケールでプロットした。UC 密度は、マイクロ波パワーの増加と共に徐々に減少することがわかった。1200W における薄膜の UC 密度は、 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ を示し、これは前項で示したマイクロ波 750W、0.15%CH₄濃度で合成した時の薄膜の UC 密度に近い。

図 4.6 にマイクロ波パワーに対する薄膜の成長速度の関係を示す。マイクロ波パワーに対する成長速度の変化は、前項でのガス混合比の変化と比較して大きな変化は見られなかった。特に、UC の抑制効果が見られた 1200 W 時の成長速度は、 $0.167 \mu\text{m/h}$ で、前項で見積もられたマイクロ波 750W、0.15%CH₄濃度で得られる約 $0.045 \mu\text{m/h}$ よりも約 4 倍の大きさを持つ。導入した CH₄濃度が高いだけでなく、成長速度も大きくかつ UC 密度が低減されていることから、マイクロ波パワーを増大させたことによる、プラズマ状態の変化が UC の抑制に関与していることを示唆する。そこで、マイクロ波プラズマ診断法の一つである OES(Optical Emission Spectroscopy)法によりプラズマ診断を行った。

図 4.7 に OES 法により観測されたマイクロ波プラズマの典型的な発光スペクトルを示す。スペクトルから、水素原子(H α : 656 nm, H β : 486 nm)、水素分子(H₂: 597 nm)による発光ピークが強く観測された。CH に関する発光は非常に弱いため、ここでは明確に観測されていない。また、250 nm を中心とするブロードな発光ピークは、水素分子による発光と帰属されている[20]。

図 4.8 は、基板付近のプラズマにおける水素原子と水素分子からの発光ピーク強度のマ

マイクロ波パワー依存性を示す。ここでは、水素原子の H_{α} 及び水素分子の $H_2(597 \text{ nm})$ からの発光強度をプロットした。マイクロ波パワーの増加と共に、 H_{α} からの発光ピーク強度の増加が見られた。一方、 H_2 ピークは、マイクロ波パワーの増加と共に 750 W までわずかな増加を示すが、 H_{α} の様な大きな変化は見られなかった。一般に、発光ピーク強度は、その粒子密度に近似的に比例する[21, 22]。従って、マイクロ波パワーの増加は、反応炉内の水素原子密度を増加させていることを示唆する。一方、マイクロ波パワーの増加にもかかわらず、ほとんど変化を示さなかった水素分子は、非常に多くの励起エネルギーレベルを持つことから、発光プロセスにおけるロスが大きいためと推測される。従って、マイクロ波パワーの増加と共に UC の抑制が見られたことから、UC の抑制には水素原子による作用が関与していることが示唆される。

以上の結果から、CVD 法制御パラメータのマイクロ波パワーは、反応炉内の水素原子密度を変化させるのに有効であり、特に水素原子はホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜で観察されるマクロスコピックな不完全性の抑制に相関があることを示唆した。

(c) 水素流量依存性

図 4.9 に様々な水素流量により合成したダイヤモンド薄膜の光学顕微鏡像を示す。ここでは、反応ガス混合比を、 $CH_4/H_2=0.3\%$ に固定した。すべての薄膜表面からマクロステップが観察された。また、光学顕微鏡像から、UC 密度に対しても大きな変化はみられなかった。

図 4.10 に、水素ガス流量に対する薄膜の成長速度を示す。薄膜の成長速度はどの流量に対しても約 $0.16 \mu\text{m/h}$ の一定値を示し、変化は見られなかった。ここで、前項同様に OES 法によるプラズマ診断を行った。

図 4.11 に基板付近のプラズマにおける水素原子(H_{α})と水素分子 $H_2(597 \text{ nm})$ からの発光ピーク強度の水素流量依存性を示す。図に示すように、水素流量の変化に対し水素原子と水素分子からの発光ピーク強度は、ほとんど変化が見られなかった。

以上の結果から、ここで行った CVD 法制御条件において、50–600SCCM の間の水素流量変化は、反応炉内の水素原子と水素分子密度の増減にほとんど関与していないことが推測される。同時に、反応ガス総流量の変化は、反応容器内の原子、分子そしてラジカル

の平均滞在時間(レジデンスタイム)を直接変化させていると考えられるが、50-600SCCM の間の水素流量変化は、成長速度及び表面形状を決定する基板表面上の活性種の平均滞在時間を直接変化させるパラメータではないことを示唆した。しかし、最近、薄膜の成長が基板のオフ角に強く依存することがわかっており、今後、基板のオフ角を含めたダイヤモンドの初期表面状態を十分に把握し、それらを慎重に考慮した合成と評価が必要である。

4.2.3 異常成長粒子の発生機構

前項までの実験から、CVD 法制御パラメータで、特に、極端に低い CH_4 濃度領域での合成は、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜で観察されるマクロスコピックな不完全性の抑制と同時に原子スケールでの平坦化を導く効果があることを示した。しかしながら、 CH_4 濃度(0.15%~)の増加とともにマクロステップを示す表面上に UC が混在し始めた。この UC の性質を明確にする事は、安定したステップフロー成長を得るためではなく、ダイヤモンド薄膜の高速成長やエピタキシャル成長機構を考える上でも重量であると考えられる。

本項では、FE-SEM を使い、ステップフロー成長したダイヤモンド薄膜中に取り込まれた UC に注目し薄膜成長初期の観察を行い UC の発生機構について考察する。

図 4.12 は、標準合成条件(0.5% CH_4)から得られたホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の表面形態を示す。マクロステップと UC そして PH が表面上に混在している様子がわかる。UC はおおよそ幅 $2\ \mu\text{m}$ ~、高さ $500\ \text{nm}$ ~ $700\ \text{nm}$ 、PH は幅 $10\ \mu\text{m}$ ~、高さ $300\ \text{nm}$ ~程度の大きさを持っている。特に、PH の中央には、UC の一つである双晶粒子 (penetration micro twin)が観察される。ここで、薄膜の厚さが約 $2\ \mu\text{m}$ であることから、 μm オーダのサイズを持つ UC や PH は、薄膜の成長と同時にエピタキシャル成長初期段階から成長していると考えられる。

図4.13に、観測された典型的なUCを示す。ホモエピタキシャル上で観察されるUCは、非ダイヤモンド基板上での合成で見られるcubo-octahedronやicosahedronのような多面体のダイヤモンド孤立粒子[23]ではなく、図 4.13(a)に示すように、大部分が結晶粒界を持ちいくつかの粒子が凝集したような形状であることがわかった。また、図 4.13(b)に示すような twin nucleation[24]を起源として考えられている UC や図 4.14(c)に示すような基板と平

行に(111)面を持つ UC が観測され、UC には多くの欠陥を含むと考えられる複雑な形状を持っていることがわかった。

本研究では、薄膜表面の FE-SEM による詳細な観察によって、UC には、2 つの異なるタイプが存在することを発見した。

図 4.14(a)は、薄膜表面上で観察された μm サイズの UC の SE 像を示す。一方、図 4.14(b)は、膜厚よりも非常に小さく、600 nm 以下のサイズを持つ UC の SE 像を示す。これは、これらの 2 つの UC が同一薄膜表面上に同時に存在していることを示す。ここで、両者の UC を区別するため、図 4.14(a)の μm サイズの UC を UC1、図 4.14(b)の nm サイズの UC2 あるいはナノクリスタルと定義する。

図 4.15に UC1 と UC2 のサイズから予測される薄膜断面の概念図を示す。UC1 は、上述したように、そのサイズが膜厚と同程度であることから合成初期から成長し、その発生原因が基板界面にあることを示唆する。一方、同様の考えに基づくと、UC2 は、そのサイズから明らかに基板界面とは無関係なところで発生しており、UC1 の生成とは異なる生成機構により形成されていることを示唆する。

図 4.16 は、エピタキシャル成長初期段階での合成時間 0.5 h, 0.75 h, 1.0 h, 1.25 h 後の UC の成長過程を同一の場所で観察した SE 像を示す。合成 0.5 h 後の薄膜表面の SE 像から、2 つのタイプの UC、すなわち UC1 と UC2 が観察されている。合成時間の経過と共に UC1 のサイズが増加するのに対し、UC2 のサイズが減少する様子が観察された。これは、UC の成長過程に 2 つのタイプが存在し、UC1 と UC2 の成長機構の性質が異なっていることを示す。

そこで、UC1 と UC2 の存在をより明確にし、これらの生成機構の違いを明らかにするため合成時間と CH_4 濃度を変化させたときの薄膜の UC サイズの変化を統計的に調べた。

図 4.17 は、 CH_4 濃度 0.5% で合成時間 (a) 2 h, (b) 6 h 後の薄膜表面から観察された UC サイズの分布を示す。薄膜表面からサンプリングした UC の数は、それぞれ (a) 83 個、(b) 127 個である。膜厚は、それぞれ (a) 0.5 μm 、(b) 1.9 μm である。図 4.17(a) に示すように、合成 2 時間後の表面から観察される UC のサイズは、0.25 μm を中心とし膜厚程度に広がった分布を示すことがわかった。一方、図 4.17(b) に示すように、合成時間 6 h 後の薄膜からは、0.3 μm と 1.5 μm を中心とする 2 つの明瞭な分布が観測された。この結果は、2 つのタイプの UC (UC1, UC2) が明らかに独立に薄膜上に存在し形成されていることを支持していると考えられる。特に、UC2 が合成時間の経過に対しても独立に存在し、300 nm 程度のサイズ以上には成長せずにそのサイズを維持するのは、図 4.16 の結果とあわせると観測薄膜

成長途中で形成と消滅を繰り返していることを示唆する。

図 4.18 に、 CH_4 濃度に対する UC サイズ分布の変化を比較した結果を示す。ここでは、 CH_4 濃度、(a)0.3%、(b)0.5%、そして(c)1.0%で合成した薄膜に対して UC サイズ分布を評価した。各合成時間は6時間である。 CH_4 濃度を増加させるに従って、成長中に発生する UC2 と基板から発生する UC1 の分布がより明瞭になることがわかった。また、 CH_4 濃度を増加させるに従って UC1 と比較し UC2 の数が相対的に増加し、UC2 が CH_4 濃度に対して異なった性質を示すことがわかった。

CH_4 濃度に対する UC1 密度の振る舞いは、むしろ図 4.2 で示したような光学顕微鏡により通常観察される μm サイズの UC 密度の振る舞いに近い。一方、UC2 の密度は、図 4.19 に示すように、片対数スケールによるプロットで CH_4 濃度の増加に従い直線的に増加することがわかった。

以上の結果から、UC1 と UC2 の発生起源を推察すると、UC1 は、heterogeneous nucleation メカニズムによってエピタキシャル成長の初期段階ですでに形成されることが考えられる。この場合、nucleation サイトは、UC1 のサイズが薄膜と常に同程度であることから、基板の転位などの欠陥が発生サイトの起源になっているかもしれない。一方、UC2 は、homogeneous nucleation メカニズムによって成長途中でも形成されることが考えられる。このとき、薄膜表面上における CH_4 濃度や基板温度などの成長条件の揺らぎによる過飽和度の分布が UC2 発生の起源になっているかもしれない。

4.3 極低 CH_4 濃度合成法によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の高品質化と平坦化機構

本研究では、極端に低い CH_4 濃度(< 0.05%)合成法から、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の成長においてマクロスコピックな不完全を抑制するだけではなく、同時に原子レベルでの平坦化を導くことを見出した。そして、ダイヤモンド薄膜の成長速度及び表面形態は、 CH_4 濃度に強く依存していることを示した。本項では、マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド薄膜形成に対する極端に低い CH_4 濃度の効果を明確にし、それによる薄膜平坦化機構について考察する。

図 4.3 で示したように、 CH_4 濃度に対する薄膜の成長速度は、全体的な傾向が CH_4 濃

度との間に供給律速的な関係にあるが、低 CH₄ 濃度領域で成長速度にわずかな変化が観測されている(図 4.20)。CH₄ 濃度 0.05%–0.15%の領域で成長速度が飽和するこの変化は、良い再現性が得られている。特に、CH₄ 濃度 0.15%以下では、マクロスコピックな UC に加えて前項で記述したナノクリスタルが抑制される領域であることから、CH₄ に対する薄膜の微視的な成長メカニズムが変化していることが考えられる。その成長は、垂直方向よりもむしろ二次元的な横方向への成長が支配的であることを示唆する。さらに、CH₄ 濃度の極端な減少は、薄膜成長基板上での水素の効果を増大させることに相当する。図 4.20 に示すように、CH₄ 濃度が減少するにつれて、成長速度も減少し、ある濃度以下では負の成長速度へ転換する臨界濃度の存在を示唆する振る舞いを示している。これは、H₂ プラズマによるエッチング効果によるものと考えられる。図中における CH₄ 濃度 0.05%以下の成長速度の最小二乗法によるフィッティングから予測される臨界濃度とエッチング速度は、およそ 0.01%、7 nm/h である。ただし、成長速度は、ガス圧力、基板温度などの反応炉内の様々な状態に加えて基板表面のコンディションに強く依存するため、臨界濃度やエッチング速度も成長条件により変化すると考えられる。以上の結果から、低 CH₄ 濃度領域での薄膜成長は、水素の効果を強く受け、基板表面上の微視的な成長素過程の機構が、典型的な CH₄ 濃度領域(>0.5%)とは、異なっていることを示唆する。

ここでは、低 CH₄ 濃度領域の特に極端に低い CH₄ 濃度(<0.025%)での薄膜表面の詳細な観察を試みた。

図 4.21 は、0.025% CH₄ 濃度で 42 時間合成したホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜表面の AFM 像を示す。図は 200 nm × 200 nm × 0.5 nm で表示した。図に示すような原子スケールのステップ構造が観測された。その構造は、高さ 0.9 Å あるいは 1.8 Å のステップと約 25 nm ステップ幅を示した。25 nm のステップ幅から、次式の形式に従って、オフ角 θ を見積もると約 0.4° であることが決定された。

$$\frac{h}{L} = \tan \theta \quad (2)$$

ここで、 h はステップ高さ、 L はステップ幅を示す。X 線回折測定によりステップは、[110] 方向に平行で、基板オフ角は 0.5° 以下であることがわかった。これより、AFM から観測されたイメージは、基板オフ角を反映したダイヤモンド(001)面から得られる原子ステップ

:テラス構造を反映し、ダイヤモンドの成長が基板構造を保持したステップフローモードにより成長していることを示唆する。図 4.21 に示したような AFM イメージは、薄膜の任意の場所すべてから観測された。これにより、極低 CH₄ 濃度合成法により得られたダイヤモンド薄膜は、4 mm×4 mm の面積を持つ基板全面にわたりステップフローモードによる成長と同時に原子レベルで平坦な表面になっていることを示していると考えられる。

図 4.22(a)に、本実験で使用している基板表面の AFM イメージとその模式図を示す。ホモエピタキシャル成長で使用したダイヤモンド基板表面は、機械研磨による任意の方向に沿った周期的なうねりの構造を持っている。大部分の基板表面の特徴は、図 4.22(b)の模式図で示すような長い周期の(高さ 4nm で約 200nm)うねりに加え、それより短い周期(約 10nm)のうねりの合成により構成されていることがわかった。従って、実験に使用している基板は、機械研磨のために原子レベルでの平坦性を持っていない。つまり、合成プロセス中に添加した微量 CH₄ 流量の制御がステップフローと同時に原子レベルの平坦化の促進に関係していると考えられる。

この視点を明確にするため、0.025%CH₄ 濃度と 0%CH₄ 濃度(つまり、100%H₂)により処理したときの表面形態の違いを観察した。

図 4.23 に、(a) H₂ プラズマ(0%CH₄ 濃度)のみで 6 時間処理した表面、(b) 0.025%CH₄ 濃度で 42 時間合成した表面の AFM 像を示す。図 4.22(a)に示すように、H₂ プラズマのみの処理の場合、初期の基板表面よりも表面の粗さが増大し、不均一に荒れた表面が観察された。短時間(数分)における H₂ プラズマ処理は、(001) 高圧高温合成ダイヤモンド基板表面の平坦化処理技術として知られている[25]。しかし、6 時間のような長時間にわたる処理は、逆に表面荒さを増大させることがわかった。これに対して、図 4.23(b)に示すように、0.025%CH₄ 濃度で 42 時間合成した薄膜表面は、1 μm×1 μm 領域でさえ原子レベルで平坦になっていることを示した。この結果は、微量の CH₄ の制御により薄膜表面形態を劇的に変化させていることを示す。さらに、薄膜の原子レベルの平坦化には、H₂ プラズマによるエッチング作用とエピタキシャルによる成長とのバランスが関与していると考えられる。

そこで、薄膜が具体的に平坦化していく機構を明確にするため、薄膜成長過程の表面観察を行った。薄膜合成条件は、0.025% CH₄ 濃度、基板温度 800°C、圧力 25Torr、ガス総流量 400SCCM、マイクロ波パワー 750W である。ここでは、比較のため 0% CH₄ 濃度(H₂ プラズマエッチング)、1% CH₄ 濃度の場合、そして 0.025% CH₄ 濃度で極端にオフ角が大きい(4.48°)基板の場合でも同様の処理を行った。さらに、ここでは新たに基板オフ角、合

成前の基板表面荒さ(Ra)を成長パラメータとして考慮し、既知の基板を使用した。

成長過程の評価は、合成開始から5、10、15、60分ごとに合成を中断し原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。Raの評価は、AFMにより、観察面積 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ で基板表面任意の場所で3点評価しその平均とした。

図4.24に、合成時間に対する薄膜の成長過程を示す。使用した 0.2° 以下の低オフ角基板の場合、各処理5分後で短い周期構造が消失した。0%CH₄濃度の場合、結局時間経過においても長周期構造は消失されず、逆に局所的なエッチングの増大された部分も観察され、長距離にわたる原子レベルでの平坦性は得られなかった。0.025%CH₄の場合、早い段階ですでにステップの束が観察され、時間の経過と共に長周期構造を消失しながら、ステップの束が横方向へのつながりを持ち、最終的には非常に長いステップとテラス構造が導かれた。ステップの高さは約 1.8 \AA で、テラス幅は、基板のオフ角に対応していることがわかった。一方、1%CH₄では、3次元的な成長を示し、島の成長-接触-合体を繰り返しその領域を拡大していく様子が観測された。以上の結果と比較し、高オフ角基板で0.025%CH₄による処理の場合、短周期構造は完全に消失されず、逆に微少な凹凸が形成され、初期表面からの平均荒さの回復もほとんど見られなかった。この凹凸は時間の経過とともに拡大し、最終的に、強く局所的にバンチングした表面構造が得られ、長距離にわたる原子レベルでの平坦化は観察されなかった。

図4.25に、合成時間に対する、表面荒さ(Ra)の変化を示す。使用した 0.2° 以下の低オフ角基板の場合、0%CH₄、0.025%CH₄、1%CH₄の各処理5分後で初期表面に対する表面荒さが、それぞれ1/3、1/4、1/7に減少したが、その割合は、0.025%CH₄処理で最も大きいことがわかった。この関係は、360分後においても維持され、H₂プラズマのみだけでは微量のCH₄を導入したプロセス以上に平坦化が促進されないことがわかった。一方、高オフ角基板の場合、同じ0.025%CH₄の処理方法であるにも関わらず、5分後の表面荒さは初期の基板表面荒さとほとんど変化が見られず、360分後においては逆にその荒さが基板初期以上に増大していく様子が観察された。

上記の表面荒さは、凹凸の中心面を基準とした表面の平均高さを表しており、表面の凹凸の周期的な情報は含まれていない。そこで、表面形状の時間変化を高さ分布として評価した。

図4.26は、(a)合成5分後と(b)360分後の表面形状の高さ分布を示す。図中の塗りつぶした領域は、未処理基板の高さ分布を示す。使用した 0.2° 以下の低オフ角基板の場合、

0%CH₄、0.025%CH₄、1%CH₄の各処理 5 分後で初期表面に対する高さ分布の広がりが、それぞれ 1/2、1/5、1/6 に減少した。360 分後で、0%CH₄、1%CH₄の処理は、ほとんど高さ分布に改善が見られず、むしろ逆にその分布がわずかに拡大されている。これに対して 0.025%CH₄の場合、スペクトルは非常にシャープになり、分布の差が原子オーダーまで縮小される過程を示した。一方、高オフ角基板の場合、合成初期から 360 分後においても未処理基板に対する高さ分布からほとんど変化が見られず改善されていないことを示した。

以上の結果、低オフ角基板での極低 CH₄濃度の合成では、ステップフローのホモエピタキシャル成長が非常に早い段階から生じ、平坦化が加速的に進んだ。これに対し、低オフ角基板での高 CH₄濃度の合成では、3D 成長を示し、H₂プラズマエッチングだけでは、原子レベルの平坦性が得られない。一方、高オフ角基板での極低 CH₄濃度の合成では、逆に長距離にわたるステップフロー成長が阻害されることがわかった。

図 4.27 に、最も平坦化を導いた低オフ角、極低 CH₄濃度合成法により達成された平坦化プロセスの模式図を示す。上記までの結果を整理すると①機械研磨された線状のキズによる凹凸の高低差 4 nm が②5 分後に 1/7 に減少し、ステップの束が形成され③10 分後までにステップの束はより明瞭化し、研磨の長周期構造の凹凸部分で 90° 回転したステップが形成され④-⑤-⑥最終的に、一方向に進行する直線ステップ構造を導く。ここで、(1)②の 5 分後の処理において Ra が 1/7 に減少した機構、(2)時間の経過とともに平坦化を促進させる機構、そして(3)ジグザグステップから長距離にわたり一方向へ進行する直線ステップが形成される機構に関する 3 つの疑問がある。

(1)については、第 2 章で述べた合成プロセス上に起因して昇温及び降温時に含まれる、未合成時間、つまり H₂プラズマによるエッチング時間の 8 分間が重要な役割をしていると考えられる。この場合、現象的に H₂プラズマのエッチングにより、研磨キズによる凸部が選択的にエッチングされていることを示唆する。これは、5 分後の H₂プラズマのみの表面形状の変化からも、Ra の減少が見られていることから矛盾がないと考えられる。

(2)については、基板のオフ角により現れる基板表面上のステップ密度により考察した。図 4.28 に 0.2° のオフ角を持つ(a)未処理基板と(b)5 分処理後のステップと研磨による長周期構造の幾何学的模型を示す。ステップは 2 原子層高さに対応する。また、ここでは、研磨による長周期構造を 5 つの領域(凸、\、凹、/、凸)に分割した。さらに、簡単のためオフ方向と研磨キズ方向は直交している場合を考える。図 4.26(a)に示すように、未処理基板表面上には幾何学的に、46 ステップが存在する。凸と凹部分でのステップ数はそれぞれ

7ステップとなり差は見られない。しかし、傾斜部分\、/でそれぞれ、17、15ステップとなることがわかった。H₂プラズマによる凸の選択的なエッチングは、特に凸の両側の傾斜部分に現れるステップ密度に関係し起こると考えられる。5分後までに Ra 値が初期の Ra から 1/7 に減少した表面を図 4.26(b)のように変化すると考えると、全ステップ数は 8 ステップで、約 1/6 に減少する。凸と凹部分のステップ数の比は、先ほどと同様に、それぞれ 1 ステップで差は見られない。しかし、傾斜部分\、/では、それぞれ 4、2 ステップで凸と凹に対するステップ数の比は、未処理基板よりもむしろ増加している。

ステップフロー成長の成長速度は一般に、次式によって与えられる。

$$V = R \cos \theta$$

ここで、 $R(=pv)$ は原子層に対して垂直方向の成長速度を示し、ステップの進行速度 v とステップ密度 p の積によって表される。さらに、 $p(=h/\lambda=\tan\theta)$ は、ステップ高 h さとステップ幅 λ (図 4.29)の比によって見積もられる。 θ はオフ角を示す。従って、ステップフローによる成長速度は、結晶表面のステップ密度に強く依存していると言える。そこで H₂ プラズマによるエッチングが終了後、エピタキシャルは、むしろ傾斜部分で生じ、特に、物理面と原子層面の角度が大きい(\)で成長速度が大きいと考えられる。これは、実質的に凹部分を減少させる方向へ働き、最終的に平坦化が促進されるものと推測される。

最後に(3)については、2つのオフ方向が関与していると考えられる。図 4.30 に示すように基板のオフ方向は<110>方向、研磨キズの方法は<100>方向であることが X 線回折による測定からわかっている。研磨キズの長周期構造によるうねりは、nm スケールで[100]方向へ微傾斜させていると見なすことができる。(001)面のダイヤモンド表面は、<110>方向に沿ってステップフロー成長する。これは、(001)面ダイヤモンド表面の未結合炭素原子が、<110>方向にそったダイマー列を形成し表面を再構成するため、成長は、基板表面に現れたステップ端からのダイマー列の拡張によって起こる[26-32]。従って、研磨キズのうねりによる<100>のオフ方向は、ジグザク構造のステップを導く。次に、上述した(2)の機構によりうねりの高低差が減少するにつれて、基板の<110>オフ方向に従い、結果として、直線ステップが形成されていくと考えられる。

4.4 結言

本研究では、ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜表面で観察されている異常成長粒子や成長丘のマクロスコピックな不完全性及びマクロステップを抑制し、再現性よく安定にステップフローモードによる薄膜成長を得る合成条件を見出すことを目的に、CVD制御パラメータの最適化を行った。特に、制御パラメータの CH_4 と H_2 の混合比を大きく変化させたとき、 CH_4 濃度を極端に減少させることによって、異常成長粒子や成長丘の発生がおさえられると同時にマクロステップのないステップフローモードによる原子レベルで平坦な薄膜が形成されることがわかった。この時、原子レベルの平坦化を達成させるには、 H_2 プラズマによるエッチングとエピタキシャル成長とのバランスが重要であることがわかった。また、成長パラメータとして、低いオフ角基板と基板表面の研磨状態をnmスケールで制御し把握しておく必要があることがわかった。

ダイヤモンド薄膜を電子、光デバイスに応用するためには、原子レベルでの平坦性と結晶の高品化が要求される。極低 CH_4 濃度合成法は、不完全性の抑制と同時にステップフロー成長による原子レベルの平坦化が実現されており、ダイヤモンドの応用を目指した物性研究のための高品質な基板材料を得ることができたと思われる。また、本研究で得られた極低 CH_4 濃度合成法の技術的な知見は、新たな薄膜の平坦化処理技術としての応用の可能性も持っている。

参考文献

- [1]C. Misbahm O. P. Louis and A. Pimpinelli, *Phys. Rev. B*, **51**(23), 17283, (1995).
- [2]B. L. Zhong, A. Hojo, Y. Matsushita, Y. Aiba, K. Hayashi, R. Takeda, H. Shirai, H. Saito and J. Matsushita, *Phil. Mag. A*, **73**(5), 1249, (1996).
- [3]M. Suhara, C. Nagao, H. Honji, Y. Miyamoto, K. Furuya and R. Takemura, *J. Crystal Growth*, **179**, 18, (1997).
- [4]林和志, 大串秀世, *応用物理*, **64**, 1239, (1995).
- [5]N. Lee, A. Badzian, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2203, (1995).
- [6] N. Lee, A. Badzian, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2011, (1995).
- [7]K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, Y. Moriyoshi, *J. Appl. Phys.* **71**, 4920, (1992).
- [8]K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2203, (1995).
- [9]Y. K. Vohra, A. Israel and S. A. Catledge, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 321, (1997).
- [10]C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. M. Sebert and P. Koidl, *Diamond Relat. Mater.*, **3**, 373 - 381, (1994).
- [11]M. A. Tamor, M. P. Everson, *J. Mater. Res.*, **9**, 1939, (1994).
- [12]T. Tsuno, T. Imai and N. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 4039, (1994).
- [13]W. J. van Enckevort, G. Janssen, W. Vollenberg, J. J. Schermer, L. J. Giling, *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 997, (1993).
- [14]W. J. van Enckevort, G. Janssen, J. J. Schermer and L. J. Giling, *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 250, (1995).
- [15]H. Liu, D. S. Dandy, *Diamond Chemical Vapor Deposition*, Noyes, pp.14-46, (1995).
- [16]P. K. Bachamann, D. Leers, H. Lydtin, *Diamond Relat. Mater.*, **1**, 1, (1991).
- [17]K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, K. Kajimura, *Appl. Surf. Sci.*, **125**, 120, (1998).
- [18]V. G. Ralchenko and S. M. Pimenov, *Handbook of industrial diamonds and diamond films*, Chapter 27, Marcel kekker, INC., pp.983-1021, (1998).
- [20] Y. Saito, S. Matsuda and S. Nogita, *J. Mater. Science Lette.*, **5**, 565, (1986).
- [21] H. C. Barshilla and V. D. Vankar, *J. Appl. Phys.*, **80**(7), 3694, (1996).
- [22]藤岡由夫, *分光学*, 講談社, pp.287-296, (1967).

- [23]H.Liu and D. S. Dandy, *Diamond chemical vapore deposition*, Noyes publications, pp.8-13, (1995).
- [24]M. P. Everson, M. A. Tamor and D. Scholl, *J. Appl. Phys.*, **75**(1), 169, (1994).
- [25]K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi and K. Kajimura, *Appl. Surf. Sci.*, **125**, 120, (1998).
- [26]N. Lee and A. Badzian, *Diamond and Relat. Mater.*, **6**, 130, (1997).
- [27]M. Tsuda, M. Hata and Y. Shin-no, *J. Cryst. Growth*, **182**, 65, (1997).
- [28]T. Tsuno, T. Imai, Y. ishibayashi, K. Hamada and N. Fujimori, *Japan. J. Appl. Phys.*, **30**(5), 1063, (1991).
- [29]H. Kawarada, H. Sasaki and A. Sato, *Phys. Rev. B*, **52**(15), 11351, (1995).
- [30]M. H. Tasai and Y. Y. Yeh, *Phys. Rev. B*, **58**(4), 2157, (1998).
- [31]D. R. Alfonso, S. H. Yang and D. A. Drabold, *Phys. Rev. B*, **50**(20), 15369, (1994).
- [32]Y. Kuang, Y. Wang, N. Lee, A. Badzin, T. Badzian and T. T. Tsong, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(25), 3721, (1995).

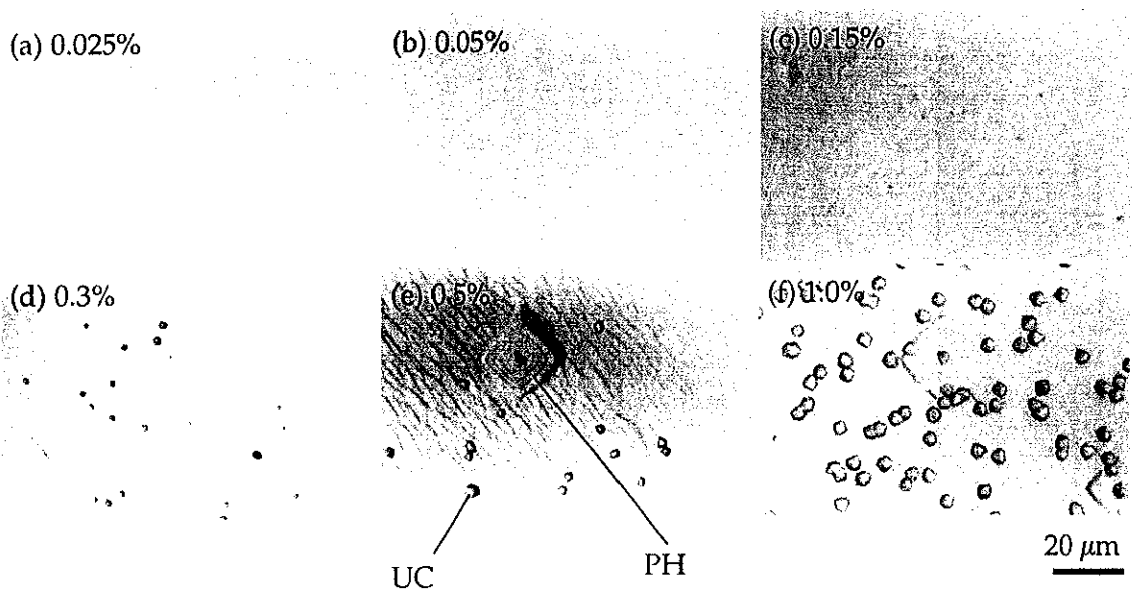


図 4.1 CH₄ 濃度(a)0.025%, (b)0.05%, (c)0.15%, (d)0.3%, (e)0.5%, (f)1.0%で合成した
ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜表面の光学顕微鏡像。合成時間は6時間。
(UC: 異常成長粒子, PH: 成長丘)
(基板温度 800°C、マイクロ波パワー 750 W、ガス圧力 25 Torr)

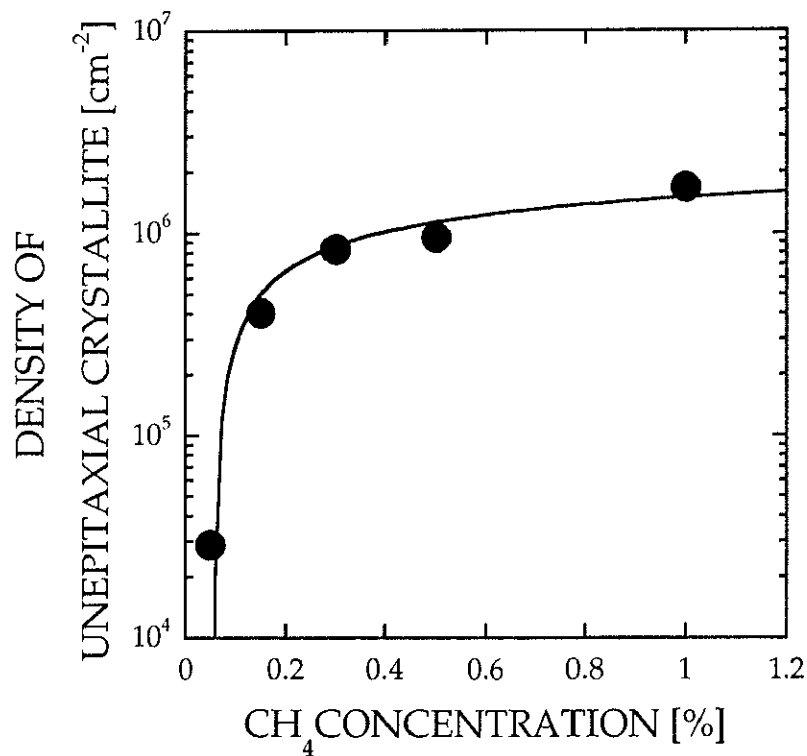


図 4.2 CH₄ 濃度と UC 密度の関係。

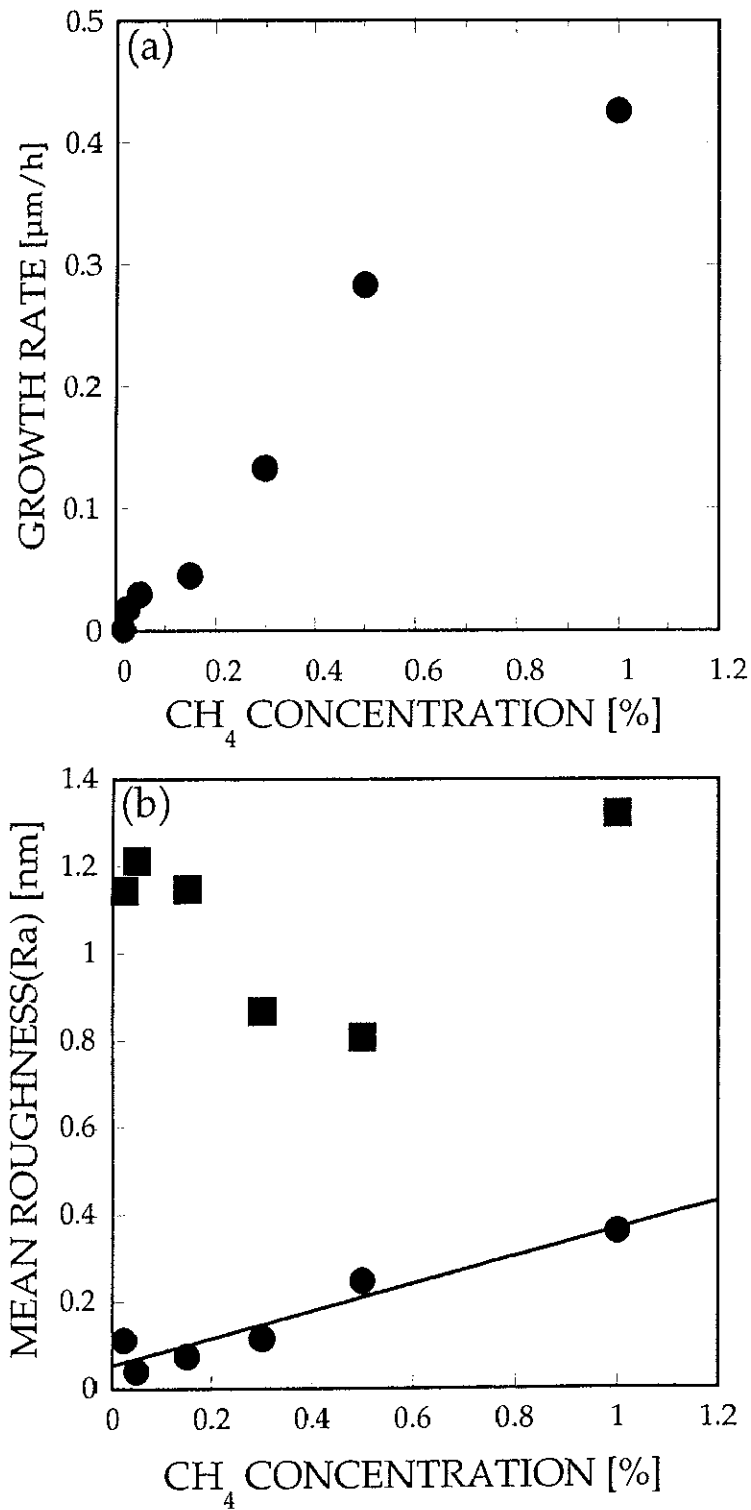


図 4.3 CH₄濃度に対する(a)成長速度と(b)薄膜表面荒さ(Ra)の関係。表面荒さは、AFMの画像解析により算出した。
[(b)■: 合成前、●: 合成後における表面粗さ。各点は上下で対応。膜厚は、300 nm一定。]

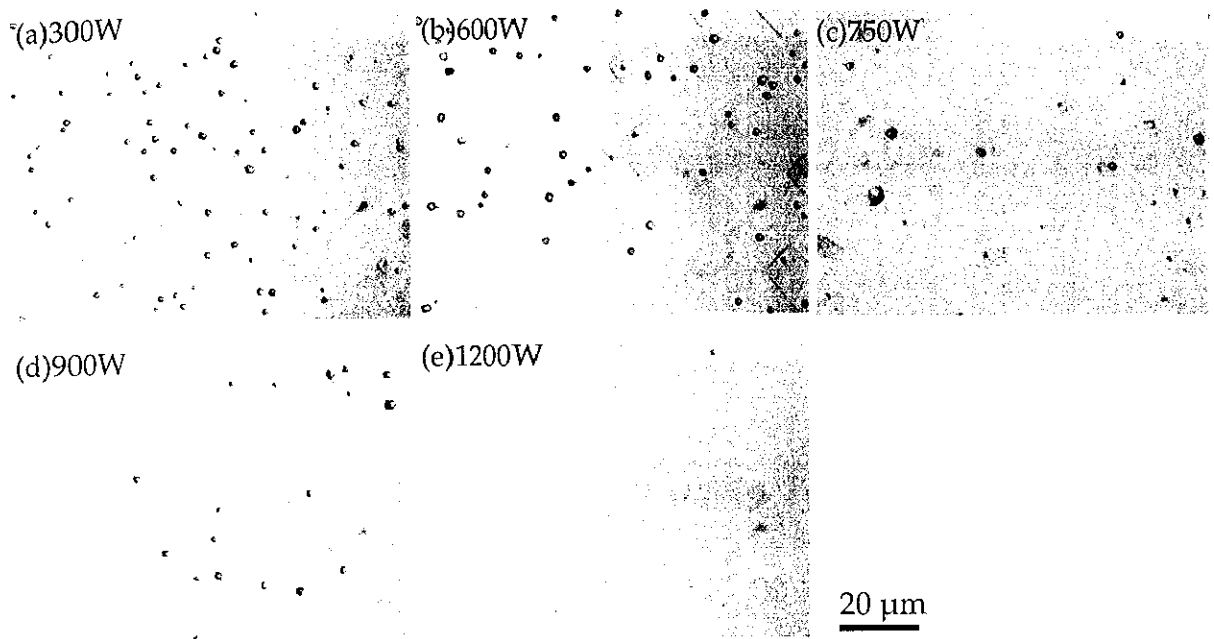


図 4.4 様々なマイクロ波パワーにより合成したダイヤモンド薄膜の光学顕微鏡像。
(基板温度 800°C、CH₄/H₂=0.3%、H₂ flow 400 SCCM、ガス圧力 25 Torr)

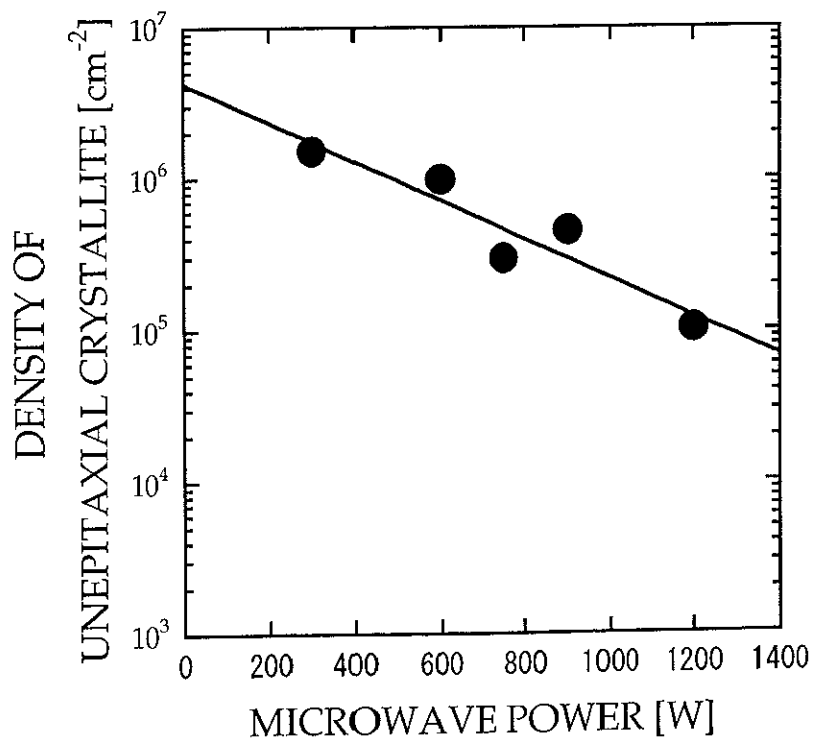


図 4.5 マイクロ波パワーと UC 密度の関係。

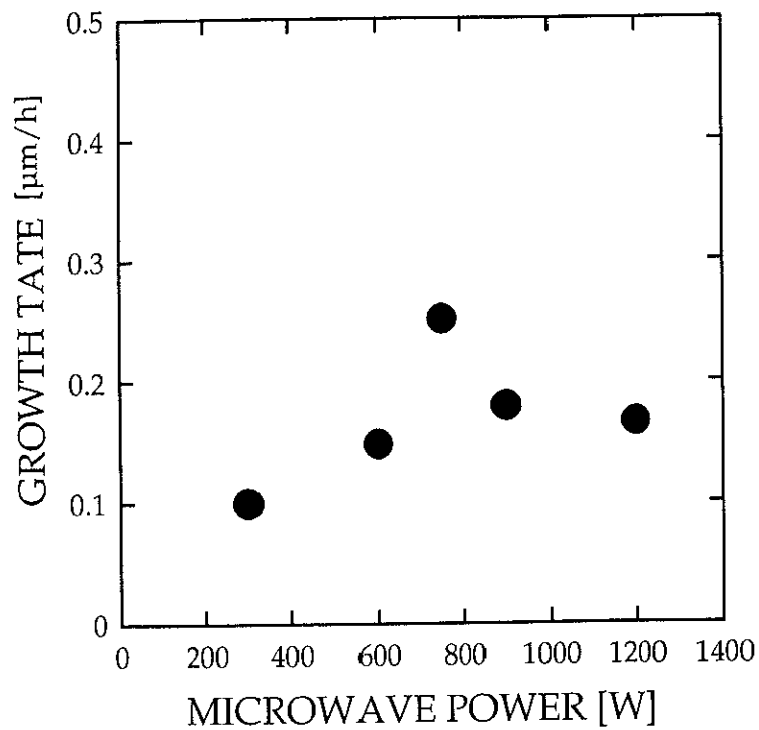


図 4.6 マイクロ波パワーの変化に対する薄膜の成長速度。
(基板温度 800°C、 $\text{CH}_4/\text{H}_2=0.3\%$ 、 H_2 flow rate 400 SCCM、
ガス圧力 25 Torr)

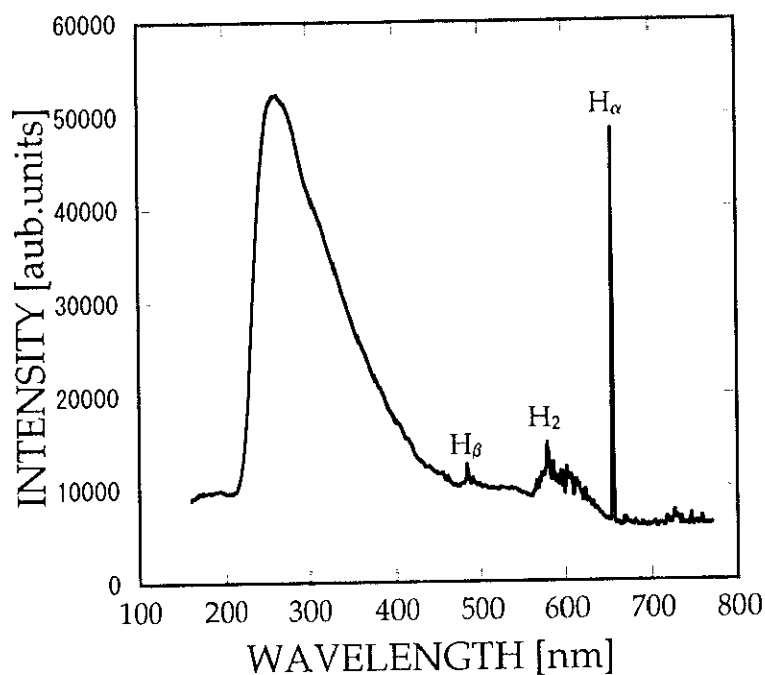


図 4.7 マイクロ波プラズマからの典型的な発光スペクトル。

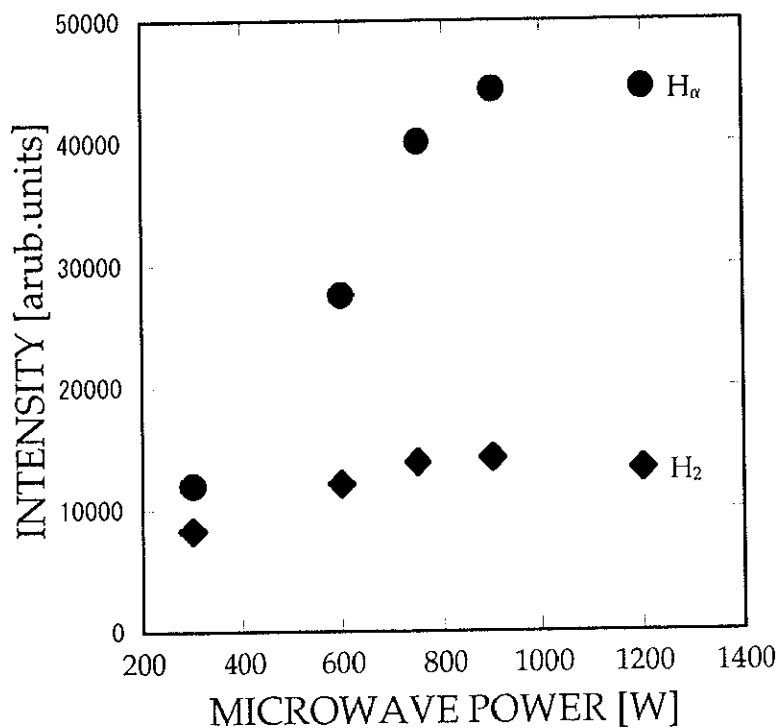


図 4.8 基板付近のプラズマにおける水素原子(H α)と水素分子(H $_2$: 597 nm)からの発光ピーク強度のマイクロ波パワー依存性。
(基板温度 800°C、CH $_4$ /H $_2$ =0.3%、H $_2$ flow rate 400 SCCM、ガス圧力 25 Torr)

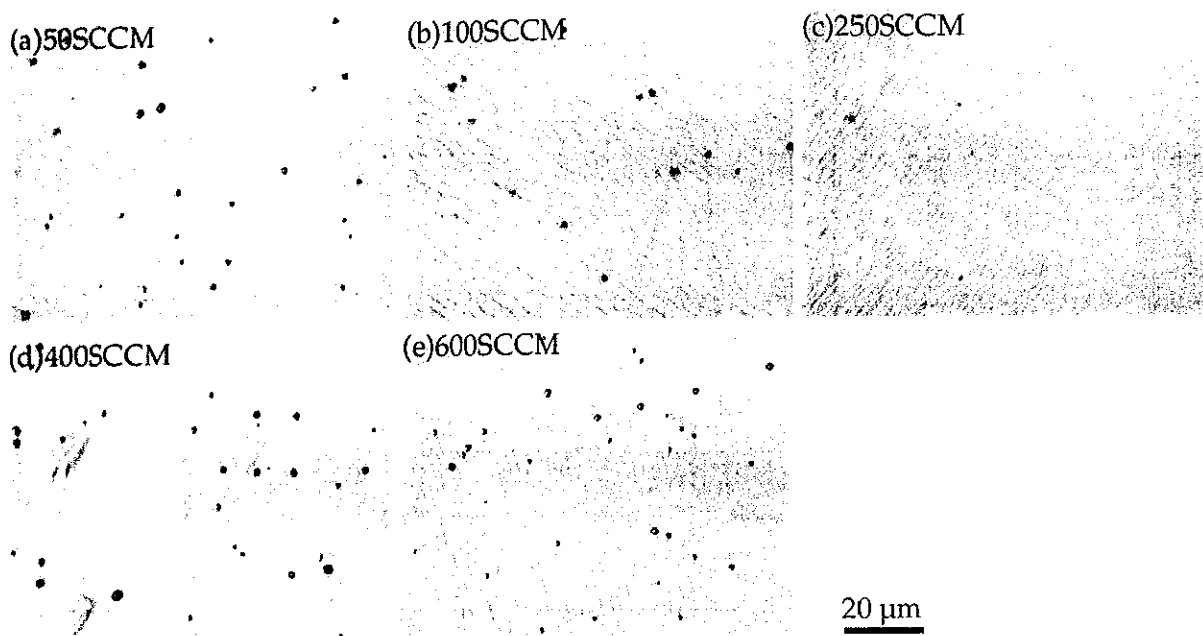


図4.9 様々な水素ガス流量により合成したダイヤモンド薄膜の光学顕微鏡像。
(基板温度 800°C、CH₄/H₂=0.3%、マイクロ波パワー 750 W、ガス圧力 25 Torr)

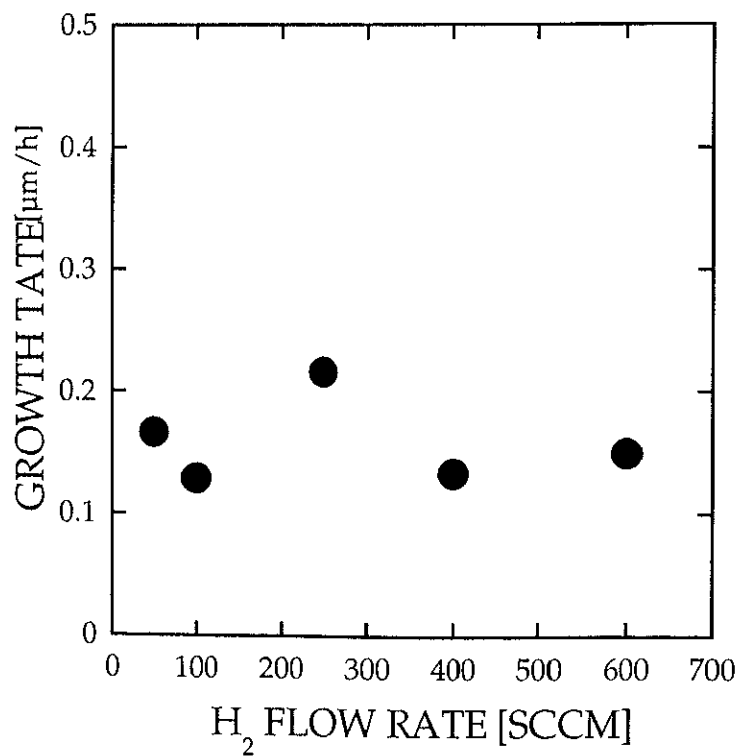


図4.10 水素流量に対するダイヤモンド薄膜の成長速度。

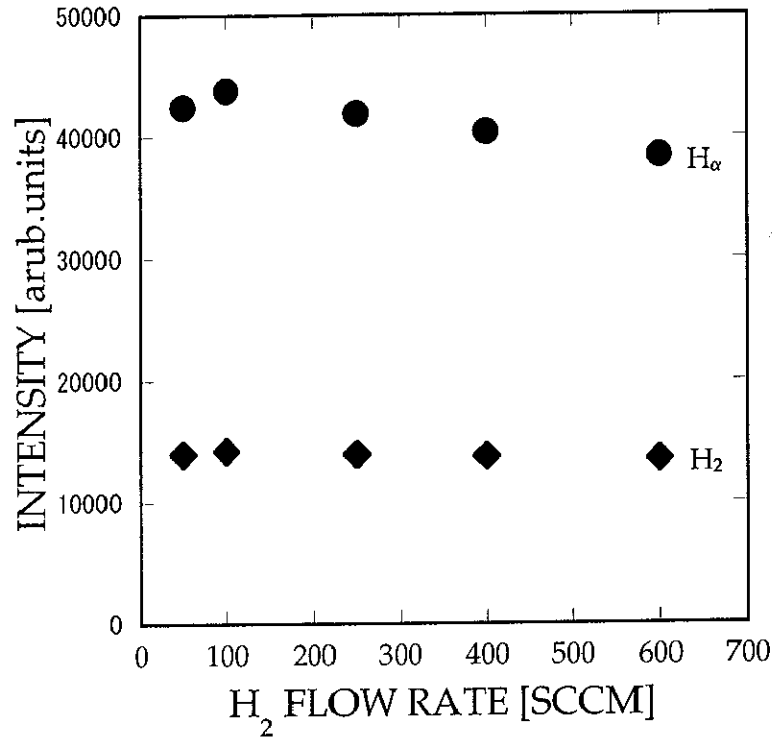


図 4.11、基板付近のプラズマにおける水素原子(H_α)と水素分子(H₂: 597 nm)からの発光ピーク強度の水素流量依存性。
(基板温度 800°C、CH₄/H₂=0.3%、マイクロ波パワー 750 W、ガス圧力 25 Torr)

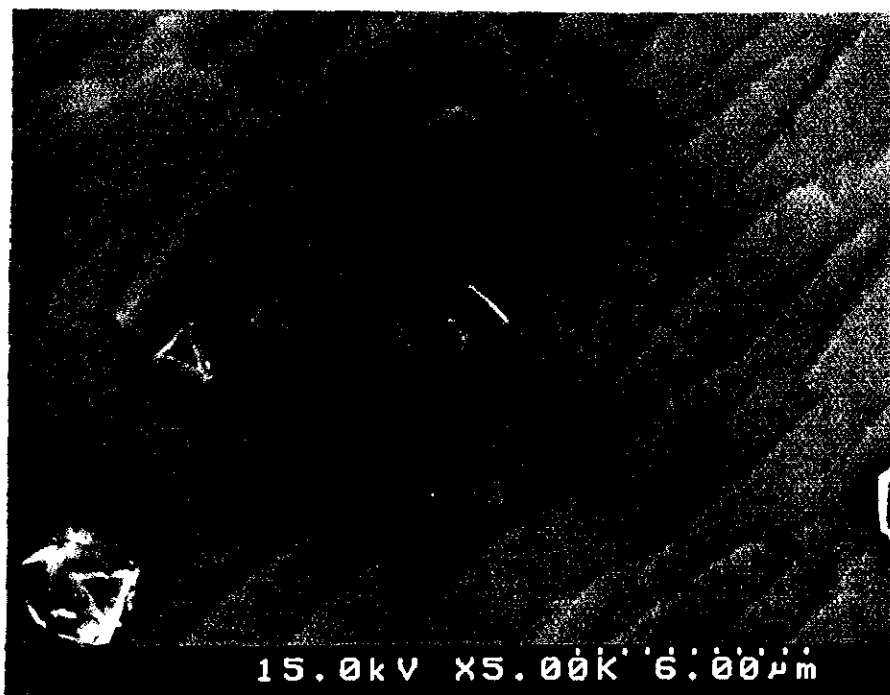


図 4.12 0.5%CH₄ で合成したホモエピタキシャル薄膜表面の SE 像。

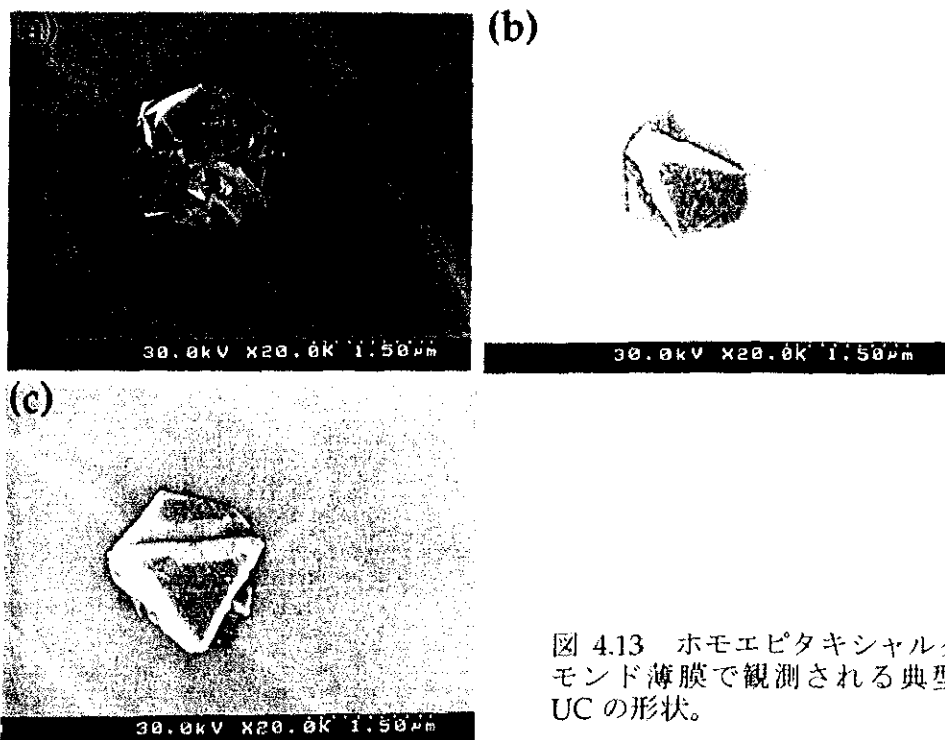


図 4.13 ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜で観測される典型的な UC の形状。

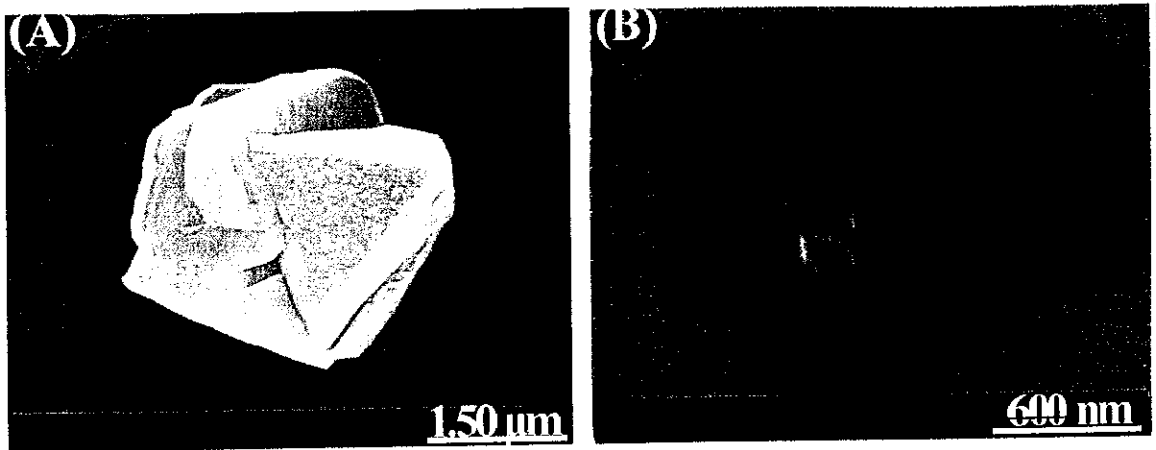


図 4.14 ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜表面上で観察された UC の SE 像。
同一表面上に 2 つのタイプの UC(a)UC1 と (b)UC2 が存在する。

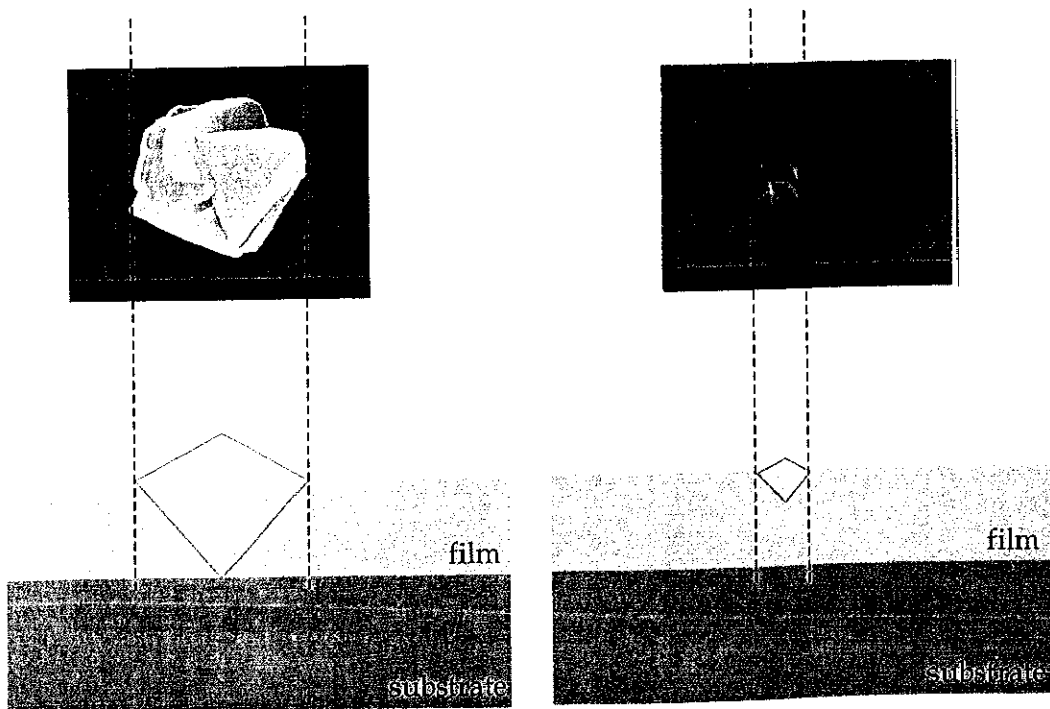


図 4.15 UC1 と UC2 のサイズから予測される薄膜断面の概念図。

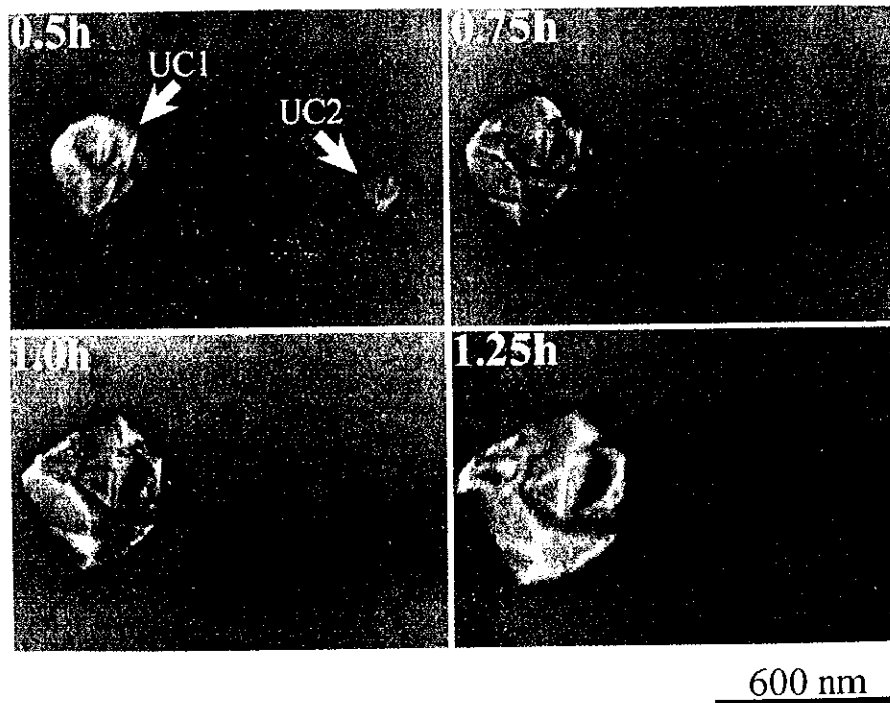


図 4.16 合成時間の経過に対する UC の成長観察。UC1、UC2 は、それぞれ μmUC 、
そしてナノクリスタルに対応。

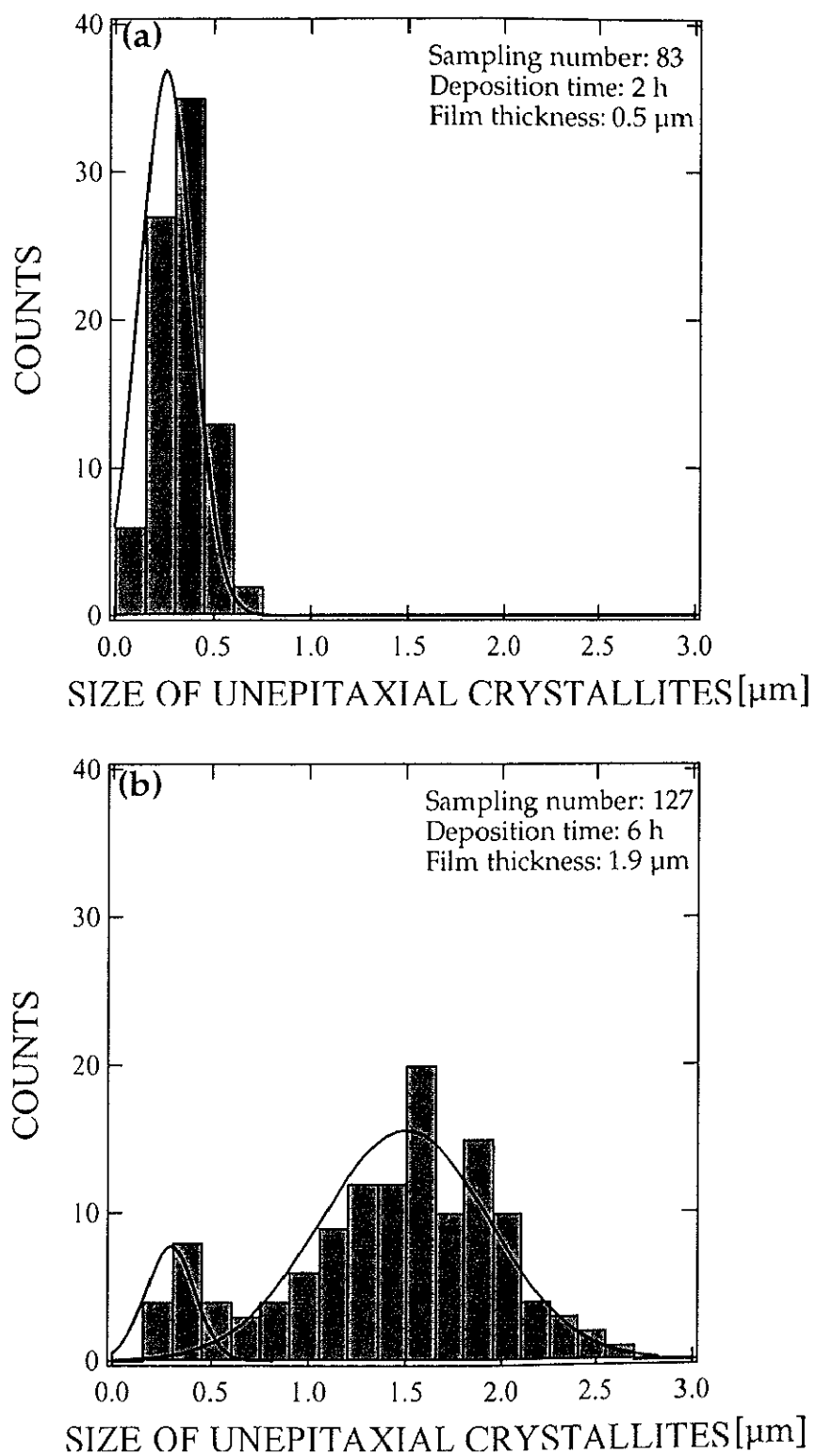


図 4.17 合成時間(a)2 h、(b)6 h 後の薄膜から観察される UC のサイズ分布
ダイヤモンド薄膜は、 $\text{CH}_4/\text{H}_2=0.5\%$ で合成。

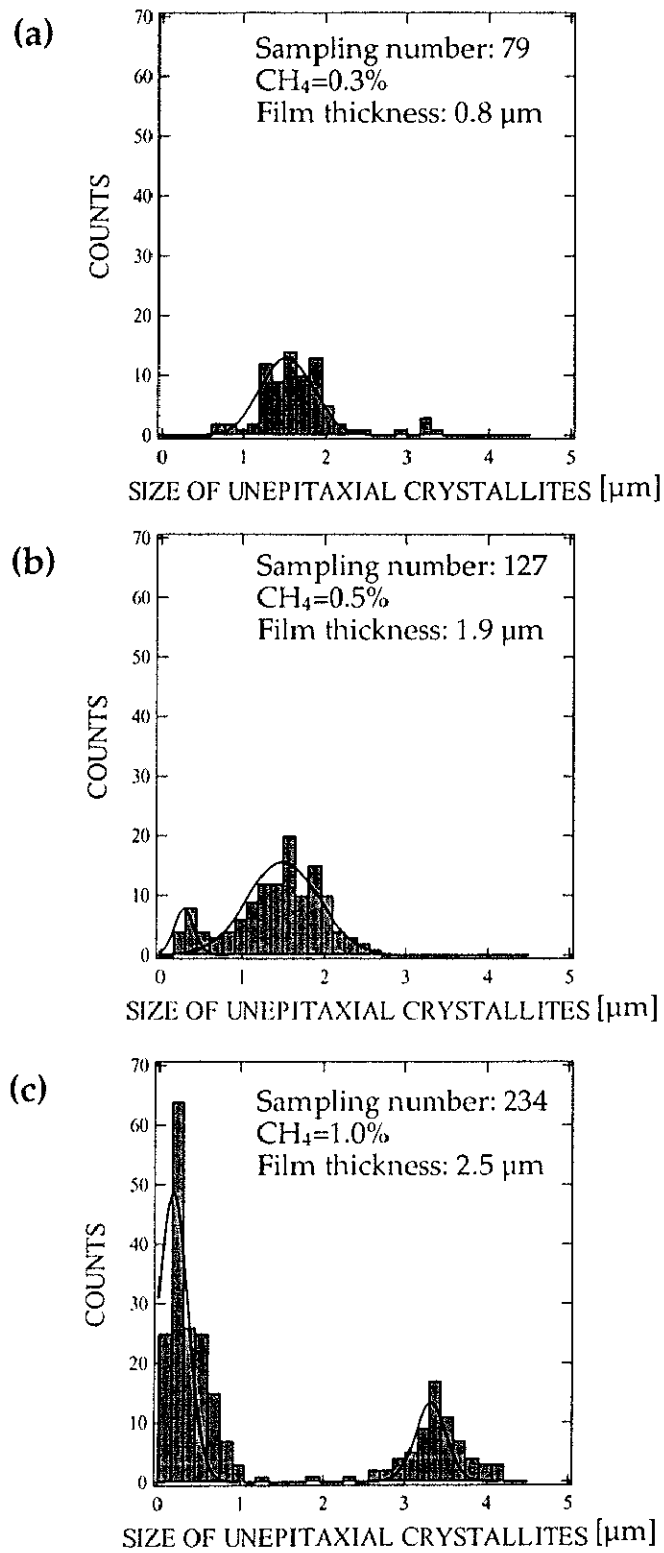


図 4.18 CH₄濃度に対する UC サイズ分布の変化.

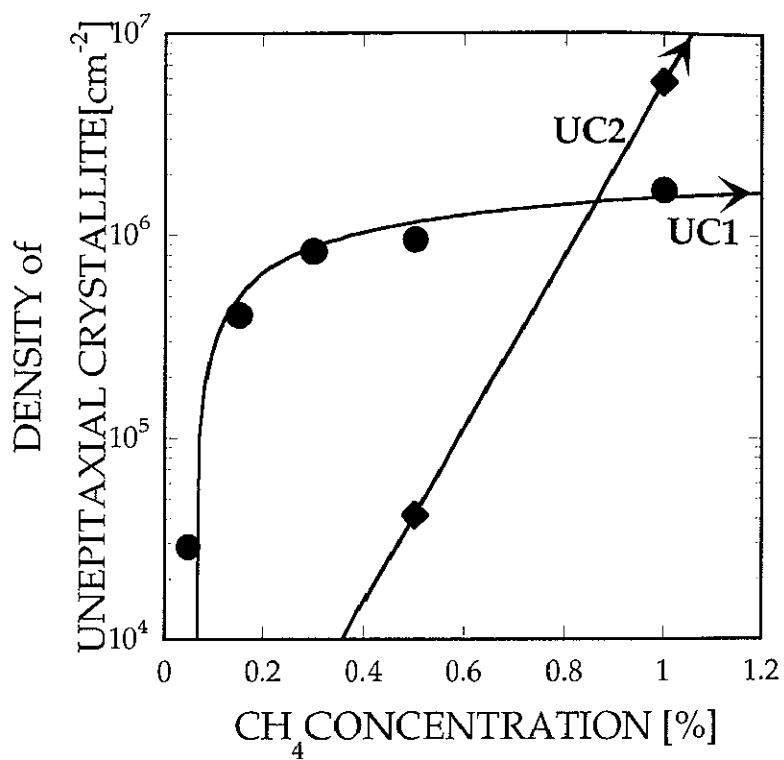


図 4.19 CH_4 濃度に対する UC1、UC2 密度の関係

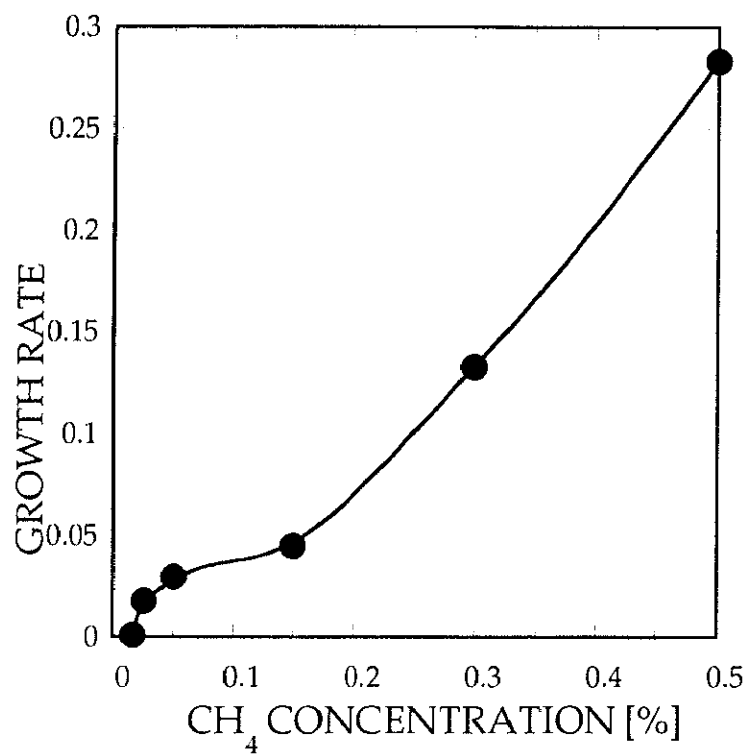


図 4.20 ダイヤモンド薄膜成長速度に与える、低 CH₄ 濃度の効果。

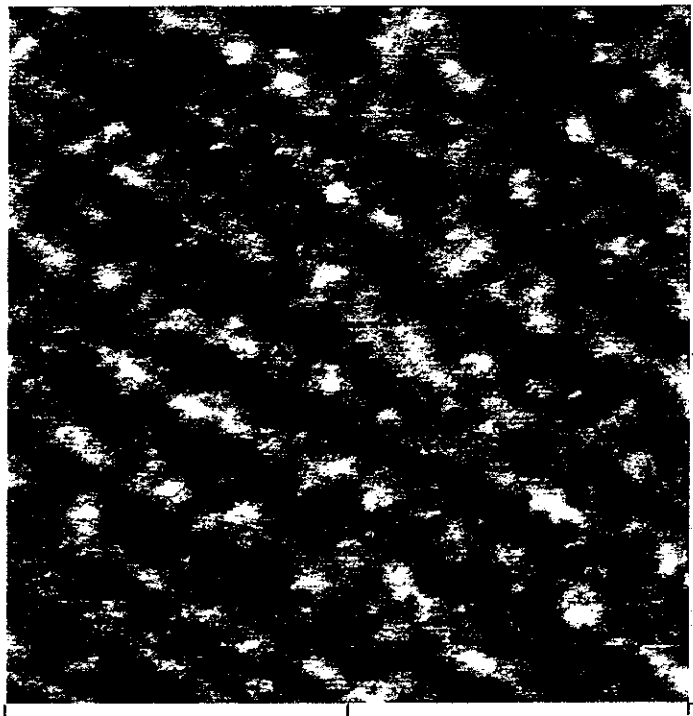


図 4.21 0.025% CH₄ 濃度で 42 時間間合成したホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の AFM 像。使用した基板オフ角は、0.5°。図は 200 nm×200 nm×0.5 nm で表示した。

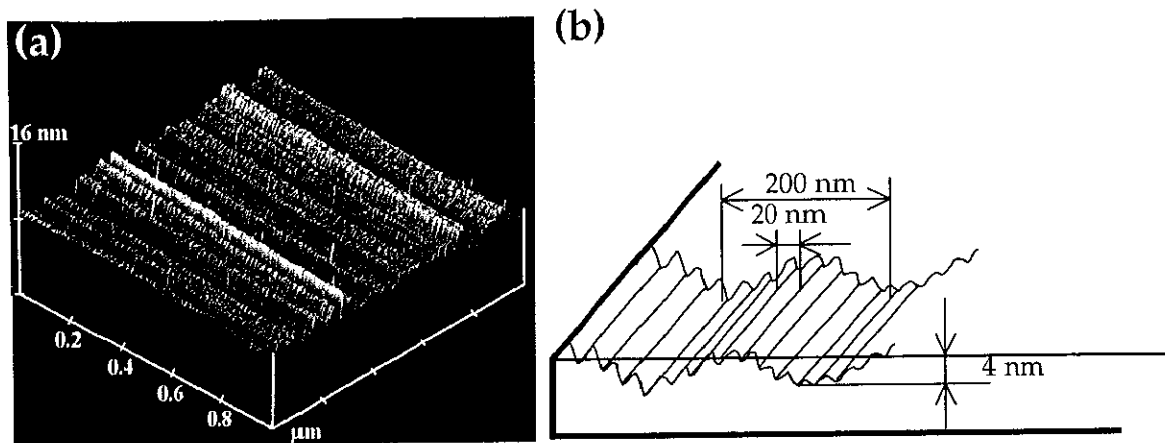


図 4.22 (a)本研究で使用した(001)1b 型高压高温合成ダイヤモンド基板、と(b)典型的な基板表面の模式図。図に示すように、ホモエピタキシャル成長で使用するダイヤモンド基板表面は、機械研磨による周期的なうねりの構造がある。

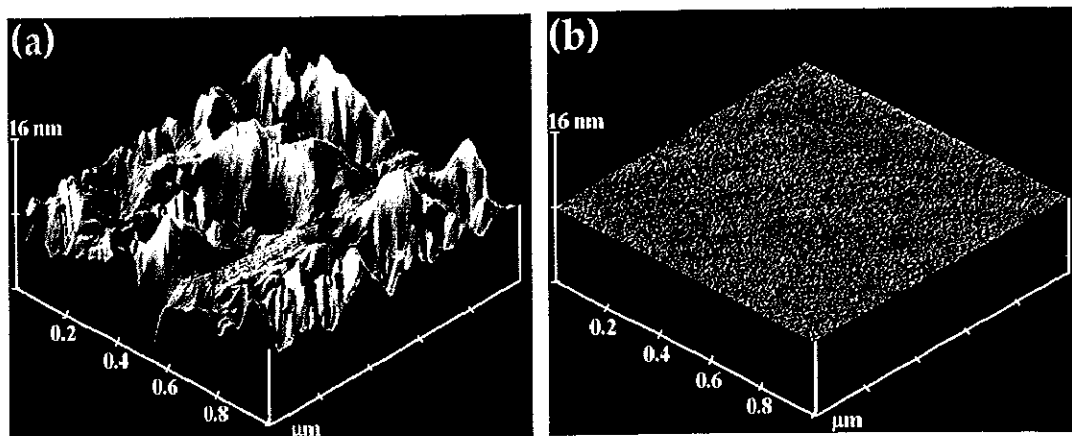


図 4.23 (a)0%CH₄ 濃度による 6h 合成後、(b)0.025%CH₄ 濃度による 42h 合成後の AFM 像。
観察面積 1μm×1μm。

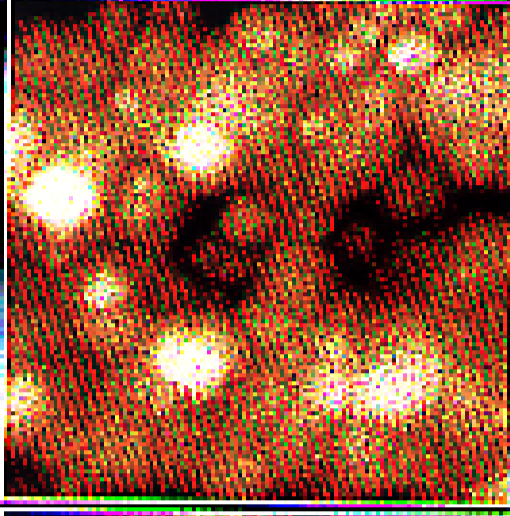
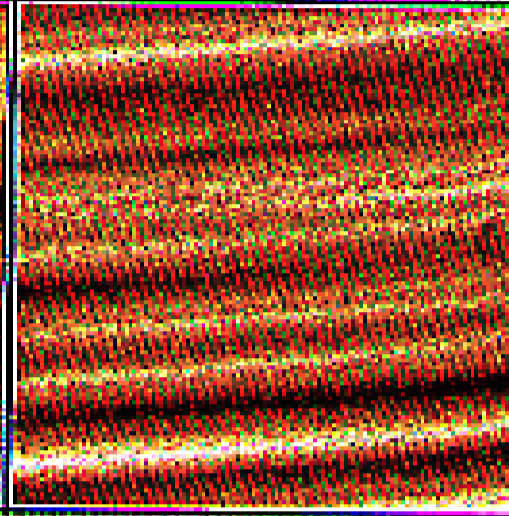
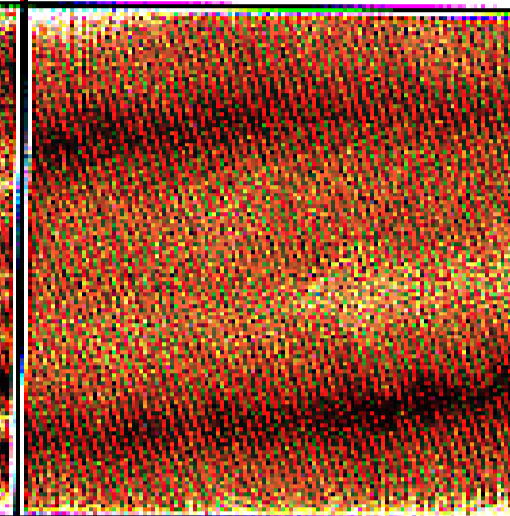
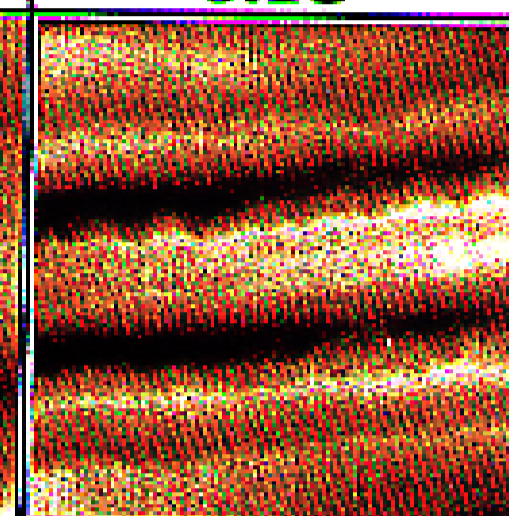
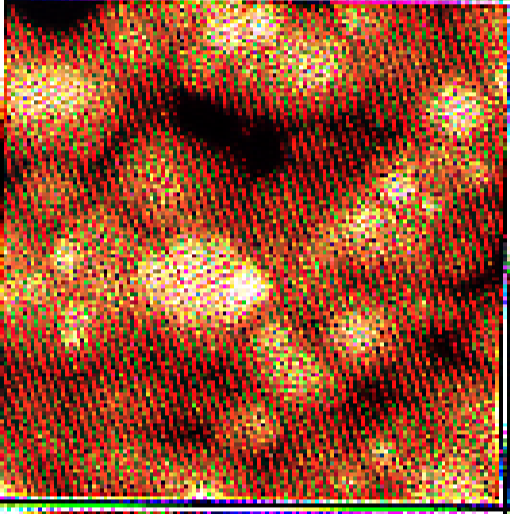
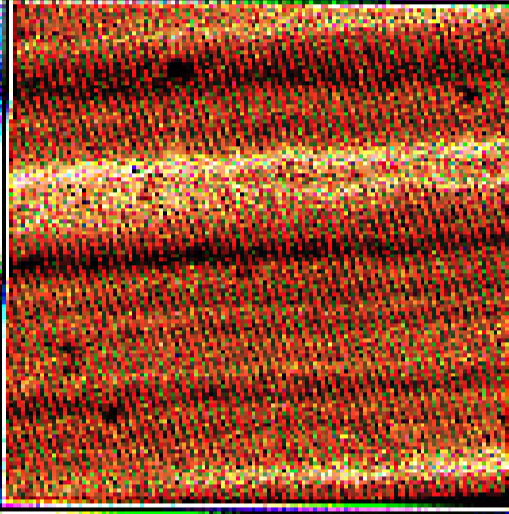
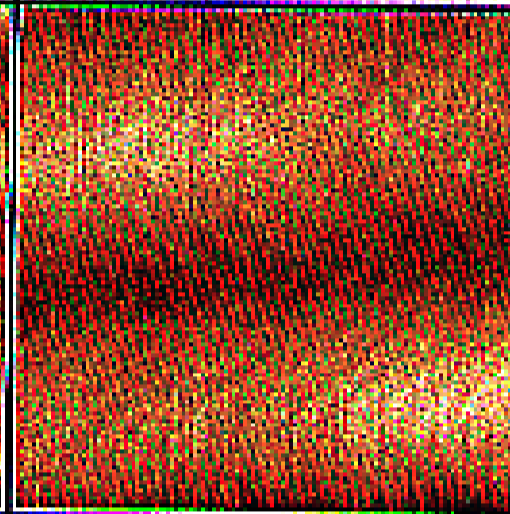
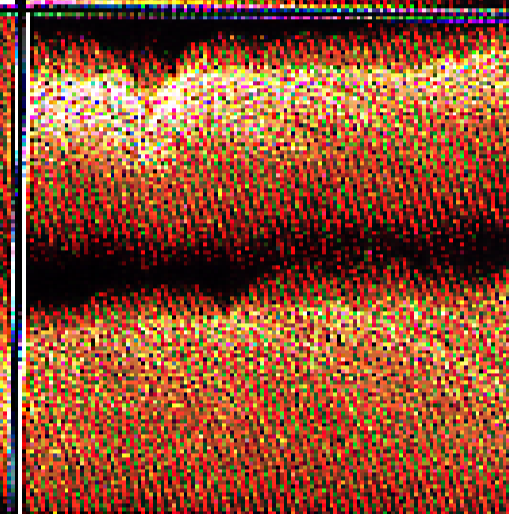
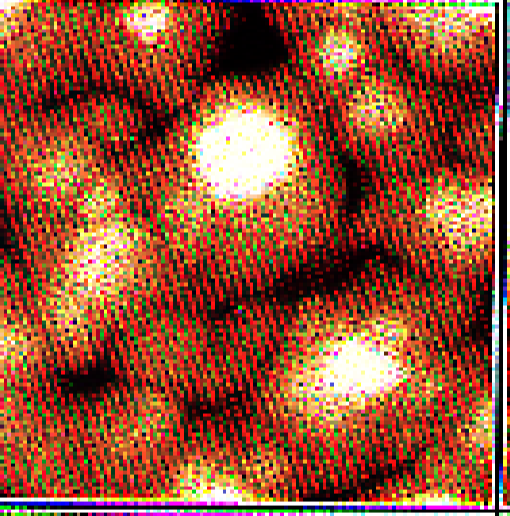
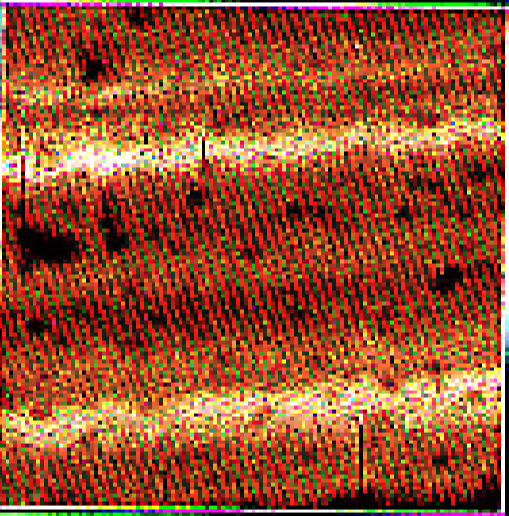
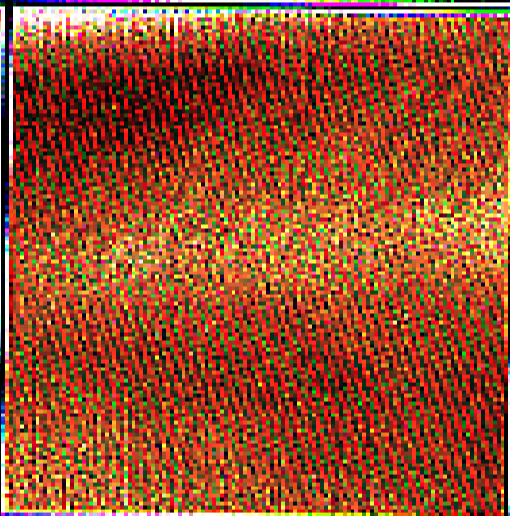
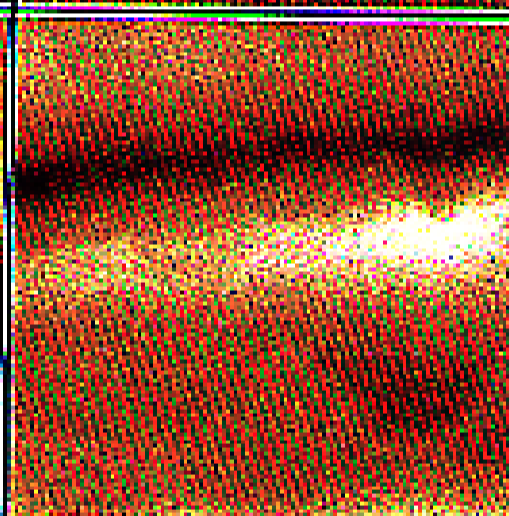
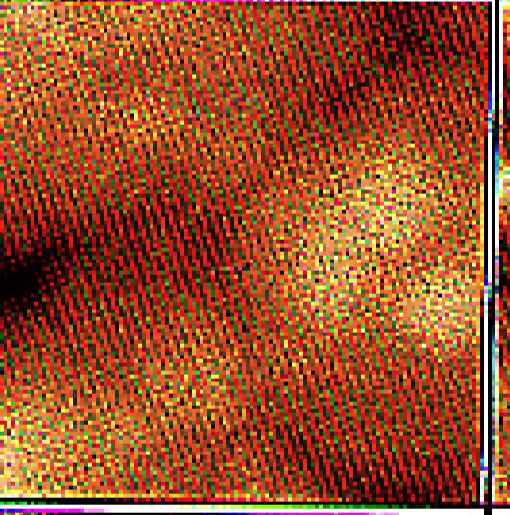
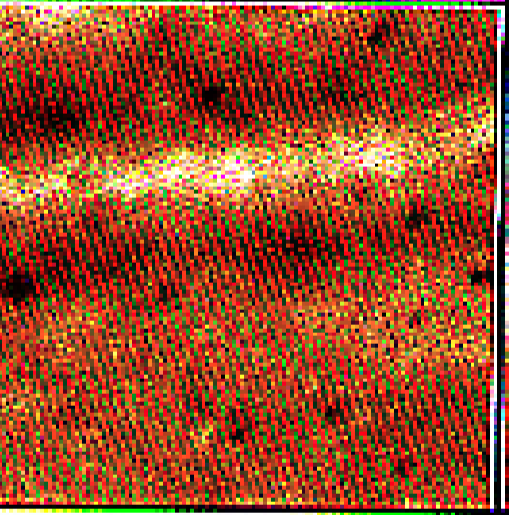
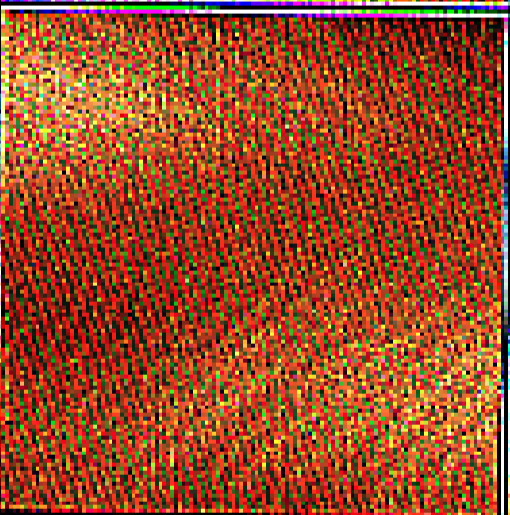
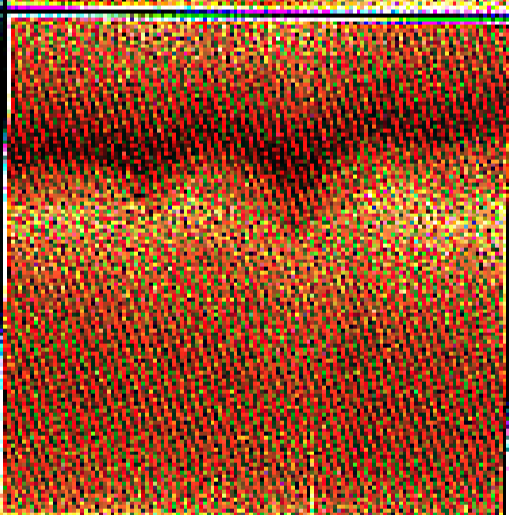
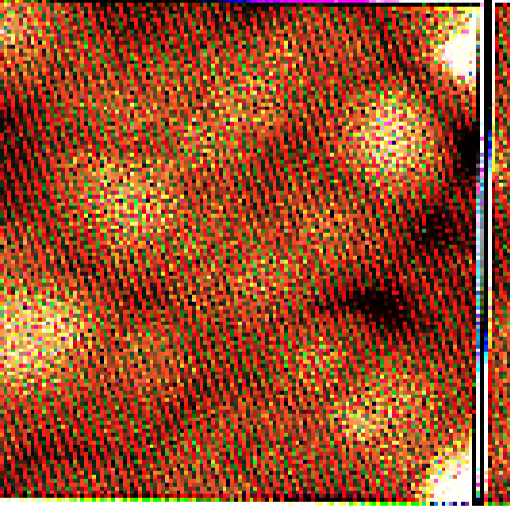
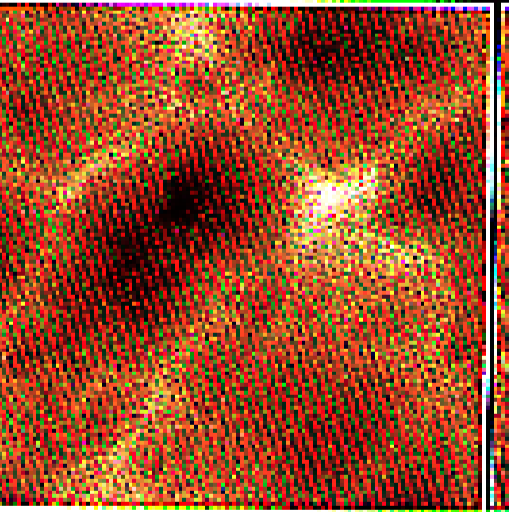
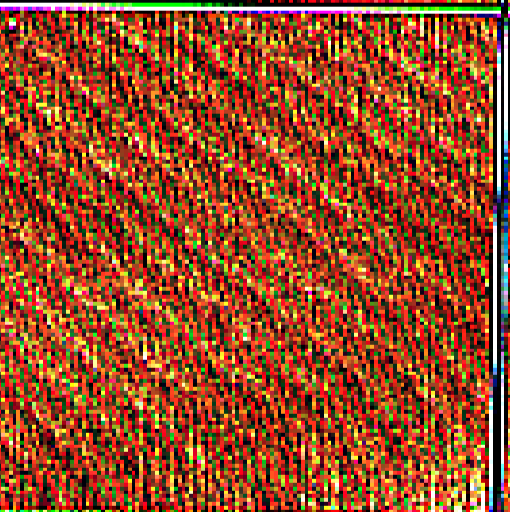
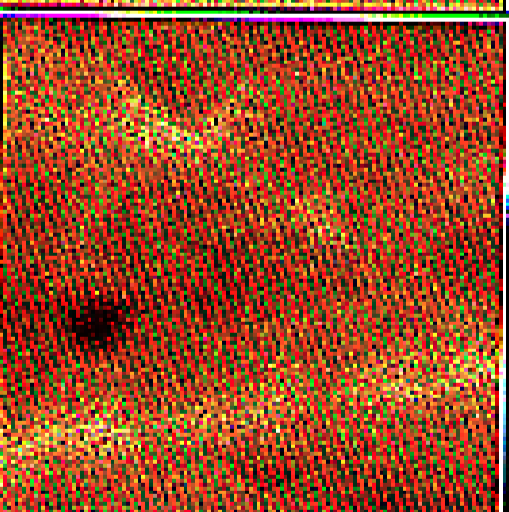
$1 [\%]$	$0.025 [\%]$	$0.025 [\%]$	$0 [\%]$	CH_4
0.12°	4.48°	0.20°	0.13°	<i>misorientation angle</i>
				5
				10
				15
				60
				360

図 4.24 合成時間に対する薄膜成長過程の AFM イメージ。
観察面積 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 。

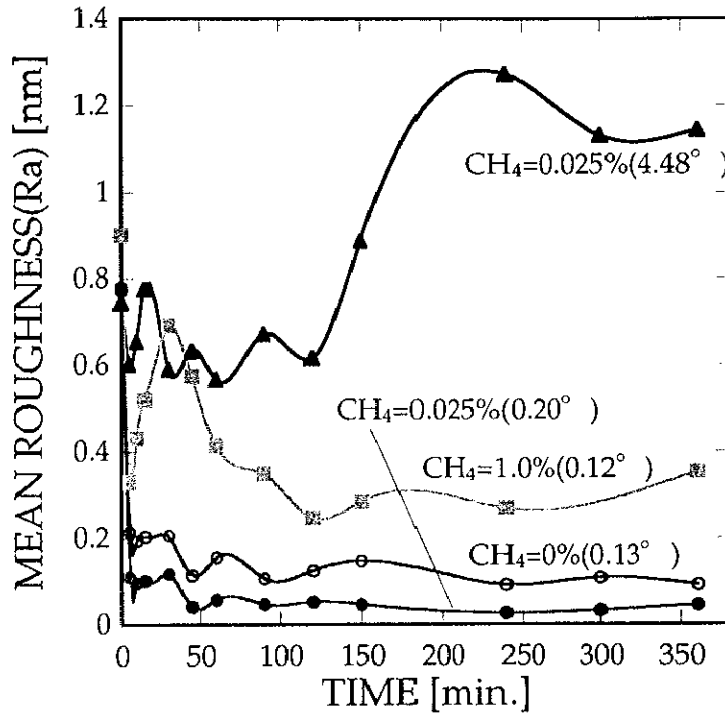


図 4.25 合成時間に対する、表面荒さ(Ra)の変化。
括弧内は基板オフ角。

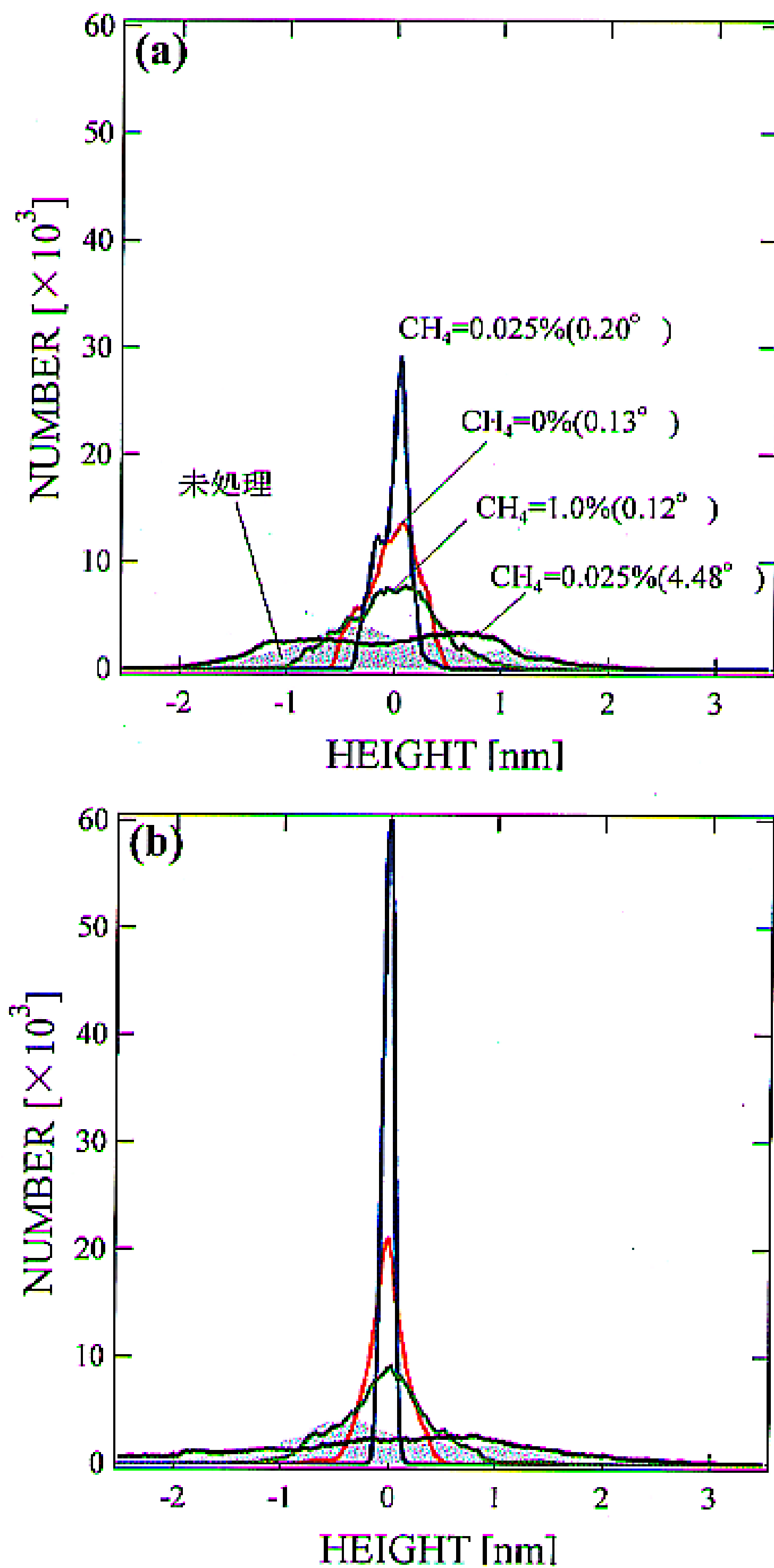
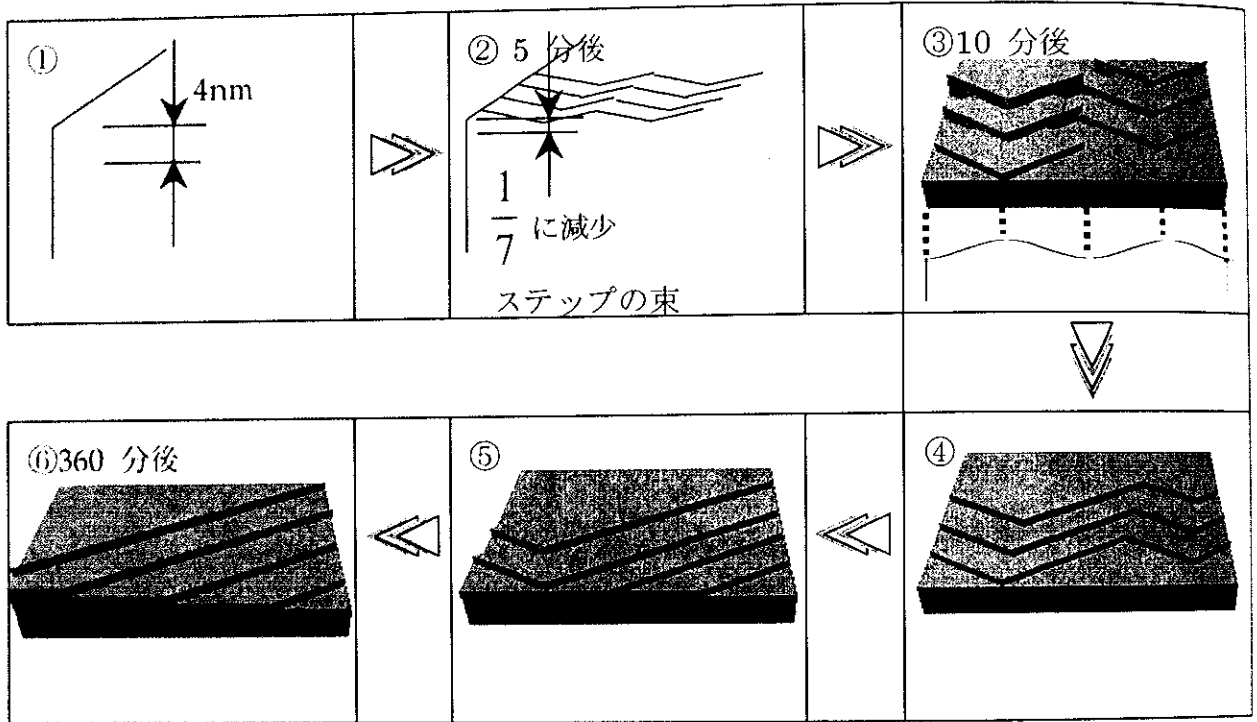


図 4.26 (a)合成 5 分後と(b)360 分後の表面形状の高さ分布。図中の塗りつぶした領域は、未処理基板の高さ分布を示す。



③ 凸、凹部分でステップ方向が 90° 回転

図 4.27 低オフ角基板を使用し極低 CH_4 濃度合成法により達成された平坦化プロセスの模式図。

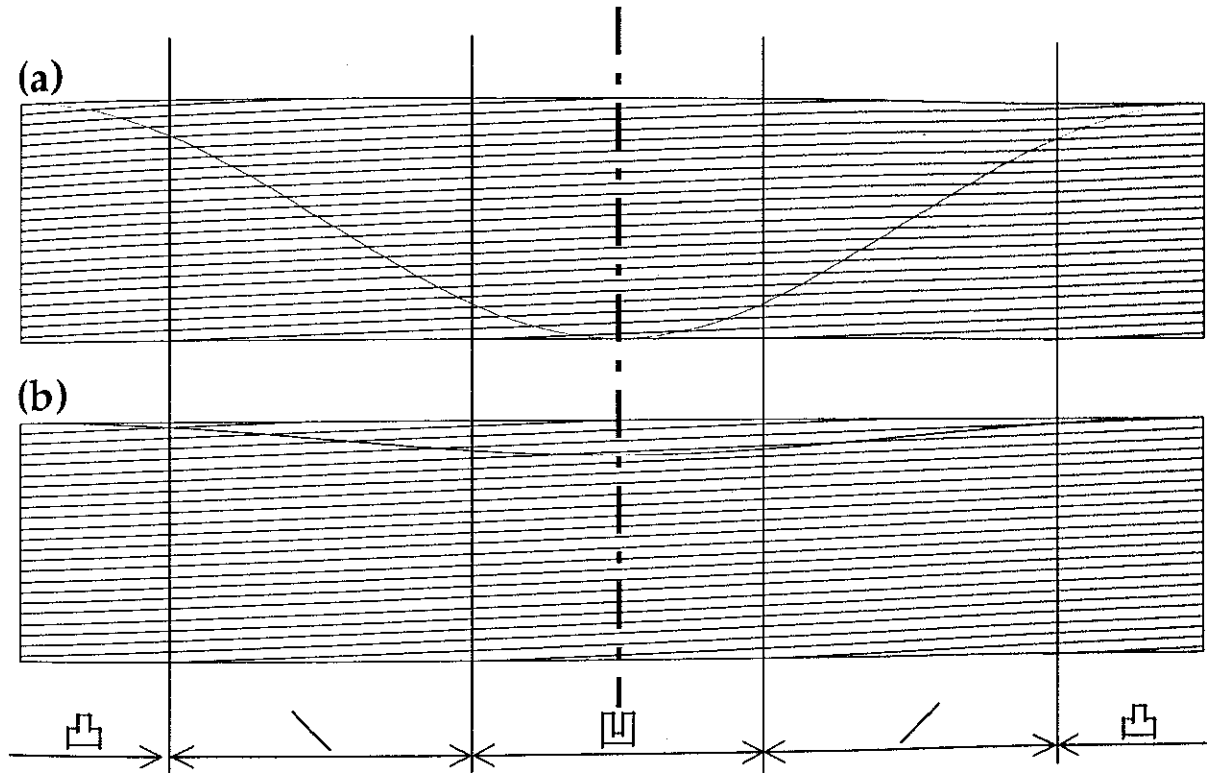


図 4.28 0.2° のオフ角を持つ(a)未処理基板と(b)5分処理後のステップと研磨による長周期構造の幾何学的模型。ステップは2原子層高さに対応する。

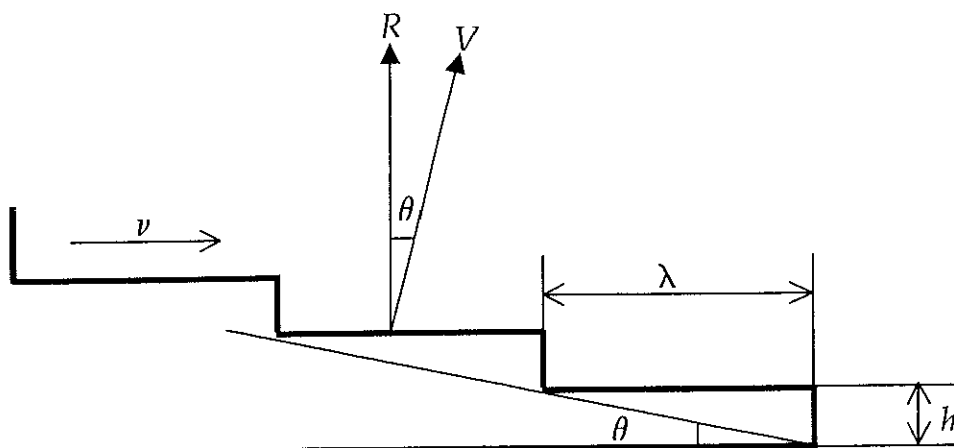


図 4.29 オフ角 θ によって決まるステップフロー成長の成長速度。
 R は垂直方向、 V は傾斜面方向の成長速度。 v はステップの進行速度を示す。

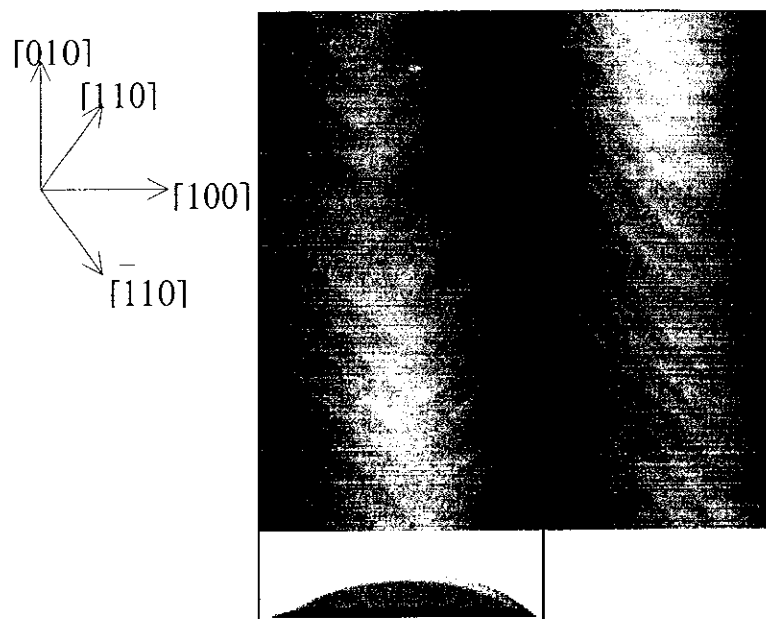


図 4.30 基板上の2つのオフ方向。基板オフ方向は $\langle 110 \rangle$ 方向、研磨キズ
の方向は $\langle 100 \rangle$ 方向であることが X 線回折による測定からわかっている。
研磨キズの長周期構造によるうねりは、nm スケールで $[100]$ 方向へ
微傾斜させていると見なすことができる。