卒業研究報告

題 目

熱フィラメント気相成長によって作成したダイヤモンドの評価

指 導 教 員

河東田 隆 教授

報告 者

石田 祐樹

平成 13 年 2月 9日

高知工科大学 電子・光システム工学科

目次

第1章 序論

	1 -	1	はり	ڸڵڒ	に		•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3
	1 -	2	目的	り・	•		•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3
~ ~			-		<u>د د د</u>	<u>.</u>																									
耒	321	草	基	(雄)	れ ii	銰																									
	2 -	1	ダィ	1 t	7 干	ント	ž .			•							•	•				•	•		•						Δ
						ィ・ モン																									
						ァイ																									
						, 子显																									
						子與																									
						光泛																									
						/b// /分:																									
						/分:																									
						ミオ																									
						ルミ																									
						・ド																									
						. ②学																									
						」, 面																									
						· ラ.																									
						ンヒ																									
	_	Ü		∧ 1	~,	ノ し	_		4 /JH		ZX.	ш.																			1.
笙	[2 i	音	実	騇																											
-1 .		_	~	73.A																											
	3 -	1	試	Ϥσ	作	成・		•	•			•				•													•		17
						··~ :使/																									
						. (へ, こよ																									

第4章 評価と考察

	4 - 1	1 ラ	マ:	ンケ	光	法	に。	よる	5評	価	·	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	20
	4 - 1	1 - 1	形	状	_םל	Lί	た	基	板_	Ŀσ	٦Ł	<u>^</u> =	; <u>=</u>	ミツ	ド	状	タ	`イ	ヤ	'₹	ン	/	°Œ.	宫	囮	[•	•	•	•	•	20
	4 - 1	1 - 2	FI	B ;	加二	Γŧ	₹U	た	ピ	ラミ	Ξ :	y l	* 壮	犬ろ	ブイ	1	7 7	=>	<i>)</i>	~ (DÈ	平信		•	•	•	•	•	•	•	23
	4 - 1	1 - 3	ラ	マ:	ンケ	长行	紶	で(のき	ŧŁ	_ Ø.	٠.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	25
	4 - 2	2 カ	ソ・	-	゛ル	'Ξ	ネ†	マン	ノス	に	よ	る	評	価	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	27
	4 - 2	2 - 1	形	状	בחל	Lί	た	基	板_	Ŀσ	٦Ł	<u>_</u> =	; <u>=</u>	ミツ	ド	状	タ	イ	ヤ	'Ŧ	シ	' F	÷ О.	宫	囮	[•	•	•	•	•	27
	4 - 2	2 - 2	FI	B ;	加二	Γŧ	₹し	た	ピ:	ラミ	ミッ	<i>)</i>	り	ドタ	<i>"</i> 1	ヤ	'₹	シ	/	÷ О.	宫(7個	[]•	•	•	•	•	•	•	•	30
	4 - 2	2 - 3	カ	ソ-	— ŀ	ال	JΞ	ネ	ッt	マ ン	ノフ	(7	Ξ 0,	ま	ع	め	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	30
Ĵ	第5章	ま	4ع	め・	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	32
	射辞•																														
参	参考文	て献・	•		•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	34

1章 序論

1-1 はじめに

ダイヤモンドは化学気相成長法が開発されて以来、ダイヤモンドの類稀なる様々な物理的性質の利用が試みられてきた。 本研究では、加工法を変えて2つの試料を用い、熱フィラメント CVD 法によって作成された薄膜を、SEM-Raman によって測定している。 SEM-Raman とは、走査型電子顕微鏡とラマン分光器を組み合わせた機器であり、非常に特徴のあるものである。本研究では、これを用いて測定したスペクトルをそれぞれ比較し、この試料が得られる物理的性質や特徴を調べている。

1-2 目的

用いた試料の一つは、熱フィラメント CVD 法を使い、形状加工した基板上でピラミッド状にしたダイヤモンド薄膜。 もう一つは、熱フィラメント CVD 法で作成されたダイヤモンド薄膜を FIB によって加工を施しピラミッド状にした物である。

異なる作成過程を経たダイヤモンド薄膜が、それぞれどのような性質や特徴を持っているのかをラマン分光法、カソードルミネッセンスを用いて評価した。

第2章 基礎知識

2-1 ダイヤモンド

2-1-1ダイヤモンドの物性と特徴

炭素原子が三次元的に結合したある結晶構造をダイヤモンド構造と呼ぶ(図2.1)。 半導体物質などで有名なシリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)などもダイヤモンド構造からなっている。 この構造は図2.1に点線で示されるような正四面体よりなっている。 この基本単位の特徴は、高圧力の発生装置などにも用いられている構造で、いろいろな方向からの圧力に非常に安定である事、さらに炭素原子間の結合が非常に強い共有結合によっていることがある。これがダイヤモンドの硬さや、弾性率の大きさの原因といえる。

一般にダイヤモンドと呼ばれているが、ダイヤモンドは次の四種類に分類される。

(1) a型ダイヤモンド

0.1%程度の窒素を不純物として含有しているダイヤモンドで、結晶中に薄板状に窒素が偏析していることが観察されている。 天然ダイヤモンドの大部分がこの型に属している。

(2) b型ダイヤモンド

この型のダイヤモンドも不純物として窒素を含有しているが、 a型と異なりもっと分散していることが知られている。 高圧合成ダイヤモンドは大部分この型に属している。

(3) a型ダイヤモンド

不純物として窒素含有のないもので、天然のダイヤモンドには比較的少ないと言われている。 この型のダイヤモンドは、光学的・熱的に優れた性質を有している。 気相からの低圧合成ダイヤモンドはこの型になっている可能性が高い。

(4) b型ダイヤモンド

一般には青色を示すダイヤモンドで、非常に純粋な結晶に特別な不純物(た とえばホウ素)が加えられたものといわれている。 半導体的な性質を持つも ので、宝石としては非常に珍しいものと。 合成ダイヤモンドの場合には、ホ ウ素を不純物として加えることにより合成が可能なことが知られている。 ま た、低圧合成では反応気体にホウ素を含む気体の付加により青色のダイヤモン ド膜の合成ができる。

天然ダイヤモンドおよび合成ダイヤモンドは、すべてこの四種摂の分類のど れかに含まれている。

2-1-2 グラファイト(黒鉛)の物性と特徴

図 2.2 に示されるような平板状の炭素原子層が積み重なっている構造を持 っている。原子層内の化学結合は、ダイヤモンドと同じ共有結合をしている。 しかし、層間の化学結合は、ファン・デル・ワールス結合と呼ばれる比較的弱 い結合でつながれている。 このために黒鉛は層間で簡単にはがれる性質を持 っている。 このような怯質を劈開と呼ぶ。 そしてこの性質を利用して黒鉛 は潤滑剤などとして用いられている。

炭素原子は四本の結合の手を持っている。 ダイヤモンドの場合には、図 2.1 に示される

ように、その四本の手をすべて使って結合している。 しかし、黒鉛の場合は、 一本の結合の手が層間の結合に用いられている。 この結合はゆるいため、結 合に関与している電子が結晶中を移動することが可能になっている。 これが 黒鉛の電気伝導性の原因であり、黒鉛が黒色をしていて、光を通さない理由に なっている。

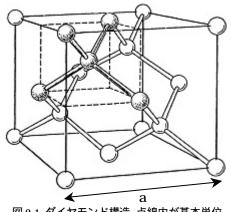


図 2.1 ダイヤモンド構造 点線内が基本単位

の正四面体(格子定数:a=3.566720)

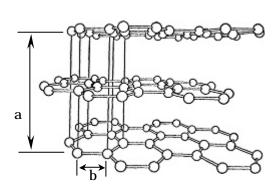


図 2.2 黒鉛の構造

(格子定数:a=6.6696 .b=2.456)

2-2 走査型電子顕微-ラマン分光複合装置

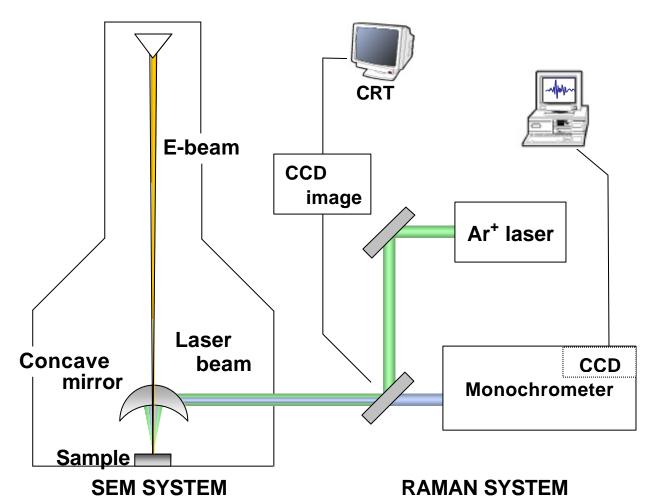
この装置は本校と日本電子との合同試作機(JSM-5410LV)であり、従来の 走査電子顕微鏡にラマン分光装置を複合させたまったく新しい評価装置であ る。 走査型電子顕微鏡で試料上を観察しながら、ラマンスペクトルとカソ ードルミネッセンススペクトルが同一機内で測定できるようになっている。

その走査型電子顕微鏡に付属されているラマン分光装置は、試料表面に凹面鏡を使って Ar イオンレーザーを照射させることにより、資料から発生したラマンスペクトルをハーフミラーを用いて分光器内に取り込むことによって、得られたスペクトルから試料の微細部分の物質の測定を行うことができる。

2-3 走查型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)

集束電子線を試料表面上に走査して、各走査点から放出される電子を検出器に受け増幅し、走査と同期させてブラウン管上に像として写し出す装置である。 試料の表面を電子線で照射して得られた2次電子線および反射電子線をブラウン管上に映し、その電子像から試料の微細構造を観察する顕微鏡である。 SEMは結像系に電子レンズを用いない為、分解能は入射電子線束の直径で決まる。 また、光学顕微鏡よりも分解能が高く、焦点深度が深いため、表面の地形的観察に多く用いられ、非常に微細な構造や凹凸の大きい試料の観察が可能である。

分析型の SEM の場合、各走査点から放出されるオージェ電子や特性 X 線、あるいはカソードルミネッセンス光をとらえて微小領域の元素分析装置としても用いられる。 また、試料表面の結晶学的情報を得る目的で、入射電子ビームの角度を振りながら得る反射電子による像、すなわちエレクトロンチャネリングパターン (Electron channeling pattern)を利用することもある。



SEM-RAMAN SYSTEM 図 2.3 SEM-Raman の動作原理概略図

図 2.4 SEM(JSM-5410LV)と分光器、データ処理用 PC の写真

2-4 ラマン分光法

2-4-1 ラマン分光法 歴史背景

1928年にインドのC.V.RamanとK.S.KrishnanはNature誌に「ラマン効果の発見」を発表した。 初期の実験は水銀灯を光源として写真法によって行われていたが、ラマン光が微弱な光のため、当時は測定に数時間から数日間を必要としていた。 第2次大戦後、同じように物質の構造に関する知見が得られる赤外分光法が普及し、ラマン分光法は一時影をひそめていた。 しかし、1960年代のレーザーの発明はラマン分光法に理想の励起光源をもたらした。 ルビーレーザーに続いてHe-Ne、Ar+レーザーが開発され、名実ともにレーザーラマン分光学が生まれた。

1970年代には赤外分光法で測定困難な水溶液中のタンパク質、核酸などの生体高分子測定が広く行われ、その高次構造の測定に大きく寄与した。 1980年代では新素材の開発ブームの中で局所分析が重要視され、顕微ラマン分光法が普及した。 この最初の発表はRosascoらとDelhayeらによってなされたものだが、レーザーの指向性とコヒーレントな性質を上手く利用した手法でマイクロアナリシスの一分野として確立している。

2-4-2 ラマン分光法の原理

ラマンスペクトルによる分光分析のことをいう。 ラマンスペクトルは、赤外吸収スペクトルと同様に分子内の原子の振動に起因するものであるが、微弱な一種の散乱スペクトルであるから、赤外吸収スペクトルに比べて測定が困難で、分析法としての普及度はそれほど高くない。

回転によるラマンスペクトルは気体でしか観測できないが、振動によるものは気体、液体、固体のどれでも測定できる。 励起光源に各種のレーザーが使われるようになり、以前よりは測定が容易になった。 水溶液の分析、微小試料、表面の成分分析など赤外分光法が応用しにくい場合や別種の情報を求める場合に利用される。

励起光としてのレーザー光は集光しやすいので顕微測光的な測定ができ、それを用いたラマン・マイクロプローブ法は工業的な品質管理などに利用される。 有色物質に対する共鳴ラマン効果はいちじるしく強度を増大させるので、上記 の応用面と組み合わせたときに利用価値が高い。 光源レーザーの進歩、検出 器の高感度化などで、金属表面吸着分子種のラマン強度の増大を利用した SERS 法、蛍光とラマン光の分離を行う CARS 法など非線形ラマン現象の利用が注目されている。

ダイヤモンドのキャラクタリゼーション (化学分析) に関するラマン分光法 の利用は、最近非常に多くなっている。 これはラマン分光法が電子線、 X 線 回折と比較して、非晶質部分にも敏感であること、さらに、炭素についても有用な情報を与えるからである。

物質にある特定の周波数 。の光を照射すると、その照射した光と同じ周波数 。の光が散乱される(この散乱光はレイリー散乱光と呼ばれる)とともに、非常に弱いが照射した光と異なる周波数(。 ± 、)の光も散乱される。 この弱い散乱光を発見者の名にちなんでラマン散乱光と呼んでいる。

ここで、ラマン分光法の長所のまとめをしてみる

- (1) 光学素子や試料セルの材質として石英やガラスが利用できるので、測定 装置の作成が容易。
- (2)水溶液あるいは水溶液中での測定が容易。
- (3)レーザービームを絞ることにより微小部分の測定が可能。
- (4)広い波数領域の測定を一度に行うことが可能 以上四項目などが挙げられる。

2-5 フォトルミネッセンス (Photo Luminescence)

ルミネッセンスは、系から熱放射以上に過剰に放出される放射と定義される。 ルミネッセンス過程は、系の励起による非平衡状態の実現 準安定状態への エネルギーの移動 光の放出という3つの過程に分けて考えることができ る。励起方法により、いくつかのルミネッセンスに分類されるが、光により励 起を行うものをフォトルミネッセンス(PL)法という。

PL は、原理的には電極や表面研磨などを必要としない非破壊評価法である。また、光吸収測定におけるように試料の厚さにはこだわらず、励起光波長や試料の吸収係数にもよるが、通常 1 μm 程度の厚さがあれば測定可能である。 試料の大きさについても励起光のスポットの大きさがあればよい。 このように試料に対して融通性が大きいことが、この測定法の大きな長所となっている。

2-6 カソードルミネッセンス

ダイヤモンドのバンドギャップは室温で 5.5eV であり、伝導体へ電子を励起させるのに十分なエネルギー及び強度を持つ適当な光源を得られにくいので、通常はその励起のため、電子線が用いられる。 すなわち、天然及び高圧合成ダイヤモンドの光物性は、主にカソードルミネッセンス (CL)により研究されている。 しかし、CVD ダイヤモンドの光物性に関する報告はほとんどなかった。

また、カソードルミネッセンスの最も大きな特徴の一つは、走査型電子顕微鏡と組み合わされる事で、フォトルミネッセンスでは得られなかった分解能の高い発光領域像を得る事ができる点にある。 これにより、不純物あるいは格子欠陥等の分布を明らかにする事が可能になっている。

2-6-1 カソードルミネッセンスの原理

電子線を固体に照射すると、広報散乱電子および透過電子以外にオージェ電子、二次電子(SE)、フォトン、X線が生成され、これらは物質の評価によく利用される。 フォトンは、電子線により励起された物質中の電子がより低いエネルギー準位に遷移する過程で放出される。 この現象がカソードルミネッセンスと呼ばれている。 発光スペクトルにより、物質中の発光センタ(不純物、格子欠陥等)およびバンド構造に関する情報を得る事ができる。 さらに、操作電子線の利用により、カソードルミネッセンスの二次元的な発光領域を表す像(CL像)が得られる。 CL像とSE像との対応は、通常の走査型電子顕微鏡内であれば可能になっている。

電子ビームがダイヤモンドに入射したとき、その電子は次式に示すクーロン力でダイヤモンドの価電子には跳ね返され、また炭素の原子核には引き付けられる。

 F? Qer / 4 0r³ e: 電子の電荷量

 r: その瞬間の距離

この力の大きさは、相互作用する粒子が原子核(電子による遮蔽を考慮して、Q=-4e)でもその他の電子(Q=e)であってもあまり変わらない。 したがって、相互作用する粒子に与える衝撃 p はその粒子が原子核であっても電子であってもほとんど同じとなる。 しかし、反跳粒子によって持ち去られるエネルギーE は

$$E ? \frac{p^2}{2M}$$

であり、その粒子の質量 M に依存する。 したがって、電子の質量は原子核よりも 22000 倍も軽いので、電子との相互作用は原子核との相互作用よりもエネルギー的にははるかに重要になってくる。 価電子の励起はまさしく、ルミネッセンスを引き起こすために必要な事である。

エネルギーW の非相対論的な電子がダイヤモンド中を移動する時のエネルギー損失の割合 ? dW/dx は、

?
$$\frac{dW}{dx}$$
? $\frac{ne^4}{4 e_0^2 m^2}$? $\frac{n}{2} \ln(m^2/2I) - \frac{1}{2} \ln 2$? $\frac{1}{2}$?

ここで、n はダイヤモンドの中で 1m^3 あたりの電子数 ($n=1.06\times 10^{30}\text{ m}^3$)、m は電子の質量である。 この式を積分することによって、入射エネルギーV (keV) が 5 < V < 70 までの場合、電子の移動する全工程 L (μ m) を 0.1 μ mの精度で以下のように計算できる。

$$L? 0.018V^{1.825}$$

今、L はダイヤモンドの中への侵入深さではなく、ある電子が原子核によって弾性散乱され、さらに他の電子との相互作用によって進行方向が変化する(電子同士の散乱でも同じ問題が起こる)。 この散乱を考慮すると、電子ビームのエネルギー損失は主に $0.4~L\sim0.8~L$ の深さ($5{\rm keV}$ の電子では $0.1\sim0.3~\mu$ m)で起こることになる。 完全に純粋な結晶でない限り、ルミネッセンスとして放出する前のエネルギーの拡散(電子-ホール対の拡散)を無視できる為、カソードルミネッセンスはこれと同じ深さから発生すると考えられる。この理論はダイヤモンドでは検証されていないが、他の材料では適用されている。

正面衝突によってエネルギーE の電子が質量 M の試料原子に与えるエネルギーは、

$$T ? 2(E ? mc^2) \frac{E}{Mc^2}$$

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約60eVのエネルギーが必要である。 したがって、照射損失の起こる電子の運動エネルギーのしきい値は0.3MeVであるので、典型的なカソードルミネッセンス装置では損傷は起こらない(ダイヤモンドでは低エネルギー損傷のメカニズムはない)。 しかし、すでに存在する照射損傷がカソードルミネッセンスの電子ビームによって変化する可能性はある。

カソードルミネッセンス(CL)像は、光電子増倍管の光検知信号と操作電

子線の位置座標とを同期させることにより得られる。 二次電子 (SE)像で観察している領域がすなわち電子線が照射されている領域である。 CL像の分解能は、電子線励起により発生した電子-ホール対が拡散及び再結合する領域の大きさにもっとも大きく影響されるが、これを決定する要因は、試料の組成、走査電子の加速電圧及び電流である。 発光効率の高い試料の場合は、電流を絞っても十分な光量が得られる。 ダイヤモンドでは、好条件が揃えば、60nmの分解能が得られる事もある。 フォトルミネッセンスの場合、励起及び検出共に光を用いるので分解能は光の波長に制限され、カソードルミネッセンスのように高い分解能を得ることは不可能である。 また、分光器を通して光を検出できるので、単色光で像を結ぶことが可能で、ある特定のエネルギーを持ったフォトンの発光領域を知ることができる。 すなわち、不純物あるいは欠陥などに固有な発光センタの分布に関する情報が得られる。

CL 像は、特に CVD ダイヤモンドのような微小な粒子では、電子の侵入深さ (penetration depth) に依存して変化することになる。

図 2.5 にカソードルミネッセンスの発光原理図を示す。 集束された電子線が固体表面及び内部で生成する電子、フォトン、X 線を表している。 完全に純粋な結晶では、実線内の領域で生成された電子-ホール対は、破線領域まで拡散して再結合し、フォトンを生成する。 しかし、不純物や格子欠陥等の再結合中心が存在すると、この拡散は無視する事ができる。

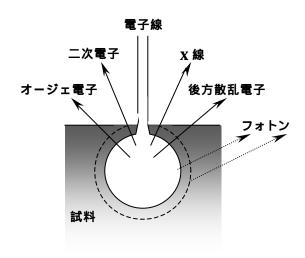


図 2.5 カソードルミネッセンスの発光原理図

2-7 CVD (化学気相成長法)

反応系分子の気体、あるいはこれと不活性の担体との混合気体を加熱した基板上に流し、加水分解、自己分解、光分解、酸化還元、置換などの反応による生成物を基板上に蒸着させる方法をいう。 耐熱、耐食、耐摩擦性の硬い皮膜を作るのに利用され、蒸着した固体の状態は、反応系と温度、圧力、基盤の種類などの条件によって異なり、単結晶、多結晶のほか非晶質状態で得られることもある。 メタンと水素からの黒鉛及びダイヤモンド微結晶の蒸着や、シランの熱分解によるケイ素結晶の精製はこの例である。ヒ化ガリウムなどの化合物半導体結晶も、この方法によって作成する。

ダイヤモンドの低温成長においては、保護膜や半導体として応用するために 重要な基本技術の一つであり、近年その研究が活発に行われている。

現在、制作方法として候補に上がっているのは、熱フィラメント CVD 法、マイクロ波プラズマ CVD 法、EA CVD 法、直流 (DC) プラズマ CVD 法、などがある。

2-7-1 下地表面への薄膜の成長

単結晶下地表面で、その結晶方位を受け継いで薄膜が成長することをエピタキシャル成長と呼ぶ。 また、下地と同一物質が成長する場合をホモエピタキシャル成長、異種物質が成長する場合をヘテロエピタキシャル成長と呼ぶ。 少し厳密には、結晶面上に結晶層が成長するとき、下地結晶方位と成長結晶方位とが一定の関係を持つ場合、エピタキシーの関係にあると言う。 同じ内容ではあるが、方位配列をしていると表す事もある。

2-7-2 熱フィラメント気相成長法

熱フィラメント CVD 法は、比較的簡単な方法であり、真空装置内に下地ホルダとフィラメント(タングステン製)が設置されているだけである。 図 2.6 で示しているように、通常の熱 CVD 法では反応管を外部から加熱する方法が一般的であるが、熱フィラメント CVD 法では、この外部加熱のほかに内部のフィラメントが付加されている。 このフィラメントは反応時 2000 以上に加熱することになる。

この方法では、フィラメント、下地間の温度分布が重要な要素となっている。

また、下地表面での温度分布が存在すると、均一な性質の薄膜は作成する事はできない。 フィラメントや下地間の距離は、装置や研究者によって異なるが、ほとんどの場合 1mm から数 cm の間である。 下地としては、シリコン単結晶、モリブデン、炭化ケイ素焼結体などが使われる。

反応層内の圧力は、ほぼ数十 Torr (760Torr: 1気圧)に保持されている。 反応ガスは、メタンと水素または、気化させたアルコール、アセトンなどと水 素との混合ガスを用いている。 また、水素に対する原料ガスの濃度は 0.5 ~ 2%程度である。

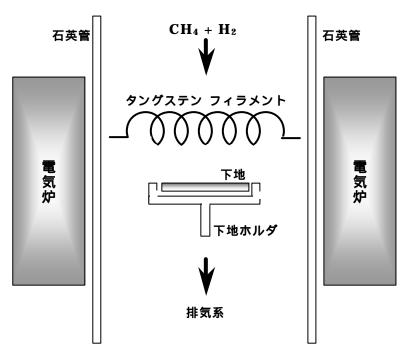


図 2.6 熱フィラメント CVD 法の原理図

2-8 集束イオンビーム加工装置 (Focused Ion Beam)

集束イオンビーム加工装置は透過電子顕微鏡の試料作製以外にも半導体デバイスの配線修復に用いられ、半導体産業では以前から普及している。

集束イオンビーム加工装置では通常 30kV の Ga イオンビームを用い、それをサブミクロンオーダーまで絞り試料表面を走査させ微細加工を行う。 動作原理図を図 2.7 に示す。

この装置はイオン顕微鏡装置でもあるので、加工領域を見ることがそのまま加工につながり、加工領域を容易に設定でき、試料の形状変化を連続的に観察することができる。 試料表面の像観察には通常イオンビームによって励起された二次電子信号を検出し画像に変換する。この信号検出法は走査電子顕微鏡像と同様の原理である。 実際の集束イオンビーム加工装置による表面の二次電子像と表面加工を行った後の二次電子像が図 2.8 である。

集束イオンビーム加工の利点は

- 1.特定箇所の微細加工が行える。
- 2.物質による選択スパッタが少ない。
- 3.透過電子顕微鏡用の試料を作製でき作製時間も短い。

以上の事が挙げられ、欠点としては

- 1. 工に伴いイオンダメージがある。
- 2. Ga イオンが試料内に残留し DES 分析などの障害となる可能性がある。 などが挙げられる。

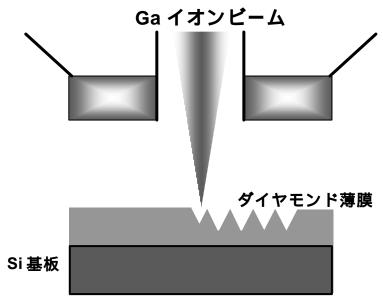


図 2.7 FIB 装置原理図

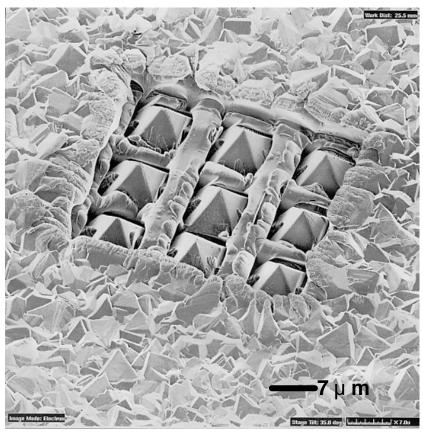


図 2.8FIB 加工を施したピラミッド状ダイヤモンド SEM 像

第3章 実験

3-1 試料の作成

本研究では熱フィラメント CVD 法で作成されたダイヤモンド薄膜を使用しているが、試料ごとに作成方法が異なっている。 まずこの 2 つの作成方法を挙げていく。

3-1-1 形状加工した基板上のピラミッド状ダイヤモンドの作成

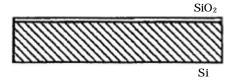
図 3.1 にこの形状加工した基板上のピラミッド状ダイヤモンドの作成方法の図を示している。

まず、シリコン基板にあらかじめエッチング処理を行ったもので鋳型を形成して、モールド法により一面に形状の制御されたピラミッド状ダイヤモンドの作成を行っている。

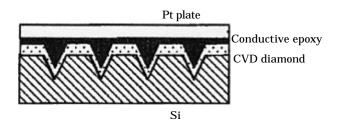
はじめに、シリコン(100)面に厚さ 3000 の酸化膜を形成し、通常のホトリソグラフィ技術により、一辺が 70 µm、間隔 7 µm の正方形パターンニングを行っている。 その後、フッ酸(HF)を用いた等方性エッチングにより正方形部分の酸化膜を除去する。 次に、テトラメチルアンモニウム((CH3)4NOH)溶液を用いて、シリコンを異方性エッチングする。 得られた逆ピラミッド状シリコン基板を鋳型として、熱フィラメント CVD 法によりダイヤモンドを成長させる。 ダイヤモンド成長後、導電性エポキシを成長面に塗布し、白金の板に焼き固め固定した後、フッ硝酸(HF+HNO3)中でシリコンを除去することで、ピラミッド状ダイヤモンドが得られる。

ダイヤモンドの成長条件は、気化させたアセトン ($(CH_3)_2CO$) と水素 (H_2) ガスの雰囲気中において、フィラメント温度約 2300 、基板温度約 850 、反応圧力 100Torr にて 8 時間成長させている。

1.Si 酸化膜の形成

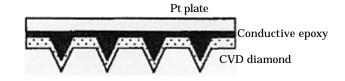


4.ダイヤモンドの製膜



2.パターンニングと Si 酸化膜のエッチング 5.シリコンの除去





3. Si の異方性エッチング



図 3.1 ピラミッド状ダイヤモンドの作製工程

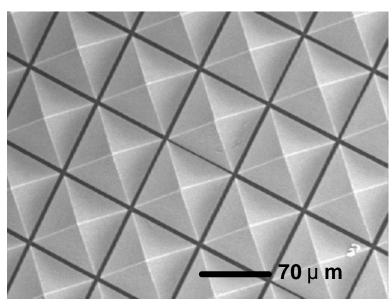


図 3.2 上記工程で作成されたピラミッド状ダイヤモンドの SEM 像加速電圧 $20 \mathrm{kV}$ 、倍率 200 倍

3-1-2 FIB による加工を施したピラミッド状ダイヤモンド

ここではあらかじめ熱フィラメント CVD 法で作成されたダイヤモンド薄膜を FIB によって加工を施し、ピラミッド状ダイヤモンドにする過程を示す。 図 3.3 の FIB 加工装置を用いて、シリコン基板上に熱フィラメント CVD 法を用いて作成したダイヤモンド薄膜をピラミッド状に加工していく。 加工し終わった試料の二次電子像を図 3.4 に載せる。

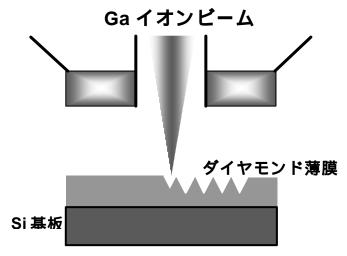


図 3.3 FIB 加工原理図

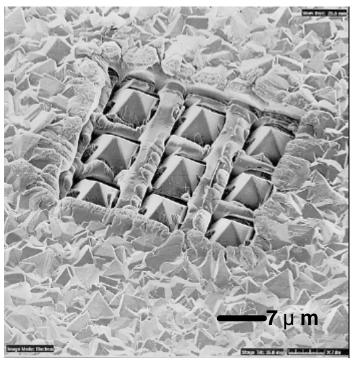


図 3.4 ダイヤモンド薄膜 二次電子像

第4章 評価と考察

4-1 ラマン分光法による評価

ここでは第3章で作成した2つのピラミッド状ダイヤモンドを SEM-Raman を用いてラマンスペクトルを測定した。

4-1-1 鋳型を使用したピラミッド状ダイヤモンドの評価

実験ではまず、ダイヤモンド試料上の各部分においてどのようなスペクトルの違いが出るのかを検証した。 このピラミッド状ダイヤモンドの 1 辺は約 70 μm である。 図 4.1 とが本試料の SEM 像 500 倍の画像である。

この試料上の特徴のある部分である、頂点、谷(2箇所) 面、角の5つの部分をそれぞれ測定した。 測定個所の詳しい場所は図4.2 に載せている。 この実験は次の状態を測定条件としている。

加速電圧 20kV 実験時の SEM 画像倍率 10000 倍 L.C.52 µ A DMA. 8.05 × 10⁻⁸

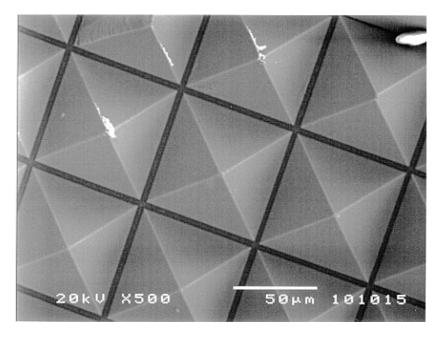


図 4.1 形状を加工した基板 上のピラミッド状ダイヤモ ンド SEM 像 倍率 500 倍

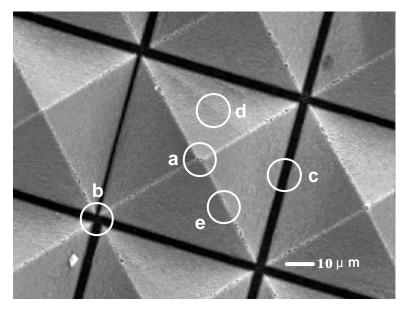


図 4.2 形状を加工した基板上の ピラミッド状ダイヤモンド SEM 像 倍率 500 倍

図 4.2 の 5 個所の各ラマンスペクトルを図 4.3 に示す。 測定時間はそれぞれ 90 秒にしている。

a:頂点 b:四箇所の谷 c:二箇所の谷 d:辺 e:角

として計測している。 測定においては、集光したレーザーより試料の方が十分大きいため、多少のノイズは含まれてはいるが、ダイヤモンドのピーク等のスペクトルは十分に得られている。 ここで気づくのが次のそれぞれ色分けにしている3つのスペクトルである。

1330[cm-1]近のダイヤモンドのピーク
1600[cm-1]非ダイヤモンド成分のピーク
630[cm ⁻¹]付近の炭素成分のピーク

これを踏まえた上で見ていくと a のあたる部分は他の 4 箇所と比べるとダイヤモンドのピークがもっとも鋭く出ている。 その分だけ炭素成分は少なくなっている為、ピークも低く抑えられている事がわかる。 また、非ダイヤモンド成分も他の場所に比べるとスペクトルが強く出ていることもわかる。 次に b は c とそれほど差はなく、スペクトルはほぼ同じようになっている。 d については、a ほどではないが、非ダイヤモンド成分が強く出ている。 また、炭素成分については他の場所と比べかなり強いスペクトルが出ているため、

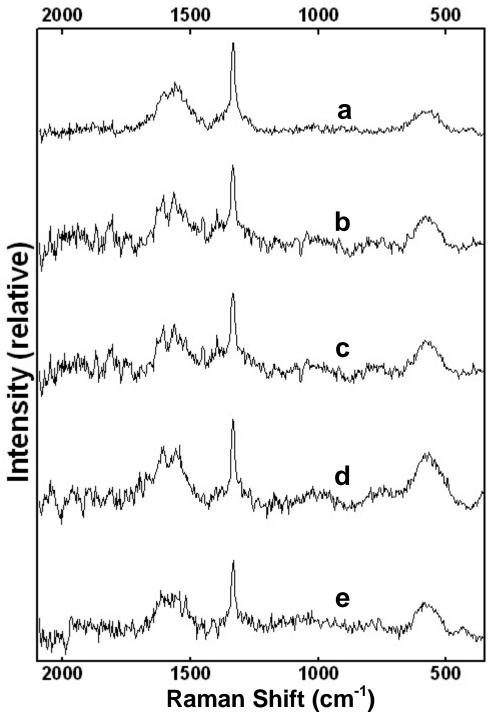


図 4.3 (図 4.2) での測定個所のラマンスペクトル

ダイヤモンドがそれほど成長していないことが推測できる。 最後に、e だが、 スペクトルは全体的に弱くなってはいるが、炭素成分は低くなっている為、ダ イヤモンドがきちんと製膜できていると考えられる。

4-1-2 FIB 加工をしたピラミッド状ダイヤモンドの評価

ここでは FIB による加工を施したダイヤモンド薄膜のラマンスペクトルを 測定した。 図 4.4、図 4.5 にこの試料の SEM の傾斜及び表面像を示す。

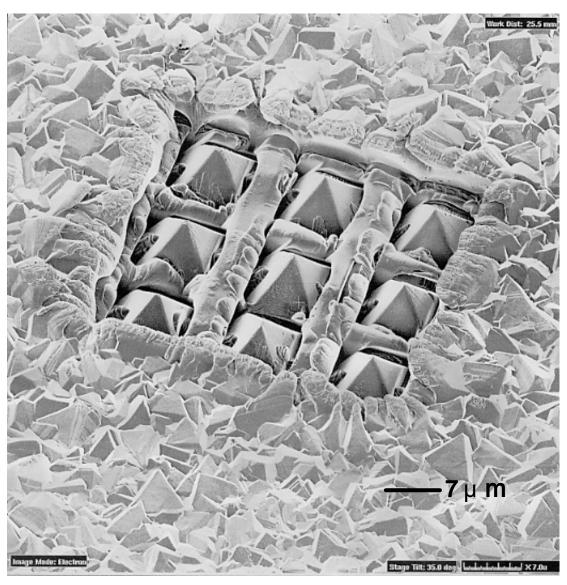


図 4.4 FIB 加工を施したダイヤモンド薄膜 SEM 像 約 3000 倍

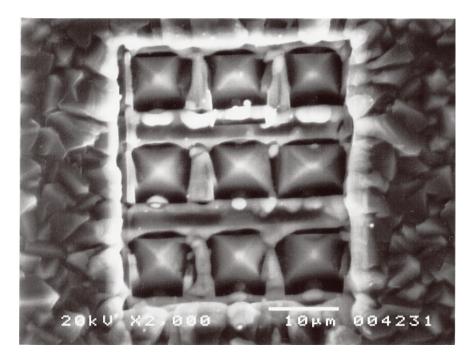


図 4.5 ダイヤモンド薄膜 SEM 像 倍率 2000 倍

ここで言える事が、鋳型を使用したダイヤモンドと比べてかなり小さい事である。 鋳型を使用したほうのダイヤの一辺はおよそ 70 µ m、一方こちらのダイヤの一辺はおよそ 8 µ mとかなりの差があることがわかる。 これより、レーザーを集光した時の大きさよりもこの試料が小さい為、4-1-1 のように部分部分に分けての測定は不可能だった。

ここで、図 4.5 の中央にあるピラミッド状ダイヤモンドに焦点を当てた時のスペクトルを載せる。(図 4.6)

これを見ると、1330[cm-¹]付近のダイヤモンドスペクトルの部分はとても鋭いピークが出ている事がわかる。 また、1600[cm-¹]付近の非ダイヤモンド成分のピークは少なくなっている。 これは、4-1-1 の図 4.3 や図???と比べるとかなりの差があることがわかるのだが、ダイヤモンドと非ダイヤモンドの比を考えると約4:1となっている。 そして、630[cm-¹]付近の炭素成分のピークに関しては、そのピークはなくなっている。 530[cm-¹]付近に見られる鋭いピークはSi LO のものである。 これより、この FIB 加工を施したピラミッド状ダイヤモンドは、良質なダイヤモンド薄膜が得られている事がわかる。 また、この試料の支配的ピークは 1330[cm-¹]のダイヤモンドピークと考えてよいと思われる。

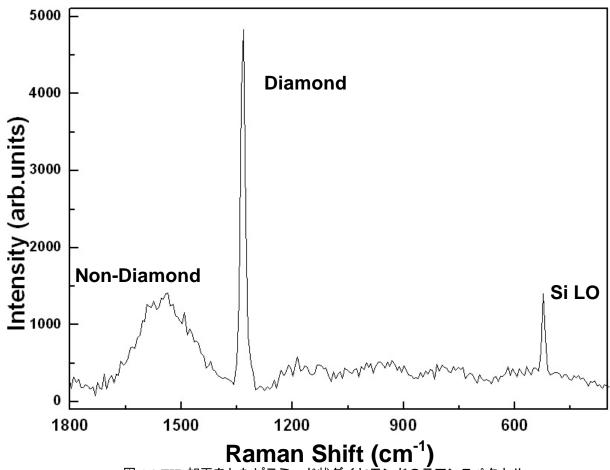


図 4.6 FIB 加工をしたピラミッド状ダイヤモンドのラマンスペクトル

4-1-3 ラマン分光法でのまとめ

ここで、ラマン分光法でのまとめをする。 ここでは比較の為 4-1-1 で用いた図 4.3 の代表的なものとして a を用い、これと図 4.6 を比較する。

図 4.7 を見ていただきたい、上にある青で書かれたグラフが鋳型を用いたダイヤモンド、図 4.3 での a の頂点の部分である。 また、下にある赤のグラフが FIB 加工を施したダイヤモンド、図 4.6 のものである。

両グラフを比べてみると、違いが出ている事がわかる。 ダイヤモンドのピークにおいては、FIB で加工された試料の方が鋭いピークになっていることがわかる。 また、鋳型を用いたダイヤモンドのグラフを、矢印で示された半円括弧の点線部分を見てみると、先程のように一つのピークからではなく、もう一つのピークが見られる事がわかる。 これはアモルファス層が形成されていることで現れるスペクトルである事がわかった。 次に 630[cm-1]付近の炭素成分のピークを見てみると、FIB で加工された方はこのピークはなくなっていることがわかる。 考えられる原因として、鋳型を用いた方は、作成工程が

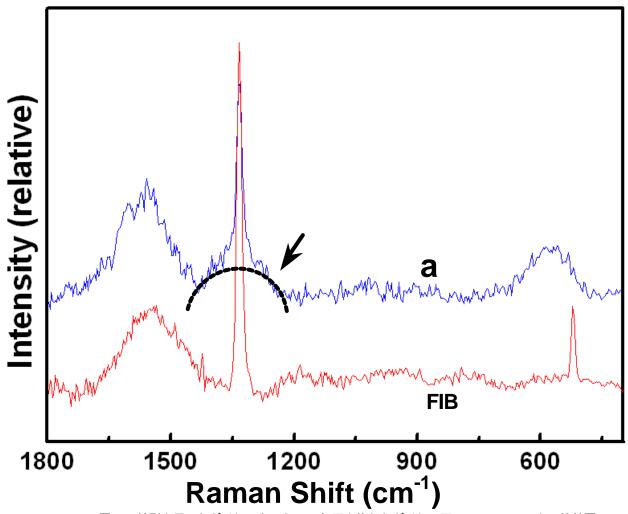


図 4.7 鋳型を用いたダイヤ(上)と FIB 加工を施したダイヤ(下)のラマンシフトの比較図

多く、FIB を用いる方に比べ様々な物質が使われる為に、ダイヤモンドの形成が効率よく行われなかったことが影響を与えているのではないかと考えている。 このことは 1600[cm-1]の非ダイヤモンド成分も同じ事で、ダイヤモンドのピークとの比を考えると、鋳型を用いた方が約2:1、FIB を用いた方が約4:1となることからも考えられる。

これより、FIB 加工を施したピラミッド状ダイヤモンドの方が、鋳型を用いて作成したピラミッド状ダイヤモンドよりも良質なダイヤモンド薄膜が得られている事がわかる。

4-2 カソードルミネッセンスによる評価

ここでは第3章で作成した2つのピラミッド状ダイヤモンドを SEM-Raman を用いてカソードルミネッセンススペクトルを測定した。

4-2-1 形状加工した基板上のピラミッド状ダイヤモンドの評価

カソードルミネッセンスも 4-1 と同じような方法で実験を行った。 こちらは二次電子が微弱な部分も見られたため、こちらの積算時間は統一していない。

測定した場所は図 4.8 の a ~ c の三箇所で、それぞれ頂点、辺、谷の部分 に当たる。

測定した結果、測定場所によってスペクトルの強弱の差が見られることがわかる。 aから c になるにつれ、スペクトルが弱くなっている。 また、738nmのピークは a のみが特に強く出ており、b と c はほぼ同じになっている。 このピークは実験で使用したダイヤモンド薄膜のいずれにも見られた。 また、検証のためにプラズマ CVD 法で作成された Si 基板-ダイヤモンド薄膜も測定したが、同じ場所にスペクトルが出る事がわかり、熱フィラメント、プラズマ CVD 法による作成方法による差も特に見られないことがわかった。 同時に実験していたサファイア基盤-GaN や InGaN ではこのピークは見られなかった事より、Si 基盤-ダイヤモンドに含まれる物質のピークと考えられる。

738nm にピークを持つ物質は基盤として用いている Si と、その反応物である SiC の二つが挙げられるため、Si に起因する発光である事がわかった。

次に、試料状に欠陥のある場所が見られたため、この部分のカソードルミネッセンスを測定した。(図 4.10 を参照) 測定結果のグラフを図 4.9 と重ねているものを図 4.11 に示している。 738nm のピークはほぼ同じように出ている事がわかるが、600nm 付近のピークは全体的に左にシフトしている事がわかる。 また、650~720nm あたりまで今まで見られなかったピークが発生している。 このピークについて調べてみたが、詳しく載っているものが見つからず、現在も探している。 このスペクトルが乱れる原因として考えられるのが、製膜がきちんとできていないため、作成過程で残った物質のスペクトルが現れていると考えられる。

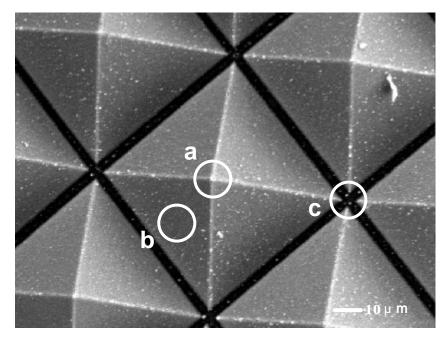


図 4.8 形状加工した基板上のピ ラミッド状ダイヤモンド SEM 像 倍率 500 倍

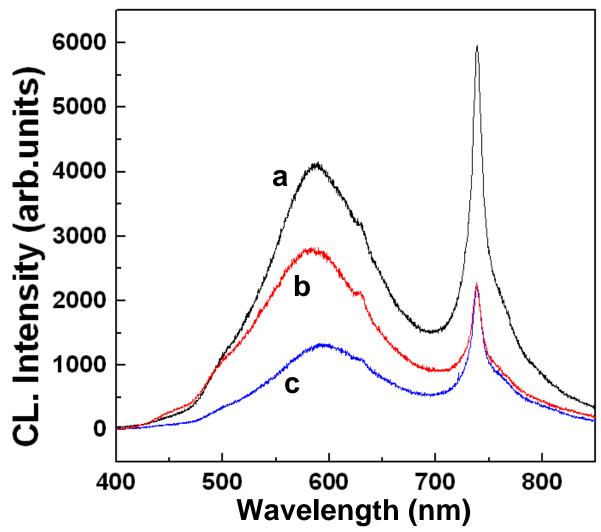


図 4.9 鋳型を用いたダイヤの各部分におけるカソードルミネッセンススペクトル

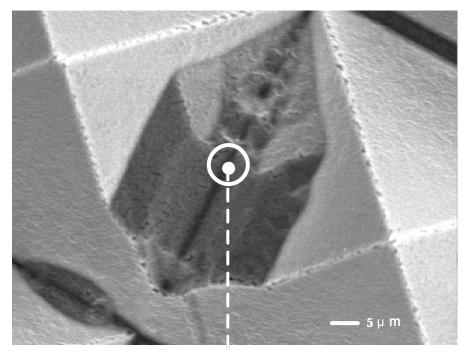
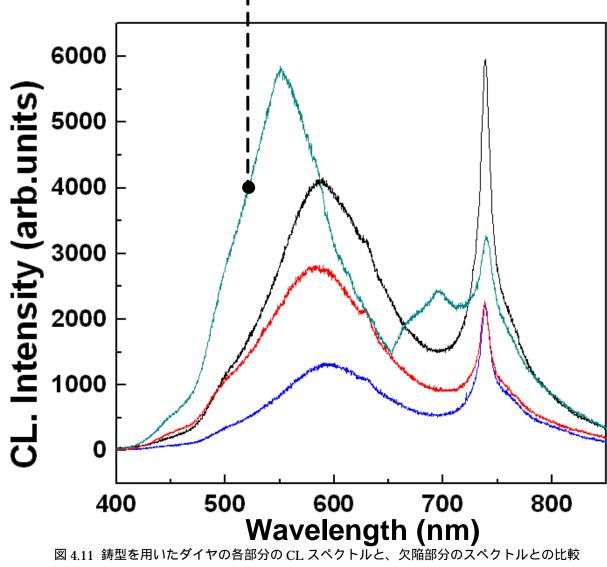


図 4.10 鋳型で作成したピラ ミッド状ダイヤモン ド 欠陥部分 SEM 像 倍率 1000 倍



4-2-2 FIB 加工をしたピラミッド状ダイヤモンドの カソードルミネッセンスによる評価

FIB 加工を施したピラミッド状ダイヤモンドのカソードルミネッセンスを 測定した。 こちらはラマン分光法より、測定個所を絞る事が可能なため、頂 点部と谷の部分を測定している。

この時の測定条件は測定時間 30 秒、加速電圧 20kv、拡大倍率 10000 倍、L.C.53 μA である。 測定に用いた試料の SEM 像を図 4.12 に示す。 この時、頂点部分は谷の部分よりも強いスペクトルが得られた。 738nm の Si に起因するピークはこの試料でもはっきりと出ている。 また、580nm 付近のピークは窒素のピークが出ている可能性が高く、系の特性も含まれているとも考えられる。

4-2-3 カソードルミネッセンスでのまとめ

鋳型を用いたダイヤ、FIB を用いたダイヤのどちらも、ほとんど同じようなスペクトルになっていることがわかった。 スペクトルの中で特徴的なものが738nm の Si に起因するピークと、580nm 付近の窒素のピークと系の特性と考えられるものである。 この二つのダイヤのどちらも、谷の部分より頂点部分の方が強いスペクトルが出ていることがわかった。

鋳型を用いたダイヤでの欠陥部分のスペクトルは、調べてみたがそれとわかる情報はなかった。

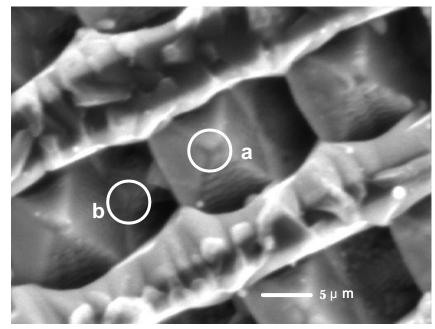


図 4.12 FIB 加工を施したピラミ ッド状ダイヤモンド SEM 像 3500 倍

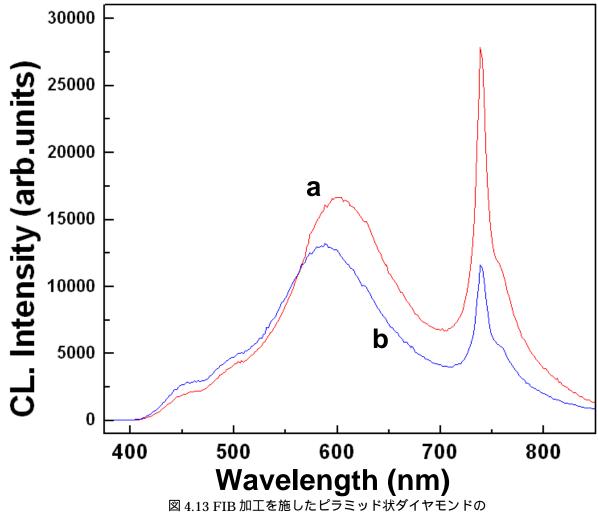


図 4.13 FIB 加工を施したピラミッド状ダイヤモンドの 各部分におけるカソードルミネッセンススペクトル

第5章 まとめ

本実験は、作成方法の異なる二つのピラミッド状ダイヤモンドの比較を、ラマン分光法、カソードルミネッセンス法を用いて行った。 得られた結果は以下のようなものである。

1. ラマンスペクトルの測定において、鋳型を用いたピラミッド状ダイヤモンドは、頂点、谷、辺、角の部分の中で、頂点部分がもっとも良質なダイヤが得られている事がわかった。 しかしその反面、非ダイヤモンド成分も多く含まれていることがわかった。 また、角の部分においては、炭素製分のピークが強く、ダイヤモンドが十分にできていないことが推測される。

次に、FIB 加工を施したダイヤモンドは、ダイヤモンドのピークが鋭く 出ており、鋳型を用いたダイヤモンドとのスペクトルを比較した結果、良 質なダイヤモンドができていると推測できる。 また、鋳型を用いた方は ダイヤモンドのピークが2つの波形からなっていることがわかり、アモル ファス層が形成されている事がわかった。

2. カソードルミネッセンスの測定において、鋳型を用いたピラミッド状ダイヤモンドは、頂点、谷、面の各部分の中で、頂点部分がもっとも発光が強くなっていることがわかり、頂点、面、谷の順で発光が弱くなっていた。また、欠陥部分の測定を行った結果、738nm の Si に起因する発光は同じように観測されたが、600nm 付近の窒素のピークと系の特性と思われるものは全体的に左にシフトしており、650nm あたりからもう一つのピークが入り込んでいることがわかった。 このピークは作成過程で残った物質のピークであると推測される。

次に、FIB 加工を施したダイヤモンドは、鋳型を用いたものとほぼ同じようなスペクトルが得られる事がわかった。 また、頂点と谷の部分では、 頂点部分の方が強い発光が得られる事がわかった。

謝辞

本研究を進めるにあたりまして終始懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました河東田 隆教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究をまとめるにあたり、御指導と御助言を頂きました八田 章光助教授に心から感謝の意を表します。

本研究活動に際し常日頃から直接的に御指導いただき、多大かつ有益なるご 指導と御助言を賜りました、西田 謙助手に心から感謝の意を表します。

本論文に御指導及び、熱心な協力を提供された本学大学院生の森沢 桐彦氏に心から感謝の意を表します。

本研究は安部 智規君という優秀な共同研究者と苦楽を共にして行われたものであり、叱咤激励を与えてくれたことに心から感謝の意を表します。

本研究に対して協力していただいた、河東田研究室 野中 英治、上條 富士太、 寺西 正臣、松岡 学、白川 宰、熊谷 耕一、安岡 圭介、前田 裕子の皆様に深く 感謝いたします。

最後に、生活面、精神面で支えてくれた両親に深く感謝いたします。

参考文献

[01]河東田 隆

半導体評価技術 第2刷 産業図書

レーザーラマン分光法による半導体の評価()

[02]犬塚 直夫、澤邊 厚仁 ダイヤモンド薄膜 産業図書

[03]ラマン分光法 3刷 学会出版センター

[04]横田 嘉宏

カソードルミネッセンス及び永続的ホールバーニングによる気相合成 ダイヤモンドの光物性とその応用に関する研究

[05]Hiromu Shiomi,

Crystal Growth of Diamond and Its Application for Semiconductor Devices.

[06] Atsuhito Sawabe, Hideo Fukuda, and Kazuhiro Suzuki,

Heteroepitaxial Growth of Diamond.

[07]山田 貴壽, 張 甲淳, 岡野 健, 平木 昭夫

負の電子親和力を持つダイヤモンドからの電子放出

[08]Kazuo Tsugawa, Hideyuki Noda, Akira Hokazono, Kenichi Kitatani,

Kazutoshi Morita, and Hiroshi Kawarada.

Application and DeviceModeling of Diamond FET Using Surface Semiconductive Layers

[09]Hiroyuki Matsunami,

Progress of Semiconductor Silicon Carbide (SiC)

[10]Noboru Ohtani, Jun Takahashi, Masakazu Katsuno, Hirokatsu Yashiro,and Masatoshi Kanaya,

Development of Large Single Crystal SiC Substrates.

[11]安井 寛治、木村 雅秀、赤羽 正志、

有機けい素化合物を用いたトライオードプラズマ CVD 法による結晶 SiC 膜の成長

[12]大野 俊之,

SiC における素子形成プロセス技術の現状

[13]Shoichi Onda,

Status of Vertial SiC MOSFET.

[14]吉川 正人, 大島 武, 伊藤 久義, 梨山 勇, 高橋 芳宏, 大西 一功, 奥村 元, 吉田 貞史

炭化けい素半導体 MOS 構造の 線照射効果とそのメカニズム

[15]NEW DIAMOND Vol,7 No,3

[16]NEW DIAMOND Vol,8 No,1

[17]NEW DIAMOND Vol,8 No,4

[18]佐藤 洋一郎

気相合成ダイヤモンドのキャラクタリゼーション

[19]村中 廉, 山下 寿生, 宮寺 博,

ダイヤモンド低温成長における原子状水素および酸素の効果 [20]理化学辞典 第 4 版 岩波書店