

卒業研究報告

題目

マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD による ダイヤモンド合成

指導教員

八田章光助教授

報告者

富士敬司

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
1.1 本研究の背景	1
1.2 研究の目的	2
参考文献	4
第2章 マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド合成のコスト	5
第3章 マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD の提案	7
3.1 緒言	7
3.2 マイクロ波プラズマ CVD 法	7
3.3 直流放電プラズマ CVD 法	7
3.4 マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法	9
3.4.1 マイクロ波直流重畳放電の原理	9
3.4.2 マイクロ波プラズマ CVD 法におけるバイアス処理との相違	9
参考文献	11
第4章 プラズマの生成	12
4.1 緒言	12
4.2 マイクロ波プラズマ CVD 装置	12
4.3 マイクロ波直流重畳放電プラズマ装置	14
4.4 ダイヤモンド合成における予備実験、放電特性	16
参考文献	20
第5章 考察	21
5.1 緒言	21
5.2 シースについて	21
5.3 イオン衝撃に関する検討	22
参考文献	25
第6章 結論	26

謝辭 ····· 2 7

研究業績 ····· 2 8

付錄

第 1 章

序論

1.1 本研究の背景

ダイヤモンドは機械的、電氣的、熱的、光学的、化学的に非常に優れた物質である[1]。単結晶ダイヤモンドの特性を表 1.1 に示す。近年この優れた特性を生かし、切削や研磨材料、また電子デバイスなどに応用されている。ダイヤモンドは炭素原子が正四面体に配置された共有結合からなり、2s 軌道の電子 1 個と 2p 軌道の電子 3 個が混ざった sp^3 混成軌道を形成している。炭素の同素体には、ダイヤモンド、グラファイト、カルビンなどがあり、これらは原子の結合の仕方によって様々な性質を持つ[2]。

表 1.1 単結晶のダイヤモンド特性

性質	値
結合距離	1.54
密度	3.52 g/cm ³
硬さ	5700 - 10400 kgf/mm ²
音速	1.8 × 10 ⁴ m/s
ヤング率	1.22 GPa
ポアソン比	0.2
熱伝導率	6 - 10 W/cm · K
屈折率	2.41
誘電率	5.7
電子移動度	2200 cm ² /V · s
ホール移動度	1600 cm ² /V · s
禁制帯幅	5.45 eV
電気抵抗	10 ¹³ - 10 ¹⁶ · m

ダイヤモンド：炭素原子が、一重結合により立体的に結合したものであり正四面体構造になっている。炭素原子間の結合は、非常に強い共有結合になっている。 sp^3 混成軌道からなる 3 次元結晶である。

グラファイト：3本の結合手が共有結合を形成しており、残りの1本の結合手は原子間の層間にファンデルワールス結合を形成している。sp²混成軌道からなる2次元結晶である。

カルビン：炭素原子の一次元構造をしている。sp混成軌道の1次元結晶である。

天然ダイヤモンドは、地球の内部高温高圧化で生成したもので、2億年以上前にマグマ内の溶解した炭素が析出し、地表表面に上がってきたものが天然ダイヤモンドだと考えられている[1]。合成ダイヤモンドには高温高圧下で合成する方法と、低温低圧下で合成する方法がある。ダイヤモンドの気相合成は後者のタイプで、様々な方法で合成されるようになってきた。化学気相合成(Chemical Vapor Deposition:CVD)法は、炭素系気体と水素を混合したものを原料ガスとし、そのガスを励起することによりダイヤモンドを基板上に成長させるものである。主なCVD法として、マイクロ波プラズマCVD法、熱フィラメントCVD法、直流放電プラズマCVD法などがある。この中で最もよく用いられているのはマイクロ波プラズマCVD法と熱フィラメント法である。

まず熱フィラメント法は、メタンと水素の混合気体数~十数kPa下で、基板上方にフィラメントを置き、基板温度を700~1000の条件下で合成する。加熱されたフィラメントによって、原料気体は炭化水素ラジカルや原子状水素などが生成され、それが基板上に拡散してダイヤモンドが生成される。しかしこの方法の問題点は、高温の熱フィラメントからダイヤモンドに不純物が混入する可能性がある[3]。

大面積ダイヤモンド薄膜を合成する1つの方法として、マイクロ波プラズマCVD法が挙げられる[4]。この方法は、マイクロ波により原料ガスをプラズマ状態にし、化学反応を促進させることによって基板上にダイヤモンドを合成させる[1]。通常マイクロ波プラズマCVD法では、圧力は数kPa下で合成され、このときの合成速度は数μm/h程度である。そのため合成速度を上げるためには基板温度を上げたり、炭素系気体濃度を上げたりする方法が採られる。また圧力を上げてても合成速度は向上するが、この場合、大電力のマイクロ波が必要になり効率が悪い。

1.2 研究の目的

マイクロ波プラズマ CVD 法においては、圧力を上げたほうがダイヤモンドの成長速度が向上するとの期待がある。しかし圧力を上げると、大電力のマイクロ波を必要とし効率が悪い。そこでマイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法を提案する。この方法により圧力を上げ、かつ電力を抑えてダイヤモンドの高速成長が可能になるものと考えられる。図 1 . 1 に示すように、マイクロ波プラズマ CVD 法で放電させた場合プラズマは 3 次元的に広がるため、基板を包み込む大きなプラズマが発生を発生する必要がある。ダイヤモンドの成長が関係する基板表面だけにプラズマが発生することを考えると、マイクロ波プラズマ CVD 法のように大きな体積のプラズマは電力の無駄になる。しかしマイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法で放電させた場合、基板の表面に薄く 2 次元的にプラズマが広がる。

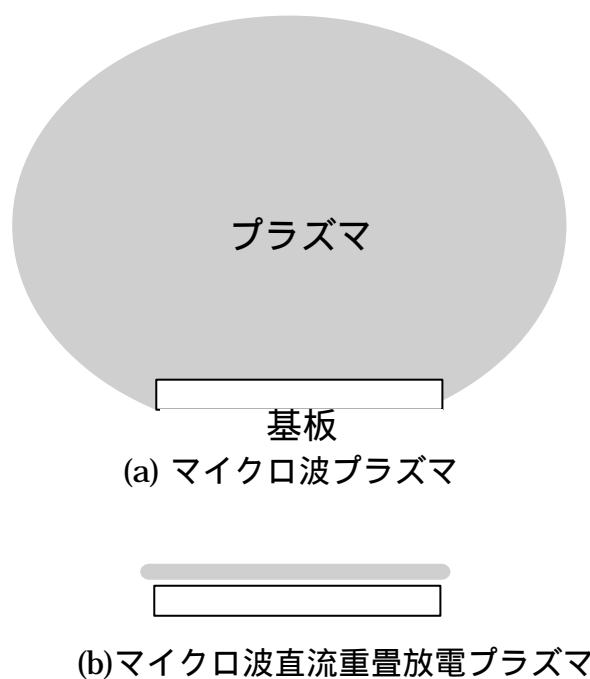


図 1 . 1 プラズマ状態

本研究は、圧力を上げることによりダイヤモンドを高速成長すること、大気圧に近い高い圧力下においてマイクロ波と直流電圧を印加することにより総合的に電力を抑制することを目的とする。そうすることにより、人工合成ダイヤモンドのコストダウンを目指し、ダイヤモンドの応用に関する需要が伸びることが期待される。なお本研究は、高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻電子・光エレクトロニクスコース博士課程後期の住友卓氏との共同研究である。

本論文は、第 1 章でダイヤモンドと現状でのダイヤモンド合成に対する背景を述べたと共に、本研究の目的を述べた。第 2 章でダイヤモンド合成のコスト、

第 3 章ではマイクロ波直流重畳放電プラズマ法についての原理、第 4 章で実験内容、第 5 章では実験結果に関する考察、第 6 章で結論とする構成にする。

参考文献

- [1] 吉川昌範、大竹尚登共著、気相合成ダイヤモンド オーム社 (1995)
- [2] H.B ノビコフ著、ダイヤモンド物性 オーム社 (1993)
- [3] 猪本秀夫、修士論文 (高知工科大学)(2000)
- [4] D.Takeuchi et al., Phys. Stat. Sol(A) 174, 101 (1999)

第 2 章

マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド合成のコスト

気相合成ダイヤモンドの実用化を妨げている最大の理由は製造コストである。ここでは、5kW のマイクロ波入射電力（消費電力 10kW）を用いる米国 ASTeX 社製マイクロ波プラズマ CVD 装置 AX-6300 と、500W 入射電力（消費電力 1kW）のマイクロ波電力を使用する無機材研（無機材質研究所）型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた場合を例にとり、ダイヤモンド合成にかかるコストを計算してみる。まずいずれの場合にも共通する光熱費、原料費を表 2.1 に示す。なお企業でダイヤモンド合成する場合考慮しなければならない、人件費や装置スペース代は省略する。

表 2.1 光熱費・原材費（2001 年 2 月現在）

電気料金（四国電力）	13.88 円/kWh
メタン（T社）	11800 円（47 リットル）
水素（T社）	19000 円（47 リットル）
水道料金（土佐山田町）	400 円/cm ³

1mm のダイヤモンド薄膜を合成することを仮定する、まず ASTeX 社のマイクロ波プラズマ CVD 装置を使用したとき、成長速度は 3 μ m/h だから 1mm の厚さの成膜には約 330 時間かかる。この場合、消費電力 3300kW、メタン 1.15 リットル、水素 112 リットル、冷却水 120cm³ 使用する。また装置の価格を約 4000 万として 10 年間使用、稼働率を 50%にした場合を考慮して、コスト一覧を表 2.2 に示す。

表 2.2 ASTeX 社マイクロ波プラズマ CVD 装置で厚さ 1mm のダイヤモンド膜を合成したときにかかるコスト

電気料金	45,804 円
メタン	2,887 円
水素	45,276 円
水道料金	48,000 円
装置使用費	301,369 円

よって表 2 . 2 のコストを合計すると 1mm のダイヤモンド膜を合成するときにかかるコストは、443,336 円になる。

次に無機材研型マイクロ波プラズマ C V D 装置を使用したとき、成長速度は $0.8 \mu\text{m/h}$ のため 1mm 厚さのダイヤモンド膜を成膜するには、1250 時間かかる。この場合消費電力は 1250kW、メタン 0.289 リットル、水素 88.8 リットル、冷却水 129cm^3 使用する。また装置価格 300 万として 10 年間使用、稼働率 50%として、この場合のコスト一覧を表 2 . 3 に示す。

表 2 . 3 無機材研型マイクロ波プラズマ CVD 装置で厚さ 1mm のダイヤモンド膜を合成したときにかかるコスト

電気料金	17,350 円
メタン	726 円
水素	35,898 円
水道料金	51,600 円
装置使用費	85,616 円

よって表 2 . 3 のコストを合計すると、無機材研型マイクロ波プラズマ CVD 装置で厚さ 1mm のダイヤモンド膜を成膜した場合は、191,190 円になる。

ここで重要なのは、ダイヤモンドがコストに見合った応用が可能かどうかである。いくら高品質のダイヤモンド薄膜を成長させても価格が高いと市場は必要とはしてくれない。いかにコストを下げ、かつ高速成長をすることによりダイヤモンド薄膜の量産化が重大な課題になる。

第 3 章

マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD の提案

3.1 緒言

マイクロ波プラズマ CVD 法では圧力を上げると成長速度が上がるが、プラズマが収縮し成膜面積が小さくなる。そこで本研究ではマイクロ波直流重畳放電プラズマを用いた CVD 法を提案する。この方法は、マイクロ波と直流電圧を重畳することによりプラズマを基板表面に集中し、圧力を上げた場合にプラズマが収縮することなしに、基板表面全体を覆うようにするものである。

本章では直流電圧だけを用いる直流放電プラズマとマイクロ波だけ用いるマイクロ波プラズマについて説明した後、マイクロ波と直流の両方を用いたマイクロ波直流重畳放電プラズマの原理とダイヤモンド気相合成へ応用する可能性を示す。

3.2 マイクロ波プラズマ CVD 法

この方法はマイクロ波のみを励起源とし、気体をプラズマ状態にし、化学反応を促進することによりダイヤモンドを合成する。一般論として、プラズマ中では分子と高エネルギーの電子との非弾性衝突により、通常は高温で起こる化学反応も、非平衡で電子だけが高温になるため化学反応を促進することが可能になる[1]。マイクロ波プラズマ CVD 装置の概要図を図 3.1 に示す。マイクロ波プラズマ CVD 法では反応圧力は数 kPa 下で合成され、これより高いとプラズマが収縮してしまい、またこれより低いとダイヤモンドはほとんど生成されない[1]。ダイヤモンドの気相合成は、高圧下で行うと高速成長ができるという期待があるが、高圧下で基板を覆うような大きなプラズマを発生させようとするとマイクロ波が収縮してしまうため、大電力のマイクロ波が必要となる。

3.3 直流放電プラズマ CVD 法

直流放電プラズマ CVD 装置の概要図を図 3 . 2 に示す。この方法は、気体に電圧 1000V 程度を印加し、グロー放電プラズマでダイヤモンドを合成する。基板側をアノードにしているのは、仮に基板側をカソードにするとイオン衝撃があり、結晶成長が阻害されるからである。いったん合成が始まると基板上に成長したダイヤモンドがアノードになる。ダイヤモンドは合成中、プラズマで加熱されて、高温状態では導電性を示すため問題ないが、いったん合成を停止して温度を下げてもと絶縁物になりアノードとして成立しなくなるため再度放電ができなくなる[1]。

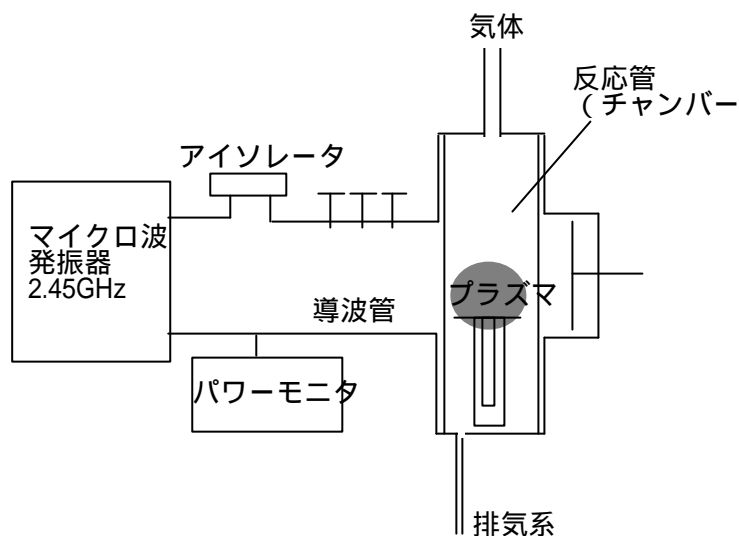


図 3 . 1 マイクロ波プラズマ CVD 装置の概要図

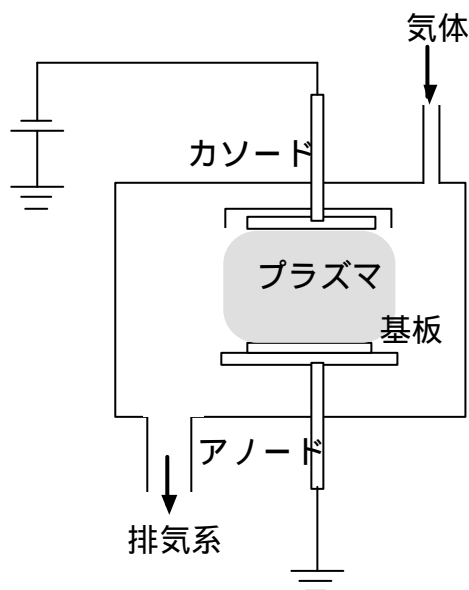


図 3 . 2 直流放電プラズマ CVD 装置の概要図

3.4 マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法

3.4.1 マイクロ波直流重畳放電の原理

マイクロ波プラズマは、高圧にするとプラズマが収縮し、成膜面積が小さくなる。成膜面積を広くするためには、マイクロ波電力を非常に大きくする必要がある。そこでマイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法では、高圧下でマイクロ波と直流を重畳することにより小電力化を目指す。装置の概要図を図 3.3 に示す。

通常のマイクロ波だけのプラズマはボール状になるため、基板を覆うためには大きなプラズマを発生させる必要がある。マイクロ波直流重畳放電では、高電界印加により基板表面だけにプラズマを集中させることができる。基板表面にプラズマが集中する原理を図 3.4 に説明する。

プラズマとはガス分子が陽イオンと電子に電離した状態であるが、プラズマ全体では電氣的にほぼ中性である[2]。この状態で直流電界を印加すると、電極の付近では陽イオンはカソード側に引き付けられ、電子はアノード側に引き付けられてそれぞれ消滅するが、プラズマ中ではマイクロ波により連続的に電離が進み、新たな電子、陽イオンが発生する。仮に図 3.4 (a) のように電極間の中央でプラズマが発生したとする。プラズマ内に存在する電子と陽イオンの移動度を比べると、電子のほうが上のため、電子は多くアノード側に移動し、このときの電子の電流は大きくなる。図 3.4 (b)(c) に示すように、電子が少なくなったプラズマはプラスに帯電し、カソードに引き寄せられる。電子がアノードに引き寄せられるときの電流と、イオンがカソードに引き寄せられるときの電流がつりあったときが、プラズマは基板表面に広がった状態である。

3.4.2 マイクロ波プラズマ CVD 法におけるバイアス処理との相違

ダイヤモンドの気相合成は、高圧下で行うと高速成長ができるという期待がある。しかし従来のマイクロ波プラズマ CVD 法では、高圧にすると大電力のマイクロ波を必要とされる。そこでマイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法では、高圧下でマイクロ波と直流を重畳することにより全電力の低減を目指す。装置の概要図は図 3.3 に示すが、同じような装置としてマイクロ波プラズマ CVD 法で、基板側をカソードにしてマイナスバイアスをかけることがある。これは基板側をカソードにして、低圧下で短時間バイアスをかけることで、基板にイ

オン衝撃が起こることから、基板表面の活性化を促進するものである[1]。基板表面を活性化下さすことによりダイヤモンドの核生成密度が増加する。この方法はバイアス処理法と言われている。

マイクロ波プラズマ CVD 法のバイアス処理は、低圧下でバイアスをかけることにより基板表面を活性化しダイヤモンド合成することを目的としているが、プラズマは基板を大きく覆うような形状になる。しかしマイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法では、高圧下で基板に高電圧を印加することによりプラズマの形状を基板表面に集中させることが目的である。

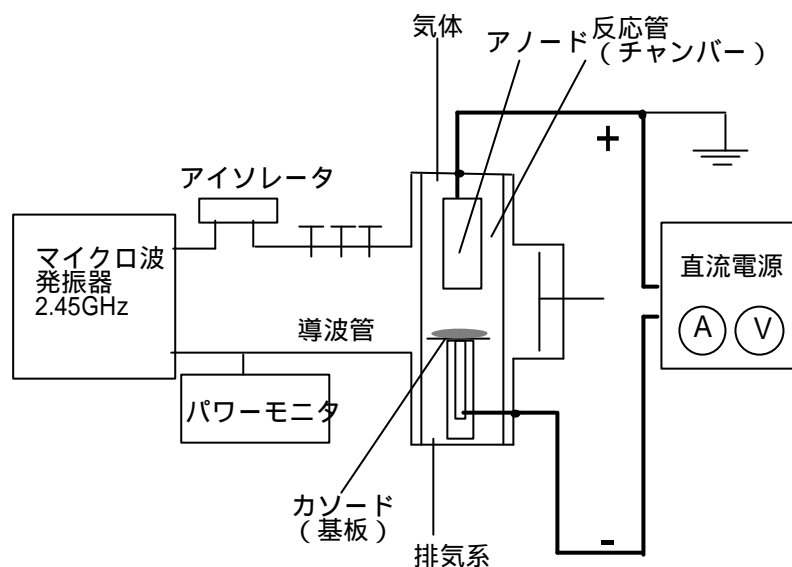


図 3 . 3 マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 装置の概要図

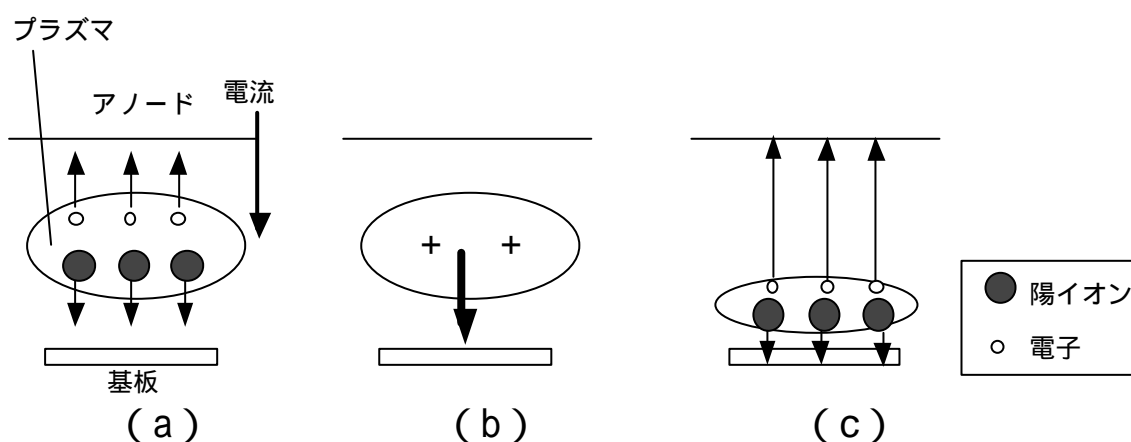


図 3 . 4 マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法の原理の概要図

- (a) 電極の中間にプラズマ発生
- (b) プラズマが正に帯電
- (c) プラズマがカソード側に移動

参考文献

- [1] 吉川昌範、大竹尚登共著、気相合成ダイヤモンド オーム社（1995）
- [2] 飯島徹穂、近藤信一、青山隆司共著、はじめてのプラズマ技術、工業調査会（1999）

第 4 章

プラズマの生成

4 . 1 緒言

本研究では、マイクロ波直流重畳放電プラズマ C V D 装置の開発を目指し、高圧下でプラズマが基板上に広がることを明らかにするために、従来のマイクロ波プラズマ C V D 装置に改良を加えて、直流電圧を印加できるようにした。マイクロ波と直流の電力の合計と、マイクロ波のみの電力をほぼ同じにして、マイクロ波電力、圧力を変化させた。マイクロ波のみでの放電させたときのプラズマの状態と、マイクロ波と直流電圧で放電させたときのプラズマの状態を観察し、そのときの電流・電圧値を測定した。本章ではマイクロ波プラズマ CVD 装置（無機材研型）装置の説明、それを改造したマイクロ波直流重畳放電プラズマ装置の説明のあと、ダイヤモンド合成に対する予備実験・結果について示す。

4 . 2 マイクロ波プラズマ C V D 装置

マイクロ波のみで放電させるマイクロ波プラズマ C V D 装置を図 4 . 1 に示す。この装置は基板横側より 2.45GHz のマイクロ波が入射されてプラズマが発生し、3 スタブチューナーにより反射波が最小になるように調整できる。原料ガスはボンベにより流量調整器（マスフローコントローラ：MFC）を経て、反応管へ導入される。各部の説明は次のようになる。

マイクロ波発振器：マグネトロンを使用したマイクロ波発振器であり、周波数は商用として認可されている周波数 2.45GHz である。なおマイクロ波出力は 0 ~ 1.3kW まで連続可変できるものであるとする。

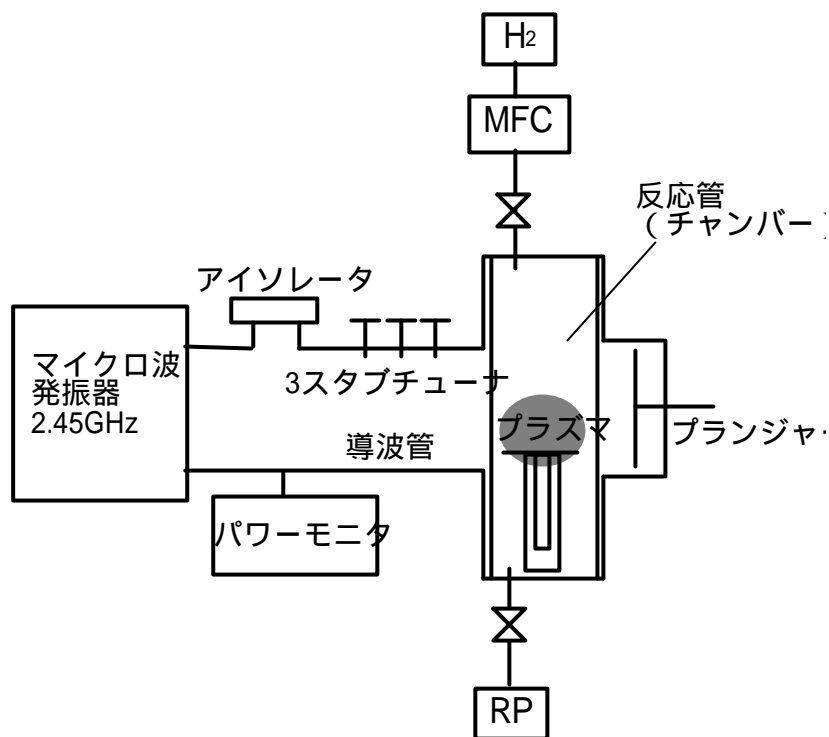


図4.1 マイクロ波プラズマ CVD 装置

アイソレータ：発振器から出たマイクロ波の一部は負荷で吸収されず、反射波として戻ってくる。この反射波が発振器へ戻る状態を放置しておくとならば発振器の故障の原因になる。そのためアイソレータは反射波を発振器に戻さず、熱に変換して水に吸収させる装置である。

パワーモニター：発振器から出てくるマイクロ波の入射電力と反射されて戻ってくる反射電力を測定する装置である。

3スタブチューナ：マイクロ波の反射を無くし、すべてのマイクロ波電力をプラズマに消費できるように調整するためのインピーダンス整合装置である。

反応管 (チャンバー)：プラズマの発生する部分は非常に高温になる。しかし高温になっても反応管はマイクロ波の吸収が少なく、気密性が高く、余分な不純物の発生が少ないものでなくてはならない。そのため反応管には石英が適している。

この装置を使用したときのダイヤモンド成膜条件を表4.1に示す[1]。

表 4 . 1 マイクロ波プラズマ CVD 法でのダイヤモンド成膜条件

水素	50sccm
一酸化炭素	5sccm
反応圧力	5.32kPa
マイクロ波入射電力	500W
基板温度	900
合成時間	1 時間
成長速度	0.8 μ m/h

一酸化炭素 / 水素は 1% であるが、一般的に炭素系気体の割合を多くするとダイヤモンドの成長速度が上がり、少なくすると成長速度が下がる。しかし炭素系気体の割合が多すぎると、無形態炭素の成分が増加してダイヤモンドの質が低下する[2]。

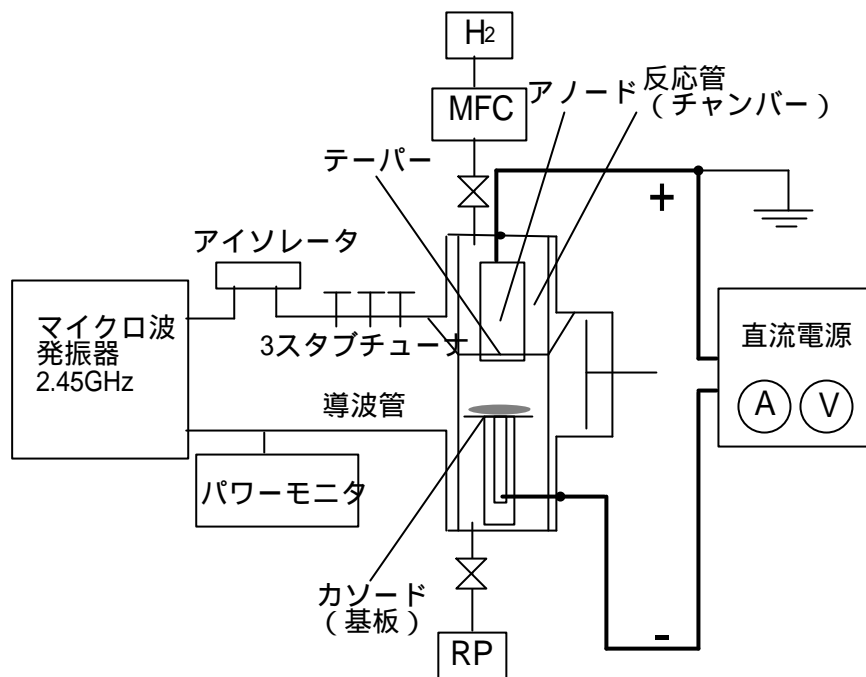
4 . 3 マイクロ波直流重畳放電プラズマ装置

マイクロ波と直流電圧により放電させるマイクロ波直流重畳放電プラズマ装置を図 4 . 2 に示す。この装置はマイクロ波プラズマ CVD を改良して、基板に電圧印加できるようにしたものである。電極には導電性がよい銅を用いた。電極は基板側をカソードにし、その 1cm 上方にアノードとして設置した。直流電源は電流を一定にして電圧を制御するものとする。導波管にテーパーを設置することにより、基板表面にマイクロ波が集中することができる。装置の各部の説明は次のようになる。なおマイクロ波プラズマ CVD 装置と同じ部分は省略する。

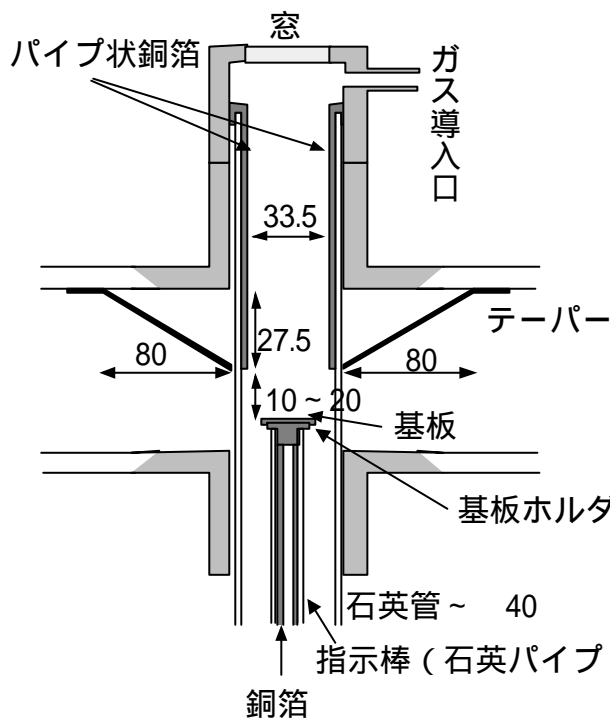
アノード：チャンバーの上部からパイプ上の銅箔を導入し電極にしている。銅箔は装置の内側にコンタクトし、アースしているものとする。

カソード：カソードは低抵抗 n 型シリコン基板とし、基板を支える石英製の示棒の中に銅箔を通し、基板とコンタクトさせている。

直流電源：アノードをアースに落とし、カソード側の基板にマイナス電圧をかける。電流 0 - 0.22A、電圧 0 - 367V の範囲で連続可変できるものとし、直流電源の電力は電流と電圧の積で算出する。



(a)



(b)

図4.2 マイクロ波直流重畳放電プラズマ装置の概要図

(a) 装置全体図

(b) プラズマ生成部の拡大図

4.4 ダイヤモンド合成における予備実験、放電特性

マイクロ波プラズマCVD法での放電条件を表4.2に示す。マイクロ波直流重畳放電プラズマCVD法でのプラズマ生成実験において、圧力13.3kPa下で、マイクロ波電力420W、直流73W(電圧367V印加時)、合計492Wのときのプラズマ状態と比較するために、本実験のマイクロ波電力は500Wにした。

表4.2 マイクロ波プラズマCVD法での放電条件

基板	低抵抗 n 型シリコン基板
マイクロ波入射電力	500W
流入気体	水素 50sccm
圧力	13.3kPa

実験手順は、チャンバー内にシリコン基板を設置し、0.26kPa 程度の水素雰囲気中でマイクロ波を入射させプラズマ状態が安定したところで圧力を上げていく。圧力が13.3kPaになるように圧力弁を調整し、その時のプラズマの様子を観察する。

実験結果として、プラズマの状態を図4.3に示す。プラズマは基板の角2個所に発生した。1つは基板とアノードを結ぶような形で発生し、もう1つはそれよりも小さなプラズマだった。基板温度はプラズマ発生領域では1100 ~ 1200 と高温になったため一部溶けた。

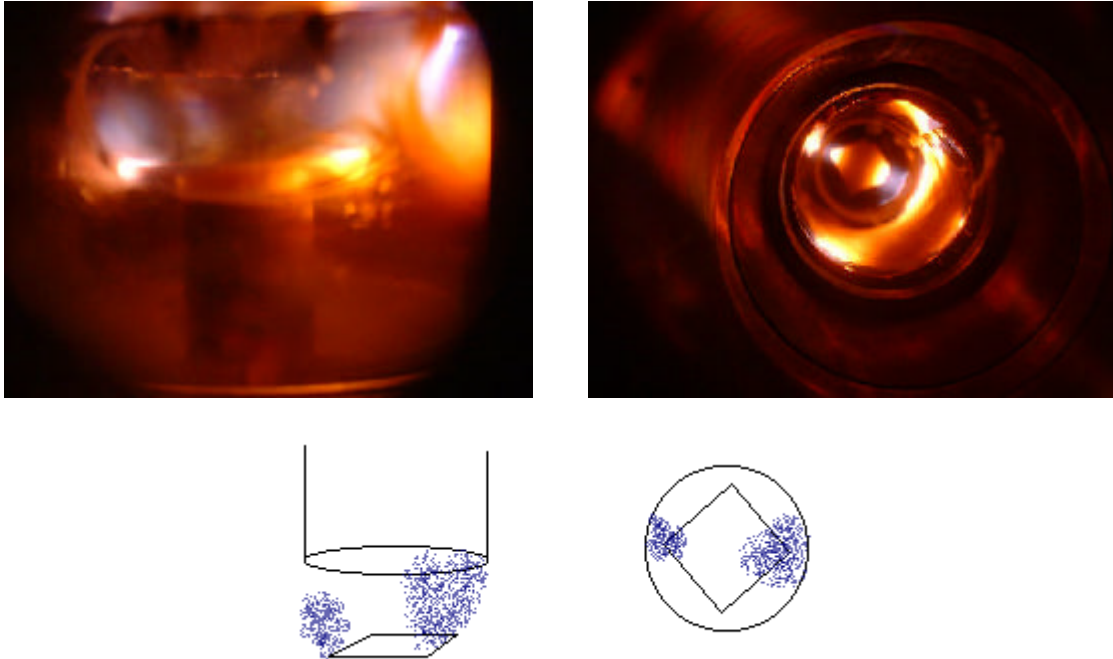


図 4 . 3 マイクロ波 500W 時のプラズマ状態

表 4 . 3 マイクロ波直流重畳放電プラズマ法での放電条件

基板	低抵抗 n 型シリコン基板
マイクロ波入射電力	330W、420W
直流電力	電圧 0 ~ 367V、最大電力 80W
流入気体	水素 50sccm
圧力	10.6kPa、13.3kPa

マイクロ波直流重畳放電プラズマ法での放電条件を表 4 . 3 に示す。

チャンバー内にシリコン基板を設置し、水素雰囲気 0.26kPa 程度のときにマイクロ波でプラズマを生成する。プラズマが安定したところで圧力を上げていき、6.5kPaTorr 程度のときに電圧 200V 程度を印加させる。そして徐々に圧力を上げていき 10.6kPa になるように調整し、電圧を 0 ~ 360V まで印加させ電流値を測定し、そのときのプラズマの様子を観察する。圧力 13.3kPa のときも同じ手順で電流 - 電圧値を採り、プラズマの様子を観察する。マイクロ波電力の影響を比較するために 330W、420W と変化させた。

実験結果として、電流 - 電圧特性を図 4 . 4 に示すとともに、マイクロ波 420W - 圧力 13.3kPa 時のプラズマ状態を図 4 . 5 に示す。図 4 . 4 より、いずれの条件下においても電圧 280V 程度印加時までは同じような特性になった。電圧 30V 程度印加すると、電流値は 0.02A まで上昇。このときのプラズマ状態は図 4 . 5 (a) のように、基板の一角にボール状に発生した。電圧 40V ~ 280V ではほとんど電流値は変化せずに、約 0.02A 程度である。このときのプラズマ状態は図 4 . 5 (b) のようになった。プラズマの形状は電圧 30V までのときとほとんど変化せず、基板の一角に発生した。明るさは電圧 40V ~ 280V までのほうが明るかった。

電圧 290V ~ 367V においては、いずれの条件下でも電流値に上昇は見られたが、マイクロ波電力 330W - 圧力 10.6kPa、420W - 10.6kPa、420W - 13.3kPa 条件では電圧 290V でプラズマが基板の上に広がり始め、電圧 367V 印加時には電流 0.2A 程度流れた。このときのプラズマは図 4 . 5 (c) のように、基板全体を覆うように広がった。またアノード側にも一部のプラズマが発生した。広がったプラズマと基板の間には、0.5mm 程度の暗い領域が存在した。420W - 13.3kPa で電圧 367V 印加時の基板温度は 900 ~ 1200 となった。

マイクロ波 330W - 圧力 13.3kPa 条件下では、電圧 290V 以降は他の条件下よりも電流値の上昇が小さい。電圧 290V 以降プラズマは広がり始めたが、367V 印加してもプラズマは基板全体に広がらず、プラズマ自体も安定しなかった

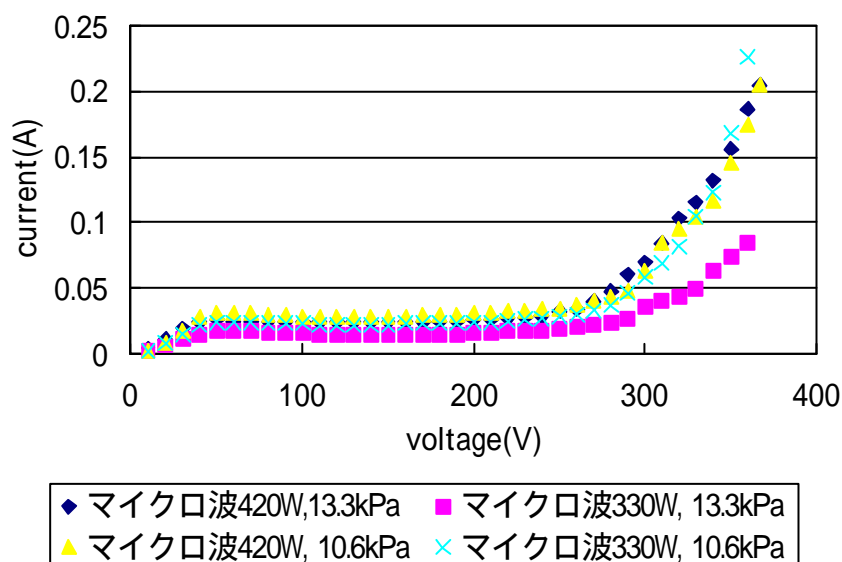
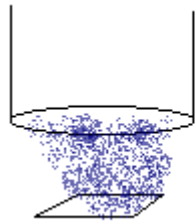
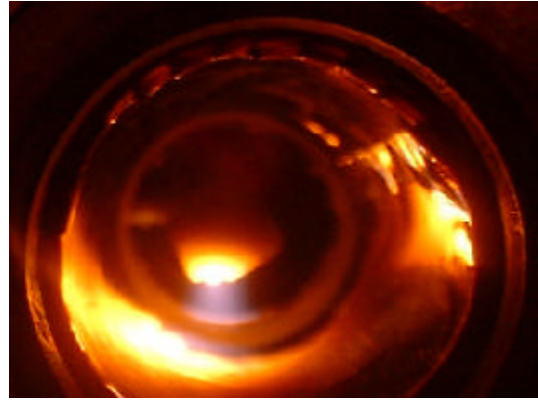
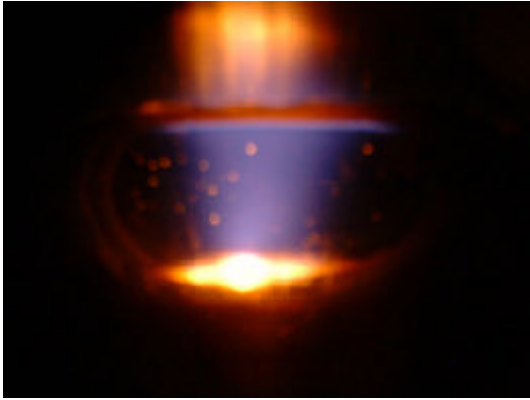
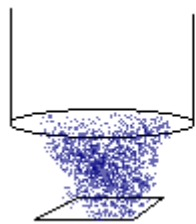
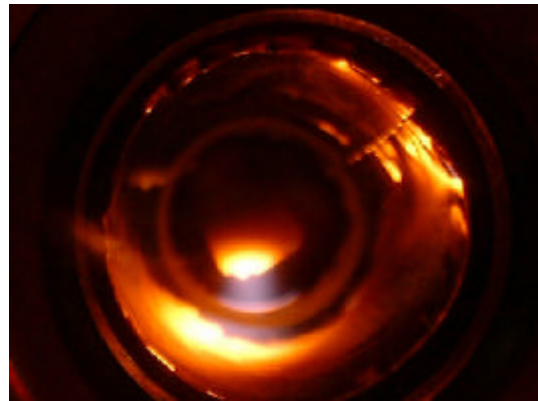
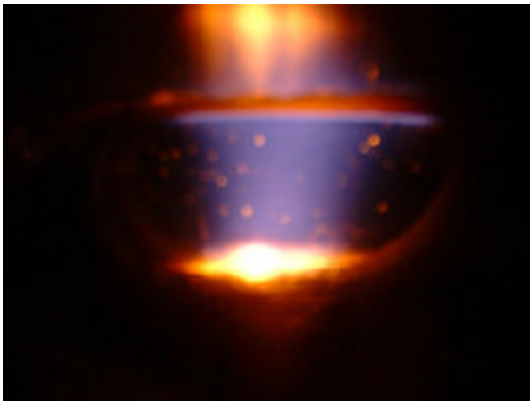


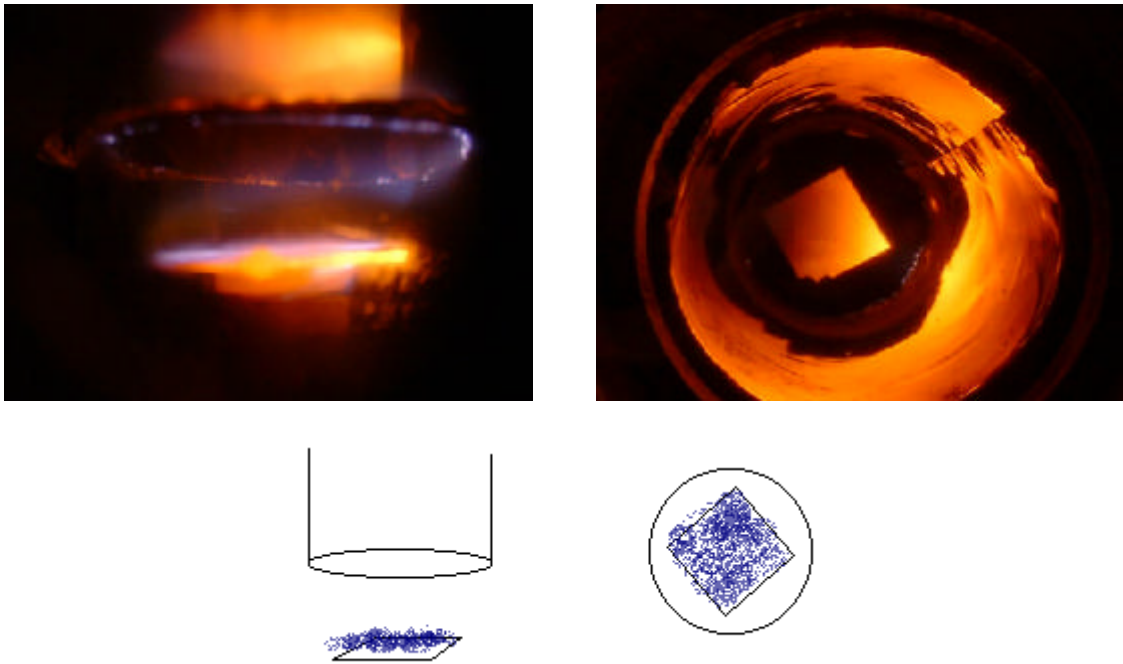
図 4 . 4 電流 - 電圧特性



(a)



(b)



(c)

図4.5 マイクロ波電力 420W、圧力 13.3kPa 条件下でのプラズマ状態
 (a) 電圧 0V、 (b) 電圧 150V 印加
 (c) 電圧 367V 印加

参考文献

- [1] 川上悦一、卒業論文(高知工科大学)(2001)
- [2] 吉川昌範、大竹尚登共著、気相合成ダイヤモンド オーム社(1995)

第 5 章

考察

5 . 1 緒言

マイクロ波直流重畳放電プラズマは、マイクロ波入射電力 330W - 圧力 10.6kPa、330W - 13.3kPa、420W - 10.6kPa、420W - 13.3kPa の 4 つの条件でプラズマ発生実験を行った。図 4 . 4 より、330W - 13.3kPa では電圧 290V 印加以降も電流値はあまり上昇せず、プラズマの状態も不安定だった。これは 420W - 13.3kPa 条件と比較して、マイクロ波入射電力の大きさに依存するものであるだろう。マイクロ波の電力が小さいと、プラズマが安定しないということになる。

本研究はマイクロ波直流重畳放電プラズマ法によって、高圧下でプラズマが基板表面に広がることを目的としているため、プラズマが基板表面に広がったマイクロ波入射電力 420W - 圧力 100Torr 条件で考察を進めたい。電圧を印加していないときは、基板の一角にプラズマが発生した。これはマイクロ波のみで圧力が高いために、プラズマが収縮した形になったと考えられる。

5 . 2 シースについて

電圧を印加させ、プラズマが基板表面に広がったとき、プラズマと基板にわずかな隙間が形成した。これはシース（鞘）と呼ばれるもので、プラズマと異質の物体が接したとき、その物体の周りにはプラズマとは違った空間電荷層が形成される[1]。シースの原理を図 5 . 1 に示す。プラズマが金属に接したとき、プラズマ内の電子は、金属に吸収されるという特徴がある。陽イオンも吸収されるのだが、電子のほうが移動度が大きいので、陽イオンは電子に比べあまり吸収されない。つまり最終的には基板付近のプラズマは移動度が小さい陽イオンだけが残り、電子は消滅し、プラズマとしては存在できない。これがプラズマと基板の隙間、つまりシースである。プラズマ内の陽イオンはシース内へ流入してくるが、電子は電荷が違うためシースには入ることができない。よってシース内には陽イオンだけが存在する空間である。

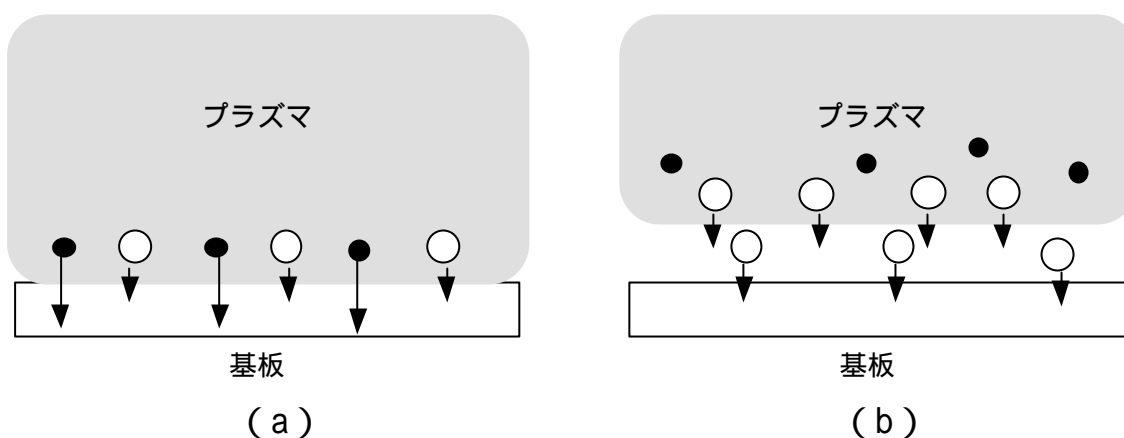


図5.1 シース生成の原理
(a) プラズマ - 金属接触直後 (b) シース形成後

5.3 イオン衝撃に関する検討

マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法において、基板にマイナスの電圧を印加するため、陽イオンが加速され基板表面にイオン衝撃を与える可能性がある。電圧によって加速された高いエネルギーのイオンが基板に衝突すると、ダイヤモンドの成長を阻害されることが知られている。実際、マイクロ波プラズマ CVD 法などで用いられるバイアス処理は、基板にマイナス電圧を印加し、イオンを加速して基板（成長表面）に照射することで、その効果が得られると考えられる。

イオン衝撃の問題に対しては、2つの観点から考察する。1つはマイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD では、従来のマイクロ波プラズマ CVD や直流放電プラズマ CVD よりも高い圧力での放電を想定しており、後述のように高い圧力ではイオンの平均自由行程が減少し、イオンのエネルギーが低下すると期待される。もう一つは仮にイオン衝撃が十分に緩和されなかったとしても、アノード側に基板を置き、カソード表面のプラズマに十分接近させることで、成膜は可能と考えられることである。

さて、イオンの平均自由行程を算出するのは必ずしも容易ではないため、参考になる値として熱平衡状態における分子の平均自由行程を求める。まず圧力 p

(N/m²)、体積 V (m³)、温度 T (K)、モル数 n (mol) と置くと、気体の状態方程式は、

$$pV = nRT$$

となる。ここで R は気体定数で 8.314J/K・mol である。0.1 mol あたりの分子数はアボガドロ数 N_0 ($= 6.02 \times 10^{24}$) 個であるから、気体分子の密度 (個/m³) は、

$$= \frac{nN_0}{V} = \frac{pN_0}{RT}$$

となる。熱平衡状態における気体分子の平均自由行程を $\bar{\lambda}$ とすると、

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}$$

と表される。ここで σ は気体分子の衝突断面積から算出される直径である [2]。

大気圧 (約 101kPa) での放電を目標とするマイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法で、水素ガスのみで放電させた場合の分子の温度は 300(K) と仮定し、

水素分子の衝突半径 1.37×10^{-10} (m) [2]を用いると $\bar{\lambda}$ は、

$$\begin{aligned} \bar{\lambda} &= \frac{1}{\sqrt{2} \times 3.14 \times (2.74 \times 10^{-10})^2 \times \frac{6.02 \times 10^{23} \times 1.013 \times 10^5}{8.314 \times 300}} \\ &= 1.23 \times 10^{-7} [m] \\ &= 0.123 [\mu m] \end{aligned}$$

となる。また圧力 13.3kPa で平均自由行程を求めると、0.956 (μm) になる。

平均自由行程 $\bar{\lambda}$ と圧力 p は反比例するため、圧力が下がると平均自由行程は長くなり、上がると短くなるのがわかる。平均自由行程が短くなるということは、イオンが分子と衝突する回数が多くなりエネルギーが失われるため、基板のイオン衝撃は小さくなる。

プラズマには電圧がかからないから、印加した電圧 367V がすべてシースにかかっているものとする。ここでイオン衝撃に関するイオンエネルギーを求める。

本研究ではこのシース長を正確に計測していないが、仮に $500\ \mu\text{m}$ とする。圧力 13.3kPa 下でマイクロ波直流重畳放電プラズマを発生したとすると、イオンの平均自由行程 $\bar{\lambda}$ は $0.956\ \mu\text{m}$ だから、プラズマから飛び出した陽イオンは基板に到達するまでに

$$\frac{500}{0.956} \quad 523 \text{ [回]}$$

衝突することになる。印加した電圧 367V がすべてシース間にかかっていたとすると、イオンのエネルギーは 367eV になる。これによりイオンが分子 1 つと衝突するのに、

$$\frac{367}{523} \quad 0.701 \text{ [eV]}$$

のエネルギーで加速することがわかる。

一般的なマイクロ波プラズマ CVD 法の反応圧力 5.32kPa の場合、イオンの平均自由行程は $2.39\ \mu\text{m}$ になり、シース間での分子との衝突回数は約 210 回、イオンが分子 1 つと衝突するのには、 1.75eV になる。よって圧力が高いとイオンの平均自由行程は短くなり、分子との衝突回数が増えるため、基板と衝突するときのイオンのエネルギーも小さくなるのが分かる。

仮にイオン衝撃が緩和されなかったとしても、アノード側に基板を設置することも可能ではないかと考えられる。図 5 . 2 に示すように、カソード付近に発生しているプラズマを、アノードとカソードを接近させることにより成膜は可能と考えられる。

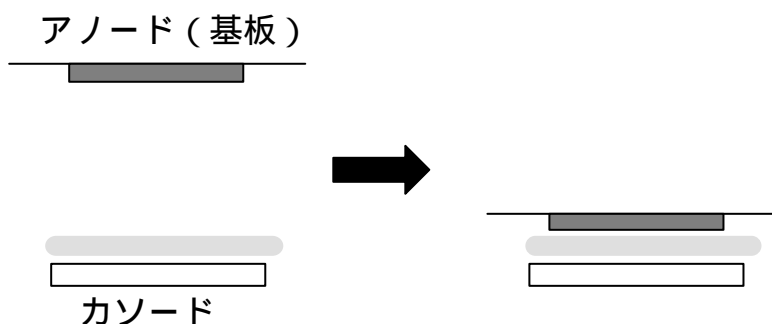


図 5 . 2 アノードに基板を設置した場合

本研究はマイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法でのダイヤモンド合成の予備実験で終わったが、この方法でダイヤモンドを成長するのが最終目的であ

る。高圧だとマイクロ波のみならプラズマが収縮し、基板の一部しか成膜できない。そこでマイクロ波と直流を重畳することにより、収縮したプラズマを基板表面に広がることが出来た。しかし基板表面にプラズマが集中するため、基板温度が高くなる問題がある。今回の実験では、基板温度が 900 ~ 1200 程度になった。ダイヤモンド合成に適している温度は 800 ~ 900 だから、1200 では高すぎる。この問題は今後の課題であり、基板に水冷できるシステムを構築しようと考えている。

また基板にマイナス電圧を印加するため、イオン衝撃により成長中のダイヤモンド結晶が崩れたり、スパッタされるのではないかと心配される[2]。しかしそれは上記のように圧力を上げるとイオンの平均自由行程が短くなるため衝撃は緩和されると考えられる。このことによりマイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法でのダイヤモンド合成は可能であると期待ができる。

参考文献

- [1] 電気学会技術報告書(部) 第 215 号
- [2] 菅井秀郎編著、プラズマエレクトロニクス、オーム社(2000)

第 6 章

結論

本研究では、マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法の有効性を確認するために、マイクロ波プラズマ CVD 装置を改良して、予備実験としてマイクロ波と直流を重畳することによりプラズマを生成した。ここに、本研究で得られた結果および知見を以下に要約し、本論文の結論とする。

- (1) 圧力 13.3kPa 下でマイクロ波と直流を重畳することにより、プラズマが基板表面に広がることを確認した。
- (2) 高圧下でマイクロ波のみでプラズマを生成した場合、プラズマの形状は収縮した形になり、基板を覆うプラズマを発生させようとするマイクロ波の入射電力を上げなければいけない。しかしマイクロ波と直流を重畳することは、プラズマが基板表面に広がるため、効果的であると考えられる。
- (3) 基板側にマイナス電圧を印加するため、イオン衝撃により成長中のダイヤモンド結晶が崩れたり、スパッタされる心配がある。しかし圧力を上げるとイオンの平均自由行程が短くなり、イオンの加速エネルギーが下がるため、イオン衝撃は緩和されることが考えられる。
- (4) マイクロ波と直流を重畳して、プラズマが基板表面に広がったとき、基板温度は 900 ~ 1200 に達した。現段階では炭素系気体を流入していないため、ダイヤモンド合成はできなかったが、ダイヤモンド合成に適している基板温度は 800 ~ 900 のため、今のままでは高すぎる。基板を水冷するシステムを構築する必要がある。
- (5) 今後は装置を改良し基板を水冷するとともに、マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 装置の開発を目指す。

謝辞

今回の論文を結ぶにあたり、御親切な御指導、御鞭撻を賜りました高知工科大学工学部電子・光システム工学科 八田章光助教授に深い感謝の意を表します。

常日頃から数々の御助力、御助言を頂いた高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻電子・光エレクトロニクスコース博士課程後期の住友卓氏に感謝の意を表します。

高知工科大学工学部電子・光システム工学科在学中に御指導を賜った原央学科長に心から感謝いたします。

高知工科大学工学部電子・光システム在学中、本研究の実験遂行、各過程で終始御厚志、御協力を頂いた高知工科大学工学部電子・光システム工学科、平木昭夫教授、河津哲教授、神戸宏教授、綿森道夫助教授、野中弘二助教授、武田光由実験講師、その他の先生方に重ねて感謝の意を述べさせていただきます。

また本研究を遂行するにあたり御協力頂いた高知工科大学工学部電子・光システム工学科、川上悦一氏、山中計吾氏、横谷公仁氏に感謝いたします。

研究業績

【国内学会発表（本人登壇分）】

- Diamond Synthesis by Microwave and DC Hybrid Plasma CVD.
Keiji Fuji, Taku Sumitomo and Akimitsu Hatta
Plasma Science Symposium 2001 / The 18th Symposium on Plasma Processing, 2001.1.26, Kyoto

【国内学会発表（連名分）】

- ダイヤモンド薄膜を用いた電子放出素子
住友卓、川上悦一、富士敬司、猪本秀夫、八田章光
2000年電気学会基礎・材料・共通部門大会、2000年9月、北大
- ダイヤモンド薄膜からの電子放出
住友卓、川上悦一、富士敬司、猪本秀夫、八田章光
平成12年度電気関係学会四国支部連合大会、2000年10月、高知工科大
- 多結晶ダイヤモンド薄膜を用いた電子放出素子
住友卓、猪本秀夫、川上悦一、山中計吾、富士敬司、八田章光
第48回応用物理学会学術講演会、2001年3月、明治大

【発表論文（連名分）】

- Diamond Synthesis at High Pressure Condition by Microwave and DC Hybrid Plasma CVD.
T. Sumitomo, K. Fuji, A. Hatta
Japanese Journal of Applied Physics（投稿予定）

付録 プラズマ科学シンポジウム 2001 / 第 18 回プラズマプロセッシング研究会
Diamond Synthesis by Microwave and DC Hybrid Plasma CVD
マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD によるダイヤモンド合成

Keij Fuji, Taku Sumitomo, and Akimitsu Hatta
富士 敬司、住友 卓、八田 章光

Department of Electronic and Photonic Systems Engineering, Kochi University of Technology

185 Miyanokuchi, Tosayamada, Kami-gun, Kochi 782-8205, Japan

高知工科大学工学部電子・光システム工学科、〒782-8205 高知県香美郡土佐山田町宮ノ口185

For production of thin and uniform disk shaped plasma for diamond growth at higher pressure, DC and microwave hybrid discharge is proposed. A thin plasma disk about 1mm thick 10mm in diameter was produced just on the surface of a substrate at 13kPa of H₂ with 500W microwave and 50W DC.

1. Introduction

It has been succeeded that high quality diamond is synthesized by the microwave plasma chemical vapor deposition (CVD) method [1]. Crystalline diamond can be slowly grown from source gases of a several kPa in presser through chemical reactions enhanced by the plasma. One of the difficulties for industrial application of CVD diamond is a high production cost due to the small growth rate.

It is expected that increasing the reaction pressure will increase the growth rate. For production of a uniform plasma at higher pressure over the substrate sizes of a few inches, it is necessary to increase the microwave power and to use an well designed microwave cavity. Otherwise the plasma will be localized due to concentration of the microwave field. It has been shown that diamond films can be grown on over 6 inches Si wafers at 17kPa with a growth rate more than 7 μ m/h by using a huge microwave power of 60kW [2].

In a cavity for the microwave discharge, the plasma of a large volume is produced by such the huge microwave power, as shown in Fig. 1 (a). If the plasma can be produced only around the substrate, as shown in Fig. 1 (b), the microwave power can be reduced. Here, we propose a hybrid discharge by using DC and microwave powers to

produce the plasma only around the substrate.

It is expected that the total power for plasma production by using both the DC and microwave will be smaller than that for the production of large-volume plasma by microwave alone. In this paper, we report production of plasma concentrated to the substrate by using DC power in addition to a conventional microwave discharge.

2. Experimental

A schematic diagram of the microwave and DC hybrid plasma apparatus is shown in Fig.2. Two electrodes were inserted into a discharge tube of quartz of a conventional microwave plasma CVD apparatus. A copper tube was used for the anode grounded to the wave-guide and to the vacuum system.

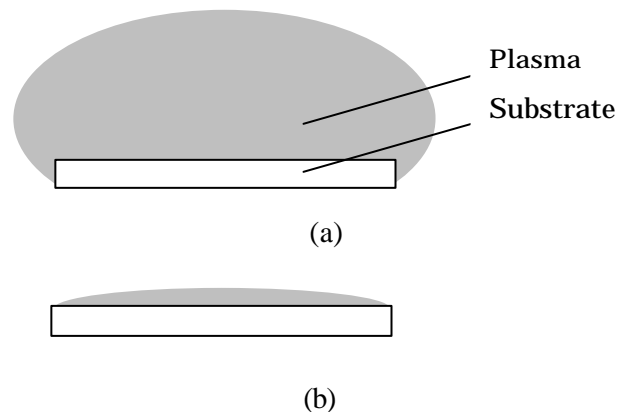


Fig. 1 (a) Plasma ball and (b) plasma disk.

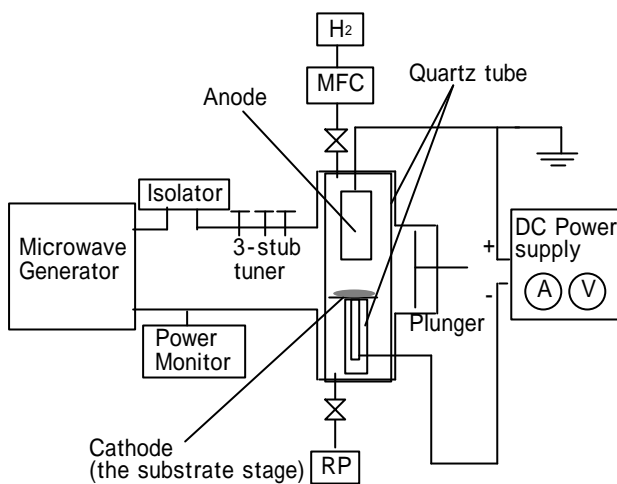


Fig. 2. Experiment apparatus.

A substrate stage of stainless steel sustained on a quartz tube was used for the cathode. Microwave of 2.45GHz was supplied to the discharge tube through an isolator, a power monitor, and a 3-stub tuner, and terminated by a short plunger. The sizes of the anode and the cathode (the substrate stage) were 31mm and 15mm in diameter, respectively.

3. Result & Discussion

Figure 3 shows the current-voltage characteristics between the electrodes when the incident microwave power was 420W and 500W.

When the incident microwave power was 500W, small plasmas appeared at the edges of the electrodes even without any DC power supplied. The current was almost constant at the voltage below 170V. At the voltage more than the threshold, the current increased rapidly and bright thin plasma appeared on the cathode surface. The current increased and the bright surface plasma spread larger with increasing the voltage, as shown in Fig.4. The current and the plasma size saturated due to the current limit of the power supply. The maximum DC power was about 50W.

When the incident microwave power was 420W, it didn't discharge at DC voltage below 140V. The current increased and the plasma spread larger at the voltage more than 200V.

Although the current was limited by the power

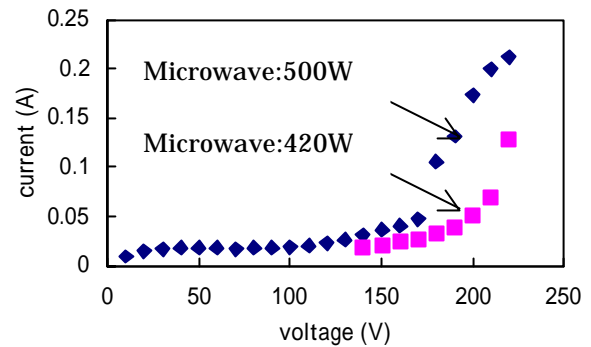


Fig. 3. V-I curves.



Fig. 4. Produced plasma.

supply used in the experiments, it is expected that the plasma will spread out to cover the substrate completely by using an enough DC power. It has been reported that the negative biasing of the substrate enhanced diamond nucleation but obstructed crystal growth. At higher pressure, however, the ion energy will be lowered by collision. It is expected that the ion bombardment at lowered energy will enhance the crystal growth rather than the obstacle.

4. Summary

A disk shaped thin plasma was produced on the cathode surface by DC and microwave hybrid discharge at 13kPa H₂. It will be useful for diamond growth.

References

- [1] D.Takeuchi et al., Phys. Stat. Sol (A) 174, 101 (1999)
- [2] T.Tachibana et al., Proc. 14th Diamond Symp., pp. 6-7. (NDF, Tsukuba 2000)

