

# 卒業研究報告

題目

## シリコンの熱酸化とダイヤモンドの 選択成長

---

指導教員

八田章光助教授

---

報告者

山中 計吾

---

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

<b>第一章</b>	<b>序論</b>	• • • • •	<b>1</b>
1 - 1	実験の背景	• • • • •	1
1 - 2	実験の目的	• • • • •	2
<b>第二章</b>	<b>シリコン酸化膜の形成</b>	• • • • •	<b>3</b>
2 - 1	はじめに	• • • • •	3
2 - 2	シリコン酸化膜の形成	• • • • •	3
2 - 2 - 1	シリコン基板の洗浄	• • • • •	3
2 - 2 - 2	シリコンの熱酸化	• • • • •	4
2 - 3	実験の手順	• • • • •	6
2 - 3 - 1	基板の洗浄	• • • • •	6
2 - 3 - 2	酸化膜の形成	• • • • •	7
2 - 4	結果	• • • • •	8
<b>第三章</b>	<b>絶縁性の評価</b>	• • • • •	<b>9</b>
3 - 1	はじめに	• • • • •	9
3 - 2	電極の作成	• • • • •	9
3 - 3	測定回路	• • • • •	10
3 - 4	測定条件	• • • • •	12
3 - 5	測定結果	• • • • •	13

第四章	ダイヤモンドの合成	15
4 - 1 .	パターンの作成	15
4 - 2 .	傷つけ処理	16
4 - 3 .	ダイヤモンドの合成	16
4 - 3 - 1 .	CVD 法	17
4 - 3 - 2 .	マイクロ波プラズマ CVD 法	18
4 - 4 .	マイクロ波プラズマ CVD 装置	18
4 - 5 .	ダイヤモンドの合成条件	20
4 - 6 .	SEM による表面の観察	21
4 - 7 .	実験の手順	21
4 - 7 - 1 .	パターンの作成	21
4 - 7 - 2 .	傷つけ処理、成膜	22
4 - 8 .	結果	23
第五章	考察、まとめ	26

# 第一章 序論

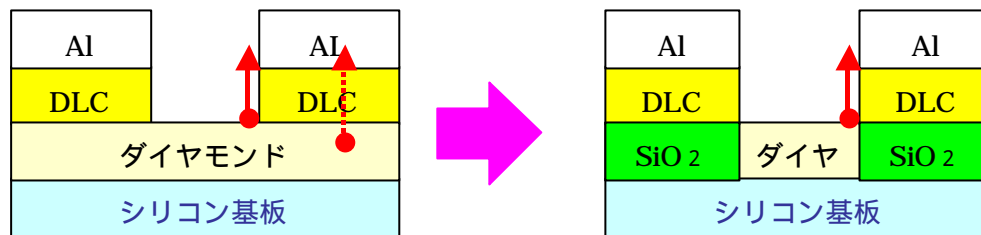
## 1 - 1 . 実験の背景

今主流であるディスプレイは CRT( Cathode Ray Tube )と呼ばれるものである。CRT の利点としては、ディスプレイの画質が良いということがある。しかし、CRT の構造上、薄型化と大画面化が困難であるという問題がある。この問題を解決するため FED(Field Emission Display) が注目されている。これを実現、安定させるための素子の素材として、ダイヤモンドが注目されている。

ダイヤモンド性質として、非常に硬いということは有名です。そのほかにダイヤモンドは様々な優れた性質を持っていますが、その中でも電子を放出しやすい・熱に強い・化学的に安定である、ということに注目し、薄型ディスプレイの電子放出素子の素材として利用されている。

現在研究の行われている人工ダイヤモンドを用いた電子放出素子では、図 1 - 1 で示しているように、シリコン基板の上全体にダイヤモンドを成長させている。さらにその上に絶縁層として DLC ( Diamond Like Carbon ) が用いられている。その上にアルミをつけて、アルミと DLC にエッチングをして電子の通り道を作っている。しかし、DLC の絶縁性が十分でないために図 1 - 1 の点線で示しているように絶縁層の部分を通っている電子がある。そのために電子放出以外にも電子が通っているので無駄があること、電子放出の測定などがあまり正確でないなどの問題がある。

この問題を解決するために、シリコン酸化膜にエッチングをして部分的に酸化膜を除去し、その部分にだけダイヤモンドを選択に成長させることを考えました。それによって図 1 - 2 で示すように、電子の通り道となる部分にだけをダイヤモンドにして、そのほかの部分ではシリコン酸化膜を用いて絶縁性を高めればよいと考えました。



●: 電子

図 1 1  
電子放出素子の概略図

図 1 2  
酸化膜を用いた素子の略図

## 1 - 2 . 実験の目的

1 - 1 で述べたことを実現するために、まずシリコン基板上に絶縁膜として用いるための酸化膜を熱酸化によって形成すること。そして、そのシリコン酸化膜にパターンをつくり電子の通り道として必要な部分にだけダイヤモンドを選択的に成長させること。

## 第二章 シリコン酸化膜の形成

### 2 - 1 . はじめに

この章では、絶縁層として用いるためのシリコン酸化膜の作成方法と、その手順について示す。

本研究では試料基板として n 型低抵抗シリコンを使用しました。シリコン基板を用いる理由としては、基板の性質が比較的均一なものを比較的安価で手に入れることができるということ、融点がダイヤモンドの合成条件に比べて十分に高いことなどがある。

### 2 - 2 . シリコン酸化膜の形成

#### 2 - 2 - 1 . シリコン基板の洗浄

シリコンの酸化膜を形成する前に、基板表面の洗浄を行なう。これは、シリコン基板についた小さいゴミやホコリなどが、酸化膜の形成の妨げにならないよう基板表面から取り除くこと。また、シリコン基板は空気中で保存をした場合、自然に酸化するので、その自然についた酸化膜を除去し、シリコン基板の表面をクリーンにしておくのが目的である。

まず、アセトン・メタノール中でそれぞれ五分間ずつ超音波洗浄器を用いて超音波洗浄を行なう。そのあと自然酸化膜を取り除くために約 10% のフッ酸(純水で希釈)に約一分間浸けておく。フッ酸はガラスを溶かしてしまうので、この手順はテフロン製のビーカーやピンセットを使用する。その後、純水で軽くすすぎもう一度メタノールで五分間超音波洗浄を行なう。それが済めば、窒素を吹きつけゴミを基板の外に飛ばして乾燥させる。

## 2 - 2 - 2 . シリコンの熱酸化

酸化膜の形成の方法として、

熱酸化

CVD 法

スパッタリング法

などがある。

は、高温の雰囲気中で、酸素や水蒸気にさらすことにより、珪素と酸素を化学的に反応させることにより、二酸化シリコン膜を得る方法である。

今回の研究では、熱酸化でシリコン酸化膜を形成する。熱酸化と言うのは、薄い酸化膜を精度良く作りたいとき、きれいな酸化膜を作りたいときなどによく用いられる方法である。

の、CVD 法は化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition)の略で、つくりたい薄膜の種類に応じて構成元素を含む原料をガスで反応部に供給し、化学反応により膜を堆積させていくものである。CVDでは広範囲にわたる多種類の材料の微粒子・薄膜が作製できる。原料ガスの組合せにより、全く新しい構造や組成の微粒子や薄膜を作ることにもできる。化学反応を起こさせるためにはエネルギーが必要だが、そのエネルギーの種類に応じ、熱エネルギーを利用する「熱CVD」と、プラズマエネルギーを利用する「プラズマCVD」などに分けられる。

は、高真空中で金属やシリサイドのターゲットに、高エネルギーのアルゴン原子をぶつけ、アルゴン原子にたたかれて飛び出してくる元素をシリコンなどの基板に堆積させて成膜する方法である。

今回の研究では、赤外線放射加熱装置を用いて空気中でシリコン基板の加熱をおこなった。この装置は、楕円の性質を用いたもので、楕円鏡面のひとつの焦点部に赤外線ランプをおき、もう一方の焦点部におかれた素材位置に光を集中させて、高温を得るものである。(図：2 - 1)

この装置を用いて、シリコン基板を空気中で約1000～1200 に加熱し酸化させた。この時、熱電対を使ってシリコン基板の温度を測りながら加熱する。温度が上がりすぎてしまうと、シリコン基板が解けてしまう恐れがあるので、基板の温度はこまめに確認をする。



(a)

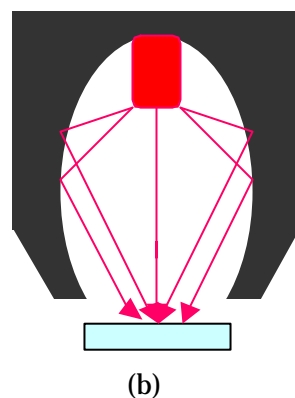


図2 - 1 . 赤外線放射加熱装置(a)と断面図(b)

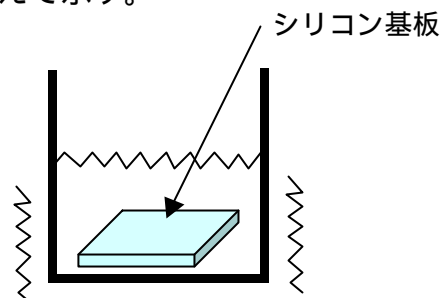


## 2 - 3 . 実験の手順

基板の洗浄から加熱までの実験の手順を図を交えて示す。

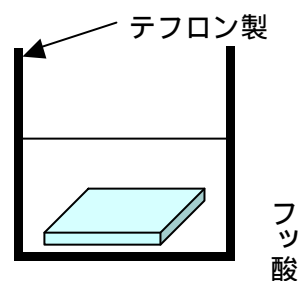
### 2 - 3 - 1 . 基板の洗浄

アセトン中で約五分間  
超音波洗浄をする。



・ アセトン・メタノール

メタノール中で約五分間  
超音波洗浄をする。



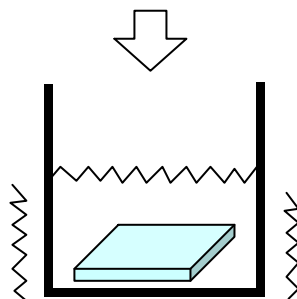
自然酸化膜除去のために  
約10%のフッ酸(H<sub>2</sub>O希釈)  
に約60秒つけておく。

シリコン基板を純水ですすぐ。



: 純水ですすぐ

メタノールで五分間  
超音波洗浄を行う。



: メタノール

窒素でブローして乾燥。



窒素で乾燥

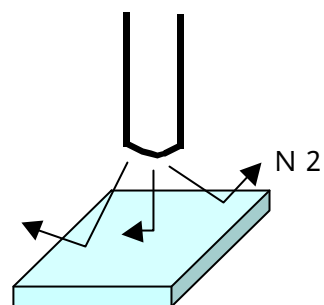


図 2 - 2 . 洗浄の手順

### 2 - 3 - 2 . 酸化膜の形成

洗浄の済んだシリコン基板を  
赤外線ランプで加熱。

40 ~ 60 分加熱

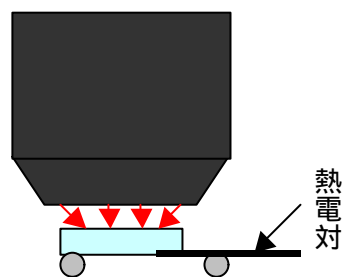


図 2 - 3 . 赤外線ランプの  
加熱の略図

## 2 - 4 . 結果

- シリコン基板を赤外線放射加熱装置を用いて空気中で加熱しシリコン酸化膜を形成した。
- 赤外線ランプでの加熱の準備でシリコン基板の位置を決めているときに、どうしても基板にほこりがついてしまうことがあった。
- 基板にほこりがつくのを避けるために、シリコン基板を石英管の中に入れて加熱をしたが、なぜか温度が上がらなかった。

## 第三章 絶縁性の評価

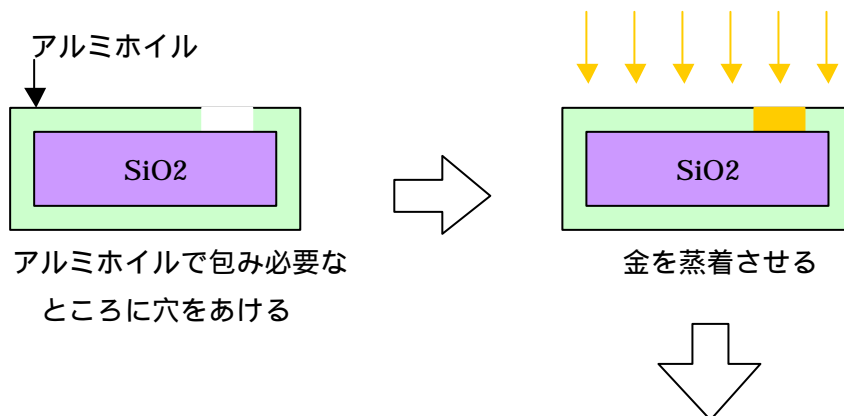
### 3 - 1 はじめに

二章で述べた条件で形成したシリコン酸化膜の絶縁性を調べる。電子放出素子の絶縁層として用いるために、どれくらいの絶縁性があるかをしらべる。その方法と手順についてのべる。

### 3 - 2 電極の作成

はじめに、シリコン酸化膜上に電極つくる。これは、直接酸化膜に電極を当てて測定すると、酸化膜に傷がつき、そこから電流が流れてしまうかもしれないので、それを避けるための処置である。

まず、シリコン酸化膜上に、金を蒸着する。シリコン基板をアルミホイルで包み、金を蒸着させたい部分にだけ穴をあけてその部分に金を蒸着させる。この金の薄膜は非常にはがれやすいので、はがれるの防ぐために接着剤として銀ペーストを用い、金の薄膜を覆い固定させる。銀ペーストが乾燥すると、その上に細い銅線をつけ、それを固定させるためにもう一度銀ペーストで覆い乾燥させ固定する。この手順で電極を作る。この手順を図3 - 1で示す。



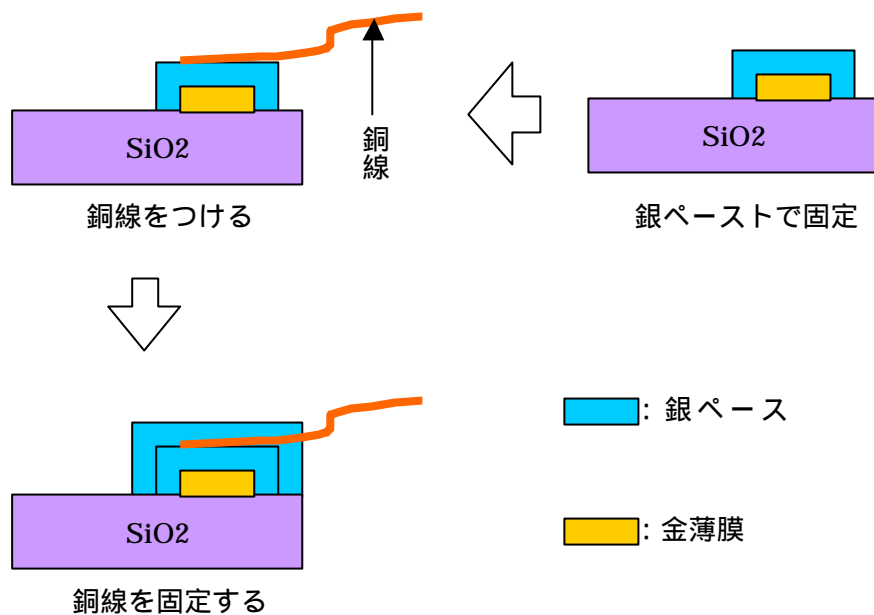


図 3 - 1 . 電極の作成手順

### 3 - 3 測定回路

電極が固定したら、図 3 - 2 のような測定回路を組んで、電圧を測定する。

ここで、電流計を使わないのは、シリコン酸化膜の抵抗がどの程度なのかわからないために、電圧をかけたとき、流れる電流がどれくらいであるかわからない。電流が多く流れた場合、電流計の測定できる範囲の上限を超えてしまうと電流計が壊れてしまうことがある。ゆえに電流計は使わない。

電圧のほうは、電源から出す電圧を最初に決めているからどの程度の電圧がかかるかはわかっている。あらかじめ測定可能な範囲をみて、装置を選べば電圧計が壊れることはない。

この場合、測定回路に用いる抵抗は抵抗値の大きいものを用いるほうがよい。この実験では、酸化膜の絶縁性が高いほうがよい。つまり流れる電流は、0、または非常に小さい値が理想である。

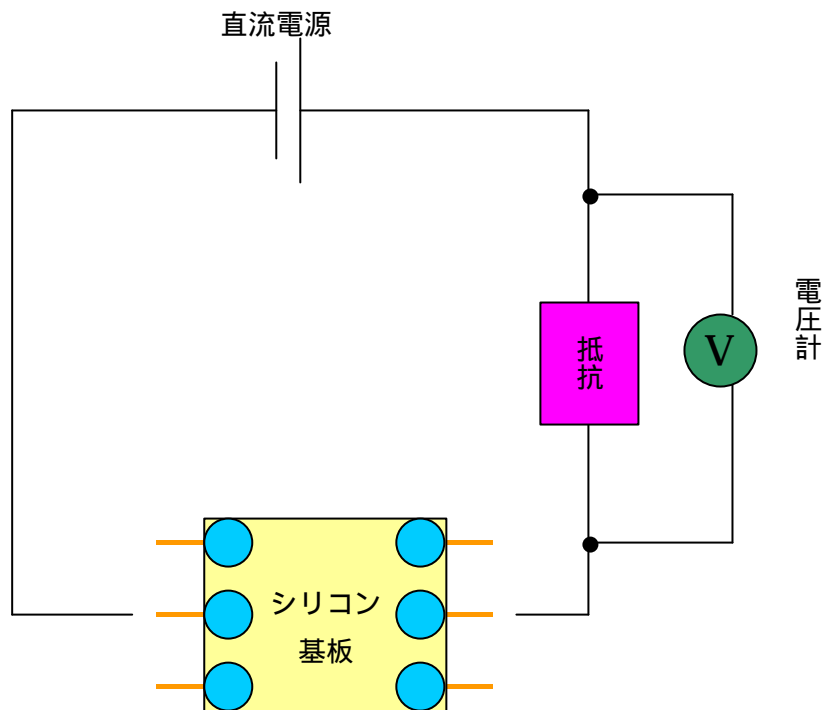


図 3 - 2 . 測定回路

電圧を測定するのだから、オームの法則から

$$V = I \cdot R$$

電流  $I$  の値が小さいと予測される時に、電圧をしっかりと測りたい場合は、抵抗  $R$  の値を大きくすることにより測定される電圧  $V$  の値を大きくしておくほうがよい。ゆえに、この場合は抵抗値  $R$  の大きい抵抗を用いるほうがよい。

### 3 - 4 測定条件

図3 - 2に示したように、酸化させたシリコン基板と直列に抵抗をつないで、分圧をする。電源の電圧を  $V$ 、抵抗とシリコン基板にかかる電圧をそれぞれ、 $V_1$ 、 $V_2$ とする。抵抗とシリコン基板の抵抗値をそれぞれ  $R_1$ 、 $R_2$ とし、回路に流れる電流を  $I$ とすると、キルヒホッフの電圧則より、

$$V = V_1 + V_2 = R_1 \cdot I + R_2 \cdot I \dots (3 \cdot 1)$$

となる。元の電源電圧はわかっている、抵抗にかかる電圧  $V_1$  を測定する。この結果から  $V_2$ は

$$V_2 = V - V_1 \dots (3 \cdot 2)$$

から求めることができる。(3・2)式より、酸化させたシリコン基板にかかる電圧がえられる。

$$V_1 : V_2 = R_1 : R_2$$

となるから、 $V_1$ の電圧がわかれば、シリコン基板の抵抗  $R_2$  も得ることができる。

今回の実験では、以下の条件で測定をおこなった。

表3 - 1 測定条件

電源電圧	DC 100 V
抵抗	3 . 3 M

### 3 - 5 . 測定結果

図 3 - 1 で示したような回路で測定を行った。

測定に使ったものは、銀ペーストのつけ方が悪かったため、図 3 - 1 で示すと は図 3 - 2 で示すように銀ペーストでつながってしまった。

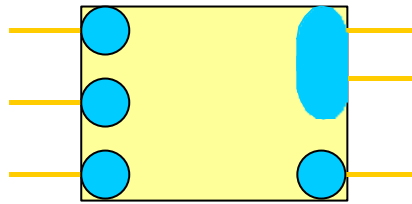


図 3 - 2 使ったシリコン基板の電極

表 3 - 2 測定結果

+ 側	マイナス側	電圧 (V)
		約 8.2 ~ 8.5 (V)
		約 8.9 ~ 9.0 (V)
		約 7.7 ~ 8.0 (V)
		約 8.8 ~ 9.0 (V)

+ 側	- 側	電圧 (V)
		約 8.1 ~ 8.5 (V)
		約 8.3 ~ 8.7 (V)
		約 8.2 ~ 8.5 (V)
		約 8.4 ~ 8.7 (V)



測定の結果、表 3 - 2 のような結果を得た。

だいたい 80 ~ 90 V の電圧が抵抗のほうにかかっている。大まかな平均をとり、抵抗にかかる電圧を 85 V とする。式 ( 3 . 2 ) より酸化したシリコン基板にかかる電圧  $V_2$  は、

$$V_2 = 100 - 85$$

$$V_2 = 15 \text{ (V)}$$

となるから、酸化させたシリコン基板にかかっている電圧はだいたい 15 V ぐらいである。この値から、酸化膜の抵抗  $R_2$  を求める。

式 ( 3 . 3 ) より

$$85 : 15 = 3.3 : R_2$$

$$R_2 = 0.85 \dots \dots (\text{M})$$

となるから、シリコン酸化膜の抵抗は 580 k ぐらいになる。

電子放出素子の絶縁層の強化として用いたいのので、シリコン酸化膜の抵抗は、絶縁層に用いている DLC と同じぐらいか、それ以上の抵抗値を期待した。DLC の抵抗値が、おおよそ 10 G (ギガ) ~ 1 T (テラ) なので、それと同等以上の抵抗値を期待したが、結果は、まったくそれには及ばなかった。

## 第四章 ダイヤモンドの合成

### 4 - 1 . パターンの作成

第二章で述べた条件で、酸化が済めば、酸化膜の表面を洗浄する。アセトン・メタノールの順で五分ずつ超音波洗浄を行ない、窒素を吹き付けて、ゴミを基板の外に飛ばして乾燥させる。それが済めば、酸化膜にパターンを作る。

今回の実験ではたいして複雑なものも、小さいものも必要ではないので、酸化したシリコン基板にテフロンテープを貼り付け、それをカッターナイフで切り取って、簡単なマスクを作り、フッ酸でエッチングを行ないパターンをつくる。まず、酸化させたシリコン基板にテフロンテープを貼る。あとで液体につけるので、隙間ができないように注意してしっかりと貼る。ダイヤモンドを合成させる場所のみテフロンテープをカッターナイフで切り取り、フッ酸を用いてエッチングをする。

エッチングには、大きく分けて、ウェットエッチングとドライエッチングの二種類がある。今回の実験では、ウェットエッチングを行なう。化学薬品の溶液によって薄膜材料をエッチングする方法で、今回はエッチング液としてフッ酸を用いた。エッチングの条件は、約10%のフッ酸（純水で希釈）に約10分間浸しておく。エッチング液の選択は、エッチングしたい材料に対して、適当な速度でエッチングが出来るということと、エッチングしたくない材料に対して、エッチング速度が十分小さい、もしくは零であることが必要である。

ウェットエッチング法には

装置が安価である

エッチング速度の材料による違いが大きい

などの利点がある。

#### 4 - 2 . 傷つけ処理

エッチングをして、パターンを作ったシリコン基板にダイヤモンドを合成する。通常、清浄で凹凸のないシリコン基板には、ダイヤモンドの成長はほとんど起こらないので、ダイヤモンドの成長を促進するために、ダイヤモンドパウダーやシリコンカーバイト (SiC) などを用いて、シリコン基板に傷つけを行なう。本研究では、ダイヤモンドパウダーを用いる。

まず、アセトン・メタノールで五分ずつ超音波洗浄をする。その後、エタノールにダイヤモンドパウダーを入れたものを用いて二十分間、超音波洗浄器で傷つけ処理を行なう。これは、ダイヤモンドの成長を促すために、シリコン基板に小さい傷を付けること、成長の核となる小さいダイヤの粒をシリコン基板に付けることが目的である。こうしてつけた微小な表面の傷にダイヤモンドがつきやすく、基板表面に残ったダイヤモンドパウダーは、合成の際、そのままダイヤモンド成長の核になる。

そのあと、余分なダイヤモンドパウダーを取り除くために、メタノールで五分間超音波洗浄を行なう。

それが終わると穴をあけた部分に触らないように、ピンセットなどで余分な傷をつけたりしないように慎重にテフロンテープをはがす。

#### 4 - 3 . ダイヤモンドの合成

酸化膜にパターンをつくり傷つけ処理が済んだら、マイクロ波プラズマ CVD 法でダイヤモンドを合成させる。

#### 4 - 3 - 1 . CVD 法

CVD法とは、薄膜や粒子にしたい材料の構成元素を含む化合物の1種類以上の原料ガスを反応部に供給し、気相または基板表面での化学反応により微粒子や薄膜を作製する方法である。

CVDでは広範囲にわたる多種類の材料の微粒子・薄膜が作製できる。原料ガスの組合せにより、全く新しい構造や組成の微粒子や薄膜を作ることにもできる。

分類として、化学反応を起こさせるエネルギーの与え方によって、「熱CVD」、「プラズマCVD」、「光CVD」に大別される。熱CVDが基本となっており、複合された方式も用いられている。

#### 4 - 3 - 2 . マイクロ波プラズマCVD法とは

マイクロ波プラズマCVD法では、マイクロ波を励起源にすることにより、原料である気体をプラズマ状態にして、化学反応を促進させる。これにより、ダイヤモンドを合成させる方法である。プラズマ中では、分子が高エネルギーを持った電子の衝突を受けると、その分子内の電子はより高いエネルギー準位に遷移することになる。この衝突によって分子は熱的に高温状態になったことと同じ状態になり、すなわち化学反応を促進することになる。だから、熱力学的には不可能な反応でも、プラズマ中では化学反応をすることがある。

マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド合成は、この効果を利用する合成法である。マイクロ波プラズマは局所てきに発生させることが可能であり、高周波によって励起されたプラズマと比較して、マイクロ波はプラズマ中のイオンに与える運動エネルギーが小さいので、イオンはほとんど振動せず電子だけが振動した状態になるので、電子の運動エネルギーを活用した方法といえる。また、振動をするのが電子だけなので、比較的低温での反応が可能である。

この方法は、

電極を放電管内におく必要がないので不純物の少ないものが作れる

電力を局所的に集中できるので高密度のプラズマが生成できる

比較的低温での反応が可能のため、基板などをいためずにすむ。

などの特徴がある。

#### 4 - 4 . マイクロ波プラズマ C V D 装置

今回の研究で使用したマイクロ波プラズマ CVD 装置の略図を示す。装置はアメリカの ASTeX 社製の AX - 6 3 0 0 を使用した。この装置では、基板の上のほうから 2 . 4 5 GHz のマイクロ波が導入されて、プラズマを発生する。反応管（チャンバー）はステンレススチール（SUS）である。またこの装置の特徴はプラズマが反応容器から十分に離れるよう設計されているためにプラズマによる反応容器の壁面からの不純物混入が少なくなる。マイクロ波の出力は約 5 kW である。発振器から出力されたマイクロ波は、導波管中に設置されているチューナーにより反射波が最小になるように調節できる。マイクロ波発振器に反射されたマイクロ波は発振器装置の劣化につながるため、マイクロ波発振器出口にそのエネルギーを水負荷によって吸収するためのアイソレーターという機構が設けられている。

原料ガスは、各ポンベより減圧弁および質量流量調整器を通して、反応器へ導入される。それぞれのガスの流量は質量流量調整器により一定に保たれる。反応圧力は 1 3 0 Torr 程度であり、合成中の排気はロータリーポンプによって行われる。

図4 - 1にマイクロ波プラズマCVD装置の概略図を示し、装置のそれぞれの説明を以下に述べておく。

- **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る。発振周波数は商用に許可されている2.45 GHzである。また、マイクロ波の出力は連続可変できるものである。
- **整合器（チューナー）**：マイクロ波の反射をできるだけ少なくし、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。
- **アイソレーター**：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発振器の故障の原因になる。そのためアイソレーター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**：発振器から出てくるマイクロ波の入射電力と反射され戻ってくる反射電力を測定する装置である。

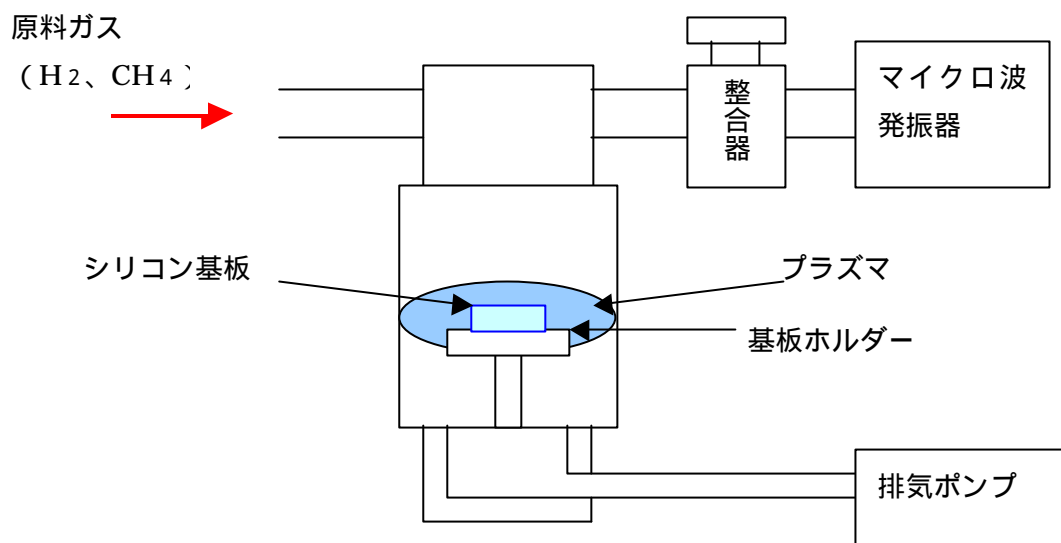


図 4 - 1 . マイクロ波プラズマ CVD 装置の略図

#### 4 - 5 . ダイヤモンドの合成条件

マイクロ波プラズマ CVD 装置を使って、ダイヤモンドを合成する。  
 ダイヤモンドの合成するための材料ガスは、炭素源にメタン (CH<sub>4</sub>) を使用した。その他、圧力・時間などの合成の条件は、表 4 - 1 に示す。

表. 4 - 1 . ダイヤモンドの合成条件

メタン流量	1.5 sccm
水素流量	4.85 sccm
製作圧力	1.30 Torr
マイクロ波電力	5 kW
製作時間	3 時間

#### 4 - 6 . SEM による表面の観察

ダイヤモンドの合成が終われば、ダイヤモンドを合成させたシリコン基板の表面の観察を走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて、基板表面の観察をする。

SEM では、細く絞った電子ビームを試料上で走査させ、かつ、画像再生側では陰極線管 (CRT) 内の蛍光面に電子ビームを走査させ、両者の同期をとることによって像形成が行われる

SEM の特徴に、焦点深度が光学顕微鏡にくらべて著しく大きいことが上げられる。その理由は細い走査電子ビームを用いているためである。

#### 4 - 7 . 実験手順

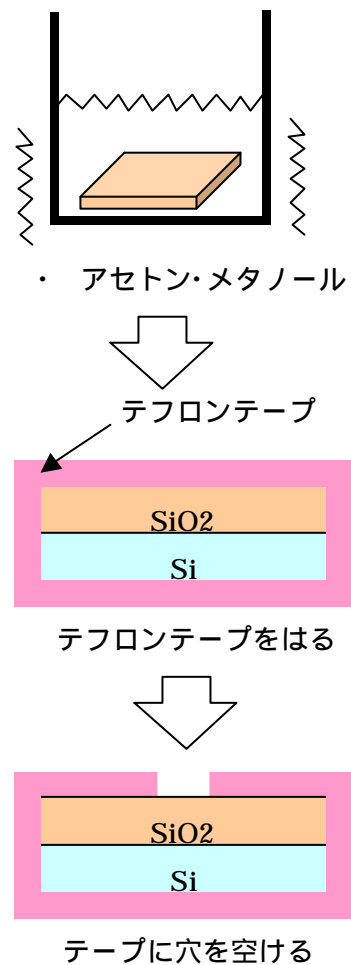
##### 4 - 7 - 1 . パターンの作成

酸化の済んだ基板をアセトンで五分間超音波洗浄する。

メタノールで五分間超音波洗浄する

テフロンテープを張る  
(隙間ができないように)

ダイヤを成長せる部分を選び、テフロンテープをカッターナイフで切り取り穴をあける。





酸化膜除去のために  
 約 10%のフッ酸でエッチング  
 この段階ではまだテフロンテープを  
 はがさないこと。

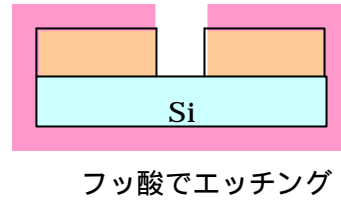
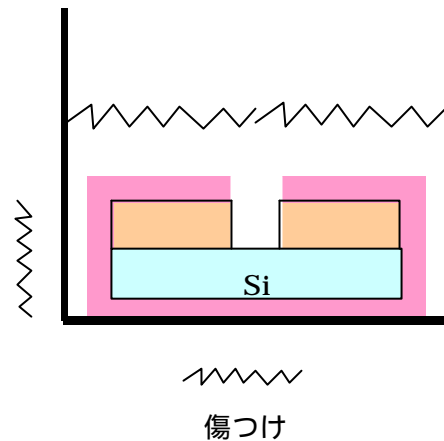


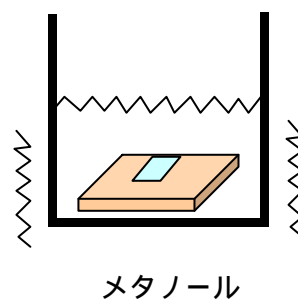
図 4 - 2 . パターニングの手順

4 - 7 - 2 . 傷つけ処理、成膜

エタノールにダイヤモンドパウダー  
 を入れたもので 20 分超音波洗浄機  
 で攪拌して傷つけをする。



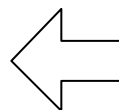
余分なダイヤモンドパウダーを取り除く  
 ためにメタノールで 5 分間超音波洗浄し  
 そのあとテフロンテープをはがす。



マイクロ波プラズマ CVD 法で  
 ダイヤモンドを成長させる。  
 合成条件は前述した通りである。

成膜が終わると基板表面を  
 観察する。

SEMでの観察

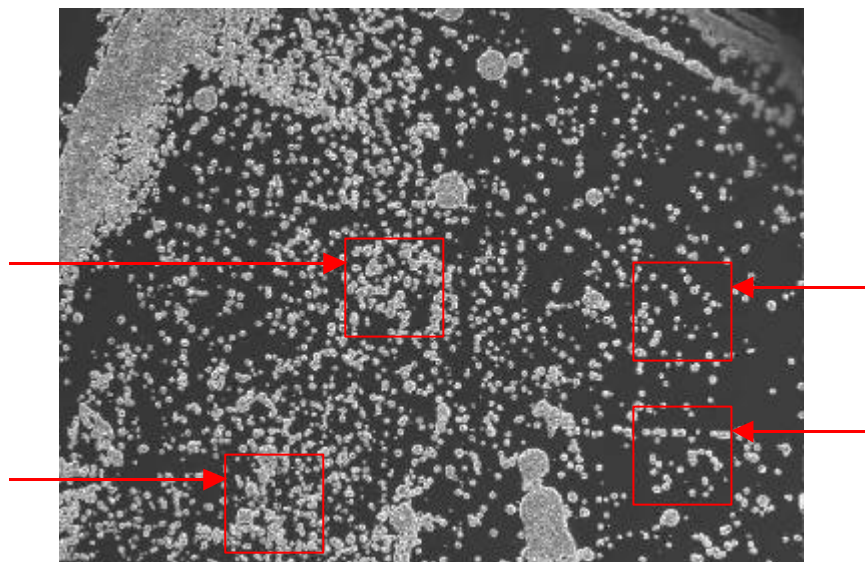


ダイヤモンドの成長

図 4 - 3 . 傷つけ、成膜の手順

#### 4 - 8 . 結果

- 酸化膜のあるところと無い所とある所では、図4 - 4のSEMの画像が得られた。



(a)



(b)

図4 - 4 酸化膜の無い処(a)とある所 ( b ) のSEM像

図4 - 4 (a)で ~ で示した、四つの枠の中にどのくらいの割合でダイヤモンドが成長しているかを調べた。方眼紙に図の写真を印刷して、ダイヤモンドのついている面積を調べた。

結果枠の面積に対して

約47%                      約48%

約18%                      約18%

程度の割合でダイヤモンドが成長していた。

平均すると、面積に対して、約35 ~ 36%の割合でダイヤモンドが成長していると考えられる。

図4 - 4 (b)では面積に対して、約0.2%程度である。

酸化膜のある所と、無い所では、無い所のほうが高い割合でダイヤモンドが成長していることがわかる。

- エッチングをした部分の中でも、中央部分より、端に近い部分の方にダイヤモンドが多く成長していることがSEMの画像より分かる。

これは、テフロンテープをシリコン基板から切り取る際、カッターナイフを直接当てたので、そのときに、基板に大きな傷がつき、その部分にダイヤモンドが多く成長したのではないかと考えられる。また、ダイヤモンドパウダーでの傷つけ処理のあと、余分なパウダーを取り除くために洗浄を行なったが、その時、テフロンテープの境目に多くパウダーが残り、そのために成長が促進された可能性もあると考えられる。

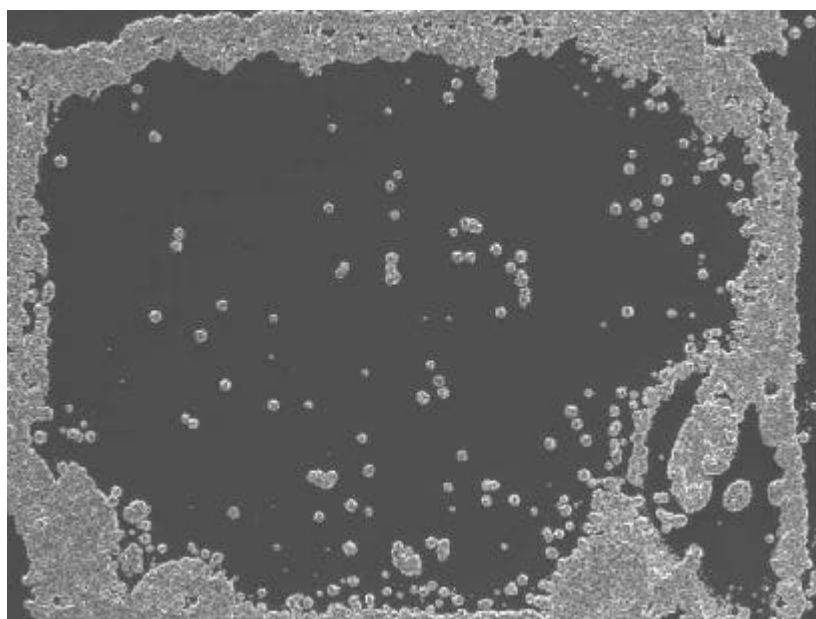


図4 - 5 . エッチングをした所のSEM像

- ダイヤモンドの成長後では、シリコンの酸化膜に肉眼ではっきり分かるムラができています。これは、ダイヤモンドを成長させる前は見えなかったものである。

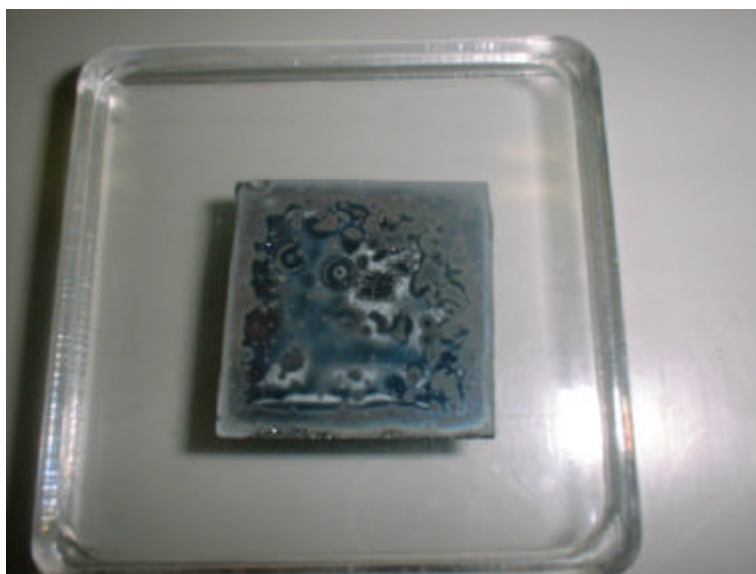


図4 - 6 . ダイヤ成膜後の基板

## 第五章 考察、まとめ

酸化膜を形成するとき、空気中でそのまま加熱するために、基板の上にほこりがつくことがあった。それを防ぐために、シリコン基板を石英管の中に入れて、外から加熱を行なった。しかし、石英管に入れた状態では、基板の温度があまり上がらなかった。原因として、推測ではあるが、ランプからの光が石英管を通りぬけるときに、反射、屈折してしまい、ランプからの光がうまく集光できてないのではないかと考えた。

加熱の最中、基板の温度を計っていたが、基板によって温度に差が出ていることがあった。これは、基板をとり替えたとき、新しく置いた基板がランプの焦点にうまくあっていなかったために集光されている位置からずれ、温度が上がりにくくなっていたものだと考える。このために、同じ時間加熱したものでも酸化膜の厚さに差があると考えられる。

三章で求めた絶縁性は、DLCの抵抗値と同等以上、 $10\text{ G} \sim 1\text{ T}$ 、もしくはこれ以上の値を期待したが、期待していたほど高い値を得ることはできなかった。

エッチングをしたシリコン基板にダイヤモンドを成長させた場合、酸化膜のある所よりは、無い所の方がダイヤモンドが高い割合で成長していることが、図4-3のSEM像よりはっきりとわかる。自分の目標が選択成長であるから、よい結果だと思う。まだ、成長時間が三時間とあまり長くないために、エッチングをしたところ全体を覆うような広い面積には成長していないが、時間を長くすれば可能になると考える。

エッチングをした部分では、枠の外側に近い部分にダイヤモンドの成長が多い。これは、テフロンテープを切り取るさいカッターナイフで直接切り取っているため、その時に大きな傷がついたという可能性があること。また、テフロンテ

ープをはったままで傷つけ処理をやっているのに、その境目の部分により多くのダイヤモンドパウダーが付着し、成長を促進させたと考えられる。

ダイヤモンドを成膜した時に酸化膜上に出来る、変な模様に関しては、最初は、基板に汚れがあったと考えた。しかし、続けて成膜しても同じように、酸化膜状には、模様が出来てしまった。

そこで、テフロンテープの粘着成分が酸化膜状に残ってしまい、ダイヤモンド成膜の時のマイクロ波や温度によって、変質し酸化膜上に模様を作っているのではないかと考えた。そこで、2 - 3で述べた条件で洗浄、酸化を行ない、酸化膜を形成し、テフロンテープをはずさず、酸化膜にそのままダイヤモンドを成膜させた。これは、テフロンテープをはったものとはらないものの酸化膜の状態を比較するためのものである。

結果、やはり図5 - 1に示すように酸化膜には模様が出来てしまった。

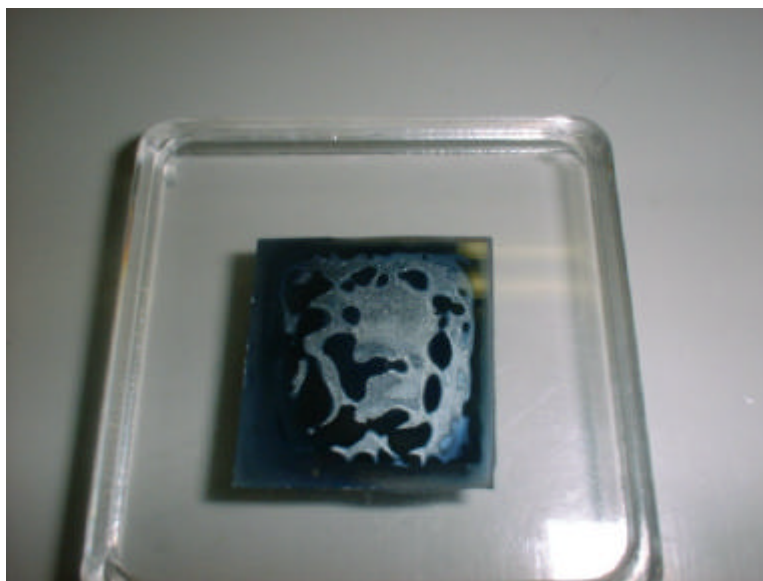


図5 - 1 酸化膜をそのまま成膜した基板

このことから、酸化膜に出来る模様は、テフロンテープとは関係が無いと考え

られる。

次に、マイクロ波の影響を考えた。はじめは、マイクロ波の電力を5 kW で成膜を続けていたので、4.7 kW、4.5 kW とマイクロ波電力を落として、ダイヤモンドの成膜を行なった。

結果、マイクロ波の電力落としても同じような模様ができてしまった。

原因は、推測ではあるが、ダイヤモンド成膜の時のマイクロ波、もしくは温度により、シリコン基板の酸化膜が剥離してきているのではないかと考えた。

まとめ

- 赤外線輻射加熱装置を用いて空気中でシリコン基板を加熱し酸化膜を形成した。
- 熱酸化によって得られたシリコン酸化膜の絶縁性を調べた。しかし、期待していたほど高い値 ( $10^{10} \sim 10^{12}$ ) を得ることができなかった。

パターンをつくったシリコン基板にマイクロ波プラズマ CVD 法でダイヤモンドを成膜した。酸化膜のある所とない所では、ダイヤモンドの成長に大きな差があった。

## 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、富士敬司氏、横谷公仁氏に感謝いたします。