

卒業研究報告

題 目

マイクロ波プラズマ CVD 装置による
ダイヤモンドの成膜条件の最適化と
タングステン針への成膜

指 導 教 員

八田章光助教授

報 告 者

学籍番号: 1030189

氏名 : 窪内健介

平成 15 年 1 月 27 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
第 2 章 マイクロ波プラズマ C V D 法	2
2-1、C V D 法	2
2-2、マイクロ波プラズマ C V D 法	2
参考文献	3
第 3 章 合成条件の最適化	4
3-1、合成条件最適化の必要性	4
3-2、実験の条件	5
3-2-1、基板と前処理	5
3-2-2、レシピ(成膜時間)	6
3-2-3、ガス組成と圧力	7
3-2-4、評価方法	8
3-3、実験結果	8
3-4、酸素プラズマによるクリーニング	10
参考文献	12
第 4 章 タングステン針への成膜	13
4-1、成膜条件	13
4-2、実験結果	15
4-2-1、予備実験	15
4-2-2、1 回目の成膜実験	17
4-2-3、2 回目の成膜実験	18
4-2-4、3 回目の成膜実験	20
4-2-5、4 回目の成膜実験	20
4-3、まとめ	24
参考文献	24
第 5 章 結論	25
謝辞	26

第 1 章

序論

近年ダイヤモンドの工業分野などでの利用価値が増加しつつある。ダイヤモンドの価値は宝石としての価値だけではなく半導体の研究や、伝導性また光技術への応用が期待されている。

本研究の 1 つ目の目的は本大学でマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いてダイヤモンドを合成する際の条件の最適化を行う事である。実験条件の最適化を行う理由は時間短縮と使用ガスの無駄を減らすことである。時間短縮により実験回数が増え他の研究及び実験の材料に利用される機会を増やす事ができる。

2 つ目の目的はタングステン針の針先にダイヤモンド成膜を行う事である。今まで平面基板にのみダイヤモンドを成膜していたが、今回は立体的に針をたて針先にダイヤモンドを成膜する方法を模索する。

本論文は第 1 章では本研究の背景と研究目的を述べた。第 2 章で本研究で使用するプラズマ CVD 装置の説明と原料ガスの組成について、第 3 章で合成条件、ガスの組成と圧力、第 4 章でタングステン針への成膜について述べる、第 5 章で結論をまとめる。

第 2 章

マイクロ波プラズマ CVD 法

2-1、CVD 法

CVD(Chemical Vapor Deposition=化学気相成長法)は、原料をガス状態で供給し、下地膜の表面における化学触媒反応によって薄膜を堆積させる方法である。

反応器(チャンバー)に導入された原料ガスは、熱やプラズマにより、解離・供給反応を受け、前駆体ラジカルが発生し、前駆体は下地薄膜表面で吸着・脱離を繰り返しながら一定量が吸着され、表面を移動しながら堆積していく。この反応副生成物はガスとなって離脱し排気・除去される。【2】

2-2、マイクロ波プラズマ CVD 法

マイクロ波プラズマ CVD 装置はマイクロ波を電源とした装置で、供給された原料ガスをマイクロ波でプラズマ状態にする。本研究で用いたマイクロ波プラズマ CVD 装置図を図 2-1 に示す。装置は米国 ASTeX 社製マイクロ波プラズマ CVD 装置 AX-6300。他に存在する CVD 法は常圧 CVD 法、減圧 CVD 法、バイアス高密度プラズマ CVD 法などがある。図の石英窓は空気を遮断しマイクロ波のみチャンバーに通す働きがある。3stub チューナは 5kW のマイクロ波入射時の反射をコントロールする部分である。基板ステージの高さは任意に変更することができる。

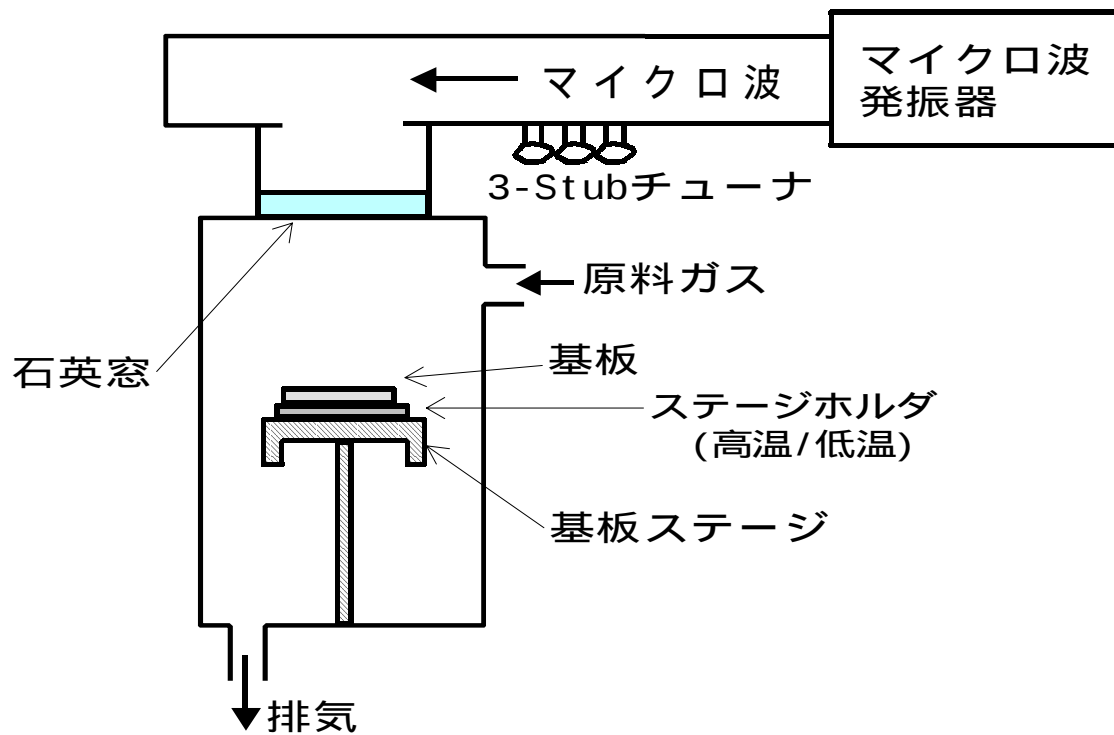


図 2-1：マイクロ波プラズマ CVD 装置図

参考文献

- 【1】菊地正典：半導体のすべて、株式会社日本実業出版社、114 ページ (1998)

第3章

合成条件の最適化

3-1、合成条件最適化の必要性

最適化する事により今後プラズマCVD装置においてダイヤモンドを成膜する際、余計な時間を省く事ができる。今まで本実験装置で成膜条件の最適化が行われてないため最適化された条件を決めたい。また、初めてこのCVD装置でダイヤを成膜しようと試みる人も最適化されたデータがあれば手早く実験を行う事ができる。

合成条件には、様々なパラメータがあり、

- ・ 基板の種類、形状、サイズ、前処理
- ・ 原料ガス・圧力の組成
- ・ 流量
- ・ 電力
- ・ 基板の温度に影響がでるステージの高さ
- ・ 基板ステージに設置する高温・低温用ステージホルダ
- ・ スタート・終了時の電力・ガスの変化のさせ方(レシピ)

等がある、本研究では原料ガス・圧力のパラメータを変更して行った。

従来の条件は電子放出特性を重視した悪いダイヤモンドを合成する条件であった、その原料ガスの組成を表 3-1 に示す。

表 3-1：従来のガス組成

水素	メタン	酸素	総流量
97%	3%	1%	489sccm

3-2、実験の条件

3-2-1、基板と前処理

本実験に用いた基板は単結晶シリコン基板で 4 インチのシリコンウェハを切って正方形に加工し使用する。前処理は有機洗浄とダイヤモンドでの傷付け処理を行う。

有機洗浄はビーカー中のアセトンに基板を入れ超音波発生器で 5 分洗浄を行い、次にビーカー中のメタノールに基板を入れ超音波発生器で 5 分洗浄を行ったあと、プラスチックビーカーにフッ酸を生成し、その中に洗浄した基板を入れ約 30 秒したら取り出す(酸化膜を取り除く)。

傷付け処理はダイヤモンド入りのビーカーにメタノールを入れ、その中に酸化膜を取り除いた基板を入れて、30 分傷付けを行う。その作業が終わると、もう一回ビーカー中のメタノールに入れ 5 分洗浄する。これで本実験で使用する基板の完成である。

3-2-2、レシピ(成膜時間)

表 3-2：合成条件のレシピ

STEP	STAGE の高さ(mm)	圧力 (kPa)	マイクロ波 パワー(W)	水素 (sccm)	メタン (sccm)	酸素 (sccm)
1	55	0.6	0	40	0	0
2		1.6	600	40	0	0
3		2.7	600	100	0	0
4		5.3	800	150	0	0
5		6.7	1000	200	0	0
6		8.0	2000	300	15	0
7		9.3	2500	400	15	0
8		11.0	3000	472	15	0
9		13.3	3500	475	15	0
10		14.6	4000	475	15	5
11		実験条件 により変更	5000	実験条件 により変更	実験条件 により変更	実験条件 により変更
12						
19						
20						
21			4500	475	10	2
22			4000	475	10	2
23		13.3	3500	475	0	0
24		12.1	3000	450	0	0
25		11.0	2500	400	0	0
26		9.3	2000	300	0	0
27		8.0	1000	200	0	0
28		5.3	800	150	0	0
29		2.7	600	100	0	0
30		2.7	0	100	0	0
30	0	0	0	0	0	0

本実験で使用したマイクロ波プラズマ CVD 装置でのスタート・終了時の電力・ガスの変化を表 3-2 に示す。本実験装置のレシピはステップ 1～ステップ 30 の工程で組まれている。実際に成膜するステップは 12～19 である。なお、成膜時間は実験の条件によって任意に変える事ができる。

行った実験は圧力、ガスの濃度を次のように設定して行った。圧力 15kPa・16kPa 時に ~ 条件で 1 回ずつ行った。条件を表 3-3 に示す。これまでダイヤモンドの人工合成に關しての研究で参考になっている、バッハマンの研究データ【1】を図 3-1 に示す。彼が行った実験結果により炭素、水素、酸素のガスの合成割合によって出来上がる物質が違ふ。なお図で黒くなっている場所がダイヤモンドのできる条件である。灰色の部分はダイヤモンド以外の炭素同素体が、白い部分は何もできない事を表している。また、本実験で設定した条件を図 3-1 の拡大図を図 3-2 に示す。

	水素	メタン	酸素	総流量
	97%	2%	1%	500sccm
	96%	3%	1%	500sccm
	95%	4%	1%	500sccm

7

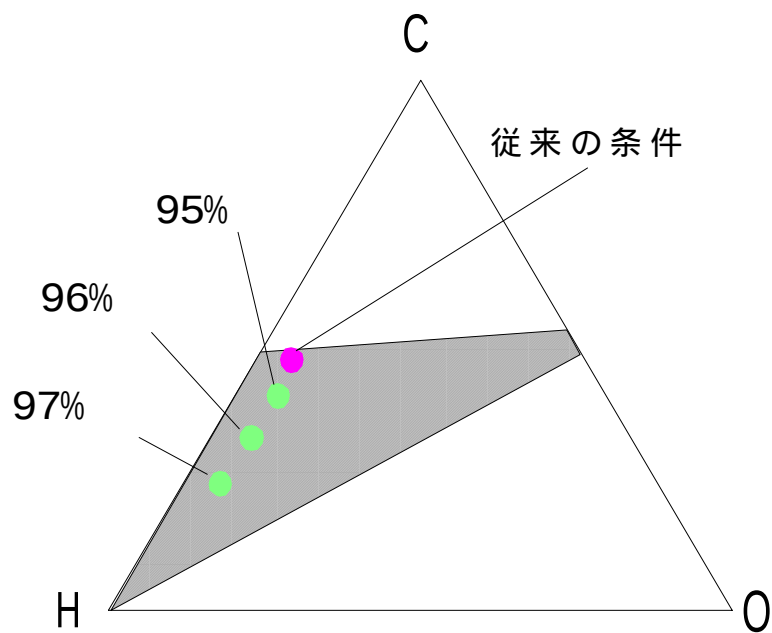


図 3-2：図 3-1 の拡大図

3-2-4、評価方法

実験結果の評価方法は、SEM を用いた。重点的に観察したのはダイヤモンドの自形面の形成とシリコン基板の表面である。

3-3、実験結果

16kPa・15kPa 圧力時 条件の結果はシリコン基板が水素によりエッチングされている事が分かった。ダイヤモンドの残りも確認できなかった。エッチングされたシリコン基板の SEM 写真を図 3-3 に示す。

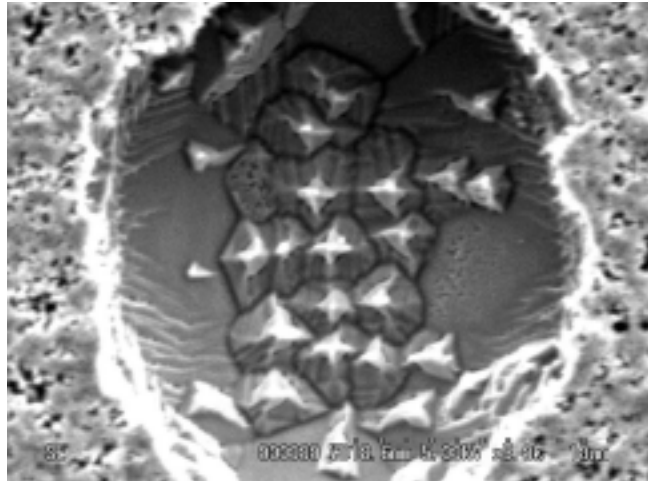


図 3-3：水素プラズマによりエッチングされ穴が開いたシリコン基板

16kPa・15kPa 圧力時の 条件の結果は基板がまばらに黒く焦げている。洗浄後の傷付け処理時のダイヤモンドの残りは確認した。この条件ではダイヤモンドが成膜出来ないと判断した。洗浄時に残ったダイヤモンドのエッチングされた SEM 写真を図 3-4 に示す。

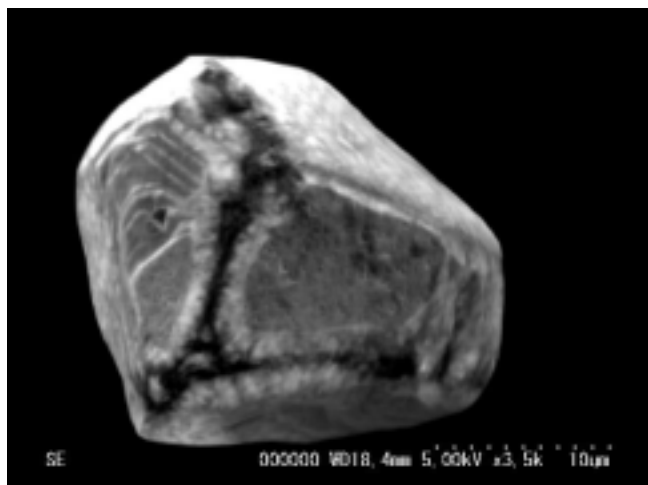


図 3-4：エッチングにより角が取れたダイヤモンド

16kPa・15kPa 圧力時 条件の結果は今までのと比べ自形面が形成されたダイヤモンドが成長した。またこの条件によりチャンバー内に汚れが付く結果となったが、この条件の実験だけダイヤモンドが成長した。基板にダイヤモンドが成長している SEM 写真を図 3-5 に示す。

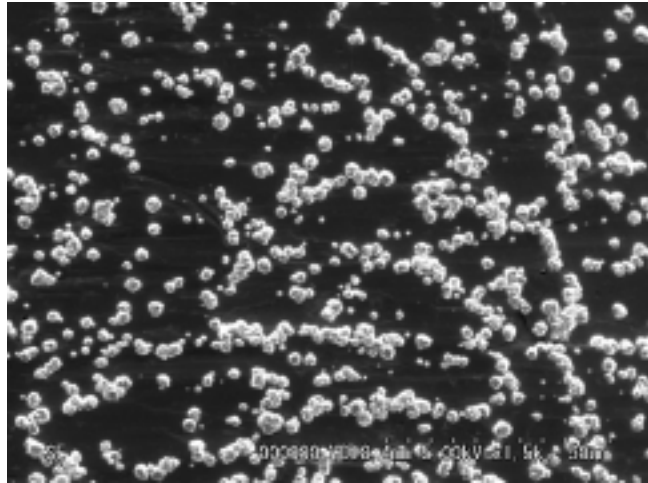


図 3-5：均一に成長したダイヤモンド

の結果は水素の組成が多めに設定されていたために、ダイヤパウダーとシリコン基板自体がエッチングされ穴が開いたようになってしまった。の結果はシリコン基板はエッチングされなかったがダイヤパウダーはエッチングされてしまった。の結果はシリコン基板に均一にダイヤが成長した。

3-4、酸素プラズマによるクリーニング

合成実験中にダイヤモンド成膜装置チャンバー内部の石英ガラスに炭素と思われる汚れが付着しているのが見つかった。(図 3-6)

マイクロ波の入り口である石英ガラスに汚れが付着すると、チャンバー内の原料ガスにマイクロ波が伝わらずに、汚れにパワーが集中してしまい、その結果石英ガラスが割れてしまう危険性が生まれてしまう。



図 3-6：石英ガラスに付いた汚れ

この汚れを除去するためにマイクロ波プラズマ CVD 装置をマニュアルで操作し、酸素プラズマを発生させ、炭素と酸素を化学反応させ汚れを除去する実験を行った。汚れの場所を図 3-7 に示す。

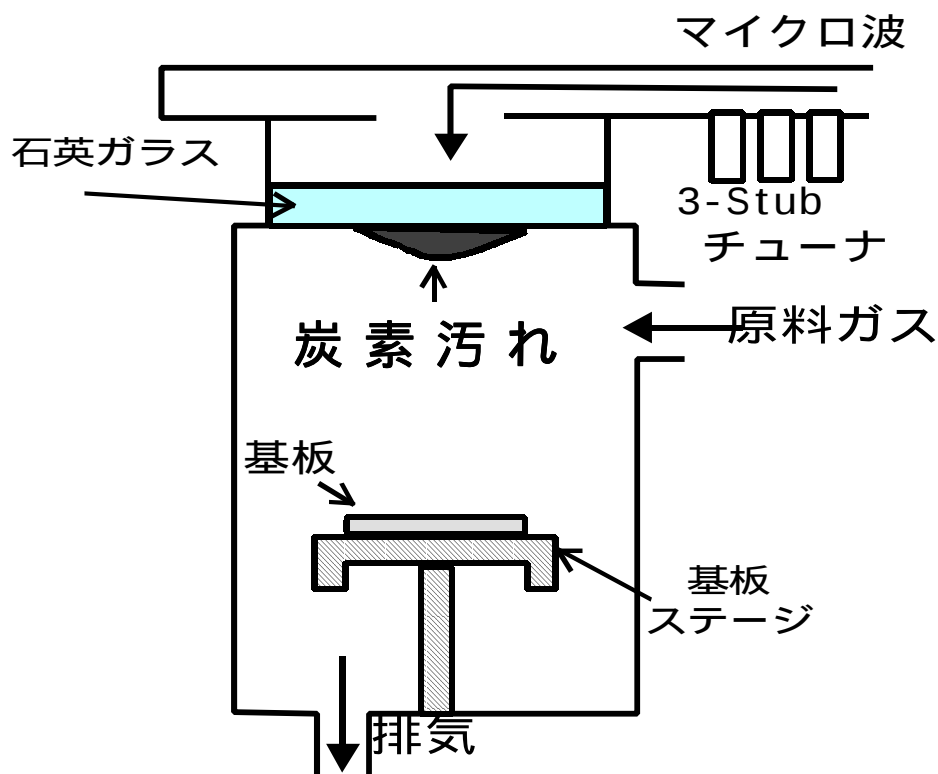


図 3-7：チャンバー内の石英ガラスに付着した汚れ

汚れが付く条件は表 3-3 の 条件である。この条件は他の条件よりメタンの量を増やしているため、排気の際炭素系化合物が完全に排気できなかった可能性がある。しかしながら、この条件はガス濃度及び圧力を設定して行った実験の中で、一番形の良いダイヤモンドが付いた条件でもある。

酸素プラズマを発生させるために、マニュアルで圧力・マイクロ波のパワーを調整し、パワーを決定した。条件を表 3-4 に示す。

表 3-3：酸素プラズマの条件

マイクロ波	圧力	酸素(sccm)	ステージの高さ(mm)
1500W	6.6kPa	30	40

なお、このパワーに決定したのは、このパワー以上に出力するとマッチングが取れないため、これ以上、上げられなかったためである。

酸素プラズマは合計約 5 時間程行い、チャンバー内の汚れは行う前に比べれば、かなり取り除く事ができた。汚れの取れ方は外側の輪郭が少しずつ取れていた。完全に汚れを取り除くにはこれからおよそ 24 時間程度かかると予想される、定期的にチャンバーを酸素プラズマで掃除すれば、安定した成膜が可能と予想される。

また、酸素プラズマを発生させる際、マニュアル制御ではなく、自動制御の流れも組めたので、これからはマニュアル制御はあまり使わなくなると予想される。

参考文献

【 1 】 Diamond and Related Materials Vol.1 (1991)

第一章 Bachmann による C-H-O ダイアグラム

第4章

タングステン針への成膜

タングステン

タングステン[tungsten]:[(ドイツ) Wolfram] クロム族に属する遷移元素の一。元素記号 W 原子番号 74。原子量 183・84。重石として中国に多産する。光沢ある灰色の固体。融点は摂氏 3680(3407) $\pm$ 20 と単体中最高で、電球・電子管のフィラメント・電極等に用いる。タングステン金属を純粋に生成すると非常にやわらかいが、不純物を混入するとかたく、もろくなる。【1】

4-1、成膜条件

装置図を図 4-1 に示す。

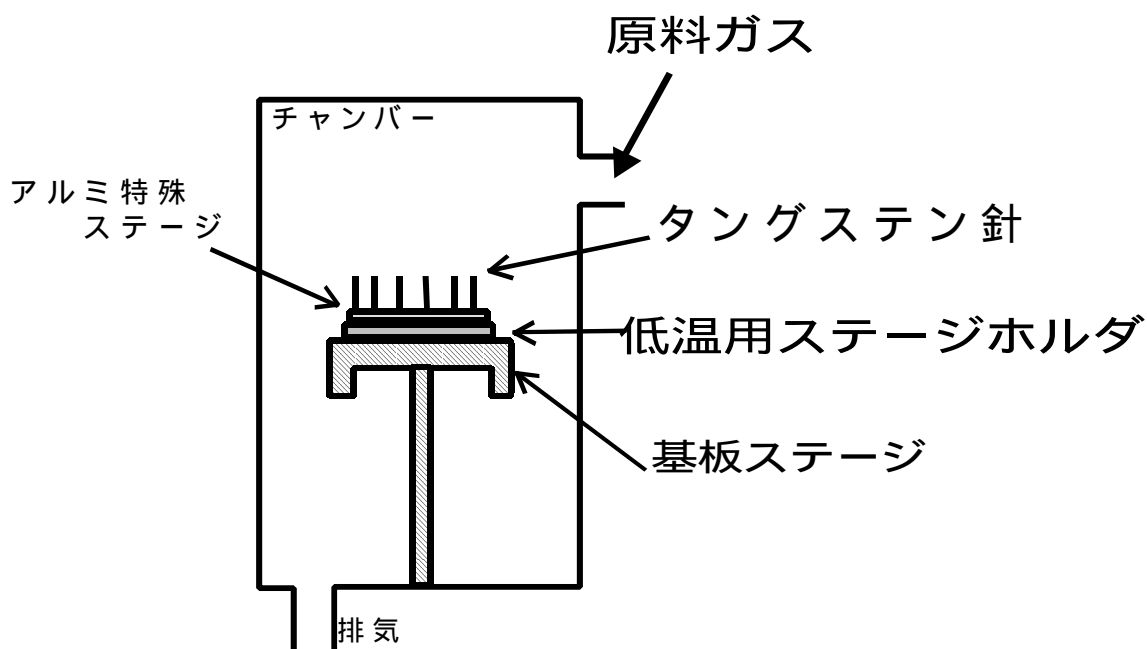


図 4-1：特殊ステージ上のタングステン針の配置

図 4-1 のようにタングステン針を特殊ステージ(アルミステージ)の上に指し、針先にダイヤモンドを成膜する実験を行った。

成膜実験は計 4 回、そのうち 1 回目に関しては予備実験で水素プラズマの雰

囲気で数時間さらした針をそのまま使っている。これは、ダイヤモンド成膜装置で自動運転を行うと、温度が上昇すぎてアルミステージが融解すると判断し、マニュアル操作でのパワーの調節が必要だったためである。そのため、水素プラズマで温度を測定し実験条件を決定した。

予備実験・1 回目の針の数は一番下を刺さずに残し他は全部刺してある(52穴中48穴)。(図 4-2)

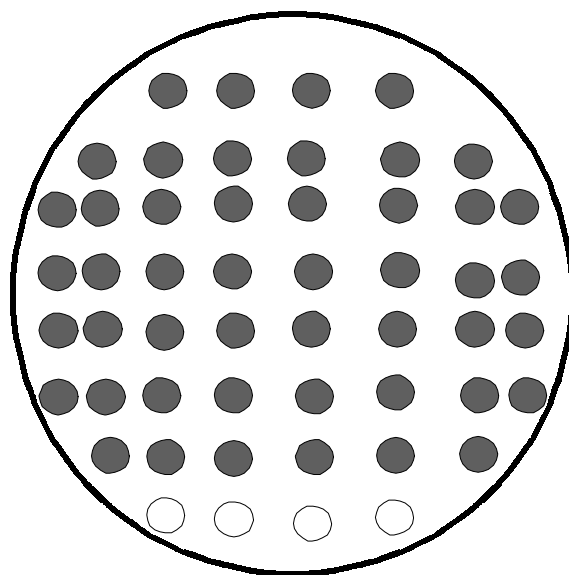


図 4-2：針の刺してある場所(48/52)

2～4 回目の成膜実験は針の数を減らして 8 本にしている、(図 4-3)

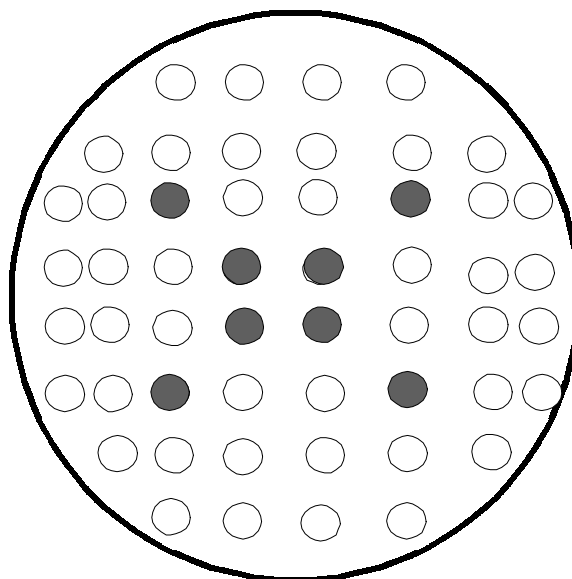


図 4-3：針の刺してある場所(8/52)

また温度が上がりすぎるとアルミステージとタングステン針が融解すると判断し、ステージホルダは低温用を用いた。チャンバー内のステージの高さも調節し、温度の上がり過ぎを予防している。

予備実験により出せるマイクロ波パワーは1000Wになり、各パラメータも1/5に変更して行った。成膜時間は一律1時間である。条件を表4-1に示す。

表 4-1：成膜条件

	マイクロ波	圧力	水素	メタン	酸素
予備	500～1000W	1.33～16.6kPa	20～40sccm	—	—
1回目	1000W	15.9kPa	95	4	1
2回目	1000→500W	15.9kPa	95	4	1
3回目	1000W	6.6kPa	95	4	1
4回目	1000W	6.6kPa	95	4	1

3回目以降圧力下げたのは針を減らし安定させるためである。2回目の実験1000Wで行ったらタングステンの針先が白く光だし融解する危険があったので500Wにパワーを下げた。

3回目と4回目との違いはタングステンの針を有機洗浄・傷付けしたかしかないかである。

4-2、実験結果

4-2-1、予備実験

水素プラズマにより外側のタングステン針が過熱し、溶けて丸くなった(図4-4)。図4-4を拡大したSEM写真を図4-5・図4-6に示す。針先が溶け球状に変化する際に表面に幾何学模様のように変化したSEM写真を(図4-7)に示す。内側に刺していたタングステン針はマイクロ波のパワーが集中せずに針のままであった(図4-8)。この事により、ステージ中心に針を刺す事により針先を溶かさずに成膜出来ると判断した。

球状に変化したタングステンは電子放出分析実験の際の電極に応用できる。

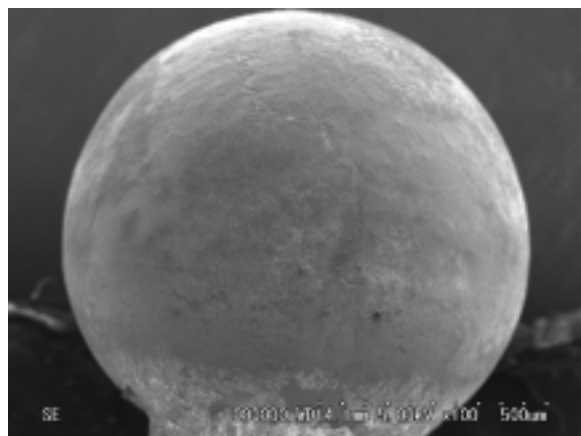


図 4-4：外側のタングステン針で針先が溶けて球状に変化している。

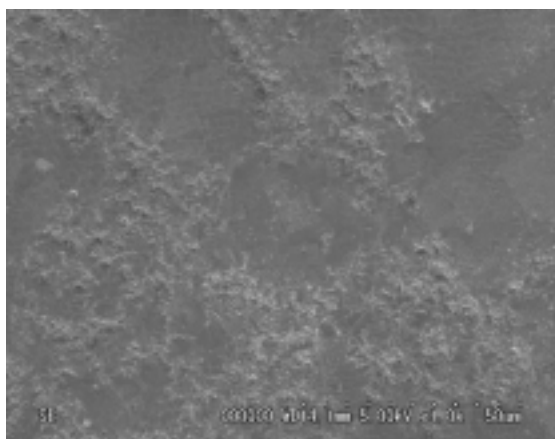


図 4-5：球状のタングステンの表面を拡大した。

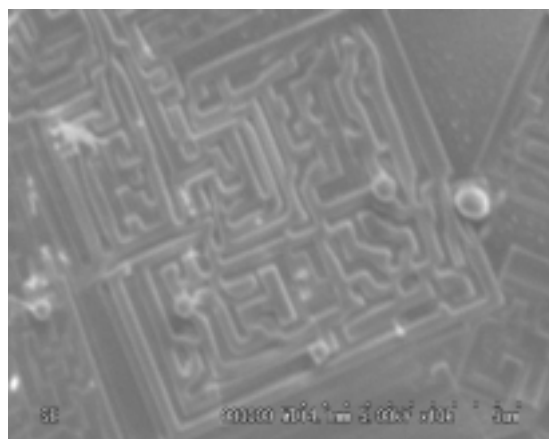


図 4-6：さらに図 4-5 を拡大、再結晶の際に模様ができたと考えられる。

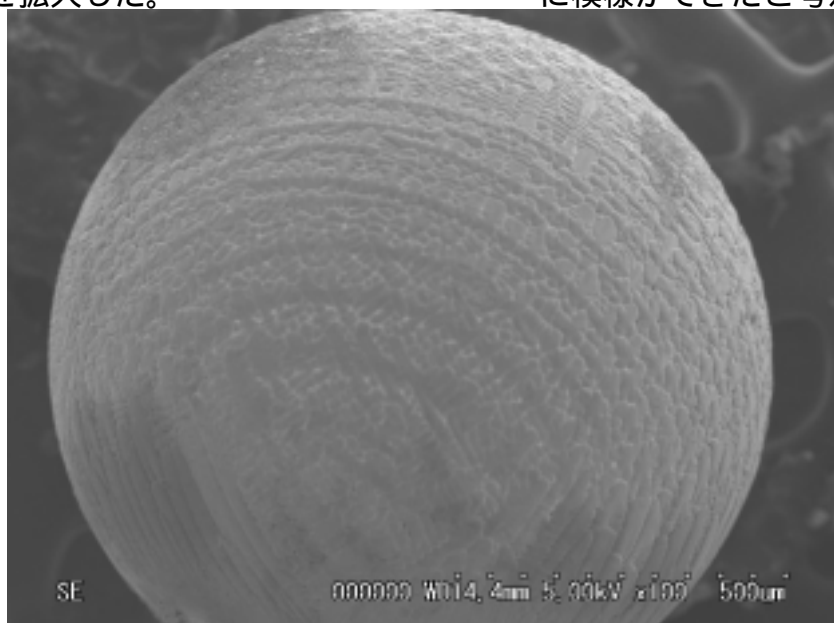


図 4-7：針先が溶け、球状に変化する際にできた幾何学模様。

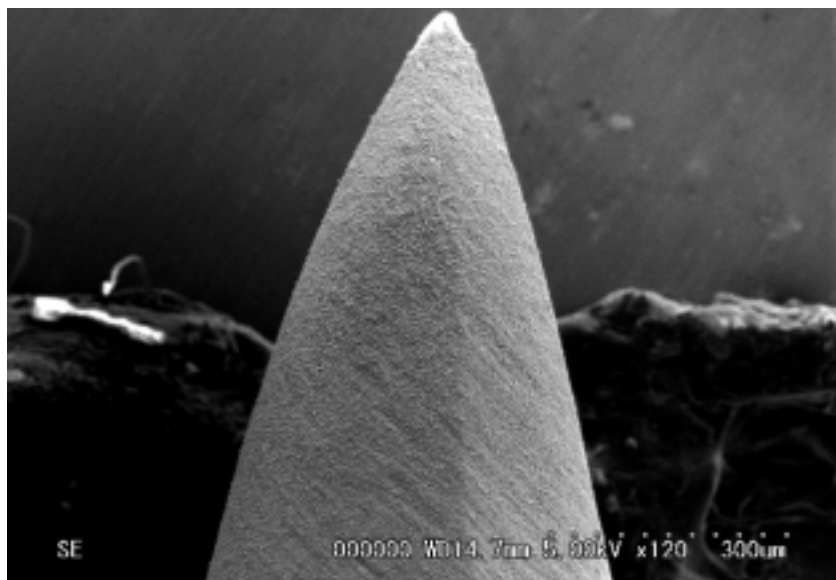


図 4-8：中心付近のタングステン針

4-2-2、1 回目の成膜実験

結果は一部針先にダイヤモンドが成長したが、針先より下のほうにダイヤが成長している場合が多かった(図 4-9)。成長する際タングステンの溝に沿って、ダイヤモンドが成長している針が多かった(図 4-10)。

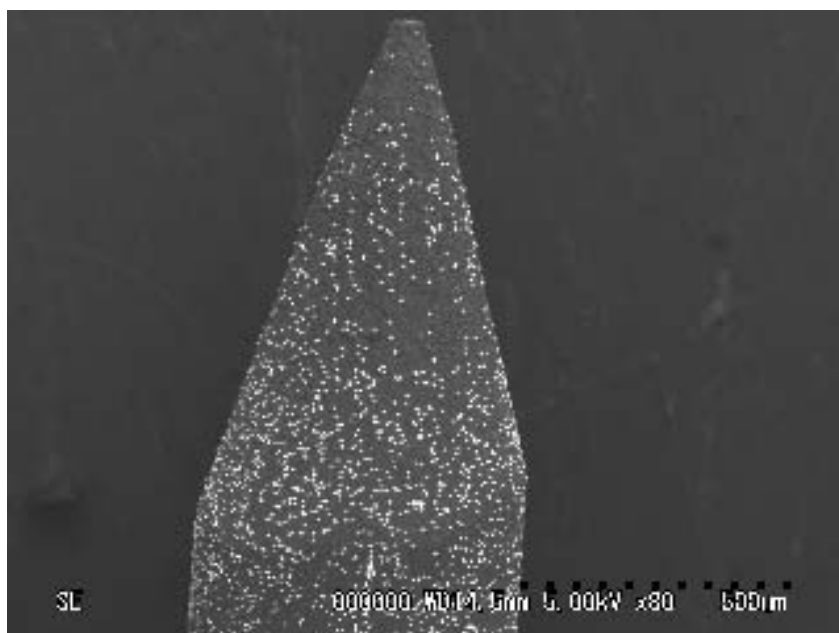


図 4-9：比較的針先にダイヤモンドが成長した針の SEM 写真。針の位置は中心付近である。

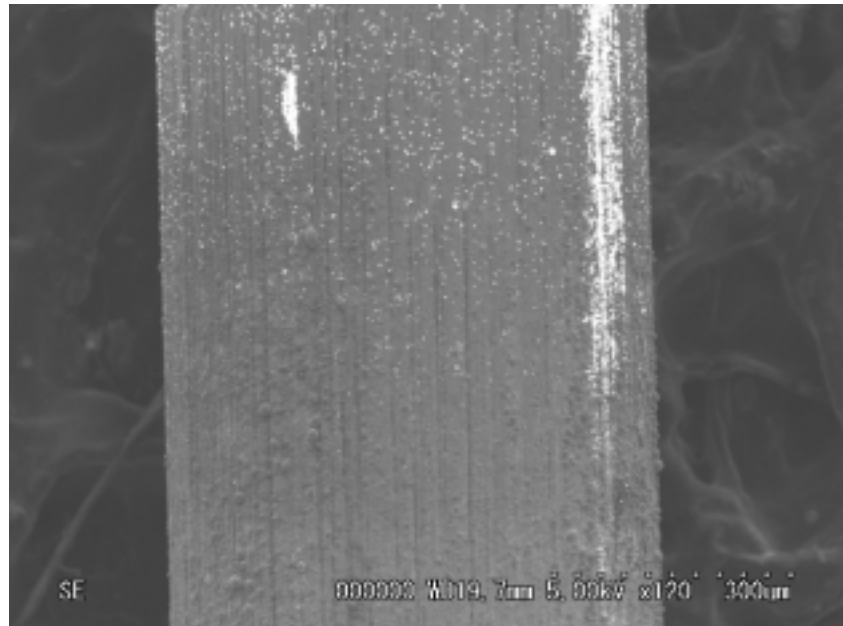


図 4-10：針先より下に成長したダイヤモンド

4-2-3、2 回目の成膜実験

結果は針の本数を減らしたために急激に温度が上がり、温度が不安定になった。そのため低いパワーでの成膜になった。また、針の先端にダイヤモンドが少ししか付いていなかった。特徴的な針は見つからなかったが、針先頂点(図 4-12)、タンゲステンの溝に入り込んだダイヤモンドの SEM 写真を(図 4-13)に示す。ダイヤモンドの分布はまばらで成膜とは言えないが、ダイヤモンドの形は悪くないと判断した(図 4-14)。

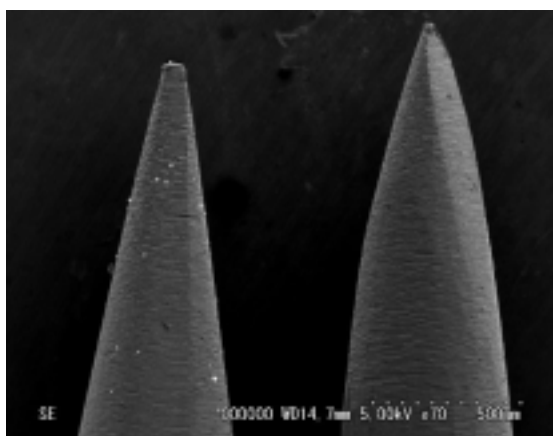


図 4-11：針先全体の SEM 写真。

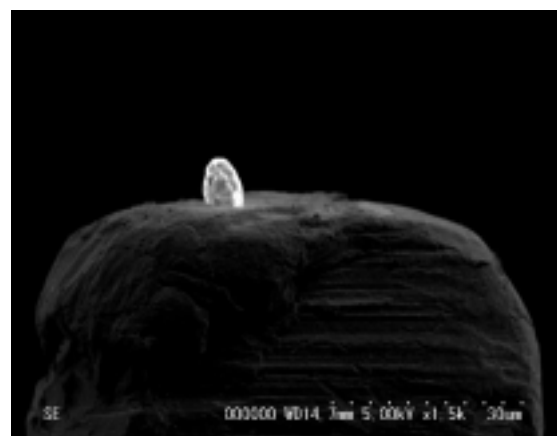


図 4-12：左写真・左側針の頂点部分の SEM 写真。

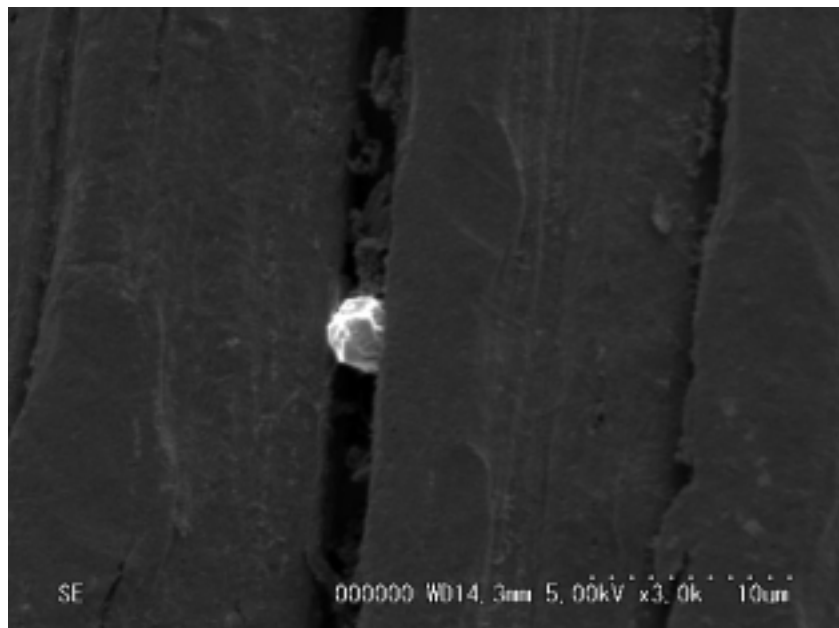


図 4-13：溝の間に成長したダイヤモンドの SEM 写真

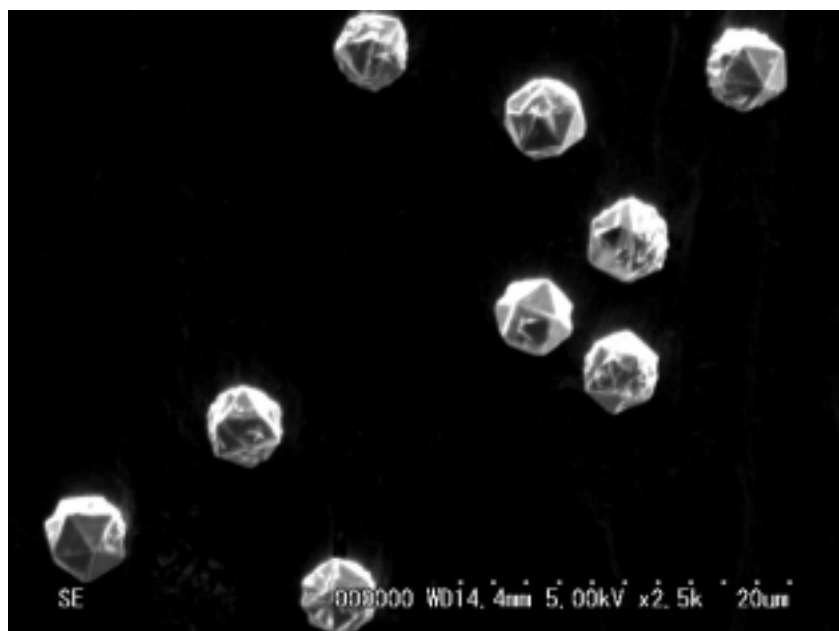


図 4-14：ダイヤモンド粒の拡大写真

4-2-4、3 回目の成膜実験

結果は成膜中の温度が安定していたため、安定した結果が得られた。しかし、針先にダイヤモンドが成長したがまばらだった(図 4-15)。また、針下の溝に沿ってダイヤモンドが成長していた針が多かった(図 4-16)。

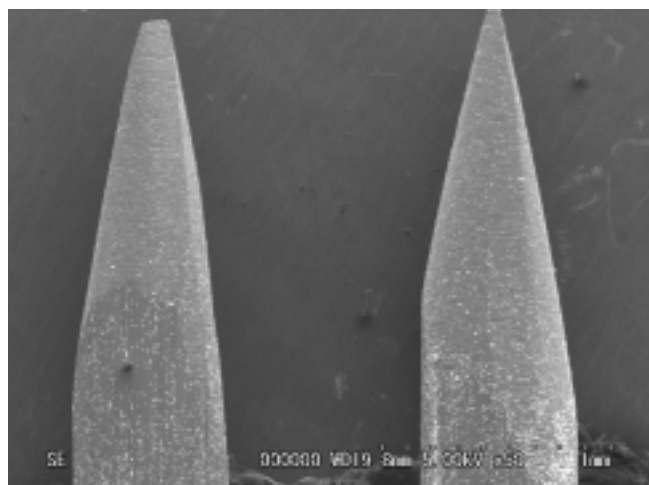


図 4-15：針先の SEM 写真。

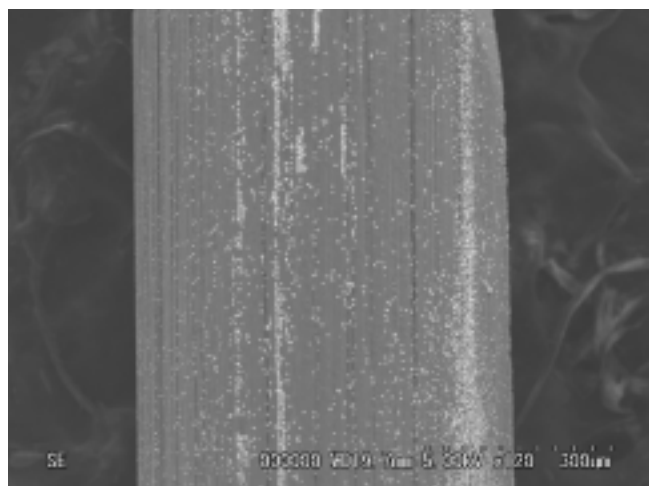


図 4-16：針下の溝に成長したダイヤモンドの SEM 写真。

4-2-5、4 回目の成膜実験

結果は針の本数を減らし圧力も下げたために温度が安定した。ただし、針は 4 回目のみダイヤモンドで傷付け処理を行っていたためか、これまでの成膜実験の中で一番ダイヤが付いた良い結果になった。縦溝に沿って成長したダイヤ

モンドを図 4-17、その拡大写真を図 4-18 に示す。図 4-19・図 4-20 は針先に成膜できたダイヤモンドの SEM 写真、最もダイヤモンドの厚みがあると考えられる中心の針先の拡大写真を図 4-21・図 4-22 に示す。最後に針先にダイヤモンドが成長したが全体に成長しなかった SEM 写真を図 4-23 に示す。

なお、写真で白くなっている場所がダイヤモンドである。

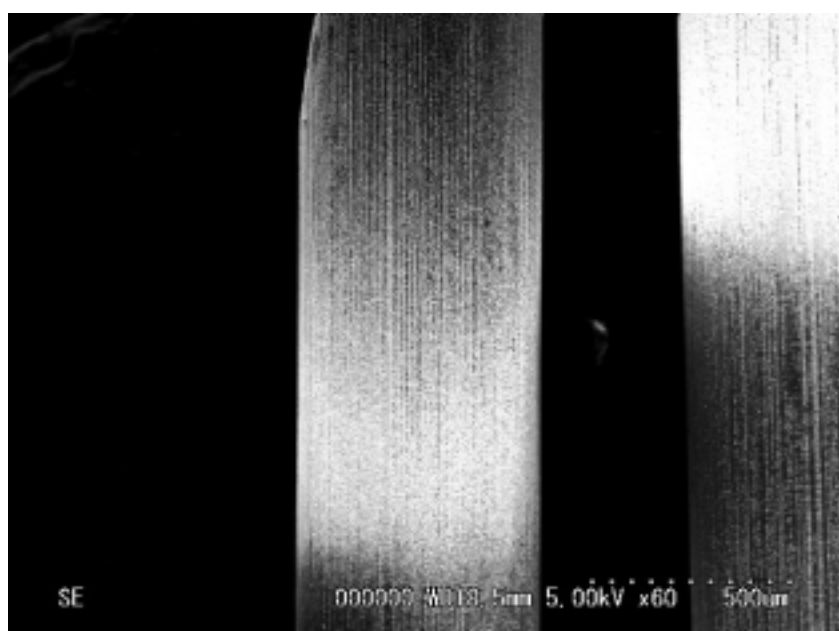


図 4-17：タングステンの縦溝に沿って成長したダイヤモンド

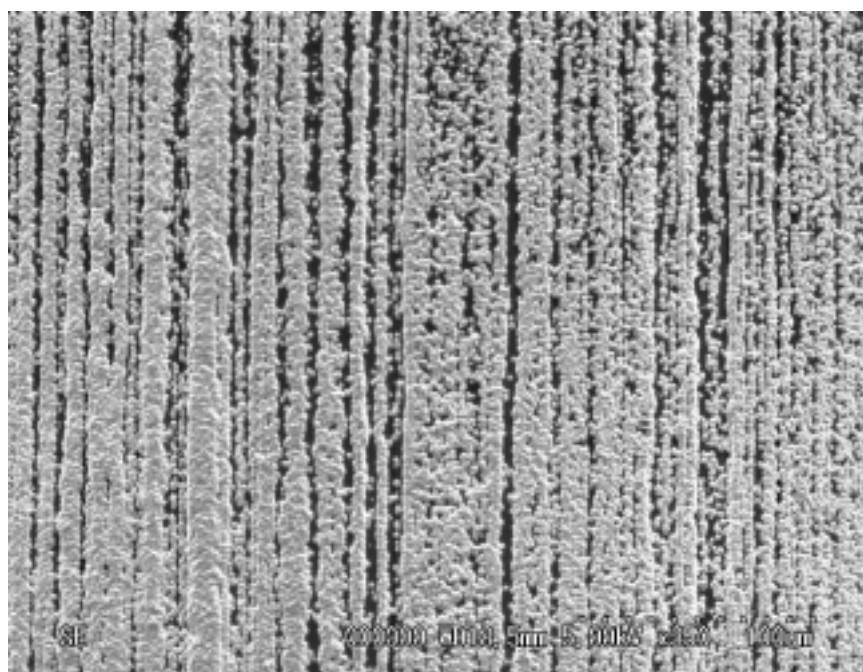


図 4-18：1-1 の拡大写真、規則的にダイヤモンドが並んでいる

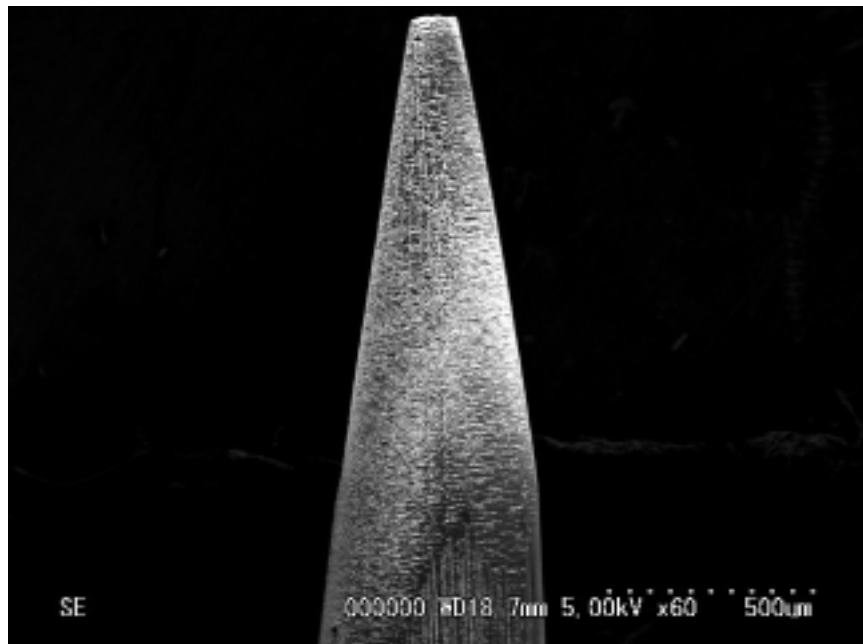


図 4-19：針先全体にダイヤモンドが成長している

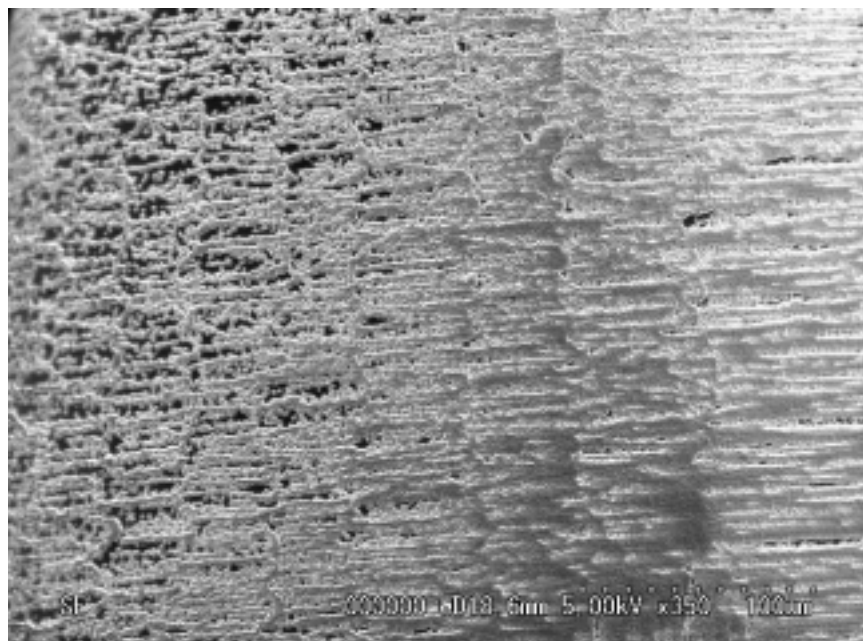


図 4-20：図 4-19 の拡大写真、ダイヤモンドの粒と粒が重なり薄膜を形成している

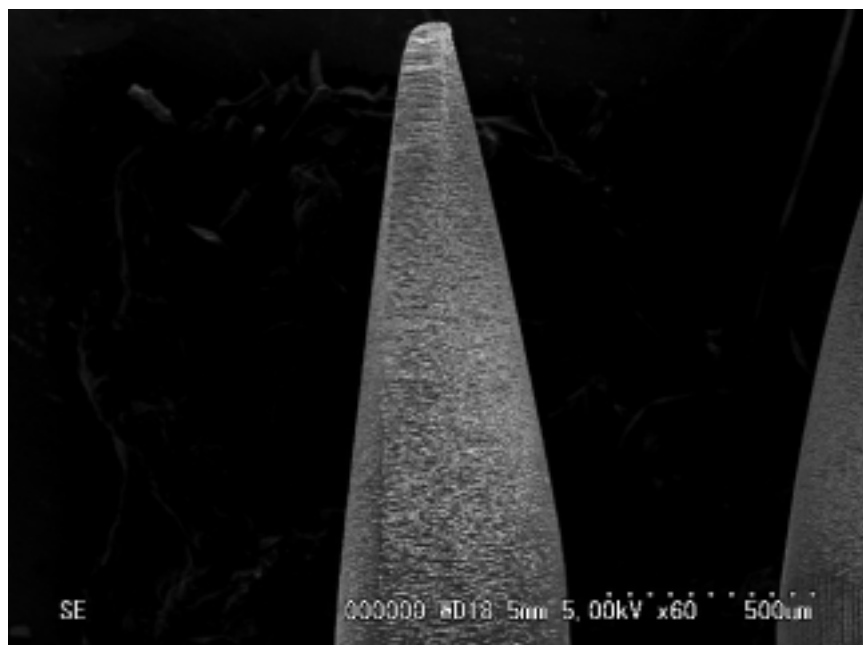


図 4-21：針先全体にダイヤモンドが良く成長している



図 4-22：図 4-21 の拡大写真横溝に沿ってダイヤモンドが成長している。この針は中心の針で他の針よりダイヤの厚みがある

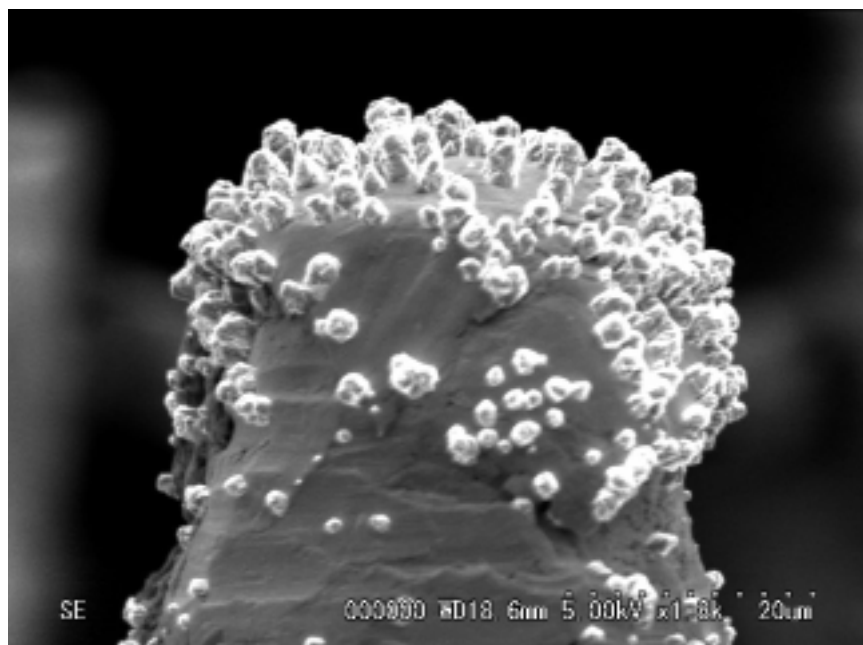


図 4-23：針の頂点に刺さるように成長したダイヤモンド

4-3、まとめ

これまでの実験を踏まえ、4 回目に行った成膜実験で針先にダイヤモンドを成膜する事ができた。補足としてタングステン針を有機洗浄し、ダイヤモンドパウダーで傷付け処理を行った方が良い結果を得られた。4 回目の実験条件で、長時間成膜を続ければ針先ではなく針全体にダイヤモンドを付けることも可能と考えられる。

参考文献

- 【1】桜井弘：元素 111 の新知識、株式会社講談社、304 ページ(1997)

第 5 章

結論

本研究ではマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、シリコン基板及びタングステン針へのダイヤモンド成膜を行い、合成条件の最適化を行った。ここに、本研究及び実験で得られた結果を要約して本論文の結論とする。

(1) 実験により得られた最適な合成条件は、

圧力	水素	メタン	酸素	総流量
15kPa ~ 16kPa	95%	4%	1%	500sccm

となった。ただし、この条件ではダイヤモンドの自形面などが確認できる良いダイヤモンドが成膜できる反面、チャンバー内の石英ガラスに汚れが付く条件でもある。

(2) タングステン針への成膜に関しては、上記で述べた最適化条件のガス組成を使用し、タングステン針を有機洗浄しダイヤモンドパウダーで傷付け処理を施した後、マイクロ波パワーを 1/5 程度に設定し、成膜実験を行うとダイヤモンドが針先に成膜できる良い結果を得られた。長時間同じ条件で成膜したら効率よく成膜が行えると考えられる。

(3) 酸素プラズマ発生の自動制御が可能になったので任意の時間、酸素プラズマによるチャンバーのクリーニングが可能になった。また、最適化された条件で成膜を行い、チャンバーが汚れたら酸素プラズマで掃除をするというサイクルを組むことができる。

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。

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、河津哲教授、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院工学研究科基板工学専攻 電子・光システム工学コース 富士敬司氏、その他の先輩方、高知工科大学工学部 電子・光システム工学科、青木祐典氏、松久治可氏、朝山淳哉氏に感謝いたします。