

特別研究報告書

ダイヤモンド合成のためのマイクロ波直流 重畳放電プラズマ CVD 法

A Microwave and DC Hybrid Plasma CVD Method for Diamond Growth

指導教員

八田 章光 助教授

報告者

学籍番号:1055095

氏名:富士 敬司

平成 15 年 2 月 12 日

高知工科大学 電子・光システム工学コース

目次

第1章 序論

1.1 研究の背景	1
1.1.1 ダイヤモンドの市場	
1.1.2 求められる高速合成	
1.2 研究の目的と意義	2
図	4

第2章 マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法

2.1 CVD 法の概略	5
2.1.1 ダイヤモンド合成の歴史	
2.1.2 ダイヤモンドの形成と水素の関係について	
2.2 主な CVD 法の説明と問題点	6
2.3 マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法について	8
図	10

第3章 プラズマの生成

3.1 マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法装置	12
3.1.1 マイクロ波電力の供給	
3.1.2 ガス供給・排気系	
3.1.3 反応部	
3.1.4 直流電力の供給	
3.1.5 マイクロ波プラズマ CVD 装置からの改造点	
3.2 プラズマの生成と放電特性	14
3.2.1 実験方法	
3.2.2 マイクロ波プラズマの生成	
3.2.3 マイクロ波直流重畳放電プラズマの生成	
3.2.4 電流 - 電圧特性	
3.3 まとめ	18
図表	19

第4章 ダイヤモンド合成

4.1 合成実験	33
4.1.1 イオン衝撃による成長阻害の解決策	

4.1.2	合成前予備実験	
4.1.3	合成手順	
4.2	生成物質の評価	35
4.2.1	圧力を上げて合成した場合	
4.2.2	基板をアノードにして合成した場合	
4.3	まとめ	36
図表		37
第5章	イオン衝撃に関する考察	
5.1	理論的観点から	45
5.2	陰極降下電圧の観点から	47
第6章	結論	49
参考文献		50
付録		52
研究業績		54
謝辞		55

第 1 章

序論

1.1 研究の背景

1.1.1 ダイヤモンドの市場

一般的に、ダイヤモンドのイメージはアクセサリなど宝石としての印象が強く、人々はそのきらめきに魅了されてきた。ダイヤモンドは物性的に非常に優れた物質であり、宝石としての価値だけではなく、その優れた物性からさまざまな分野での応用が期待されている。

ダイヤモンドは、地球上に存在する物質中で、最も高硬度、高ヤング率であり、また熱伝導率も銀の約 7 倍と最も高い。さらに赤外から紫外までの広透過波長範囲といった光学的特性、また耐化学薬品性に優れている⁽¹⁾。

この優れた性質を生かした製品が実用化、また実用化が期待されているものの、切削工具などダイヤモンド工具としての利用以外はまだ手探り状態であるのが現状であり、高コストが障害になり実用化が妨げられている。

現在、広く市場に出ているダイヤモンド工具の生産額は年 600 - 800 億円程度⁽²⁾であるが、CVD (Chemical Vapor Deposition : 化学気相堆積) ダイヤモンドに限っての年間販売額は約 8 億円程度でしかない⁽³⁾。ダイヤモンド製品は製造コストがネックになり、性能に見合った価格で提供されていなく、市場が非常に狭いのが現実である。例えば、ダイヤモンドヒートシンクとしての利用は、BeO(二酸化ベリリウム)と比較し熱伝導が 5 - 15 倍に対してコストは 10 - 100 倍かかっている⁽⁴⁾。単純にコストを現在の 10 分の 1 程度に抑えないと需要は高まらない。CVD ダイヤモンドの活躍の場を広げるために、高速合成によって低コスト化することが期待されている。

1.1.2 求められる高速合成

人工ダイヤモンドの合成法としては、高温高圧下で合成する方法と、低温低圧下でガスを化学反応させて合成する方法がある。CVD ダイヤモンドは後者のタイプで、様々な CVD 法で合成されるようになってきた。ダイヤモンドの CVD 法は約 20 年前に確立した方法で、炭素系気体と水素を混合したものを原料ガスとし、そのガスを励起させることで化学反応を起こし、ダイヤモンドを基板上

に成長させる方法である。主な CVD 法として、マイクロ波プラズマ CVD 法、高周波プラズマ CVD 法、熱フィラメント CVD 法、直流放電プラズマ CVD 法、アーク放電プラズマジェット CVD 法などがある。

ここでは最もよく用いられている方法の 1 つで、高品質のダイヤモンド薄膜を合成できるマイクロ波プラズマ CVD 法⁽⁵⁾を簡単に説明する。この方法は、水素やメタンなどの炭素系ガスを原料ガスとし、マイクロ波によりプラズマ状態にし、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⁽³⁾。通常マイクロ波プラズマ CVD 法では、圧力は数 - 十数 kPa 下で合成され、このときの合成速度は 0.2 - 0.5um/h 程度である⁽⁴⁾。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が、この場合ダイヤモンド薄膜の品質が低下する可能性がある。圧力を上げることによっても合成速度は向上させることができるが、単に圧力を上げるとプラズマが収縮し成膜面積が小さくなる⁽⁷⁾。基板全体を覆うプラズマを維持するためには、大電力のマイクロ波が必要になり効率が悪い。

前述したようにダイヤモンド製品の実用化を進めるためにはダイヤモンド合成の低コスト化が必須である。そのためには大面積、高品質のダイヤモンド薄膜を高速合成することが期待されている。マイクロ波プラズマ CVD 法より、圧力 500kPa 下で合成したダイヤモンドが成長速度 500um/h に達したという報告もあるが、成膜面積が 2mm 角ほどであり、実用的とは言い難い。大面積と高速合成が両立する方法が求められている。

1.2 研究の目的と意義

以上の観点より、本研究は高品質ダイヤモンド薄膜の大面積・高速合成を目指し、励起源にマイクロ波と直流を用いた新しいプラズマ CVD 法 = マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法を提案し、開発をすることを目的にする。

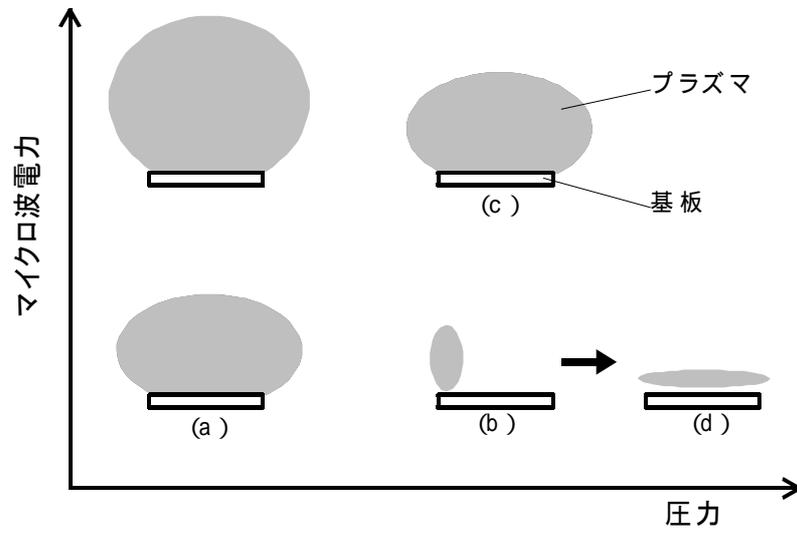
マイクロ波プラズマ CVD 法においては、圧力を上げたほうがダイヤモンドの成長速度が向上するとの期待があるが、圧力を上げると大電力のマイクロ波を必要とし効率が悪い。そこで筆者らは、圧力を上げてダイヤモンドを合成するマイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法を提案した⁽⁸⁾。この方法は、大気圧近くで収縮するプラズマをマイクロ波と直流を供給することにより制御して、ダイヤモンドを広い面積で高速成長させることができると期待される。図 1.1 にマイクロ波プラズマとマイクロ波直流重畳プラズマの概念図を示す。マイ

マイクロ波プラズマ法で放電させた場合、(a)に示すようにプラズマは3次元的に体積の大きなプラズマが発生する。圧力を上げて合成しようとする、(b)に示すようにプラズマが収縮し、基板の一部にしか当たらない。基板全体を覆うようにプラズマを発生させるためには、(c)に示すようにマイクロ波電力を高くする必要がある。しかしCVDするのは基板表面のために、マイクロ波プラズマのように大きな体積のプラズマは無駄である。そこで、マイクロ波直流重畳放電プラズマ法で放電させた場合、(d)に示すようにマイクロ波電力を抑えつつ、基板の表面に2次元のシート状にプラズマが広がるのではないかと考えた^(8, 9)。このプラズマ生成技術をダイヤモンド気相合成に応用することにより合成コストの大幅な削減が期待できる。

本論文は、筆者が平成13年工学部電子・光システム工学科4年次に、大学院工学研究科博士後期課程の住友卓氏(現ウシオ電機)と協力して始めた研究を、その後筆者が単独で継続、発展させた成果である。筆者の卒業論文、及び住友氏の博士論文では、13kPa下でマイクロ波電力と直流電力を供給し、基板をカソードとしてシート状プラズマの発生が成功したが、ダイヤモンド合成には至らなかったことを報告した。ダイヤモンドが合成出来ない問題点として、イオン衝撃による成長阻害が考えられ、解決策として圧力を上げることによってイオン衝撃を緩和することが提案された^(10, 11)。

本研究では、イオン衝撃による成長阻害を解決するために、装置を改良し、圧力を上げて合成する方法と、イオン衝撃のないアノード側で合成する方法を提案し、実験を行った結果、後者の方法でダイヤモンドの合成に成功した。

以下に本論文の構成を示す。第2章では、CVD法の概要、現在の主なCVD法を比較、マイクロ波直流重畳放電プラズマCVD法の原理を述べる。第3章では、装置の説明とマイクロ波直流重畳放電プラズマの生成実験について報告する。第4章では、ダイヤモンド合成結果について報告する。第5章では、3章4章で得られた結果を考察する。第6章では実験から得られた知見を総括し、本論文の結論を述べる。



- (a) マイクロ波プラズマ (圧力 6kPa、マイクロ波電力 500W)
- (b) マイクロ波プラズマ (圧力 10kPa、マイクロ波電力 500W)
- (c) マイクロ波プラズマ (圧力 10kPa、マイクロ波電力 5kW)
- (d) マイクロ波直流重畳放電プラズマ

図 1 . 1 プラズマ状態のイメージ図

第 2 章

マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法

2.1 CVD 法の概略

2.1.1 ダイヤモンド合成の歴史

ダイヤモンドの合成技術の歴史をたどると、1955 年にアメリカのゼネラルエレクトリック社が高圧合成法によって人類ではじめてダイヤモンド合成に成功した⁽¹⁾。気相からの合成は、1970 年代に旧ソ連のデリヤギンが化学輸送合成法によって成功している⁽²⁾。この方法はダイヤモンド表面にダイヤモンドと黒鉛を同時に析出させるもので、一時的に反応を止めて黒鉛を取り除いて再び反応させるものだった。CVD 法としては 1982 年無機材質研究所（当時）の松本らによって、メタンを原料とした熱フィラメント CVD 法による合成法⁽³⁾が発表されて以来、これを機に CVD 法によるダイヤモンド合成が盛んに行われるようになった。現在では種々の CVD 法が開発されダイヤモンド合成が行われおり、共通している点は炭素を含む有機ガスを外部からエネルギーを与えることで分離させ、活性化状態にすることでダイヤモンドを合成する。

2.1.2 ダイヤモンドの形成と水素の関係について

ダイヤモンドの合成条件としては、原料ガスに水素で 1%程度に希釈したメタンなどの炭素系ガスを使用し、総流量 100 - 1,000sccm 程度を供給するのが一般的である⁽⁴⁾。CVD ダイヤモンドの形成には原子状水素が必要不可欠である。水素が分解されない条件下ではダイヤモンドは成長されないために、原子状水素を生成するだけのエネルギーをガスに与える必要がある。プラズマ状態下では、化学反応を引き起こす活性化エネルギーが大きく、熱力学的には高温でなければ存在しない化学種を生成して、低温での反応を可能にできる。水素とメタンを使用したプラズマ中には、 CH_4^+ 、 CH_3^+ 、 CH_2^+ 、 CH^+ 、 C^+ 、 H^+ 、 H_2^+ 、 H^+ 、 CH_3 、 CH_2 、 CH 、 C 、 H が化学種として存在し⁽⁵⁾、それらが基板表面に到達すると考えられている。

CVD ダイヤモンドの合成条件下では、炭素の圧力 - 温度の平衡関係から、グラファイトが安定相に位置し、ダイヤモンドは準安定相に位置する⁽⁶⁾。ゆえに CVD 法で合成するときには、グラファイトやアモルファス成分も同時に生成さ

れる可能性がある。その非ダイヤモンド成分である sp^2 、 sp^1 構造の炭化水素を、水素ガスから解離した原子状水素がエッチングする役割をしていると考えられている⁽⁷⁾。これは基板温度が 700 - 900 において、ダイヤモンドの成長速度がエッチング速度より速く、かつ非ダイヤモンド成分のエッチング速度が成長速度より速いために、実際には非ダイヤモンド成分は成長することがなく、または成長したとしてもエッチングされることで、結果的にダイヤモンドだけが選択的に析出される。化学輸送合成法では反応を一時的に止めて析出される黒鉛を取り除かなければいけなかったが、CVD 法ではキャリアガスに水素を用いているため、反応を止めなくても連続してダイヤモンド合成をすることが可能である。

2.2 主な CVD 法の問題点

【マイクロ波プラズマ CVD 法】

この方法は、励起源としてマイクロ波を用いることで気体をプラズマ状態にし、化学反応を促進させることによりダイヤモンドを合成する。一般論として、通常では高温でのみ起こる化学反応が、プラズマ中では非平衡状態で電子だけが高温になるため、分子と高エネルギーの電子との非弾性衝突により、化学反応を促進することが可能になる。マイクロ波プラズマは高周波プラズマと比較して、プラズマ中のイオンに与える運動エネルギーが小さいためにイオンはほとんど振動せず、電子のみが振動した状態になるので電子温度が高い。

マイクロ波プラズマ CVD 装置の概要図を図 2.1 に示す。(a) は石英の放電管を短形導波管の電界方向に貫通させたタイプで無機材研型⁽⁸⁾と呼ばれる装置である。(b) は米国 ASTeX 社が開発した CVD 装置に代表されるタイプで、石英窓越しにマイクロ波を発振させて、金属の真空容器内で気体を励起させる方法⁽⁹⁾である。

無機材研型での放電条件は、石英管径 30 - 100mm、圧力 3 - 5kPa、周波数 2.45GHz のマイクロ波を使用、電力は 500W - 1kW 程度である。この装置は、短形導波管内の定在波を利用し、定在波の腹の位置に石英放電管を通すことで基板の周囲にだけプラズマを発生させることができる。圧力 5kPa、マイクロ波電力 500W、水素に対してのメタン濃度 0.5% で CVD したときの成長速度は 0.2 - 0.5 μ m/h 程度であり、基板は直径 20mm 程度が限界である。

一方 ASTeX 型 CVD 装置は、石英窓で放電しないようにプラズマを含めた電界分布を計算した設計で、周波数 915MHz か 2.45GHz のマイクロ波を使用し、

電力は 2.45GHz で最大 5kW、915MHz で最大 100kW が入力できる。この装置では十数 kPa の圧力で均一なプラズマ生成を実現できるため、研究開発用で成長速度 0.5 - 7um/h、基板径 50mm、生産用では成長速度 15um/h、基板径最大 200mm の範囲で成長できる⁽¹⁰⁾。無機材研型 CVD と比較し、高速かつ大面積に合成できるが、圧力が高く反応管が大きくなるために大電力のマイクロ波が要求される。またいずれのタイプにせよ、出力の数%しかガスに伝わらないという効率の悪さの問題がある。

【高周波プラズマ CVD 法】

この方法は、マイクロ波よりも周波数の低い 13.56MHz のラジオ波で励起させてダイヤモンド合成することができ、容量結合型と誘導結合型と呼ばれる 2 つのタイプに分かれる。2 つの平行平板電極間に基板を置く容量結合型では、電極間に 20 - 100W の RF 放電させるが、電子温度、電子密度ともに低く良質のダイヤモンドを合成することは困難⁽¹¹⁾であり、現在のところ DLC (Diamond Like Carbon) 膜にダイヤモンド微粒子が混在する膜が生成される⁽¹²⁾。一方誘導結合型と呼ばれるタイプは、反応容器の外側にコイルを巻きつけ、そのコイルに高周波電界を印加する。この方法では、電子密度が高いために原料ガスとの衝突回数が増え、ラジカルが多く生成することによってダイヤモンドが合成される。合成条件は、ガス圧力 0.5kPa - 3kPa 程度で、0.5 - 1kW の高周波電界を印加することにより、数 um/h の合成速度が得られている。

マイクロ波プラズマ CVD 法と同様、出力の数%しかガスに伝わらないという効率の悪さが問題である。

【熱フィラメント CVD 法】

この方法は、フィラメントを 2000 程度に加熱することで、主な原料ガスである水素とメタンを熱分離させてラジカルを発生させる⁽³⁾。この方法では加熱されたフィラメント近くにラジカル種が発生するために、それが基板に到達するためにはフィラメントと基板間の距離を 10mm 程度にしなければいけない⁽¹³⁾。多量のラジカルを基板に供給するためには距離をできるだけ近づける必要がある。

合成条件はガス圧力 1 - 10kPa で、水素に対するメタン濃度を 0.3 - 5%程度にすることにより、1 - 5um/h の合成速度が得られ、基板には微結晶からなるダイヤモンドが成長する。この方法の欠点は、高温になった熱フィラメントが不純物としてダイヤモンドに混入する問題点があるが、装置が容易なために現在市場に出回っている CVD ダイヤモンド製品はほとんどがこの方法で合成されている⁽¹⁴⁾。

【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 2.2 に示す。設置した基板側をアノードにし、カソード側に直流の高電圧を印加してプラズマを生成する。このとき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自身がアノードになる。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しまうとダイヤモンドが絶縁体となっているため、アノードとして成立しなくなり再度放電ができなくなる。

合成条件はガス圧力を 26kPa、メタン濃度 1%、電圧 1kV、電流 400mA 程度で、1 - 20um/h 程度の合成速度が得られている。

【アーク放電プラズマジェット CVD 法】

この方法は、直流放電プラズマ CVD 法の放電領域である異常放電グロー領域よりも電流値の高いアーク放電領域でダイヤモンドを合成する。アーク放電を利用することで、多量の原料ガスを効率よく解離させ、ラジカルな生成物を再結合しないように、ジェット状プラズマを発生させる。

アーク放電は大気圧に近い圧力でも比較的容易にプラズマを発生することができるために、ガス圧力 100kPa 程度にて、電圧 60 - 100V、電流 10 - 50A の条件下で 180um/h の成長速度を得ている⁽¹⁵⁾。また電極を改良することにより、電圧 105V、電流 90A にて 900um/h の高速成長も成功している⁽¹⁶⁾。しかし直流でのプラズマジェットは、プラズマ体積が小さく基板温度が不均一になるために膜の断面形状や、膜質が不均一になるといった問題点がある。

2.3 マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法

マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法は、マイクロ波電力と直流電力の重畳供給によって生成したプラズマを用いてダイヤモンド合成をする方法である。

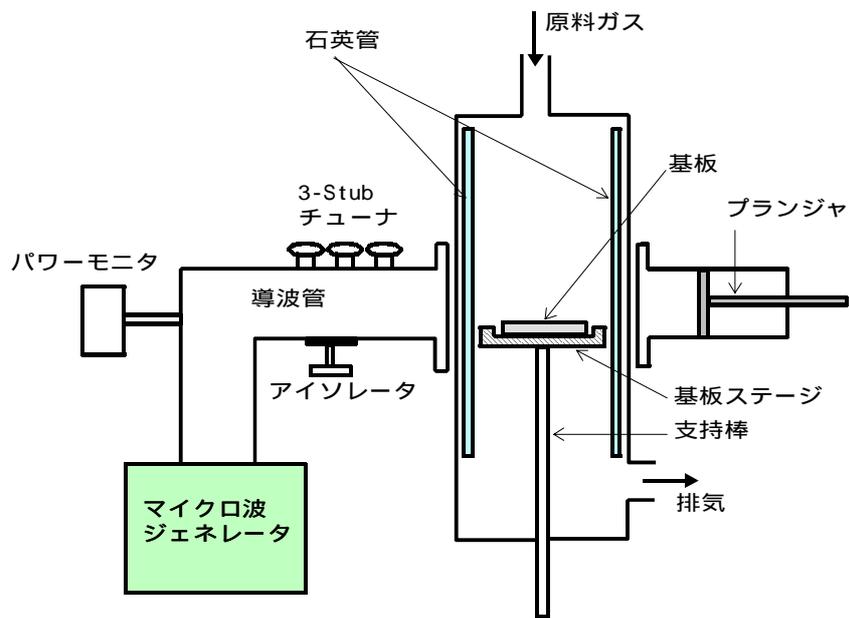
プラズマ状態のイメージ図は図 1.1 に示した通りである。通常マイクロ波プラズマ CVD 法では、ガス圧力 5 - 15kPa 程度で合成する。より高圧にすると成長速度が向上するが、プラズマが収縮するために成長面積が低下する。一般的に圧力が高くなると、圧力に反比例して電子の平均自由行程が短くなり、空間内に存在する粒子との衝突回数が増えることになる。電界により加速された

電子が中性粒子を電離するのに必要なエネルギーが得るまでに、空間内の粒子と衝突するためにエネルギーを失い⁽¹⁷⁾、結果的にプラズマが収縮する。高圧下でも電子が中性粒子と衝突し電離するのに必要なエネルギーを維持するためにはマイクロ波電力を大きくしなければいけない。

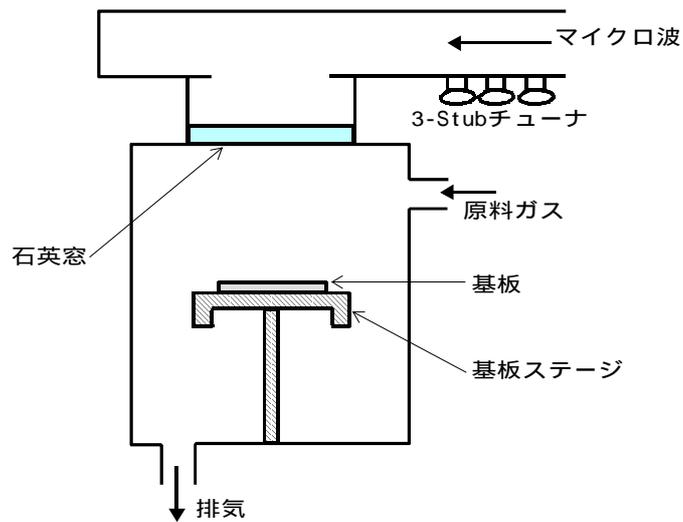
マイクロ波プラズマ CVD 法でダイヤモンド合成する際、核発生密度を増加させるために BEN (Bias Enhanced Nucleation) 法という方法で基板に負バイアスを印加させる方法が採られる⁽¹⁸⁾。このとき、元々のマイクロ波プラズマは小さくなり、基板表面からわずかに離れた部分に厚み 1mm 程度のシート状プラズマが発生する。このプラズマはバイアスを強くすればするほど大きく明るくなり、元のマイクロ波プラズマはどんどん小さく暗くなる。このことにより、高圧条件下では収縮するマイクロ波プラズマに直流を印加することで、プラズマの制御ができるのではないかと考えられる。

シート状プラズマ発生の原理を図 2 . 3 に示す。マイクロ波電力は原子を電離させるために、直流電力は発生したプラズマの形状を変化させるために使用する。プラズマとは負の荷電粒子と正の荷電粒子が混在しながらもマクロ的には電気的中性の状態である。実験室レベルでは空間中にイオンと電子の他に中性原子を含んでいる不完全電離プラズマであるが、巨視的には電荷の総和がゼロである状態であるためプラズマ状態と呼ぶことができる⁽¹⁹⁾。

このプラズマ状態で直流電界を印加したとき、プラズマ内に存在する電子移動度 μ_e とイオン移動度 μ_i を比較すると、 $\mu_e > \mu_i$ であるために、電子は多くアノード側に移動し電子電流は大きくなる。このときの電子密度 N_e とイオン密度 N_i を比較すると、 $N_e < N_i$ となり電気的中性でなくなるためにプラズマ状態を保てなくなる。つまり電気的中性であったプラズマは、 N_e が小さくなり N_i が大きくなったためにプラスに帯電したことになる。プラズマ状態を保つためには、電子がアノードに引き寄せられるときの電子電流 I_e とイオンがカソードに引き寄せられるときの電流 I_i がつりあうように、プラズマがカソード側に移動するはずである。ゆえに、カソード側に基板を設置すると、基板表面にプラズマが広がった状態になる。



(a) 無機材研型装置



(b) ASTeX 型装置

図 2 . 1 マイクロ波プラズマ CVD 装置の概要図

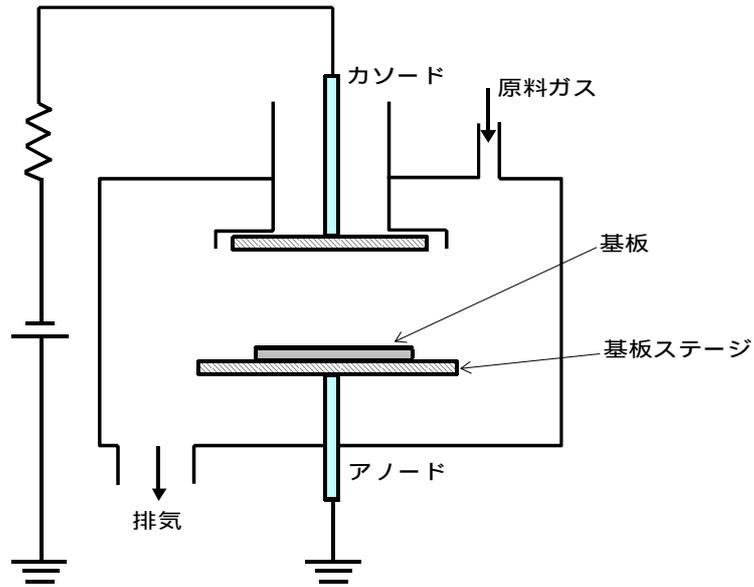


図 2 . 2 直流放電プラズマ CVD 装置の概要図

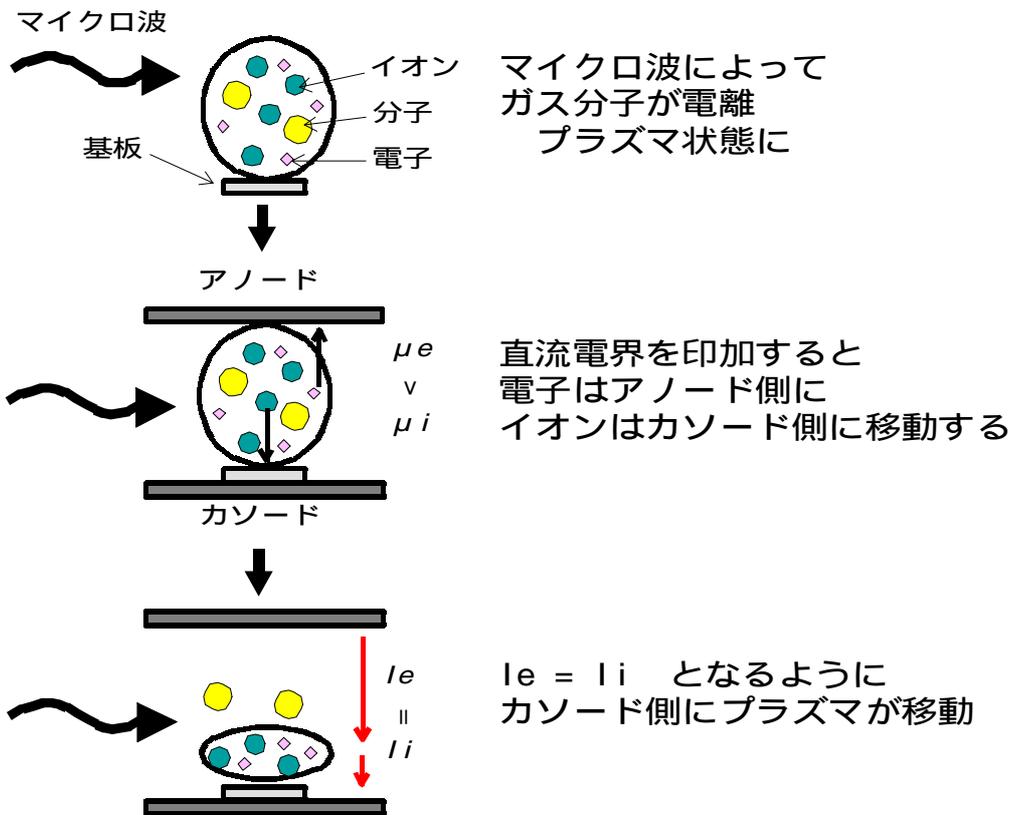


図 2 . 3 マイクロ波直流重畳放電プラズマ生成の原理図

第 3 章

マイクロ波直流重畳放電プラズマの生成

3.1 マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 装置

3.1.1 マイクロ波電力の供給

図 3.1 に実験に用いたマイクロ波直流重畳放電プラズマ生成装置の概要図を示す。

マイクロ波の供給は、内部にマグネトロンを使用する発振器（マイクロ電子製 MMG-213V）を使用した。入射電力は 0 - 1.3kW まで連続変化できるもので、周波数は電波法によって商用として認可されている 2.45GHz を使用している。マイクロ波は導波管内を TE_{10} モードで、アイソレータ（マイクロ電子製 MD1-2H）、パワーモニタ（マイクロ電子製 MM0-2H）、3 スタブチューナ（マイクロ電子製 MTS-2H）の順に進行波が伝播していき、反応管内でマイクロ波電界が強くなるようにプランジャを設置した。また基板ステージ付近でマイクロ波電力密度を増加させるために、図のようなテーパー（アルミ板から工作）を設けた。パワーモニタの進行波電力表示で所望の値になるようにマイクロ波電力を入射し、反応管内にプラズマを生成させる。その後、パワーモニタの反射波表示が 0 になるように 3 スタブチューナを調整し、またプラズマが反応管中央に発生するようにプランジャ位置を調整する。反射波が大きいと発振器の故障の原因になるために、発振器側に戻らないようにアイソレータによって吸収する機構になっている。

3.1.2 ガス供給・排気系

ガス供給、排気系は、MFC（マスフローコントローラ、STEC 製 400MK、水素用：最大流用 500sccm、メタン用：最大流量 10sccm）によって流量制御し、油回転式ロータリーポンプ（ALCATEL 製 T2010SD、設定排気速度 193L/min、実行排気速度 170L/min）によって排気される。圧力は、反応管とポンプの間に設けた排気バルブとニードルバルブによって調整する。大まかな調整には排気バルブ、微調整にはニードルバルブを使用した。真空計は、ガス流入前の真空度確認のためにピラニ真空計（ANELVA 製、電源 MPG-011、測定子 PC-150）、ガス流入以降にはバラトロン真空計（MKS 製、電源 Type113B、測定子

Type622A) を使用した。

3.1.3 反応部

反応管には、耐熱性が高く、マイクロ波損失が少ない内径 33mm の石英管を用いた。ステンレス製の基板ステージと上部電極は、反応時には高温になることが予想されるために水冷機構を設けた。また上部電極は上下 10mm に動かすことができる機構である。

3.1.4 直流電力の供給

直流電力は電流 0 - 1A、電圧 0 - 1kV まで連続可変できる電源（高砂製作所製 HV1.0 - 10）を電圧源として入力した。上部電極側は常時グランドに接続されており、配線を変えることで基板ステージに正バイアス、負バイアスを印加できる。またステージと直流電源の間には、過電流によって直流電源が故障するのを防ぐ保護抵抗が挿入されている。電流、電圧はそれぞれ、保護抵抗に掛かっている電圧から算出される電流値、電極間に掛かっている電圧値を、2 台の電圧計（三和製 PC500 デジタルマルチメータ）によって測定した。電圧計はそれぞれ計測用パソコンと RS-232C 経由で接続され、時間変化による測定値を同時にモニタできる。

3.1.5 マイクロ波プラズマ CVD 装置からの改造点

本実験装置は、既存の無機材研型マイクロ波プラズマ CVD 装置を改造したものである。改造するにあたって新たに導入した部分は、テーパー、基板ステージ、上部電極である。

テーパーはアルミ板を加工したものをを用いた。導波管を伝播するマイクロ波は、電界方向の高さがテーパーによって徐々に絞られ、反応管部分ではもとの導波管の高さ 56mm から約 10mm の高さまで絞られる。その後、テーパーにより徐々にもとの高さに戻る。

基板ステージは、耐熱性が高いステンレスを用いて設計、製作した。基板を設置する部分は直径 30mm の円形で、そのすぐ下はマイクロ波が反応管下部に伝播するのを防ぐための構造にしてある。また以前の研究により、圧力を上げるとガス温度が高くなることから、基板が高温になり溶解することを防ぐために、ステージ内部を空洞にし、2 重管構造にすることで冷却水を流すことができる機構になっている。ステージに対向する電極（上部電極）として、ステンレス管を用いて設計、製作した。電極上部に上下可動機構を設けることで、電極と基板ステージとのギャップを連続変化できる構造になっている。通常、真空中で上下に動作させるとリークする可能性があるが、ボールベアリング機能付

ゲージポートを設計、製作することでリークを防ぎ、かつスムーズに連続変化することができる。また高温になる可能性があるために 2 重管構造にし、水冷できる機構になっている。

3.2 プラズマの生成と放電特性

3.2.1 実験方法

プラズマ生成の実験として、基板は設置せずマイクロ波のみで放電させたときのプラズマ状態と、マイクロ波と直流で放電させたときのプラズマ状態を観察した。プラズマの形状を比較するために、表 3.1 に示す条件で放電実験を行った。

なお本実験では、流入ガスを水素のみで行った。ダイヤモンド合成においては水素に対するメタンの割合を ~5%程度が最適⁽¹⁾とされているが、メタンを流入するとステージに炭素膜が付着し、放電特性が時間とともに変わる可能性がある。本実験は連続して放電を行い、プラズマの形状を比較したいという理由より、水素のみで放電を行った。またマイクロ波プラズマ生成においては、マイクロ波直流重畳放電プラズマ生成時に使用する上部電極をセットした状態で電圧を印加せず、フローティングした状態で行った。

3.2.2 マイクロ波のみによるプラズマの生成

【実験 1：圧力上昇によるプラズマ形状の変化】

実験手順は、水素を 100sccm 流入し、圧力 0.2kPa 下でマイクロ波 500W を入射してプラズマを発生させ、排気バルブとニードルバルブを調整することで圧力を徐々に上げていき、所望の圧力に設定しプラズマの形状を観察した。

プラズマの状態を図 3.2 に示す。圧力 6.7kPa 下では幅 15mm 程度にわたりステージと上部電極に明るく紫色に発光し、その間に幅 12mm 程にやや明るく薄紫色に発光した部分が観察できた。圧力を 13Pa に上げるとステージと上部電極に見られる発光部分は幅 10mm 程に、その間の発光部分は幅 7mm 程に収縮、さらに圧力を 26kPa まで上げると、それぞれ幅 6mm、5mm 程度にまで収縮した。明るさは圧力に依存せず、それぞれの部分でほぼ同じであった。

【実験 2：マイクロ波電力増加によるプラズマ形状の変化】

実験手順は、水素を 100sccm 流入し、圧力 0.2kPa 下でマイクロ波を入射してプラズマを発生させ、圧力を 26kPa まで上げたとき、マイクロ波電力を変化

させプラズマの形状を観察した。

プラズマの状態を図3.3に示す。マイクロ波電力450W入力したときは、幅5mmほどに渡りステージと上部電極に明るく紫色に発光し、その間に幅4mm程にやや明るく紫色に発光した部分が観察できた。入射電力を500Wに上げると顕著な変化は見られないが、580Wに上げるとステージと上部電極には8mmほど、その間には6mm程に発光している部分が観察できた。

3.2.3 マイクロ波直流重畳放電プラズマの生成

【実験3：直流重畳によるプラズマ形状の変化（ステージ側をカソード）】

実験手順は、まず水素を100sccm流入し、圧力0.2kPa下でマイクロ波を照射してプラズマを発生させ、圧力を所望の値6.7、13、26kPaに上げた。そのときのそれぞれの圧力に対して、直流重畳させたときのプラズマの形状を観察した。なお本論文では電極間に見えるやや明るいプラズマをメインプラズマ、メインプラズマとカソード側で見られる暗い部分をダークスペースと定義する。

プラズマの状態を図3.4-3.6に示す。圧力6.7kPa下においては、直流電力なしの時にはステージ（カソード）、上部電極（アノード）共に幅15mm程に明るい紫色の発光が見られ、その間には幅12mm程にやや明るく紫色に発光したメインプラズマが見られた。直流電圧を上げていくとプラズマが左右に揺れ出し、直流を7.8W（電圧123V、電流64mA）入力時にはステージ側のプラズマは幅18mm程に広がり、電極間に見られたメインプラズマはわずかにアノード側に引き寄せられたが、全体的に左右に揺れる現象が見られ不安定な状態だった。以後直流電力を増加すると、メインプラズマはアノード側に移動し、両極ではアーク放電現象が発生した。直流を53W（246V、214mA）入力時にはステージ側全体に明るく発光した部分が見られ、アノード側全体にはやや明るい発光が見られた。またこのとき両極の一部では激しいアーク現象が発生した。

圧力13kPa下においては、直流電力なしの時にはステージ、上部電極に幅10mm程度に渡り明るく紫色発光したプラズマが見られ、その間に幅7mm程にやや明るく紫色の発光したメインプラズマが見られた。直流50W（225V、218mA）印加時には、ステージ側のプラズマは幅16mm程に渡り、またステージ側面にも発光が見られた。メインプラズマは上部電極側に移動し、ステージ側のプラズマとの間に1-1.2mmのダークスペースが観察できた。プラズマ状態の安定性は、電圧が低いときには安定していたが、100V以上の印加では点滅状態となり非常に不安定であった。

圧力26kPa下においては、直流電圧を上げて両極で見られるプラズマの発光

幅に大きな変化は見られなかったが、220V 程度以降からは電極間で見られるメインプラズマは上部電極に引き寄せられ、ステージ側のプラズマのとの間には1mm 程のダークスペースが観察された。プラズマ状態の安定性としては、直流電力なしでは安定していたプラズマが電圧を上げると 100V 以降では点滅状態となり非常に不安定であった。

【実験 4：直流重畳によるプラズマ形状の変化（ステージ側をアノード）】

実験手順は、まず水素を 100sccm 流入し、圧力約 0.2kPa 下でマイクロ波を入射してプラズマを発生させ、圧力を所望の値 6.7、13、26kPa に上げた。そのときのそれぞれの圧力に対して、直流重畳させたときのプラズマの形状を観察した。

プラズマの状態を図 3 . 7 - 3 . 9 に示す。圧力 6.7kPa 下では直流電圧を印加していないとき、ステージ(アノード) 上部電極(カソード)の両極に幅 15mm 程に渡り明るく紫色に発光したプラズマが見られた、また電極間に幅 12mm 程にやや明るい紫色のメインプラズマが見られた。電圧を上げていくと顕著な変化は見られないものの、直流 16W (158V、102mA) 印加時にはステージ側に幅 17mm 程に明るいプラズマが観察でき、電極間のメインプラズマはややゆがんだ形状になった。以後電圧を上げていくと 180V 程度から、メインプラズマはステージ側に引き寄せられ、直流 210W (322V、631mA) 印加時には、ステージ、上部電極共に幅 20mm に渡りプラズマが広がり、メインプラズマは観察できなかった。プラズマの安定性は、電圧 230V 程度までは安定しているものの、230 - 300V では左右に素早く揺れ、それ以降は安定した。

圧力 13kPa 下では直流を印加していないときには、電極間をつなぐようなプラズマが見られるが、電圧 220V からは徐々にステージ側に引き寄せられ、直流 53W (270V、197mA) 印加時には、メインプラズマと上部電極のプラズマ間に 2mm ほどのダークスペースが観察された。直流 150W (334V、483mA) 印加時には、両極の明るいプラズマの幅は当初と比較し顕著な変化が見られなかったが、メインプラズマはステージに引き寄せられほとんど観察できなかった。プラズマの安定性は、240 - 300V の間で左右に素早く揺れながらメインプラズマの形状が変化していき、300V 以降では安定した。

圧力 26kPa 下では、直流を印加していない時には両極に幅 6mm 程に、電極間に 5mm 程にプラズマが見られた。電圧を上げていくと、約 240V からステージ側に引き寄せられ、直流 117W (321V、363mA) 印加時には、両極のプラズマは幅約 6mm、メインプラズマは幅約 6mm、上部電極のプラズマとメインプラズマとの間のダークスペースは 3mm 程であった。プラズマの安定性は、220

- 320V の間で左右に素早く揺れながらメインプラズマがステージ側に引き寄せられ、320V 以降では安定した。

【実験 5：圧力上昇によるプラズマ形状の変化】

実験手順は、まず水素を 100sccm 流入し、圧力約 0.2kPa 下でマイクロ波 500W を入射してプラズマを発生させて、徐々に圧力を上げていき圧力 3kPa 程度で直流 145W 印加し、所望の圧力に設定した。マイクロ波電力 500W と直流電力 145W に一定にすることで、圧力上昇によるプラズマ形状の変化を観察した。

プラズマの状態を図 3 . 1 0 に示す。圧力 6.7kPa 下では、両極に幅 20mm 程に明るく紫色に発光しているシート状プラズマが観察できる。13kPa では両極のプラズマは 12mm 程になり、ステージ側のプラズマはやや厚みが出てきた。26kPa では、上部電極側には幅 10mm ほどの明るいプラズマ、ステージ側には幅 6 - 7mm 程の明るいプラズマが観察できた。またステージ側のプラズマの上部には、幅 6mm、厚さ 3mm 程にやや明るい紫色のプラズマが見られた。

【実験 6：マイクロ波電力増加によるプラズマ形状の変化】

放電手順は、まず水素を 100sccm 流入し、圧力約 0.2kPa 下でマイクロ波 500W を入射してプラズマを発生させて、徐々に圧力を上げていき圧力 3kPa 程度で直流 145W 印加し、26kPa まで上昇させた。直流電力 145W と圧力を 26kPa に一定し、マイクロ波電力 250W - 580W に変化させてプラズマの形状の変化を観察した。

プラズマ状態を図 3 . 1 1 に示す。マイクロ波電力 250W 時には、ステージ側には幅 5mm 程に、上部電極には 10mm 程にシート状プラズマが見られた。マイクロ波電力を上げていくと、両極のプラズマは明るくなり、ステージ側のプラズマ上部に厚さ 3mm、幅 5mm 程でやや明るい紫色のプラズマが見られた。その後マイクロ波電力を上げていくと、電極間のプラズマは、厚さは顕著には変わらないが、幅が 8mm 程に広がった。

【実験 7：電極間ギャップ変化によるプラズマ形状の変化】

放電手順は、ギャップを 10mm に設定し、水素 100sccm、圧力 0.2kPa 下でマイクロ波 500W を入射させてプラズマを発生させて、徐々に圧力を上げていき、3kPa 程度で直流 140W を印加し、26kPa まで上昇させた。その後、電極間ギャップを 10 - 1mm まで連続的に下げてプラズマの形状の変化を観察した。

プラズマ状態を図3.12に示す。ギャップ10mmのときは、上部電極に幅8mm、基板ステージに6mmに渡り明るい発光が見られた。まだステージに連なりやや明るい発光が電極間に見られる。ギャップを4mmにすると、電極間の発光はステージ側に押しつぶされた格好になり、ステージ側の明るい発光領域がやや広がった。さらにギャップを1mm程度までに縮めると、電極間の発光領域はほとんど見えなくなり、ステージ側の明るい発光は8mmほどにまで広がった。

3.2.4 電流 - 電圧特性

ステージ側をアノードにして、電極間ギャップを2mmまたは6mmに設定して、マイクロ波電力500W、580Wで放電したときのマイクロ波プラズマにおける直流重畳の電流 - 電圧特性を図3.13に示す。いずれの条件のときも、直流電圧70V程度までは直線的に電流値が上昇する。100V - 240V程度までは電流値は飽和し、それ以後電圧を印加させていくと、電流値が急激に上昇した。またマイクロ波電力による影響は、電力が高いほうが電流は流れやすいことがわかる。

3.3 まとめ

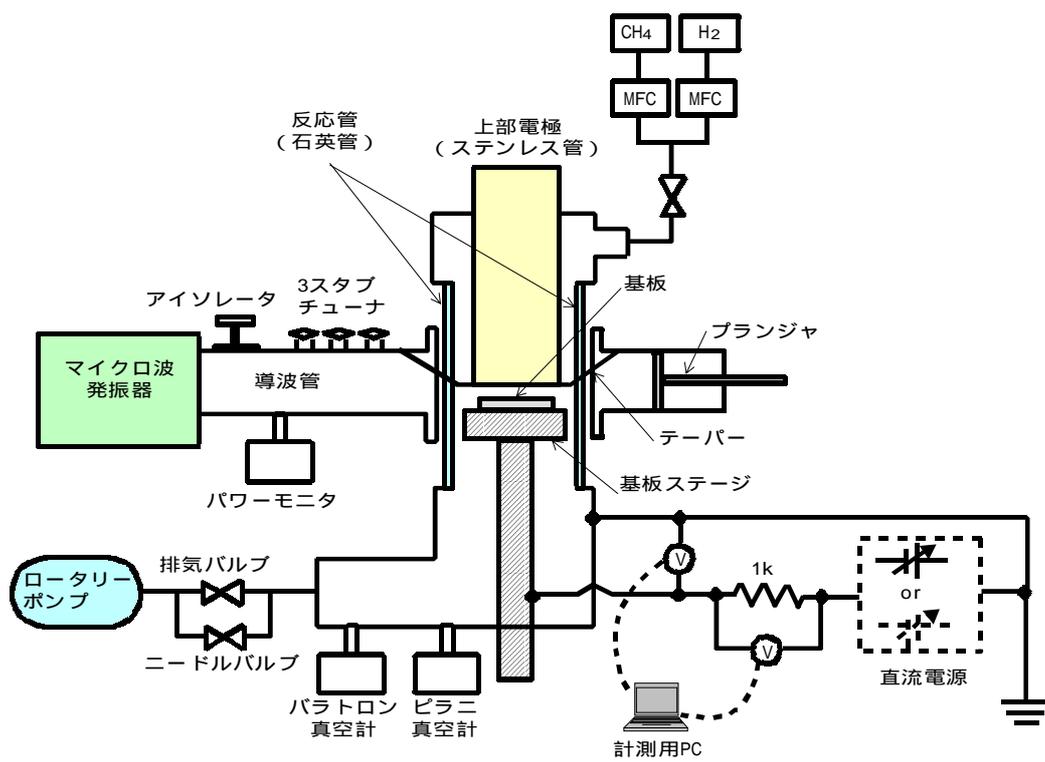
本章では、まずマイクロ波プラズマCVD装置を改良することでマイクロ波プラズマに直流が重畳できるシステムを構築して、プラズマ生成実験を行った。

マイクロ波のみで放電させた時のプラズマを、圧力を上昇させるとプラズマは収縮し、マイクロ波電力を増加させるとプラズマの体積が大きくなることが確認できた。

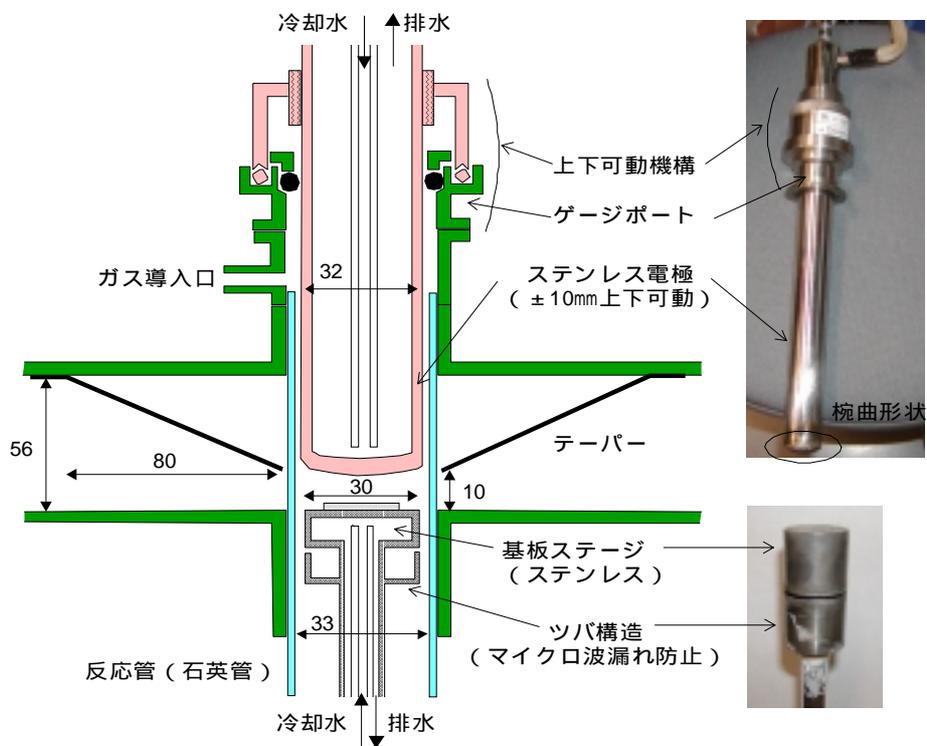
マイクロ波プラズマに直流を重畳させたとき、印加電圧240V以下ではプラズマの形状に変化がなく、それ以上電圧を上げていくと、カソードのプラズマは広がり、電極間のメインプラズマはアノード側に引き寄せられたと同時に、アノードのプラズマが広がることがわかった。また圧力、マイクロ波電力、電極間ギャップに関わらず、直流電圧240V程度印加した時に電流値が急激に上昇し、それと同時にプラズマの形状が変化し始めることがわかった。

表 3 . 1 放電条件

	放電方法	比較内容	圧力(kPa)	マイクロ波電力(W)	直流電力(W)	電極間距離(mm)
実験 1	マイクロ波	圧力上昇	6.7 13 26	500	なし	6
実験 2	マイクロ波	マイクロ波電力増加	26	450 500 580	なし	6
実験 3	マイクロ波 + 直流 (ステージ側カソード)	直流重畳	6.7 13 26	500	0 - 53 (6.7kPa 時) 0 - 50 (13kPa 時) 0 - 15 (26kPa 時)	6
実験 4	マイクロ波 + 直流 (ステージ側アノード)	直流重畳	6.7 13 26	500	0 - 210 (6.7kPa 時) 0 - 150 (13kPa 時) 0 - 117 (26kPa 時)	6
実験 5	マイクロ波 + 直流 (ステージ側アノード)	圧力上昇	6.7 13 26	500	約 145	6
実験 6	マイクロ波 + 直流 (ステージ側アノード)	マイクロ波電力増加	26	250 500 580	約 125	6
実験 7	マイクロ波 + 直流 (ステージ側アノード)	電極間ギャップ	26	500	約 130	10 - 1



全体図

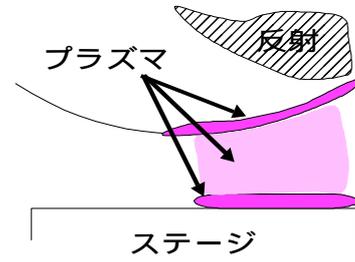


反応部拡大図

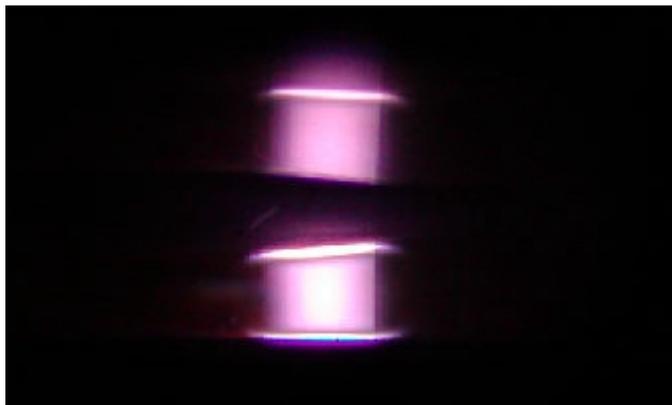
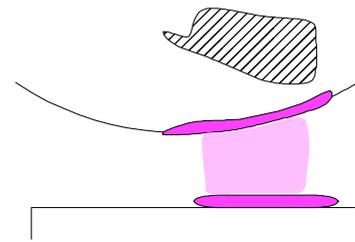
図 3. 1 マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 装置の概要図



圧力 6.7kPa



圧力 13kPa



圧力 26kPa

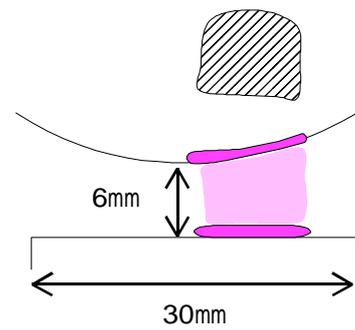
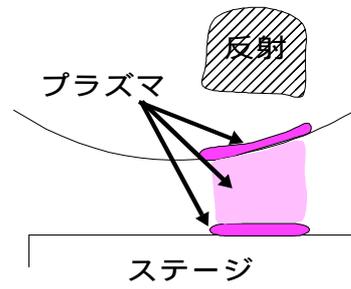
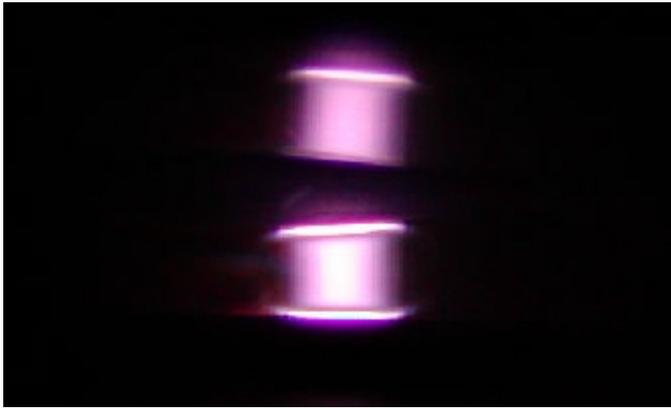
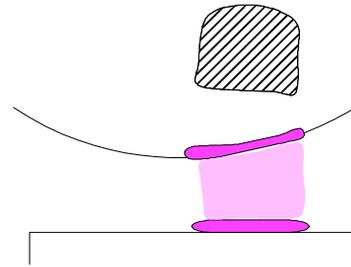
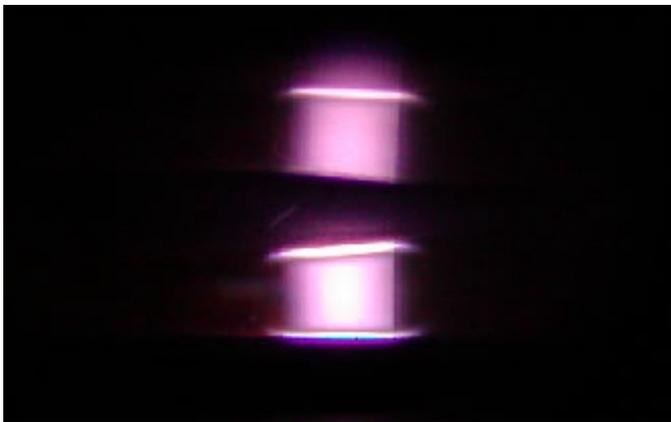


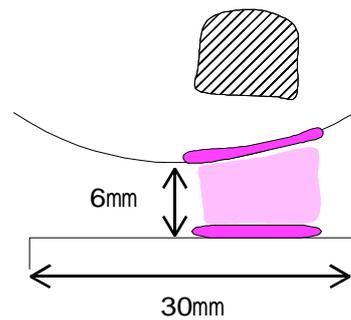
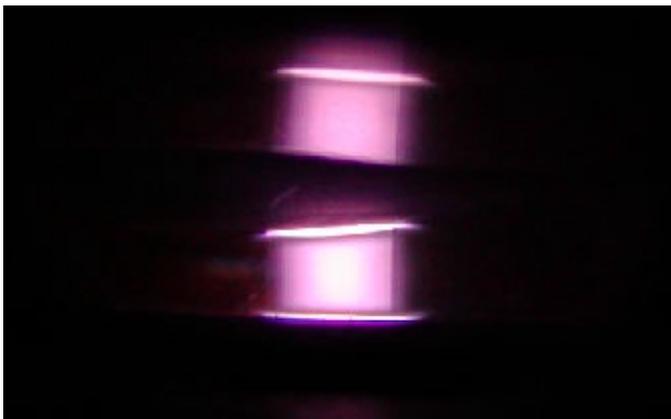
図3.2 【実験1】マイクロ波 500W のみで放電させたときの圧力上昇によるプラズマ形状の変化



マイクロ波 450W



マイクロ波 500W

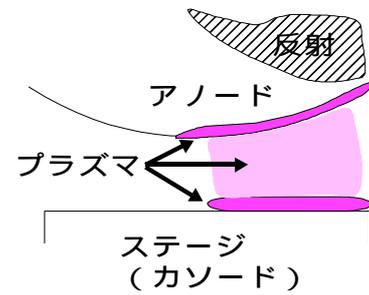


マイクロ波 580W

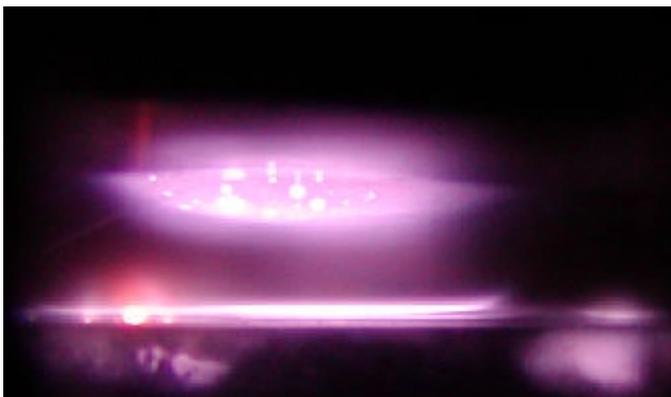
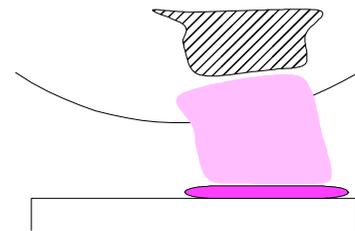
図 3 . 3 【実験 2】 圧力 26kPa、 マイクロ波のみで放電させたときのマイクロ波電力の増加によるプラズマ形状の変化



直流なし



直流 7.8W (電圧 : 123V、電流 : 64mA)



直流 53W (電圧 : 246V、電流 : 214mA)

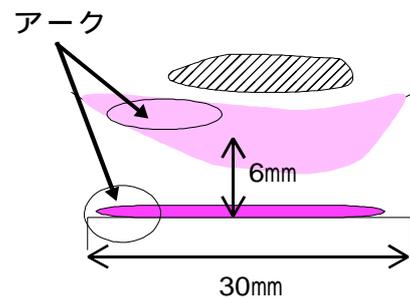
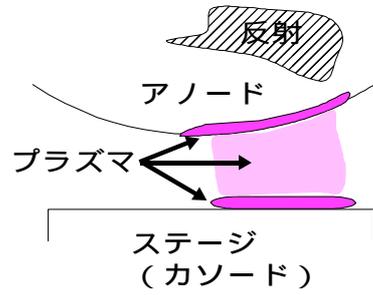
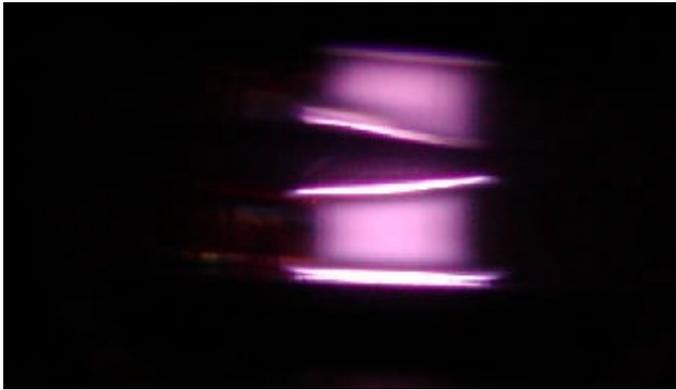
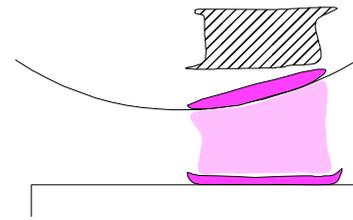


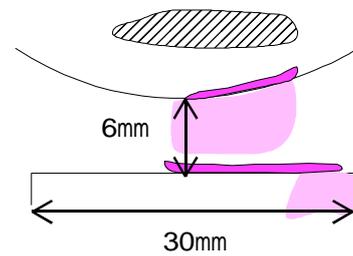
図 3 . 4 【実験 3】ステージ側をカソード、圧力 6.7kPa、マイクロ波 500W + 直流で放電したときの直流重畳によるプラズマ形状の変化



直流なし

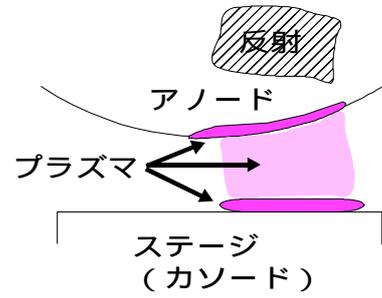
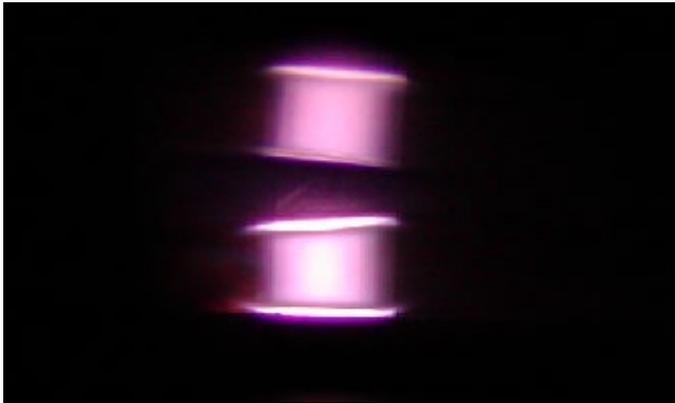


直流 6.3W (電圧 : 89V、電流 : 71mA)

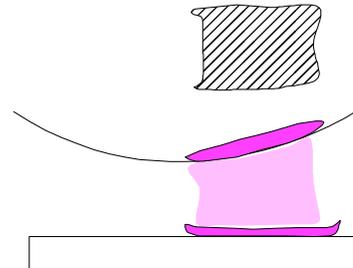
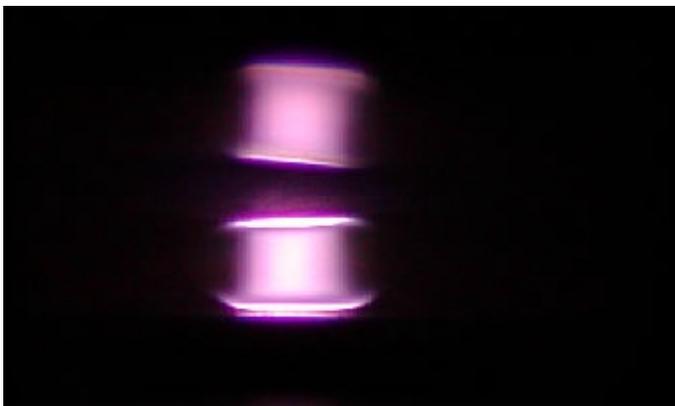


直流 50W (電圧 : 225V、電流 : 218mA)

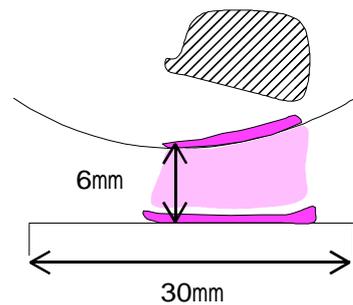
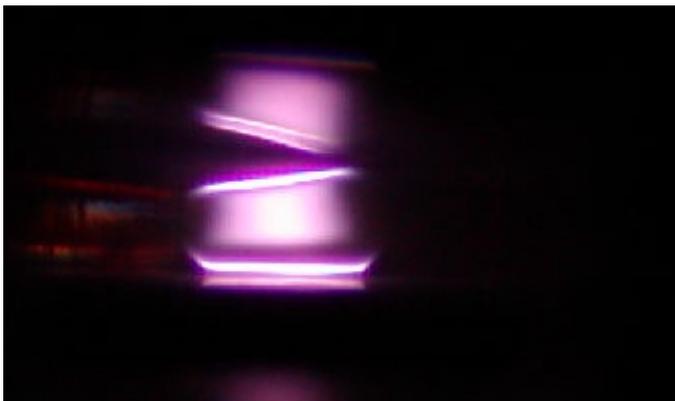
図 3 . 5 【実験 3】ステージ側をカソード、圧力 13kPa、マイクロ波 500W + 直流で放電したときの直流重畳によるプラズマ形状の変化



直流なし

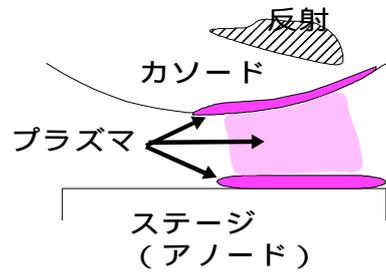


直流 2.9W (電圧 : 108V、電流 : 27mA)

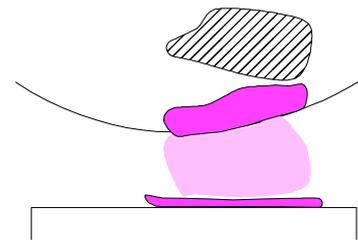


直流 15W (電圧 : 246V、電流 : 63mA)

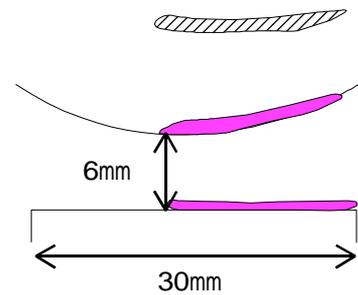
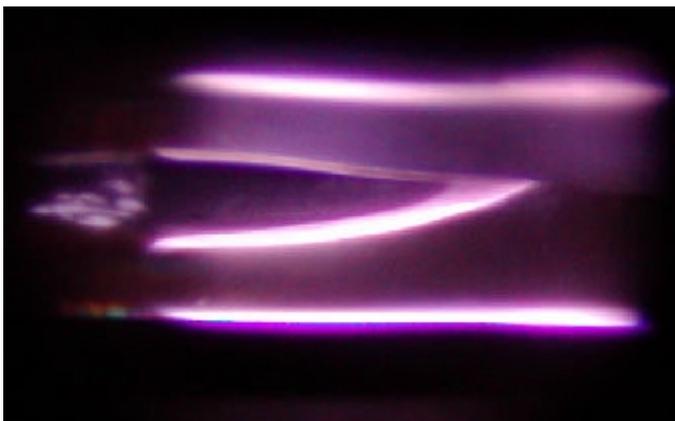
図 3 . 6 【実験 3】ステージ側をカソード、圧力 26kPa、マイクロ波 500W + 直流で放電したときの直流重畳によるプラズマ形状の変化



直流なし

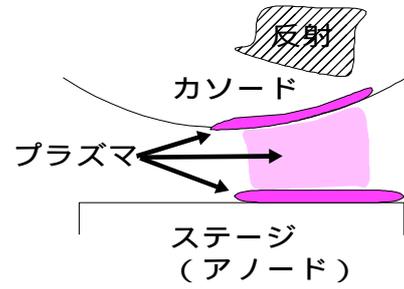
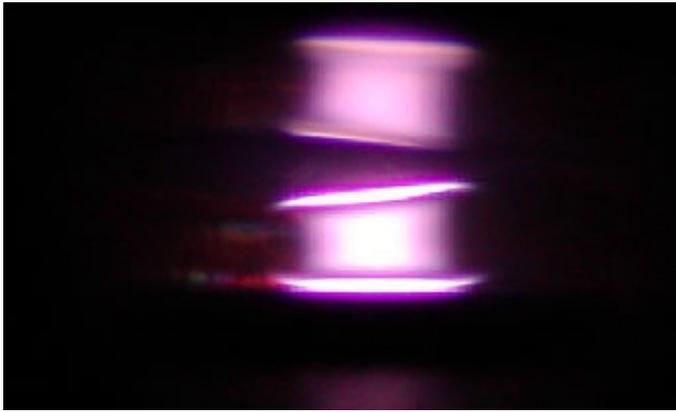


直流 16W (電圧 : 158V、電流 : 102mA)

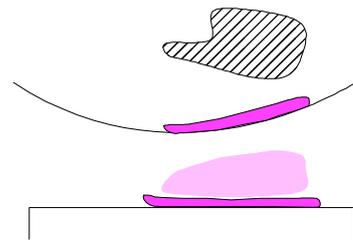


直流 210W (電圧 : 322V、電流 631mA)

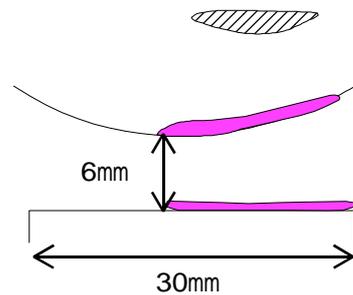
図 3 . 7 【実験 4】ステージ側をアノード、圧力 6.7kPa、マイクロ波 500W + 直流で放電したときの直流重畳によるプラズマ形状の変化



直流なし

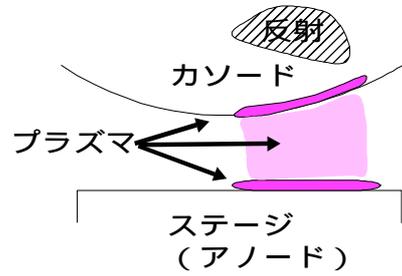
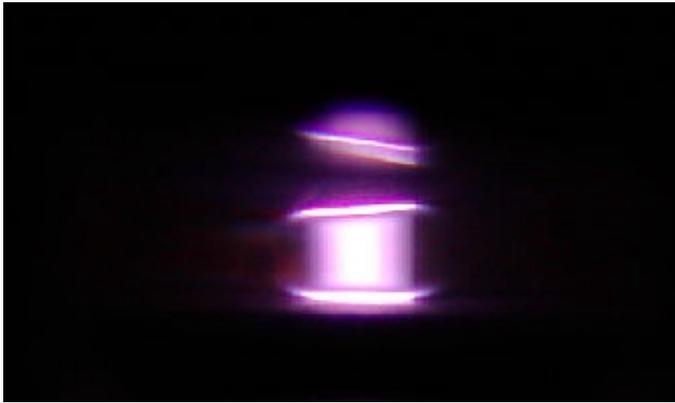


直流 53W (電圧 : 270V、電流 : 197mA)

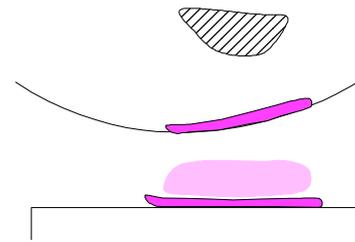


直流 150W (電圧 : 310V、電流 : 483mA)

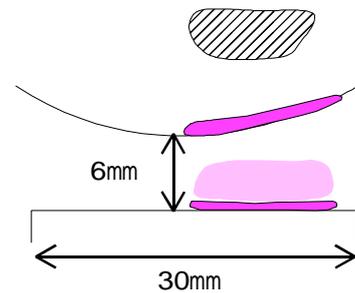
図 3 . 8 【実験 4】ステージ側をアノード、圧力 13kPa、マイクロ波 500W + 直流で放電したときの直流重畳によるプラズマ形状の変化



直流なし



直流 84W (電圧 : 309V、電流 : 271mA)

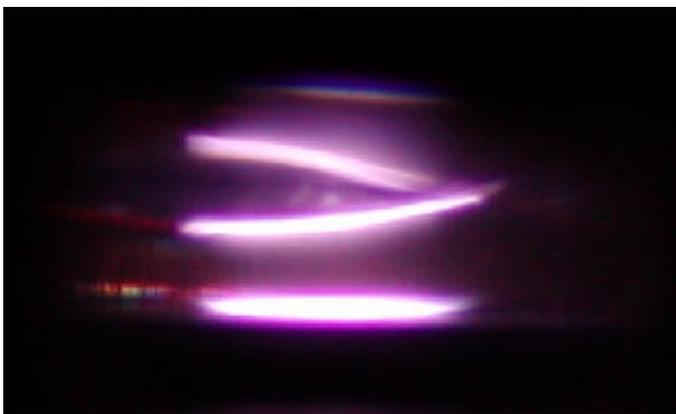
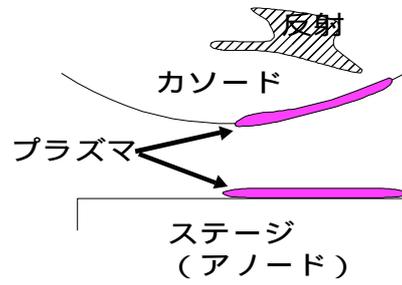


直流 117W (電圧 : 321V、電流 : 363mA)

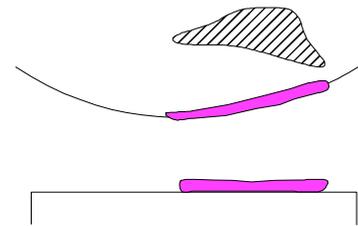
図 3 . 9 【実験 4】ステージ側をアノード、圧力 26kPa、マイクロ波 500W + 直流で放電したときの直流重畳によるプラズマ形状の変化



圧力 6.7kPa



圧力 13kPa



圧力 26kPa

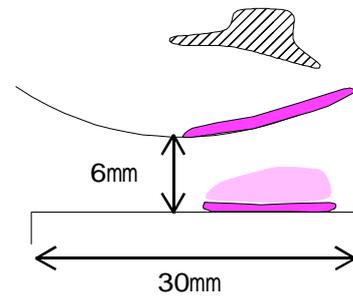
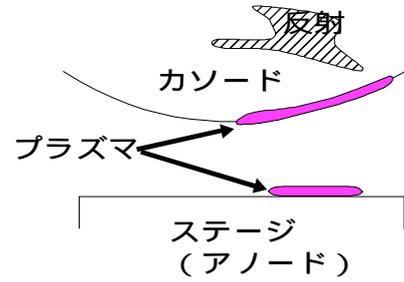


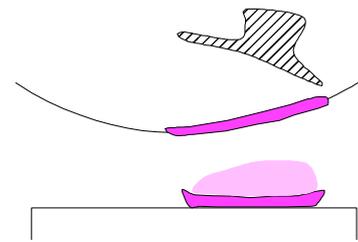
図 3 . 1 0 【実験 5】ステージ側をアノード、マイクロ波 500W、直流 145W
で放電したときの圧力上昇によるプラズマ形状の変化



マイクロ波 250W



マイクロ波 500W



マイクロ波 580W

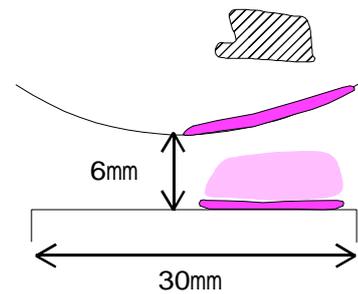
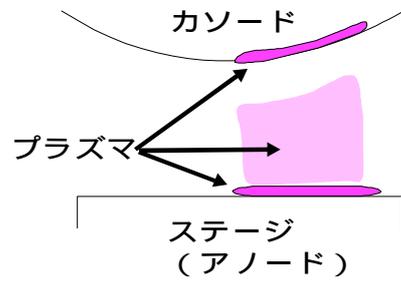
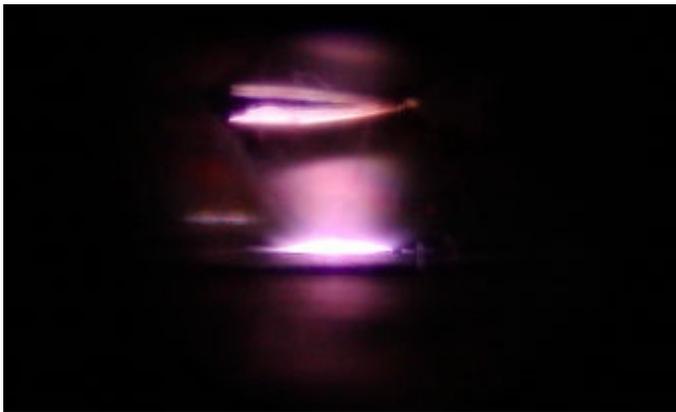
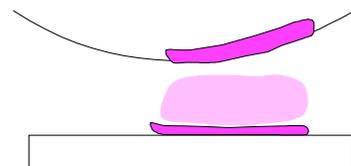
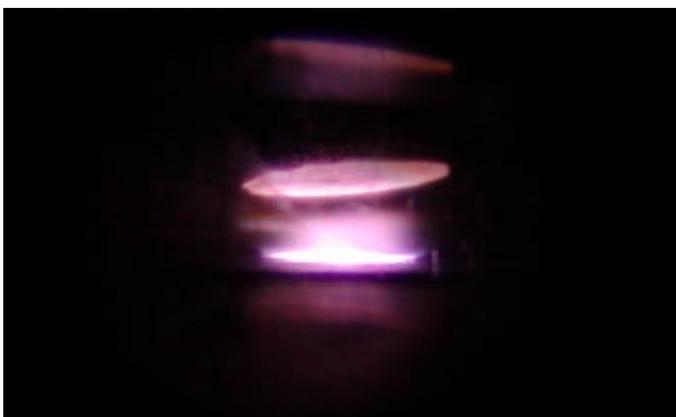


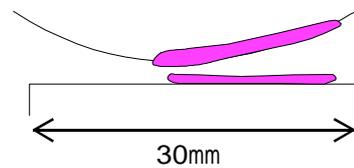
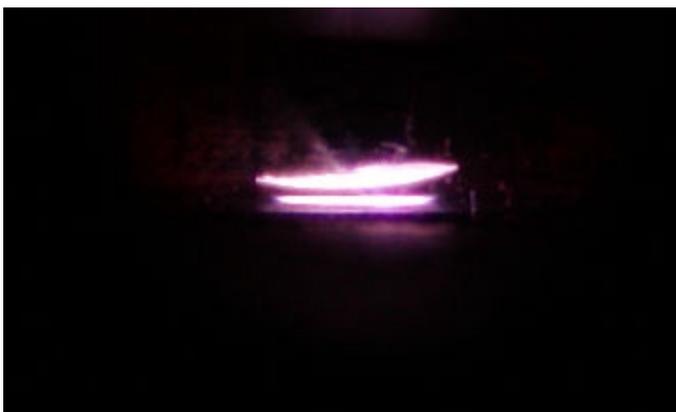
図 3 . 1 1 【実験 6】ステージ側をアノード、圧力 26kPa、マイクロ波 + 直流 145W で放電したときのマイクロ波入射電力増加によるプラズマ形状の変化



ギャップ 10mm



ギャップ 6mm



ギャップ 1mm

図3.12 【実験7】ステージ側をアノード、圧力 26kPa、マイクロ波 + 直流で放電したときの電極間ギャップ変化によるプラズマ形状の変化

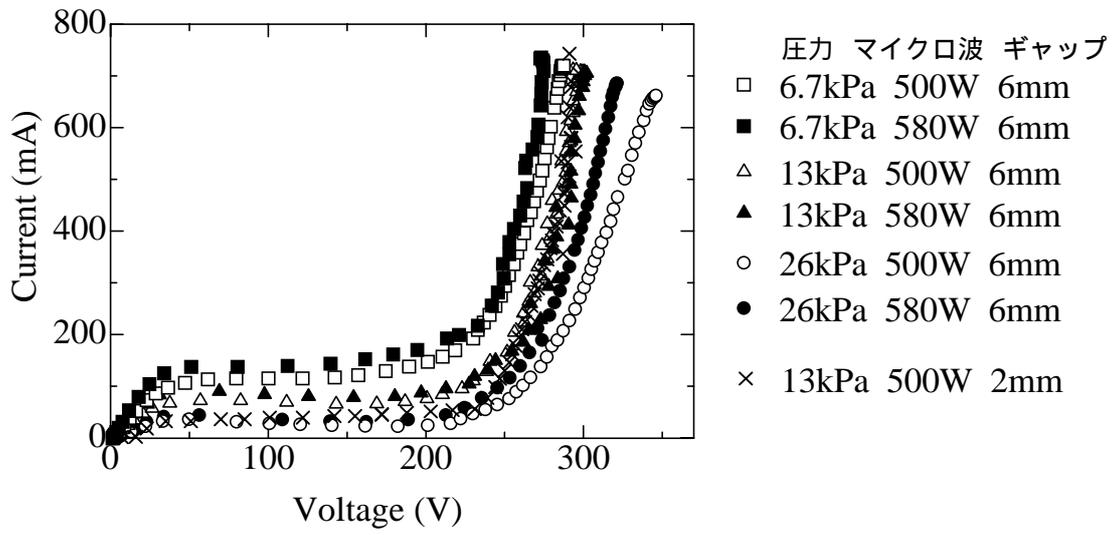


図3.13 マイクロ波プラズマに直流電圧を重畳したときの電流 - 電圧特性

第 4 章

ダイヤモンドの合成

4.1 合成実験

4.1.1 イオン衝撃による成長阻害の解決策

筆者学部卒業論文、および住友卓氏博士論文では基板側をカソードにし、圧力 13kPa 下でダイヤモンド合成を試みたところ合成には至らなかった。その原因として、イオン衝撃によるダイヤモンドの成長阻害が考えられ、解決策として圧力を上げることでイオンの平均自由行程を短くし、衝撃を緩和するという方法が考えられた。

本研究では、イオン衝撃の解決策として、

- ・ 衝撃を緩和するために圧力を上げて合成
- ・ 基板側をイオン衝撃のないアノードにすることで合成

の、2つのアプローチから合成を試みた。

4.1.2 合成前予備実験

第 3 章のプラズマ生成実験では、基板は設置せず、流入ガスは水素のみで、圧力、マイクロ波電力、直流電力をパラメータとして変化することによりプラズマの形状変化を調べた。実際にダイヤモンド合成を行う場合には、メタンが流入されるため、合成実験を行う前に予備実験を行い、プラズマ形状を観察した。

基板側をアノードにして、圧力 26kPa 下で水素に対するメタン濃度 1%時のプラズマ状態を図 4.1 に示す。両極に幅 7 - 8mm 程度の明るい紫色の発光、電極間にはやや明るい紫色の発光が観察できた。またマイクロ波電力、圧力を一定とし直流電圧を上げていくと、240V 程度でカソードのプラズマが広がり、電極間の発光部分がアノード側に引き寄せられると同時にアノードのプラズマが広がった。これらの発光特性は第 3 章のプラズマ生成実験と同様の特性であることが確認できた。

圧力 26kPa、マイクロ波 580W、直流 350V 印加時で基板にプラズマが接触する面積は 25 - 30mm² 程度である。×15mm にカットした基板を使用した際、

プラズマとの接触部分と非接触部分の境目で割れることが度々発生した。これは互いの温度差が大きいため割れたと考えられる。よって×7mmにカットした基板（低抵抗 n 型シリコン）を用いて、全体の温度分布のムラを抑えることで解決することにした。

4.1.3 合成手順

合成条件を表4.1に示す。実験装置は第3章図3.1に示した通りである。合成中の基板温度は、放射温度計（ミノルタ製 TR-630A 表示範囲 550 - 3100 ）にて測定した。基板温度測定方法を図4.2に示す。本来は基板上部から測定するが、本実験装置の形状では上部から測定が行えないために、導波管側面に開けた反応観察用穴から、基板側面を眺める状態で測定を行った。そのために正確には基板温度が測れていない可能性があり、本実験での温度値は、基板側面付近を測定したときの温度値を参考基板温度値として用いた。

合成前の基板前処理としてダイヤモンドパウダーによる基板の傷付け処理を行った。傷付け処理の手順を以下に示す。

- 1、アセトン中で5分間超音波洗浄を行う（表面の油汚れなどを除去）
- 2、メタノール中で5分間超音波洗浄を行う（表面の油汚れなどを除去）
- 3、5%に希釈したフッ酸溶液に約30秒浸す（表面の酸化膜の除去）
- 4、粒径20 - 30um程のダイヤモンドパウダーを含むメタノール溶液中で30分間超音波洗浄を行う。溶液から引き上げた際の基板表面に付着したダイヤモンドパウダーは、種結晶としてそのまま残す。

合成手順を以下に示す。

- 1、傷付け処理を施した基板をステージ上に置き、CVD装置の反応管を2Pa程度まで真空引きする
- 2、MFCで水素とメタンの流量を所望の値に調整し、排気バルブを調整することで圧力を約0.2kPaに設定する。
- 3、マイクロ波を300W程度入射してプラズマを発生させる。
- 4、排気バルブを調整して徐々に圧力を上げていき、4kPa程度のときに直流電圧(正バイアス or 負バイアス)を約250V印加させる。電極間ギャップは約6mmにしておく。
- 5、排気バルブを閉じ、ニードルバルブで圧力を微調整しながら所望の圧力まで上げる。同時にマイクロ波と直流電圧を上げていきプラズマを安定させる。

4.2 生成物質の評価

4.2.1 圧力を上げて合成した場合

合成後生成物質の表面形状は SEM (Scanning Electron Microscope : 走査型電子顕微鏡、日立製 S-3000N) で評価を行った。基板側をカソードとして設定し合成したサンプル A の SEM 像を図 4.3 に示す。プラズマ接触部のエッジ付近には高さ 1 - 10 μm の円錐状または針状突起物 () が、接触部の中心には円錐状物質と球体物質 () が生成され、ダイヤモンドの形成は見られなかった。

4.2.2 基板をアノードに設定して合成した場合

サンプル B - E では基板側をアノードとして設定し合成した。サンプル B の SEM 像を図 4.4 に示す。プラズマ接触部のうち約 6 mm^2 の範囲で粒径 1.5 μm のダイヤモンド () が形成されたが、自形面ははっきりと出ていない。プラズマ非接触部分では 5 - 10 μm の球体状物質 () が生成された。

サンプル C の SEM 像を図 4.5 に示す。約 8 mm^2 の範囲で平均粒径 3 ~ 4 μm 、最大粒径 15 μm のダイヤモンド膜 () が形成し、傷付け処理時に残留した種結晶 () も成長している。サンプル B と比較すると、粒径は大きく、結晶面は不規則ながらダイヤモンドの {1 1 1}、{1 0 0} 面が観察できる。プラズマ非接触部分では 0.3 μm - 10 μm の球体状物質 () が生成された。

サンプル D の SEM 像を図 4.6 に示す。プラズマ接触部分の一部分に約 2 μm のダイヤモンド粒 () が確認されたが、大部分で非晶質状の膜 () が生成され、非接触部分で 0.5 - 10 μm の球体状物質 () が生成された。

サンプル E の SEM 像を図 4.7 に示す。プラズマ接触部分の約 4 mm^2 の範囲で粒径 2 - 3 μm のダイヤモンド膜 () が形成された。サンプル C と比較すると、表面に {1 0 0} 面が多く見え、結晶面に均一性があることがわかる。

ダイヤモンドの結晶性の評価をするために、顕微ラマン分光による評価を行った。物質に単一の振動数を持ったレーザー光を照射したとき、入射光と同じ振動数 ω_0 を有するレイリー散乱光、 $\omega_0 \pm \omega_R$ の振動数を有するラマン散乱光が存在する。入射光とラマン散乱光との振動数の差 ω_R をラマンシフトといい、これは物質固有の値である。この値を調べることで材料の構造や結晶などの情報を得ることができる。CVD ダイヤモンドの結晶におけるラマンシフトは、1330 cm^{-1} 付近に単一のシャープなスペクトルが観測⁽¹⁾され、DLC (Diamond

Like Carbon) に見られる sp^2 結合に起因するラマンスペクトルには 1400cm^{-1} から 1600cm^{-1} にかけてブロードなピークが観測される⁽²⁾。

測定に際しては対物レンズを $\times 250$ に調整し、アルゴンレーザを 60 秒照射することで測定を行った。SEM 像ではっきりとダイヤモンド結晶が確認できたサンプル C (図 4.5 付近) とサンプル E (図 4.7 付近) のラマンスペクトルを図 4.6 に示す。いずれのサンプルも 1333cm^{-1} にシャープなスペクトルが見られる。またサンプル C では 1520cm^{-1} 付近に、サンプル E は 1520cm^{-1} 付近と 1600cm^{-1} と付近にブロードなスペクトルが観測される。これらの 2 つのスペクトルはダイヤモンドからの信号ではないために、非ダイヤモンド成分が含まれていると考えられる。

4.3 まとめ

本章では、イオン衝撃による成長阻害を解決するために、衝撃を緩和するために圧力を上げて合成する方法と、衝撃のないアノードで合成する方法の 2 つの手段で合成を行った。以前の研究より圧力を上げて 34kPa 下で合成を行ったサンプルでは、高さ $1 - 10\mu\text{m}$ の円錐状または針状突起物が生成され、ダイヤモンドの形成は見られなかった。

基板側をアノードに設定したときには、圧力 26 、 34kPa 、メタン濃度 1% 、合成時間 2 時間の合成条件で、 $4 - 8\text{mm}^2$ の範囲に粒径 $2 - 4\mu\text{m}$ のダイヤモンド膜を合成することに成功した。

表 4 . 1 合成条件

サンプル	A	B	C	D	E
基板側電極	カソード	アノード	アノード	アノード	アノード
合成圧力 (kPa)	34	26	26	26	34
水素流量 (sccm)	100	100	100	100	100
メタン流量 (sccm)	1	1	1	2	1
マイクロ波 電力 (W)	660	580	580	580	660
直流電力 (W)	125W (360V, 347mA)	127W (313V, 407mA)	130W (310V, 419mA)	72W (338V, 213mA)	92W (310V, 398mA)
合成時間 (時間)	1	1	2	2	2
ギャップ (mm)	6	6	6	6	6
基板温度 () *	550 - 580	560 - 590	610 - 700	650 - 830	550 - 580

*基板温度は参考値

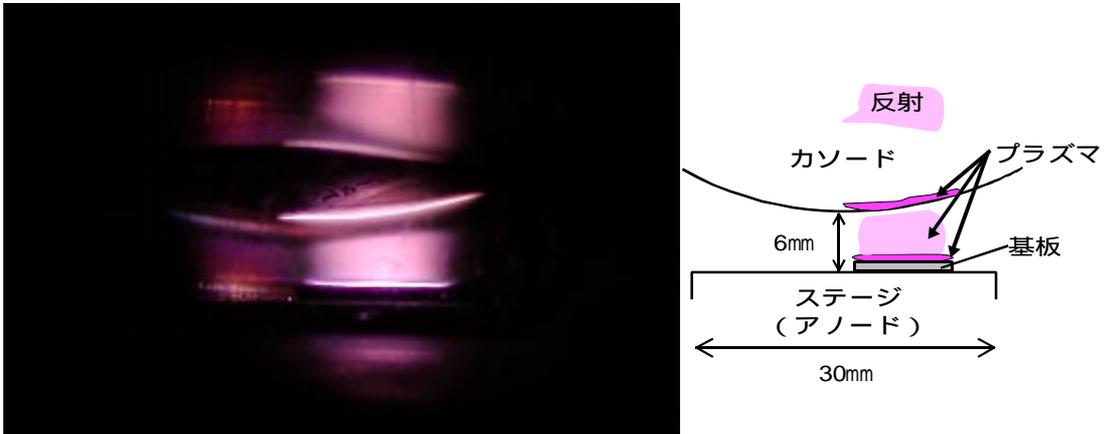


図4.1 基板側をアノード、圧力 26kPa 下でのプラズマ分布
 (マイクロ波 580W、電圧 300V、電流 402mA、H₂ 100sccm、CH₄ 1sccm)

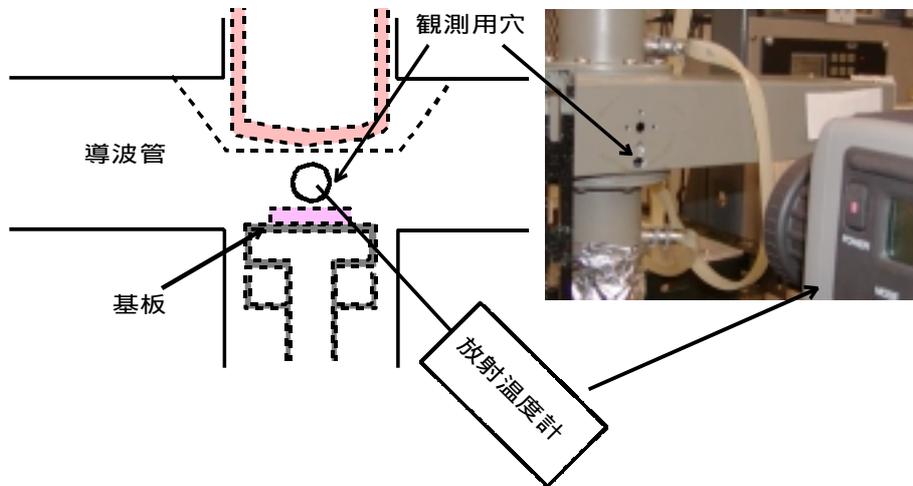
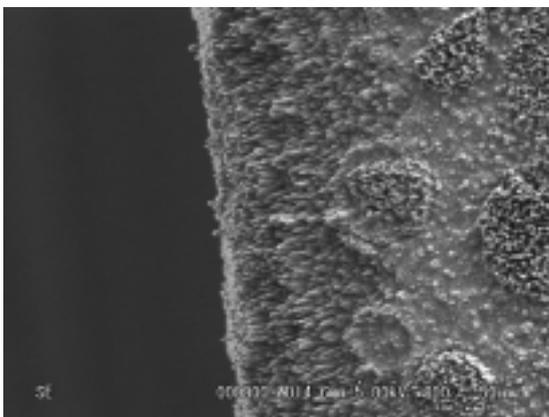
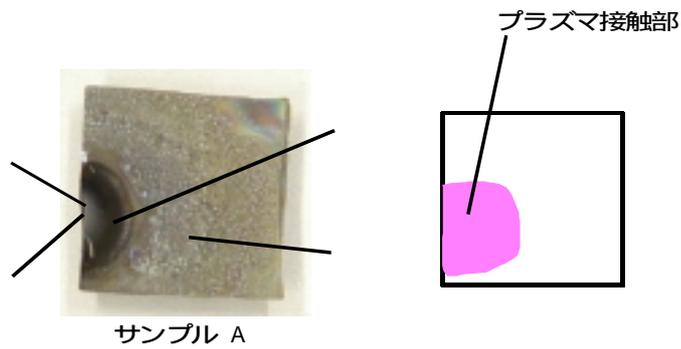
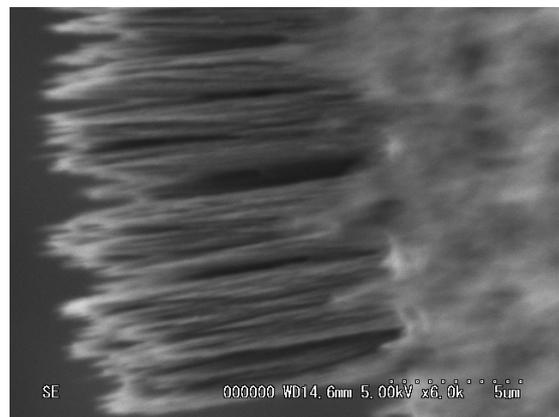


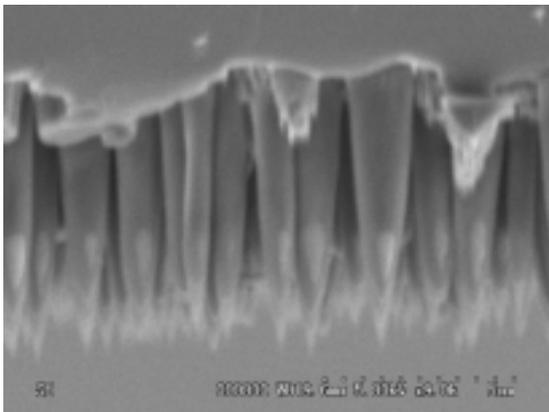
図4.2 基板温度計測方法



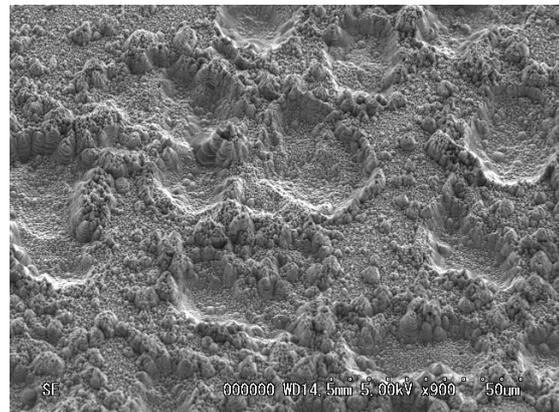
(チルト角 30°)



(チルト角 30°)



(基板断面)



(チルト角 30°)

図4.3 サンプル A の基板状態と SEM 像
(基板側カソード、圧力 34kPa、H₂ 100sccm、CH₄ 1sccm、1 時間合成)

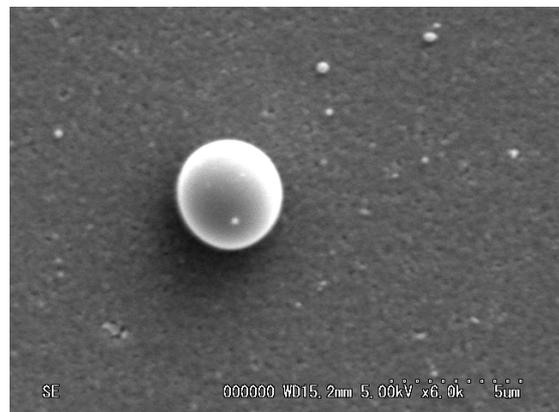
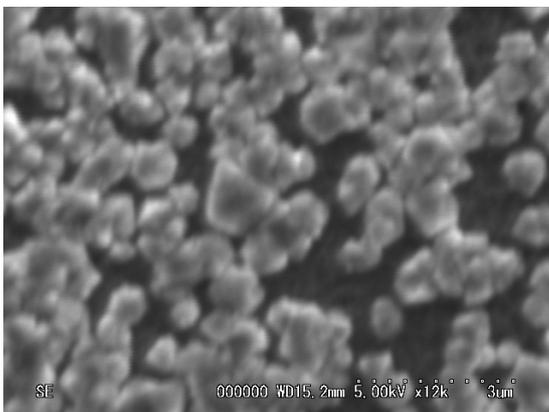
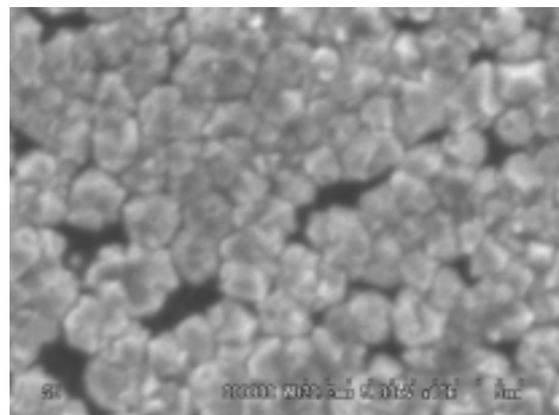
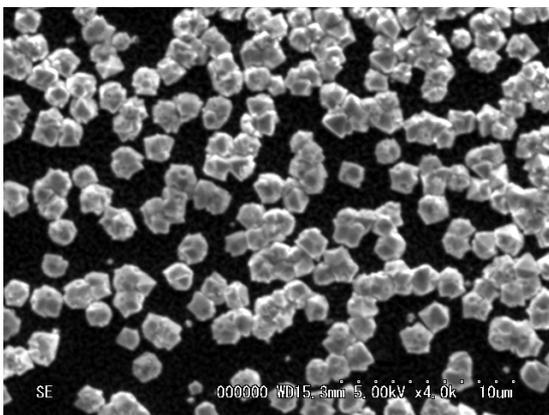
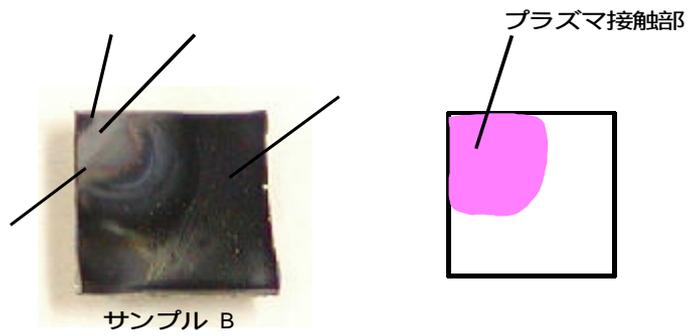


図4.4 サンプルBの基板状態とSEM像
(基板側アノード、圧力26kPa、H₂ 100sccm、CH₄ 1sccm、1時間合成)

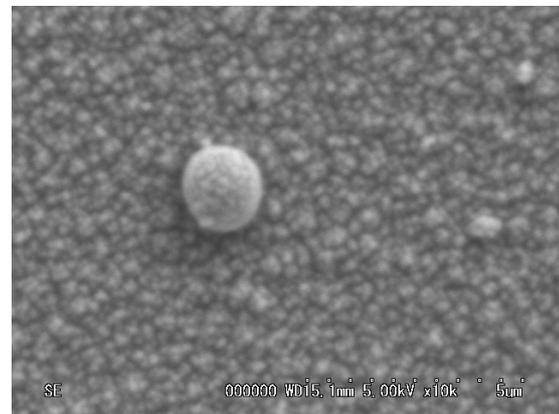
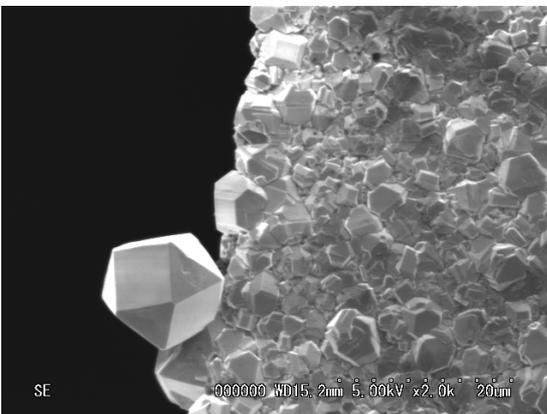
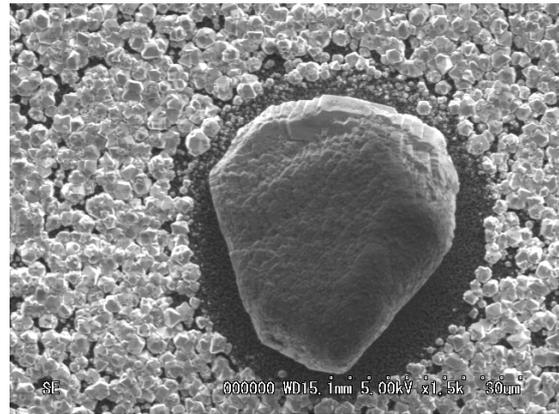
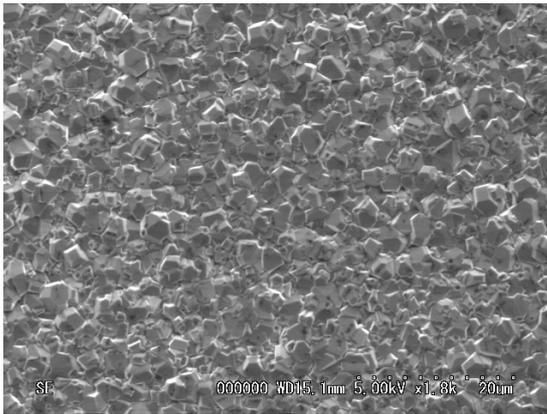
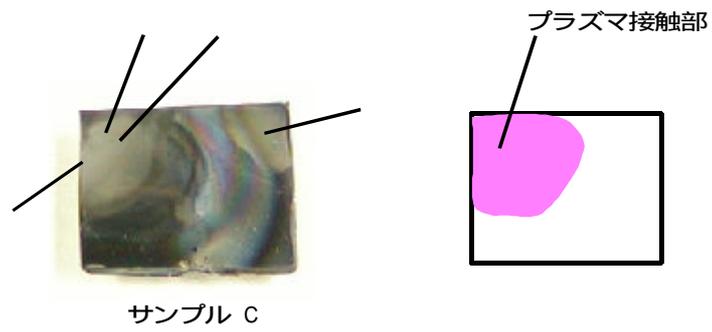


図4.5 サンプルCの基板状態とSEM像
 (基板側アノード、圧力 26kPa、 H_2 100sccm、 CH_4 1sccm、2 時間合成)

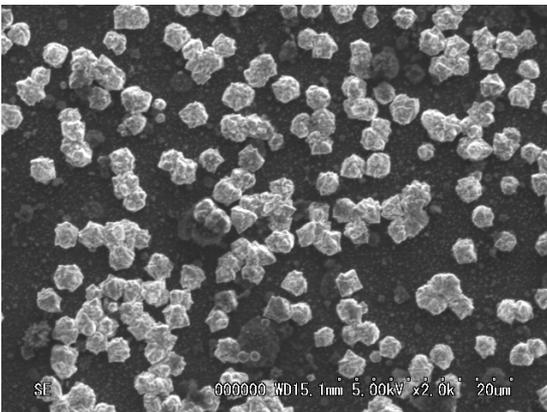
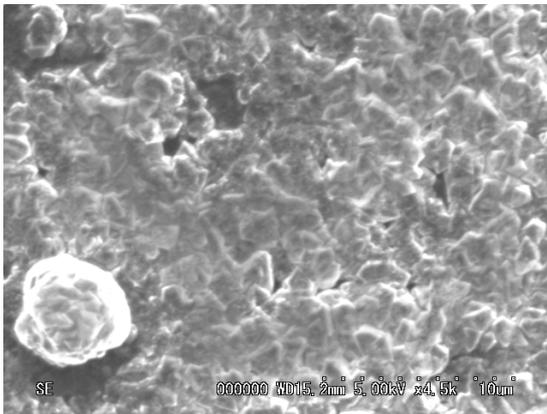
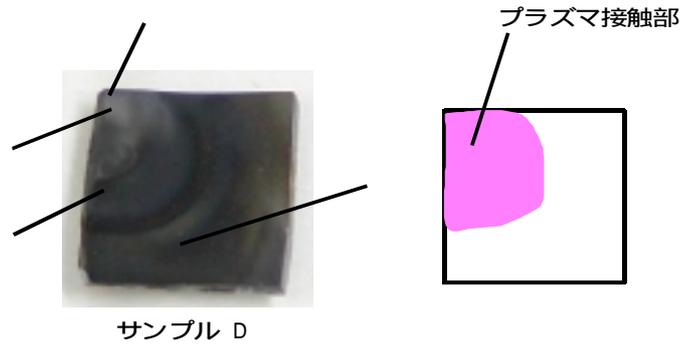


図4.6 サンプルDの基板状態とSEM像
 (基板側アノード、26kPa、H₂ 100sccm、CH₄ 2sccm、2時間合成)

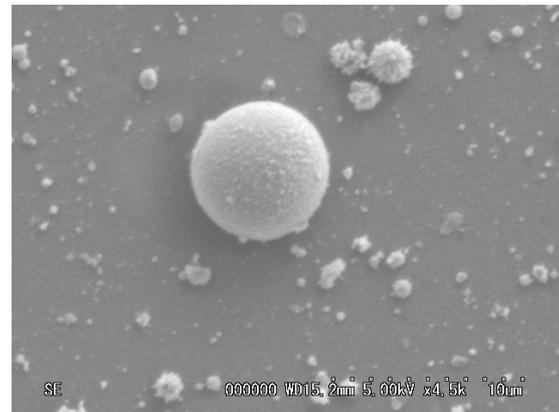
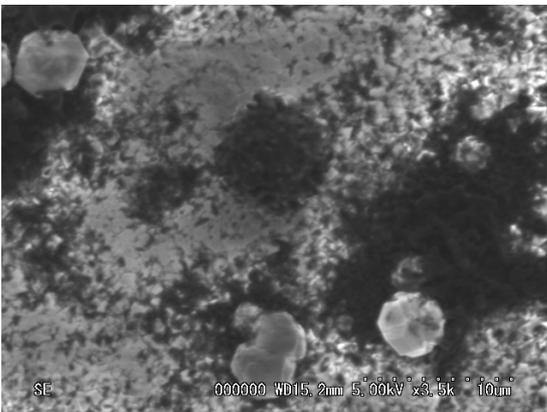
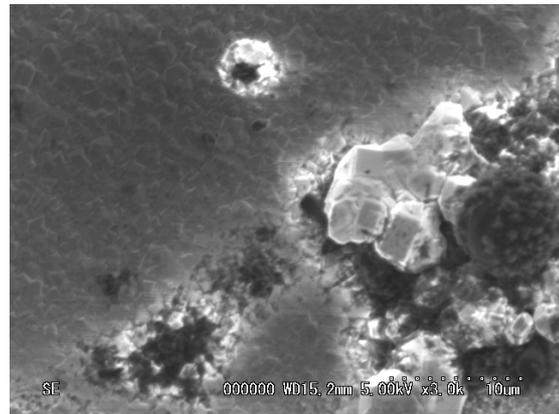
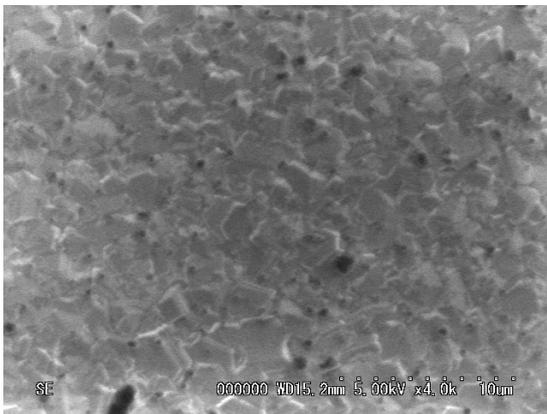
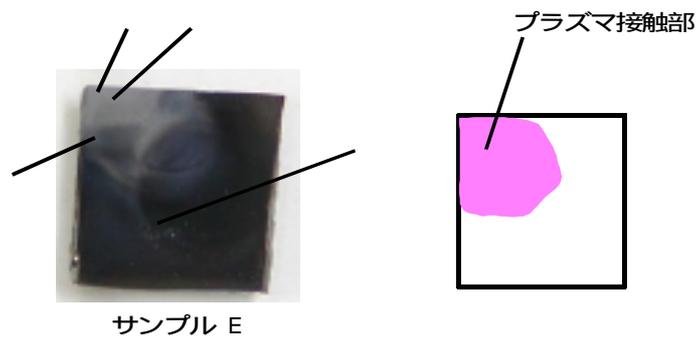


図4.7 サンプル E の基板状態と SEM 像
 (基板側アノード、圧力 34kPa、H₂ 100sccm、CH₄ 1sccm、2 時間合成)

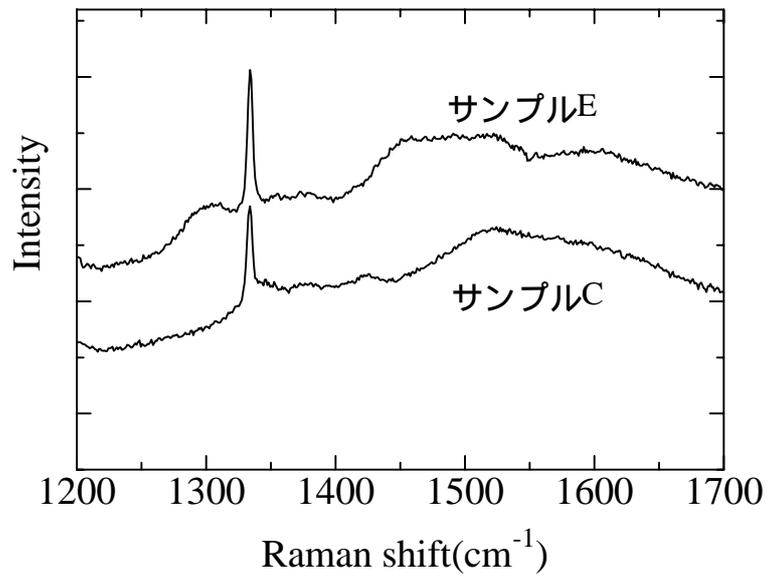


図4.8 サンプルCとEのダイヤモンド膜からのラマンスペクトル

第 5 章

イオン衝撃に関する考察

5.1 理論的観点から

第 4 章の合成実験では、イオン衝撃による成長阻害を解決するために、衝撃を緩和するために圧力を上げて合成する方法と、衝撃のないアノードで合成する方法の 2 つの手段で合成を行った。その結果、前者の方法ではダイヤモンドの形成は見られず、後者の方法では膜状のダイヤモンドが形成された。基板側をカソードにした場合、イオンが直流電界により加速され基板に入射するために、ダイヤモンドの成長を阻害され、基板さえもスパッタされることで、基板自体が円錐状に形成されているのではないかと考えられる。ここでは、基板側をカソードにしたときのイオンの入射エネルギーを算出する。

まず、中性粒子の密度を N (m^{-3})、イオンと中性粒子の衝突断面積を σ (m^{-2}) とすると、イオンの平均自由行程 λ_m (m) は

$$\lambda_m = \frac{1}{N\sigma} \quad (5.1)$$

と表すことができる⁽¹⁾。ここで、圧力 P (Pa)、体積 V (m^3)、温度 T (K)、モル数 n (mol) とすると気体の状態方程式

$$PV = nRT$$

から、 N は

$$N = \frac{nN_A}{V} = \frac{PN_A}{RT} \quad (5.2)$$

と表すことができる。なお N_A はアボガドロ数 (6.02×10^{23} 個)、 R は気体定数 ($8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$) である。圧力 P を 34kPa、ガス温度 T を 2000K と仮定すると、 $N = 1.23 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ となる。これと、水素イオンの衝突半径 $1.37 \times 10^{-10} \text{ m}$ から断面積 σ を $5.89 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ とすると、 λ_m は、 $1.38 \times 10^{-5} \text{ m}$ と算出される。

ここでシース長を算出する。電子の電荷を e ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)、プラズマ空間電位と基板電位の差を V_0 (V)、シース長を d (m)、 ϵ_0 を真空誘電率 ($8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)、イオンの質量数を M_i (kg) とすると、ラングミュア・チャイル

ド則よりイオン電流密度 J_i は、

$$J_i = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \left(\frac{2e}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{V_0^{\frac{3}{2}}}{d^2} \quad (5.3)$$

となる⁽²⁾。

一方、プラズマからシースに入射するイオンフラックスから、イオン電流密度 J_i は、電子密度 N_e (m^{-3}) とすると、

$$J_i = eN_e u_B \quad (5.4)$$

ただし、 u_B はシース端でのボーム速度

$$u_B = \left(\frac{eT_e}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

と求められる⁽²⁾。(5.3)式と(5.4)式から J_i を消去し(5.5)式を代入すると、シース厚 d (m) は、

$$d = \frac{2}{3} \left(\frac{\sqrt{2} \varepsilon_0 V_0^{\frac{3}{2}}}{eN_e \sqrt{T_e}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.6)$$

と表される。印加電圧 V_0 を 360V とし、 T_e を 1eV、 N_e を $7.70 \times 10^{-16} \text{ m}^{-3}$ (マイクロ波カットオフ密度) とすると、 d は $1.75 \times 10^{-3} \text{ m}$ と算出される。ただしこの計算が有効なのはシース内でイオンが中性粒子に衝突せずに基板に到達する場合 ($\lambda_{in} > d$) であることに注意しなければいけない。本実験条件での平均自由行程 λ_{in} は上述したように $1.38 \times 10^{-5} \text{ m}$ であるから、 $\lambda_{in} < d$ となり、シース内で衝突が起こっていることがわかる。したがって、先に求めたシース厚は、衝突を考慮して算出し直す必要がある。

次にシース内でイオンが中性粒子と衝突する場合 ($\lambda_{in} < d$) のシース厚を算出する。衝突を考慮してのラングミュア・チャイルド則よりイオン電流密度 J_i は、

$$J_i = \frac{2}{3} \left(\frac{5}{3} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_0 \left(\frac{2e\lambda_{in}}{\pi M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{V_0^{\frac{3}{2}}}{d^{\frac{5}{2}}} \quad (5.7)$$

と表される⁽²⁾。(5.3)式と(5.7)式から、 J_i を削除し(5.5)式を代入すると、 d は $6.34 \times 10^{-4} \text{ m}$ と算出できる。

シース内でイオンと中性粒子が衝突する場合、基板表面の電界強度を E_0 (V/m) とすると、

$$E_0 = \left(\frac{3eN_e u_B d}{2\epsilon_0 \left(\frac{2e\lambda_{in}}{\pi M_i} \right)^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (5.8)$$

と表すことができる⁽²⁾。イオンが中性粒子との衝突によりエネルギーをすべて失うとすると、衝突間にイオンが電界により受けるエネルギー E_i (eV) は、

$$E_i = E_0 \lambda_{in} \quad (5.9)$$

である⁽³⁾。よって、水素イオン質量を 1.67×10^{-27} kg として、サンプル A の条件下での基板表面の電界強度は 5.85×10^5 (V/m)、イオンの入射エネルギーは 8.06eV と算出される。

上の理論式を用いて、以前の研究時の圧力 13kPa、直流電圧 360V 下での入射エネルギーを計算すると、17.4eV 程度になる。圧力 34kPa と比較すると 46% 程度の軽減になっているが、実験結果よりイオン衝撃の緩和には成功していない。またシリコンがスパッタされる条件として、イオンのエネルギーが 40eV 以上必要になるから⁽⁴⁾、上記のシース理論から算出されるエネルギーは必ずしも正しいとは言えない。

5.2 陰極降下電圧の観点から

第3章にマイクロ波プラズマに直流を重畳した時の電流 - 電圧特性を図 3.13 に示した。圧力、マイクロ波電力、電極間ギャップに関わらず 240V 程度で急激に電流値が上昇した。これは直流グロー放電の流入ガスに水素、電極に鉄を用いた場合の、陰極降下電圧 (250V) にほぼ一致している⁽⁵⁾。この 240V を閾値に、240V まではプラズマの発光にはほとんど変化がなく、それ以降では直流グロー放電の発光と似た構造になった。なお直流グロー放電の発光特性は付録に示す。

ガスに水素、電極に鉄を用いた直流グロー放電の場合、印加電圧のほとんどがカソード付近にかかり約 250V で 2 次電子放出が起こるために、放電を維持できる事実がある⁽³⁾。この電圧は圧力によらないために、印加電圧がそのままイオンエネルギーとしてカソードに衝突する。

この直流グロー放電の現象をマイクロ波直流重畳放電プラズマに照らし合わせると、240V 印加した時に、240eV のエネルギーを持ったイオンが基板に衝突

し、作用による²次電子放出が発生したために電流値が上昇する。240V以降では電流値は上昇しつづけることから、高いエネルギーを持ったイオンが基板に衝突するために、 θ が大きくなったということが考えられる。ゆえに240V以降の領域では、印加電圧がイオンのエネルギーとなって基板に衝突すると考えると、360V印加したサンプルAの条件下でのイオンエネルギーは360eVになる。しかも圧力に関わらず印加電圧がイオンのエネルギーとなるから、圧力を上げてても衝撃の緩和は不可能ということがわかる。

第6章

結論

本研究では、ダイヤモンドの高速合成を目的とし、マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法によってプラズマの生成とダイヤモンド合成を行った。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) 無機材研型マイクロ波プラズマ CVD 装置を改造することで、マイクロ波プラズマに直流を重畳できるシステムを構築した。
- 2) 水素ガスでのマイクロ波直流重畳放電プラズマ生成実験を行ったところ、印加電圧 240V 以下ではプラズマの形状に変化がなく、それ以上電圧を上げていくと、カソードのプラズマは広がり、電極間のメインプラズマはアノード側に引き寄せられたと同時に、アノードのプラズマが広がることわかった。
- 3) マイクロ波プラズマに直流重畳した時の電流 - 電圧特性では、圧力、マイクロ波電力、電極間ギャップに関わらず、直流電圧 240V 程度印加した時に電流値が急激に上昇することがわかった。
- 4) イオン衝撃による成長阻害を解決するために、圧力を上げてカソード側で合成する方法と、イオン衝撃のないアノード側で合成する方法の2つの手段でダイヤモンド合成を試みた。前者の方法ではダイヤモンドの形成は見られなかったが、後者の方法では圧力 26、34kPa、メタン濃度 1%、合成時間 2 時間の合成条件で、4 - 8mm² の範囲に粒径 2 - 4 μ m のダイヤモンド膜を合成することに成功した。大出力の ASTeX 型マイクロ波プラズマ CVD 法と比較すると、現段階では成長速度は遅く、合成範囲も狭いが、マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 法で、ダイヤモンドが合成できる可能性を示すことができ、今後の研究に期待できるのではないかと考えられる。
- 5) カソード側で合成すると、240V 以上の領域では圧力に関わらず高いエネルギーを持ったイオンが基板に衝突していることが考えられた。この背景には、直流グロー放電は圧力に関わらず、印加した電圧がイオンのエネルギーとしてカソードに衝突することで²次電子を放出し、放電維持をしているという事実がある。

参考文献・資料

- 第 1 章 -

- (1) 吉川昌範、大竹尚登、図解気相合成ダイヤモンド、オーム社、1995、p.2-3
- (2) ダイヤモンド工業協会 Web サイト 入手先<<http://www.alles.or.jp/~idajapan/>>
- (3) 吉川昌範、NEW DIAMOND、Vol.59、オーム社、2000、p.3
- (4) 石出尚三、大竹尚登、他、ダイヤモンド展資料、国立科学博物館、読売新聞社、2000
- (5) D.Takeuchi et al., Phys. Stat. Sol(A), 174, 1999, p.101
- (6) 吉川昌範、大竹尚登、図解気相合成ダイヤモンド、オーム社、1995、p.32
- (7) 富士敬司、高知工科大学卒業論文、2000、p.9
- (8) K. Fuji, T. Sumitomo and A. Hatta, Proceeding of PSS/SPP-18 (Kyoto, Japan), 2001, p.571
- (9) 富士敬司、住友卓、吉村紘明、八田章光、第 15 回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集、2001、p.44
- (10) 富士敬司、高知工科大学卒業論文、2000、p.23
- (11) 住友卓、高知工科大学大学院博士論文、2002、p.55

- 第 2 章 -

- (1) F. P. BUNDY et al., nature, No.4471, July 9, 1955, p.51
- (2) B. V. Deryagin et al., Sov. Phys. Cryst., Vol.21, 1976, p.239
- (3) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.21, 1982, L183
- (4) 八田章光、住友卓、平木昭夫、伊藤利道、プラズマ・核融合学会誌、第 76 巻 9 号、2000 年 9 月
- (5) B. B. Wang, W. L. Wang, K. L. Liao, Diamond and Related Materials, Vol.10, 2001, p.1662
- (6) H. B. ノビコフ編、藤田英一監訳、ダイヤモンドの物性、オーム社、1993、p.1
- (7) 吉川昌範、大竹尚登、図解気相合成ダイヤモンド、オーム社、1995、p.16
- (8) M. Matsumoto, S. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, J. Cryst. Growth, Vol62, 1983, p.642
- (9) 佐久間菊雄、NEW DIAMOND、Vol.37、オーム社、1995、p.3
- (10) セキテクノトロン株式会社 Web サイト 入手先<<http://www.sekitech.co.jp/>>
- (11) S. R. Lee and B. Gallois, Diamond and Related Materials, Vol.1, 1992, p.776
- (12) 吉川昌範、大竹尚登、図解気相合成ダイヤモンド、オーム社、1995、p.33
- (13) 吉川昌範、大竹尚登、図解気相合成ダイヤモンド、オーム社、1995、p.29

- (1 4) 吉川昌範、NEW DIAMOND、Vol.59、オーム社、2000、p.3
- (1 5) K. Kurihara et al., J. Appl. Phys. Lett., Vol.52, 1998, p.437
- (1 6) 吉川昌範、大竹尚登、図解気相合成ダイヤモンド、オーム社、1995、p.38
- (1 7) 菅井秀朗、プラズマエレクトロニクス、オーム社、2000
- (1 8) S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, and T. Muto, Appl. Phys. Lett., Vol.58, 1991, p.1036
- (1 9) 飯島徹穂、近藤信一、青山隆司、はじめてのプラズマ技術、工業調査会、1999、p.9

- 第 3 章 -

- (1) 吉川昌範、大竹尚登、図解気相合成ダイヤモンド、オーム社、1995、p.60

- 第 4 章 -

- (1) M. A. Prelas, G. Popovici, L. K. BIGELOW, HANDBOOK OF INDUSTRIAL DIAMONDS AND DIAMOND FILMS, MARCEL DEKKER, 1998, p.256
- (2) 猪本秀夫、高知工科大学大学院修士論文、2000 年、p.19

- 第 5 章 -

- (1) 菅井秀朗、プラズマエレクトロニクス、オーム社、2000、p.21
- (2) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg 著、佐藤久明訳、プラズマノプロセスの原理、ED リサーチ社、2001 年、p.116-122
- (3) 菅井秀朗、プラズマエレクトロニクス、オーム社、2000、p.68-69
- (4) B. B. Wang, W. L. Wang, K. L. Liao, Diamond and Related Materials, Vol.10, 2001, p.1662
- (5) 電気学会編、電離気体論、オーム社、1969、p.188-189

付録 A

直流グロー放電の発光構造と電気的特性

直流グロー放電の発光構造と電気的特性を図 A.1 に示す。グロー放電は、カソードとアノードの間での発光は一様ではなく、カソード側からアストン暗部、陰極グロー、陰極暗部（以上をまとめて陰極降下領域と呼ぶ）、負グロー、ファラディ暗部、陽光柱、陽極グロー、陽極暗部の領域に分かれているが、実際にはガス、圧力、電極間距離によって観測されない場合や、はっきり分かれられない場合がほとんどである。発光強度は順に負グロー、陽極グロー、陽光柱となるが、アストン暗部以外の暗部では微弱な発光があり、人間の目や写真に写らないとされている。

直流グロー放電の発光特性と圧力の関係では、圧力が低い状態から徐々に上昇させていくと、負グローとファラディ暗部はカソードに向かって縮小し、陽光柱が空間に広がり、13kPa 程度ではカソード付近の領域は、互いに圧縮され区別できなくなる。

放電管内の電位は、両極間に空間電荷があるために、カソードからアノードには比例して増加はしない。特にカソードから負グローの境界までは急激に増加する。このときの最大電位はアノード電位よりわずかに低い程度である。そのため、カソードと負グローの境界までの間で、ほとんどの電圧を消費することになる。負グローとファラディ暗部の間の電位はわずかに減少し、陽光柱内における電位はわずかに増加する程度である。陽極グローを抜けると電位は増加しアノードに達する。

放電管内に存在する荷電粒子の密度は、カソードから負グローのカソード側まではイオンが多く存在する。そのために電位分布ではカソードから負グローまでが急激に増加することになる。負グロー、アノード付近では電子が多く存在するが、陽光柱内はプラズマ状態であるためにイオン濃度 = 電子濃度になる。

- 参考文献 -

- 飯島徹穂、近藤信一、青山隆司、はじめてのプラズマ技術、工業調査会、1999、p.60-63
菅井秀朗、プラズマエレクトロニクス、オーム社、2000、p.86-87
電気学会編、放電ハンドブック上巻、1998、p.150-152

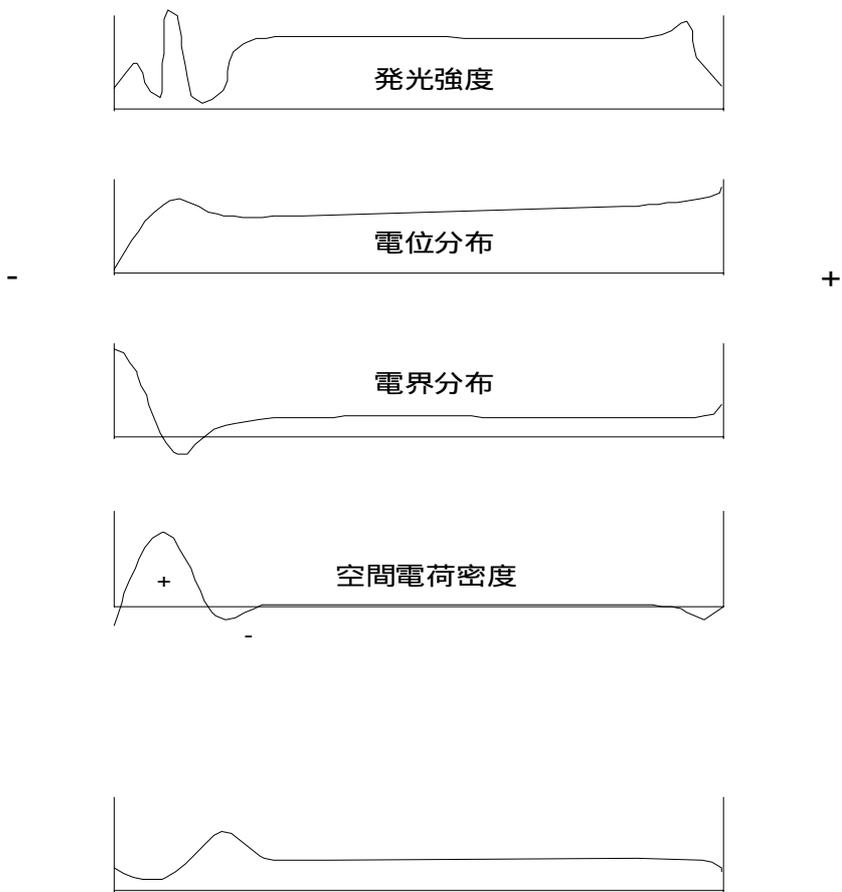
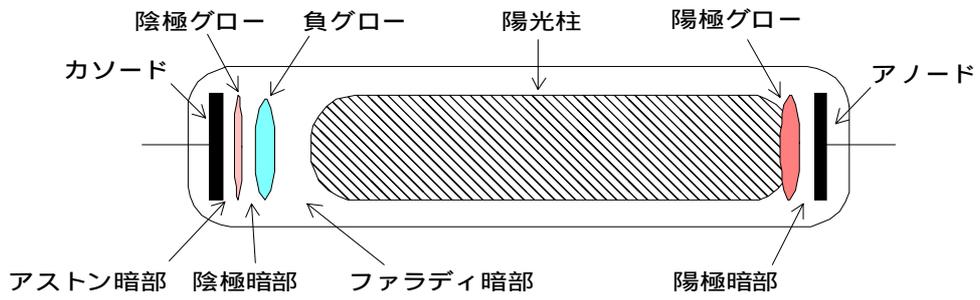


図 A . 1 グロー放電プラズマの発光構造と電気的特性

研究業績

【学会発表】

- ・ Diamond Synthesis by Microwave and DC Hybrid Plasma CVD
Keiji Fuji, Taku Sumitomo and Akimitsu Hatta
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、2001 年 1 月、
京都テルサ
- ・ Production of Microwave and DC Hybrid Plasma for Diamond growth
Keiji Fuji, Taku Sumitomo and Akimitsu Hatta
25th International Conference on Phenomena in Ionized Gases、2001 年 7 月、名古屋
国際会議場
- ・ Diamond synthesis by microwave and DC hybrid plasma CVD
Keiji Fuji, Taku Sumitomo and Akimitsu Hatta
6th Applied Diamond Conference / Second Frontier Carbon Technology Joint
Conference 2002、2001 年 8 月、米アラバマ州オーバン大学
- ・ 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
富士敬司、住友卓、吉村紘明、八田章光
第 15 回ダイヤモンドシンポジウム、2001 年 11 月、東京工業大学
- ・ 直流マイクロ波重畳放電プラズマ CVD による炭素膜の作成
富士敬司、大橋渉、吉村紘明、住友卓、八田章光
第 63 回秋季応用物理学会学術講演会、2002 年 9 月、新潟大学
- ・ 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
富士敬司、八田章光
第 16 回ダイヤモンドシンポジウム、2002 年 11 月、日本工業大学

【特許出願（発明者）】

- ・ マイクロ波直流重畳放電プラズマ CVD 装置に関する特許、2001 年 6 月

謝辞

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にて、八田章光助教授のご指導のもとに行われたものである。

工学部 3 年時から 4 年間、熱心にご指導、ご鞭撻を賜りました八田章光助教授に深い感謝の意を表します。挫折しそうになったときも、諦めずにご教授いただいたことに感謝をしております。社会に出ても、先生から教えて頂いた幅広い知識は、忘れることはございません。

本研究の副指導教員としてご指導を賜りました知能機械システム工学コースの河田耕一教授に感謝をいたします。

本論文の審査委員としてご指導、ご助言を賜りました成沢忠教授ならびに就職のご指導も賜りました野中弘二助教授に感謝をいたします。

本研究の遂行に際し、ご指導、ご助言を賜りました河津哲教授ならびに住友卓氏（ウシオ電機）に感謝をいたします。

公私に渡りご助言を賜りました武田光由先生に感謝をいたします。

研究遂行、就職活動に渡りご助力、ご協力賜りました、電子・光エレクトロニクスコースの諸先生方に深く感謝いたします。

ラマン分光測定に際し、快くご協力いただきました電子・光システム工学コースの阿部智規氏、寺西正臣氏に感謝いたします。

学生生活および研究活動に際し、多大なるご助言、ご助力いただいた八田ゼミ諸君に心より感謝いたします。吉村紘明君ありがとう、大橋渉君ありがとう、石元啓一君ありがとう、4 年生諸君ありがとう。