ダイヤモンド薄膜研究の最近の進歩 —エピタキシャル成長を中心にして—

犬 塚 直 夫*

(受理1994年3月1日, 掲載決定1994年5月7日)

Recent Developments on CVD Diamond Growth

Tadao INUZUKA

(Department of Electrical Engineering and Electronics, Aoyama Gakuin University,
6-16-1 Chitosedai Setagayaku, 157 Tokyo)

(Received March 1, 1994, Accepted May 7, 1994)

1. 1980年代のダイヤモンド気相成長¹⁾

高温・高圧の環境下でのみ成長が可能と考えられていたダイヤモンドも, 1980年代初頭からその意識がすっかり変わった。それは化学気相成長法の巧みな利用により晶癖がみごとに現れたダイヤモンド結晶(粒子の直径は1~2 μm 程度)の成長に成功したからである。

当時, 我々のグループでもダイヤモンド薄膜の成長を試みていたが, 核発生密度の増加が仮ならず表面に凹凸の非常に多い薄膜しか得られなかった。この薄膜も表面を研磨して光沢のみえる状態にすると, 下地の表面が透過してみえる程度の透明度を持っていた。

その後, 成長方法に幾つかの工夫がなされ, また新しい成長法も考案された。結局, 最初に考えられた熱フィラメント CVD 法 (Chemical vapor deposition; 化学気相成長法), プラズマ CVD 法 (これには多くの方法がある), 燃焼炎法 (プラズマ CVD の一種かもしれない) に大きく分類される方法が残った。そして, いつの間にか“CVD ダイヤモンド”, “ダイヤモンド薄膜”という言葉も一般的になり, 気相成長ダイヤモンドを示すことに何の躊躇も無くなったのが現状である。

成長に用いられる原料気体は水素とメタンの混合気体が主流であったが, アルコール, アセトン, CO などの炭素を含む物質であれば(水素を同時に用いる)ダイ

モンドが成長可能であることも確かめられている。不明な点も残されているが水素原子のダイヤモンド成長に与える効果は大きく, これの存在が成長速度の上昇に影響しているという報告もある²⁾。

成長速度は1~2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度が成長した薄膜の質からは望ましい。しかし, 0.5~1 mm/h といった高速の成長も高温プラズマを用いることにより可能である。

成長面積は ECR プラズマを用いることにより直径10 cm 程度の Si 下地表面全体に成長が出来ると報告されているが, 膜厚の均一性に問題はある。

成長したダイヤモンド結晶の完全性, 水素及び炭素の結晶中への混入などはかなり研究が進められて来ているが, 今だにおおきな問題である。

物性値の測定も幾つか行われ, ほぼ天然や高圧合成ダイヤモンドに近い値が得られているが, 多くは多結晶からのデータであるため不確定さがある。

半導体としてのダイヤモンドは, 成長用の原料気体に硼素を添加する事により, p 型の成長は再現性良く実現できた。しかし, n 型においては, 窒素添加が適当な不純物単位を与えないため, 燐添加を試みているが低抵抗化などに未だ確証は得られていない。ダイヤモンドには electron negative affinity³⁾ (真空単位と電導帯が入れ代わっている) という特別な性質がある事が光電子分光の結果から予測され, 電子放出源としての基礎的研究も行われているが, n 型半導体の作製とも関連してもう一步といったところである。

* 青山学院大学理工学部 (〒157 世田谷区千歳台 6-16-1)

図1 ダイヤモンド粒子の成長：(a)研磨用の粒子をモリブデン板に埋め込む。電子衝撃CVD法で成長されると晶癖が観察され始める。(成長時間：(b) 1 h, (c) 2 h)。

図2 ダイヤモンド種結晶の周りにCVDダイヤモンド膜が数 μm 成長すると、(111)面に沿って亀裂が入る事が多い。

図3 エピタキシャル成長した(100)膜のRHEED像、(2 $\times$ 1)構造からの回折が見られる(矢印)。

このような流れで進んできたCVDダイヤモンドも1990年代に入り、ダイヤモンドの核発生を制御し、エピタキシャル成長（特に異種下地表面で）を実現する動きが出てきた。この稿では、現在筆者の一番の興味の中心であるエピタキシャル成長について、ダイヤモンドの表面構造と関係させて述べることにする。

2. エピタキシャル成長

2.1 ダイヤモンド表面での成長

研磨用の形の良くないダイヤモンド結晶を下地としてCVDを行うと、明らかに晶癖のみられる結晶粒子として成長する（図1）。これが一番基礎的なホモエピタキ

シーの実験である。そして成長層の厚さが増加すると、結晶粒子自身に亀裂が入る事が多い（図2）。気相成長で作製された薄膜中には非常に大きな歪みが蓄えられていることが知られているが、その除去法には定説がない。成長中にイオン衝撃を加えると良いという報告もあるが、一般的に通用するとは思えない⁴⁾。

高圧合成ダイヤモンド(100)及び(111)表面へのダイヤモンドのエピタキシャル成長が試みられ、成長様式は層状成長であることが確かめられている。またその表面構造は電子回折法及びSTM法により調べられている。

(100)表面においては、未結合手が水素で終端され

図4 代表的なcBN単結晶のSEM像。

$2 \times 1/1 \times 2$ の構造を持っていることが明らかになっている⁵⁾(図3)。また、最近の報告では成長条件によっては、 2×1 構造のみの場合もある⁶⁾。この構造は、Siの(100)とおそらく同じく考えられるが、Siではこの種の観察に超高真空が不可欠であるにもかかわらず、ダイヤモンドの場合にはSTM観察が大気中でも可能であったことは興味深い(超高真空中の観察も必要であることは間違い無いが)。この様に 2×1 構造を示す表面を酸化剤(NaClO_3 又はクロム酸等で煮沸)で処理すると、表面構造は 1×1 に変化する。表面は酸素で終端されていると考えられるが、その構造の詳細は解っていない。(111)表面においては水素終端による 1×1 構造がSTMで観察されている⁷⁾。これはダイヤモンドの最表面炭素原子に水素が1個ずつ結合した構造である。また、別の領域では表面に CH_3 が吸着した構造があり、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}-\text{R}30^\circ$ と呼ばれる構造を示す場合もある⁷⁾。

この様にCVDダイヤモンド表面は水素原子の挙動で様々に変化する。また、水素原子の存在のため表面は電気電導を示す。それがSTM観察を可能にしている原因である。種々の原子に対するダイヤモンド表面の吸着性についても系統的な研究が進められている⁸⁾。

2.2 cBN表面での成長⁹⁾

下地材料と成長させる材料が異種物質の場合、エピタキシャル成長は複雑になり、困難な事が多い。それは成長界面での原子間隔が異なるため、歪みが発生したり、転位が形成されるためである。またダイヤモンドのCVD成長のように高密度の水素が存在する雰囲気では、下地材料の表面の安定性も大きな問題である。

高圧下で成長させた立方晶窒化硼素(cBN)を下地と

図5 cBN(111)硼素面での成長初期に見られる薄い炭素膜(膜厚<1 nm)とダイヤモンド粒子。

図6 薄い炭素膜の端(ステップの角に対応している)からダイヤモンドが成長を始めている。

して、エピタキシャル成長を行った。現在、得られるcBN単結晶は直径が $100 \sim 700 \mu\text{m}$ 程度と小さいため、この膜を実用化するには困難そうであるが、基礎的な実験としては十分意味を持つと考えられる。図4に代表的なcBN結晶を示す。(100)面には成長縞(growth striation)と呼ばれる構造が存在し、平坦ではない。(111)面には硼素面と窒素面があり、その判定には(100)面の成長縞の方向を利用するのが有効である¹⁰⁾(図4)。(111)硼素面には多数のビットが観察され、窒素面は比較的平坦である。

(111)硼素面で成長を行うと、成長初期に表面のステップに沿って薄い炭素膜(膜厚は1 nm以下)の付着がみられる(図5)。ダイヤモンド粒子は炭素膜の端から選択的に成長を始める事が観察される。(図6)この炭素膜の構造は今の所明らかでないが、AFMの観察ではある種の周期性がみられている。核発生についての推論としては、炭素濃度が大きく、ステップの角のような不

図7 ダイヤモンド粒子の成長，コアレスセンスが見られ，次第に連続膜が形成される。

均一性の多い所から成長を始めるのではないかとわれる。当然のことながら，ピットの中又はその周辺は核発生が速く，既に平坦な表面を持つ粒子となっていることも観察される。

更に成長を継続すると，炭素膜は一面に下地表面を覆い，方位配列したダイヤモンド粒子の成長とそれらのコアレスセンスが観察される（図7）。連続膜が形成される平均膜厚は200～300 nm 程度である。

一方，(111)窒素面においては，エピタキシャル粒子の成長は全く見られなかった。表面の欠陥（傷，割れ目など）には方位配列した粒子の成長も見られた。

この面による違いは，炭素原子と硼素，窒素との結合エネルギーを考えると大まかには理解できる。結局，炭素と硼素の結合エネルギーが炭素と水素のそれより大きいため，ダイヤモンド成長に利用される炭素が安定に硼素表面に残ることが出来たためと考えることが出来る。また窒素面では炭素と窒素の結合が弱いため，炭素原子が表面に存在出来ず成長が進行しなかったということに

図8 cBN(100)面では薄い粒子状の炭素膜が成長を始める。

なる。別の考え方として，窒素面は既に水素で終端されており，不活性であるため炭素の付着が不可能であったとも考えられる。このような考え方は現実に即しているかどうかは問題であるが，一つの指針とはなるであろう。

この考え方の裏には，CVD ダイヤモンドの表面が水素で終端されているという事実があり，その表面でどのようにしてダイヤモンドが成長を続けていくかを推論した結果が使われている。例えば，ダイヤモンド(111)表面を考えると，炭素原子の未結合手に水素原子が結合し安定化されている。ここに水素原子が来ると引き抜き反応により水素分子が放出される。この反応はC-H結合よりH-H結合の方が強いことによっている。新しく形成された未結合手を持つ炭素原子に次の炭素原子が結合すれば成長したことになる。

cBN(100)面での成長も，やはり炭素膜の成長から始まる。しかし，(100)表面では平滑ではなく，粒子状の炭素膜である（図8）。同様な粒子の発生がGe/Si系でもSTMで観察されている¹²⁾。その後，晶癖のみられるダイヤモンド粒子が成長を始める。白と黒のコントラストは成長縞の間隔と一致している。(100)面は成長縞に垂直方向に極僅か傾斜している凹凸をもつ表面であることがAFM観察で見られている。成長過程は粒子成長—コアレスセンスと続く様式で，連続膜となる平均膜厚は1 μm 程度である（図9）。

(100)面は成長を続けると次第に平坦になるが，(111)面では連続膜が形成された200～300 nm 付近が平坦で成長につれて新しい(111)ファセットが現れ凹凸が激しくなる。

2.3 Si 及び SiC 表面での成長

Si 表面の汚染物質を完全に除去し，薄い弗酸で表面酸化物を取り除くとSi-H表面（Si-OHも含まれている可能性がある）となり安定化される。この表面を用い

この炭素膜はSEM観察中に非常に明るいコントラストを与えるため，電子放出が起きている可能性があると考え，電解放出の実験を試みた。結果として，モリブデン膜（同じ幾何学的形状において）と比べると，三桁程度も多い電子電流の放出が得られた¹¹⁾。

500 nm

図9 cBN(100)面でのダイヤモンド薄膜の成長過程：(a)薄い粒子状膜の上にダイヤモンド粒子が成長を始める，(b)粒子間でコアレスンが始まる，(c)連続膜（表面に凹凸が見られる）。

て、水蒸気分圧が 10^{-10} Torr 以下に排気された真空容器中でCVDを行うと、方位配列したダイヤモンド粒子の成長が見られるが、その密度は極めて少ない。

マイクロ波プラズマCVD法において、下地に負のバイアスを印加することにより、核発生数を増加させ¹³⁾、同時にエピタキシャル粒子の密度を大幅に増加させるBias Enhanced Nucleation (BEN) と呼ばれる方法が考案された^{14,15)}。成長した粒子には下地結晶の方位に対して

図10 下地に負（正）バイアス印加が可能なDCプラズマCVD装置。

数度の回転と傾きが観察されている。これはミスフィット転位によるといわれている。成長が進むにつれて選択方位成長が優先し、ほとんどエピタキシャル膜の様に見られる薄膜が成長する。Si下地を用いた場合、表面が成長初期に炭化されるので、結局はSiC下地と同様と考えられる。SiC結晶の表面の完全性は作られた薄膜の性質に大きく影響するので、この成長は重要である。

下地に正バイアスを印加する事も核発生数の増加につながる。この場合、下地には負イオンか、電子が来ていると考えられるが、下地表面の損傷が少ないことより電子であろうと予測される¹⁶⁾。負バイアスの際には下地表面は損傷を受ける。これは正イオン衝撃のためと考えられるが、水分子の影響も無視できない。

同様な実験を直流プラズマCVD法で試みた。図10に示す簡単な装置で、主放電を持続する部分と下地に負バイアスを印加する部分が途中に置かれたリング電極（グリッド）でつながれている。

Si(100)表面を簡単に清浄化した後、真空装置内でプラズマを用い表面を炭化し、次いで負バイアスを下地に印加した。そのままCVDを行いダイヤモンドの成長を行った一例を図11に示す。方位配列したダイヤモンド粒子の成長が観察されるが、粒子の回転、傾きがやはり見られる。また薄膜の断面のSEM像を図12に示す。ここでは方位配列した粒子が成長につれ次第に大きくなって行き、薄膜表面では(100)面が良く観察される過程が見られる。成長初期段階では、方位を持った粒子の周りに下地に対して無方位の多くの粒子の成長も見られる。

図11 Si(100)下地に負バイアス (～200 V) を印加して、成長させたダイヤモンド粒子。

図12 Si(100)表面に方位配列成長したダイヤモンド膜の断面構造。下地表面にピットも見られる。

この表面処理と成長の過程を明解に説明するにはデータが少なく難しいが、第一の過程である炭化はSiの場合、表面にSiCの結晶を作成し安定化させることであろう。従って、SiC下地の際には不必要な過程と言える。第二の過程である負バイアス印加は、炭素イオン又は CH_x イオンを下地表面に照射するか、もしくは下地に打ち込む事を行っているだろう。(プロトンも考えねばならないが、話の筋からは外れそうである)そしてこの過程において、表面の炭素濃度が上昇し(一般に言われる過飽和状態になり)、核発生が起こる¹⁷⁾。しかし、この核がなぜダイヤモンドになるのか、黒鉛ではないのかが重要な問題である。おそらく、水素原子の存在がダイヤモンドの準安定状態の保持に大きく影響していることは確かである。

負バイアスを印加することはプラズマ中の正イオンを積極的に下地に照射することに対応していると考えられるが、その物理的意味は明らかでない。

図13 アルコールを反応気体として用いた簡単なCVD装置 (フィラメント加熱時)。

(a)

(b)

図14 (a)メチルアルコールで1h成長させたダイヤモンド膜、(b)メチルアルコール+エチルアルコール (1.5%) で1h成長させた場合、成長速度の増加が見られる (下地はSi)。

2.4 非常に簡単なダイヤモンド成長装置

これまでのCVD法では、多量の水素を用いている。そのためエピタキシャル成長を試みる場合、下地として酸化物単結晶を利用することはほとんど不可能であった。

熱フィラメント法でアルコールのみでダイヤモンドの成長が可能と報告されている¹⁸⁾。そこで、図13に示される様な非常に簡単な装置を組み立てた。ここでは全く液体のアルコールを用いているが、熱フィラメントを加熱するとアルコールの蒸気圧で成長空間が出来るというわ

けである。

メチルアルコールのみで成長は可能であるが、1.5%程度のエチルアルコールを添加すると、成長速度はかなり上昇する(図14)。

この実験系の特長は酸化物単結晶、例えばMgOなど、を下地として使えることであり、これによりエピタキシャル成長用の単結晶下地の種類は大幅に増えると考えられる。

3. ま と め

幾つかのCVD法を用いて、黒鉛の安定領域においてもダイヤモンドが成長可能であることが確かめられた現在、CVDダイヤモンドの詳細な物性評価のため、また電子デバイス実現のためエピタキシャル薄膜の作成は早急に解決しなければならない問題である。下地として酸化物単結晶の利用が出来そうなのでエピタキシャル成長条件の制約はだいぶ緩和される。更に、n型半導体の作製は、天然にお手本が無いため評価に難しい面があるが、ダイヤモンドを電子及び光デバイスとして利用するためには越えなければならない大きな山の一つである。

〔文 献〕

- 1) 犬塚直夫：ダイヤモンド薄膜—非平衡状態からの出発 p. 28 (1990) 共立出版。
- 2) S. P. Chauhan, J. C. Angus, N. G. Gardner: J. APPL. Phys. **47** (1976) 4746.
- 3) F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. Van Vechten and D. E. Eastman: Phys. Rev. **20** (1979) 624.
- 4) D. M. Mattox: J. Vac. Sci. Technol. A, **7** (1989) 1105.
- 5) T. Tsuno, Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada and N. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1063.
- 6) T. Tsuno, T. Tomikawa, S. Shikata, T. Imai and N. Fujimori: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 572.
- 7) H. Sasaki and H. Kwarada: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L1771.
- 8) T. Ando, S. Inoue, M. Ishida, M. kamo, Y. Sato, O. Yamada and T. Nakano: J. Chem. Sos. Faraday Trans., **89** (4) (1993) 749.
- 9) S. Koizumi and T. Inuzuka: Jpn. Appl. Phys. **32** (1993) 3920.
- 10) T. Inuzuka, S. Koizumi and K. Suzuki: Diamond and Relat. Mater. **1** (1992) 175.
- 11) 小泉 聡：電気学会誌(投稿中)。
- 12) 富取正彦, 西川 治：島津計測ジャーナル14 (1992) 103.
- 13) S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura and T. Muto: Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 1036.
- 14) B. R. Stoner and J. T. Glass: Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 698.
- 15) S. D. Wolter, B. R. Stoner, J. T. Glass, P. J. Ellis, D. S. Buhaenko, C. E. Jenkins and P. Southworth: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 1215, X. Jiang and C. P. Klages: Diamond and Relat. Mater. **2** (1992) 1112.
- 16) M. Katoh, M. Aoki and H. Kwarada: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L194.
- 17) S. Yugo, T. Kanai and T. Kimura: Diamond and Relat. Mater. **1** (1992) 388.
- 18) 広瀬洋一：第54回応物予稿集1993秋季北大, P. 377.