偏光ラマン分光分析法による 平板状ダイヤモンドの評価

大島龍司*, 飯塚完司*, 鈴木敏正*, 平林敬二**, 広瀬洋一***

Characterization of Flattened Diamond by Polarized Raman Spectroscopy

Ryuji OHSHIMA*, Kanji IIZUKA*, Toshimasa SUZUKI*,
Keiji HIRABAYASHI** and Yoichi HIROSE***

Key Words : Flattened Diamond, Polarized Raman Spectroscopy, Characterization of Diamond

1. はじめに

ダイヤモンドは、バンドギャップが広いこと、電子移動度が高いことなどの特徴を持つことからシリコンやガリウムヒ素では実現不可能な耐環境電子材料や高温動作電子デバイス材料として期待されている。ダイヤモンドを比較的容易に合成できる手法として化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) がある。CVD法の代表的な手法として熱フィラメント法¹⁾、プラズマ CVD 法²⁾、燃焼炎法³⁾などがあげられる。特に燃焼炎法は、上面が六角形および三角形の特異な形状を有した平板状の透明ダイヤモンド結晶が合成できることから、現在注目を集めている^{4)~6)}。この平板状ダイヤモンドの上面は、その形状より (111) 面であるとされているが⁶⁾、直接的な実験結果は得られていない。ダイヤモンドの同定手法にはX線回折法、反射高速電子線回折法などが用いられている。しかし、これらの測定法では試料が数 μm 程度の微結晶の場合、同定は困難である。一方、ラマン分光分析法はダイヤモンドを直接的に同定できる手法の一つである。また顕微鏡を組み合わせた顕微ラマン分光分析法では、1 μm 程度の微小領域の評価が可能である。

本研究では、Si (111) 基板上に燃焼炎法で作製した上面が六角形または三角形の形状を有した平板状ダイヤモンド結晶の面方位をラマン散乱強度の試料配置角度依存性および偏光角度依存性を用いて決定した。また偏光角度依存性より平板状ダイヤモンドと Si 基板とのエピタ

キシャル成長について考察した。

2. 試料作製およびラマン分光分析装置

平板状ダイヤモンドは、ガスバーナーを用いる通常の燃焼炎法³⁾により大気中で作製した。燃焼ガスには、アセチレンと酸素の混合ガス (流量比 $[\text{O}_2]/[\text{C}_2\text{H}_2]=0.95\sim 1$) を用いた。Si (111) 基板の温度は、冷却水の流量をコントロールすることで500~750℃とした。合成した平板状ダイヤモンドの上面の形状は、三角形または六角形で、厚さは数 μm 程度である。

ダイヤモンドの評価は顕微ラマン分光分析装置によって行った。励起光源には Ar⁺ レーザ (488nm) を、分光器にはトリプルユニットダブルモノクロメータを用いた。顕微鏡に90倍の対物レンズを使用し、入射レーザー光を約1 μm に集光し、後方散乱配置により、室温でラマン分光を行った。

3. 実験結果

3. 1 試料配置角度依存性による面方位の決定

まず、ラマン散乱強度の試料配置角度依存性を用いて、平板状ダイヤモンドの上面の結晶面方位の決定を試みた。測定概念図と試料の写真を図1に示す。ラマン散乱の強度は入射光および散乱光の偏光ベクトルと結晶軸との相対配置に依存する^{7), 8)}。(i) のようにラマン散乱光側の検光子を固定し、試料の配置角度 (ϕ) を回転ステージを用いて変化させ、ラマン散乱強度の変化を測定した。

図2に平板状ダイヤモンドからのラマン散乱強度の試料配置角度依存性を示す。また、マクレと呼ばれる天然ダイヤモンド (111) 面の試料配置角度依存性もプロットしてある。平板状ダイヤモンドの試料配置角度依存性はマクレの試料配置角度依存性にほぼ一致した。このことから、平板状ダイヤモンドの上面は (111) 面であることがわかった。結晶面が (100) の場合の試料配置角度依存性は、四回対称のクローバ形、(110) 面の場合には二回

* 日本工業大学 (〒345 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1)
Nippon Inst. of Tech. (4-1, Gakuendai, Miyashiro-machi, Minami-Saitama-gun, Saitama 345)

** キヤノン(株) 生産研究所 (〒146 東京都大田区下丸子3-30-2)
Production Eng. Research Lab., Canon Inc. (30-2, Shimomarucho 3-chome, Ohta-ku, Tokyo 146)

*** 東海大学 工学部 (〒259-12 神奈川県平塚市北金目1117)
Fac. of Eng., Tokai Univ. (1117, Kita-Kaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-12)

Fig. 1 (a) Schematic illustration of polarized Raman scattering geometry.

(i) Angular dependence on sample configuration direction, ϕ

(ii) Angular dependence on polarization direction, ϕ

(b) Sample

Fig. 2 Angular dependence of Raman intensity on the sample configuration direction (ϕ) for the flattened diamond and natural diamond (111).

対称のハート形になることが知られている¹⁾。また、(111)面の試料配置角度依存性は完全な円形であるとされていた¹⁾。しかし、本研究の結果より90°ごとに僅かながらピークが存在することが分かった。この結果はSi (111) ウェハの試料配置角度依存性でも同様であった。

3. 2 偏光角度依存性による Si 基板と平板状ダイヤモンドとの成長の方位関係

図1(a)に示した測定概念図(ii)の場合のように、試料を固定しラマン散乱光側の検光子を回転させたときのラマン散乱強度の変化を測定した。図3にSi (111)基板およびその上に作製された平板状ダイヤモンドのラマン散乱強度の偏光角度依存性を示す。Si基板からのラマン散乱強度のパターンから、(111)面の偏光角度依存性は楕円形になることがわかった。また、平板状ダイヤモンドのパターンも楕円形であった。このことから平板状ダイヤモンドの上面は(111)面であることが再確認できた。また、平板状ダイヤモンドの楕円の方向とSi基板のそれとがほとんど一致している。これは、Si基

Fig. 3 Angular dependence of Raman intensity on the polarization direction (ϕ) for the Si (111) substrate and the flattened diamond grown on it.

板の格子振動の方向と平板状ダイヤモンドの格子振動の方向とが同一であることを示しており、Si (111)基板の原子配列に沿ってダイヤモンドが方位整合して成長していることを示唆している。

4. ま と め

ラマン分光分析法を用いてラマン散乱強度の試料配置角度依存性および偏光角度依存性により、平板状ダイヤモンドの上面の面方位を決定した。その結果、(111)面であるという直接的な知見が得られた。次に、ラマン散乱強度の偏光角度依存性を用いてSi (111)基板との成長関係を考察した結果、平板状ダイヤモンドはSi (111)基板上に方位整合して成長していることが分かった。このようにラマン分光分析法のラマン散乱強度の試料配置角度依存性および偏光角度依存性を用いることで、ダイヤモンド結晶の成長方位などの情報をより詳細に評価することができることを示した。

(Received March 19, 1997; Accepted April 9, 1997)

文 献

- 1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, L183 (1982)
- 2) K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka; *Appl. Phys. Lett.*, 50, 728 (1987)
- 3) Y. Hirose, S. Amanuma and K. Komaki; *J. Appl. Phys.*, 68, 6401 (1990)
- 4) K. Hirabayashi, T. Kimura and Y. Hirose; *Appl. Phys. Lett.*, 62, 354 (1993)
- 5) K. Hirabayashi and Y. Hirose; *J. Cryst. Growth*, 142, 140 (1994)
- 6) K. Hirabayashi and Y. Hirose; *Diamond and Related Materials*, 5, 48 (1996)
- 7) K. Mizoguchi and S. Nakashima; *J. Appl. Phys.*, 65, 2583 (1989)
- 8) X. Jiang and C. -P. Klages; *Appl. Phys. Lett.*, 62, 3438 (1993)