

■原 著■ 2005 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

## 高品質ダイヤモンド薄膜の形成と評価の研究

中田穰治<sup>1,4</sup> 斎藤保直<sup>1</sup> 川崎克則<sup>2</sup> 服部俊幸<sup>3</sup>

### Research for Formation of High-Quality Diamond Epitaxial Thin Layers on the Diamond Substrates and Evaluation of These Layers

Jyoji Nakata<sup>1,4</sup>, Yasunao Saito<sup>1</sup>, Katsunori Kawasaki<sup>2</sup> and Toshiyuki Hattori<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Information Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-shi, Kanagawa-ken, 259-1293, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, 152-8550, Japan

<sup>3</sup> Research Laboratory of Nuclear Reactor, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, 152-8550, Japan

<sup>4</sup> To whom correspondence should be addressed. E-mail: jyojin@info.kanagawa-u.ac.jp

**Abstract:** We have developed a microwave-plasma CVD apparatus for depositing epitaxial diamond layers on the diamond substrates. We used Ib-type substrates and succeeded in depositing high-quality diamond epitaxial layers on these substrates, confirmed by measuring Raman shift spectra and the electrical characteristics of CVD layers using a Hall effect measuring instrument. However, the surface morphology of the deposited layers is not so good, as ascertained by Atomic Force Microprobe. We also measured impurity profiles in the CVD layers, using Secondary Ion Mass Spectroscopy. Moreover, we found an abrupt concentration difference of N impurity at the interface between the deposited layer and the substrate, showing that the concentration of N impurity is lower in the CVD layer than in the substrate.

**Keywords:** microwave-plasma, CVD, diamond, epitaxial layer, Hall-effect, AFM, SIMS

## 序論

### はじめに

ワイドギャップ半導体の代表格であるダイヤモンド半導体は、Si 半導体では動作しないような高温環境下や高放射線環境下においても動作する半導体として注目されている。そればかりではなく、高電子移動度や高正孔移動度、あるいは飽和電子ドリフト速度が大きい等の性質から高速電子デバイスへの応用が期待されている。さらに絶縁耐圧が高いことから高パワーデバイスとしての役割も大きい。このようにダイヤモンド半導体は Si 半導体よりもはるかに優れた特徴をもつ高温動作可能な半導体素子として、また耐放射線性素子としての応用が期待されている。ダイヤモンド半導体の伝導性制御技術が確立されれば、ワイドギャップ半導体の実用化を大きく促進することができる。ワイドギャップ半導体材料を用いた耐環境性素子が普及すれば、電力制御システムや内燃機関の高効率化による資源の有効利用、温室効果ガスの低減等が期待され、現

在最重要の課題となっている環境問題に対して解決への大きな糸口を与えることになる。また、人工衛星搭載電子機器への宇宙線の影響を低減でき、マルチメディア時代に向けた衛星放送や移動体通信の普及に寄与するものと考えられ、社会に大きなインパクトを与える。しかし、以下のような問題点がある。

残念ながら現在まで良好なN型ダイヤモンド半導体の実現されていない。半導体素子実現のためには、P型とN型領域を形成するために伝導性制御の不純物導入技術が必要となるが、拡散係数が小さいために熱拡散による不純物導入は困難である。従って、イオン注入による不純物元素導入が有望視されている。しかし、ダイヤモンドではイオン注入に伴う損傷形成、或いはイオン注入後の熱処理に伴うグラファイト形成により、ダイヤモンドとしての結晶性維持が困難な状況にある。また、良好なN型層はできておらず、やっと最近CVD法により堆積時に同時ドーピングによりN

型層形成の報告が出てきたばかりである。しかし、この方法による N 型層の電気伝導性は低く、電子移動度も低い。さらに電子デバイス化を考えれば不純物プロファイルの制御性、注入領域の選択性に優れたイオン注入による N 型不純物導入は必至である。しかし、イオン注入による N 型層形成は世界各地における 40 年以上にも及ぶさまざまな試みにも拘わらず、未だ成功していない。

### 本研究の独創的な点及びその着想に至った経緯

上記の外部状況とは独立に著者は 23 年に及ぶ NTT 研究所時代に、2.5-MeV Van-de-Graaff 型加速器による MeV 級イオンビーム照射とそれを利用した物性実験、或いは小型 SOR(Synchrotron Orbital Radiation)光源用超伝導電子蓄積リングの設計、製造に携さわった。即ち、一貫して、加速器科学、又はそれを利用した物性物理学の分野で仕事をしてきた。

その中でも特に Van-de-Graaff 加速器を利用したイオンビーム誘起結晶成長法 (Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization, IBIEC) は、著者の代表的な業績である。IBIEC は著者が Si に MeV 級イオンビームを照射することにより、通常の熱処理温度 (550-600°C) より遥かに低温 (200-300°C) で非晶質 Si 層が下地の単結晶 Si 基板に対してエピタキシャル単結晶成長することを見出したのが世界最初である<sup>1,2)</sup>。その後、世界各地でこの研究が活発に行なわれた<sup>3-18)</sup>。対象も Si だけではなく、Ge, SiGe, BP, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等さまざまな材料に広がり、この現象が観測されている。理論的検討も活発に行なわれ、この現象を説明する各種モデルが提案された<sup>19-21)</sup>。

通常イオン照射は照射損傷を誘起し、結晶性を低下させる方向に作用する。しかし、IBIEC により通常の熱処理よりも遥かに低温において、非晶質層がエピタキシャル成長して、むしろ逆に結晶性が増加する方向に作用する。このような一見逆説的な現象がなぜ起きるのか、さまざまなモデルが提案され議論されている。基板単結晶界面付近で非晶質層内部に誘起される何らかの形の欠陥 (空格子点や未結合手等) が低温結晶化或いは欠陥回復に寄与していること、また照射イオンの電子的非弾性散乱が単結晶化を増速することも分かってきた<sup>22-24)</sup>。しかし、この現象を総括的かつ定量的に説明するモデルは未だ提案されていない。

この IBIEC という非熱平衡過程を利用した結晶化の方法を、通常の熱平衡過程である熱処理では全く電氣的に活性化が不可能な、イオン注入ダイヤモンドの電氣的活性化に利用できないかと着想した。ダイヤモンドに IBIEC を適用したという報告は、著者等による検討以外ない。

この IBIEC を Si に応用した例では、この非熱平衡過程という特徴を最大限に生かして、Si の固溶限界を超えて高濃度 ( $10^{21}/\text{cm}^3$ ) に As イオン注入でドーパされた Si に対しても、その注入した As の 80% 以上を置換位置に入れて電氣的に活性化させることに成功している。

前記したように 40 年以上に及ぶ世界中の努力にも拘わらず、通常の熱処理によるイオン注入ダイヤモンドの N 型化は実現出来ていない。唯一、Prince が酸素イオン注入により、N 型を形成したとの報告があるが<sup>25,26)</sup>、N 型ドーパントではない酸素イオン注入で N 型がどうしてできるのか (ダブルドナーなのか) とか、或いは酸素そのものの性質ではなく、酸素イオン注入による欠陥が誘起した N 型層ではないかとか議論の余地があり、ドーパントイオン注入による N 型活性化と断定するには至っていない。一方、著者は独立行政法人 産業技術総合研究所と共同で P イオン注入した高品質ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜が、MeV 級 Ne イオンビーム照射 (IBIEC) により N 型の導伝層を形成している確かな兆候をつかんでおり、特許 (特願平 11-345410) を 1999 年 12 月に提出した。さらに、通常の熱処理ではイオン注入した P 原子が熱処理温度が高くなると、置換位置からはずれ格子間位置或いはランダムなサイトへ入っていくのに対して、IBIEC では逆に置換率が上昇するという予備的結果も得ている。このようにこの分野の研究は日本が最高水準にある。従って、実用化できる可能性は非常に高い。世界的な IBIEC の研究の盛り上がり一段落した現在も、日本では基礎研究を中心に研究が継続されている。日本が発信地ともいえるこの研究課題を、応用まで視野に入れて日本で育てていく意義は大きい。

現在、不純物をドーピングする以前に良好なダイヤモンド薄膜を先ず形成する基本的な研究が行われている。その際、有効な手法として高温高压合成で形成したダイヤモンド基板上に CVD 法で高品質な薄膜を堆積させる方法がある。その場合でも有力なのはマイクロ波プラズマ CVD 法である。これが有効な方法である理由は、プラズマ形成時放電電極が必要なく、直接マイクロ波パワーで水素希釈されたメタンガスのプラズマを形成するためである。即ち、電極材料に起因した不純物の膜中への取り込みがなく、純粋な CVD 薄膜が形成される。

## 材料と方法

### マイクロ波プラズマ CVD 装置の製作

以上の理由から中田研究室においてもマイクロ波プラズマ CVD 装置を試作し、それを使用して高品質なダイヤモンド薄膜を形成することを試みた。

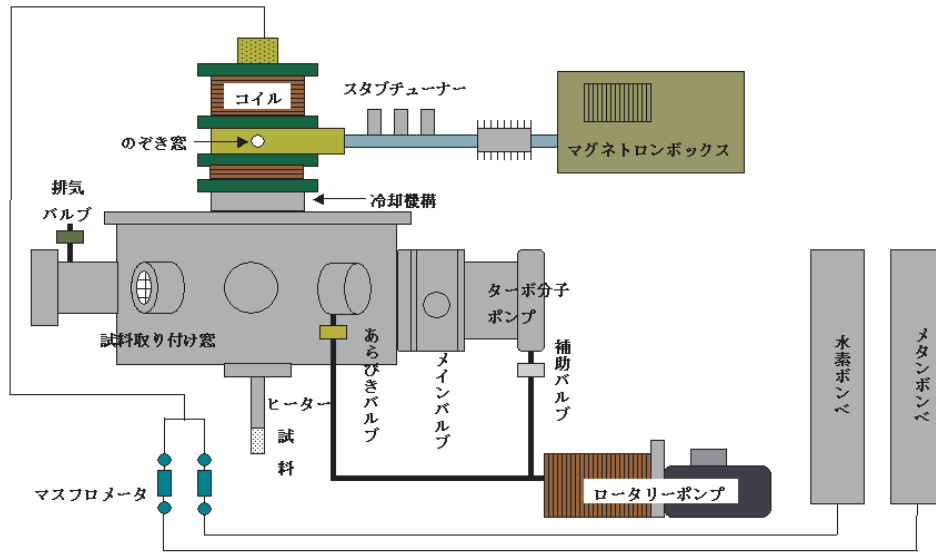


図1. 試作したマイクロ波プラズマ CVD 装置.

図1に試作したマイクロ波プラズマ CVD 装置を示す。図中マグネトロンボックスから放出された 2.45 GHz の周波数の電磁波（マイクロ波）がスタブチューナーを配した導波管の中を通過する。円筒形の石英ガラス中に置かれたダイヤモンド基板試料にマイクロ波が投入される。円筒形石英管中には、マスフローメータを介して水素ガスとメタンガスの混合ガスが供給される。石英管全体はステンレス製の真空チャンバーに置かれターボ分子ポンプとロータリーポンプを通して真空排気される。円筒形石英管は自作のコイルで囲まれており、プラズマ形成空間中に磁場を発生できる。従来、マイクロ波プラズマ CVD 装置でダイヤモンド薄膜を堆積させる際は、磁場を使わず直接マイクロ波パワーだけでプラズマを形成していた。今回、初めての試みとして磁場を形成させ、それによる堆積速度向上を狙って装置を組み上げた。更に、基板試料を独立にヒーターで 1000℃程度に加熱できる構造にした。通常はマイクロ波パワーのみで加熱している装置が殆どであった。このように各種の工夫をして2年がかりでこの装置をくみ上げたが、多くの部品は理活用して製作した。

表1. 去年と今年の実験値比較

	去年	今年
成膜時間	30 時間	10 時間
メタン濃度	0.1 %	0.05 %
水素流量	200 sccm	400 sccm
メタン流量	0.2 sccm	0.2 sccm
マイクロ波電力	500 W	750 W
圧 力	25 Torr (約 3.3 kPa)	
基板温度	約 800 °C	

### ダイヤモンド薄膜形成条件

表1に昨年と今年の実験におけるダイヤモンド薄膜形成条件の比較を示す。

この表から明らかなように昨年度と今年度とでマイクロ波パワーと水素流量の値が大幅に異なっている。水素ガスとメタンガスとの混合ガス圧力は **25 Torr (約 3.3 kPa)** と変更はないが、水素流量を2倍にしたためにメタン濃度（メタンガス流量と水素ガス流量との比）は昨年の 0.1% から今年度の 0.05% へと半分になっている。メタン濃度を減少させると堆積速度（薄膜成長速度）は半分になる。従って、昨年度と同一の膜厚にするためには成膜時間を2倍にしなければならないはずであるが、実際にはマイクロ波パワーを2倍にしたために石英管の温度上昇が大きく、真空を保つためのバイトンの O リングが溶けてしまい、真空を長く保つことが困難になった。そのため、成膜時間はこの実験においては 10 時間を限界とした。しかし、石英管の冷却機構を工夫し、O リング付近の溝の冷却も行った結果、現在では数 10 時間の成膜にも耐えられる。

### 結果

#### ダイヤモンド薄膜の各種分析結果:

##### AFM による分析

CVD 装置により堆積したダイヤモンド薄膜を AFM (Atomic Force Microprobe) により評価した結果を次に示す。AFM は表面の凹凸を高感度に検出する装置である。

図2に評価した表面の凹凸を示す。走査した範囲は 20 μm × 20 μm の広い領域である。

図 2A は高温高压合成基板で薄膜堆積前の表面状態を表わしている。極めて滑らかな表面であることが明らかである。図 2B と D は薄膜堆積後の場所を変えて

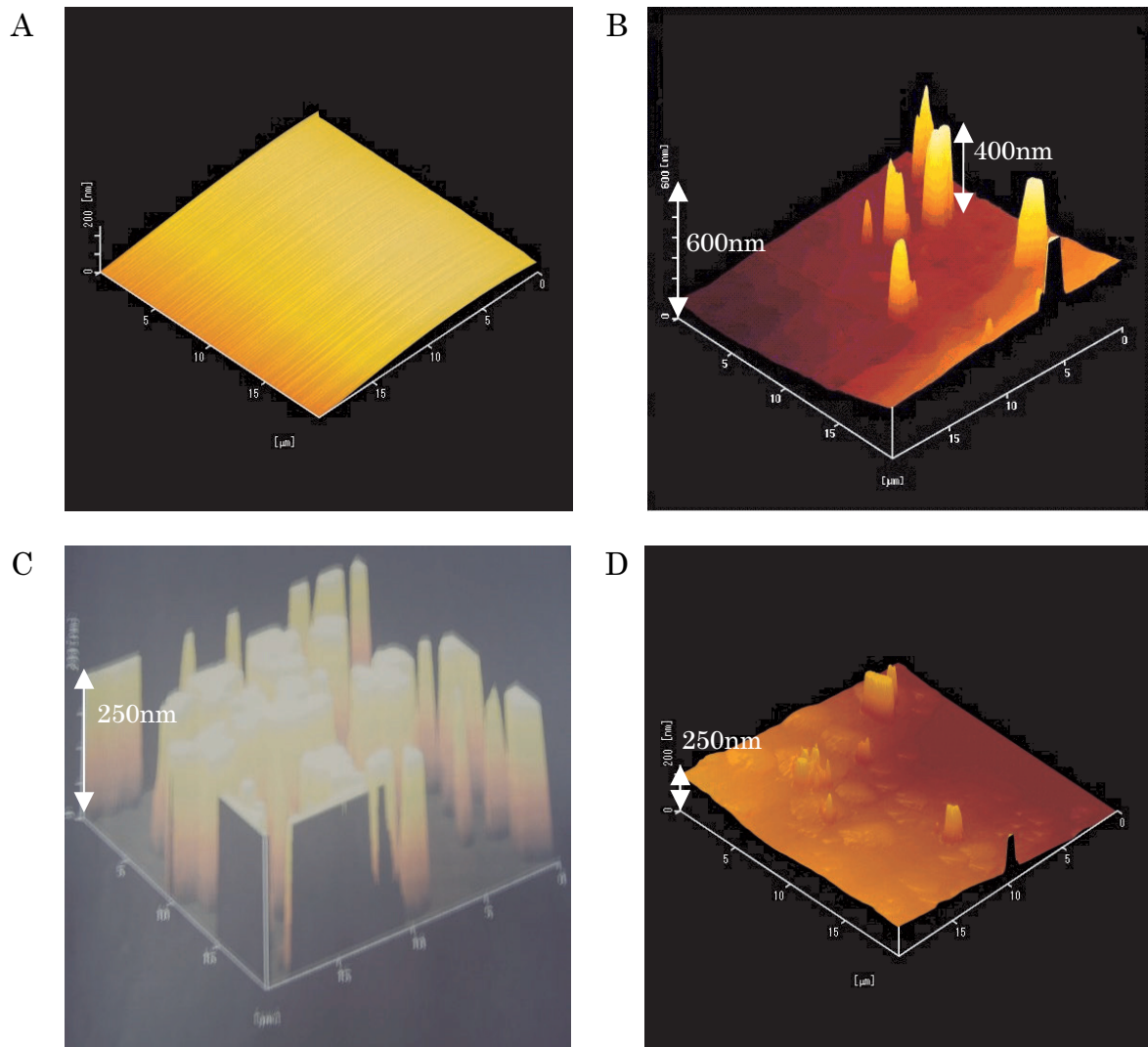


図 2. 20  $\mu\text{m}$   $\times$  20  $\mu\text{m}$  の広い領域において走査した各種試料の AFM 像. A. Ib 型ダイヤモンド基板(成長無し). B. 10 時間成長(異常な凹凸が確認できた部分). C. 30 時間(去年). D. 10 時間成長(比較的平坦な部分).

測定した表面状態である。図 2B においては鋭い突起が幾つか観測されている。図 2D は比較的滑らかな領域を観測している像である。ベースになる部分にかなり広いうねり(数 10  $\mu\text{m}$  の範囲でコンマ数  $\mu\text{m}$  の高さの起伏が見える)が観測されているが、突起は極めて先鋭に成長している。図 2C には昨年度の条件で堆積したときの表面状態を示す。昨年度の条件とは表 1 左に示した条件である。

非常に明らかなように昨年度においては膜が成長しているという形跡はなく、島状にたくさんの突起物が成長しているというイメージの方が強い。昨年と今回の堆積条件の中で大きく異なるのはマイクロ波パワーである。昨年 500 W であったが今回は 750 W に上昇させた。これによりプラズマ密度が上昇したことは間違いない。メタンガスと水素ガスの流量比は前회가 0.1%

なのに対して今回は 0.05% である。この 2 倍の差は表面の形状に大きな影響は与えないと思われる。この流量比はむしろ成長速度に大きく影響してくる因子だからである。いずれにしても昨年度とは格段に表面状態の優れたダイヤモンド薄膜が成長できた。

図 3 に図 2 よりも更に狭い範囲である 2  $\mu\text{m}$   $\times$  2  $\mu\text{m}$  の領域について観測した AFM 像を示す。図 2A は堆積前の基板、図 2B は今回の条件で堆積した薄膜の像である。この狭い範囲になるとほぼ基板と同様な極めて平坦性の優れた薄膜が成長していることが明らかである。以上により表面形状だけに注目すれば、昨年よりも極めて良好な膜が成長していることが確認できた。しかし、この分析評価だけでは総合的に何とも言えないので、更に他の分析方法で CVD ダイヤモンド薄膜の評価を行うことにした。

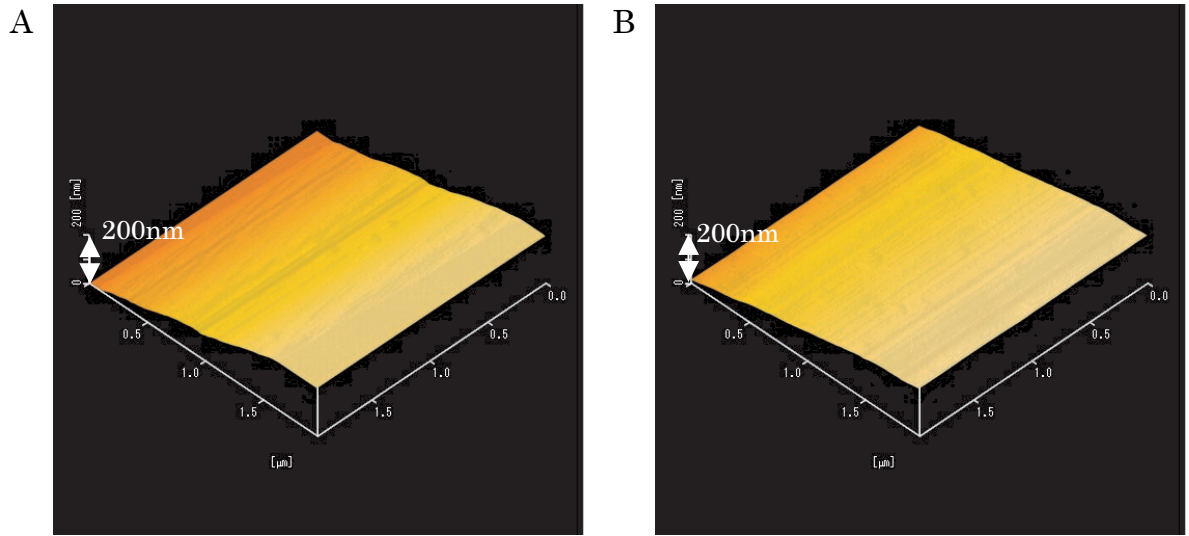


図3. 20  $\mu\text{m}$   $\times$  20  $\mu\text{m}$  の狭い領域において走査したAFM像. A. Ib型ダイヤモンド基板(成長無し). B. 10時間成長.

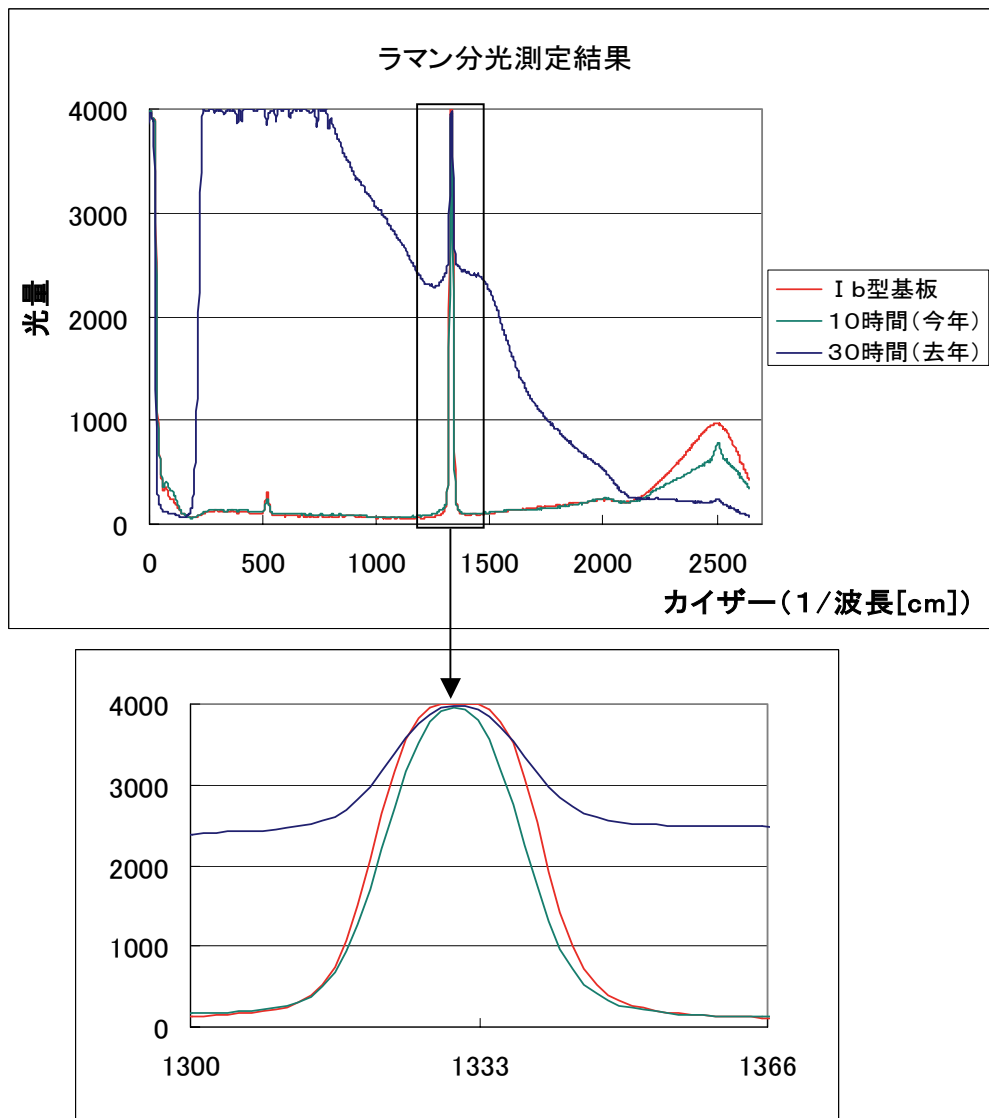


図4. ラマンスペクトルの測定結果および拡大図.

### ラマン分光法による分析

ダイヤモンドの結晶性を評価する上で非常に簡便に測定する方法の一つがラマン散乱分光である。この評価方法の原理について詳細には述べないが、 $1333/\text{cm}$ の位置に鋭いピークが観測される。これによってダイヤモンドの単結晶が形成されているかどうかを判断できる。中田研究室では今年度簡便なラマン散乱分光装置を導入した。分解能は $10/\text{cm}$ 程度であるが、極めて簡便な取り扱い方でラマンスペクトルが観測できる。

図4に測定したラマンスペクトルを示す。図4の上のスペクトルはラマンシフトの波数 $2500/\text{cm}$ までの範囲で測定した昨年度の試料と今回の試料、更にレファレンスとしてIbタイプの高圧高温合成基板のスペクトルを示す。このスペクトルから明らかなように、Ib基板試料と今回の試料ではダイヤモンド単結晶特有の $1333/\text{cm}$ の位置に鋭いピークが観測できた。これにより基板と同程度以上に結晶性のよいダイヤモンド薄膜が形成されている可能性があることが分かった。一方、昨年度の条件で形成した薄膜はピーク強度が弱く、しかも、大きなバックグラウンドの上に存在する。こうして結晶性については昨年度の試料は非常に悪いが、今回は良好な膜が形成されている。下のスペクトルは $1333/\text{cm}$ の位置の鋭いピークを拡大したスペクトルである。基板よりも明らかに半値幅が小さいスペクトルが得られており、基板以上の良好な結晶性が保たれていることを強く示唆している。以上の結果から結晶性に優れ、表面も比較的平坦であるダイヤモンド薄膜が形成できたと思われるが、さらに膜中に存在する不純物の分布をSIMS分析という手法を使って直接評価した。この方法はCsの1次イオンビームを試料表面に照射して表面をスパッタリングしながら穴を掘り、その時出てくる各種2次イオンビーム強度を質量分析することにより、微量な不純物分布を測定する手法である。

### SIMSによる分析

図5Aは8 keV Csイオンを1次ビームとして、 $45^\circ$ の角度から試料に照射してスパッタリングしながら出てくる2次イオンを質量分析したスペクトルである。ダイヤモンド薄膜中には各種不純物が混入されていると思われるが、特にN不純物に注目している。というのはダイヤモンドCVD膜には空気中の窒素に起因する不純物混入が非常に起きやすいことが知られているからである。

実際、高温高圧合成基板においては空気中の窒素に起因する窒素不純物が100-200 ppm程度含有されて

いる。空気中の酸素はあまり取り込まれていないようであるが、CVD薄膜においてもこの窒素不純物がどの程度含まれているかは非常に興味あるところであり、特にこの元素に注目してみる。

図5Aは各種質量数を持った多原子分子の2次イオン強度分布である。横軸は深さである。ここで窒素原子の不純物分布を測定する場合、14という質量数の原子をそのまま測定すると、バックグラウンドとして多く存在するであろう $\text{CH}_2$ 多原子分子と区別がつかない。そこで、 $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ という質量数27の多原子分子に注目する。この分子は $^{13}\text{C}$ という通常の $^{12}\text{C}$ とは自然界存在比で1%という微量元素であるCとNの多原子分子である。これはバックグラウンドとして質量数14である $^{12}\text{CH}_2$ より遥かに少ないであろうから、この分布が窒素原子の分布に比例していると考えられる。さらに、質量数26である $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ 多原子分子と、もし2次イオン強度比で100:1となっていれば、確実に上記多原子分子の相対的分布はN原子の分布を忠実に表現していることになる。そのような観点に立って図5Aを眺めると確かに両分布はちょうど100:1の割合になっており、N原子分布を再現したものであることが確信できる。この図では明らかでないが、質量数26と27の分布において $0.6\ \mu\text{m}$ 付近を拡大したものが、図5B、Cである。

図5Bは質量数26の $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ 多原子分布であり、図5Cは質量数27の $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ 多原子分子分布である。ともに、 $0.6\ \mu\text{m}$ 付近の濃度に段差が見られる。この $0.6\ \mu\text{m}$ という深さがCVDダイヤモンド薄膜と基板との界面である。何故なら、基板においては窒素が高濃度に含まれており、薄膜には窒素濃度がそれより少ないことが期待されるからである。

しかし、図5B、Cにおいて明らかなように、基板と膜の窒素濃度差はあまり顕著ではないように思われる。もし、膜中窒素濃度が1 ppm以下であれば、少なくとも基板に100 ppm程度含有されているのであれば、界面において2桁程度2次イオン強度に段差があってしかるべきと思われる。ところが、図5B、Cに示すようにそんなに2次イオン強度に差はない。この原因は実は、巻く中に多量の窒素不純物が含まれているということではなく、むしろ、SIMSの測定上の問題であることを、後に議論する。いずれにしても、ここで明らかになったことはCVD薄膜は厚さが $0.6\ \mu\text{m}$ 程度あり、基板中より窒素不純物濃度は低減しているということである。次に最後の分析測定としてHall効果測定結果を示す。



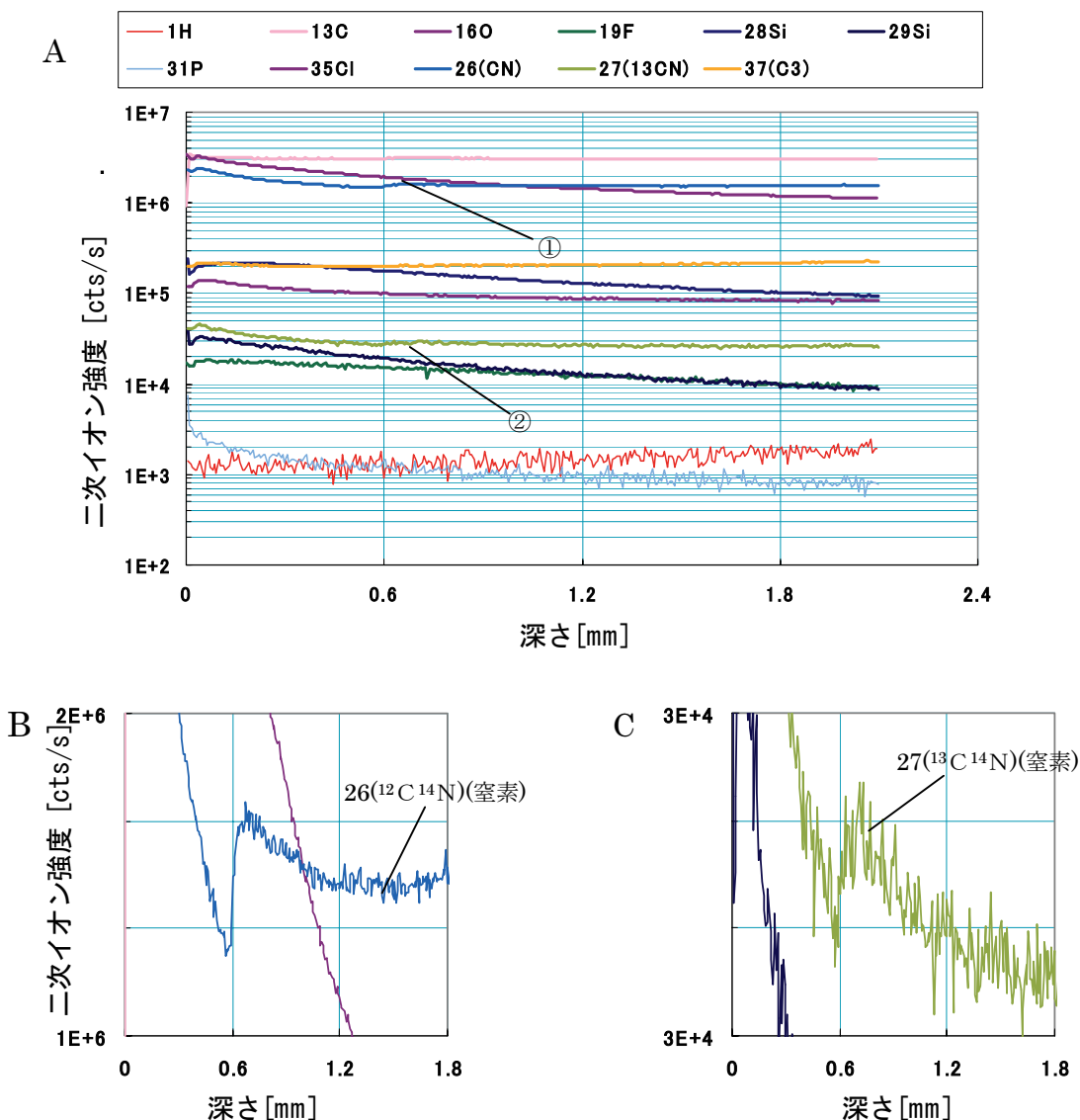


図5. A.10時間成長膜のSIMS分析結果. B. 12C14Nスペクトル(A図①)の拡大図. C. 13C14Nスペクトル(B図②)の拡大図.

### Hall 効果測定による分析

Hall 効果測定装置は試料の電気的特性を測定する装置で、磁場中で試料に電流を流すことにより、ローレンツ力で電流が試料中で偏り、そのとき励起される電圧の符号で試料中を流れる電流の担い手が電子であるか正孔であるかを判定する測定法である。即ち、半導体であれば試料の導電タイプがP型であるか、N型であるかを判定する。その他にもシート抵抗の値、シートキャリア濃度、移動度等が測定できる。

図6Aはシート抵抗の絶対温度の逆数依存性を示すグラフである。赤い三角印が今回作製したCVD試料の結果であり、緑の三角印が産総研で以前作製したCVD試料の産総研での測定結果である。また、青色の四角印は産総研で測定したIb基板試料の測定結果である。この図から明らかなように、今回作製した試料では300°C付近を境に傾きが大きい温度領域と、小

さい領域とに分れていることが分かる。また、500°C付近で測定値が異常な値を示している点があるが、この特異点は後に示すシートキャリア濃度の温度依存性においても、移動度の温度依存性においても観測されているので、何らかの測定上の問題が起こったと考えている。

300°C付近からどの試料においても見られる高温領域で傾きが大きい活性化エネルギーの値は1.4-1.7 eVである。これは今回我々が製作したCVD試料については、その中に含まれているかもしれない微量の窒素(おそらく1 ppm以下)が活性化したことにより生成されたキャリア(電子)に基づいたエネルギーを示していると思われる。しかし、SIMS分析の項でも述べたように、膜厚が0.6 μmと薄いため、基板で活性化した窒素キャリアが薄膜まで回ってキャリアを供給した可能性を否定しきれものではない。この高温領域

においてはすべての試料でN型を示した。また、この試料についての低温側での低活性化エネルギーは0.2-0.3 eVであった。そして、この低温領域ではN型、P型の判別はできなかった。産総研で形成したCVD薄膜についての測定データでは高温領域から低温領域に至るまでほぼ1.4 eVの活性化エネルギーを示しており、この値はIb基板のそれとほぼ同じである。このことは産総研が当時(1998年頃)堆積した膜中にはかなり多量の窒素元素が不純物として含まれていた(恐らく100 ppm程度)事を強く示唆している。今回我々

が形成した膜中には少なくともそれよりは遥かに少ない窒素不純物しか含まれていないことを明確に示している。

図6Bにはシートキャリア濃度の温度依存性を示す。温度が高くなるにつれ、シートキャリア濃度は高くなっていく。但し、シート抵抗のグラフと同じように500°C付近で測定点が異常な値を示していることがわかり、測定上の問題だと思われる。

図6Cにホール移動度の温度依存性を示す。500°Cの点において異常な値を示しているのは他の2つのグラフと同じであり、測定上何らかの問題が発生したと思われる。

このグラフから明らかなことは産総研でのCVD膜の移動度の値よりも1桁近く高い値を示しているということである。これにより、結晶性が良好で不純物が少なく、従って不純物や欠陥に起因するキャリアの散乱因子が少なく、高い移動度を確保しているということから、良好な膜質のCVD膜が形成されていると予測される。

以上のAFM、ラマン散乱、SIMS分析、ホール効果測定の結果を踏まえ、いかに今回堆積したCVDダイヤモンド薄膜の性質を議論する。

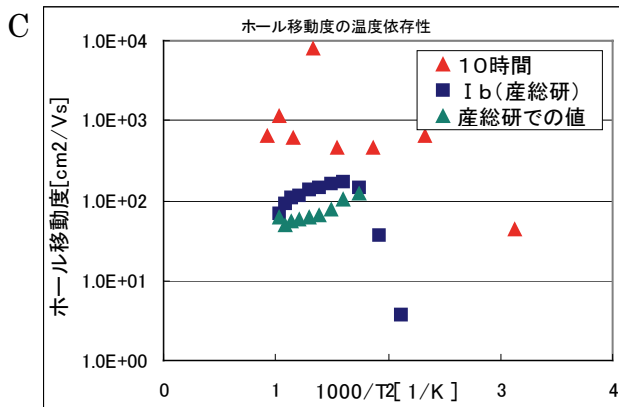
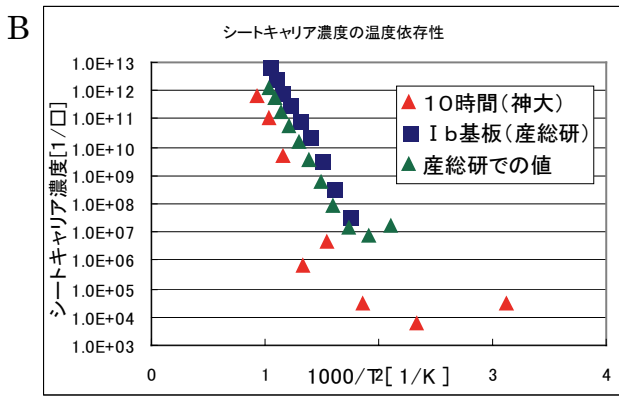
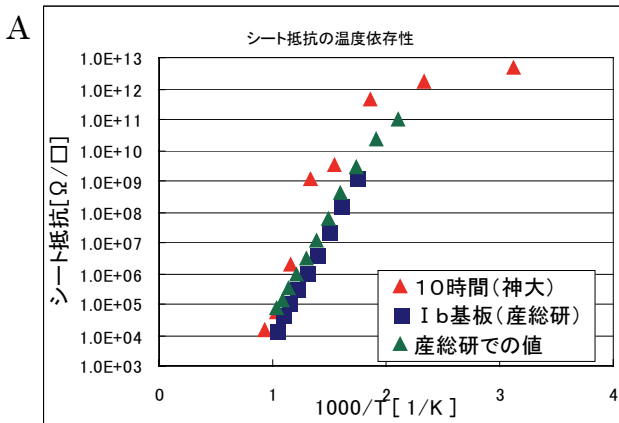


図6. A. シート抵抗の温度依存性. B. シートキャリア濃度の温度依存性. C. Hall 移動度の温度依存性.

## 討論

### カーボンナノチューブ形成の検討

まず、AFMの結果から導かれる基板を含めたCVD薄膜の構造は以下になっていると考えられる。

幅数10 μmで高さがコンマ数 μm程度のうねりを持った基板上にそれと平行して膜厚0.6 μm程度のCVD膜が形成されている。その膜上に所々切り立った突起が観測される。この突起については恐らくカーボンナノチューブが形成されたものと考えているが、詳細は後に議論する。

幅数10 μmで高さがコンマ数 μm程度のうねりを

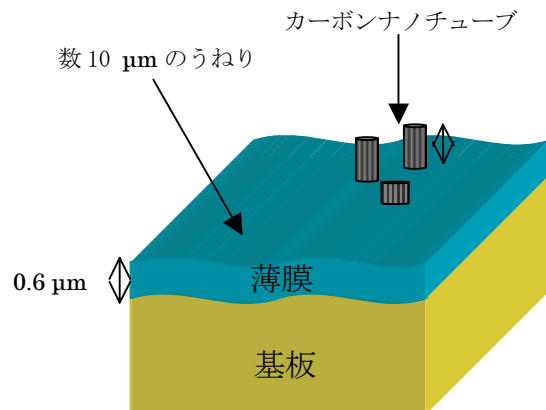


図7. 堆積したダイヤモンド薄膜の構造.



持った基板というのは図 2B や D に示された AFM 像から類推したものである。この時、観測された突起物の原因であるがダイヤモンドが突起状に成長するとは考えにくい。カーボン原子で構成されている何らかの構造と思われる。ここで考えられる一つの可能性として、カーボンナノチューブが形成されているのではないかと推察している。というのは通常ホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜を CVD で合成する場合、メタン濃度が数%高濃度の場合にはカーボン製のチューブが形成されることが分かっている。今回の場合、

0.05%という極微量であることからその可能性は薄いと思われたが、ダイヤモンド基板に薄膜をデポする前に基板洗浄をする工程を今回は行っていない。このような基板には多くの不純物原子が表面に多量に付着していることが、RBS チャネリング測定により分かっている。

図 8A に I b 型ダイヤモンド基板の RBS チャネリングスペクトルを、また、図 8B に I b 型と II a 型ダイヤモンド基板のチャネリングスペクトルを示す。

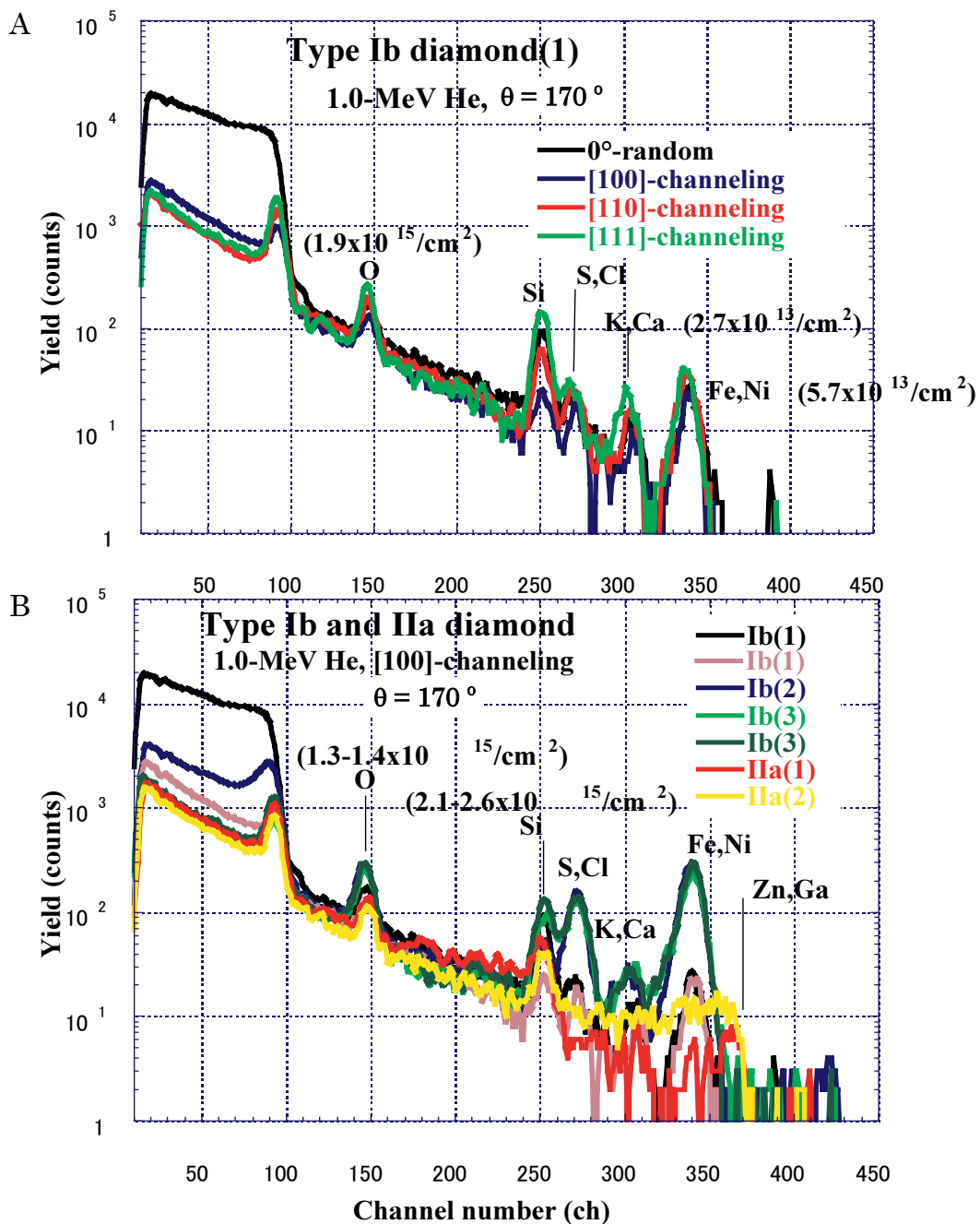


図 8. A. 高温高压合成ダイヤモンド I b 基板の[100]-, [110]-, [111]-チャネリングスペクトル. B. 各種 I b 基板と各種 II a 基板の[100]チャネリングスペクトル.

RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) とは MeV 級のエネルギーの He イオンを試料に入射させ、Rutherford 後方散乱により、ビーム進行方向から後方に弾性散乱される He イオン或いは中性 He 原子のエネルギースペクトルを測定する手法である。この方法により、表面から $1\ \mu\text{m}$  程度の深さに存在する不純物の分布を測定できる。また、He イオンを高精度にコリメートして試料の結晶軸に平行に入射させるチャネリングと言う手法により結晶性の程度を深さ方向に測定することもできる。

この RBS 測定は現在東京工業大学大岡山キャンパスヴァンデグラフ実験棟において行っている。加速器本体は、東工大の 4.75 MeV ヴァンデグラフ加速器を使い、偏向電磁石、電磁石電源、2本のビームライン、2つのチャンパー、測定系等はすべて神奈川大学から持って行って組み上げた。平均して1ヶ月に5-6日のマシンタイムを割り当てられ、そこで実験をしている。

図 8A、B に示す RBS スペクトルは東工大で測定したものではなく、以前筆者が NTT 物性科学基礎研究所に在籍していた時に、測定したデータである。図 8A は I b タイプの高温高压合成ダイヤモンド基板のランダムスペクトルと [100]-, [110]-, [111]-チャネリングスペクトルである。基板そのものは [100] 基板である。このスペクトルの 100 ch 付近以下において現われているスペクトルは基板の炭素原子から後方散乱されてきたヘリウムである。ランダムスペクトルは大きな収率であるが、チャネリングスペクトルは後方散乱されるヘリウムの収率が落ちるため、カウント数が少なくなっている。そして、基板の表面ピークと呼ばれる鋭いピークが 100 ch 付近に観測される。このピークが大きいほど表面から数原子層の原子配列の乱れが大きいということになる。その他高エネルギー側（チャンネル数の大きい部分）に現われる各種のピークは、エネルギー保存則と運動量保存則の2つを使ってどのような種類の原子からヘリウムが後方散乱されてきたのかを厳密な数式を用いて計算することができる。それにより、各ピークの位置を同定すると 150 ch 付近が酸素、250 ch 付近がシリコンであることが分かる。更に、300 ch 付近がカリウムやカルシウムであること、340 ch 付近が鉄、クロム、ニッケル等の元素であることが同定できる。しかも、各チャネリングスペクトルを測定する際、試料がビーム進行方向に対して傾くにも関わらず、ピークの「位置が変化していないことが明らかである。これは、これらの元素が基板内部ではなく、表面に付着している不純物であるということを示している。実に多くの不純物元素が表面に付着していることが分かる。これらは基板購入時そのままの試料を測定したためであり、何らかの洗浄処理を施すことによ

り、表面に付着しているこれら元素が大幅に低減することが期待できる。これらのピークの大きさ（面積）から表面付着原子の面密度の絶対値を算出することができる。たとえば酸素は  $1.9 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  であり、カリウム或いはカルシウムは  $2.7 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  であり、鉄クロムニッケルの類は  $5.7 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  であることが算出できる。RBS 測定法においては重元素ほど感度がよく検出される。この図 8A から明らかなように、鉄、クロム、ニッケルのようないわゆる鉄族の元素が非常に多く基板表面上に付着していることが分かる。これは、高温高压合成基板を製作する時、触媒として鉄の熔融溶液中で合成するためである。しかし、基板内部にはこれら触媒金属は含まれていないようである。このように鉄類の金属がダイヤモンド基板表面にかなり高濃度に付着していることにより、それを核としてカーボンナノチューブが形成されたのではないかと推察される。

図 8B は 3 種類の I b 基板と 2 種類の II a 基板の [100]-チャネリング測定した結果を示すスペクトルである。II a 基板とは高温高压合成する際に窒素不純物の取り込み量を極めて少量に抑える合成法により作製した基板である。この基板に含まれる窒素量は 1 ppm 以下であり、I b 基板が窒素不純物による黄色い色を帯びているのに対して全くの無色透明なダイヤモンド基板である。この図から分かるように I b 基板は鉄、クロム、ニッケル等の不純物が試料の違いにより増減はあるものの、押しなべて高い不純物濃度を示している。II a 基板は I b 基板と比較すれば表面に付着している不純物は少ないもののやはり、かなり大きな重元素が表面に付着していることには変わりはない。いずれにしろ、表面に付着している不純物元素は洗浄処理により、大幅に低減できることが期待される。

これら RBS 測定の結果により、表面に高濃度に付着している鉄類元素の不純物が核となり、カーボンナノチューブが形成されたものが AFM の測定結果に出てきた突起であると推察しているが、これらが本当にカーボンナノチューブであるかどうかということは今後、TEM 等の手段により詳細に検討してゆかなければはっきりとした直接の証拠とはならない。

### SIMS 分析の検討

SIMS 分析とは図 9 に示したように Cs のような一次イオンビームを低エネルギー（数 keV）で斜めから試料に照射し、表面からカーボン原子をスパッタしながら穴を掘っていく。この時、スパッタされた原子（大部分が炭素であるが、他の不純物も多く含まれる）が飛び出してくる。これらの原子を電場と磁場を直角に交差させた場の中を通すことにより、質量の違いを

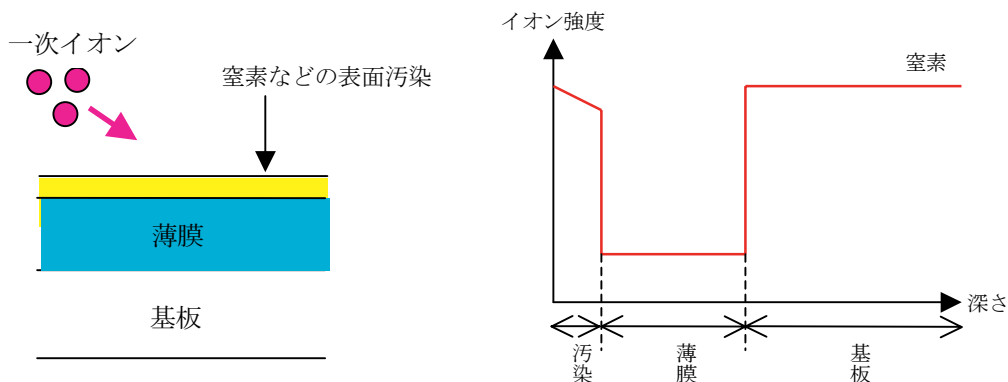


図 9. SIMS 分析の原理と予想された窒素不純物分布。

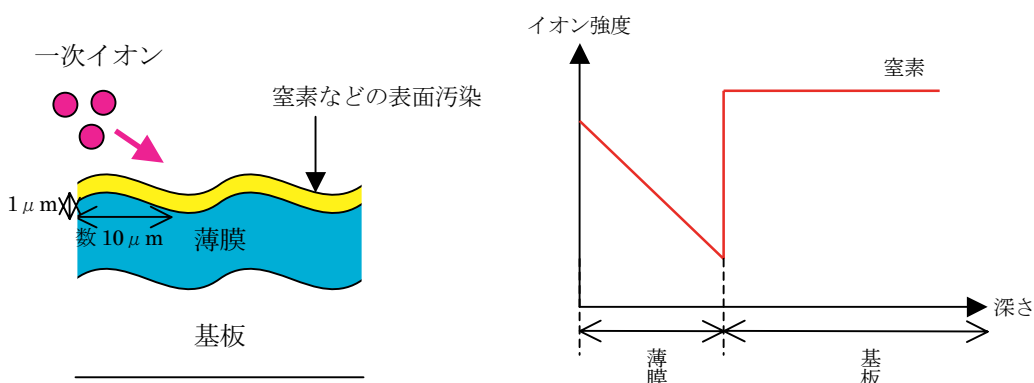


図 10. 実際に測定された窒素の SIMS 分析スペクトル。

分離できるマスキング層を通すことにより、各種原子に分類してそれぞれの 2 次イオン強度を測定することができる。今回堆積した膜中には Ib 基板のように窒素不純物が数百 ppm も含まれることはないかと期待していたので図 9 右側に示したようなスペクトルを予想していた。ところが、実際には図 5 に示したように基板と膜の界面において顕著な窒素 2 次イオン強度の差は認められなかった。ここで実際に、膜中に高濃度に窒素が含まれているのかどうかということが問題になる。

図 10 に実際に測定された窒素スペクトルの膜中分布を模式的に示した。スペクトルの生データは図 5A-C に示している。この図 5 からは今回堆積した膜中にもかなり高濃度の窒素不純物が含まれているのではないかとと思われるが、実はそうではない。AFM の描像から Ib 基板それ自体が図 10 の左側に示したようなかなりなだらかな起伏が存在することが分かった。これは図 2 の AFM の像を見ると明らかなように、基板や堆積膜が数 10 μm 程度の周期で最大 1 μm 程度の起伏を持っているからである。すると、斜めから入射する Cs 1 次イオンビームは膜の表面を一樣にスパッタしているのではなく、起伏の影に隠れた領域はスパッタによる穴掘り速度が遅くなっている。こうして表面が一樣に彫れているのではなく、かなり領域によってばらつ

きがあるスパッタ速度になっていることが予測される。すると、一次ビームが一部基板に到達して窒素濃度が上がったとしても、他の領域はまだ膜中をスパッタしていて窒素濃度が少ないにも関わらず、全体として膜中の窒素濃度が見かけ上上昇しているように見えることになる。従って、正確な膜中の窒素濃度分布を測定するためにはあらかじめ平坦な基板上に膜を堆積させることが必要である。今回の測定においては本当に膜中の窒素濃度が基板と比較して 2 桁以上少ないのかどうかを検証することはできなかった。しかし、明らかに基板との界面において、窒素濃度が変化していることから、基板よりは少ない窒素濃度であることは確実であると思われる。

### Hall 効果測定による分析の検討

膜の物性を一番敏感に表現するのは電氣的測定である。今回、ホール効果測定装置を使用して測定した結果、キャリアの移動度に関して図 6C に示したように、低温領域から高温領域に渡るまで、産総研で作製した試料よりも高移動度の膜が得られていることが分かった。得られた移動度の値が本当だとすると非常に高品質な膜が得られている可能性がある。ただ、今回初めてホール効果測定装置を駆使して測定したが、まだ、使いこなせておらず、電源等の故障もあって今後検討すべき

課題は多い。

### ラマン分光測定による分析の検討

ダイヤモンド膜の結晶性を評価する手法としてよく利用されるのはラマン散乱分光法である。

図4に示すラマン散乱スペクトルにおいてダイヤモンドに特有な 1333/cm におけるシャープなピークが観測されている。Ib 基板のスペクトルピークよりも半値幅が狭い。さらに、昨年堆積した膜と比較してバックグラウンドが格段に小さくなっている。これらのことは今回堆積したダイヤモンド膜が非常に結晶性がよいことを表わしている。このことは前節のホール効果測定によるキャリア移動度が高いことと連動することであり、膜質として不純物が少なく、結晶性が高い膜、即ち、キャリアの散乱が小さい良好な膜であることを示唆している。現在のラマン散乱分光測定装置の波数分解能が 10/cm 程度しかないので、さらに、高分解能のラマン散乱分光測定器を用いれば、Ib 基板と比較してもっと半値幅が狭まり、さらに結晶性がよいことの証が得られるかも知れない。

### まとめ

ダイヤモンド半導体が未来の半導体として如何に期待されているのかということから、現在までに克服されていない問題点等に言及した。それを克服するための方策を述べ、それを実現するためにはどのようなプロセスで進めばいいかも示した。現在までに神奈川大学において、高純度、高品質のダイヤモンド薄膜試料を形成できる  $\mu$  波プラズマ CVD 装置を開発したこと、さらに、それを使用してかなり高品質なダイヤモンド薄膜を形成でき始めたことを紹介した。また、カーボンナノチューブという現在極めて注目されている物質も成長させることのできる可能性も示すことができた。これらの膜の品質を評価するためには各種測定装置が必要であるが、現在までに、ラマン分光測定装置、AFM 装置、私学助成によりホール効果測定装置が導入され、試料形成から評価に至る一貫したプロセスを大学内部で閉じた形で実現できるようになった。さらに、今年度私学助成で導入することになっている中電流イオン注入装置を利用することにより、ダイヤモンド半導体のみならず、シリコン半導体や各種化合物半導体等に不純物をドーピングしたり、物質の組成を非熱平衡過程により改質することができるようになり、半導体のみならず、固体物性のあらゆる領域において研究の幅が広がることが期待できる。

### 謝辞

この研究を遂行するにあたり、情報科学科の多くの先生方から、いろいろ財政的援助を頂き深く感謝いたします。また、産業技術総合研究所 ダイヤモンドセンター大串秀世氏にはいろいろ討論していただき、深く感謝いたします。

### 文献

- 1) Nakata J and Kajiyama K (1982) Novel low-temperature recrystallization of amorphous silicon by high-energy ion beam. *Appl. Phys. Lett.* **40**: 686.
- 2) Nakata J and Kajiyama K (1982) Novel low temperature (<300°C) annealing of amorphous Si by scanned high energy (~2.5 MeV) heavy ion beam. *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**:211.
- 3) Priolo F and Rimini E (1990) Ion-beam-induced epitaxial crystallization and amorphization in silicon. *Materials Science Reports* **5**:319.
- 4) Linnros J, Svensson B and Holmen G (1984) Ion-beam induced epitaxial regrowth of amorphous layers in silicon on sapphire. *Phys. Rev.* **B30**: 3629.
- 5) Linnros J, Holmen G and Svensson B (1985) Proportionality between ion-beam induced epitaxial regrowth in silicon and nuclear energy deposition. *Phys. Rev.* **B32**: 2770.
- 6) Williams JS, Elliman RG, Brown WL and Seidel TE (1985) beam induced crystallization of amorphous silicon. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **37**: 127.
- 7) Svensson B, Linnros J and Holmen G (1983) ion-beam induced annealing of radiation damage in silicon on sapphire. *Nucl. Instrum & Methods* **209/210**: 755-760.
- 8) Linnros J, Holmen G and Svensson B (1984) Influence of energy transfer in nuclear collisions on the ion beam annealing of amorphous layers in silicon. *Appl. Phys. Lett.* **45**(10):1116-1118.
- 9) Elliman RG, Johnson ST, Pogany AP and Williams JS (1985) ion beam induced epitaxial crystallization of silicon. *Nucl. Instrum & Methods* **B7/8**:310-315.
- 10) Williams JS, Brown WL, Elliman RG, Knoell RV, Mahr DM and Seidel TD (1985) The kinetics and microstructure of ion beam induced crystallization of silicon. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **37**, 79.
- 11) Linnros J, Elliman RG and Brown WL (1987) The composition between ion beam induced epitaxial crystallization and amorphization in silicon: the role of the divacancy. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **74**: 477.
- 12) Heera V (1996) Comment on 'Evidence of enhanced epitaxial crystallization at low temperature by inelastic electronic of mega-electron-volt heavy-ion-beam irradiation. *J. Appl. Phys.* **80**: 4235-4236.
- 13) Kinomura A, Williams JS and Fujii K (1999) Mass effects on regrowth rates and activation energies of solid-phase epitaxy induced by ion beams in silicon. *Phys. Rev.* **B59**: 15214-15224.
- 14) Williams JS, Elliman RG, Brown WL and Seidel TE (1985) Dominant Influence of beam-induced interface rearrangement on solid-phase epitaxial crystallization of Silicon. *Rev. Lett.* **55**: 1482-485.
- 15) Priolo F and Rimini E (1990) Ion-beam induced epitaxial regrowth of amorphous layers in silicon on

- sapphire. *Mater. Sci. Rep.* **5**:319.
- 16) Linnros J, Svensson B and Holmen G (1984) Proportionality between ion-beam induced epitaxial regrowth in silicon and nuclear energy deposition. *Phys. Rev.* **B30**: 3629.
  - 17) Elliman RG, Williams JS, Brown WL, Leiberich A, Maher DM and Knoell RV (1983) ion-beam induced annealing of radiation damage in silicon on sapphire. *Nucl. Instrum & Methods* **19/20**: 755-760.
  - 18) Linnros J, Holmen G and Svensson B (1984) Influence of energy transfer in nuclear collisions on the ion beam annealing of amorphous layers in silicon. *Appl. Phys. Lett.* **45**(10): 1116-1118.
  - 19) Jackson KA (1988) A defect model for ion-induced crystallization and amorphization. *Mater. Res.* **3**(6): 1218.
  - 20) Heera V, Henkel T, Kglar R and Skorupa W (1995) Evidence for diffusion-limited kinetics of ion-beam-induced epitaxial crystallization in silicon. *Phys. Rev.* **B52**:15776.
  - 21) Nakata J (1991) Mechanism of low-temperature crystallization and amorphization of amorphous Si layer on the crystalline Si by high-energy heavy-ion beam irradiation. *Phys. Rev.* **B43**: 14643.
  - 22) Nakata J (1996) Evidence of enhanced epitaxial crystallization at low temperature by inelastic electronic scattering of mega-electron-volt heavy-ion beam irradiation. *J. Appl. Phys.* **79**: No.2, 682.
  - 23) Nakata J (1997) Enhanced crystallization of amorphous Si containing hydrogen without oxygen during ion-beam irradiation at 310°C and during furnace annealing below 450°C. *J. Appl. Phys.* **82**(11): 5433.
  - 24) Nakata J (1999) Annealing of ion-implanted defects in diamond by MeV ion-beam irradiation. *Phys. Rev.* **B60**: 2747.
  - 25) Prins JF (2000) N-type semiconducting diamond by means of oxygen-ion implantation. *Phys. Rev.* **B61**: 7191.
  - 26) Prins JF (1999) Towards improving the quality of semiconducting diamond layers doped with large atoms. *Diamond Relat. Mater.* **8**: 1635.