

ダイヤモンドの半導体化に関する研究

(昭和61～平成2年度 無機材質特別研究)

1 9 9 1

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第69号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究構成員および執筆分担	2
2. 合成に関する研究	3
2. 1 多結晶膜半導体の合成	3
2. 2 単結晶膜半導体の合成	8
2. 3 ダイヤモンド析出域の大面积化	12
3. 二次イオン質量分析計による分析	17
4. 電氣的性質に関する研究	22
4. 1 電気伝導度の温度依存性	22
4. 2 ホール係数	25
5. 残された問題と将来の展望	28
6. 研究成果	29
6. 1 発表論文	29
6. 2 特許出願	30
6. 3 授 賞	30

1. 研究の概要および構成

1. 1 はじめに

本研究は主として化学気相法（CVD法）によってダイヤモンド半導体の合成法を開発すること、合成された半導体の基本的な性質を明かにすること、さらに結晶性の高い半導体の合成法を確立することを目的に行われたものである。

電気伝導性を示すダイヤモンドは比較的古くから自然界に見いだされていたようである。産量は少ないが天然のダイヤモンドには室温で容易に測定できる程度の導電性を示す半導体の存在が知られており、現在IIB型に分類されている。純度の高いダイヤモンドは高い絶縁性を示し（バンドギャップは5.5 eVと大きい）上記のような半導体としての性質は不純物に起因するものであることは明かであった。天然ダイヤモンドについての研究からp型半導体であること、またアルミニウムが原因であるとする報告が行われた。その後1960年代初頭、米国のジェネラル・エレクトリック社（GE社）において金属溶媒（触媒）を用いた高圧法によってp半導体が合成された。高圧合成ダイヤモンドについての研究から、p型伝導がホウ素のドーピングによって得られることが明かにされ、現在は天然の半導体もダイヤモンドもホウ素によるものとする考えが一般的である。

我々が研究を計画していた1980年代ははじめ以前の半導体ダイヤモンドに関する報告は比較的限られたものであったが、いくつか興味ある報告が行われていた。その代表的なものは、易動度が大きいこと（高いホール易動度、高いドリフト易動度）、熱安定性（耐熱性）、耐放射線性などである。このような優れた特性をもった半導体の合成技術を開発することは有意義であると思われた。

半導体ダイヤモンドの合成法に関する報告はさらに限られたものであり、上記のGE社による高圧合成法とVavilovらによるイオン注入法が代表的なものであった。イオン注入法は拡散法と共にシリコン、ゲルマニウムに用い

られているが、ダイヤモンドではイオン照射によってn型センターが生成すること、また照射損傷がダイヤモンドの黒鉛化を誘起することなどの問題があることが指摘されていた。一方、拡散法は、ダイヤモンド中の不純物の拡散速度が極めて遅いことから実際的ではなく、半導体ダイヤモンドの作成法としては合成の過程で不純物をドーピングすることが基本であろう。

CVD法は半導体合成に有利な特徴を備えている。すなわち、1）不純物制御（高純度化、不純物ドーピング）に適していること、2）薄膜の合成に適していること、である。ダイヤモンド以外の基板にダイヤモンドを成長させる方法はまだ開発後間もなく種々の課題があったが、上記のような背景から長年の夢であった半導体合成に着手することとした。

1. 2 研究概要

本研究は主として3つの要素から成っている。第1は合成であり、第2は試料の結晶性の評価と不純物分析、第3は半導体としての基本的特性の評価である。

まず、合成法としては、マイクロ波プラズマCVD法を用いた。この方法は成長速度は遅いが、プラズマの安定性、合成条件の再現性が良いこと、無極放電であり電極からの汚染がない点で半導体合成に適した方法である。ドーパントとしてはホウ素とリンを対象とした。はじめに多結晶膜についての実験を行い、次にダイヤモンド基板を用い（111）、（110）、（100）の3つの低指数面についての実験を行った。また、従来とは異なる装置構成によって、2.45 GHzのマイクロ波によっても直径10 cmの基板への析出が可能であることを示した。

評価のうち、不純物分析は2次イオン質量分析装置を用い、不純物濃度の合成条件による相対的变化、同一条件下における結晶面依存性について検討した。結晶性の評価は気相合成法では特に重要である。これは、本来ダイヤモンド

を構成する単結合の炭素のほかに、2重結合をもった炭素が析出し、その比率が合成条件に強く依存するためである。合成条件のうちでも炭素濃度と基板温度の影響が最も顕著である。結晶性の評価にはラマンスペクトル、プラズマ・エッチングを利用した。

電氣的性質としては、種々の条件下で得られた試料の電気伝導度の温度依存性を室温から500℃まで測定し、活性化エネルギーを求めた。また、高圧合成ダイヤモンドの(100)面に成長させた単結晶膜試料のホール係数の測定を行った。

以上の研究を行うに当たって、有益な助言、研究上の援助をいただいた方々、研究生として研究に大きな貢献をしてくださった方々に深い謝意を表す。

1. 3 研究構成員および執筆分担

研究構成員

佐藤洋一郎、加茂睦和、赤石實、神田久生、安藤寿浩（以上、第8研究グループ）、田中順三（第10研究グループ）。

執筆分担

1. 研究概要および構成 (佐藤洋一郎)
2. 合成に関する研究
 - 多結晶膜半導体の合成 (佐藤洋一郎)
 - 単結晶膜半導体の合成 (佐藤洋一郎)
 - ダイヤモンド析出域の大面积化 (加茂睦和)
3. 2次イオン質量分析計による分析 (加茂睦和)
4. 電氣的性質に関する研究 (佐藤洋一郎)
5. 残された問題と将来の展望 (佐藤洋一郎)

2. 合成に関する研究

2. 1 多結晶膜半導体の合成

2. 1. 1 はじめに

本研究では、置換型不純物を導入することによって半導体ダイヤモンドを合成することを目標とした。ゲルマニウム、シリコンでよく知られているように、このために利用できる元素の候補はIII, V族元素を代表例として多数あるが、本研究ではホウ素、リンを対象とした。

2. 1. 2 実験

試料合成には図1に示したマイクロ波を励起源としたプラズマ化学気相合成装置（以下、マイクロ波プラズマCVD装置と呼ぶ）¹⁾を利用した。マイクロ波回路はマグネトロンを利用した周波数2.45GHz, 最大出力1.2kWの小型の発振器、反射波遮断のためのアイソレータ、チューナー、入射・反射波電力モニタ、アプリケーション（マイクロ波キャビティ）から成っている。アプリケーション中央を上下に通る外径50mmの石英性ガラス製反応管のほぼ中央に試料を置く。原料ガスはマス・フローメータを経て反応管上部から導入し、下部からロータリー・ポンプで排気する。

原料ガスとしてはメタン(CH_4)と水素の混合ガスを使用し、通常、圧力40 Torr、流量100ml/minの条件で合成を行った。基板温度は通常800-900°Cの範囲内の所定の温度とした。温度はマイクロ波の電力によって調整した。基板温度の測定にはシリコン検出器を用いた放射温度計を使用し、放射率を0.5とし温度を求めた。

いくつかの原料についての予備実験を行ったが、制御性が良いことからホウ素のドーブにはジボラン・ガス(B_2H_6)を、リンのドーブにはフォスフィン・ガス(PH_3)を用いた。いずれも、水素で希釈したボンベ入りガスを供給源とし、最大濃度100ppmまでの実験を行った。使用後のガス中の残留ジボラン、フォスフ

インは吸収カラムによって分解・吸収した。

多結晶膜の合成の場合には、ダイヤモンド粉末によって表面を処理し核発生密度を高めたシリコン基板(ノン・ドーブ)を用いた。

得られた試料について顕微鏡観察、ラマンスペクトルの測定、吸収スペクトルの測定、X線回折・電子回折の測定を行った。SIMSによる不純物分析については4章を参照されたい。

2. 1. 3 結果および考察

ホウ素ドーブ多結晶膜

ジボランの添加によってホウ素が結晶に固溶されると共に、成長速度、晶癖委など成長の様子にも変化が認められた。このような変化の程度は合成条件により異なり、共通的な特徴を簡単に述べることは難しい。添加濃度が高くなると、結晶性の低下と共に無定形炭素(基本的には黒鉛構造であるが、無定形に近い乱れた構造をもつもの)の生成が認められ、この点は共通の特徴と言える。

ここではメタン濃度0.5%、基板温度850°Cで合成した多結晶膜についての結果について記述する。図2.2にはジボラン濃度0.75%でシリコン基板上に成長させた多結晶膜のSEM像を示す。この条件では表面の形態は明確な晶癖をもちジボランを添加しない場合に類似している。ジボラン濃度50ppm以上で合成された試料では濃度が増すにつれ、結晶特有の形態が次第に失われていくことが観察された。X線回折ではジボラン濃度50、75ppmでも明瞭な回折線が観測された。

一方、ラマンスペクトルは50ppm以上の濃度で顕著な変化を示した。ジボラン30ppm以下では、明確なダイヤモンドのラマン線が認められた。図2.3には異なったジボラン濃度下でシリコン基板上に成長析出させた多結晶膜のラマンスペクトルを示す。ジボラン濃度が約30ppm未満で合成された試料のラマンスペクトルにはダイヤモンドのラマン線(1333cm^{-1})が明瞭に観測された(スペクトルb)

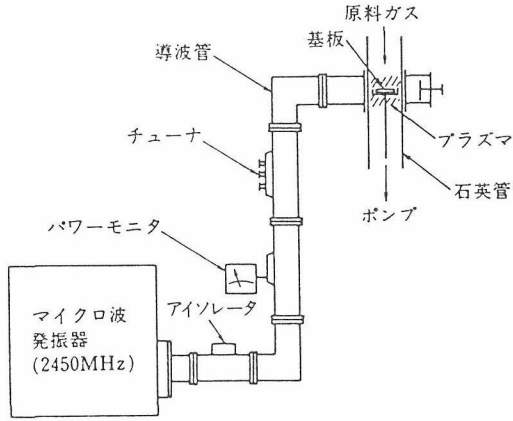


図 2. 1 マイクロ波プラズマCVD装置の概念図

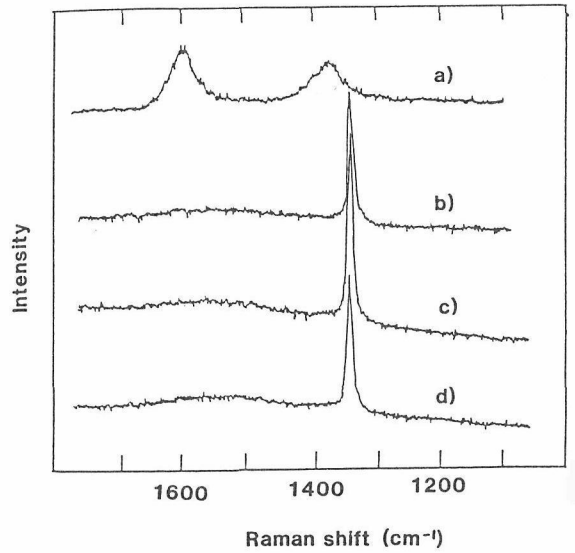


図 2. 3 メタン濃度 0.5%、種々のジボラン濃度で合成された多結晶膜ダイヤモンド半導体のラマンスペクトル。a) 100 ppm, b) 12 ppm, c) 1.5 ppm, d) 0.75 ppm.

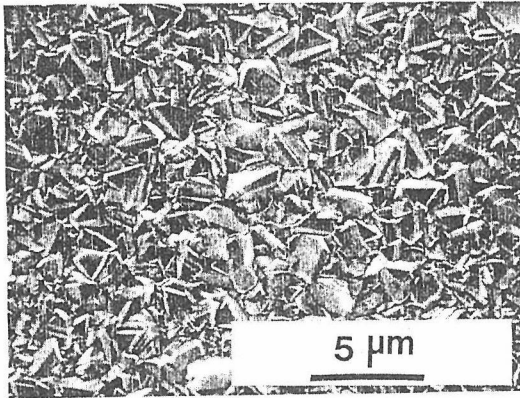


図 2. 2 シリコン基板上にメタン濃度 0.5%、ジボラン濃度 0.75 ppm で合成した多結晶膜のSEM像。

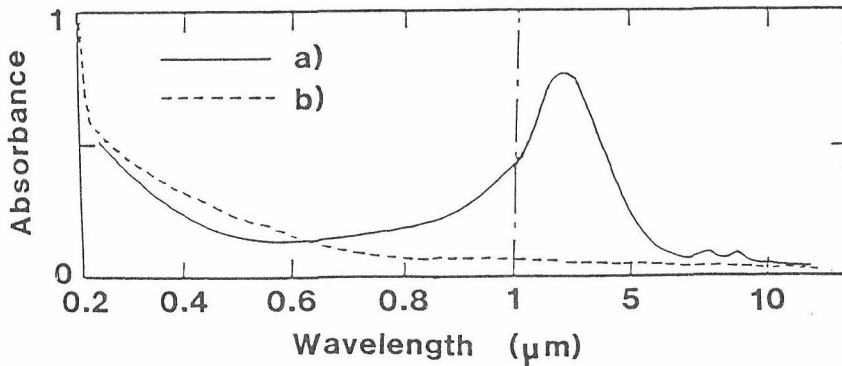


図 2. 4 ほう素をドーパした多結晶膜 (a) と通常多結晶膜 (b) の紫外・可視・赤外吸収スペクトル。

- d))。50-100 ppmの濃度で合成された試料では無定形炭素に特有の、約1360 cm^{-1} と1600 cm^{-1} の2箇所にピークをもつスペクトルが観測された(スペクトルa))。さらに詳細に見ると、ジボラン濃度12 ppm以下では、約1550 cm^{-1} にピークをもつ幅の広いバンド(黒鉛とは異なる構造の、2重結合をもった炭素によるもの)の相対強度がジボラン濃度の増加に伴って減少の傾向が見られることである。これは、この範囲では、ジボラン添加によって結晶性が向上するものと考えられ、興味ある事実である。

以上の結果から、メタン濃度0.5%、基板温度850°Cの場合、ジボラン濃度50 ppm以上では無定形炭素の生成が明かとなった。このため、電気的性質の測定はジボラン濃度25 ppm以下で合成した試料について行った。他の条件下で合成された試料についても、ラマン分光法によって無定形炭素が検出されなかったものを測定の対象とした。

高圧合成ダイヤモンドについて知られているように、ホウ素のドーピングによって青色を帯びたダイヤモンド膜が得られる。図2.4に室温で測定した吸収スペクトルの一例を示した。約2 μm に強い吸収を示し、この吸収は可視部までのびておりこれが青色の原因となっている。より長波長にも構造が認められた。吸収スペクトルの主たる特徴は高圧ダイヤモンドについて報告されているものに一致する²⁾。

また、ジボラン添加の効果の一つとして、膜のそりが少なくなる現象が観測された。これは膜の膜の表裏での内部応力差が減少していることを示すとともに、膜の内部応力が全体に低下していることを示唆している。

リンドープ多結晶膜

メタン濃度0.3%、基板温度900°Cで、フォスフィン濃度を変えたときの多結晶膜の表面の形態のSEM像を図2.5に示した。フォスフィン濃度が低い時には明確な結晶性の形態を示すが、9.8 ppm (d) 以上では結晶面が粗となり、結晶としての明確な形態を失うことが示された。

ラマンスペクトルの変化を図2.6に示した。

フォスフィン濃度の増加に伴って約1500 cm^{-1} を中心とする非ダイヤモンド構造のスペクトルのダイヤモンドのラマン線に対する相対強度が増加していることが認められる。

フォスフィン濃度が高くなると結晶の形態が失われることは、ジボランの場合に類似しているが、100 ppm近くになってもラマンスペクトルに無定形炭素のスペクトルが現れない点ではやや異なった振舞いと言える。

吸収スペクトルについてはノンドープの場合と顕著な違いが認められなかった。(スペクトルの測定例については単結晶の場合の図2.8参照)。この点は、後に示されているように比電気伝導度が低いこと、2次イオン質量分析の結果などをみると、ホウ素ドーピングの場合と比較して差異が認められる。

2. 1. 4 まとめ

1) メタン-水素混合系にジボランを加えた場合、濃度が高くなると膜表面の形態、成長速度などに影響があらわれる。本実験の場合は、ジボラン濃度50 ppm以上では結晶としての形態が乱れると共に、無定形炭素の析出が認められた。

2) ジボランの添加によって、赤外・可視部に吸収がをもつ光中心が生成される。

3) フォスフィンを加えた場合にも、膜表面の形態に影響が現れる。しかし、高濃度で結晶の形態が大きく乱れが観察されるにも関わらず、100 ppmまでの範囲では無定形炭素の析出は認められなかった。

4) 電気的特性は無定形炭素の検出される濃度の1/2以下のジボラン濃度で合成した試料について測定した。

参考文献

- 1) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**, 642 (1983).
- 2) R. M. Chrenko and H. M. Strong, *Technical Information 75CRD089*, General Electric, **1975**, pp. 6-11.

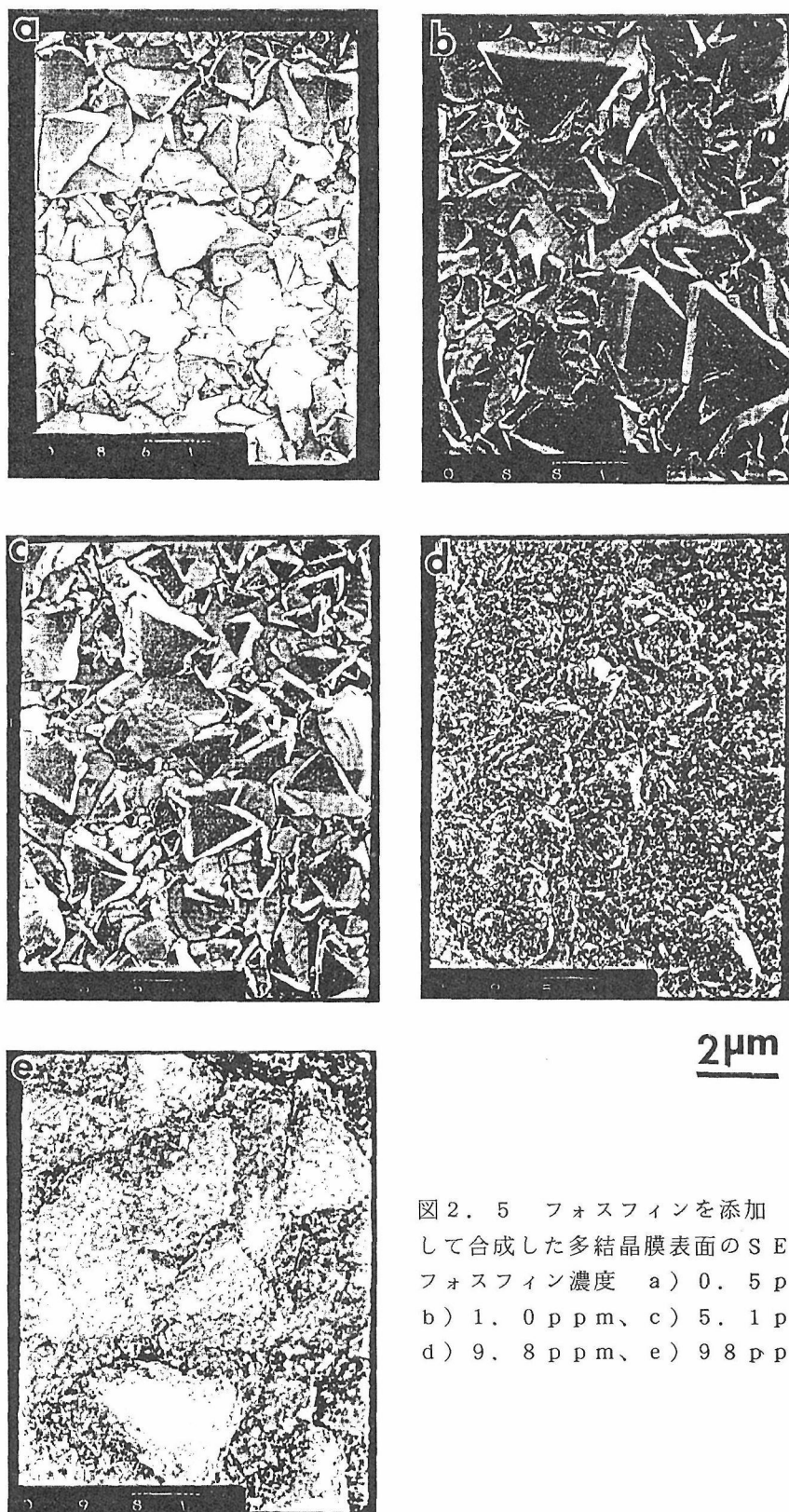


図2. 5 フォスフィンを添加して合成した多結晶膜表面のSEM像。フォスフィン濃度 a) 0.5 ppm、b) 1.0 ppm、c) 5.1 ppm、d) 9.8 ppm、e) 98 ppm。

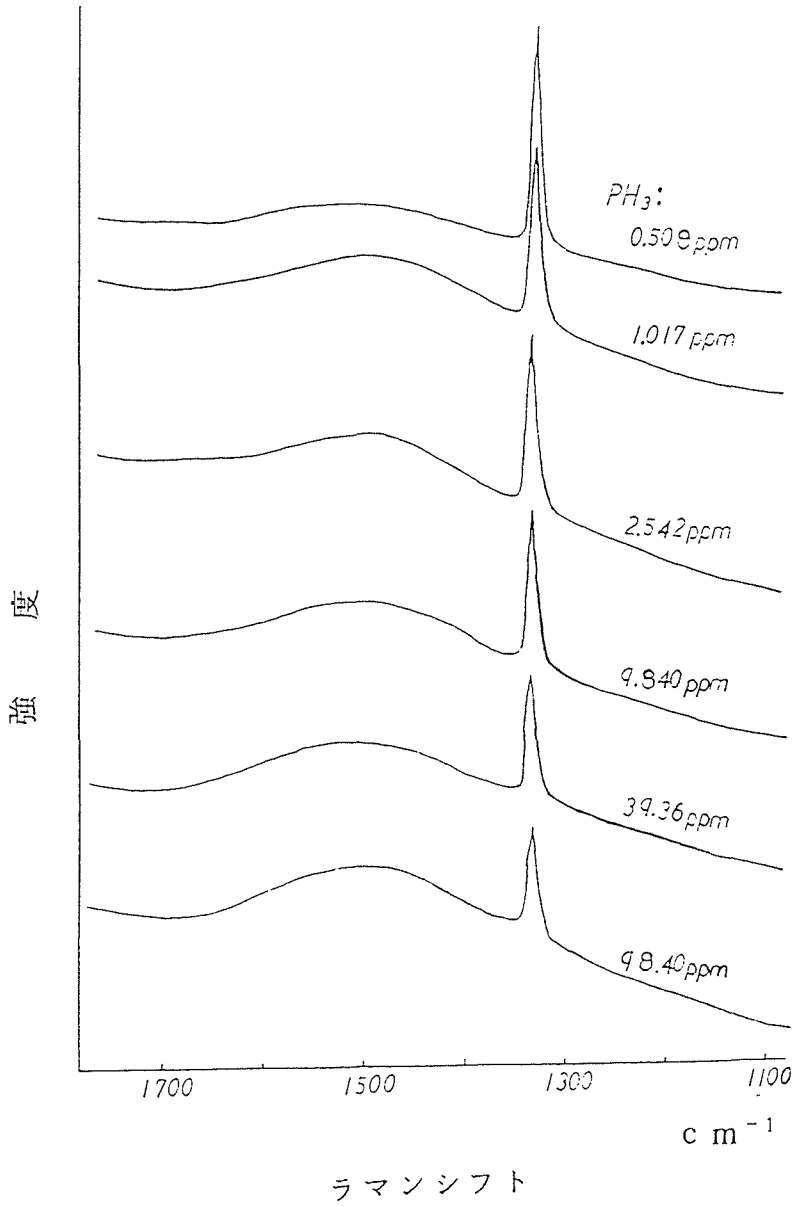


図 2. 6 異なったフォスフィン濃度で合成した多結晶膜のラマンスペクトル。

2. 2. 単結晶膜半導体の合成

2. 2. 1 はじめに

合成半導体ダイヤモンドについての正しいデータを得るために単結晶膜についての測定が必要であることは改めて指摘するまでもないが、気相法における単結晶を用いた実験の意義、背景は以下のようなものである。

すでに述べたように気相法の結晶性は合成条件（特にガス組成、基板温度）に強く依存することが大きな特徴である。同一条件でも、結晶性は結晶面に依存する。言いかえれば、結晶性に関する最適条件は結晶面によって異なっている（成長速度も結晶面に依存する）。また、同一条件下においてホウ素などの不純物が結晶内に取り込まれる確率も結晶面に依存し、これは高圧合成の場合にもよく知られている。

電気伝導度測定、分光法による測定には比較的小さな試料があればよいことから、3つの結晶面について種々の合成条件について合成を行った。一方、ホール係数測定には測定精度を要求したいとの意図から、できるだけ大きな試料を得るため、本研究では(100)面に重点を置いた。また、これまでの研究から、(111)面では数 μm 以上の厚さに成長すると割れが起ること、将来の応用を考えると研磨によって得ることのできる(100)面あるいは(110)面が利用価値が高いと考えられること、(100)面に結晶性の高い単結晶膜を合成し得る条件をある程度把握していること、十分な大きさをもつ高圧法で合成した(100)面結晶が入手可能となったこと、などが(100)面に当面の重点を置いた理由である。

2. 2. 2 実験

合成は前述のマイクロ波プラズマCVD法により、メタン-水素混合ガスを用いた。天然あるいは高圧合成ダイヤモンドの(111)、(110)、(100)の3つの低指数面上でのエピタキシャル成長によって単結晶膜を得た。(111)面についてはas-grown面あるいは正しい面から数度傾けて研磨した面を、

他の2面については研磨面を利用した。

合成条件は2つに大別される。第1はメタン濃度0.3-0.5%、基板温度800-900 $^{\circ}\text{C}$ での成長であり、多結晶膜の場合と同様ジボラン、フォスフィンを添加した。第4章に報告されている電気伝導度の温度依存性は、この条件下で合成された試料について行った。

第2は、メタン濃度3%以上の濃度における(100)面へのエピタキシャル成長である。ホール係数の測定には、これら高メタン濃度で成長した膜を用いた。高メタン濃度の条件を選択した理由は、この条件下では結晶は $<100>$ 方位に成長すること、ラマンスペクトルから成長層の結晶性が高いと判定されること、成長過程で2次核発生が起きにくいことが分かっていたためである。

2. 2. 3 結果および考察

メタン濃度0.3%、0.5%、ジボラン、フォスフィンの濃度20ppm以下で合成された厚さ数 μm の膜は、電子回折より単結晶膜であること、無定形炭素のラマンスペクトルが検出されないことが確かめられた。しかし、膜厚が薄いため基板のスペクトルの除去が難しく、ラマンスペクトルの線幅、ピーク位置の精密な測定による成長層の評価は困難であった。

図2.7には基板として用いたIa型ダイヤモンドの吸収スペクトル(a)とその基板上にジボラン濃度4.8ppmの条件で単結晶膜を成長させた後の吸収スペクトルを(b)を示した。基板自身が赤外域に吸収をもつため、詳細な検討はできないが、多結晶膜の場合と同様、赤外域から可視域にかけて新たな吸収が現れていることがわかる。図2.8には基板として用いた不純物濃度のIIa型ダイヤモンドの吸収スペクトルと、この上にフォスフィン濃度49ppmで単結晶膜を成長させた試料のスペクトルを示した。この場合には、かなりフォスフィン濃度が高いにも

かかわらず、赤外部には吸収は認められない。可視域から紫外域にかけて緩やかに強度を増す吸収が認められるが、これには表面がやや粗になったことによる散乱の効果も含まれているも

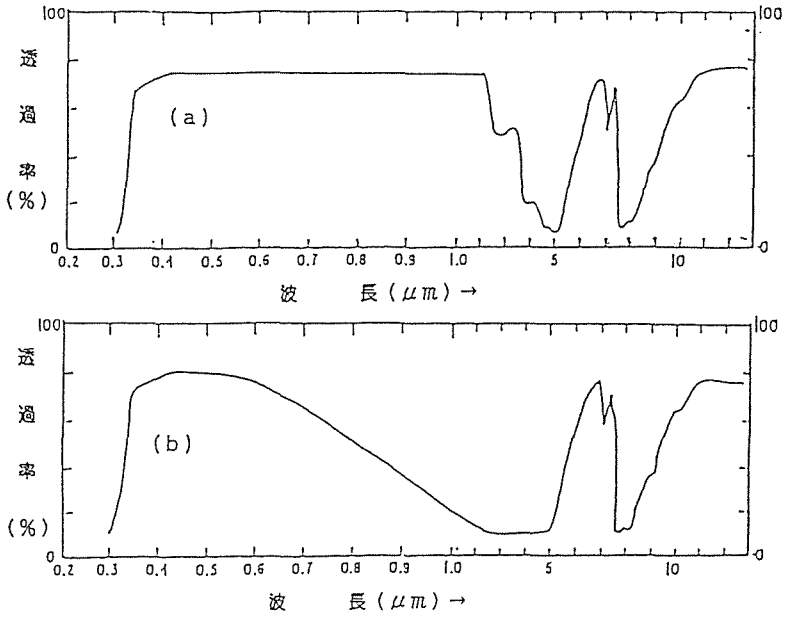


図 2. 7 単結晶膜試料の吸収スペクトル。(a) ダイヤモンド基板 (I 型)、
 (b) ダイヤモンド基板 + ほう素をドーブ (ジボラン濃度 4. 8 p p m)
 したダイヤモンド膜の吸収スペクトル。

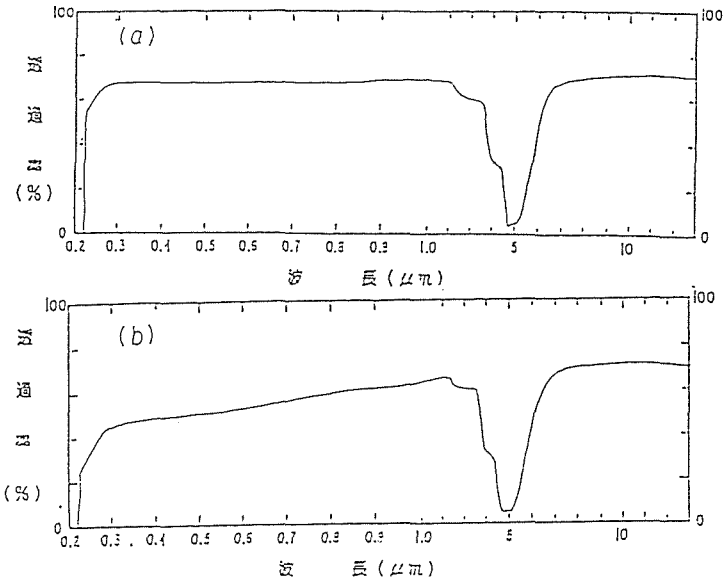


図 2. 8 単結晶膜試料の吸収スペクトル。(a) ダイヤモンド基板 (I 型)、
 (b) ダイヤモンド基板 + リンをドーブ (フォスフィン濃度 4 9 p p m)
 したダイヤモンド膜の吸収スペクトル。

のと考えられる。赤外域に検出される程度の吸収が現れないのは、(110)面ばかりでなく、(111)、(100)面でも、また前述のように多結晶でも同じであった。この点は、第3章の分析結果と併せて、リンの存在状態についての検討を要するものと思われる。

高メタン濃度の場合の成長については、ジボランのない場合とジボランを添加した場合ではかなり異なることが明かとなった。ジボランを加えない場合、基板温度850—860℃では、 $\langle 100 \rangle$ 方位への成長はメタン濃度4%の近傍の比較的狭い範囲で起こる¹⁾。この濃度の前後で結晶性が低下することは、ラマンスペクトルによっても認められるが、図2.9に示したようにプラズマ・エッチングによって容易に判定が可能である。最も配向成長の顕著に現れる4%では、浅いほぼ四角形のエッチピットが現れる。3%では小さなやや深いピットが高い密度で現れる。より高い濃度、5%では四角いパターンが多いが、いずれも4%の場合よりも深く、さらに細かいピットも見られる。6%では非常に深いみぞ状のピットが特徴的であり、小さな四角形の深いピットも多数認められる。

メタン濃度4%で成長した膜(厚さ約20 μ m)のラマンスペクトルを図2.10、図2.11に示した。基板はニッケルを触媒として高圧法で合成されたものである。この基板は孤立した置換型の窒素を高濃度に含み、Ia形に分類されている。測定は顕微ラマン装置を用い、試料の断面方向(側面)から測定を行った。装置の横方向の空間分解能は約1 μ mのため、得られたデータは、それぞれ純粋に基板と成長層のスペクトルと考えてよいであろう。図2.10から、1450—1500 cm^{-1} に中心をもつ幅の広い非ダイヤモンド構造のラマン光の相対強度が弱いことが分かる。図2.11はダイヤモンドのラマン線を示す。基板の線幅は1.7 cm^{-1} (FWHM:ピーク高の半分の高さにおける全幅をさす)、成長層の線幅は1.9 cm^{-1} であり、ピーク的位置に差異は認められなかった。他の試料では線幅が広く、また高メタン濃度の試料では、無定形炭素のラマン光

が観測された。

高メタン濃度下でジボランを加えると、成長するダイヤモンドの形状(晶癖)に明瞭な変化が認められた。晶癖にたいする影響は、シリコン基板を用いた多結晶膜について、より明瞭に観察される。添加はメタン濃度を低下させることと共通の効果がある。すなわち、(100)面のみが観測される条件でジボランを2ppm加えると、多結晶膜の表面に見られる結晶面は(111)が支配的となり、成長速度も低下する。もとの形態を再現するためにはメタン濃度をほぼ10%まで増加させることが必要である。このような効果はppm以下の濃度でも明瞭に観察される。こジボランのもつ成長に対する顕著な影響のため、本実験ではジボラン濃度の低い領域を中心に合成を行い、ホール係数測定のための試料を調整した。ラマンスペクトル、プラズマエッチングによる評価は今後の今後の課題として残されている。

成長に対するジボランの上記のような効果が気相での反応に起因するのか、ダイヤモンド表面での吸着に起因するのかは現段階では明かではないが、微量で顕著な効果があることから吸着に関わっている可能性が高いものと思われる。

今回の実験はすべてダイヤモンドを基板として用いたが、ダイヤモンド以外の基板に単結晶膜を成長させる技術が確立されれば今後の応用に有用である。半導体化の実験までには至っていないが、ニッケル、コバルト基板にはダイヤモンドがエピタキシャル成長することを示す結果が得られている(図2.12)²⁾。

2. 2. 4 まとめ

単結晶半導体を合成するため、ダイヤモンド基板の(111)、(110)、(100)面上での成長を調べた。原料ガスにジボランを添加した場合、結晶の形態(晶癖)に影響が現れること、約50ppmより濃度が高くなると結晶の形態が乱れ、無定形炭素が析出することが示された。フォスフィンを添加した場合には、高濃度になると形態に乱れが生じるが、100ppmでも無定形炭素の生成は認められなかつ

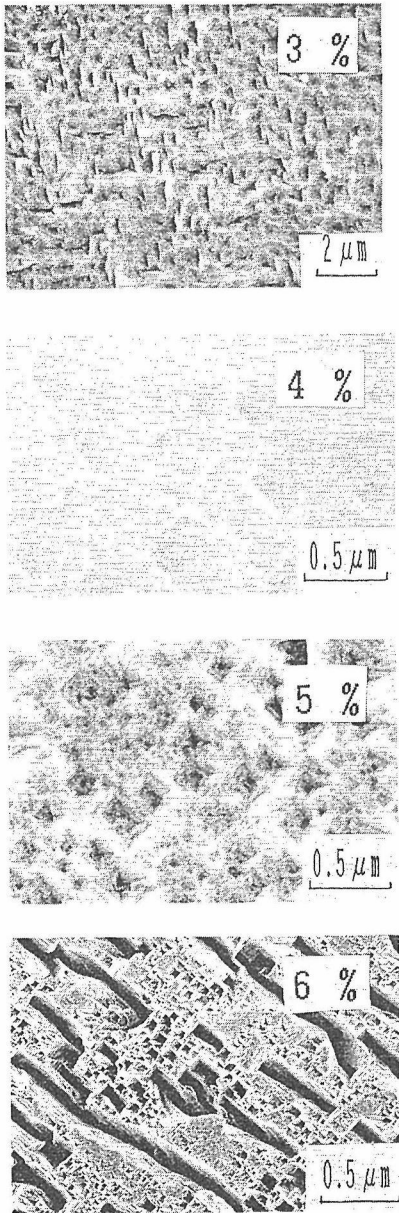


図 2. 9 高メタン濃度 (3% - 6%) でダイヤモンドの (100) 面に成長させた膜のエッチパターン。

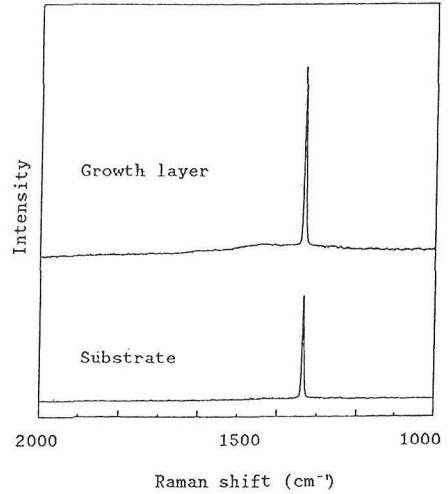


図 2. 10 メタン濃度 4% で (100) 面に成長した単結晶膜のラマンスペクトルと基板のスペクトル。

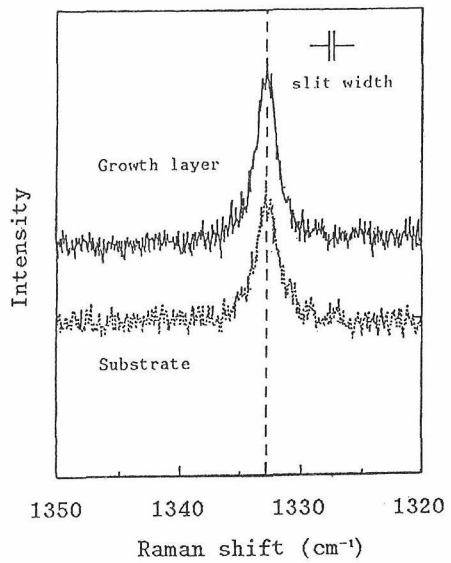


図 2. 11 メタン濃度 4% で (100) 面に成長した単結晶膜 (前図と同一試料) のラマンスペクトルと基板のスペクトル。線幅、ピーク位置の比較を示す。

た。無定形炭素の生成しない条件下で合成した試料を電氣的測定の対象とした。

参考文献

- 1) Y. Sato, C. Hata and M. Kamo, Proc. 1st Int. Conf. New Diamond Science and Technology, (S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshikawa eds.) Tokyo, 1988, pp. 95.
- 2) Y. Sato, I. Yashima, H. Fujita, T. Ando and M. Kamo, Proc. 2nd Int. Conf. New Diamond Science and Technology, (R. Messier, J. T. Glass, J. E. Butler and R. Roy eds.), Washington D. C., 1990, pp. 371.

2. 3 ダイヤモンド析出域の大面积化

2. 3. 1 研究の目的

マイクロ波プラズマ法を用いたダイヤモンド合成は^{1, 2)}、実験条件の安定性と、析出相の質の再現性に優れていることから、研究室規模ではたいへん優れた方法といえることができる。しかしながら、マイクロ波の波長が約122mmであることから、反応管の直径を60mm以上にすると、マイクロ波の漏洩やプラズマ強度の不均一化が起こり、通常のマイクロ波プラズマ法では反応管の直径は60mm以下の制約を受けている。ダイヤモンドの気相合成法において析出域の広域化は、実用化上解決されなければならない大きな課題の一つであり、再現性や安定性に優れているだけに、マイクロ波プラズマ法における析出域の広域化は電子材料などへの応用にあたって、期待されている技術の一つといえることができる。しかしながら広域化を行なうためには、マイクロ波の輸送法や、プラズマの発生法など検討しなければならない課題も多い。

この研究では直径100mmの基板上に均一な厚みのダイヤモンド膜形成を目標に、プラズマの発生法を含め検討を行なった³⁾。

2. 3. 2 プラズマの発生法

マイクロ波によるプラズマの大面积化にあ

っては、プラズマの形状、大きさ、反応容器中の発生位置、ダイヤモンド生成域である800°C程度までの基板の加熱等について検討した。図2.13はここで検討したプラズマ発生装置の概略図である。図2.13(a)は円筒形キャビティーで、マイクロ波は側方より導入され、基板はマイクロ波進行方向に平行に設置される。図2.13(b)は同じく円筒形キャビティーであるが、基板はマイクロ波進行方向に垂直に設置されている。図2.13(c)はオープン形で最も大型の基板を設置することが可能なタイプである。図2.13(d)は矩形キャビティーに両方向からマイクロ波を導入するタイプで、いわば従来のマイクロ波装置の延長上にあるといえる。

ダイヤモンドの生成条件に近い、圧力2.7~5.3kPa、流量100sccmの水素を用いプラズマを発生させたところ、(a)では基板上で発生するが、マイクロ波電力の増加にともない、プラズマは基板中心部から周辺部に向けて移動する傾向がみられ、広くて制御性のよいプラズマはこの方法では得ることができなかった。(b)で発生するプラズマは基板全域を覆うが、ダイヤモンド生成に必要な温度範囲である800°C程度までの基板加熱は観測されなかった。(c)ではプラズマを基板上に発生させることは困難で、管壁で発生する傾向がみられた。(d)で発生するプラズマは幅50mm、長さ130mmの棒状で、マイクロ波の進行方向には短い、キャビティーの中心部では基板を覆うほど長く、かつ基板と接触して発生し、補助熱源なしでも十分基板加熱が可能である。また基板を回転させることによって基板全域にプラズマを接触させることも可能と考えられる。以上のように、検討した4つのプラズマ発生法の内、(a)、(b)、(c)では基板を覆う広いプラズマが得られる可能性が低いこと、および基板加熱に補助熱源を必要とすることから、(d)によってダイヤモンドの合成を試みることにした。

2. 3. 3 ダイヤモンドの合成

ダイヤモンドの合成条件を表2.1に示す。基板には市販の4インチシリコンウェハーを用い、基板表面はあらかじめ8-16 μ mのダイヤモンド粉末によって傷つけ処理を行なった。ダイヤモン

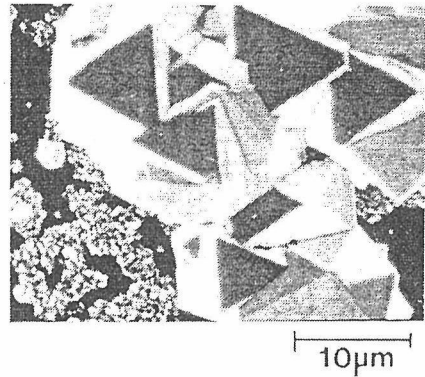
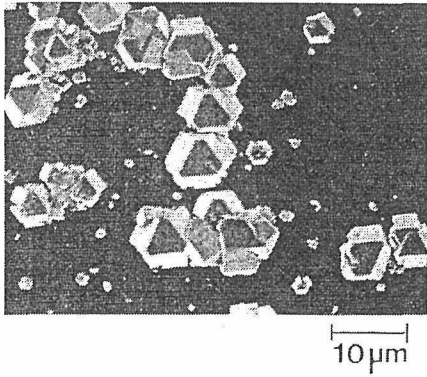
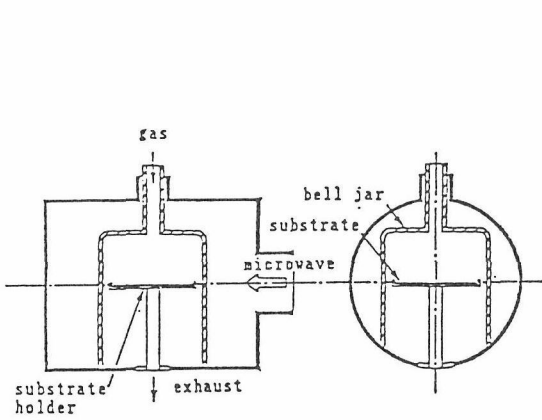
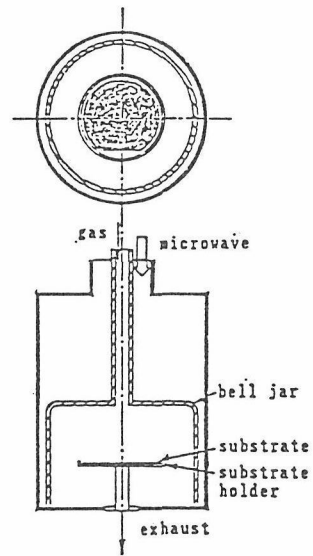


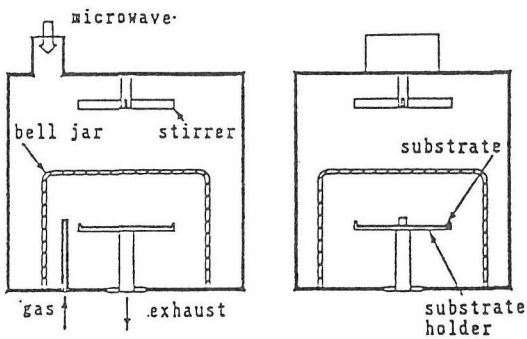
図 2. 1 2 ニッケルの (1 1 1) 面に析出したダイヤモンド結晶。



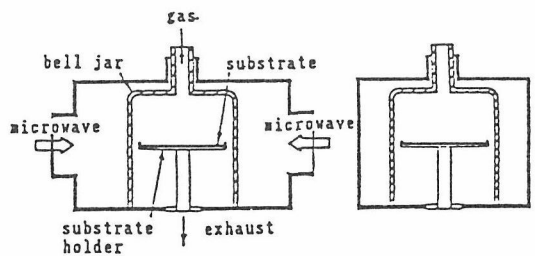
(a)



(b)



(c)



(d)

図 2.13 広域マイクロ波プラズマ発生装置図, (a) (b) ; 円筒キャビティ, (c) ; マイクロ波オープン, (d) ; 矩形キャビティ

ドの析出後、基板を直径方向に、基板の中心部を通過して5mm×5mm 20個に細分化し、SEMおよびRamanによって析出したダイヤモンドの評価を行った。

2. 3. 4 結果と考察

キャビティー内でのプラズマ分布は均一な膜厚のダイヤモンドを得るために最も重要な要素の一つといえることができる。キャビティー内で50mm×130mmの均一な強度のプラズマが基板中央部で起きた場合、基板端が間欠的にプラズマに接触するのに対し、中心部は絶えずプラズマに接触することから、ダイヤモンドは基板中心部で最も厚くなることが予測される。肉眼による観察でプラズマが最も強い位置を中心部から周辺部に移動して発生させた3種のプラズマを用い合成したダイヤモンドの膜厚分布を図2.14に示す。この結果はプラズマ強度を変えることが均一な厚さの膜形成に有効であることを示している。基板端より中心部で強度が小さいプラズマを用いることによって、直径60mmの中心部で均一な膜厚のダイヤモンドを合成することが可能となった。

また基板全面に均一な膜生成のため、アルゴンガスの添加、ガス流量、基板支持台の回転、基板上でのプラズマ分布およびプラズマ位置の影響について検討を行なった。反応ガス中にアルゴンのように放電を起こしやすいガスを導入することは、ペニング効果によってプラズマ域の拡大が期待される。それにともなって膜厚分布の改善が考えられるが、アルゴンの添加によって、膜厚分布にいくぶんの改善はみられたが、基板全域での均一な厚みの膜は得られなかった。ガス流量、圧力および基板支持台回転数の影響については、膜厚分布とともにラマンスペクトルによるダイヤモンドの評価を行なった。検討の結果、ガス流量範囲では、大きな流量で質のよいダイヤモンドが得られる傾向がみられたが、250と500sccmではあまり大きな違いは観察されなかった。2.7から4.0kPaの範囲では、圧力の影響はほとんど観察されず、プラズマの広がりを考えれば低い圧力の方がよいものと考えられる。基板支持台の回転数については、膜厚分布では

低圧力の方が望ましいが、ラマンスペクトルでは高い回転数の方で質のよいダイヤモンド膜が得られた。

以上のように大面積化にあたっては種々の要因が複雑に影響を与えること、また固定したプラズマ位置では4インチ基板全面に均一な膜厚の膜を析出させることは困難であることが明らかになった。

ついで、プラズマ位置を変えることによる均一な膜生成を試みた。基板上の異なる位置でのプラズマによって析出したダイヤモンドの膜厚分布を図2.15に示す。図2.15(a)は基板中心部のプラズマによる膜厚分布で、(b)は中心部より約15mmの位置のプラズマによる膜厚分布を示している。これらの結果はプラズマ位置の調整によって均一な膜厚をもつダイヤモンド合成の可能性を示している。そこでプラズマ位置と反応時間を調整することによって均一な膜厚のダイヤモンド合成を試みた。用いたプラズマの形状と位置を図2.16に示す。図2.16(a)ではプラズマ位置は基板中央部より15mm離れておりしかもプラズマの強度は周辺部に比べ中心部で弱くなっている。一方(b)ではプラズマは基板中央部に位置し、プラズマ強度は周辺部に比べ中心部でやや弱くなっている。この2種類のプラズマを使い、それぞれでの析出時間を変えて得たダイヤモンド膜の膜厚分布を図2.17に示す。

図2.17(a)は図2.16(a)と(b)でそれぞれ14時間、6時間、図2.17(b)は15時間、5時間、図2.17(c)は16時間、4時間の反応時間で得られた膜の厚さ分布を示している。反応時間の調整によって膜厚分布の調整が可能であることを示している。(c)ではほぼ均一な厚さをもつ直径4インチのダイヤモンド膜が得られている。図2.17(c)の方法で得られたダイヤモンド膜のラマンスペクトルを図2.18に示す。スペクトルはいずれも同じ形状を示しているが、 1333cm^{-1} のダイヤモンドのラマン線の強度をしてみると基板中央部の析出物でやや弱くなっていることがわかる。厚さ分布はほぼ均一であるが、質的には必ずしも均一ではないことを示している。

2. 3. 4 まとめ

表 2. 1 ダイヤモンド合成条件

マイクロ波電力 (kW)	1.5-2.6
原料ガス	H ₂ , CH ₄
メタン濃度 (vol%)	0.5, 1.0
流速 (sccm)	100, 250, 500
圧力 (kPa)	2.7, 3.3, 4.0
基板回転数 (rpm)	4, 8, 16
基板温度 (°C)	860
アルゴン濃度 (vol%)	0, 1, 20
反応時間 (hour)	20

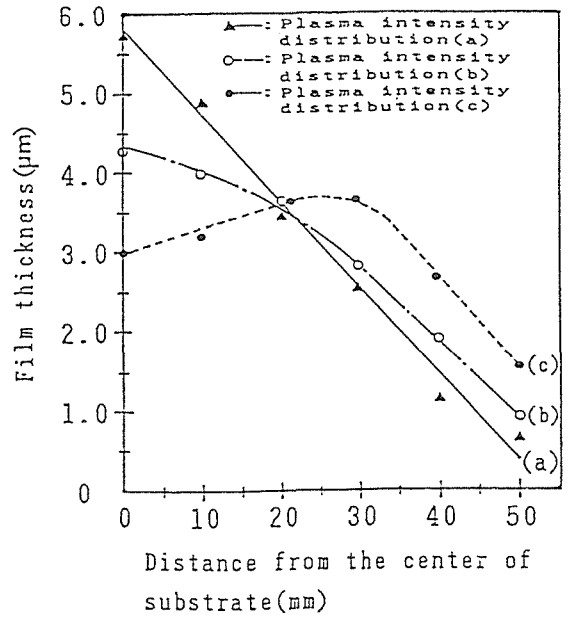


図2.14 異なる強度分布のプラズマで合成したダイヤモンド膜の膜厚分布

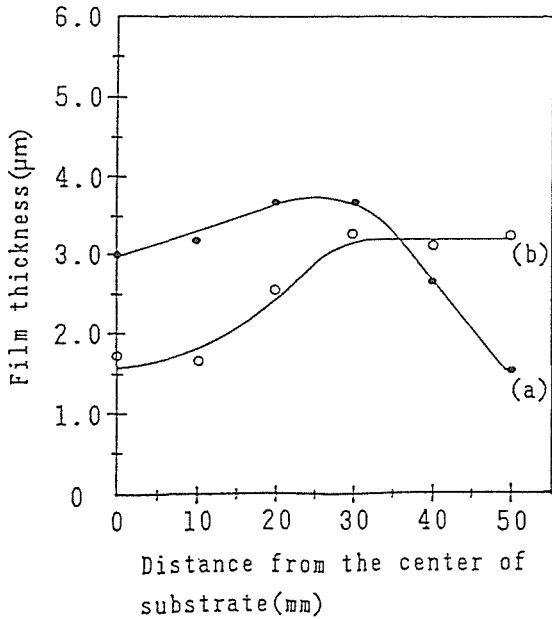


図2.15 異なるプラズマ位置で合成したダイヤモンド膜の膜厚分布

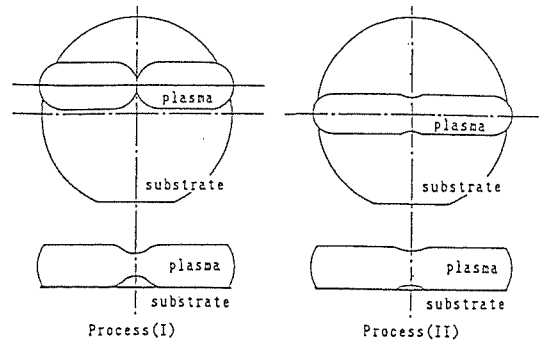


図2.16 図2.17のダイヤモンド合成に用いたプラズマ位置とプラズマ強度

1) 高品質ダイヤモンドの合成に適した2.45 GHzのマイクロ波を用いるマイクロ波プラズマ法で、矩形キャビティーに相対する2方向からマイクロ波を導入する方法によって、プラズマ発生域を拡大することが可能となった。

2) 形状の異なる2種類のプラズマを用いることによって直径100mmの基板全面に、均一な厚みのダイヤモンド膜が得られた。

3) ラマンスペクトルによる評価では、ダイヤモンドは基板全面では必ずしも均質ではなく、基板中心部より端部で良質なダイヤモンドが析出する傾向がみられた。

4) 析出速度が約0.1から0.2 μm と小さいこと、及び全面で均質でないことから、均質化と高速度化がこれからの課題であろう。

参考文献

1) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, J. Cryst. Growth, **62**, 642(1983).
 2) M. Kamo, Y. Sato and N. Setaka, Chem. Soc. Jpn., **1984**, 1642(1984).
 3) M. Kamo, F. Takamura and Y. Sato, Science & Tech. New Diamond, S. Saito et al. Ed., p183(1990).

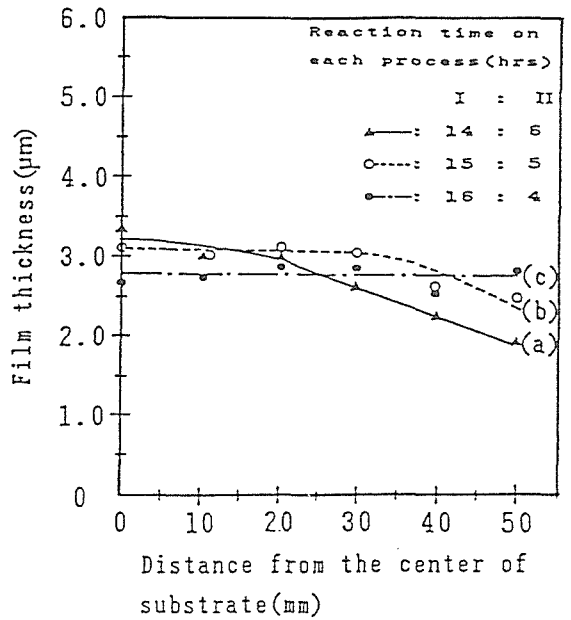


図2.17 図2.16のプラズマを組み合わせる合成したダイヤモンドの膜厚分布

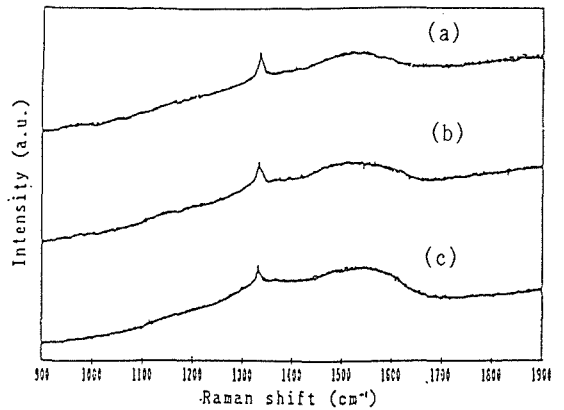


図2.18 図2.17(c)のダイヤモンド膜のラマンスペクトル, (a);中心から50mm, (b);中心から25mm, (c);中心部

3. 二次イオン質量分析計による分析

3. 1 研究の目的

ダイヤモンド結晶中の不純物分析はダイヤモンドが化学的に安定で、かつ試料量が多くないため、微量不純物の分析法は限られたものとなっている。気相合成ダイヤモンドではその形態は薄膜であり、その分析にはより一層の困難が予想される。

気相合成ダイヤモンドはその合成条件から幾つかの不純物の混入が予測される。まず、合成の際多量の水素が合成雰囲気中に含まれていることから結晶中への水素不純物の混入が予想される。またプラズマを用いた場合、プラズマによる反応容器や基板支持台のスパッタリングに由来する不純物混入も当然予想される。これらの不純物は気相合成ダイヤモンドの性質に大きく影響することが考えられ、その評価は気相合成ダイヤモンドの評価、さらには応用を考える上でも大変重要である。また、不純物を添加することによってダイヤモンドの半導体化を図る上でも不純物の評価法は重要な技術といえることができる。

気相合成ダイヤモンドの評価は、これまでラマン散乱、吸収スペクトル、カソードルミネッセンス、電子顕微鏡観察などによって行われている。ラマン散乱は炭素の構造に敏感で、その構造によってスペクトルが異なるため、ダイヤモンド中の炭素不純物の評価に有効な方法となっている。吸収スペクトルでは、おもにダイヤモンド中の窒素、酸素、水素による吸収が観測される。カソードルミネッセンスでは結晶中の欠陥や微量不純物に敏感で、微量の窒素やニッケル等に起因する発光が検出されている。これらの評価法は不純物分析の点からみて十分なものではなく、あらゆる元素が分析可能な方法による評価が必要である。

二次イオン質量分析法 (SIMS) は水素からウランまで全元素の分析が可能で、感度が大変高く、かつ深さ方向の分析が可能なのが特徴としてあげられる。面積的にも $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 程度あれば十分であり、大きな面積の試料を必ずしも必

要としないこと、また感度が高いことはダイヤモンドの分析に適しているといえることができる。

ここでは天然ダイヤモンドの (111), (110), (100) を基板とし、エピタキシャル成長したダイヤモンドの不純物分析、またホウ素及びリンを添加したエピタキシャル成長層の分析を二次イオン質量分析法で行った結果について報告する^{1, 2)}。

3. 1 実験

試料の合成は天然ダイヤモンドを研磨した (110), (100) 面, (111) 面としては天然の八面体を基板とし、マイクロ波プラズマ法を用いて行った³⁾。ホウ素及びリンの添加はジボラン (B_2H_6)、フォスフィン (PH_3) を反応ガス中に添加することによって行った。

分析にはカメカ社製 IMS-3f および IMS-4f 型二次イオン質量分析計を用いた。一次イオンには O_2^+ 、および Cs^+ を使い、プラスイオン及びマイナスイオンを二次イオンとしてそれぞれ測定した。

3. 1 結果と考察

基板支持台に酸化アルミニウム (Al_2O_3) と六方晶窒化ホウ素 (h-BN) を用いて合成した成長層の深さ方向分析結果をそれぞれ図 1, 2 に示す。図中の m/e の 1, 11, 12, 27 はそれぞれ水素、ホウ素、炭素、アルミニウムを示す。図 1, 2 中で析出層中にアルミニウムとホウ素がそれぞれ検出されることは、プラズマによる基板支持台のスパッタリングが起り、不純物として混入していることを示している。これらの結果は、プラズマを用いる合成法では、基板支持台からの不純物混入が無視できないことを示している。

水素は原料ガス中に多量に存在しており、その析出物への混入が予想されるが、図 1 中の水素量は、基板の天然ダイヤモンドより少なく水素の析出ダイヤモンド中の濃度は特に問題とならないものと考えられる。他の不純物については、基板の天然ダイヤモンドとの差は検出され

なかった。

深さ方向分析の結果は成長速度の結晶面依存性を示し、(111)と(110)面は $0.3\mu\text{m/h}$ 、(100)面ではその約3分の1の $0.1\mu\text{m/h}$ が得られた。

900°Cで(110)面上に、ジボラン濃度1.35ppmで得られたホウ素添加ダイヤモンドの深さ方向分析結果を図3に示す。この試料ははじめジボランを添加せずにダイヤモンドを成長させ、その後ホウ素添加層を成長させたもので、ホウ素濃度が低い $0.6\mu\text{m}$ から $1.3\mu\text{m}$ までがジボラン無添加での成長層で、ホウ素は反応容器壁に吸着した残留ガスによるものと考えられる。高いホウ素濃度の0から $0.6\mu\text{m}$ までがホウ素添加層に相当する。図3は気相からの成長するダイヤモンドへのホウ素添加と、ホウ素濃度の制御の可能性を示している。またホウ素の添加にともなってダイヤモンド中の水素量が増加していることがわかる。これはホウ素が水素を伴ってダイヤモンド中に添加されていることを示している。

原料ガス中のホウ素濃度にともなうダイヤモンド中のホウ素量の変化を図4に示す。(111)と(110)面はガス中の濃度に対しほぼ同じ濃度変化を示すが、(100)面中のホウ素量は、定性的ではあるがかなり少なくなっていることがわかり、ホウ素添加の面異方性があることを示している。

基板温度820, 900, 1000°Cでリンを添加した成長層の深さ方向分析結果を図5に示す。メタン及びフォスフィン濃度は一定で、基板には天然ダイヤモンドの研磨面である(110)を用いた。図5から成長速度、不純物量、添加リン量についての情報を得ることができる。析出時間は820°C、3時間、900と1000°Cでは2時間となっており、成長速度で見ると820°C $0.4\mu\text{m}$ 、900°C $0.25\mu\text{m}$ 、1000°C $0.07\mu\text{m}$ となっており、低温ほど成長速度が高いことがわかる。添加されたリン量は820°Cと900°Cでは大きな差はなく、820°Cの方が成長層全体に均一に分布しているものと予想される。リンの添加にともなって検出される質量数28については、その原因は明かでないが、高い基板温度ほど多く検出されている。これらの結果からリン添加については成長温度を820°Cで行なうこととした。

メタン濃度0.3%、基板温度820°Cで(110)、(100)面上に析出したリン添加層の深さ方向分析

結果を図6, 7に示す。図中のP/C値は原料ガス中の炭素に対するリンの割合を示す。炭素(m/e=12)に対するリン(m/e=31)の強度比は、(100)面に比べ(110)面で強く、リンは(110)面に多く含まれることを示している。

m/e=1とm/e=28の強度が成長層中のリンの増加につれて大きくなっている。この傾向は(110)面において著しい。m/e=1はリンの強度の増加につれて大きくなっていることから、水素(m/e=1)はダイヤモンド中のリンと結合しているものと考えられる。リンを添加した成長層の電気抵抗は約 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ と高くなっているのは、水素がリンと結合することによって、電子供与体として作用するリンの不対電子がなくなるためと予想される。成長層中のm/e=28のイオンとしては N_2^+ 、 CO^+ 、 $^{28}\text{Si}^+$ および C_2H_4^+ が考えられる。石英の基板支持台を用いているため、 Si^+ が不純物として含まれる可能性が考えられる。しかしながらリンの添加量との相関については明かではない。水素がリンと結合して含まれていることから、炭素と水素が結合した C_2H_4^+ の可能性も考えられる。 N_2 としての窒素は、ダイヤモンド中の窒素濃度が低いため、非常に考えにくい。m/e=28が CO^+ ならば、成長層と基板間に違いがあることは考えにくく、その可能性は非常に低い。以上のようにm/e=28については現在のところその原因は明かではない。一次イオンとして Cs^+ を用い、酸素の検出を試みたが成長層と基板間に違いはみられず、成長層中の酸素量は無視できるものと考えられる。

SIMS分析での定量では、標準試料を必要とするが、ダイヤモンドの場合、その標準試料の作成が簡単ではないため、これまでのところ定量分析は行なわれていない。標準試料は通常対象とする元素のイオンを分析しようとする組成の材料に打ち込むことによって作成するが、ダイヤモンドの場合イオン打ち込みによって黒鉛への相転移が起り、ダイヤモンドの定量分析のためのよい標準試料とはなり得ない。ダイヤモンド中の不純物の定量のためにはよい標準試料の作成が必要といえる。

3. 1 まとめ

- 1) エピタキシャル成長したダイヤモンドを二次イオン質量分析形を用いて分析した。
- 2) マイクロ波プラズマ法で合成したダイヤモンド中に基板支持台からの不純物混入が観測された。
- 3) 原料ガス中にホウ素及びリンを含むガスを添加することによって、ホウ素及びリンのダイヤモンド中への添加が可能であることが明らかになった。
- 4) ホウ素及びリンの添加にともないダイヤモンド中に水素も増加する傾向が見られたが、リンの場合にその傾向は強く観測された。

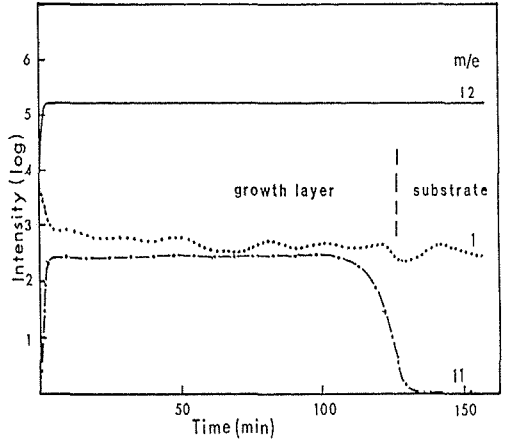


図3.2 窒化ホウ素基板支持台を用いて合成したエピタキシャル成長層の深さ方向分析

参考文献

- 1) M. Kamo, H. Yurimoto and Y. Sato, *Appl. Surf. Sci.*, **33/34**, 553 (1988).
- 2) M. Kamo, H. Yurimoto, T. Ando and Y. Sato, *New Diamond Sci. Tech.*, R. Messier et al. Ed., p637 (1991).
- 3) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**, 642 (1983), M. Kamo, Y. Sato and N. Setaka, *Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 1642 (1984).

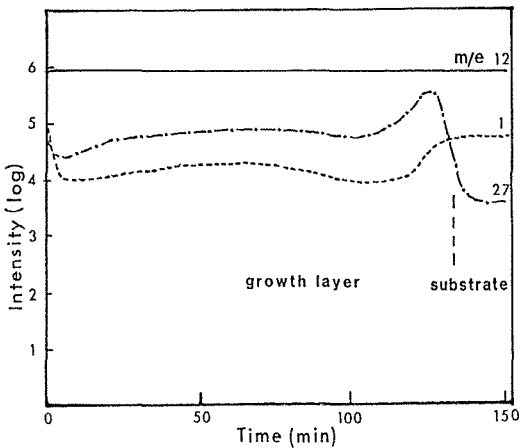


図3.1 酸化アルミニウム基板支持台を用いて合成したエピタキシャル成長層の深さ方向分析

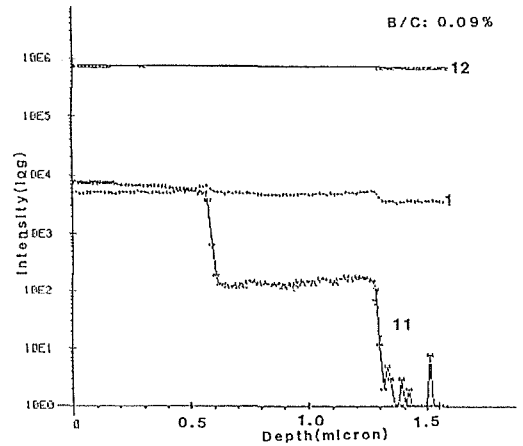


図3.3 ホウ素添加エピタキシャル成長層の深さ方向分析

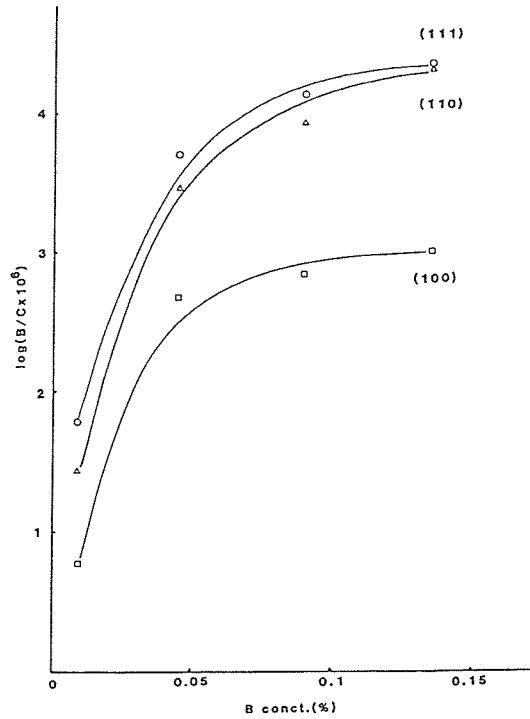


図3.4 原料ガス中のホウ素濃度と
ダイヤモンド中のホウ素濃度の関係

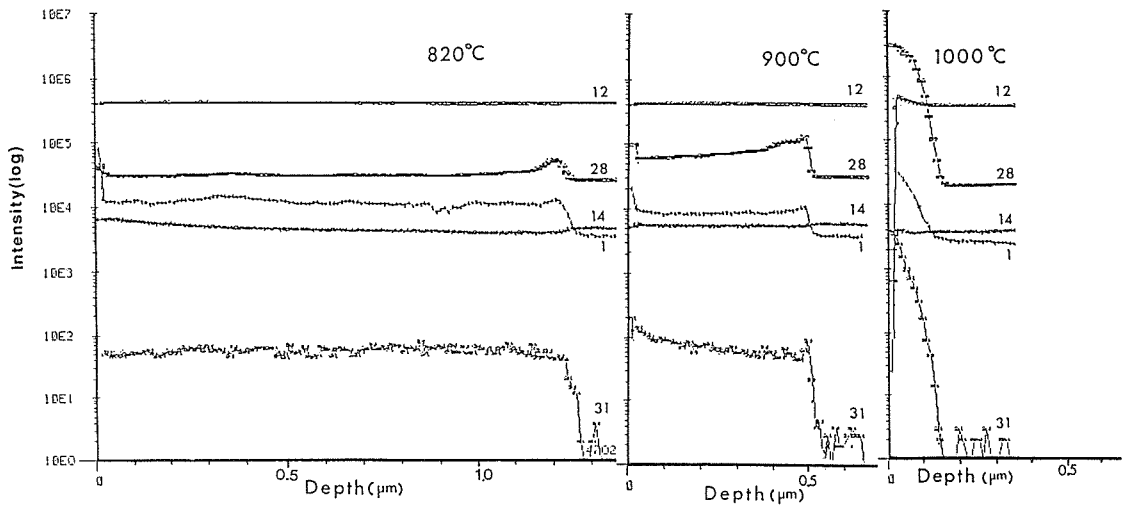


図3.5 リン添加エピタキシャル成長層の深さ方向分析

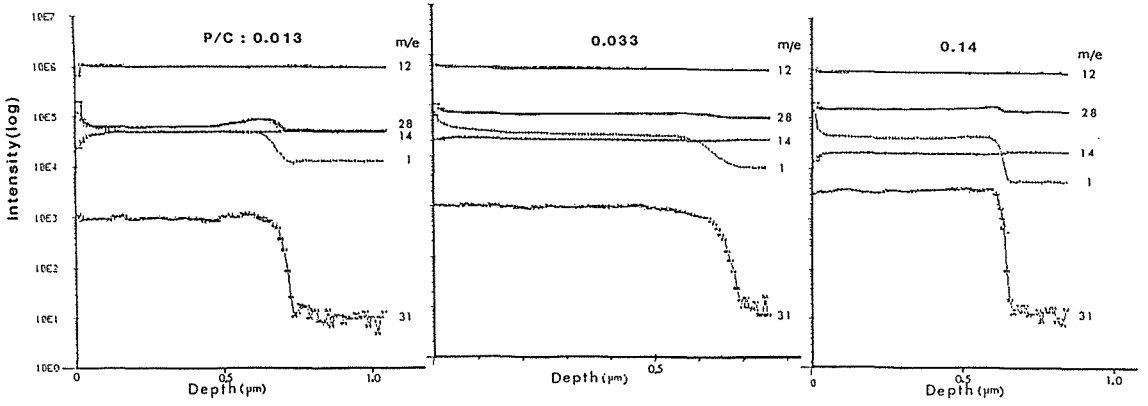


図3.6 (110)面上のリン添加エピタキシャル成長層の深さ方向分析

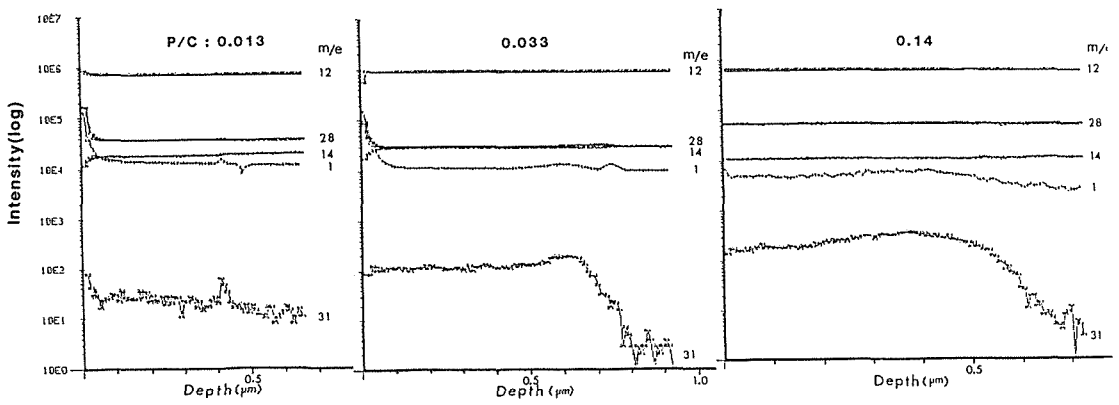


図3.7 (100)面上のリン添加エピタキシャル成長層の深さ方向分析

4. 電気的性質に関する研究

4. 1. 電気伝導度の温度依存性

4. 1. 1 研究の目的

電気伝導度とその温度依存性は半導体としての最も基本的な特性である。これまでの研究から、不純物伝導の場合でも室温では飽和領域に以下であること、またダイヤモンドが高温半導体として注目されていることから、測定は室温より高温側で行った。

4. 1. 2 測定

本実験では、測定は室温から400-450℃で行った。試料の酸化を防ぐため、油回転ポンプで排気可能な測定セルを作製し、ヘリウムあるいはアルゴンでセル内を置換して電気伝導度を測定した。銀ペーストを電極とし、加熱-冷却のサイクルを繰り返し、電極の接触が安定し、オーム接触と再現性のある結果が得られたデータを採用した。多結晶膜は、ふっ酸処理によってシリコン基板を除去し、ダイヤモンドのみの膜としたものについての、面内方向についての電気伝導度を測定した。

4. 1. 3 結果および考察

メタン-水素混合ガスを原料とし、メタン濃度0.5%、ジボラン濃度0.75ppm-12ppmで合成した多結晶膜の電気伝導度の温度変化を図4.1に示す。電気伝導度の温度変化は、ほぼ以下の式(1)で表される。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT) \quad (1)$$

ここで、 σ は電気伝導度、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を表す。また、ホール係数の測定から、 p 型伝導であることが確かめられた(次節4.2)。

図4.1から分かるように、合成時のジボラン濃度が高いほど室温の電気伝導度は高くなっている。活性化エネルギーは、ジボラン濃度が高いほど小さくなっている。この場合には E の

最も小さい値は0.078eVであり、室温での比伝導度は約3S/cmであった。最もジボラン濃度の低い0.75ppmでの活性化エネルギーは $E=0.145$ eVであった。

メタン濃度0.3%、ジボラン濃度1.3ppm-4.8ppmで成長させた単結晶膜の電気伝導度にも同様な傾向が認められた。図4.2には、(111)面の単結晶膜についての結果を示す。原料ガス中のジボラン濃度が高くなると電気伝導度が高くなり、活性化エネルギーは減少している。 E の最も小さな値は0.087eVであり、最大値は0.30eVである。(110)面、(100)面についての結果をそれぞれ図4.3、図4.4に示す。電気伝導度、活性化エネルギーのジボラン濃度についての傾向は(111)面の場合と同様であるが、同一ジボラン濃度で合成された膜の活性化エネルギーを比較すると、(111)、(110)、(100)面の順に次第に大きくなっていること、この傾向はジボラン濃度の高い場合により顕著に現れることがわかる(図4.5)。第3章の2次イオン質量分析(SIMS)によれば、同一ジボラン濃度で合成した単結晶膜中のホウ素濃度(炭素イオンに対するホウ素の相対濃度で比較)は結晶面に依存するという結果が得られている(図3.4参照)。見かけの活性化エネルギーの面依存性とSIMSの結果は、結晶中にとりこまれるホウ素濃度が E の値を支配的していることを示している。これまでの報告で見かけの活性化エネルギーの値に差異が認められるのはこのためであろう。(不純物濃度によって電気伝導度の見かけの活性化エネルギーが同様な変化を示すことはシリコンについても知られている。)

低濃度、低温域で得られる活性化エネルギーがホウ素準位と価電子帯とのエネルギーギャップに対応するものと仮定すると、0.36eV-0.40eVと推定される。これはこれまでに報告されている値と良い一致を示している¹⁾。

高ジボラン濃度側(12ppm)で合成した

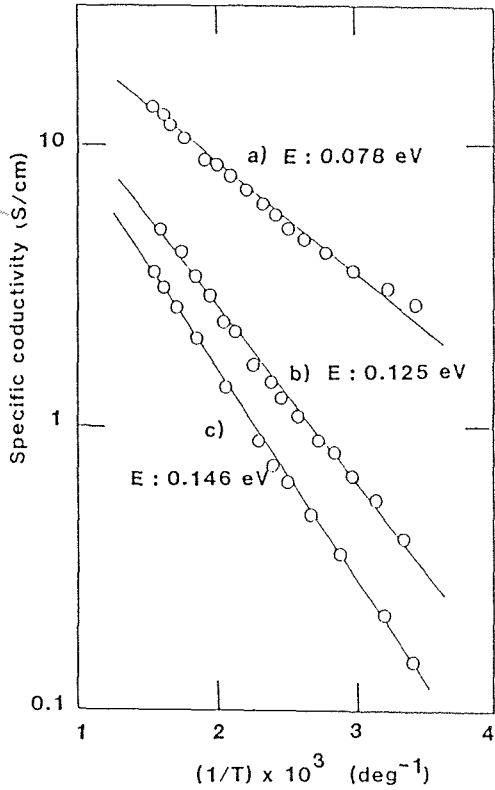


図 4. 1 異なったジボラン濃度で合成した多結晶膜ダイヤモンド半導体の電気伝導度の温度依存性。ジボラン濃度：a) 12 ppm、b) 1.5 ppm、c) 0.75 ppm。

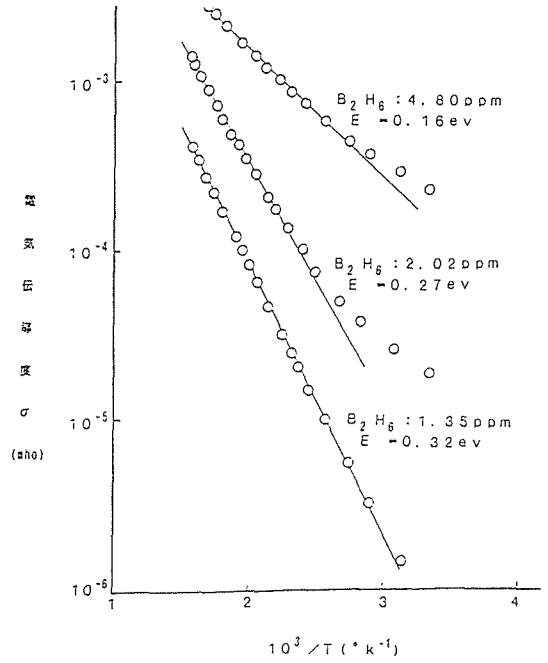


図 4. 2 (111)面に成長させた単結晶膜の電気伝導度の温度依存性。合成時のジボラン濃度は上より、それぞれ4.8 ppm、2.0 ppm、1.3 ppm。

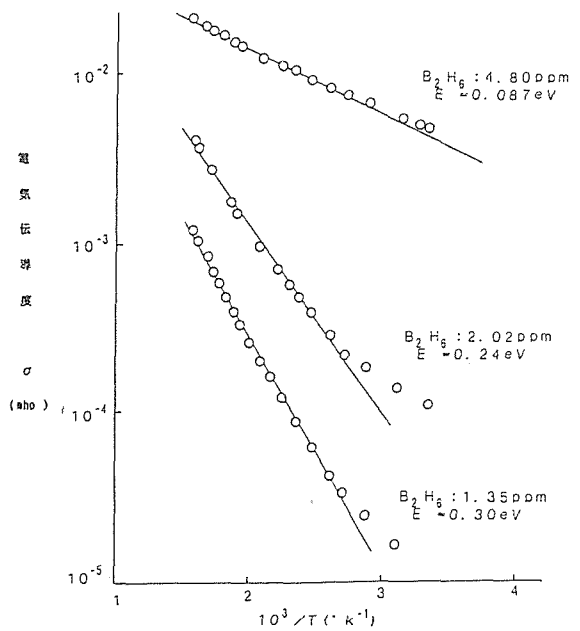


図 4. 3 (110)面に成長させた単結晶膜の電気伝導度の温度依存性。合成時のジボラン濃度は上より、それぞれ4.8 ppm、2.0 ppm、1.3 ppm。

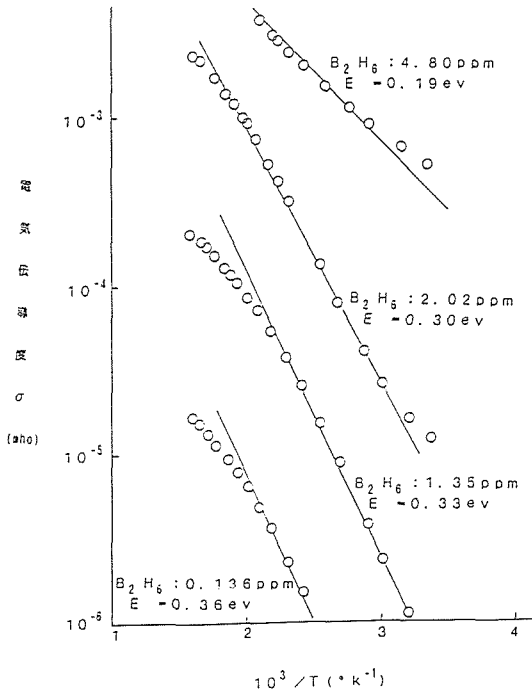


図4.4 (100)面に成長させた単結晶膜の電気伝導度の温度依存性。合成時のジボラン濃度は上より、それぞれ4.8 ppm、2.0 ppm、1.3 ppm。

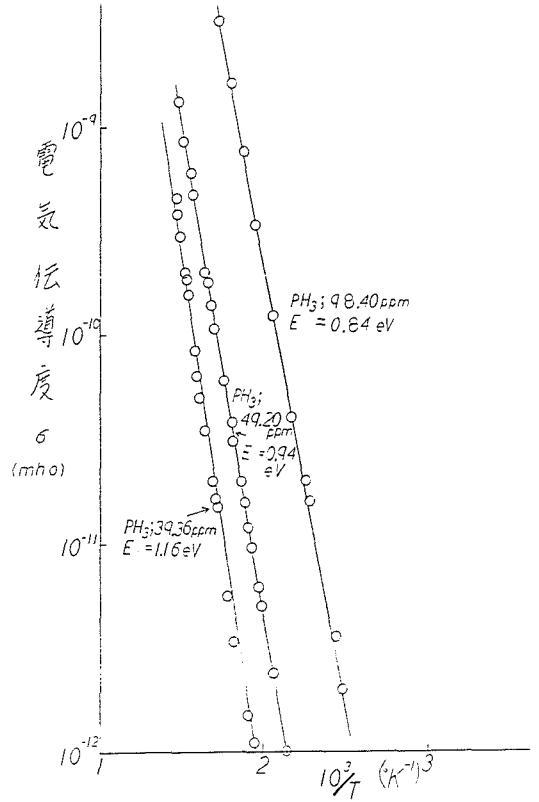


図4.6 異なったフォスフィン濃度でダイヤモンドの(110)面に成長させた単結晶膜の電気伝導度の温度依存性。フォスフィン濃度は右より、98 ppm、49 ppm、39 ppm。

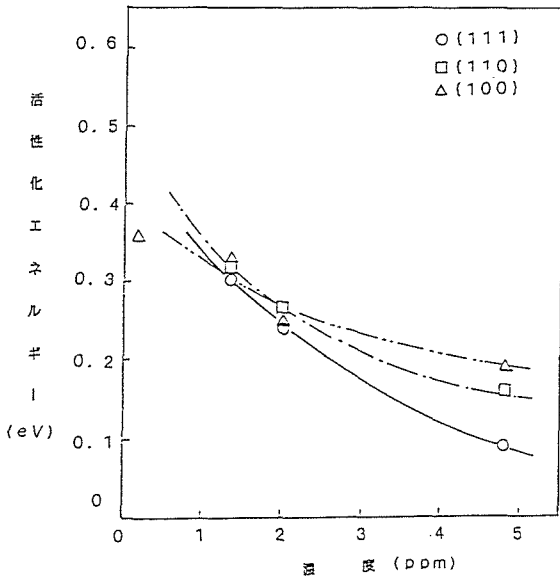


図4.5 電気伝導度活性化エネルギー (E) のジボラン濃度依存性。

試料から得られたもっとも小さなEの値は0.078 eVであったが、さらに高い濃度で、より小さな値が観測される可能性がある。しかし、本実験の条件ではジボラン濃度約50 ppmで無定形炭素の生成が始まること、高濃度では結晶中のホウ素濃度に飽和の傾向がみられることから、(111)面でも0.05 eV程度が限界と推定される。

フォスフィンを原料ガスに添加してダイヤモンドの(110)面に成長させた試料の電気伝導度の温度依存性を図4.6に示す。ホウ素ドープのダイヤモンドと比較し、比電気伝導度が桁低いことがわかる。フォスフィン濃度を39 ppm、49 ppm、98 ppmとした時、活性化エネルギーは1.16 eV、0.94 eV、0.84 eVと減少した。この傾向はホウ素の場合と同じであるが、ホウ素の場合に比較して見かけの活性化エネルギーがかなり大きいこと、これらの試料が赤外、近赤外域で新たな吸収を示さないことなどの事実を考慮すると、置換型のリンによるn型伝導であると断定することは難しい。ホール係数も未測定であることから、ここではデータの報告にとどめたい。

4. 1. 4 まとめ

ホウ素をドープしたp型ダイヤモンドの室温-400°Cにおける電気伝導度の温度依存性から、ホウ素濃度の増加にともなって電気伝導度が増加し、見かけの活性化エネルギーが減少することが示された。活性化エネルギーは0.36 eV-0.078 eVの範囲で変化した。室温において観測された最も高い比伝導度は約3 S/cmであった。

フォスフィン存在下で合成したダイヤモンドの比電気伝導度はホウ素ドープの場合に比較し数桁以上低かった。また、見かけの活性化エネルギーは0.84 eV以上であった。リンの存在状態、伝導の性格については結論が得られなかった。

参考文献

1) 活性化エネルギーについては例えば、A.T.Collins and E.C.Lightowlers, 「Properties of Diamond」 J.Field ed. Academic Press 1979, pp.85; A.T.Collins, Semicond.Sci. Technol. 4, 605(1989). を参照されたい。

4. 2. ホール係数

4. 2. 1 研究の目的

半導体の基本的特性として必要なデータであることは言うまでもないが、気相法によって合成されるダイヤモンドのホール移動度の値には興味もたれる。第1には、応用の立場から実際にどれだけ大きな値が達成されるかである。我々にとってもう一つの関心は、気相合成ダイヤモンドの結晶性の評価のための有用な手段となり得るか否かである。

ここでは、高圧合成ダイヤモンド基板上に成長させた単結晶膜についての測定を行った。

4. 2. 2 実験

基板としては、高圧法によって合成した大型ダイヤモンド(Ib型)から(100)面を切り出し、研磨した4mm x 4mmの正方形の基板を使用した。合成はメタン濃度2%-10% 基板温度700°C-835°C、ジボラン濃度2 ppmの条件で行い、厚さ1μm-4μmの試料を得た。ホール効果測定は正方形の基板の4隅に電極付けをして測定した。測定は同一試料について3回行い、ばらつきの大きいときには電極付けをし直し、再現性の測定結果のみを採用した。

4. 2. 3 結果および考察

試料の合成条件と測定の結果から求めたパラメータを表4.1に示した。試料の比抵抗は、メタン濃度4%の場合1例を除き数0hm·cm-数十0hm·cmであり、キャリア濃度も高抵抗の前記の1例を除き1-5·10⁻¹⁵の範囲にある。

表4. 1 合成条件と半導体パラメータ(室温)

合成条件			半導体パラメータ(室温)		
メタン濃度 (%)	基板温度 (°C)	ジボラン濃度 (ppm)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	移動度 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	キャリア濃度 (cm^{-3})
2	700	2	33.5	74	$2.61 \text{E} + 15$
2	750	2	30.2	164	$1.27 \text{E} + 15$
2	800	2	8.37	310	$2.45 \text{E} + 15$
6	800	2	30.2	188	$1.11 \text{E} + 15$
10	780	2	17.3	86.5	$4.18 \text{E} + 15$
10	800	2	16.5	88.2	$4.29 \text{E} + 15$
10	815	2	17.9	106	$3.31 \text{E} + 15$
10	835	2	21.7	65	$4.39 \text{E} + 15$

合成条件とパラメータについて、次のような点に気づく。メタン濃度10%の場合には、基板温度が780°Cから835°Cの間では比抵抗、移動度、(キャリア濃度)はほぼ変わらない。移動度が結晶性を反映しているものとするれば、この温度範囲では試料の結晶性に大きな違いがないことを示していると考えられる。

メタン濃度2%の場合には、移動度に明瞭な差が認められる。また、800°Cで合成された試料の移動度310 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)は今回の実験での測定された最大値である。

同一の基板温度800°Cで合成された試料を比較する。メタン濃度2%、4%、6%、10%で合成された試料の移動度は310、54、188、 $88 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であり、一定の傾向が認められない。4%で合成された試料は、ジボラン濃度が同じであるにもかかわらず、キャリア濃度が極度に低い。仮にこのデータを除くと、メタン濃度が2%、6%、10%と変化するに伴い、移動度が次第に低くなる傾向が認められ、メタン濃度増加に伴って結晶性が低下することを示しているように思われる。

本実験の試料は厚さが1-4 μm と比較的薄

いため、試料だけのラマンスペクトルを測定することが難しいが、発光、プラズマエッチングなどの方法によって結晶性の評価を行い、移動度との関連を検討する予定である。

本研究で得られた移動度のは、天然ダイヤモンドについての報告値、 $1600-2000 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ¹⁾に比較してかなり低く、気相合成ダイヤモンドについての報告値 $600 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ²⁾よりも低い値である。今後はより広い範囲での実験を行い、より有利な条件を見いだす計画である。

4. 2. 4 まとめ

ダイヤモンドの(100)基板上に、比較的高いメタン濃度下で合成したp型単結晶膜のホール係数を室温で測定し、電気抵抗、移動度、キャリア濃度などを求めた。得られた移動度の値は数十から $300 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。今後は(111)、(110)面も含め、メタン濃度の低い領域、ジボラン濃度の高い領域で合成される単結晶膜での測定を行う予定である。

参考文献

- 1) 移動度についての総説として、例えば、A. T. Collins, *Semicond. Sci. Technol.*, **4**, 605 (1989)を参照。
- 2) N. Fujimori, *New Diamond* **2**, 10 (1986);
N. Fujimori, T. Imai and A. Doi, *Vacuum*, **3**
6, 99
(1986).

5. 残された問題と将来の方向

本研究は主として化学気相法によってダイヤモンド半導体の合成法を確立すること、合成された半導体の基本的性質を明かにすることを目的として行われたものである。

ホウ素のドーブによってp型半導体が得られ、その諸性質はこれまでに天然ダイヤモンドあるいは高圧合成ダイヤモンドについて報告されているものに一致していることが示された。特に、ホウ素濃度の制御に関しては気相法が適しているおり、例えば電気伝導度の見かけの活性化エネルギーの値がホウ素濃度に依存することが示され、これまでの報告にみられる異なった値も濃度の違いに起因するとして理解できる。今後の方向はより結晶性の高い、すなわち易動度の高い半導体を合成するための条件を明かにすることである。このために、本研究の延長として(100)面のみでなく、(111)、(110)面についても実験を進めたい。本研究から、微量のジボランが結晶の成長に大きな影響を与えることがわかり、この点に注意することが、結晶性の高い単結晶膜合成に役立つであろう。

一方、リンをドーブすることによってn型半導体を合成する方向に関してはまだ明確な指針が得られていない。2次イオン質量分析の結果はリンが結晶中にとりこまれていることを示しているが、電気伝導度が低く、見かけの活性化エネルギーは1 eVに近い高い値が観測されること、吸収スペクトルにも明瞭な変化が認められないことなどの事実があり、リンがどのような状態で存在しているかという基本的な問題が残されている。今後の方向は、リンの状態、濃度などの基本的な点を明かにすること、また他の元素についての探索を進めることである。

半導体としての応用のうえで、種々の理由から完全性の高い結晶が求められる。これまでも指摘してきたように、この点における気相合成ダイヤモンドの最大の問題は、格子内に欠陥として存在していると推測される2重結合をもった炭素の存在であろう。これらはキャリアなどの散乱の原因となるばかりでなく、電氣的、光

学的に活性な中心として、キャリアの生成、電荷補償、光吸収、発光などにかかわっているものと考えられる。これら、SP²結合をもった炭素の性質を解明すること、これらの生成する比率を低くする努力が、半導体の合成技術を開発することと平行して行われなければならない課題である。

半導体ダイヤモンドは応用の点から重要な研究対象であると同時に、半導体化によって結晶内の電子準位に関する計測が可能となり、欠陥に関する情報を与えてくれる。種々の条件で合成した試料についての電氣的測定測定、光学的測定、電子顕微鏡観察、種々の物性との比較から、気相合成ダイヤモンドの特質がより明確にされ、合成技術、反応機構の解明などに反映されるであろう。

本研究の成果の一つとして、ニッケル、コバルト基板上でのエピタキシャル成長がある。単結晶膜はいろいろな分野で必要とされており、今後、重要な基盤技術として広く利用されることが期待される。

6. 研究成果

6. 1 発表論文

- 1)加茂睦和, 「気相から合成されるダイヤモンドと硬質炭素膜」化学と工業, **39**, 213(1986).
- 2)H. Nakazawa, Y. Kanazawa, M. Kamo and K. Os-umi, 「X-ray Section Topographs of a Vapor-grow Diamond Film on a Diamond Substrate」Thin Solid Films, **151**, 199(1987).
- 3)加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 「炭素材料を基板としてのダイヤモンド気相合成」粉体および粉末冶金, **34**, 408(1987).
- 4)瀬高信雄, 松本精一郎, 加茂睦和, 「ダイヤモンドの気相合成とその析出過程」粉体および粉末冶金, **34**, 395(1987).
- 5)Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, 「Growth of Semiconducting Diamond Films by Plasma-Assisted Vapor Deposition」High Tech Ceramics, P. Vincenzini ed., Elsevier, Amsterdam, p. B1719(1987).
- 6)M. Kamo, H. Yurimoto and Y. Sato, 「Epitaxial Growth of Diamond on Diamond Substrate by Plasma Assisted CVD」Appl. Surf. Sci., **33/34**, 553(1988).
- 7)M. Kamo, H. Yurimoto, Y. Sato and N. Setaka, 「Synthesis of Semiconductive Diamond on Diamond Substrate from Gas Phase」J. Vac. Sci. Technol. **A6**, 1818(1988).
- 8)M. Kamo, H. Chawanya, T. Tanaka, Y. Sato and N. Setaka, 「Growth of Diamond on Single Crystals of Tungsten Carbide in Microwave Plasma」Mater. Sci. Eng., **A105/106**, 535(1988).
- 9)H. G. Maguire, T. E. Derry, W. S. Brooks, J. P. F. Sellschop and M. Kamo, 「Characterization of Epitaxial diamond films on Variously Oriented Diamond Substrates Using Low-energy Electron Diffraction, Auger Electron Emission and Rutherford Backscattering」South African J. Sci., **84**, 696(1988).
- 10)M. Kamo, 「Study on Diamond Synthesis from Gas Phase at National Institute for Research in Inorganic Materials」New Diamond, p24(1988).
- 11)加茂睦和, 「ダイヤモンドコーティング技術の現状」機械と工具, No. 11, p37(1988).
- 12)M. Kamo, Y. Sato and A. T. Collins, 「Cathodoluminescence, Absorption and Raman Spectra of Individual Particles and Polished films of Vapor Deposited Diamond」SPIE Vol. 1146, Diamond Optics II, p180(1988).
- 13)Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, 「Accrescimento di Film Semiconduttori di Diamante Deposizione Plasma-Assista da Fase Vapore」Ceramurgia, (P. Vincenzini ed.), **18**, 84(1988).
- 14)Y. Sato, C. Hata and M. Kamo, 「Formation and Structural Features of Needle-Like Diamond」Proc. 2nd Int. Conf. New Diamond Sci. Technol., S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshikawa eds. p. 95(1988).
- 14)A. T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, 「Intrinsic and Extrinsic Cathodoluminescence from Single-crystal Diamonds Grown by Chemical Vapor Deposition」J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 4029(1989).
- 15)A. T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, 「Optical Centers Related to Nitrogen, Vacancies and Interstitials in Polycrystalline Diamond Films Grown by Plasma-assisted Chemical Vapour Deposition」J. Phys. D: Appl. Phys., **22**, 1402(1989).
- 16)加茂睦和, 「ダイヤモンド薄膜の合成」砥粒加工学会誌, **33**, (2)2(1989).
- 17)加茂睦和, 「ダイヤモンドの気相合成」日本金属学会会報, **28**, 483(1989).
- 18)加茂睦和, 「ダイヤモンド」高分子新素材便覧(高分子学会編), p475-480(1989)
- 19)Y. Sato and M. Kamo, 「Texture and Some Properties of Vapor-Deposited Diamond Films」Surf. Coatings Technol., **39/40**, 183(1989).
- 20)A. T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, 「Characterisation of Thin Film and Single-Crystal CVD Diamond by Absorption and Luminescence

- Spectroscopy] Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **162**, 225(1990).
- 21) A. T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, 「A Spectroscopic Study of Optical Centers in Diamond Grown by Microwave-assisted Chemical Vapor Deposition」 J. Mater. Res., **5**, 2507(1990)
- 22) M. Kamo, F. Takamura and Y. Sato, 「Enlargement of Microwave Plasma Region and Diamond Deposition Area」 Sci. Tech. New Diamond, S. Saito et al. Ed., p183(1990).
- 23) M. Kamo, 「Synthesis of Diamond from Gas Phase and it's Properties」 Rigaku J., **7**, 22(1990).
- 24) Y. Sato, I. Yashima, H. Fujita, T. Ando and M. Kamo, 「Epitaxial Growth of Diamond from the Gas Phase」 Proc. 2nd Int. Conf. New Diamond Sci. Technol., R. Messier, G. T. Glass, J. E. Butler eds., p. 371(1990).
- 25) Y. Sato, C. Hata, T. Ando and M. Kamo, 「Growth and Characterization of High Quality CVD Diamonds」 Proc. 2nd Int. Conf. New Diamond Sci. Technol., R. Messier, G. T. Glass, J. E. Butler eds., p. 537(1990).
- 26) Y. Sato, 「An Approach to the Mechanism of Diamond Growth from Vapor Phase」 New Diamond, M. Yoshikawa ed., New Diamond Forum/Ohmsha, Tokyo, p. 4(1990)
- 27) M. Kamo, H. Yurimoto, T. Ando and Y. Sato, 「SIMS Analysis of Epitaxially Grown CVD Diamond」 New Diamond Sci. Tech., R. Messier et al. Ed., p637(1991).
- 28) K. Bando, M. Kamo, T. Ando and Y. Sato, 「Deposition of Diamond Crystal at Lower Substrate Temperature than 500 C」 New Diamond Sci. Tech., R. Messier et al. Ed., p46(1991).
- 29) M. Kamo and Y. Sato, 「Diamond Synthesized by The Microwave Plasma CVD Method」 Proc. 2nd Int. Symp. on Diamond Materials, A. J. Purdes et al. Ed., p20(1991).

6. 2 特許出願

6. 2. 1 国内

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
61.12.19	61-304965	ダイヤモンド微粉末の合成法	加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄
62.7.21	62-181790	ダイヤモンド合成装置	加茂睦和, 佐藤洋一郎, 高村文雄
63.3.29	63-75161	針状, 繊維状, 多孔質ダイヤモンドまたはそれらの集合体の製造法	佐藤洋一郎, 加茂睦和, 畑智恵美

6. 2. 2 外国

出願国	許可年月日	特許番号	発明の名称	発明者
米国	1988.5.24	197916	Apparatus for Synthesizing Diamond	加茂睦和, 佐藤洋一郎, 高村文雄
米国	1988.12.9	281650	Method for Preparing Needle-like, Fibrous or Porous Diamond or an Aggregate Thereof.	佐藤洋一郎, 加茂睦和, 畑智恵美

6. 3 授賞

加茂睦和

粉体および粉末冶金協会 研究進歩賞 昭和62年6月

佐藤洋一郎, 加茂睦和

Bunshah Award for the Best Papers, International Conference on Metallurgical Coating,
1988, 4

発行日 平成3年11月27日

無機材質研究所研究報告書第69号

ダイヤモンドの半導体化に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351
