

炭素系薄膜の気相成長による
新奇機能性発現に関する研究

2016 年 3 月

Choi Yun Jeong

抄録

本研究では従来に使われている方法とは異なる方法で炭素系薄膜を合成し、合成実験中に観察された現象と炭素系薄膜を組み合わせて基板表面に周期的構造を形成した。

2000年 P. W. May グループによりリンを含有した2元炭素化合物が他の化合物と比較し、高い強度とバンドギャップをもつと理論的予想された。従来のプラズマ CVD が用いられ、リンを含有した炭素化合物を合成が行われた。その結果、リンの含有量によってバンドギャップの変化などが見られリン化炭素の可能性が示された。しかし、この研究で使用された、炭素薄膜形成に多く使用されてきたプラズマ CVD 方法は炭素材料の合成において黒鉛化が生じしやすい環境で合成が行われる。これを改善するための新たな合成手法が求められる。従って、本研究ではプラズマに対し比較的低い温度で、常圧で合成が可能である熱 CVD 方法を導入した。

熱 CVD 方法を使うことにおいて、薄膜形成に大きく影響を与えると考えられる合成温度、原料ガス比、基板などを変えて実験を行い、薄膜が形成される条件を調べた。その結果、次のようなことがわかった。1100°C以上で基板表面に炭素系化合物が観察され、リンの原料ガスであるホスフィンガスの割合が50%未満で薄膜が形成されることがわかった。様々な基板を用いた実験ではサファイア基板の上に炭素化合物である Al_4C_3 中間層を用いてその上に合成を行ったときに、膜を形成することができた。

様々な基板を用いた実験中、基板から薄膜が剥がれ、表面に構造を形成する現象が見られた。この現象を用い、基板表面に周期的構造を形成するために薄膜を結晶性をもつ物質に変えることで、大面積にわたって周期的構造を形成するのに成功した。

薄膜が剥がれる現象を Buckling 現象と呼び、形成された構造を Buckling pattern という。一般的にこの現象は基板と薄膜の間の応力差によっておきると知られている。ここでは応力の差を生じさせるために、アニールプロセスが導入され、規則的構造を表面に形成することができ

た。

この構造は基板と中間層として使われたサファイア基板と Al_4C_3 層の結晶構造と同様のヘキサゴナル対象性を現した。ラマン分光法を用いて薄膜の応力変化を観察し、応力変化によってパターンが形成されたことを証明した。考察を通し、パタンの大きさは格子不整合率と関連し変化しうるあることを結論付けた。

大面積にわたって規則的に形成されるこの 2 次元パターンは透明なサファイア基板にあるためリフトオフ過程をもたずそのまま光学格子のようなデバイスへの応用が期待される。さらに、結晶性の薄膜および基板を用いた規則的パターンの形成技術は従来のリソグラフィ技術の代わりになると期待される。

この研究は炭素系薄膜形成において熱 CVD 方法を導入した基礎研究を通しこれからのリンを含有した炭素系薄膜合成研究の土台を建て、Buckling 現象に着目し炭素系化合物の新たな機能を発現させ、応用可能性を広げた。

目次

章	ページ
1. 序論	1
1.1 炭素をベースにする物質	1
1.1.1 Diamond	1
1.1.2 DLC (diamond like carbon)	2
1.1.3 Carbon Nitride	3
1.1.4 Carbon Phosphide	4
1.2 現在の問題点	6
1.3 研究の目的	7
参考文献	9
2. リンを含有した炭素薄膜の合成と評価	12
2.1 はじめに	12
2.2 実験方法	13
2.3 結果&考察	16
2.3.1 シリコン・サファイア基板の上に成長した炭素薄膜の評価	16
2.3.1.1 成長温度を変化させての実験	16
2.3.1.2 CH ₄ ガス流量を変化させての実験	23
2.3.1.3 炭素化合物の薄膜の評価	29
2.3.1.4 薄膜成長条件	33
2.3.2 金属中間層の上に成長した炭素薄膜の評価	34
2.3.2.1 Cu、Ni 中間層を導入した試料の評価	34
2.3.2.2 Cu 中間層を厚くした試料の評価	36

2.3.2.3	薄膜成長条件	39
2.3.3	SiO ₂ 中間層の上に成長した炭素薄膜の評価	39
2.3.3.1	シリコン基板上に炭素薄膜が成長される温度の導出	39
2.3.3.2	ホスフィンガスの有無による炭素膜の変化	43
2.3.3.3	薄膜成長条件	43
2.3.4	Al ₄ C ₃ 中間層上に成長した炭素薄膜の評価	44
2.3.4.1	Al ₄ C ₃ 中間層を導入した試料の成長温度依存性	44
2.3.4.2	メタンガスとホスフィンガスの比による形成膜の変化	50
2.3.4.3	形成されたマイクロ構造の評価	57
2.3.4.4	薄膜成長条件	62
2.4	まとめ	63
	参考文献	64
3	炭素薄膜を用いた Buckling pattern の形成と評価	66
3.1	はじめに	66
3.2	実験方法	66
3.3	Buckling pattern の評価	68
3.3.1	形態学的評価	68
3.3.2	ラマン測定を用いた薄膜の応力評価	70
3.3.3	FFT 分析を用いた Pattern の周期性・対象性の評価	73
3.4	Buckling pattern の形成メカニズムについての考察	77
3.4.1	従来の Buckling pattern との比較・対照からの評価	78
3.4.2	Buckling pattern 制御パラメータ	81
3.4.3	Buckling pattern の形成メカニズム	83
3.5	まとめ	84
	参考文献	85

4. 総括	87
今後の課題	89
付録 A	91
付録 B	93
謝辞	94

表目次

表		ページ
2-1	成長温度ごとの XRD 測定で検出されたピーク	21
2-2	検出されたピークと JCPDS Card のピーク	22
2-3	検出されたピークと JCPDS Card のピーク	22
2-4	ラマンピークの位置と強度	41
2-5	検出されたピークと JCPDS Card のピーク	42
3-1	形成パターンの FFT 結果の数値データ	77
3-2	報告された従来の研究と本研究の実験条件	80
3-3	常温と 1000°Cでの格子定数と格子不整合率	83

目次

図		ページ
1-1	ブリストル大学の CVD Diamond グループによって予測されたリン化炭素のバンドギャップと強度	5
1-2	2 元炭素系化合物への発展過程	8
2-1	CVD 装置の概略図と成長条件	13
2-2	950°Cで炭素薄膜の成長実験後の各シリコン基板の表面の光学顕微鏡像	17
2-3	1000°Cで炭素薄膜の成長実験後の各シリコン基板の表面の光学顕微鏡像	18
2-4	1100°Cで炭素薄膜の成長実験後の各シリコン基板の表面の光学顕微鏡像	18
2-5	1150°Cで炭素薄膜の成長実験後の各シリコン基板の表面の光学顕微鏡像	19
2-6	温度ごとの成長物および跡の大きさ	20
2-7	メタンガスの流量 457sccm で合成した試料表面の光学顕微鏡像	24
2-8	メタンガスの流量 91sccm で合成した試料表面の光学顕微鏡像	24
2-9	メタンガスの流量 33sccm で合成した試料表面の光学顕微鏡像	25
2-10	メタンガスの流量 3sccm で合成した試料表面の光学顕微鏡像	26
2-11	メタンガスの流量を変えて炭素膜を合成した試料の XRD 測定結果	27
2-12	メタンガスの流量ごとのサファイア基板上に合成された成長物の光学顕微鏡像と SEM 像	28

2-13	メタンガスの流量ごとの XRD 測定結果	29
2-14	シリコン結晶面によって異なる成長物の形態	30
2-15	成長温度 1150°C、メタンとホスフィンのガス比 1:1 で合成された薄膜の EDX 測定結果	31
2-16	深さに対するシリコン、炭素、リン成分の SIMS 測定結果	32
2-17	合成された炭素化合物のラマンスペクトル	33
2-18	金属中間層を導入して成長実験を行なった試料の概観写真と表面の光学顕微鏡像	35
2-19	Cu 中間層、Ni 中間層を導入して成長した試料のラマンスペクトル	36
2-20	集合運搬の対策としての 1 μ m の中間層	37
2-21	1 μ m の Cu 中間層上に炭素膜を成長した試料表面の光学顕微鏡像と SEM 像	38
2-22	1 μ m の Cu 中間層上に形成された試料のラマン測定結果	38
2-23	酸化膜を有するシリコン基板 を用いた実験での試料の概観写真と表面の光学顕微鏡と SEM 断面像	40
2-24	成長温度 900°C と 1150°C で炭素膜の成長を行なった試料のラマンスペクトル	41
2-25	成長温度 900°C と 1150°C で炭素膜の成長を行なった試料の XRD 測定結果	42
2-26	成長中、ホスフィンガス有無による試料の XRD 測定結果	43
2-27	Al ₄ C ₃ 中間層上に 1000°C で成長を行なった試料表面の光学顕微鏡像と SEM 像	45
2-28	温度 1150°C で Al ₄ C ₃ 中間層上に炭素化合物を合成した試料表面の光学顕微鏡像	46
2-29	Al ₄ C ₃ 中間層上に 1190°C で成長を行なった試料表面の光学顕微鏡像	47
2-30	温度ごとの Al ₄ C ₃ 中間層上に合成された薄膜の XRD 測定結果	48

2-31	成長温度による 41° のピーク強度の変化	48
2-32	成長温度ごとのラマンスペクトル	49
2-33	成長中の元素の動きの概略図	50
2-34	メタンガスだけを流して Al_4C_3 中間層上に成長した試料	51
2-35	メタンガス:ホスフィンガスが 10:1 で成長された試料表面	51
2-36	メタンガス:ホスフィンガスが 1:1 で成長された試料表面	52
2-37	メタンガス:ホスフィンガスが 1:10 で成長された試料表面	53
2-38	メタンガスとホスフィンガスの比による XRD 測定の結果	54
2-39	成長温度をよとの Al_4C_3 中間層上に炭素膜を成長した試料のラマン測定結果	55
2-40	ホスフィンガス比による炭素膜の G-peak 位置の変化	55
2-41	メタンガスとホスフィンガスの割合よとの $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の炭素化合物の表面 SEM 像	56
2-42	メタンガスとホスフィンガスの割合よとの $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の炭素化合物のラマンスペクトル	57
2-43	成長温度 1190°C 、メタンとホスフィンガス比 1:1 で $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Si}$ 上に成長した試料での線状のマイクロ構造の光学顕微鏡及び SEM 像	58
2-44	場所によて異なる線状のマイクロ構造と表面のラマンスペクトル	58
2-45	成長温度 1190°C 、メタンとホスフィンガス比 1:1 で $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Si}$ 上に成長した試料での球状のマイクロ構造の光学顕微鏡及び SEM 像	59
2-46	球状のマイクロ構造と表面のラマンスペクトル	59
2-47	成長温度 1150°C 、メタンとホスフィンガス比 1:1 で $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Si}$ 上に成長した試料での透明な結晶物の光学顕微鏡及び SEM 像	60
2-48	Cubic 構造のラマンスペクトル	61

2-49	マイクロ構造による EDX 測定結果及び Al/Si 成分比	62
3-1	パターン形成のプロセスの概略図	67
3-2	Al ₄ C ₃ 中間層の有無により異なる Buckling pattern の光学顕微鏡像	68
3-3	Al ₄ C ₃ 中間層を挟んだ試料の拡大光学顕微鏡像と SEM 像	69
3-4	高温と常温で形成した Buckling pattern の境界部付近における光学顕微鏡像	70
3-5	アニール前後におけるラマンスペクトル	71
3-6	(a) 構造の中心部分から離れた場所における光学顕微鏡像 (b) (a) の領域における G-peak の位置に対するラマンマッピング (c) G-peak の幅に対するラマンマッピング	72
3-7	図 3-6(c) における A と B 領域での断面の概略図	73
3-8	倍率の異なる光学顕微鏡像とその 2D-FFT 分析結果と Gray Value 値	74
3-9	2D-FFT の周期性が現れた方向における逆空間の断面グラフ	76
3-10	図 3-4 の 光学顕微鏡像を用いた部分的 2D-FFT 分析結果とサファイア結晶性との相互関係	77
3-11	これまでに報告された Buckling pattern と本研究との形態比較	79
3-12	サファイアに対し 30° 回転している Al ₄ C ₃ との格子構造	82
3-13	パターン形成メカニズムの概略図	84

1. 序論

炭素(carbon)は、地球上に現存する元素の中で最も多く存在する元素の一つで、非常に長い間人類の歴史とともに歩んできた。1879年、エジソンが初めて白熱電球に用いたフィラメントは竹を炭化させて作った炭素フィラメントである。現在、炭素は家の暖房、食卓の炭、筆記用具などに使用されており、21世紀の先端科学とはまったく関係ない元素のように思える[1]。しかし、2010年のノーベル賞で世間を騒がせたグラフェン[2]や宇宙エレベータの材料として注目を浴びているCNT[3]などはすべて炭素元素で構成された材料である。このように、炭素は次のような理由で多様な形態を現す。

炭素は sp^3 、 sp^2 、そして sp^1 結合がすべて可能な唯一の4族元素であり、いくつかの同素体を有する。同素体とは化学的に同一の元素でありながら原子の配列(構造)が異なり、物性が異なることを指す。炭素の同素体にはダイヤモンド[4]や黒鉛、無定形炭素、フラーレン、そしてカーボンナノチューブなどがある。これらの結合構造に応じて電氣的超伝導体から絶縁体、低硬度から超硬度に至るまで、様々な物理化学的特性を有する[5]。

様々な炭素材料がどのように発展してきたかについて次を通し、炭素材料の重要性を再証明し、本研究の意義と目標について詳細に説明する。

1.1 炭素をベースにする物質

1.1.1 Diamond

多様な華やかさを提供するダイヤモンドは1800年代南アフリカ共和国で採掘が本格化され、様々な国の経済的復興と衰亡に大きい影響を与えた。ダイヤモンドに対しての商業的関心はそれがもつ多様で優れた物理的特性に起因する。炭素だけで構成されているダイヤモンドは強い共有結合をしているため高い強度をもち、銅の4倍程度の大きい熱電導率の特性を示すものである。また、ダイヤモンドは化学的にも酸に強く、5.4eVの高いバンドギャップ、高い電子・

正孔の移動度など、他の材料がもたない非常に優れた特性をもち[6]、産業的な応用において理想的な工学的材料である。

天然のダイヤモンドは究極の高温、高圧の自然環境で生成される。このような原理を模倣し1950年代、General Electric 会社は水圧を用いた高圧、高温の条件で触媒を用い、黒鉛材料を変態する方法でダイヤモンド合成に成功した[7]。1980年代には化学気相合成によるダイヤモンド合成[8]が活発に研究された。これによって、従来の数ナノメートルから数ミリメートルで合成され、応用において大きさ上の制約問題を解決した。そして多様な形態で合成が可能になり、全産業分野に応用を拡張していくきっかけになった。

化学気相合成方法を用いた表面コーティングを通し、様々な形態の耐摩耗性の工具の製作が可能になった。またダイヤモンドは高い熱伝導率をもち、小さい熱膨張係数で熱による応力の差が小さいため、熱の放散体としても応用されている。これ以外にも耐摩滅、耐化学などの特性で極限の環境で使われる様々な光学窓の材料としても用いられている。

優れた特性を持つダイヤモンドを電子素子として使用するため、p型、n型の物質を探す研究も進んできた。p型ドーピングではホウ素で比較的、簡単に成功が得られた[9]。一方、n型ドーピングは様々な元素を用いて研究が進んでいる。n型ドーピングの物質としては窒素、リン、硫黄などが用いられた。窒素は準位が深いところにでき、リンは結合力が強い炭素原子の間の狭い格子の間での混入が困難であることが報告された[10]。2005年、日本グループでリンを用いドーピングしたn型ダイヤモンドが報告されたが[11,12]、再現性の問題を抱えている。硫黄を用いたn型ドーピングは浅い準位を形成することが報告された。今日までも、大瀬の研究者たちはコードーピングをするなど、適切なn型ドーピング材料を探すのに励んでいる[13]。

1.1.2 DLC (diamond like carbon)

1971年、S. Aisenberg と R. Chabot により、アーク放電を用いたイオンビームで初めて合成されたこの炭素材料[14]はその名称からもわかるように、ダイヤモンドと似た高い強度をもち、

耐摩耗性、潤滑性、電氣的絶縁性、化学的安定性、そして光透過性等の物性を示す非結晶炭素材料である。この炭素材料、DLC は大きく 3 つの種類に分けられる。非常に高い sp^3 結合をもつ正四面体非結晶炭素 (tetrahedral amorphous carbon; ta-C)、ここに水素が含まれている正四面体非結晶炭素 (hydrogenated tetrahedral amorphous carbon; ta-C:H)、最後に水素が含まれている非結晶炭素 (hydrogenated amorphous carbon; a-C:H) がある。

DLC 薄膜の合成にはプラズマが用いられるが、これは炭素イオンが基板表面にある程度のイオンエネルギーをもって衝突する必要があるからだ[15]。

形成された DLC 薄膜は上述の特性から、摩耗するのを防ぐため、光学部品で傷防止のためのコーティング材料として使われる。また、効果的に赤外線を透過する特性は夜間観測装置、ミサイルの熱追跡センサー部分でも生かされている。

電子デバイスとしての応用のためにはドーピングが必要である。ダイヤモンドと同様に p 型ドーピング物質としてはホウ素が良いアクセプターとして役割を果たし[16]、ta-C DLC は若干 p 型の特性を有する[17]ためそのまま用いるのも可能である。n 型ドーピング物質としては窒素が提案された。ダイヤモンドにおいては深いところに準位ができるが、ダイヤモンドに比べ小さいバンドギャップをもつ DLC では伝導体に近いと予測される。しかし、DLC が非結晶であるためドーピングに困難を抱えている。

ドーピング物質として研究された窒素に関しては、新たに窒素を含有する炭素系化合物としての見方も提案された。それに関しては次に述べる。

1.1.3 Carbon Nitride

1989 年、結晶性の窒化炭素がダイヤモンドより高い強度、熱伝導率をもつと理論的結果が Liu et al. により報告された[18]。以降、多くの研究者により、安定な結晶構造及び特性についての理論計算と合成が行われた。

窒素と炭素だけで合成された最初の物質は paracyanogen(C_2N_2)で、1816 年に Guy Lussac

によって報告された。この物質は高分子繊維で非常に溶解されないやっかいな材料として扱われていた[19]。

しかし、Liu et al. の報告を境界に、窒素を含む炭素材料での関心が高まった。1992 年には Chen et al. によって窒素と炭素の割合が 0.4:1 である薄膜が報告された[20]。ここで合成された薄膜は高い抵抗をもち、ダイヤモンドに相当する摩擦係数を示した。しかし、電子ビームによって急激に非結晶化がおきる問題点があった。1994 年 Yu et al. によってナノ大きさの β - C_3N_4 が報告された[21]。この結晶の発見は非結晶の中に一部分だったが、結晶性の炭化窒素の存在を明らかにする報告になった。

このように、炭化窒素の存在に関する明らかな結果があるが、今日に至るまで合成された炭化窒素の大きさが応用に用いるほどではないのが問題である。

1.1.4 Carbon Phosphide

今日、有用に使われている材料は 2 元化合物が多い。たとえば、LED の材料としての GaAs、非常に強い材料として航空機のジャイロスコープの材料として使われる B_4N などがある。ダイヤモンドと DLC の n 型ドーピング物質のひとつとして考えられたリンは、窒化炭素のように炭素との化合物として取扱う動きもあった。代表的に、イギリスのブリストル大学の CVD Diamond グループはリンの組成が 50% に達する薄膜の合成に成功から[22]、炭素とリンで構成される 2 元化合物についての理論的研究を報告した。炭素とリンの割合が 1:1 であるこの合成物は従来の 2 元化合物が示す特性の傾向から、高いバンドギャップと強度をもつと予測された。図 1-1 はこの研究グループで報告したリン化炭素の予測特性を示す。

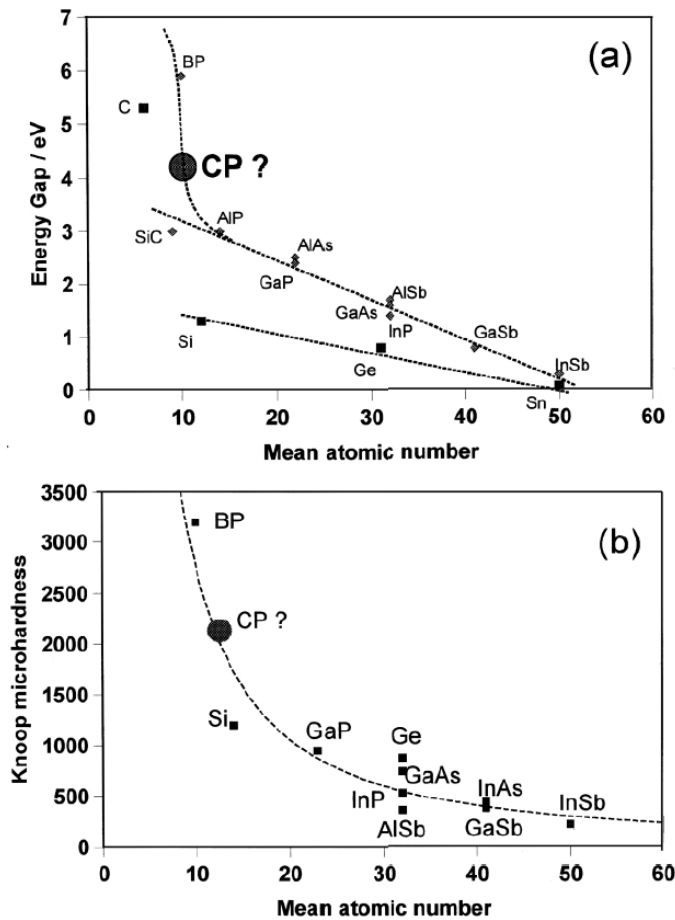


図 1-1 ブリストル大学の CVD Diamond グループによって予測された

リン化炭素のバンドギャップと強度[23]

以降、より詳細な理論的・実験的研究が進んだ。同グループの F. Claeysens によって始めて密度関数理論 (density functional theory ; DFT) 計算からは、 C_3P_4 の化学的安定構造が立方欠陥せん亜鉛鉱構造で、体積弾性率 158–161 GPa をもち、金属性を現すという結果が得られた[24]。しかし、異なる計算方法を用いたときにはバンドギャップが絶縁体に相当すると予測された[25]。

他研究グループの計算でも非常に異なる様々な特性が報告された。Lim et al. による報告では[26]、擬立方晶構造が安定で、この構造では金属性を持つという結論が得られた。一方、Zheng et al. による計算では炭素とリンの化学量論が 1:1 のときには GaSe-類似層間構造が

安定的で、半導体と特性を持つという報告された[27]。

計算研究は、さらに進んで炭素あるいはリンを含有した IV-V 物質の計算研究に拡張してきた。それによって、より多くの構造の計算が行われた。今日に至るまでも、絶縁体の特性をもつかそれとも間逆に金属性[28]であるか意見が紛々としている。しかし、これらすべての報告では、リンの組成と合成物の構造によって電気特性が大きく変わることを示した[29, 30]。

炭素とリンで合成された物質の最初の実験的報告は 1921 年に遡る。Mahler et al. によって炭素とリンだけで構成された新たなポリマーが報告された[31]。この化合物はやわらかい固体で、空気中に塩酸と激しく反応をするという。1997年には安定した carbon/phosphorus の固まりが Fisher et al. によって報告された[32]。そして、2000 年から 3 年にかけて、上述したブリストル大学大学のグループではリンの組成が高い、2.3~3.4eV のバンドギャップをもつ薄膜を報告した[33-38]。

今日に至るまで、様々な合成方法が用いられリンを含有した炭素系薄膜が合成されました。そして、合成されたリン化炭素は物質を保護する保護膜や[39]、血液適合性を通し[40]、医学分野への応用可能性が広がっている。

1.2 現在の問題点

この研究の一番大きい特徴、他の研究と異なる点は 合成において常圧熱 CVD を用いたという点である。炭素材料の成長にはいくつかの方法があり、形成方法に応じて様々な物性を持つ炭素材料を作ることができる。上で述べた、P. W. May グループによる実験的研究ではプラズマ CVD を用いた炭素膜の合成が行われた。しかし、プラズマを用いた CVD の場合、次に述べるような問題が発生する。

一つ目は高温のプラズマを用いるため、合成される炭素物質が黒鉛化する事である。炭素材料は合成される温度によって原子構造が強く影響される[41]。産業で用いられている炭素繊維、人工黒鉛材、硬質炭素材などの多くの炭素材料は黒鉛化を必要とするため、約200

0°C以上の高温での熱処理が行なわれる。プラズマを用いる場合、10000°C程度の温度に相当する速度を持つ電子により膜が合成されるため[42]、このような問題を避けることができない。

二つ目は低圧での合成である。B. V. Spitsyn の報告によると、低圧領域はグラファイトの安定領域であるため、合成中に大量のグラファイト成分が生成されるという[41, 43]。プラズマを用いた合成においては、プラズマを発生させるためのしきい値圧力、約 10^{-5} torr が必要になるため[44]、グラファイト成分が生成しやすい。

上の二つの問題以外にも、プラズマは直流、超高周波、電子ビームなど電気的方法を加え生成され、磁気で維持されるため、制御及び大面積化が困難である。

これと比べ、比較的簡単に原料ガスだけを流し、常圧、低温で合成が可能な熱 CVD 方法を採用した。熱 CVD 方法は上で取り上げた二つの問題を同時に解決することで炭素材料の黒鉛化を防ぎ、新たな材料の合成を可能にする。そして、制御が容易で、反応領域の大きさを調節することで簡単に大面積化できるというのも長所である。さらに、積層構造を作ることによって他の材料とのバンドギャップエンジニアリングも可能になり、デバイスの性能を向上させたり、新たな特性を持つデバイスの作製にも期待できる。

1.3 研究の目的

1.1 節で様々な炭素材料について、2 元炭素系化合物がどのような過程で発展してきたかについて調べた。図 1-2 に、その流れを簡略に示した。リン化炭素は多くの理論的計算と実験が報告され、コーティング材料や医学でも応用を生み出している。これは重金属を用いない炭素ベースの材料ならではの特徴でもある。

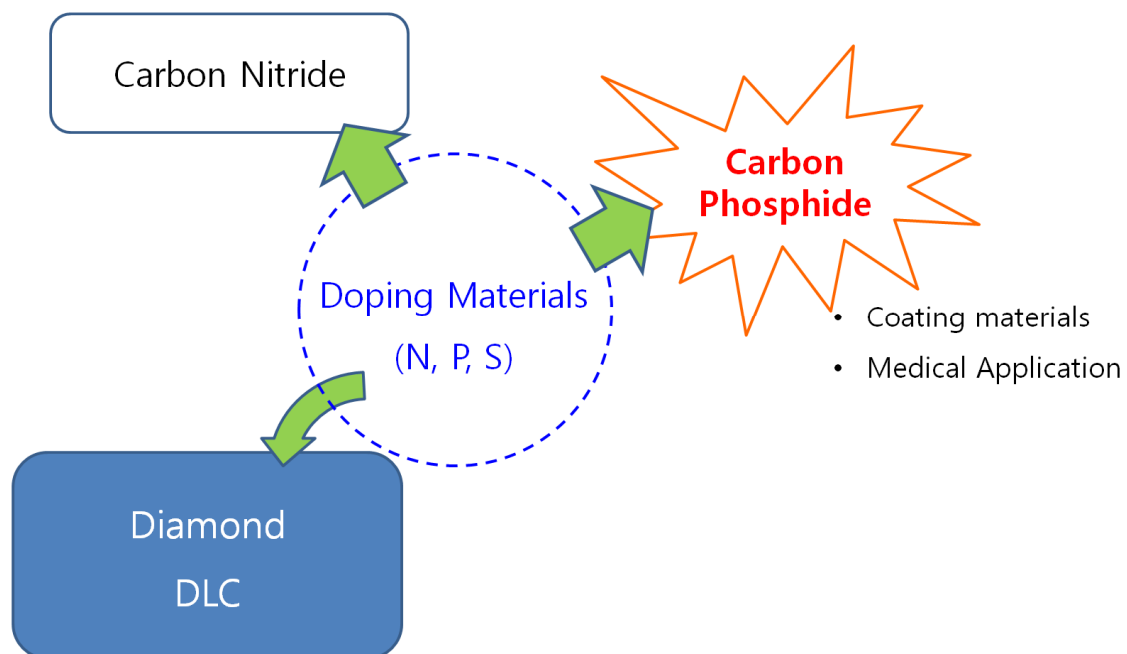


図 1-2 2 元炭素系化合物への発展過程

本研究はリンを含有した炭素系薄膜合成において新たに熱 CVD 方法を用いて合成条件を確立し、形成された薄膜の特性について研究及び応用を提案することを目的にする。今まで一度も報告されたことがない熱 CVD 方法を導入することで、従来の合成装置、プラズマを用いることより比較的簡単に合成が可能になり、合成環境からくる炭素材料の黒鉛化を防ぐことができると考えられる。そのため、ここで行われた基礎実験及び分析は熱 CVD 方法を用いた 2 元炭素系薄膜合成研究の土台になると期待出来る。

参考文献

- [1] <http://blog.naver.com/kbs4547/20165402192>
- [2] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/
- [3] <http://phys.org/news/2009-01-stretchy-carbon-nanotubes-space-elevators.html>
- [4] F. Ward, Diamonds, Bechesda, MD (1998)
- [5] Y. H. Jeon, 韩国物理学会、物理と先端技術 3月 (2003) p.9
- [6] J. E., Field, The properties of Natural and Synthetic Diamond (Academic Press, 1992)
- [7] F. P. Bundy, J. Geophys. Res. 85 (1980) 6930
- [8] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 21 (1982) 183
- [9] C. Piccirillo, G. Davies, A. Mainwood, and C. M. PENCHINA, Diamond and Related Materials 11 (2002) 338
- [10] <https://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/Research/NtypeDiamond/>
- [11] H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 222111
- [12] H. Kato, H. Watanabe, S. Yamasaki, and H Okushi, Diamond Related Materials 15 (2006) 548
- [13] R. P. Mildren, and J. R. Rabeau, Optical Engineering of Diamond, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2013)
- [14] S. Aisenberg, and R. Chabot, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2953
- [15] V. S. Veerasamy, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, J. Robertson, and P. J. Fallon, Journal of Non-Crystalline Solids 166 (1993) 1111
- [16] H. F. Cheng. F. Y. Chuang. C. H. Tsai, W. C. Wang, C. M. Huang, and I. N. Lin, Applied Surface Science 142 (1999) 504
- [17] F. J. Clough, W. I. Milne, B. Kleinsorge, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, and B. N.

- Roy, *Electronics Letters* 32 (1996) 498
- [18] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science* 245 (1989) 841
- [19] S. Muhl and J. M. Mendez, *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1809
- [20] M. Y. Chen, X. Lin, V. P. Dravid, Y. W. Chung, M. S. Wong, and W. D. Sproul, *Surface & Coatings Technology* 55 (1992) 360
- [21] K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu, and I. C. Wu, *Physical Review B* 49 (1994) 5034
- [22] M. T. Kuo, P. W. May, A. Gunn, M. N. R. Ashfold, and R. K. Wild, *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 1222
- [23] S. R. J. Pearce, P. W. May, R. K. Wild, K. R. Hallam, and P. J. Heard, *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1041
- [24] Frederik Claeysens, Neil L. Allan, Paul W. May, Pablo Ordejón, and Josep M. Oliva, *Chemistry Communications* (2002) 2494
- [25] S. Pearce, *The Synthesis and Characterisation of Carbon Phosphide* (Academic Press, 2003)
- [26] A. T. L. Lim, J. C. Zheng, and Y. P. Feng, *International Journal of Modern Physics B* 16 (2002) 1101
- [27] J. C. Zheng, M. C. Payne, Y. P. Feng, and A. T. L. Lim, *Physical Review B* 67 (2003) 153105
- [28] Y. P. Feng, A. T. L. Lim, M. Huang, F. Ding, and J. C. Zheng, *Computational Materials Science* 36 (2006) 65
- [29] F. Claeysens, *Physical review B* 79 (2009) 134115
- [30] T. Y. Lu and J. C. Zheng, *Chemical Physics Letters* 501 (2010) 47
- [31] E. de Mahler, *Bull. Soc. Chim* 29 (1921) 1071

- [32] K. Fisher, I. Dance, and G. Willett, *European Mass Spectrometry* 3 (1997) 331
- [33] M. T. Kuo, P. W. May, and M. N. R. Ashfold, *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 1422
- [34] Frederic Claeysens, Josep M. Oliva, Paul W. May and Neil L. Allen *International Journal of Quantum Chemistry* 95 (2003) 546
- [35] J. Filik, P. W. May, S. R. J. Pearce, R. K. Wild, and K. R. Hallam, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 974
- [36] S. R. J. Pearce, J. Filik, P. W. May, R. K. Wild, K. R. Hallam and P. J. Heard, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 979
- [37] F. Claeysens, G. M. Fuge, N. L. Allan, P. W. May, S. R. J. Pearce, and M. N. R. Ashfold, *Applied Physics A - Materials Science & Processing* 79 (2004) 1237
- [38] G. M. Fuge, P. W. May, K. N. Posser, S. R. J. Pearce and M. N. R. Ashfold, *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 1442
- [39] J. Gorham, J. Torres, G. Wolfe, A. d'Agostino, and D. H. Fairbrother, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 20379
- [40] S. C. H. Kwok, G. Wan, J. P. Y. Ho, P. K. Chu, D. R. McKenzie, and M. M. M. Bilek, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 16 (2006) 39
- [41] 炭素材料学会, 新・炭素材料入門, (株)リアライズ理工センター (1996)
- [42] <http://hr-inoue.net/zscience/topics/plasma/plasma.html>
- [43] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth* 52 (1981) 219
- [44] S. Y. Choi, J. S. Kim, D. Y. Ma, U. D. Park, G. M. Choi, G. W. Kim, *Basic of thin film technology*, Iljinsa (2001) p. 35

2. リンを含有した炭素薄膜の合成と評価

2.1 はじめに

熱 CVD を用いた結晶性薄膜の成長研究は非常に魅力的な研究の一つである。薄膜の成長は様々な原料ガスが混在している中、元素が互いに反応し結晶という形として秩序が確立していく過程であるためである。結晶性薄膜の成長研究を通して多くの優れた特性をもつ物質を形成することが可能である。本研究では熱 CVD を用いた新たな炭素系材料の合成の基礎研究として、熱 CVD での薄膜合成条件の確立を目指した。

熱 CVD 方法を用いた成長実験において、合成される化合物に大きく影響を及ぼすと考えられる成長温度、原料ガスの比、そして基板の材料の三つのパラメータを変化させて実験を行った。それぞれのパラメータについて簡略に説明する。

炭素材料は形成温度に大きく影響され、温度が高くなるほど黒鉛化が進む。しかし、本研究では 2 元炭素材料の合成が目的であり、活性化した炭素が黒鉛化せずリンとの結合を形成することを望んでいる。従って、炭素層の黒鉛化が進まずにリンとの反応がおきて化合物が形成される最適温度の範囲の探究を行った。

合成物の構造的違いは、原料ガスの比に大きく影響される。本研究では原料ガスとしてメタンガスとホスフィンガスを用いた。特にここで合成しようとするリンは、薄膜が長距離規則度が減少するという特徴がある。それで、このような現象を抑制し、リンを含有する炭素系薄膜の形成が可能なガス比の範囲の探究を行った。

最後に、成長において大きく影響をもたらす要因の一つとして基板を取り上げることができ。成長では基板の材料の結晶性が合成物の形成に大きく左右する。場合によっては、薄膜の形成がおきなかったり、結晶性が低い膜が合成されたりする。そのため、炭素系薄膜との格子不整合率及び、炭素吸着力、炭素溶解度などを考慮し、様々な基板を用いて炭素膜が形成する適切な基板を探索した。

本研究を通し得られた結果は、熱 CVD を用いてリンを含有する炭素系材料の研究の土台になると期待される。

2.2 実験方法

ここでは、リンを含む炭素薄膜を成長する時の条件について述べる。本研究では、炭素膜を成長するために熱 CVD を使用した。基板は、比較的安価で簡単に入手でき、炭素材料の成長に最も多く使用されているシリコン基板、および熱 CVD 装置を使用するため高い温度で化学的、熱的に安定であるサファイア基板の二つを選択した。

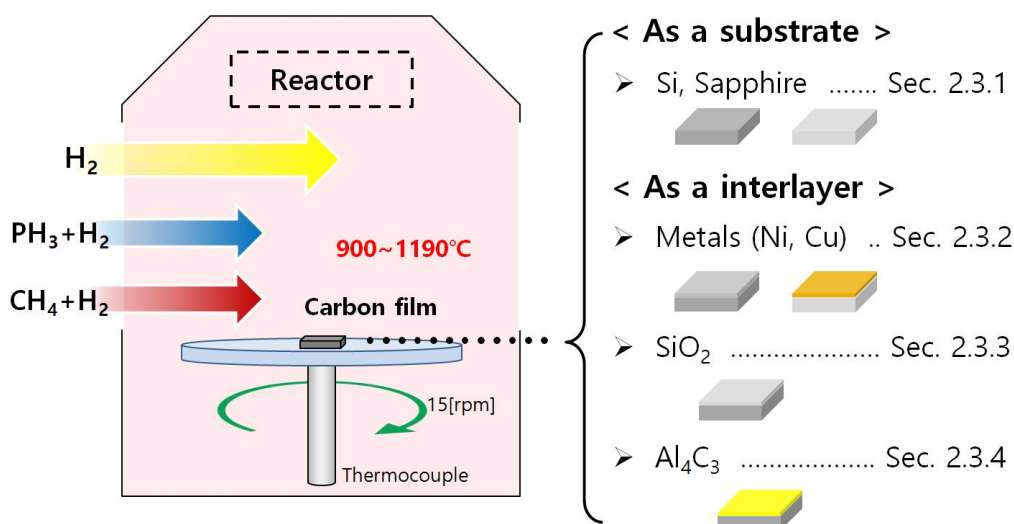


図 2-1 CVD 装置の概略図と成長条件

試料は、サイズ約 $15 \times 15 \text{mm}^2$ で、アセトンとメタノールを用いた有機洗浄を行った後、図 2-1 に示すように MOCVD 装置内に搬入される。試料台は成長実験中、表面全体に均一に膜を成長させるために 15rpm で回転させた。CVD 装置は最大 1150°C まで加熱が可能だが、ランプを加えることにより最大温度 1190°C を実現した。また、炭素とリンの供給源にはメタンガスとホスフィンガスを用いた。成長温度はメタンガスの分解が始まる 897°C から実現できる最大の温度

である 1190°Cの間とした。

薄膜の成長実験は、シリコン基板とサファイア基板を用いた実験に加えて、炭素の吸着を容易にするために中間層を導入しての全4種類の薄膜成長実験を行った。最初に中間層なしでシリコン基板とサファイア基板を用いた成長実験を行った。第二の実験では、炭素の吸着を容易にするために、シリコン基板とサファイア基板上に炭素と格子定数の差が最も小さい Ni と炭素元素が表面につく Cu を中間層として蒸着した後、CVD 装置を用いて炭素膜の成長を行った。Ni および Cu は、電子ビーム蒸着装置を用いて蒸着した。第三の実験では、シリコンの拡散防止の目的で SiO₂ 膜を中間層として導入した。SiO₂ 膜も電子ビーム蒸着装置を利用しシリコン基板上に 300nm の厚さで蒸着した。最後に第四の実験では、炭素化合物である Al₄C₃ [1] を中間層として用いた。アルミニウムの供給源として TMA を使用し、Al₄C₃ 層は 1150°C で水素雰囲気中で 2 時間成長し、その層の上に炭素膜を成長した。下に各実験での詳しい成長条件を示す。

①シリコン・サファイア基板上での成長条件

温度(°C) ガス比 (CH ₄ :PH ₃)	950	1000	1100	1150
5:1				○
1:1	○	○	○	○
1:3				○
1:33				○

- ▶ 基板: Si(001)、Si(011)、Si(111)、Sapphire-c
- ▶ 成長中の雰囲気ガス: H₂
- ▶ 成長時間: 2 時間

②金属中間層上での成長条件

- ▶ 基板: Ni、Cu (10nm、~1 μm) / Sapphire-c
- ▶ 成長中の雰囲気ガス: H₂
- ▶ 成長温度: 900°C
- ▶ 成長時間: 1 時間

③SiO₂ 中間層上での成長条件

温度(°C)	900	1150
PH ₃ ガス		
有		○
無	○	○

- ▶ 基板: Si
- ▶ 成長中の雰囲気ガス: N₂
- ▶ 成長時間: 1 時間

④Al₄C₃ 中間層上での成長条件

- ▶ Al₄C₃ 中間層の成長条件
 - 成長温度: 1150°C
 - IV/III mol比: 4000
 - 成長時間: 1 時間
 - 成長中の雰囲気ガス: H₂

温度(°C)			
ガス比 (CH ₄ :PH ₃)	1000	1150	1190
CH ₄ 無し		○	
10:1		○	
1:1	○	○	○
1:10		○	

- ▶ 基板:Al₄C₃/Si、Sapphire-c
- ▶ 成長中の雰囲気ガス:H₂
- ▶ 成長時間:2時間

このように成長した炭素膜の形態学的な変化を観察するために光学顕微鏡とSEMによる観察とEDXとSIMSによる成分分析を行った。また、炭素膜の構造的・光学的な特性を観察するためにラマン分析測定を行った。

2.3 結果&考察

2.3.1 シリコン・サファイア基板の上に成長した炭素薄膜の評価

2.3.1.1 成長温度を変化させての実験

熱CVDを用いて炭素薄膜が成長される適切な成長温度を探索するため、メタンガスとホスフィンガスの比を1:1(各ガスの流量:9lscm)に固定し実験を行った。基板にはSi(001)、Si(011)、Si(111)基板を用いた。メタンの分解が897°Cから起きるため[2]、より高い温度である950°C、1000°C、1100°C、1150°Cで炭素薄膜の成長実験を行った。図2-2から図2-5にそれぞれの温度で成長実験を行った後の試料の表面を示す。

図2-2は、950°Cで炭素薄膜の成長実験後の各シリコン基板の表面の光学顕微鏡像を示し

ている。三つのすべての試料で成長実験前後の変化が見られなかった。Si(001)とSi(111)基板では全面にわたって形態的变化はない。一方、Si(011)基板では試料の中央部分は他の基板と同様に変化が見られないが、試料の端からは線状の細いもので引っかかれたような跡が観察された。Si(011)基板の端を拡大した光学顕微鏡像を挿入図に現した。跡の幅は約 0.4～0.5 μm 、長さが 3～4.5 μm である長方形の構造であった。結晶面が異なる三つの試料からは全体的に合成物と見られる物質は表面から観察されなかった。

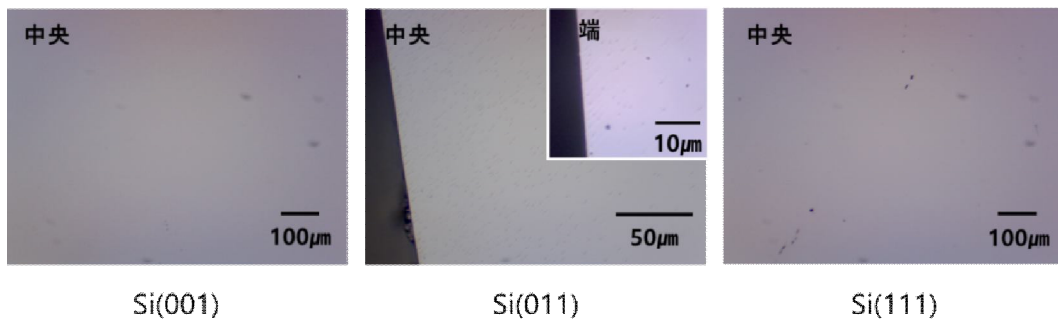


図 2-2 950°Cでの炭素薄膜成長実験後の各シリコン基板表面の光学顕微鏡像

図 2-3 は 1000°Cで炭素薄膜の成長実験後のシリコン基板表面の光学顕微鏡像を示している。1000°Cで成長を行った試料も 950°Cで成長を行った基板と同じ傾向を示した。Si(001)基板とSi(111)基板からは成長物が観察されなかった。Si(011)基板からは 950°Cで成長を行った基板のように基板の中央部分では何の変化も観察されないが、試料の端では線状の細いもので引っかかれたような跡が見られる。この跡は 950°Cで成長を行った試料より広い範囲で観察され、跡の大きさも異なる。跡の幅は約 1.5 μm 、長さは 20～35 μm で成長温度 950°Cの試料で観察された跡より大きいことが分かる。このように小さな違いが観察されるが、全体的に 950°Cで成長実験を行った試料と同様に、三つの結晶面が異なるシリコン基板から成長物は見られなかった。

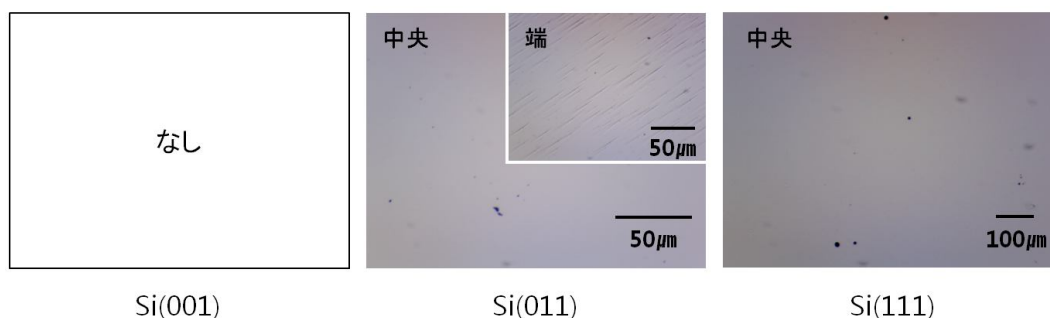


図 2-3 1000°Cで炭素薄膜成長実験後の各シリコン基板表面の光学顕微鏡像

これに対し、成長温度 1100°Cで成長を行った試料の表面からは変化が観察された。図 2-4 は 1100°Cで炭素薄膜の成長を行ったシリコン基板の表面を示している。Si(001)基板から成長物が観察された。成長物は直径約 0.5~2.0µm の円状と線状であり、この成長物の周りはエッチングされたように表面が掘られている。Si(111)基板からは基板の結晶面と同様の三角形の底面をもつ四面体の構造が観察された。この構造の底面は面積が約 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ より小さい四面体であった。一方、Si(011)では 950°Cと 1000°Cの成長温度で成長を行った試料から観察されたものと同様に線状の跡が観察され、跡の幅 2~5µm、長さ 30~45µm と前述した二つの試料より大きいことがわかる。このように 1100°Cで成長した試料からは成長物が観察され、線状の跡も低い温度で成長した試料と比べて大きいことが分かる。

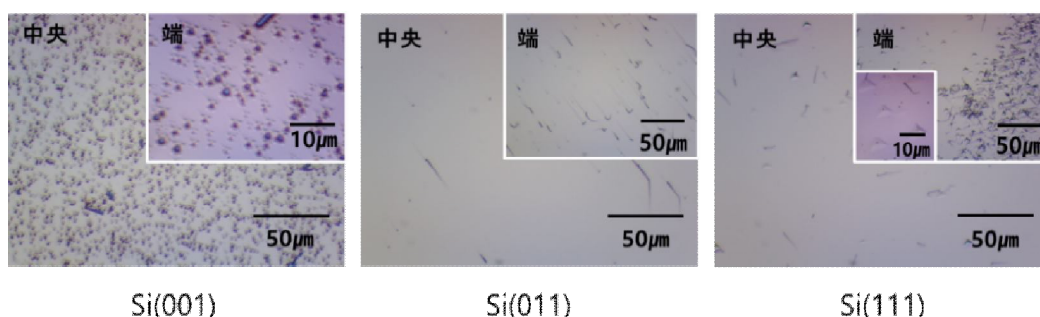


図 2-4 1100°Cで炭素薄膜成長実験後の各シリコン基板表面の光学顕微鏡像

図 2-5 は 1150°Cで成長を行った試料表面の光学顕微鏡像を示している。前述した三つの

試料とは顕著に違いが見られ、結晶面が異なるそれぞれの基板上では基板の結晶面と似た形の成長物が観察された。Si(001)基板では直径約 2~4 μm の球体状の成長物がつながって基板表面全体を覆っていた。Si(011)基板では基板の中央で長方形の成長物が観察された。試料の端ではこの長方形が片面だけ長く伸びた形状の成長物がよく見られた。この長方形成長物の大きさは約 1.8 \times 2.6 μm^2 ~約 6.1 \times 7.6 μm^2 と様々であった。また、この長方形の成長物はSi(001)で観察された球体の成長物と比べて密度が低く表面全体を覆っていない。Si(111)基板では線状と小さい球体の二つの成長物が観察された。試料の中央部分では幅が約 3 μm の線状の成長物が観察され、端からは幅約 1.5~2 μm の線状と球体の成長物が観察された。また、成長物の周りの表面は平らではなく、掘られているようになっていることが観察された。このように合成物の形態、大きさに大きな違いが観察され、広い面積に成長物が合成されていた。

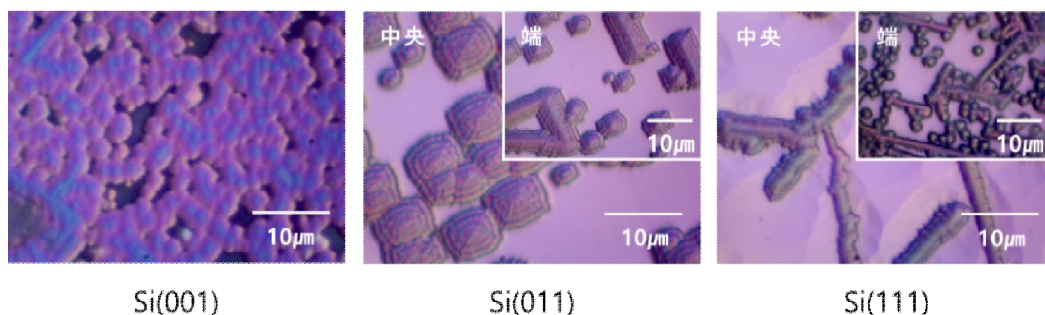


図 2-5 1150°Cで炭素薄膜成長実験後の各シリコン基板表面の光学顕微鏡像

図 2-6 に温度による成長物及び試料の端で観察された線状の細いもので引っかかれたような跡の大きさをグラフにして示した。グラフから、温度が上昇するに伴い成長物と跡の大きさが線形に大きくなっていることが分かる。Jang の報告によると、メタンの分解率は温度の上昇に伴い比例関係にある。そのため温度の上昇による成長物の大きさの変化はメタンの分解率の上昇により炭素の供給が増加したためだと考えられる。

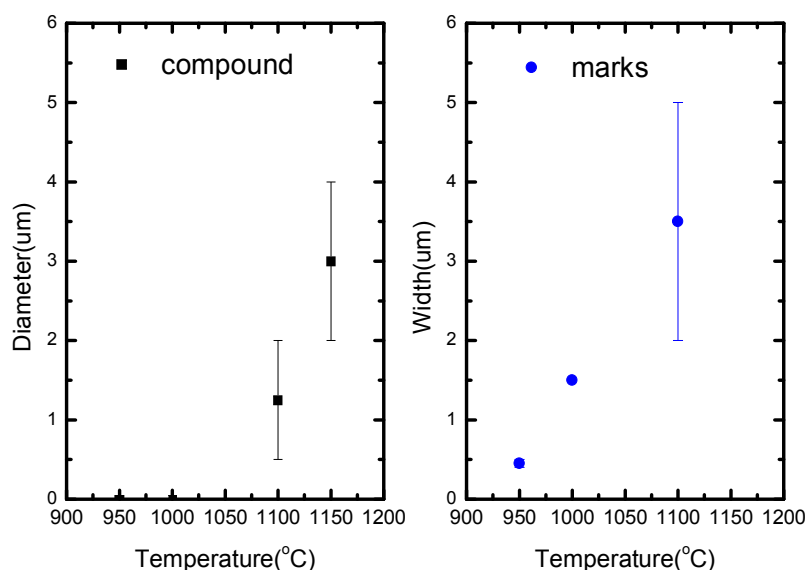


図 2-6 温度ごとの成長物および跡の大きさ

このように、光学顕微鏡を用いて成長温度による試料表面の形態的な変化を観察した。成長温度 950°C、1000°Cの試料からは成長物が観察されず、そぎ取ったような跡が観察された。成長温度 1100°C以上の試料からは跡とともに成長物が合成されていることが観察された。特に成長温度 1150°Cの試料では合成された成長物は基板の結晶性と同様であり、表面全体を覆うほど試料全体にわたって合成されていることがわかった。

試料表面から観察される成長物及び構造の結晶性を観察するために XRD 測定を行った。それぞれの試料から検出された新たなピークを表 2-1 に示す。測定した生データは付録 A を参照されたし。成長物が観測されなかった、成長温度 950°Cと 1000°Cで成長を行った試料から SiP のピークだと考えられる新たな複数のピークが検出された。一方、多量の成長物が観察された成長温度 1100°Cと 1150°Cで成長を行った試料からは SiC ピークと考えられるピークが検出された。

表 2-1 成長温度ごとの XRD 測定で検出されたピーク

	950°C	1000°C	1100°C	1150°C
Si(001)	32.864°	50.0918° 51.3733°		
Si(011)	10° 31.194°	18.3121° 19.4224° 54.497° 57.834°		10°
Si(111)			41.54°	58°

光学顕微鏡で観察した表面の成長物の合成量はメタンの分解率、つまり炭素の供給と関係あるとみなすことができる。そのため、成長温度 950°C と 1000°C ではメタンが十分分解されなかった可能性が大きい。それに対し、メタンより低い分解開始温度を持つホスフィンガスは 950°C と 1000°C で十分分解されたと考えられる。そのため成長温度 950°C と 1000°C ではシリコン表面とリンが反応を起こし SiP が表面上に形成された結果、XRD 測定において SiP のピークが検出されたと考えられる。ピークの値を比較するため、表 2-2 に成長温度 950°C と 1000°C で合成を行った試料から検出されたピークと斜方晶構造をもつ SiP の ICDD(International Centre for Diffraction Data)-JCPDS (The Joint Committee on Powder Diffraction Standards) card [3]の値を示した。XRD 測定から検出されたピークと近い値が SiP の JCPDS card から見つかる。この結果から、表面に形成した SiP は配向性を持たないと考えられる。

表 2-2 検出されたピークと JCPDS Card のピーク

Measured Location	Reference location (SiP, JCPDS card [3])
10	-
18	17.211
19	18.413
31.19	31.480
32.86	32.700
50.09	50.143
51.37	51.739
54.50	54.673
57.83	57.616

一方、表面で成長物が観察された成長温度 1100°Cと 1150°Cで成長実験を行った試料からは基板によってピークの検出の有無が異なる。Si(111)基板からは約 41.54° と 58° で Cubic 構造の SiC ピークが観察された。JCPDS card [4]の β -SiC のピーク値を表 2-3 に示す。異なる二つの面からの検出は、SiC が成長物の中でおなじ配向性をもってなく多結晶のように形成されていることを示している。従って、表面に合成された薄膜は多結晶の SiC 構造を含んでいると言える。

表 2-3 検出されたピークと JCPDS Card のピーク

Measured location	Reference (SiC, JCPDS card [4])	
	location	Plane
41.54	41.439	(200)
58	60.045	(220)

XRD 測定の結果から、メタンの分解が比較的少ない成長温度 950°Cと 1000°Cで合成を行ったシリコン基板では、表面でシリコンとリンの反応が起きたと考えられる。また、メタンの分解が十分起きたと考えられる成長温度 1000°Cと 1150°Cで合成された成長物は内部に多結晶の

SiC 構造を含んでいることが確認できた。

シリコン基板を用いて成長温度を変化させての炭素薄膜の合成実験では、成長温度が上昇するにつれて炭素の分解率が増加し、より多くの成長物が合成できることが分かった。それに比べ、炭素の分解率が低い比較的低温で成長を行った試料からは SiP だと疑われる XRD ピークが検出された。この実験から、炭素系化合物は 1100°C から表面で観察されはじめ、1150°C で Si(001) 基板全体を覆うことが分かった。従って、薄膜の形成において成長温度は 1100°C 以上が適切であると考えられる。

2.3.1.2 CH₄ ガス流量を変化させての実験

成長温度による薄膜形成実験から、成長温度がメタンの分解率と関連があることが分かった。メタンの分解率が高くなるに伴い、つまり炭素元素の供給が多くなるに伴い化合物の合成が活発に起きる。そこで、炭素元素の供給量と薄膜形成の関係を調べるため、メタンガスの流量を変えて実験を行った。成長温度は 1150°C に固定し、反応領域に流すメタンガスをそれぞれ 457sccm、91sccm、33sccm、3sccm に設定して炭素系薄膜を合成した。

図 2-7 はメタンガスの流量 457sccm で合成したときのシリコン基板表面の光学顕微鏡像を示している。基板の結晶面が異なる三つの試料からは似た表面状態が観察された。試料の表面からは点状の成長物が観察された。この点状の成長物の密度は Si(001) 基板で一番高く、Si(011)、Si(111) の順に小さくなる。成長物の密度差はあるが、似た形態の成長物が全面にわたって合成されている。

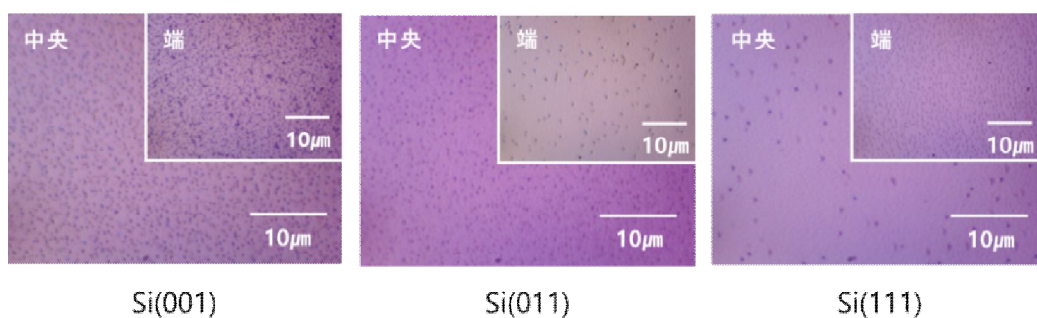


図 2-7 メタンガスの流量 457sccm で合成した試料表面の光学顕微鏡像

図 2-8 は図 2-5 と同じであり、メタンガスの流量 91sccm で合成した試料表面の光学顕微鏡像を示している。光学顕微鏡像から大きさ数十 μm の化合物が合成され、表面を覆っていることがわかる。これらの化合物は光学顕微鏡像の右側に行くほど密度が低くなり、別の実験からも同じ傾向が見られた。Si(001)で合成された化合物が表面全体を覆って形成されたことから、炭素系化合物は Si(001)基板で形成されやすいと考えられる。

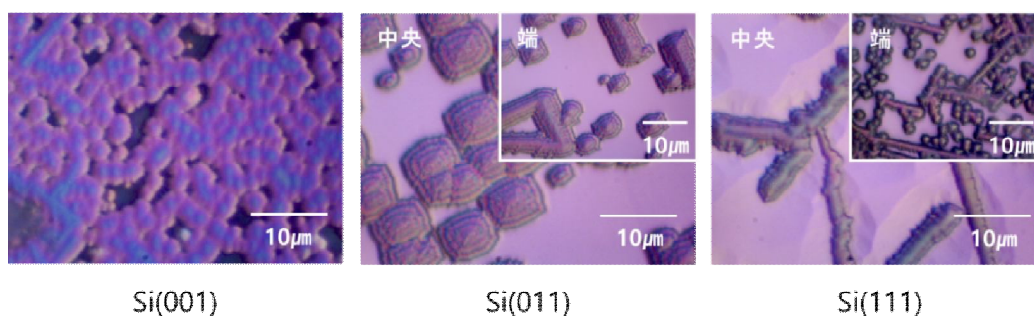


図 2-8 メタンガスの流量 91sccm で合成した試料表面の光学顕微鏡像

図 2-9 はメタンガスの流量 33sccm で合成した試料表面の光学顕微鏡像を示す。表面から大きさ数 μm ～数十 μm の炭素化合物が観察されるが、メタンガスの流量が 91sccm のときと比較すると成長物が少なくなり、部分的に観察される。三つの基板の中で Si(001)基板で一番多くの成長物が観察され、その形態は直径 1～2 μm の円状と幅 1～2 μm の線状である。そしてそれぞれの試料の端では基板の結晶対称性と似た、凹凸の構造が観察される。Si(001)基板で

は幅が約数百 nm～数 μm 、長さが数 μm の長方形の構造物が観察され、Si(011)基板からも大きさは異なるが長方形の構造が観察された。Si(111)基板の端からは底面が三角形である四面体構造が観察された。四面体の大きさは幅が数 μm ～数十 μm のものが観察された。試料の端から少し中心にいくと挿入図のような構造が見られる。表面にシリコン基板の結晶面と同じ六角形の凹凸が観察された。これらのすべての構造は基板であるシリコンの結晶対称性に似ていることがわかる。メタンガスの流量の減少により化合物の密度が減るとともに、試料の端からは基板の結晶性と似た構造物が観察された。

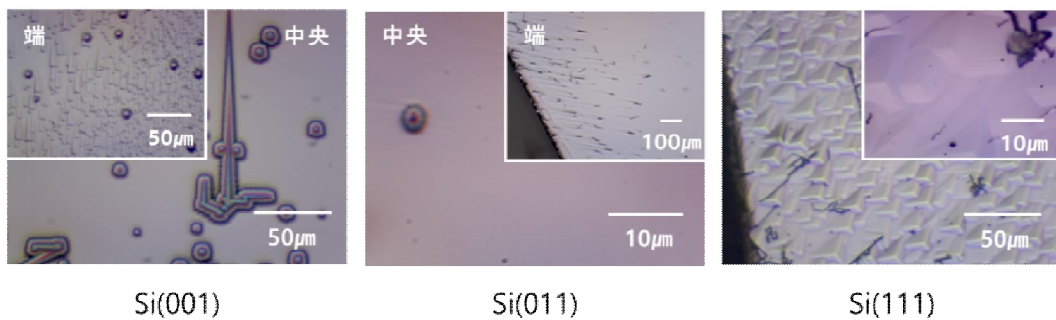


図 2-9 メタンガスの流量 33sccm で合成した試料表面の光学顕微鏡像

図 2-10 はメタンガスの流量 3sccm で合成した試料表面の光学顕微鏡像を示している。表面からは炭素化合物は観察されないが、今まで試料の端だけで観察されていた基板の結晶対称性と似た構造が試料の全面あるいはより広い範囲で観察された。Si(001)基板と Si(011)基板の端からも長方形の構造が観察され、幅は数 μm ～10 μm 、長さは約 10～17 μm とメタンガスの流量が比較的多かった試料から観察された構造より大きいことがわかる。表面の中心部分からも線状や半月状の跡が観察されるなど、全面に渡って様々な形態の構造が観察された。Si(111)基板の全面から幅が数 μm の階段構造が観察された。この構造は端まで続いており、端ではこの階段構造とともにヘキサゴナル形の彫られたような穴が存在する。メタンガスの流量の減少によって表面からは炭素化合物は観察されなかったが、これに伴い増加したホスフィ

ンガスとともに様々な基板の結晶対称性に似た構造物が試料全面から観察される。従って、この構造はホスフィンガスによる影響だと考えられる。

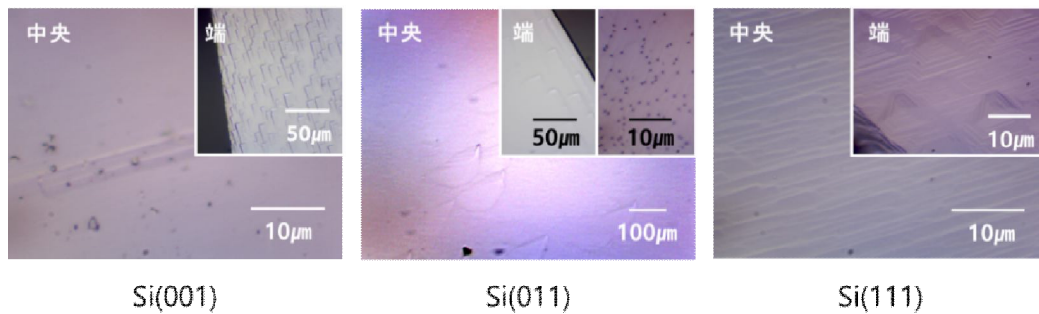


図 2-10 メタンガスの流量 3sccm で合成した試料表面の光学顕微鏡像

メタンガスの流量が増加するに伴い合成される炭素化合物が増加する傾向が見られた。しかし、装置で流せる最大値の流量である 457sccm のメタンガスを流したときは逆に表面での炭素化合物の量が減る結果が得られた。これは Jang によって報告されたメタン分解率の結果[2]と一致する。Jang の報告によると、反応領域に流すメタンガスの流量が増加するほどメタンの分解率が落ちるといふ。これはメタンガスが反応領域で完全に分解されないためだと推測されている。メタンガスが完全に分解されるためには一定の時間、反応領域にとどまる必要がある。従って、メタンガスの流量が一定量以上増加すると合成される化合物の量との比例関係が成り立たなくなったと考えられる。

このような傾向は XRD 測定結果からも観察された。図 2-11 にメタンガスの流量を変えて炭素膜を合成した試料の XRD 測定結果を示す。約 59° 付近で観察されるピークは β -SiC の (220)面ピークであり[4]、合成物から検出されたピークである。合成物が観察されなかったメタンガスの流量 3sccm で成長した試料からはピークは検出されなかった。また、メタンガスの流量が最も多い 457sccm で成長した試料からもピークは検出されなかった。これはメタンが十分分解されなかったためと考えられ、Jang による報告[2]と一致する。

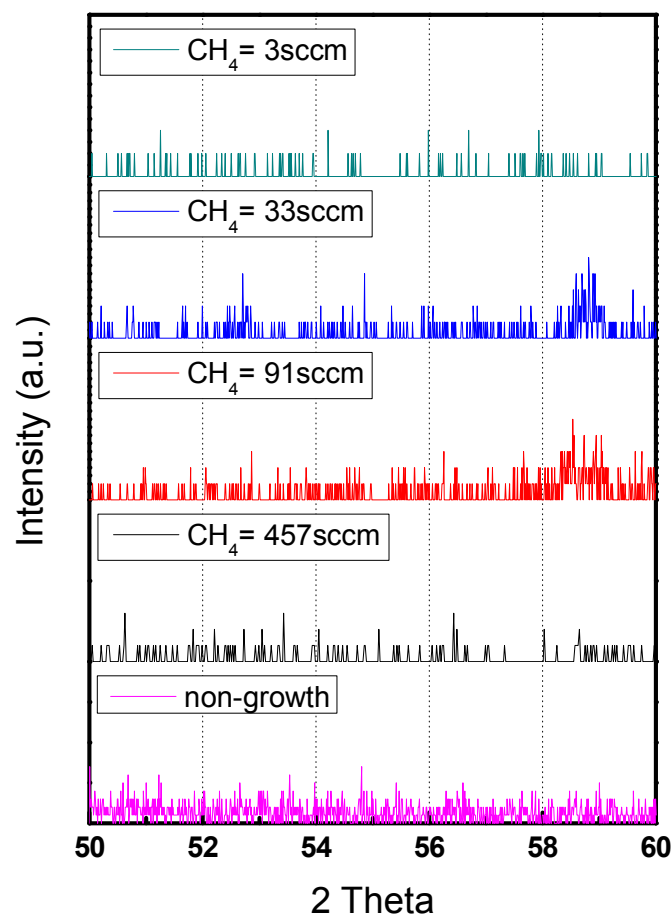


図 2-11 メタンガスの流量を変えて炭素膜を合成した試料の XRD 測定結果

炭素の供給源であるメタンガスの流量と合成される成長物の関係を観察するため実験を行った。その結果、メタンが分解するためには反応領域に一定の時間残留する必要がある、分解がよくおきる一定の流量まではメタンガスの流量と合成される成長物の量に比例関係が成り立つが、それ以上の流量では逆に分解率が落ちることがわかった。

メタンガスの流量を変化させての実験をサファイア基板に対しても行った。図 2-12 に光学顕微鏡及び SEM を用いて観察した結果を示す。光学顕微鏡を用いて観察したところ、すべての試料表面から三角形の模様が観察され、表面上に薄い膜が形成されていることがわかる。この三角形の模様はリンの影響によって現れると推測される。この三角形の模様の大きさは約 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ で、メタンガスの流量が少なくなるほど鮮明に観察された。

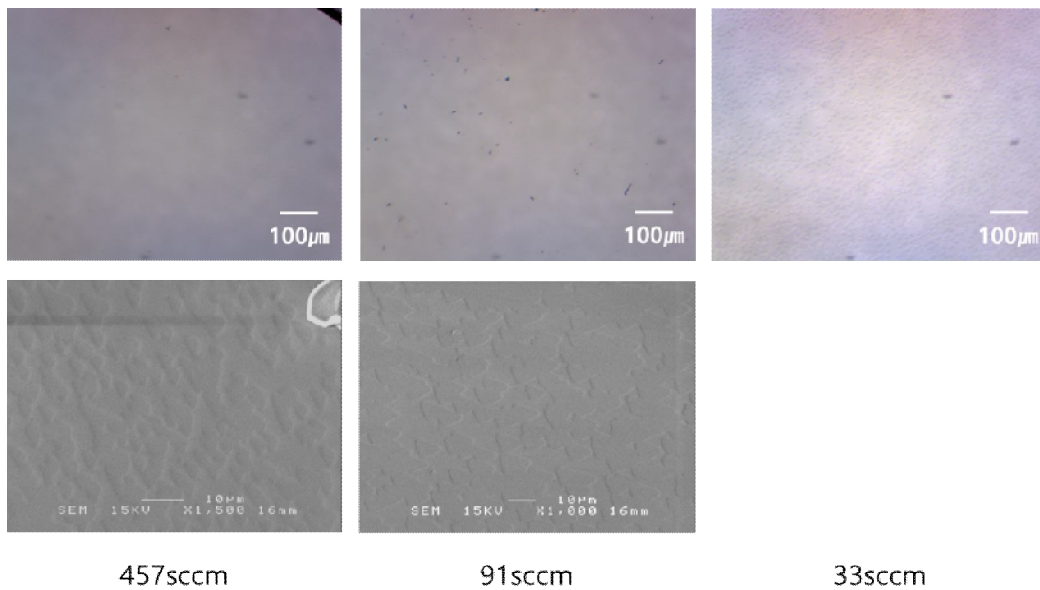


図 2-12 メタンガスの流量ごとのサファイア基板の上に合成された成長物の
光学顕微鏡像と SEM 像

膜の結晶性を得るために XRD 測定を行った。図 2-13 にメタンガスの流量ごとの XRD 測定結果を示す。三つの試料からは共通したピークは検出されなかった。図 2-12 から分かるように基板表面に三角形の様子が観察された。メタンガスの流量が 33sccm の試料でこの模様が一番鮮明に観察される場所で XRD 測定を行った結果、約 9° と 17.5° 付近からピークが観察された。このピークがどんな物質から検出されるピークであるかを調べるため ICDD-JCPDS XRD Data Sheet を用いて比較を行ったが、検出されたピークに相当する物質は見当たらなかった。このピークが図 2-12 で観察された表面を覆っている膜からのものと仮定し、膜を厚くしての XRD 測定を行うために同じ条件で 5 時間成長を行った。しかし、5 時間成長実験を行ったにも関わらず、表面からは何も観察されず、XRD 測定によるピークは検出されなかった。

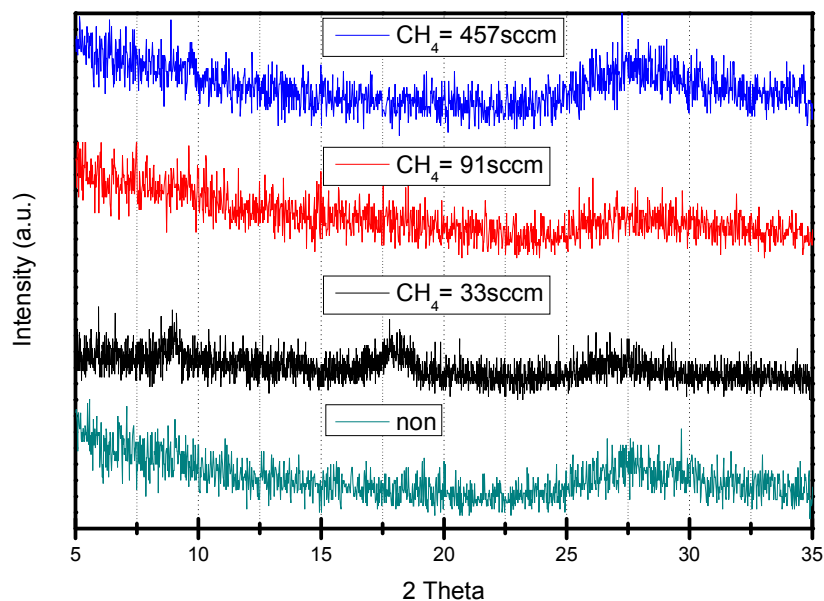


図 2-13 メタンガスの流量ごとの XRD 測定結果

このようなサファイア基板表面から観察される三角形の模様は本実験以外にも徳島大学電気電子工学科の直井教授の研究室のゲルマニウムとリンを合成する成長チームからも観察されている[5]ことから、リンの影響である可能性が高いと考えられる。

2.3.1.3 炭素化合物薄膜の評価

メタンガスとホスフィンガスの比を1:1に固定し、メタンガス流量91sccm、成長温度1150°Cでの成長実験からSi(001)基板を覆う炭素系薄膜が得られた。合成された薄膜の特性を調べるため、EDX測定による成分分析及びラマン測定による物質の結晶構造の分析を行った。

図 2-14 はメタンガスとホスフィンガスの比が1:1のとき、1150°Cで異なる結晶面のシリコン基板に成長実験を行い合成した炭素薄膜をSEMで観察した結果である。合成されたそれぞれの炭素化合物は基板の結晶面によって異なる形態的違いを見せる。Si(001)基板では円状の炭素化合物が互いにつながって薄膜を形成している。この円状の炭素化合物の表面からは凹凸が観察された。Si(011)基板からは長方形の成長物が観察され、これらの長方形の向きは

同じ方向にそろっていた。長方形の大きさは約 $4.15 \times 5.62 \mu\text{m}^2$ で、縦と横の長さの比がシリコンの(001)面格子定数と(011)面の格子定数の比 $\sqrt{2}$ に近い値である 1.354 であった。Si(111)基板上に形成された線状の炭素化合物は、一見基板の結晶性との関連がないように見えるが、それぞれの成長物がなす角度及び、合成された炭素化合物の拡大 SEM 像から、三角形、六角形状の構造が観察された。Si(111)基板の拡大 SEM 像から、成長物の角度が 60° あるいは 120° に近いことがわかる。以上のように、形成される化合物の形態が基板によって異なることは基板の結晶性と関連あると考えられる。

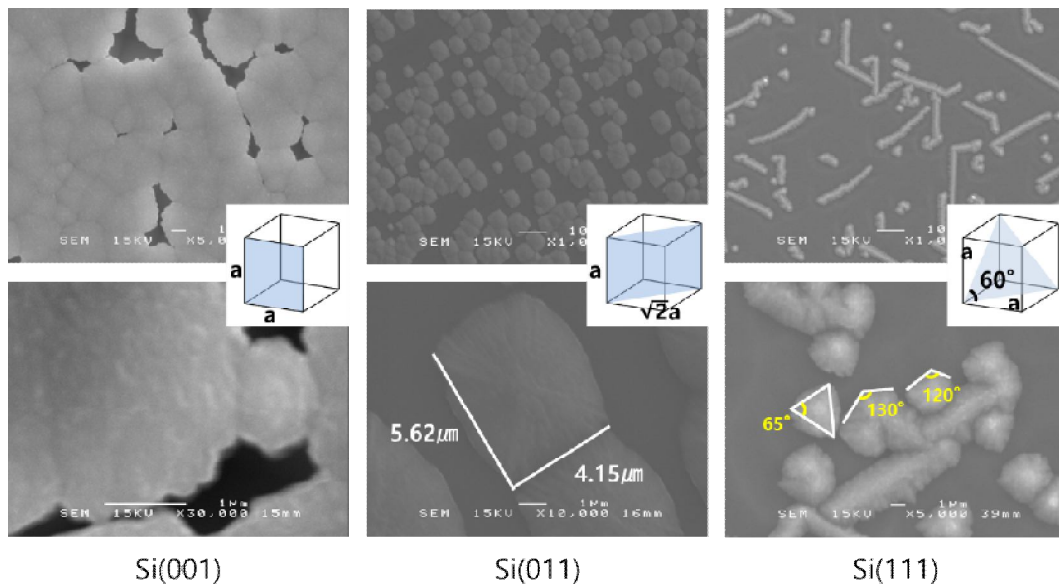


図 2-14 シリコンの結晶面によって異なる成長物の形態

図 2-15 に合成された薄膜の成分分析のため EDX 測定を行った結果を示す。測定結果から、形成された薄膜にシリコンが含有されていることがわかる。表面で行った EDX 点分析から、炭素、酸素、そしてシリコンピークがそれぞれ 0.277keV 、 0.525keV そして 1.74keV で観察された。成長中での酸素の混入は考えられないため、酸素のピークは成長後に試料を常温で保管するときに表面が酸化したためだと考えられる。 1.74keV で観察されるシリコンピークは薄膜

にシリコンが混入している場合と、測定の際使用する電子ビームの加速が大きかったため、測定範囲が深くなり基板から検出される二つのことが考えられる。これを明らかにするために断面 EDX マッピングを行った。図 2-15 (a)は EDX マッピングを行った領域の断面 SEM 像を示しており、図 2-15 (b)と (c)はそれぞれ炭素とシリコンのマッピング結果を示す。シリコンマッピング結果から薄膜に相当する部分にシリコンが検出されることがわかる。これは表面で行った EDX 点測定で検出されたシリコンピークが薄膜からのものであり、形成された薄膜にシリコンが含有されていることを示している。シリコンの薄膜への拡散は高い成長温度による結果だと考えられる。

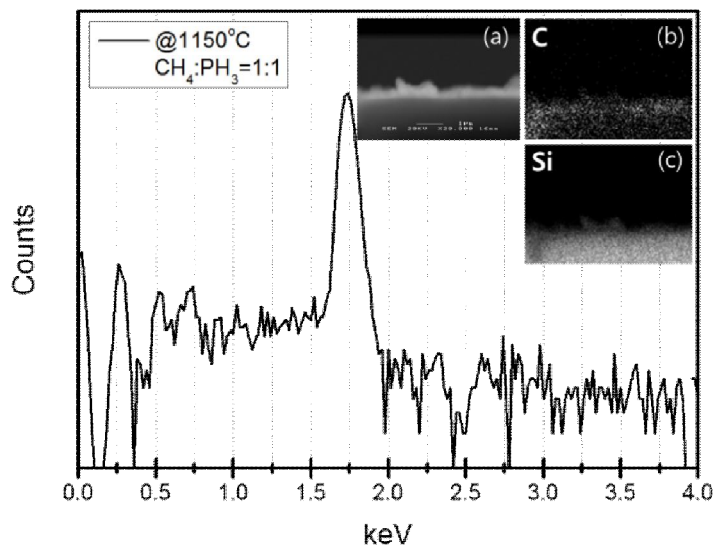


図 2-15 成長温度 1150°C、メタンとホスフィンのガス比 1:1 で合成された薄膜の EDX 測定結果

一方、成長実験で使われるホスフィンガスの影響でリンの含有を期待していたが、EDX 測定結果からリンのピークは検出されなかった。EDX の検出限界濃度は 0.1~0.5wt%であるため[6]、この限界濃度より少ない量のリンが含まれていた場合、リンのピークは検出されない。そのため、SIMS を用いて成分分析を行った。図 2-16 に深さに対するシリコン、炭素、リン成分の SIMS 測

定結果を示す。合成された薄膜からリンが検出された。薄膜の厚さは約 200nm で、炭素の counts とともにリンの counts が上昇することは薄膜の深さ方向に均一にリンが分布していることを示している。また、シリコンの検出は形成された薄膜が炭素とリン、そしてシリコンを含んだ 3 混成物質であることを示している。本研究で合成した薄膜は 0.1wt%未満のリンを含有する 3 混成化合物であることが明らかになった。

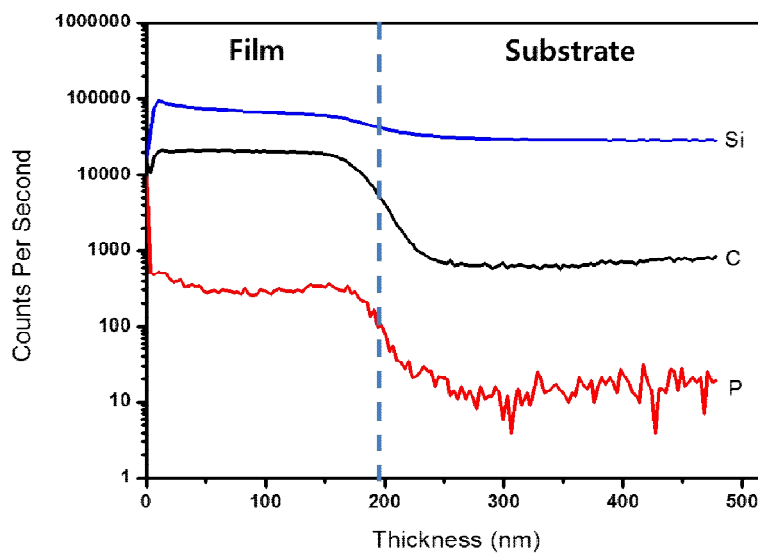


図 2-16 深さに対するシリコン、炭素、リン成分の SIMS 測定結果

合成された炭素化合物の原子の間の結合構造を調べるためにラマン測定を行った。図 2-17 にラマンピークが検出された $600\text{ cm}^{-1}\sim 900\text{ cm}^{-1}$ と $1200\text{ cm}^{-1}\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ でのラマンスペクトルを示す。グラフ中の挿入図は測定した試料表面の SEM 像である。合成された炭素化合物は様々な結晶構造をもつことがわかる。炭素の特性ピークである G-と D-ピークが観察され、芳香族環のピークも 1450 cm^{-1} で観察された[7]。 619 cm^{-1} と 669 cm^{-1} で検出されるピークはシリコンの特性ピークであり、シリコンの結晶構造が含まれていることを示している。そして、約 790 cm^{-1} で $\beta\text{-SiC}$ の TO フォノンモードのピークが検出され[8]、シリコンと炭素の結合が起きていることがわかる。May 博士グループから報告された予測される CP 構造のラマンピーク位置は 750

cm^{-1} である[9]。この試料からは 750 cm^{-1} でのピークが観察されないため、May 博士グループによって提案された CP 構造の形成は起きていないと判断できる。しかし、成分分析を考慮した上で、炭素薄膜は 3 混成化合物であり、様々な結合構造を持つ非結晶に近い状態だと考えられる。

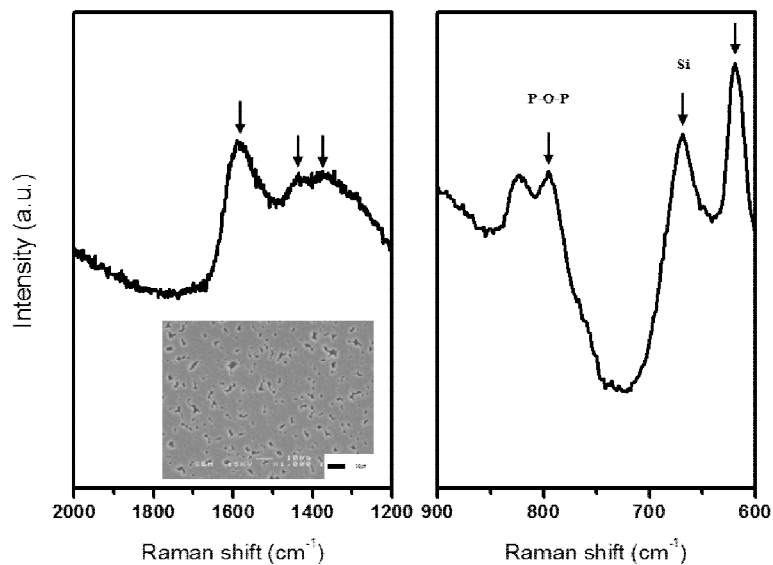


図 2-17 合成された炭素化合物のラマンスペクトル

2.3.1.4 薄膜成長条件

シリコン基板を用いて成長温度を変化させての炭素薄膜の合成実験を行った。炭素化合物が形成される割合は成長温度が上昇するに伴い増加する傾向を示し、 1150°C で表面全体を覆う膜になった。これは温度が上昇することによってメタンガスの分解率が増加し、炭素の供給が増えたからである。しかし、原料ガスであるメタンガスの流量に対して炭素化合物が形成される割合と比例関係が成り立つが、メタンガスが一定以上になると成り立たなくなり、逆に減少することが明らかになった。これはメタンガスが十分に分解されるには一定の時間が必要なため、流量を上げることによって、体積が決まっている反応領域を通るガスの滞留時間が短くなりメタンガスが十分に分解されなくなるためである。従って、シリコン基板を用いた成長温度による炭

素薄膜合成実験では成長温度 1150℃、メタンガス流量 91sccm のとき、炭素系薄膜の形成に成功した。

2.3.2 金属中間層の上に成長した炭素薄膜の評価

現在、Ni と Cu は炭素系材料の一つであるグラフィンの形成によく用いられている材料である。Ni と Cu はそれぞれ小さい格子不整合率と炭素溶解度をもつため、大面積にわたって膜を形成することができる。このような長所をこの研究で生かすために中間層として導入した。それぞれの膜を電子ビーム蒸着装置を用いてサファイア基板の上に蒸着した。その後、CVD 装置を用いて成長温度 900℃で 1 時間炭素薄膜合成実験を行った。

2.3.2.1 Cu、Ni 中間層を導入した試料の評価

図 2-18 に金属中間層を導入しての成長実験を行った試料の概観写真と表面の光学顕微鏡像を示す。試料に電子ビーム蒸着装置を用いて蒸着した金属は薄膜成長後、表面が透明になり、成長中の熱により金属の集合運搬が観察された。図 2-18 (a)は左が Cu を 10 nm 蒸着した試料、右が Cu を蒸着した試料に成長実験を行った後の試料を示している。成長実験後、表面の Cu の赤い金色がほとんど消えて透明になっていることが観察された。このような現象は Ni を用いた実験でも現れた。これは成長実験中に金属が酸化物へと変化するためだと考えられる。蒸着作業は成長装置とは異なり電子ビーム蒸着装置を使用するため、蒸着後の試料は成長実験を行う前に空気中に露出される。このとき、蒸着された金属の表面が酸素に触れ酸化され、CVD 装置に搬入されて高温で実験を行った結果、酸化結晶物になったと考えられる。この二つの試料の表面を光学顕微鏡で観察した。図 2-18 (b)と (c)にそれぞれ Cu と Ni 中間層を用いた試料の表面を示す。大きさは異なるが二つの試料の表面から球体が観察された。これは熱による金属の集合運搬によるものである。

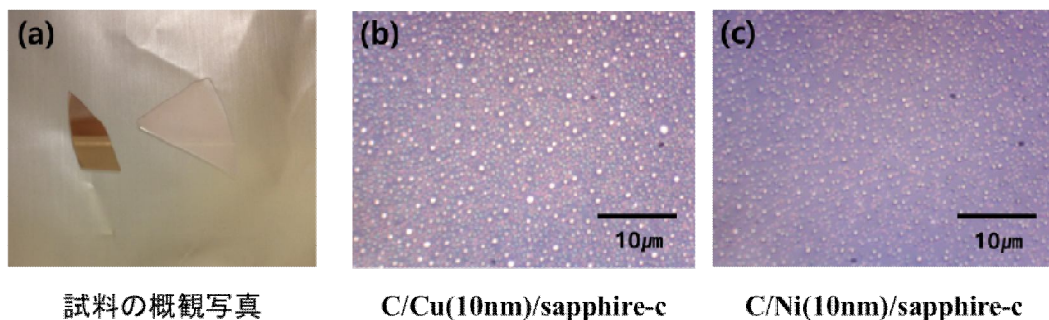


図 2-18 金属中間層を導入して成長実験を行った試料の概観写真と表面の光学顕微鏡像

炭素薄膜形成の有無及び成長後の金属層の状態を調べるためラマン測定を行った結果を図 2-19 に示す。Cu 層の酸化膜への変化及び、炭素層の不在がわかる。図 2-19 (a)に 0 cm^{-1} から 5000 cm^{-1} 間のラマンスペクトルを示す。赤い線は Cu 中間層を用いた試料のラマンスペクトルであり、青い線は Ni 中間層を用いた試料のラマンスペクトルである。Ni 中間層からはサファイア基板以外のピークは検出されないが、Cu 中間層からは 2500 cm^{-1} ($\sim 613\text{ nm}$)で発光が観察される。これは酸化銅による発光だと判断される[10]。炭素薄膜の有無を確認するため、図 2-19 (b)と (c)に 1000 cm^{-1} から 2000 cm^{-1} 間のラマンスペクトルを拡大して示した。Ni 中間層を導入した試料では炭素の特性ピークである G-ピークが観察されなかった。それに対し、図 2-19 (c)の Cu 中間層を導入した試料からは 1340 cm^{-1} と 1600 cm^{-1} 付近で炭素の G-、D-ピークが観察された。

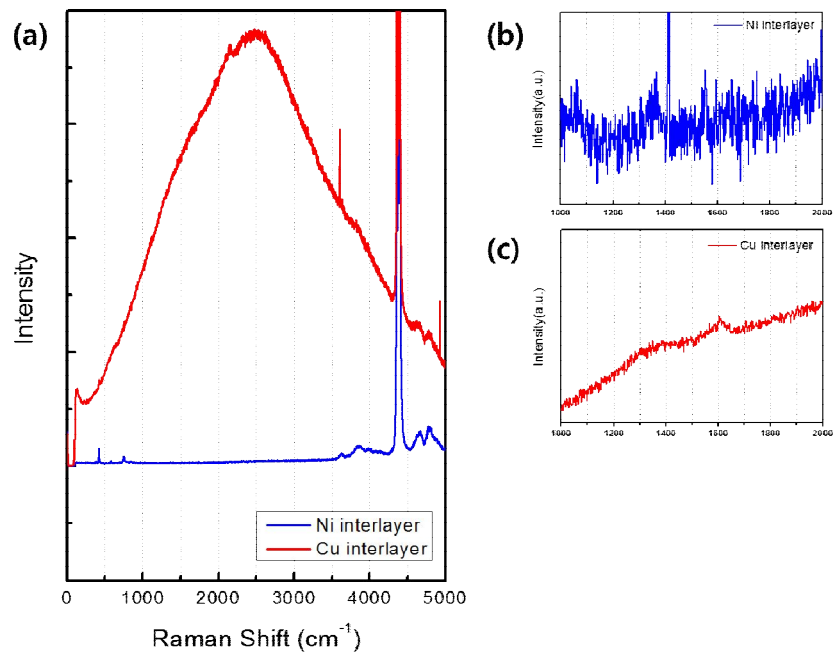


図 2-19 Cu 中間層、Ni 中間層を導入して成長した試料のラマンスペクトル

この結果から、Ni 中間層を用いたとき炭素薄膜が形成されないことがわかった。Cu 中間層からは炭素膜が見られるが、ラマンのピーク強度が非常に弱い。その原因としては次のようなことが考えられる。成長実験中、金属層が高温により集合運搬が起きるため炭素原子が表面に吸着し膜を形成する十分な時間及び、領域がなく脱着する、炭素原子が吸着したとしても成長中には金属の集合運搬が起きているため、表面で十分に膜が形成する時間がなかった可能性が考えられる。集合運搬により炭素膜が形成される表面が平らに維持できないため、対策として $1\mu\text{m}$ の厚い Cu 中間層を用いることにした。

2.3.2.2 Cu 中間層を厚くした試料の評価

薄い金属薄膜を用いた実験では熱による金属の集合運搬が起きたため、炭素薄膜の形成が困難であった。これを改善するため図 2-20 に示したように、厚い Cu 中間層を導入して炭素

薄膜成長実験を行った。厚い Cu 層を蒸着することにより、集合運搬が起きても、Cu 層の表面が膜として維持できるため炭素膜が成長可能であると考えられる。実験では 1 μm の Cu を電子ビーム蒸着装置を用いて蒸着し、炭素薄膜を成長した。

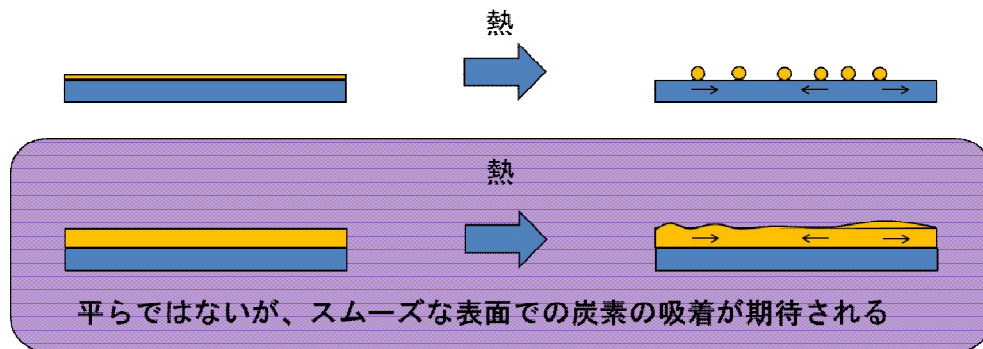


図 2-20 中間層の厚さによる吸着の過程

図 2-21 に 1 μm の Cu 中間層上に炭素膜を成長した試料表面の光学顕微鏡像と SEM 像を示す。Cu 中間層がサファイア基板から半球状に剥がれていることが観察される。図 2-21 (a)の光学顕微鏡像のように、成長後の試料の表面には直径数十 μm ～数百 μm の半球状の構造が観察された。図 2-21 (b)と (c)はこの試料の俯瞰図と断面 SEM 像を示す。半球状の構造物の高さは構造の大きさにより異なるが、直径数十 μm 、高さ 6.54 μm である。構造の高さは Cu 中間層の厚さである 1 μm の 6.5 倍の数値であり、金属の集合運搬による構造とみなすのは難しい。そのため、半球状の領域はサファイア表面から Cu 中間層が剥がれてきた構造だと考えられる。

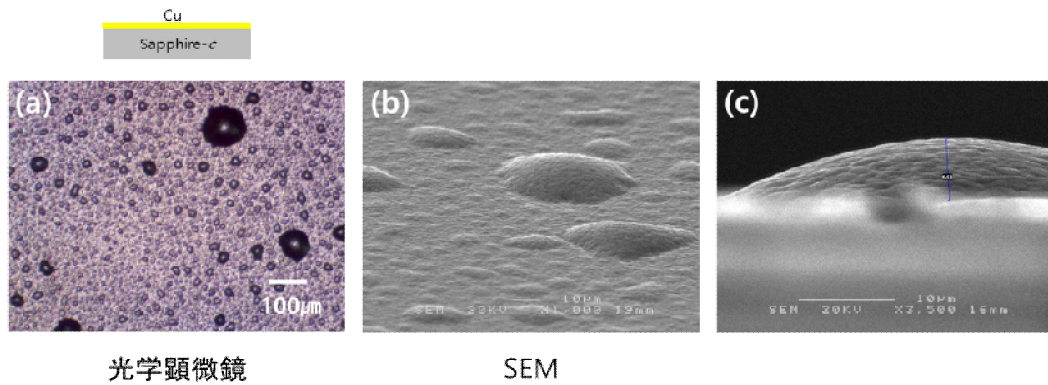


図 2-21 1μm の Cu 中間層上に炭素膜を成長した試料表面の光学顕微鏡像と SEM 像

炭素膜形成の有無を判断するためラマン測定を行った。図 2-22 にラマン測定結果を示す。Cu 中間層が 10nm の試料で検出されたピーク強度より強いピークが炭素特性ピークである G- と D-ピークが 1585 cm^{-1} と 1354 cm^{-1} で検出された。これより、炭素層が表面に形成されていることが確認できた。

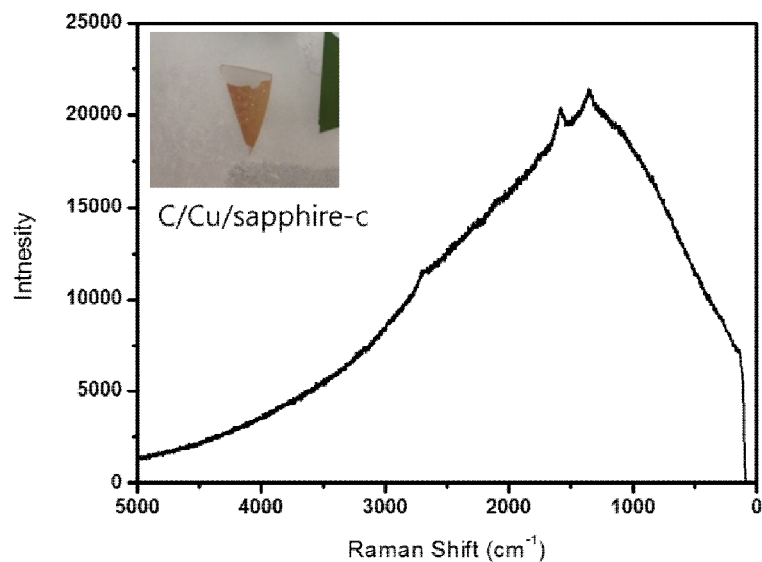


図 2-22 1μm の Cu 中間層上に形成された試料のラマン測定結果

2.3.2.3 薄膜成長条件

Ni と Cu 中間層を用いた炭素薄膜の形成実験では 1 μm の Cu 中間層を用いて、成長温度 900 $^{\circ}\text{C}$ で炭素薄膜を形成することに成功した。また、表面で観察された半球状の構造物の形成は 3 章で紹介する Buckling pattern において貴重なアイデアを提供してくれた。

2.3.3 SiO₂ 中間層の上に成長した炭素薄膜の評価

シリコン基板は大面積化が容易で基板の価格が経済的である。また、高温での成長時に炭素膜への拡散を防ぐことができ、薄膜形成において最適な基板になると期待される。そこで、本研究ではシリコンの拡散を防ぐための中間層として酸化膜 (SiO₂) を導入した。SiO₂ は電子ビーム蒸着装置を用いてシリコン基板上に約 300 nm 蒸着した。その後、窒素雰囲気中で 1 時間、炭素薄膜の成長を行なった。

2.3.3.1 シリコン基板上に炭素薄膜が成長される温度の導出

シリコン基板を用いた実験から成長温度が上昇するほど合成される炭素系化合物の量が増加するが、シリコンの拡散も起きるといった結果を得た。そのため、Si(001)基板上に SiO₂ を蒸着し、その上に成長温度を変化させての炭素薄膜の合成実験を行なった。

図 2-23 (a) は成長実験前後の試料の概観図を示しており、成長前後で試料表面の色が変わっていることがわかる。図 2-23 (b) に成長後の試料表面の光学顕微鏡像を示す。成長後の表面からは成長前の試料との形態的違いは観察されなかった。図 2-23 (c) に炭素薄膜形成の有無を確認するために SEM を用いて観察した試料の断面像を示す。SEM による観察からは炭素膜の存在あるいは成長実験前後の膜の厚さの変化は観察されなかったが、正確な炭素薄膜の有無を確認するためにラマン測定を行なった。

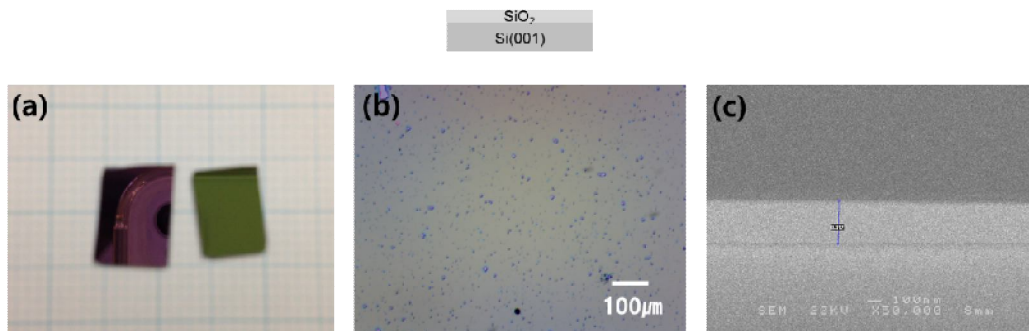


図 2-23 酸化膜を導入したシリコン基板 を用いた実験での試料の概観写真と表面の光学顕微鏡と SEM 断面像

図 3-24 に成長温度 900℃と 1150℃で炭素膜の成長を行なった試料のラマンスペクトルを示す。両試料から約 1580 cm^{-1} で炭素の特性ピークである G-ピークが検出され、表面に炭素膜が形成されていることがわかる。また、二つの試料の炭素ピークの強度に差が観察される。比較のため約 960 cm^{-1} で観察される Si ピークで G-ピークの強度を割り、その値を比較した。表 2-4 にそれぞれの使われたピークの位置と強度を示す。ピークの比は 900℃で合成を行なった試料の値より 1150℃で合成を行なった試料の値は 3.13 と高かった。これは高い温度で合成された試料ほど厚い炭素層が形成されていることを示している。これはシリコンを用いた成長温度に関する実験結果とも一致する結果である。しかし、 520 cm^{-1} でのピークによりシリコンの拡散を防ぐことはできていないことがわかる。

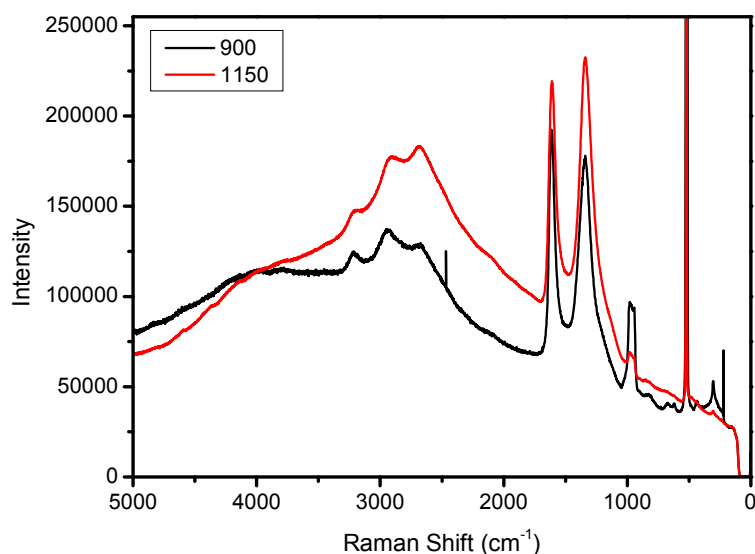


図 2-24 成長温度 900°Cと 1150°Cで炭素膜の成長を行なった試料のラマンスペクトル

表 2-4 ラマンピークの位置と強度

Growth Temp.(°C)	G-peak (cm ⁻¹)	Intensity	Peak (cm ⁻¹)	Intensity	I(G)/I(960) Rate
900	1612	1.9×10^5	960	9.4×10^4	2.02
1150	1610	2.1×10^5	962	6.7×10^4	3.13

図 2-25 にこの試料の XRD 測定結果を示す。測定から検出されたピークを表 2-5 に示す。両試料からシリコン基板の変形と SiC のピークが観察された。28° と 47° のピークはヘキサゴナル構造の Si の(100)面と(002)面のピークである[11]。ここで使われているシリコン基板は Cubic 構造であるため、ヘキサゴナル構造のピークの検出は、Cubic 構造からヘキサゴナル構造への変形がおきたといえる。そして 1150°Cで成長を行なった試料から 14° と 33° 付近で新たなピークが検出された。14° のピークについては XRD Data Sheet と一致する値が見つからなかった。33° のピークは β -SiC の(111)面によるピーク[4]の値に近く、SiC が形成されたと考えられる。

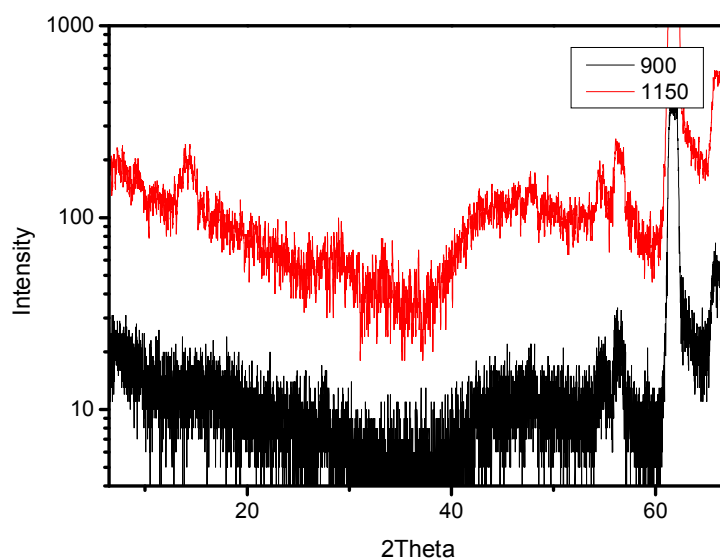


図 2-25 成長温度 900°Cと 1150°Cで炭素膜の成長を行なった試料の XRD 測定結果

表 2-5 検出されたピークと JCPDS Card のピーク

Peak Assignment	XRD Peak location		
	Measured location		Reference location
	900°C	1150°C	
分かってないピーク		14	
Si	28	28	28.652 [10]
SiC		33	35.655 [4]
Si	47	47	47.666 [10]
SiO ₂	54	54	54 [付録 B]
SiO ₂	56	56	56 [付録 B]

酸化膜を用いた炭素膜の成長実験ではメタンの分解開始温度に近い 900°Cでも炭素膜が合成されることが確認された。そして成長温度が高くなることにより SiC が形成されることもわかった。

2.3.3.2 ホスフィンガスの有無による炭素膜の変化

ここまでは炭素膜形成の有無を優先して実験を行ってきた。酸化膜を用いることで炭素膜が合成されることが確認できたため、リンの注入源であるホスフィンガスの有無による炭素膜の合成実験を行なった。この実験では成長温度 1150°C、メタンガスとホスフィンガスの比を 1:1 に固定し実験を行なった。実験後、メタンガスだけを流して炭素膜を成長した試料との比較を行なった。

ラマン測定による比較からは変化は見られなかった。しかし XRD 測定による比較ではシリコンピークである 28° のピーク強度が増加した。図 2-26 に XRD 測定結果を示す。これは、ホスフィンガスがシリコンに影響を与えることを意味する。従って、リンのシリコン基板への拡散が疑われる

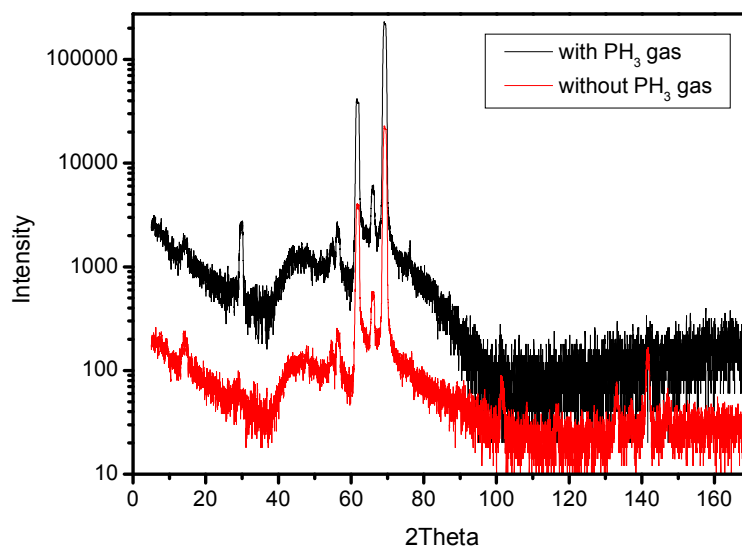


図 2-26 成長中のホスフィンガスの有無による試料の XRD 測定結果

2.3.3.3 薄膜成長条件

酸化膜を用いた炭素膜の成長実験ではメタンガスの分解開始温度に近い 900°Cでも炭素層が観察され、酸化膜中間層を使うことによってより広い温度範囲で膜を形成できることが

わかった。ホスフィンガスの影響からは、逆拡散の可能性を考慮させる結果が得られたため、表面での炭素とリンの関係については検討が必要である。

2.3.4 Al_4C_3 中間層上に成長した炭素薄膜の評価

メタンの分解温度から、炭素膜の成長において高い成長温度は必要不可欠である。サファイア基板は高い温度で化学的、熱的安定性をもちシリコンのような拡散問題もないため、炭素膜の形成に最適な基板材料である。しかし、サファイア基板を用いた実験では、炭素膜は形成されなかった。そのため、ここでは炭素の吸着を容易にする炭素化合物の一つである Al_4C_3 中間層を導入しての成長を行った。また、シリコン基板を用いて Al_4C_3 中間層を導入しての成長を行った。サファイア基板とシリコン基板上の Al_4C_3 中間層を用いた実験からホスフィンガスの薄膜への影響についても調査した。そして表面から観察された様々なマイクロ構造についても報告する。

2.3.4.1 Al_4C_3 中間層を導入した試料の成長温度依存性

Al_4C_3 中間層を導入した試料にメタンガスとホスフィンガスの比を 1:1 に固定し、成長温度による炭素膜の変化を観察した。シリコン基板に中間層を用いず行なった炭素膜の成長実験では、成長温度 950°C の試料からは変化が見られず、炭素膜の形成は不明確であった。そのため、より高い成長温度 1000°C と、炭素化合物の合成が見られた 1150°C、そして炭素の分解率をさらに高めるために CVD 装置で実現可能な最大の温度である 1190°C で実験を行なった。

図 2-27 に Al_4C_3 中間層上に合成温度 1000°C で成長を行なった試料表面の光学顕微鏡像と SEM 像を示す。光学顕微鏡像から表面は平らで部分的に直径 5~15 μm の円状の跡が観察された。SEM 像から、この跡の中央部分に黒い炭素合成物と考えられる物質が分布していることがわかる。この物質の表面は数百 nm の大きさの凹凸があり、この凹凸はとがった形であることがわかる。

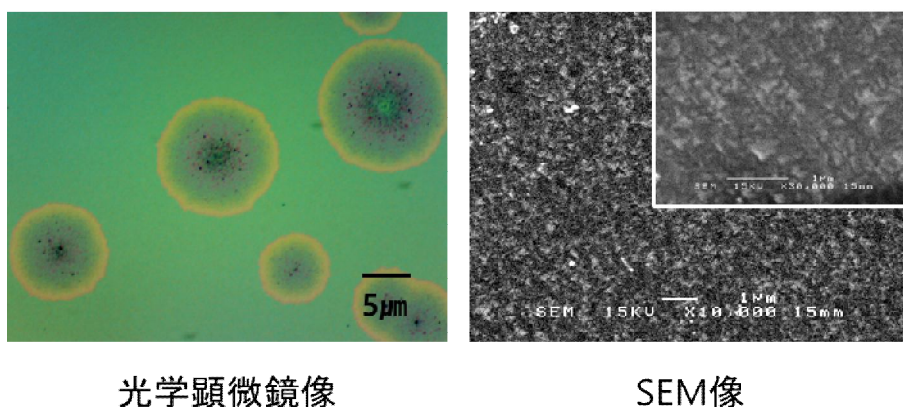


図 2-27 Al_4C_3 中間層上に 1000°C で成長を行なった試料表面の光学顕微鏡像と SEM 像

図 2-28 に最も多く炭素化合物が観察された成長温度 1150°C で Al_4C_3 中間層上に炭素化合物を合成した試料表面の光学顕微鏡像を示す。表面では様々な炭素化合物が観察された。図 2-28 (a)、(b)、(c)は試料の中央部分を示し、(d)は試料の端部分を示している。試料の中央部分では図 2-28 (b)の黒い球体が前面に不規則的に分布していた。この球体の大きさは $10\mu\text{m}$ 前後であった。球体間の領域を拡大して観察すると図 2-28 (c)に見られる透明な合成物が観察された。この透明な粒は大きさ約 $1\sim 3\mu\text{m}$ であった。図 2-28 (d)からわかるよう、試料の中央部分から観察される様々なマイクロ構造に対し、試料の端からはマイクロ構造は観察されず、表面からは部分的に合成物が観察された。

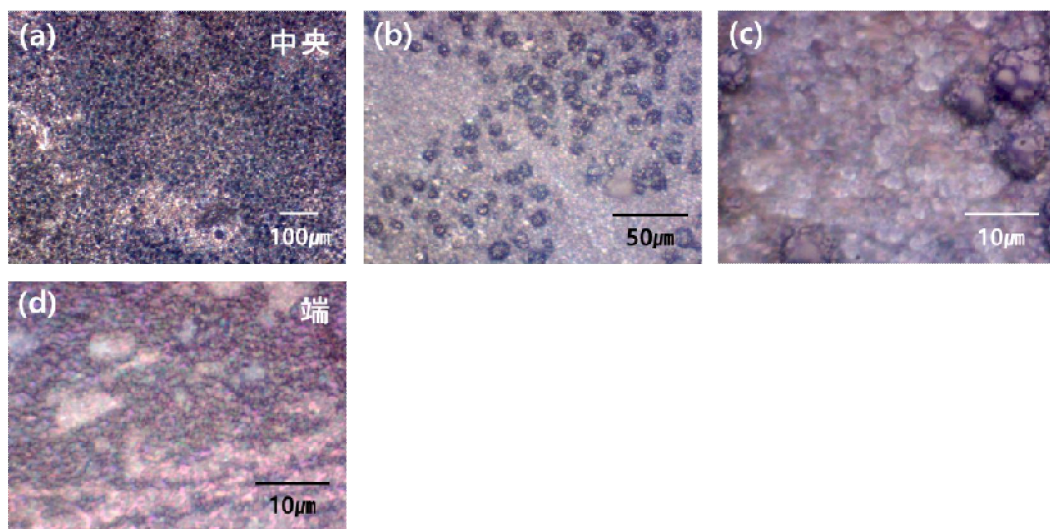


図 2-28 温度 1150°C で Al_4C_3 中間層上に炭素化合物を合成した試料表面の
光学顕微鏡像

図 2-29 に成長温度 1190°C で成長を行なった試料表面の光学顕微鏡像を示す。図 2-29 (a)、(b)、(c) は試料の中央部分、(d)、(e)、(f) は試料の端部分を示している。成長温度 1190°C で合成された試料からも様々なマイクロ構造が観察される。図 2-29 (a) のように、直径約 100 μm の円状の構造が観察され、1150°C の試料と同様の球体が表面から観察される。球体の大きさは約 10~15 μm と 1150°C で合成された試料で観察された球体より少し大きく、表面での分布密度は低かった。試料の端からはマイクロ構造は観察されないが、試料表面に平らな成長物が部分的に観察され、四角形あるいは三角形の模様を形成している。これら模様は Al_4C_3 中間層があるにも関わらず、基板であるシリコンの結晶性と似ている。このように、基板全面にわたって様々な構造及び模様が観察された。

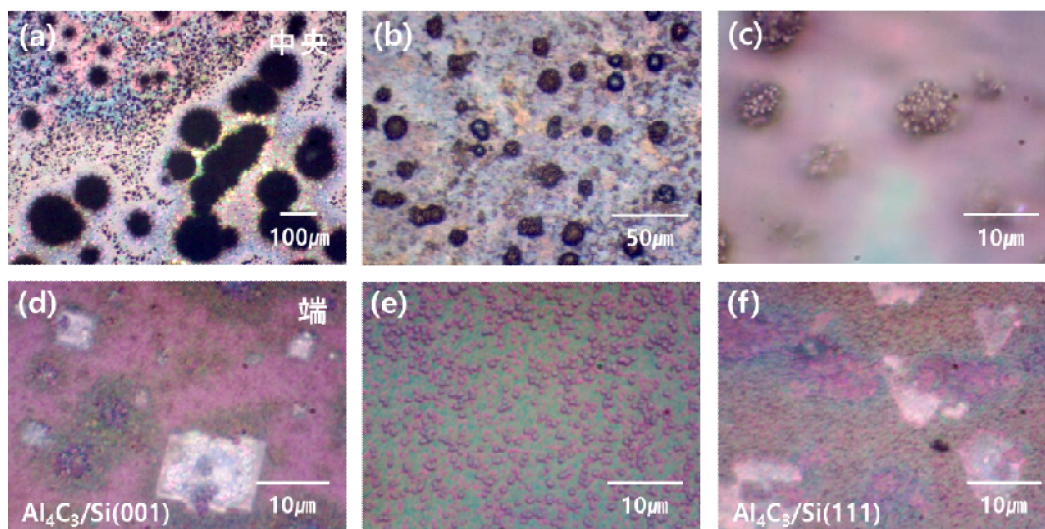


図 2-29 Al_4C_3 中間層上に 1190°C で成長を行なった試料表面の光学顕微鏡像

この試料の構造的特性を調べるために XRD 測定を行なった。図 2-30 に成長温度ごとに Al_4C_3 中間層上に合成された薄膜の XRD 測定結果と、比較のため Al_4C_3 層だけを Si(001) に成長した試料の XRD 測定結果を示す。成長温度の変化により、約 41° でのピーク強度の変化が観察された。図 2-31 に成長温度による 41° のピーク強度の変化をグラフで示した。グラフから、炭素膜を成長していない試料からもこのピークが検出されることがわかる。このピークは $\beta\text{-SiC}$ の(200)面によるピーク[4]で、成長温度が上昇することによって SiC の形成が多くなるか配向性が良くなることを示している。

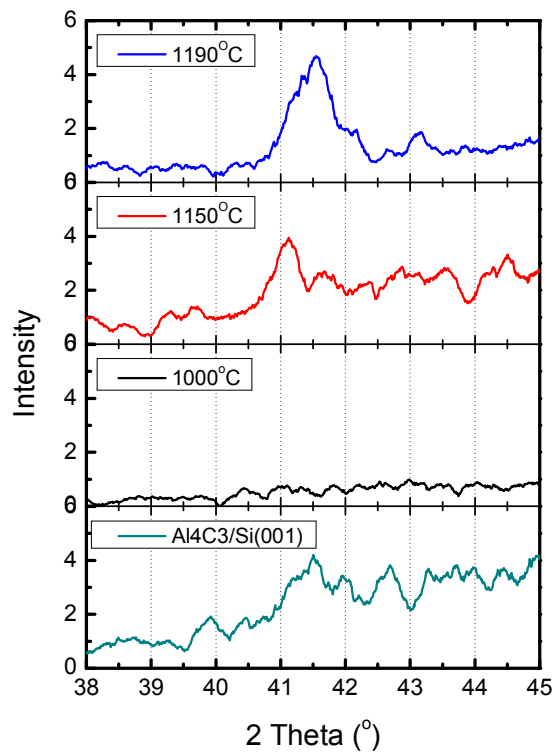


図 2-30 成長温度ごとの Al_4C_3 中間層上に合成された薄膜の XRD 測定結果

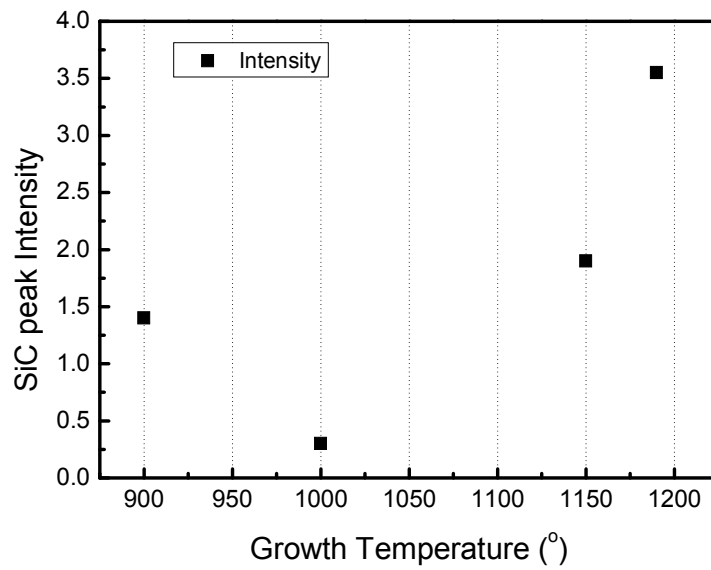


図 2-31 成長温度による 41° のピーク強度変化

XRD 測定結果と一致する結果をラマン測定から得た。成長温度ごとに試料から得られるラマンスペクトルは異なっており、成長物の結晶構造が異なることを示している。図 2-32 にラマン測定結果を示す。成長温度 1000°C のラマンスペクトルからは炭素の特性ピークである G-peak が観察されない。一方、520 cm^{-1} と 950 cm^{-1} 付近で強いシリコンピークが観察される[12]。これとは対照的に成長温度 1150°C の試料からは炭素の特性ピークが鮮明に観察され、520 cm^{-1} でのシリコンピーク強度が極端に下がっている。より温度の高い 1190°C で成長した試料からは炭素ピークが現れるが、成長温度 1150°C の試料と比較するとそのピーク強度は弱い。一方、750 cm^{-1} ~ 1000 cm^{-1} にわたって多数のピークが重なって幅広いピークとして検出された。この領域のスペクトルは非結晶性の SiC によるものである[13]。795 cm^{-1} でのピークは β -SiC のピークである[8]。したがって、成長温度 1190°C の試料には Cubic 構造の SiC と非結晶 SiC が合成されているとわかった。

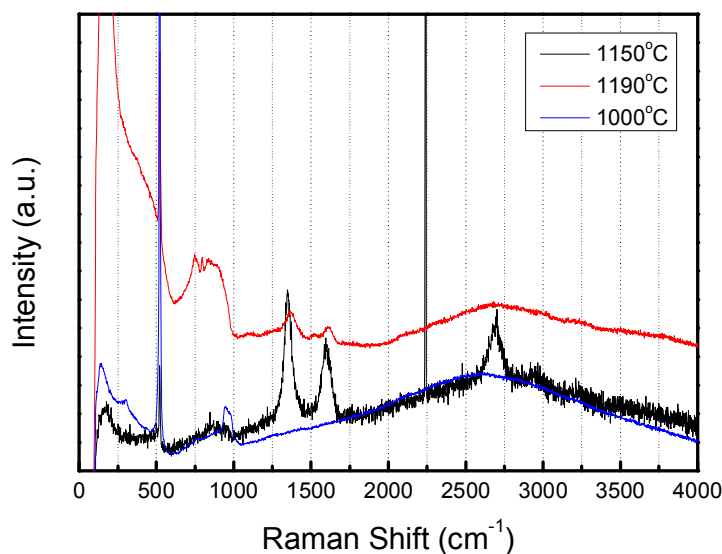


図 2-32 成長温度ごとのラマンスペクトル

上の結果から成長温度ごとの薄膜の形成メカニズムを図 2-33 に簡単に示す。成長温度 1000°C のときはシリコン基板から拡散したシリコンが表面でまた合成される。ラマン測定の結果

から、このとき分解された炭素の吸着はないと判断される。一方、成長温度 1150°C では炭素の吸着も活発に起き、炭素膜の形成も起きる。同時に拡散されたシリコンも表面に存在する。成長温度 1190°C では炭素とシリコンが反応をおこし SiC を表面上に形成する。

Si 基板の上に Al_4C_3 中間層を用いた成長温度を変化させての薄膜合成実験ではシリコン基板から拡散してきたシリコンにより成長温度が高くなると SiC が合成することがわかった。

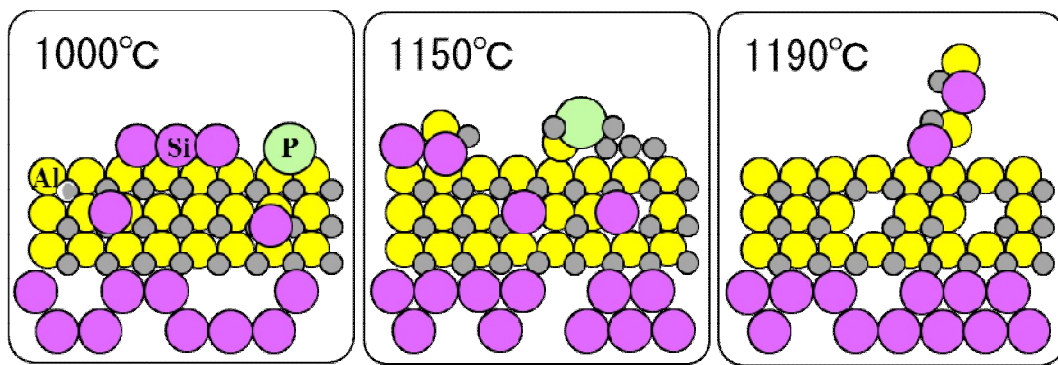


図 2-33 成長中の元素の動きの概略図

2.3.4.2 メタンガスとホスフィンガスの比による形成膜の変化

今まではメタンガスとホスフィンのガス比を 1:1 に固定して成長温度の変化に対する実験を行なった。しかし、ある化合物においては原料ガスの割合によっても薄膜やナノ、ミクロン構造が合成される。ここでは原料ガスの割合の影響を調査するために合成温度を 1150°C に固定し、 Al_4C_3 中間層上にメタンガスとホスフィンガスの比を変えて炭素膜の合成を行なった。

図 2-34 にホスフィンガスを流さず、炭素の原料であるメタンガスだけを流したときに形成された薄膜の表面を示す。用いた基板によって違いが見られるが、全体的に平らで様々な跡と小さい球体が表面から観察された。図 2-34 (a)、(b)、(c) はそれぞれシリコン基板の結晶面が異なる試料の中央部分を示し、図 2-34 (d) は試料の端の部分を示している。 $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Si}(001)$ 基板では大きさ約 5~7 μm の四角形に近い跡が観察された。 $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Si}(011)$ 基板の表面からは 4~8 μm 間の球体が表面から観察されるが、全面に分布せず部分的に観察された。 $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Si}(111)$ 基板

は全面にわたって跡が観察された。試料の端では約 2 μm 以下の球体が観察された。

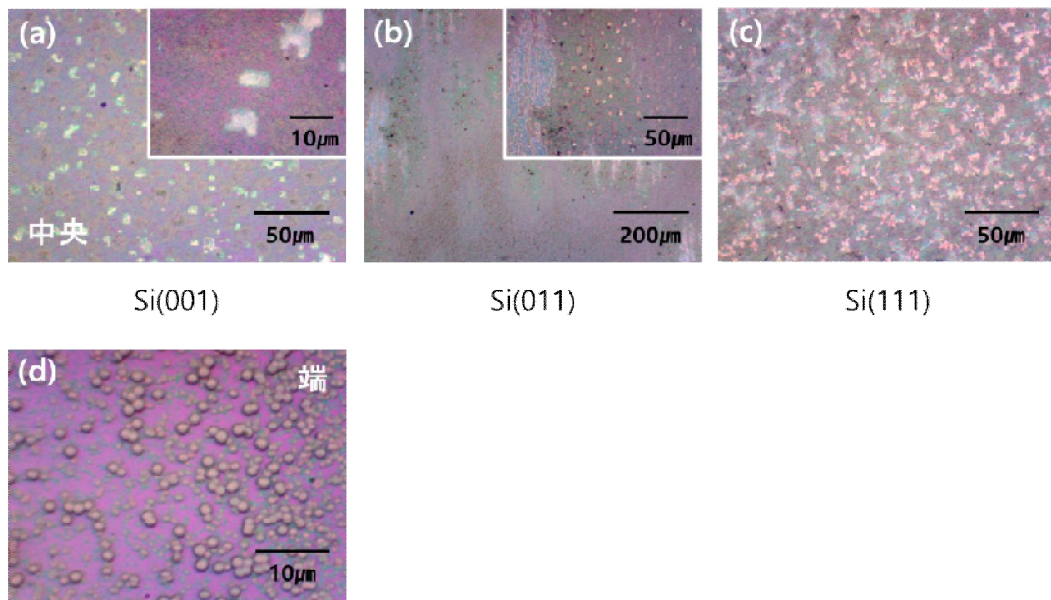


図 2-34 メタンガスだけを流して Al_4C_3 中間層上に成長した試料表面

図 2-35 にメタンガスとホスフィンガスの比が 10:1 で成長を行なった試料表面の光学顕微鏡像を示す。他のガス比で合成された試料と違い、マイクロ構造が観察されなかった。Si(011)基板では図 2-35 (b)に見えるよう、直径 100-200 μm の円状の跡が観察された。挿入図の銀の色の物質が円の跡を形成している。この物質の大きさは直径 1~5 μm である。このような跡及び数 μm の物質は局部的に存在する。表面には全体的にマイクロサイズの凹凸があり、他の試料と比べて滑らかな表面である。

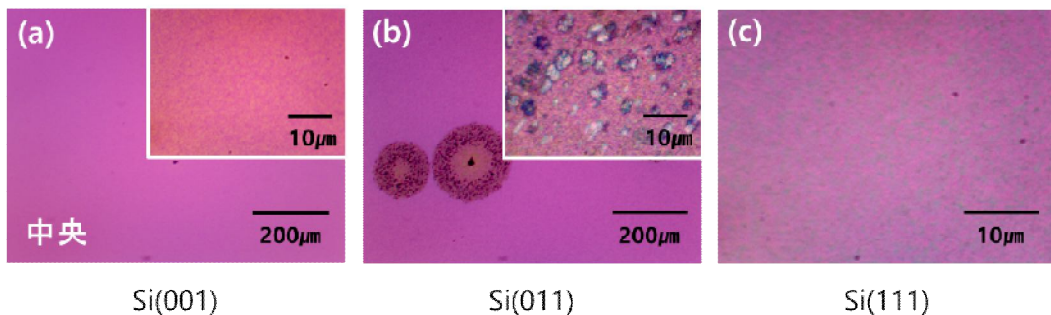


図 2-35 メタンガスとホスフィンガスの比が 10:1 で成長された試料表面

メタンガスとホスフィンガスの比が1:1のときの結果については温度変化の実験で前述した。図 2-36 は図 2-28 と同様である。表面には様々なマイクロサイズの構造が観察されるが、端からはマイクロ構造は観察されず、成長物が形成されていない領域が三角形などの模様になっている。これと似た傾向がメタンガスとホスフィンガスの比が 1:10 で成長を行なった試料からも現れる。

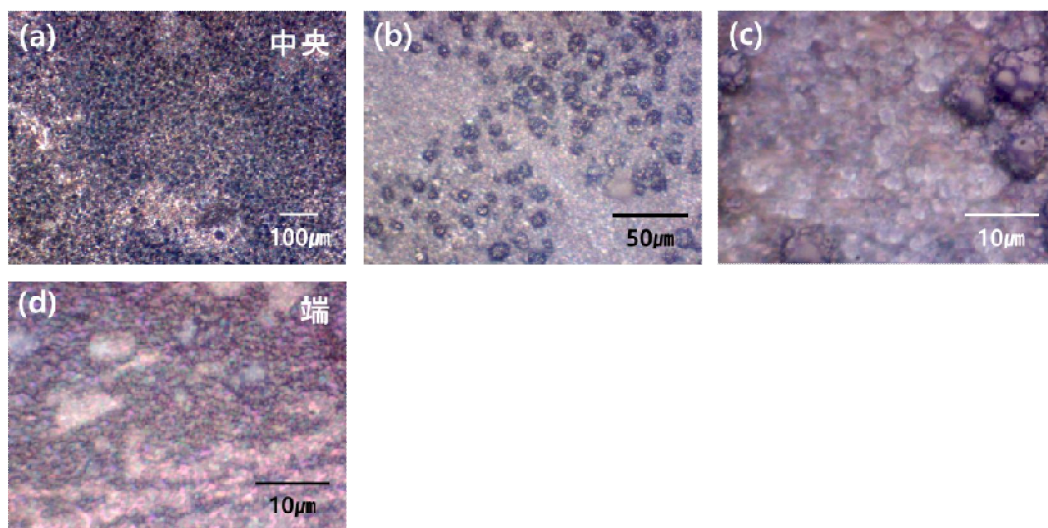


図 2-36 メタンガスとホスフィンガスの比が 1:1 で成長された試料表面

図 2-37 にメタンガスとホスフィンガスの比を 1:10 で成長実験を行なった試料表面の光学顕微鏡像を示す。試料の中央部分では球体が全体的に分布している。この黒い球体の大きさは数 μm ～約 $30\mu\text{m}$ の範囲に分布し、メタンガスとホスフィンガスの比が 1:1 で成長された試料から観察された球体より大きい。そして表面から透明な粒が観察されるが密度がメタンガスとホスフィンガスの比が 1:1 の試料より(図 2-36)少なくなっている。試料の端では三角形や四角形の跡が見られるなど、似た傾向を現す。

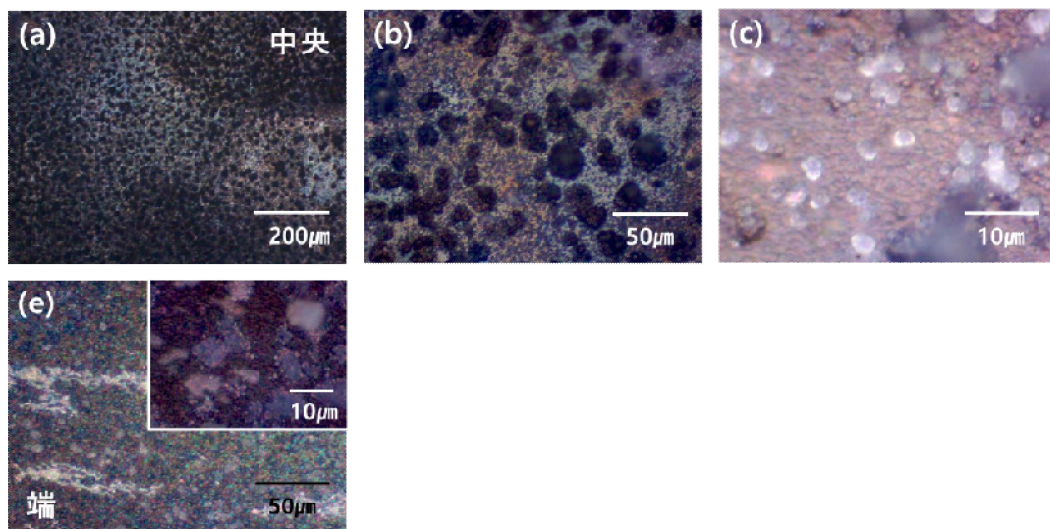


図 2-37 メタンガスとホスフィンガスの比が 1:10 で成長された試料表面

Si(001)基板を用いて成長を行なった試料の XRD 測定結果を図 2-38 に示す。メタンガスとホスフィンガスの比によって β -SiC ピークである約 41° でピークに変化が観察された。メタンガスとホスフィンガスの比が 10:1 以外の全ての試料から SiC のピークが観察される。SiC の形成をより確かにするため、ラマン測定による結晶構造の調査を行った。

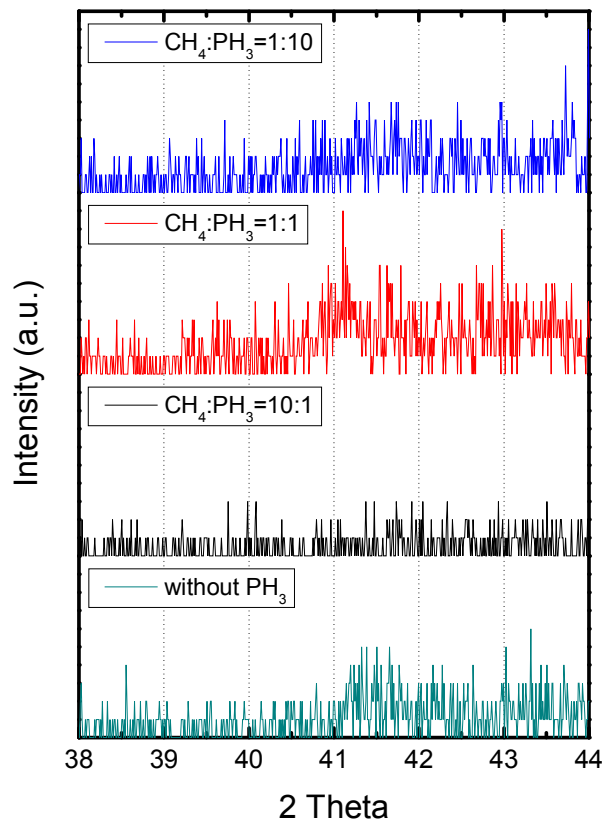


図 2-38 メタンガスとホスフィンガスの比による XRD 測定の結果

図 2-39 はメタンガスとホスフィンガスの比を変えて Al_4C_3 中間層をもつシリコン基板上に炭素膜を成長した試料のラマン測定結果を示す。すべての試料から炭素の特性ピークである G-ピークが観察され、表面に炭素膜が合成されていることがわかる。そして、メタンガスとホスフィンガスの比が 10:1 のときの試料のラマンスペクトルからシリコンピークが観察される。これはシリコンの拡散を示している。しかし、 750 cm^{-1} から 1000 cm^{-1} にわたって検出される非結晶 SiC[13] と $\beta\text{-SiC}$ のピーク[8]が観察されないことは XRD 測定の結果と一致する。また、図 2-40 はホスフィンガスの割合による G-ピークの位置の変化を示しており、ホスフィンガスの割合が小さいほど低端数に移動する。これはマイクロ構造ができることによって薄膜状での応力が緩和されたことを示している。このようなリンによる現象は Tsang によるダイヤモンド合成からも報告されて

いる。Tsang はホスフィンが増加するほど、薄膜が小さな結晶にわかれた、長距離規則度が減少すると報告している[14]。

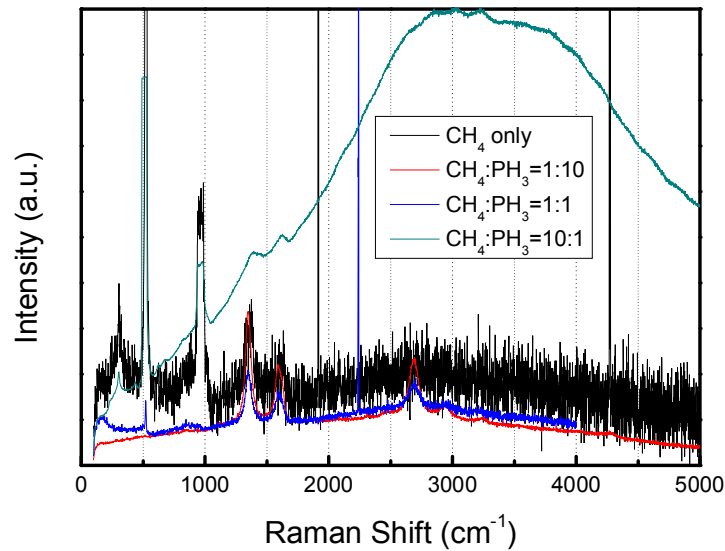


図 2-39 成長温度をよとの Al_4C_3 中間層上に炭素膜を成長した試料のラマン測定結果

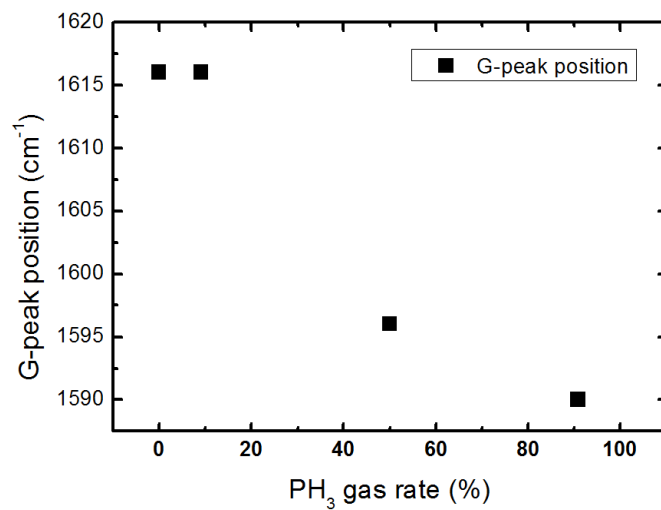


図 2-40 ホスフィンガスの割合による炭素膜の G-peak 位置の変化

Al_4C_3 中間層をもつシリコン基板上へのメタンガスとホスフィンガスの比による炭素系薄膜の

合成実験では、ホスフィンガスの割合が 50%以上で表面にマイクロ構造が観察された。これは従来の報告とも一致する現象であり、ホスフィンガスの割合が大きいほど薄膜の形成が難しいことを示す。一方、メタンガスとホスフィンガスの割合が 10:1 のときに炭素膜が形成され、SiC は形成されなかった。

基板からのシリコンの拡散問題を根本的に解決する方法として、サファイア基板を用いての実験を行なった。その結果、様々なマイクロ構造が観察されたシリコン基板とは異なり、平らな薄膜が形成された。

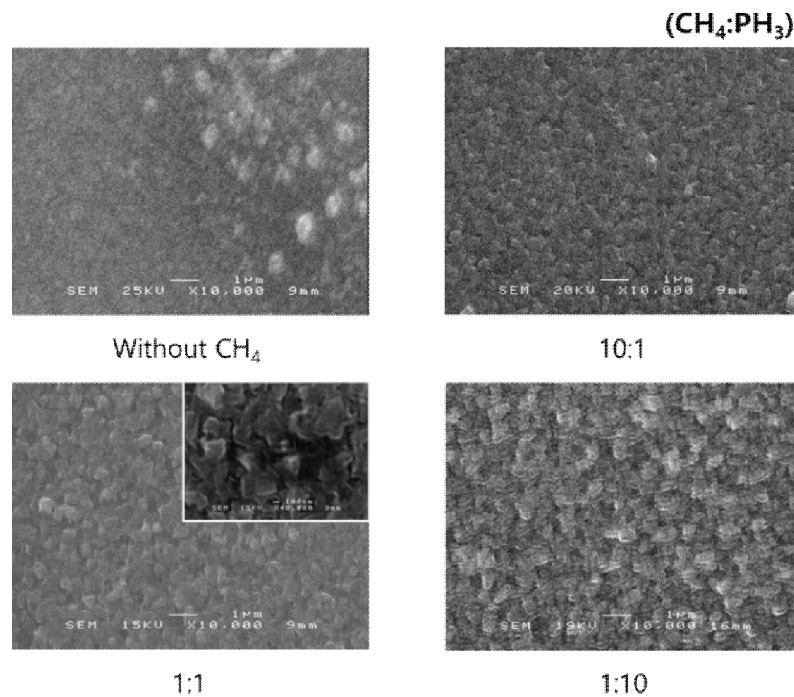


図 2-41 メタンガスとホスフィンガスの割合ごとの Al₄C₃/ Al₂C₃ 上の炭素化合物の表面 SEM 像

図 2-41 に成長温度 1150°Cでメタンガスとホスフィンガスの割合を変えて Al₄C₃ 中間層をもつサファイア基板上に炭素系薄膜の合成実験を行なった試料表面の SEM 像を示す。各図の下にはメタンガスとホスフィンガスの比を示してある。ホスフィンガスの比が増加するほど表面が粗くなっていることがわかる。滑らかな表面が結晶粒界ができ、ホスフィンガス比が増えるほど

結晶粒界の境界が鮮明になっているのが見られる。

ラマン測定結果からも一致する結果が観察された。図 2-42 にこの試料のラマン測定結果を示す。すべての試料から炭素膜が形成されていることを示す G-ピークが検出された。また、ホスフィンガスの割合が 50%、約 91% であった試料から約 2700 cm^{-1} のピークが検出され、この 2 D ピークからナノグラファイト構造になっていることがわかる。

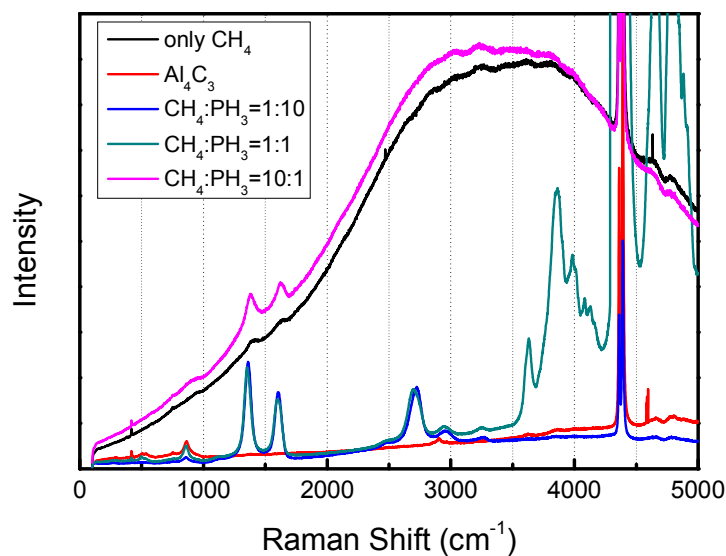


図 2-42 メタンガスとホスフィンガスの割合ごとの $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Al}_2\text{C}_3$ 上の炭素化合物のラマンスペクトル

2.3.4.3 形成されたマイクロ構造の評価

a. 糸状に形成された構造の評価

メタンガスとホスフィンガスの割合が 1:1 のとき、成長温度 1190°C で合成された試料の表面像を図 2-43 に示す。図 2-43 (a) から観察された直径約 $100\mu\text{m}$ の黒い構造を SEM を用いて観察したものを図 2-43 (b) に示す。SEM 像から、糸状の合成物で構成されていることが明らかになった。この糸状の合成物は直径約 $300\sim 600\text{nm}$ であった。

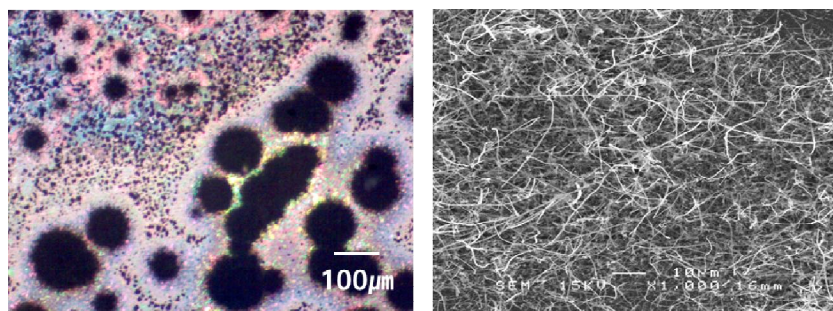


図 2-43 成長温度 1190°C、メタンガスとホスフィンガスの比 1:1 で $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Si}$ 上に成長した試料での線状のマイクロ構造の光学顕微鏡及び SEM 像

図 2-44 にこの糸状の構造のラマンスペクトルを示す。同じ構造の中でも測定領域によって二つのスペクトルが得られる。領域 1 では炭素ピークだけが観察され、炭素系の合成物であることがわかる。領域 2 ではシリコンピークと一緒に 750 cm^{-1} から 1000 cm^{-1} にわたっての非結晶 SiC のピーク[13]及び $\beta\text{-SiC}$ ピーク[8]が観察された。したがって、糸状の構造は領域によって成分と成分の結合状態が異なる合成物である。

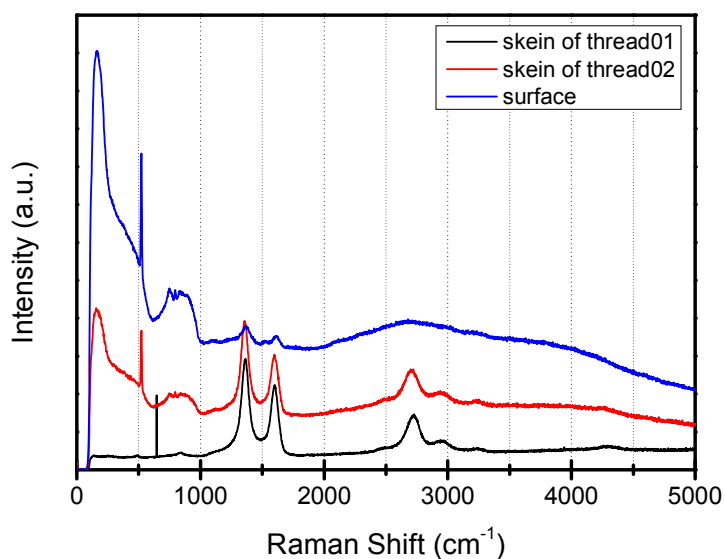


図 2-44 線状のマイクロ構造と表面でのラマンスペクトル

b. 球体に形成された構造の評価

図 2-45 に表面から観察された球体の光学顕微鏡像と SEM 像を示す。直径数 μm ~ $30\mu\text{m}$ の大きさをもつ球体が観察された。図 2-45 (c)のように、球体は直径約 $1\mu\text{m}$ 前後の棒状の構造が集まってできた構造であることがわかる。図 2-45 (b)の SEM 像のように、球体の中が詰まっている形の球体も観察される。

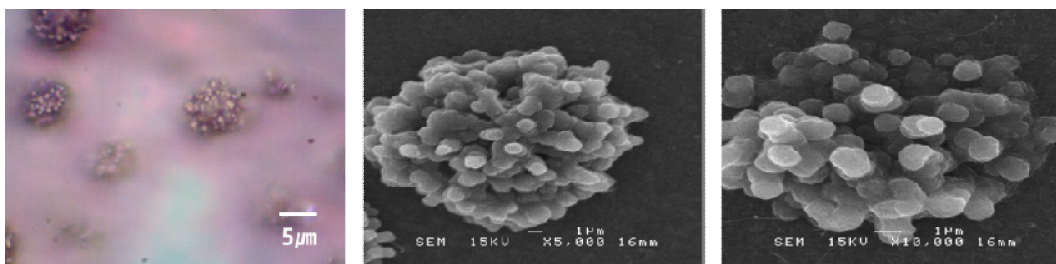


図 2-45 成長温度 1190°C 、メタンとホスフィンガス比 1:1 で $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Si}$ 上に成長した試料での球状のマイクロ構造の光学顕微鏡像及び SEM 像

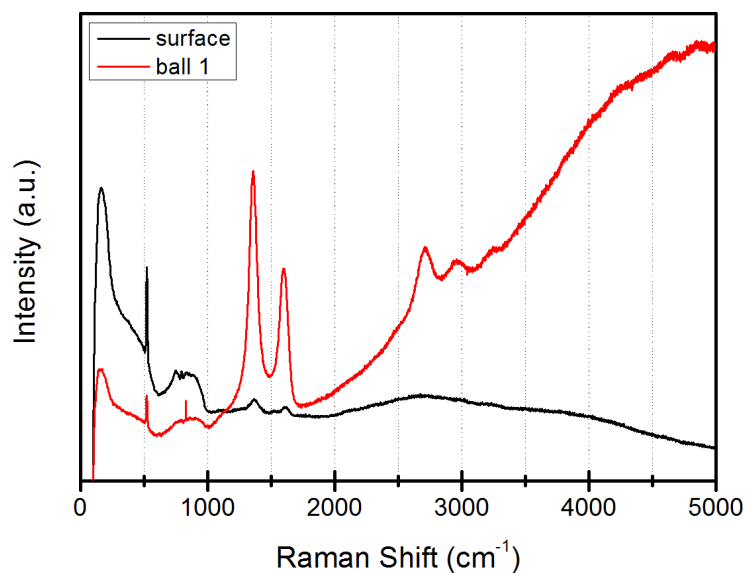


図 2-46 球状のマイクロ構造と表面のラマンスペクトル

図 2-46 に球体の結合構造を調べるためラマン測定を行った結果を示す。球体からも糸状の構造のように非結晶 SiC のスペクトルが観察された。しかし、 3000 cm^{-1} 以降で強度が増加し、 5000 cm^{-1} 付近($\sim 1.7\text{eV}$, 725 nm)に中心を持つ発光ピークが観察された。

c. Cubic 状に形成された構造の評価

図 2-47 に、図 2-45 で観察される球体間に存在する透明な結晶物を観察した結果を示す。図 2-47 (b)と (c)はこの透明な物質を SEM を用いて観察した結果であり、30000 倍に拡大した図 2-47 (c)から、透明な物質は Cubic 構造である結晶物ということがわかる。

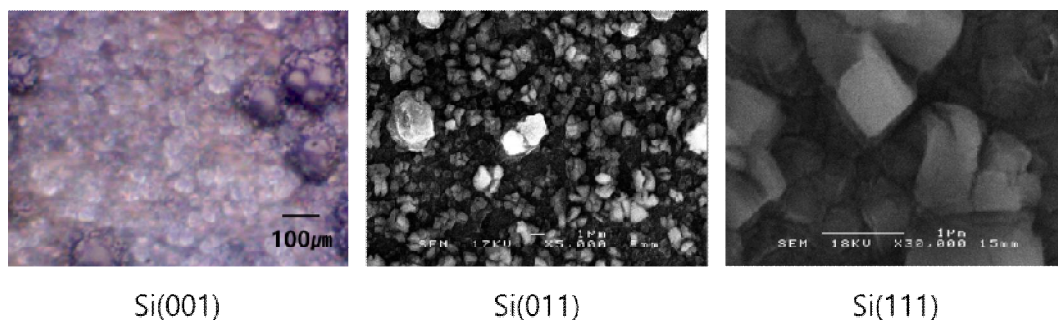


図 2-47 成長温度 1150°C 、メタンとホスフィンガス比 1:1 で $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{Si}$ 上に成長した試料での透明な結晶物の光学顕微鏡像及び SEM 像

この Cubic 構造は基板表面に配向性なく分布しているため、XRD 測定を用いた $2\theta-\omega$ 測定は不可能である。そのため、ラマン測定を用いて結晶性の評価を行った。図 2-48 に Cubic 構造物に焦点を合わせてラマン測定を行った結果を示す。ラマンスペクトルから、Cubic 構造が AICP 化合物であることがわかった。 2308 cm^{-1} で新たなピークが検出された。このピークは他の構造物からは検出されないピークで、この Cubic 構造に起因する。このピークは徳島大学電気電子工学科の直井教授の研究チームで報告された AICP のピークと一致する[15]。マイク

口構造形成により、新たな形態の炭素系化合物が合成できた。

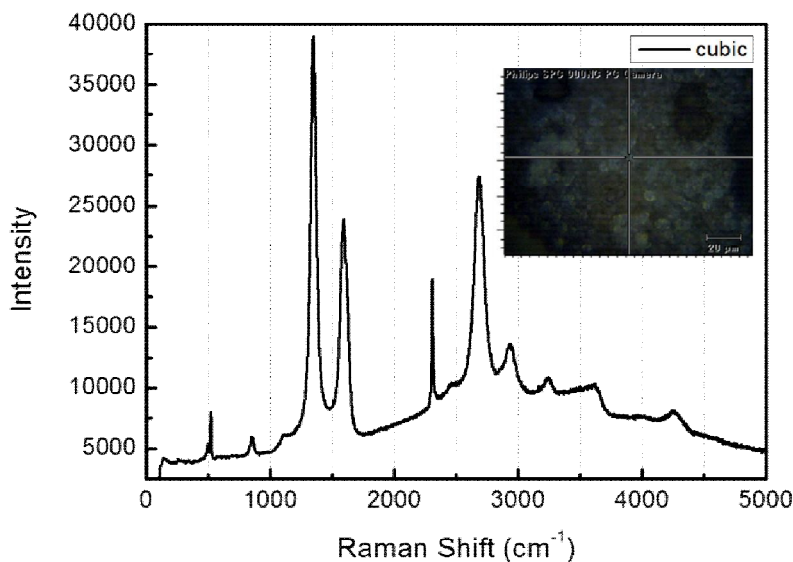


図 2-48 Cubic 構造のラマンスペクトル

d. 形成されたマイクロ構造の成分分析

様々な形態で観察されるマイクロ構造の成分を調査するため EDX 測定を行なった。図 2-49 に EDX 測定結果を示す。それぞれの形態が異なるマイクロ構造は成分比が異なっているのがわかった。図 2-49 (a)に糸状と球体のマイクロ構造、そして表面の EDX 測定スペクトルを示す。1.74keV でシリコンピークが観察される。マイクロ構造を構成する一つの成分であることを示す。そして、全ての試料から 0.525keV での酸素ピークが検出され、酸化していることがわかる。図 2-49 (c)に各ピークの数値を示す。この数値から得られる各マイクロ構造と表面の Al/Si 比を図 2-49 (b)に示す。構造によって Al/Si 比が異なることがわかる。したがって、同じ条件にも関わらず様々な形態の構造が形成されることは、成分の割合の違いによるものである可能性があると考えられる。

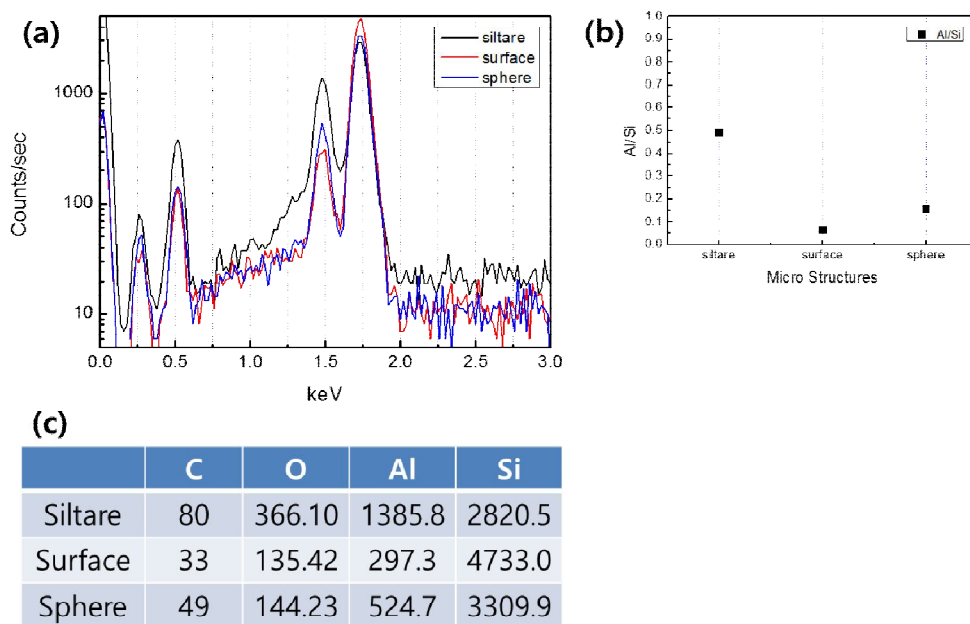


図 2-49 マイクロ構造による EDX 測定結果及び Al/Si 成分比

同じ成長条件で様々な形態のマイクロ構造の炭素系化合物が形成された。これらのマイクロ構造は基板及び中間層の変形により Si 及び Al を含んでいる。そして構造によって成分比が異なる。優れた特質をもつ AlSiC 及び AlCP のマイクロ構造の形成に成功した。

2.3.4.4 薄膜成長条件

Al_4C_3 中間層を用いて、炭素系薄膜形成における成長温度と原料ガス比の影響について研究を行なった。炭素膜が形成されるためには一定以上の温度が必要だが、高い成長温度ではシリコン基板からの拡散がおき、シリコンと炭素の結合が促進させる。また、ホスフィンガスは結晶構造を分けてマイクロ構造化する傾向がある。この実験から Al_4C_3 中間層を持つサファイア基板を用いて、成長温度 1150°C でホスフィンガスの割合が約 10% のときに、平らなリンを含有した炭素系薄膜の形成に成功した。

2.4 まとめ

本章では熱 CVD 技術を用いてリンを含有した炭素系薄膜形成の条件を確立するための実験を行なった。結晶性膜の成長に大きい影響を及ぼすと考えられる三つのパラメータ、成長温度、原料ガス比、基板について実験を行なった。

成長温度が高いほどメタンの分解率が高くなるため原料である炭素の供給が円滑になり炭素化合物の形成を促進させた。しかし、メタンガスの流量とは比例関係でないため、ここで使われた CVD 装置では 91sccm の流量が適切であった。ホスフィンガスは薄膜の多結晶化を招いてしまうため、50%未満で薄膜が形成する。最後に基板に対しては、シリコンの拡散問題があったため、 Al_4C_3 中間層を導入したサファイア基板上への炭素系薄膜の形成に成功した。

参考文献

- [1] F. Horie, Y. Naoi, and S. Sakai, Ext. Abstr. 16th Int. Conf. Crystal Growth/14th Int. Conf. Vapor Growth and Epitaxy, 2010, PA135
- [2] H. Jang, B. G. Lee and J. S. Lim, Clean Technology 10(4) (2004) 203
- [3] International Centre for Diffraction Data, Release 2000 Powder Diffraction File, JCPDS Card #73-1251
- [4] International Centre for Diffraction Data, Release 2000 Powder Diffraction File, JCPDS Card #75-0254
- [5] 九鬼 健, 徳島大学大学院平成 24 年度修士論文、「有機金属気相成長法によるリン化ゲルマニウムの薄膜成長に関する研究」
- [6] 日本表面化学会, 電子プローブ・マイクロアナライザ, 丸善 (1998)
- [7] R. N. Tarrant, O. Warschkow, and D. R. McKenzie, Vibrational Spectroscopy 41 (2006) 232-239
- [8] J. Wasyluk, T. S. Perova, S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, N. A. Feoktistov, and S. A. Grudinkin, Materials Science Forum 645-648 (2010) 359
- [9] G. M. Fuge, P. W. May, K. N. Rosser, S. R. J. Pearce, M. N. R. Ashfold, Diamond Relat. Mater. 13 (2004) 1442
- [10] K. Jiji, S. M. Soosen, C. Anoop, K. C George, AIP Conference Proceedings;10/20/2011, Vol. 1391 Issue 1, p576
- [11] International Centre for Diffraction Data, Release 2000 Powder Diffraction File, JCPDS Card #80-0018
- [12] S. Bhattacharya, A. R. Riahi and A. T. Alpas, Mater. Sci. Eng. A 527 (2009) 387
- [13] P. Colomban, Silicon Carbide - Materials, Processing and Applications in Electronic

Devices, In Tech (2011) p. 161

- [14] R. S. Tsang, P. W. May, M. N. R. Ashfold and K. N. Rosser, *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 1651
- [15] 北村 彩斗, 徳島大学大学院平成 26 年度修士論文、「 C_xP_y 薄膜への Al 添加効果に関する検討」

3. 炭素薄膜を用いた Buckling pattern の形成と評価

3.1 はじめに

現在、マイクロサイズやナノサイズの周期構造を作製するためにリソグラフィ技術が用いられている[1,2]。レジストを基板に塗り、露光作業を経て、現像液に浸す。これらのプロセスは、作製における多くの時間とコストを要する。

この実験では炭素化合物の成長実験中に、単純なアニール処理だけで高い周期性を持つ buckling pattern が形成させた。このようなパターン形成には 2 章で観察された次の二つの結果がきっかけになった。

一つ目は、Cu を用いた炭素膜の成長実験で観察された薄膜の剥離による表面上の半球構造の形成である。表面上への周期構造の形成は様々な分野で用いられている。本研究で観察された熱を加えるだけで表面上に構造が形成されるということは非常に興味深いことである。

二つ目は、基板上に形成される成長物が基板の結晶性に大きく影響されるということである。2 章でシリコン基板を用いた実験では形成された合成物がシリコン基板の結晶性と似ていることがわかった。

この二つの結果を組み合わせると多結晶である Cu 金属膜を結晶物である Al_4C_3 膜[3]に変えることによって周期構造の形成を試みた。

3.2 実験方法

Buckling pattern は CVD 技術を利用し、サファイア基板上に順に Al_4C_3 層と炭素層を成長し、その後、アニール処理をすることで形成した。

パターン形成プロセスの概略図を図 3-1 に示す。大きさ約 $15 \times 15 \text{mm}^2$ の c-面サファイア基板をアセトンとメタノールを用いて有機洗浄した後、CVD 装置に搬入した。最初に、結晶性の

Al₄C₃層をH₂雰囲気中で、成長温度1150℃でサファイア上に成長した。アルミニウム源と炭素源にはTMAとメタンガスをそれぞれ使用した。その後、図3-1(c)に示すように約3×3mm²のサファイアの粒の上に試料を裏返して乗せた。これは、試料台と試料の間にガスが流れる隙間を作るためである。この状態で、炭素層を4時間、N₂雰囲気中、成長温度1150℃で成長した。最後に、CVD装置から試料を取り出し、再び裏返してアニール処理を行った(図3-1(d))。アニール処理はH₂雰囲気中で、成長温度1000℃で2時間行った。

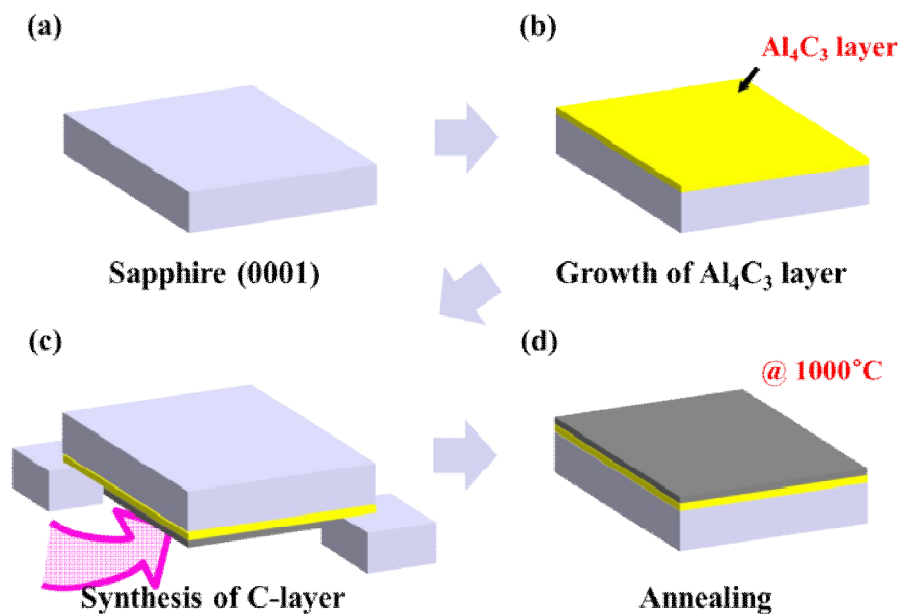


図 3-1 パターン形成プロセスの概略図

アニール処理後の試料表面を光学顕微鏡を用いて観察した。試料の複数の場所を、観察した光学顕微鏡像を用いて形成されたパターンの対称性を調べるためにFHT(Fast Hartley Transform)アルゴリズムを用いた2D-FFT(Two Dimensional-Fast Fourier Transform)分析を行った。また、表面の応力変化を波長532nmのダイオード励起固体レーザーを用いたラマン測定を用いて観察した。

3.3 Buckling pattern の評価

3.3.1 形態学的評価

図 3-2 に、 Al_4C_3 中間層を持つサファイア基板と Al_4C_3 中間層を持たないサファイア基板上に N_2 雰囲気中で炭素膜を成長し、 1000°C でアニール処理を行った試料表面の光学顕微鏡像をそれぞれ示す。この二つの試料では、それぞれ数百 μm ～数 mm サイズの構造が観察される。共通点としては、構造に中心部分があることと、構造の全体的な外観が円形になっているという点である。この中心部分から四方に複数の枝が伸びていくような形をしている。一方、異なる点としては、構造の大きさを挙げることができる。 Al_4C_3 中間層を用いた薄膜で観察される構造は、数百 μm のものも含んでいるが、多くの構造は直径数 mm で形成されている構造がほとんどである。これに対し、サファイア基板上に中間層を入れず成長した炭素層の場合、大きくても数百 μm の大きさである。また、形成された構造の形態も大きな違いを示す。 Al_4C_3 層がある試料では、一定の間隔で枝を形成し、枝同士がつながることで網のようなパターンを形成している。これに対し、炭素層のみの試料ではこのような傾向は見られず、中央部分で規則性なく四方に単なる細い線が伸びている構造を形成している。

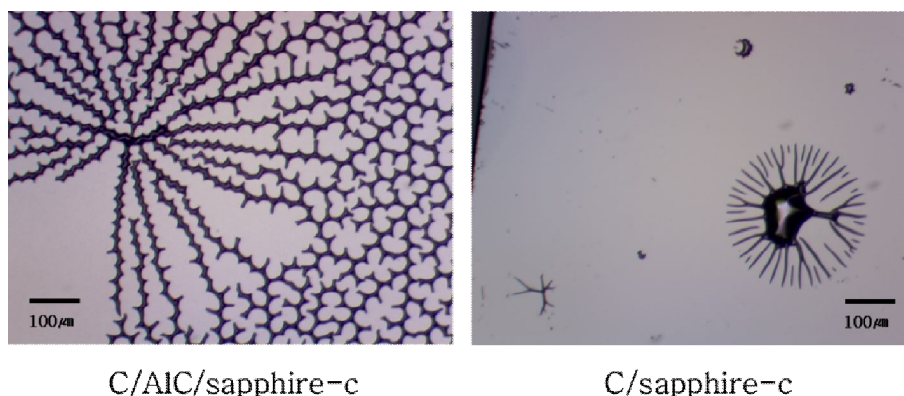


図 3-2 Al_4C_3 中間層の有無により形成された異なる Buckling pattern の光学顕微鏡像

Al_4C_3 中間層を挟んだ試料のパターンをより詳細に観察するために光学顕微鏡と SEM を用いて観察を行った。図 3-3 (a) は、構造の中心部分から約 $300\mu\text{m}$ 離れた領域におけるパターン

を 200 倍で観察した像を示している。低倍率では少し円形に見えた構造は、六角形に近い形をしていることがわかった。図 3-3(a)の左上が構造の中心方向である。左上から右下にパターンに沿って観察すると、一つの枝が二つに分かれるという興味深い現象が見られる。図 3-3 (a) に示した白い円は、各枝が分かれる分岐点を示しており、分割された方向を矢印で表示してある。この 3 つの矢印がなす角はほぼ 120° である。また、ほぼ一定の間隔を置いて分岐されていることがわかる。これらの規則性を維持しながら、拡張するパターンは、互いにつながり、六角形の cell に近いパターンを形成する。このパターンは、表面から高さ約 $3\sim 5\mu\text{m}$ 、幅約 $8\mu\text{m}$ で、アニール処理中に形成されたため、流した原料が既存の薄膜上に新たに形成されたとみなすには難しく、既存の薄膜が表面から浮いてパターンを形成していると考えるのが妥当である。SEM により観察した結果を図 3-3 (b) に示す。基板を切断し、盛り上がっているパターン部分の断面を観察した結果、これらのパターンが、予想通りに既存の薄膜が基板から剥がれてできたものであることを明確にした。

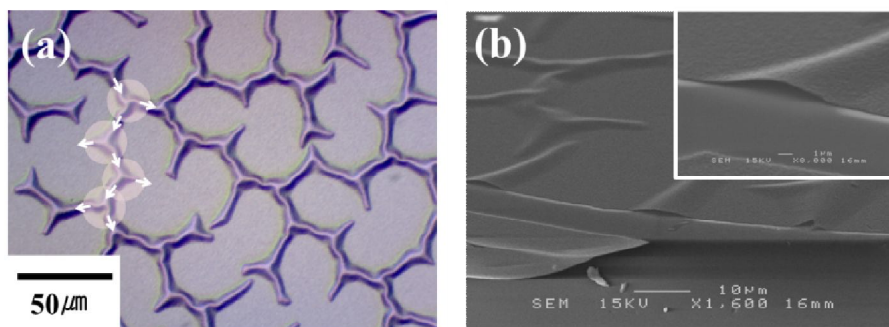


図 3-3 Al_4C_3 中間層を挟んだ試料の光学顕微鏡像と SEM 像

そして、常温でもこのネットワーク構造が自己形成されることが観察された。このネットワーク構造は、高温で形成された構造の端(平らな面と構造の境界面)から拡張されて形成された。図 3-4 は、高温で形成されたネットワーク構造と室温で形成されたネットワーク構造の境界部分を点線で示している。境界線を基準として右側に見えるパターンが高温のアニール中に形

成されたパターンであり、左はそのパターンから拡張され、室温で形成されたパターンである。
この2つのパターンは形成温度によって大きさが異なる。

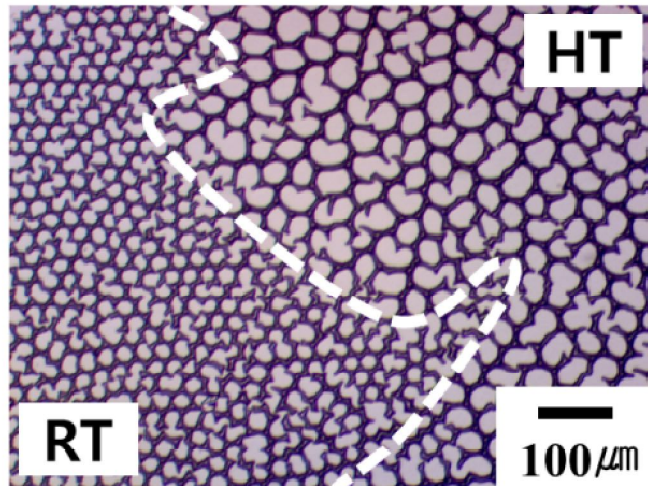


図 3-4 高温と常温で形成された Buckling pattern の境界部付近における光学顕微鏡像

3.3.2 ラマン測定を用いた薄膜の応力評価

これらのパターンの Buckling 現象は、以前から観察されていた現象で、その発生原因の一つは、基板と薄膜との間に生じる大きな応力差であることが知られている。これを確認するために、ラマン測定を行った。Hanfland の報告によると[4]、炭素膜の応力は graphitic で命名された炭素の G ピークの位置から評価できるという。単結晶である黒鉛のピークは 1580cm^{-1} で検出される。これを基準に高波数へのシフトは圧縮応力に対応し、低波数へのシフトは引っ張り応力に対応する。図 3-5 は、アニール前後の試料のラマン測定結果を示している。実線はアニール前に薄膜の表面から得られたラマンスペクトルであり、青い点線と赤い点線はアニール後に基板から剥がれてパターンを形成している部分と基板から剥がれた表面部分のラマンスペクトルを示している。アニール前、炭素の特性ピークである G-、D-ピークがそれぞれ 1600cm^{-1} と 1350cm^{-1} 付近で観察される。参考論文[5]と比較し、 1580cm^{-1} より高波数に位置していることから形成された試料が圧縮応力状態であることがわかる。アニール後、パターン部分と表面の両

領域の G-peak が低周波数側に移動していることが確認できる。図 3-5 左上の挿入グラフは、 $1520\text{cm}^{-1}\sim 1680\text{cm}^{-1}$ の領域のみを拡大し示してある。表面から浮いていない表面部分での G-peak は、 1596cm^{-1} に移動し、表面からはがれて六角形の型になっている部分(突出部分)は、 1592cm^{-1} に移動したことが確認できる。これらの傾向が表面全面にわたって同じであるかどうかを確認するために、ラマンマッピングを行った。

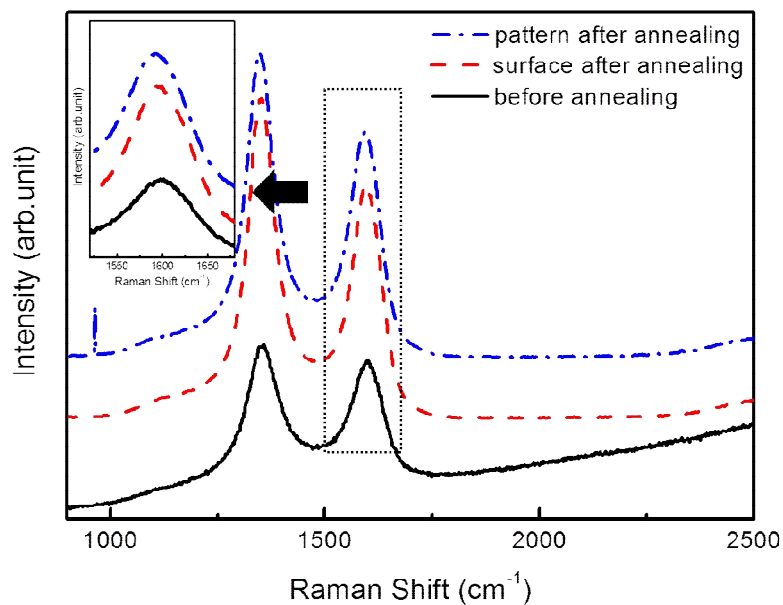


図 3-5 アニール前後におけるラマンスペクトル

図 3-6 は、構造の中心部分から $200\sim 300\mu\text{m}$ 離れた場所の光学顕微鏡像と、その領域における G-peak に対してラマンマッピングを行った結果を示している。それぞれのピークのシフト値を得るために、複数曲線フィッティングを領域 1000cm^{-1} から 1800cm^{-1} の間で 5 Voigt 関数を用いて実行した。 1340cm^{-1} 付近での炭素由来のピークである D-peak、 1580cm^{-1} 付近での G-peak、G-peak の端に位置する 1620cm^{-1} 付近での D'-peak、 1500cm^{-1} 付近での D''-peak[6]、そして 1200cm^{-1} 付近での I-peak[7]がピークフィッティングに含まれた。図 3-5 (b)の黒い(暗い)領域は低周波数を示し、赤い(明るい)領域は高い周波数を示す。この結果から、低周波数を

持つ領域が図 3-5 (a)の表面の光学顕微鏡像の線部分とよく一致していることがわかる。

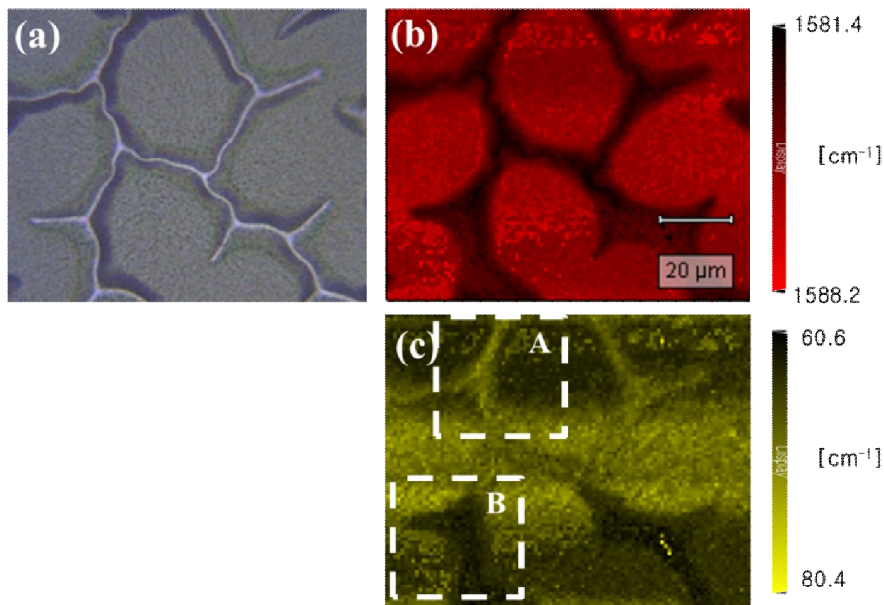


図 3-6 (a)構造の中心部分から離れた場所における光学顕微鏡像 (b) (a)の領域における G-peak の位置に対するラマンマッピング (c) G-peak の幅に対するラマンマッピング

このような応力の緩和は結晶性の質を向上させるため、結晶性の質を表す G-peak の幅についてもマッピングを行なった。図 3-6 (c)はその結果を示す。表面から剥がれ G-peak の幅が狭くなっていると予測した。しかし 図 3-6 (c)に示した破線で囲んでいる二つの領域 A、B では互いに反対の結果を示した。このような結果は剥がれている領域の幅と関係あると考えられる。これについての直観的理解を助けるため、図 3-7 に A と B の領域の断面図を示す。幅が狭く形成された A 領域のパターンはパターンのでっぺんと表面までが急傾斜になっているため、急に曲がっているパターンのでっぺん部分、表面との境界では応力の分布が広がる。それに対し B 領域では傾斜がなだらかであるため、応力の分布が狭い。これによって異なる反対の結果が得られたと考えられる。

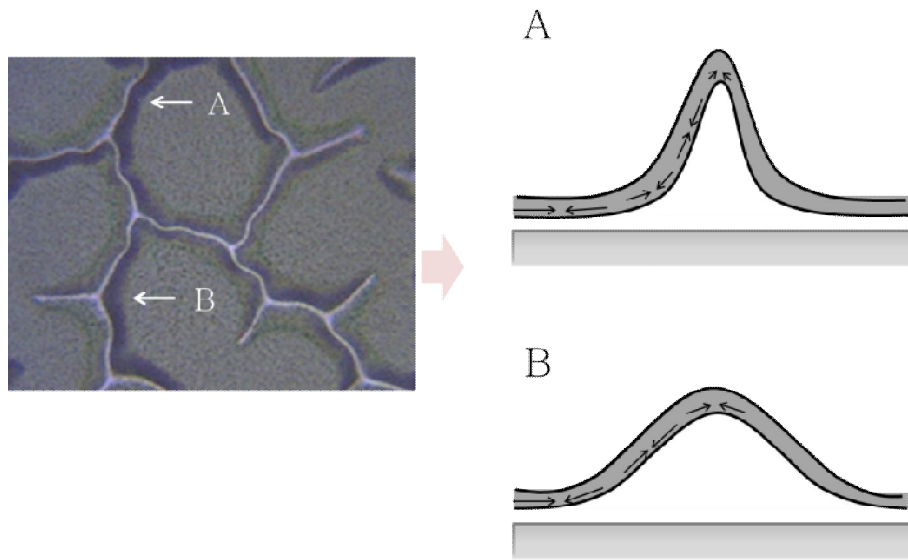


図 3-7 図 3-6(c)における A と B 領域での断面の概略図

3.3.3 FFT 分析を用いた pattern の周期性・対称性の評価

試料の複数の領域において異なる倍率で得た光学顕微鏡像を用いて 2D-FFT 分析を行った。図 3-8 (a)と (b)はそれぞれ、高温アニール中に形成されたパターンと、常温で時間の経過に応じて自己形成されたパターンの 200 倍の光学顕微鏡像を示している。各図の右上の挿入図は、その光学顕微鏡像の 2D-FFT 分析結果を示している。それぞれのパターンは、異なる方向に違う周期性を示している。図 3-8 (a)の挿入図が示すように、高温で形成されたパターンは 45° 、 110° 、 173° 付近で周期性を示すピークが観察される。これとは対照的に、常温で形成されたパターンでは 4.5° 、 65° 、 131° 付近でピークが観察される。周期性を示す二つのピークの間隔がなす角は、パターンが形成された温度と大きさには関係なく、ほぼ 60° で形成されており、このパターンが正六角形対称性を持つことを示している。各光学顕微鏡像の下に 2D-FFT 分析時に使われた光学顕微鏡像の Gray Value 値の周期性方向での断面をグラフで示した。それぞれのグラフは光学顕微鏡像の中の黄色い破線で示した部分に対応する。図 3-8 (a)の下にあるグラフは高温で形成されたパターンの 45° での Gray Value 値を示している。ピークの周期が約 $36\sim 39\mu\text{m}$ である。これと同様に、常温で形成されたパターンの

2D-FFT 結果からも 65° 方向での光学顕微鏡像の Gray Value 値を図 3-8 (b)の下に示した。

周期は約 19~22 μm である。

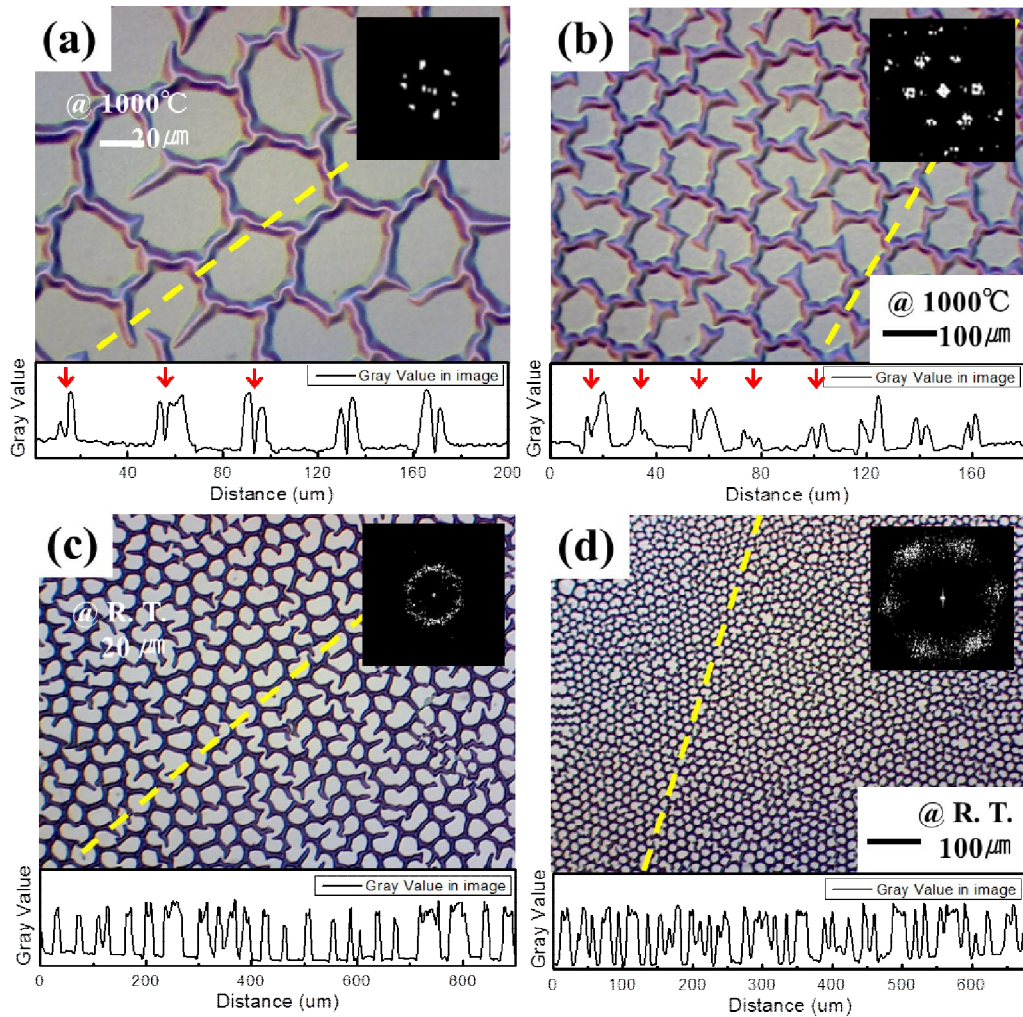


図 3-8 倍率の異なる光学顕微鏡像とその 2D-FFT 分析結果と Gray Value 値

図 3-8 (c)と (d)は、それぞれ、高温で形成された大きなパターンと、室温で形成された比較的小さなパターンの 50 倍率での光学顕微鏡像を示している。図 3-8 (c)に示したように、高温で形成されたパターンは、高倍率で現れた周期性を現す点が様々な方向に広がって円状になっているのがわかる。この変化は、高温で形成された大きなパターンが多結晶のように狭

い領域では一つの高いヘキサゴナル構造を持ち、それぞれの領域に応じて対称性の向きが異なることを示している。室温で形成された小さなパターンも、対称性を現す点が高温のときよりも広がっているが、ヘキサゴナル対称性を維持していることがわかる。そして、小さなパターンは全領域にわたって高いヘキサゴナル対称性を持つ。この特性は、パターンを大量生産する時の利点となる。

図 3-9 にそれぞれの 2D-FFT の周期性が現れた方向における逆空間の断面グラフを示す。左のグラフは高温で形成されたパターンの 45° での逆空間断面を示し、右のグラフは常温で形成されたパターンの 65° での逆空間の断面を示す。赤線と青線は 200 倍率像の FFT 結果から得られたグラフで、黒線とエメラルド色の線は 50 倍率像の FFT 結果から得たグラフである。高温で形成されたパターンの 200 倍率像から得た FFT 結果のグラフから $0.00523 / \mu\text{m}$ の比較的狭い幅を有する、中心約 $1/\lambda_1 = 0.02658 / \mu\text{m}$ ($\sim 37.622 \mu\text{m}$) にピークが観察される。常温で形成されたパターンの 200 倍率像から得た FFT 結果のグラフから $1/\lambda_3 = 0.04501 \sim 0.05202 / \mu\text{m}$ ($19.223 \sim 22.217 \mu\text{m}$) の間の値を持つピークが観察される。しかし、低倍率、50 倍率の光学顕微鏡像から得た 2D-FFT 結果はピークの位置がずれているのがわかる。高温で形成されたパターンは $1/\lambda_2 = 0.036260 / \mu\text{m}$ ($\sim 27.57 \mu\text{m}$) にシフトしており、常温で形成されたパターンは $1/\lambda_4 = 0.08413 / \mu\text{m}$ ($\sim 12 \mu\text{m}$) にピークの中心が現れる。これは低倍率の光学顕微鏡像によって分解能が低下したためだと考えられる。各写真は同じピクセルで倍率だけを変えたため、200 倍率のときの 1 ピクセルは $0.34374 \mu\text{m}$ を示し、50 倍率のときは $1.043 \mu\text{m}$ を示すことから 3 倍の差が生じる。それを勘案すると周期性に対しては変化がないとみなすことができる。したがって、対象性の変化だけに注目し、その原因について調査を行った。

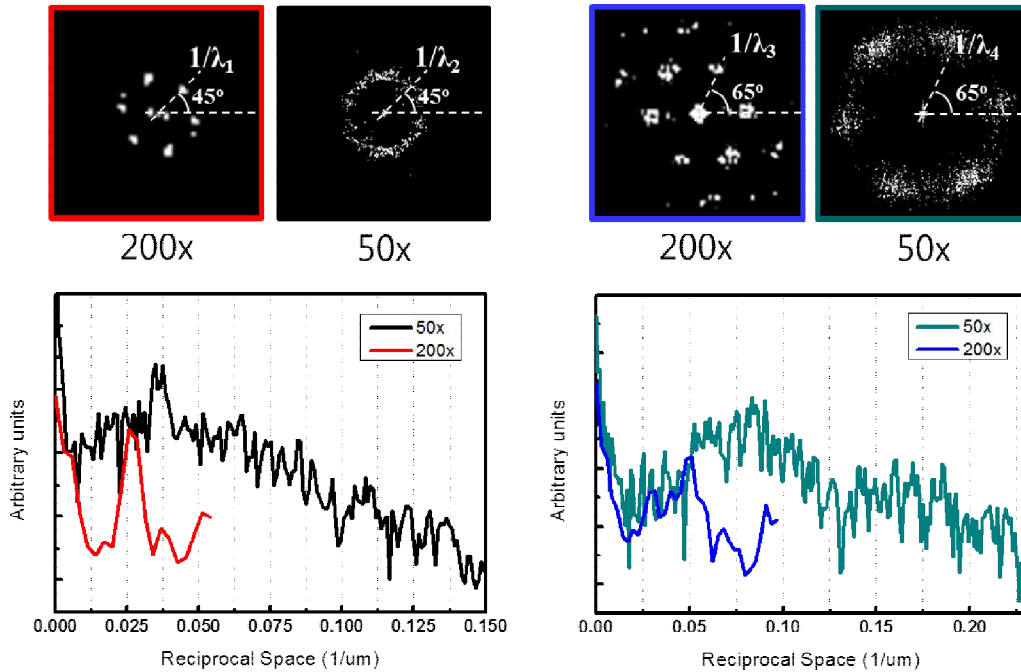


図 3-9 2D-FFT の周期性が現れた方向における逆空間の断面グラフ

パターンと基板の結晶性との関係調べるために、図 3-10 に示した表面の光学顕微鏡像を用いて部分的 2D-FFT 分析を行った。図 3-10 (a) は、常温で形成された小さなパターンの FFT 結果を示している。図 3-10 (b) ~ (f) は、高温アニール中に形成された大きなパターンの FFT 結果を示している。これらの結果の数値データを表 3-1 に示した。前で述べたように、高い温度で形成された大きなパターンは、領域に応じて二つの方向に配列されたヘキサゴナル対称性が観察された。これらのパターンと基板の対称性との角度差を $\Delta\theta$ とし、表 3-1 に示した。大きなパターンの場合、二つの方向のヘキサゴナル対称性が観察される。これらの数値データをもとに、図 3-10 (g) と (h) に関係性を示した。高温で成長された大きなパターンの場合、基板であるサファイア結晶性と比較して $10^\circ(50^\circ)$ または $24^\circ(36^\circ)$ 回転したヘキサゴナル対称性が観察された。一方、小さなパターンは 35° 回転した対称性のみが観察された。

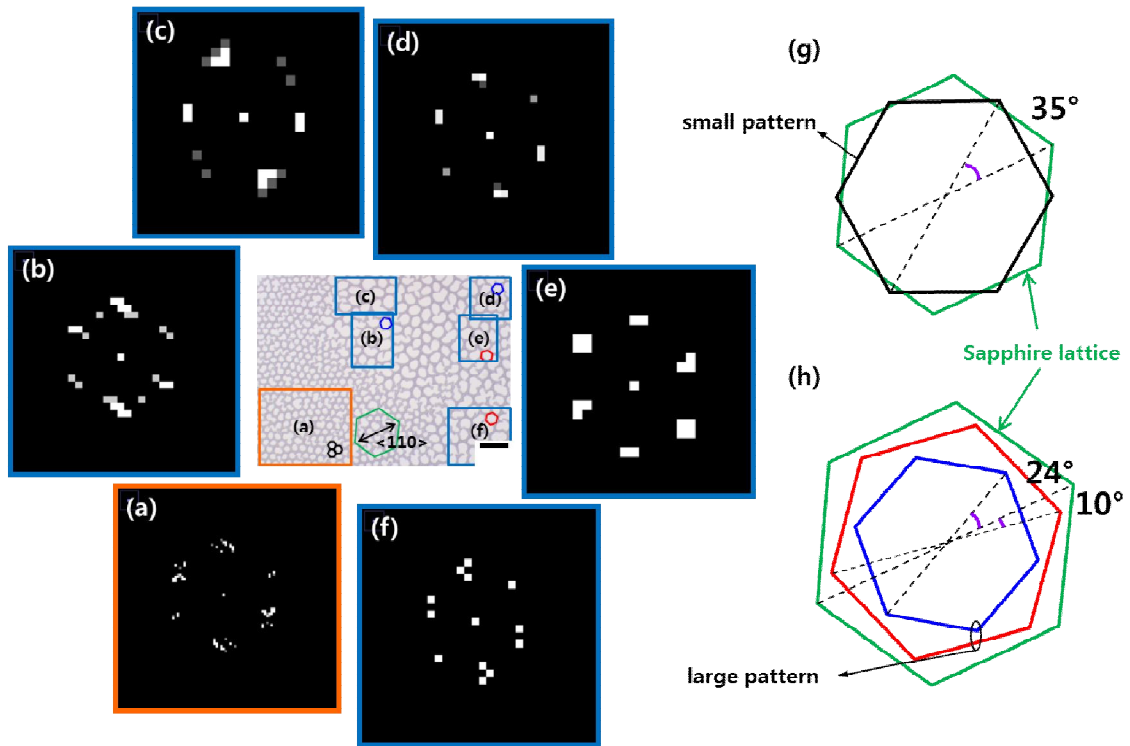


図 3-10 図 3-4 の光学顕微鏡像を用いた部分的2D-FFT 分析結果と
サファイア結晶性との相互関係

表 3-1 形成パターンの FFT 結果の数値データ

Peak	Sapphire substrate	RT	1000 °C					
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	
1	5	29.05	15.95	41.15	33.69	13.95	38.66	
2	65	90.00	89.34	114.70	98.13	85.27	103.28	
3	125	150.95	155.12	184.73	164.05	147.39	170.76	
$\Delta\theta$		24.05	10.95	36.15	28.69	8.95	33.66	

3.4 Buckling pattern の形成メカニズムについての考察

本節では、この研究で形成されたパターンと、今までに報告されたパターンとの間での形態

的な違いについて詳しく比較を行う。そして、さらに詳しい考察を通しパターン形成メカニズムを明らかにし、パターンの制御に関わるパラメータについて考察を行なう。

3.4.1 従来の Buckling pattern との比較・対照からの評価

ここでは、簡単なアニール処理を用いて自己形成された高いヘキサゴナル対称性を持つパターンを作製し、今までに報告されたパターン形態について合成条件について比較することで違いを明らかにする。

これまでに報告されたパターンは、大きく straight-sided pattern、曲線を含む複数の形状のパターン、そして不規則なネットワークパターンに分かれる。これらのパターンの具体的な形態と特性は以下の通りである。まず、C. Coupeau[8]と S. J. Yu[9]等によって報告された straight-sided pattern は薄膜のエッジ効果によって形成される。図 3-11 (c)に示したように、薄膜の端と垂直な方向に直線パターンが端から形成されて伸びていく。この時、直線パターンは臨界分岐点で曲線の形に変化し、ランダムな方向に展開する。次に、J. Colin によって報告された circular blister[10]、Moon 等によって報告された telephone cord[11]のように曲線を含むパターンである。これらのパターンは薄膜の中央から発生し、図 3-11 (a)と(b)のように全面に拡張せず、形成されるパターンにはサイズの限界がある。最後に、ネットワークパターンは全面に均等に分布して拡張していくが、形成されたパターンは形態的に非常に不規則である。図 3-11 (f)は A. Pundt により報告されたネットワークパターンである[12]。たとえば cell サイズ、分岐点で分割される分岐数などがランダムであると報告されている。また、図 3-11 (d)は S. J. Yu により報告されたパターンであり、ここでもランダムな形になっているのがわかる。

一方、本研究でのヘキサゴナルネットワークパターンはアニール処理中に telephone cord のように基板の中央から buckling pattern が発生するが、straight-sided pattern のように直線パターンが形成される。また、分岐点ではランダムな方向に展開し、曲線の形に変化せず常に分岐角度が 120° を持つ二つの直線パターンに分かれる。このように直線形態を維持しながら、

一定距離に到達すると、分岐点を形成しながら基板全面に広がっていくので、2 次元的に周期的なヘキサゴナル形を持つネットワークが形成される。

この実験は結晶性に沿って剥がれる薄膜をイメージして行ない、基板の対象性と同じ対象性のパターンが得られた。これは、従来の報告の実験条件を比較することで明らかになる。表 3-2 に 従来の報告で使われた基板、薄膜、薄膜形成方法、パターンの形などを示した。本研究データも一緒に載せて比較を行なった。従来の多くの研究では非結晶物である DLC 膜や、金属膜を用いていた。従って、本研究での対象性が高いパターンの形成は結晶物である Al_4C_3 膜によるものだと言える。

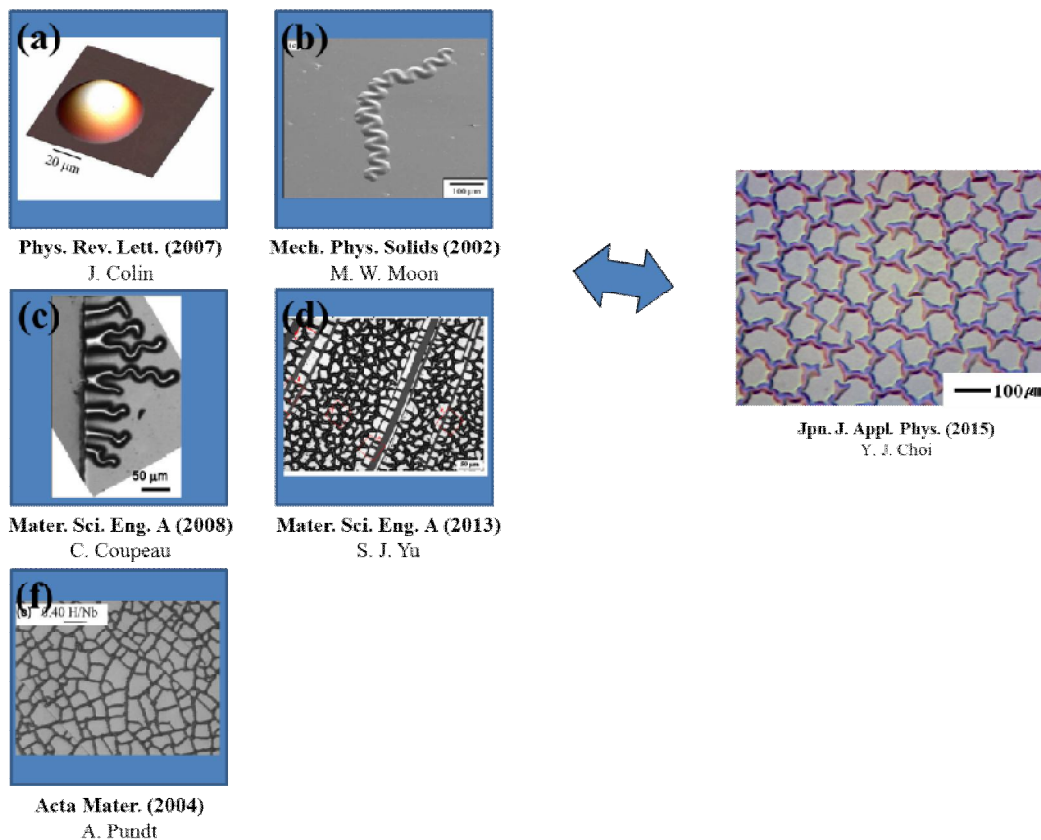


図 3-11 これまでに報告された Buckling pattern と本研究との比較

表 3-2 報告された従来の研究と本研究の実験条件

	Phys. Rev. Lett. 99, 046101 (2007)	Mech. Phys. Solids 50, 2355 (2002)	Mater. Sci. Eng. A 483, 617 (2008)	Mater. Sci. Eng. A 583, 123 (2013)	Acta Mater. 52, 1579 (2004)	Jpn. J. Appl. Phys. 54, 105502 (2015)
Substrate	Silicon	Glass	Silicon	Glass	Bisphenol-polymer carbonate	Sapphire
Film	Gold	DLC (Diamond like carbon)	Stainless	Ta	Niobium(Nb) Pd(10nm)/Nb/Pd(10nm)	C/Al₄C₃
Method	PVD (Physical Vapour Deposition)	r.f. sputter	Sputtering	Sputtering	Sputtering	Thermal CVD
Shape	Circular blisters	Telephone cord	(edge) straight-sided pattern (over 30~40 μm) extended random direction	Straight-sided, Irregular network	Non-regular	Hexagonal network

3.4.2 Buckling pattern の制御パラメータ

ここでは、特徴的に現れた周期的パターンの形態、大きさについての考察を通しパターンの制御に影響するパラメータについて考察を行なう。

まず、本研究で現れた2種類のパターンについて考察する。いくつかの場所でのFFT分析結果である図3-10 (a)から (f)とその数値データを示す表3-1の結果から形成されたパターンが特定の方向性だけを持つことが確認できる。そして、形成された buckling pattern がサファイア結晶構造と図3-10 (g)と (h)のような関係を持つことも確認できた。高温で形成されたパターンと、室温で形成されたパターンは、大きく二つの方向性に分けられ、サファイアのような対称性を持つパターンと、サファイアに対して約 30°回転しているパターンに分けることができる。

前で述べたように、本研究で観察される高い周期性を持つパターンは使われている結晶物により生じると推測している。サファイア基板の対称性から 30° 回転している対称性も結晶物から生じたと考えることができる。そこで基板によって応力を受ける薄膜と Al_4C_3 の結晶構造に対して考察を行った。本研究で成長している Al_4C_3 は ICDD-JCPDS XRD Data Sheet 50-0740にあるヘキサゴナルの $\delta\text{-Al}_4\text{C}_3$ である。 Al_4C_3 の格子定数は 3.408Å で、サファイアの格子定数 4.785Å と大きく異なるため、サファイアと Al_4C_3 の格子がずれている可能性が高い。そこで、格子不整合率の計算を行った。計算には次式[13]を用いた。

$$f = \frac{d_{\text{sub.}} - d_{\text{film}}}{d_{\text{film}}}$$

ここでの f は 格子不整合率、 d_{sub} は基板の格子定数、 d_{film} は薄膜の格子定数である。

図3-12はサファイア基板の格子構造と Al_4C_3 の格子構造を重ねて表している。黄色がサファイア基板の格子構造であり、水色が Al_4C_3 の格子構造を示している。格子不整合率の計算から、 Al_4C_3 がサファイアに対し 30° ずれている場合にもっとも格子不整合率が小さくなることがわかった。計算には、図3-9に太いオレンジ色と青色で示したサファイア基板の(11 $\bar{2}$ 0)面と Al_4C_3 の(10 $\bar{1}$ 0)面が用いられ、18.9%の格子不整合率値を得た。従って、サファイア基板上に

成長した Al_4C_3 は、サファイアに対し 30° 回転していると考えられる。そして、これによって高温でバックリングが発生するときに、サファイアもしくは薄膜である Al_4C_3 の結晶性に沿って応力がかかるからであると考えられる。

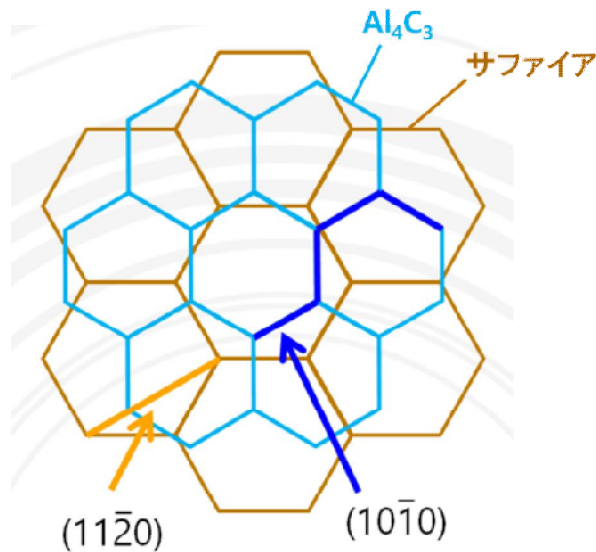


図 3-12 サファイアに対し 30° 回転している Al_4C_3 との格子構造

次に、パターンの大きさについて考察を行なう。この実験からも大きく二つの大きさのパターンが観察され、形成温度がことなる。一つは高温で形成されたパターンで、もう一つは常温で形成されたパターンである。この温度によってパターンの大きさが決まったと考えられる。材料は熱が加えられると膨張する。膨張は材料によって異なり、どのくらい膨張するかを示すのが、熱膨張係数である。サファイアは $8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であり[14]、 Al_4C_3 は $18 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ である[15]。ある温度での膨張が起きた材料の長さ l は次式で計算できる。

$$l = l_0(1 + \alpha t)$$

サファイアと Al_4C_3 の常温と 1000°C での材料の格子定数を求め、格子不整合率を求め、表 3-3 に示した。その結果、常温とアニール温度である 1000°C の間では 1% の格子不整合率の

差がある。この差によってパターンの大きさに差が生じたと考えられる。

これらの考察から、パターンの形態、大きさを制御するためには基板と結晶性膜の間の格子不整合率が最も重要になることがわかる。

表 3-3 常温と 1000°Cでの格子定数と格子不整合率

	a (Å)		lattice mismatch rate (%)
	Sapphire	Al ₄ C ₃	
R. T.	4.785	3.408	~18.9%
1000°C	4.837	3.492	~20.0%

3.4.3 Buckling pattern の形成メカニズム

3.4.2 で考察した事実から次のようなパターン形成メカニズムを考えることができる。3.4.2 で計算したように、サファイア基板とその上に形成した Al₄C₃ 薄膜の間の格子不整合率は常温で 18.9%である。しかし、この試料は 1000°Cでアニールされる。サファイアと Al₄C₃、それぞれの物質の熱膨張率が異なるため、1000°Cでの格子不整合率は 20%に増加する。これにより、図 3-13 (b)に示したように、薄膜がより大きな応力を受け、応力が集中する部分から膜が剥がれる原因となる。アニールにより剥がれた部分は応力が緩和され、表面に接している部分との応力の差が生じる。薄膜は、この差をなくすため、先に剥がれた部分からどんどん周りに剥がれていき、その方向は応力の原因である格子に沿った方向となる。アニールが終了した後に常温に戻っても、構造が形成された部分は平衡状態を保つが、構造がある部分とない部分の境界は、応力の差が残っているため非平衡状態となる。この応力の差をなくすためにパターンはまた図 3-13 (c)に示したように伸びていく。しかし、高温時のようなエネルギーがないため、伸びる速度は非常に遅く、格子不整合率も異なるため、形成される構造の大きさも異なる。

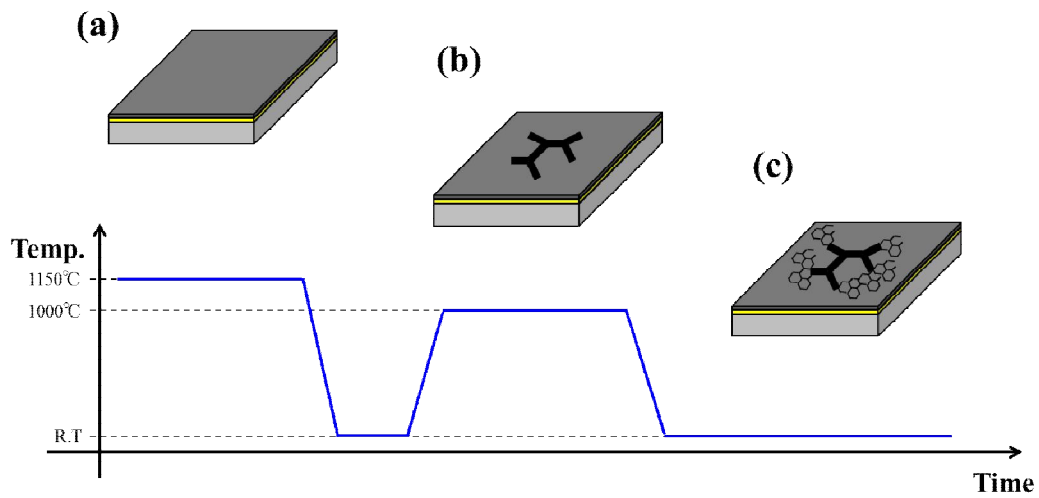


図 3-13 パターン形成メカニズムの概略図

3.5 まとめ

結晶物を用い高い対象性を持つ Buckling pattern を簡単なアニールプロセスを通して自己形成させた。2D-FFT 結果では実験使われたサファイア c 面基板の結晶性と同様のヘキサゴナル対象性が確認できた。このように大面積に周期的に形成された 2 次元パターンは光学格子のような光学デバイスに応用が期待される。さらに、基板に使われたサファイアは透明であるので、パターンのリフトオフ過程を省略してそのまま使用できるという利点もある。これは従来の多くの時間と費用を必要とするリソグラフィ技術の代わりとして期待される。

参考文献

- [1] R. K. Annabattula and P. R. Onck, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 033517
- [2] A. Malachias, Y. Mei, R. K. Annabattula, C. Deneke, P. R Onck and O. G. Schmidt, *Nano* (2008) 1715
- [3] F. Horie, Y. Naoi, and S. Sakai, *Ext. Abstr. 16th Int. Conf. Crystal Growth/14th Int. Conf. Vapor Growth and Epitaxy*, 2010, PA135
- [4] M. Hanfland, H. Beister, and K. Syassen, *Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes*, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 12598
- [5] E. D. Corro, M. Taravillo, and V. G. Baonza, *Nonlinear strain effects in double-resonance Raman bands of graphite, graphene, and related materials*, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 033407
- [6] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner and U. Poschl, *Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information*, *Carbon* **43** (2005) 1731
- [7] R. Al-Jishi and G. Dresselhaus, *Lattice-dynamical model for graphite*, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 4514
- [8] C. Coupeau, *Mater. Sci. Eng. A* 483-484 (2008) 617
- [9] S. -J. Yu, H. Zhou, M. -G. Chen, X. -F. Zhang, and Y. -J. Zhang. *Mater. Sci. Eng. A* 583 (2013) 123
- [10] J. Colin, C. Coupeau, and J. Grilhe, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 046101
- [11] M. W. Moon, H. M. Jensen, J. W. Hutchinson, K. H. Oh, and A. G. Evans, *J. Mech Phys. Solids* 50 (2002) 2355
- [12] A. Pundt, E. Nikitin, P. Pekarski, and R. Kirchheim, *Acta Mater.* 52 (2004) 1579
- [13] C. J. Rawn and J. Chaudhuri, *Advances in X-ray Analysis* 43 (1999) 338

[14] Single Crystal Sapphire, kyocera pamphlet

[15] V. Turkevich, A. Garan, O. Kulik, and I. Petrusha, Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing, Springer (2004) p. 335–343

4. 総括

炭素原子だけで合成された従来の炭素材料より優れた特性を持つリンを含有する2元化合物を合成する基礎研究を行った。高温、低圧での黒鉛化を防ぐため、従来に用いられているプラズマ CVD の代わりに、比較的簡単に原料ガスだけを流し低温で合成が可能である熱 CVD 方法を導入した。そのため、熱 CVD を用いて薄膜が合成する条件を確立する必要があった。本研究では、熱 CVD を用いたときに、物質の合成に大きく影響するだろうと考えられる三つのパラメータ、合成温度、原料ガスであるメタンとホスフィンガスの比、そして基板を変えて実験を行った。そして、次のことが明らかになった。

- (1) 成長温度が増加するほどメタンの分解率がよく、膜の形成が増える。しかし、メタンは分解するのにある程度の反応領域に滞留が必要ため、メタンの量と化合物の間は比例関係ではない。本研究で使われた装置では 1100°C から 1150°C の間で、91sccm の流量が最適である。
- (2) ホスフィンガス比が多くなることで成膜の結晶が割れて多結晶化が生じる。膜の成長には 50% 未満のホスフィンガスの割合が適切である。
- (3) シリコンの拡散を根本的に防ぐには、サファイア基板が最適であり、炭素の吸着を容易にするために Al_4C_3 中間層を用いたものが適切である。

上の合成条件を確立する実験を通し、リンを含有する炭素系薄膜合成に成功した。

成膜の実験の際、サファイア基板から剥がれて表面に構造を形成する現象と、成膜は基板の結晶性に大きく影響されるという事実から、結晶性を用いて表面に周期的 buckling pattern を形成する方法を発見した。ここで用いられたサファイア基板 c 面と炭素化合物の一つである Al_4C_3 層の結晶構造と同様の Buckling pattern が得られた。大面積にわたって規則的に形成

されるこの 2 次元パターンは透明なサファイア基板にあるためリフトオフ過程をもたずそのまま光学格子のようなデバイスへの応用が期待される。さらに、結晶性の薄膜および基板を用いた規則的パターンの形成技術は従来のリソグラフィ技術の代わりになると期待される。

今後の課題

本研究は熱 CVD を用いた炭素系薄膜の合成研究を行い、大きく二つの成果を得た。一つ目は熱 CVD を用いた炭素系薄膜の合成条件を確立したことである。二つ目は合成実験中に観察された現象を用い、基板表面上に 2 次元周期的構造を形成したことである。この実験、それぞれが薄膜の合成と周期的構造形成における基礎的研究になったが、これらの実験結果を土台に今後どのように導いていくか考えざるを得ない。

ここでは、それぞれの結果における今後の課題をまとめてみた。

2 章で扱った成長条件を確立する実験からは、原料ガスを変化させて結晶性のリンを含有した炭素薄膜を得るため実験を続けて行う必要がある。この実験では炭素とリンの原料ガスとしてメタンとホスフィンを用い、初めて熱 CVD を用いて薄膜形成を行った。そして、炭素膜が合成される成長温度、ガス比、基板について検討することができた。しかし、この実験は始まりに過ぎない。より適切な原料ガスを調べるのに次の段階を踏む必要がある。

一番目にこの研究で形成された薄膜をより厚く合成する必要がある。この実験で合成された炭素系薄膜が非常に薄いと考えられる。そのため、合成された薄膜のより詳細な物性を調べるためにはある程度の厚さの膜が必要である。二番目は詳細な物性を調べることである。原料ガスとしてメタンとホスフィンを用いたときにどのような炭素膜が形成されるかについて明らかにすることができる。三番目はそのデータを基に原料を変化させた実験から原料の影響について明らかにしていくことである。原料ガスはそのガスが分解するメカニズムも異なるため、より反応がよく起きる効率的な原料ガスが見つけると期待できる。

3 章で扱った周期的パターンは、FFT 結果からも光学応用に用いられると期待された。光学応用に用いるためには、一番目にパターンの大きさ調整を通し、光の波長に近い周期的構造を形成する必要がある。大きさに関する考察で取り上げられた格子不整合率とパターンの大きさの関係を明らかにする必要があると考えられる。格子不整合率を変化するために、同じ材

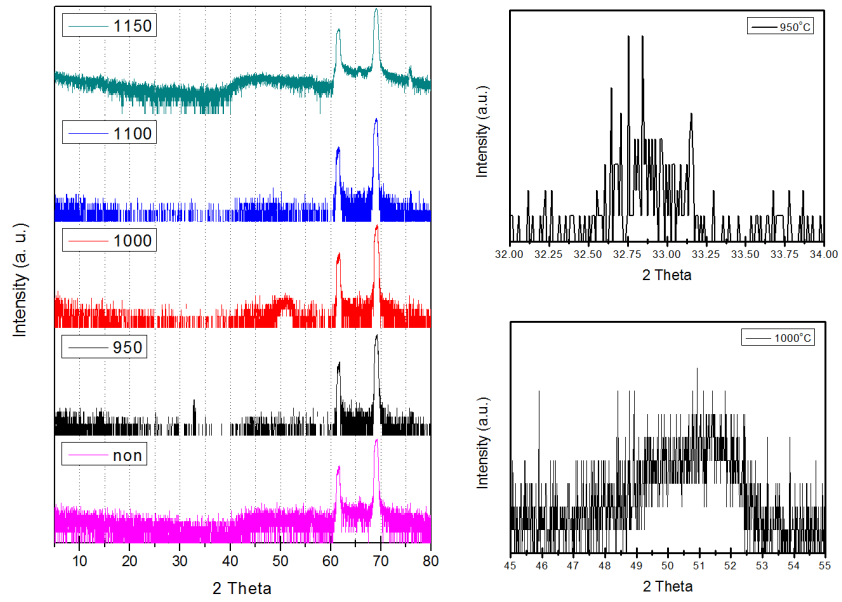
料で温度を変化させるか、材料を変えるかで調整できる。

二番目は、周期性の質を高めるために、用いられている中間層及び炭素膜の質を高める必要がある。これは周期がより小さくなっていくにつれて影響力が大きいと考えられる。

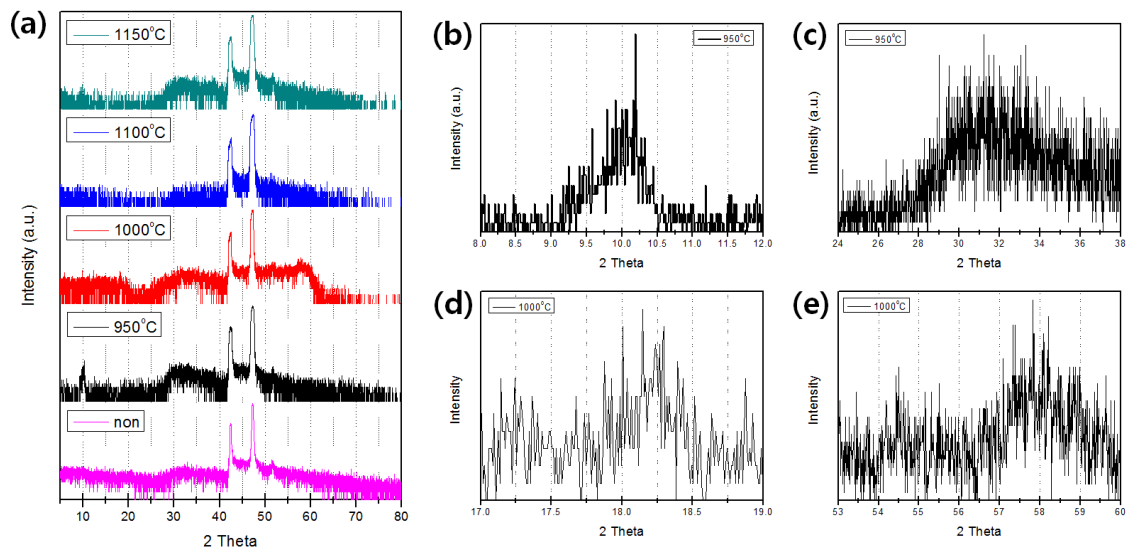
この過程を通して、さらに応用に一步近づけると考える。そして、研究が進んでいくことにつれて、上述の応用だけではなく、より広い分野での応用を生み出せると期待できる。

付録 A:

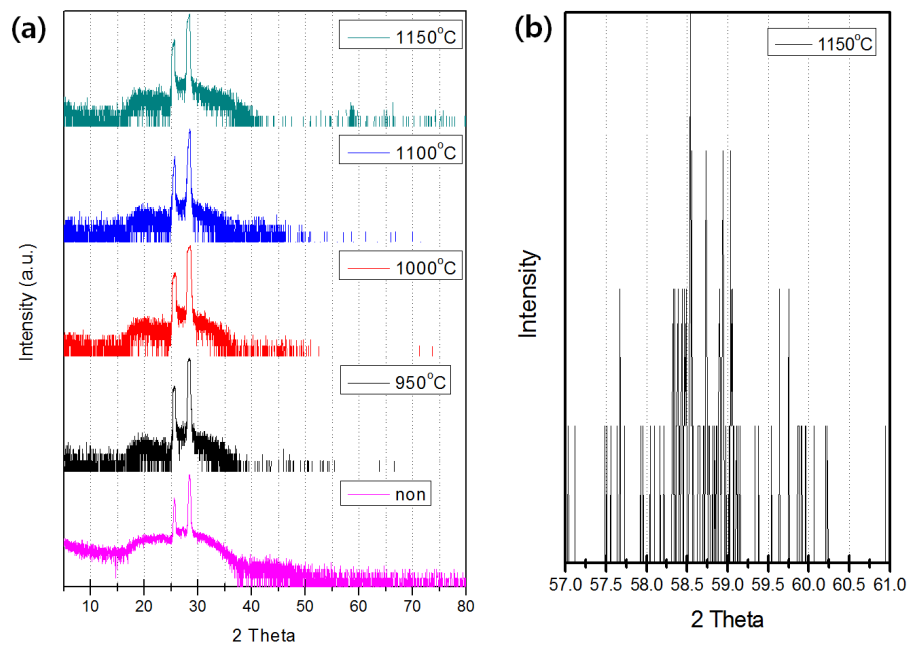
異なる合成温度でそれぞれのシリコン基板上に合成した炭素薄膜の XRD 測定結果



Si(001)基板



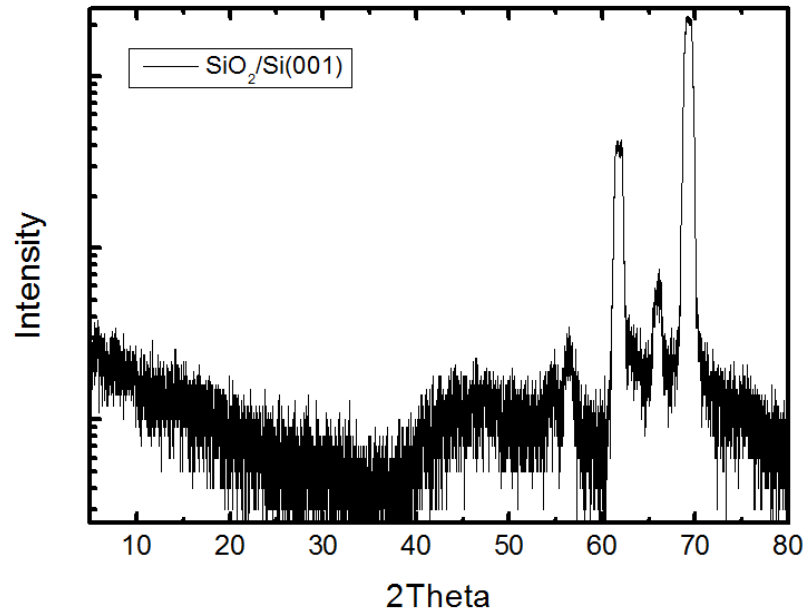
Si(011)基板



Si(111)基板

付録 B

シリコン基板上に SiO₂ の蒸着を行った後の XRD 測定結果



謝辞

本研究において、研究に励むよう様々な測定装置も使えるようしてくださったり、様々な助言を与えてくださったり、生活面でも研究に集中できるよう御配慮いただきました徳島大学工学部電気電子教授 工学博士 直井美貴先生に深く感謝申し上げます。

論文作製及び研究において、あるときは厳しく、あるときは優しく、適切な御教示と御鞭撻を与えてくださった徳島大学工学部電気電子准教授 富田卓郎先生にも深く感謝申し上げます。

本研究を気にかけていただき、様々な助言をくださった徳島大学工学部電気電子教授 酒井士郎先生、徳島大学工学部電気電子准教授 西野克志先生にも深く感謝申し上げます。

本学位論文の作成において、日本語の修訂や卒業発表においていろいろ助言してくださったり、研究室でなんの不便なく過ごせるよう御配慮いただきました直井・富田研究室の皆様にも深く感謝申し上げます。

このページを借り、徳島で留学生活をする間、出会った大切な、心の支えになってくれた人たちにも感謝を示したいと思います。まず、自ら留学生たちの日本のお父さんになってくださって、いつも気を遣ってくださり、関心をもってくださった徳島大学名誉教授 英崇夫先生に深く感謝申し上げます。先生の暖かさを励みにすることで、つらいときも頑張れました。

そして、日本語授業を通し日本語や日本の文化を教えてください、徳島大学国際センター准教授橋本智先生に御礼申し上げます。先生の授業で学んだ敬語によって敬意を持ったある言葉でコミュニケーションを行えるようになりました。論文の書き方も先生の授業で丁寧に教えていただきました。講義では様々な国の友達を作ることができ、とても楽しく過ごせました。それは励みになり、直面していた困難を乗り越える力になりました。これらのすべてに対して、重ねて深く感謝申し上げます

あるときは、英語の先生、あるときは友達として、一番困難な時に励ましてくれた Leminh Luc

氏にも感謝します。7年間、楽しい時間を共に過ごした Rachel Nathan 氏, Maeda Erina 氏, Kapun 氏, Takuya 氏に深く感謝申し上げます。

複数学位 (DD) プログラムや交換留学プログラムあるいは留学で共に過ごした韓国の留学生の皆様にも深く感謝申し上げます。とても励みになり楽しく留学生生活を過ごすことができました。

最後に、今までずっと支え、励まし、信じてくれたお父さん崔承国とお母さん朴好順、両親に深く感謝申し上げます。ここまでこれたのも二人の暖かい愛ある支えがあったからです。そして、困難な状況でも信じてくれた弟、崔準成に感謝申し上げます。