

## 調査報告

## ヨーロッパにおけるニューダイヤモンド気相合成の最近の進展

Recent Development on CVD Synthesis of New Diamond in Europe

光田 好孝\*

Yoshitaka MITSUDA

## はじめに

ニューダイヤモンドとは、ダイヤモンドと類似の構造をもち、機能性材料として有望視されている、ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素などの材料群を指す。特に、結晶性ダイヤモンドの気相合成法が1980年代初頭に日本において確立されて以来、ダイヤモンドのもつ特異な物性をさまざまな応用に利用しようとして、世界的に注目を集め現在に至っている。初期には硬質薄膜として切削工具等への応用が考えられ、一応の成果をあげてきたが、現在では電子物性を利用した半導体デバイス材料への応用を目指した各種の研究が進められている。特に、広い面積をもつ単結晶薄膜の形成を目指したヘテロエピタキシャル成長に関する研究が、近年盛んになっている。筆者は、薄膜形成に用いる反応性プラズマに関する研究を、ダイヤモンドをはじめとする無機薄膜を中心として行っている。ダイヤモンド膜は熱力学的非平衡状態で気相より合成されているため、プラズマのもつ非平衡性を十分に活用したプロセスといえる。反応性プラズマの制御技術は半導体技術の発展とともにますます重要となっており、ダイヤモンドはこの研究に適した対象といえる。

今回、フランスで開催された「ダイヤモンド1996」と銘打った合同国際会議、フランス CNRS 固体電子物性研究所および英国ヘリオット・ワット大学を訪問し、ダイヤモンド結晶を中心とするニューダイヤモンド気相合成に関するヨーロッパにおける最近の動向について調査する機会を得た(1996年9月8日~20日)。ヨーロッパにおけるダイヤモンド気相合成の起源は古く錬金術の時代までさかのぼることができ、特にダイヤモンド炭素膜(透明硬質非晶質炭素膜)の研究では長い伝統がある。近年注目を集めているヘテロエピタキシャル成長の技術も、1992年に発表されたヨーロッパでの研究成果であり、現在も高品質の単結晶薄膜を目指した研究が精力的に行われている。

\*東京大学生産技術研究所 第4部

## ダイヤモンド1996

第5回ニューダイヤモンド科学及び技術国際会議(5th International Conference on New Diamond Science and Technology, ICNDST5)と、第7回ダイヤモンド、ダイヤモンド状及び関連物質に関するヨーロッパ会議(7th European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Materials, DF96)との合同国際会議、通称ダイヤモンド1996が、9月8日~13日まで開催された。

ICNDSTは、日本のニューダイヤモンドフォーラムが1988年に世界に先駆けて開催したダイヤモンドに関する国際会議で、日米欧で順番に回すことになっている。1994年に神戸で開催されたICNDST4を受けて、はじめICNDST5は米国で開催の予定であったが、米国側の事情で集客力のあるDF96との合同によりヨーロッパで開催されることになった。DFは、1990年に始められた会議で、ヨーロッパの各国内でのダイヤモンドに関する国際会議がないために、ヨーロッパでの唯一のニューダイヤモンドに関する会議として、毎年多くの参加者を集めている。今回と同様に合同でハイデルベルグで開催されたダイヤモンド1992では、参加者が600名を数え、これまででのダイヤモンドに関する国際会議での最大の参加者数となっている。このDFは第1回以来ヨーロッパ各地の風光明媚なところで開催されており、今回は190を越す古城があるロワール川沿いの中心都市トゥールでの開催であった。

講演申込数は450件を越え、発表辞退等を考えると実際の講演発表件数は380件程度であったものと思われる。参加者は35カ国より406名で、参加者の多い順に、英国71、米国60、ドイツ56、日本46、フランス37、ロシア24、イタリア11、その他10名以下が12カ国であった。日本からの参加者はハイデルベルグでの参加者(55名)よりやや少ないものの、それに近い参加者数があった。この数は、100名以上から大幅に減少した米国と比べて日本のこの分野のアクティビティが決して低下していないことを示している。

今回の会議では、ダイヤモンド膜の半導体デバイスへの

実用化に向け、さまざまな観点からの発表が行われた。たとえば、単結晶ダイヤモンド膜成長については、シリコン(100)面上への(100)膜の高配向成長、白金(111)面上への(111)膜の高配向成長などの発表があり、また、半導体物性については、リンまたは窒素ドーピングによるn型半導体ダイヤモンドの成長などの発表があった。これらの研究により、半導体デバイスの実用化に向けて、この数年で大きな進歩があったことがうかがえる。また、基礎的な研究にも目が向けられており、特に、配向成長に関連した、初期成長時の核生成現象を捉えようという試みのさまざまな発表が行われた。ヨーロッパにおけるダイヤモンド膜のデバイスへの実用化に向けた研究の幅広さが印象的であり、研究の裾野の広さ、さまざまな分野からの研究者の参加など、日本との違いを改めて感じさせられた。ダイヤモンド以外の関連物質に関しては、炭化ケイ素、立方晶窒化ホウ素、窒化炭素などの講演がいくつかはあったものの、全体にダイヤモンド膜に集中していた。これも、ダイヤモンド膜を実用化して、この分野の将来に向けた基盤固めをしたいという意図の現れと思われる。

#### 固体電子物性研究所

フランス南西部のアルプスの麓の都市グルノーブルは、第二次世界大戦後に大学や研究所群が次々と建設されてきた都市であり、日本でいえばまさにつくば学園都市のようなところである。これらの研究所の一つである固体電子物性研究所は、CNRSとジョセフ・フーリエ大学によって共同運営され、シリコンをはじめとする半導体や準結晶などの幅広い材料の電子物性に関する研究を行う組織である。どちらかといえば、物理的な観点からの研究が主流であり、61名の研究者、17名の博士課程大学院学生などからなっており、グルノーブルの中では比較的小規模の研究所といえる。

その中で、アン・メアリー・ポノット博士をはじめとするダイヤモンドの研究グループを訪問した。このグループでの研究は、単結晶成長を目指したダイヤモンドの初期成長過程に関する研究とデバイス応用を目指したドーパダイヤモンド膜の電子物性に関する研究に取り組んでいる。来年のDF97の組織委員会メンバーでもあるポノット博士は、初期成長時における基板表面の変化をレーザー光の反射・散乱という観点で捉え、モデルとの比較によりダイヤモンドの成長過程を考察している。また、表面増感ラマン散乱法を用いて、堆積初期に形成される物質をsemi-in-situに同定する試みが、トーマス・ロペス・リオス博士らのグループによってなされている。この研究により、ダイヤモンドが成長する以前にポリアセチレン状の物質が堆積することが確認されている。これは、筆者のダイヤモンドの核発生点に関する研究からの推論と一致するものであり、非

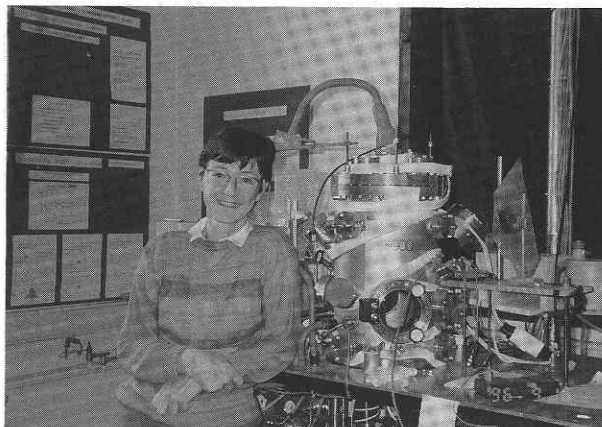


写真1 in-situ 初期堆積物観察装置を備えたフィラメント CVD 装置とポノット博士

常に勇気づけられる結果であった。この研究内容について、今後、リオス博士と相互に頻繁に情報交換することを約束し、互いの今後の発展を誓い合った。一方、アレン・デネヴィル教授のグループは、ダイヤモンド膜の半導体物性の研究に取り組んでいる。ボロンドープダイヤモンド膜をホモエピタキシャル成長させ、これを用いて電子デバイスが形成されている。得られたデバイスの高温動作性能などを調べており、実用化可能なデバイス形成技術が完成されつつあることが伺われた。商品化のためには、やはり広い面積に単結晶膜を成長させることが必要であることが強く感じられた。

研究所内でのダイヤモンド研究に対する熱意は非常に高いものではあったが、フランスの景気・失業率などの問題もあり、ダイヤモンド研究の継続が難しくなっているようであった。この数年新たな商品化がなかなか進まないため、日本でも同様の問題を抱えており、今後早い時期にブレイクスルーが生まれることが望まれる。

#### ヘリオット・ワット大学

英国スコットランドの首都であるエジンバラ郊外に位置する、ヘリオット・ワット大学化学科のフィリップ・ジョン教授率いるダイヤモンド膜研究グループを、続いて訪問した。ヘリオット・ワット大学は、エジンバラの中心より車で30分ほどの郊外へ10年ほど前に移転したため、広大な敷地となり、現在も拡張工事がなされている。数多くの寄宿舎やビジネススクール用のロッジなどもある構内を散策していると、まさに英国的庭園の中を歩いているような気分になる。エジンバラより北部のスコットランドには半導体産業が数多く立地しており、これらの企業とヘリオット・ワット大学工学部との共同研究が数多くなされている。また、文学部では日本文学研究も盛んに行われており、日本語ワープロも学内で利用でき、ジョン教授の名刺には日

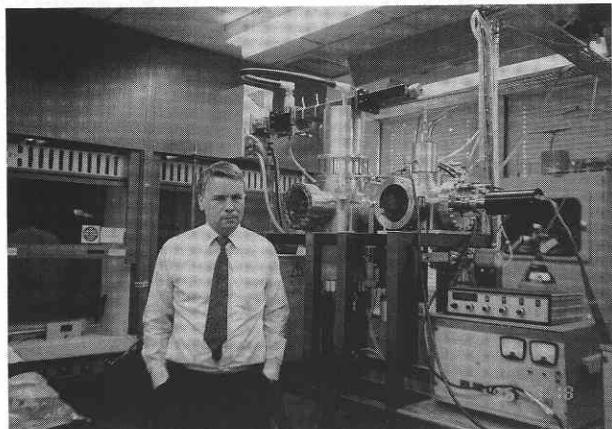


写真 2 エンドランチ型マイクロ波プラズマ CVD 装置とジョン教授

本語でも名前や住所などが記載されている。

ジョン教授のグループは、マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いて、シリコン上へのヘテロエピタキシャル成長を主体とした研究を行っている。作成された CVD 装置は、4 インチのシリコンウエハーを連続的に堆積チャンバーに送る機構を備え、量産を考慮に入れた構造となっている。6 kW のマイクロ波出力を 2 種の伝搬モードにより伝搬させこれらの重畳により均一な円筒状のプラズマを発生させる装置も、堆積膜の均一性の向上のために開発している。この新しい装置では、基板には現在主流となっている 6 インチサイズのシリコンウエハーを連続的に導入することが可能となっている。プラズマ診断のために、これらの装置には発光分光分析器や質量分析器が付属しており、また、表面改質用のサブチャンバーも直結されている。このような、研究用に非常に洗練され、かつ大量生産も考慮した、ダイヤモンド膜の堆積装置は、日本はもとより欧米でも非

常に珍しいものであり、この研究に対する並々ならぬ情熱が感じられる。また、得られたダイヤモンドの特性評価や研磨技術については、物理学科のジョン・ウィルソン教授らのグループが協力しており、反応環境と物性との対応や堆積過程のモデル化、さらには実用化の研究を進めている。

彼らによれば、英国でのニューダイヤモンド材料に対する研究は、ダイヤモンドそのものに集中しており、立方晶窒化ホウ素や窒化炭素の研究はほとんど行われていないようである。ヨーロッパでは、なお盛んに研究されているダイヤモンド状アモルファス炭素膜についても、硬度以外の特性の安定性が長期間保たれるかどうか疑わしいことから、徐々に下火になる傾向のようである。

### 終わりに

日本におけるダイヤモンドフォーラムや応用物理学会のような、ニューダイヤモンドに関する学会母体がないために、ヨーロッパでのニューダイヤモンド研究の情報公開はなかなか知られていないのが、現状である。今回のヨーロッパへの調査で、ダイヤモンド膜の研究がここ数年の間に急激にヨーロッパ内で広がっていることが判明した。実用化に向けた大きな動きが各国の政府の援助により進みつつあり、日本においても先導研究としてダイヤモンドを含めた炭素材料研究が通産省指導で本年度に開始されたのに対応する。ヨーロッパでは企業との密接な結びつきにより研究開発が進められているため、日本に先んじた実用化の道が開けていくのかもしれない。今後、筆者も彼らとの共同研究・情報交換を通して、新たなブレイクスルーに向けた研究を進めていきたいと考えている。筆者に有意義な研究調査の機会を与えてくださった財団法人生産技術研究奨励会に感謝して、調査報告の終わりとさせていただきます。

(三好研究助成報告書 1996年10月28日受理)