

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760252

研究課題名(和文)大面積・高品質ダイヤモンド単結晶薄膜合成へ向けた新規バッファ層開発

研究課題名(英文)Development of novel buffer layers for heteroepitaxial growth of diamond

研究代表者

岩崎 孝之 (Iwasaki, Takayuki)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：80454031

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、次世代低損失パワーデバイス材料であるダイヤモンドのヘテロエピタキシャル合成を目指し、下地となる新規バッファ層の開発およびダイヤモンド合成を行った。新規バッファ層であるCuNi合金およびフッ化グラフェンの形成に成功した。先端放電型プラズマCVDによりCuNi上に置いてダイヤモンド合成を確認した。Cu単体に比べ、CuNi合金上ではダイヤモンドの密度・大きさともに増加した。Cu上では、炭素との吸着力が弱いために表面から脱離してしまうのに対して、CuNi合金上ではNi原子と炭素の結合が強いため強く吸着し、ダイヤモンドの核形成が起こると考えられ、合金バッファ層の優位性を示している。

研究成果の概要(英文)：Development of novel buffer layers and diamond growth were performed for future low-loss diamond power devices. As novel buffer layers, CuNi alloy and fluorinated-graphene have been successfully synthesized. Diamond was grown on the CuNi alloy buffer layers by antenna-edge microwave plasma CVD. Compared with the diamond growth on Cu, a higher density of diamond crystals were obtained on the CuNi film. This is because carbon precursors could be easily desorbed from the Cu surface due to the weak interaction, while carbons have strong interaction with Ni and diamond can be nucleated on the CuNi alloy. Thus, the CuNi alloy buffer layer is more suitable for the diamond growth than on Cu.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：ダイヤモンド ヘテロエピタキシャル成長 バッファ層

1. 研究開始当初の背景

パワーデバイスとは自動車、電車、工場、送電などあらゆる場所で使用され、電力の省エネルギー化に貢献している電子素子である。現在のシリコンによるパワーデバイスをより効率の良いものにするために、ダイヤモンド半導体によるデバイスが期待されている。ダイヤモンドパワーデバイス実現のために解決すべき最も重要な課題は、大面積ダイヤモンド基板の作製である。現在、研究において使用されている単結晶基板は高温高压合成により作製されたものであり、この方法では応用実現において不可欠な大面積を得ることは困難である。よって、ダイヤモンド薄膜を異なる基板上に合成するヘテロエピタキシャル成長技術が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究は、次世代低損失パワーデバイス材料であるダイヤモンドのヘテロエピタキシャル合成を目指し、下地となる新規バッファ層の開発およびダイヤモンド合成を目的とし研究を推進した。バッファ層はシリコンやサファイアなどの大面積基板とダイヤモンドの間に存在する層であり、その表面に直接ダイヤモンドを合成するためヘテロエピタキシャル成長において最も重要なものである。本研究では、新規バッファ層としてCuNi合金およびフッ化グラフェンの開発を行った。ダイヤモンド合成装置として先端放電型プラズマCVDを用い、バッファ層上でのダイヤモンド合成を実施した。

3. 研究の方法

新規バッファ層の開発として、まずフッ化グラフェンの開発を行った。グラフェンはバルクグラファイトからの機械的剥離法により、SiO₂/Si基板上に形成した。単層グラフェンであることをラマン分光により確認している。反応性イオンエッチング装置を用いて、グラフェンをAr/F₂プラズマにさらすことによってフッ化を行った。基板の配置方法として、グラフェンをプラズマに直接さらす表面配置と、スペーサーの上に裏返して置く裏面配置を検討した。フッ化時間を変化させ、フッ化度合いの制御性を確認し、フッ素の割合をX線光電子分光法(XPS)により評価した。CuNi合金は、マグネトロンスパッタによりサファイア基板上に堆積させた。反射高速電子線回折(RHEED)によって結晶性を評価し、オージェ分光により組成の均一性を評価した。

ダイヤモンド合成には、先端放電型マイクロ波プラズマCVD装置(図1)を使用した。本装置の特長は、チャンバー内部のアンテナ先端にマイクロ波が集中するため、アンテナに固定された高密度プラズマが得られることである。そして、マイクロ波パワー、温度に依存せず安定したプラズマ形成が可能である。さらに、将来的にはアンテナをアレ

イ状に並べるマルチアンテナによって大面積化に対応できる。

ダイヤモンド合成は、H₂/CH₄ガス中で行った。まずダイヤモンドを核形成するために、バイアス促進核形成(BEN)を行う。このプロセスによって、ダイヤモンド微粒子による種付け処理なしで異種基板上にダイヤモンドの合成が可能となる。本システムによるダイヤモンド合成を確認するために、3C-SiC上でのヘテロエピタキシャル合成を実施後、新規バッファ層でのダイヤモンド成長を行った。

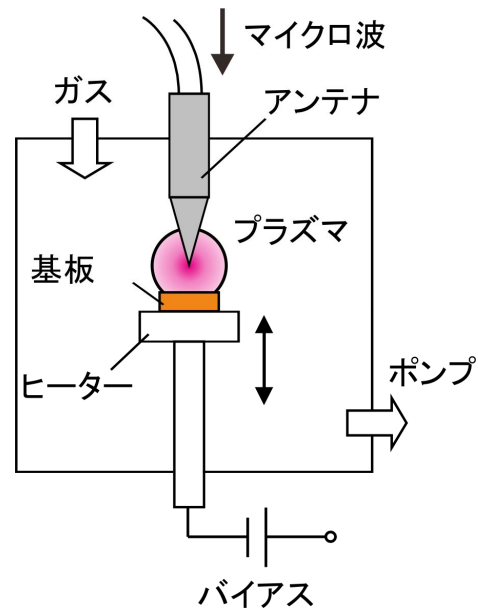


図1 先端放電型プラズマCVD装置。

4. 研究成果

はじめに、グラフェンのフッ化時における基板配置の影響を調べた。表面配置によってグラフェンを直接プラズマにさらすと、イオン衝突によってグラフェンにダメージを与えることを確認した。裏面配置によって、フッ素ラジカルによってフッ化され、イオン衝突からのダメージを防ぐことができる。図2(a)にフッ化前後の単層グラフェンのラマンスペクトルを示す。未フッ化グラフェンでは、2つの大きなピークを観測した。Gピーク(～1580 cm⁻¹)はグラフェンの面内振動からのラマンピークであり、2Dピーク(～2700 cm⁻¹)は二重共鳴散乱に起因する。フッ化後では、新たにDピーク(～1350 cm⁻¹)が現れる。Dピークはsp²結合で構成されるグラフェン格子内の欠陥から発生するものであり、フッ化の場合、グラフェン表面にフッ素原子が化学結合し、sp²結合からsp³結合へ変化したことが原因である。フッ化時間によるピーク強度の変化をまとめたものが図2(b, c)である。Dピーク強度は、3min処理までは上昇するがその後減少に転じている。一方、2Dピーク強度は処理時間に対して単調に減少している。フッ化時間が短いときは点欠陥として働くフッ素原子の量が増えることによってDピー

ク強度は上昇する。しかしながら、処理時間を長くし、フッ素の量が増えてくると、グラフェンの電子構造が大きく乱されるために D ピーク強度が減少する。2D ピークはグラフェン格子が乱れるのにしたがって減少していく。よって、プラズマ処理時間により、高精度にグラフェンをフッ化することができる。XPS 測定から、3min フッ化処理においてフッ素の比率は約 17% になることが分かった。

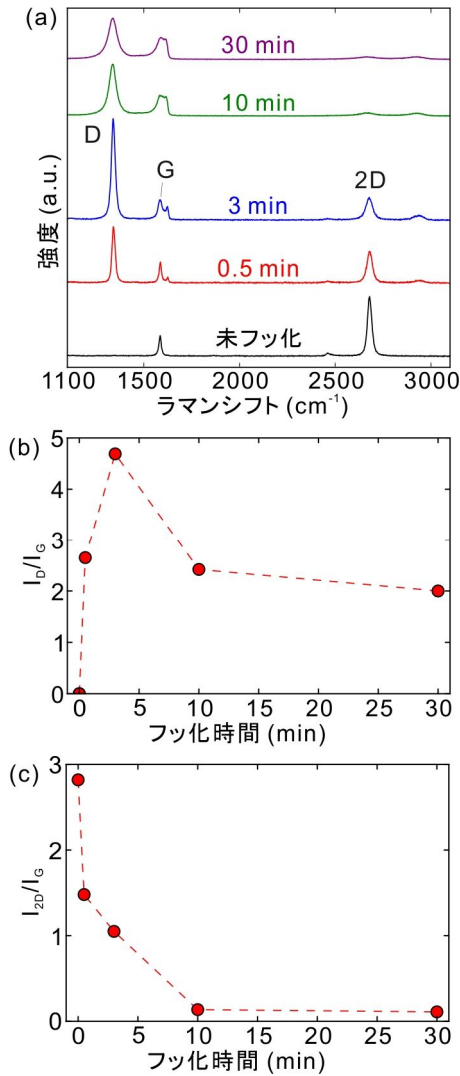


図2 フッ化グラフェンのラマンスペクトル。

次に、サファイア上に形成した CuNi 合金バッファ層の評価を行った。RHEED 観察から、CuNi 合金は (111) 面を向いており、面内方向もそろっていることを確認した。オージェ分光による評価から、Cu および Ni は表面で均一な組成を有していることがわかった。CuNi 合金上でのダイヤモンド合成の前に、先端放電型プラズマ CVD によるダイヤモンド合成条件を確認するために、3C-SiC 上でのダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長を実施した。3C-SiC 上に BEN によりダイヤモンド核を形成し、続けて合成を行ったサンプルの SEM 像および RHEED を図 3 に示す。ピラミッ

ドの形をしたダイヤモンド粒子が整列しているのが分かる。プラズマ処理領域全体にダイヤモンドが高密度に形成されているのを確認した。さらに RHEED においてもダイヤモンドからの回折パターンを観測できた。パターンが少し円弧のようになっているのが、ダイヤモンド粒子が不揃いのものがあるが、これは長時間成長によって配向性に優れた薄膜へ展開できる。3C-SiC 上において、先端放電型マイクロ波プラズマ CVD によりダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長を確認したのは初めての成果である。

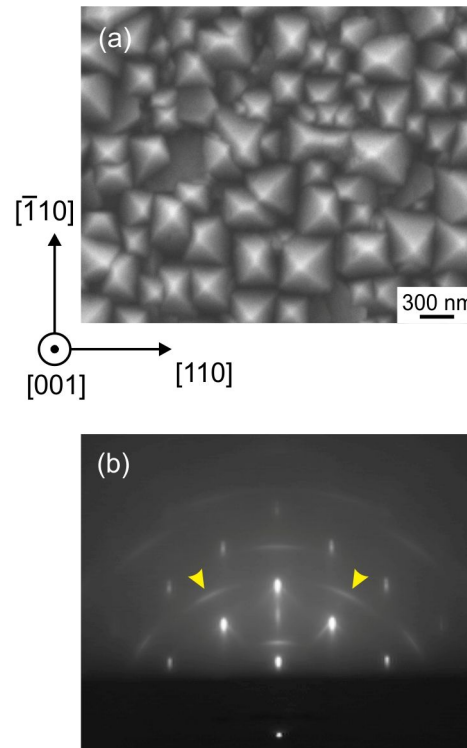


図3 先端放電型プラズマ CVD による 3C-SiC 上でのダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長。(a) SEM 像および(b)RHEED。図中の矢印はダイヤモンドからの回折パターン。

新規バッファ層である CuNi 合金上でのダイヤモンド合成を実施した。比較として、Cu 単体でのバッファ層上での合成も行った。図 4 に BEN 後の両者の SEM 像を示す。両バッファ層上でダイヤモンド粒子が成長している。CuNi 上ダイヤモンドは核密度・大きさともに明らかに Cu 単体上よりも増加しており、多くの粒子が (111) ファセットを有している。これは、CuNi と Cu 単体表面での炭素原子との結合力の違いからきていると考えられる (図 5)。Cu 表面上では、炭素ラジカルやイオンの吸着力が弱いため多くのプリカーサーが容易に表面から脱離してしまうのに対して、CuNi 合金上では Ni 原子と炭素の結合が強いため表面の Ni 原子に優先的に吸着し、ダイヤモンドの核形成が起こる。よって、CuNi 合金バッファ層は Cu 単体よりもダイヤモンド合成に適しており、さらなる合金

組成およびCVD条件の最適化によって、高品質なダイヤモンド合成が期待できる。

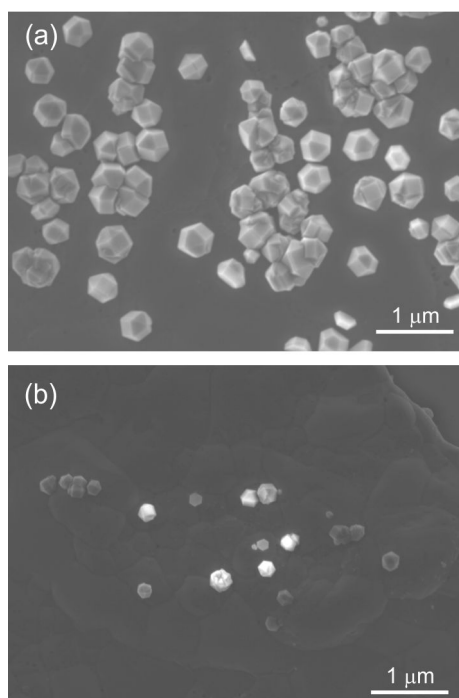


図4 (a)CuNi および(b)Cu 上でのダイヤモンド成長。

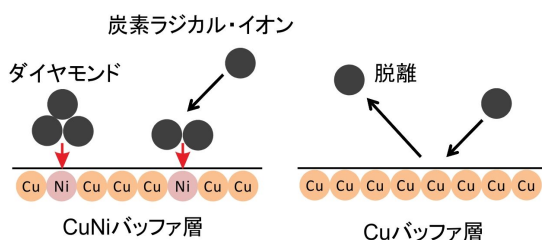


図5 CuNi および Cu 上でのダイヤモンド合成のモデル図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. K. Tahara, T. Iwasaki, S. Furuyama, A. Matsutani, M. Hatano, Asymmetric transport properties of fluorinated graphene, Appl. Phys. Lett. 査読有, 103, 143106, 2013. DOI: 10.1063/1.482379.
2. K. Tahara, T. Iwasaki, A. Matsutani, M. Hatano, Effect of radical fluorination on mono- and bi-layer graphene in Ar/F₂ plasma, 査読有, Appl. Phys. Lett. 101, 163105, 2012. DOI: 10.1063/1.4760268.

〔学会発表〕(計 15 件)

1. 成木航, 田原康佐, 岩崎孝之, 古山聡子, 松谷晃宏, 波多野睦子, 横型フッ化グラフェン グラフェンヘテロ構造の作製, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2014 年 3 月 20 日.

2. 矢板潤也, 岩崎孝之, 波多野睦子, 先端放電型プラズマ CVD を用いた -SiC 上へのダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2014 年 3 月 18 日.
3. T. Iwasaki, J. Yaita, M. Natal, S. E. Sadow, M. Hatano, Heteroepitaxial nucleation of diamond on 3C-SiC(001) thin films by antenna-edge microwave plasma CVD, Hasselt Diamond Workshop 2014, Hasselt, Feb. 19 2014.
4. S. Furuyama, K. Tahara, T. Iwasaki, A. Matsutani, M. Hatano, Low Temperature Transport Properties of Fluorinated Graphene FET Controlled by Ionic Liquid Gating, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Sep. 20 2013.
5. K. Tahara, T. Iwasaki, S. Furuyama, A. Matsutani, M. Hatano, Distinctive asymmetry in transport properties of fluorinated graphene, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Sep.19 2013.
6. 田原康佐, 岩崎孝之, 松谷晃宏, 山口智弘, 石橋幸治, 波多野睦子, フッ化グラフェンの磁気抵抗効果, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 18 日.
7. K. Tahara, T. Iwasaki, A. Matsutani, T. Yamaguchi, K. Ishibashi, M. Hatano, Magnetotransport properties of fluorinated graphene, 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research, Tokyo, Sep. 12 2013.
8. T. Iwasaki, H. J. Park, A. A. Zakharov, T. Eelbo, M. Wasniowska, M. Konuma, D. S. Lee, R. Wiesendanger, J. H. Smet, U. Starke, Single-Crystal and Twisted Graphene Layers on Metal Films, Collaborative conference on materials research 2013, Jeju, Jun. 25 2013.
9. 田原康佐, 岩崎孝之, 古山聡子, 松谷晃宏, 波多野睦子, フッ化グラフェン FET の温度特性, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2013 年 3 月 28 日.
10. 古山聡子, 田原康佐, 岩崎孝之, 松谷晃宏, 波多野睦子, イオン液体ゲートを用いたフッ化グラフェン電界効果トランジスタ, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2013 年 3 月 28 日.
11. S. Furuyama, K. Tahara, T. Iwasaki, A. Matsutani, M. Hatano, Fluorinated Graphene FETs Controlled by Ionic Liquids Gate, The 9th International Thin-Film Transistor Conference, Tokyo, Mar. 1 2013.
12. K. Tahara, T. Iwasaki, S. Furuyama, A. Matsutani, M. Hatano, Characteristics of Fluorinated Graphene Field Effect Transistors, IEEE EDS WIMNACT 37:

Future Trend of Nanodevices and Photonics, Tokyo, Feb. 18 2013.

13. K. Tahara, T. Iwasaki, A. Matsutani, S. Furuyama, Y. Ohno, K. Matsumoto, M. Hatano, Fluorination of Mono- and Bi-layer Graphene by Ar/F₂ Plasma, 2012 MRS Fall Meeting, Boston, Nov. 27 2012.
14. A. Matsutani, K. Tahara, T. Iwasaki, M. Hatano, Fluorination Process of Graphene using Ar/F₂ Plasma, MNC 2012, 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kobe, Nov. 1 2012.
15. 田原康佐, 岩崎孝之, 松谷晃宏, 古山聡子, 大野恭秀, 松本和彦, 波多野睦子, フッ化グラフェンのキャリア輸送特性, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 12 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩崎 孝之 (IWASAKI Takayuki)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：80454031