

■ イオンビーム技術を利用した ダイヤモンド薄膜単結晶の合成 — 結晶成長機構の解明と機能性付与 —



イオンビームダイヤモンド合成研究グループ ■ 榎 本 洋 ■

1. はじめに

地球造成過程の産物として生まれ、宝石として珍重されてきたの各種の結晶性鉱物などが、最近ではハイテク技術と密接に結びついた素材として盛んに利用されている。中でもダイヤモンドは、物理的性質や化学的性質が他の物質にない卓越した性質を示すため、次世代の機能材料として期待が益々高まりつつある。しかしながら機能材料として利用するためには、大面積で、完全度の高い薄膜単結晶が必要になる。

最近のCVD法の発展により、非高圧条件下で大面積のダイヤモンド多結晶薄膜を合成することは可能になったが、未だ単結晶化にまでは至っていない。これは複雑な要因を含んだ合成過程によるものと想像され、より制御性の高い条件のもとで、結晶成長機構にまで立ち戻った研究の展開が期待されてきた。

この様な状況に鑑み、我々はイオンビーム技術の制御性（方向、位置、エネルギー、量、元素など）を生かしたダイヤモンドの結晶核形成過程の研究を提案し、研究グループの形成を認められた。この研究では、非高圧の条件下で、大面積のダイヤモンド薄膜単結晶合成するための条件を明らかにすることにより、大面積ダイヤモンド薄膜単結晶を実現するのが究極の目的である。

2. イオンビーム蒸着装置とは

イオンビーム蒸着なる表現は、イオンを物質流に見立てて基板に付着させる時に用いられる。得られるイ

オン量には制約があるため、結晶化の初期過程の研究に用いられる。図1には、イオンビーム蒸着装置の平面図の概略を示してある。本装置は、超高真空対応型イオン注入装置にイオン減速機構が付加され、ターゲット・チェンバーと結合されたものである。イオン源部で電離・加速された炭素イオンは電磁石で同位レベルの精度で質量分離された後に減速され、高純度物質流として基板結晶に入射して、超高純度な薄膜を形成する。この過程で合成薄膜の結晶性の向上のためには、入射イオンのエネルギーは重要なパラメータであることが認識されており、余り高いエネルギーの場合には、基板結晶の原子配列を壊してしまう。しかし或る適当なエネルギーの付与は必要であり、層状成長につながる表面拡散の促進効果や核生成過程の制御などへの期待から、基板物質の結合エネルギー程度の10eV領域から100eV領域の範囲でイオンエネルギーをパラメトリックに変化させて蒸着実験を行う。またこの様な結晶成長の過程では非目的元素との化学物形成を防止する必要があり、最低でも 10^{-10} Torr程度の超高真空を維持することが要求され、真空を破らずに試料表面における化学結合の情報を得るためのオージェ電子分光装置や表面領域の結晶学的な解析を行うRHEED（反射高速電子回折）装置を用いた其の場観察が可能になっている。

3. 精密な物質輸送と核生成過程の制御

半導体機能材料として盛んに利用されている幾つかの物質（Si, Ge, GaAs等）は共有結合性物質で、層

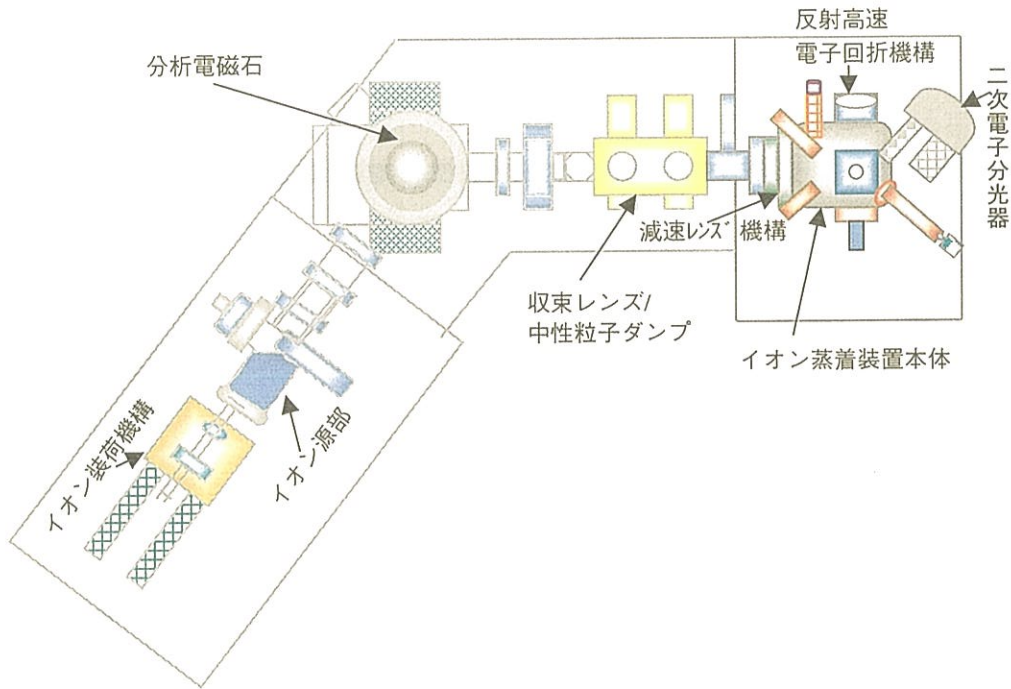


図1 イオンビーム蒸着装置平面図概略

状に結晶成長して、容易に目的の薄膜単結晶を得ることができる。しかしながらダイヤモンドの場合、共有結合性にもかかわらず、多くの他の物質の場合と同様に、ランダムな位置、方向に結晶化が進行しやすく、単結晶化が難しいことが観察されている。ここで研究対象の中心になるのは結晶核の生成の過程であり、ダイヤモンド薄膜単結晶合成の問題だけにとどまらない。物質が与えられた環境条件下で凝集・組織化する過程を理解して、その機構を人工的に制御しようとするかなり普遍的な研究課題にまで関連していることが理解されよう。図2には、イオンビーム輸送過程を利用して異種物質基板上にダイヤモンド薄膜を形成する過程の概略を示している。基板単結晶上に示されたピラミッド状のものはダイヤモンドの結晶核を表わしている。まず理想的には単一の結晶核から層状成長させるのが理想的であり、この時には表面拡散を促進させる手段・条件を考えることが重要である。入射ビームのエネルギーを利用することや基板温度を高くすることなどが常套手段であるが、更には表面原子の振動を選択的に励起することなどを考えている。一方準安定なダイヤモンド相を実現して、更に成長を継続させるには、表面原子層へのHの添加による sp^3 結合の維持は重要な因子の一つであろう。今まで単純化したケース・スタディとして単一結晶核の様な理想の場合に言及してきたが、より現実なケースとして結晶核が多数発生する場合を考えて見よう。この場合巨視的なサイズの薄膜単結晶を実現するためには、結晶核の密度

や配置が重要な因子であることが想定される。なかでも、まず結晶核が3次的に整合した状態を実現する必要がある。そのためには、選択的な核生成現象につながる表面原子配列と化学結合状態に関する深い理解が必須の条件となろう。

今まで薄膜全面にわたって、単結晶状態にすることを考えてきたが、この考察・研究の過程で当然生まれてくるのが結晶核の配置制御の問題である。個々の結晶核部分でも十分電子・光学上の機能を発揮することが期待されるが、人工周期集合体としても新規な機能性を獲得する期待もある。更には2種類以上の物質での複合化集合体の概念も生まれてくる。これらのアイデアは、結晶成長過程でビルト・インの形で機能

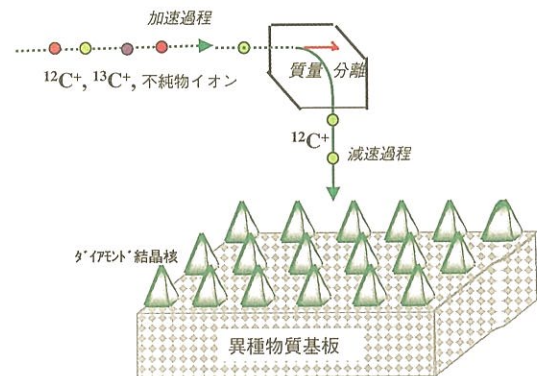


図2 精密物質輸送と核生成過程の制御による機能性付与：高完成度ダイヤモンド薄膜結晶／人工周期配列微結晶

性を付与しようとするものであり、材料デザイン分野へのインパクトを与えるものとして期待される。

4. 視点を変えて

今までは、もっぱらダイヤモンドの単結晶化の話を中心に進めてきた。しかし炭素原子の持つ化学的特性に注目すると、全く異なったアイデアも浮かんでくる。結晶性物質では電子が関係する機能制御などには、結晶場や不純物準位などが利用されるが、根本的な電子状態の制御につながるバンド・ギャップの制御などの電子状態の変更には至らない。しかし炭素原子は sp , sp^2 , sp^3 などと軌道の混成化により多様な化学的な結合状態を持つため、このような異なった化学結合を単位とする新規な物質系は従来にはない物性・機能制御性を持つ可能性がある。多分その場合、結晶よりも非晶質状態になるのが自然であろうし、パラメータの多い実験になることが予想される。このような条件下では、計算科学的手法による電子構造のシミュレーションが有効であり、実験との密接な連携が必要とされよう。

ところで最近我々のグループでは、CVDの様な手法でも印加電圧を調整してイオン衝撃プロセスを加える事により、透明な炭素膜を合成する条件を見出した。図3は、水素を多量に含んだCVD炭素膜の光学的バンドギャップと含有水素量の熱処理依存性を示し

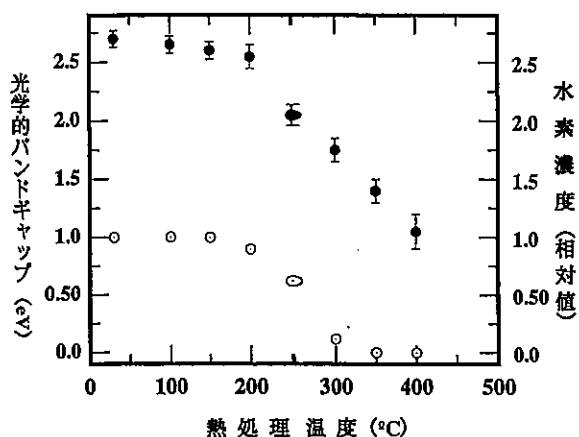


図3 透明炭素薄膜 (CVD法) の光学バンドギャップ及び水素濃度の熱処理依存性
●：光学バンドギャップ、○：相対的水素濃度

ている。赤外吸収測定の結果から、主な結合様式は sp^3 状態であることが確認された。熱処理により水素が放出され、それに対応してバンドギャップが急速に狭くなるのが明らかになった。つまりこれらの結果は、炭素薄膜中の水素量を調整すれば、光学バンドギャップを制御可能であることを示唆している。

5. 今後の展開

炭素は、もともとリサイクルし易い住環境に適合した素材で、しかも生体適合性にも優れた特性を示すことが知られていたが、機能材料分野での炭素薄膜への期待は、最近とみに高まっているように感じられる。単結晶薄膜ができる前に、電子構造を自在に制御した非晶質炭素薄膜を利用した時代がもうすぐ来るような気もする。電子機能材料などへの利用は限定されたものになるものの、光学機能素子、素材としての利用は広範なものになる事が期待される。但し問題点は熱的安定性であるが、水素に類似でより安定な化学種の導入などにより改善できる余地があるように思われる。

一方ダイヤモンド単結晶薄膜の合成に関しては、未だ画期的な進展には至っていないものの、半年余りの研究のなかで、幾つかの糸口をつかむことができたように思われる。Si基板上に100eV領域の炭素イオンを蒸着することにより形成された炭素薄膜からの SP^3 ラマン散乱のピークは、従来のものよりはるかに鋭いものが得られている。また炭素を固溶しないIr単結晶基板中にイオン注入した炭素は表面に拡散して、特定の結晶学的方向に配列するなどの新しい知見も得られており、解析手段の整備とともに更なる進展が期待される。大面積ダイヤモンド単結晶薄膜の合成に成功した後は、不純物ドーピング法の確立が重要になる。イオンビーム法の特徴を生かせば、多種類の元素を結晶成長時に同時に混入することが可能になるので、従来単一不純物注入だけでは困難であったn型半導体などの作製が可能になろう。