

講座

プラズマプロセスを用いた炭素材料合成の実際と産業利用における課題

Current Status of Plasma Processing of Various Carbon Materials,
and their Issues in Industrial Use

1. はじめに

1. Introduction

山田 英明

YAMADA Hideaki

(独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

(原稿受付：2013年8月10日)

本講座では、プラズマによる合成を利用した産業応用をめざす炭素材料として、ダイヤモンド状炭素、ダイヤモンド、グラフェンについて、その合成技術開発の現状と、具体的な課題についてまとめる。本章では、これらの材料に関する研究背景を概観し、本講座記事の主旨を述べる。

1.1 「炭素なしじゃ、生きられない」

少し前にグラフェンに関する研究内容に対してノーベル賞が贈られたことはよく知られていることだが、航空機など輸送機器への炭素繊維の実用化が始まったことや、メタンハイドレートの利用へ向けた開発についての報道などから、「炭素」という言葉を最近新聞や雑誌などで再びよく目にするようになった。見渡せば、身の回りには非常に多くの炭素材料が溢れている。小職が小学校の頃は鉛筆の芯がその一つだったが、最近では、ナノダイヤモンド入りのシャープペンシル用の芯が販売されている。ダイヤモンドは宝石としては高価な代物で一生に一度購入するかどうかという感があるが、工業用の材料としては人工で比較的安価に生産され、切削・研磨工具などに広く利用されており、最早天然物はほとんど使用されない。本章の作成に用いたパソコンに内蔵されたハードディスクや、ペットボトルのキャップのコーティングにはダイヤモンド状炭素(Diamond-Like-Carbon: DLC)が用いられる。活性炭やゴム、電池の電極材、るつぼ、また、原子炉の炉心にも黒鉛炉という形で炭素が利用される。未来の基幹エネルギー源として期待される制御熱核融合炉内のダイバータ板材料の候補の一つとして炭素繊維が検討されている。また、その高周波加熱用の窓材としてダイヤモンドが用いられる。

ここに挙げたDLC、炭素繊維、ダイヤモンドは、どれも炭素材料には違いないのだが、御存知のとおり、これら全て同じ構造をしているわけではなく、所謂同素体という関係にある。炭素原子の電子軌道は、カーボンナノチューブやグラフェンなどではsp²混成軌道を形成し、ダイヤモンドにおいてはsp³混成軌道を形成する。DLC中にはこれらが混在している。これらの混成軌道の広がりや、炭素原子同士の共有結合状態やそれぞれの単結晶・多結晶構造を決定する。原子配列や電子が取り得る軌道が異なるため、電気的特性が異なる。更に、結合距離や結合強度も異なるため、同じ炭素材料でありながら電気的特性のみならず、機械的・熱的・光学的・化学的特性が天と地程に異なる。換言すれば、炭素材料で様々な特性をもった部材が作製できる、とはいえないだろうか。

さて、このような炭素材料を用いて、一体何ができるのか、想像してみよう。採算度外視で小職の想像力を膨らませると、例えば、以下のようなになる；グラフェン製の透明導電膜をディスプレイに採用し、ダイヤモンド製のSAWフィルタ、グラフェントランジスタを備え、且つ、本講座では取り上げないが、配線にはカーボンナノチューブを用い、炭素繊維のボディーがDLCでコーティングされているスマートフォン等の携帯端末や電気自動車。更に、グラフェンウォールに白金を担持させた2次電池や、ダイヤモンド電子放出素子を用いたバックライトをディスプレイに装填するオプションも考えられる。このように想像すると、現状では商売にならぬほど、高額且つマニアックな代物になりそうだが、「オール炭素材料」で、これだけのものが原理的には作製可能と思われる。

National Institute of Industrial Science and Technology (AIST), Ikeda, OSAKA 563-8577, Japan

author's e-mail: yamada-diamond@aist.go.jp

こういった高機能な炭素材料の実用化には、材料の合成技術の確立が必須であり、①高効率に（低コストで）、②大量・高速に、③品質よく（もしくは、十分な品質のものを）生産することをめざした、精力的な研究開発が行われている。すでに、プラズマで合成可能である点には新規性がなく、上記した3点を如何に克服するかが課題となっている。

本講座では、今後の我国の製造技術に大きな影響を及ぼすといっても過言ではない、これらの炭素材料を実用化する上で、プラズマを用いた合成技術開発がどのような現状にあって、どのような課題が残されているかを焦点に、上記3つの炭素材料に注目する。

1.2 プラズマプロセスと炭素材料

本講座では、炭素材料の中でも、概ね産業利用の方向性が定まっており、且つ、プラズマを用いた合成方法が採用されている、DLC、ダイヤモンド、グラフェンに焦点を絞り、合成技術開発の現状と解決すべき課題をまとめる。

DLCは、硬度・電気伝導性・平滑性・密度・密着性などの物性値が、 sp^3 - sp^2 比や水素混入率などへ依存して、広い範囲の値をもつため、一口にDLCといっても極めて多種多様である[1]。したがって、目的にかなった最適な膜質を、低コストで作製する技術開発が必要となる。また、平面上に作製すればよいというものではなく、どちらかといえばコーティングに用いられることが多く、凹凸部や曲面上へ一様に高品質のものを低コストで作製する技術が必要である。例えば、管内コーティングはハードルの高い技術の一つである。射出成型金型、しゅう動部材、半導体製造装置用配管部品などにおける、高アスペクト比の構造をもつ内壁をコーティングすることで、離形性、低摩擦・耐摩耗性、耐食性などの向上が期待できるが、成膜に必要な活性種を内壁全面に対して均一に到達・作用させることが容易ではない。そこで、上坂准教授（名古屋大学）らは、バイアス電圧を重畳したマイクロ波プラズマを用いた手法により、精力的にこの課題解決に取り組んできた[2]。これは従来のDLC成膜が直面する問題に挑んでいる例の一つである。DLCの基礎的な研究背景から、従来のDLC成膜が直面する問題とその解決に向けた各種の画期的な取り組みについて、上坂准教授に第2章にて詳細に記述いただく。

一方、単結晶ダイヤモンドは、 sp^3 結合をもつ炭素原子のみで構成される。機械的・光学的・電気的性質に関わる複数の物性値が物質中最高水準である点が特徴的である[1,3]。最近では、高温での高速・安定動作が可能なショットキーバリアダイオードの実証など、パワー半導体分野での有効性が確認され始めている。更に、NV中心のスピンがもつ量子情報を室温中で長時間保持できることがわかっており、量子コンピューティングへの展開が注目されている。更に、バルク結晶の作製が可能となってきたことから、高周波透過用窓材や電気伝導性を付与した長尺工具などにも期待が高まっている。しかしながら、大面積ウェアの作製には、まだまだ解決すべき課題が多く、先に述べたよう

な様々な応用の実用化を阻む大きな理由の一つとなっている。また、結晶性の改善についても同様に課題は多い。このような単結晶ダイヤモンドの合成技術開発については小職が第3章で述べる。

ダイヤモンドと対照的な構造がグラフェンである。単結晶ダイヤモンドが3次元の結晶構造であるのに対し、グラフェンは sp^2 結合を持つ炭素原子一層の2次元構造をもつ。バリスティック伝導を有することから、高速応答の電子素子の作製が可能とされ、例えばサムソン電子（韓国）が300 GHz帯で動作するトランジスタの開発を発表する一方、欧州ではSiの代替材料としての位置づけでFuture and Emerging Technologies (FET) と呼ばれる大型プロジェクト（総額数B€）が採択される[4]など、ノーベル賞受賞から日が浅いにも関わらず、各国でかなりの研究開発投資がされている。我国でも、戦略的材料の一つとして経済産業省のロードマップにも盛り込まれており、各大学・研究所等で、研究開発のテーマとして活発に取り組まれている。近年、このグラフェンがプラズマを用いてロール・トゥ・ロールで作製可能であることが示され、産業利用上きわめて重要な知見が得られつつある。このような画期的な技術開発の取り組みや、実用化へ向けて更に解決すべき課題などについて長谷川チーム長（産総研グラフェン材料チーム）に執筆いただく。

ここに挙げた材料は全て炭素原子から成る材料であるが、作製方法も異なれば、製膜・結晶成長のメカニズムも異なる。何故、硬質なDLCを作製するためには、バイアス印加による衝撃が必要となるのに、ダイヤモンド合成には不要なのか。それぞれの材料合成において前駆体となる化学種は何であって、それらを決定付けている因子と材料との関係は何なのか。こういった、炭素材料のプラズマプロセスに対する包括的な理解を得ることは学術的にも大変興味深いのではないだろうか。本講座が、プラズマ物理学の専門家を始め、多くの研究者の目に触れることで、様々な観点から課題の解決方法、もしくは、これまでにない斬新な視点で新たな展開が与えられることにより、炭素材料とプラズマプロセスに関する有益な知見へと発展する端緒となると共に、これを礎とした我国のこれらの炭素材料の製造技術の飛躍的向上や社会革新へと結びつくことに期待する。

参考文献

- [1] ダイヤモンド工業会編：ダイヤモンド技術総覧（有エヌジーティー、東京、2007）。
- [2] H. Kousaka *et al.*, Surf. Coat. Technol. **229**, 65 (2013).
- [3] 藤森直治 他：ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線（株シーエヌシー出版、2008）。
- [4] European commission, press release (Brussels, 28th January 2013); http://europa.eu/rapid/press-release_IP-13-54_en.htm#PR_metaPressRelease_bottom (Last accessed 9 July 2013).



講座 プラズマを用いた炭素材料合成の実際と産業利用における課題

2. DLC 成膜プロセス研究の最前線

2. Frontier of the Research in Diamond-Like Carbon Coating Processes

上坂 裕之

KOUSAHA Hiroyuki

名古屋大学 大学院工学研究科 機械理工学専攻

(原稿受付：2013年8月10日)

DLC (Diamond-Like Carbon) は、特にその優れたしゅう動特性により表面コーティングとしての応用が拡大してきた。DLC 成膜プロセスはプラズマ・イオンプロセスである。従来幅広く使われてきた成膜手法は、多くの良書において詳しく解説されている。本章では、そのような確立された手法への言及を必要最小限にとどめ、従来の成膜手法が現在直面している課題、およびそれらを克服しようとする最先端の取り組みやそこで開発が進む最新の成膜手法を可能な限り紹介した。

Keywords:

Diamond-Like Carbon (DLC), low-friction, anti-wear, coating, plasma CVD, PVD, sputtering, hardness

2.1 はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC; Diamond-Like Carbon) は炭素のアモルファス構造を主骨格とする材料のうち比較的高硬度なものの総称である。世に出ている DLC の硬度は鉄鋼材料の熱処理で得られる程度の硬度 (~10 GPa) を超えることがほとんどであり、その値を用いてで DLC の定義としようという動きもある。比較的軟らかいカーボン膜など、DLC の定義に適合しているかが明白でない膜については、アモルファスカーボン (a-C)、水素化アモルファスカーボン (a-C:H) などとよぶのが無難である。私自身は、Si を含有する自称 DLC に関する研究成果を論文投稿したところ、査読者から「あなたの膜を DLC とよんでいかどうかかわからないので、Si 含有 a-C:H とよびなさい」と要求されたことがある。その原稿で取り扱った膜の硬度は 20 GPa を超えていたので、“Si 含有” が査読者にとって引っかかったようである。いずれにせよ DLC という言葉は、学術用語ではなく総称である以上、人によって解釈が異なり誤解を呼びやすいものである。とはいえダイヤモンドという言葉が入っている以上、DLC はある程度硬いことが期待されているとって間違いない。DLC の硬度を高めるには、成膜時に前駆体 (典型的には炭素を含むイオン) が数十 eV 以上の運動エネルギーをもって成膜面に飛び込むことが必要とされている。そのような高エネルギーを与える手段であって、工業的にも成立しうる唯一の手段は、いまのところプラズマやイオンを使うプロセスしかない。したがって一般に DLC 成膜はプラズマ・イオンプロセスである。

このたびの講座では、DLC 成膜のプラズマ・イオンプロセスという側面に関する解説が求められた。しかしながら

従来幅広く使われてきた手法に関しては、すでに多くの良書において詳しく解説されている [1-4]。また、各種炭素材料における DLC の位置づけは文献 [5] などによくまとめられている。したがって本章では、それらに関する言及は必要最小限にとどめ、従来の成膜手法が近年直面している課題、およびそれらを克服するための取り組みについてできる限り、最新の情報を紹介することとした。

2.2 DLC 成膜

2.2.1 従来の DLC 成膜手法

DLC 膜の前駆体を高エネルギーで成膜面に飛び込ませることができる手段は、主として PVD (Physical Vapor Deposition) とプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) に大別される [2]。PVD では前駆体の原料が固体ターゲット (主としてグラファイト) であり、希ガスプラズマや自己放電プラズマを用いて、それを気化することで、水素を含有しない DLC が成膜される。一方で、プラズマ CVD では前駆体の原料が水素を含んだ炭化水素ガス (例: メタン, アセチレン, ベンゼン) であり、必然的に水素を含有する DLC が成膜される。

PVD の代表例がスパッタリングであり、マグネトロンスパッタリング (MS; Magnetron Sputtering), ECR スパッタリング [6], イオンビームスパッタリング [7] など様々な方式が用いられてきた。アークイオンプレーティング (AIP; Arc Ion Plating) [8-10], 電子ビーム蒸着, レーザーアブレーション [11] など幅広く用いられてきた。DLC の起源とされる Aisenberg と Chabot の研究では Ar によるイオンビームスパッタリングが用いられた [7]。一方でプラズマ CVD においては、DC 放電プラズマ [12-14], CCP

(Capacitively-Coupled Plasma) [15], ICP (Inductively-Coupled Plasma) [16], 表面波励起プラズマ [17-20], ECR プラズマ [21] など多種多様なプラズマ生成法が用いられる。熱陰極 PIG (Penning Ion Gauge) 型プラズマ CVD [22], PBIID (Plasma Based Ion Implantation and Deposition) [23] などの手法も、原料ガスをプラズマ化するという観点ではプラズマ CVD の一種である。PVD の短所は、複雑形状や内面形状への成膜が困難なことである。これはターゲットから気化した前駆体が直線軌道で基板面に輸送されるためである。一方プラズマ CVD では前駆体の原料ガスが基板面を覆うように分布するため、基板面近傍で前駆体が生成される。それゆえプラズマ CVD は PVD と比べて複雑形状や内面形状への成膜に向いている。

DLC の機能面では水素非含有 DLC と水素含有 DLC のそれぞれに一長一短があるが、高硬度をめざす場合には炭素原子を終端する水素が介在しない水素非含有 DLC が有利であり、ダイヤモンドの硬度 (100 GPa) に近い硬度 (90-95 GPa) を有する DLC [9] は水素非含有である。プラズマ CVD による水素含有 DLC は、水素による炭素原子の終端の影響によって高い硬度になりにくく、典型的には硬度 20-30 GPa のものが多い。しかしながら炭化水素を原料としながらも、質量とエネルギーが制御されたイオンビームを用いた場合に、60 GPa の膜が成膜された例もある [24]。したがってプラズマ CVD においても、成膜を制御して低水素含有量・高 sp^3 結合割合とすることで 50-90 GPa のゾーンに属する膜を形成可能ではないかと期待される。水素含有 DLC において含有水素量を増加させていくと膜構造がポリマーに近づくため軟らかくなる。表 1 に CVD および PVD によって得られる DLC 膜の特徴をまとめる。

2.2.2 膜硬度の制御

DLC 成膜において、膜硬度の制御は最も重要な問題の一つである。プラズマ研究者が DLC 成膜にあたる場合には、課題を根源的に解決しようとして成膜パラメータを大きく変更したり、それに飽きたらずに装置を根本的に改造してしまうことも多いと思う。そういった場合、グラファイト化、ポリマー化などの形で硬度の足りない DLC 膜になってしまうという問題がよくおきる (他者の組み上げた装置を使って決められたレシピの範囲で成膜を行う方には実感がわかないかもしれないが)。そういうことを踏まえて、DLC 成膜における膜硬度制御の基本的なことを説明しておきたい。

Robertson らが提唱するサブプランテーション・緩和メカニズムでは (図 1)、炭素イオンが膜表面に入射してある位置にとどまり、最終的にエネルギー緩和するまでの過程で生じる局所・瞬間的な高密度・高温状態が炭素原子間結合の sp^3 結合への変態を誘発するとしている [25]。またその説において、入射イオンが -100 V の場合に sp^3 変態の確率が最大化し、成膜される DLC 膜中の sp^3 炭素含有比が最大値 (8 割程度) になることを理論的に示している [25]。実験的には図 2 に示すように質量分離型のイオンビーム成膜装置を用いて、 C^+ イオンによって成膜された DLC 膜における、イオンエネルギーと DLC 膜中の sp^3 炭素

含有率の関係が示されている [26]。図から明らかなようにイオンエネルギーが -100 V 程度の場合に sp^3 結合割合が最大となる [26, 27]。この結果は Robertson らの理論的な予測 [25] とも一致している。

次に AIP で作成された DLC 膜の硬度に及ぼす基板バイアスの影響を示す (図 3)。明らかに -100 V で最大硬度を示しており [28]、PVD による DLC 膜硬度の制御においてイオンエネルギーの影響は支配的であるといえる。スパッタによる水素非含有 DLC 膜において膜硬度を最大化したい場合にも同様の指針に沿えばよい。ただし、AIP でイオンエネルギーを 100 eV に制御した場合に、硬度が 90 GPa 以上にも達しうる [9] のに対し、スパッタリングでは 20-30 GPa 程度にしかならないことも多い。これは前者ではイオン化率が 100% に近く、成膜面に入射する粒子の主成分が 100 eV の炭素イオンであるため、炭素間結合に占める sp^3 結合の割合が 80-90% に達する一方で、後者ではイオン化率が低く、成膜面に入射する粒子の主成分が低エネルギー

表 1 プラズマ CVD および PVD によって成膜される DLC 膜の特徴。

	プラズマ CVD	PVD
水素	含有	非含有
基材形状	複雑形状も可	複雑形状は不可
硬度	あまり高くない 20-30 GPa	高硬度が可能 20-90 GPa

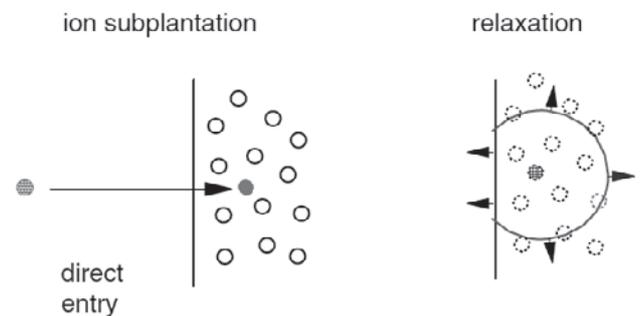


図 1 Robertson らによって提案されているサブプランテーション・緩和メカニズムの模式図 (出典: 文献 [25])。

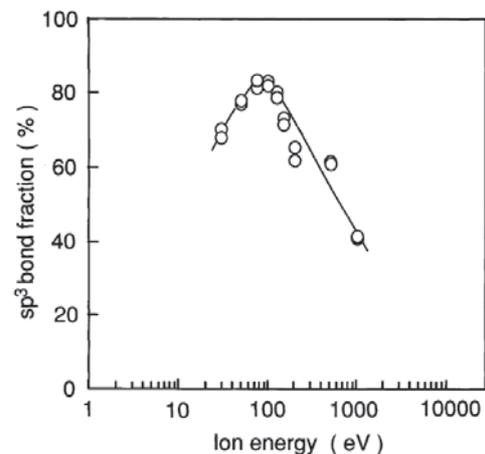


図 2 炭素イオンの入射エネルギーと水素非含有 DLC 膜の sp^3 結合比の関係 (出典: 文献 [26])。

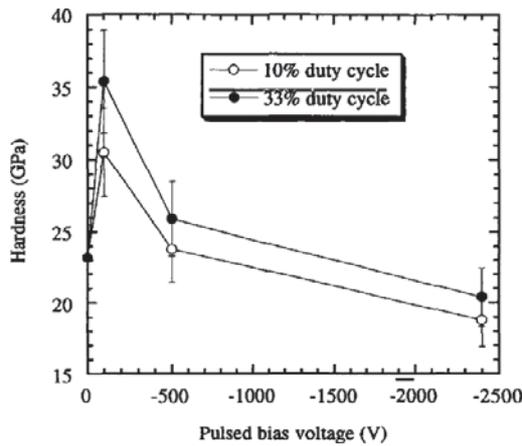


図3 アークイオンプレーティングにおいてパルス化された基板バイアス量が水素非含有DLC膜の硬度に及ぼす影響(出典:文献[28]).

ギーの被スパッタ炭素原子であるため、sp³結合の割合をあまり高くすることができないことによる。

水素含有DLC膜の硬度のイオンエネルギーへの依存性は少し異なる。メタン、アセチレン、ベンゼンを原料ガスとしてプラズマCVDによりDLC成膜を行った場合において、入射イオンを構成する炭素原子1個あたりの運動エネルギーとDLC膜の密度との関係は図4ようになる[1]。ここで主たるイオンは一価の正イオンでありかつその炭素数は原料ガスの炭素数と同じであるとの仮定に基づき、横軸は基板バイアスを原料ガスの炭素数で除した値となっている。密度は硬度と強い相関(高密度なほど硬い[29])があるため、図の縦軸はほぼ膜の硬度を意味すると思えばよい。本図より、水素非含有DLC膜の硬度を増加するためには、入射イオンを構成する炭素原子1個あたりの運動エネルギーを200-300 eVにするのがよいといえる。最適なエネルギーの値が水素非含有DLC膜の場合よりも大きいことは次のように説明される。まず水素非含有DLC膜の場合と同様に、sp³結合の割合は入射イオンの炭素原子1個あたりのエネルギーが100 eV程度となる場合に最大となる。ただし水素含有DLC膜の場合にはイオンエネ

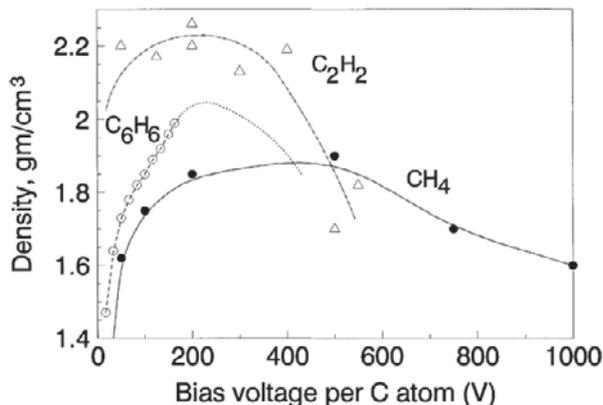


図4 メタン、アセチレン、ベンゼンを原料ガスとしてプラズマCVD法によりDLC成膜を行った場合における、入射イオンを構成する炭素原子1個あたりの運動エネルギーとDLC膜の密度の関係(出典:文献[1]).

ギーの増加とともに水素含有量が単調減少する[29, 30]ために、100 eVを超えても膜の密度が増え続けることとなり硬度は減少に転じない。しかしさらに高エネルギーでは水素含有量の低下率が鈍化し、その結果PVDの場合と同様にsp³結合の割合の減少が支配的になって膜密度が減少に転じる。以上のように水素含有DLC膜の硬度増加の指針は、水素非含有DLC膜における入射イオンエネルギーとsp³含有量の関係をベースとして、水素含有量の影響を加味したものとなる。

2.3 大量生産されるしゅう動部材用の表面加工技術として従来のDLC成膜手法が抱える問題点と課題

DLCは高硬度の他にも、低摩擦、耐摩耗、化学的安定性といった優れた機械・材料特性を有しており、しゅう動部品を中心に着実に応用範囲が広がってきた。摩擦・摩耗の学問であるトライボロジーやその周辺分野がDLCの研究開発を先導してきたと言っても過言ではない。加納らはGMO (Glycerol Mono-Oleate) を添加剤として含んだエンジン油中でテトラヘドラル構造の水素非含有DLC膜(tta-C)を浸炭鋼に対してしゅう動させると、0.01未満の超低摩擦係数が発現することを示した[31]。同じ試験条件下での水素含有DLC膜(a-C:H)の摩擦係数は0.015程度であった[31]。また、また梅原らは、窒素を含むアモルファス炭素膜(a-CN_x)の超低摩擦現象を発見し、その現象解明を進めてきた[32, 33]。さらに近年加納らは、ドロップレットフリーのta-C膜同士を環境にやさしいオレイン酸中でしゅう動させると0.005の超低摩擦係数が発現することを示した[34]。仮に0.005の超低摩擦係数が世界中のあらゆるガソリン原動機のあらゆるしゅう動部位にもたらされれば、ガソリン換算で日本の一年分の消費量が節約されると試算される。このようなエネルギー面での大きなインパクトを期待してDLCの実車適用が進んだ[35, 36]。しかしながら、DLCをあらゆる車種のあらゆるしゅう動部材に適用できるわけではない。その要因としてDLCの成膜コストが高いこと、基材種によっては膜がうまく密着しないこと、成膜温度による基材へのダメージ(例:SCM415などの低温焼き戻し鋼が200℃以上の温度で軟化してしまう)、形状の制約(例:内面でうまくプラズマが生成されない)、などがある。いずれの問題もトライボロジーの問題ではなく、製造技術としてのプラズマ・イオンプロセスの問題である。これらによって適用範囲が制限されるのは自動車部品に限ったことではない。つまり現状では、DLCの摩擦係数や比摩耗量がトライボロジー面での努力によって十分に魅力的なレベルに達している一方で、プロセス技術面での課題がネックとなってDLCの潜在的な市場の一部しか顕在化していないといえる。したがってDLC膜をさらに実用展開するための最重要課題は「如何にして広範な部品・部材に適用するのか?」である。この課題を要素課題に分解すると、1.高速成膜や装置の省スペース化による低コスト化、2.耐荷重能の向上(あらゆる材種への高密着化)、3.低温処理化、4.内面形状・複雑形状への対応、な

どとなる。機械システム（例えば自動車用ガソリンエンジン）は多くのしゅう動部で構成されるので、一つのしゅう動部だけの摩擦係数を徹底的に下げるよりも、いくつかの比較的作用荷重の大きいしゅう動部の摩擦係数を適度に下げの方がトータルでの省エネルギー効果が高くなる。よってDLC膜を広範な部材に適用可能にするための研究開発は、実機レベルで省エネルギー効果を追求するうえで欠かすことができない。

2.4 100 μm/h を超える超高速成膜への取り組み

従来のPVDやプラズマCVDによるDLC成膜の典型的な成膜速度は数100 nm/h～数μm/hである。成膜速度を上げればバッチ処理の回転数が上がることによって低コスト化が期待できるが、そのような開発はあまり行われていない。それよりもむしろ1バッチあたりの処理数を増やす方向で低コスト化が進められてきた。しかしながら1バッチあたりの処理数の増加は装置の大型化を伴う。近年ではすでに装置はかなり大型化しており、これ以上の大型化（バッチ処理数の増加）による低コスト化メリットはそれほど大きくはないと見込まれる。そこで新たに期待され始めているのが、小型・省スペースの成膜装置による1品（ないしは数品）の短時間処理である。ただし大量バッチ処理と変わらないスループットを得るためには、従来の100-1000倍の成膜速度が求められる。もしスループットが同じになれば、自動化が容易、仕掛品がない（ジャストインタイム）、省スペースといったコストメリットがある省スペース・一品・短時間処理のほうが、大型・大量・長時間処理にトータルで勝るであろう。DLC成膜速度の高速化は今後このような産業ニーズに沿って急進していくものと思われる。PVDであろうとプラズマCVDであろうと介在するプラズマの密度を高めることは、必要とされる高速化に大きく寄与することが期待される。そこで上坂らは、マイクロ波のエネルギーを基材面近傍に集中して局所的にプラズマ密度を激増させる技術を用いて100 μm/hを超える超高速DLC成膜を実証し[37]、それを応用した独自の1品処理向け・超高速DLC成膜プロセスを提唱している（図5.）。以下の4.1節および4.2節でその詳細を紹介する。

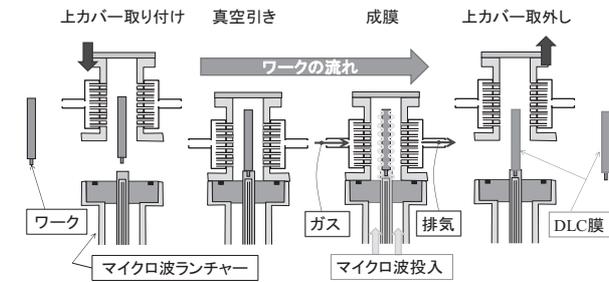


図5 超高速DLC成膜技術を用いた省スペース・一品・短時間処理型DLC成膜装置のコンセプト。 <http://www.iblc.co.jp/nedo2012/contents/18.html>

2.4.1 マイクロ波励起・高密度・基材近接プラズマの生成原理と特徴

上坂らが基材面近傍のプラズマ密度を増加させるために用いる手法の原理を簡単に説明する。図6(c)に示すように、同手法ではプラズマ-イオンシース境界に沿って伝搬する表面波モードのマイクロ波によってプラズマが生成維持され、金属基板近傍で $n_e \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ を超える高い電子密度のプラズマが得られる[38-40]。ここで基材は外部からの電圧印可手段によってチャンパーに対して負にバイアスされており、基材面と接するイオンシースにおいてバイアス量と同程度の電圧降下が生じる。バイアス量を増やしてシース電圧を増大するとシース幅が拡大し、その結果表面波の伝搬方向（プラズマ-イオンシース境界に平行な方向）の減衰定数が小さくなり、プラズマが金属面に沿って広がるように生成される[40]。ガス圧力にもよるが、シース電圧が数10V程度以上にならないと、表面波は波長程度の距離を超えて伝搬することができないため、実質的に基材面の処理に用いることが出来ない。したがってDLC成膜をはじめとする金属部材面の処理に応用するという技術的な観点からは、マイクロ波の投入と基材への100V程度を超えるバイアスの印加が共に必須である。このように本プラズマ生成現象（図7）は、マイクロ波とシース電圧の協働効果によって発現するため、したがって得られるプラズマをMVP（Microwave-sheath Voltage combination Plasma）と呼んでいる。なお、従来法である基板に電圧を印加する方法（DC放電プラズマやCCP）に

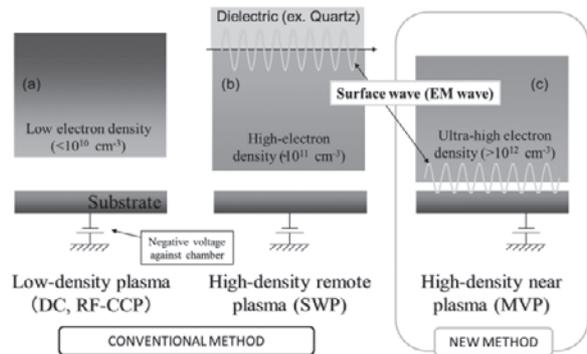


図6 プラズマ生成法の模式図：(a)DCプラズマ、(b)SWP（リモート型高密度プラズマの一例）、(c)MVP（基材近接型高密度プラズマ）。

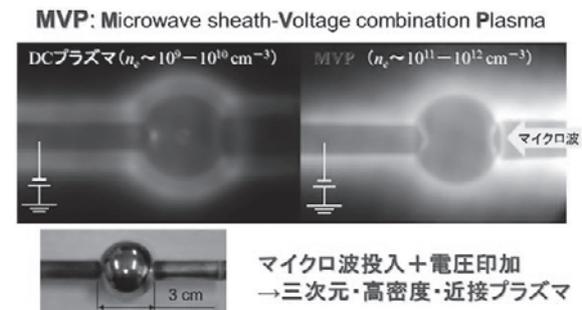


図7 立体形状を有する金属基材に沿って生成されるDC放電による低密度プラズマおよびMVP法によるマイクロ波励起・高密度・基材近接プラズマ。

においてもプラズマ密度は基板近傍で最も高くなるが (図 6 (a)), 電子密度の絶対値は $10^8\text{-}10^{10}\text{ cm}^{-3}$ 程度にしかならない[39]. 図 6 (b)のようなりモートタイプの高密度プラズマ源では, 共鳴的に高密度プラズマが得られる領域と非処理面とが離れており, 非処理面近傍でのプラズマ密度は生成領域ほど高くない. MVP 法によるマイクロ波励起・高密度・基材近接プラズマは DC 放電プラズマや CCP などと同様に, 基材面を取り囲むように生成される (図 7 右). MVP 法は金属部材の三次元形状面に沿って $n_e\sim 10^{11}\text{-}10^{12}\text{ cm}^{-3}$ の高密度プラズマを得ることができる唯一の手法といえる.

2.4.2 マイクロ波励起・高密度・基材近接プラズマによる超高速 DLC 成膜[41]

MVP 法をプラズマ CVD タイプの DLC 成膜に活用することで, 従来法による $\sim 1\text{ }\mu\text{m/h}$ 程度の成膜レートを大幅に超えることが期待された. そこで図 8 に示す小型チャンバーを用い, 表 2 に示す成膜条件 (DC+MW 欄の列) で MVP 法による DLC 成膜を行った. また従来法である DC 放電プラズマとの比較のために, MVP 法による DLC 成膜条件からマイクロ波投入だけをなくした条件 (DC 欄の列) での成膜を行った. 膜厚の影響をさけるために膜厚が $500\text{-}550\text{ nm}$ 程度となるように成膜時間を調整した. DC 放電プラズマおよび MVP による DLC 成膜時間中の最終的な基材温度はそれぞれ 80°C および 270°C となった. さらに DC 放電プラズマと MVP 法とを基材温度の影響を排して比較

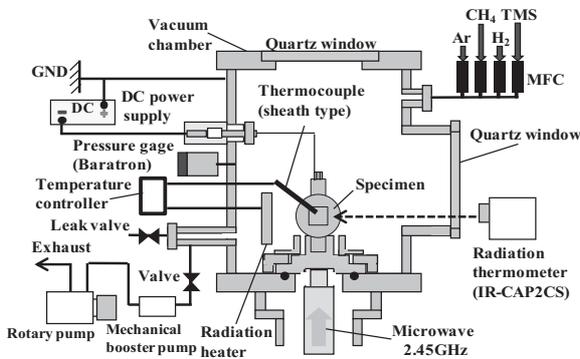


図 8 MVP 法を用いた超高速 DLC 成膜装置の模式図.

表 2 成膜条件 (出典: 文献[41]).

		DC	DC+Heater	DC+MW
Gas flow, sccm	Ar		40	
	CH ₄		200	
	TMS		20	
Total gas flow Q_{total} , sccm			260	
Pressure P , Pa			75	
Deposition time t , sec.		750	1200	12
Microwave (2.45 GHz)	Peak power			1 kW
	Pulse frequency			500 Hz
	Duty ratio			50%
Bias	Voltage		-500 V	
	Pulse frequency		500 Hz	
	Duty ratio		50%	
Temperature T , °C		80	270	270

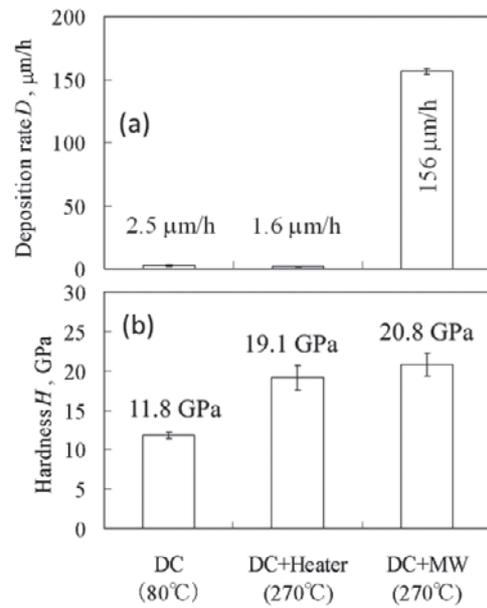


図 9 DC 放電と MVP 法による DLC 成膜結果. (a) 成膜速度と (b) 膜の硬度 (出典: 文献[41]).

するために, DC 放電プラズマによる成膜中にヒーターで最終的な基材温度が 270°C になるように制御する実験 (DC+Heater 欄の列) も行った.

図 9 に示されるように DC 放電プラズマによる成膜レートと膜硬度はそれぞれ $2.5\text{ }\mu\text{m/h}$ および 11.8 GPa であった. 一方 MVP 法による成膜レートと膜硬度はそれぞれ $156\text{ }\mu\text{m/h}$ および 20.8 GPa であった. 基板温度を制御した DC 放電プラズマによる成膜の場合には, 成膜レートと膜硬度はそれぞれが $1.6\text{ }\mu\text{m/h}$ および 19.1 GPa となった. DC 放電プラズマによる 2 つの結果を比較することで, 基板温度が成膜結果を大きく左右していることがわかる. 基板温度の増加に伴い, 硬度は増加するものの, レートは減少すると考えられる. 膜硬度は密度と強く相関しており, 軟らかい膜は低密度な分だけ膜厚で見た際のレートが大きくなる. より高い温度におけるレートの低下分には膜密度の増加の影響も含まれる. そのような影響があるため, DC 放電と MVP 法の成膜レート面での能力比較を行うには, 基板温度の差がないことによって硬度の値が比較的近くになっている 2 つのケース, すなわち DC+Heater 欄の列および DC+MW 欄の列の条件下での成膜結果を比較するのが良い. 両結果を比較すると MVP 法を用いて 1000 W のマイクロ波を付加した結果, DC 放電プラズマを用いる従来法と比べて 100 倍程度の成膜レートが達成されたといえる. 本実験では実用上の最低限の硬度(20 GPa)を満たしながら, $156\text{ }\mu\text{m/h}$ もの成膜速度が実現されている. MVP 法は次世代の省スペース・一品・短時間処理型 DLC 成膜プロセスのための有力なコア技術候補といえよう.

2.4.3 省スペース・一品・短時間処理型 DLC 成膜プロセスに向けたプラズマ研究・技術への要請

上坂らの MVP 法による実験結果はプラズマ CVD を用いた水素含有 DLC 膜における成果である. PVD を用いた水素非含有 DLC 膜においては, MVP 法と同様の超高速成膜

が可能なシーズはいまだ現れていない。「機械部品のプラズマプロセスは省スペース・一品・短時間処理があたりまえ」という時代を迎えるべく、MVP法の進化のみならず革新的なPVD手法の登場がもたれている。特に後者にはプラズマ屋の力が必要であろう。

水素含有DLC膜の超高速成膜技術シーズがないかと思われる。MVP法ではなく大気圧プラズマ技術と回答される方も多いと思う。大気圧プラズマ技術は、真空装置がいらないことにより本質的に省スペースであり、プラズマ密度も高い。それらの特徴はこれまで述べてきた省スペース・一品・短時間処理型DLC成膜プロセスが求めるものである。昨今の気圧プラズマ研究の隆盛[42]に伴って、大気圧プラズマ技術をDLC成膜へ適用しようとする試みが少なからずあった[43]。しかしながらイオンと中性粒子の平均自由行程があまりにも短く、シース電界によってDLC成膜の硬質化に必要な高エネルギー(数100 eV)イオンを得ることが困難なため、硬度が20 GPa以上の硬質DLC膜を得る手段としてはいまだ確立していないようである。高エネルギー(数100 eV)イオンの作用に代わる何らかの作用による硬質化のめどが立てば、大気圧プラズマは、省スペース・一品・短時間処理型DLC成膜プロセスのための重要な技術シーズとなろう。そのためには従来の低圧DLC成膜における硬質化メカニズムにとらわれずに、大気圧プラズマにおいて有効な硬質化メカニズムを新しく提案するような研究が求められる。

今後、DLC成膜装置の省スペース・一品・短時間処理化の潮流に乗って、PVDかプラズマCVDか、低圧か大気圧かに関わらず革新的な手法がゴールドラッシュのよう続々と登場することが強く望まれる。それらの新規手法を高度に理解・制御して基盤的な生産技術として確立するためには、半導体デバイスのプラズマプロセスで駆使されてきたようなプラズマ気相・表面反応の計測、分析、数値解析手法のフル活用が必要となるであろう。

2.5 内面DLC成膜への取り組み

アスペクト比(長さ/内径)が1を超える内面へのDLC成膜においてはプラズマを内面で直接生成する必要がある[44-46]。その場合、イオンシース幅の2倍程度が成膜できる内径の下限界となる[45, 46]。内径が1 cmを下回るような細穴内面へのDLC成膜では、硬質化のために数100 eVのシース電圧が必要となることを考慮すると電子密度が 10^{11} cm^{-3} を超える高密度プラズマの生成が必要となる[45, 46]。そのため細穴内面へのDLC成膜には、ホローカソードプラズマ、ECRプラズマ[47]、MVP法などの高密度プラズマ生成技術が用いられる。MVP法は細穴内面の有用なプラズマ生成手段であると判断された後[48]、長さ50 mmの1/4インチ(内径4.4 mm)ステンレス鋼管内面へのDLC成膜に用いられた[49]。そこではDLCが全面に成膜されるものの長手方向の分布が不均一になる(軸方向の膜厚分布のばらつきが $\pm 35\%$)という問題が生じた。SegnerらによればプラズマCVDを用いた内面への成膜では原料ガスの枯渇が膜厚の軸方向分布に大きく影響する

[50, 51]。原料ガス枯渇は、拡散による原料ガス濃度の回復よりも消費の方が速い場合に起きる。そこで松井らは、 C_2 発光を利用した原料ガスの枯渇挙動観察を提案・実行し、MVP法による長さ50 mmの1/4インチ(内径4.4 mm)ステンレス鋼管内面へのDLC成膜において、1.6 ms程度で原料ガスが枯渇することを示した[52]。さらに、DLC成膜時のプラズマON時間を原料ガスの枯渇時間と同じにし、プラズマOFF時間中に原料ガス濃度が均一になるまで待つことにより、膜厚分布が $\pm 2\%$ まで均一化できることを示した[53]。原料ガスの枯渇は高密度プラズマが必要となる細穴内面へのDLC成膜では生じやすいのはもちろんのこと、高速成膜を狙った高プラズマ密度化や、極端な長尺配管への成膜でも生じうる。しかしながら内面DLC成膜においては、1991年のSegnerらによる研究の後、2013年の松井らの仕事で着目されるまで、原料ガスの枯渇が考慮された事例はないようである。原料ガスの枯渇は内面DLC成膜の結果に非常に大きな影響を持つので、内面DLC成膜を行う際には原料ガスの枯渇挙動観察をお勧めしたい。幸いにも松井らによって提案された観察手法[52, 53]はMVP法による内面DLC成膜のみならずプラズマCVDによるあらゆる内面DLC成膜手法に適用可能である。

2.6 DLC成膜に関するその他の先進的取り組み

DLC膜の基材への密着性の向上は、耐荷重能を上げたり厚膜化したりするうえで重要な課題である[54]。残留応力の低減は最も有効な手段の一つであり、PBIIDによる低残留応力化の研究[55]や、正負の残留応力をもったDLC膜の積層による残留応力の打消し[56]などが提案されている。後者では50 μm を超えるSi含有DLC膜の成膜が報告されている。

ナノインプリント用モールドへのDLC適用による離型性向上を目的としてマイクロ・ナノサイズのトレンチ内面へのPBIIDによるDLC成膜が試み始められた[57]。イオンシース幅よりも形状寸法が小さいため、硬質化をめざすにあたってはトレンチ側壁への高エネルギーイオン衝撃の確保が課題とされている。またその課題に取り組むにあたってイオンの入射エネルギーや角度分布を知る必要があり、PIC(Particle In Cell)タイプのプラズマシミュレーションが活用されている[58]。

ドロップレットを除去したta-C膜の優れた摩擦特性に注目が集まっているが[34]、現時点でそれを製造可能な唯一の手法であるフィルタータイプのAIPには、フィルターに伴うイオン密度低下、有効成膜面積の減少などの問題があり[3, 59]、金型など高コストが許されるものへの適用に留まっている。自動車部品のしゅう動部などへの幅広い適用には製造技術の抜本的な革新による低コスト化が求められる。スパッタリングは原理的にドロップレットフリーで大面積化が容易である。またハイパワーインパルス型のマグネトロンスパッタリング(HIPIMS; High Power Impulse Magnetron Sputtering)をTi系の成膜に用いた場合、100%に近いイオン化率が得られる[60]。そこでHIPIMSによってCのイオン化率をAIPの場合と同程度に高めることでドロップ

プレットがないta-C膜を低コストで製造可能ではないかと期待された [59]。しかしながら現在までにHIPIMSによってAIP並みの硬度80–90 GPaに達するta-C膜が成膜されたという報告はない。ターゲットをTiからグラファイトに変えた場合には、Arに比べてCのイオン化確率が極端に低いために、Cのイオン化率が従来のMSとあまり変わらないことがその要因とされている [59]。しかしながらドロップレットフリーta-C膜の優れた摩擦特性はあまりに魅力的であり、原理的にドロップレットが生じず、高イオン化率で大面積化が容易なPVD技術の登場が強く望まれている。

2.7 まとめ

DLC成膜のプラズマ・イオンプロセスという側面に関する解説を行った。従来の手法が直面している問題、およびそれを克服するための最新の取り組みについて紹介した。それぞれの取り組みは「一長」があつて遂行されているが、その裏にある「一短」についてもできるだけ言及したつもりである。他者が研究開発を進める先進手法について私ごとときがその短所に触れることへの抵抗があつたが、すべては本分野においてプラズマ研究者が取り組む価値のある課題を明確にするためとご理解いただきたい。DLCの応用展開にはまだまだ大きな伸び代があり、その伸び代を活かせるかどうかは製造技術としてのプラズマ・イオンプロセスの進化にかかっていることを理解いただければ幸いである。

謝辞

本研究の一部は、NEDO平成23年度先導的産業技術創出事業 (No.11B06004d) の助成を受けて遂行された。

参考文献

- [1] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **37**, 129 (2002).
- [2] 池永 勝：高機能化のためのDLC成膜技術 (日刊工業新聞社, 2007).
- [3] 大原久典：トライボロジスト **58**, 545 (2013).
- [4] 鈴木雅弘：トライボロジスト **58**, 566 (2013).
- [5] 須田善行 他：プラズマ・核融合学会誌 **88**, 629 (2012).
- [6] E. Kamijo *et al.*, *Nuclear Instrum. Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **121**, 110 (1997).
- [7] S. Aisenber and R. Chabot, *J. Appl. Phys.* **42**, 2953 (1971).
- [8] P.J. Martin *et al.*, *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 410 (1988).
- [9] R. Lossy *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 171 (1992).
- [10] H. Takikawa, H. Tanoue, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **35**, 992 (2007).
- [11] H.J. Scheibe and B. Schultrich, *Thin Solid Films* **246**, 92 (1994).
- [12] T. Michler *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 459 (1998).
- [13] H. Mori and H. Tachikawa, *Surf. Coatings Technol.* **149**, 224 (2002).
- [14] 森広行 他：表面技術 **50**, 401 (2008).
- [15] H. Ronkainen *et al.*, *Wear* **222**, 120 (1998).
- [16] A. Vanhulsel *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **8**, 1193 (1999).
- [17] M. Tuda and K. Ono, *J. Vac. Sci. Technol. a-Vacuum Surfaces and Films* **16**, 2832 (1998).
- [18] Y.M. Aliev *et al.*, *Guided-Wave-Produced Plasmas* (Springer, Berlin, 2000).
- [19] H. Kousaka and K. Ono, *Jpn J. Appl. Physics Part 141*, 2199 (2002).
- [20] 岸根翔 他：プラズマ応用科学 **14**, 73 (2006).
- [21] S.F. Yoon *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 70 (1998).
- [22] 寺山暢之：プラズマ・核融合学会誌 **87**, 548 (2011).
- [23] K.C. Walter *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **93**, 287 (1997).
- [24] M. Weiler *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 1594 (1996).
- [25] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* **2**, 984 (1993).
- [26] K. Yamamoto *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 895 (2001).
- [27] P.J. Fallon *et al.*, *Phys. Rev. B* **48** (1993).
- [28] S. Anders *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **68**, 388 (1994).
- [29] M.A. Tamor and W.C. Vassell, *J. Appl. Phys.* **76**, 3823 (1994).
- [30] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* **3**, 361 (1994).
- [31] M. Kano *et al.*, *Tribology Letters* **18**, 245 (2005).
- [32] N. Umehara *et al.*, *Int. Tribology Conference, Nagasaki, Japan, 2000*, p. 1007.
- [33] K. Kato *et al.*, *Wear* **254**, 1062 (2003).
- [34] M. Kano and K. Yoshida, *J. Phys. Conf. Series* **258**, 012009 (2010).
- [35] 太刀川英男：表面技術 **59**, 437 (2008).
- [36] 加納 眞：トライボロジスト **58**, 524 (2013).
- [37] H. Kousaka *et al.*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **41**, 1830 (2013).
- [38] H. Kousaka *et al.*, *Jpn J. Appl. Phys. Part 244*, L1154 (2005).
- [39] H. Kousaka and N. Umehara, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **31**, 487 (2006).
- [40] H. Kousaka *et al.*, *Vacuum* **80**, 1154 (2006).
- [41] Y. Takaoka *et al.*, *13rd Int. conf. Plasma Surface engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2012*, p. OR1807.
- [42] J.S. Chang, *プラズマ・核融合学会誌* **82**, 682 (2006).
- [43] M. Noborisaka *et al.*, *Thin Solid Films* **527**, 114 (2013).
- [44] 電気学会・プラズマイオン高度利用プロセス調査専門委員会, *プラズマイオンプロセスとその応用* (オーム社, 2005).
- [45] 上坂裕之：トライボロジスト **554**, 790 (2010).
- [46] 上坂裕之：砥粒加工学会誌 **56**, 90 (2012).
- [47] K. Baba, R. Hatada, *Surface Coatings Technol.* **128**, 112 (2000).
- [48] 上坂裕之 他：真空 **49**, 183 (2006).
- [49] H. Kousaka *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **229**, 65 (2013).
- [50] J. Segner, *Mater. Sci. Eng.: A* **140**, 733 (1991).
- [51] F. Jansen and S. Krommenhoek, *Thin Solid Films* **252**, 32 (1994).
- [52] R. Matsui *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* **31**, 72 (2013).
- [53] R. Matsui *et al.*, *Jpn J. Appl. Phys.* **52**, 11NA01 (2013).
- [54] 崔竣豪 他：トライボロジスト **54**, 138 (2009).
- [55] Y. Oka *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **186**, 141 (2004).
- [56] J. Wang *et al.*, *ACS Appl Mater Interfaces* **5**, 5015 (2013).
- [57] 崔竣豪 他：トライボロジー会議 2013 春東京 2013, p. E17.
- [58] 朴元淳 他：トライボロジー会議 2013 春東京 2013, p. E10.
- [59] K. Sarakinos *et al.*, *Surface Coatings Technol.* **206**, 2706 (2012).
- [60] J. Bohlmark *et al.*, *J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surf. Films* **23**, 18 (2005).

第1章



やま だ ひで あき
山田 英明

(独)産業技術総合研究所(以下、産総研)、主任研究員、博士(理学)。新潟大学大学院修了。京都大学大学院産学連携研究員を経て、産総研入所、現在に至る。関西センター(大阪府池田市)勤務。高温プラズマの平衡・安定性理論(主に2002年迄)、シミュレーションを用いた表面反応解析(主に2004年迄)等を経て、現在は主に単結晶ダイヤモンドウェハの合成技術開発に従事(2004年から)。反応性プラズマの解析と、ダイヤモンド合成・加工手法、およびその新規用途に興味がある。

第2章



こう さか ひろ ゆき
上坂 裕之

名古屋大学大学院工学研究科機械理工学専攻、准教授、専門はプラズマ工学とトライボロジー。工学博士。機械分野向けのプラズマプロセスには、生産・製造技術として幾重ものイノベーションの必要がある(その余地がある)と確信している。工学者として、着実に工学的課題の解決に向かっていくことへの喜びを感じる一方で、工学の追求によって決して解決できないように思えることへの意識が日に日に増大している。答えははまだ見えずであるが、工学そのものに対してではなく、グローバル経済と二人三脚の(より正確にはその下僕である)工学には、おぼろげながら限界を感じている。



講座 プラズマプロセスを用いた炭素材料合成の実際と産業利用における課題

3. プラズマ CVD による単結晶ダイヤモンド合成の現状と課題

3. Current Status of and Several Technical Issues in Synthesis of Single-Crystal Diamond by Using Plasma Chemical Vapor Deposition

山田 英明

YAMADA Hideaki

(独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

(原稿受付：2013年9月10日)

複数の電氣的・熱的・機械的・光学的物性値が物質中最高水準である単結晶ダイヤモンドは、広範な応用が期待されているものの、インチサイズ級の面積を有するバルク結晶作製が容易でない点が、製造コストを押し上げ、幅広い実用化のネックの一つとなっている。プラズマを用いて合成可能であることが見出されてから既に数10年経った今でも、通常の条件ではφ2インチ(≈50mm)の領域ですら、現実的な合成速度や品質を維持して合成された報告例はほとんどない。本章では、研究開発の背景を説明し、プラズマを用いた単結晶成長技術の現状と、更なる合成効率および結晶品質の向上や、機能性付与における課題を述べる。

Keywords:

Single-crystal diamond, microwave plasma CVD, crystal growth, inch-size wafer, simulation

3.1 研究背景

ダイヤモンドは、物質中で屈折率・硬度が最高水準であり、宝飾品として古くから珍重されてきた。高い屈折率により入射した光が全反射されるように加工されており、且つ、白色光が虹のように散乱されて、結晶自身が光り輝いているように見える。一方、機械加工用の素材としても広く用いられている。1965年頃までは天然のダイヤモンドが工業材料として流通していたが、1955年に高温高压相で作製可能であることがゼネラルエレクトリック社[1]により示され、現在では、ほとんどが人工のダイヤモンドであり、10カ国以上で生産されている[2]。こういった、光学的、機械的な特性に加えて、熱的特性、化学的安定性、電氣的特性などに優れており、物質中最高水準の性質を複数もつことが特長である。表1にこれらの特性の指標となる物性値と、対応する比較材料の物性値とをまとめた[3,4]。核融合プラズマへの応用としては、高周波電磁界に対する低い誘電損失と高い熱伝導率から、磁場閉じ込めプラズマの追加熱用にミリ波を導入する窓材として利用されることはよく知られている[5]。この他にも、窓材としては、X線や電子ビームなどの導入窓としても検討されている[6]。一方、ダイヤモンドはワイドバンドギャップ半導体材料としても知られ、SiやSiCなどの半導体特性を大きく上回るため、しばしば“究極のパワー半導体材料”として取り上げられる。また、音速が大きいことから表面弾性波(SAW)フィルタへの応用や、負の電子親和力をもつことから電子放出源への応用などにも期待されている。更には、ダイヤモンド中に導入された窒素-空孔が形成するエ

表1 単結晶ダイヤモンドの諸特性。

	ダイヤモンド	比較材料	
ヌープ硬度 [GPa]	60-120 ※1	cBN WC アルミナ	34-73 <20 <20
密度 [g/cm ³]	3.5	黒鉛 4 H-SiC cBN	2.1 3.2 3.2
熱膨張係数 [10 ⁻⁶ /°C]	1.1	銅 cBN アルミ	17.7 4.7 18.0
熱伝導率 [W/cm°C]	≤ 33	4 H-SiC Si 銅	4.9 1.6 4.0
屈折率	2.4	ジルコニア サファイア 石英	2.4 1.8 1.5
誘電率	5.7	Si 4 H-SiC 石英	11.8 9.7
バンドギャップ [eV]	5.5	Si 4 H-SiC GaN	1.1 3.3 3.4
絶縁破壊電界 [10 ⁵ V/cm]	56	Si 4 H-SiC GaN	2.5 30 40
移動度 (電子) [cm ² /Vs]	4500	Si 4 H-SiC GaN	≈1450 1000 1350
移動度 (ホール) [cm ² /Vs]	3800	Si 4 H-SiC GaN	≈480 115 370

※1 面方位や圧入方向により変化

National Institute of Industrial Science and Technology (AIST), Ikeda, OSAKA 563-8577, Japan

author's e-mail: yamada-diamond@aist.go.jp

エネルギー準位に捕捉された電子は、室温でも安定な量子もつれ状態を比較的長寿命で維持可能であることから、量子コンピューティングへの応用に最近注目が高まっている[7]。以上のように、既存材料の代替に加えて、比較的新規なものまで、広範な応用展開に期待されている材料である。しかしながら、材料合成が容易でない点が実用化を妨げる一つの理由となっている。より正確には、本講座の第1章にも記載したとおり、ダイヤモンドの人工的合成自体に新規性はなく、実用的なサイズや合成速度を満足しつつ品質のよい単結晶ダイヤモンドを作製するのが容易でない点が課題となっている。以下に合成技術の現状を概観する。

先に述べたゼネラルエレクトリック社などで採用されている高温高压相での合成とは(高温高压法, HTHP法), 文字とおり, ダイヤモンド(sp³)構造が安定に存在する高温高压相を人工的に達成し, 結晶成長する方法である[1, 8-10]。高温高压領域を生み出す方式としては, ベルト型やアンビル型など様々であるが, 一般的に, 非常に大型の装置を必要とするため, 例えば, 数インチ以上のサイズの結晶を量産する方式としては, 現実的でないとされてきた。この手法を用いた単結晶ダイヤモンド製造は実際に企業でも行われていて, 国内では住友電気工業(株)[11], 国外ではエレメントシックス社(英, デビアス社の子会社)[12]などが有名である。流通しているものの多くが, 窒素を不純物として微量に含有する, 所謂 Ib 型と呼ばれるものだが, コストさえ気にしなければ IIa 型と呼ばれる不純物の混入を抑えたものも作製可能である[13]。先に述べたとおり, この手法は1950年代の半ばに報告され, 機械加工用に用いら

れてきたが, 流通する単結晶ダイヤモンドのサイズはそれほど大きくはなかった。現在でも, この手法を用いて作製されて示されている最大のサイズは10 mm 角/丸程度であり, 典型的には2-3 mm 角程度である。

一方, 気相合成法(CVD法)を用いても合成が可能であることは知られていたが, プラズマCVD法による合成が可能であることが示されたのは, 1980年代半ばである。当時の無機材研に所属していた加茂らが, 石英管型の装置を用いて示した[14]。フィラメントCVD[15](図1(a))を用いても合成可能だが, マイクロ波プラズマを用いることで, 不純物混入の起源となるフィラメントや電極を成長面近傍へ設置せずともよくなる。図1(b)にあるように, 石英管の側面からマイクロ波を導入し管内で放電させるため, 石英管型と呼ばれる。また, プラズマCVDによって合成が可能であることが実証された点は, 大面積合成やドーピング制御など, 半導体材料としての応用可能性の足掛かりとなるため, 非常に重要な発見であったといえる。その後, アステックス社(米, その後, セキテクノロン(株)が当該装置を販売し, コーンズテクノロジー(株)へ吸収された)が開発した空洞共振器型の装置が, 特に, 半導体応用をめざした我国の単結晶ダイヤモンド合成研究においては, 最も広く用いられてきた装置の一つである[16]。これら以外にも, ドイツ[17, 18]や米国[19], フランス[20], ロシア[21]などで合成装置開発が実施され, 一部は合成装置が製品として売られている[16-19, 22]。通常は, 電子レンジと同じく2.45 GHzの励起周波数を用いた装置が実験用には用いられ, 特定の条件では, 最大直径2インチの大き

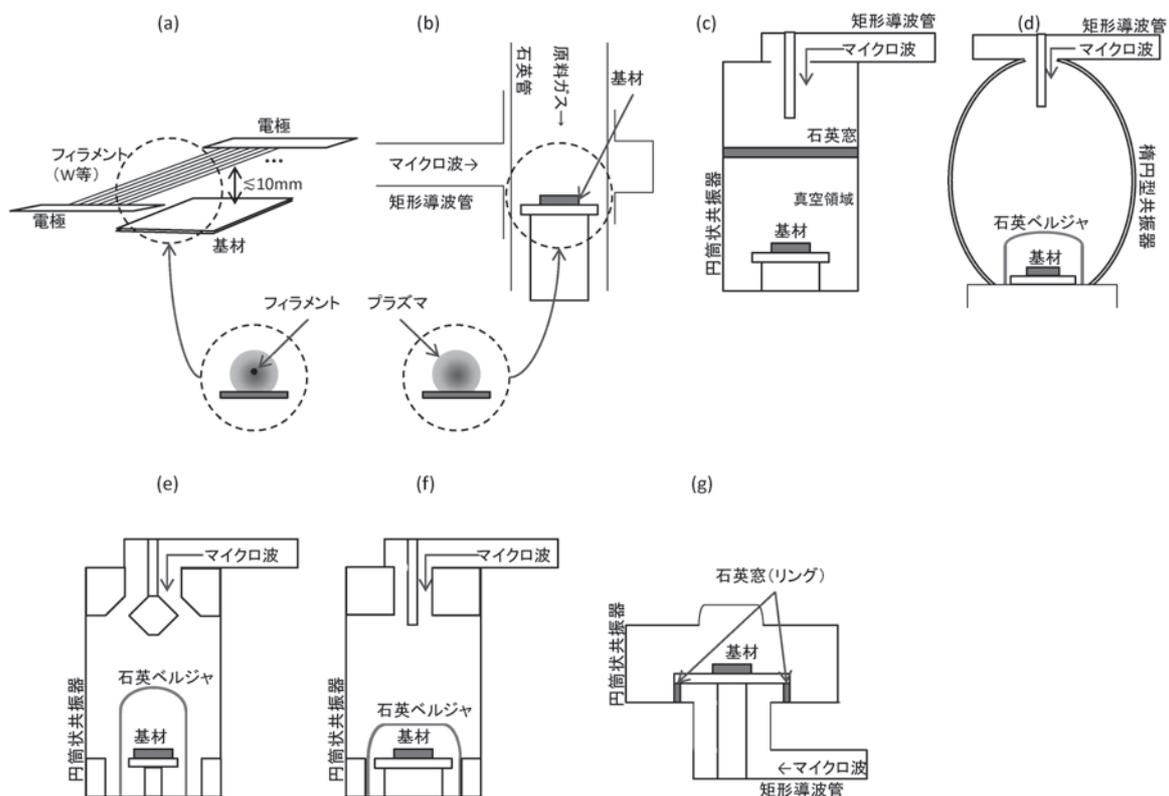


図1 ダイヤモンド合成用のフィラメントCVD装置(a), および, マイクロ波プラズマCVD装置(b-g)。

さまで合成が可能とされる。

こういった装置を用いて、多結晶ダイヤモンドに関しては、Si等異種材料上へ合成・自立化したインチサイズ級のものが既に販売されており[23]、例えば、高周波導入用の窓材として用いられている[24,25]。単結晶ダイヤモンドの場合は、後述のとおり、プラズマCVDを用いて種結晶を拡大することが容易ではなく、2000年代までは、専ら高温高圧法によって作製されたIb型結晶が研究開発に用いられてきた。単結晶ダイヤモンドを得るには、単結晶ダイヤモンドの種結晶上に成長（ホモエピタキシャル成長）する必要があるため、いくら大面積に渡って高効率に合成可能な装置ができたとしても、種結晶を拡大しない限りは、そのような合成が実施できない訳である。小さな単結晶基板を敷き詰めての合成例があるが、温度分布等から一様性を確保することが容易ではないと思われる[26]。そこで、種結晶自身を拡大する技術開発が実施されてきた。 α パラメータ[27]制御と呼ばれる手法で、気相成長を用いて種結晶を拡大しようとする試みがなされた[28]。ここに、 α パラメータとは、 $\langle 100 \rangle$ 方向と呼ばれる結晶方向と、 $\langle 111 \rangle$ 方向と呼ばれる結晶方向への、それぞれの合成速度の比を用いて定義されるパラメータで、 $\alpha = V_{100} / \sqrt{3} V_{111}$ のように定義される（図2参照）。ここに、 V_{100} と V_{111} はそれぞれ $\langle 100 \rangle$ 方向、 $\langle 111 \rangle$ 方向の合成速度を示す。通常、単結晶合成には、双晶とよばれる結晶欠陥が生成しにくい $\langle 100 \rangle$ 方向を向いた種結晶が基板として用いられるが、 $\langle 100 \rangle$ 方向のみが成長するような、即ち α が非常に大きくなるような合成条件では、成長すればするほど他の面が成長せず、成長面（ $\{100\}$ 面）が縮小していく。 α は先に述べたような様々合成パラメータに依存して変化[29]するため、適切な条件を選ぶことで、成長面が拡大する α の値が実現可能である。しかしながら、そのような条件は、合成速度が極めて遅いため、現実的な合成時間の内にインチサイズの結晶を得ることは容易ではない。例えば、合成速度が $1 \mu\text{m/h}$ であったとすると、例え 10 mm 角の種結晶を用いたとしても、そこから全方向に 5 mm 程度以上拡大して1インチ（ $=25.4 \text{ mm}$ ）まで大きくしようとすると、5000時間（連続

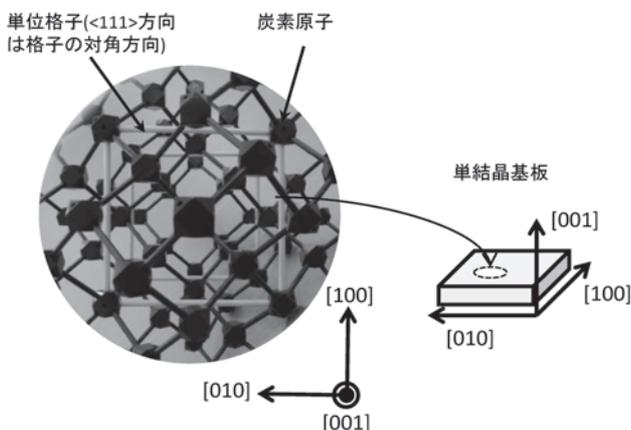


図2 ダイヤモンドを構成する炭素の原子配置（左）と結晶方向の関係。右図にあるとおり、単結晶の合成には $\langle 100 \rangle$ 方向を成長面として用いることが多い。

運転でも半年以上)の合成時間が必要となる。このような長時間（長期間）に渡って安定に合成することは実際上きわめて難しい。例えば、種結晶上のみならず、チャンバ内、特に基板を保持しているホルダにも多結晶ダイヤモンドが成長する。過度にこのような不要な成長が進行すると、そこからの粒の拡散やマイクロ波のパワー損失が発生して、成長を継続できなくなる。また、プラズマと成長面との距離が 1 mm 変わるだけでも、合成条件が変化するため[30,31]、条件を変えずに長時間放置して合成するには、なんらかの機構が必要である。

そこで、空野らは、結晶学的に等価な結晶方向である $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 方向へ繰り返し成長を行うことで、CVD法を用いて種結晶の面積を拡大することが可能であることを示し、ハーフインチサイズの結晶を作製実証した[30]。これにより、例え α パラメータが大きな(他の方位の面が多少縮小するような)条件であっても、種結晶が拡大できるため、種結晶の拡大と合成速度の向上との両立が原理的には可能となる。彼らは更に、高速イオン注入を用いた自立膜作製技術も確立し、そのハーフインチサイズの種結晶から、同じ面積をもった自立膜を作製することにも成功した[30]。その後、筆者は更に飛躍的に種結晶の面積を拡大する手法を考案した。先述の自立膜作製方法を同一の種結晶へ適用し、いわば“兄弟”(“クローン”と呼ぶこともある)のような基板同士を接合する。これにより、ほとんど単結晶と呼んでよいような高品質な境界が実現されることを見出し、インチサイズ($20 \times 20 \text{ mm}$ や $20 \times 40 \text{ mm}$)のウェハを世界に先駆けて作製実証することに成功した[31,32]。これにより、SiやSiCなどのように、大型のインゴットを拡大し続けることなく[33,34]、比較的容易にウェハ面積を拡大することが可能な作製技術の確立に道筋をつけた。このようなサイズの単結晶ダイヤモンドウェハを合成した例は、これまでに報告例がなく、現状では世界最大である。

以上の開発はほとんどがマイクロ波プラズマCVDを用いて実施されてきた。現在でも、特に半導体応用をめざした研究では、このマイクロ波プラズマが用いられている。この手法が単結晶ダイヤモンドを合成する上で、様々な利点があるものの、後述のとおり様々な課題があるため、最適な手法であるとは言い切れないように筆者は思う。しかしながら、広く用いられている手法であり、それ故、ある程度は特徴が知られているし、現状の理解の一助となると思えるので、次節で少し詳しく触れることにしよう。

3.2 マイクロ波プラズマCVD法を用いた単結晶ダイヤモンド成長の現状

CVDを用いたダイヤモンド成長装置の真空室は空洞共振器様の形状になっていることが一般的で、図1(b)-(g)に示すように、成長面近傍に対向する電極を原理的に必要とせず、比較的高品質な単結晶ダイヤモンドを合成することが可能である。前節でも触れたように、最初に示されたのは、石英管に垂直に入射されるタイプであったが、現在主流な合成装置はほとんどが、図1(c)にあるような、金属

製の共振器様の構造へマイクロ波を導入するタイプである。このように石英窓がプラズマ生成領域よりも上にあるタイプでは、微妙な条件の違いにより、石英窓側での放電が懸念される[35]。後に述べるように、数kWの投入電力を用いるため、放電領域は極めて高温である(例えば、3000度)。したがって、石英窓側での放電が発生した途端に窓が破壊され、その度に装置の分解・交換が必要などの負担が生じる。これは、図1((d)-(f))にあるような合成装置形状にも共通する。楕円型のチャンバの焦点への電界集中[35](図1(d))や、マイクロ波導入部のモード変換部の形状に特徴があるもの[20](図1(e))、同導入部がプランジャ様の構造[36](図1(f))となっているなど、それぞれに特徴があるが、石英窓がプラズマから直接には見えない構造のもので製品化されているのは、図1(g)にあるタイプのみである[16]。ロシアのグループが開発した装置形状も同様の構造を有するが、彼らはミリ波を用いて円盤状の放電領域を形成する[21]。実際に、この装置を用いて彼らは直径3インチ程度が多結晶ダイヤモンドの自立基板を作製実証している[37]。

単結晶ダイヤモンドを合成する際には、9割程度以上の水素に対して、1割程度以下のメタンを導入した原料ガスを用いる[14, 29-32, 38-40]。原料ガスに窒素を添加すると、 $\{100\}$ 面方向の結晶成長の安定化や、合成速度が向上する効果などが得られる[30, 39, 41, 42]。数ppm程度の導入でも効果が表れるため、高純度の単結晶成長には、意図的なガスの導入のみならず、リークの低減やチャンバ内壁への吸着などへの配慮が必要となる。

通常、水素のみで放電を開始し、基板温度が適度な状態に達した時点でメタンを導入し、合成を開始する。基板温度は、合成速度や結晶品質を決定付ける重要なパラメータの一つである[29]。最近ではプラズマの中心でのガス温度が数千度程度まで上昇するような条件で合成されることが多い[30, 36, 39, 41, 42]。基板温度は、このような高温のプラズマ(中のガス)による加熱と、基板を設置しているステージによる冷却のバランスで決定されていて、1000℃前後に設定される。運動論的な計算からも、この程度の領域で合成速度が最大値を取ることが報告されている[43]。しかしながら、基板温度が高すぎると、成長面に異常成長が発生しやすく、窒素を導入せずに成長する場合は800度など、少し低めに設定される[39, 40, 44]。

典型的には、双晶ができにくい $\{100\}$ 面をもった試料を種基板として合成に使用する。 $\langle 100 \rangle$ 方向と $\langle 111 \rangle$ 面とで合成速度が一般には異なり、先に述べたように、設定した条件がどの領域にあるのかを特徴付けるのに α パラメータと呼ばれる指標がしばしば用いられる。 $\{100\}$ 面上への成長が安定に行われるには、 α が大きい方が望ましいが、あまりに大きいと、他の結晶方向への成長が阻害されることから、成長面の面積は、結晶成長に伴って縮小していく。これは、先に述べたような、窒素を導入した際に顕著に起きる。すなわち、成長が安定する反面、結晶の面積が大きできないという側面がある。

ダイヤモンドの合成は、プラズマCVDとしては比較的

高い数kPa程度以上の圧力下で実施される。気相合成が可能であることが示された時期やこれに近い時期には、一般的な結晶成長と同様に、投入パワーや原料ガス圧を、それぞれ1kW・5kPa程度以下に設定し、メタン濃度も1%以下にして、低速度で結晶成長することが一般的であった。実際に、室温でエキシトン発光が得られるような高品質な結晶が報告されている[40]。しかしながら、近年では、合成速度の向上と結晶品質の向上が同時に得られることが示されてきた。多くの場合、このような「一石二鳥」の条件の改善は、投入パワーや背景ガス圧の増加によって(例えば、数kW・10kPa程度以上)達成されることが報告されている[36, 45]。これは、原子状水素Hとメチルラジカル CH_3 を成長の前駆体として提案された成長モデル[46, 47]と、気相でのラジカル密度の変化とを考えると、対応がよいことに気付く。ダイヤモンドの結晶成長におけるHと CH_3 の役割として、前者は表面の炭素原子の sp^3 構造の維持・非ダイヤモンド成分の除去・活性サイトの生成など、後者は主たる成長種であると一般的に考えられている。一方、比較的簡単なシミュレーションによって、気相での原子状水素Hやメチルラジカル CH_3 の変化を確認すると[48]、投入パワーや背景ガス圧の増加によって単位体積あたりに吸収されたマイクロ波のパワー(パワー密度)が上昇すると、Hと CH_3 の絶対値の両方が向上することがわかる。また、興味深いことに、その上昇率はHの方が大きい。したがって、パワー密度が上がることによって、ラジカルの供給量の絶対値が上昇し、合成速度が上昇する一方、表面の sp^3 構造を維持するために必要な原子状水素の供給が(異常成長を含む)成長の原料となる CH_3 の供給よりも勝るため、結晶品質も同時に向上することが考えられる。

3.3 何が課題か？

合成速度の向上や品質、大面積化、高効率化など、産業応用上、課題は山積みである。特に、電子デバイスや、窓材としての応用においては、まだまだ向上が必要である。これらを解決するにあたり、實際上、主に合成時に課題となっている点を以下に列挙した。それぞれの課題がお互いに独立でない面もあり、切り分けて記述することが難しいため内容の重複がある点をご容赦いただきたい。

3.3.1 プラズマが「熱すぎる」

複数のシミュレーションにより、放電領域の中心部では、ガス温度が3000度程度にまで達していることが報告されている[49-51]。基板温度は通常1000度程度以下に維持され、これに接するプラズマの中心部までの距離は高々数10mm程度しかないため、このような狭い間隔で数千度の温度差が生じていることがわかる。そもそも合成する雰囲気は厳しい環境(原子状水素が大量に存在する)であることに加え、基材の温度が1000度程度であることから、基板は通常基板ホルダに固定されていない。つまり、熱接触は制御されていない。そのため、結晶の大型化に伴い僅かでも反りが発生すれば、大きな熱抵抗の変化を引き起こし、容易に100℃程度の基板温度変化に至る。これは、 α パラメータの変化に十分な温度変化である[29]。一方、基板温

度は放射温度計を用いて測定することが一般的だが、プラズマからの放射の影響が大きく、基板温度を正確に測定する困難さの一因になっている点も、課題の一つである。

以上の観点から、可能であればプラズマのガス温度は低く設定することが望ましい。ダイヤモンドの合成条件はプラズマCVDとしては比較的气体圧が高く、ラジカルの平均自由行程が短い。たとえば、10 kPa 程度での CH_3 の平均自由行程は 10 mm 程度である[52]。また、水素原子・分子の各種励起準位の滞在時間は、励起に要する平均衝突時間に比べて圧倒的に短い。すなわち、投入されたパワーはすぐさま原料ガス温度の上昇へと輸送される[49, 50, 52]。このような状況では、電子との非弾性衝突によるラジカルの生成よりも、熱的な反応経路の方がラジカル生成には支配的であることが指摘されている[49]。したがって、基板温度と同程度にまでガス温度を下げると、合成速度は大幅に低下する。一方、先に述べたとおり、ガス温度の上昇により H/CH_3 比が増大し結晶品質が向上するが、逆に、ガス温度が低下すると、 H/CH_3 比が減少し、結晶品質が低下する。これにより、ガス温度を下げつつ H/CH_3 比（結晶品質）を維持するには、 CH_3 の原料となる CH_4 の量も減らさなくてはならず、ガス温度の低下に伴うラジカル生成の抑制と、ラジカルの原料供給そのものの抑制により、さらに大幅な合成速度の低下が予想される。

以上の理由から、ガス温度を下げつつ合成速度や品質を維持するのであれば、代替の励起源が必要である。低温・高密度電子密度に加え、次に述べるような大面積化に適したプラズマ、といえ、表面波プラズマの利用が期待できる。しかし、執筆者の知る範囲では、表面波プラズマを利用したナノダイヤモンドやグラフェンの合成は実例があるが、現実的な単結晶ダイヤモンドの合成が達成された報告例はない。比較的高密度化することによる熱の集中による絶縁性の窓（石英窓など）の破壊や、種結晶となるダイヤモンド単結晶上のみならず、窓上でもダイヤモンド等の炭素膜が成長する可能性が懸念されるが、以下に述べる課題も同時に解決する可能性もあり、興味深い試みと思う。

3.3.2 均一性

現在市販されているダイヤモンド合成用のマイクロ波プラズマCVD装置用で採用しているマイクロ波源の周波数は 2.45 GHz であることは先に述べた。その 4 分の 1 波長は、約 1 インチ (30 mm) 程度であり、これがプラズマのサイズや合成の均一性に強く影響していると思われる。先にも述べたとおり、従来は 3 mm 角程度の基板が一般的であったため、均一性はほとんど気にしなくてもよいが、基板サイズが 1 インチ (=25 mm) 程度を上回るようになると、不均一性が大きくなり、端で 4 割もの合成速度の低下[53] や、膜中の不純物濃度が変化[31] する。先にも述べたとおり、市販の合成装置の多くには、915 MHz のラインナップが用意されているので、これを用いることができれば、このような不均一性を回避することが期待できる[26, 54]。多結晶ダイヤモンドについては、透明な直径 4 インチ弱の自立膜が Element-Six (英) や Diamond Materials (独) などから購入可能であり、このような長波長のマイク

ロ波プラズマCVDを用いて合成されたと想像できる。単結晶ダイヤモンドについては、種結晶がそもそも入手困難ということもあり、数 mm 角程度の基板を大量に設置して合成した例が報告されているのみである[26]。2.45 GHz のマイクロ波を用いても、基板温度やプラズマからの距離などを調整することにより、ある程度の一様性の改善は可能である[31]。基板温度を下げると、窒素等の不純物の混入が増す。そのため、合成速度のみならず、成長後の表面形状も強い影響を受ける。導入するマイクロ波の周波数を 2.45 GHz から 915 MHz へ下げて波長を伸ばすことで、一様性の向上が期待できるが、同じパワー密度を実現するには、おおよそ 10 倍のパワーの投入が必要となる（波長が約 3 倍になるということは、放電領域が 9 倍になる）。後で述べるように、パワー効率が悪いために、10 倍のパワーを投入したとしても、その大半が無駄となる。したがって、現状では、周波数を下げることが、3-4 インチ径程度の均一性を達成する限られた選択肢の一つではあるが、装置形状を工夫するなどして、効率よく均一性を向上する工夫が必要と思われる。

3.3.3 効率が悪い

ほとんどのダイヤモンド合成装置で生成される放電領域は図3の破線Aで示すような半球状である。図1((b)-(g))に示したように、様々な合成装置形状は提案されているが、結局は基板近傍にプラズマが集中するようにガス圧を比較的高めに設定するため、本質的には大きな違いがないように思われる。また、ラジカルの平均自由行程は極めて短いため、合成へ寄与するラジカルが生成されているのは、基板表面からせいぜい 10 mm 程度の領域のみである。したがって、それ以上離れた領域でのマイクロ波のパワーの吸収は結晶成長にほとんど寄与しない[47]。周波数が 2.45 GHz の場合、ガス圧力にも依るが、仮に直径 50 mm の半球状の放電領域が得られたとしよう。成長面近傍の厚み 10 mm の領域を除いた残り 8 割程度の領域での、投入パワーの消費は無駄であるといえる。即ち、効率の観点や、前節で述べた一様性の観点からも、図3の破線Bで示すような扁平なプラズマ領域の方が望ましいと考えられる。そこで執筆者は、放電領域が強制的に薄くなるように、成長面に対向させて円柱状の電極を設置し、基板（ホルダ）と

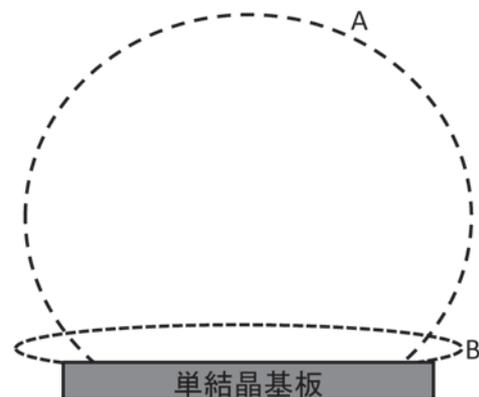


図3 現状の単結晶ダイヤモンド合成における典型的なプラズマの広がり(A)と、パワー効率のよいプラズマ分布(B)。

この電極下面との間で放電するような構造を提案した。実際にこの間隔にてプラズマの放電を確認し、ある程度の一様性の改善の可能性が見出された[55]。しかしながら、投入パワーもしくは、原料ガス圧の増大に伴い、プラズマが不安定化し、放電の維持を期待した間隔の周辺で放電が開始してしまったり、円盤状の放電領域から複数の柱状の放電へと移行したりする。恐らく、パワーや圧力の増大によりプラズマ密度が上昇したために、表皮長が短くなり、中央部への給電が困難となったことが原因と思われる。ミリ波を用いた合成装置では、チャンバ内壁にミリ波の反射板があり、その形状を調整することで、ミリ波が集中する領域を制御して、円盤状の放電が維持される[21]。しかしながら、高パワーのミリ波を生み出すためにジャイロトロンを励起源に用いるので、装置のコストや調達など実際上の困難さが課題である。他に考えられる可能性としては、先出の表面波プラズマ以外では、DCプラズマやRFプラズマを用いた狭ギャップ間の放電[56]が期待できるが、電極が基板成長面近傍に設置されるため、そこからの不純物混入や電極への付着物の堆積等がどの程度問題となるか確認が必要と思われる。

3.3.4 化学種の成長へ寄与や不純物の挙動が不明

先に述べたように、原子状水素HとメチルラジカルCH₃を成長の前駆体とした成長モデルが提案されており、CH₃がダイヤモンド表面に到達して炭素原子が取り込まれていく過程については、運動論的なアプローチ[57]や、分子動力学シミュレーション[58]、第一原理計算[59]などを用いて調べられている。しかしながら、その他のラジカルが成長にどのように寄与しているのか（あるいは、成長への寄与がほとんど皆無なのか）は、必ずしも明確ではない。CH₃以外にも複数の種類の単炭化水素ラジカルは少なからず生成されており、且つ、CH₃と比較して、これらの表面での反応性は高い。以上のようなメカニズムの理解には、まずはプラズマ相の理解がその一助となりそうに思われる。プラズマが高温である点や、反応性の高いガスを用いていることなどから、プローブの挿入によるプラズマ診断は適用困難だが、発光分光やレーザー・ミリ波の吸収などを用いた診断を実施した報告例をいくつかみつけることができる[49, 60-62]。しかしながら、これらの測定で得られる情報は視線方向に積分された情報であり、今後重要となる面内の均一性などを議論する場合には、更なる改良が必要と思われる。

窒素をわずかに導入することで成長が安定したり合成速度が向上したりする効果が得られることを先に述べたが、そのメカニズムは必ずしも明らかではない。膜中に数10 ppm程度以下しか取り込まれないため、例えば第一原理計算等による解析は困難と思われる。また、基板温度の低減に伴い、膜中の窒素濃度が上昇するが、合成速度は低下するため、合成速度の向上に関しては、膜中に窒素原子が取り込まれること自身は重要ではないと思われる。ダイヤモンドに電気伝導性を与えるには、成長中に原料ガス中へドーパントとなるB（ボロン、P型を作製する際）やP（リン、N型を作製する際）などを含むガスを導入しながら

結晶成長する[4]。半導体デバイスとしての応用を考えた場合には、気相中で何が生成されてどう取り込まれていくのか、などは非常に興味深いと思われる。しかしながら、基板温度やドーパントガスの導入比率などに対する、膜中へのドーパントの取り込み率、電気的特性などの相関については色々と報告例があるものの、メカニズムについては、窒素と同様に明確でない点が多く残されている。

3.3.5 結晶性

現在、未だ主流の半導体材料である単結晶Siの標準ウェハサイズは直径300 mm（12インチ）もありながら、「完全結晶」である。これは、構成するSi原子が、全て、完全にsp³構造で並んでいるということの意味する。信じられるだろうか；何がそんなに驚きか、と仰る方は、厚みが0.2 mmだったとして、何個の原子がそのように整然と並んでいるかご確認いただきたい。これを可能とした技術の一つのが、所謂ネッキング法と呼ばれる手法である。小さな、しかし、欠陥を含まない領域をもつ種結晶を溶融Siへ接触させ、それを引き揚げることで溶融Siから単結晶へと成長させる[63]。成長中に面積を拡大することが可能なため、無欠陥で大面積の結晶が作製可能となる。SiCウェハに関しては（完全結晶ではないが）、2010年にCREE社（米国）が直径150 mm（6インチ）のウェハを報告した[64]。当初はマイクロ(μ)パイプと呼ばれる比較的大きな貫通孔や、様々な転位が確認されていたが、成長中に欠陥の伸展を抑制する技術が開発され[64, 65]、ほぼμパイプフリーの結晶作製が可能となった。同様にGaN結晶でも、離散的ではあるが、完全結晶が得られる手法がある[66]。

ダイヤモンド中の転位密度は10⁴個/cm²前後が一般的[67]だが、これは、種結晶の品質に依るところが大きい。例えば、転位（種類は様々）が電極の直下に存在すると、そこで絶縁破壊を生ずる原因となる[68]。少ない方が望ましいのは間違いないが、どのような転位がどのような結晶性へ影響を及ぼすかは、必ずしも明らかではない。上記したSiCでは、マクロステップを利用した転位の制御技術が報告されており[65]、ダイヤモンドでも、転位の制御可能性に触れた報告をみつけることができる[69]。しかしながら、例えば、気相成長中に転位密度を一桁減らせたなどの報告は未だないと思われる。気相成長中にこのように転位の制御が可能となれば、現在はほとんどが高温高压法で作製した時点での種結晶の品質が律速していた品質を気にせずともよくなるかもしれない。合成条件の最近のトレンドとしては、合成面積はさておいて、合成時の背景ガス圧を上昇して放電領域を限定し、パワー密度を上昇することで高品質な成長層を得る傾向にある[42, 45等]。しかしながら、製造コストを考えると、大面積化を見据えた合成技術の開発が必要と思われ、このような、数mm角の領域での局所的な合成からはいずれ脱却せざるを得ないのではないかと思う。

3.4 まとめ

本章では、単結晶ダイヤモンドの合成に広く用いられるマイクロ波プラズマCVDについて、その原理と研究の現

状についてまとめた。ここ数年で、ウェハサイズが急速に拡大しており、従来の数mm角基板ではほとんど問題とならなかった、プラズマの面内の均一性が漸く問題として顕在化しつつある。一方で、高速且つ高品質合成が比較的容易に得られる点から、ガス圧を高く設定して、高パワー密度を用いる合成条件が最近よく報告されるようになった。しかしながら、これらの条件では未だインチサイズの面積に渡る合成例は報告されていない。製造コストを下げなくては、いくら高機能な材料が得られたとしても、製品として昇華することは難しいであろう。従来のマイクロ波プラズマCVDを用いた合成条件の延長ではなく、抜本的に合成手法を見直す価値があるのではないかと思う。そのためには、プラズマ中の様相をより詳細に調べ、それを合成結果と比較し、条件の改良へとフィードバックすることが重要と思われる。

参考文献

- [1] F.P. Bundy *et al.*, Nature **4471**, 51 (1955).
- [2] US Geological Survey; <http://www.usgs.gov/> (Last accessed at Aug.23,2013.); 中国での生産量が他国のそれと比較して一桁以上多いが、大面積基板ではないと思われる。
- [3] ダイヤモンド工業会編：ダイヤモンド技術総覧 (有エヌジーティー, 2007)。
- [4] 藤森直治 他：ダイヤモンドエレクトロニクス of the 最前線 (株シーエヌシー出版, 2008)。
- [5] K. Sakamoto *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **70**, 208 (1999).
- [6] S. Shikata *et al.*, "Single Crystal Diamond Thin Plate and Its Possibility for X-ray Extraction Window", presented at NDNC2012, May 20-23, 2012 at Conrad San. Juan Condado Plaza San Juan, Puerto Rico.
- [7] D.D. Awschalo *et al.*, Scientific American **297**, 84 (2007).
- [8] 犬塚直夫, 澤邊厚仁：ダイヤモンド薄膜 (産業図書(株), 1987)。
- [9] 志村史夫：ハイテク・ダイヤモンド (講談社(株), 1995)。
- [10] 吉川昌範：やさしいニューダイヤモンド (株工業調査会, 1991)。
- [11] 住友電気工業(株)：「スミクリスタル」カタログ。
- [12] Element six, http://www.e6.com/wps/wcm/connect/E6_Content_JP/Home (Last accessed at Aug. 19, 2013.)
- [13] Sumiya *et al.*, J. Cryst. Growth **178**, 485 (1997).
- [14] M. Kamo *et al.*, J. Cryst. Growth **62**, 642 (1993).
- [15] R. Haubner *et al.*, Diamond Relat. Mater. **2**, 1277 (1993).
- [16] E. Sevillano and B. Williams, Diamond Films Technol. **8**, 73 (1998).
- [17] AIXTRON, <http://www.aixtron.com/index.php?id=1&L=1> (Last accessed at Aug. 19, 2013.)
- [18] i-plus, <http://www.iplus.de/index.html> (Last accessed at Aug. 19, 2013.)
- [19] Lambda Technologists, <http://www.microcure.com/> (Last accessed at Aug. 19, 2013.)
- [20] F. Silva *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 364202 (2009).
- [21] A.L. Vikharev *et al.*, Diamond Relat. Mater. **17**, 1055 (2008).
- [22] アリオス(株)：<http://www.arios.co.jp/products/dcvd.html> (Last accessed at Aug. 19, 2013.)
- [23] Diamond Materials, <http://www.diamond-materials.com/JP/index.htm> (Last accessed at Aug. 19, 2013.)
- [24] K. Sakamoto *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **70**, 208 (1999).
- [25] S. Schreck *et al.*, "CVD diamond Torus Windows for ITER-ECRH Prototype Design and Experimental Investigations", presented at 8th international workshop on strong microwaves and terahertz waves, July 9-16, 2011 at Nizhny Novgorod -St. Petersburg, Russia.
- [26] J. Asmussen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 031502 (2008).
- [27] C. Wild *et al.*, Diamond Relat. Mater. **2**, 158 (1993).
- [28] T. Meguro *et al.*, SEI Technical Rev. **163**, 53 (2003).
- [29] A. Gicquel *et al.*, J. Electrochem. Soc. **147**, 2218 (2000).
- [30] Y. Mokuno *et al.*, Diamond Relat. Mater. **18**, 1258 (2009).
- [31] H. Yamada *et al.*, Diamond Relat. Mater. **33**, 27 (2013).
- [32] H. Yamada *et al.*, Applied Phys. Express **3**, 051301 (2010).
- [33] JEITA, (社電子情報技術産業協会「大口径化の進むシリコンウェハ：生産性の大幅な向上を目指して」, http://semicon.jeita.or.jp/exposition/topics_03.html (Last accessed at Aug. 26, 2013.)
- [34] 荒井和雄, 吉田貞史：SiC 素子の基礎と応用 (株オーム社, 2003) p.46.
- [35] M. Fünér *et al.*, Surf. Coat. Technol. **116-119**, 853 (1999).
- [36] J. Lu *et al.*, Diamond Relat. Mater. **37**, 17 (2013).
- [37] Private communications with Dr. A.L. Vikharev (2011).
- [38] P.K. Bachmann *et al.*, Diamond Relat. Mater. **1**, 12 (1991).
- [39] J. Achard *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 6175 (2007).
- [40] H. Watanabe *et al.*, Appl. Phys. Lett. **73**, 981 (1998).
- [41] C.-S. Yan *et al.*, PNAS **99**, 12523 (2002).
- [42] A. Chayahara *et al.*, Diamond Relat. Mater. **13**, 1954 (2004).
- [43] C.C. Battaile *et al.*, J. Chem. Phys. **111**, 4291 (1999).
- [44] A. Tallaire *et al.*, C. R. Physique **14**, 169 (2013).
- [45] Q. Liang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 024103 (2009).
- [46] D.G. Goodwin, J. Appl. Phys. **74**, 6888 (1993).
- [47] 例えば, 山田英明：日本結晶成長学会誌 **39**, 18 (2012).
- [48] H. Yamada *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 01AB02 (2011).
- [49] G. Lombardi *et al.*, J. Appl. Phys. **96**, 6739 (2004).
- [50] Y.A. Mankelevich *et al.*, J. Appl. Phys. **104**, 113304 (2008).
- [51] H. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 090105 (2012).
- [52] H. Yamada *et al.*, J. Appl. Phys. **101**, 063302 (2007).
- [53] H. Yamada *et al.*, Diamond Relat. Mater. **24**, 29 (2012).
- [54] Y. Ando *et al.*, Diamond Relat. Mater. **11**, 596 (2002).
- [55] H. Yamada *et al.*, Diamond Relat. Mater. **18**, 117 (2009).
- [56] 安武 潔 他：応用物理 **76**, 1031 (2007).
- [57] 例えば, P.W. May and Y. A. Mankelevich, J. Phys. Chem. C **112**, 12432 (2008).
- [58] 例えば, B. Garrison *et al.*, Science **255**, 835 (1992).
- [59] 例えば, H. Tamura *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 16995 (2000).
- [60] 例えば, A. Gicquel *et al.*, Diamond Relat. Mater. **3**, 581 (1994).
- [61] J. Ma *et al.*, J. Appl. Phys. **104**, 103305 (2008).
- [62] T.A. Grotjohn *et al.*, Diamond Relat. Mater. **9**, 322 (2000).
- [63] W.C. Dash, J. Appl. Phys. **30**, 459 (1959).
- [64] 奥野英一, 恩田正一：デンソーテクニカルレビュー **10**, 44 (2005).
- [65] 宇治原徹 他：応用物理 **82**, 57 (2013).
- [66] 岸野克己：第5回窒化物半導体結晶成長講演会, 2013年6月21日, 大阪大学。
- [67] Y. Kato *et al.*, Appl. Phys. Express **6**, 025506 (2013).
- [68] H. Umezawa *et al.*, Diamond Relat. Mater. **18**, 1196 (2009).
- [69] P. Martineau *et al.*, Phys. Status Solidi C **6**, 1953 (2009).



講座 プラズマプロセスを用いた炭素材料合成の実際と産業利用における課題

4. グラフェンの低温プラズマ CVD と透明電極応用へのロードマップ

4. Low Temperature Plasma CVD of Graphene and its Roadmap to Transparent Conductive Film Applications

長谷川雅考^{1,2)}, 石原正統^{1,2)}, 山田貴壽^{1,2)}, 沖川侑揮^{1,2)}

HASEGAWA Masataka^{1,2)}, ISHIHARA Masatou^{1,2)}, YAMADA Takatoshi^{1,2)} and OKIGAWA Yuki^{1,2)}

¹⁾独立行政法人産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター,

²⁾技術研究組合単層CNT 融合新材料研究開発機構グラフェン事業部

(原稿受付: 2014年1月13日)

グラフェンは原子1個分という究極の薄さを特徴とする炭素膜である。高い電気伝導性と光透過性のため、透明電極として様々な利用が検討されている。本章ではグラフェン合成に適するプラズマの特性について議論する。それを基に表面波励起によるマイクロ波プラズマCVD法を用いたグラフェンの低温成膜技術、ロール・ツー・ロール連続生産基礎技術、およびグラフェン透明導電フィルムを用いたタッチパネルなどの応用開発の状況を紹介します。透明電極応用へのロードマップを議論する。

Keywords:

graphene, plasma CVD, surface-wave, transparent conductive film, roll-to-roll

4.1 グラフェンと透明電極

4.1.1 グラフェンについて

グラフェン[1]は、炭素原子でできた原子1個分の厚さの膜である。六角形に炭素原子をしきつめた蜂の巣状に並ぶ構造(図1)はきわめて強固で、しなやかな屈曲性も有する。これを積み重ねることによりグラファイトとなる。図2はグラフェンと普通の半導体のバンド構造を比較したものである。普通の半導体(図2(a))はバンドの上側の伝導帯と下側の価電子帯の間に、電子も正孔も占める状態がないバンドギャップが存在している。現行の主たる透明電極材料であるスズ添加酸化インジウム(Indium-Tin-Oxide: ITO)の母体である酸化インジウムIn₂O₃はバンドギャップが3.75 eVのワイドバンドギャップの材料であり、光吸収の短波長側の限界は紫外域となる。In₂O₃に6%程度のスズをドーピングして導電性を有するITOとなる。この際発生する自由電子の密度はおよそ1×10²¹/cm³であり、金属の5×10²²/cm³と比較してかなり小さい。光の長波長側の反射は自由電子の集団運動により反射されるが、電子が少ないITOでは可視領域で反射が起こらない。このようにしてITOは可視光に対して透明な導電体として機能する。ITO透明電極は、要求されるシート抵抗に応じて厚さ100 nm-500 nmのものが使われており、金属に比べて少ない自由電子を厚さで補って導電性を得ている。

図2(b)はグラフェンのπバンド(価電子帯)とπ*バンド(伝導帯)である[2-6]。1947年の最初の計算の論文[2]で「活性化エネルギーゼロの半導体」と記述されたように、最大の特徴はバンドギャップがなく、価電子帯と伝導帯が

ディラック点と呼ばれる運動量平面の一点で接することである。すなわち、ディラック点近傍の分散関係は、

$$E = \pm v p, \tag{1}$$

という運動量 p の一次式で与えられる。分散関係の傾き、すなわち電子の速度は運動量によらず一定であり、これは波長に依存しない速度で動く光と同じようにグラフェンの電子は動き回することを意味する。さらにグラフェンの

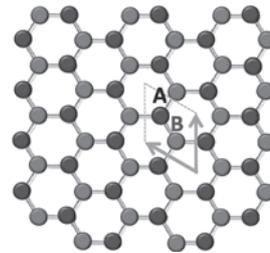


図1 グラフェンの格子(AとBは単位胞の二つの炭素原子の位置)。

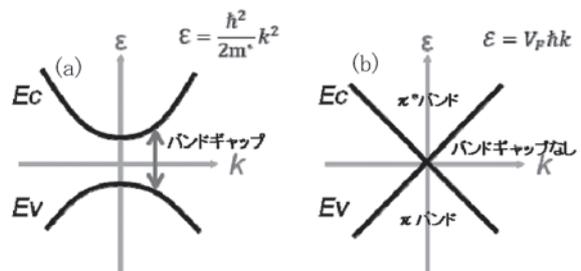


図2 (a)普通の半導体と(b)グラフェンのバンド構造(E_c :伝導帯, E_v :価電子帯, ϵ :エネルギー, k :波数, m^* :有効質量)。

単位胞はAとBという二つの炭素原子の位置があり構造自由度2であり、スピンの自由度2と同様ととらえることができる。このように、グラフェンの電子は相対論的ディラック型ハミルトニアンで記述される粒子としてとらえることができる。相対論的粒子のエネルギーは

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}, \quad (2)$$

で与えられるが、線形分散(1)式と照らし合わせると、この状況は(2)式で $m = 0$ とすることに対応する。すなわちグラフェンの電子は有効質量ゼロの相対論的ディラックフェルミオンとして振る舞う。有効質量がゼロであるため移動度が非常に大きくなることが期待でき、実際に $2 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える値が報告されている[7]。この大きな移動度のため、グラフェンは可視光とも強く相互作用する。グラフェンの光吸収 η は、

$$\eta = \pi\alpha \sim 2.3\%, \quad (3)$$

という微細構造定数 α だけで与えられ、物質に依存する定数が現れない。ここに光と電子の相互作用を特徴づける微細構造定数 α が登場することはグラフェンの電子と光との相互作用がたいへん強いことを物語っている。グラフェンの光吸収率2.3%は厚さが0.34 nmであることを考えるとたいへん大きいと言える。さらに(3)式から光吸収 η は光の波長に依存しない[8]。これが、グラフェンが、そしてグラフェンを積み上げることにより完成するグラファイトが黒い理由である。グラフェンを透明電極として利用するという事は、光が吸収されて真っ黒なグラファイトをどんどん薄くして行って、最終的に原子層の極限まで薄くして光が通る状態にして使う、というコンセプトであり[9]、元々透明であるワイドバンドギャップ半導体 In_2O_3 にスズをドーピングして透明電極として利用するITOとは逆のコンセプトに基づいている。グラフェンの電子の面密度は $1 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 程度[6]とかなり小さいが、これを大きな移動度が補い、原子層の極限の薄さを持つ透明電極としての利用が検討されている。

4.1.2 ニッケル、銅を基材とするグラフェンの熱 CVD 法

グラフェンの製造法として、粘着テープによるグラファイトの機械的剥離法[1,9]、酸化させたグラファイト[10]の剥離、SiCの熱分解[11]など、様々な手法が開発されてきた。グラフェンの透明電極に向けた利用の観点から、工業的なサイズと品質、かつ高いスループットの生産技術が要求される。ここでは現時点で最も可能性が高いと考えられる遷移金属表面への化学気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) によるグラフェン合成を概観する。

遷移金属表面を用いたグラファイト形成技術開発は長い歴史を有する[12]。さらにグラフェンを透明電極として利用するには、金属基材上に形成したグラフェンを基材から剥離し、透明基材に転写する必要がある、これを考慮した形成技術の最初の報告は、2008年のニッケル箔を基材とする熱 CVD である[13]。この手法では炭素源としてメタンを用い、合成温度は 1000°C である。ニッケルは炭素を高濃度で固溶する性質があり、分解したメタンはニッケル箔に

一旦固溶する。その後急速冷却し、固溶した炭素をニッケル表面に析出してグラフェンを形成する (図3 (a))。薄いグラフェンを得るには炭素の析出量の制御が肝心であり、冷却法に様々な工夫がなされている。合成後にニッケル箔を硝酸溶液等で溶かしてグラフェンを基材から分離し、必要な基材に転写する。

ニッケルを利用した熱 CVD の報告の翌年、銅箔を基材とする合成法が開発された[14]。銅への炭素の固溶量はニッケルと比較して無視しうる程度である。銅の表面の触媒作用[15]により、ニッケル基材より容易に数層のグラフェンが合成できる (図3 (b))。このように透明電極のように透過率を保持するためにグラフェンを数層に限定したい際には銅は都合のよい基材である。この銅を基材とする熱 CVD で30インチのグラフェン透明電極が試作され、ドーピングを施して4層重ねることにより 30Ω で90%という高性能が報告され[16]、以降 CVD グラフェンの指標となっている。

4.2 グラフェンのプラズマ CVD

工業生産の視点で熱 CVD の課題は 1000°C という高温と合成時間も30分程度必要であり、ロール・ツー・ロールなどの高スループットを実現するため装置に対する熱負荷低減と、合成時間の大幅な短縮が求められる。ここではプラズマを援用する CVD によりグラフェンの合成温度を下げることによる装置への熱負荷低減、および同時に高速成膜を実現する筆者らの研究チームでの試みを紹介する[17]。

4.2.1 グラフェン合成に適するプラズマとは

プラズマを用いたグラフェンの合成を考察する。一般にプラズマはラジカル、イオン、および電子で構成される。ラジカルとイオンとの明確な区別は難しいが、ここでは物質の合成に役立つものをラジカルと考え、一方、周囲の電場で加速を受け、合成物に衝突することにより照射損傷を発生するという破壊的な働きをするものをイオンと考える。グラフェンは一原子層という究極に薄い炭素膜であり、イオン衝撃による照射損傷は致命的である。そのため、グラフェン合成の反応場とプラズマ生成領域を隔離すること、および、プラズマが基材やチャンバーの壁と接触する際にできるシースポテンシャルを可能な限り小さくするこ

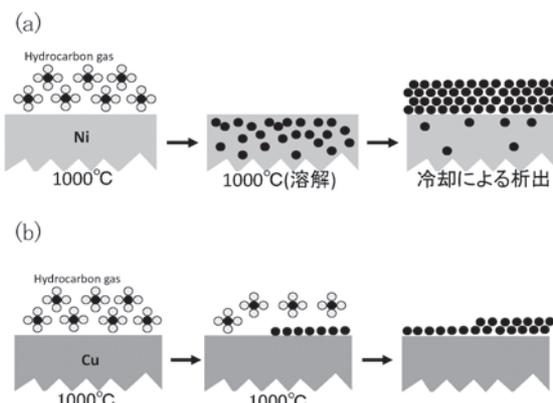


図3 (a)ニッケルおよび(b)銅を基材とするグラフェンの熱 CVD (○: 水素原子, ●: 炭素原子)。

とが必要である。

図4は表面波励起マイクロ波プラズマ（表面波プラズマ）を利用したグラフェンの合成装置の概念図である。反応容器の上蓋にマイクロ波伝播用角型導波管を接続する。導波管にはマイクロ波を放射するスロットが設けてあり、石英窓を介して反応容器にマイクロ波を導入する。反応容器に導入したガスをマイクロ波によって励起しプラズマを生成する[18]。生成したプラズマがカットオフ密度に達すると、マイクロ波はプラズマ中に侵入できなくなる。このためマイクロ波はプラズマと導入窓の界面に集中して伝搬し、プラズマはさらに高密度となる。これが表面波プラズマの特徴である。

図5にラングミュアプローブで測定した電子密度（プラズマ密度）を示す。マイクロ波の周波数が2.45 GHzの場合、カットオフは $7.4 \times 10^{10} / \text{cm}^3$ で生じる。一方石英窓の位置でプラズマ密度は $10^{11} / \text{cm}^3$ を超えており、表面波プラズマが生成していることが確認できる。マイクロ波はカットオフによりプラズマを通過することができないので、基材をプラズマ生成領域から隔離することができる。

次にシースポテンシャルについて考察する。プラズマのイオンと電子は反応容器内で基材や壁と衝突してプラズマから失われる。プラズマ中の電子はイオンより速度が大きいため速く失われるが、このままではプラズマがイオン過剰となる。しかし同時にプラズマのポテンシャルが基材や壁に対して高くなり、これによってイオンは加速、電子は減速され、両者がプラズマから失われる速度はバランスする。プラズマが接触する基材や壁付近では、このシースポテンシャルと呼ばれるポテンシャルの層が形成される

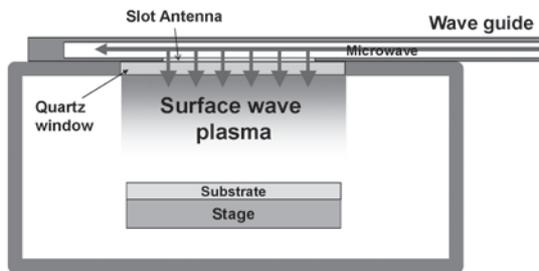


図4 表面波励起マイクロ波プラズマ CVD 装置の模式図。

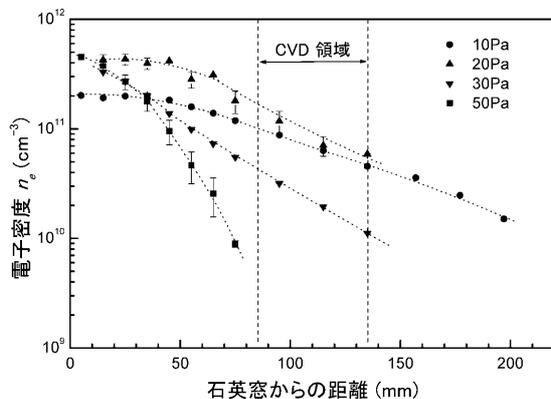


図5 ラングミュアプローブを用いて水素プラズマで測定した表面波励起マイクロ波プラズマの電子密度。

(図6)。このシースポテンシャルにより加速されたイオンが基材に衝突することにより、生成したグラフェンに照射損傷を形成することになる。シースポテンシャル ϕ_w は、イオンの質量 M_i 、電子の質量 m_e 、プラズマの電子温度 T_e を用いて、

$$\phi_w = -\frac{kT_e}{e} \ln\left(\frac{\sqrt{M_i}}{2\pi m_e}\right), \quad (4)$$

で与えられる。シースポテンシャルは電子温度に比例するので、イオン衝撃抑制の観点から低電子温度のプラズマが望ましい。図7は表面波プラズマで測定した電子温度である。石英窓から10 cm程度の位置で3 eV以下となっている。2.45 GHzのマイクロ波で励起する表面波ではない通常のプラズマでは10 eV程度であるので[19]、表面波プラズマでは石英窓から離れた電子温度の低いプラズマの下流に基材を設置することで、イオン衝撃による影響を避けることが可能である。以上の特性から表面波プラズマはグラフェンに優しいプラズマであると考え、合成技術の開発を進めている。

4.2.2 表面波プラズマによるグラフェン合成

表面波励起マイクロ波プラズマCVD装置を使用し、銅箔を基材としてグラフェンの合成を行った。基材は銅箔（厚さ30 μm程度）、原料ガスはメタン、アルゴン、水素の混合ガス、圧力は5–20 Pa程度、マイクロ波パワー1.5–3 kWである。合成中の基板温度は300–400°C程度に抑えることができる。また合成時間は30–60秒であり、成長速度が非常に大きいという実感がある。

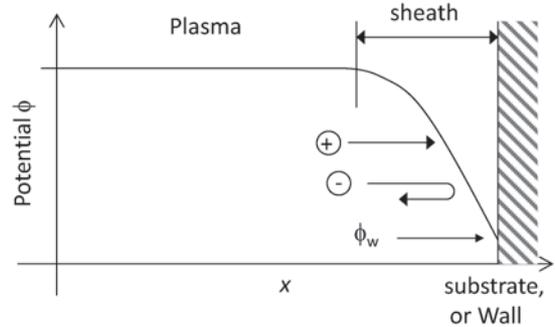


図6 シースポテンシャルの概念図。

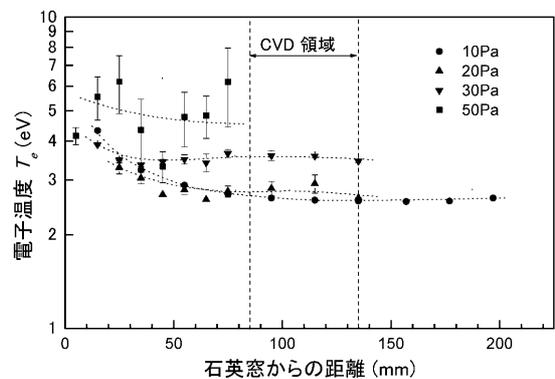


図7 ラングミュアプローブを用いて水素プラズマで測定した表面波励起マイクロ波プラズマの電子温度。

図8は合成したグラフェンの積層構造を示す断面 TEM 写真である。合成温度は300°Cの例であるが、銅箔基材上に4, 5層のグラフェンの積層構造を確認できる。

図9に合成したグラフェンのラマンスペクトルを示す。ラマン測定は励起波長は638 nmであり、合成したグラフェンを銅箔からガラス基材へ転写して測定を行った。このように明瞭にDピーク(1326 cm^{-1})、Gピーク(1578 cm^{-1})、2Dピーク(2657 cm^{-1})が観測され、グラフェン膜の形成を確認した。ラマンスペクトルの2DピークとGピークの高さの比を用いて、合成したグラフェン膜のおよその層数の議論がなされている[20, 21]。図9のラマンスペクトルでは、2Dピークの高さ H_{2D} とGピークの高さ H_G の比、 H_{2D}/H_G は3.4であり、数層のグラフェンが形成された場所を観測していると考えられる。一方この膜では欠陥に起因するDバンド(1326 cm^{-1})が顕著である。さらにGピークの高波数側には数層のグラフェンの端面に起因する[15, 16] D'ピーク(1612 cm^{-1})が確認できる。このようにプラズマCVDでは、低温かつ高速成長という特長を生かしながら、グラフェンの結晶性を向上することが課題である。

図10は代表的な光透過スペクトルである。波長261 nm

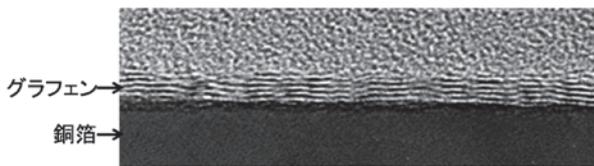


図8 プラズマCVDで銅箔基材に合成したグラフェンの積層構造を示す断面 TEM 写真 (合成温度300°C)。

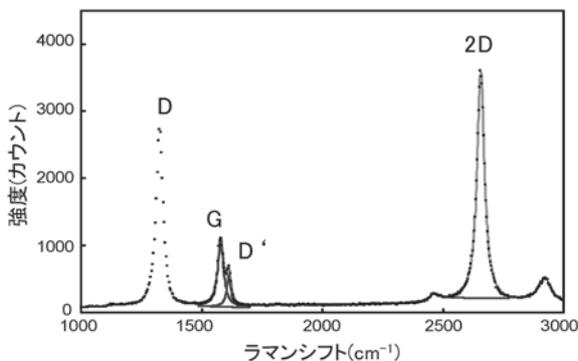


図9 プラズマCVDで銅箔基材に合成したグラフェンのラマンスペクトル (励起波長 638 nm)。

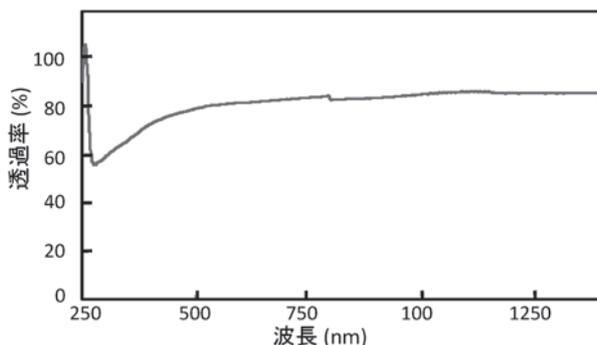


図10 プラズマCVDで合成したグラフェンの光透過スペクトル。

の紫外線領域に吸収があるのみで、それ以外に強い吸収はみられず、グラフェンの特長がよく現れている。また図11は開発初期(2010年)に測定したA4サイズのグラフェン透明導電フィルムのシート抵抗分布の例である。基板を除いたグラフェンの透過率は80%程度であり、全面にわたって数k Ω を得ることができた。これによりプラズマCVDの可能性を確認し、その後の高品質化に取り組んでいる。

4.2.3 プラズマCVDの課題

プラズマCVD法によるグラフェン合成は熱CVD法に比べて、成長速度が速いという量産に適した特長を有する。一方その大きな課題は、結晶サイズが数nm程度と小さく、これにより電気伝導性が阻害されていることである。これはプラズマCVDの成長速度があまりにも大きいことが原因である。結晶核形成密度が大きすぎ、平面方向へのグラフェン成長が妨げとなっている。これによりグラフェンフレークが多層に成長しやすくなっている。現在、この課題を解決するためグラフェン合成に用いる炭素源濃度を減少することで成長速度と結晶核発生密度を抑制し、グラフェンの結晶サイズの拡大を試みている。炭素材料のプラズマCVD技術として見た場合、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)とグラフェンの最大の違いはここにある。原子層の薄さを有する二次元薄膜をプラズマでダメージ少なく合成し、同時に高い成長速度と層数を如何に制御し高導電化するか、今後の進展が期待される。

4.3 グラフェンのロール・ツー・ロール成膜

上述のマイクロ波励起表面波プラズマの特長を利用して、図12のようなプラズマ装置に銅箔の送り出し、巻き取りロールを設置したシンプルな装置を試作してグラフェンのロール・ツー・ロール連続合成を試みている[22]。ロール・ツー・ロール合成法の確立は、グラフェンが透明電極材料として競争力をもつための大きな技術要素である。図13は銅箔基材にロール・ツー・ロール連続合成したグラフェンをPETフィルムに転写して作製した幅300 mmの透明導電フィルムの写真である。これまでに幅600 mmの銅箔を使って、最大毎秒10 mmの巻き取り速度で高スループット成膜ができています。

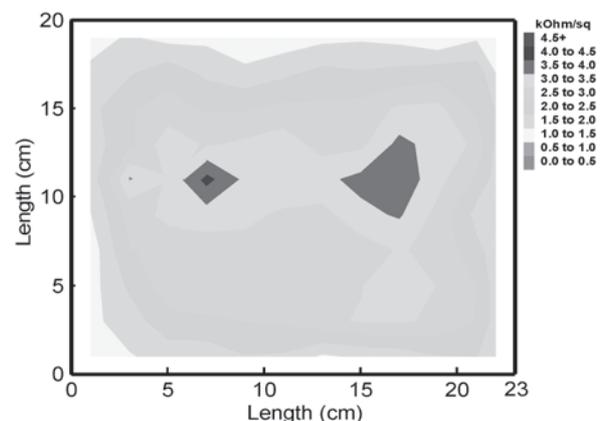


図11 プラズマCVDで合成したグラフェンによるA4サイズの透明導電フィルムのシート抵抗分布。

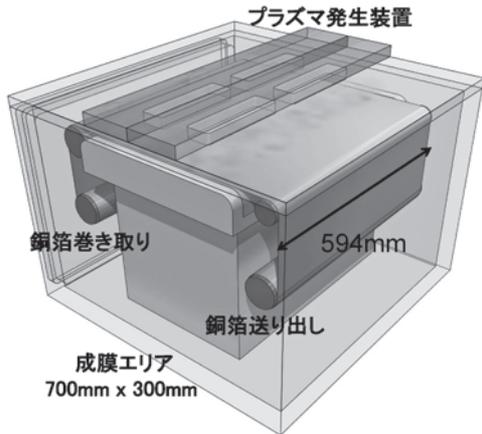


図12 マイクロ波プラズマCVDによるグラフェンのロール・ツー・ロール合成装置の概念図。



図14 マイクロ波プラズマCVDで作製したグラフェン透明電極タッチパネルを装備したノートパソコン。



図13 ロール・ツー・ロール方式のマイクロ波プラズマCVDで合成したグラフェンによる透明導電フィルム。

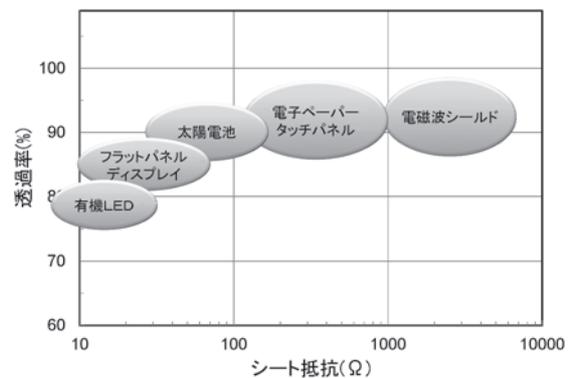


図15 シート抵抗と透過率で整理したグラフェン透明電極のロードマップ。

4.4 透明電極応用へのロードマップ

図14はプラズマCVDで作製したグラフェン透明電極を利用した静電容量タッチパネルである。さらに太陽電池電極[23]、グラフェン超薄型ヒーター[24]など、続々と試作が報告されている。さらに有機LED (Organic Light-Emitting Diode: OLED) への適用も検討されている。抵抗の低いITOでさえも、さらなる低抵抗が要求される応用分野だけに、高品質CVDグラフェンの性能の指標であるシート抵抗 $30\ \Omega$ 、可視光透過率90%はOLEDへの適用が困難であることを示すと考えられてきた。それにも係らず、グラフェン電極で数mm角の小面積OLEDでITO以上の発光効率が報告されている[25]。これにはグラフェン透明電極の本質的な薄さが、光学的な優位性として寄与していると考えている。いずれにしても、将来の大面積 OLED の実現に向けて、グラフェン透明電極のシート抵抗と可視光透過率の限界を超えるための、斬新なアイデアによるブレークスルーが必要となっている。透明電極として最高スペックが要求される OLED への適用可能性が示された結果、図15のようなロードマップが完成し、世界的に開発が進められている。

ITO代替透明電極の製造手法は真空装置を必要とするスパッタリング法であり、それに起因する生産性向上や低価格化が課題である。したがって代替材料候補として、導電

性高分子、銀ナノワイヤ・インク、カーボンナノチューブなど、すべて塗布・印刷工程で製造可能な材料の検討が進んでいる。これに対してグラフェンは、現状では熱CVD、プラズマCVDともに真空装置が必要であり、この点でITOと同じ課題を抱えている。したがってグラフェンは究極の薄さに加えて、屈曲性、耐環境性、など他の性能と合わせて総合的にどれだけ優位性をアピールできるか、用途の開拓がポイントである。

謝辞

本研究の一部は、NEDO「希少金属代替材料開発プロジェクト/透明電極向けインジウムを代替するグラフェンの開発/グラフェンの高品質大量成膜と応用技術を活用した透明電極向けインジウム代替技術の開発」として行われた。

参考文献

- [1] K.S. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004).
- [2] P.R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [3] J.W. McClure, Phys. Rev. **104**, 666 (1956).
- [4] J.C. Slonczewski and P.R. Weiss, Phys. Rev. **109**, 272 (1958).
- [5] 越野幹人：炭素 **243**, 104 (2012).
- [6] P. Avouris, Nano Lett. **10**, 4285 (2010).
- [7] K.I. Bolotina *et al.*, Solid State Communications **146**, 351

- (2008).
- [8] R.R. Nair *et al.*, *Science* **320**, 1308 (2008). および Supporting Online Material.
- [9] S. Mizushima *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **30**, 299 (1971).
- [10] W.S. Hummers *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
- [11] A.J. Van Bommel *et al.*, *Surface Science* **48**, 463 (1975).
- [12] J.W. May, *Surface Science* **17**, 267 (1969).
- [13] Q. Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113103 (2008).
- [14] X. Li *et al.*, *Science* **324**, 1312 (2009).
- [15] I. Vlassiuk *et al.*, *ACS Nano* **5**, 6069 (2011).

- [16] S. Bae *et al.*, *Nature Nanotechnology* **5**, 574 (2010).
- [17] J. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 091502 (2011).
- [18] K. Tsugawa *et al.*, *Diamond Related Mater.* **20**, 833 (2011).
- [19] H. Sugai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3523 (2000).
- [20] A.C. Ferrari *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [21] A. Reina *et al.*, *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).
- [22] T. Yamada *et al.*, *Carbon* **50**, 2615 (2012).
- [23] H. Park *et al.*, *Nanotechnology* **21**, 505204 (2010).
- [24] J. Kang *et al.*, *Nano Lett.* **11**, 5154 (2011).
- [25] T.-H. Han *et al.*, *Nature Photonics* **6**, 105 (2012).



は せ がわ まさ たか
長 谷 川 雅 考

1990年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了，同年工業技術院電子技術総合研究所。現在，独立行政法人産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センターグラフェン材料チーム研究チーム長。ダイヤモンド半導体の電気伝導性制御，単結晶ダイヤモンドのCVD成長，ナノ結晶ダイヤモンド薄膜のCVD合成，グラフェンのCVD合成の研究開発に従事。



い し はら ま さ と う
石 原 正 統

(独)産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター 主任研究員，1997年東京理科大学大学院・博士（工学）。科学技術振興事業団科学技術特別研究員，工業技術院物質工学工業技術研究所を経て，2007年より現職。主な研究分野は無機薄膜工学。学生時代は主に湿式法での薄膜作製を研究していたが，途中からドライに転向。最近はまだ湿式に戻っている。



や ま だ た か と し
山 田 貴 壽

独立行政法人産業技術総合研究所 ナノチューブ応用研究センター・主任研究員，博士（工学）。青山学院大学理工学部，東北大学多元物質科学研究所，産業技術総合研究所ダイヤモンド研究センターを経て現職。主な研究分野は炭素材料（グラフェン，ダイヤモンド）の気相合成，電界電子放出，透明導電膜。



お き がわ ゆ う き
沖 川 侑 揮

産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター研究員。2012年名古屋大学大学院，工学博士。主な研究分野はグラフェンやカーボンナノチューブなどのナノカーボン材料を用いたデバイス応用への探索。プラズマとの出会いは大学3年生の学生実験（プラズマ生成と評価）。その後もナノカーボン材料の合成やデバイス作製プロセスでプラズマにお世話になり続けている。最近の趣味は東京観光。屋台船で食べたもんじゃ焼きは格別でした。