

琉球大学学術リポジトリ

熱フィラメントCVD法によるダイヤモンド薄膜の合成とその評価

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2010-01-05 キーワード (Ja): キーワード (En): Diamond film, Hot-filanment chemical vapor deposition, Electron diffraction, Raman spectroscopy, FE-SEM 作成者: 宮城, 光秀, 新垣, 学, 比嘉, 晃, 渡久地, 實, 安富祖, 忠信, Miyagi, Mitsuhide, Arakaki, Manabu, Higa, Akira, Toguchi, Minoru, Afuso, Chushin メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/14447

熱フィラメント CVD 法によるダイヤモンド薄膜の合成とその評価

宮 城 光 秀* 新 垣 学* 比 嘉 晃**
 渡久地 實*** 安富祖 忠 信***

Synthesis of Diamond Film by Hot-Filament CVD
 and its Evaluation

Mitsuhide MIYAGI* Manabu ARAKAKI* Akira HIGA**
 Minoru TOGUCHI*** and Chushin AFUSO***

Abstract

Diamond films have been synthesized on Si (100) substrate by hot-filament chemical vapor deposition (H-F CVD). The reaction gases are CH_4/H_2 , $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2$ mixture. The films were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), electron diffraction and Raman spectroscopy. Diamond films composed of well-faceted particles have been formed with $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2$ mixture, at substrate temperature 800 °C, at filament temperature 200 °C, under gas pressures ranging from 10 Torr to 30 Torr and at concentrations of CH_3OH ranging from 29 vol.% to 38 vol.%. Nucleation density and growth rate of diamond films increased in at high filament temperature and in using organic compounds which have lower dissociation energy. It is considered that the ratio of atomic carbon to atomic hydrogen generated from the original gas mixture is important for diamond growth.

Key Words: Diamond film, Hot-filament chemical vapor deposition, Electron diffraction, Raman spectroscopy, FE-SEM

1. まえがき

ダイヤモンドは最高の硬度を有するが、それ以外にも電気絶縁性が高い、熱伝導がよい等の優れた特長を持っている。従来、ダイヤモンドの合成は高温高圧法

で行われてきたが、近年、メタン等の炭化水素と水素の混合気体を原料として低圧下での合成が可能であることが見出され、しかも膜状のダイヤモンドが合成できることから電子デバイス等への応用が期待されている^{1~3)}。ダイヤモンド薄膜を電子デバイスに応用す

受理：1993年5月10日

本研究の内容の一部は平成4年度応用物理学会九州支部講演会で発表済

* 大学院工学研究科電気・情報工学専攻 Graduate Student, Electrical and Information Eng.

** 工学部電子・情報工学科 Dept. of Electrical and Information Eng., Fac. of Eng.

*** 工学部電気工学科 Dept. of Electrical Eng., Fac. of Eng.

るためには平坦な表面を得るためのエピタキシャル成長技術，pn 制御を可能にするドーピング法の確立等，解決しなくてはならない課題が多い。これらの課題を解決するためには気相中でのダイヤモンドの成長機構の解明が必須である。

本論文は熱フィラメント CVD 法を用いたダイヤモンド薄膜合成実験の結果を示し，合成条件と膜質の関係について考察を述べている。具体的には原料気体の種類と濃度，ガス圧，基板温度およびフィラメント温度をパラメータにしてダイヤモンド薄膜合成実験を行ない，そのときの膜質の変化を主として走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) による表面観察によって調べた。また薄膜の結晶構造，結合形態に関する評価はそれぞれ電子線回折法，ラマン分光法によって行ない，合成した薄膜がダイヤモンドであることを確認した。さらに膜中へのグラファイト，アモルファスカarbon等の炭素同素体の混入の有無についても調べ，考察を加えている。

2. 実験装置および実験手順

2. 1 基板作製

基板には Si を使用した。Si ウエーハーから 7 mm 角にへき開した小片を研磨材 (Al_2O_3) で 1 μm 鏡面研磨処理した後，ダイヤモンドの核発生密度を増加させる目的でダイヤモンド・パウダーによる傷つけ処理を行なった。傷つけ処理は，まず基板表面に付着した汚れを取り除くために純水，アセトンを用いた超音波洗浄およびトリクロロエチレンを用いた煮沸洗浄を行ない，洗浄を終えた基板を平均粒径 30 μm のダイヤモンド・パウダーとともにエタノールの入ったビーカーに入れ，超音波処理を 2 時間行なった。このようにして作製した基板はダイヤモンド・パウダーと汚れを取り除くために先程と同じ洗浄を行なった。洗浄後の基板表面を光学顕微鏡および SEM で観察したところ，ダイヤモンド・パウダーはすべて取り除かれていた。基板はダイヤモンド薄膜合成装置にセットするまでは再び汚染されることを防止するため，メタノール中に保存した。

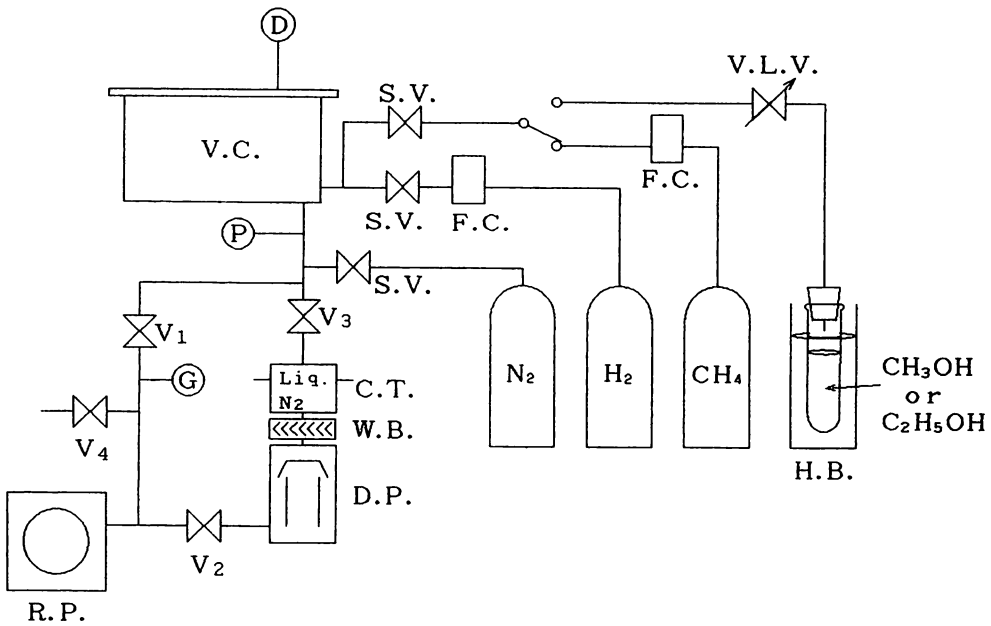
2. 2 熱フィラメント CVD 装置と合成手順

図 1，図 2 にそれぞれ熱フィラメント CVD 装置の全体の構成および真空槽内の詳細図を示す。真空槽はステンレス (SUS304) 製で，高さ 300 mm，内径 260 mm

の円筒形をしている。槽内にはフィラメントが発する熱から O リングを保護するためと反応空間の温度を上昇させるために，上下 2 ヶ所に熱遮蔽板を取り付けてある。基板は図 3 に示すように，ステンレス製またはインコネル製のマスクを用いて取り付けられた。このようにして基板の裏面を基板ホルダーに密着させることで，基板表面の温度のばらつきを抑えることができる。マスクの窓は一辺が 5 mm の正方形である。基板ホルダーにはヒーターが内蔵してあり，800°C まで昇温・制御が可能である。基板ホルダーの温度は，基板を取り付けるプレートの裏側に接触させた熱電対により測定した。熱フィラメントは図 4 に示すように，タンゲステン製のコイルを 4 本用いた。線径 0.5 mm，コイル外径 4 mm，巻数 10 回のコイルをステンレス製のホルダーにステンレス製のネジで並列に取り付け，基板の直下に基板とコイル上端の距離が 5 mm となるように設置した。本研究に用いた熱フィラメントは通常のものよりもかなり大きいコイルを 4 本用いていることが特徴である。これは反応容器の容量が一般のものよりも大きいため，より多くのパワーを供給する必要があるからである。

基板およびフィラメントを前述のように設置した後真空槽のふたを閉め，真空引きを行なった。 10^{-3} Torr 程度まで真空引きには油回転ポンプを使用した。 $10^{-3} \sim 10^{-7}$ Torr の高真空領域では油拡散ポンプを使用し，油拡散ポンプと真空槽間には水冷パッフルと液体窒素トラップを設け，油粒子が真空槽内に逆流して真空槽内部を汚すことがないようにしている。真空引き中には真空槽全体をヒーターで加熱 (ベーキング) して内壁に吸着したガス分子を追い出し，高真空への到達を助けている。真空度の測定は低真空領域 ($\sim 10^{-3}$ Torr) ではガイスラー管とキャパシタンス・マンメータを使用し，高真空領域 ($10^{-4} \sim 10^{-7}$ Torr) では電離真空計を使用した。

真空度が 1×10^{-6} Torr に達した後，真空槽内には反応気体を所定の流量で導入する。反応気体としてはメタンと水素の混合気体，あるいは酸化させたメタノールまたはエタノールと水素の混合気体を用いた。メタンおよび水素ガスの流量の制御にはマスフローコントローラを使用した。メタノールおよびエタノールの流量の制御には，開閉度が細かく設定できるバリアブル・リークバルブを使用した。ガス導入口は基板の直下 27 mm \sim 19 mm の位置に，反応気体が直接基板に吹き付ける向きに設置した。ガスの導入を続けたまま，



R.P. : Oil rotary pump D.P. : Oil diffusion pump C.T. : Liq. N₂ trap
 W.B. : Water cooling buffer V.C. : Vacuum chamber V1 : Roughing valve
 V2 : Fore valve V3 : Main valve V4 : leak valve
 F.C. : Gas flow controller V.L.V. : Variable Leak valve S.V. : Stop valve
 P : Ionization vacuum gauge G : Geissler tube D : Diaphragm gauge
 H.B. : Heat bath

Fig.1 Experimental set-up.

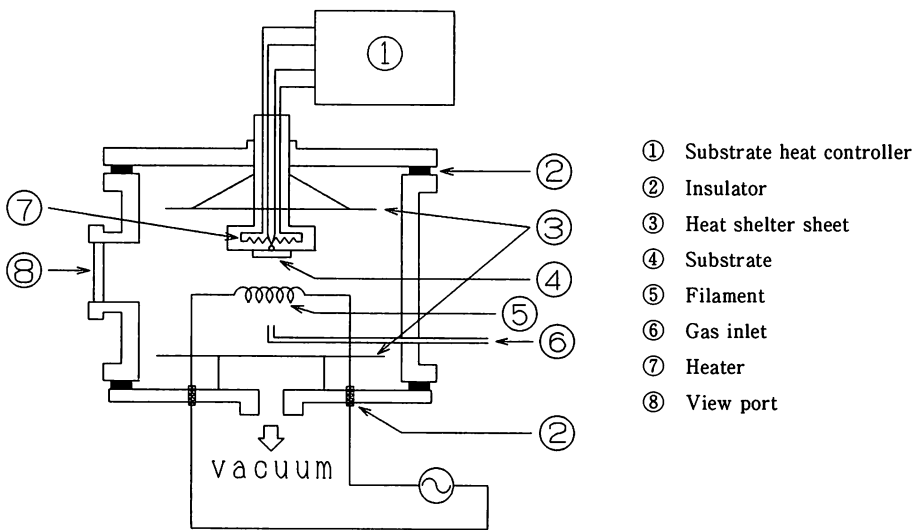


Fig.2 Detail of vacuum chamber.

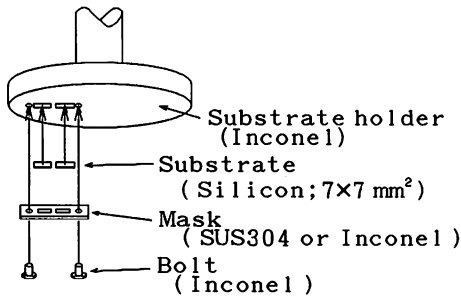


Fig. 3 Substrate holder.

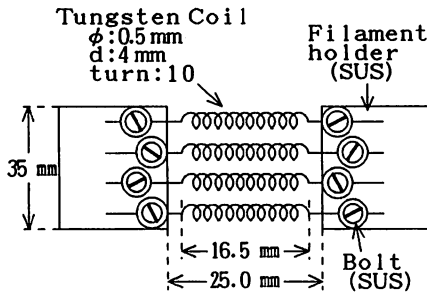


Fig. 4 Filament Composition.

真空槽と真空ポンプの主バルブの開閉度を調整して、真空槽内のガス圧が所定の値（5～50 Torr）となるように排気量を調整した。真空槽内の圧力が安定した後、フィラメントを通电により加熱してダイヤモンド薄膜の合成を開始した。フィラメントの温度は真空槽の壁に設けた観測用の窓を通して放射温度計で測定し、2000℃とした。基板ホルダーの温度はヒーターによる加熱で800℃に保った。

合成を開始して3時間経過した後、熱フィラメントおよび基板ホルダーのヒーターの通电を停止し、また反応気体の供給を停止して合成を終了した。真空槽内に残ったガスは油回転ポンプによって排気した。反応終了直後は基板温度が800℃程度になっているので、60℃以下になるまで自然冷却を行なった後、真空槽の蓋を開けた。その際、真空槽内部の汚染を防ぐために乾燥した窒素ガスを槽内に導入し、内部のガス圧を大気圧にもどした後に蓋を開けた。試料は汚染を防ぐため手早く基板ホルダーからはずし、真空デシケーター内に保存した。

3. SEM 観察による薄膜表面のマクロな評価

3. 1 原料気体の種類による合成条件と膜質の変化

低圧下におけるダイヤモンドの気相合成は炭素源として炭化水素(CH系)、酸素を含む炭化水素(CHO系)のかなりの種類について合成が試みられており、基本的には炭素を含む気体であればどれを用いても合成が可能であると言える。そのうち反応気体としてメタン(CH₂)と水素(H₂)の混合気体を用いる例が最も多い。しかしながらCH₄-H₂系を用いた場合のダイヤモンド薄膜の堆積速度は、一般に0.2～1 μm/hrと遅い。

低圧下におけるダイヤモンドの気相合成において、メタン分子(CH₄)から水素原子が一つ欠けた状態の活性種であるメチルラジカル(CH₃)が重要であるという考えがある^{4),5)}。このメチルラジカルをもっと積極的に利用して、メタンよりも低いエネルギーで解離でき、より多くのメチルラジカルを生成する有機化合物を用いればダイヤモンドの成長速度を向上させることができると考えられる。メチル基(CH₃基)をもつ有機化合物はメタノール、アセトン、アセトアルデヒドなど多数あげられるが、熱フィラメントCVD法にこれらのCHO系を用いた場合、ダイヤモンド薄膜の堆積速度は8～10 μm/hrであり、従来法のメタンを用いた場合よりも十倍も速いことが報告されている^{6,7)}。

本研究においては、メタン(CH₄)と水素(H₂)の混合気体、あるいは酸化させたメタノール(CH₃OH)またはエタノール(C₂H₅OH)と水素の混合気体を用いてダイヤモンド薄膜の合成を試みた。

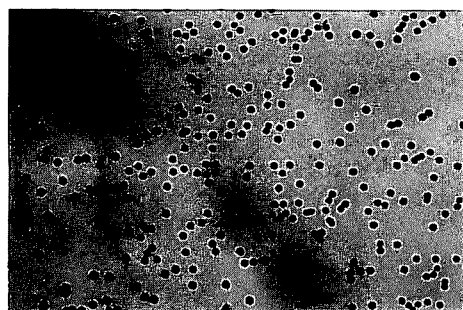
a. 原料気体にメタン(CH₄)を用いた場合

図5、6はCH₄-H₂系で合成した試料の光学顕微鏡およびSEM像である。図5に示すように、密度が高い場合で10⁶～10⁷cm⁻²の粒子が成長している。しかし粒子の間には隙間が見られ、連続膜は形成されていない。これらの粒子は粒径1～4 μm程度であり、図6に見られるように、四角形の底面をもつ四角錐の形をしている。

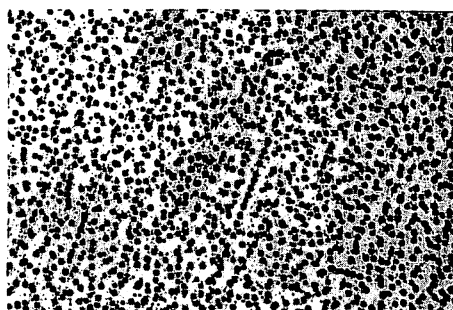
CH₄-H₂系において、粒子密度はフィラメント温度に強く依存することがわかった。図5は基板温度800℃で、全ガス圧20 Torr、メタン濃度0.5%、フィラメント温度(a)2000℃、(b)2200℃で合成した試料である。粒子密度はそれぞれ2×10⁶、1×10⁷cm⁻²であり、(b)は(a)の5倍の密度となっている。これは、フィラメント温度を高くすることによってフィラメントか

ら供給される熱エネルギーが増加し、メタンおよび水素の分解が促進され、基板表面へより多くの励起種が供給されたためと考えられる。この結果から、粒子密度をさらに増加させ、隙間の無い連続膜を成長させるためには、フィラメント温度をさらに高くすればよい

が、しかし、装置の制約等から際限なく温度を高くすることはできない。そこで、メタンよりも低い解離エネルギーをもつ有機化合物を用い、フィラメント温度を変えることなく、合成実験を行なった。

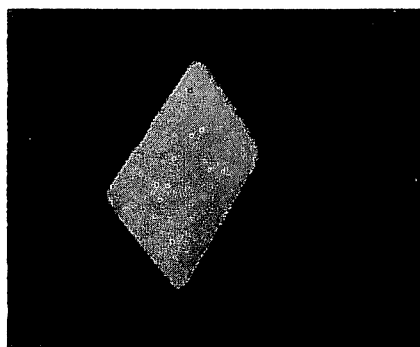


(a) 2000°C, $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$

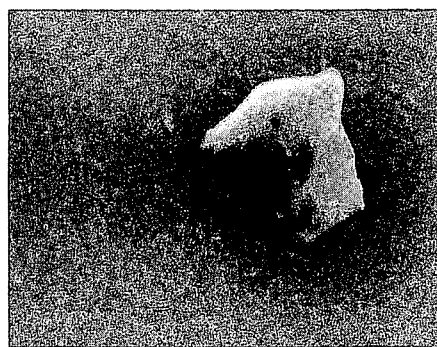


(b) 2200°C, $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$

Fig.5 Optical microscope photographs of particles formed with CH_4/H_2 gas mixture. Filament temperature and nucleation density are (a) 2000°C, $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ and (b) 2200°C, $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, respectively.



(a) 1 μm



(b) 1 μm

Fig.6 (a) SEM micrograph of a particle formed with CH_4/H_2 gas mixture. (b) Cross section of (a).

b. 原料気体にメタノール、エタノールを用いた場合メタンおよびメタノールのメチルラジカル(CH_3)への解離エネルギーは、それぞれ435KJ/mol, 383 KJ/molであり、メタノールの方が解離エネルギーが低い。そこでまず、原料気体にメタノールを用いてダイヤモンド薄膜合成実験を行なった。その結果、3.3項で述べるように、基板温度800°C、フィラメント温度2000°C、全ガス圧10~30 Torr、メタノール温度29~38 vol. %でファセットのはっきりした粒子を含む多結晶膜が成長した。粒子密度は最大で $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であり、メタンの場合と比較して一桁から二桁増加し

た。次節で述べるように、これらの膜からダイヤモンドのラマンピークが観測されている。

平木等是有磁場マイクロ液プラズマCVD法により原料気体にメタノール(CH_3OH)、エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、プロパノール($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)といった一価のアルコールを用いてダイヤモンド薄膜を合成し、供給ガス中の水素原子に対する炭素原子の割合(C/H比)を求めて比較している。その結果いずれのアルコールを用いた場合も、C/H比が10at. %前後でファセットのはっきりしたダイヤモンドが成長したと報告している⁸⁾。C/H比は次のように定義される。

$$C/H = (nN \div 2 ((nN+100))) \times 100 \text{ atm. \%}$$

ここで N は原料アルコールの濃度, n はアルコール分子に含まれる炭素原子の数である. 本研究のメタノールの結果を C/H 比に換算すると 11.2~13.9atm.% である. そこで, 本研究に用いた熱フィラメント CVD 装置においても, 原料気体に一価のアルコールを用いた場合に, 同様な C/H 比でダイヤモンドの合成ができるかどうか調べた. メタノールの場合と比較するため, 原料気体にエタノールを用いて合成実験を行なった. エタノールの解離エネルギーは 347KJ/mol でありメタノールよりも低いので, メタノールの場合よりも速い成長速度が期待できる.

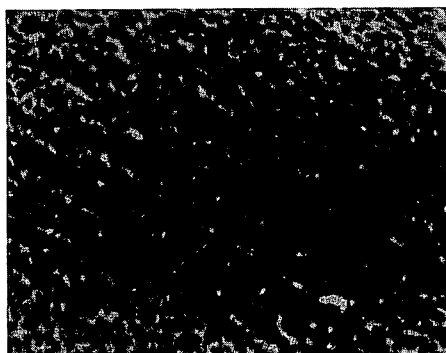
図 7 は原料気体にエタノールを用いて, 基板温度 800℃, フィラメント温度 2000℃, 全ガス圧 10 Torr, C/H 比が (a) 11.9, (b) 7.7atm.% で合成した試料の SEM 像である. (a) はメタノールを用いた場合にダイヤモンドが成長したときと同じ C/H 比であるが, 基板表面には黒色の膜が堆積しただけで, ダイヤモンドと考えられる粒子の成長は見られなかった. 一方, (a) よりも低い C/H 比で合成した (b) ではファセットのはっきりしない粒子が成長した. このようなファセットのはっきりしない粒子は, 3.3項で述べるように, ファセットのはっきりした粒子が成長する条件よりも原料気体の濃度が高い場合に成長するので, ファセットのはっきりしたダイヤモンドを成長させるためには原料気体の濃度を (b) よりも低くしなくてはならない. すなわち, C/H 比をより低くする必要がある.

この結果から, ダイヤモンドの成長にとって供給ガ

スの C/H 比よりはむしろ, 反応中の基板表面付近における炭素の励起種と原子状水素の割合の方が重要であると考えられる. その理由は, 先に述べたように, エタノールはメタノールよりも解離エネルギーが低いので, フィラメントが発する熱によってメタノールよりも高い割合で解離され, より多くの炭素の励起種を生成するからである. すなわち, 反応中の基板表面付近における炭素の励起種と原子状水素の割合を, メタノールでダイヤモンドが成長したときと同じにするためには, エタノールはメタノールよりも低い C/H 比で供給しなくてはならない. このことは実験結果が示す傾向と一致している.

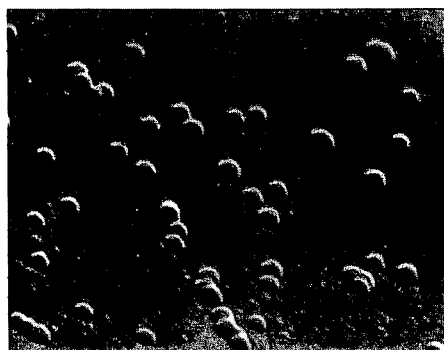
この考察の妥当性を確かめるため, より低い C/H 比で合成実験を行なった. しかしながら, エタノールの流量制御に用いたバリアブル・リーク・バルブは微量な流量を正確に制御することができないため, 現在のところ, エタノールを用いた場合にファセットのはっきりしたダイヤモンドは得られていない.

一方, 先に述べたように, 有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法では原料気体にメタノール, エタノール, プロパノールのいずれのアルコールを用いた場合も, ほぼ同じ C/H 比でダイヤモンド薄膜が合成されている. 有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法は電子のサイクロトロン運動を利用して非常に高密度なプラズマを生成し, それによって原料気体および水素の分解を行っているため, 供給された気体を完全に CH_x , C_x , OH 等のラジカルに, または C, H, O の単原子に分解していると考えられ⁴⁾, そのためいずれのアルコールを用いた場合でも, 供給ガスの C/H 比が同じ条件



1 μm

(a)



1 μm

(b)

Fig.7 SEM micrographs of particles formed with C_2H_5OH/H_2 gas mixture. C/H ratios are (a) 11.9 atm.% and (b) 7.7 atm.%.

でダイヤモンドが成長したものと考えられる。

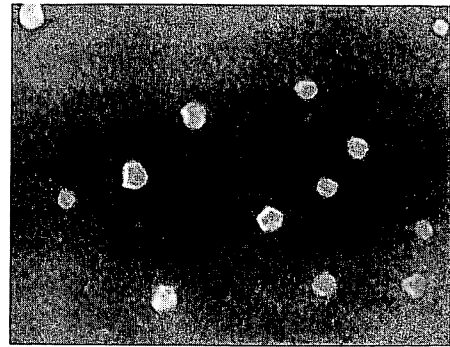
3.2 基板温度と膜質の関係

ダイヤモンドの低圧気相合成法においては基板温度が重要なパラメータである。適当な基板温度を選ぶことによって、黒鉛状炭素等の含有の少ないダイヤモンド薄膜を速い成長速度で合成することができる。そこで基板温度を変えてダイヤモンド薄膜を合成し、そのときの膜質の変化を調べた。反応気体には酸化させたメタノールと水素の混合気体を用いた。

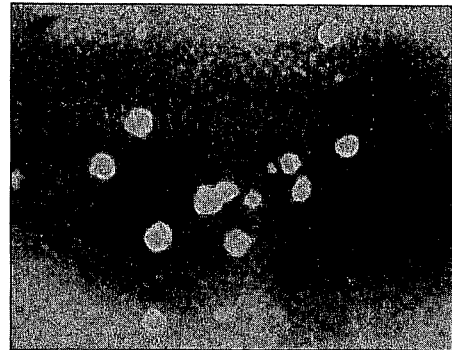
図8はフィラメント温度2000℃、全ガス圧20 Torr、メタノール濃度37~38 vol. %で基板温度 T_s がそれぞれ (a) 700℃, (b) 750℃, (c) 800℃で合成した試料のSEM像である。いずれの試料も基板表面は凹凸が小さく、またSEM像で暗く見えることから、比較的導電性がよいと思われる膜で覆われており、その膜表面の一部にダイヤモンド粒子の成長が観察された。またSEM像からわかるように $T_s = 800℃$ で合成した試料にファセットのはっきりした、比較的大きい粒子が高い密度で成長した。

CVD法によるダイヤモンドの低圧合成は以下のような過程をたどってなされると考えられている⁹⁾。まず、熱やプラズマによって原料気体を分解し、ダイヤモンドの化学結合を起こすに十分な内部エネルギーを有する、個々に分離した炭素原子を生成する。次に、この励起状態にある炭素原子が基板表面でダイヤモンドの核を形成、あるいは結晶に組み込まれるとダイヤモンドが成長する。しかし、もしこの炭素原子が基板表面を拡散中にそのエネルギーを失った場合は黒鉛状炭素が析出する。

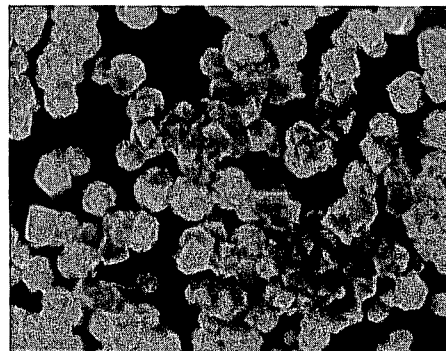
この考えをもとに図8の結果を考察すると、 $T_s = 700℃$ でおよび750℃の場合は、基板温度が低いために、炭素原子が基板表面を拡散中にそのエネルギーを失いやすく、そのためファセットのはっきりしない、比較的小さい粒子が低い密度で成長し、一方、 $T_s = 800℃$ の場合は、炭素原子が表面拡散中にそのエネルギーを失う確率が低く、そのためファセットのはっきりした、比較的大きい粒子が高い密度で成長したと考えられる。このことから、さらに高い基板温度で合成を行えば、ダイヤモンドの成長速度の向上が期待できる。本研究においては、装置の制約から800℃よりも高い基板温度では合成実験を行っていないが、さらに高い温度で実験を行なうことが今後の課題に挙げられる。



(a)



(b)



(c)

Fig.8 SEM micrographs of particles formed with CH_3OH/H_2 gas mixture. Substrate temperatures are (a) 700 °C, (b) 750 °C and (c) 800 °C.

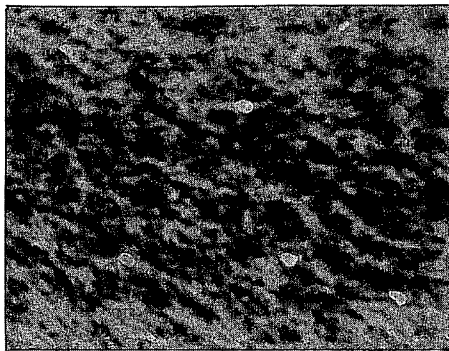
3.3 原料気体の濃度およびガス圧と膜質の関係

メタノール濃度および全ガス圧をパラメータとして合成実験を行ない、そのときの膜質の変化を調べた。反応気体には酸化させたメタノール (CH_3OH) と水素 (H_2) の混合気体を用いた。図 3 に示した方法で基板を取り付け、基板温度 800°C 、フィラメント温度 2000°C 、合成時間は 3 時間一定とした。

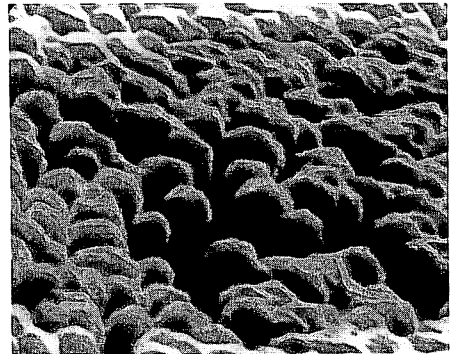
a. メタノール濃度と膜質の関係

図 9 に全ガス圧 10 Torr でメタノール流量を変えて合成した試料の SEM 像を示す。本実験においては水素の流量を 50 SCCM で一定としているので、メタノールの流量を変えることが反応気体中のメタノールの濃度 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$) を変えることに相当する。図 9 (a), (b), (c), (d) のメタノール濃度は、それぞれ

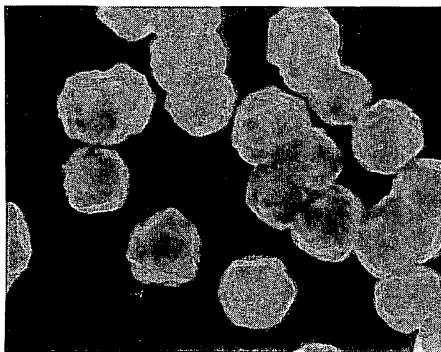
27, 29, 34, 40 vol. % である。図からわかるように、メタノール濃度が 29 および 34 vol. % (図 9 (b), (c)) でファセットのはっきりした粒子が成長している。粒子の結晶面は (111) 面が多く見られ、また比較的少ないが (100) 面の成長も観察された。(b) の試料の膜厚、膜堆積速度および粒子密度は、それぞれ $1.5\ \mu\text{m}$, $0.5\ \mu\text{m}/\text{hr}$ および $1 \times 10^8\ \text{cm}^{-2}$ であった。しかし、それよりも低い濃度 27 vol. % (同図 (a)) では粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子が低い密度で見られるだけで、粒子はほとんど成長していない。また 40 vol. % (同図 (d)) ではファセットのはっきりしない“ボール状”粒子が成長した。この結果から、メタノール濃度がダイヤモンドの成長にとって重要なパラメータであることがわかった。全ガス圧が 10 Torr の場合は、メタノール濃度 29 ~ 34 vol. % でファセットのはっきりした粒子を含む多結



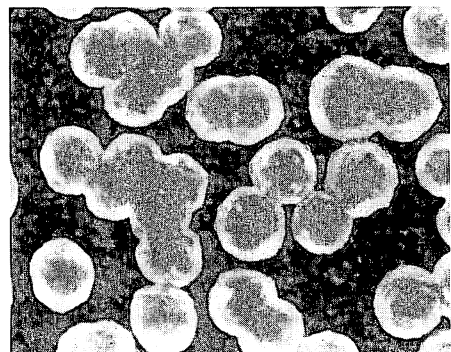
(a) 19 SCCM. 27 vol. %



(b) 21 SCCM. 29 vol. %



(c) 26 SCCM. 34 vol. %



(d) 33 SCCM. 40 vol. %

Fig.9 SEM micrographs of films formed with $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2$ gas mixture, at 10 Torr. The flow rates of CH_3OH are (a) 19, (b) 21, (c) 26 and (d) 33 SCCM. The H_2 flow rate is 50 SCCM. The concentrations of CH_3OH are 27, 29, 34, and 40 vol. %, respectively.

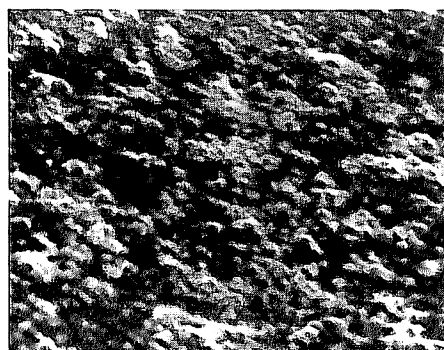
晶膜が成長した。

図9 (a)のように、メタノール濃度が低いときにダイヤモンドが成長しない理由は、反応中の基板表面付近に供給される、ダイヤモンドの成長に寄与する炭素の励起種の数が少ないためであると考えられる。また (d) のように、メタノール等の原料気体の濃度が高い場合にボール状粒子が成長することについては、同様な例が多数報告されている^{8,10)}。ボール状粒子はその中に結晶性の部分があり、まわりを無定形炭素が包む形をしている¹¹⁾。その成長過程はまだ明らかになっていないが、ボール状粒子が成長する原因は炭素の励起種に対する原子状水素の割合が低いため、すなわち、原子状水素による黒鉛状炭素の除去が十分に行なわれないため、結晶性の部分のまわりに無定形炭素が成長

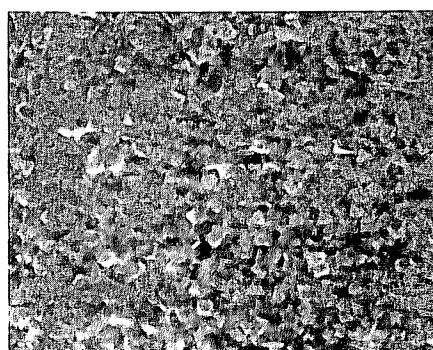
したものと考えられる。

b. 全ガス圧と膜質の関係

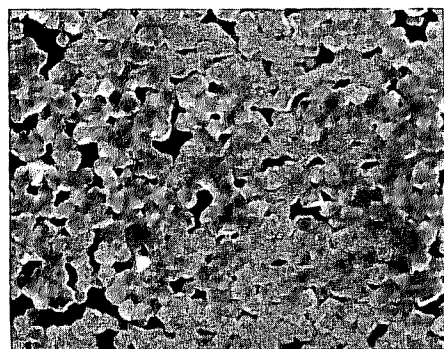
aと同様な実験をガス圧を変えて行なった。図10, 11はそれぞれ全ガス圧20, 30 Torrでメタノール濃度を変えて合成した試料のSEM像である。ファセットのはっきりした粒子を含む多結晶膜が成長したときのメタノール濃度は、20 Torrでは36~38 vol.%, 30 Torrでは33~38vol.%である。また先に述べたように、10 Torrでは29~34 vol.%であり、それぞれのガス圧の下での最適メタノール濃度は異なっている。その原因については不明であり現在考察中である。SEM像に見られるように、20, 30 Torrで合成した試料は10 Torrの場合よりも小さい粒子が高い密度で成長している。特に図10(b)に示した試料は、粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以



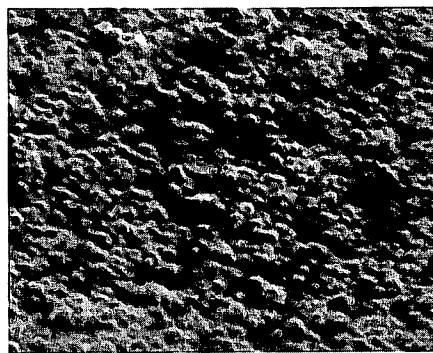
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.10 SEM micrographs of films formed with $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2$ gas mixture, at 20Torr. The concentrations of CH_3OH are (a)33, (b)36, (c)38 and (d)41 vol. %.

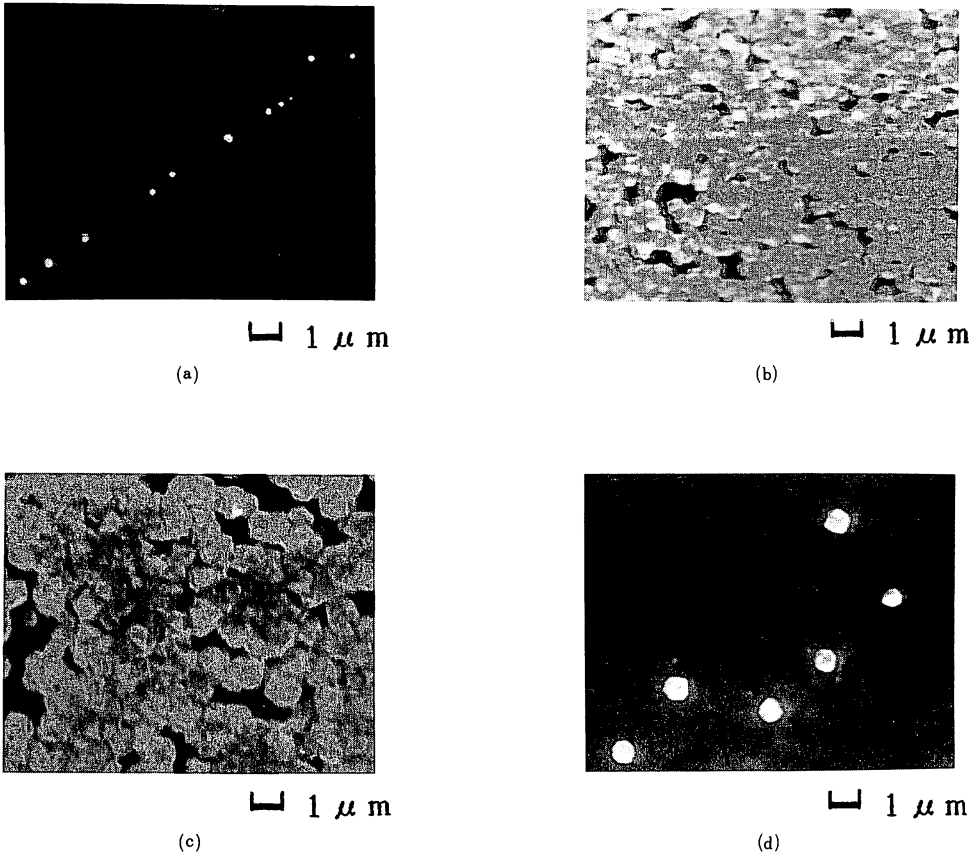


Fig.11 SEM micrographs of films formed with $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2$ gas mixture, at 30Torr. The concentrations of CH_3OH are (a)28, (b)33, (c)38 and (d) 43 vol. %.

晶膜が成長した。

ており、表面の凹凸が小さい膜となっている。(SEM像から概算したこの試料の粒子密度は $5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ である)。そのため電子デバイス等の応用に、より適した薄膜であると言える。

図12は、図9～11に示したような実験結果からメタノール濃度と全ガス圧に対するダイヤモンド粒子の形状の変化をまとめたものである。図の中で▲はファセットのはっきりした粒子、●はボール状粒子が成長し、□はダイヤモンド粒子がほとんど成長しないことを示す。この図より10～30 Torrでファセットのはっきりした粒子が成長していることがわかる。また10 Torr以下の低いガス圧ではボール状粒子が成長しやすい傾向があることがわかる。また40 Torr以上ではダイヤモンドの成長速度は非常に遅く、合成時間3時間では粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 未満の比較的小さい粒子が低い密

度で成長しただけで、連続膜を形成するまでには至らなかった。

10 Torr以下でボール状粒子が成長しやすい理由は、基板表面付近に供給される原子状水素やメチルラジカル等のダイヤモンドの成長に必要な励起種の数が少ないためであり、先に述べたように、ボール状粒子はその中に結晶性の部分があり、まわりを無定形炭素が包む形をしている。低いガス圧ではダイヤモンドの成長に必要な励起種の数が少ないために、最初に発生した結晶核が十分成長できず、そのまわりに無定形炭素が成長したものと考えられる。

40 Torr以上の高いガス圧でダイヤモンドの成長速度が遅いことは、反応空間を満たしている気体中における励起種の割合が低いためである。これは、フィラメント温度は 2000°C で一定であり、一定時間内にフィラメントの熱によって生成される励起種の数、ガス

圧が高くなってもそれほど増加しないので、従って、ガス圧が高いほど全体の気体の量に対する励起種の量は少なくなり、そのためダイヤモンドの成長速度が遅くなったと考えられる。この考察から、フィラメント

温度を高くするか、あるいは反応空間のまわりに電気炉を置くなどして、さらに大きいパワーを供給できるように装置に工夫を加えれば、より高い圧力でもダイヤモンド結晶の成長が期待できる。

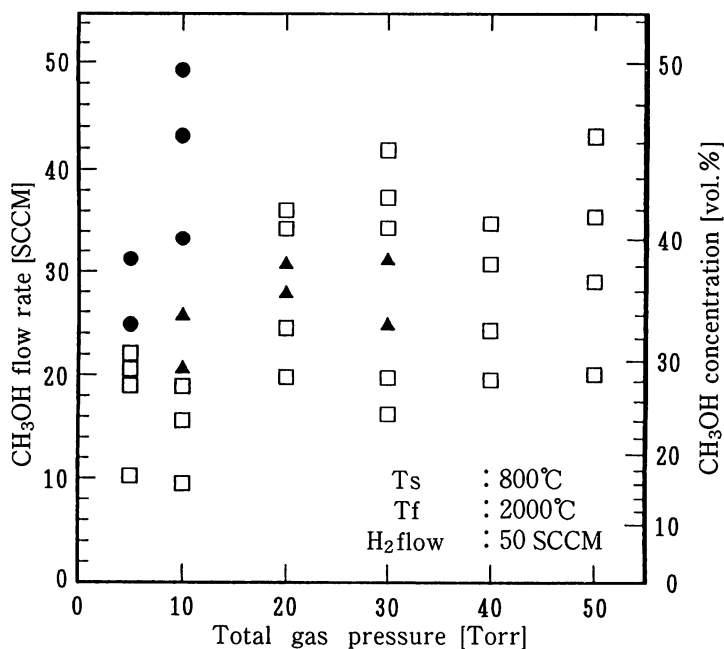


Fig. 12 Morphology of diamond particles

- (▲ : well-faceted particles
- (● : ball-like particles
- (□ : almost no particles)

4. ダイヤモンド薄膜の結晶構造, 結合形態に関する評価

前節で、合成した薄膜の SEM 観察による膜表面のマクロな評価について述べた。しかし合成した粒子、薄膜が本当にダイヤモンドであるかどうかは SEM 像を見ただけでは明らかでない。ダイヤモンドが合成されたかどうか、また膜中にダイヤモンド以外の不純物の混入がないかを調べるためには、より詳細な評価を行なう必要がある。本節では合成した薄膜の結晶構造, 結合形態に関する評価についてその結果を述べる。

4.1 ダイヤモンド薄膜の評価法

ダイヤモンドの低圧気相合成法においては、メタン等の有機化合物と水素の混合気体を熱やプラズマにより分解して結晶を成長させている。炭素の同素体としては現在ダイヤモンド、グラファイト (黒鉛)、カル

ルファスカーボンが知られている。ダイヤモンド以外の炭素の同素体は原子状水素により除去されるが、そのすべてが除去されるとは限らないので、ダイヤモンドだけでなく、これらの炭素同素体や水素化炭素 (hydrogenated carbon)、さらに合成装置の構成物質と炭素の化合物等が析出することが考えられる。そのため、合成した薄膜がダイヤモンドであるかどうかは、もちろん、膜中にダイヤモンド以外の不純物の混入がないかも調べる必要がある。薄膜を構成している原子の配列は電子線回折法で調べることができる。これに寄ってダイヤモンドやグラファイト等の結晶質のもの同定が可能である。しかしながら、回折法だけで原子の結合形態に関しては、直接的な解答が得られないので、炭素系の材料の評価に有効なラマン分光法による評価も行なった。ラマン分光法は結晶質でないものからの情報も得られることが重要である。以下に、本研究で用いた電子線回折法およびラマン分光法による

評価法について述べる。

4.1.1 電子線回折法

ダイヤモンド薄膜から回折像を得るためには反射高速電子線回折 (RHEED) が多く用いられているが、本研究では透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) を用いて薄膜の透過像および電子線回折像の観察を行なった。TEM によって観察する場合、通常は電子線が透過する程度 (1000~2000Å) に試料を薄くする必要がある。試料を薄くするには通常イオンビームエッチング手法がとられているが、ダイヤモンドは最高の硬度を有するためエッチングにかなりの時間を要する上、削り過ぎによる試料の欠落の恐れがある等、試料作製が容易でない。また作製できても、試料が厚過ぎる等で良好な観察が期待できない。そこで、側面 TEM 法を用いて観察を行なった。この方法では試料を電子線に対して平行に設置し、薄膜表面の薄い部分から電子線を透過させて薄膜の透過像お

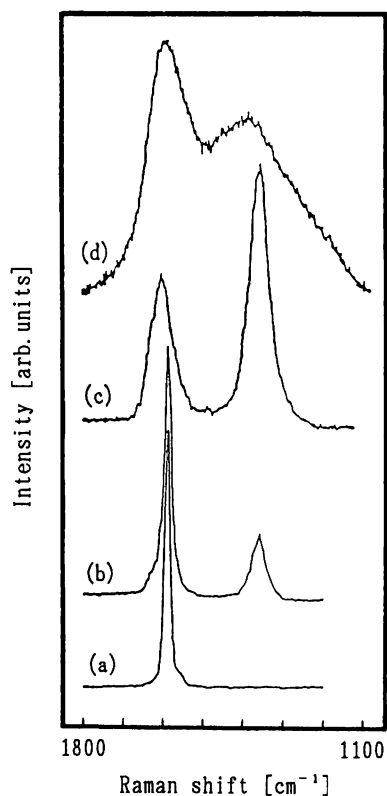


Fig. 13 Raman spectra of carbon materials¹²⁾.
(a) hilly oriented pyrolytic graphite (HOPG),
(b) pyrolytic carbon, (c) glassy carbon,
(d) amorphous carbon.

よび回折像を観察することができる。回折像から得られた薄膜の格子面間隔は ASTM (American Society for Testing Materials) カードのデータと比較して検討した。

4.1.2 ラマン分光法

ラマン分光法はラマン効果によって現れるスペクトル (ラマンスペクトル) を観測して試料分子の結合状態の情報を得るものである。炭素のラマンスペクトルに関しては顕著な構造敏感性を示すことが知られており、ダイヤモンド薄膜や硬質カーボン薄膜の評価にラマン分光法が有効に用いられている。ダイヤモンドのラマンピークは、天然ダイヤモンドの測定結果から 1331cm^{-1} に現れることがわかっている。図13に各種カーボン材料のラマンスペクトルを示す¹²⁾。結晶性の高いグラファイトでは 1585cm^{-1} 付近に1本のラマンピークが観測される。結晶性が悪くなると 1355cm^{-1} 付近に新たなラマン線が現われ、このラマン線は試料中の末組織炭素量が増加するにつれて相対強度が増大することが知られている。しかしながら、このラマン線の帰属については現在でも統一的な解釈が得られていない。薄膜試料のラマンスペクトルの測定は低温で行ない、励起光としては Ar レーザーの波長 514.5nm を用いた。

4.2 合成した薄膜の評価

4.2.1 電子線回折法による結晶学的評価

図14は合成した薄膜の透過像と電子線回折像である。

透過像 (a) には明確な自形を有する結晶面は見られず、粒径 100Å 以下の微粒子の集合体が観察される。このような微粒子の成長は、比較的高い原料気体濃度で合成されたダイヤモンド薄膜で観察されている¹⁰⁾。

電子線回折像 (b) には Debye リングが見られ、この薄膜が多結晶質であることを示している。Debye リングから格子面間隔を算出したところ、試料薄膜の支持に用いた Cu メッシュからの回折リングを除けば、すべてダイヤモンドの格子面間隔とよく一致した。算出した格子面間隔と ASTM カード 6-675 に記載されている天然ダイヤモンドの格子面間隔との比較を表 1 に示す。ここで、薄膜の回折像には (222) 面の回折リングが見られるが、この面の回折リングはダイヤモンド構造では消滅則により消えるものであり、ASTM カー

ドのデータには存在しない。しかし、電子線回折の場合は(111)面からの2次反射が観測され、(222)面の回折リングは低圧合成で得たダイヤモンドではよく観察されている^{1,2,6,13)}。また、薄膜の回折像には ASTM カードのデータに示されている(400)面の回折リング

が見られないが、これはこの面の相対強度が8/100と小さいために解析像に写らなかったと考えられる。図14(b)に示したような、天然ダイヤモンドと格子面間隔がよく一致する回折リングが、この薄膜の観察したすべての領域から得られた。

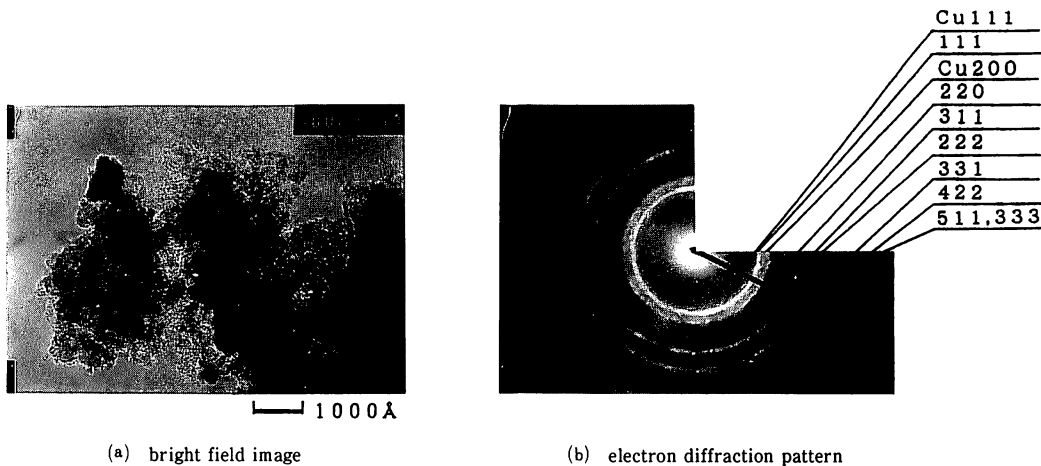


Fig.14 Transmission electron microscope photograph and electron diffraction pattern of a diamond film.

4.2.2 ラマン分光法による結合形態に関する評価

図15に基板温度800℃、フィラメント温度2000℃、全ガス圧10 Torr、メタノール濃度29 vol.%で合成した薄膜のラマンスペクトルを示す。この試料は図9(b)に示したよう、ファセットのはっきりした粒子が高い密度で成長し、膜を形成している。また、電子回折でもダイヤモンドの格子面間隔と一致する回折リングが得られている。しかしながら、ラマンスペクトルはダイヤモンドを示すピークは観測されず、1122,

Table 1. Comparison of observed interplanar spacing with reported values

Observed		Reported (ASTM 6-675, Diamond)		
d [Å]	I	d [Å]	I / I ₁	h k l
2.051	s	2.06	100	111
1.255	s	1.261	25	220
1.072	s	1.0754	16	311
1.028*	m	—	—	222
—	—	0.8916	8	400
0.804	m	0.8182	16	331
0.725	w	0.7280**		422
0.687	w	0.6864**		511,333

* : double diffraction from 111 plane

** : calculated (a₀=3.5667Å)

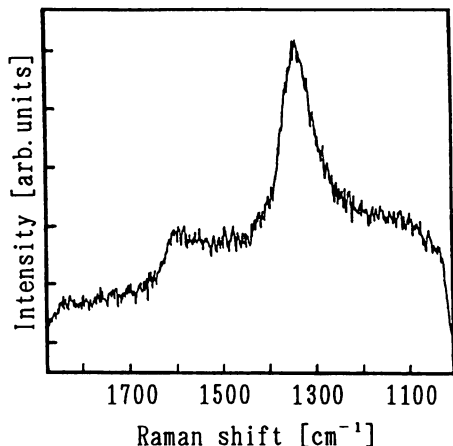


Fig.15 Raman spectra of a film formed at 10Torr. The concentration of CH₃OH is 29 vol.% in H₂.

1350, 1586, 1829cm⁻¹付近にブロードなラマン線が見られる。このうち1350, 1586cm⁻¹付近に見られるラマン線は、図13(c)に示したグラッシーカーボン (glassy carbon) によるラマン線とよく似ている。また1122, 1829cm⁻¹付近に見られるラマン線は、その内容は明らかでないが、アモルファス状炭素によるものと考えられる。

この試料からダイヤモンドのラマンピークが得られなかった原因を調べるため、FE-SEM (Field Emission-SEM) を用いて薄膜の表面観察を行なった。

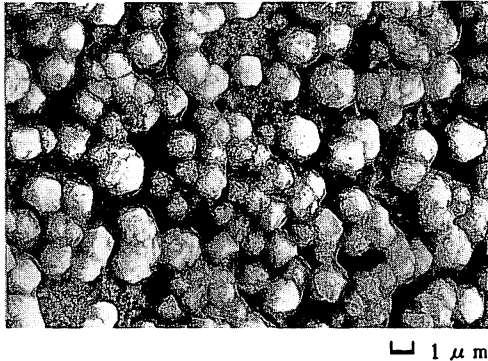
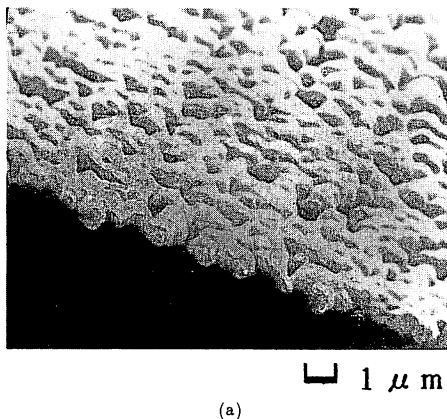


Fig.16 Field emission SEM micrograph of the film of Fig.15.

FE-SEM は電子プローブの輝度が高いことから、分解能が高いことが特長である。図16にこの試料のFE-SEM 像を示す。これにより、粒子表面は無定形の極薄膜で覆われていることがわかる。このことから、合成した粒子は電子線回折の結果からダイヤモンドであるが、無定形の極薄膜に覆われているためダイヤモンドのラマンピークが観測されないことがわかった。さらにこの極薄膜は、ラマンスペクトルの結果からグラッシーカーボンであることがわかった。

次に、図17に基板温度800℃、フィラメント温度2000℃、全ガス圧30Torr、メタノール濃度38 vol. %

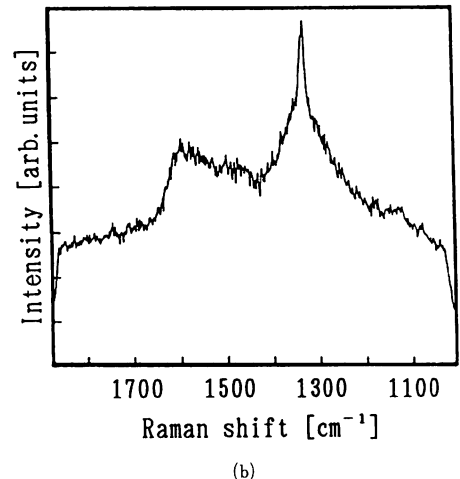


(a)

で合成した薄膜のSEM 像(a)とラマンスペクトル(b)を示す。SEM 像に見られる暗い部分は基板のシリコンであり、その表面に厚さ0.7 μmの膜が堆積している。そのラマンスペクトルには1331cm⁻¹にダイヤモンドの示すラマンピークが明確に観測される。また、このピークの裾と1590cm⁻¹付近にブロードなラマン線が観測されるが、これらは図13(c)に示したラマンスペクトルとほぼ同じ波数に現れていることから、グラッシーカーボンによるものであることがわかる。

ラマンスペクトルにおいては、グラファイトの結合様式であるSP³結合よりも感度が良いことが知られている。それにもかかわらずダイヤモンドのラマンピークが明確に現れていることから、図17に示した試料はそのほとんどがダイヤモンドであり、グラッシーカーボン等の黒鉛状炭素の混入は極めて少ないことがわかる。

全ガス圧30 Torr、メタノール濃度33 vol. %で合成した薄膜からも図17(b)と同様なラマンスペクトルが観測された。30 Torrで合成した試料のFE-SEM 像には図16に見られたような無定形の極薄膜は観察されていない。これから、10 Torrで合成した試料に極薄膜が堆積した原因はガス圧が低いためであると推測されるが、このような不純物を含まないダイヤモンド薄膜を合成することが今後の問題として挙げられる。



(b)

Fig.17 (a) SEM micrograph of a film formed at 30 Torr. The concentration of CH₃OH is 38 vol. % in H₂.
(b) Raman spectra of the film of (a).

5. まとめ

反応気体にメタンと水素の混合気体、あるいは気化

させたメタノールまたはエタノールと水素の混合気体を用いた熱フィラメント CVD 法によりダイヤモンド

薄膜合成実験を行なった。そのうち原料気体にメタノールを用いた場合に、ファセットのはっきりしたダイヤモンド粒子およびダイヤモンド薄膜を再現性良く合成できた。得られた結果を以下にまとめて示す。

1. ダイヤモンド薄膜の膜質は原料気体の濃度、ガス圧、基板温度に強く依存することがわかった。本研究に用いた熱フィラメント CVD 装置においては、フィラメント温度2000℃、全ガス圧10~30 Torr、メタノール濃度29~38 vol.%, 基板温度800℃以上でファセットのはっきりした粒子を含む多結晶膜が成長した。膜の厚さ、膜堆積速度および粒子密度は、それぞれ最大で1.5 μm、0.5 μm/hrおよび $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった。

2. 電子線回折像に見られた Debye リングから薄膜の格子面間隔を算出し、天然ダイヤモンドの格子面間隔と比較することによって、合成した薄膜はダイヤモンドの多結晶膜であることがわかった。

3. 合成した薄膜はラマン分光法でもダイヤモンドであることを確認した。また膜中にグラッシーカーボン等の黒鉛状炭素が含有していることもわかった。

4. ダイヤモンドの核発生密度および成長速度を増加させるためには、より高いフィラメント温度で合成を行なうこと、および原料気体により低い解離エネルギーをもつ有機化合物を用いればよいことがわかった。

5. 原料気体にエタノールを用いた場合には、供給ガス中の水素原子に対する炭素原子の割合 (C/H 比) が、メタノールの場合よりも低い条件でダイヤモンドが成長することがわかった。この結果から、ダイヤモンドの成長には供給ガスの C/H 比よりはむしろ、供給したガスがフィラメントの熱によって分解されることで生成される、炭素の励起種と原子状水素の割合の方が、より基本的に重要であることがわかった。

膜中にグラッシーカーボン等の黒鉛状炭素が含有した原因は、原子状水素による黒鉛状炭素の除去が十分に行なわれていないためと考えられる。黒鉛状炭素を除去するためには、反応空間にさらに多くのパワーを供給し、より多くの原子状水素を生成することが有効である。本研究室においては、熱フィラメントとともに高周波 (RF) プラズマを併用した CVD 法によってダイヤモンド薄膜の合成実験を行なう計画を進めている。高周波 (RF) プラズマを付加することによって原子状水素の生成量が増加し、黒鉛状炭素の除去が促進されると考えられ、さらに、ダイヤモンド薄膜の成長

速度も向上するものと期待している。

謝 辞

ラマン分光分析および FE-SEM 観察に御教示、御協力をいただいた九州工業大学情報工学部宮里達郎教授、および同学マイクロ化総合技術センター比嘉勝也助手に深謝申し上げる。また当研究室において卒業研究生としてデータの分析、整理に協力いただいた西山佳秀君 (岡山大学大学院在学中) に感謝する。

参考文献

- (1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka : Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) pp. L183-185.
- (2) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka : J. Cryst. Growth 62 (1983) pp. 642-644.
- (3) B.V. Spitsyn, L.L. Boulouf and B.V. Derjaguin : J. Cryst. Growth 52 (1981) pp. 219-226.
- (4) R. Mania, L. Stobierski and R. Pampuch : Cryst. Res. and Tech. 16 (1981) pp. 785-788.
- (5) F.G. Celii, P.E. Pehrsson, H.-t. wang and J.E. Butler : Appl. Phys. Lett. 52 (1987) pp. 2043-2045.
- (6) 広瀬洋一, 寺沢雄貫, 高橋勝巳, 岩崎一也, 手塚和夫 : 応用物理 56 (1987) pp. 247-255.
- (7) Y. Hirose and Y. Terasawa : Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) pp. L519-521.
- (8) T. Yara, M. Yuasa, J.S. Ma, J. Suzuki, S. Okada and A. Hiraki : Appl. Surface Sci. 60/61 (1992) pp. 308-316.
- (9) 瀬高信雄 : 表面技術 vol.43 (1992) pp. 573-577.
- (10) 犬塚直夫, 澤邊厚仁 : ダイヤモンド薄膜 (産業図書, 1987) pp. 121-132.
- (11) 犬塚直夫 : ダイヤモンド薄膜 (共立出版, 1990) pp. 73-77.
- (12) 浜口宏夫, 平川暁子編 : ラマン分光法 (学会出版センター, 1988) pp. 179-181.
- (13) H. Kawarada, K.S. Mar and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) pp. L1032-1034.