

Ar/H₂ 混合雰囲気下における CVD 合成ダイヤモンドの結晶性変化Crystallinity of diamond deposited in CVD atmosphere of Ar/H₂ mixture gas.

光 田 好 孝*・小 林 剣 二**

Yoshitaka MITSUDA and Kenji KOBAYASHI

1. は じ め に

ダイヤモンドを気相から生成する試みは、歴史的には1600年代に遡りかなり古いものである¹⁾。しかし、気相合成が実現し世の中で認められてからは、まだほんの20年余りに過ぎない^{2,3)}。この間に、膜状のダイヤモンドを、その持つ魅力的な特性を利用して幅広い工業分野に応用したいという夢が大きく膨らんできた。しかし、振り返ってみれば、生成プロセスに関する研究⁴⁻⁹⁾が主流を占め、現実に応用を考えた時に解かなければならない数多くの問題は山積みにされたままである。

問題を解くためには、まずダイヤモンドの生成過程の解明が必要であると考えられる。これまでに、ダイヤモンドCVDにおいては、気相状態¹⁰⁻¹²⁾や気相から基板へのフラックス^{13,14)}などが実験的にまた計算により求められている。これらの結果と堆積速度などに関連付けることにより、堆積機構を推測しようとしているが、さほど大きな成果をあげていない。これは、主にダイヤモンドCVDでは表面反応が律速段階であるためと考えられる。

ダイヤモンドCVD法では、希釈ガスであるH₂の解離により生成したH原子が雰囲気中高濃度に存在すると信じられている。ダイヤモンドのCVDにおけるH原子の役割として、①堆積したC原子をsp³混成軌道に保つ、②ダイヤモンド以外の同素体を除去するなどが推測され、そのために高濃度のH原子が必要と考えられている。しかし、CVD雰囲気中のH原子濃度を厳密に定量的に測定した例もなく、また、近年、H₂分子を希釈ガスとして含まない原料ガス系例えば、CH₃OH単体系¹⁵⁾もしくはCH₄+O₂+Ar系¹⁶⁾においてもダイヤモンドの生成が報告されている。これらの雰囲気下でも必要とされる濃度でH原子が生成されていると思われ、これは、小さな表面吸着量で

さえ1x1構造を維持するH原子の働き¹⁷⁾と非常に関係があると考えられる。しかし、この場合、同時にOが原料中に存在しているため、Oが存在することにより、Hが本来果たす役割を他のOを含む気相種が果たしている可能性がある。

そこで、本研究では、炭素原料のCH₄にO₂を添加しArとH₂の混合ガスで希釈した反応系を用いて、ダイヤモンド生成を行った。これらの結果から、原料中のHおよびOの働きに着目して、ダイヤモンドCVDの反応機構を考察することを目的とする。

2. 実 験 方 法

ダイヤモンドの堆積には、図1に示すような、導波管に対して石英反応管(内径36mm)が直交する形式のマイクロ波プラズマCVD装置^{10,16)}を用いた。基板のSi(100)(15×20×0.4mm³)には、5cm³の(CH₃)₂CO中に1.0gの

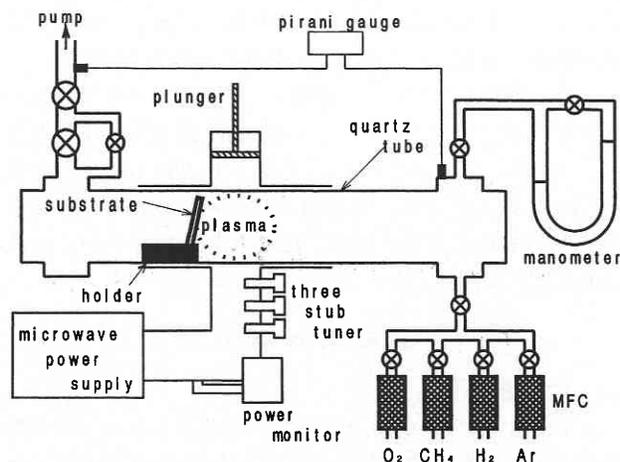


図1 マイクロ波プラズマCVD装置

*東京大学生産技術研究所 材料界面マイクロ工学研究センター

**東京大学生産技術研究所

研 究 速 報

表 1 堆積条件

	step1	step2
source gas	CH ₄ -O ₂ -H ₂	CH ₄ -O ₂ -(Ar/H ₂)
flow rate	100.0 sccm	100.0 sccm
CH ₄	10.0 vol %	10.0 vol %
O ₂	4.0 vol %	1.0 ~ 4.0 vol %
H ₂	86.0 vol %	0.0 ~ 60.0 vol %
pressure	9.0 kPa	9.0 kPa
substrate	Si (100)	
size	15×20×0.4 mm ³	
pretreatment	SiC(#100)ultrasonic treatment	
temperature	900°C	600 ~ 900°C
MW power supply	270 W	70 ~ 320 W
deposition time	1 h	4 h

SiC 粉末 (#100) を懸濁した溶液液中で 60 min 超音波前処理を施した。この前処理によりダイヤモンド核生成粒子密度を 3 桁程度増やすことが可能である。堆積中の基板温度は、プラズマからの輻射の影響を避けるため、ガス下流側に設置した石英窓を通して放射温度計により基板裏面を測定した。このとき、放射率は 1.0 と仮定している。

ダイヤモンドの成長は、堆積初期の核生成段階と、その後の粒子成長段階の 2 段階に分かれることが知られている。本研究ではダイヤモンドの成長に及ぼす気相状態の影響を調べるのが目的であるため、堆積初期の核生成の影響を極力抑える必要がある。そこで、表 1 に示すような 2 段階にわたる堆積を行った。まず、核生成条件を揃えるため、第 1 段階として、固定の条件下、すなわち、全圧 9.7 kPa、基板温度 900°C、H₂-10% CH₄-4% O₂ プラズマ雰囲気下で 1 h 堆積させダイヤモンド粒子を形成した。その後、第 2 段階として、同じ圧力下でそれぞれの堆積に応じた分圧比の (Ar, H₂)-CH₄-O₂ プラズマ中で、第 1 段階で形成した粒子を 4 h 成長させた。堆積物の評価には走査型電子顕微鏡 (SEM) およびラマン散乱分光装置を用いた。

また、堆積中のプラズマ診断として、プラズマ中心部の発光を、多芯光ファイバー ($\phi 200 \mu\text{m} \times 10$ 本) により非対称ツェルニーター型分光器 ($f=250 \text{ mm}$, 分解能 0.05 nm) に入射させ、紫外および可視領域の分光分析を行った。本論文では、特に、H 原子の Balmer 系列による発光に関して測定した。

3. 結果と考察

3.1 堆積物

表 1 に示す全ての堆積条件下で、基板には粒子状の堆積物が得られた。第 1 段階では、およそ 1 μm 径のダイヤモンド単相の粒子が成長することを、ラマン散乱スペクトル

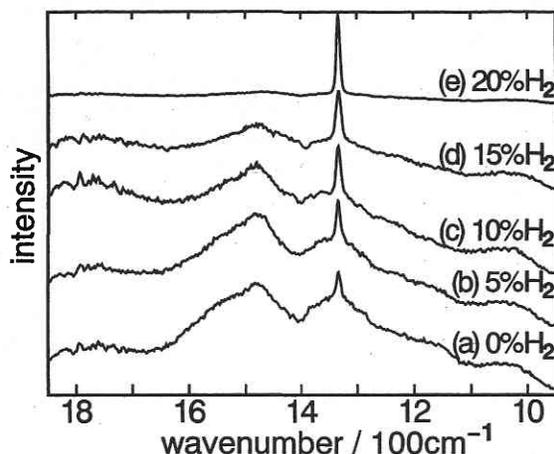


図 2 (Ar, H₂)-10% CH₄-4% O₂ プラズマにおける堆積物のラマン散乱スペクトル (基板温度 750°C, 圧力 9 kPa). 添加した H₂ 濃度は、それぞれ、(a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20%.

ルから確認した。第 2 段階では、第 1 段階と比較して基板の粒子数密度がほとんど変化しなかった。以上のことから、最終的な堆積物は第 1 段階で形成したダイヤモンド粒子上に炭素質の物質が成長した形態であると考えられる。

図 2 に、第 2 段階で基板温度 750°C、O₂ 濃度 4% とし、H₂ 濃度を変化させたときの堆積物のラマンスペクトルを示す。ダイヤモンドによる 1332.5 cm⁻¹ の鋭いピークがみられる他に、1150 cm⁻¹ 付近のポリアセチレン類似構造、1480 cm⁻¹ 付近の非晶質水素化炭素の一種であるダイヤモンドライクカーボン (DLC)、1350, 1550 cm⁻¹ 付近のグラッシーカーボン (GC) などの幅広いピークが観測される。H₂ 濃度が増加するにつれグラッシーカーボンなどの不純物炭素成分が減少し、H₂ 濃度 20% でダイヤモンド単相となる。SEM 観察により、H₂ 濃度の増加に伴い球状から晶癖を持つ粒子へ形状が変化し、H₂ 濃度 20% で明瞭な晶癖の四六面体となることがわかり、ラマン散乱スペクトルの測定結果と一致する。また、H₂ 濃度にかかわらず堆積した粒子の直径はほぼ等しく、H₂ 添加が成長速度に影響を与えていないことがわかる。これらの結果から、基板温度 750°C、O₂ 濃度 4% の堆積で高品質ダイヤモンドを得るには、最低 20% 以上の H₂ が原料ガス中に必要であるといえる。しかし、祖父江等¹⁶⁾ の実験結果と異なり、H₂ 添加しない場合に高品質ダイヤモンドが得られていない。これは、反応圧力が異なるためにプラズマ中のラジカル濃度が異なること、祖父江等も指摘しているように単相ダイヤモンド生成のための温度領域が非常に狭いことによるものと考えられる。このことから、少量の H₂ を原料ガス中に添加す

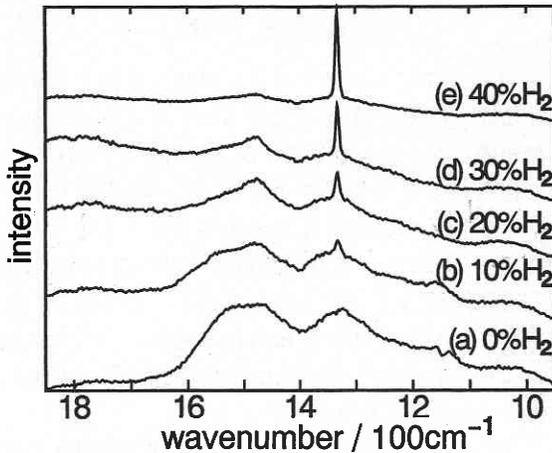


図3 (Ar, H₂)-10% CH₂ 2% O₂ プラズマにおける堆積物のラマン散乱スペクトル (基板温度 750°C, 圧力 9 kPa). 添加した H₂ 濃度は, それぞれ, (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40%.

ることにより, ダイヤモンドが単相で得られる条件領域が広くなると結論づけられる.

O₂ 濃度を変化させて同様の堆積を行った. 一例として, O₂ 濃度 2% のときのラマン散乱スペクトルを図3に示す. O₂ 濃度 4% のとき同様に, H₂ 濃度の増加につれ高品質化しているが, 単相のダイヤモンドを得るには 40% 以上の H₂ 濃度を必要とすることがわかる. SEM 観察では, O₂ 濃度 4% と比較して全体に堆積粒子のサイズが大きくなっているものの, H₂ 濃度が 30% を越えるとダイヤモンド結晶の晶癖面が明確になった.

その他の O₂ 濃度における堆積物のラマン散乱スペクトル結果と併せて, 堆積物中の主要な成分を表2にまとめて示す. ダイヤモンド単相を得るための H₂ 濃度が, O₂ 濃度 4% では 20% であったものが, O₂ 濃度 1% では 60% にも増大し, O₂ 濃度が 1% 減るごとに必要な H₂ 濃度は 10% 以上増加していることがわかる. これらのことから, (Ar, H₂)-CH₄-O₂ プラズマ中でのダイヤモンドの成長に必要なラジカル生成に対して, 原料ガスの O₂ や H₂ は同様の働きをもち, O₂ は H₂ と比較して大きな影響を与えていると考えられる. また, 両者が低い濃度であるときには, 乱れたグラファイト構造を有し sp² 混成軌道のみ GC が主要な堆積物である. これに対して, 両者の濃度が増加するにしたがって, sp² と sp³ 二つの混成軌道が混在する DLC, sp³ 混成軌道のみからなるダイヤモンドへと変化している. したがって, O₂ と H₂ は, sp³ 混成軌道をもつ堆積物の前駆体となるラジカル形成の働きがあるものと推測される.

表2 ラマン散乱分光結果に基づく主要な堆積物

O ₂ (vol %)	H ₂ (vol %)					
	0	10	20	30	40	60
1	GC	GC DLC	GC DLC	DLC	DLC	Dia
2	GC DLC	GC DLC	DLC	DLC	DLC Dia	Dia
3	GC DLC	DLC	DLC Dia	Dia	Dia	Dia
4	GC DLC	DLC	Dia	Dia	Dia	Dia

DLC : diamond like carbon

GC : glassy carbon

Dia : diamond

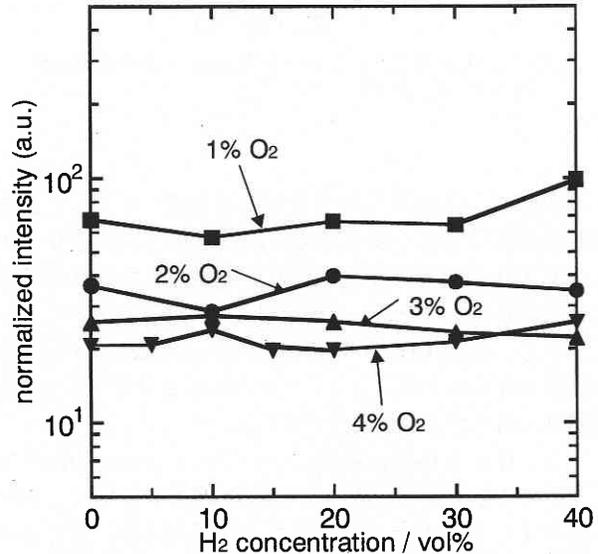


図4 各 O₂ 濃度における H 原子の発光強度の H₂ 濃度依存性

3.2 プラズマの発光分析

プラズマからの発光スペクトルから, H 原子の存在密度およびエネルギー分配について解析した. まず, 図4に, 各 O₂ 濃度における H 原子の発光強度の H₂ 濃度依存性を示す. 測定は Balmer 系列について行い, 図4に示したのは Hβ (486.133 nm, n=4→2) の強度であり, この発光強度はプラズマ中の励起 H 原子の密度に対応する. これより, O₂ 濃度一定の条件下では H₂ 濃度にかかわらず H 原子の発光強度に変化はないことがわかる. 一般に, 高い H₂ 濃度 (90% 以上) の原料ガスが用いられ, かつ, ダイヤモンド形成時に H 原子の発光が強いことから, プラズマ中の H 原子濃度が高く, H 原子がダイヤモンド以外の炭素成分の堆積を抑制すると信じられている. しかし, 原料ガス中の

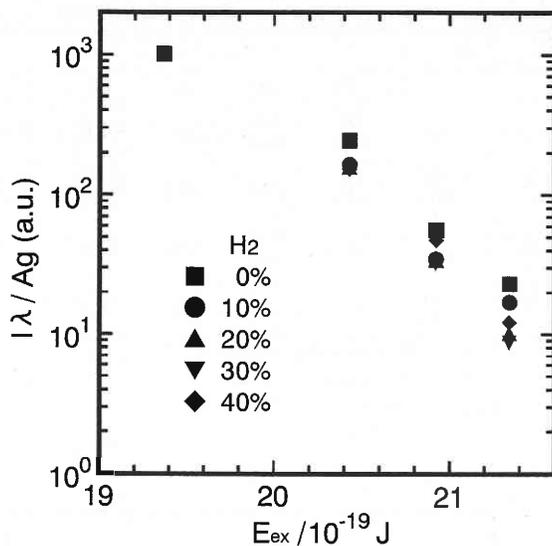


図5 各H₂濃度におけるH原子Balmer系列の励起状態分布 (O₂濃度4%)

H₂濃度に対してH原子の発光強度は変化しなくとも、堆積物の構造は大きく変化している。さらに、O₂濃度に対してH原子の発光強度は変化しており、異なるH原子発光強度でもダイヤモンド単相を得ることが可能である。したがって、H₂とCH₄の解離エネルギーを比較すれば容易に推測できるように、プラズマ中の励起H原子は主にCH₄の解離に由来するものと考えられる。

次に、H原子Balmer系列についてエネルギー分配状態についても解析を行った。全てのO₂濃度について、同様の傾向を示したので、例として、O₂濃度4%におけるH原子の励起状態分布について図5に示す。各H₂濃度における分布状態を比較しやすくするために、H α の値(最左点)を用いて規格化した。図が直線関係とならないことから、H原子のBalmer系列のエネルギー分配は熱力学的非平衡状態にあることがわかる。ダイヤモンドのCVDにおけるプラズマでは、C₂などの二原子分子の回転状態や振動状態は平衡状態にあることが知られている。これに対して、H原子の励起状態が非平衡となるのは、励起状態間のエネルギーギャップが大きいことによるものと考えられる。また、H₂濃度にかかわらず励起状態の分布はほとんど変化していない。ここからも、原料ガス中のH₂濃度が、ダイヤモンド形成におけるプラズマ状態を制御しているのではないことが伺える。

4. ま と め

Ar希釈環境下でもダイヤモンド単相が成長する領域は存在するが、微量のH₂を添加することによりダイヤモンド単相が得られやすくなることが、判明した。CH₄分圧を一定に保ちO₂分圧を変化させると、低いO₂分圧ほどダイヤモンド単相となる添加H₂量が多く必要であることが明らかとなった。これらより、原料ガス中のO₂はH₂に対して10倍程度の効果を示すものと云える。このとき、H₂の添加量にかかわらずH原子Balmer系列からの発光強度に変化はないことから、雰囲気中の励起H原子はCH₄の解離に由来するものと考えられる。

(2000年10月3日受理)

参 考 文 献

- 1) 歴史を紹介する以下のreviewを参照せよ。R. C. DeVries, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 17 (1987) 161; B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. D. Deryaguin, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 17 (1988) 79.
- 2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21 (1982) L 183.
- 3) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Crystal Growth*, 62 (1983) 642.
- 4) S. Matsumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4 (1985) 600.
- 5) A. Sawabe and T. Inuzuka, *Thin Solid Film*, 137 (1986) 89.
- 6) Y. Hirose and Y. Terasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25 (1986) L 519; K. Ito, T. Ito and I. Hosoya, *Chem. Lett.*, 4 (1988) 592.
- 7) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 737; K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.*, 52 (1988) 437.
- 8) J. Suzuki, H. Kawarada, K. Mar, J. Wei, Y. Yokota and A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 (1989) L 281.
- 9) Y. Mitsuda, T. Yoshida and K. Akashi, *Rev. Sci. Instrum.*, 60 (1989) 249.
- 10) Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida and K. Akashi, *J. Mater. Sci.*, 22 (1987) 1557.
- 11) J. A. Mucha, D. L. Flamm and D. E. Ibotson, *J. Appl. Phys.*, 65 (1989) 3448.
- 12) F. G. Celii, P. E. Pehrsson, H. Wang and J. E. Butler, *Appl. Phys. Lett.*, 52 (1988) 2043.
- 13) S. J. Harris and A. M. Weiner, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988) 1605.
- 14) Y. Mitsuda, K. Tanaka and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 3604.
- 15) M. Buck, T. J. Chuang, J. H. Kaufman and H. Seki, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 162 (1990) 97.
- 16) 祖父江和治, 光田好孝, 増子昇, 今井八郎, *表面技術*, 45 (1994) 1126.
- 17) Y. Mitsuda, T. Yamada, T. J. Chuang, H. Seki, R. P. Chin, J. Y. Huang and Y. R. Shen, *Surf. Sci.*, 257 (1991) L 633.