

Low Temperature Growth of Diamond Films from Vapor Phase

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-05-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Watanabe, Ichiro メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00057328

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



KAKEN
1992
17
金沢大学

ダイヤモンド薄膜の低温気相合成

(課題番号 03650009)

平成4年度科学研究費補助金(一般研究(C))

研究成果報告書

平成5年3月

研究代表者 渡辺一郎

(金沢大学工学部教授)



KAKEN
1992
17

研究組織

研究代表者： 渡辺一郎 (金沢大学工学部教授)
研究分担者： 作田忠裕 (金沢大学工学部助教授)

研究経費

平成3年度	1,000千円
平成4年度	300千円
計	1,300千円

研究発表

(1) 学会誌

Ichiro Watanabe, Takashi Matsushita and Koujyu Sasahara
Low-Temperature Synthesis of Diamond Films in Thermoassisted RF Plasma
Chemical Vapor Deposition
Japanese Journal of Applied Physics, 31 Part 1 5A, May 1992

(2) 口頭発表

笹原幸樹、渡辺一郎
高周波CVD法によるダイヤモンド膜の製作II
応用物理学会、1991年10月

松本博徳、笹原幸樹、渡辺一郎
赤外加熱を使用した高周波プラズマCVDによるダイヤモンド薄膜の作製
応用物理学会、1993年3月

研究成果



8000-24303-2

金沢大学附属図書館

(目次)

第 1 章 序論

§ 1 - 1	ダイヤモンドについて	1
§ 1 - 2	ダイヤモンドの気相合成	2
§ 1 - 3	高周波放電について	5
§ 1 - 4	これまでの経過	5
§ 1 - 5	本研究の目的	6

第 2 章 実験方法

§ 2 - 1	試料作製実験装置	7
§ 2 - 2	試料作製方法	9
§ 2 - 3	膜厚測定	10
§ 2 - 4	ラマン散乱	11
§ 2 - 5	S E M	13
§ 2 - 6	X線回折	14
§ 2 - 7	E S R	17
§ 2 - 8	赤外吸収	18

第 3 章 低温成長

§ 3 - 1	低温成長	20
---------	------	----

第 4 章 高速成長

§ 4 - 1	基礎理論	26
§ 4 - 2	赤外加熱装置	31
§ 4 - 3	基板垂直効果	32

§ 4-4	リアクター径の効果	34
§ 4-5	電極間隔の効果	38
§ 4-6	総流量の効果	41
第5章	低温・高速成長	
§ 5-1	低温・高速成長	48
§ 5-2	高速成長膜、低温高速成長膜の評価	50
第6章	まとめ	54
謝辞		55
参考文献		56
発表論文		58
口頭発表		58

第 1 章 序論

§ 1-1 ダイヤモンドについて

ダイヤモンドは宝石として大変魅力的な物質であり、かつ地球上に存在する物質中で最良の特性をしめす工業材料の一つとしても非常に有用な物質である。ダイヤモンドの主な物性値を表 1-1-1 に示し、その特性を活かした応用について述べる。

まず電氣的には、抵抗値が高く優れた絶縁体であるが、不純物をドーピングすることによって半導体の性質を持つことが出来る。またバンドギャップが広いため高温動作可能なデバイス材料となることが期待されている。

光学的には赤外の一部を除く紫外、可視、赤外領域において優れた透過性を示し、窓材や超高压力下での光学測定のためのダイヤモンドアンビルセルに利用される。また透明物質の中では最高の屈折率を持ち、“ブリリアンカット”などのカッティングによって宝石として光輝く。

熱的には、高い熱伝導率を活かして、発熱の大きい半導体のヒートシンクとして用いられている。また真空中での耐熱性、高熱伝導率、耐放射性に優れている点から、核融合炉壁材料としても期待されている。

機械的には、最高の硬度や耐摩耗性から、材料加工の道具やピックアップ材、軸受などが実用化され、ヤング率（弾性率）の高さからは、高音速伝搬を必要とするスピーカーの振動板などに利用される。

化学的には、酸や化学薬品に全く侵されず安定であるため、表面保護膜などに利用される。

表 1-1-1 ダイヤモンドの物性値¹⁾

抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×10^{16} (室温)	1×10^{18} (熔融石英)
E_g (eV)	5.5	1.1 (Si)
屈折率	2.417 (Na, D線)	1.5 (ガラス)
熱伝導率 ($\text{W} \cdot \text{cm}/\text{K}$)	20~21 (IIa, 室温)	4.18 (Cu)
モース硬度	10	7 (水晶)
ヤング率 (N/mm^2)	10.54×10^5	3.9×10^5 (SiC)
相対摩耗量	1	4~150 (サファイヤ)

§ 1-2 ダイヤモンドの気相合成

ダイヤモンドの人工合成は古くから高压合成で成功してきたが、近年では低圧気相合成が盛んに行われている。その合成法として、CVD (Chemical Vapour Deposition: 化学気相成長) 法が一般的で、それはさらに、プラズマCVD法、光CVD法、熱CVD法などに分類できる。ここで我々がダイヤモンド合成を行ったプラズマCVD法について述べる。

プラズマCVD法は、減圧容器の中でガス種をグロー放電によって分解し、非平衡プラズマを作り、分解生成物の気相中または基板上での化学反応によって固相膜を析出する方法である。放電プラズマ中の電子は、ガス分子と熱平衡になく、高いエネルギーを持っている(準平衡プラズマ状態)。この電子が、ガス分子と非弾性衝突を行い、これを励起、電離または解離する。このプラズマ中のガスが反応ガスであると、生じた各種の励起分子が化学反応を起こす。その結果、基板上に固体を析出し、薄膜を形成する。このためプラズマCVD法は基板に対して高温に基づくダメージを与えることなく薄膜形成が出来る。一方、このプラズマ中には非常に多くの解離した分子や励起分子が存在し、反応はきわめて複雑な経路をたどっている。一般には、プラズマ中において発生した励起状態の反応種が拡散によって基板に到達し、ここで各化学反応を起こして薄膜を形成すると考えられる。

次に実際報告されてきた熱フィラメントCVD法、燃焼炎法、マイクロ波プラズマCVD法、高周波プラズマCVD法の各種ダイヤモンド合成法について簡単に述べる。

熱フィラメントCVD法は下地材料のごく近くに2000℃程度に加熱されたタングステンフィラメントをおくというもので、フィラメントが分子の熱分解などの重要な役割を果たしている。下地表面の温度はおよそ800℃程度であるが、最近では水冷による低温合成の報告もある。欠点として、内部にタングステンが設置されているためにスパッタによる不純物混入の恐れがある。図1-2-1にその概念図を示す。²⁾

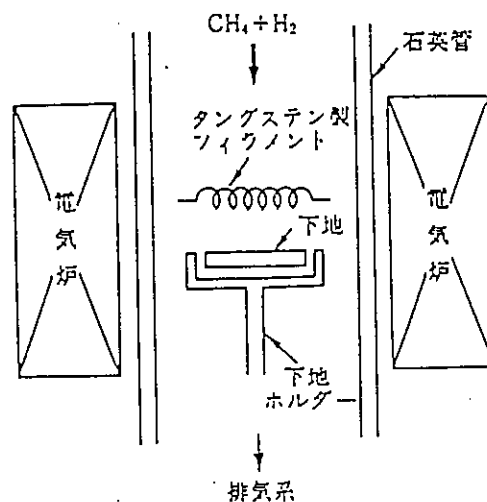


図1-2-1 熱フィラメントCVD法の概念図

燃焼炎法はごく最近報告された新しい方法で、従来のプラズマを用いた方法に対して、火炎も一種のプラズマであることから、大気中で簡単にプラズマを作ることができる燃焼炎に着目した方法である。ダイヤモンド合成に必要なラジカルが多く存在する燃焼炎の内炎において100~200μm/hの高速でダイヤモンドを合成できる。電力を必要としない簡単な装置で合成できる利点がある。図1-2-2にその概念図を示す。^{3) 4)}

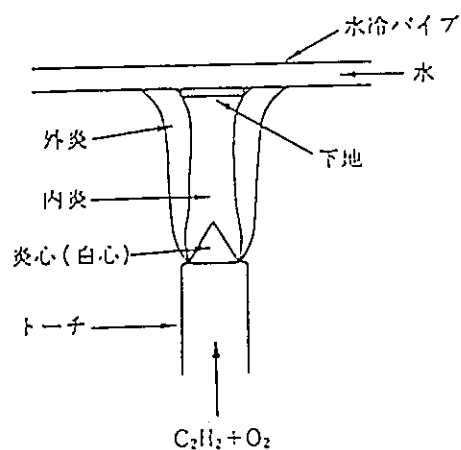


図1-2-2 燃焼炎法の概念図

マイクロ波プラズマCVD法は、マイクロ波放電により原料ガスをプラズマ状態に分解することにより、ダイヤモンドを合成する方法である。この方法は無電極放電であるため不純物の混入がないが、導波管のサイズによってプラズマ領域が制限されてしまう。図1-2-3にその概念図を示す。⁵⁾⁶⁾

高周波プラズマCVD法は、高周波放電によりプラズマを発生させる方法で、誘導結合型と容量結合型に分けられる。図1-2-4に誘導結合型の装置の概念図を示す。⁷⁾この方法の利点として、リアクター内に電極がない無電極放電であるため不純物の混入がないことや、堆積膜の大面積化などが上げられる。しかし電子密度がマイクロ波と比較して1~2桁小さくラジカルの生成量が問題となる。容量結合型での良質ダイヤモンド膜の報告は余りなされていない。一般に誘導結合方式の場合は、パワーの集中がよく、成長速度は大きくなるが、容量結合方式の場合では大面積にパワーが分散するので成長速度が比較的小さくなってしまいうためであろう。本研究に用いた実験装置はこの高周波の容量結合型であり次に高周波放電について詳しく述べる。

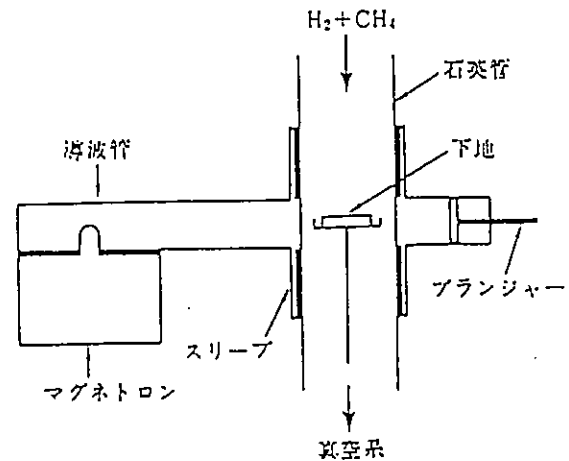


図1-2-3 マイクロ波プラズマCVD法の概念図

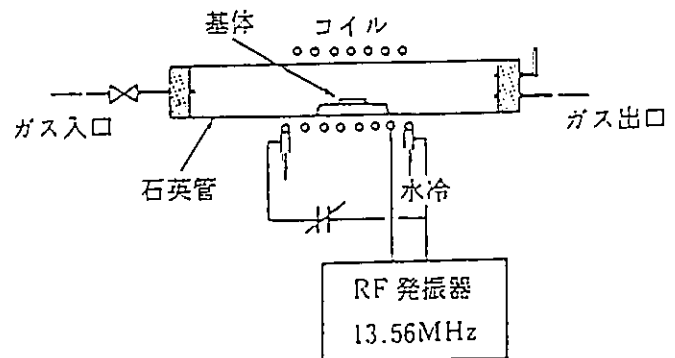


図1-2-4 高周波プラズマCVD法の概念図

§ 1-3 高周波放電について

ここで一般的な高周波による放電の発生機構について述べる。通常10MHz以上の高周波における放電の場合、粒子は電極間の空間中で往復運動をする、いわゆる捕足現象によって粒子は電極に到達できない。よって、二次電子の放出効果(γ作用)はなくなる。しかし電子は電極間の空間中で中性ガス粒子との衝突電離を繰り返すので、α作用のみによって放電が維持されることになる。従って放電空間に直接電極を挿入しなくても放電が可能になり、電極物質が不純物としてプラズマに混入しないメリットが生ずる。しかし一方では、放電入力に放電管と電極の結合の程度によって制限されるので高密度のプラズマを得るのは難しく、プラズマの温度も低い。さらに、反応物質が入った場合、放電が不安定になりやすいというデメリットもある。⁹⁾

§ 1-4 これまでの経過

これまで外部加熱炉を用いた高周波プラズマCVD装置によるダイヤモンド薄膜製作を行ってきた。そして、流量比、温度、圧力の条件をそれぞれ変化させることによって、それに伴う膜質の様子を観察し、またダイヤモンド薄膜製作のための最適条件を探求してきた。^{9) 10)}

流量比の変化では、総流量に対するエタノールの流量比が1.5~2.0%を境にして、小さい場合はダイヤモンドの結晶性が悪くなり、逆に大きくするとグラファイト、アモルファスカーボン等の非ダイヤモンド成分の増加が極端に目立ってきた。

温度の変化では、550~600℃を境にして、低温、高温ともに非ダイヤモンド成分の増加が目立ってきた。低温では400℃まで合成可能であった。

圧力の変化では、3 Torrにおいてダイヤモンドのみの膜が得られ、より低圧ではダイヤモンドは得られず、より高圧ではダイヤモンドの結晶性は良くなるが、同時に非ダイヤモンド成分の増加が目立ってきた。

以上の結果よりダイヤモンド薄膜製作の最適条件は流量比約2%、加熱温度約550~600℃、圧力約3 Torrであった。

§ 1 - 5 本研究の目的

ダイヤモンド薄膜を半導体デバイスなどに応用するにあたって製造プロセスの低温化が望まれている。しかしより低温にするほど膜成長が遅くなる傾向にある。これまで我々の容量結合型RF-CVD装置を用いたダイヤモンド合成で非ダイヤモンド成分のない良質の膜は得られているが、その成長速度が300~600 Å/hときわめて遅く微結晶に近いものが多かった。しかし、我々の装置は他のCVD装置に比べ、より低温でダイヤモンドを合成できる利点がある。そこで今回、容量結合型RF-CVD装置を用い、良質なダイヤモンド薄膜をより低温かつより高速で合成することを本研究の目的とする。

第2章 実験方法

§ 2-1 試料作製実験装置

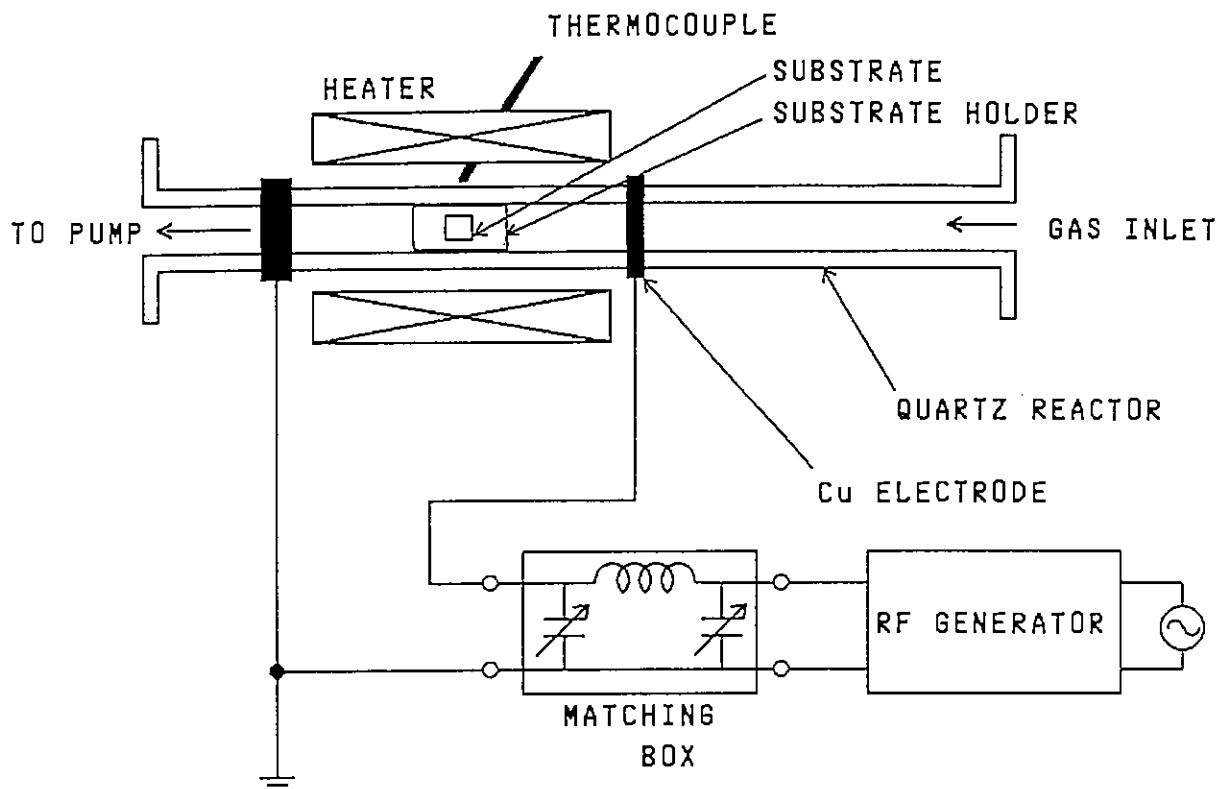


図2-2-1 高周波プラズマCVD装置の概略図

本研究で使用した高周波プラズマCVD装置のリアクター周辺部と高周波印加回路の概略図を図2-1-1に示す。高周波電源は水晶発振回路により整合器（マッチングボックス）と組み合わせてRF電極に対して工業用に設定された13.56MHzで最大500Wの高周波電力を供給できる。高周波回路における負荷の特性は、電極間距離、圧力、雰囲気ガスの種類、印加電圧などの条件によって変化するため整合回路なしでは負荷に有効な高周波電力を供給できない。本装置の整合回路は、バリャブルコンデンサ2個とコイル1個で構成される π 型の回路を使用している。電力の検出は、高周波電源から負荷に送られる進行波電力と負荷からの反射波電力の各成分を抽出し測定回路に導き、各計器に表示する。供給電力の出力と整合器の調整は、計器を見ながら手動で操作し、印加した高周波の出力に対して反射波が最も少なくなるように調整する。RF電極はリング状

電極 (Cu) で、容量性結合されている。電極間距離は 41 cm である。また各電極は周囲に水を通す銅管が溶接されており、水道水によって冷却される。リアクターは内径 50 mm、長さ 1200 mm の石英管を使用している。温度は石英管とヒーターの間に差し込んだ白金-白金ロジウム熱電対によって検出され制御される。

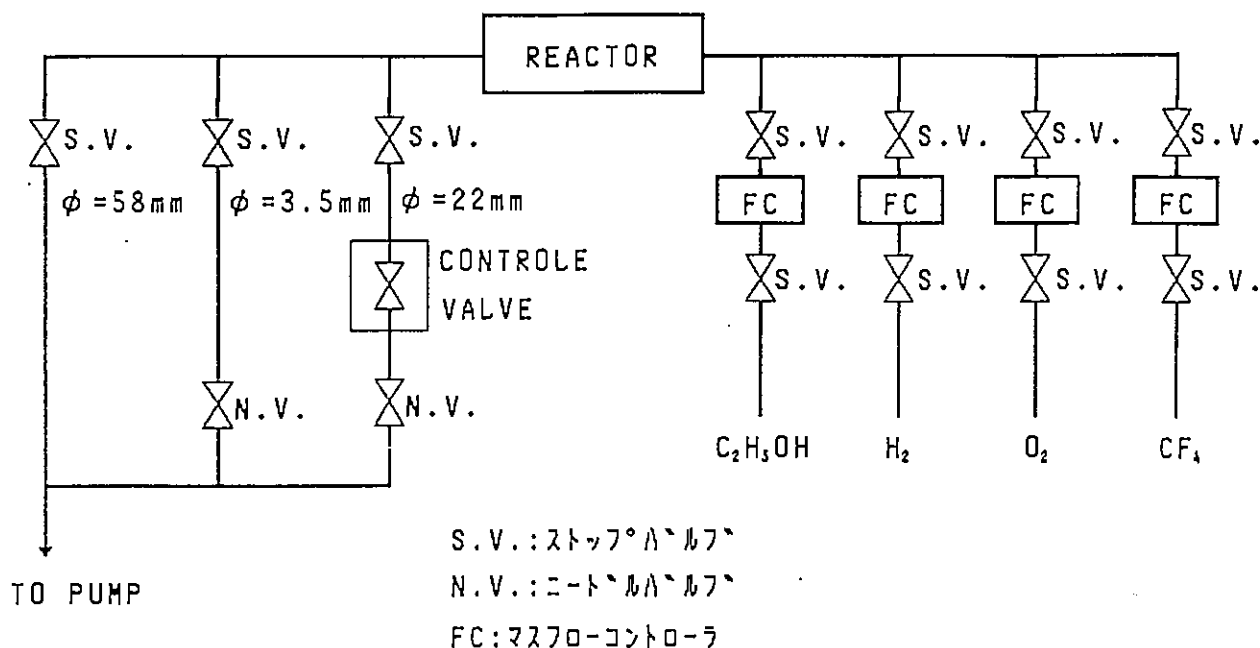


図 2-1-2 装置のガス系

次にガス系を図 2-1-2 に示す。H₂、C₂H₅OH はそれぞれマスフローコントローラにより流量を制御され、リアクター内に送られる。リアクター直後からポンプまでは、内径の異なる 3 系統 (58 mm、22 mm、3.5 mm) が並列に設けられており、このうち内径 22 mm の系により、圧力の制御を行う。当初はリアクター直後のバラトロンからの出力信号をオート・トラッキング・バルブ・コントローラ (ATVC) に送り、設定値との信号差を検出し、系の途中に設けられたバルブを 5 相ステップモータで制御していた。しかし ATVC では圧力が安定しなかったため、高精度のニードルバルブによる制御に改良した。これにより安定した圧力が得られている。ガスの排気は油回転ポンプを使用している。ポンプの排気速度が変化すると、反応生成物の排気速度、ガスの流れ、真空度が変化し、その結果プラズマが不安定となってしまうため、ポンプのオイル交換などのメンテナンスは重要である。

§ 2-2 試料作製方法

ダイヤモンドを合成するための反応ガスとして炭素源と水素を用いる。これまでに炭素源からプラズマ内で生成されたメチルラジカル (CH₃) がダイヤモンドの析出に重要な役割をはたして

いると考えられており、炭素化合物の分解エネルギーの低い方がより高速に合成できることが報告されている。^{11) 12)} 表 2-2-1 に炭素化合物の分解エネルギーを示す。そこで実験に用いる炭素源として、比較的分解エネルギーの低いエタノール (C₂H₅OH) を用

表 2-2-1 炭素化合物の分解エネルギー

Dissociation		Dissociation energy (kJ/mol)
CH ₄	→ CH ₃ +H	435
CH ₃ OH	→ CH ₃ +OH	383
C ₂ H ₅ OH	→ CH ₃ +CH ₂ OH	347
CH ₃ CHO	→ CH ₃ +CHO	315
CH ₃ COCH ₃	→ CH ₃ +COCH ₃	355

いる。また、水素希釈の度合いを流量比で表し、

$$\text{流量比} = \frac{\text{C}_2\text{H}_5\text{OHの流量}}{\text{総流量 (C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2)}$$

とした。

温度設定については、プラズマ中に基板をいれた場合には、プラズマ粒子衝撃による基板表面の加熱効果があるので、実際の表面反応に寄与した基板表面温度は、熱電対による類似状態の測定温度よりも高いことが予想される。過去の文献によると当装置での圧力 3 Torr、電力 500 W の条件において基板表面の方が外部加熱温度より 25℃ 温度が高かったとの報告がある。⁹⁾ これはプラズマ密度の状態によってかなりの変動がでると思われる。今回の実験における測定温度はリアクターに接した熱電対による外部加熱温度であり、先の報告に基づいて補正を行った。

基板処理の方法としては、まず石英基板 (20 mm × 20 mm) をダイヤモンドパウダー (平均粒径: 40 μm) を拡散させたエタノールの中に入れ、30 分間または 1 時間超音波洗浄する。さらにそれを蒸留水で洗浄した後、水分を乾燥窒素で吹き飛ばす。

処理した基板を基板支持台（石英板：60 mm×48 mm×3 mm）のほぼ中央にのせ、その支持台をRF電極（電極間距離：410 mm）の中央に基板がくるようにリアクター内に水平にセットした。

本研究では製作条件の異なった様々な実験を行っているため他の製作条件は各実験結果ごとに示す。

§ 2-3 膜厚測定

膜厚は表面粗さ形状測定器（SURFCON）を用いて測定した。表面粗さ測定器の間略図を図2-3-1に示す。試料は作製時に基板上にマスクを置くことにより、基板面と膜面との段差ができるようにしてある。その試料面に、曲率半径5 μmのダイヤモンドを用いたかい針を当て試料を動かし走査し、針の動きを電氣的に拡大して基板面から膜面までの高さを求めて膜厚とした。この表面粗さ形状測定器、つまり触針法による測定の精度は、かなり悪いとする報告もあるが、以前用いられていた二光束干渉法では試料がすり硝子状の場合、光が乱反射して測定できないことを考えると有効な手段であろう。

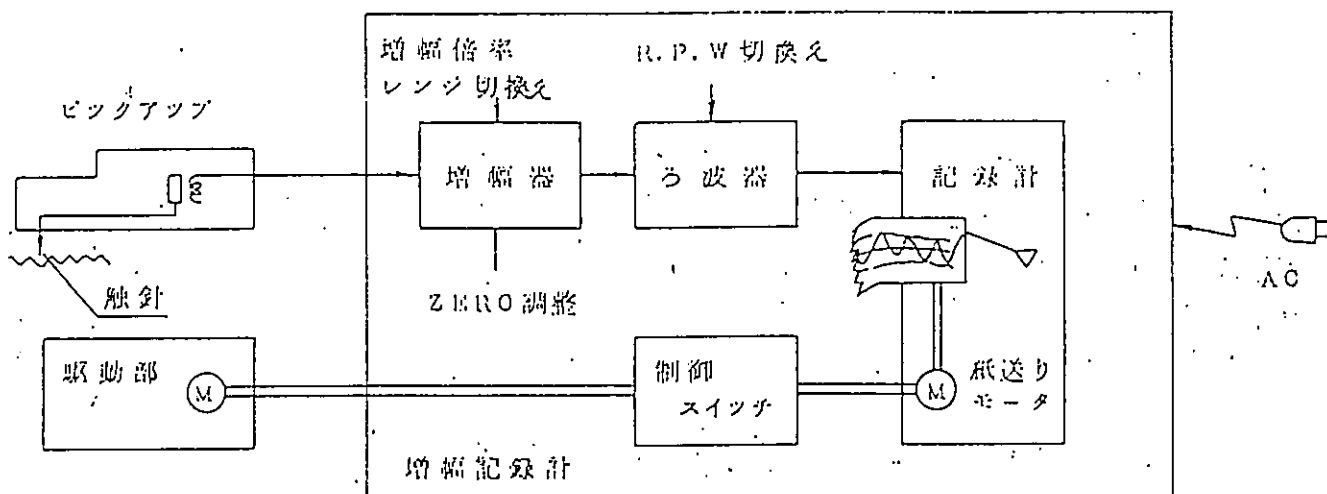


図2-3-1 表面粗さ測定器の簡略図

§ 2-4 ラマン散乱

試料に可視または紫外域の光を照射すると、そのほとんどは入射光の周波数で散乱されるが、散乱光の中には入射光の周波数からわずかにずれた周波数成分が含まれることがある。この周波数のずれは、分極率の変化を起こす分子振動に起因するものであり、この波数のシフトを測定することにより、試料の組成や構造を分析することができる。この散乱現象をラマン散乱という。ラマン散乱の手法は、基本的には蛍光測定に良く似ている。装置の構成は、励起光源と分光光度計からなる。励起光源としては現在はレーザーが用いられる。安定でしかも十分な強度をもつ光源として、アルゴンイオンレーザーが最も普及しているが、目的に応じて波長の異なるレーザーも用いられる。分光器としては高分解能で迷光の少ないものが使用される。これは、一般的に蛍光に比べラマン光のほうが強度が微弱であることと、波長あるいは波数の測定精度が高いことが挙げられる。

ダイヤモンドのラマン線は室温に於いては 1332.5 cm^{-1} に現れる。¹⁵⁾ 2次のラマン散乱光はこの1次のラマン線の $1/500$ 以下の強度であり通常評価には余り利用されない。また気相法で合成される黒鉛は、通常は無定形炭素と呼ばれる非晶質に近いものであり、結晶性のよい黒鉛で観測されるスペクトル(1580 cm^{-1})とはかなり違った物である。無定形炭素は、 1360 と 1600 cm^{-1} にラマン線が現れ、広い線幅を示す。本実験では、前述した通り基板として石英を使用しているので、ダイヤモンドを基板とした場合と異なり、ダイヤモンドを示すスペクトルが 1333 cm^{-1} に見られればその生成が確認されたことになる。気相法から合成されるダイヤモンドは、合成法が熱的な物であれ、プラズマを利用した物であれ、通常の天然ダイヤモンドあるいは金属触媒を用いた高圧法から合成される物とは異なった特徴を持っている。そのもっとも典型的な物がダイヤモンド構造と黒鉛構造が共存しうることである。黒鉛構造とはいえ、電子線回折等での同定が困難な非晶質に近いものであり、この検出には、現状ではラマン分光法が最も有効な手段であると考えられる。

測定は図2-4-1のように装置を構成した。測定温度は室温である。励起光源はAr⁺レーザー(488nm)を用いて、ミラー1と2の間に488nm用の干渉フィルターを設置することにより、他の波長成分を取り除いている。試料は

測定用のセル中に、入射光と散乱光が直角となるように設置し多重反射防止のため裏側を黒紙で覆っている。散乱光はレンズで集光され分光器に入り各波長成分に分光され、電気信号に変換、増幅されインターフェースユニットを経てコンピュータに出力される。

分光器には Jobin Yvon 社 HG2S 型ダブルモノクロメーターを用いた。

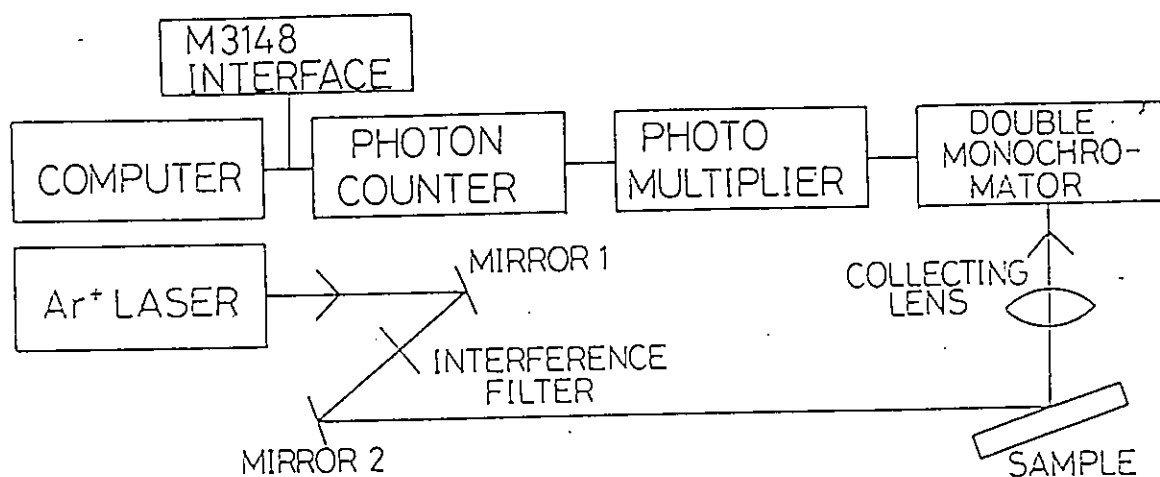


図 2 - 4 - 1 ラマン散乱測定装置

測定条件を表 2 - 4 - 1 に示す。

表 2 - 4 - 1 ラマン散乱の測定条件

INC (刻み波数)	1.0 cm^{-1}
DLY (積算時間)	1.0 sec
Slit	800 nm
Scan Range	1000 ~ 1800 cm^{-1}

§ 2 - 5 SEM

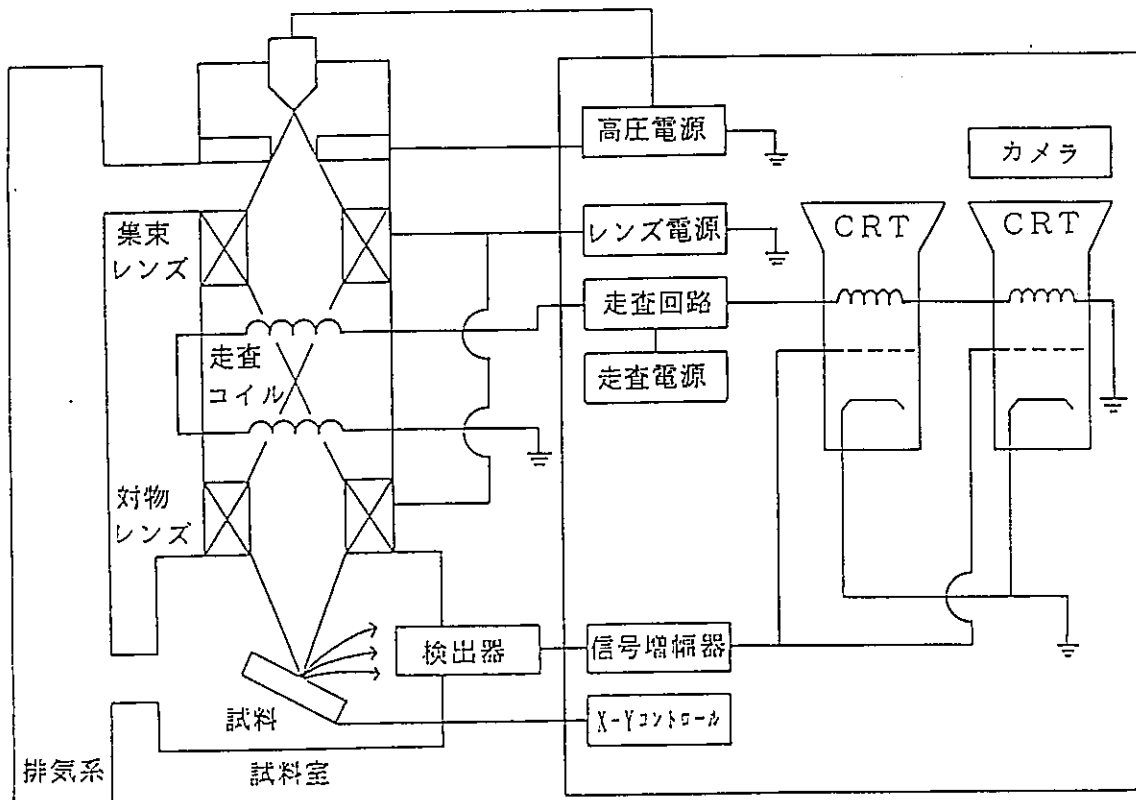


図 2 - 5 - 1 SEMの構成

SEMは電子ビームを試料に走査させ、試料表面の各点から放出される低エネルギーの二次電子の数を測定することにより、像を形成させる。図2-5-1にSEMの構成図を示す。測定には島津製作所のSEM ASM-SXと日本電子のSEM JSM-25Sを用いた。

試料はカーボン製の導電接着剤（ドータイト）で真鍮の台に固定し、表面に金蒸着（数100Å）を施した。これは試料の表面が負に帯電して二次電子放出が異常に増大する異常コントラストを防ぐためであり、またプローブ照射による試料の熱損傷も防ぐ働きもある。

SEM像のコントラスト（明暗の差）は、試料の二次電子放出率の差と、凹凸や傾きの変化によって決まる。二次電子放出率の差は試料表面の組成についての情報を与え、膜が不連続ならば基板と膜との間にこの放出率の差によるコントラ

ストの違いがあらわれる。また、凹凸や傾きの変化は形状についての情報を与え、二次電子の放出量は、試料面の傾きやエッジ効果によって増加しコントラストの違いとなる。図2-5-2に形状によるコントラストの成因を示す。

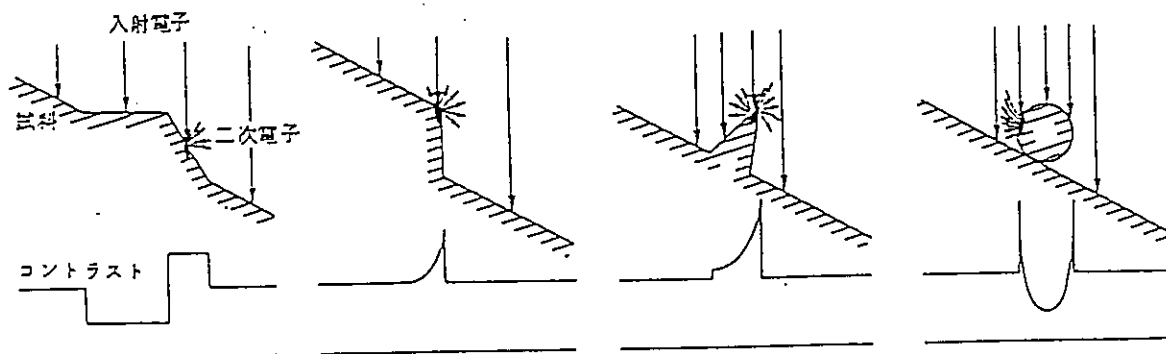


図2-5-2 形状によるコントラストの成因 ¹⁶⁾

§ 2-6 X線回折

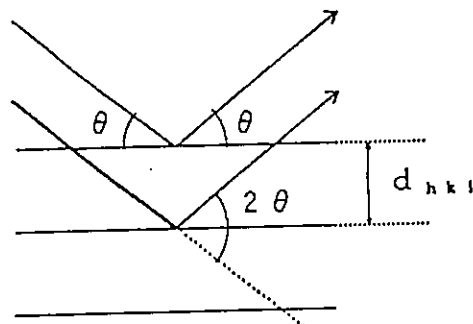
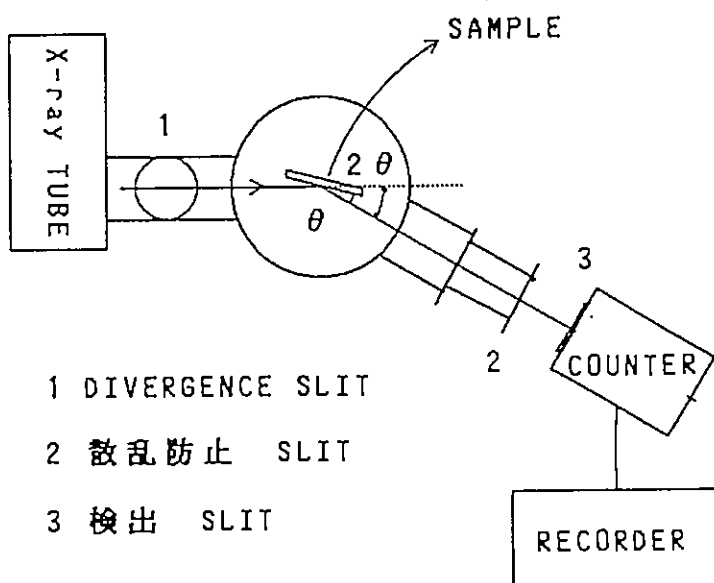


図2-6-1 ディフракトメーター 図2-6-2 X線の反射

X線回折パターンを得るためにディフラクトメーターを用いた。その構造を図2-6-1に示す。X線管から発生したX線が発散スリットを通して試料に照射され回折されて計数管によってカウントされる。回折波形は、 2θ の角度に対して記録される。¹⁷⁾

図2-6-2にミラー指数(hkl)で与えられる結晶面(面間隔 d_{hkl})によるX線の反射の様子を示す。入射線が結晶の平行な原子面によって鏡のように反射すると仮定すると、隣合った面から反射された波の行路差が、波長の整数倍になるとき回折線は強め合う。回折線が強め合う角度(θ_0)は次式で与えられる。

$$2 d_{hkl} \sin \theta_0 = n \lambda$$

λ はX線の波長で、CuK α 線の場合は1.5418Åである。上式を満足する方向だけに強い散乱が生じ、その他の方向の散乱は互いに打ち消しあうため散乱は生じない。従って上式を満たす θ を測定すれば面間隔を求めることができる。ダイヤモンドのそれぞれの面間隔を表2-6-1に示しておく。

表2-6-1 ダイヤモンドの面間隔

hkl	d (Å)	I / I ₁	2 θ (deg)
111	2.06	100	44
220	1.261	25	75.3
311	1.075	16	91
222	-	-	97
400	0.89	8	120.4
331	0.81	16	143

原子の配置が不規則、すなわちアモルファスの場合は、全ての原子によってあらゆる方向に散乱が生じ、はっきりとしたピークがみられずいわゆるハローパターンになる。また結晶内部の構造に乱れがある場合や、微結晶状態の場合、その回折線の線幅は広がっていく。

結晶粒の大きさはScherrerの式で表される。Scherrerは、結晶粒が1辺Dの立方体で、結晶に吸収がなく、入射X線も完全に平行であるとして、結晶粒の大きさと回折波形の半値幅との関係を求めている。この場合、回折波形をGaussianで近似しており次式のようになる。

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

これが Scherrer の式であり B は 2θ で測った角度で単位は radian である。上式によると結晶粒が 1000 \AA 以上になると、半値幅は本質的に零になるが実際にはディフракトメータの場合、入射 X 線の広がり、スリットの幅などの測定系による幅を持っている。従って、結晶粒の大きさを求めるには、回折波形により測定された幅 B_M から B を求めなければいけない。測定系による幅は結晶粒を測りたい試料と同じ付近に回折を生じる結晶粒の大きさが 1000 \AA 以上の標準試料の半値幅を利用して得られる。この標準試料の半値幅を B_s とすると B は B_s と B_M より求められ、次の二つの関数で近似しておこなっている。

(1) Gauss 分布 (Gaussian) の場合

$$B^2 = B_M^2 - B_s^2$$

(2) Cauchy 分布 (Lorentzian) の場合

$$B = B_M - B_s$$

結晶粒の大きさに分布があるときや、結晶粒に歪があるときは、その影響が回折波形に現れる。また、実際に測定された回折波形の中には、Gaussian よりもむしろ Lorentzian に近いということがあるため上式を用いることに問題点があるが、おおよその結晶粒の大きさを知るには便利な式である。

測定には島津製作所 XD-5 型 X 線回折装置を用いた。測定条件を表 2-6-2 に示す。

表 2-6-2 測定条件

電圧	35 kV
電流	30 mA
Range	200~1k
Scan speed	1 deg/min
Time Const	4 sec
紙送りスピード	5 mm/min

§ 2-7 ESR

試料を磁場 H_0 中に置くと、電子スピンの $(+1/2) g \mu_B H_0$ と $(-1/2) g \mu_B H_0$ にゼーマン分離する。このときのエネルギー差 $g \mu_B H_0$ に等しいエネルギーを持つ電磁波が試料内を通過すると、準位間の遷移が起こり、電磁波の吸収または放出が起こる。その条件が次式で与えられる。

$$h\nu = g \mu_B H_0 \quad \begin{array}{ll} h : \text{プランク定数、} & \nu : \text{電磁波の周波数} \\ g : g \text{ 値、} & \mu_B : \text{ボーア磁子} \end{array}$$

この電子スピン共鳴を測定する方法として、電磁波の周波数を変化させる方法と磁界を変化させる方法があるが、実際の測定ではマイクロ波の周波数 ν を一定にし磁界の大きさ H_0 を変化させている。そして上式の条件の時マイクロ波が吸収され空洞共振器の Q が変化して吸収線が得られる。ESRではこの変化を検出、増幅している。検出法はロックイン検出で吸収線幅より小さい振幅を持つ交流磁界をくわえ H_0 を変化させると、共鳴吸収による検出出力は共鳴曲線の勾配に比例した同じ周期の正弦波になるため、これを増幅して同期検波すれば、吸収曲線を微分した波形すなわち吸収曲線の勾配に比例した正または負の直流信号がえられる。吸収曲線は上で求められる1次微分曲線を積分してえられる。欠陥密度は吸収曲線の面積に比例しているので、欠陥密度が既知の試料と比較することによって得られる。

これまでに低温で合成されたダイヤモンドのESRはほとんど報告されていない。天然ダイヤモンドの不純物中心として最もよく知られているのがP1センターで、これはダイヤモンド格子中にカーボン原子に置換して窒素が混入した（窒素含有量0.1 a t. %）ものである。このセンターのESRスペクトルを最初に観測したのはSmithらで、かれらは ^{14}N ($I=1$, natural abundance 99.64%) と ^{13}C ($I=1$, natural abundance 1.1%) の両方とドナー電子との超微細相互作用 (Hyperfine Interaction) をみいだした。

ESRスペクトルで超微細分裂 (Hyperfine splitting, HFS) が観測されるのは不対電子のスピンに対する原子核スピンの相互作用があるときである。核スピンの外部磁場により $2I+1$ (I : スピン量子数) の配列をとり、電子は核磁気モーメントによる相互作用を受ける。例えば不対電子が $I=1$ の ^{14}N に属していれば

ば3本線のスペクトルが生ずる。

通常、アモルファス材料の場合、このHFSは観測されない。なぜならアモルファス構造の不均一性によるブロードニングのため、HFSが広がってしまうことが予期される。別の言い方をすれば不対電子が局在化していないためである。

測定にはVarian社E-109型スペクトロメーターを用い、測定条件を表2-7-1に示す。

表2-7-1 測定条件

マイクロ波周波数	9.475	GHz
マイクロ波パワー	1.0	mW
中心磁場	3352.5	Gauss
Scan Range	160	Gauss
磁場変調	100	kHz
Modulation	1.856	Gauss
測定温度	室温	

§2-8 赤外吸収

赤外吸収とは、連続したスペクトルの赤外線を試料にあてて、そのうち特別な振動数が分子振動として吸収されるかを測定するものである。この振動数は分子の基準振動数と一致しているわけであるが、赤外吸収が起こるためには分子の双極子モーメントが変化していなければならない。すなわち分子の周囲のモーメントに非対称でなければ赤外線の吸収がみられない。

またこの赤外吸収を調べることによって、膜の中に含まれる物質を同定することができ、C-O、C-N、C-Hの存在が確認できる。

本実験の場合、エチルアルコールを使用するため、堆積した膜中にC-H結合が残存している可能性がある。C-H結合に関わるグループ振動とその波数は、オレフィンCHが $\sim 3080\text{ cm}^{-1}$ 、メチル基が $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ および $\sim 2870\text{ cm}^{-1}$ 、メチレン基が $\sim 2925\text{ cm}^{-1}$ および $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ などである。

測定はN i c o l e t 5 D X型フーリエ変換赤外分光装置を用いて波数3600～400 cm⁻¹の範囲で行った。

第3章 低温成長

§3-1 低温成長

ダイヤモンド薄膜をデバイス素子に応用するに当たって、基板温度をより低温にすることが望まれている。そこで、これまで我々の装置で得られてきた最適条件の堆積温度550℃から、温度を下げていったときのラマンスペクトルを図3-1-1に示す。また圧力3 Torr、流量比2%、高周波印加電力500 W、総流量は50 sccm、堆積時間10 hである。図から、without heatingは外部加熱無しの状態で、このときの基板温度は緩やかに上昇しおよそ8時間で350℃付近まで上昇する。このときはダイヤモンドは得られていない。ダイヤモンドを示す1333 cm⁻¹のピークは最低温度350℃で得られているが、この温度は外部加熱を加え、350℃付近に急上昇させた後、温度をコントロールして一定に保ったものであり350℃に到達する

までの時間が短い。より低温にすると1150 cm⁻¹付近、1580 cm⁻¹付近のグラファイト、アモルファスカーボン等のピークが増加してくる。通常シリコンなどでは、1000℃以上の反応温度ではエピタキシャル成長する。これは、反応温度が高いために気相から成長表面に到達したシリコン原子の表面拡散がよく起こり、成長表面を十分動き回って、最も自由エネルギーの低い位置である結晶の

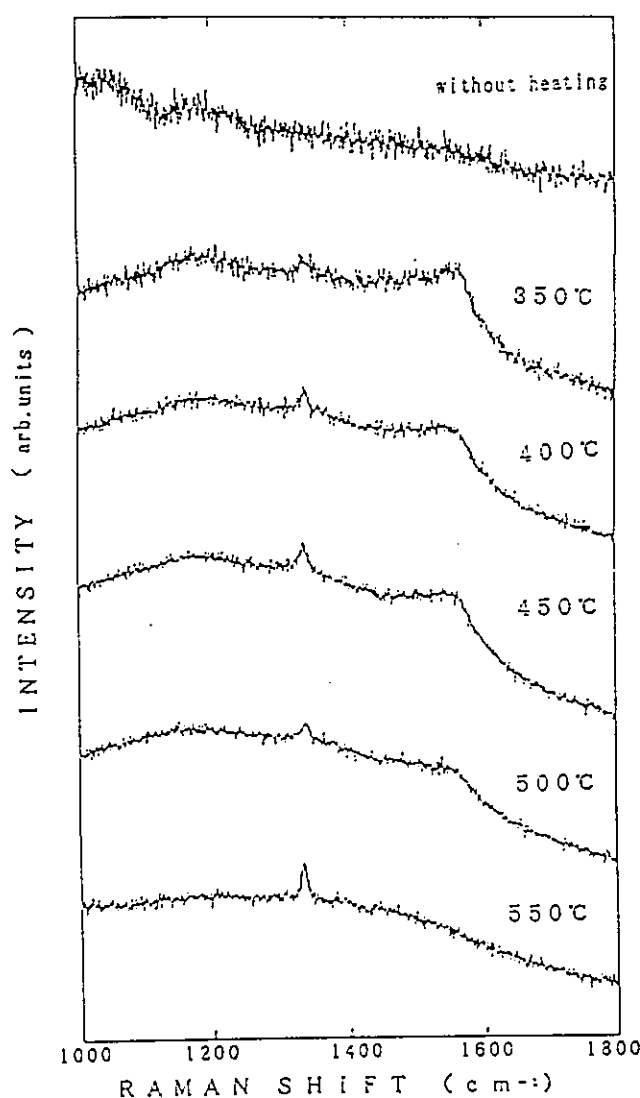


図3-1-1 堆積温度変化のラマン
スペクトル

格子点で安定化するための時間的余裕があるからと考えられている。反応温度が700℃くらいでは、シリコン原子は表面を十分に動くことができず、あちこちで次々と結晶の核を形成して、その回りに成長するので多結晶となる。そして400℃くらいでは、シリコン原子は気相から衝突した場所にそのまま固定され、数原子程度の領域でも熱力学的に安定な構造をとることが出来なくなる。こうして、アモルファスシリコンが生成する。⁽¹⁸⁾

このようにダイヤモンドでも低温では反応種が十分に表面拡散せず、結晶の格子点で安定化できずにアモルファス化するものと考えられる。また、グラファイトやアモルファスカーボンなどの非ダイヤモンド成分を選択的にエッチングする原子状水素の効果が相対的に低下するためとも考えらる。そこで、低温膜の膜質を改善するために総流量に対するエタノールの流量比を下げても、つまり総流量に対する水素の割合を上げたもののラマンスペクトルを図3-1-2に示す。これにより流量比の低下とともに1150、1580 cm⁻¹付近のピークが減少し、1.2%に於いて、堆積温度350℃という低温

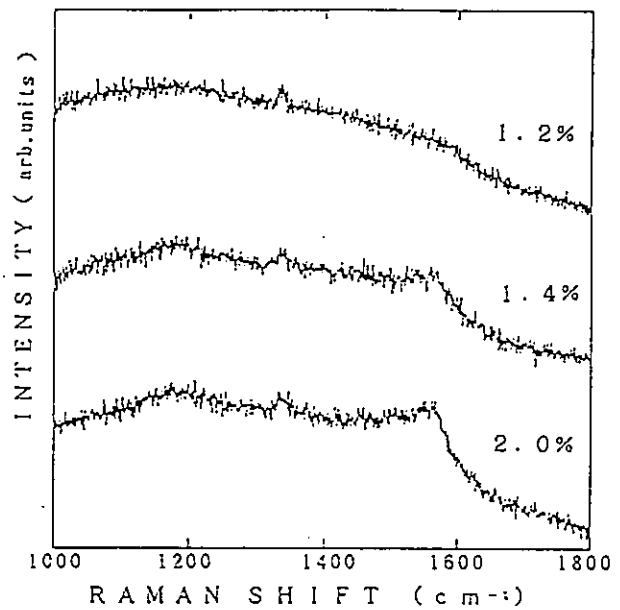


図3-1-2 堆積温度350℃での流量比変化のラマンスペクトル

で比較的的非ダイヤモンド成分を含まない膜が得られた。しかしこの膜は成長速度が非常に遅く、膜厚は0.28 μmである。ラマンでは結晶粒径の変化によってピーク強度が変化するというラマンのサイズ効果が報告されている。⁽¹⁹⁾後にSEMで示すが、この膜は結晶粒が小さくダイヤモンド構造自体が量的に少ないためラマンスペクトルの強度は非常に弱く、ダイヤモンド性も良くないといえる。

次に、堆積温度を低温へと変化させた時、および、低温（350℃）で流量比を変化させた時のESRの測定結果を示す。図3-1-3に堆積温度変化に対する半値幅及び不対電子密度を示す。半値幅は温度を低温にするにつれて増加している。半値幅の増加はダイヤモンド、グラファイト、アモルファスカーボンなどの異成分の存在によるブロードニングがおこったものと考えられ、ラマンの結果とも一致し、膜質の劣化が示される。不対電子密度は温度を低温にするにつれて増加している。半導体において価電子制御は不対電子密度が 10^{16} cm^{-3} 程度で可能と言われており、ダイヤモンド薄膜をデバイス素子として利用することを考えると、低温プロセスによつての不対電子密度の増加は好ましくない。非ダイヤモンド成分混入による膜質の低下や、結晶と結晶の間の結晶粒界（グレインバウンダリ）の増加によつて不対電子密度が増加するならば、それを防ぐために、より良質膜の製作や、結晶の大粒径化を目指さなければならない。堆積温度変化による g 値は2.0027付近でほぼ一定であった。図3-1-4に堆積温度350℃での流量比変化に対する半値幅及び不対電子密度を示す。流量比を下げるにつれて半値幅は減少し

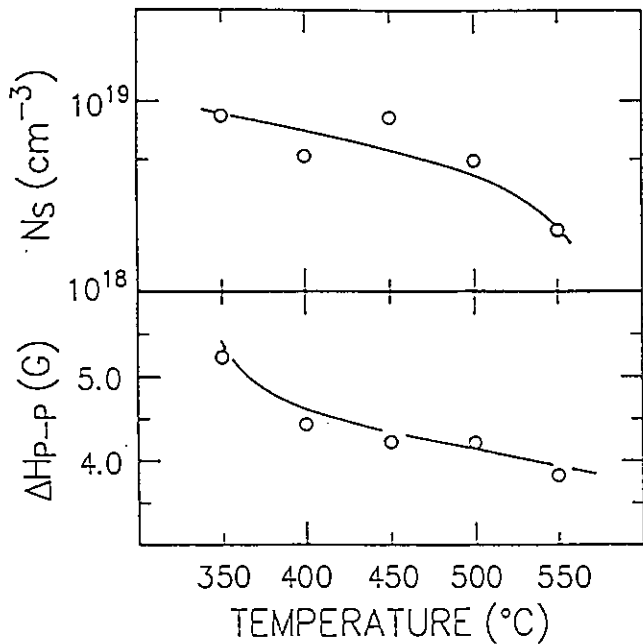


図3-1-3 堆積温度変化に対する半値幅、不対電子密度

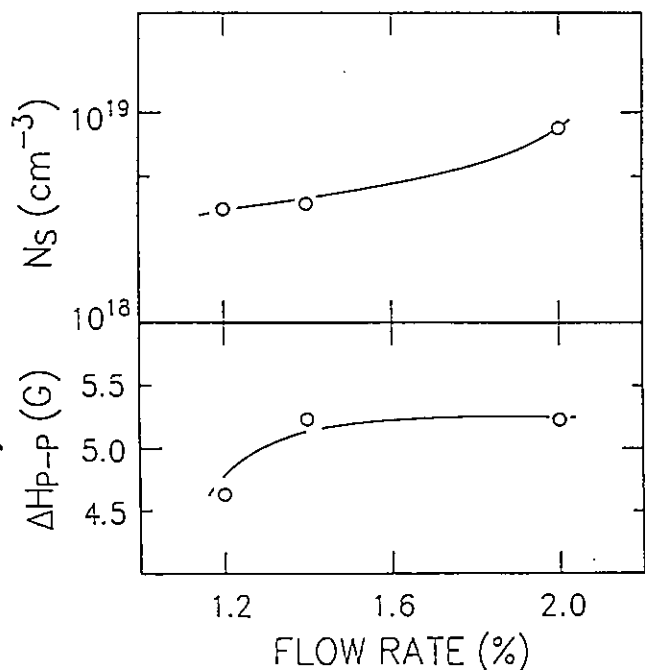
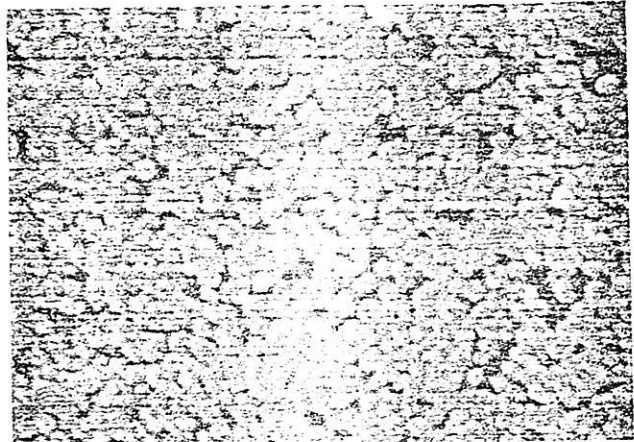


図3-1-4 堆積温度350℃での流量比変化に対する半値幅、不対電子密度

ている。このことから、ダイヤモンド構造が主となり膜質が向上していることが示される。不対電子密度も流量比の低下にともなって減少しており、膜質の向上がみられる。しかし、膜が連続膜でないため密度の面で多少不正確な値であろう（後述するSEMで示す）。 g 値は0.0026付近でほぼ一定であった。

次に、堆積温度350℃、流量比1.2%の膜のSEM像を図3-1-5に示す。SEMから、膜はまだ連続膜にはなっておらず、しかも結晶粒が小さい。明らかに成長速度がかなり遅いことが懸念される(280Å/h)。またSEM像が鮮明でないので分かりづらいが、膜はボール状に近いと思われ、まだ非ダイヤモンド成分の混入があるようである。(他のSEMについては松下氏の修士論文、松本、青山氏の卒業論文を参照されたい。)



1 μm

図3-1-5 堆積温度350℃流量比1.2%の膜のSEM像

流量比1.2%、堆積温度350℃の膜のラマン散乱の強度は小さくダイヤモンドであると同定するには疑わしい膜であるため、その膜のX線回折結果を図3-1-6に示す。

X線回折の結果より、膜厚が薄いため強度は弱いもののダイヤモンドの(111)面を示す44°のピークが確認できる。ランダム配向でのダ

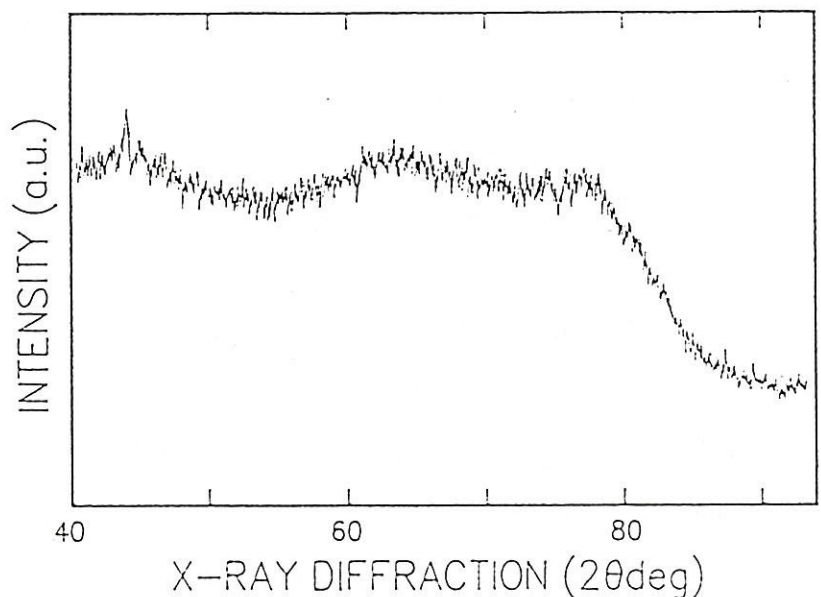


図3-1-6 堆積温度350℃、流量比1.2%の膜のX線回折

ダイヤモンドの強度比は(111) : (220) : (311) = 100 : 25 : 16であり、(111)面に対して強度の弱い、(220)面を示す 75.4° 、(311)面を示す 91.6° のピークは確認できない。ダイヤモンド堆積では、炭素源濃度が低濃度であるほど膜が<111>軸配向するという報告があり、この膜も流量比を下げたため<111>軸配向したものと思われるが、膜厚が薄く強度が弱いためにノイズにまぎれて確認できなかったのかもしれない。ともかくダイヤモンド(111)面を示すピークよりこの膜の結晶質の部分はダイヤモンドであることが確認される。

次に赤外吸収による組成分析の結果を示す。太陽電池材料などのアモルファスシリコン薄膜などでは通常膜中の水素は 300°C 程度で脱離する。ダイヤモンドでは、イオン化蒸着法によって基板温度 200°C 以下で形成した膜に水素含有量4~5%でC-Hの伸縮振動がみられ、基板温度を 400°C まで高めるとC-Hの吸収が見られなくなるという報告がある。本研究でも炭素源にC-H結合を持ち 350°C 程度の低温で合成するため膜中にまだ水素が存在している可能性がある。そこで赤外吸収により、膜の組成分析し、C-H結合の存在の有無を確認する。図

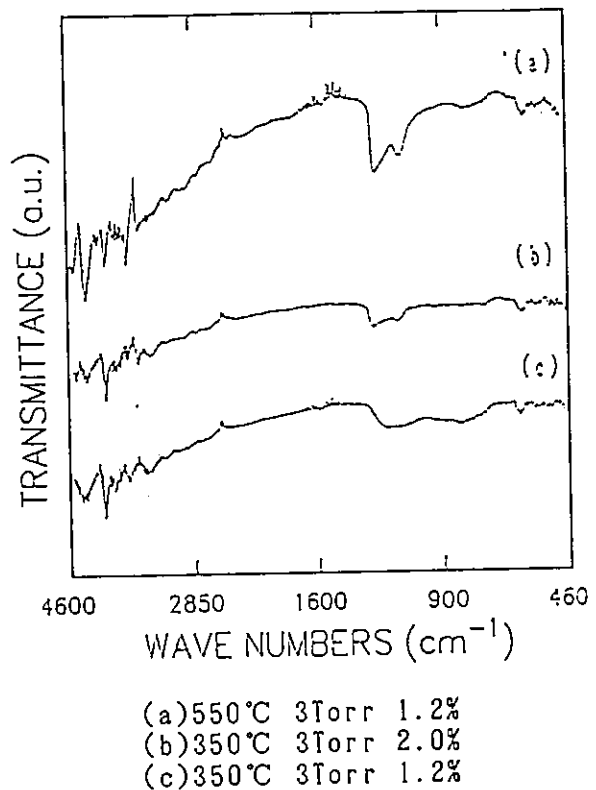


図3-1-7 堆積温度、流量比変化の赤外吸収スペクトル

3-1-7に堆積温度 550°C 、流量比1.2%の膜と 350°C 、2.0%の膜及び 350°C 、1.2%の膜の赤外吸収スペクトルを示す。基板は高抵抗($1000\ \Omega \cdot \text{cm}$)のSiを使用した。図からC-H結合の伸縮振動による $2850\sim 3080\ \text{cm}^{-1}$ 付近の吸収はどの膜にも見られない。 $1000\sim 1400\ \text{cm}^{-1}$ 付近のピークは、測定において入射角設定で生じるノイズと思われ、 $1400\sim 1800\ \text{cm}^{-1}$ 付近のピークは水蒸気、24

00 cm^{-1} 付近のピークは CO_2 である。 3500 cm^{-1} 以降のピークは装置の特性によるノイズであり、 3000 cm^{-1} 付近もかなりノイズの影響を受けていると思われる。しかし、他で報告されている赤外吸収によるダイヤモンド膜中のC-H結合の吸収はかなり顕著なものであり、図の場合とは明らかに異なる。²³⁾炭素源濃度をかなり高くすると吸収が見られる場合があるが、これは CH_3 基からの原子状水素による脱水素が不十分なためと説明されている。²⁴⁾本研究では、濃度1.2%と2.0%の比較からもC-Hによる吸収の変化は見られなかった。

以上、低温によるダイヤモンド膜の合成では、流量比1.2%において非ダイヤモンド成分の少ない膜が堆積温度 350°C 付近という低温で得られた。また、膜中にC-H基は確認されなかった。しかし、この膜の成長速度は 300 \AA/h 以下と非常におそく成長速度の大幅な改善が必要であるといえる。そこで次章では高速成長について論じる。

第4章 高速成長

§ 4-1 基礎理論

薄膜などの成長速度に関する基礎理論として次にいくつか述べる。薄膜を作製するための原料ガスを、励起、分解して反応を促進させる方法で本研究の関連のあるものとして、熱化学反応、プラズマ化学反応があげられる。

1) 熱化学反応

熱平衡にある分子群の中で確率的に発生する高エネルギー状態によって化学反応がおこる場合があり、このような反応を熱化学反応という。その速度定数は熱平衡におけるマックスウェル-ボルツマン分布を基礎とした Arrhenius の式

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

k_0 : 反応分子の衝突などに関する頻度因子

E : 反応に固有な活性化エネルギー

で示される。この式は実験的に

$$\log k = \log k_0 - \frac{E}{2.303RT}$$

として、速度定数の対数を温度の逆数

($1/T$) でプロットして用いられ、

そのデータの勾配から活性化エネルギー

(8) 25) 26)
- E が求められる。反応速度は上式の

速度定数とその場における原料濃度を

かけあわせたものになる。図 4-1-

1 にアレニウスプロットした一般的な

成長速度 G と温度の関係を示す。一般

に低温領域では、基板表面における反

応そのものが膜堆積の律速過程となる。

高温領域になると、堆積速度の温度

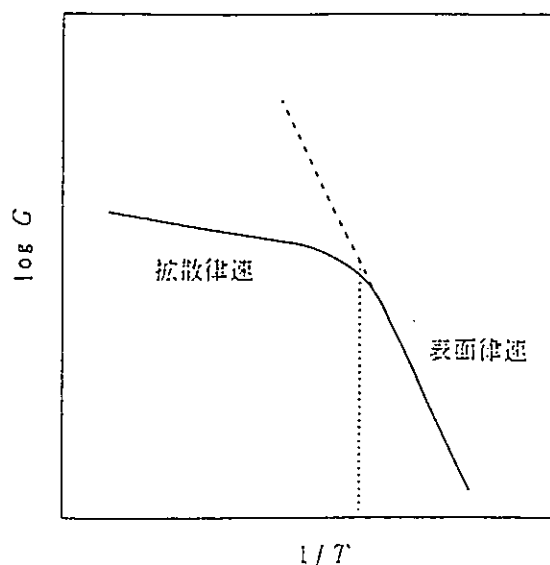


図4-1-1 成長速度の温度依存性

依存性は小さくなり、原料ガスの供給が律速過程²⁷⁾²⁸⁾となる。

熱フィラメント法などのダイヤモンド堆積で、図4-1-1の関係を求めた報告がいくつかあり、活性化エネルギーが結晶面の各方位によって異なることも示²⁹⁾³⁰⁾されている。しかし、これまでの実験結果から、温度によって非ダイヤモンド成分の混入などの膜質の変化が現れるので、良質膜での比較が重要であろう。

本研究では、高周波プラズマによる励起がほとんどであると思われるが、外部加熱を加えることで膜生成しているため、熱化学反応による影響を無視できない。低温合成では、熱化学反応の面での化学反応の速度は、Arrheniusの式から指数関数的に遅くなってしまうことがわかるが、低温合成も目的の一つであるため、外部加熱で温度を上げることによる高速成長の研究はなされていない。

2) プラズマ化学反応

電場によって加速された電子の運動エネルギーによって原料分子を励起して起こる反応で、分子が解離して生成したラジカルがキーとなって、プラズマ化学反応が進む。ダイヤモンドでは炭素化合物から生成したCH₃が主な成膜種と考え¹⁾¹²⁾られている。ラジカル生成反応の速度は次のように表現できる。

$$r = (v_e \cdot \sigma \cdot C_e) \cdot C$$

v_e : 電子の速度、 σ : 電子による分子の解離衝突断面積

C_e : 電子濃度、 C : 原料分子濃度

ここで、 v_e はプラズマ中でひろく分布しており、また σ は v_e の関数であるので $v_e \cdot \sigma \cdot C_e$ の平均を考¹³⁾える。結局、電場を強め、プラズマ密度(電子密度)を大きくすることが、プラズマ化学反応では重要となる。

プラズマ中の高エネルギーの電子による分解を利用した反応では、熱による振動エネルギーを利用した反応に比べ、およそ100倍ものエネルギーを直接分子に与えることができ、低温で薄膜形成できる。

ラジカル生成反応の速度について上式で述べたが、プラズマCVDにおいては、プラズマ中で発生したラジカルの輸送や基板への吸着などが関係してくる。次にその一連の成長機構を示す。

CVDにおける膜成長は、化学反応の他にいくつかの過程に分けられ、そしてそれらの中で最も遅い過程が膜の成長速度を律速する。主な過程を次に示す。^{27) 28)}

- 1) 原料ガスの分解、及び基板表面への輸送
- 2) 基板表面での活性種の吸着
- 3) 基板表面での化学反応、拡散、核形成
- 4) 基板表面からの反応生成物の脱離
- 5) 基板表面からの反応生成物の外方拡散

このうち1)、5)で成長速度が決まる場合が物質輸送律速であり、2)~4)で決まる場合が表面反応律速である。(1の場合を供給律速、拡散律速とも呼ぶ)もし1)で律速されているようならば、ガスの濃度や流量を増加させることや基板への拡散係数を大きくするようにし、基板表面への供給を増やせば成長速度は増すはずである。また、成長表面からの活性種の脱離も考慮する必要がある。これは、プラズマで励起された水素ラジカルのプラズマエッチング効果で促進される。吸着物の吸着エネルギーが小さい場合や、温度が高い場合、印加RFパワーが大きい場合ほど、脱離頻度は大きくなる。さらに、3)における基板表面での表面拡散係数は温度が小さいほど、小さくなり拡散しなくなる。

次に上述した理論をもとに本研究で使用した装置に関連づけて考える。これまで我々の装置で得られてきた成長速度は最適条件とされてきた膜で600 A/h、低温合成した膜では280 A/hであった。一般的に用いられるマイクロ波CVD法のそれは、およそ1 $\mu\text{m}/\text{h}$ ³¹⁾、熱フィラメント法やアークプラズマ法などでは、数十~100 $\mu\text{m}/\text{h}$ ³²⁾などが話題になっている。同じ高周波を用いた膜では誘導結合型などで、0.3~15 $\mu\text{m}/\text{h}$ ³³⁾などが報告されている。前述したようにプラズマ化学反応ではプラズマ密度が重要であった。各種装置で得られる電子密度(プラズマ密度)は高圧アーク(熱プラズマ)で $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、有磁場マイクロ波プラズマで $2 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 、また通常のグロー放電では、 $1 \times 10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ³⁴⁾が報告されており、グロー放電でも高周波は、マイクロ波よりも電子密度が2桁低い。このように我々の高周波グロー放電は、マイクロ波や他の装置に比べプラズマ密度がかなり小さい。そこで実験において高速成長を実現するためには、まず多少なりともプラズマ密度を高める

ことを考える必要がある。プラズマ密度を高める方法として、プラズマの発生源、及び拡散状況から、

- 電力を上げる
- 磁界によってプラズマの拡散を防ぐ

ガスプラズマ中の反応種の数、系の中の気体の密度に関係する。また、気体の密度は、圧力、容積、及び温度の関数である。よって、

- 圧力を上げる
- 容積を小さくする
- 温度を上げる

などが考えられる。しかし、実際に実験を行うに際していくつかの問題点がある。まず電力を上げることは、現在最大の500Wを使用しており、それ以上の電力を求めるならば電源装置の改良を必要とする。また磁界をかけることも、これを実現するためには大幅な装置構成の改良が必要である。これらのことは現時点までには実現不可能であった。次に圧力はバトロンのレンジが10 Torrまでであったという装置上の理由から10 Torr以上は行っていないが、さらに高圧にしたときは、粒子の電界による加速が不十分となり中性粒子が増加してしまう可能性も考えられる。また温度であるが、これは製造プロセスの低温化を目指す点から上げるわけにはいかない。

その他、成長速度に影響を及ぼすであろう条件として、

- 総流量を上げる
- 炭素源濃度を上げる
- 不純物の影響をなくす
- 酸素を導入する

などがある。このうち炭素源濃度であるが、これはこれまでの実験から膜質に直接影響を及ぼし、濃度を上げればダイヤモンドとともに黒鉛やアモルファスカーボン等を含んだ膜となり良質のダイヤモンド膜の作製は難しくなる。また不純物の影響では、リアクター表面に黒鉛状の汚れが多量に付着していると同じ時間の堆積で膜厚が薄くなるという報告がある。汚れが成長速度に微妙に影響している可能性があるが、 $CF_4 + O_2$ ガスでリアクター表面の付着物を除去し、定期的に³⁵⁾ 酢酸処理も行って最善を尽くしているためこの影響は考えない。酸素の導入では、

36)-38)

O_2/H_2 が0.5 vol%のとき成長速度が増加するという報告がある。導入気体の種類については、エッチング効果の高い CF_4 の導入など様々な気体が考えられ、今後の研究課題として期待する。

39)-40)

§ 4 - 2 赤外加熱装置

従来、外部加熱の方法として電熱線による電気炉をリアクターの周りに設置してきた。しかし、この電気炉は長さが40 cmあり温度制御はその中央で行うが、ガス圧力を5 Torr以上にすると、放電の広がりが半分の20 cm以下になってしまい基板位置に不都合が生じる。そこで今回、加熱方法をリアクターの上部から赤外線を経由して基板位置に焦点を合わせて加熱する赤外線加熱方式にかえた。これにより基板位置や電極間隔を変えることが可能になり、より高圧、高密度のプラズマを用いた堆積が可能となる。図4-2-1に赤外加熱装置を導入した本実験装置の概略図を示す。

通常、赤外光のエネルギーは小さく、たとえ強い赤外光を分子に照射しても解離しない。赤外光を分子が吸収するのは、振動や回転のエネルギーとしてである。だから、赤外線は物質を暖めることはできるが、化学反応を励起することはできない。本実験では、従来どおり石英基板と支持台を用いているが、使用している透明な石英基板は赤外線の吸収がなく基板自体は加熱され

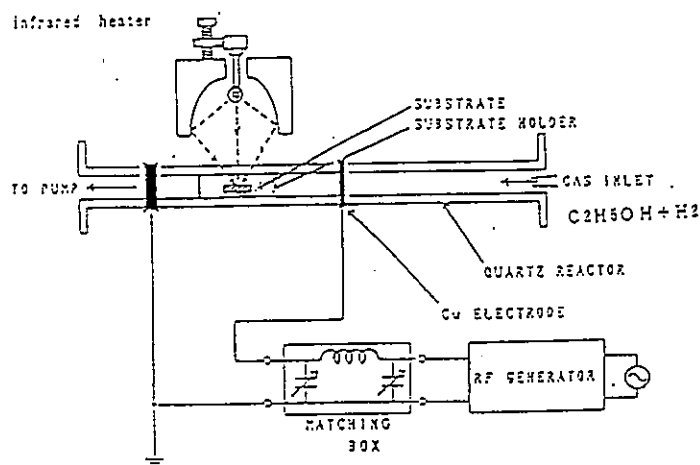


図4-2-1 赤外加熱実験装置

ない。一般に赤外線ランプ加熱ではグラファイトサセプタが使用されるようだが、ダイヤモンド堆積への影響を考慮して使用していない。そこで基板表面上の雰囲気中を加熱することになり、堆積温度は、基板表面雰囲気温度ということになる。また、その温度測定であるが、従来では熱電対を用いていた。しかし、熱電対自体が赤外加熱され、雰囲気温度よりもさらに加熱されている恐れがある。現時点では、他に測定装置が無いために厳密には温度測定は不可能である。そこで今後、堆積温度を赤外線ランプに加える電流値を用いて示す。実験条件として、この加熱電流は6 Aで一定とした。6 Aは、堆積温度500℃~600℃程度と思われる。今後のパイロメーターなどによる温度測定に期待する。

§ 4-3 基板垂直効果

これまでの実験で成長速度が上がらない原因として相反する二つの理由が考えられていた。その一つが、我々の実験装置の構造として H_2/C_2H_5OH 混合ガスが電極による電場と同一方向に導入されてしまうという点から十分な量のラジカルが基板表面に達していないのではないかとということ。つまり、プラズマ密度の不足であり、絶対的なパワーの不足が原因ではないかとということである。そして、それに反する考えとして、パワーが強すぎて、基板表面でプラズマ粒子被爆による損傷のため成長が抑制されるのではないかとということである。そこでこれらを

説明するため、図4-3-1に示すように従来水平に置いてある基板を支持台ではさんで垂直にした。これによって、導入ガスの流れの方向と基板が垂直になり、ガス滞留層中を拡散によって供給するというよりも強制流で送り込まれるのに近い状態にした。基板の上部ではガスの流れが密になり、プラズマの密度も高い。逆に、基板の下部ではプラズマが低密度になる。これより、成長速度が上がらない原因が初めの場合であれば、基板の上部がより高速に成長する可能性があり、後の場合であるならば、基板の下部もしくは中部が上部よりも成長しやすいはずである。

図4-3-2に基板を垂直にして成長させたもののラマンスペクトルを示す。ここで圧力10 Torr、加熱電流6 A、流量比2%である。図4-3-2より基板の上部になるほど膜の成

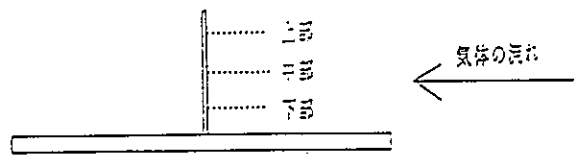


図4-3-1 基板設置概略図

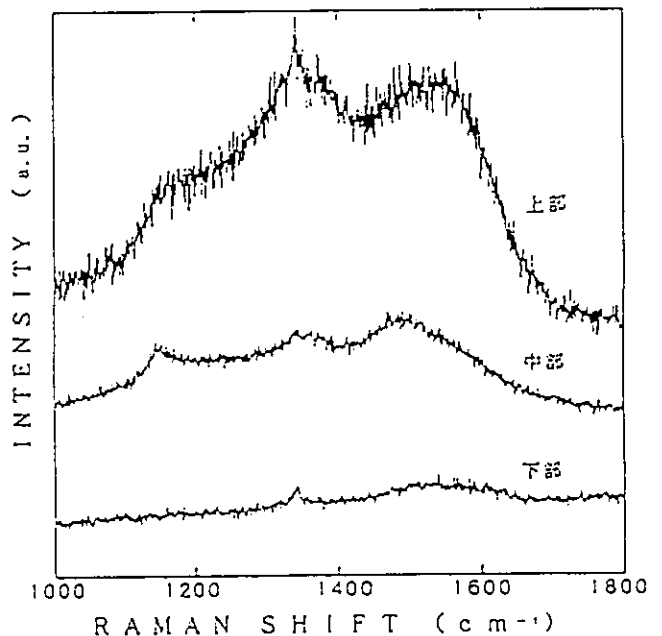


図4-3-2 垂直設置基板の各部のラマンスペクトル

長の様子が伺える。またプラズマが高密度になることから炭素源ラジカルの供給も過剰となり非ダイヤモンド成分を含む結果になってしまっている。これより、従来では基板に効果的に炭素源ラジカルが供給されておらず、プラズマ密度や活性種供給が不足していたのではないかとと思われる。

図4-3-3に流量比0.5%に下げて作製した膜の基板の上部のSEM像を示す。基板を垂直にした場合、表面粗さ測定機で膜厚を得るために使用するマスクを置くことが出来ないため、正確に成長速度を知ることが出来ない。しかし、SEMから9時間堆積において結晶粒の成長が良く従来ではみられなかったほど自形面がはっきりしている。このことから、プラズマ密度、活性種供給の重要性がはっきりと現れている。

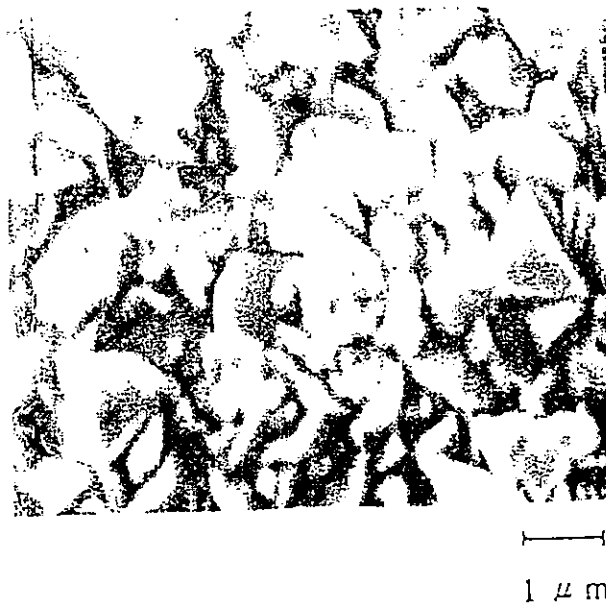


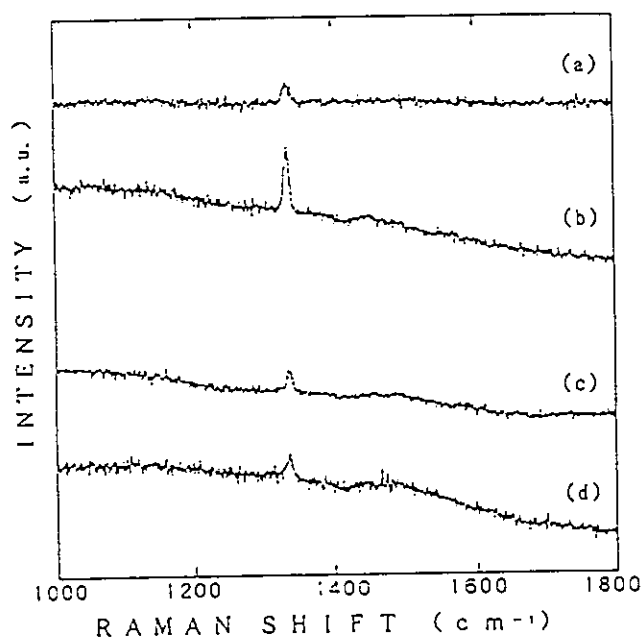
図4-3-3 垂直設置基板のSEM像

この方法では処理室のプラズマ密度の均一性が悪い、プラズマの状態が安定しない、ガスの流れが均一でないなどの理由から図4-3-2のように膜が不均一となり、実際の応用には適さない。しかし基板を垂直にすることによりSEM像から基板の上部での成長がかなり良いことが確認できた。基板を水平に近い状態にして、かつプラズマの高密度化、十分な活性種の基板表面への供給がなされれば、均一に高速成長する可能性が示された。

§ 4-4 リアクター径の効果

膜を高速、高品質化するための手段の一つとして従来の内径5 cmのリアクターに加え、内径3.5 cmのリアクターの両方で膜成長を行い、その結果を比較する。内径3.5 cmにすることにより、リアクターの容積を約半分にして堆積を行なうことになる ($r^2 = 2.5^2 = 6.25$ 、 $1.75^2 = 3.0625$)。単純に密度を扱うのなら容積を半分にすることにより密度は2倍になるはずである。しかしここでは一定圧力のもとで流入ガスの排気があるので簡単には断定できない。

図4-4-1に内径5 cmの膜と内径3.5 cmの膜とを比較したラマンスペクトルを示し、図4-4-2にはそのSEM像および成長速度を示す。ラマンから非ダイヤモンド成分の出来ない製作条件においては、内径を小さくすることによってダイヤモンドを示すピーク強度がかなり強くなっている。この膜の膜厚は1.25 μmとかなり厚くなり、ダイヤモンド性も向上している。非ダイヤモンド成分を含む条件では、両方のリアクターにおいてその膜質にはほとんど差がない。また図4-4-2のSEM像からは、明らかに膜成長の向上がみられ、自形面や結晶粒径の拡大が確認できる。成長速度からは、図のどの条件の膜も約2倍以上になっているのがわかる。

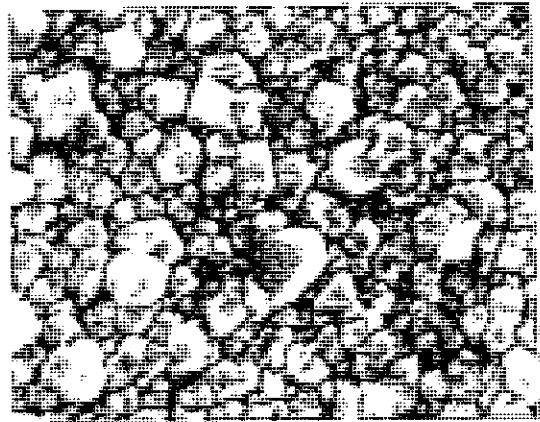


- (a) 10Torr 6A 1% 100sccm 5cm
- (b) 10Torr 6A 1% 100sccm 3.5cm
- (c) 9Torr 6A 2% 100sccm 5cm
- (d) 9Torr 6A 2% 100sccm 3.5cm

図4-4-1 リアクター径比較のラマン
スペクトル

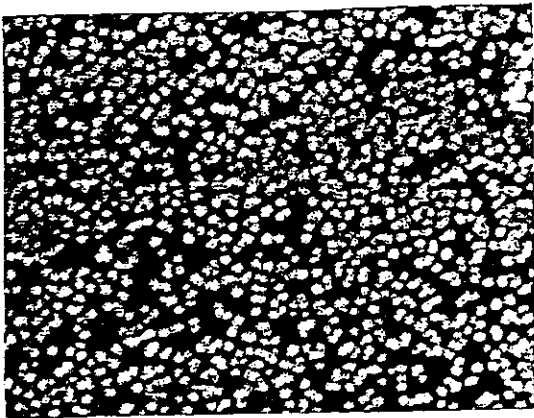


成長速度 360 A/h

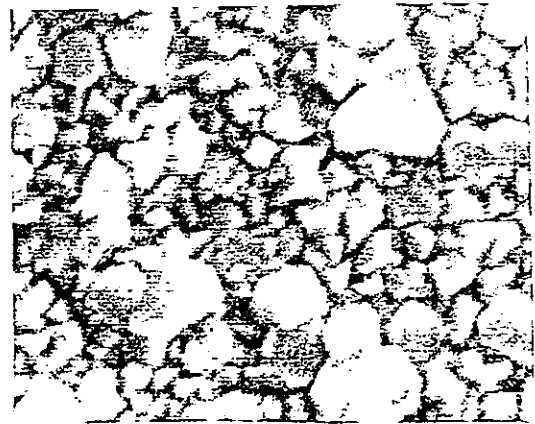


1390 A/h

(6 A、10 Torr、1.0%)



830 A/h



1780 A/h

(6 A、9 Torr、2.0%)

内径 5 cm

内径 3.5 cm

1 μm

図4-4-2 リアクター径比較のSEM像

次にこの成長速度の向上について考察する。リアクター内には、圧力に応じた気体密度で満たされた後、一定時間に一定流量がマスフローコントローラーによって両リアクターに同じように流され、圧力を保つために同量排気される。圧力、流量とも同じ条件なので、リアクター断面積の違いから気体の移動距離に違いが出てくる（ここでは、粘性による軸中心と管壁との速度差は考えていない）。この距離が長いということは、気体の流速が速いということであり、析出領域に、より迅速に原料ガスを供給できるということである。原料ガスは析出領域においてプラズマ状態で散乱しているが、ガスの供給サイクルが速いため高速成長につながると思われる。これを接触時間 τ を用いて表すと、

$$\text{接触時間 } \tau = \frac{\text{容積 } V}{\text{単位時間あたりのガス流量 } \text{sccm}} \quad (25) (41) (42)$$

となり、接触時間が短いと流速が速いことを示す。先にも述べたように、リアクター径の違いから容積比は

$$V_{5\text{cm}} : V_{3.5\text{cm}} = 2 : 1$$

であり、総流量は一定であるため、結局接触時間比も

$$\tau_{5\text{cm}} : \tau_{3.5\text{cm}} = 2 : 1$$

となる。このことが成長速度を2倍近くにさせた可能性がある。この場合、これまでの内径5cmのリアクターでの膜製作の条件では、明らかに析出領域への原料ガスの輸送、または、バルクガスから基板表面への活性種の拡散の不足による、物質輸送律速（供給律速）されていたことになる。

また成長速度が上がった原因が、このほかに電極にあることも考えられる。リアクター内径を小さくすることは、リング状電極が半径方向に沿って基板に近づくことも意味する。つまり電極リングと基板付近の距離が半径の短縮に対応して短くなり、これによって基板付近の電界が増加し、結局プラズマ密度の増加につながったと思われる。

以上の二つの理由を考えた場合、接触時間から成長速度が2倍程度になると想定し、プラズマ密度が若干増加したとすれば、成長速度が2倍以上になった事実と良い一致を示す。

また、ラマンの結果については、流速の変化は流量比に影響を与えるものではないため、ダイヤモンドと非ダイヤモンドの割合には、余り影響していない。し

かし、好条件においてその量的なもの及び結晶性には影響したと思われる。

結論として、リアクターの内径を小さくすると、非ダイヤモンド成分の有無などの膜質にはあまり影響を与えずに成長速度をかなり上げることができた。さらに、これまでの条件は、物質輸送律速されていた可能性が示された。欠点としては、堆積面積が減少してしまう事があげられる。

§ 4-5 電極間隔の効果

薄膜堆積などの高周波の電極として容量結合型や誘導結合型などがあるが、我々の装置の電極は容量結合型であり、その電極間隔をある程度変化させることができる。電極間隔の変化による成長速度への影響として、§ 4-4と同様に、電極と基板位置の距離による電界の強弱でプラズマ密度の変化が予想される。これ

までの4章の実験での電極間隔は10 cmである。図4-5-1に電極間隔5 cm、10 cm、15 cm、20 cmとしたときのラマンスペクトルを示し、図4-5-2にそれぞれの成長速度を示す。ここで作製条件は、内径3.5 cmのリアクターで、圧力10 Torr、流量比0.5%、加熱電流6 Aである。また、基板位置は両電極間の中央である。図4-5-1のラマンから5 cmから15 cmの膜はダイヤモンドのみのピークであることが確認でき、膜質的な変化はみられなかった。また、20 cmでは膜は成長しなかった。図4-5-2の成長速度からは、電極間隔が狭くなるほど大きくなっている。やはり、電極間隔が広がることは基板位置での電界が弱くなることを意味するため、成長速度が遅くなるのであろう。しかし、ラマンの結果において、間隔5 cmではピークの強度は、膜厚の増加に反して、弱くなっている。この理由はSEM像と照らし合わせて考える。図4-5-3にそれぞれの膜のSEM像を示す。

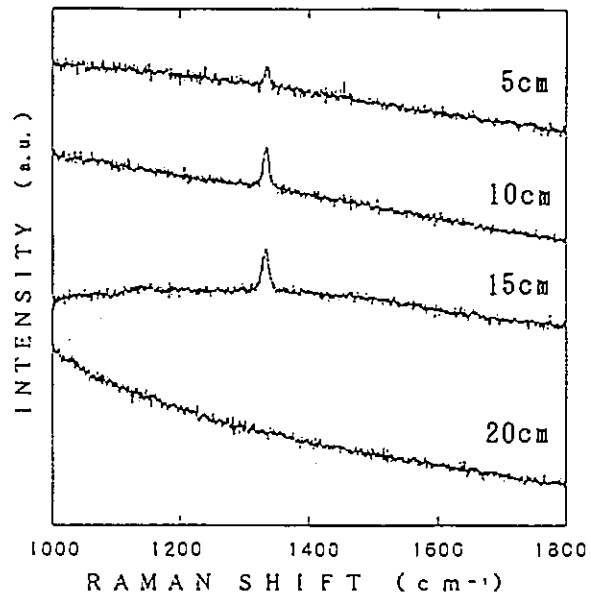


図4-5-1 電極間隔変化のラマン
スペクトル

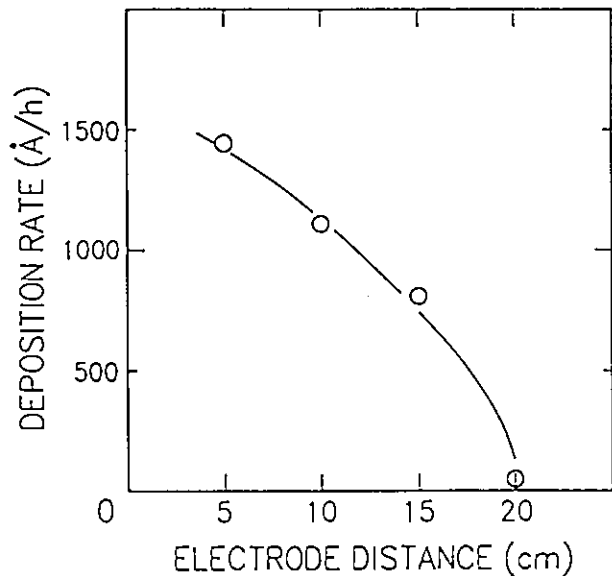
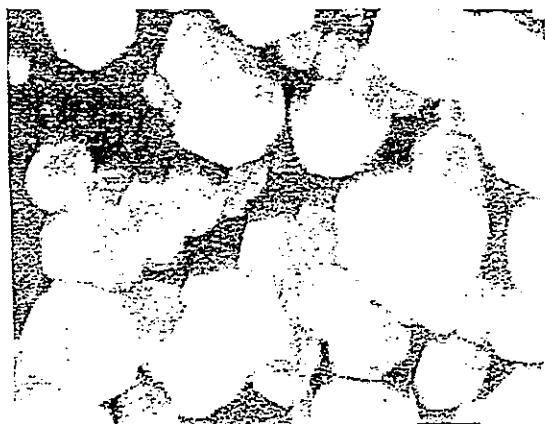
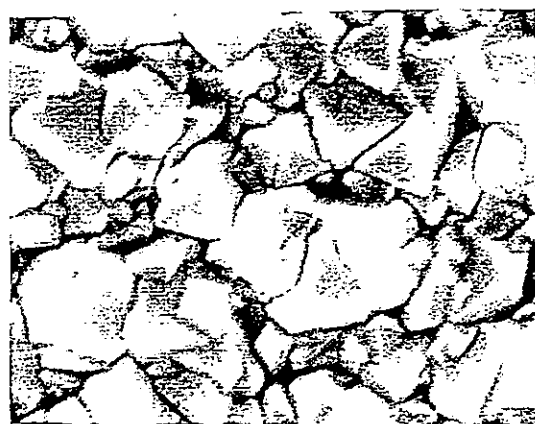


図4-5-2 電極間隔変化の成長速度



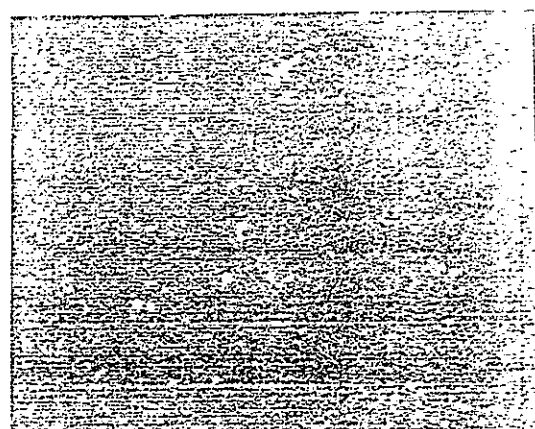
5 c m



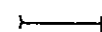
1 0 c m



1 5 c m



2 0 c m



1 μ m

図 4 - 5 - 3 電極間隔変化の S E M 像

SEM像から5 cmの膜では核発生密度が低く、連続膜になっていないことがわかる。これにより、ダイヤモンド構造自体が10 cmの完全な膜よりも少なく、その影響がラマン強度に現れたと思われる。5 cmの膜の個々の結晶粒サイズはかなり大きく、これが膜厚測定に影響しているため成長速度は大きい。5 cmという間隔は基板支持台を電極の中心にして放電を起こすにはぎりぎりの長さであり、そのため放電が不安定になって結晶性が低下したか、あるいは、より強い電界によるプラズマ粒子の衝撃が影響したのかも知れない。さらに、電極間隔が狭くなることで、電極からの放熱が堆積温度をより高温にし、そのため表面拡散が広がり核発生密度が低下したのかも知れない。いずれにせよ、理由は明確には分かっていない。

結局、成長速度は5 cmがもっとも大きいのであるが、膜の堆積状態が不均一なものであり、核発生密度の減少や結晶性の低下などの理由から今まで用いてきた10 cmが適当であると思われ、より効果的な成長速度は得られなかった。

§ 4-6 総流量の効果

前述したリアクター径の効果で、これまでの条件では成長速度が物質輸送律速されている可能性を示した。そこで、導入ガスの総流量を変化させその効果を調べる。その条件として、従来の総流量 100 sccm において非ダイヤモンド成分の混入しない、流量比 0.5%、圧力 10 Torr、加熱電流 6 A、リアクター径 3.5 cm とした。図 4-6-1 に総流量の変化に対するラマンスペクトルを示す。ラマンから、50~150 sccm 及び 200 sccm では非ダイヤモンド成分のないダイヤモンドのみの膜であることがわかる。しかし 180 sccm の条件において 1600 cm^{-1} 付近にブロードなアモルファスカーボンを示すピークが見られる。一般にダイヤモンドの合成では、流量比や堆積温度などを変化させた場合、条件によってはダイヤモンドに伴ってグラファイトやアモルファスカーボンなどの成分が混入してくる。ダイヤモンドの成長速度の向上を論じる場合、各成分を含んだ膜の成長速度はより大きくなり、その向上点を論じにくい。そこで非ダイヤモンド成分が混入した場合、流量比を変化させてなるべくダイヤモンドのみの良質膜でその成長速度を比較する。図 4-6-2 に 180 sccm で流量比を 0.4% に下げた膜のラマンスペクトルを示す。この条件では、ダイヤモンドのピークしか見られない。180 sccm のアモルファスカーボンの混入については後で考察する。

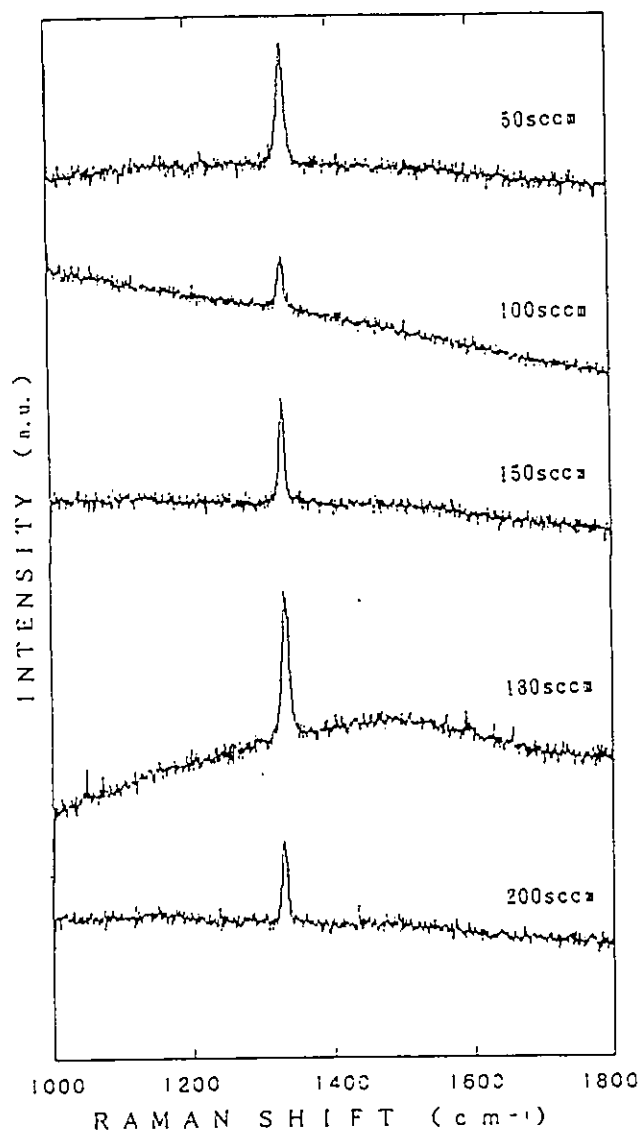


図4-6-1 総流量変化のラマン
スペクトル

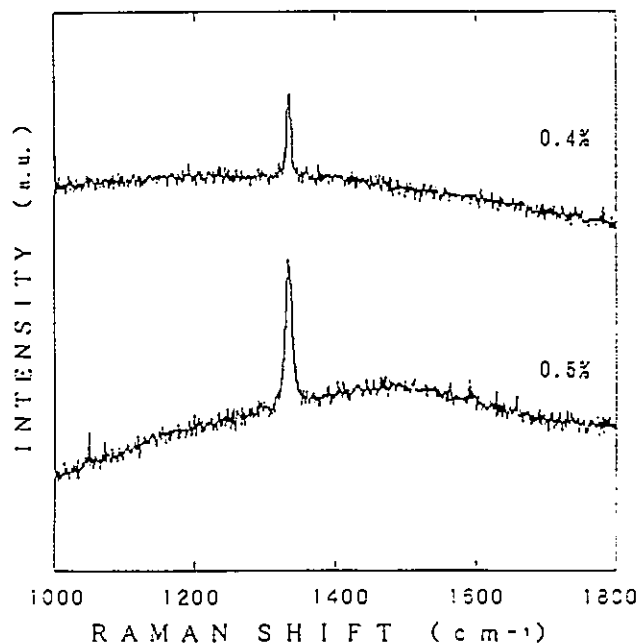
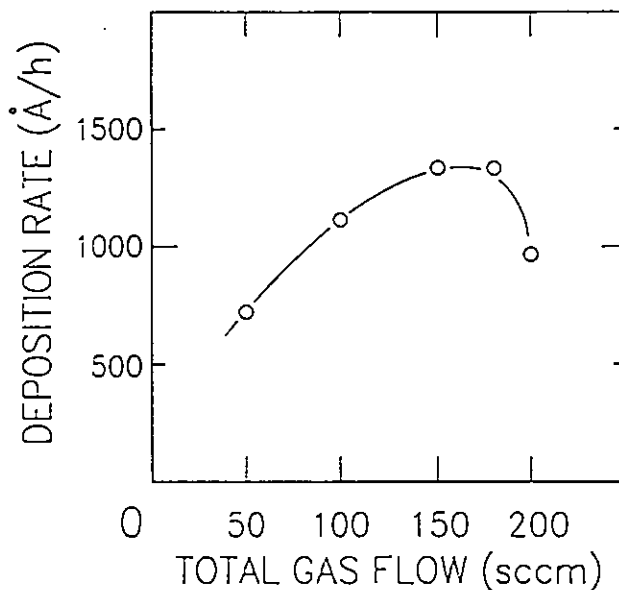


図4-6-2 流量比変化のラマンスペクトル

図4-6-3に総流量変化に対する成長速度を示す。なお、180 sccmでは流量比0.4%のものを示す。成長速度は、50 sccmから150 sccmまではほぼ直線的に増加し、180 sccmでは、150 sccmとほぼ同じであり、200 sccmでは減少している。なお、180 sccm、0.5%の非ダイヤモンド成分を含む膜の成長速度は、2560 Å/hであり0.4%よりかなり大きい。



次にこれらの現象について考察する。

総流量による膜の成長速度の変化は、

図4-6-3 総流量変化に対する成長速度

低流量領域と高流量領域に分けることができ、まず低流量領域では、膜の成長速度は必要としている原料ガスの流入量によって制限される物質輸送律速であり、総流量の増加にともなって成長速度も増加する。また高流量領域では、流入ガスの排出速度が大きく、流速の速度勾配も大きくなり、ガス滞留層が小さくなる。そのため、強制流が強くなりすぎ、かえって膜表面に活性種が拡散しても反応前

に外方拡散して排気されてしまうため、成長速度は小さくなるのではないだろうか。また、表面反応律速していることも考えられるが、その場合、200 sccmでの成長速度の減少を説明できない。

以上の結果、総流量に対する成長速度の変化はあるピーク値を持ち、実験の結果、それは150~180 sccm付近であった。

また、総流量180 sccmにおける現象について考察する。総流量の変化は、§4-4で示したようにいわば流速の変化であり、水素濃度と炭素源濃度の割合に影響を与えるものではない。しかし、180 sccmにおいては、その変化がみられ流量比0.5%でアモルファスカーボンの混入があった。これはどういうことであろうか。理由ははっきりとしないが、考えられることは、これがダイヤモンド堆積特有の現象で、ダイヤモンドのみの好条件では基板表面において原子状水素の反応が表面反応律速であり、炭素源ラジカルの反応は供給律速の状態にあるのではないだろうか。それが180 sccmにおいてある程度活性種が飽和すると、その温度における炭素源ラジカルの堆積速度と、原子状水素によるエッチングや炭素二重結合の抑制の速度の違いが明確になり、炭素源ラジカルの反応だけがさらに促進され非ダイヤモンドを含むことになったのではないだろうか。なお、200 sccmになると、両方ともある程度反応前に排気されている状態が予想される。

さらに総流量の変化における膜質への変化の影響を調べる。図4-6-4に総流量変化におけるラマン散乱によるダイヤモンドのピークの半値幅を示す。なお、流量比は180 sccmのみ0.4%で他は0.5%である。図から半値幅は150 sccmまでは減少し180 sccmでは余り変わらず200 sccmではまた増加している。なお、180 sccm、0.5%では、 10.8 cm^{-1} であった。半値幅の増加はダイヤモンド構造の歪があるためと考えられ、半値幅が狭いほど結晶性がよい。総流量変化におい

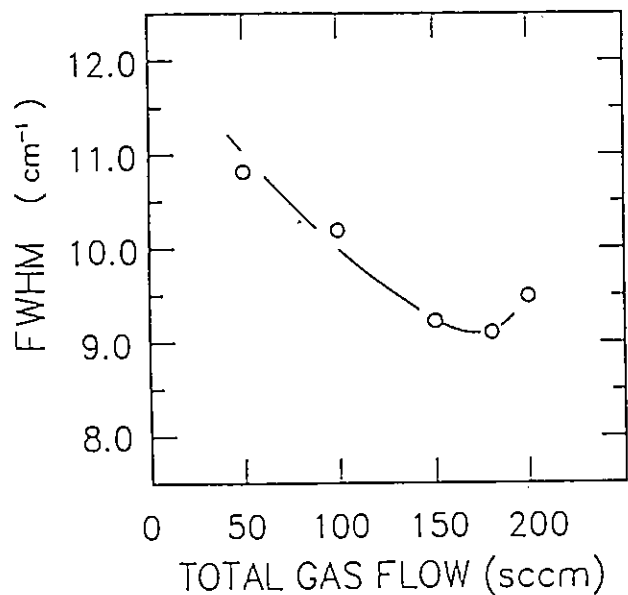
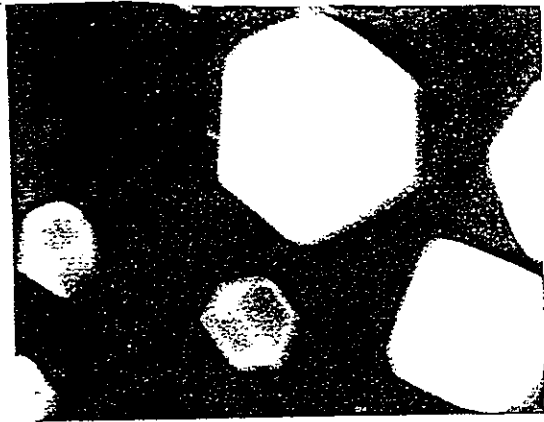


図4-6-4 総流量変化に対するラマン散乱のピークの半値幅

て150 sccmや180 sccmでより結晶性の良い膜が得られた。半値幅の変化は成長速度の変化と対応しており、成長速度が速い方がダイヤモンドの歪が抑えられるという結果になった。安定して炭素源を供給できるためであろうか。

次にこれらの膜のSEM像を図4-6-5に示す。図から、50 sccmの膜では、部分的に核発生密度がかなり小さく、かつ、大きく結晶成長した粒子がいくつか見られる所がある。これは他の総流量の膜と比較してかなり特徴的である。この膜の表面粗さ測定器による膜厚は0.65 μm であるため、全体的な平均サイズはその程度であると思われるが、SEM像にみられる最大のもは、4 μm にも達していた。その他の膜では、典型的な六八面体が見られ、(111)面や(100)面などの自形面が良く現れている。全体的にアモルファスなどを含まない良質のダイヤモンド膜であることが分かる。



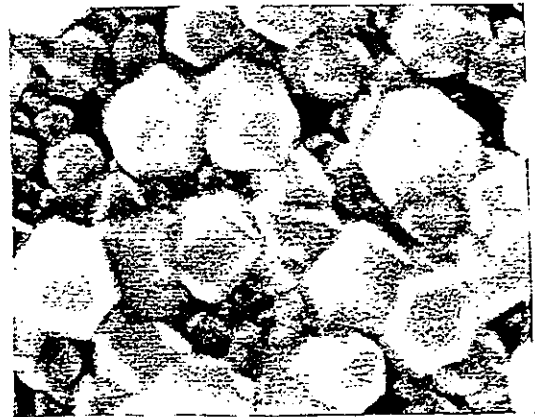
50 sccm 1 μ m



100 sccm



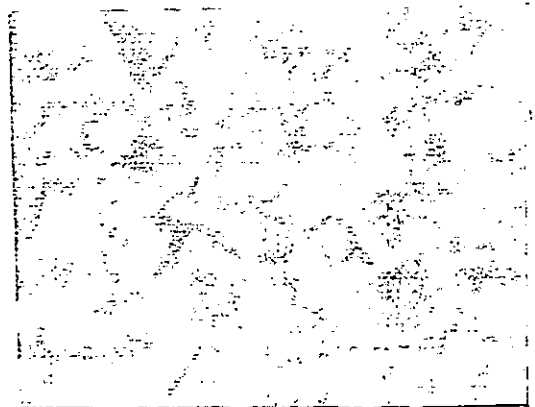
150 sccm



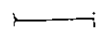
180 sccm 0.4%



200 sccm



180 sccm 0.5%



1 μ m

図4-6-5 総流量変化のSEM像

さらに図4-6-6に2時間堆積した膜のSEM像と、図4-6-7にそのSEM像から見積もった核発生密度を示す。2時間堆積した膜のSEMからは、50 sccmの条件では、極端に核発生密度が減少しているわけではない。しかし、部分的な核発生密度の減少と、これと同時に粒径の拡大がみられることから、基板表面に輸送された活性種が十分に表面拡散して安定なサイトに達しやすい場所があると考えられる。

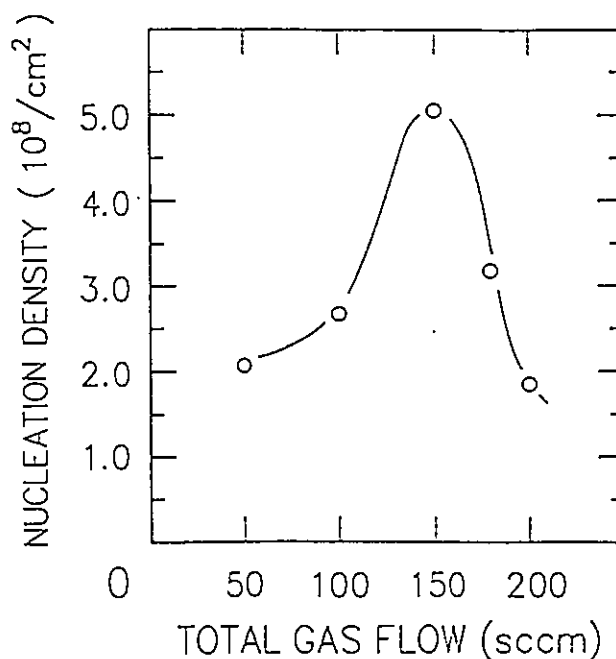
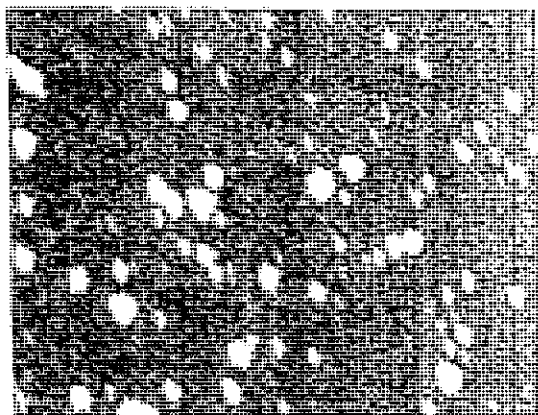


図4-6-7 総流量変化の核発生密度

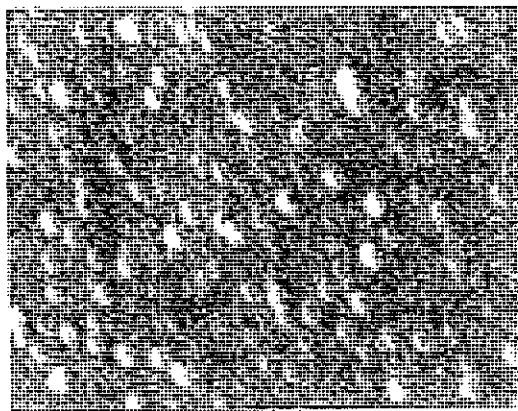
これは、50 sccmでは基板表面に拡散する活性種が少ないため濃度分布が生じやすく十分に表面拡散しやすい場所ができたためであろうか。総流量変化に対する核発生密度の変化は、ある程度は成長速度とも相関があり、成長速度が最も速い150 sccmで核発生密度も最大であった。

結論として、これまで行ってきた高速成長実験の結果に加えて、総流量を変化させてその成長速度を見た結果、総流量150 sccm流量比0.5%、総流量180 sccm流量比0.4%に於いて、ダイヤモンドの良質膜中最大の1330 A/hという結果を得た。

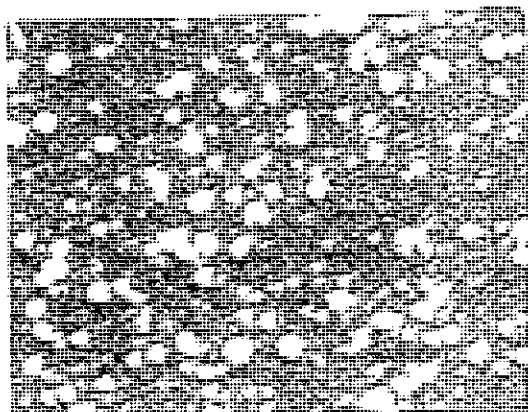
本研究では低温合成を目的としたため、標準で加熱電流を6 Aとしてそれ以上を試みていないが、低温合成を考えずに堆積温度をさらに上昇させれば、さらなる膜質、成長速度の向上が得られる可能性があるだろう。



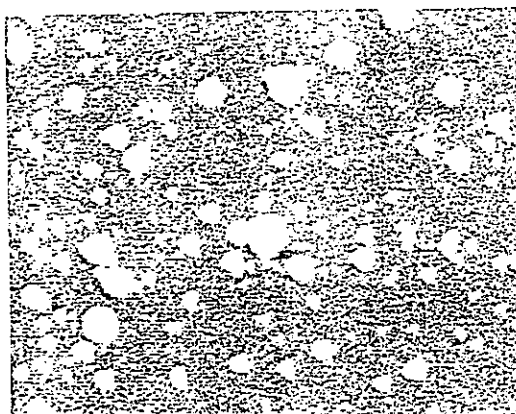
50 sccm



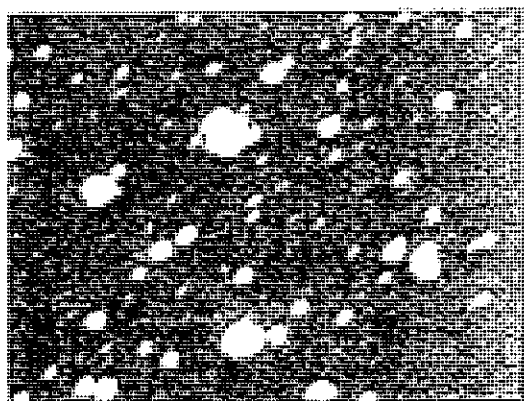
100 sccm



150 sccm



180 sccm 0.4%



200 sccm



1 μ m

図4-6-6 2時間堆積後の総流量変化のSEM像

第5章 低温・高速成長

§ 5-1 低温・高速成長

第3章では低温成長させることによる膜質への影響、問題点などを述べた。また、第4章では成長速度の改善に取り組んだ。この章では、4章での成果をふまえて、低温・高速成長の結果を示す。

4章で得られた高速成長膜の条件、圧力10 Torr、加熱電流6 A、流量比0.5%、総流量150 sccmから、外部加熱無しの状態にして膜成長を行った。3章では外部加熱無しの状態ではダイヤモンドは得られていない。堆積温度は350~400℃と思われる。図5-1-1に外部加熱無しでの総流量の変化に対するラマンスペクトルを示す。まず150 sccmでは膜は堆積せず、120 sccmではアモルファスカーボンを含んだ膜となり、100 sccmとすることでダイヤモンドのみの膜が得られた。120 sccmにおける総流量変化におけるアモルファスカーボンの混入は、§ 4-6での180 sccmで混入するものと同様の結果が得られたものであり、単なる偶然の結果でないことが示される。最適な総流量の条件が温度を下げることにより150 sccmから100 sccmへと変化したのは、温度変化による熱化学反応、拡散、吸着などの影響と思われる。

また、成長速度は100 sccmの条件で1110 A/hであり、第3章の280 A/hのほぼ4倍の成果を得た。なお、120 sccmでは1440 A/hであった。

さらに図5-1-2にはこれらの膜のSEM像を示す。総流量100 sccmでは余り鮮明ではないが多少丸みを帯びているようである。また、核発生が随所のみ

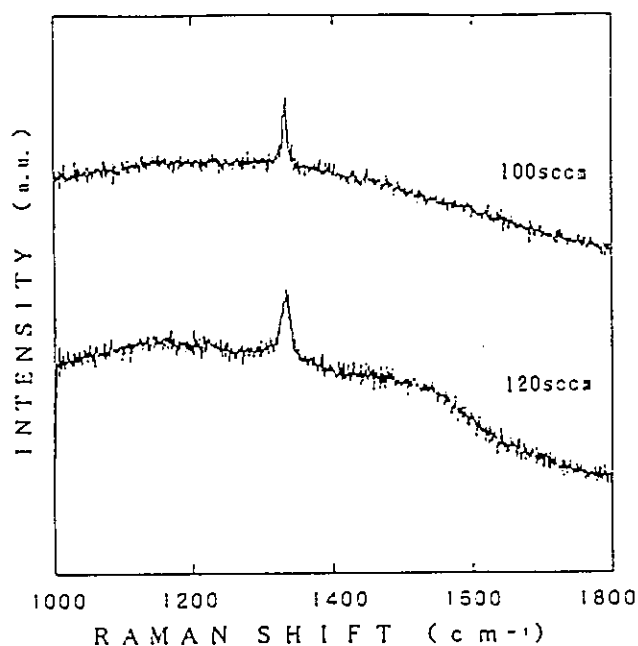
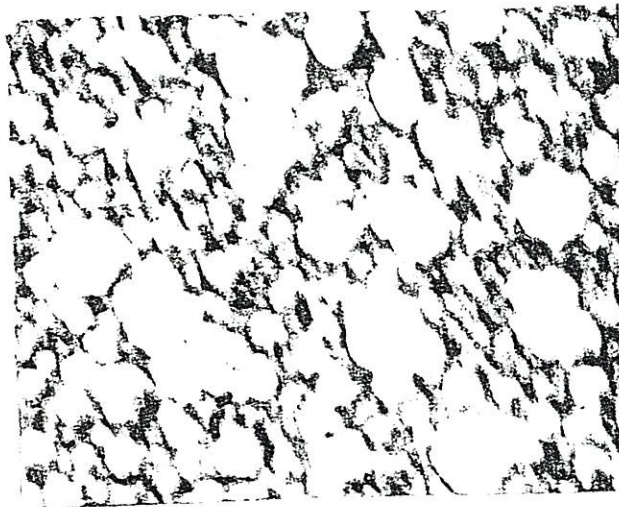
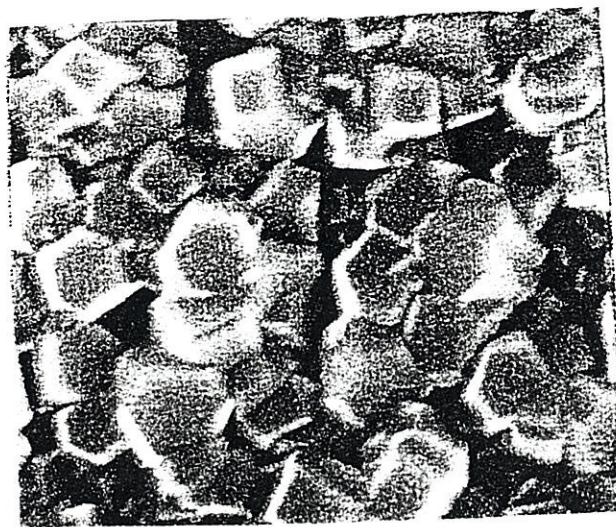


図5-1-1 外部加熱無しでの総流量変化のラマンスペクトル

られ、§ 3-1で述べたように、低温では活性種の表面拡散が不十分であることが分かる。しかし、活性種の供給状態は十分であると思われるので、全体的な膜成長は以前の低温膜と比較すれば良くなっていると思われる。120 sccmの膜からは自形面がはっきりと確認できる。



100 sccm



120 sccm



1 μ m

図5-1-2 低温高速成長膜（外部加熱無し）のSEM像

§ 5-2 高速成長膜、低温高速成長膜の評価

これまでの結果、表5-2-1に示すような条件によって、加熱電流6Aでの高速成長膜として成長速度1330 A/hが得られ、また、外部加熱無しの低温高速成長膜として成長速度1110 A/hが得られた。

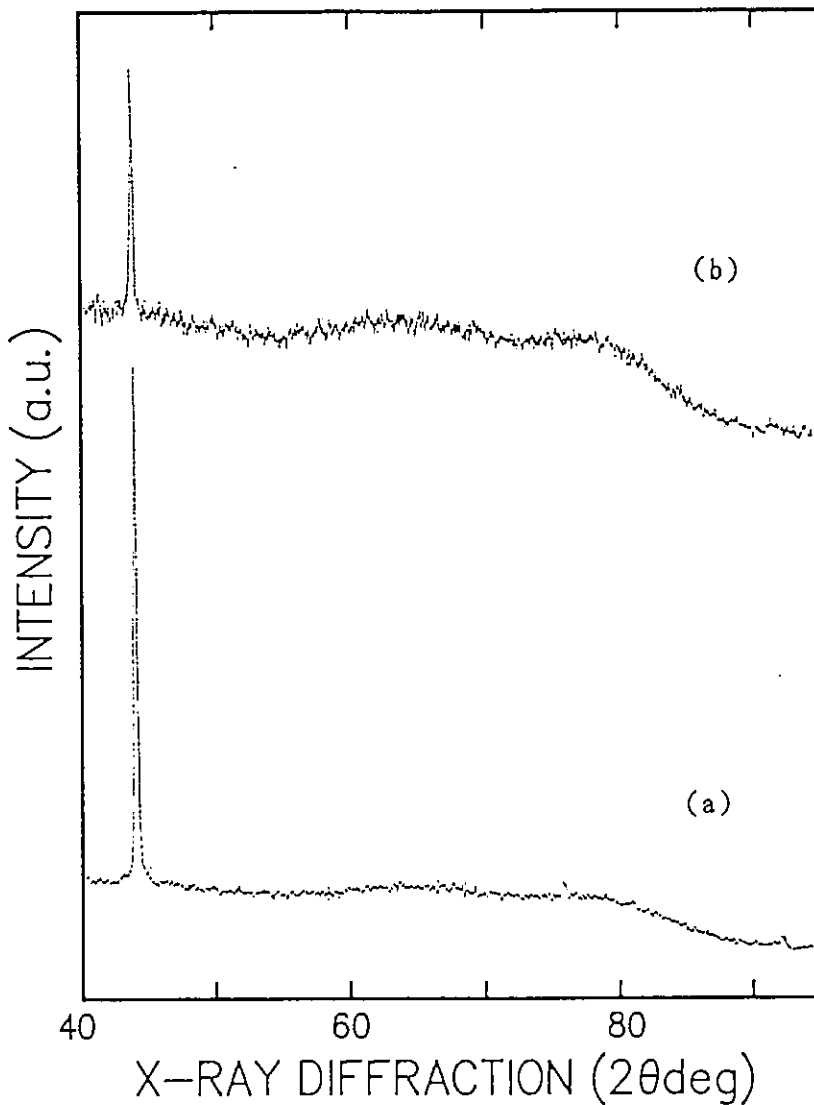
表5-2-1 高速成長膜、低温高速成長膜の諸条件

条件	高速成長膜	低温高速成長膜
加熱電流 (堆積温度)	6 [A] (500~600 [°C])	加熱無し (350~400 [°C])
圧力	1.0 [Torr]	1.0 [Torr]
流量比	0.5 [%]	0.5 [%]
総流量	150 [sccm]	100 [sccm]
リアクター内径	3.5 [cm]	3.5 [cm]
電極間隔	1.0 [cm]	1.0 [cm]
成長速度	1330 [A/h]	1110 [A/h]

これらの条件で得られた膜の膜質は、前章においてラマン散乱、SEM像によって評価してきた。ラマン散乱からは、どちらの膜も非ダイヤモンド成分の混入が無く、またダイヤモンドを示すピークの半値幅は合成ダイヤモンドとしては比較的狭くダイヤモンド性の良いことを示していた。さらに、ピーク強度も従来に比べかなり強く、成長速度や膜質の改善を反映していた。SEM像からは、加熱電流6Aの膜は、以前の最適条件の膜と比較して結晶粒径が大きく、自形面のはっきりした膜となっていた。外部加熱無しの膜は、成長速度改善前の膜と比較すれば、結晶粒径が大きくなり、自形面も確認できるものであった。しかし、結晶粒の大きさにばらつきがみられた。

これらの膜の評価に加え、この章ではさらにX線回折、及びESRによって高速成長膜、及び、低温高速成長膜を評価する。

図5-2-1に高速成長膜と低温高速成長膜のX線回折結果を示す。高速膜の方は、(111)、(220)、(311)面を示すピークがそれぞれ確認できる。その相対強度は100:3:2程度であり、かなり<111>軸配向している。ピーク強度は、同じX線装置条件において、これまで当装置で得られてきた膜中でおそらく最も強く、高速成長を反映したものであった。低温高速成長膜では、(220)、(311)面を示すピークはほとんど確認できない。しかし(111)面を示すピークは明確に現れている。これも<111>軸配向した膜といえる。また§3-1の膜と比較すればその強度差は明確であり、低温でもかなりダイヤモンド構造を持つ、結晶性の膜であることが示される。

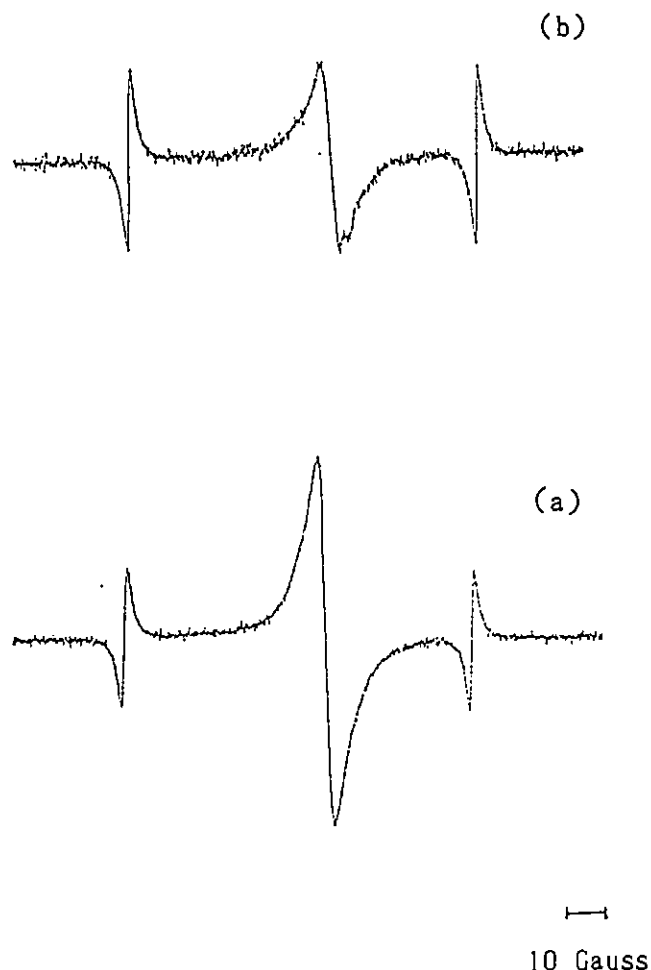


(a) 6Å 10Torr 0.5% 150sccm

(b) 外部加熱無し 10Torr 0.5% 100sccm

図5-2-1 X線回折

次に、E S Rの測定結果を示す。図5-2-1にそれぞれの膜のE S R波形を示し、表5-2-1にそれらの膜の不對電子密度、半値幅、 g 値を示す。図5-2-1から加熱無しの膜は非対称な波形となったが理由は分かっていない。表5-2-1から高速成長膜の不對電子密度は、 10^{19} 乗のオーダーで比較的大きい。この増加は、成長速度を上げたことによって膜中の欠陥が増加してしまったことを示しており、これは図4-6-7で示した核発生密度の増加によって個々の結晶粒サイズが小さくなり、これがグレインバウンダリの増加を引き起こし不對電子密度が増えた可能性がある。膜中の欠陥については今後の改善すべき課題であろう。半値幅は共に4.19 Gaussであった。E S R半値幅の変化は非ダイヤモンド成分や窒素不純物のh f sが関与していると思われるが、ここでの膜はラマン散乱から非ダイヤモンド成分をほとんど含まないことが示されており、半値幅が同程度なのは妥当であろう。 g 値は、2.0027付近でほぼ天然ダイヤモンドの値と同じである。



(a) 6A 10Torr 0.5% 150sccm
 (b) 外部加熱無し 10Torr 0.5% 100sccm

図5-2-1 E S R波形

表5-2-1 E S R測定結果

	6A、150sccm	加熱無し、100sccm
不對電子密度 [cm^{-3}]	4.3×10^{19}	1.7×10^{19}
ΔH_{pp} [G]	4.19	4.19
g 値	2.0027	2.0027

以上、様々な評価を行ったが、加熱電流 6 A の膜では不対電子密度の増加はあるものの、かなりダイヤモンド性の良い良質膜であることが示された。低温膜でも膜質の改善がみられた。

これまでのダイヤモンド合成において、高周波プラズマ CVD 法では、電力集中の良い誘導結合型では良質膜の報告があるが、容量結合型での良質膜の合成の報告はほとんどなされていない。今回、本研究で行われた実験の結果として、加熱電流 6 A の高速成長条件において、容量結合型高周波プラズマ CVD 装置での良質膜の合成に成功した。

第6章 まとめ

本研究において、高周波プラズマCVD法でのダイヤモンド薄膜の低温・高速成長を試みた結果、以下の成果が得られた。

- 1 ダイヤモンドが得られる最適条件から低温にすることによって、膜が黒鉛、アモルファス化する事が示された。
- 2 ダイヤモンドのみの良質膜の成長速度を1330 A/hと、従来の2倍以上にすることができた。
- 3 外部加熱無しの低温において、ダイヤモンドのみの良質膜を成長速度1110 A/hで合成することができた。
- 4 容量結合型の高周波CVD法による良質なダイヤモンド薄膜の報告例はほとんど無かったが、高速合成の研究により、この方法で、良質なダイヤモンド薄膜の合成に成功した。

当研究室に高周波CVD装置が導入されて以来、これまで成長速度の問題を抱え薄膜の評価もままならなかった状況であった。今回の研究では、現状での当装置の持つかなりのポテンシャルを引き出し、膜の高速化に努力したつもりである。本研究で、ある程度の成長速度と膜の品質を得られた以上、今後はこれを踏み台にして、ダイヤモンド薄膜の応用の可能性を探求してほしい。

謝辞

本研究を通して、理論及び実験に関していろいろと御指導くださった渡辺一郎教授に心より感謝いたします。

貴重な御助言、ならびに設備等の使用を許可していただいた長谷川誠一教授に感謝いたします。ラマン散乱測定装置及び真空蒸着装置など多くの実験装置を使用させて下さった清水立生教授、森本章治助教授に感謝いたします。表面粗さ形状測定装置などを使わせて頂いた畑朋延教授、堀田将助教授に感謝いたします。X線回折装置などを使わせて頂いた猪熊孝夫助手に感謝いたします。

装置の故障時や備品の準備ならびに加工などで忙しい中を貴重な時間をさいて、協力して頂いた倉田善博技官に感謝いたします。SEMの操作をしてくださった高由貴子オペレーターに感謝します。

本研究において、実験面やその他いろいろ教えていただいた当研究室院生松下隆司氏（現、東邦インテリジェントシステムエンジニアリング）に感謝いたします。多くのご討論をしていただいた当研究室院生山下敬氏（現、CSK）に感謝いたします。実験に限らず多方面にわたり広くお世話していただいた杉本雅人氏（現、松下電気）に感謝いたします。ソフトボールやスキーなどで汗を流しあった長谷川研究室諸氏に感謝いたします。

日頃いろいろご迷惑をおかけした当研究室院生の春田勝彦氏、嶋村善之氏、卒研生の松本正吉氏に感謝します。

最後に、共同研究者として、共に実験やデータ処理につきあっていただいた当研究室院生の松本博徳氏、卒研生の澤崎英雄氏、堂田一介氏に感謝します。また、コンピューターのプログラム等で協力していただいた真柄玲二氏、松本款一郎氏に感謝します。

参考文献

- 1) 犬塚直夫、澤邊厚仁 ダイヤモンド薄膜 産業図書
- 2) S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamo and N.Setaka: Jpn.J.Appl.Phys.21(1982)183.
- 3) 広瀬洋一、天沼修二: 電子材料 Vol.28, No.8, p45 工業調査会
- 4) K.V.Ravi and A.Joshi: Appl.Phys.Lett.58(1991)246.
- 5) M.Kamo, Y.Sato, S.Matsumoto and N.Setaka: J.Cryst.Growth.62(1983)642.
- 6) H.Shiomi, K.Tanabe, Y.Nishibayashi and N.Fujimori: Jpn.J.Appl.Phys.29(1990)34.
- 7) S.Matsumoto: J.Mater.Sci.Lett.4(1985)600.
- 8) 堤井信力 プラズマ基礎工学 内田老鶴圃
- 9) 松下隆司 平成2年度学位論文
- 10) 笹原幸樹、橘和之 平成2年度卒業論文
- 11) M.Tsuda, M.Nakajima and S.Oikawa: J.Am.Chem.Soc.180(1986)5780.
- 12) S.J.Harris: Appl.Phys.Lett.56(1990)2298.
- 13) Y.Hirose and Y.Terasawa: Jpn.J.Appl.Phys.25(1986)519.
- 14) 表面形状粗さ測定器取扱説明書 東京精密株式会社
- 15) S.A.Solin and A.K.Ramdass: Phys.Rev.B1(1970)1687
- 16) JSM-25SII/III INSTRUCTIONS 日本電子
- 17) XD-5 取扱説明書 島津製作所
- 18) 小宮山宏 速度論 朝倉書店
- 19) Y.Namba, E.Heidarpour and M.Nakayama: J.Appl.Phys.72(1992)1748.
- 20) 青山治夫、松本博徳 平成3年度卒業論文
- 21) 小橋宏司: 人造ダイヤモンド技術ハンドブック、サイエンスフォーラム、p143
- 22) 難波毅捷: 人造ダイヤモンド技術ハンドブック、サイエンスフォーラム、p164
- 23) Y.Shimada, N.Mutsukura and Y.Machi: J.Appl.Phys.71(1992)4019.

- 24) 応用物理 第56巻 第2号(1987)
- 25) 日本化学会 実験化学講座6 反応速度 丸善
- 26) 浅田誠一、内出茂、小林基宏 新物理化学実験 技報堂出版株式会社
- 27) 吉田貞史 薄膜 培風館
- 28) 伊藤隆司、石川元、中村宏昭 VLSIの薄膜技術 丸善株式会社
- 29) C.J.Chu, R.H.Hauge, J.L.Margrave and M.P.D'Evelyn: Appl.Phys.Lett.
61(1992)1393.
- 30) Y.Matsui and M.Sahara: Jpn.J.Appl.Phys.28(1989)1023.
- 31) W.L.Hsu, D.M.Tung, E.A.Fuchs, K.F.Mcarty, A.Joshi and R.Nimmagadda
: Appl.Phys.Lett.55(1989)2739.
- 32) A.W.Phelps and K.R.Stalder: Appl.Phys.Lett.57(1990)1090.
- 33) 応用物理 第55巻 第7号(1986)
- 34) 松本精一郎: 人造ダイヤモンド技術ハンドブック、サイエンスフォーラム、
p207
- 35) 杉本雅人 平成3年度学位論文
- 36) 広瀬洋一: 人造ダイヤモンド技術ハンドブック、サイエンスフォーラム、
p198
- 37) S.J.Harris and A.M.Weiner: Appl.Phys.Lett.55(1989)2179.
- 38) Y.Liou, R.Weimer, D.Knight and R.Messier: Appl.Phys.Lett.
56(1990)437.
- 39) M.Kadono, T.Inoue, A.Miyanaga and S.Yamazaki: Appl.Phys.Lett.
61(1992)772.
- 40) R.A.Rudder, G.C.Hudson, D.P.Malta, J.B.Posthill, R.E.Thomas and
R.J.Markunas: Appl. of Diamond Films and Related Materials.p583.
- 41) 慶伊富長 反応速度論 東京化学同人
- 42) キース・J・レイドラー 化学反応速度論I 産業図書

Reprinted from

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. 1428-1431
Part 1, No. 5A, May 1992

**Low-Temperature Synthesis of Diamond Films
in Thermoassisted RF Plasma Chemical Vapor Deposition**

Ichiro WATANABE, Takashi MATSUSHITA and Koujyu SASAHARA

*Department of Electrical and Computer Engineering,
Faculty of Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920*

Low-Temperature Synthesis of Diamond Films in Thermoassisted RF Plasma Chemical Vapor Deposition

Ichiro WATANABE, Takashi MATSUSHITA and Koujyu SASAHARA

*Department of Electrical and Computer Engineering,
Faculty of Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920*

(Received December 17, 1991; accepted for publication February 15, 1992)

The synthesis of diamond films using radio-frequency (13.56 MHz) glow discharge plasma chemical vapor deposition (CVD) is investigated. A variety of films are prepared from a mixture of ethyl alcohol and hydrogen, and they are evaluated using Raman spectroscopy. Diamond films grow when external heating is used in combination with the radio-frequency glow discharge. The films grow at temperatures between 350 and 800°C. In this temperature range, film of reasonable quality is obtained at 550~600°C. The diamond grows even at the low temperature of 350°C although it contains a few nondiamond carbons. These temperatures are considerably lower than those generally regarded as the optimal regime for diamond growth.

KEYWORDS: diamond film, RF glow discharge, chemical vapor deposition, Raman scattering, low-temperature growth

§1. Introduction

The synthesis of diamond films from the vapor phase has been rapidly developed in recent years using various deposition techniques, i.e., thermofilament chemical vapor deposition (thermofilament CVD),¹⁾ microwave plasma CVD,²⁾ DC plasma CVD,³⁾ DC plasma jet CVD,⁴⁾ and deposition in hydrocarbon and oxygen flames.⁵⁾ In these methods, the thermofilament CVD and microwave plasma CVD are widely used, and various improvements and modifications are performed in order to prepare a better-quality film. The radio-frequency (RF) plasma CVD method was first used by Matsumoto⁶⁾ for diamond synthesis, but thereafter it has been used little in this respect, although it is widely used for the synthesis of other materials.

Typical temperatures used for the growth of diamond films in the low-pressure method range from 700 to 1100°C.⁷⁾ Deposition at a lower temperature is desired for technological application to allow incorporation of the film into electronic or mechanical devices without damage. There have been several trials of diamond deposition at low temperatures,⁸⁻¹²⁾ but they are unsatisfactory at the present stage.

In this study we try to synthesis diamond films using RF glow discharge. To obtain large-sized film, the discharge region in a reactor must be enlarged. For this purpose it would be desirable to operate at a low pressure and thereby increase the mean free pass of electrons. The RF system has the advantage of being operable at a low pressure and power. The temperature of the substrate in the present RF system does not rise to the value necessary for diamond growth. Hence we used external heating in addition to self-heating by RF plasma. We report on the conditions of heating temperature, gas pressure and gas concentration which are necessary for diamond growth in the present apparatus. We also report that we were able to grow diamond film at considerably lower temperatures than those generally reported using other techniques.

§2. Experimental

Figure 1 shows a schematic drawing of the apparatus used in this study. The reactor is a fused quartz tube with 50 and 55 mm inner and outer diameters, respectively, and 120 cm length. Capacitively coupled copper electrodes were wound around the reaction tube at an interval of 40 cm. The electrodes were cooled with flowing water through an attached copper pipe. RF power was supplied from an RF generator with 13.56 MHz and a maximum power of 500 W through an impedance-matching network. A fused quartz plate substrate holder with dimensions of 48 × 60 mm² was set horizontally inside the reaction tube. The film was deposited on fused quartz wafers placed on the substrate holder. The surface of the wafer had been roughened for 30 min by supersonic treatment in ethyl alcohol in which diamond powders with a particle size of 40 μm were suspended. A specific feature of this apparatus was an electrical furnace coaxially equipped outside the reaction tube. Since the substrate temperature was insufficient to grow diamond under such a glow discharge condition, the furnace was used to elevate the substrate temperature. The tem-

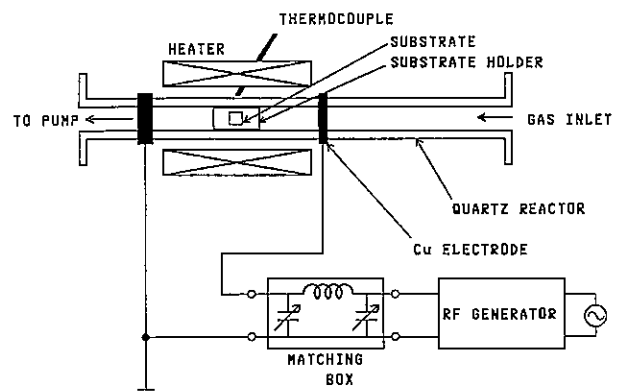


Fig. 1. Schematic drawing of a thermoassisted RF glow discharge apparatus.

perature of the furnace was controlled by a thermocouple attached at the outer surface of the reaction tube. The difference in temperatures between the outer surface of the reaction tube and the substrate position was corrected by measuring the temperatures at both positions beforehand. Hereafter we use this corrected temperature, i.e., temperature at the substrate position, as the temperature in the deposition with heating.

A mixture of ethyl alcohol and hydrogen gases was used as a source gas. Both gases were introduced into the reactor through flow control units. By varying the dilution rate of ethyl alcohol, the gas pressure and the heating temperature, we prepared a series of films where the total gas flow rate and RF power were maintained at 50 sccm and 500 W, respectively. In each run, two sheets of wafer ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) were set on the substrate holder, and the deposition was continued for 8 h. The thickness of the film greatly varied depending upon deposition conditions.

The quality of the films was evaluated through Raman scattering and scanning electron microscopy (SEM). The Raman scattering technique is widely known as a powerful tool for characterizing carbon materials. The Raman spectrum was measured at room temperature with 488 nm light of an argon ion laser.

§3. Results and Discussion

First, we prepared the films at various conditions without heating, however, the growth of diamond could not be observed at any condition. Hereafter, all cases discussed involve the preparation of the films with heating. Before conducting trials for low-temperature deposition, we carried out experiments in order to determine the optimal pressure and ethyl alcohol concentration maintaining a constant heating temperature.

Figure 2 shows the Raman spectra of films when gas pressure was varied from 1 Torr to 5 Torr under a 2% flow ratio of ethyl alcohol to hydrogen and a heating temperature of 550°C. The peak at 1330 cm^{-1} due to the optical phonon in diamond crystal is clearly exhibited in films deposited at 3, 4 and 5 Torr, however this peak weakens in films deposited below 3 Torr. The deposition rate decreases with decreasing pressure. At 5 Torr a broad peak around 1480 cm^{-1} is exhibited. This peak is considered to be derived from amorphous carbon predominantly sp^2 -bonded.^{13,14} When film was deposited at 7.5 Torr, the color of the film became black, and the peak at 1330 cm^{-1} could no longer be observed.

Figure 3 shows Raman spectra for films prepared from ethyl alcohol with differing flow ratios under a constant gas pressure of 3 Torr and a constant temperature of 550°C. At low flow ratios of 1, 1.5 and 2%, only the diamond peak at 1330 cm^{-1} appears. At 5 and 7%, a broad peak around 1150 cm^{-1} becomes conspicuous, in addition to the broad peak around 1480 cm^{-1} due to amorphous carbons. The origin of the peak around 1150 cm^{-1} is unclear, but one explanation ascribes it to an inclusion of a polyacetylene structure.¹⁵ The appearance of nondiamond components at a high ethyl alcohol concentration resembles the case of microwave plasma CVD.¹⁶ Furthermore, the peak of the diamond component broadens

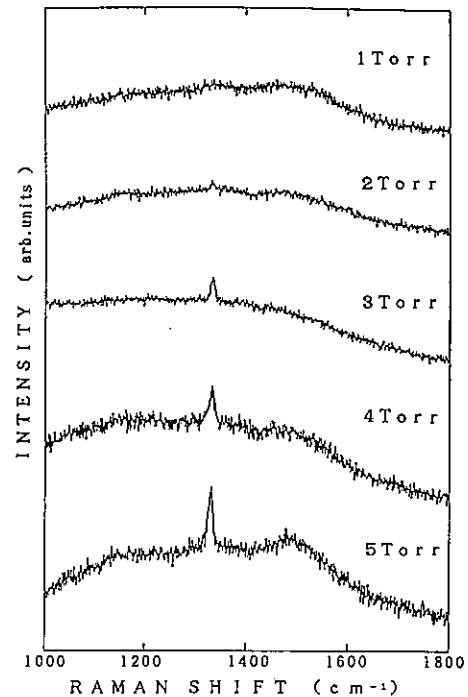


Fig. 2. Raman spectra for the films prepared at different gas pressures with ethyl alcohol of 2% and a heating temperature of 550°C.

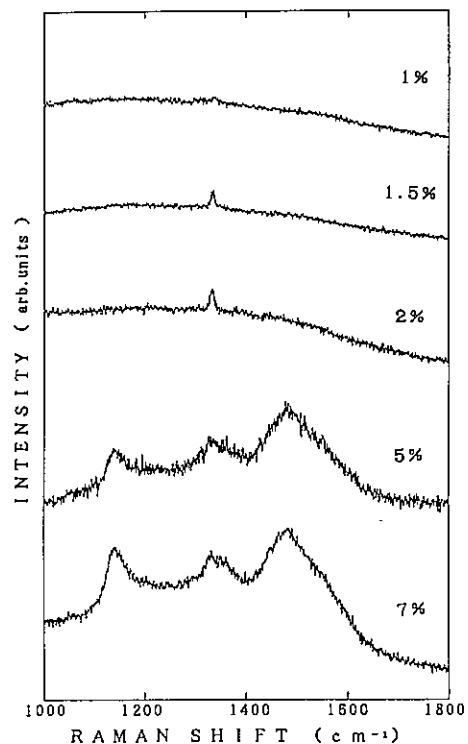


Fig. 3. Raman spectra for films prepared from ethyl alcohol with various flow ratios to hydrogen at a gas pressure of 3 Torr and a heating temperature of 550°C.

with increasing alcohol concentration, suggesting an increase in strain within the structure. Figure 3 also illustrates that the concentration of ethyl alcohol must be maintained at about 1~2%. At these concentrations, we can obtain diamond films free of nondiamond carbons.

Next, we prepared the films by lowering the heating temperature under a gas pressure of 3 Torr and a 2% flow ratio of ethyl alcohol to hydrogen on the basis of the above results. The Raman spectra as a function of the heating temperature are shown in Fig. 4. The peak at 1330 cm^{-1} tends to decrease with decreasing temperature. It is noted that the peak at 1330 cm^{-1} is exhibited even in film deposited at 350°C , although it is poor. Additional peaks due to the nondiamond components become remarkable as the temperature decreases. The peak position of the signal around 1480 cm^{-1} tends to shift toward a higher wave number as temperature decreases. This corresponds to the shift observed by Yoshikawa *et al.*, in which a shift occurs with a change in the excitation wavelength as well as in the dilution rate.^{13,14} They suggested that the shift originates from the difference in size of the sp^2 carbon clusters. In a case without heating, the temperature at the substrate rose to 261°C for 30 min after the initiation of discharge, however, it rose very slowly after that. After 4 h, the temperature attained a saturated value of 347°C . The film obtained here did not exhibit a diamond peak, as shown in Fig. 4. The saturated temperature is close to the lowest temperature (350°C) when heating is used, at which a slight formation of diamond is exhibited. This discord may arise for the following reason, in addition to a decrease in the effective deposition time caused by the slow temperature rise of the case without heating. With heating, the whole system around the substrate is warmed almost uniformly, while, without heating, the temperature decreases with departing toward the wall of the reaction tube. In the former

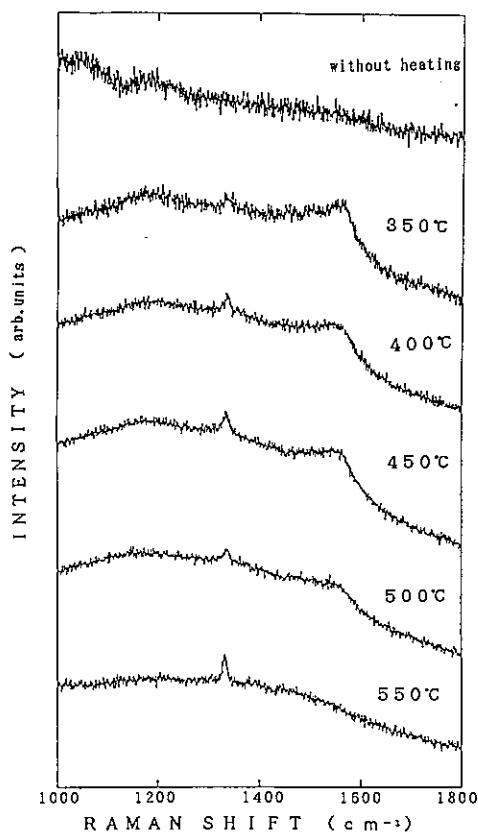


Fig. 4. Raman spectra for films prepared at various heating temperatures between 550 and 350°C with ethyl alcohol of 2% and a gas pressure of 3 Torr.

case gases are extensively warmed and the ion species necessary for diamond formation are assumed to be more effectively supplied compared with those in the latter case.

In regard to low-temperature deposition, the results of deposition with heating above 550°C are shown in Fig. 5. At 600°C , a spectrum similar to that seen at 550°C is exhibited, however, a slight peak around 1480 cm^{-1} accompanies it. The peak at 1330 cm^{-1} becomes poorer with increasing temperature above 600°C . Above 700°C the width of the peak at 1330 cm^{-1} broadens and additional peaks around 1480 cm^{-1} and 1150 cm^{-1} increase as is the case with increasing alcohol concentrations. The peak around 1480 cm^{-1} tends to shift toward higher wave number as temperature increases, which is similar to that observed when the temperature is lowered. In Figs. 4 and 5, we find that the most desirable temperature is within $550\text{--}600^\circ\text{C}$, in which the nondiamond components around 1480 cm^{-1} and 1150 cm^{-1} are few in comparison to those found in other cases.

We could synthesize diamond films at very low temperatures, however, their quality was inadequate due to the inclusion of nondiamond carbons. In order to improve the quality, we tried to increase the amount of hydrogen. Hydrogen ions are known to scavenge nondiamond carbons during crystal growth. Figure 6 shows the Raman spectra of films grown at 350°C and 3 Torr with three different ethyl alcohol flow ratios, 2, 1.4 and 1.2%. In this figure, the peaks around 1150 and 1480 cm^{-1} decrease with increasing hydrogen flow ratio. Thus, the improvement of quality is accomplished, although it is still not sufficient.

The SEM images of the surface view of two typical films deposited at 600 and 350°C are shown in Fig. 7. The film deposited at 600°C has crystalline habits, however, the crystals tend to become balllike with decreasing temperature. Furthermore, the particles become sparse, i.e., slower deposition rate with decreasing temperature. The deposition rate decreased from 930 to 280 A/h as the temperature decreased from 600 to 350°C , respectively.

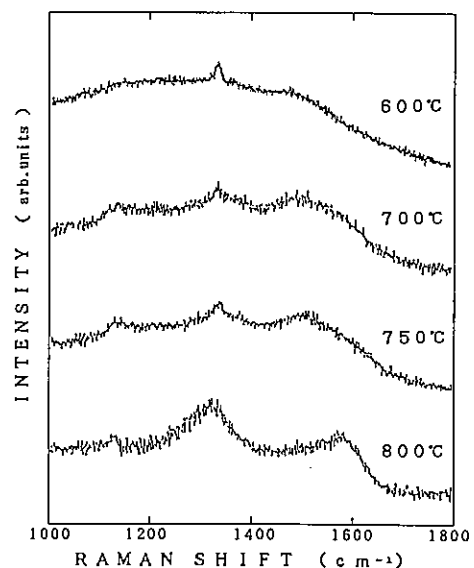


Fig. 5. Raman spectra for films prepared at high heating temperatures with ethyl alcohol of 2% and a gas pressure of 3 Torr.

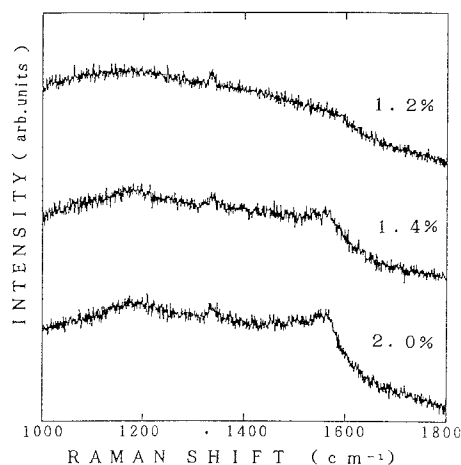


Fig. 6. Raman spectra for films prepared at three different ethyl alcohol flow ratios with a gas pressure of 3 Torr and a heating temperature of 350°C.

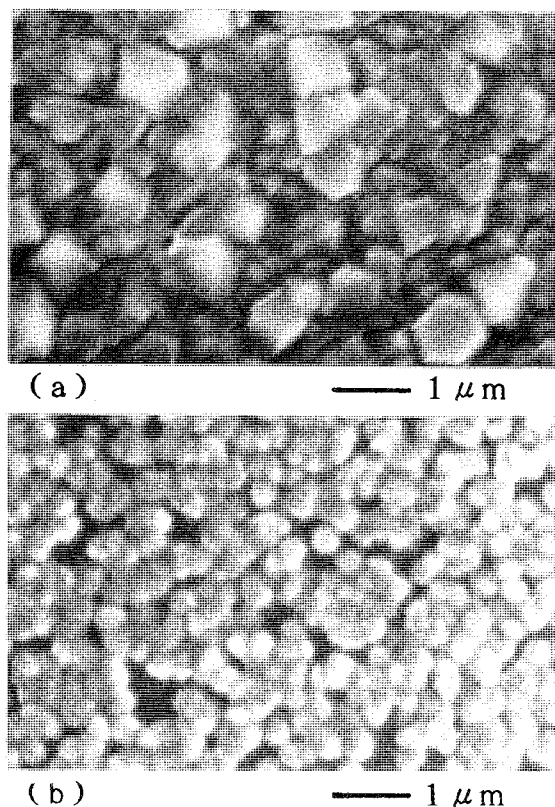


Fig. 7. SEM images for two typical films: (a) prepared at 600°C with ethyl alcohol of 2% and a gas pressure of 3 Torr, and (b) prepared at 350°C with ethyl alcohol of 1.2% and a gas pressure of 3 Torr.

Synthesis of diamond films by RF glow discharge was also conducted by Matsumoto.⁶⁾ He used an inductively coupled electrode in combination with higher pressure and higher RF power compared to the present case. In contrast to our results, the temperature necessary for diamond growth appears to be attained with higher pressure and RF power. For these conditions, he referred to an incorporation of silicon atoms caused by sputtering of the reaction tube.

Ordinarily, diamond synthesis is conducted by maintaining the substrate at a temperature above 700°C. The ideal temperature condition for various apparatuses is higher than 700°C. Lower-temperature deposition is

technologically important, and it becomes one of the main subjects in diamond synthesis. Low-temperature deposition was attempted by several investigators.⁸⁻¹²⁾ High-quality diamond film was grown at 430°C⁸⁾ and 600°C.¹²⁾ We synthesized graphite-free films at 550°C and diamond at temperatures as low as 350°C. Our work contrasts that of Liou *et al.*,⁸⁾ who reported that they deposited film at 365°C using bell-jar microwave plasma-enhanced CVD. The quality of their film is not unknown since they did not reveal the Raman spectrum for film deposited at 365°C, however, the film is believed to contain a fairly high amount of nondiamond carbons. The mechanism for low-temperature deposition in the present method is unclear. Uniform heating over the reaction gas and substrate may be responsible for the low-temperature deposition.

From the above results we conclude the following. Diamond films can be synthesized by a low-power RF glow discharge of ethyl alcohol and hydrogen gases using capacitively coupled electrodes when external heating is used in combination with the RF glow discharge. In this case, the desired conditions of the system are as follows: total gas pressure of 1~3 Torr, ethyl alcohol concentration of about 1~2%, and heating temperature of 550~600°C when the RF power is 500 W. The diamond grows at temperatures as low as 350°C, but the quality and growth rate of the film grown at 350°C are not sufficient at the present stage, and investigations into further improving outcome are under way.

Acknowledgments

The authors wish to thank Professors T. Shimizu and A. Morimoto for the use of the Raman spectrometer. This study is partly supported by a Grant-in-Aid from the Ministry of Education, Science and Culture (No. 03650009).

References

- 1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L183.
- 2) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: J. Cryst. Growth **62** (1983) 642.
- 3) K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. **50** (1987) 728.
- 4) K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino: Appl. Phys. Lett. **52** (1987) 437.
- 5) Y. Matsui, A. Yuuki, M. Sahara and Y. Hirose: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1718.
- 6) S. Matsumoto: J. Mater. Sci. Lett. **4** (1985) 600.
- 7) J. C. Angus and C. C. Hayman: Science **241** (1988) 913.
- 8) Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer and R. Messier: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 631.
- 9) W. L. Hsu, D. M. Tung, E. A. Fuchs, K. F. McCarth, A. Joshi and R. Nimmagadda: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2739.
- 10) Y. Liou, R. Weimer, D. Knight and R. Messier: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 437.
- 11) Y. Muranaka, H. Yamashita and H. Miyadera: J. Vac. Sci. & Technol. **A9** (1991) 76.
- 12) J. J. Chang and T. D. Mantei: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 1170.
- 13) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani and T. Akamatsu: Solid State Commun. **66** (1988) 1177.
- 14) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono and K. Matsumura: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2608.
- 15) I. Harada, Y. Furukawa, M. Tasumi, H. Shirakawa and S. Ikeda: J. Chem. Phys. **73** (1980) 4746.
- 16) I. Watanabe and K. Sugata: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 1397.