UDC 669.27 : 539.23 : 537 : 621.3.012

論文

61-A23

電子線を用いた CVD によって作製した ダイヤモンド薄膜の電氣的・物理的諸特性

正員 澤 邊 厚 仁 (青山学院大)

1. はじめに

ダイヤモンドの気相成長に関する研究は、1956 年にソビエトのデリヤギン氏⁽¹⁾やアメリカのエバーソール氏⁽²⁾が CVD 法によってダイヤモンドを成長させたものがその草分けと言える。成長のメカニズムに関しては不明な点が多いが、面白い現象であるために、それ以後、基礎および応用研究の両面から盛んに研究が行なわれるようになった。ダイヤモンドはそれ自体、非常に硬い、熱伝導が良い、高い電気絶縁性を持つ(特に最初の二点については、地球上のあらゆる物質のうちで一番高い値を示す)などの特殊な物性を数多く備えている。また天然のダイヤモンドの中には、不純物としてホウ素(B)やアルミニウム(Al)などを含有し、その結果、半導体特性を示すものが存在することも知られている。

以上のような特性を用いてダイヤモンドを機能材料とする場合、工具表面へのコーティング材、耐摩耗材、電子部品などの放熱、絶縁下地としての応用が考えられる。また気相成長によって薄膜を作製する場合は、成長の間に不純物のドーピングができるために、ダイヤモンド薄膜を半導体材料として使用する可能性もある。以上のようにダイヤモンドを薄膜として成長させると、広い応用の可能性が生まれてくる。そこでダイヤモンド薄膜の気相成長に関する研究が始まったわけであるが、この分野においては加茂氏らがマイクロ波プラズマ CVD 法を用いて、ダイヤモンド、シリコン(Si)、モリブデン(Mo)などの表面に再現性よくダイヤモンド薄膜を成長させている⁽³⁾⁽⁴⁾。

一方、アモルファス状カーボン*を主体とした薄膜(diamondlike-carbon, *i*-carbon, *a*: C-H film などと

呼ばれている)を機能材料として利用しようという研究も盛んに行なわれており、イオンビームを用いた方法⁽⁵⁾、RF 放電を用いた CVD 法⁽⁶⁾⁽⁷⁾、RF スパッタ法⁽⁸⁾⁽⁹⁾などによって作製されている。これらの膜は、高硬度(ビッカース硬度: 3,000~5,000)、高電気絶縁性($\sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)を備えており、下地材料をうまく選べばある程度の付着強度が得られ、また作製方法も容易なために、一部ではコーティング材として実用化されつつある。しかし、構造の不安定さから熱的には弱く、真空中でのアニールにより黒鉛化が起り、また半導体化することに関しても可能性があるか否かについて疑問な点が多い。今回は、結晶質ダイヤモンド薄膜についてのみ論ずるために、これらアモルファスカーボン主体の炭素膜については議論を行わない。

さきに述べたマイクロ波プラズマ CVD による方法においては、プラズマ中での反応によるため、浮動電位にある物体から膜内への不純物混入、また導波管の形状より放電領域が制限され、その結果、装置の大形化が困難であるといった問題点が残されている。著者らは、松本氏らによって提唱された熱フィラメント法⁽¹⁰⁾をもとに、下地表面に電子線を照射しながら CVD を行なう方法(電子線を用いた CVD 法, Electron Assisted Chemical Vapor Deposition: EACVD)を考案し、同方法によりダイヤモンド薄膜を SiC 焼結体表面に作製し、基礎的なデータをとった⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

本論文では、EACVD によって Mo, W, Ta などの金属表面と Si(100), SiC 焼結体の表面に作製した薄膜の結晶学的評価および膜中に含まれる不純物の同定に関する結果を報告する。また硬度、熱伝導率、比重など一般的特性および電気抵抗、絶縁耐圧、比誘電率、誘電正接などの測定結果について報告し、さきに述べた種々の応用例について、今回作製した薄膜が使用可能であるか否か検討を加える。またダイヤモンドの成長に関して、電子線照射の原料気体の分解、下地

Physical and Electrical Properties of Diamond Thin Films by Electron Assisted Chemical Vapor Deposition. By Atsuhito Sawabe, Member (Department of Electrical Engineering and Electronics, Aoyama Gakuin University).

澤邊厚仁: 正員, 青山学院大学理工学部電気電子工学科

*: その構造については不明な点が多い。

表面に対して与える影響について、熱フィラメント法によって作製したダイヤモンドとの比較を通じて考察を行なう。

2. EACVD 装置および実験方法

実際に薄膜の作製を行なった EACVD 装置の概略図を図 1 に示す。反応装置は容量約 50 l の高真空槽内に設置されており、雰囲気温度昇温用ヒータ、電子照射用タングステン製エミッタ、モリブデン製下地ホルダ、シリカ製ガス導入管、雰囲気温度測定用白金-白金ロジウム 13% 熱電対からなっている。原料ガスとしてはメタン (CH_4) と水素 (H_2) の混合ガスを用い、その流量はマスフローコントローラによって制御している。槽内の圧力は電離真空計およびダイヤフラムゲージによって測定している。反応中の雰囲気温度は上記熱電対で、またエミッタの温度はパイロメータにより測定する。反応中の下地温度は、熱電対による

図 1 EACVD 装置の概略図

Fig. 1. Schematic drawing of EACVD apparatus.

表 1 代表的実験条件

Table 1. Typical experimental conditions.

下 地	SiC, Si, Mo, WC, W, TiC, Al_2O_3
原料ガス	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$
反応中の圧力 (Torr)	40
メタン濃度 (vol. %)	0.5, 2
ガス流量 (SCCM)	40
雰囲気温度 ($^{\circ}\text{C}$)	550, 800
エミッタ温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1,850
反応時間 (h)	0.05~5
下地ホルダにおける電流密度 (mA/cm^2)	10
印加電圧 (V)	150

測定値に比べ、エミッタからの熱放散および下地表面への電子衝撃により高くなっていると思われる。

実験では、まず槽内を 10^{-6} Torr まで予備排気後、エミッタおよびヒータを所定の温度まで昇温し、その後 CH_4 と H_2 の混合ガスを導入する。ダイヤモンド薄膜は、原料ガスのエミッタ付近における熱分解および電子衝撃による分解により下地表面に成長させた。代表的な実験条件を表 1 に示す。このような条件で実験を行なうと装置内で放電が起こってもおかしくはない。実際に反応中に印加電圧を上昇させると電流密度も増加し、飽和状態にはならないため、少なくともエミッタ-下地間には電離気体が存在することがわかる。しかし、装置全体での放電は見られない。下地としては、Si, Mo, W, Ta, SiC 焼結体を用いた。これらの下地は前処理としてダイヤモンドペーストまたは立方晶窒化ホウ素を用いて、表面の研磨を行なっている。

作製した薄膜は反射形高速電子回折 (RHEED), X 線回折により結晶学的評価を行なった。表面状態は走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した。また、薄膜中に含まれるダイヤモンド以外の炭素については、ラマン分光によってその有無を調べ、水素の残留 (C-H 結合としての) は拡散反射赤外分光法によって調べた。電気的性質としては、作製した薄膜の電気抵抗、絶縁耐圧および比誘電率、誘電正接とこれらの周波数特性を測定した。一般的性質としては、これらのほかに熱伝導率、比重、硬度についても測定を行なった。また、CVD における電子線照射の薄膜成長に与える影響を調べるために、通常の熱フィラメント法によって製膜を行ない、EACVD による場合との比較を行なった。

3. 結果および考察

EACVD によって作製した薄膜の代表的 RHEED 像を図 2 に示す。作製条件は CH_4 濃度 2%, 雰囲気温度 550°C である。これより求めた面間隔と立方晶ダイヤモンドの粉末データとの比較を表 2 に示す。高次の回折まで良い一致を示している。消滅則により現われないはずの 222 面は 111 面から二次反射によっているものと思われる。

図 3 は SiC 焼結体表面に成長させたものの SEM 像である。(a) 図は熱フィラメント法、(b) 図は EACVD によるものである。作製条件は、両方とも CH_4 濃度 2%, 雰囲気温度 800°C , 反応時間 2 時間のものである。EACVD では数倍の成長速度が得られていることがわかる。また、Mo, W, Ta, Si などの下地表面に作製した場合も同様な結果が得られた。特に

Mo 下地表面へ CH_4 濃度 2%, 雰囲気温度 550°C で作製

図 2 EACVD によって作製した薄膜の代表的反射電子回折像

Fig. 2. Typical RHEED pattern of the deposited films formed by EACVD.

表 2 作製した薄膜と立方晶ダイヤモンドとの面間隔の比較 (ASTM カード)

Table 2. Observed interplanar spacings and reported values.

$d(\text{\AA})$	ダイヤモンド (ASTM 6-675)	
	$d(\text{\AA})$	hkl
2.06	2.06	111
1.26	1.261	220
1.06	1.0754	311
1.02	—	222
0.88	0.8916	400
0.80	0.8182	331
0.71	0.7280°	422
0.67	0.6864°	511, 333
0.62	0.6305°	440
0.59	0.6029°	531
0.55	0.5640°	620

格子定数 $a_0=3.567 \text{\AA}$ により計算

CH_4 濃度: 2%, 雰囲気温度 550°C, 反応時間: 15 分

図 4 EACVD によって Si(100) 上に成長した薄膜の SEM による断面像

Fig. 4. Cross-sectional views of the deposited films on Si(100) formed by EACVD.

Si(100) 上には、図 4 に示すように反応時間 15 分ほどで表面が平滑な連続膜が得られている。

次に、Mo 下地表面に EACVD によって作製した薄膜で、作製条件を変化させた場合の表面状態の SEM 像を図 5 に示す。(a) 図は CH_4 濃度 2%, (b) 図は CH_4 濃度 0.5% の場合で、その他の条件は雰囲気温度 550°C, 反応時間 1 時間である。 CH_4 濃度が少ないほうが表面の凹凸の激しいことがわかる。また (b) 図の晶壁のはっきりした粒子一つ一つは双晶を含む単結晶ダイヤモンドである。これらは両方とも RHEED では立方晶ダイヤモンドの回折像しか得られないが、ラマン分光法によって解析を行なうと、同図に示すように大きな差が得られる。同図(a)は図 5(a)と同じ試料であり、 CH_4 濃度 2% のものである。ダイヤモンドによるラマン線 ($1,333 \text{ cm}^{-1}$) は見られるが、 $1,100 \text{ cm}^{-1}$ および $1,500 \text{ cm}^{-1}$ 付近にも帯の広いピークがあり、ダイヤモンド構造以外の炭素が膜中に含まれていることを示している⁽¹³⁾。これらは主にアモルファス構造の炭素であると考えられる。一方、 CH_4 濃

(a) 熱フィラメント法によるもの (b) EACVD によるもの
どちらも CH_4 濃度 2%, 雰囲気温度 800°C, 反応時間 2 時間である

図 3 SiC 焼結体表面に成長した薄膜の SEM による断面像

Fig. 3. Cross-sectional views of the deposits on SiC.

(a) CH_4 濃度: 2% (b) CH_4 濃度: 0.5%
他の条件は, 反応時間: 1 時間, 雰囲気温度: 550°C

図 5 EACVD によって Mo 上に成長した薄膜の SEM 像

Fig. 5. SEM images of the deposited films formed by EACVD on Mo.

(a) CH_4 濃度: 2% [図 5 (a) と同試料]
(b) CH_4 濃度: 0.5% [図 5 (b) と同試料]

図 6 Mo 上に EACVD によって作製した薄膜のラマンスペクトル

Fig. 6. Raman spectra of the deposited films formed by EACVD.

度 0.5% のものは [図 5 (b) と同試料], ダイヤモンドのラマン線以外のものは観察できず, ダイヤモンド構造以外の炭素はほとんど含まれていないことがわかる。

また, 同じ試料について拡散反射形赤外吸収法によって, 薄膜の赤外吸収を調べた結果を図 7 に示す。メタン濃度 2% のものは [図 7 (a)] は, $2,960\text{ cm}^{-1}$ 付

(a) CH_4 濃度: 2% [図 5 (a) と同試料]
(b) CH_4 濃度: 0.5% [図 5 (b) と同試料]

図 7 EACVD によって Mo 上に作製した薄膜の赤外吸収スペクトル

Fig. 7. IR spectra of the deposited films formed by EACVD.

近に sp^3 結合の CH 伸縮振動による吸収帯が認められる (図中矢印の部分)。しかし, CH_4 濃度 0.5% の場合 [図 7 (b)] は, $4,000 \sim 2,400\text{ cm}^{-1}$ の範囲において何らの吸収も認められない。どちらの試料においてもダイヤモンドによる吸収は見られなかったが, これはダイヤモンドによる赤外吸収は二次項のものである

り、薄膜では非常に弱くなるためと考えられる。また図全体に見られる大きなうねりは、拡散反射形赤外吸収のために、薄膜表面と Mo 下地の反射光どうしの干渉によるものである。以上のように、回折的にはダイヤモンドと言いつけるものでも、他の解析法を用いれば無定形炭素の混入や水素の膜中への残留が観察される場合がある。最適条件 (CH_4 濃度 0.5%) で作製したダイヤモンド薄膜は、図 5 (b)、図 6 (b) に示されるように粒径数 μm の単結晶粒子 (双晶などを含んでいる) の集合体であり、表面は非常に粗い。粒子どうしの接合も悪く、電子素子の放熱・絶縁下地などへの応用には不適当である。

現在は CH_4 濃度 2% で作製した表面の平滑な膜のほうで、無定形炭素の含有や水素の残留は見られるが、硬さを必要とするものの表面へのコーティング材として、また放熱・絶縁下地材料として応用の可能性があると言いつける。そこで Mo 下地表面に、 CH_4 濃度 2% で作製した薄膜の基礎電気特性および一般的物性の測定を行なった。

図 8 に電流・電圧特性の測定結果を示す。測定用電極として薄膜表面にサンドイッチ構造となるように Au 電極を蒸着した。ガードリングは使用していない。この結果より、平均膜厚 $5\mu\text{m}$ 、表面積 25mm^2 において、この膜の抵抗率は約 $4 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ である。また絶縁耐圧は同じ膜厚の試料において約 300 V であり、これは約 $6 \times 10^7 \text{V/m}$ の電界強度に相当する。

次に、上記ダイヤモンド薄膜の比誘電率-周波数特

作製条件は、 CH_4 濃度：2%，雰囲気温度：550°C

図 8 EACVD によって Mo 上に作製した薄膜 (平均膜厚： $6\mu\text{m}$) の V-I 特性

Fig. 8. V-I characteristic of the deposited films on Mo formed by EACVD.

図 9 Mo 上に EACVD により作製した薄膜の比誘電率-周波数特性 (図 8 と同試料による)

Fig. 9. The values of relative dielectric constant of the film on Mo formed by EACVD as a function of frequency (The same specimen as Fig. 8).

性を図 9 に示す。相対湿度 0% (乾燥窒素) 雰囲気中においてはほとんど変化は見られないが、相対湿度 95% 雰囲気中では多少の変化は見られる。これは膜内に取込まれた水分子によるものと考えられる。相対湿度 0% 中においても、天然ダイヤモンドの比誘電率 (5.7) に比べ 0% 中にて少し大きい値であるのは、ダイヤモンド以外の炭素 (主に sp^2 構造を持つグラフィティッ

図 10 Mo 上に EACVD により作製した薄膜の誘電正接-周波数特性 (図 8 と同じ試料による)

Fig. 10. The values of $\tan \delta$ of the film on Mo formed by EACVD as a function of frequency (The same specimen as Fig. 8).

表 3 EACVD によって作製したダイヤモンド薄膜の一般的性質 (天然ダイヤモンドとの比較)

Table 3. Properties of diamond thin films formed by EACVD compared with the values of natural diamond.

	A	B	測定方法
熱伝導率 (W/mK)	1,100	1,000 °(2,000)	AC カロリメトリ
抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$\sim 10^{13}$	$> 10^{14}$	V-I 特性
比重	2.8	3.51	比重ガラス
ピッカース硬さ (kg/mm ²)	10,000	7,000~ 10,000	マイクロピッカース法 (荷重: 500 g)

A: EACVD により作製したダイヤモンド {CH₄ 濃度: 2%
雰囲気温度: 550°C

B: 天然ダイヤモンド (I 型)

°: 天然ダイヤモンド (IIa 型)

クカーボン) が混入しているためであり, その含有率は膜全体の 5% ほどであると考ええる。また, これらの導電性炭素はダイヤモンド粒子の粒界に存在すると考えられる。

図 10 は, 作製した薄膜 (図 8, 図 9 と同試料) の誘電正接-周波数特性である。以上の結果より, 作製した薄膜は高い電気抵抗および絶縁耐圧を示し, ピンホールも少ないと考えられる。

この膜の一般的物性を測定した結果を天然ダイヤモンドと共に表 3 に示す。気相からダイヤモンド薄膜を成長させる場合, 予備排気を十分に行なえば, 作製する膜中に窒素が取込まれる可能性は少なくなり, その結果 IIa 形ダイヤモンド (一番純度の高い種類) の成長が予想される。しかし, 作製した膜の熱伝導率は I 形とほぼ等しい値を示しており, これは膜中に含まれる無定形炭素の存在によるものと考えられる。比重は天然ダイヤモンドの 8 割程度の値であるが, これは通常の気相成長膜の値に比べると良い値と思われる。ピッカース硬さはほぼ天然ダイヤモンドと同等の値を示し, 硬度に関しては無定形炭素の影響はほとんど見られないようである。

4. 結 論

電子線を用いた CVD によって主に金属下地表面にダイヤモンド薄膜を成長させた。この方法を用いれば, 膜の成長速度が速く, また平滑な膜が再現性よく得られることがわかった。作製した薄膜はわずかに無定形炭素を含んでいるが, 高い絶縁性や天然ダイヤモンドに近い比誘電率, 硬度, 熱伝導率を有している。また, 下地に対する付着力も強いので, 切削工具へのコーティング材, 耐磨耗材および電子素子の絶

縁・放熱下地としての応用には十分可能性があると考えられる。

しかし膜の純度を上げようとすると, 膜の表面の凹凸が激しくなり, その結果, 連続膜としては質の悪いものになってしまう。異種下地へのエピタキシャル成長が可能になれば, 単結晶に近い表面が平滑な薄膜が得られるものと思われる。現在のところダイヤモンド以外の下地表面へのエピタキシャル成長は不可能である。この課題が克服できれば, ダイヤモンド薄膜半導体の実現が可能であると思われる。また, 作製した膜の光導電性の測定については, バンドギャップの測定と共に現在検討を加えている。

最後に, 本研究は青山学院大学理工学部 犬塚研究室において行なわれたものであるが, 実験および本論文の執筆にあたり有益な御助言を賜った犬塚直夫先生に感謝の意を表します。また, 比誘電率, 誘電正接の測定の際に御助力いただいた協栄プラスチック工芸社の鈴木一博氏に感謝の意を表します。

(昭和 60 年 8 月 5 日受付, 同 60 年 10 月 25 日再受付)

文 献

- (1) B. V. Spitsyn & B. V. Derjaguin: USSR Inv. Certif., No. 339134 (1956).
- (2) W. G. Eversole: U.S. Patent, No. 3030187, 3030188 (1958)
- (3) M. Kamo, et al.: "Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma", *J. Cryst. Growth*, **62**, 642 (1983)
- (4) 加茂・佐藤・瀬高: 「マイクロ波放電プラズマ法によるダイヤモンドの気相合成」, 日本化学会誌, p. 1642 (昭 59)
- (5) C. Weissmantel, et al.: "Preparation of hard coatings by ion beam method", *Thin Solid Films*, **63**, 315 (1979)
- (6) H. Vora & T. J. Moravec: "Structural investigation of thin films of diamondlike carbon", *J. Appl. Phys.*, **52**, 6151 (1981)
- (7) J. Holland & S. M. Ojha: "Deposition of hard insulating carbonaceous films", *Thin Solid Films*, **38**, L-17 (1976)
- (8) T. Miyasato, et al.: "Preparation of *sp*³-rich amorphous carbon film by hydrogen gas reactive RF-sputtering of graphite, and its properties", *Japan J. Appl. Phys.*, **23**, L 234 (1984)
- (9) A. Hiraki, et al.: "Tetrahedral carbon film by hydrogen gas reactive r.f. sputtering of graphite onto low temperature substrate", *Solid State Commun.*, **50**, 713 (1984)
- (10) S. Matsumoto, et al.: "Vapor deposition of diamond particles from methane", *Japan J. Appl. Phys.*, **21**, L 183 (1982)
- (11) A. Sawabe & T. Inuzuka: "Growth of diamond thin films by electron assisted chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 146 (1985)
- (12) A. Sawabe & T. Inuzuka: "Growth of diamond thin films by electron assisted chemical vapor deposition and their characterization", *Thin Solid Films*, **137**, 89 (1986)
- (13) ダイヤモンドに関する研究: 無機材質研究所研究報告書第 39 号, p. 50 (昭 59)