プラズマジェット CVD ダイヤモンド膜形成におよぼす非ダイヤモンド質の影響

松本 史朗^{☆1}, 加藤周一郎^{☆1}, 富井 洋一^{☆2}

^{☆1} ㈱日本アルミ, 〒532 大阪市淀川区三津屋北2-15-28.

^{☆2} 京都大学工学部, 〒606-01 京都市左京区吉田本町.

Effect of Non-diamond Material on the Diamond Film Formation by Plasma Jet CVD

Fumio Matsumoto^{☆1}, Syuichiro Kato^{☆1} and Yoichi Tomii^{☆2}

^{☆1} Technical Development Department, Nippon Aluminium Co., Ltd., 2-15-28 Mituyakita Yodogawa-ku, Osaka 532.

^{☆2} Department of Metal Science and Technology, Kyoto University, Yoshida Sakyo-ku, Kyoto 606.

Received September 9, 1992

A chemical vapour deposited diamond film was grown on a SiC substrate by the plasma arcjet method. The deposited film was circular and appeared to be radially zoned by visual examination. Microfocus Raman spectroscopy was used to examine the radial compositional variation of the film and SEM was used to examine the surface morphologies corresponding to the various zones. Raman spectra showed that the composition varied from graphite to diamond while being hydrogenated carbon. SEM observation showed that amorphous carbon was hydrogenated into hydric carbon, and that included a microcrystalline diamond and prevented the growth of the diamond. As a result, a microcrystalline diamond film zone was produced between graphite zone and polycrystalline diamond zone. The structure and indentation hardness of the microcrystalline diamond film were investigated by TEM observation and micro-Vickers, and also the effect of the microcrystalline diamond film on the overlapped diamond film was investigated by SEM, XRD, Raman spectroscopy. The results were as follows.

(1) The hydric carbon in microcrystalline diamond film looked the matrix material that surrounded the single crystalline diamond of 10-20nm size by TEM bright-field image and TED pattern.

(2) The micro-Vickers hardness of the microcrystalline diamond film was 82 GPa with a load of 9.8N at room temperature. The indentation was characteristic of amorphous structure.

(3) The overlapped diamond film on the microcrystalline diamond film layer exhibited flat surface and good crystallinity.

1 緒 言

天然のダイヤモンドには単結晶型と細かな結晶間を不純物（特にアパタイト等）で連結している多結晶型があり、工業用としても用途に応じて使い分けられてきた。一方、人工的には高圧合成法が主流となり、工業用ダイ

ヤモンド分野で確固たる地位を築いているが、これら高圧合成ダイヤモンドにもサブミクロン以下の均一粒子は得られにくい、膜状にするにはバインダーが不可欠等の問題点がある。そこで気相合成法にて、原料ガスの過飽和度¹⁾、基板の制御²⁾等により得られる粒状

あるいは膜状ダイアモンドについて検討を行ってきた。今回、さらに天然ダイアモンドでは不純物に相当する気相合成時の非ダイアモンド質の実態およびダイアモンド質との関わりを調べたので報告する。

2 実験方法

Fig.1 に実験装置の模式図を示す。プラズマアークジェットに CH_4 濃度5%の原料ガスを投入し、放射状の温度分布とそれに対応する CH_3 /Hラジカルの組成分布をもつプラズマ照射により約 $\phi 10\text{mm}$ の目視にても確認できる同心円状の領域分布をもつ膜をSiC 基板上に形成した。基板の温度分布は基板裏面より2mm 離れた基板ホルダーに固定されたK-熱電対により、プラズマの温度分布はビデオの画像をSONY VIDEO-DIGITIZER HBI-V1 でデジタイズして得られた図形パターンによって測定した。つぎに試料を動かすことによりセンターを2.5mm ずらし、重ね合わせた2 層目成膜に及ぼす第1 層中の非ダイアモンド質の影響を調べた。実験条件をTable 1 に示す。膜の分析には微小ラマン分光、XRD、SEM、TEM、マイクロビッカース硬度測定等を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 プラズマ雰囲気観察

基板上に照射されたプラズマの温度分布をビデオ像の256 色表示でデジタイズして得られた図形パターンと目視にて確認できた膜の模式図をFig.2 に示す。これから形成された膜の半径とプラズマアークジェットの半径($r=5\text{mm}$)およびそれらの中心がほぼ一致していることが分かる。プラズマの分割された各温度領域では、C、H 系の熱平衡が成立しているものと考えられ、そこに存在している各励起種および分子の詳細については前報³⁾で

述べたのでここでは省略する。熱電対による基板温度測定から膜の中心が最も高温(1123K)であり、周辺とは約150Kの温度差が認められた。このようなプラズマ雰囲気と基板温度の変化により析出膜に同心円状の領域分布が生じたと考えられる。

Table 1 Experimental condition.

Substrate	SiC
Plasma gas	$\text{H}_2 + \text{Ar}$ 40(l/min)
Reactant gas	CH_4 / H_2 5% 8(l/min)
Substrate Temp.	973-1123 (K)
Total gas press.	16-19 (kPa)
Arc Amp., Volt	40-60(A), 60-80(V)

H^{*} (Atomic hydrogen)

Fig.2 Schematic illustration of plasma-jet and the deposited film.

3.2 微小ラマン分光分析

Fig.3 に第1 層目形成膜の半径方向の微小ラマンスペクトル変化を示す。 $r=5\text{mm}$ の領域(1)1360 cm^{-1} の不規則性グラファイト、1600 cm^{-1} のグラファイト、1520 cm^{-1} 付近に帰属するポリアセチレン⁴⁾と思われるピークが見られた。 $r=4-5\text{mm}$ の領域(2)1450-1650 cm^{-1} にアモルファスカーボンと思われるブロードなピークが見られた。またそこから約10 μm 離れた所(3)1333 cm^{-1} にシャープなダイアモンドのピークとなだらかなアモルファスカーボンと思われるピークをもつものが見られた。 $r=3.5-4\text{mm}$ の領域(4) 水素化カーボンのなだらかなピーク、 $r=2.5-3.5\text{mm}$ の領域(5) 水素化カーボンとそれに隠蔽されたブロードなダイアモンドのピークが見られた。 $r=0-2.5\text{mm}$ の領域(6) シャープなダイアモンドのみのピークが見られた。

Fig.1 Schematic illustration of plasma-jet CVD process.

Fig. 3 Raman spectra of the radial compositional variation on the diamond film.

3.3 析出物のSEM 観察

Fig. 3 の(1)~(6) のラマンスペクトルに対応した析出物のSEM 写真をFig. 4 に示す。(1) はグラファイトの膜状の堆積物と思われる。(2) はSiC 上に堆積したアモルファスカーボンがひげ状に成長した状態である。これは原子状水素がアモルファスカーボンと反応し水素化カーボンを形成している過程⁵⁾と考えられる。(3) は(2) から約10 μ m離れた個所で単結晶ダイヤモンド粒がアモルファスカーボンの上に析出した状態である。(4) は水素化カーボン粒が幾層にも堆積している様子であり、(5) はそれらが膜状化したものと考えられる。後述この領域のTEM 観察から内部に結晶性の良い微結晶ダイヤモンド粒が多数含まれていることが認められた。このように水素化カーボンが粒状化しやすく、しかもダイヤモンドを取り込みやすい特性はダイヤモンドの成長を阻止し、微結晶ダイヤモンド膜を形成するための要因と考えられる。(6) は結晶性の高い、表面(100)面でおおわれたダイヤ

Fig. 4 SEM photographs showing the surface morphology of each zone corresponding to Raman spectra in Fig. 3.

Fig. 5 SEM photographs showing changes of hydric carbon by the heat-damage (scanning time) of SEM. (a) whisker-like hydric carbon, (b) film-like hydric carbon.

モンドのみの膜である。ここで水素化カーボンの特性を示すものとしてSEM 観察時の高加速電子プローブ(25kV)の照射による熱的感受性をFig. 5 に示す。(a) ではひげ状に伸びた水素化カーボンが照射時間に依存して縮退していくのが分かる。(b) は微結晶ダイヤモンド膜を鏡面研磨したもので、中に含まれる水素化カーボンがやはり熱的な影響で分解されていくものと考えられる。

3.4 微結晶ダイヤモンド膜

Fig. 6 に第1層目膜の微結晶ダイヤモンド領域のTEM 像およびTED パターンを示す。TEM の明視野像からは矢印で示すような格子縞間隔0.21nm, 結晶子サイズ10~20nm のダイヤモンド粒が散在し、それを取り囲むようにリボン状の非晶質らしきものが見られた。制限視野TED パターンからは微結晶化を示す回折リングと単結晶性を示す回折斑点が見られた。つぎに微結晶ダイヤモンド膜を鏡面研磨し、マイクロビッカース硬度測定を行った結果、荷重9.8Nで82GPa の値が得られた。これは天

Fig. 6 Transmission electron micrograph and diffraction pattern of microcrystalline diamond film zone.

Fig. 7 SEM photograph of the Vickers indentation in microcrystalline diamond film zone.

然ダイヤモンドと同等の値であった。また、測定後のマイクロビッカース硬度計の圧痕周辺部にFig. 7 に示すようなvein状パターンが見られることから微結晶粒ダイヤモンドをとりかこむものは非晶質である⁶⁾と判断される。

3.5 非ダイヤモンド質の第2層目膜への影響

プラズマアークジェットの中心を2.5mm ずらし、第2層目膜を重ね合わせることににより、第1層目膜

Fig. 8 Cross sectional morphology and Raman spectra of the second pass films(a)on the graphite and amorphous carbon layer,(b)on the microcrystalline diamond layer,(c)on the polycrystalline diamond layer.

(a) グラファイト, アモルファスカーボン領域($r=4\sim5\text{nm}$), (b) 微結晶ダイヤモンド領域($r=2.5\sim4\text{nm}$) および (c) 多結晶ダイヤモンド領域($r=0\sim2.5\text{nm}$) の第2層目膜に及ぼす影響を調べた。Fig. 8 に観察箇所およびその箇所の断面モルフォロジーと表面のラマンスペクトルを示す。グラファイト, アモルファスカーボン領域を下地とした部分の断面モルフォロジーは膜との界面に間隙がみられ, 膜質も不均一であった。これは界面に介在した非ダイヤモンド質が密着性を阻害し, その後の結晶成長に影響したためと考えられる。微結晶ダイヤモンド領域を下地とした部分は膜表面が平坦で, しかも空隙のない緻密な膜質を示していることが分かる。多結晶ダイヤモンド領域を下地とした部分は第1層目の多数の柱状の結晶が第2層目膜質においてはおおきくひとつに結合したように見られる。つぎにこれら2層目膜のラマンスペクトルからは 1333cm^{-1} のダイヤモンドピークの半値幅がグラファイト, アモルファスカーボン下地が 10cm^{-1} , 微結晶ダイヤモンド下地が 7.5cm^{-1} , 多結晶ダイヤモンド下地が 10cm^{-1} であり, 微結晶ダイヤモンド下地が最も高結晶性であることが分かる。またこの膜表面のXRD分析から(220)面の優先配向成長を示した。

4 まとめ

プラズマアークジェット法で得られるダイヤモンド・非ダイヤモンド膜の析出物を明らかにし, それらの生成機構および特性について以下に示す基礎的知見を得た。

(1) 析出膜は円形で放射状にグラファイト, アモルファスカーボン, ダイヤモンドまでの炭素の構造変化と種々の炭化水素化合物が見られた。

(2) アモルファスカーボンは原子状水素と反応して水素化カーボンを形成すると考えられる。水素化カーボンはダイヤモンドの結晶成長を停止させ, 微結晶からなるダイヤモンド膜を形成するものと考えられる。

(3) 微結晶ダイヤモンド膜は数10nmサイズの単結晶ダイヤモンドとそれを取り囲む非晶質の水素化カーボンから構成されていると考えられる。

(4) 微結晶ダイヤモンド膜を下地層としてその上に形成されたダイヤモンド膜は高結晶性で, しかも表面が平坦であった。

文 献

- 1) 松本史朗, 加藤周一郎, 富井洋一: 粉体および粉末冶金協会講演概要集平成三年度秋季大会(1991)166.
- 2) 加藤周一郎, 松本史朗, 富井洋一: 粉体および粉末冶金協会講演概要集平成二年度春季大会(1990)58.
- 3) 松本史朗, 加藤周一郎, 富井洋一: 粉体および粉末冶金, 39(1992)910.
- 4) 佐藤進, 渡辺博, 高橋勝緒, 岩木正哉: 粉体および粉末冶金, 38(1991)418.
- 5) 早大大学院理工学研究彙報第38号(1991)134.
- 6) 山内勇, 大中逸雄, 小柴恵一: 日本金属学会誌, 56(1992)658.