研 究

直線状 TaC フィラメントを使った熱フィラメント CVD 法による
大面積基板へのダイヤモンドの合成筒本 隆博^{☆1}, 竹平 勝臣^{☆2}^{☆1} 広島県立西部工業技術センター, 〒737-0004 呉市阿賀南 2-10-1.^{☆2} 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻, 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1.

Diamond Deposition on Large-area-substrate by Hot-filament CVD using a Straight-TaC-filament

Takahiro Tsutsumoto^{☆1} and Katsuomi Takehira^{☆2}^{☆1} Western Industrial Research Institute of Hiroshima Prefecture, 2-10-1 Agaminami, Kure, Hiroshima 737-0004.^{☆2} Division of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashihiroshima 739-8527.

Received April 25, 2001

SYNOPSIS

Diamond was deposited on a large-area substrate (SiAlON: 100×30×5 mm, deposition surface: 100×30 mm) by hot-filament CVD with using a straight 140mm-long TaC filament under H₂-3%CH₄ at 25 Torr for 130 min, and the morphology, quality and thickness of the film were examined by SEM and Raman spectroscopy. No tension was applied to the filament during heating up to 2600°C for diamond deposition and no visible deformation of the filament after deposition was observed. The deposited film showed the clear facet and Raman peak of diamond all over the deposition surface. Uniformity of film thickness is good in the longitudinal direction of the filament but poor in the transverse direction. Deposition rates were about 4 μm/h at the center nearest the filament and about 1 μm/h at the edge farthest from the filament.

KEY WORDS

diamond deposition, hot-filament CVD, large-area-substrate, TaC filament, film uniformity

1 緒 言

ダイヤモンドは、硬さ、光透過性、熱伝導性、耐磨耗性、半導体特性、耐食性などの点で他の物質が追従することのできない、優れた性質を持ち、機械材料、光学材料、電子材料など幅広い分野で応用が期待されている。気相からの合成技術¹⁾が開発されてから、特にその期待は大きくなったが、この技術が、工業分野で量産化技術として発展するためには、合成技術の大規模化が重要な課題である。

ダイヤモンドの気相合成法は、これまでに化学蒸着 (CVD) 法を中心としてさまざまな手法が考案されてきた。中でも熱フィラメント CVD 法は装置の構造が簡単で、大面積への合成に向いていると考えられてきた²⁾。しかし、一方で長時間の安定性や再現性に問題があり³⁾。その主要原因がフィラメント材料の炭化によるものである。

日本で最初にダイヤモンドの気相合成法が、無機材質研究所の Matsumoto ら⁴⁾によって発表されたが、そのときにはタングステン(W)線をコイル状にしたフィラメントが使用された。W は高い融点を持つため電球などに使用されている。しかし

ダイヤモンド合成雰囲気ではフィラメントであるタングステンが気相中の炭素を吸収して、より融点の低い炭化物を形成しながら割れを生じ⁵⁾、これが使用中のフィラメントの変形や断線の原因となる。そこで Matsubara ら⁶⁾は W に代わり Ta の使用を検討した。そして Ta が W に比べてフィラメントの変形がはるかに小さく、高温まで使用できることを示した。これは生成する Ta の炭化物が W の炭化物に比べてはるかに高い融点を持ち、耐高温変形性に優れるからである。しかしながら、Okoli ら⁷⁾は Ta が炭化物になるときわめて脆くなるという欠点も指摘している。一方著者⁸⁾は Ta フィラメントの脆化は Ta がすべて TaC に炭化した直後で最も顕著に表れるが、加熱時間をさらに延ばすとフィラメントの強度は改善されることを示した。しかしながら、完全に炭化させた TaC フィラメントによるダイヤモンド合成についての報告は極めて少ない⁹⁾。

そこで、本研究ではダイヤモンド合成雰囲気で安定な TaC フィラメントを用いた熱フィラメント CVD 法により大面積基板へのダイヤモンド合成を試み、その膜厚の均一性、膜質等を検討した。さらに、装置と大面積化について、他の手法と

の比較を行い、Taフィラメントを使用した場合の本手法の特長について述べる。

2 実験方法

本実験に用いた熱フィラメント CVD 装置内部の写真を Fig.1 に、装置の内部構造の概略図を Fig.2 に示す。ここで、反応ガスはフィラメントの上部から供給され、真空容器の後ろ側面から排気される。フィラメントは幅 2mm、厚さ 0.35 mm、長さ約 140mm の Ta 板を H_2 -3% CH_4 、25 Torr の雰囲気中、2400 ~ 2600°C で約 4 時間、通電加熱して炭化したものを用いた。

フィラメントは加熱、冷却時に膨張収縮する。この膨張収縮を解放するため、フィラメントと接続する電極の一端(左側)は長手方向にスライドする構造をとった。また、スライドを滑らかにするため可動電極の後部にリニアベアリングを取り付けた。さらに、可動電極と水冷銅電極部の間の電気的導通を高めるために、両者の間を銅線で接続した。

フィラメント炭化時およびダイヤモンド薄膜合成時のフィ

ラメント温度は二色温度計(チノ社製、IR-Q1C)を用いて測定した。基板温度は、合成用の基板の隣に置いた穴明け Si_3N_4 チップに K 種熱電対を差し込んで測定した。合成用の基板として、大きさが 30mm×100mm×5mm の SiAlON セラミックス板を使用した。成膜時のダイヤモンドの核生成密度を高めるために、合成面である 30mm×100mm の面を粒径約 0.1 μm のダイヤモンドパウダーをこすり付け、傷つけ処理した。

基板を所定の基板温度まで加熱するために、フィラメントからの加熱以外に外部加熱を併用する場合がある。しかし、本実験では、フィラメント温度が高いので、フィラメントのみで基板加熱を行った。基板は厚さ 10mm の銅板の上に置き、その下に Si_3N_4 チップを置いて、水冷基板ホルダとの間に空隙を形成させた。この処置により、基板ホルダからの冷却が緩和され、所定の基板温度まで加熱することができた。Table 1 に本実験のダイヤモンド成膜条件を示す。

成膜後のダイヤモンド薄膜のモルフォロジーと膜質を調べるために、基板表面の各部分を走査電子顕微鏡(SEM: JEOL, JSM820)により観察し、ラマン分光分析装置(SPEX 社製, Triplemate-21 system, 波長 514.5 nm, レーザー出力: 200 mW, 測定スポットサイズ: 1 μm 以下)によりラマン測定を行った。その後、基板をダイヤモンド砥石で切断し、膜断面の SEM 観察を行ない、膜厚を測定した。

Table 1 Conditions for diamond deposition.

Reaction gas	H_2 -3% CH_4
Pressure	3.3 kPa (25 Torr)
Gas flow rate	300 sccm
Filament-substrate distance	7 mm
Substrate temperature	800°C
Filament temperature	2600°C
Deposition time	130 min

Fig.1 Inside view of apparatus for diamond deposition (① Gas inlet, ② Filament, ③ Substrate, ④ Water-cooled electrode rods, ⑤ Pyrometer for measurement of filament temperature).

Fig.2 Schematic diagram of inside structure of apparatus in Fig.1.

3 実験結果および考察

3.1 フィラメントの耐熱性

一般に直線状のフィラメントを使用する場合、加熱中に自重で変形するので、これを防ぐためにフィラメントに張力を加えたり²⁹⁾、上向きに湾曲させたりする方法¹⁰⁾が検討されている。本研究では、帯状のフィラメントの幅方向を垂直方向にする配置をし、自重によりフィラメントに発生する曲げ応力を低下させる工夫をした。その結果直線状の帯状フィラメントに張力をかけない状態で2600°Cという高温に加熱して合成を行っても、自重によるフィラメントの変形は全く認められなかった。これはTaCが3985°Cと、Wの3380°Cをはるかに超える融点を持ち、ダイヤモンド合成雰囲気中では化学変化しないためである。

本研究ではTaCフィラメントはTaを炭化して作成したが、帯状フィラメントの場合、TaC粉末から焼結、切断することにより作成する方法⁸⁾も有効である。さらに、WやTaなど金属フィラメントを最初を使用する場合、フィラメントが炭素を吸収し、ダイヤモンドの合成しない潜伏期間が現われる。このため、ダイヤモンドの合成を行う前にあらかじめフィラメントを炭化させる処理が行われている^{5,10)}が、TaCフィラメントではその処理が不要である。

3.2 膜のモルフォロジー

Fig.3に合成後の基板表面を示す。合成後フィラメント直下の基板表面は帯状に色の濃い部分が現れた。後で述べるように、これはフィラメントからの距離が近いためにできた、膜の厚い部分である。走査電子顕微鏡(SEM)による観察を行った基板位置は、Fig.3に示すように基板の左上端を原点として、長手方向をx、幅方向をyとした。

Fig.4に各位置のダイヤモンド薄膜表面のSEM写真を示す。これより、基板端部(y=0mm, 30mm)でわずかに完全な膜になっていない部分があるものの、ほとんどすべての位置においてダイヤモンド特有の自形を持つ膜が得られた。また、フィラメント直下のy=15mmに近づくに従って、結晶粒が大きくなっていることがわかる。一方長手方向(y方向)に対しては結晶粒の大きさはほぼ均一であった。

Fig.5に各位置でのラマンスペクトルを示す。すべての位置のスペクトルにおいて、ダイヤモンドを示す1333 cm^{-1} の鋭いピークと、無定形炭素を示す1550 cm^{-1} および1300 cm^{-1} 付近のブロードなピークが認められた¹¹⁾。これは基板全面にわたって

Fig.3 Outlook of the substrate (100×30×6 mm³, SiAlON) after deposition of diamond film.

ダイヤモンドと無定形炭素の成分を含む膜が得られていることを示している。ただし、ピークの強度はフィラメント直下(y=15mm)の中央部から離れるに従って低くなった(Fig.5(a), (b)).一方長手方向に対してはほぼ同様のダイヤモンドと無定形炭素のピーク強度を示していることから(Fig.5(c)),膜質は長さ10cmの範囲でほぼ均一であることがわかる。一般的に膜厚が大きいほどダイヤモンドの結晶粒が大きくなり、それにつれてダイヤモンドのピークは強く鋭くなる。膜の厚いフィラメント直下の中央部では、表面のダイヤモンドの結晶粒も大きく、そのためにラマンのピーク強度が増大したと考えられる。

3.3 成膜速度と膜厚の均一性

Fig.5と6に膜の断面のSEM写真を示す。断面に見られるダイヤモンドの構造は柱状晶である。膜厚はy方向に対してはフィラメント直下の中央部(y=15mm)で最も大きく、ほぼ10 μm となった。一方x方向に対しては、端部(x=0, 100mm)で少し大きくなっていることを除いて、ほぼ均一な厚みの膜が得られた。

ここで膜厚から成膜速度を計算すると、フィラメント直下の中央部(y=15mm)でほぼ4 $\mu\text{m}/\text{h}$ となった。さらに長手方向端部のx=0, 100mmの所では、5 $\mu\text{m}/\text{h}$ を越える成膜速度となった。このように高い成膜速度が得られたのはフィラメント温度を2600°Cという高温にしたからと考えられる⁹⁾。しかしながら、成膜速度はフィラメント直下から離れるに従って急速に減少した。これはフィラメントと基板の間の距離が大きくなり、ダイヤモンド合成のための活性種と原子状水素が減少することが原因であると考えられる。このため、膜厚はx方向(フィラメントの長手方向)では比較的均一であるが、y方向では不均一となる。y方向の膜厚を均一にするには、基板自体をフィラメントに対し直角方向(y方向)に往復運動させる動的熱フィラメントCVD法¹²⁾や、複数のフィラメントを使用すること^{9,13)}が有効であると考えられる。

Fig.4 SEM images of diamond film surface as functions of x and y.

Fig.5 Raman spectra of diamond film as functions of y-axes, (a) and (b), and x-axes, (c).

Fig.6 Cross section of film as the functions of y at x=50 mm, (a), and x at y=15 mm, (b).

3.4 他の手法との比較

Table 2に各種CVD法による大面積基板へのダイヤモンド合成例の比較を示した。

現在マイクロ波プラズマCVD法が300cm²という最も大きな面積に、6kWのマイクロ波出力の装置を用いて10μm/hの最高の成膜速度を達成している¹⁴⁾。プラズマを用いる場合、成膜面積を広げるには、さまざまな工夫をしてプラズマ領域を広げる必要がある。マイクロ波プラズマCVD装置の場合、磁界を利用したり¹⁵⁾、真空容器内に多数のアンテナを設置しプラズマを発生させたりする方法¹⁶⁾が検討されている。また、直流アークプラズマトーチを用いる方法では、磁界を利用して、アークプラズマを回転させる方法が検討され、最大で直径110mmもの面積にダイヤモンドを合成している¹⁷⁾。しかしながらこれらの方法は、単純にプラズマ発生源である電源の

Table 2 Comparison of method for large-area diamond deposition.

Method	Deposition area	Deposition rate	Thickness uniformity	Ref.
Hot filament CVD (dynamic)	6 × 3.5cm ²	0.6~0.8 μm/h	good	4)
	φ7.6cm	1~1.5 μm/h**	good	11)
	10 × 3cm ²	0.5~4 μm/h	good (x-axis) no good (y-axis)	This work
Microwave Plasma assisted CVD	300cm ²	~10 μm/h	?	2)
	(40 × 46cm ²)*	-----	-----	16)
DC arc plasma-jet CVD	φ 6~11cm	40 × 50 μm/h	-----	17)

* Hydrogen plasma area.

** estimated from laser diffraction data.

数を増やして大面積化を行おうとすると磁界や電界が相互に影響するので、成膜面積をさらに広げることは容易ではない。

一方熱フィラメントCVD法は、フィラメントの本数を増やしたり、基板を移動させたりすることで、比較的容易に成膜面積を広げることができる。また、フィラメント温度を高めると同時にフィラメント-基板距離を近づけることで成膜速度を高めることも期待できる¹⁸⁾。Wフィラメントでは、フィラメントの炭化とともにフィラメントが変形して、基板に接触する危険性があることから、フィラメントと基板の距離をある程度大きくする必要がある。また、フィラメントがたれないように張力を加えた場合でも、炭化によるフィラメントの断線が問題となり、長時間の連続使用には耐えない。一方TaCフィラメントは、2600°Cという高温で使用してもほとんど変形しないことから、本実験条件である7mmという基板-フィラメント間距離をさらに小さくして使用することも可能で、これによりさらに成膜速度を高めることが期待できる。また、ダイヤモンド合成時の炭化雰囲気においてTaCは化学的に安定であるため、雰囲気調整の誤りによる脱炭、酸化、不慮の接触等による断線の事故がない限り、繰り返し長時間使用できる。

4 ま と め

Taを炭化して作成した直線状のTaCフィラメントを使用した熱フィラメントCVD法により、100mm×30mmのSiAlONの基板表面にダイヤモンド合成を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) フィラメントに張力をかけずにダイヤモンド合成中2600°Cの高温に加熱したにもかかわらず、自重による変形は認められなかった。
- (2) 基板全面にわたりダイヤモンドの自形とラマンピークを示す膜が得られた。
- (3) 膜厚はフィラメント直下の中央部で最大となり、フィラメントから端部に近づくに従って急速に減少したが、フィラメントの長手方向であるx方向ではほぼ均一となった。
- (4) 膜厚より計算した成膜速度は、フィラメント直下のy方向中央部で約4 $\mu\text{m/h}$ 、y方向端部で約1 $\mu\text{m/h}$ となった。

文 献

- 1) S.Matsumoto, Y.Sato, M.Tsutsumi and N.Setaka: "Growth of diamond particles from methan-hydrogen gas", *J. Mater. Sci.*, **17**(1982)3106-3112.
- 2) F.Jasnsen, M.A.Machonkin and D.E.Kuhman: "The deposition of diamond films by filament techniques", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**(1990)3785-3790.
- 3) 加茂睦和: "ダイヤモンドの気相合成", *日本金属学会会報*, **28**(1989)483-492.
- 4) 鈴木寿, 松原秀彰, 堀江則俊: "熱フィラメント法によるダイヤモンド合成時におけるタングステン・フィラメントの炭素吸収", *粉体および粉末冶金*, **33**(1986)281-285.
- 5) H.Matsubara and T.Sakuma: "Diamond deposition on cemented carbide by chemical vapour deposition using tantalum filament", *J. Mater. Sci.*, **25**(1990)4472-4476.
- 6) S.Okoli, R.Haubner and B.Luc: "Carburization of tungsten and tantalum filaments during low-pressure diamond deposition", *Surface and Coating Technol.*, **47**(1991)585-599.
- 7) T.Tsutsumoto: "Improvement of Ta filament for diamond CVD", *Thin Solid Films*, **317**(1998)371-375.
- 8) K.Konowa, H.Matsubara, S.G.Shin and T.Tsutsumoto: "Diamond deposition on hard materials by hot-filament CVD method using tantalum carbide filament", *Proceeding of 4th International Conference on New Diamond Sci. and Technol.*, S.Saito et al. ed., Kobe, MYU, (1994)775-778.
- 9) 吉川昌範, 大竹尚登: 図解 気相合成ダイヤモンド, オーム社, (1995)62.
- 10) G.Zhao, E.Charlson, B.Y.Liaw, A.Khan, R.Roychoudhury, E.J.Charlson, T.Stacy and J.Meese: "Growth and characterization of polycrystalline diamond thin films utilizing four-hot-filament CVD process", *Diamond Films and Technol.*, **5**(1995)67-77.
- 11) たとえば 加茂睦和, *NEW DIAMOND*, No.1, (1985)22.
- 12) P.Koidl, C.Wild, R.Loche and R.Kohl: "Smooth diamond films for optical applications", *Proceedings of 2nd Int. Conf. On Application of Diamond Films and Related Materials*, M.Yoshikawa et al. ed., MYU, (1993)87-94.
- 13) D.Satrapa, R.Haubner and B.Lux: "A simple method to calculate the temperature distribution in hot-filament CVD reactors", *Diamond Films and Technology*, **4**(1994)201-217.
- 14) M.N.R.Ashfold and P.W.May: "Diamond chemical vapour deposition", *Chemistry & Industry*, (1997)505.
- 15) 大平義和, 石堀宏一: 第5回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, (1991)36-37.
- 16) M.Liehr, L.Schafer, M.Fryda and C.P.Klages: "Large area diamond coatings on planar substrates", *Proceedings of 5th Int. Conf. On Applications of Diamond Films and Related Mater.*, ed. M.Yoshikawa et al., Tsukuba, 1999, NEDO, (1999)9-13.
- 17) F.X.Lu, W.Z.Tang, G.F.Zhong, J.G.Sun, J.M.Liu, Y.M.Tong and W.X.Yu: "Large area high quality diamond film deposition using magnetic field controlled DC arc plasma torch with rotating arc root", *Proceedings of 5th Int. Conf. On Applications of Diamond Films and Related Mater.*, ed. M.Yoshikawa et al., Tsukuba, 1999, NEDO, (1999)14-19.
- 18) R.Haubner and B.Lux: "Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of art", *Diamond and Related Mater.*, **2**(1993)1277-1294.