マイクロ波プラズマ法によるダイヤモンドの気相合成

加 茂 睦 和

(無機材質研究所)

(1992年4月27日受理)

Diamond Synthesis from Gas Phase by Microwave Plasma CVD

Mutsukazu Kamo

(Received April 27, 1992)

Abstract

This paper reviews diamond deposition from the gas phase by microwave plasma CVD. Apparatus for diamond synthesis using microwave plasma are shown. Effects of synthetic conditions such as carbon concentration in the gas phase, substrate and substrate temperature are discussed with respect to the structural features and some properties of diamond prepared from the gas phase. The results indicate that quality of the diamond depends on the synthetic conditions. It is shown that high quality diamond similar to natural type Ila diamond is able to be produced under optimum conditions.

Keywords :

diamond, diamond synthesis, microwave plasma, chemical vapor deposition, microwave plasma CVD, deposition conditions,

1. はじめに

ダイヤモンドの合成法としては、ダイヤモンドが熱力学的に安定な高温高压領域で合成する方法、高温高压法と、準安定領域で合成する方法、気相合成法が知られている。ダイヤモンドの合成は、18世紀末ダイヤモンドが炭素の結晶の一つであることが知られてから関心を集めていたであろうが、記録されているものは、いろいろなエピソードで知られる19世紀末の Hanney や Moissan らによって始まり、1955年の GE 社による高温高压法による合成法の開発によって技術的に確立された。一方気相からの合成についても1910年代から報告が見られ、1940年代にはドイツでアセチレン Torch を使ってダイヤモンドを合成したという情報も伝えられている。

本格的に後に確認されるようなかたちで、気相からの合成を試みたのは米国の Eversole であろう。公表

National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba 305.

されたのは1962年の米国特許であるが、彼は1949年に始め、1952年の末にはダイヤモンドの種結晶上にダイヤモンドの析出を確認したといわれている¹⁾。

ソ連においても1950年代に、Spitsyn および Derjagin によって気相からの合成を目指した研究が始められ、結果的には彼等が初めて1976年、ダイヤモンド以外の基板上にダイヤモンドの析出を確認した²⁾。

日本での気相からのダイヤモンド合成の歴史は定かではないが、無機材質研究所では1974年ダイヤモンド研究グループの発足時に、高温高压法による合成とともに気相からの合成を目指した研究をスタートさせている。米、ソと同様粉末ダイヤモンド基板上へのダイヤモンドの析出を確認した³⁾後、1981年末熱フィラメント法によって、Spitsyn らの報告⁴⁾と同じようにダイヤモンド以外の基板上にダイヤモンド粒子の析出を確認した⁵⁾。その後、マイクロ波プラズマ法⁶⁾、高周波プラズマ法⁷⁾を報告し、ダイヤモンドの気相合成法を確立した。

ダイヤモンドの気相合成法は、気相の励起法によって、化学輸送反応法、熱励起法、ハロゲン促進法およびプラズマ励起法に大別される。

化学輸送反応法はSpitsyn らによって報告された方法⁴⁾だが、装置の詳細は記述されていないため単独の分類とした。この方法の特徴はほかの方法とことなりガスを閉じ込めた閉鎖系で行われている点であるが、原子状水素を用いた点でその後の合成法の開発に大きな示唆を与えた。

熱励起法は気相の励起を熱で行う方法で、熱フィラメント法⁵⁾と燃焼炎法⁸⁾があげられる。熱フィラメント法では2000℃以上に加熱したフィラメントを用いて気相、特に水素を活性化する。また燃焼炎法では3000℃以上のアセチレン／酸素系の燃焼炎の還元炎内で、冷却された基板上にダイヤモンドが析出する。どちらも高い温度域を通すことで気相を励起していることが特徴である。

ハロゲン促進法はハロゲンを含む反応ガス系、例えば炭化水素とフッ素、アルコールとフッ素あるいは塩化炭素と水素系、を700～950℃の範囲に加熱された反応管を通すことによって、250～750℃の範囲の基板上にダイヤモンドの析出が見られる。この方法では気相を励起するために熱励起法のような特別高い温度や、プラズマは必要としないが、微量の酸素の存在が必要といわれている⁹⁾。

プラズマ励起法は使われる励起法によって、マイクロ波⁶⁾、高周波⁷⁾、直流プラズマ法¹⁰⁾に分けられる。マイクロ波法では2.45GHzのマイクロ波を、高周波法では4MHzもしくは13.45MHzの高周波、直流法ではその名の通り直流を用いて気相の励起を行う。プラズマ法では外部熱源を必要とせずに、基板はプラズマからの熱伝導と、基板の誘電或は誘導加熱によって加熱される。また成長速度は圧力によって変り、100Torr以下の圧力で1μm/h程度、大気圧下では早いもので1mm/hといったものまで報告されている。

いずれの方法でも析出するダイヤモンドの形状には類似点が見られる。粒子は条件によって8面体、6-8面体あるいは6面体として析出するが、基板によって半分に切断された形となる。膜状の場合には表面にそれらの形状が観察される形で成長する。

マイクロ波プラズマ法は長時間の安定性、繰り返しの再現性に優れ、かつ無電極放電のため電極材からの

不純物混入もなく、良質なダイヤモンドの合成に適した方法ということが出来る。ここではマイクロ波プラズマを用いたダイヤモンドの合成法について、装置、合成条件、析出ダイヤモンドの評価について紹介することとする。

2. 合成法

図1に最初に報告されたマイクロ波プラズマ法の装置図⁶⁾を示す。マグネトロンで発振された2.45 GHzのマイクロ波は矩形導波管を通じて輸送され、導波管を貫入している反応管中の基板の周囲にプラズマを発生させる。基板はプラズマからの熱伝導と基板支持台と基板自身の誘電加熱によって加熱され、温度は投入電力によって制御される。基板の加熱に他の熱源を必要としない。長時間の安定性に優れている、再現性がよい、無電極放電のため電極からの不純物混入がないなど、この方法の長所であるが、マイクロ波の半波長(約60mm)以上の反応管ではマイクロ波の損失が大きく、また均一な強度のプラズマも得られず、大面積基板上への析出が困難となっている。

矩形導波管からアンテナを通し

てベルジャー型反応容器にマイクロ波を輸送し、プラズマを発生させる方式でもダイヤモンドは合成される¹¹⁾(図2)。この方法では基板が反射板となっているため発生したプラズマが基板と十分接触せず、基板はダイヤモンド析出に必要な温度まで十分に加熱されないため、基板加熱用の熱源を必要とし、通常は黒鉛の基板支持台の高周波による誘導加熱によって基板は加熱される。反応容器として直径15cm程度のベルジャーが使われているため、10cm程度の大型基板を用いることが出来る。

図1. 反応管型マイクロ波プラズマ装置図⁶⁾。

図2. ベルジャー型マイクロ波プラズマ装置図¹¹⁾。

図3. ECR型マイクロ波プラズマ装置図¹²⁾. 図4. マイクロ波熱プラズマ装置図¹⁵⁾.

ECR プラズマ用の装置を用いてのダイヤモンド合成も行われている¹²⁾(図3)。ダイヤモンド析出の条件は0.1Torr 以上と高い圧力で、ECR 条件を満たしている圧力ではないが、磁場を使うことによってプラズマを制御し直径数 cm 程度の基板上へのダイヤモンドの析出が可能となっている。

大面積基板へのダイヤモンド合成については、2方向からマイクロ波を導入する方法¹³⁾や、傾斜導波管によってマイクロ波の輸送モードをかせ、プラズマ域を拡大する方法¹⁴⁾によって、10cm 以上の直径6インチ(15cm)基板上への合成も試みられている。

マイクロ波を使った高い圧力域でのプラズマによって高速でダイヤモンドの合成を行うことも出来る¹⁵⁾(図4)。200Torr 以上の圧力でプラズマを安定させるためメタン、水素の他に、アルゴンを混合したガスをつかってダイヤモンドは合成される。

3. ダイヤモンドの合成

ダイヤモンドの合成条件は用いる装置によって異なるが、炭素濃度、温度など合成条件の変化に伴う析出するダイヤモンドの形態や構造の変化は、最適な濃度、温度は違っていても用いる装置によらず同じような傾向を示す。ここでは図1に示した反応管型の装置を用いて、合成条件と析出するダイヤモンドの様子の変化を見ることにする。

3.1 気相の活性化と炭素濃度

ダイヤモンドの合成には、一般に多量の水素で希釈した炭化水素ガスが用いられている。これまでのところ水素が存在しないガス系ではダイヤモンドの合成は報告されていない。またダイヤモンドの合成に際してはなんらかの方法で気体の活性化が行われている。例えば熱フィラメント法ではフィラメントの加熱なしで

はダイヤモンドの析出は見られず、またプラズマ法でもプラズマなしで単に気体の加熱だけではダイヤモンドの析出は見られない。ダイヤモンドの合成には反応ガス特に水素の活性化は不可欠となっている。

900℃前後のダイヤモンドの合成温度範囲で、水素プラズマ中でのダイヤモンドと炭素材の減量測定によって、黒鉛構造の炭素材がダイヤモンドより圧倒的に早く反応することが確認されてる。活性化された水素は、ダイヤモンドと共に析出する2重結合炭素と反応して炭化水素として析出相から除去し、結果的にダイヤモンドを析出相中に残している。

ダイヤモンドの表面の水素は800℃を越えると H_2 の形で水素を放出することが知られており、900℃前後のダイヤモンド合成温度域で多量に存在する水素は、ダイヤモンド表面の炭素と結合することによって、ダイヤモンドの黒鉛化を防ぎダイヤモンド表面の安定化にも寄与しているものと考えられる。

また気相の活性化は炭化水素の分解を促進しているものと考えられる。900℃程度の温度での炭化水素の分解は遅いため、時間当たり μm 単位の成長は考えにくく、炭素水素そのものの活性化、あるいは活性化された水素による活性化、いずれにしても炭化水素の分解が促進されているものと考えてよさそうである。

析出するダイヤモンドの形態や炭化不純物は気相中の炭素濃度(C/H)に大きく依存する。基板温度910℃でのダイヤモンド膜の表面形態のメタン濃度依存性とラマンスペクトルの変化を図5に示す。低いメタン濃度では主に(111)と(100)面が観察されるが、メタン濃度が高くなるにしたがい(100)面のみが見られるように

図5. ダイヤモンド膜およびラマンスペクトルのメタン濃度依存性。

なってくる。さらに高い濃度では結晶の自形面は観察されず、微細な結晶子の集まりとなっている。ラマンスペクトルで見ると低いメタン濃度ではダイヤモンドのラマン線($1333cm^{-1}$)と1400から $1550cm^{-1}$ にかけての幅広いラマン線が観測される。後者の幅広いラマン線は黒鉛構造(6員環構造)をとらない2重結合炭素(ポリエンもしくはポリイン構造)によるものと考えられている。幅広いラマン線のピーク位置がメタン濃度0.3%では、0.5%以上の場合と比べ低波数側にシフトしていることは、なんらかの構造の違いによるものと考えられるがその原因は今のところ明らかにはなっていない。メタン濃度が2から3%ではダイヤモンドのラマン線が弱くなるとともに幅広いラマン線が $1600cm^{-1}$ と高波数側にシフトしていることがわかる。 $1600cm^{-1}$ 近くに観測されるラマン線は、黒鉛構造の炭素で構造が乱れた、すすのよう

な無定形炭素によるもので、高いメタン濃度ではダイヤモンドとともに黒鉛構造炭素が析出していることを示している。基板温度が変わると表面モロフォロジーやラマンスペクトルの変化に与えるメタン濃度範囲も違ってくる。

ラマンスペクトルでは必ずしも良質とはいえない比較的高いメタン濃度で(例えば基板温度850℃でメタン濃度4%)、表面に(100)面だけが観察され、X線回折でも(100)配向が見られる膜が析出する¹⁶⁾。(100)面に特異な成長で、酸素によるエッチングによって高品質な針状ダイヤモンドが析出していることが明らかにされている。このように特異な点があるとはいえ、一般にメタン濃度(炭素濃度と言い換えることもできる)の上昇に判って析出するダイヤモンドの質は低下する。合成法によって最適なメタン濃度はそれぞれ異なるが、方法によらず炭素濃度に対しては同じような傾向が観察されている。

3.2 基板温度

基板温度は析出するダイヤモンドの形状や成長速度に大きな影響を与える。ダイヤモンドの析出は炭素/水素系では280℃から高いところは1000℃程度の温度範囲で確認されている¹⁷⁾が、炭素/酸素/水素系では135℃といった低温でもダイヤモンドが析出している¹⁸⁾。メタン/水素系での粒子の線成長速度の温度依存性を図6¹⁹⁾に示す。300℃から900℃までは直線的に成長速度は増加しており、炭化水素の基板上での分解が律速段階(rate-determining step)になっていることを示している。900℃を越えると成長速度は飽和する傾向が見られ、析出したダイヤモンドの水素とのガス化反応が無視できなくなり、見かけ上成長速度の低下が見られるようになる。マイクロ波プラズマ法以外でも、例えば熱フィラメント法でも成長速度の温度依存性については、ほぼ同じ傾向が観測されている²⁰⁾。

析出するダイヤモンドの形状は低温では(111)面の8面体、高温では(100)面の6面体で、中間では両者が交じった6-8面体が温度によって(111)面と(100)面の割合が変わって析出する。実際には双晶、5連双晶、20連双晶も現れるため現象としては複雑であるが、基本的には(111)面と(100)面からなる粒子として析出する。膜状に析出したものでは見かけ上これらの粒子が合体した形となるため、表面に粒子で観察されたと同じ形状が観察される。

3.3 基板の影響

ダイヤモンド析出温度で、かつ水素が多量に存在する環境で安定な材料はダイヤモンド析出の基板として使う

図6. ダイヤモンド粒子成長速度の温度依存性¹⁹⁾。

ことができる。これまでに、シリコン、タンタル、タングステン、モリブデン、金、銅、アルミニウム、黒鉛、シリカガラス、サファイア、酸化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化タングステン上などでダイヤモンドの析出が確認されている。一般に炭化物を生成する基板の方が核発生はしやすい傾向が見られる。鉄、コバルト、ニッケルなど炭化水素の分解触媒となる基板上では析出の様子が異なってくる。そのような基板では、まず基板上に黒鉛構造の炭素が析出し、その後ダイヤモンドの析出が見られるが、コバルトやニッケル上では条件によってはヘテロエピタキシャル成長が観察されている²¹⁾。ヘテロエピタキシャル成長はその他にも立方晶窒化ホウ素²²⁾や立方晶炭化ケイ素²³⁾上でも観測されているが、窒化ホウ素以外は粒状で、基板全面に膜としてヘテロエピタキシャル成長する基板はこれまでのところ窒化ホウ素基板だけである。

ダイヤモンド基板上では基板の結晶方位の影響を受けてエピタキシャル成長することが確認されているが、ダイヤモンド上でも合成条件の影響を受ける²⁴⁾。メタン濃度0.3%ではダイヤモンドの(111)と(110)面は820から950℃の間でエピタキシャル成長をするが、(100)面では、820℃でのみエピタキシャル成長する。しかしながら(100)面はメタン濃度4から6%、基板温度850℃でエピタキシャル成長することが確認されており^{21,25)}、(100)面は特異な面といえることができる。

基板上での核発生は基板表面によって大きく影響される。シリコン表面を研磨材例えばダイヤモンド粉末で傷つけ処理を行った場合、核発生密度は傷つけ処理を行わない基板と比較して4から5桁核発生密度が上昇する。表面に残留しているダイヤモンドの微粒子の影響が指摘されているが、それだけではなく、傷つけ処理に伴って発生するマイクロクラックや欠陥なども無視できない。炭化タングステンや炭化チタン単結晶基板では結晶面によって核発生密度や成長速度に違いが見られ²⁶⁾、基板表面の反応性も影響を与えていることがわかる。

4. 気相合成ダイヤモンドの評価

天然のダイヤモンドは含まれる窒素不純物や性質によって大きく4種類に分類されている。窒素不純物が多いものをⅠ型、少ないものをⅡ型、さらに窒素の分散状態によってⅠ型はⅠa、Ⅰb型に分けられ、Ⅱ型も電気的に絶縁体であるものをⅡa型、ホウ素を含んで半導体特性を示すものをⅡb型に分類される。天然のダイヤモンドではⅡa型が最も高純度であることがわかる。これらは光学的な性質を調べることによって分類することができ、Ⅰ型は300nmに、Ⅱ型は225nmに吸収端を示す。マイクロ波プラズマ法で合成したダイヤモンドがどの型に分類されるか、光学的な性質から紹介してみよう。

図7に合成した単結晶と膜の吸収スペクトルを示す²⁷⁾。図7の単結晶とメタン0.3%での多結晶膜では5.5eV(225nm)に吸収端が観測されるが、0.5%以上のメタン濃度での多結晶膜では低エネルギー側の吸収が強く、明瞭な吸収端は観測されていない。この紫外域での強い吸収が観測される試料のラマンスペクトルでは1450-1550cm⁻¹を中心とした幅広いラマン線が観測されることから、紫外域の強い吸収はダイヤモンド構

造をとらない炭素によるものと考えられる。5.5eVの吸収端が観測されることは、適当な条件を選ぶことによって天然ダイヤモンド中で最も高純度なⅡ型に相当する不純物の少ないダイヤモンドが気相法でも合成可能であることを示している。しかし吸収端が観測されているスペクトルでも紫外域の吸収は天然と比べやや強く、二重結合炭素の影響が無視できないことがわかる。

図7. 気相合成ダイヤモンドの吸収スペクトル²⁷⁾
a) 単結晶, b) 0.3%CH₄膜, c) 0.5%CH₄膜, d) 1.5%CH₄膜.

他にも図7で5.5eVの吸収端を示す単結晶のラマンスペクトルやカソードルミネッセンスは内部に欠陥や不純物が少なく、Ⅱa型に相当することを示している²⁷⁾。

二次イオン質量分析計(SIMS)を使っでの分析^{24,28)}では、原料ガス中に多量に含まれる水素はダイヤモンド膜中では検出されず、不純物としてはほとんど無視してもよいと考えられる。しかしながら基板を保持する支持台からの不純物が検出されており、プラズマによる基板支持台のスパッタリングによる不純物混入は無視できないものと考えられる。

5. おわりに

マイクロ波プラズマによるダイヤモンド合成についてプロセスを中心に紹介したが、生成機構については、まだ十分に解明されておらず、ここでは省略した。メチルラジカル説などがある実験的に確認されたものではない。生成機構の解明にはしばらく時間がかかるものと思われる。

適当な条件の選択によって天然のⅡ型に相当する高純度なダイヤモンドを合成することはできるが、ダイヤモンド合成に適したプラズマの制御が十分に行われているとはいえない。ダイヤモンドの生成が結局は基板上での反応であるため、プラズマ診断でダイヤモンドの前駆体に相当するものを決めるのは現状では困難と思われる。グロー、アークいずれの放電でもダイヤモンドの析出が見られることは気相中の分子種はなんでもよいようにさえ思われる。ただダイヤモンドを気相から作ればよいといった段階は過ぎ、高品質なダイ

ダイヤモンドの合成のためには気相, すなわちプラズマの制御が, また核形成や成長については基板上の反応であるため, 表面状態の解析なども必要である. ダイヤモンドの生成過程の解明には多くの分野の協力を必要としている. 多くの人々の関心と取り組みによって生成過程が解明され, そして例えばエレクトロニクス材料に使えるような, 高品質なダイヤモンドの合成につながることを期待したい.

参 考 文 献

- 1) 例えば, J.C. Angus : *Proc. 1st. Inter. Symp. on Diamond and Diamondlike Films*, J.P. Dismukes, Ed., Vol. 89-12, p1, Los Angeles, CA, 1989.
- 2) B.V. Derjaguin, B.V. Spitsyn, L.L. Builov, A.A. Klochkov, A.E. Gorodetski and A.V. Smolyaninov : *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 231, 333 (1976).
- 3) 佐藤洋一郎, 加茂睦和, 神田久生, 瀬高信雄 : 表面科学 **1** (1980) 60.
- 4) B.V. Spitsyn, L.L. Builov and B.V. Derjaguin : *J. Cryst. Growth* **52** (1981) 219.
- 5) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka : *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (1982) L183; S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka : *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 3106.
- 6) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth* **62** (1983) 642. 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 日本化学会誌 (1984) 1642.
- 7) S. Matsumoto : *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** (1985) 600.
- 8) 広瀬洋一, 三ツ泉誠 : ニューダイヤモンド, No 10, (1988) **34**.
- 9) D.E. Patterson, B.J. Bai, C.J. Chu, R.H. Hauge and J.L. Margrave : *New Diamond Sci. Tech.*; R. Messier *et al.* : eds., p433 (1991), MRS (Pittsburg, PA).
- 10) K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka : *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 728.
- 11) Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer and R. Messier : *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 631.
- 12) H. Kawarada, K.S. Mar and A. Hiraki : *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1032.
- 13) M. Kamo, F. Takamura and Y. Sato : *Sci. Tech. New Diamond*, S. Saito *et al.* Eds. (1990) p183 KTK (Tokyo).
- 14) K. Ishibori and Y. Ohira : *Sci. Tech. New Diamond*, S. Saito *et al.* Eds. (1990) p175, KTK (Tokyo).
- 15) Y. Mitsuda, T. Yoshida and K. Akashi : *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 249.
- 16) Y. Sato and M. Kamo, *Surf. Coating Tech.* **39/40**, (1989) 183.
- 17) K. Bando, M. Kamo, T. Ando and Y. Sato : *New Diamond Sci. Tech.*, R. Messier *et al.* Eds., MRS (Pittsburgh) (1991) p371.
- 18) Y. Muranaka, U. Yamashita and H. Miyadera : *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 8145.
- 19) M. Kamo and Y. Sato : *Proc. 2nd Int. Symp. Diamond Mater.*, A.J. Purdes *et al.* : Eds., The Electrochemical Soc. (1991) p20.
- 20) E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo and K. Ohtsuka : *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 488.
- 21) Y. Sato, I. Yashima H. Fujita, T. Ando and M. Kamo : *New Diamond Sci. Tech.*, R. Messier *et al.* Eds., MRS (Pittsburgh) (1991) p371.
- 22) S. Koizumi, T. Murakami, K. Suzuki and T. Inuzuka : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 563.
- 23) B.R. Stoner and J.T. Glass : *Appl. Phys. Lett.*, in press.
- 24) M. Kamo, H. Yurimoto and Y. Sato : *Appl. Surf. Sci.* **33/34** (1988) 553.
- 25) H. Shiomi, K. Tanabe, Y. Nishibayashi and N. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 34.
- 26) M. Kamo, H. Chawanya, T. Tanaka, Y. Sato and N. Setaka : *Mater. Sci. Eng.* **A105/106** (1988) 535.
- 27) A. Collins, M. Kamo and Y. Sato, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 2507.
- 28) M. Kamo, H. Yurimoto, T. Ando and Y. Sato : *New Diamond Sci. Tech.*, R. Messier *et al.* Eds., MRS (Pittsburgh) (1991) p637.