荷電粒子を用いたダイヤモンド状薄膜の形成

難 波 義 捷

東京農工大学工学部 〒184 東京都小金井市中町 2-24

(1984 年 9 月 10 日 受理)

Diamondlike Carbon Films Prepared by Charged Particles

Yoshikatsu NAMBA

Tokyo Noko University
2-24, Nakacho, Koganei-shi, Tokyo 184

(Received September 10, 1984)

The recent progress in diamondlike carbon films prepared by hydrocarbon ion or plasma gas are described. The typical systems reported are classified into three types such as plasma, ion, and neutral deposition systems and each system is discussed. Next, the physical properties and the crystal structures of these films are discussed in comparison with diamond powder. Finally, the growth process of diamond films in the case of ionized deposition is discussed based on the reported data.

1. ま え が き

最近、プラズマまたはイオンを使用し、低圧下でダイヤモンド状薄膜を成長させる研究が大きな注目をあびている。この種の研究は、歴史的に見てそれ程古いことではなく、1971年に Aisenbevg¹⁾ がイオンビーム法によりダイヤモンド状薄膜の成長することを発表したのが最初である。それ以来、ダイヤモンド薄膜に関する研究は非常に注目されるようになり、現在各国で行なわれるようになって来た。

ダイヤモンド薄膜が注目されている主な理由は、大きく分けて3つある。

第1はダイヤモンド薄膜の形成機構に関する問題である。既に、ダイヤモンドの合成は、天然のものでも人工的なものでも、千数百度(℃)の高温と数万気圧の高圧が必要とされており、また、理論的にもこの問題はかなり検討されている。したがって、もしダイヤモンドが低温(数百度以下)、低圧(大気圧以下)で合成できるとすれば、その合成機構をどのように考えるか、また従来の理論との関係はどうか、という合成機構に関する理論的な問題である。

第2は工業的な面である。即ち、ダイヤモンドは極めて硬いということ以外に、絶縁物でありながら熱伝導度は非常に大きく、光学的には紫外から赤外まで広い領域

にわたって透明で、化学的には大きな耐食性を持ち、さらに、不純物添加により新しい半導体実現の可能性もあり、また、資源的に見ても極めて豊富な物質である。したがって、このような膜が実現可能となれば工業的には計り知れない用途が開かれてくる。

第3はダイヤモンド薄膜を形成する装置の問題である。即ち、今まで使用されて来た装置を大別すると、直流、高周波、およびマイクロ波を含めたプラズマ法、ガスのイオン化を利用したイオン化蒸着法またはイオンビーム法、および気相反応を利用した CVD 法などに分類されるが、ダイヤモンド薄膜の形にはどの方法が最適かという装置上の問題がある。

以上のような理由から最近ダイヤモンド薄膜には大きな関心もたれ注目されている。ここでは中性粒子、イオン、およびプラズマを利用した各種低温低圧による薄膜形成法と得られた膜の物性、構造及び薄膜形成機構に関する問題点等につきその大要を述べる。

2. 薄膜形成法

荷電粒子に着目し、従来まで行なわれて来た薄膜形成法を大別すると、(1)中性の粒子を利用するもの、(2)プラズマ粒子を利用するもの、(3)イオン粒子を利用するものに分けられる。以下これらの装置の実例と得られた結果につき簡単に述べる。

2.1 中性の粒子を利用した装置

(i) 真空蒸着法

藤森ら²⁾は Mo ボートに入れたカーボン、グラファイト、またはダイヤモンドを CO₂ レーザーで加熱蒸発させ、ダイヤモンド状カーボン膜形成を試みた。得られた膜の抵抗は蒸発源の材料によって異なり、例えば材料がグラファイト粉末の場合は $10^{-2} \Omega\text{cm}$ 、ダイヤモンド粉末の場合は $10^3 \sim 10^4 \Omega\text{cm}$ と大きく値が違っている。一方、結晶構造は電子線の回折結果からアモルファスに近いカーボン膜であることが示されている。

(ii) スパッタリング法

この方法は主として Moravec³⁾、Weissmantel⁴⁾、平木⁵⁾ らによって行なわれて来た。Moravec らが開発したスパッタリング法を Fig. 1 に示す。方法は、約 2,000 V の負電圧をかけたカーボンターゲットを Ar でスパッタし、それぞれのグリットを通して高真空側の基板に膜を形成しようとしたものである。ここで、グリットはイオンを中性にするような役目を果している。得られた膜は比較的硬く、ヌープ硬度で 1,850 kg/mm²、屈折率は 2~3、誘電率は 6 となっており、ダイヤモンドに近い値を示しているが、結晶構造はアモルファス状である。

Fig. 1 Sputtering system for carbon films.

Weissmantel らはイオンビームスパッタ法を用い、 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ Pa}$ の高真空中で行なっている。得られた膜は光学的に透明で、抵抗率は $10^{11} \Omega\text{cm}$ と大きな値を示している。膜の構造については AES, RHEED, ESCA 等で調べられているが、この段階ではあまり詳細な報告はまだなされていない。

2.2 プラズマを利用した装置

(i) 直流プラズマ法

この種の装置は主として低温プラズマが使用されている。低温プラズマということは、ガス中の電子温度のみが上昇し、ガスイオンの温度は変化しない状態を意味している。そこで、このようなプラズマを利用したカーボン膜形成の例を述べる。まず、Fig. 2 は Whitmel⁶⁾ らが行なった方法で、前述のスパッタリング法との本質的な違いは、基板をスパッタ装置のターゲット側に置いているところにある。放電に使用されたガスはエチレンに 5% のアルゴンガスを混合したもので、形成された膜は非常に硬く、ビッカース硬度で 2,800 以上のものが得られている。

Fig. 2 DC plasma system.

(ii) 高周波プラズマ法

高周波 (13.56 MHz), または高周波に直流を重ねた高周波プラズマ法が Moravec⁷⁾、Zorin⁸⁾、Bubenzner⁹⁾ らにより行なわれている。Fig. 3 は 1 例として Moravec らの方法を示す。膜の結晶構造はこの装置で詳しく調べられている。用いられたガスはメタン、エタン、プロパン、ブタン等で、圧力は 10^{-1} Pa となっている。実験は主として基板温度と高周波電力を変化して行なわれており、電子線回折の結果、多くのリング状の線が得られている。しかし、膜は (110), (200) 面等からの反射も明瞭に現われているので、この場合はダイヤモンド状という

Fig. 3 RF plasma system.

よりは、いわゆる i-C 膜で*ある。

(iii) マイクロ波プラズマ法

周波数をさらに高くし、マイクロ波 (24.5 GHz) 領域でも同様な実験が行なわれている¹⁰⁾。その装置の1例を Fig. 4 に示す。この場合、基板温度は 700~1,000°C で、得られたものは膜状または粒状で結晶構造はダイヤモンドであると報告されている。

Fig. 4 Micro wave plasma system.

2.3 イオンを利用した装置

(i) イオンビーム蒸着法 (IBD)

Fig. 5 は Aisenberg¹¹⁾らがカーボンビームを用いてダイヤモンド状の膜ができることを示した装置である。装置の特長は、放電部分を全てカーボンで構成し、そこでアルゴンガスによるアーク放電を起させ、発生したカーボンイオンをビーム状に絞り、比較的高い真空度との

* i-C は 1979 年に Weissmantel が提唱したカーボン膜で、イオンプレーティング、イオンビーム蒸着等の方法で形成された硬くて抵抗の大きいカーボン膜のことを指している。したがって、膜は必ずしもダイヤモンド構造である必要はない。

Fig. 5 Ion beam deposition system.

ところで膜の作製を試みたものである。得られた膜は光学的に透明で、屈折率は 2、誘電率は 8~14 で非常に硬く、高抵抗であることが示されている。膜の構造については Spencer らがこれを追試し¹¹⁾、ダイヤモンド構造の膜であることが確認された。しかし、この場合も Weissmantel¹²⁾, Moravec⁷⁾ 等の膜と同様に、ダイヤモンドの回折線以外に (100), (110) 面からの反射が含まれているので、ダイヤモンド構造のみで形成された膜とは云い難い。

(ii) イオン化蒸着法 (ID 法)

これは難波が行なっている方法で¹³⁾, Fig. 6 は装置の略図である。この装置は、基本的にはイオンスパ

Fig. 6 Ionized deposition system.

タ蒸着装置であるが、基板がターゲット部分に置かれているところが大きく違っている。したがって、加速電圧を変えることにより、膜を着けることも削ることも自由にできるようになっている。

以上、代表的なカーボン膜形成装置について簡単に述べて来たが、どの装置についても、電子線回折でダイヤモンド構造のみを示すような膜はイオン化蒸着法以外にまだ今のところ報告されていない。そこで、この装置の特性、得られた結果等についてもう少し詳しく述べることにする。

3. 膜の形成と物性

3.1 膜の形成条件

ID 法により形成された膜の性質は膜の形成条件により大きく左右される¹⁴⁾。条件の1例を示すと下記のようなになる。まず、ガスはメタンガスをを用い、圧力は 1~10 Pa とし、基板温度は 200~500°C、基板電圧は 0~1,000 V、イオン電流は 5~10 mA の範囲で変化させ、また、イオン源の方は放電電流を 0.1~0.4 A、磁束密度を 0~500 G の範囲にとる。このような場合、まずイオン源から放出されるガスイオンは質量分析の結果 **Fig. 7** のようになっている。即ち、イオンとしては H_2^+ , C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ が含まれているが、量的には C^+ は少なく、大部分は CH_4^+ であると見てよい。これらのイオンは基板に向けて加速され、基板と衝突して分解し、条件が満足されればカーボンだけが基板に残り、カーボン膜が形成される。この場合蒸着速度は基板電圧やイオン源の磁界によりかなり変化するが、最高 20 Å/sec 程度までの値が得られる。

Fig. 7 Mass spectra of ionized methane gas detected by QMS.

3.2 膜の性質

(i) 膜の硬度: **Fig. 8** は膜の硬度をビッカース硬度計で測定した1例である。膜は厚さ 1 μm で Si 基板上

Fig. 8 The relation between the Vickers hardness and substrate potential.

に成長したものである。形成条件により硬度は 50 GPa 程度まで増加する。なお、膜は表面につけた傷跡から見て、サファイヤー、ガラス等の様なもろい膜ではなく、ねばりのある膜であるということがわかって来ている。この事は、膜が完全にダイヤモンド構造を持つ単結晶ではなく、一部にアモルファス部分を含み、この部分に歪が吸収される結果と考えられる。

(ii) 抵抗率: これは装置及び膜の形成条件により $10^{-2} \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ 程度まで変化する。**Fig. 6** のような ID 法で作製した膜は比較的高い値が得られる。**Fig. 9** はその1例である。とくに、基板電圧が低いところで形成した膜は高い抵抗値を示す場合が多い。しかし、このような膜は抵抗値が高くてあまり硬度はなく、水素を多量に含んだポリエチレンに近い膜になっている。

(iii) 光学的な性質: 光学的性質も形成条件により大きく変化する。まず、屈折率は可視光の領域ではダイヤモンドの 2.4 に近い値が得られている。透過性については、膜厚が数千 Å 以下では比較的良好であるが、1 μm 以上の厚みになると不透明になる。色は茶色で、表面は滑らかで光沢を有している。Moravec 等は色は膜厚によって色々変化するとしている。

(iv) 赤外吸収: 赤外吸収スペクトルの1例を **Fig. 10** に示す。試料は、基板に 400 V の電圧を加え、蒸着速度 10 Å/sec で膜 7,000 Å まで蒸着し、測定はプリズムによる多重反射で行なったものである。基板温度 200°C の場合は波数が $2,850 \text{ cm}^{-1}$ のところに C-H の

Fig. 9 Resistivity of the diamondlike carbon films.

Fig. 10 Infrared absorption of hydrogen distributed in the diamondlike carbon films.

伸縮振動による吸収が認められるが、400°C まで高めるとこの振動はほとんど消滅していることがわかる。一方、膜に含まれる水素を分析した結果、200°C で形成した膜の水素含有量比で4.5%であった。したがって、400°C で形成した膜の水素含有量は1%以下と推定される。

(v) 耐食性：ダイヤモンド状膜の耐食性の1例を Fig. 11 に示す。まず(a)は比抵抗 $0.1 \Omega \text{cm}$ の Si (111) 面上に形成した厚さ $1 \mu\text{m}$ の膜である。(b)は弗酸と硝酸を 1:1 にした水溶液中に約5時間放置したものであ

Fig. 11 The dissolution of diamondlike carbon film on Si in a mixed solution of fluoric acid and nitric acid. (a) Original film, (b) after 5 hours, (c) after 10 hours.

り、(c)は同じ膜を10時間放置したものである。図より Si は溶解されても膜の方はほとんど溶解されていないことがわかる。ただし、膜の方には多数の腐食孔が発生しており、この孔は何が原因か今のところ不明である。いずれにしても腐食性はかなり優れていることがわかる。

4. 膜の構造

4.1 表面構造

走査電子顕微鏡観察によるダイヤモンド状薄膜の断面及び表面構造の1例を Fig. 12 に示す。この膜は基板に400 V の電圧を加え、 15 Å/sec で Si 基板上に形成したものであり、ビッカース硬度は 3.2 GPa である。表面は非常に滑らかであり、断面も一様で、低真空中で形成された膜によく見られる柱状構造は見られない。膜の表面

構造に関しては加速電圧と密接的な関係があり、常に Fig. 12 のような膜が形成されるとは限らない。

4.2 結晶構造

(i) グラファイト構造の膜

一般に炭化水素ガスをイオン化し、加速していくと、基板上に形成された膜はアモルファスから次第に結晶化していく。この場合、基板の種類、基板温度、その他蒸着条件により膜の構造はグラファイト構造をとるかダイヤモンド構造をとるかが決ってくる。この構造を決定する条件は何かということに対して明確な答は今のところ

まだ得られていない。多少明らかになって来た点は、基板がアモルファスの場合はグラファイト構造に、単結晶の場合はダイヤモンド構造に進む傾向がある。しかし、その他まだ幾つかの要因も考えられるので、この問題はまだ断定できる段階ではない。

Fig. 13(A) はガラス基板を使用し、基板温度 200°C で形成された膜の TED 像で、膜は明らかに結晶化していることがわかる。Fig. 13(B) のグラファイトパウダーの TED 像と比較すると膜はグラファイト構造になっていることがわかる。グラファイト構造の詳細は Table 1

Table 1 Interplanar spacings of graphite phase.

(hk, l)	Graphite d (Å)	ID. Film d (Å)	G. Powder d (Å)
00. 2	3. 35	3. 45	3. 40
10. 0	2. 13	2. 13	2. 13
00. 4	1. 68	1. 72	
11. 0	1. 23	1. 26	1. 26
20. 0	1. 07	1. 07	
21. 0	0. 806	0. 814	0. 81
30. 0	0. 710	0. 712	0. 71
22. 0	0. 615	0. 615

Fig. 12 The cross-sectional structure of diamondlike carbon film.

Fig. 13 Electron diffraction patterns of graphite carbon film and graphite powder. (A) graphite carbon film, (B) graphite powder, (C) TEM pattern of film (A), (D) TEM pattern of powder (B).

Fig. 14 Electron diffraction pattern of diamondlike film and diamond powder. (A) diamondlike film, (B) diamond powder, (C) TEM pattern of film (A), (D) TEM pattern of powder (B).

Table 2 Interplanar spacings of diamond phase.

(hk. l)	Diamond d (Å)	ID. Film d (Å)	D. Powder d (Å)
111	2.06	2.10	2.06
220	1.26	1.26	1.26
311	1.08	1.09	1.08
400	0.89		0.88
331	0.81	0.81	0.81
422	0.727	0.726	0.722
511	0.685		0.690
440	0.633	0.630	0.630

に示す通りである。Fig. 13(C)はグラファイトカーボン膜の TEM 像で、結晶粒は比較的大きく成長している。

(ii) ダイヤモンド構造の膜

つぎに、MgO 基板を 200°C に加熱し、負電圧を印加して得た膜の電子顕微鏡像を Fig. 14 に示す。同図で (A) は膜の TED 像で (C) はその TEM 像である。一方、(B) 及び (D) はダイヤモンドパウダーの TED 像及びその TEM 像である。図 (A) 及び (B) の面間隔の詳細は Table 2 に示す通りで、計算とも良い一致の得られていることがわかる。また、膜の結晶粒の大きさはパウダーの値より 1 桁程小さく数百 Å と推定され、また、グラファイト構造の結晶粒よりかなり小さいこともわか

る。

なお、この膜は Spencer, Weissmantel, Vora, Zorin 等により論じられて来た (100), (110), (200), 及び (222) 面からの回折線を含んでおらず、ダイヤモンド結晶による回折線のみで構成されている。このような膜が形成されたのは今回が初めてである¹⁵⁾。

5. ダイヤモンド膜の形成機構

低圧低温中の炭化水素ガスからダイヤモンド薄膜が形成される機構は不明な点も多く、解明はまだこれからの問題である。しかし、イオン化蒸着のような場合に多少とも考え方をまとめてみるとつぎのようになる。即ち、(i) 炭化水素ガスが分解しカーボンだけが基板に堆積する過程、(ii) ダイヤモンドの核が形成する過程、(iii) 形成された核が成長する過程、以上の過程を経て膜が形成されるものと考えられる。

そこで、まず (i) の過程に着目すると、ここでは加速された炭化水素のガスイオンは基板と衝突し、C と H に分解するが、そこで C-H₂ 結合より C-C 結合の方が強ければ適当な加速電圧の下では C だけの堆積が可能になる。

(ii) の過程はイオンまたは中性の高速分子が基板に衝突する際に生じる温度及び圧力を調べればある程度の見

Table 3 Typical systems used for diamondlike carbon films and its results.

飛来粒子	中 性 粒 子			イオン粒子		プラズマ粒子		
手法・励起法	化学蒸着	真空蒸着	スパッタ蒸着	イオン化蒸着	イオンビーム蒸着	DC プラズマ	RF プラズマ	マイクロ波プラズマ
原料・ガス	CmHn+H ₂	C	C, Ar	CmHn	CmHn, CO	CmHn	CmHn+H ₂	CmHn+H ₂
基板温度(°C)	700~1,000	—	RT~800	RT~400	RT~700	RT~300	700~1,000	700以上
反応圧力(Pa)	10 ² ~10 ³	—	10 ⁻⁷ ~10 ⁻⁵	10	10 ⁻² ~10 ¹	10 ⁻¹ ~10	10 ² ~10 ³	10 ⁻¹ ~1
生成物の形態	膜, 粒	膜	膜	膜	膜	膜	膜, 粒	膜, 粒
結 晶 形	ダイヤ	アモルファス	アモルファス, ダイヤ	ダイヤ	アモルファス, ダイヤ	アモルファス	ダイヤ	ダイヤ
格子定数 (Å)	3.567	—	—	3.567	—, 3.567	—	~3.567	~3.567
抵抗率 (Ωcm)	—	10 ⁻² ~10 ³	10 ¹¹ ~10 ¹²	10 ⁸ ~10 ¹¹	10 ⁶ ~10 ¹⁴	10 ⁸ ~10 ¹¹	10 ⁸ ~10 ¹¹	10 ⁹ 以上
光の透過性	良	良	良	良	良	良	良	良
屈 折 率	2.38	—	2~3	2.2	2.3~2.4	2.0~2.8	—	—
硬 度 (GPa)	9.5	—	1~2	2~5	<4.5	3	—	—
主な研究者	Derjaguin Evevsol 瀬高	藤森(進)	Moravec Weissmantel 平木	難 波	Freeman Aiseuberg 藤森, 権田	Whitmel	Moravec Zovin Bubbenzer	瀬 高

Fig. 15 Temperature rise of the local area on the film surface

R : mean distance between the two atoms
 t : vibration period obtained from Debye Temperature.

当をつけることが出来る。まず基板を連続体と仮定し、衝突時の温度上昇を計算すると、衝突後の時間及び固体炭素の平均原子間距離に対して **Fig. 15** の様な結果が得られる。圧力変化に対してもまた同様な曲線が得られる。したがって、 $10 \text{ \AA}$ 程度の炭素原子の結晶粒に着目すれば、 10^{-12} sec の時間内でダイヤモンドの合成条件が満足されることになる。即ち、原子数百個程度よりなるダイヤモンド結晶核の形成はそれ程不自然なことではないことになる。

(iii)の核成長の問題は少々複雑である。まず、TEM 像から、結晶粒は数百～数千 $\text{\AA}$ の大きさになっているので核成長が行なわれていると見てまず間違いはない。また、TEM 像から結晶粒の大きさはグラファイト構造の方がダイヤモンド構造のものよりはるかに大きい。このことは、ダイヤモンド構造の核成長が行なわれている場合、同時に安定に成長しようとするグラファイト構造の部分はイオン衝撃等により分解し、成長が妨げられ、残りのダイヤモンド構造の部分だけが成長するためと推定される。なお核成長に関しては、核がそのままの形で成

長するのか、合体成長しながら大きくなるのか、またこのとき電荷の問題をどう考えるか等、現在不明の部分が多い。

以上、今まで取扱われて来た代表的な装置、形成された膜の物性、構造、及び形成機構等につき述べて来たが、最後に今迄の結果を **Table 3** にまとめておく。

文 献

- 1) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys., **42** (1971) 2953.
- 2) S. Fujimori, T. Kasai, and T. Inamura: Thin Solid Films, **92** (1972) 71.
- 3) H. Vora and Moravec: J. Appl. Phys., **52** (1981) 615.
- 4) G. Gautherin and C. Weissmantel: Thin Solid Films, **50** (1980) 135.
- 5) T. Miyasato, Y. Kawakami, T. Kawano, and A. Hiraki: J. J. Appl. Phys., **23** (4) (1984) L 234.
- 6) D. S. Whitmell and R. Williamson: Thin Solid Films, **35** (1976) 255.
- 7) T. J. Moravec and T. W. Orent: J. Vac. Sci. Technol., **18** (1981) 226.
- 8) E. I. Zorin, V. V. Sukhorukov and D. I. Tetel'baum: Sov. Phys., **25** (1980) 103.
- 9) A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, and P. Koidl: J. Appl. Phys., **54** (8) (1983) 4590.
- 10) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: J. Cryst. Growth, **62** (1983) 642.
- 11) E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy, and F. J. Sansalone: Appl. Phys., Lett. **29** (1976) 118.
- 12) C. Weissmantel, K. Bewilog, D. Dietlich, H.-J. Erler, S. Klose, W. Nowik, and G. Reisse: Thin Solid Films, **72** (1980) 19.
- 13) 毛利敏男, 熊田忠真, 難波義捷: 表面科学 **3** (1982) 75.
- 14) T. Mori and Y. Namba: J. Vac. Sci. Technol., **1** (1983) 23.
- 15) T. Mori and Y. Namba: J. Appl. Phys., **55** (9) (1984) 3276.