水素希釈メタンプラズマガス-基板相互作用*

奥野 公夫*¹・古本 隆志*¹

Interaction of Hydrogen-Diluted Methane Plasma Gas and Substrate Metal

Kimio OKUNO*¹ and Takashi FURUMOTO*¹

Department of Electronics and Information Technology, Nagasaki Institute of Applied Science, 536 Aba-machi, Nagasaki

(Received November 9, 2005, Accepted June 1, 2006)

The interaction between hydrogen-diluted methane plasma gas and the substrate metal has been investigated to evaluate diamond nucleation growth and initial film growth by combining chemical-vapor deposition and field-ion microscopy (CVD-FIM). After the plasma gas was exposed to a tungsten tip (W tip) at a methane contents of $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$, which is generally used in diamond film growth by CVD, the interaction effect was evaluated from field-ion images and the variation of field enhancement factor $\beta \text{ cm}^{-1}$ in Fowler-Nordheim plots, which is a result of the interaction with the plasma gas. The plasma-W tip surface interactions are very strong, and mixed thick layers are formed on the top surface of the W tip. The growth of carbon clusters consisting of several carbon atoms is also observed. However, it is still unclear whether carbon clusters are the prenucleation states of diamond growth or amorphous states.

1. はじめに

カーボン系材料（カーボンナノチューブ；CNT，ダイヤモンド，ダイヤモンド状カーボン；DLC）は他の材料にはない特異な物性とその形状により，様々な分野への応用に向けた可能性が注目されている．その一つであるダイヤモンドは低真空下での気相合成が可能となり^{1,2)}，機械的硬度，キャリアの高移動度，高い熱伝導性，化学的安定性等，従来の材料には無い特性を持ち精力的な研究が進められている³⁻⁵⁾．我々は成長ダイヤモンドの結晶性を支配する核形成と初期薄膜成長過程について，よりミクロな情報を探るため，マイクロ波プラズマCVD (Chemical vapor deposition) 法と原子分解能電界イオン顕微鏡 (FIM: Field ion microscope) 法により，ダイヤモンドの核成長過程及びプラズマガス-基板相互作用についての研究を進めている．当報告では水素希釈メタンガスプラズマと基板との相互作用の実験について，これまでに得られている結果を報告する．

2. 実験方法

当研究では Fig. 1 に示した CVD-FIM 実験装置が用いられた．FIM 装置はイオン像観察用のマイクロチャンネルプレート (MCP, 有効直径75 mm) と電界放射 V-I 特性測定のため，ガラス製蛍光スクリーン (直径75 mm) が装着されている．そして，針状試料 (Tip) は常時，小型冷凍機 (到達能力 $\sim 50 \text{ K}$) により低温に維持されている．CVD 装置にはマイクロ波電源 (2.45 GHz-500 W) を使用した．予備実験として用いた基板試料は， $0.1 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ に切断された金属 (W, Ni, Pt, Fe 等) 及び Si ウエハー ($0.5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$) をアセトン+メタノール混合溶液 (1:1) 中で超音波洗浄した．プラズマガス照射時の温度は，平板試料の Ta 保持台及び針状試料溶接用の W ループの温度を W-Re 系熱電対により予め測定した．プラズマ発生用の CH_4 ガスと H_2

Fig. 1 Schematic of CVD-FIM experimental system used in this experiment.

ガスはマスフローコントローラ (MFC) により供給 (通常 H_2 : 100 ml/min, CH_4 : 1-5 ml/min 程度である) されている．尚，当装置の FIM 槽と CVD 槽の到達真空度は 10^{-8} Pa 及び 10^{-4} Pa 以下である．

3. 実験結果と考察

水素希釈メタンガスプラズマと基板との相互作用について原子分解能電界イオン顕微鏡法による研究を進める前に，先ず予備実験としてマイクロ波プラズマ CVD 法による膜成長の実験と走査型電子顕微鏡 (SEM; Scanning electron microscope) による成長膜構造の観察を行った．尚，実験条件は $-150 \text{ V}_{\text{DC}}$ の試料電位の下，基板表面上の自然酸化物を除去するために約30分間水素エッチングを施した後，メタン濃

* 平成17年11月10日 第46回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 長崎総合科学大学大学院電子情報学専攻 (〒851-0119 長崎県長崎市網場町536)

Fig. 2 SEM micrographs of carbon films grown on the substrates. Methane contents $\text{CH}_4/\text{H}_2=3\%$. CH_4 : 3 ml/min, H_2 : 100 ml/min (Total gas pressure is $3\text{--}5 \times 10^3$ Pa). Substrate temperature is $750\text{--}800^\circ\text{C}$. (a): Ni substrate. Growth time t is 30 min. (b): Ni substrate. $t=60$ min. (c): W substrate. $t=90$ min. (d): Si(001) substrate. $t=90$ min.

度 $\text{CH}_4/\text{H}_2=3\%$ 、成長時間は60–120分である。SEM 観察の実験結果を **Fig. 2** に示す。Fig. 2(a)–(b)はNi基板上への成長時間が異なるSEM像を示す。何れもNi基板上に高密度のダイヤモンド核成長が確認されている。またFig. 2(c)は基板W試料上への成長膜の結果であるが、morphologyからダイヤモンド化しているかどうかは疑問が残るところである。Fig. 2(d)はSi(001)の鏡面基板上的SEM像であり(001)方位でダイヤモンド成長している。観察結果において、基板の種類により堆積物の初期成長段階で構造の違いが現れているが、これは基板の結晶構造の違い、プラズマ条件や膜の成長速度の違い等が推察されるが、現状のところ未だ系統的な実験までには至っていない。尚、現在のところラマン分析によるダイヤモンドの同定分析及び成長層のX線構造解析は未だ行われていない。

上記の予備実験を踏まえて、CVD-FIM法による水素希釈メタンガスプラズマと基板との相互作用について調べられた。予めFIM法によりW針状試料(W tip)を電界蒸発法によりクリーンな原子配列構造のNeイオン像を確認し、その後、CVD法によりW tipにプラズマを照射した際にプラズマ加熱によるW表面原子の熱拡散現象を抑制するため、予め約1000 Kで数回のエージング処理を施した。この段階で電界イオンネオン像の最適映像電圧(BIV: Best image voltage)は約2,500–3,500 Vである。このようなプロセスの後、W tipが挿入された試料ホルダーをトランスファーロッドでCVD槽のプラズマ中心部に移動させて、メタン濃度 $\text{CH}_4/\text{H}_2=1.5\%$ で、プラズマ放電が発生する最も低いガス圧(我々の装置では ~ 10 Paである)の下、W tipを数秒間プラズマ照射させた。その後、試料ホルダーを再びFIM槽に移動、W tip表面のFIM観察と電界放射V-I特性を測定した。プラズマ照射後、FIM法により下地Wの原子像が観察される

Fig. 3 Field ion images taken at the various evaporation voltages after W tip surface was exposed to plasma at methane contents of $\text{CH}_4/\text{H}_2=1.5\%$ and a total gas pressure of 10 Pa. The exposure time is several seconds. The image voltages are (a) 3,717 V, (b) 4,253 V, (c) 4,617 V, (d) 4,894 V.

まで電界蒸発過程の一連のNeイオン像を**Fig. 3**に示す。Fig. 3(a)はプラズマ照射前の下地W tipのNeイオン像を示し、Fig. 3(b)–(c)にW tip表面とプラズマガスを相互作用させた結果を示す。また、形成された反応層を完全に電界蒸発させた後に現れた下地WのイメージをFig. 3(d)に示す。特にFig. 3(c)で、下地Wの数原子層厚とプラズマガスとの間で強い反応層が形成されていることが観察される。またプラズマガス照射前後のクリーンW tipのNeイオン像及び最適映像電圧の各比較から、プラズマガス照射によりW tip先端の曲率半径が増大していることが観察された。

続いて、プラズマガス照射前と照射により形成された反応層を全て電界蒸発法により現れたクリーンW tipの仕事関数は、何れもWの仕事関数の値に相当するので、W tip先端の曲率半径の変化は電界放射特性のFowler-Nordheim(以下F-Nと記す)プロットの勾配の比から見積もることが出来る。**Fig. 4**の●印及び■印はプラズマガスの照射前と照射後に形成された反応層を電界蒸発させたクリーンW tipのF-Nプロットを示す。プラズマ照射前と照射後の電界増大因子 $\beta \text{ cm}^{-1}$ (field enhancement factor, Tip先端の表面に作用する電界 $F=\beta V \text{ V/cm}$, $\beta=1/kr \text{ cm}^{-1}$ で、 $r \text{ cm}$ はtip先端の曲率半径、 k は無次元の係数)の比は、 $\beta_0/\beta_1=1.37$ ($\beta_0 \text{ cm}^{-1}$ はプラズマ照射前のクリーンW tipの値を、 $\beta_1 \text{ cm}^{-1}$ はプラズマ照射後のクリーンW tipに対する値を示す)である。また、各電界増大因子 β の比は最適映像電圧の値からも見積もることができる。Fig. 3のプラズマガス照射前後のクリーンW tipの最適映像電圧は、それぞれ $V_0=3,717 \text{ V}$ [Fig. 3(a)]及び $V_1=4,894 \text{ V}$ [Fig. 3(d)]である。この時のW tip表面に作用している電界強度 F は、ほぼ等しいということから、 $\beta_0/\beta_1=V_1/V_0=1.32$ で、上記のF-N

プロットの勾配から求められた値 ($\beta_0/\beta_1=1.37$) にほぼ近い値が得られた. 以上のことからプラズマガス照射前後において W tip 先端の曲率半径は約1.37倍増大していることを示す. 今, 通常用いられる係数 $k=5$ と仮定すると, Tip 先端の曲率半径は約175 Å から200 Å に増加している. 更に W tip の表面とプラズマガスとの反応がより強い場合の照射前 (○) と照射後 (●) のデータを併せて図中に示す. $F-N$ プ

Fig. 4 Fowler-Nordheim plots of atomically clean W tip surface obtained before (■) and after (●) plasma gas exposure (10 seconds). ○ and □ also marks before and after plasma gas exposure (20 seconds). Intercepts of Fowler-Nordheim plots are -16.9 (β_0), -15.0 (β_1) and -19.6 (β_2).

ロットの勾配から電界増大因子の比は $\beta_0/\beta_2=2.09$ である. 同じように最適映像電圧の比から求められた電界増大因子の比は $\beta_0/\beta_1=V_1/V_0=3,458/7,193=2.08$ を得た. $F-N$ プロットの傾きから求められた W tip 先端の曲率半径は約2.09倍 (175 Å→305 Å) に増大していることを示す. 上記に示された実験条件下では, 水素希釈メタンガスプラズマと W tip との相互作用による Tip 先端の局率半径の増大率は, プラズマガスとの反応の度合いに依存していることが分かる.

プラズマと下地原子面との反応がより強い場合に観察された電界蒸発過程の一連のイオン像を **Fig. 5** に示す. **Fig. 5 (a)** はプラズマ照射前の下地 W のイオン像 ($BIV=2,500$ V) で, **Fig. 5 (b)–(f)** はプラズマ照射後の電界蒸発過程のイオン像を示す. プラズマ照射後, 蒸発電圧を順次上げて行くと, **Fig. 5 (b)–(d)** に示す様な極めて強いイメージスポットが観察された. そのイメージ構造は下地の原子面に全く支配されず不規則に分布している. このようなイメージ構造は表面上に吸着した *carbon like* 特有のイメージであり, 映し出されている比較的大きな輝点は W tip 表面上に数個から成る3次元成長のカーボンクラスターによるものと思われる. 通常このようなイメージ像はガス吸着や複合物形成では観察されない. その後, 蒸発電圧6,718 V でこの強い輝点は全て蒸発 [**Fig. 5 (e)**, $V_{eva}=6,718$ V, $BIV=5,518$ V] したが, 下地 W tip の表面原子配列構造は未だ現れていない [**Fig. 5 (f)**, $V_{eva}=8,830$ V, $BIV=5,784$ V]. そしてカーボンクラスターが蒸発した後に観察されたイオン像 **Fig. 5 (f)** は, 蒸発電圧が急激に上昇 ($V_{eva}=8,830$ V) したため, その後の電界蒸発は進まず, 下地 W の原子面が現れるまで実験を遂行することはできなかった. カーボンクラスターが蒸発した後に現れた下地表面層 [**Fig. 5 (e)** と **Fig. 5 (f)**] は, W 基板と炭素原子

Fig. 5 Field ion microscopy images taken at various evaporation voltages after atomically clean W tip surface was exposed to plasma gas at methane contents of $CH_4/H_2=1.5\%$ and total gas pressure of 10 Pa. A carbon clusters observed in figures (b)–(d). After the carbon clusters were field evaporated neon images (e) and (f) were observed. The image voltages are (a) 2,500 V, (b) 4,545 V, (c) 4,843 V, (d) 4,878 V, (e) 5,518 V and (f) 5,784 V.

との間で形成された混合層であると推察している。尚、プラズマ照射前 [Fig. 5(a), $\beta_0 = 1.36 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$], カーボンクラスター形成時 [Fig. 5(d), $\beta = 4.32 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$] 及びカーボンクラスター蒸発後 [Fig. 5(e), $\beta = 4.11 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$] の各 F - N プロットの振舞いは、順次その傾きの増加と共に大きく左側にシフトする。W 基板上の成長構造の違いによる F - N プロットの詳細な振舞いについては、現在検討中である。

4. 結 言

マイクロ波プラズマ CVD 法によりダイヤモンド超薄膜成長の前実験を踏まえて、水素希釈メタンガスプラズマと基板との相互作用について調べられた。プラズマガス-基板相互作用は極めて強く、プラズマ照射後、電界蒸発により現れた針状試料 (W tip) のクリーン表面の局率半径は増加し、その増加割合はプラズマガスとの反応の強さに依存する。またプラズマとの相互作用により、W tip 表面上に不規則に配置

したカーボンクラスターの形成を観察した。カーボンクラスターからダイヤモンド前核形成過程に興味を持ち実験が進められている。

謝辞

本研究は文部科学省私学助成学術フロンティア事業「環境エネルギーの創生と高度利用技術に関する研究」の研究の一環として行われたものである。

〔文 献〕

- 1) J. C. Angus and C. C. Hayman: Science, **241** (1988) 913.
- 2) M. Kamo, Y. Sato, S. Matumoto and N. Setaka: J. Crystall Growth, **62** (1983) 642.
- 3) C. E. Nevel and J. Ristein: Semiconductor and Semimetals series, "THIN-FILM DIAMOND I", Vo. 26, (Elsevier Academic Press, 2003).
- 4) S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura and T. Muto: Appl. Phys. Lett., **58** (1991) 1036.
- 5) X. Jiawg and C.-P. Klages: Phys. Stat., (a). **154** (1996) 175.