ダイヤモンドの核発生 (イオン効果を中心として)

湯 郷 成 美*

(受理1994年4月1日, 掲載決定1994年5月7日)

The Effect of Ion Impinging on the Generation of Diamond Nuclei

Shigemi YUGO

(University of Electro-Communications, 1-5-1, Chofugaoka, Chofu-shi, Tokyo)

(Received April 1, 1994, Accepted May 7, 1994)

1. はじめに

熱フィラメント法やマイクロ波プラズマ法によるダイヤモンド成長の場合, 鏡面基板への核発生は一般的に困難である。これはプラズマ密度が低い上に, 水素濃度が高く, おまけに基板温度が高いためである。この対策にはスクラッチをつけるなどの基板処理が有効である。特に超音波振動を利用する微少きずの導入法 (超音波処理法)¹⁾はきわめて有効で各方面で採用されている。この効用はきずを中心に炭素過飽和が高められ, 迅速に炭素クラスターが形成できることによると考えられている。

しかし, この方法は核発生密度に上限があり, ランダムな核発生となることが難点で, 平滑膜作製やエピタキシャルへの応用に限界がある。

最近, 我々は電界処理法と呼ぶ, 新しい基板処理法を提案した^{2,3)}。これはマイクロ波プラズマ中に直流バイアスを重畳して炭素の過飽和度を調節し, さらに炭素イオンを基板に衝突させて, 核の前駆体を基板に植え付けようとする方法である。例えば40% CH_4/H_2 のマイクロ波 CVD 中に-100 V バイアスで鏡面 Si 基板を前処理し, その後に通常のダイヤモンド成長を行うと, 核密度は $10^{10}/\text{cm}^2$ 以上に増加する。

この新しい方法は高密度核発生を可能とするが, これとは別に, 炭素過飽和度の調節, 非晶質炭素除去, 基板との反応促進, 水素イオンの働きの助長など核前駆体形成の基礎的知識を与え, 核発生機構説明の手段になると

考えられる。さらに, 本方法はエピタキシャル助長の有用な道具となることが期待されている。

本報は電界処理法について概説し, これまでのデータをもとにダイヤモンドの核発生について考えて見ることにした。

2. 実 験

電界処理に使われる装置の概略を Fig. 1 に示す。普通のマイクロ波 CVD 装置であるが, 直流バイアスが印加できるように基板の上部 (W 線) と基板支持台 (Mo 板) に電極が取り付けられている。前処理はマイクロ波プラズマ中に置かれた基板に対してバイアスを重畳して行う。水素に対するメタン濃度を通常より高めに設定し

Fig. 1 Schematic diagram of the microwave CVD apparatus.

* 電気通信大学共同研究センター (〒182 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1)

Fig. 2 Diamond generation region as a function of DC bias voltage and methane content.

(2%以上), マイクロ波プラズマをたて, その中に置かれた基板に対して直流バイアスをかける. この時の反応圧力, 基板温度は装置の状況により異なるが, ここではとりあえず15 Torr, 900°Cに設定した.

基板処理後, バイアスを印加しない通常のマイクロ波CVDでメタン濃度0.5%, 圧力30 Torrに設定してダイヤモンド成長を行った.

3. 結 果

3.1 バイアス電圧—メタン/水素濃度依存

バイアス電圧とメタン濃度を变化した時のダイヤモンド核発生の様子を Fig. 2 に示す. 基板には鏡面 Si(100) を用いた. 図中の白丸印は核密度が $10^9/\text{cm}^2$ 以上, 白三角印は $10^7 \sim 10^8/\text{cm}^2$, 黒三角印は $10^7/\text{cm}^2$ 以下を表わしている. 5%以上のメタン濃度, -70 V 以上のバイアスで核密度は急増する. -70 V バイアス付近での核発生の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を Fig. 3 に示した. -60 V と -70 V の間で核は急増するが, この程度のイオンエネルギーが核前駆体形成に有効に作用することを示唆している.

3.2 電界処理生成物の TEM 観測

そこでこの前処理の生成物を調べることにした. 基板には電子顕微鏡用 Mo 用メッシュを用いた. 試料として 40% メタン濃度でバイアス -50 V および -100 V で 5 分間行ったもの, それを水素プラズマで 5 分間エッチングを行ったもの, さらに, 0.5% で 3 分間ダイヤモンドを成長したものを作製した. これらを透過型電子顕微鏡 (TEM), 制限視野回折 (SAED) で観察した.

-50 V 処理後の生成物の TEM 像を Fig. 4 に示す. 主に繊維状生成物が観測されるがこれは比較的結晶性のよい炭素繊維と同定された. これを水素プラズマでエッチングすると, 繊維状物はほとんど除去され, 10 nm 程度の粒状物が残った. これらは SAED から Mo 炭化物

Fig. 3 SEM photographs of grown diamond in 0.5% CH_4/H_2 for 30 minutes on the pretreated substrates in 40% CH_4/H_2 for 2 minutes.

と同定された. このバイアスではダイヤモンドがほとんど生成しないことから, これら炭素繊維, 炭化物からの核発生は困難であることが示されている.

-100 V 処理後には Fig. 5 の様な密生した生成物が観測された. これは主にアモルファスカーボンであり, 水素エッチングによりほぼ除去された. しかし, その後の基板には大別して数 nm および 10 nm 程度の二種類の粒子が残った. 10 nm 程度の粒状物は -50 V の場合にも見られるもので, Mo の炭化物 (MoC , Mo_2C) とみなされるが, 一方の数 nm の微少粒子の同定は難しい. しかし, この時の SAED パターンにダイヤモンド成分が多く観測されることやダイヤモンド成長後にこの微少粒子とはほぼ同数のダイヤモンド粒が発生することなどから, これらはダイヤモンド核ないしは核のプリカーサと考えることができる. なお, この数 nm の粒径は以前に観測したダイヤモンドの臨界核の大きさにほぼ一致して

Fig. 4 TEM and SAED photographs of grown materials on the Mo meshes in 40% CH_4/H_2 at -50 V for 5 minutes, after H_2 plasma etching for 5 minutes and diamond growth in 0.5% CH_4/H_2 for 3 minutes.

Fig. 5 TEM and SAED photographs of grown materials on the Mo meshes in 40% CH_4/H_2 at -100 V for 5 minutes, after H_2 plasma etching for 5 minutes and diamond growth in 0.5% CH_4/H_2 for 3 minutes.

いることはこれを裏付けている⁴⁾。

3.3 メタン/アルゴン系での電界処理

水素の効果を調べるため、原料を CH_4/H_2 から CH_4/Ar にかえて処理し、両者の比較を行った。メタン濃度が一定にもかかわらず Fig. 6 に示したように核密度は CH_4/H_2 系より約 1/20 に減少した。40% CH_4/Ar の -100 V バイアスでは水素系の場合よりエッチングが押えられ長い樹木状アモルファスカーボンが生成している。これを水素プラズマでエッチングすると、10 nm 程度の炭化物と一部数 nm の微少粒子が残った。ここでも成長後のダイヤモンド粒子数と微少粒子数はほぼ一致している。

アルゴンに比べ水素雰囲気の方が核発生の促進がみられるが、核発生にはイオンの物理的效果とともに水素の化学的働きも重要であることを示している。

4. 考 案

4.1 スパッター効果

基板に到達した炭素原子は表面をマイグレーションしクラスター化して核形成すると考えられる。しかし水素プラズマ中の高温基板上では原子の再蒸発がはげしく、クラスター化が困難となっている。これに対処するには炭素密度を高めることが有効であるが、今度は sp^2 成分が多く生成しすぎることが問題となる。

Fig. 6 SEM photographs of grown diamond on the pretreated substrates at a DC bias of -100 V for 5 minutes in 40% CH₄/H₂ (a) and in 40% CH₄/Ar (b).

ところで、イオンはシース中で加速され基板に衝突する。この実効エネルギーは平均自由行程とシース幅で決定されるが、本実験条件では大略バイアス100 Vで数10 eV 程度である。イオン衝突による基板の変位については $n_d = E_p / 2E_d$ (Kinchin-Peace の式) の簡単な関係がある⁵⁾。ここで、 n_d は変位原子数、 E_p は入射イオンエネルギー、 E_d は原子変位のしきい値エネルギーである。 E_d は14 eV (Si), 25 eV (graphite), 80 eV (diamond) とすると、変位原子数の比はダイヤモンドに対してSiは6倍、黒鉛は3倍程度大きい。イオン衝突によるSi基板ダメージが大きいことを示している。逆にみると、クラスターに適度なエネルギーイオンが衝突することにより sp^2 成分が分解され、 sp^3 成分が選択的に残留するであろうことを予想させる。

4.2 ミキシング効果

炭素イオンをSi基板に100 eVで注入すると、注入層の深さは約0.6 nmで、その広がり約0.3 nmである。先にも示したようにSi原子の変位のしきい値エネルギーが小さいため、イオンミキシング層が生じやすい。これは炭化物形成を容易にし、結果的に核と基板の結合が強化される。これはクラスターの再蒸発を抑え、プリカーサ形成を助長するであろう。

ここで本実験条件で基板に照射される炭素濃度を見積もってみる。メタン濃度を40%とし、前処理時間を5分間、イオン電流を10 mAとするとSi基板のプロジェクトレンジ内の炭素濃度は $10^{16}/\text{cm}^2$ のオーダーである。ダイヤモンド臨界核の直径が数 nm であるとする、その構成炭素原子数は数百個であるから、臨界核形成に必要な炭素原子は十分供給されていると考えられる。

Formation of carbon cluster by bias pretreatment

Formation of diamond precursor by bias pretreatment

Fig. 7 A model of the generation of diamond nuclei by ion impinging effects. See the text for discussion.

4.3 水素の効果

CH₄/Ar系でも核発生するが水素系にくらべ核密度は減少する。核発生にイオンエネルギーのみでなく、水素の働きも重要であることを示している。報告によると、Hイオンによる黒鉛の化学エッチングレートは800 Kで $\sim 1 \times 10^{-1}$ 、ダイヤモンドは $\sim 5 \times 10^{-2}$ である。また、50 eVと100 eVのHイオンでアモルファスカーボンをエッチングするとCH₄/H⁺の生成量は、それぞれ 5×10^{-2} 、 2×10^{-2} が示されており、水素イオンエネルギー依存も認められている⁶⁾。水素イオンエネルギーを最適にすると、 sp^2 成分が除去されやすく、 sp^3 成分が残留しやすいことになる。

一方、C₁, C₂ フラグメントからは sp^2 が生成しやすく、水素を添加することによりC₁, C₂ 生成が抑えられることが知られている⁷⁾。その結果、 sp^3 成分が形成されやすくなると考えられる。また、炭素クラスターがイオン衝撃を受けて分解する際、切れたCボンドをHイオンが終端して安定化させ、再び sp^2 構造に戻るのを防

ぐことも考えられる。

5. ま と め

過去に非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素膜について数多くの報告がある⁸⁾。注目されることは、これらの生成イオン衝撃エネルギーが50~200 eV程度とされており、ここで述べたダイヤモンド膜が形成されるイオンエネルギーと共通することである。また水素の有効性も共通している。これらは sp^2 から sp^3 結合への変換ならびに核形成の原理が一つであることを示している。核形成プロセスのシナリオは次のように書くことができる。

1) イオンにより sp^2 成分が効率よく除去できるため炭素の過飽和度を高めることができ、再蒸発などに打ち勝って迅速に炭素クラスターを作ることができる。

2) 生成した炭素クラスターはイオン衝撃を繰り返し受けて結合の弱い sp^2 構造は破壊除去される。生き残った sp^3 成分が核プリカーサとなる。同時に sp^2 から sp^3 への変換も進行する。

3) イオン衝突は基板とのミキシングを促進して結合を強化し、炭素クラスター化を容易にする。

4) 水素イオンはプラズマ中の炭素の過飽和度を調整し非晶質炭素を効率よく除去する。

5) 水素は炭素のダングリングボンドをターミネイトして、 sp^2 結合を抑え、 sp^3 構造を助長させる。

最後に、1) から5) のシナリオと文献⁹⁾をもとに核発

生機構のモデル図をFig. 7に示しておく。

〔文 献〕

- 1) S. Yugo, T. Kimura and H. Kanai, Proc. 1st Int. Conf. on New Diamond Science and Technology, KTK, Scientific Publishers, Tokyo, 1990, p. 119.
- 2) S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura and T. Muto, Appl. Phys. Lett., **58**, (1991) 1038.
- 3) S. Yugo, T. Kimura and T. Kanai, Diamond and Related Materials, **2**, (1992) 328.
- 4) S. Yugo, A. Izumi, T. Kanai, T. Muto and T. Kimura, Proc. 2nd Int. Conf. on New Diamond Science and Technology, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1991, p. 385.
- 5) G. H. Kinchin and R. S. Peace, Reports Progress Phys., **18**, (1955) 1788.
- 6) W. L. Hsu, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, (1988) 1803.
- 7) Y. Muranaka, H. Yamashita, K. Sato and H. Miyadera, J. Appl. Phys., **67**, (1990) 6247.
- 8) 例えば
S. Aisenberg and R. Chabot, J. Appl. Phys., **42**, (1971) 2953.
S. R. Kasi, H. Kang and J. W. Rabalais, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, (1988) 1788.
P. Koidl, C. Wild, D. Dischler, J. Wagner and M. Ramsteiner, Materials Science Forum Vols. 52 and 53, Trans, Tech. Public, Switzerland, 1989, P41.
- 9) 例えば
W. Möller, Appl. Phys. Lett., **59**, (1991) 2391.
Y. Lifshitz, S. R. Kasai and J. W. Rabalais, Phys. Rev. Lett., **62**, (1989) 1290.
D. Mattox, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, (1988) 1803.