粒子衝突によって処理した基板上へのダイヤモンド 気相合成[†]

宝田恭之・海老原福次*・松嶋秀明**・加藤邦夫

群馬大学工学部 生物化学工学科^{††}

Si基板表面に比較的大きな粒子を衝突させることによって基板表面の処理を行い、ダイヤモンド合成に対する効果を検討した。ダイヤモンド合成は、マイクロ波プラズマ法によって行った。

はじめに、通常のガス-固系流動層を用いて流動化している粒子を5 mm角のSi基板表面に衝突させることによって前処理を行ったところ、粒子析出密度が著しく増大した。処理の効果は、流動化粒子種類、流動化粒子径、流動化ガス流速、基板設置位置によって影響された。また、流動層による基板表面処理は、ダイヤモンド合成前に行っても合成中に行ってもその効果が顕著に認められた。

次に、衝突の強さを制御した粒子をSi基板表面に所定の回数、衝突させることによって基板表面処理を行った。その結果、ダイヤモンドの核発生に適した表面状態を形成するために必要な衝突粒子の運動エネルギー範囲があることがわかった。

緒 言

ダイヤモンドは、最高の硬度、熱伝導度を有するなど、工業材料として多くの優れた物性を備えている。現在、研磨材、切削工具などに利用されているが、今後、より高度な精密機械加工、医療用切削機器、半導体デバイスの放熱基板等、きわめて広い分野での利用が考えられる。

従来、人工ダイヤモンドは、高圧合成法によって製造されてきた。近年、気相合成により、1気圧以下の低圧でもダイヤモンドが合成できることがわかり^{5,10)}、しかも低圧気相合成法は、ダイヤモンド粒子や膜の形状を制御できる可能性があることから多くの期待が寄せられている。気相合成によるダイヤモンド合成法には、熱C.V.D.法、プラズマC.V.D.法、電子衝撃C.V.D.法などがあり、なかでもプラズマC.V.D.法は高速合成の可能性があることから、精力的に研究が行われている^{1-4,6-9,11)}。現在、成膜速度の高速化、膜の均一化、大面積化などに対する検討がなされている。マイクロ波によるプラズマC.V.D.法では、主に、成膜速度および膜質に対する基板温度、反応圧力、原料ガスの種類、などの影響が検討されている。また、原料ガスへの水や酸素の添加^{1,8)}、基板の前処理^{7,11)}などにより成膜速度および膜質を向上させる試み

が成されている。

ダイヤモンドの気相合成は、初期の核発生過程、そしてその後の成長過程に大別される。核発生は、基板の表面状態によって著しく影響され、低圧気相法によってダイヤモンド膜を合成する場合、基材の表面処理が必要であることが知られている。一般には、数 μm 程度以下のダイヤモンドペーストを用いての研磨処理が行われている^{6,8,9)}。また、湯郷等は、20~40 μm のダイヤモンド粒子を用いてアルコール中でSi基板表面の超音波処理を行い、核発生密度が著しく増加することを報告している¹¹⁾。気相合成によるダイヤモンドの核発生には、基板表面の前処理が支配的な役割を果たしているにもかかわらず、前処理を定量的に検討した研究はなされていない。核発生機構を検討するためには、表面状態を制御した基板を用いて実験を行うことが重要と考えられる。

本研究では、基板表面に比較的大きな粒子を衝突させることによって前処理を行い、ダイヤモンド析出に対する効果を検討した。はじめに、流動層を利用した基板表面処理について検討した。流動層は、これまで各種の反応装置として用いられてきたものであり、粒子層は流動化ガスによって粒子が完全混合に近い状態で混合している。この流動化粒子を基板表面に衝突させることによる表面処理を試みた。流動層中では、粒子が良好に混合し、しかも、スケールアップが比較的容易であることから、種々の形状、種々の大きさの基材の表面処理に対応できるものと考えられる。また、適当なガス流速、粒子径を

[†] 1990年10月5日受理

^{††} 〒376 桐生市天神町1-5-1

* プロクター・アンド・ギャンブル・ファー・イースト・インク

** 信越半導体(株)

Table 1 Properties of particle

Particle	Size [μm]	U_{mf} [cm/s]
Diamond	350-500	13
SiC	250-350	7.0
	150-250	2.5
	37-44	0.11
SiO ₂	250-500	10

選択することにより処理の強さを調整することができる。通常、流動層では、数十 μm ～数百 μm 程度の粒子が使用されているので、従来、基板表面処理に用いられている研磨粒子より数倍～数百倍大きな粒子で表面処理を行うことになる。本実験では、シリコンウエハーを流動層内に設置して流動化粒子により表面処理を行い、ダイヤモンドの粒子析出密度に対する流動化粒子種類、粒子径、流動化条件等の影響を検討した。また、表面処理とダイヤモンド析出を同時に行った実験も行い、析出状態を調べた。

上記の流動層処理により、ダイヤモンドの粒子析出密度の著しい増加が認められ、比較的大きな粒子を用いてSi基板の表面処理を行っても核発生に対し有効であることが明らかとなった。そこで、次に、基板に衝突する粒子の強さおよび衝突回数を制御した処理を行い、ダイヤモンド合成を行った。本方法により、ダイヤモンドの表面核発生に対する基板表面処理の影響を定量的に検討した。

1. 実 験

1.1 試料

析出用基板として、直径15.24cmのN型Siウエハーから5×5mm程度に切り出したものを用いた。

未処理基板および処理基板とも、析出実験前にアセトン中で2度、超音波洗浄した。洗浄後のSi基板をSEMで観察したところ、表面には、粒子およびサブミクロン程度以上の破片などは全く認められなかった。

Si基板の処理には、3種の粒子(Diamond(東名ダイヤモンド社製, IMS-H), SiC(昭和電工社製, デンシックC), SiO₂(岩井化学薬品社製, ケイ砂))を用いた。粒子の物性をTable 1に示す。

1.2 ダイヤモンド合成

ダイヤモンド合成は、マイクロ波プラズマ法によって行った。装置の概略をFig. 1に示す。本実験装置は、反応ガス供給系、石英硝子製反応器、プラズマ発生装置(マイクロ波発振器(2.45GHz)、パワーモニター、チューナー、導波管、共振器)、真空排気系より構成され、

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

他の研究者が用いているものと同様である^{4,6-9,11)}。反応器の内径は、3cm、反応器長さは、50cmである。

原料ガスとしては、メタン、水素の混合ガスを用い、メタン濃度を0.5%とした。また、マイクロ波出力; 200W、反応圧力; $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、反応時間; 1~10hである。反応時の基板表面温度をオプティカルパイロメーターで測定したところ、920~940°Cであった。

析出物は、走査型電子顕微鏡(SEM)およびX線回折(XRD)により評価した。

粒子析出密度は、反応後の試料のSEM写真より、析出したダイヤモンド粒子の個数を測定することにより求めた。析出したダイヤモンド粒子数の測定は、Si基板表面を36等分して写真撮影することによって行った。

1.3 基板処理

1) 流動層処理 流動層を用いて二つの方法でSi基板表面処理を行った。すなわち、反応前に流動層でSi基板表面を処理する方法(流動層前処理)および流動層中で反応を行いながらSi基板表面処理をする方法(流動層反応中処理)である。

流動層前処理には、内径19mmの亚克力製の流動層を用いた。Si基板を所定の位置にガス流に対して垂直になるように設置し、流動化粒子によってSi基板の表面処理を行った。流動化ガスには窒素を用いた。流動層の静止層高は、5cmである。

流動層反応中処理には、石英製の反応管を使用した。内径3cm、高さ50cmの分散板を有しないスパウテッドベッドタイプである。実験方法は次の通りである。反応管を導波管に設置し、粒子を投入する。Si基板を反応管上方より粒子層表面直上に設置する。真空排気した後、ガスを供給し減圧下で粒子を流動化させる。流動化開始と同時にマイクロ波により反応層内にプラズマを発生させ合成を行った。

2) 粒子落下処理 Si基板表面に衝突する粒子の強度および衝突回数を制御するため、粒子をSi基板表面に落下、衝突させて処理を行った。落下処理は、内径30mmの亚克力製の処理管内で行った。粒子を振動フィーダーによって処理管内に導入し、処理管下部に設置さ

Fig. 2 SEM image of diamond film deposited on Si substrate with fluidized bed treatment

れたSi基板表面に衝突させた。処理管上部からは、粒子を同伴するための窒素ガスを供給することができる。Si基板表面への粒子の衝突強度は、処理管上方からのガス量、粒子の落下位置および粒子径を変えることにより制御した。また、落下粒子数を変えることにより衝突回数を変化させた。落下粒子数は、Si基板(5mm×5mm)に対して $10^4 \sim 10^6$ 個であり、 10^6 個の場合の処理時間は、約6時間である。Si基板は、基板上への粒子の堆積を防ぐため、わずかに傾斜させた。

2. 結果と考察

2.1 流動層処理

1) 流動層前処理 流動化粒子によって表面処理したSi基板を用いて合成実験を行った。反応後のSi基板表面のSEM像をFig. 2に示す。前処理に使用した流動化粒子は、 $350 \sim 500 \mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子であり、Si基板を粒子濃厚層内に設置し、10時間表面処理を行った。流動化ガス流速は、 35 cm/s である。ダイヤモンド合成条件は、マイクロ波出力 200 W 、反応圧力 $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、反応時間 10 h である。図より、流動層で前処理したSi基板表面には、析出物が一面に膜となって存在していることがわかる。XRD分析を行ったところ、ダイヤモンドに相当する明瞭なピークが認められた。一方、他の研究者が報告しているのと同様に、未処理Si基板表面上への析出量は、非常に少なく、粒子として点在していることが観察された。以上の結果より、流動化粒子によるSi基板表面処理が、ダイヤモンドの核発生に著しい影響を与え、粒子析出密度を増加させることがわかった。

Fig. 2の条件下では、析出物が膜状になり粒子析出密度を測定することが困難である。そこで、流動層前処理時間、反応時間も1時間にして実験を行った。Fig. 3

Fig. 3 SEM image of diamond particles deposited on Si substrate with fluidized bed treatment
(a); diamond, $350 \sim 500 \mu\text{m}$, (b); SiC, $250 \sim 350 \mu\text{m}$,
(c); SiO_2 , $250 \sim 500 \mu\text{m}$, (d); SiC, $250 \sim 350 \mu\text{m}$

SiO_2 粒子を用いて流動層前処理したSi基板の反応後の表面のSEM像である。流動化ガス流速は 60 cm/s 、Si基板の位置は流動層濃厚層内である。合成条件は、反応時間が1時間であること以外は、Fig. 2の場合と同様である。ダイヤモンドおよびSiC粒子を用いて処理したSi基板上には多数のダイヤモンド粒子の生成が認められる。 SiO_2 粒子によって流動層処理した基板にも粒子の生成は認められるが、析出密度は、ダイヤモンドおよびSiCの場合よりも小さい。Fig. 3(d)は、SiC粒子によって処理したSi基板表面上に析出したダイヤモンド粒子を拡大したものである。自形面の発達した粒子が観察された。析出した粒子の大きさは、およそ $1 \mu\text{m}$ であり、本実験で得られた $1 \mu\text{m/h}$ 程度の成長速度はこれまでに報告されているもの^{5,7,10)}とほとんど変わらない。なお、析出した粒子の大きさおよび形は、処理に使用した粒子の種類にほとんど影響されなかった。Fig. 4に、各種の流動化粒子によって表面処理したSi基板上に生じたダイヤモンドの粒子析出密度を示す。未処理基板上への析出はきわめて少ないものの、 $10 \sim 200 \text{ 個/mm}^2$ 程度の析出は認められた。ただし、未処理基板の場合は、再現性が良くなく、ほとんど析出が認められない場合もあった。また、流動層で前処理したSi基板で得られた粒子析出密度は、いずれの粒子を用いた場合も、未処理基板の場合に比べて著しく大きく、処理の効果が顕著に認められる。これまでSi基板の前処理として、数 μm 程度以下のダイヤモンドペーストによる研磨処理^{6,9,11)}あるいは $30 \mu\text{m}$ 程度のダイヤモンド粒子を用いた超音波処理^{2,4)}が行われてきた。Mitsuda等は、 $7 \sim 40 \mu\text{m}$ のSiC粒子を用いて析出密度に対する研磨粒子の粒径の影響を検討し、 $12 \mu\text{m}$ 程度の

Fig. 4 Effect of kind of treatment particle on the particle deposition density

SiC 粒子によって処理した場合が最も析出密度が大きいと報告している⁷⁾。いずれにしても、Si 基板表面の前処理には、比較的細かい粒子が適当であると認識されていた。本実験により、これまで用いらなかった非常に大きな粒子を利用してSi 基板の表面処理を行っても、ダイヤモンド粒子の析出に大きな効果があることがわかった。また、流動層処理した基板上への析出は、比較的均一であり、再現性も良好であった。

さらに、Fig. 4 より、流動層処理の効果は流動化粒子の種類によって異なることが認められる。すなわち、ダイヤモンドおよびSiC 粒子を用いて流動層処理したSi 基板表面の粒子析出密度は、未処理の場合の 10^3 倍程度、また、SiO₂ 粒子の場合では、未処理の場合の数10 倍程度に増加した。ダイヤモンド、SiC、SiO₂ のビッカース硬度は、それぞれ、 10000 kg/mm^2 、 2800 kg/mm^2 、 820 kg/mm^2 であり、SiO₂ 粒子の場合に効果がやや小さいのは、SiO₂ の硬度がダイヤモンド、SiC に比べて小さいことが一つの原因ではないかと思われる。

次に、SiC 粒子を用いて、流動層処理の操作条件（基板設置位置、流動化粒子径、流動化ガス流速）の影響を検討した。ダイヤモンド合成条件は、Fig. 3 の場合と同様である。Si 基板を濃厚層から5 mm 上方に設置して処理を行ったところ、核発生密度は $3 \times 10^3 \text{ 1/mm}^2$ と著しく減少した（Fig. 4 より、濃厚層内の場合には、 10^5 1/mm^2 程度）。流動層では、濃厚層表面より上方に離れるにしたがって粒子ホールドアップが急激に減少する。そのため、Si 基板表面に衝突する粒子数が減少し、粒子析出密

Fig. 5 SEM image of diamond film deposited on Si substrate with *in situ* fluidized bed treatment

度が減少したものと思われる。つまり、流動層処理したSi 基板上の粒子析出密度は処理時の粒子衝突回数に依存するものと考えられる。次に、流動化粒子径を変えて処理を行った。核発生密度は、 $dp = 250 \sim 350 \text{ μm}$ では 10^5 1/mm^2 程度であるのに対し、 $dp = 37 \sim 44 \text{ μm}$ では $7 \times 10^3 \text{ 1/mm}^2$ となり、粒子径が大きい方が析出密度が高くなることが認められた。また、流動化ガス流速を変えて処理を行ったところ、核発生密度は、 35 cm/s では $3 \times 10^3 \text{ 1/mm}^2$ であるのに対し、 66 cm/s では $4 \times 10^4 \text{ 1/mm}^2$ （いずれも基板位置は、濃厚層より5 mm 上方）となり、ガス流速の増加に伴い析出密度は増加した。粒子径が大きい場合、そしてガス流速が大きい場合に析出密度が増加することより、効果的なSi 基板表面処理を行うためには、ある程度の衝突の強さが必要であることが示唆される。

2) 反応中処理 上記の検討により、流動化粒子によってSi 基板表面を処理することによってSi 基板表面を改質し、粒子析出密度を大幅に増大できることが明らかになった。そこで、次にSi 基板表面の処理を*in situ*に、すなわち反応時に行うことができるかどうかを検討した。Fig. 5 は、 $350 \sim 500 \text{ μm}$ のダイヤモンド粒子を基板に衝突させながら反応を行ったSi 基板表面のSEM 像である。反応圧力 $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、ガス供給速度 0.5 l/s 、析出時間は、10 時間である。前処理の場合（Fig. 2）に比べて、析出物表面には凹凸が見られ、均一性はやや劣るが、未処理基板の場合と比べると、析出密度は著しく増大し、処理を行いながら合成を行っても、処理の効果が顕著に認められた。

3.2 粒子落下処理

3.1 の実験から、流動層処理により、粒子析出密度が著しく増大することがわかった。また、粒子析出密度は、処理の際の粒子の衝突回数および強さによって決定されるものと考えられた。また、数 100 μm という極めて大

Fig. 6 Effect of treatment gas velocity on the particle deposition density

きな粒子の衝突により、Si基板表面が改質され、析出密度が大幅に増加することは、ダイヤモンドの気相合成における表面核発生機構を検討する立場より注目できる。つまり、このような大きさの粒子ならば、一粒一粒単独にとり扱うことができるので、Si基板表面に衝突する粒子の個数および強度を任意に制御できることになる。しかしながら、流動層中の流動化粒子がSi基板表面に衝突する回数および強度を測定することは困難である。そこで、粒子をSi基板表面に落下衝突させて前処理を行い、粒子析出密度と前処理条件との関係を定量的に検討した。

300～350 μmのSiC粒子を同伴ガスを流しながら衝突させたSi基板を用いてダイヤモンド合成を行った。粒子の落下位置は、Si基板より35cm上方である。Fig. 6は、SiC粒子を同伴するガス流速と粒子析出密度の関係を示したものである。50 cm/s程度のガス流速で同伴したSiC粒子を 4×10^2 1/mm²落下衝突させた場合、粒子析出密度は粒子落下数にほぼ等しいことがわかる。ガス流速を増加させると、粒子析出密度は増加し、170 cm/s付近で極大をとりさらに流速を増すと減少した。本方法で処理したSi基板は、鏡面を保っているものの、SEMで観察したところ、Si基板表面上には粒子の衝突によって生じたと思われる数ミクロン程度の大きな傷が観察された。そして、その傷の周辺に多数のダイヤモンド粒子の析出が認められた。この現象はガス流速の大きい場合に顕著に認められた。すなわち、ガス流速の大きな領域で粒子析出密度が落下粒子数よりも大きいのは、1つの粒子の衝突によって生じた比較的大きな傷に複数のダイヤモンド粒子が析出したためと思われる。また、さらに高いガス流速で処理した場合に粒子析出密度が減少することから、表面処理を過度に強くしても粒子析出密度を増加することにつながらないことが示唆される。

そこで、大きな傷を生じることなしに、核発生に必要

Fig. 7 Relation between the kinetic energy of particle at the treatment and the particle deposition density

な表面状態を作り出すために必要な最小限度の衝突粒子の運動エネルギーを求めるため、同伴ガスを流さずに、粒子の自然落下によって処理を行った。衝突の強度は、粒子を落下させる位置を変えることによって制御した。落下位置を20cm, 10cm, 5cm, 1cm, 0.5cmと変えて300～350 μmのSiC粒子を落下させて処理を行い、Si基板表面のSEM観察および合成実験を行ったところ、0.5cmの位置から落下して処理を行った基板上には傷の存在は認められず、しかも、粒子析出密度は未処理基板に比べて大幅に増加した。そこで、落下位置をSi基板上0.5cmに固定し、粒子径を変えることによって衝突強度を制御した。粒子落下数は 4×10^4 1/mm²である。Fig. 7は、横軸に衝突時の粒子の運動エネルギー、縦軸に粒子析出密度をプロットしたものである。衝突時の粒子の運動エネルギーは、運動方程式より算出した粒子速度を用いて計算によって求めた。計算にあたって、粒径は平均粒径を用いた。また、粒子落下法によって処理した基板上の析出状態はそれほど均一ではなく遍在している場合もあったので、図には析出密度の範囲を示した。また、上方より窒素ガスを流して処理した結果も合わせて示す。Fig. 7より、 $10^{-10} \sim 10^{-9}$ Nm付近から、粒子析出密度が増加し、 10^{-8} Nm付近では、落下粒子数と核発生数が概略一致することがわかる。つまり適度な強度で粒子を基板に衝突させた場合、衝突した点にはほぼ対応してダイヤモンド粒子が析出するものと考えられる。すなわち、SiC粒子を用いた場合、Si基板表面に核を発生させるためには、 $10^{-10} \sim 10^{-8}$ Nm程度の運動エネルギーを持った粒子によって処理を行うことが必要であることが明らかとなった。今後、ダイヤモンドの表面核発生機構を検討するためには、上記の運動エネルギーを持った粒子を衝突させて処

理したSi基板表面の詳細なキャラクタリゼーションが必要と考えられる。

結 言

粒子を衝突させることによって処理したSi基板表面へのダイヤモンド合成をマイクロ波プラズマ中で行い、以下の結論を得た。

1. 流動層中に基板を設置して流動している粒子によって基板表面の処理を行うことによって、粒子析出密度を著しく増大することができる。

2. 流動層による基板表面処理は、ダイヤモンド合成前でも合成中でも効果が顕著に認められる。

3. 衝突の強さを制御した粒子をSi基板表面に所定の回数衝突させることによって、基板表面処理を行い、ダイヤモンドの核発生に適する表面状態を作り出すために必要な衝突粒子の強度が決定できた。

〔謝 辞〕 本研究は、「財団法人日本証券奨学財団助成金」によって行われたものの一部である。記して謝意を表する。

Nomenclature

U_{mf} = minimum fluidizing gas velocity [cm/s]

Diamond Synthesis on Substrate Treated by Collision of Particles

Takayuki Takarada, Fukuji Ebihara*, Hideaki Matsushima**
and Kunio Kato

Dept. of Bio. and Chem. Eng., Gunma Univ., Kiryu 376

Key Words : Diamond, Chemical Vapor Deposition, Treatment, Nucleation, Fluidized Bed

Diamond synthesis was carried out on a Si wafer surface by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. A 5mm×5mm Si wafer was treated by the collision of particles. The Si wafer was immersed in a bed where relatively large particles were fluidized by fluidizing gas. The treated Si wafer was used for the deposition of diamond. The particle deposition density of diamond was enormously enhanced by the fluidized-bed treatment. The effectiveness of the treatment on the particle deposition density was affected by the kind of fluidizing particle, particle diameter, fluidizing gas velocity and the position of the Si wafer in the fluidized bed. *In situ* fluidized-bed treatment was also very effective for the nucleation of diamond. By using a Si wafer treated by the particles where both the kinetic energy and the number of collisions were controlled, the kinetic energy for the nucleation of diamond was determined.

* Procter & Gamble Far East, Inc.

** Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.

Literature cited

- 1) Chang, C-P., D.L. Flamm, D.E. Ibbotson and J.A. Mucha: *J. Appl. Phys.*, **63**, 1744 (1988)
- 2) Ishibori, K. and Y. Ohira: Abstracts of First International Conference on The New Diamond Science and Technology, p.104 (1988)
- 3) Kamo, M., F. Takamura and Y. Sato: *ibid.*, p.108 (1988)
- 4) Ma, J-S, H. Kawarada, T. Yonehara, J. Suzuki, J. Wei, Y. Yokota, H. Mori, H. Fujita and A. Hiraki: *Appl. Surface Sci.*, **41/42**, 572 (1989)
- 5) Matsumoto, S., Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka: *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106 (1982)
- 6) Meilunas, R. M.S. Wong, K.C. Sheng and R.P.H. Chang: *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2204 (1989)
- 7) Mitsuda, Y., Y. Kojima, T. Yoshida and K. Akashi: *J. Mater. Sci.*, **22**, 1557 (1987)
- 8) Saito, Y., H. Sato, H. Tanaka and H. Miyadera: *ibid.*, **24**, 293 (1989)
- 9) Saito, Y., K. Sato, K. Gomi and H. Miyadera: *ibid.*, **25**, 1246 (1990)
- 10) Spitsyn, B.V., L.L. Bouilov and B.V. Derjaguin: *J. Cryst. Growth*, **52**, 219 (1981)
- 11) Yugo, S. and T. Kimura: Abstracts of First International Conference on The New Diamond Science and Technology, p.130 (1988)