流動層処理したSi基板上へのダイヤモンド気相合成[†]

宝田恭之・竹沢英泰・田村康太郎
中川紳好・加藤邦夫

群馬大学工学部 生物化学工学科^{††}

ダイヤモンド粒子の流動層内でSi基板表面の処理を行い、粒子析出密度に対する流動層処理条件の影響を検討した。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。

2種のダイヤモンド粒子(290–370 μm , 88–115 μm)を用いて、流動化ガス流速および処理時間を大幅に変えてSi基板表面処理を行った。粒子析出密度は、流動層処理時の流動化ガス速度、流動化粒子径、処理時間に強く依存した。すなわち、本実験条件範囲内では、流動化ガス流速が大きいほど、また、処理時間が長いほど粒子析出密度は増大した。88–115 μm のダイヤモンド粒子を流動化粒子として用いた場合、ガス流速37 cm/s、処理時間10 hの前処理により、 7×10^7 1/mm²の高い粒子析出密度を得た。

緒 言

低圧気相法によるダイヤモンド合成は、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注目され、多くの研究がなされている^{1–8)}。

これまで、Si基板を用いた研究が多く、Si基板表面上ではダイヤモンドが粒子状に析出し、粒子が成長することによってダイヤモンド膜を形成する。そこで、緻密なダイヤモンド膜を形成するためには、核発生密度を高くする必要があると考えられる。Mitsuda等は、合成されたダイヤモンド膜と基質との密着性を高めるためには、反応初期の核発生密度を増大させる必要があることを指摘している⁹⁾。

反応初期の核発生は、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、基板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^{5,7,8)}。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¹⁰⁾。

我々は、流動層濃厚層内で流動化している粒子によってSi基板表面の処理を行い、粒子析出密度が増大することを既に報告した⁹⁾。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流動混合してい

る。流動層中では、粒子が良好に混合し、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。

前報⁹⁾では、流動層処理により、粒子析出密度の増大が認められたが、350–500 μm のダイヤモンド粒子を用いて1時間処理した場合の粒子析出密度は 10^5 1/mm²程度であり、超音波処理の場合の 10^7 1/mm²¹⁰⁾と比べると小さい。そこで、本研究では、流動層処理による高析出密度を実現するため、流動層処理条件の詳細な検討を行った。前報⁹⁾で、3種の粒子(Diamond, SiC, SiO₂)を用いてSi基板表面の処理を行ったところ、ダイヤモンド粒子の効果が大きいことが認められた。本研究では、粒径の異なる2種のダイヤモンド粒子を用いて、流動化ガス流速および処理時間を大幅に変えてSi基板表面処理を行い、粒子析出密度に対する影響を調べた。また、粒子析出密度に対するダイヤモンド合成時の反応時間の影響についても検討した。

1. 実 験

1.1 試 料

析出用基板として、6インチN型Siウエハーから5 × 5 mm程度に切り出したものを用いた。

Si基板の処理には、粒径の異なる2種のダイヤモンド粒子(290–370 μm , 88–115 μm ; 東名ダイヤモンド社製)を用いた。

未処理基板および処理基板とも、ダイヤモンド合成実験前にアセトン中で3度、超音波洗浄した後、乾燥し、合成実験に使用した。

[†] 1991年9月9日受理

^{††} 〒376 桐生市天神町1–5–1

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。実験装置は既に報告してあるとおりである⁹⁾。すなわち、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(2.45 GHz)、真空排気系より構成され、他の研究者が用いているものと同様である^{4~8)}。反応器の内径は、3 cm、反応器長さは、50 cm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。ガス流量は、500 cc/min(室温、1.5気圧)である。また、マイクロ波出力は200 W、反応圧力は30 torr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、920~950°Cであった。

1.3 析出物の評価

析出物は、走査型電子顕微鏡(SEM)、X線回析(XRD)およびラマン分光分析により評価した。

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事によって行った。

Si基板の表面粗さを、光干渉式の非接触表面粗さ計(WYKO, TOPO-2D)により測定した。この測定法では、深さ方向の解像度はオングストローム程度であるので傷の深さの測定は可能であるが、水平方向の解像度がミクロン程度であるので、Si基板表面上に形成された傷の大きさや頻度を評価することは難しい。

1.4 流動層処理

流動層処理装置の概略をFig. 1に示す。流動層本体は、内径19 mmの亚克力製である。処理方法は以下のとおりである。はじめに、分散板下部より所定の流量の窒素ガスを供給し、粒子を流動化する。Si基板をガス流に対して垂直になるように流動層濃厚層内に設置し、Si基板の表面処理を行った。前報⁹⁾では、粒子析出密度に対する基板設置位置の影響を検討した。その結果、流動層濃厚層内にSi基板を設置した場合が最も粒子析出密度が大きいことが認められた。そこで、本実験では、Si基板を濃厚層内に設置し、処理を行った。

流動層内充填粒子量は、6 gであり、静止層高は、1.5 cmである。

また、処理後のSi基板には、微細な粒子が付着していたが、表面をアセトンで洗浄した後、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。

Fig. 1 Schematic diagram of fluidized bed for treatment of Si substrate

2. 結果と考察

2.1 粒子析出密度に対する流動層処理条件の影響

1) 流動化ガス流速および流動化粒子径 流動層処理時の流動化ガスを7~47 cm/sまで変えてSi基板表面の処理を行い、処理基板上でダイヤモンド合成を行った。前処理に用いた流動化粒子は、88~115 μm のダイヤモンド粒子であり、流動層前処理時間は、1時間である。ダイヤモンド合成時の反応時間は、10分とした。反応圧力は、30 torr、マイクロ波出力は、200 Wである。ダイヤモンド合成後のSi基板表面のSEM写真をFig. 2に示す。Fig. 2(a)は、7 cm/sの流動化ガス流速で処理した基板を用いた結果であり、Fig. 2(b)は、47 cm/sの場合のものである。未処理基板上への粒子析出密度は、 $10\sim 10^2$ 1/mm²程度であり、Fig. 2に示すような倍率でSEM観察を行うと、析出粒子はほとんど観察されない。Fig. 2より、いずれのガス流速で前処理した基板においても粒子析出密度は著しく高く、流動層処理の効果が顕著に認められる。また、粒子析出密度は、47 cm/sのガス流速で処理したもののほうが7 cm/sの場合よりも高いことが分かる。析出した粒子は、いずれの基板においても、自形面を有しており、SEMで観察する限り、処理ガス流速によって粒子の形は、ほとんど変わらない。ただし、析出粒子の大きさは、Fig. 2(a)では、約0.2 μm 、(b)では、約0.1 μm であり、粒子析出密度の高いほうが粒子径はやや小さい。

粒子析出密度を測定し、前処理時の流動化ガス流速に対してプロットしたものがFig. 3である。粒子析出密度は、流動化ガス流速の増加とともに20 cm/s程度までは

Fig. 2 SEM image of diamond particles deposited on Si substrate with fluidized bed treatment
Treatment condition: d_p : 88–115 μm , treatment time: 1 h, U ; (a) 7 cm/s, (b) 47 cm/s
Reaction time: 10 min

急激に、それ以上ではゆるやかに増加し、流動化ガス流速 47 cm/s で粒子析出密度は 3×10^7 1/mm² に達した。未処理基板の場合と比べて、流動層処理により粒子析出密度を $10^5 \sim 10^6$ 倍程度に増大することができた。88–115 μm のダイヤモンド粒子の最小流動化速度 (U_{mf}) は、1.16 cm/s であり、例えば、流動化ガス流速 (U) が 7 cm/s, 47 cm/s の場合、 U/U_{mf} は、各々 6 および 40 となる。流動層の流動化状態は、しばしば、 U/U_{mf} の値によって評価される。 U/U_{mf} が大きくなるほど流動化状態が激しくなることは良く知られていることであり、 U/U_{mf} が 40 では、かなり激しい流動化状態といえる。また、粒子の衝突によって Si 基板表面を処理する場合、粒子析出密度が粒子の衝突回数と衝突強度に依存し、適度な衝突強度以上では粒子析出密度は衝突回数に対応することを既に報告した⁹⁾。すなわち、ガス流速の増加に伴い、濃厚層内の流動化粒子の循環が激しくなり、Si 基板への流動化粒子の衝突回数が増加することが、ガス流速の増加につれて粒子析出密度が増大する原因の一つと考えられる。

前処理用の流動化粒子として 290–370 μm のダイヤモンド粒子を用い、同様の実験を行った。流動層処理時間は、1 時間、反応時間は、10 分である。結果を Fig. 3 に示す。粒子析出密度に対する流動化ガス流速の影響は、88–115 μm の場合と同様であった。すなわち、流動化ガス流速の増加に伴い、粒子析出密度は急激に増加し、その後緩やかに増加した。ただし、88–115 μm のダイヤモンド粒子によって処理したほうが粒子析出密度は大きいことがわかる。350–500 μm のダイヤモンド粒子を用いてガス流速 60 cm/s で 1 時間処理をした場合の粒子析出密度は 2×10^5 1/mm² であった⁹⁾。処理粒子としてダイヤモンド粒子を用いた場合、90–500 μm の範囲では、粒子径の小さいほうが粒子析出密度増加に対する効果は大きいことがわかった。粒子径が小さいほうが濃厚層内での単位体積あたりの粒子数は多く、それだけ衝突回数が増える。そのため、粒子析出密度が増加したものと考えられ

Fig. 3 Effect of gas velocity for fluidized bed treatment on particle deposition density

Fig. 4 Effect of treatment time on particle deposition density

る。

2) 流動層処理時間 粒子析出密度に対する流動層前処理時間の影響を Fig. 4 に示す。流動化粒子は、88–115 μm のダイヤモンド、流動化ガス流速は、37 cm/s、ダイヤモンド合成時間は、10 分である。

粒子析出密度は、流動層前処理時間とともに滑らかに増加し、10 時間以上では、 7×10^7 1/mm² 以上の析出密度が得られた。湯郷等は、Si 基板表面をダイヤモンド微粒子を用いて超音波処理することにより、粒子析出密度は 1×10^7 1/mm² となることを報告している¹⁰⁾。本実験により、流動層を用いて Si 基板を前処理することにより、極めて高い粒子析出密度が得られることがわかった。

また、Fig. 2 においても認められたことであるが、粒子析出密度が高い場合、析出粒子径は小さい。反応時間

Fig. 5 Relation between particle deposition density and diameter of diamond particle deposited on Si substrate

10分後の粒子析出密度と析出粒子径との関係をFig. 5に示す。10⁷ 1/mm² 程度以上の粒子析出密度では、析出粒子径が粒子析出密度の増加とともに減少することがわかる。原因は、わかっていない。今後検討の必要があるものと思われる。

2.2 流動層処理したSi基板の表面状態

ここで、流動層処理したSi基板の表面状態について述べる。Fig. 6にWYKOで測定した基板表面粗さを示す。

Fig. 6(a), (b), (c)は、各々、未処理基板、290-370 μmのダイヤモンド粒子で処理した基板、88-115 μmのダイヤモンド粒子で処理した基板の表面状態である。未処理Si基板表面は極めて平滑であり、最大P-V値 (Peak-Valley 値) は、0.3 nm以下である。

一方、流動層処理した基板表面には、数nm~10nm程度の深さの傷が生じていることがわかる。数μm~数10 μmのダイヤモンド微粒子を用いて超音波処理した基板表面上にも、10nm程度以下の傷が生じていると報告されている⁹⁾。すなわち、100 μm程度の比較的大きな粒子を用いても、流動化状態の粒子層内で処理を行うことにより、極めて穏和な表面処理が容易に行えることがわかった。また、290-370 μmのダイヤモンド粒子で流動層処理した基板表面上には、10nm程度の深さの傷がみられるのに対し、88-115 μmの粒子で処理した基板には、2~5nm程度のこまかい凹凸が認められる。ダイヤモンド粒子でSi基板表面を処理した場合、数nm程度のダイヤモンドダストが基板表面に残存し、核発生密度を増加するとの報告がある⁹⁾。そこで、傷の有無および大小が粒子析出密度と直接関連するとは言えないが、88-115 μmの粒子で流動層処理したほうが粒子析出密度が高いことから判断して、少なくとも、粒子析出密度を増加させるためには、Fig. 6(b)に見られる大きな傷を形成するような

Fig. 6 Roughness of Si substrate surface
(a) No treatment
(b) Treated with diamond particle of 290-370 μm
(c) Treated with diamond particle of 88-115 μm

過度な処理は必要ないことが示唆される。

2.3 粒子析出密度および膜質に対する反応時間の影響

2.1では、ダイヤモンド合成時の反応時間を10分として粒子析出密度に対する種々の検討を行った。ここでは、反応時間を1.5~30分と変えてダイヤモンド合成を行い、反応時間の影響について検討した。結果をFig. 7に示す。流動層処理条件は、流動化粒子; 88-115 μmのダイヤモンド粒子、流動化ガス流速; 37 cm/s、流動層処理時間; 10 hであり、高い粒子析出密度が得られる処理条件である。図より、析出粒子は、反応の進行に伴い、成長し、反応時間5分ではほぼ膜状となっていることがわかる。また、反応時間1.5, 5, 10分の時の粒子析出密度は、1.2×10⁸, 1×10⁸, 7×10⁷ 1/mm²と反応時間が長くなるにつれてやや減少した。反応の進行に伴って粒子析出密度が減少する原因として、初期に発生した核が消失する、隣接する粒子と合体する、膜状となるため測定が不正確になる等が考えられるが、本実験から、いずれが原因かは判断できない。しかしながら、少なくとも、反応初期の粒子析出密度は2.1で示した反応時間10分における粒子析

Fig. 7 SEM image of Si substrate after deposition reaction

Treatment condition: d_p ; 88–115 μm ,
 U ; 37 cm/s,
 treatment time; 10 h
 Reaction time: (a) 1.5 min, (b) 5 min,
 (c) 10 min, (d) 30 min

出密度よりも高く、本実験条件下では、 10^8 1/mm² 以上の高い粒子析出密度が得られることがわかった。

反応初期の粒子析出密度が、成長後の膜質に与える影響を検討するため、粒子析出密度の高いものと低いものを使用し、反応時間を3時間としてダイヤモンド合成を行った。結果をFig. 8に示す。Fig. 8(a)の試料の処理条件は、流動化粒子; 88–115 μm のダイヤモンド粒子、流動化ガス流速; 37 cm/s、処理時間; 20 hであり、Fig. 4に示したように、この試料を用いた場合、反応時間10分での粒子析出密度は、 7×10^7 1/mm²以上と極めて高い。また、Fig. 8(b)の試料の処理条件は、流動化粒子; 290–370 μm のダイヤモンド粒子、流動化ガス流速; 40 cm/s、処理時間; 1 hであり、反応時間10分での粒子析出密度は、 3×10^6 1/mm²と(a)の試料に比べておよそ一桁低い。Fig. 8より、3時間反応後においても(a)の試料のほうが膜を構成する粒子径は小さいことがわかり、緻密なダイヤモンド膜を合成するためには反応初期において核発生密度を高くすることが重要であることが示された。また、これらの成長したダイヤモンド膜のラマン分光分析、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。

結 言

流動化粒子としてダイヤモンド粒子を用いてSi基板表面の処理を行い、粒子析出密度に対する流動層処理条件の影響を詳細に検討し、以下の結論を得た。

Fig. 8 SEM image of diamond film deposition on Si substrate with fluidized bed treatment

Treatment condition: (a) d_p ; 88–115 μm ,
 U ; 37 cm/s,
 treatment time; 20 h
 (b) d_p ; 290–370 μm ,
 U ; 40 cm/s,
 treatment time; 1 h

Reaction time: 3 h

1) 粒子析出密度は、流動層処理時の流動化ガス速度、流動化粒子径、処理時間に強く依存した。

2) 88–115 μm のダイヤモンド粒子を流動化粒子として用いた場合、ガス流速37 cm/s、処理時間10 hの前処理により、反応時間10分では、 7×10^7 1/mm²の粒子析出密度を得た。

3) 反応初期の粒子析出密度を高くすることにより、緻密なダイヤモンド膜が合成できる。

Nomenclature

d_p = diameter of fluidizing particle [μm]
 U = fluidizing gas velocity [cm/s]
 U_{mf} = minimum fluidizing gas velocity [cm/s]

Literature cited

- 1) Iijima, S., Y. Aikawa and K. Baba: *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2646 (1990)
- 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: Abstracts of First International Conference on The New Diamond Science and Technology, 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**, 572–579 (1989)
- 5) Meilunas, R., M. S. Wong, K. C. Sheng and R. P. H. Chang: *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2204 (1989)
- 6) Mitsuda, Y., Y. Kojima, T. Yoshida and K. Akashi: *J. Mater. Sci.*, **22**, 1557 (1987)
- 7) Saito, Y., H. Sato, H. Tanaka and H. Miyadera: *ibid.*, **24**, 293 (1989)
- 8) Saito, Y., K. Sato, K. Gomi and H. Miyadera: *ibid.*, **25**, 1246 (1990)

9) Takarada, T., F. Ebihara, H. Matsushima and K. Kato: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 17, 796 (1991)

10) Yugo, S. and T. Kimura: Abstracts of First International Conference on The New Diamond Science and Technology, p.130 (1988)

Chemical Vapor Deposition of Diamond on Si Substrate Treated by Using Fluidized Bed

Takayuki Takarada, Hideyasu Takezawa, Kotaro Tamura,
Nobuyoshi Nakagawa and Kunio Kato

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

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

A Si wafer surface was treated in a fluidized bed of diamond particles and the treated Si wafer was used for the deposition of diamond. The effects of the treatment conditions on the particle deposition density were investigated. Diamond synthesis was carried out on the Si wafer surface by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition.

The fluidizing gas velocity and the treatment time were widely varied. Diamond particles of two size ranges ($290\text{--}370\mu\text{m}$ and $88\text{--}115\mu\text{m}$) were used. The particle deposition density of diamond was strongly dependent on fluidizing gas velocity, treatment time and diameter of fluidizing particles. The particle deposition density increased with fluidizing gas velocity and treatment time under the experimental conditions examined. A high particle deposition density of $7\times 10^7\text{1/mm}^2$ was obtained by using diamond particles of $88\text{--}115\mu\text{m}$ as fluidizing particles under the treatment condition of fluidizing gas velocity of 37cm/s and treatment time of 10h.