CVD法によるダイヤモンド薄膜の作製

犬塚 直夫*¹, 沢辺 厚仁*²

Growth of Diamond Thin Films by Chemical Vapor Deposition

Tadao INUZUKA*¹, Atsuhito SAWABE*²

ダイヤモンドの低圧合成の現状とその成長過程について述べ、筆者らの行った電子衝撃CVD法について実験方法、作られた薄膜の評価、物性値について解説する。

1. はじめに

ダイヤモンドは宝石の王様としてあまりにも有名である。しかし、宝石として利用されているダイヤモンドの量は微々たるものであり、世界で消費されている大半は切削・研磨用である。これらの利用にはダイヤモンドの粒子が有効であり、天然ダイヤモンドや人工ダイヤモンドが用いられている。

人工ダイヤモンドに関しては1955年のG.E.社¹⁾の成功に端を発し、その後各所でダイヤモンドの合成に成功している。現在では、工業的に利用されるダイヤモンドのかなりが、人工ダイヤモンドでまかなわれる所まできた。

ダイヤモンドの高圧合成に成功したところ、ソ連のDerjaguinら²⁾、米国のEversole³⁾はダイヤモンドの低圧領域での合成を始めている。1980年代に入り、ダイヤモンドの低圧合成は盛んに行われるようになった。特に科学技術庁無機材質研究所

が行った熱フィラメントを用いたCVD法によるダイヤモンド粒子の成長は、この方面の研究をリードする意味で重要なものである⁴⁾。

その後、改良を加えたCVD法によるダイヤモンド薄膜の成長も試みられている^{5), 6)}。またこれと平行して、無定形炭素薄膜の成長の研究も多数行われている⁶⁾。これらは“ダイヤモンド状炭素”または“i-カーボン”などと呼ばれ、電気抵抗が高く、硬度もかなり大きく、また透明度もよいことが見出されている。物性的性質からみかぎりでは、ダイヤモンドに近い無定形の物質であることが予想される。

高圧合成法は大型の単結晶ダイヤモンド、または粒状のものを作製するのに適しており、低圧での気相成長法は膜状のダイヤモンドの作製に向いている方法といえる。

ここでは気相成長によるダイヤモンドの成長について概略を述べ、実際の成長法について筆者らの実験をもとにして、技術的な面について詳細に解説する。

2. ダイヤモンドの気相成長法

ダイヤモンドが熱力学的に安定な領域での高圧合成による結晶成長であり、黒鉛は安定な非平衡状態における、低圧での気相成長である。

気相成長法は大別すると2つに分けられる。その一つはCVD法であり、何らかのエネルギー、(たとえば熱、プラズマ、電子衝撃、光など)により炭化水素などを分解してダイヤモンドを合成しようという方法である。CVD法では反応気体中に多量の水素を入れておくと、ダイヤモンドの

* 青山学院大学理工学部 電気電子工学科
(〒157 東京都世田谷区千歳台 6-16-1, ☎03-307-2888)

* Dep. Electrical Engineering & Electronics,
Aoyama Gakuin Univ.
(16-1, Chitosedai 6-chome, Setagaya-ku,
Tokyo 157)

図1 熱CVD法の原理(化学輸送法)

A: 原料 B: 生成物 C: 輸送気体

成長が選択的に起こることが経験的に知られている。現在、この方法がダイヤモンド薄膜の成長に最も適していると考えられているが、下地温度が比較的高温になる欠点を含んでいる。

他の方法は、炭素イオンまたは炭化水素イオンを適当なエネルギーに加速して下地に衝突させることによりダイヤモンドの微粒子が成長するというもので、薄膜の成長は見られていない。しかし、この方法は室温の下地表面にダイヤモンド微粒子の成長が見られていることから、将来は有望な方法と思われる⁶⁾。ここでは前者のCVD法にしばって更にくわしく解説する。

2.1 熱CVD法

図1に熱CVD法の原理を示す。基本的には化学反応が温度に関係していることを利用している。 T_I を輸送気体(C)と原料固体(A)が反応を起こす温度にする。更に T_{II} をCとAの化合物が分解する温度に保つ、この状態で長時間おくとAはBのところにはこばれることになる。これが化学輸送法である。ダイヤモンドの場合にはAに黒鉛、Cに水素気体、Bに適当な下地をおけば、 T_I 、 T_{II} の選択が適当であれば下地表面にダイヤモンドの析出が見られることになる。またCを適当に選択することにより、Aの化合物をBに析出させることも可能である。

実際の実験においては、黒鉛と水素の反応を待つよりも、炭化水素気体を用いた方が便利であるのでメタンなどを直接加熱した下地に導入している。熱フィラメントを用いたCVD法の原理を図2に示す。上記の熱CVD法においてはダイヤモンドと同時に多量の黒鉛が析出する。従って図2に示した構成では CH_4 と同時に多量の H_2 (~99%)を導入し、熱フィラメントにより原子状水素を発

図2 熱フィラメントCVD法の原理

生させ、黒鉛または無定形炭素を除去している点が重要である⁴⁾。原子状水素による黒鉛とダイヤモンドのエッチング比はおおよそ 100 : 1 であると経験的に知られている。

2.2 プラズマCVD法

プラズマ中の電子により気体分子を分解し、析出を行う方法がプラズマCVD法である。RFプラズマ⁷⁾、マイクロ波プラズマ⁸⁾を用いてダイヤモンドの成長に成功している。特にマイクロ波プラズマはイオン、ラジカルの密度が増加することが知られている。

熱フィラメントCVD法と同様に多量の水素を導入することにより、ダイヤモンドのみの薄膜を成長させることができる(図3)

2.3 エキシマレーザーCVD法

ArFKのエキシマレーザーにより気体分解を行い、ダイヤモンドの析出に最近成功している。また利用できそうな薄膜までは至っていないが、将来は清浄な雰囲気では結晶成長が進められるという意味で興味深い⁹⁾。

2.4 電子衝撃CVD法

気体分解の過程をよく考えてみると、プラズマ

図3 マイクロ波プラズマCVD法の原理

を利用する場合には、プラズマ中の電子が大きな役割をしている。熱フィラメントの場合も、フィラメント付近のエネルギーを持った電子が分解を進めていると考えてもおかしくない。

従って、電子を加速して気体中に照射することにより、気体分解は可能であると考えられる。この詳細については後で述べる。

3. 低圧でのダイヤモンドの成長過程

ダイヤモンドは真空中でも、1,300℃付近より黒鉛化が始まる。また反応気体であるメタンは800℃付近から熱分解が始まるが、その速度は遅く、1,200℃をこえると盛んに分解するようになる。従って、ダイヤモンドが成長し、かつメタンが多く分解する温度範囲はかなりせまいことになる。

前にも述べたように、メタンと同時に多量の水素を導入してダイヤモンドを成長させている。水素分子は安定であるが、原子状水素は非常に活性で黒鉛、無定形炭素の除去に役立つことが知られている。また、原子状炭素は二重結合のような不飽和な部分をひらいて行くことにも役立っている。

メタンなどの分解といったが、内容としては水素原子が一つとれた CH_3^* 、これをメチルラジカ

ルと呼んでいるが、ダイヤモンド成長の立役者であると現在考えられている。低温でのメチルラジカルの発生にも水素原子は役立っており、いわゆる水素の引き抜き反応 $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ が起きているといわれている¹⁰⁾。

低圧合成は黒鉛の安定相で進行するので、炭素原子のクラスターは黒鉛または黒鉛の成長に向かうと考えられ、従って孤立した炭素原子が必要となる。炭化水素ラジカルなどは電子や水素原子からエネルギーを受け取った、励起状態にある一種の孤立原子と考えられる。

この状態が、下地表面で結晶核発生または成長に用いられる時点まで保たれていた場合、ダイヤモンドの成長が見られる。下地表面、成膜中の膜表面付近では多数の緩和過程があるため、黒鉛や無定形炭素の発生もある。このため原子状水素によるダイヤモンド以外の物質の除去も同時に進行させる必要がある。

低圧でのダイヤモンド合成は、励起状態にある炭素原子の凍結によっていると考えるのがよさそうである。

4. 低圧でのダイヤモンド合成の実際

4.1 実験装置及び方法

筆者らが考案した電子衝撃を用いたCVD法(Electron Assisted CVD: EACVD)によるダイヤモンドの作製法について述べる。図4にEA CVD装置を示す。

この装置の基本的構成は熱フィラメントCVD装置と同じである。改良点は下地真上(5~10mm)のタングステン・フィラメント(0.2mmφ)と下地ホルダー(Mo製)の間に100~200Vの直流電圧を印加して、フィラメントからの熱電子を加速して下地方向に引っぱっている点である。これによりメタン及び水素は熱分解と電子衝撃による分解の双方によって反応に用いられていることになる。

反応気体のうちで、メタンの純度は現在の実験程度ではそれほど問題とならないが、水素は高純度のものを用いないこと、水素ガス中に含まれている水分子が下地表面及び反応にいくつかの悪影

*これはダイヤモンドの結合様式である SP^3 結合を持っており、これから順次水素をはずして、成長を進めるとダイヤモンドが合成される。

図4 EACVD装置

表1 EACVDの代表的実験条件

下地	SiC, Si, Mo, WC, W, TiC
反応ガス	CH ₄ + H ₂
ガス圧 (Torr)	40
メタン濃度 (vol.%)	0.5, 2
流入量 (SCCM)	5 ~ 50
下地温度 (℃)	500 ~ 850
フィラメント温度 (℃)	1850
反応時間 (h)	0.25 ~ 5
下地ホルダー電流密度 (mA/cm ²)	10
電圧 (V)	150
成長速度 (μm/h)	1 ~ 5

響を与える。
メタンと水素の混合比は 0.5 : 100 ~ 2 : 100 程度の範囲でダイヤモンドが成長する。メタン濃度を大きくすると、黒鉛や無定形炭素の混入が見られる。

EACVD法の代表的実験条件を表1に示す。
下地材料は多くの場合、ダイヤモンド、c-BN、SiCなどの粉末(〜1 μm)で表面に傷をつけてから成長させると成長速度が非常にはやくなることが知られている。またCo、Fe、Pt など炭素の拡散が容易な材料表面にはダイヤモンドの成長は困難である。一般的にいて界面に安定な炭化物が成長する材料では成長が容易である¹¹⁾。

4.2 実験結果及びダイヤモンドの評価

表1に示される条件で成長を行って、成長時間が15分程度の場合、写真1に示されるダイヤモンドの微粒子が観察される。特に、表面の傷にそっ

写真1 Si 表面に成長したダイヤモンド粒子 (CH₄濃度：2%, 成長時間：15分)

写真2 ダイヤモンド薄膜のRHEED線
(表2に比べるとダイヤモンドであることがわかる)

表2 作製した薄膜と立方晶ダイヤモンドとの
面間隔の比較 (ASTMカード)

d (Å)	ダイヤモンド (ASTM 6-675)	
	d (Å)	hkl
2.0 6	2.0 6	1 1 1
1.2 6	1.2 6 1	2 2 0
1.0 6	1.0 7 5 4	3 1 1
1.0 2	—	2 2 2 ⁺
0.8 8	0.8 9 1 6°	4 0 0
0.8 0	0.8 1 8 2°	3 3 1
0.7 1	0.7 2 8 0°	4 2 2
0.6 7	0.6 8 6 4°	5 1 1, 3 3 3
0.6 2	0.6 3 0 5°	4 4 0
0.5 9	0.6 0 2 9°	5 3 1
0.5 5	0.5 6 4 0°	6 2 0

°格子定数 $a_0 = 3.567 \text{ Å}$ により計算
+ 2 2 2 は、2回反射によるものと考えている。

た成長が見られる。この微粒子の反射電子回折を写真2に示す。また回折像から求めた面間隔とX線の粉末データとの比較を表2に示す。成長時間を4～5時間と長くし、20 μm 程度の膜を作製して、X線回折による格子定数を求めた。解析の結果、天然及び人工ダイヤモンドとほぼ同じ格子定数を示した。メタン濃度 0.5～2%の範囲においてダイヤモンドの回折像が得られた。

成長時間を2時間程度にした場合の薄膜のSEM像を写真3、写真4に示す。写真3はメタン濃度2%の場合で、膜厚：5～6 μm の膜が成長し

写真3 ダイヤモンド薄膜のSEM像
(メタン濃度：2%, 成長時間：2時間)

写真4 ダイヤモンド薄膜のSEM像
(メタン濃度：0.5%, 成長時間：2時間)

ていることが観察される。一方、写真4にメタン濃度：0.5%の場合で、晶癖 (crystal habit) の見える粒子が成長している。これらは、膜状ではあるが表面は凹凸のはげしいものとなっている。結晶学的評価としては上述の回折法が有効であるが、炭素系の物質は無定形炭素や炭化水素の分解に起因するC-H結合などが含まれる場合が多い。

これらの評価にはラマン分光法が役立つことが知られている。写真3に示すメタン濃度が多い場合のラマンスペクトルを写真5に示す。1,330 cm^{-1} 付近のシャープなピークがダイヤモンドに対応するもので、その他のブロードな2つのピークは無定形炭素による可能性が多いが、現在のところは明確ではない。

しかし、メタン濃度を0.5%とした試料では、写真6に示すようにダイヤモンドのみのピークが見られる。特に(b)のマイクロ・ラマンにおいては、

図5 EACVDにより、SiC下地表面にCH₄濃度2%で作製したダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル

数 μ mのダイヤモンド粒子1コについて測定したもので、バック・グラウンドも全く平坦である。(a)において、1,500cm⁻¹付近のブロードなピークはi-carbonなどに見られるものに近く、無定形炭素によっている可能性が多い。全体としては粒子間、もしくは粒子の表面にごくわずかの無定形炭素が含まれていると考えられる。

電子エネルギー損失分光、SIMS、LAMMA^{*}、FTIRなどでの評価も系統的に行ったがダイヤモンド以外のものに対する検出はラマン分光法ほどに感度は良くなく、その他の不純物は、検出感度内では見出されなかった。

メタン濃度が2%の場合、ラマン分光では無定形炭素などの不純物が含まれている。しかし、物性値を測定してみると(表3)、天然ダイヤモンドの値とほぼ同じであることが見出された¹²⁾。誘

^{*}Laser Micro Mass Analysis : 質量分析の一種

図6 ダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル

表3 EACVDによって作製したダイヤモンド薄膜の一般的物性値
(天然ダイヤモンドとの比較)

	A	B	測定方法
熱伝導度 (mK)	1100	1000 °(2000)	AC カロリメトリ
比重	>3.2	3.51	比重ガラス
ビッカース硬さ (kg/mm ²)	10000	7000 ~ 10000	マイクロ ビッカース法 (荷重:500g)
抵抗率 (Ω・m)	10 ¹¹	>10 ¹⁶	V-I特性
比誘電率	6.1	5.9	LCRメータ

A : EACVDにより作製したダイヤモンド
(CH濃度: 2 vol.%, 雰囲気温度: 550℃,
膜厚: 5 ~ 20 μ m)
B : 天然ダイヤモンド (I型)
天然ダイヤモンド (II型)

電率測定から、推定すると約1～2%の不純物（おそらく無定形炭素と思われる。）が含まれていることになる¹³⁾。

作製条件の選択によっては天然ダイヤモンドと同様なダイヤモンドが低圧でも合成されることが明らかになった。また少々無定形炭素が含まれるが、物性的にはダイヤモンドとほとんど変わらない比較的平坦な薄膜も作製できることがわかった。

5. 残された問題点

種々の評価法によってダイヤモンドと同定されるものが低圧でも合成されることがわかった。しかし表面が凹凸のはげしい膜になり、平坦な薄膜（たとえば1,000Åの平均膜厚）の成長にはまだ成功していない。

更に、下地表面に傷をつけて成長を進めているのでエピタキシャル成長*は見られていない。成長時の下地温度を降下させ、種々の下地表面に成長が可能になることなどが直面した問題と思われる。

高温・高圧でのみ合成が可能と考えられていたダイヤモンドも、成長過程に不明な点はいくつか残っているが、低圧で合成されることがはっきりして来た。また下地温度の問題も、電子衝撃の実験をうまく利用することによりかなり低下させられることも最近になって明らかになった¹⁴⁾。

ダイヤモンドの安定な環境を作り、成長させた高圧合成法と比べてみると、平衡状態でなくともダイヤモンドの成長が見られるようになった。（広い意味では平衡状態が作られているかも知れないが、少なくとも低圧である）これは結晶成長の一頁において進歩といえよう。

文 献

- 1) F.P. Bundy and R.H. Wentorf : Nature **176** 51 (1955)
- 2) B. V. Spitsyn and B. V. Derjaguin : USSR Inv. Certif. No.339134 (1956)
- 3) W.G. Eversole : V.S. Patent 3030187, 3030188 (1958)
- 4) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka : Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L 183
- 5) A. Sawabe and T. Inuzuka : Appl. Phys. Lett. **46** (1985) 146
- 6) 犬塚直夫, 沢辺厚仁 : 応用物理 **55** 640 (1986)
- 7) S. Matsumoto : J. Mater. Sci. Lett. **4** (1985) 600
- 8) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka : J. Cryst. Growth **62** (1983) 642
加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄 : 日本化学会誌 (1984) 1642
- 9) Nikkei Mechanical (1986. 7. 14) P. 67
- 10) M. E. Fraser, D. A. Fee and R. S. Sheinson : Plasma Chem. & Plasma Process **5** (1985) 163
- 11) N. Kikuchi, T. Komatsu & H. Yamashita : Proc. 9th Symp. Ion source & Ion-Assisted Tech., Tokyo 1985 (京都大学 イオン工学実験施設, 1985) P. 233
- 12) A. Sawabe and T. Inuzuka : Thin Solid Films **137** (1986) 89
- 13) 沢辺厚仁 : 電気学会論文誌 **A-106** (1986) 179
- 14) 犬塚直夫 : 未発表

*ダイヤモンド表面ではエピタキシャル成長が見られ