熱フィラメント CVD 法により合成された ダイヤモンド薄膜への紫外線照射による酸化の効果

石川 豊*, 吉見 英人*, 広瀬 洋一**

Effect of Oxidation by UV-Irradiation on Diamond Thin Films Synthesized by Hot-Filament CVD

Yutaka ISHIKAWA*, Hideto YOSHIMI* and Yoichi HIROSE**

Key Words : Diamond Film, Graphite, UV Light, Oxidation, Etching

1. 緒 言

化学気相堆積法 (CVD) により, 常圧でのダイヤモンド薄膜の作製が可能となり, ダイヤモンドの電子デバイスへの応用が期待されている。しかしながら, CVD 法により作製された膜には, 黒鉛, 非晶質炭素などの非ダイヤモンド炭素が含まれており¹⁾, そのままでは電子デバイスとして適さない。

一方, ダイヤモンドと黒鉛は大気中の酸化反応により, それぞれ 700℃ 以上および 600℃ 以上で顕著な重量減少を起こすことが報告されている²⁾。また, 酸素プラズマ中でのダイヤモンド薄膜の酸化の報告がある³⁾。これらは, ダイヤモンド薄膜の加工や, 膜中の非ダイヤモンド炭素の除去による膜質の改善への応用が期待される。今後は, ダイヤモンド作製温度の低温化を考慮して, さらに低温での酸化方法が必要となる。その上, 基板へ損傷を与えないプラズマ以外の方法も検討されるべきである。

ところで, シリコンの酸化が紫外線照射によって生成されたオゾン (O_3), 原子状酸素 (O^*) により, 従来法よりも 300℃ ほど低温化されるという報告がある⁴⁾。光プロセスは基板に損傷を与えることがない。

そこで本研究では, CVD 法の中では最も手軽な熱フィラメント CVD 法により作製されたダイヤモンド薄膜への, 大気中での紫外線照射による低温における酸化効果について検討した。

2. 方 法

ダイヤモンド薄膜は, 面方位 (100), p 型の Cz 法によるシリコンウェハを基板として, その上に熱フィラメント CVD 法により作製した。作製条件は, 圧力 760 Torr, アセトンの含有率 1 vol% のアセトンと水素の混合雰囲気中で, タングステンフィラメントの温度は

2200℃, 基板の温度は 800℃, フィラメントと基板の間隔は 1 mm, 反応時間は 2 h とした。ダイヤモンド薄膜の酸化は, 図 1 に示す構成により大気中で行った。紫外線の光源には, 波長 184.9 nm と 253.7 nm の光を放出する低圧水銀ランプを用いた。試料の位置での波長 184.9 nm の光の強度は 4.7 mW/cm^2 である。主に, (a) のように紫外線を試料に直接照射した。比較のため, (b) のように, 試料に光が直接当たらないようにマスクを置き, ガス中の分解生成物のみが働きかけるような実験も行った。試料の加熱は, 試料の裏側からタングステンハロゲンランプにより行った。試料の温度は, 試料表面に接触させた熱電対により測定した。

3. 結果および考察

熱フィラメント CVD 法により作製されたダイヤモンド薄膜を図 1 (a) の構成により, 低圧水銀ランプを点灯して (紫外線照射), あるいは点灯せずに (未照射) 処理する前後での, 膜の室温におけるラマンスペクトルを図 2 に示す。処理前はどの試料においても 1333 cm^{-1} にダイヤモンドによるピークが, 1550 cm^{-1} 付近に黒鉛状炭素によると思われるブロードなピークが見られた。紫外線照射の場合, 350℃, 1 h の処理後は処理前とほとんど変化がないが, 2 h ではダイヤモンドによるピークが大きくなり, 黒鉛状炭素によるピークが小さくなっている。膜表面を被っている黒鉛状炭素が酸化により除去され, ダイヤモンドによるラマン散乱光が強く観測され

Fig. 1 A schematic illustration of the UV irradiation experimental arrangement.

(a) direct irradiation, (b) indirect irradiation

* 日本工業大学 工学部 (〒345 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

Fac. of Eng., Nippon Inst. of Tech. (4-1, Gakuendai, Miyashiro-cho, Minamisaitama-gun, Saitama 345)

** 東海大学 工学部 (〒259-12 神奈川県平塚市北金目 1117)
Fac. of Eng., Tokai Univ. (1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-12)

ためと思われる。この結果からは、ダイヤモンドは酸化されず、黒鉛状炭素のみが選択的に酸化され除去されていることがうかがえる。見た目にも、黒っぽく見える非ダイヤモンド炭素はほとんど除去された。300℃以下の処理では、ラマンスペクトルの変化は全く見られなかった。O₂は低圧水銀ランプから放射される紫外線により分解し、活性なO₃とO*が生成されることが知られている⁵⁾。これらが炭素と反応し、CO、CO₂として除去したと考えられる。図3(a)にSEMによる酸化処理後の膜表面の写真を示す。ダイヤモンドの自形が明確に保たれている。ダイヤモンドがほとんど酸化されていないことが明らかである。

一方、未照射の場合は、徐々に温度を上げていくと、600℃、1hにおいて試料表面上の黒っぽく見える非ダイヤモンド炭素と思われるものが除去され始めた。過去の報告でも、600℃が大気中で黒鉛の酸化が始まる温度とされている³⁾。また、これは紫外線を照射した場合の350℃で見られる状況に近い。紫外線により、通常より250℃ほど低い温度で黒鉛状炭素の酸化が始まっていることが示唆される。図2に示した600℃、1hの処理前後でのラマンスペクトルを見ると、紫外線照射の場合と異なるのは、処理後にはダイヤモンドによるピークが黒鉛状炭素によるピークに対して、処理前よりも相対的に小さくなっていることである。図3(b)にSEMによる処理後の表面の写真を示す。ダイヤモンドの自形が崩れている。紫外線を照射しないと、黒鉛状炭素のみを酸化するような条件が得られないことが分かった。

以上のように、紫外線なしではダイヤモンドと黒鉛状炭素への酸化効果に目立った差はないが、紫外線照射下では両者への酸化効果に差がある。図1(b)の構成で350℃、2hの処理をしたところ、処理前後でラマンスペクトルにおける変化が見られなかった。これらを考え合わせると、紫外線により生成された活性酸化種による酸化増強効果には、酸化されるものへの選択性はなく、紫外線が膜に直接照射されることが、黒鉛状炭素とダイヤモンドに何らかの異なった現象をおこしていると考えられる。黒鉛の層状構造における層間の弱い結合が紫外線により切れて、O₃、O*といった活性酸化種が結合しやすくなったことが推測される。

4. 結 言

- (1) 熱フィラメント CVD 法により作製されたダイヤモンド薄膜へ、大気中で紫外線照射すると、紫外線を照射しない場合に比べて、およそ250℃低い温度で膜に含まれる黒鉛状炭素が酸化により除去される。
- (2) 紫外線を照射しない場合には、黒鉛状炭素とともにダイヤモンドも酸化されるが、紫外線を照射すると、黒鉛状炭素のみを選択的に酸化し除去することが可能となる。

Fig. 2 Raman spectra of diamond films,
(a) before oxidation, (b) after oxidation

Fig. 3 Scanning electron micrographs of diamond films after oxidation.

- (a) UV irradiation at 350°C, 2 h
- (b) non-irradiation at 600°C, 1 h

(3) これらの効果には、紫外線照射により生成された活性な酸化種だけでなく、紫外線が膜へ直接照射されることが強く関与している。

謝 辞

本研究に関する実験において御協力頂いた泉 範嗣、須永寛啓両氏に感謝致します。

(Received August 29, 1995; Accepted September 8, 1995)

文 献

- 1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L183 (1982)
- 2) 瀬高信雄; 電気・情報関連学会論文集, **2**, 131 (1986)
- 3) 畑智恵美, 加茂睦和, 佐藤洋一郎; ニューダイヤモンド, **5**, (1), 12 (1989)
- 4) Y. Ishikawa, T. Shibamoto, I. Nakamichi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1148 (1992)
- 5) J. G. Calvert, J. N. Pitts, Jr.; *Photochemistry*, p.207 (John Wiley & Sons, Inc., 1967)