熱フィラメントCVD法によるSiC基板上への ダイヤモンド薄膜生成*

沖 猛 雄¹ 興 戸 正 純²
安 藤 正 博³ 杉 江 嘉 信³

[UDC 546.26]

Synthesis of Diamond Thin Film on SiC Substrate by Thermal CVD Process

by Takeo OKI¹, Masazumi OKIDO², Masahiro ANDO³ and Yoshinobu SUGIE³

A diamond thin film was formed on the SiC substrate in hydrogen and methane mixed atmosphere by means of thermal CVD process. The structure of the deposits was analyzed by Raman spectroscopy and X-ray diffraction and reflective electron diffraction. The morphology was estimated by the SEM observation. It was confirmed that the deposits were diamond and i-carbon (amorphous carbon). Optimum condition for the formation of the diamond thin film in this experiment were as follows; substrate temperature of 700°C, filament temperature of 1900°C, the distance between filament and substrate; 5 mm, CH₄/(CH₄+H₂) = 1 vol%, gas flow rate 20SCCM and gas pressure 4000Pa. The i-carbon in the deposits tended to increase with the increase of methane concentration at the temperature above 800°C and below 600°C, and the addition of cathodic voltage on the substrate. It was considered that these condition was concerned with the formation of methyl radical and hydrogen radical near the substrate and the hydrogen played a very important role for the diamond synthesis.

{ 1 ~ 3. Faculty of Engineering, Nagoya University
1. Prof., Dr. 2. Assis. Prof., Dr. 3. Graduate Student }

1. 緒 言

最近、気相法特にCVD法 (Chemical Vapor Deposition) によるダイヤモンドの合成が盛んに行なわれている^{1)~10)}。人工ダイヤモンドは従来高温高圧下で合成されてきたが、CVD法などでは低温低圧下でも合成できるようになってきた。形成されるものは生成条件に依存してダイヤモンド、i-カーボンまたはダイヤモンドライクカーボンと称されるアルファス状のものあるいは黒鉛、無定型炭素などに分かれる¹⁾⁷⁾。しかし、生成条件と生成形態あるいは生成機構については依然不明な点が多い。

本研究においては、主に熱フィラメントCVD法を用いてダイヤモンド薄膜を形成させ、形成条件の影響について検討した。さらに、その生成機構について考察を加えた¹¹⁾。

2. 実 験 方 法

本実験で用いた熱フィラメントCVD装置の概略図を図1に示す。中心部に平行平板電極 (電極間距離20 mm) を置き、基板は下側の電極上に固定し、その上部に熱電子放出用タングステンフィラメント (φ 0.3 mm) を取り付けた。これらを石英管で覆い、さらにアルミナ管にタンタル線を巻いた基板加熱用電気炉中に入れた。全体は透明石英管 (φ 12 mm×450 mm) 内において気相雰囲気調整をした。基板直下にアルメロクロメル熱電対を取り付けて

Fig. 1 Experimental apparatus.

基板温度を測定した。

基板には焼結SiC板を用い、ダイヤモンドペースト (1 μm) で研磨後、アセトンにて超音波洗浄して実験に供した。基板をセット後ジャー内を5.3 Paまで予備排気した、CH₄とH₂ガスを所定流量流し、基板温度とフィラメント温度が所定の温度となりジャー内が安定した時を反応開始時間とした。フィラメント温度は光高温計で測定し、1900°C一定となるようにした。反応時間は3時間とした。反応ガス圧力は4000 Pa一定とした。その他の実験条件は表1に示す範囲で変化させた。すなわち、基板の温度、ガス流

* 1988年10月7日受理

1. 正会員 工博 名古屋大学教授 工学部金属工学科
2. 正会員 工博 名古屋大学講師 工学部金属工学科
3. 名古屋大学大学院

Table 1 Experimental conditions.

T : Substrate Temperature($^{\circ}\text{C}$)	600 ~ 800
V : Flow rate(SCCM)	20 ~ 80
C : CH_4 concentration(vol%)	1 ~ 2
D : Distance between filament and substrate(mm)	2 ~ 10
E : Electric field(V/cm)	-75 ~ 200

量, CH_4 濃度, フィラメントと基板間の距離さらには平板電極間に直流電圧を印加してジャー内の電界を変化させた。ここで, 流量の1 SCCMは 20°C で $1\text{ cm}^3/\text{min}$ に相当する。以後, 実験条件は表1に示す記号を用いて表す。

反応終了後, 基板はX線回折, 電子線回折試験あるいはSEM観察に供した。さらに, 膜に含まれるダイヤモンド構造以外の炭素構造解析にはレーザーラマン分光分析法を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 生成薄膜の評価

この方法で作製した薄膜には, ダイヤモンドとして析出すると同時にそれ以外の炭素同位体の析出の可能性も考えられる。そこで, 析出した薄膜を電子線回折, ラマンスペクトル等で同定を行った。

図2に $T=800^{\circ}\text{C}$, $C=1\text{ vol}\%$, $V=20\text{ SCCM}$, $D=2\text{ mm}$, $E=0\text{ V/cm}$ において作製した薄膜のラマンスペクトルを示す。比較のため炭素同位体のスペクトルも併せて示す。ダイヤモンドは 1332.5 cm^{-1} に鋭いラマン線のピークが現れる。i-カーボンでは 1550 cm^{-1} 付近にブロードな山を示している¹²⁾。

作製した試料のラマンスペクトルでは, 1334 cm^{-1} にダイヤモンドの鋭いピークがみられ, 1550 cm^{-1} 付近のi-カーボンのブロードな山はほとんど現れておらず膜中にはほとんどがダイヤモンドとみなすことができる。

この薄膜のSEM写真を図3に示す。薄膜表面は凹凸が激しくいわゆるダイヤモンド特有の自形が表面に観察される。

次に, 同試料の電子線回折像を図4に示す。また, 表2にこれより得られた面間隔と天然ダイヤモンドの面間隔値(ASTM 6-

Fig. 2 Comparison of the Raman spectra of (a) a commercial graphite, (b) activated charcoal, (c) i-carbon, (d) diamond and (e) deposits in this experiment.

Fig. 3 SEM photographs of the diamond thin film.

Fig. 4 Reflective electron diffraction pattern of diamond thin film.

Table 2 Interplanar spacings of thin diamond film and reported values of natural cubic diamond.

Diamond(ASTM 6-675)		Synthetic diamond
hkl	$d(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$
111	2.06	2.06
220	1.261	1.27
311	1.0754	1.08
222	—	1.04
400	0.8916	0.90
311	0.8182	0.82
422	0.7280	0.73
511, 333	0.6864	0.69
440	0.6305	0.64

675)を示す。両値はほぼ等しいことから, 得られた薄膜はダイヤモンドであることが分かる。ここで, (222)の回折ピークリングはダイヤモンド構造では消滅則により消える回折リングであるが, 電子線回折の場合には(111)の二次反射として現れるものと考えられる。

Fig. 5 SEM photographs of diamond particles. Substrate temperature.

3・2 薄膜の成長条件

形成される薄膜がダイヤモンド構造となるかあるいはその他の炭素同位体構造を有するかは薄膜成長条件によって変化する。本実験においては表1に示すような生成条件の効果について調べたところ、この範囲内の条件では生成される薄膜はダイヤモンドかi-カーボンのどちらかであった。そこで、生成条件によってダイヤモンドとi-カーボンどちらになるかについて検討した。

(1) 基板温度 図5に $C=1 \text{ vol}\%$, $V=20 \text{ SCCM}$, $D=5 \text{ mm}$, $E=0 \text{ V/cm}$ の条件で基板温度を変化させて作製した薄膜の生成初期の粒子写真を示す。600℃のときの結晶は丸みをおびたものになった。700℃では20面体12配位混合の明確なダイヤモンド自形を示した。750℃以上になると形は徐々に丸みをおび、800℃ではさらに不定形のものに変化した。ラマンスペクトルからも700℃ではダイヤモンドピークがみられたが、それ以外の温度ではi-カーボンの山が観察された。したがって、基板温度が700℃付近のとき薄膜は最もダイヤモンド構造をとりやすいといえる。

(2) フィラメント-基板間距離 $T=800^\circ\text{C}$, $C=1 \text{ vol}\%$, $V=20 \text{ SCCM}$, $E=0 \text{ V/cm}$ の条件において、フィラメント-基板間距離を2, 5, 10 mmと変化させて薄膜を生成させた。距離が短くなるにつれi-カーボンが減少し、ダイヤモンドが増加する傾向を示した。

(3) CH_4 比及びガス流量 $T=750^\circ\text{C}$, $V=20 \text{ SCCM}$, $E=0 \text{ V/cm}$, $D=5 \text{ mm}$ の条件において CH_4 比を1 vol%と2 vol%に変化させて薄膜を生成させたところ、 CH_4 濃度が高いとi-カーボンの生成が増加する傾向を示した。また、流量を80 SCCMまで増加させた結果、流量が増加するとi-カーボンが増加しダイヤモンドの自形が壊れ丸みをおびてくる傾向を示した。

(4) 平板間電圧 一般に、熱フィラメントCVD法の場合には電界は負荷されない。ところで、気相中の CH_4 あるいは H_2 ガスが熱フィラメントによって分解されて活性種が形成され、これが基板上に達する場合を考えると活性種によっては電荷を持ったものも考えられる。その場合には電界の影響がでる可能性がある。そこで、基板に電界をかけた場合の効果について検討した。

Fig. 6 SEM photograph and Raman spectra for the deposits of i-carbon.

$T=600^\circ\text{C}$, $C=1 \text{ vol}\%$, $V=20 \text{ SCCM}$, $D=5 \text{ mm}$, において $E=75 \text{ V/cm}$ の電界を印加すると薄膜中にはi-カーボンの減少がみられた。析出物粒にはダイヤモンドの明瞭な20面体12配位混合の自形が観察された。しかし、 $E=200 \text{ V/cm}$ の電界では自形が崩れる傾向を示した。

次に、逆電圧すなわち $E=-75 \text{ V/cm}$ にした場合の電析物のSEM写真とラマンスペクトルの結果を図6に示す。電析物はダイヤモンドの自形を示さず丸みをおびた形状となっている。また、ラマンスペクトルでは 1550 cm^{-1} にi-カーボンの山がみられる。この電析物のX線回折では回折ピークはまったく現れずブロードなカーブとなった。さらにビッカース試験では $Hv 5500$ を示し、非常に硬いことが明らかとなった。このように基板をカソード側に置くと形成される薄膜はi-カーボンでありダイヤモンドは得られない。このことは、ダイヤモンドを形成させるのに影響する活性種がアニオンである可能性があることを示唆しているものと考えられる。

3・3 成長機構の一考察

ダイヤモンドは炭素原子間の結合が SP^3 混成軌道を取り、グラファイトでは SP^2 混成軌道を持つことが知られている。i-カーボンについては不明であるが、その性質を考えるとダイヤモンドに近い構造を有してはいるが結晶成長が妨げられて微細構造となっておりカーボン結合をも含んだものであると推察される。

薄膜成長の初期段階における核の形成が重要であることは従来より報告されてきた。本研究では、基板上5 mmに熱フィラメントを使用しているため基板表面では1000℃以上に達していると推察される。そのため、結晶核発生が少なくなっている。基板表面を1 μmのダイヤモンドペースにより研磨すると、析出初期の核生成は図7に示したように研磨傷に沿って形成された。このような傷が核発生の活性点となりやすいものといえる。核発生数が増加すれば、粒子接合が容易になり粒子径の小さく平坦な膜が形成

Fig. 7 SEM photograph for the diamond particles deposited along the polished lines.

されやすくなるものと考えられる。

気相中に供給される CH_4 は熱フィラメントにより CH_3 、 CH_2 、 CH 、 C などに分解して活性種（ラジカル）を形成する。熱フィラメントに電流を流さない状態ではダイヤモンドは形成されない。基板上に達した活性種は脱水素化されて黒鉛あるいはダイヤモンド化が起きる。

一方、水素分子から分解生成された水素ラジカル（ H ）は炭化水素から水素を取りメチルラジカル形成を促す働きがある。 SP^3 結合を持つメチルラジカルから水素と炭素の置換によりダイヤモンドになっていくのであろうが、ここで二重結合ができ SP^2 結合ができることもあり、これは形成条件に大きく影響されるものといえる。例えば、フィラメント-基板間距離が短くなるとダイヤモンド化が促進される。これは、フィラメントで分解したメチルラジカル、水素ラジカルが短時間に基板に達するためといえる。また、 CH_4 供給速度あるいは混合割合を増加させるとi-カーボン化が起きることを併せて考えると、水素ラジカルの増加がより強くダイヤモンド化につながるものと考えられる。基板温度については、ダイヤモンド化には適切な温度範囲があった。これは、基板上でのダイヤモンド結晶の配列が温度によって変化し、メチルラジカルの供給速度がダイヤモンドの飽和結合に適した速度より大きすぎると不飽和結合すなわち二重結合化が生じダイヤモンド生成が抑制されるものと考えられる。水素ラジカルは基板の活性

点に吸着し二重結合の形成を抑制する効果があるものと思われる。

4. 結 言

熱フィラメントCVD法により水素、メタン混合ガス雰囲気においてSiC基板上に炭素薄膜を形成させた。生成物はX線回折、電子線回折あるいはラマンスペクトル分析をした結果ダイヤモンドあるいはi-カーボンであることが確かめられた。フィラメント温度 1900°C 、フィラメント-基板間距離5 mm、メタン濃度1 vol%，ガス流量20 SCCM、圧力4000 Pa では基板温度 700°C が、ダイヤモンド薄膜形成の最適条件であった。基板温度が 800°C 以上あるいは 600°C 以下のとき、メタン濃度が高い（2 vol%）とき、フィラメント-基板間距離が長いときあるいは基板に負電界を重畳したときには、析出物はi-カーボンになった。

析出初期の核生成は研磨傷に沿って形成され、このような傷が核発生の活性点となりやすいものと考えられる。ダイヤモンド化にはメチルラジカル、水素ラジカルが関与しているものと考えられ、特に水素はダイヤモンドあるいはi-カーボン形成を制御する重要な因子であると思われる。

参 考 文 献

- 1) 瀬高信雄：真空，26 [1]，7～14（1983）
- 2) H. C. Tsai and D. B. Bogy：J. Vac. Sci. Technol. 5 [6]，3288～3312，（1987）
- 3) 陳家富・黄燕清・細見暁：金属表面技術，39 [8]，434～439，（1988）
- 4) A. Sawabe and T. Inuzuka：Thin Solid Film，137 [1]，89～99，（1986）
- 5) 沖 猛雄・杉江嘉信・安藤正博：金属表面技術協会第76回講演大会要旨集，76～77，（1987）
- 6) 高谷松文・松永正久・松本博：金属表面技術協会第74回講演大会要旨集，140～141，（1986）
- 7) 稲川幸之助：金属表面技術，39 [2]，54～63，（1988）
- 8) 難波義捷：金属表面技術，35 [12]，572～578，（1984）
- 9) 広瀬洋一・寺沢雄貴・高橋勝己・岩崎一也・手塚和夫：応用物理，56 [2]，247～255，（1987）
- 10) 瀬高信雄：金属表面技術，38 [6]，251～256，（1987）
- 11) 杉江嘉信・安藤正博・沖 猛雄：日本鉱業会昭和63年度春季大会講演要旨集，41～42，（1988）
- 12) H. Vora and T. J. Moravec：J. Appl. Phys. 52，6151，（1981）