

①

プラズマを用いたダイヤモンド膜の 低温気相合成

中 尾 節 男

目次

第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	ダイヤモンド膜の特性と応用	2
1.3	ダイヤモンド膜の気相合成の歴史	5
1.4	ダイヤモンド膜の作製	6
1.4.1	ダイヤモンド膜の作製条件	6
1.4.2	ダイヤモンド膜の低温合成の可能性	9
1.5	本研究の目的と概要	9
	第1章の参考文献	11
第2章	高周波イオンプレーティング法によるダイヤモンド状 カーボン膜の作製	14
2.1	はじめに	14
2.2	実験方法	15
2.3	結果と考察	16
2.3.1	放電電力による膜構造の変化	16
2.3.2	基板バイアス電圧による膜構造の変化	22
2.4	まとめ	27
	第2章の参考文献	28
第3章	高周波プラズマCVD法によるダイヤモンド状 カーボン膜の作製	30
3.1	はじめに	30
3.2	実験方法	30
3.3	結果と考察	32
3.4	まとめ	37
	第3章の参考文献	38
第4章	DCプラズマCVD法による比較的低い基板温度での ダイヤモンド構造の形成	40
4.1	はじめに	40
4.2	実験方法	41
4.3	放電電流および基板温度によるダイヤモンド膜の変化	42
4.4	放電電流および基板温度のダイヤモンド構造 形成への影響	48
4.5	まとめ	50
	第4章の参考文献	51

第 5 章	水素プラズマによる基板の前処理のダイヤモンド膜 に与える影響	5 3
5.1	はじめに	5 3
5.2	実験方法	5 4
5.3	結果と考察	5 4
5.4	まとめ	6 1
	第 5 章の参考文献	6 1
第 6 章	D C プラズマ C V D 法による A 1 基板上への ダイヤモンド膜の作製	6 4
6.1	はじめに	6 4
6.2	実験方法	6 5
6.3	結果と考察	6 6
6.3.1	A 1 基板上へのダイヤモンドの低温合成	6 6
6.3.2	A 1 基板上に低温で作製したダイヤモンド膜 の微細構造	7 0
	(A) 基板温度による膜の微細構造の変化	7 0
	(B) 放電電流による膜の微細構造の変化	7 4
6.3.3	A 1 基板とダイヤモンド膜との界面	8 1
6.4	まとめ	8 2
	第 6 章の参考文献	8 3
第 7 章	総括	8 5
付録 1	水素化カーボン膜の C - H ストレッチング振動による 赤外吸収スペクトル	8 8
付録 2	ダイヤモンド, グラファイト, アモルファスカーボンの エネルギー損失スペクトル	8 9
	謝辞	9 0
	本論文に関連した研究発表	9 1

第 1 章 序 論

1.1 はじめに

近年、高度先端産業の発展にともない、高機能性半導体材料として炭素材料が非常に関心をもたれるようになり、ダイヤモンド^{1, 2)}、グラファイトの層間化合物³⁾、アモルファスカーボン膜⁴⁾の研究が盛んに行われている。特に、古くから宝石として希少価値の高いダイヤモンドは、物質中最高の硬度を持っているだけでなく、紫外から赤外までの広い範囲で透明であり、熱伝導率や抵抗率が高く、不純物をドーピングする事で優れた特性をもつ半導体となるなど、多くの優れた諸性質を持っているため究極の材料とも言われ、その人工合成の研究が盛んに行われるようになった。

ダイヤモンドを合成する方法は、大きく分けて2つあげられる。1つは、ダイヤモンドと同じ炭素でできたグラファイト、アモルファス炭素、ガラス状炭素などの固体を熱力学的にダイヤモンドが安定な高温高圧下におき、ダイヤモンドに転移させる超高压合成法である。他の1つは、メタンなどの炭素原子を含む気相から直接ダイヤモンドを析出させる気相合成法である。図1-1に炭素の相図を示す¹⁾。図中の領域Aは立方晶ダイヤモンドが生成され、領域Bは六方晶ダイヤモンド (lonsdaleite) が生成される領域である。ダイヤモンドの生成領域は、触媒を用いない場合、出発試料に大きく影響されているが、どの場合もダイヤモンドの安定領域に深く入っている。また、ダイヤモンドの合成に触媒や融剤を用いた場合でも、約2000℃、5万気圧以上の条件が必要であることがわかる。このように過酷な条件が必要であったため、ダイヤモンドの合成は、超高压技術の開発を待たなければならなかった。最初のダイヤモンドの高圧合成は、1955年にゼネラルエレクトリック研究所 (General Electric Research Laboratory) によって達成された⁵⁾。その後、高圧合成の技術は改良され、工業用ダイヤモンドのほとんどが高圧合成法によって供給されるようになった。しかし、高圧合成による人工ダイヤモンドは、粒状であるため適当な形状への加工が困難で、主に工業用研磨材として、その硬度だけを利用してきたに過ぎなかった。一方、ダイヤモンドの気相合成の研究も1960年頃からすでに着手されていたが、ダイヤモンドの基板上

にのみダイヤモンドが析出可能であること、さらに、熱力学的にグラファイトの安定領域であるため（図1-1）、同時にグラファイトが多量に析出するなどの欠点があり、実用にはほど遠い段階であった。しかし、数年前に、気相合成法でダイヤモンド以外の基板上においても、グラファイトがまったく析出せず、ダイヤモンドだけが析出する作製条件が明らかとなったため、この方法が多くくの学術的な興味を惹くこととなった。また、気相合成法では、高圧合成の場合と異なり、析出したダイヤモンドが膜状となるため任意の形状の基板上に作製できることや、作製時のガスの成分を変えることによって半導体の性質を持つダイヤモンド膜を容易に形成できるという利点がある。このことは、実用面でもダイヤモンドの応用分野を著しく拡大する結果となった。しかし、気相合成においては、ダイヤモンドが準安定相であることに起因すると考えられるいくつかの特徴的な作製条件が必要であり、特に、800-1000℃の高い基板温度が必要であるなどの問題点がある。さらに、ダイヤモンドの成長機構の解明など多くの課題が残されている。

本章では、以下に1.2節でダイヤモンドの構造や諸特性およびその主な応用例について示し、1.3節でダイヤモンドの気相合成の歴史を簡単に述べる。また、1.4節でダイヤモンドの特徴的な作製条件と低温合成の可能性について述べる。1.5節では、本研究の目的と概要を要約する。

1.2 ダイヤモンド膜の特性と応用

炭素は最外殻に $(2s)^2(2p)^2$ の4個の価電子を持ち、2s電子の1つがp軌道に昇位

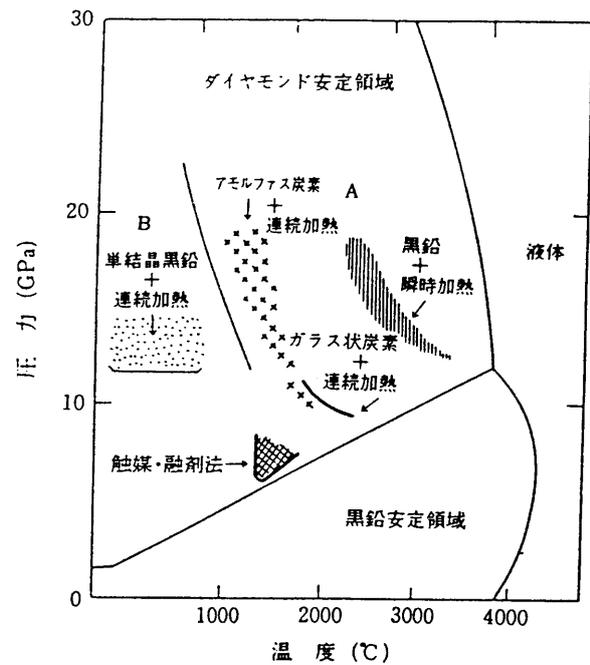


図1-1 炭素の相図¹⁾

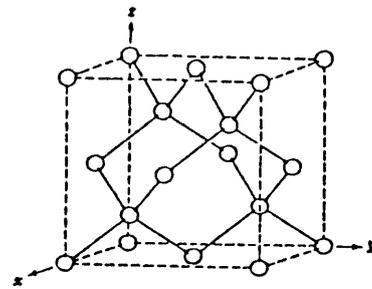
してsp混成軌道をつくることによって結合している。このとき、隣あった炭素原子の結合の仕方により、グラファイトやダイヤモンドなどの結晶となる。図1-2にグラファイトとダイヤモンドの結晶構造を示す。グラファイトはsp²混成軌道を取り、炭素原子が同一平面内で互いに120°の角度で結合して層状構造となる。p軌道の一つは各平面に垂直な方向にあり、それぞれ互いに重なりあっている。この電子をπ電子という。各層間は、ファン・デル・ワールス力によって結合しているため、π電子は電気伝導に寄与し、可視光を吸収する。そのため、グラファイトは電気の良導体であり、黒色を示す。一方、ダイヤモンドはsp³混成軌道を取り、各原子は109.5°の角度で結合している。

ダイヤモンドの場合、全原子が共有結合し、3次元的網目構造を持つ。この構造に起因して、ダイヤモンドは多くの優れた性質を示す。

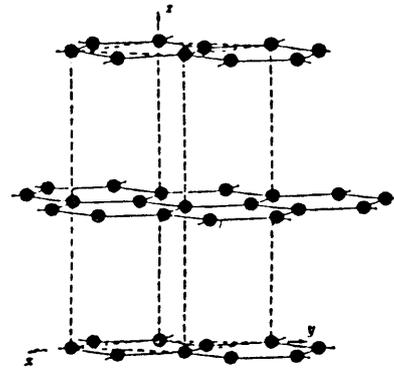
表1-1はダイヤモンドの持つ諸特性と考えられるおもな応用例⁶⁾について示したものである。これらの中で特に期待されているのが、半導体あるいは熱伝導特性を活かした応用分野である。

ダイヤモンドはバンドギャップが5.5eVとSi(1.1eV)、GaAs(1.4eV)または、SiC(3.0eV)などと比較して非常に大きく、500℃以上の高温で動作可能なトランジスタやダイオードが作製できる。また、電子や正孔の移動度も大きいいため高い周波数で動作可能である。さらに、最近になって、青色の発光素子としての応用も注目されてきた。

熱伝導率は21W/cm・Kと、電気的には絶縁体(抵抗率10¹⁶Ω・cm)でありながら、室温で銀(4.19W/cm・K)や銅(3.95W/cm・K)の約5倍という物質中最高の値を示



立方構造をとるダイヤモンドの単位格子の斜視投影図



グラファイトの六方構造の斜視投影図
単位格子は波線によって示される

図1-2 グラファイトとダイヤモンドの結晶構造

表 1-1 ダイヤモンドの諸特性とその応用例

諸特性		応用例
バンドギャップ	5.5 (eV)	高温トランジスタ, 高温ダイオード, 発光素子, LSI, 光スイッチ
移動度 (電子)	1800 (cm ² /V·s)	
(正孔)	1600 (cm ² /V·s)	
抵抗率 (室温)	10 ¹⁶ (Ω·cm)	半導体レーザーや高出力マイクロ波素子用 ヒートシンク, IC, LSI, VLSIの回路基板
熱伝導率 (室温)	21 (W/cm·K)	
熱膨張率	1.6×10 ⁻⁶ (K ⁻¹)	
屈折率	2.4	高出力赤外レーザー用光学素子の保護膜, ロケット窓, Geレンズの反射防止膜, 紫外線顕微鏡の対物レンズ
比誘電率	5.5	
光透過性	225 (nm) 以上赤外まで	
音速	18.2 (km/s)	広域帯のスピーカー振動板, 超音波発振器の整合層
ヤング率	1.15×10 ¹² (N/m ²)	
密度	3.52 (g/cm ³)	
硬度	10 ⁴ (kg/mm ²) 以上	アルミ, セラミックスの加工用工具

し、半導体レーザーやVLSIの回路基板などのヒートシンク材として最適である。

屈折率は2.4と大きく、光の透過領域は吸収端225nmから赤外の一部(4~6μm)を除いて遠赤外25μmまでと非常に広い。したがって、光学素子の反射防止膜や窓材の保護膜として大いに期待されている。とくに、赤外の領域では、現在これだけ優れた特性を持つ材料はない。

ダイヤモンドは物質中、最高の硬度を示し、摩擦係数も低いため、アルミやセラミックスなどの加工用や電子材料の精密加工用の機械工具あるいは手術用メスなどの医療器具のコーティング材料として最適であり、すでに実用化も始まっている。ただし、切削工具の場合、ダイヤモンドは鉄と反応するため、鉄系合金には使用できない。また、音速が18.2km/sと非常に速く、ヤング率も大きいため広

域帯のスピーカーの振動板や超音波発振器の整合層材料としてこれまでの材料では得られなかった優れた特性を示す。

そのほかにも、放射線特性や耐イオン特性などを利用したさまざまな応用が考えられている。

1.3 ダイヤモンド膜の気相合成の歴史

ダイヤモンドの気相合成の研究は1950年頃からすでに行われ、1962年、アメリカのユニオンカーバイド社のEversole⁷⁾は気相合成の特許を取得している。1968年、Angusら⁸⁾はCH₄を用いた気相合成によってダイヤモンド粒子上にダイヤモンドが成長する事を詳細に報告した。また、ソ連でもDerjaguinらの研究グループによって1960年代からダイヤモンドの気相合成について系統的な研究が行われてきた。しかし、ダイヤモンドはダイヤモンド基板上だけにしか析出しないことや、同時にグラファイトも析出するという問題があった。

1970年代になると、炭素の正イオンを用いたPVD (Physical Vapor Deposition) 法が試みられるようになった。1972年、Aisenbergら⁹⁾はイオンビーム蒸着法で、硬く、透明で高抵抗であるなど、比較的ダイヤモンドに近い性質を持ったカーボン膜が作製できることを報告した。この膜は、ダイヤモンド状カーボン (diamond-like carbon または、i-carbon) 膜と呼ばれている。その後、PVD法だけでなく、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法によっても同様な膜が作製できることが報告された。(ダイヤモンド状カーボン膜を以後カーボン膜と記す) これらの方法で作製したカーボン膜は、一般にsp²およびsp³結合を含んだアモルファス構造で、水素ガスを用いた場合は水素化されC-H結合も含まれることが知られている⁴⁾。また、これらの膜は、ダイヤモンドと思われる微粒子¹⁰⁾を含んでいるといわれているが、明確なダイヤモンド結晶の形成はまだ確認されていない。

明確なダイヤモンド結晶の気相合成は、1981年、Spitynら¹¹⁾によって、化学輸送反応法を用いてはじめて達成された。この方法の特徴は、原子状水素を発生させることにより、ダイヤモンドだけが選択的に生成されることである。原子状水素の重要性の指摘はこれ以降の合成法の開発に大きな示唆を与えた。日本では、

1982年、無機材料研究所の松本ら^{1,2)}が、CH₄とH₂の混合ガスから熱フィラメントCVD法により、はじめてダイヤモンド膜を成長させることに成功した。この合成法は容易に追試可能であったため、多くの研究者の興味を引くことになり、現在では、高周波、DC、マイクロ波などの各種のプラズマを利用したCVD法でダイヤモンド膜が作製されるようになってきている。

1.4 ダイヤモンド膜の作製

1.4.1 ダイヤモンド膜の作製条件

図1-3にダイヤモンドの気相合成におけるポテンシャルエネルギーの変化を示す¹⁾。0℃、1気圧下で、ギブス自由エネルギーは、ダイヤモンドの方がグラファイトより2.90kJ/molだけ高い。したがって、グラファイトの方が安定相である。ダイヤモンドは、準安定相であるが、グラファイト相とダイヤモンド相の間に高いエネルギー障壁が存在するため、これを越すエネルギーを与えない限り、安定に存在する。グラファイトからダイヤモンドを合成するためには、高温高圧の条

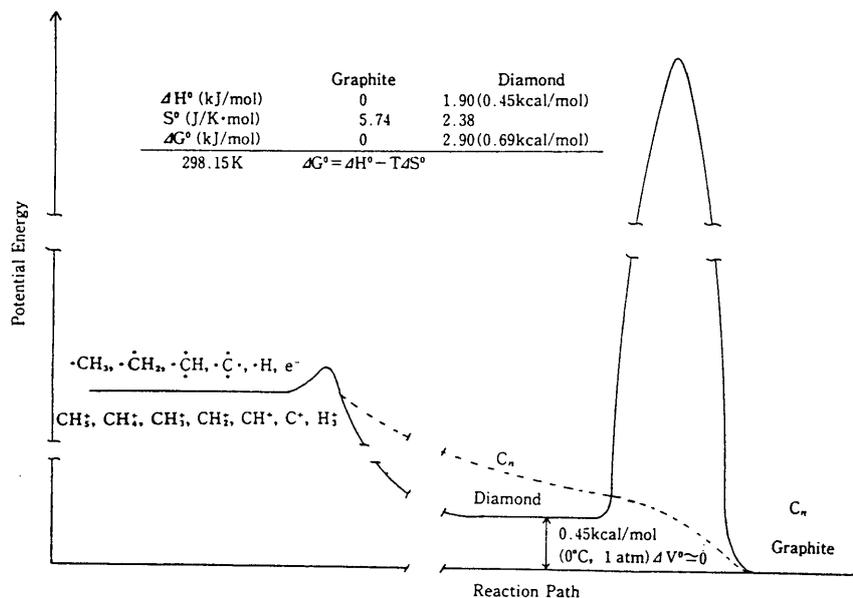


図1-3 ダイヤモンドの気相合成におけるポテンシャルエネルギー¹⁾

件を作りだし、この高い障壁を越す必要がある。一方、気相からダイヤモンドを合成する場合は、別の反応ルートであると考えられる。たとえば、プラズマを用いた場合、プラズマ中に生じる反応活性種から図中に示してあるようなルートをたどれば、小さな活性化エネルギーを与えるだけでダイヤモンドが合成できることになる。しかし、同時にグラファイトを形成する反応ルートも存在する。したがって、ダイヤモンドが形成される反応ルートだけが選択的に起こるような特定の作製条件が必要になると考えられる。この視点から、現在行われている代表的な作製法におけるダイヤモンド膜の作製条件について検討する。

表 1-2 代表的な CVD 法によるダイヤモンド膜の作製条件

作製法	使用ガス	濃度 (%)	ガス圧力 (Pa)	基板温度 (°C)	基板	文献
熱フィラメント CVD	CH ₄ +H ₂	1	1330 / 13300	800 / 1000	Si Mo	12)
	Organic Compound + H ₂	0.5~10	13300 / 10 ⁵	500 / 800	Si	13)
EA CVD	CH ₄ +H ₂	1~2	3990	850	SiC Si, Mo WC, TiC	14)
DCプラズマ CVD	CH ₄ +H ₂	0.3~4	26600	600 / 800	Si α -Al ₂ O ₃	15)
DCプラズマ ジェット	CH ₄ +H ₂	0.2~1	13300 / 53200	500 / 1200	Si, Mo Pt, SiC silica glass	16)
RFプラズマ CVD	CH ₄ +H ₂ +Ar	0.8~10	10 ⁵	700 / 1200	Mo	17)
マイクロ波 プラズマ CVD	CH ₄ +H ₂	1~3	1000 / 8000	800 / 1000	Si, Mo silica glass	18)
マイクロ波 プラズマCVD <ECR条件>	CH ₄ +H ₂ (CO+H ₂)	0.3~5 (3~20)	13.3 / 7000	600 / 900	Si	19)

表1-2に、ダイヤモンド膜の代表的な作製方法と作製条件¹²⁻¹⁹⁾を示す。この表から、ダイヤモンドを作製するためにはいくつかの特徴的な作製条件が共通して必要であることがわかる。その1つは、炭素を含む化合物の気体を水素で非常に薄く希釈したものを原料ガスとして用いている点である。メタンを用いた場合、濃度 ($\text{CH}_4 / (\text{CH}_4 + \text{H}_2)$) が通常数%以下である。濃度を増加させると、膜中のアモルファスやグラファイト状炭素が増加するため、ダイヤモンドの結晶成長が阻害され、微粒状のダイヤモンドから構成された膜となる^{20, 21)}。このことは、熱やプラズマによって発生した原子状水素がダイヤモンドより反応し易いアモルファスやグラファイト状炭素を選択的に取り除く働きをしていること、および、水素原子による水素引き抜き反応 (hydrogen abstraction reaction)^{22, 23)} が不可欠であることを反映していると考えられる。また、原子状水素の存在は、第5章で述べるように、成長初期の基板表面にも影響を与えている。

第2にあげられるのは、ダイヤモンド作製時のガス圧力を、一般の薄膜作製時の圧力に比べて 10^3 Pa 程度以上の低真空(場合によっては大気圧)としていることである。このような低真空では、電子と気体粒子の衝突回数が多いため、電子温度とガス温度が等しい熱プラズマに近いものとなり、通常の低温プラズマに比べて、ガス温度が非常に高くなる。このため、この高温プラズマ中では、ほとんどの分子が分解され原子状の水素と炭素となると考えられ、通常の低温プラズマとは生成される反応種がかなり異なっている。ダイヤモンドが生成されるときDCプラズマ中では、ガス温度が 5000 K 程度となり、ほとんどの分子が分解され、原子状の水素と炭素の密度が大きくなっていることが報告されている²⁴⁾。

第3は、基板温度は通常 $800 \sim 1000^\circ \text{C}$ 程度の高温が必要であることである。基板温度を高くしないと成長した膜はダイヤモンドにならず、アモルファスまたはグラファイト状のカーボン膜になることが知られている。このことは、プラズマ中で生成された反応種が、基板表面でダイヤモンドを生成するためには、熱エネルギーなどによって励起されることが必要であることを示している。ダイヤモンド膜が成長する反応過程でこの励起を必要とすることは、いくつかの理論的モデルや計算でも示されている^{22, 23, 25, 26)}。

1.4.2 ダイヤモンド膜の低温合成の可能性

ダイヤモンドの作製条件において、水素の希釈率が大きいことおよびガス圧力が低真空であることは、原子状水素などの反応種を大量に供給することがダイヤモンドの生成に必要であることを示している。これらの反応種が基板表面でダイヤモンドを形成する反応を起こすためには、前節で述べたように、熱エネルギーによる励起が必要である。ここで、ダイヤモンドを生成する反応種の反応の活性化エネルギーが E_a であると仮定すれば、基板温度(T)で、ダイヤモンドを生成するのに必要なエネルギー状態に励起されている反応種の量は $\exp(-E_a/kT)$ に比例し、反応速度はよく知られているアレニウスの式になると考えられる。したがって、基板温度を低くすると製膜速度が非常に遅くなり、ダイヤモンドはほとんど生成されない。また、原子状水素による反応も著しく遅くなり、ダイヤモンドの生成速度が非常に遅くなることとあいまって、水素を含むアモルファスカーボン膜となると考えられる。

しかし、高密度のプラズマ中で高いエネルギー状態にあらかじめ励起された反応種を基板上に大量に供給することができれば比較的低い温度でもダイヤモンド膜の作製が可能であると考えられる。さらに、これらの反応種を基板加熱によって熱的に励起するかわりに、プラズマ中に生成される電子によって励起する方法も有効であると考えられる^{27, 28)}。以上のことから、ダイヤモンド膜を低い基板温度で作製するためには、アーク状態に近い高温・高密度プラズマを利用するとともに、基板上での反応を促進するために、電子の運動エネルギーによる反応種の励起を十分に行うことが不可欠であると考え、大きな放電電流(高電流密度)下でダイヤモンド膜を作製する実験に着手した。

1.5 本研究の目的と概要

本研究は、ダイヤモンド膜の低温合成を目的とし、その一環としてカーボン膜にも着目した。前半では、高周波プラズマを利用したイオンプレーティング法およびCVD法を用いてカーボン膜を作製し、その微細構造の作製条件、特に基板のバイアス電圧による変化について調べ、電子やイオンの膜の構造に与える影響

を検討する。後半では、高密度のプラズマが容易に得られ、また、基板へ多量の電子を供給できるDCプラズマCVD法を用いることによって、従来800~1000℃の高温領域でしか作製できなかったダイヤモンド膜をより低温領域(140-660℃)で合成を試み、電子や原子状水素のダイヤモンド膜作製に及ぼす影響について実験検討する。以下、その概要を各章ごとに説明する。

第2章では、高周波イオンプレーティング法を用いてカーボン膜を作製し、膜の水素化によって、その特性や微細構造が大きく変化することを報告する。すなわち、膜の特性は膜中の水素結合の増加によって、半導体的性質を示すようになり、また、膜の微細構造も、均一なアモルファス構造となることを示す。さらに、基板バイアス電圧は膜中の水素結合の制御に有効であること、すなわち、基板を衝撃するイオンは水素結合を減少させる効果があり、水素結合の減少にともなって、膜は微細な粒状構造となることを示す。

第3章では、高周波プラズマCVD法を用いてカーボン膜を作製し、その微細構造の基板電流と基板温度による変化について述べるとともに、基板を衝撃する電子の膜形成に及ぼす効果を実験的に立証している。すなわち、基板を衝撃する電子の効果は、基板温度の場合と同様に水素引き抜き反応を促進し、膜中の水素結合を減少させ、結果として、膜は sp^2 のカーボンクラスターからなる粒状構造を持つようになることを示す。

第4章では、1.4.2節で述べたダイヤモンド膜の低温合成の視点から、DCプラズマCVD法を用いたSi基板上へのダイヤモンド膜の作製について述べる。その結果、比較的低い基板温度でも放電電流を十分大きくすると明確な晶癖を有するダイヤモンド膜が作製できることを示す。また、電子エネルギーによる反応種の励起と熱エネルギーによる反応種の励起のダイヤモンド構造におよぼす影響について比較検討する。

第5章では、水素のDCプラズマにSi基板をさらした前処理が、ダイヤモンド膜のモロロジーや膜質に与える影響について報告する。水素プラズマ処理した基板上に作製したダイヤモンド膜は、無処理の基板のものと比べ、より明確な結晶性ダイヤモンドの形状を示し、この形状の違いはメタン濃度が増加するほど顕著になる。また、水素プラズマ処理は、基板表面のSi酸化層を除去し、ダイヤモンドの核発生サイトを増加させ、メタン濃度の比較的大きい条件下でのダイヤモン

ド膜作製に有効であることを明らかにしている。

第6章では、第4章のDCプラズマCVD法での実験結果を踏まえて、基板温度に対するダイヤモンド形成の限界温度と形成膜の微細構造を解明するため、基板にAlを用いて行った実験について報告する。放電電流を700mA一定とし、基板温度を変化させた場合、約500°Cで明確な晶癖を持つダイヤモンド粒子が得られ、さらに低い基板温度では微結晶ダイヤモンド膜が得られることを明らかにする。さらに、この微結晶から構成される膜は、基板温度の増加によって、アモルファス成分が減少するとともに、ダイヤモンド微結晶の粒径が増加し、比較的大きな結晶子が集合した結晶体となることを明らかにしている。また、放電電流を増加させた場合、上記基板温度の場合と同様な変化がみられ、放電電流を1Aとすると、基板温度約300°Cで明確な晶癖を持つダイヤモンド結晶が作製でき、約200°Cでは、約20nmの超微細結晶粒からなるダイヤモンド膜の形成が可能であることを示す。さらに、Al基板へのダイヤモンドの形成は、Al基板上にまずアモルファスカーボン層が生成され続いてその上に結晶性ダイヤモンドが生成されてゆくプロセスによって進行することを示す。

第7章では、本研究の総括を行う。

第1章の参考文献

- 1) 瀬高信雄, 難波義捷, 松永正久, 岩槻雅男 編集: 人造ダイヤモンド技術ハンドブック (サイエンスフォーラム, 東京, 1989) .
- 2) 崎川範行: ダイヤモンド (共立出版, 東京, 1986) .
- 3) P. A. Cox: 固体の電子構造と化学 (技報堂出版, 東京, 1989) .
- 4) H. C. Tsai and D. B. Bogy: J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 3287.
- 5) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and H. Wentorf: nature 176 (1955) 51.
- 6) たとえば,
 - a) 瀬高信雄, 松本精一郎, 加茂睦和, 佐藤洋一郎: 応用物理 52 (1983)

- b) 犬塚直夫, 沢辺厚仁: 応用物理 55 (1986) 640.
- c) 沢辺厚仁, 犬塚直夫: 電気学会雑誌 106 (1986) 1211.
- d) 藤森直治: セラミックス 22 (1987) 883.
- f) 犬塚直夫, 沢辺厚仁: ダイヤモンド薄膜 (産業図書, 東京, 1987) .
- e) 犬塚直夫: ダイヤモンド薄膜 (共立出版, 東京, 1990) .
- 7) W. G. Eversole: U. S. Patent 3030187, 3030188 (1958).
- 8) J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko: J. Appl. Phys. 39 (1968) 2915.
- 9) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys. 42 (1971) 2953.
- 10) E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. J. Sansalone: Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 118.
- 11) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin: J. Cryst. Growth 52 (1981) 219.
- 12) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L183.
- 13) Y. Hirose and Y. Terasawa: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L519.
- 14) A. Sawabe and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 146.
- 15) A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 728.
- 16) K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 437.
- 17) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 737.
- 18) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: J. Cryst. Growth 62 (1983) 642.
- 19) H. Kawarada, K. S. Mar and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1032.
- 20) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka: J. Mater. Sci. 17 (1982) 3106.
- 21) Y. Takata, K. Edamatsu, T. Yokoyama, K. Seki, M. Tohnan, T. Okada

- and T. Ohta: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1282.
- 22) M. Frenklach and K. E. Spear: J. Mater. Res. 3 (1988) 133.
- 23) D. Huang, M. Frenklach and M. Maroncelli: J. Phys. Chem. 92 (1988) 6379.
- 24) K. Suzuki, A. Sawabe and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1818.
- 25) M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa: J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5780.
- 26) M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L527.
- 27) 野田三喜男: 中部エレクトロニクス振興会会報 No.36 (1988) 11.
- 28) 丸野重雄, 中尾節男, 野田三喜男: ニューセラミックス 3 (1990) 59.

第 2 章 高周波イオンプレーティング法 によるダイヤモンド状カーボン 膜の作製

2.1 はじめに

カーボン膜は、低温で容易に作製可能で、摩擦係数が小さく、一部を除いて赤外に対して透明で、ほとんどの基板に優れた付着性を示すことから、光学素子あるいは磁気記憶テープの保護膜などに応用できる¹⁻³⁾。この膜は、イオンビーム蒸着法⁴⁻⁶⁾やスパッタリング法^{7, 8)}などの P V D (Physical Vapor Deposition) 法あるいは各種のプラズマを使用した C V D (Chemical Vapor Deposition)^{9, 10)}法などを用いて作製されている。カーボン膜の微細構造は、炭素原子の結合の 3 つの異なった型 (sp^1 , sp^2 , sp^3) の混合したものとなり、作製法や作製条件によって大きく変化することが知られている。また、膜の諸特性とその微細構造との関連についても統一的な見解は得られていない。P V D 法で作製した場合、アモルファスが主な成分であるが、ダイヤモンドと思われる微結晶^{5, 6, 11-13)}が含まれることが報告されている。この場合、電界によって加速されたイオンが、基板に衝突し、局部的であるがダイヤモンドの形成に必要な高温高圧の条件が達成されるものと考えられている。

一方、P V D 法の 1 つである高周波イオンプレーティング法は、作製条件を広範囲にかつ独立に制御するのに有効な方法である。また、この方法を用いた Si 膜の作製の研究¹⁴⁾では、放電電力 (P) を増加すると、または、基板バイアス電圧 (V_s) を負から正にすると、膜の構造がアモルファスから微結晶へと変化することが示されている。このことから、電子やラジカル種の基板への供給もカーボン膜の構造に影響を与えると考えられる。さらに、第 1 章で述べたようにダイヤモンドの気相合成には、原子状水素の供給が必要であることが知られている。そこで、本研究ではグラファイトを蒸発源として用い、雰囲気ガスに H_2 ガスを用いた高周波イオンプレーティング法で、P を 0 から 200W、 V_s を -2000 から +280V の範囲で変化させてカーボン膜の作製を試みた。

なお、C V D 法を用いたカーボン膜の作製¹⁰⁾については第 3 章で述べる。

2.2 実験方法

図2-1に、試料作製に用いた高周波イオンプレーティング装置の概略図を示す。放電は、13.56MHzの高周波発振器を用い、誘導結合したコイル（RFコイル）の周りに形成される。基板にはバイアス電圧が印加できるように外部より直流電源を接続した。炭素の蒸発は、高純度グラファイトを電子ビームで加熱することにより行い、放電の電子ビームへの影響をさけるため、蒸発部とRFコイルとの間に接地したステンレス製のメッシュ（Grounded Mesh）を設けた。

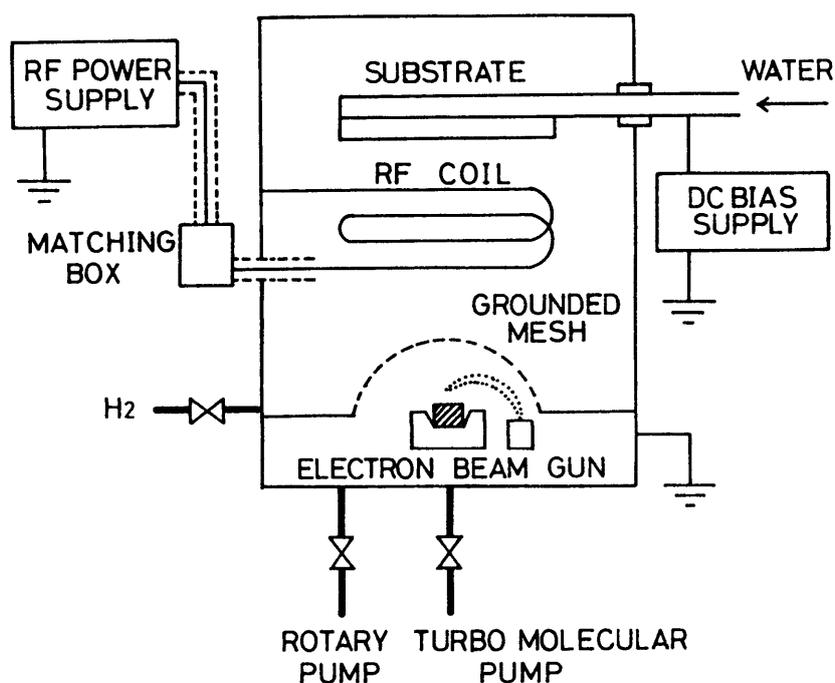


図2-1 高周波イオンプレーティング装置の概略図

表2-1に、主な作製条件を示す。膜の作製は、ターボ分子ポンプで装置内部を約 10^{-4} Paの真空にした後、高純度のH₂ガスを導入し、圧力約1Pa一定とした。放電電力（P）は0から200W、基板バイアス電圧（V_b）は-2000から+280Vの範囲で変化させた。なお、P=0Wの場合は、放電させずに、H₂ガス雰囲気中で蒸着したことを示す。

表 2-1 高周波イオンプレーティング法によるカーボン膜の主な作製条件

RF input power	0 ~ 200 W
Substrate bias voltage	-2000 ~ +280 V
Substrate temperature	Room Temp.
Feed gas	H ₂
Substrate	Si, Al, glass
Gas pressure	ca. 1 Pa

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) 用試料はKBrまたはAl膜の基板上に製膜した後、基板を蒸留水やNaOH水溶液で溶解させて取り除き、電子顕微鏡用グリッドメッシュ上にすくい上げる方法で作製した。FT-IR (Fourier Transform Infrared spectroscopy)、XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) の測定用試料は鏡面研磨した単結晶Siウェファー基板の上に作製した。可視光吸収特性、導電率、硬度などの測定用試料はガラス基板の上に作製した。導電率とその温度特性の測定は、Al電極を蒸着し、プレーナ型で行った。また、硬度の測定には、島津ダイナミック微小硬度計DUH-50を用いた。

2.3 結果と考察

2.3.1 放電電力による膜構造の変化

図 2-2 (a) に、放電電力 (P) を 0 から 200W まで変化させて作製したカーボン膜の TEM 像を示す。P=0W では、ボイドの多い荒れた膜となり、放電電力の増加にともなってボイドが減少している。P=200W では、均一で滑らかな膜となっている。放電電力の増加にともなって、膜が均一になることは、製膜時のマイグレーションが盛んになり、ボイドが減少するためと考えられる。しかし、放電電力が 0 から 200W の範囲内では Si 膜にみられたような膜の微結晶化¹⁴⁾ は起こらなかった。一方、回折像は、いずれの場合も同じ回折パターンを示した。図 2-2 (b) に代表的な試料の電子線回折像を示す。図中に矢印で示してあるような 2 つのハローなリング

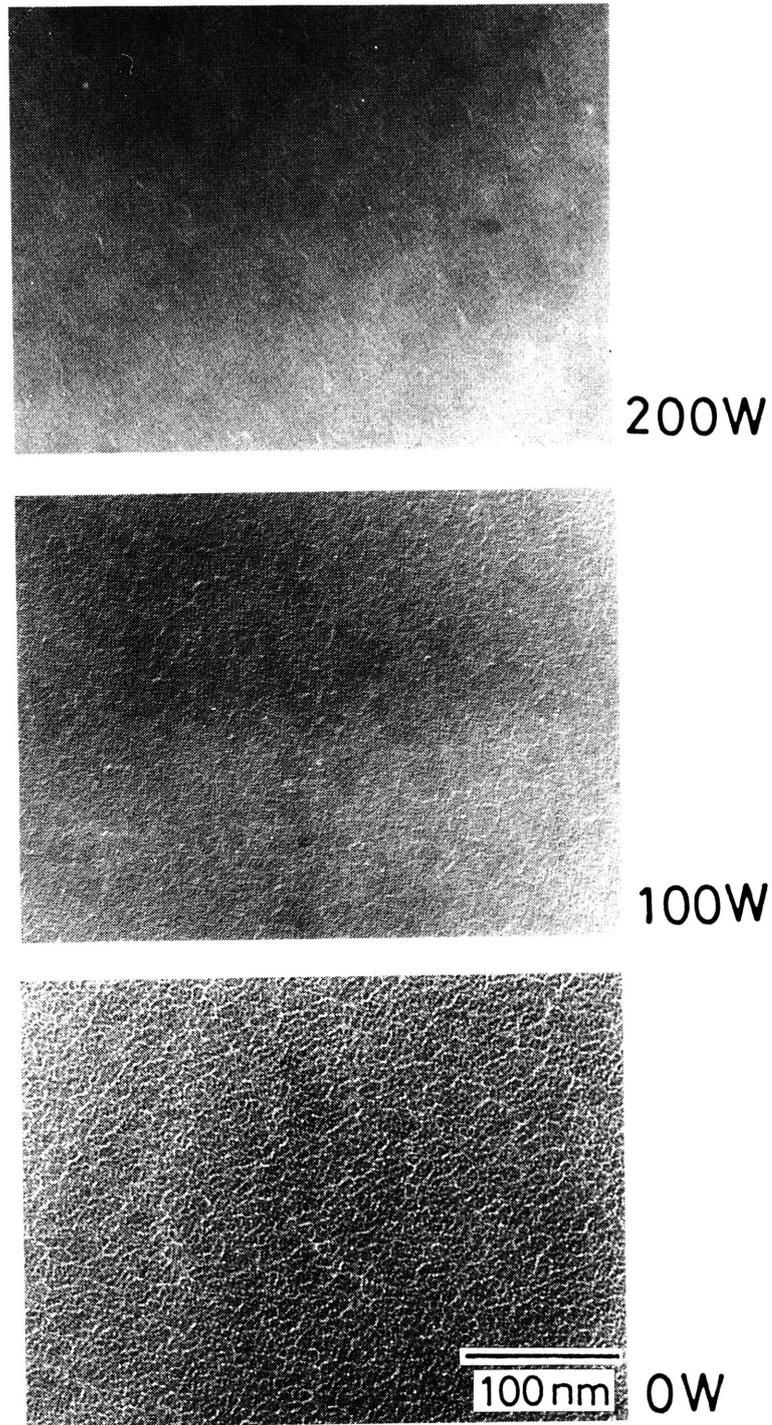


図 2 - 2 (a) 放電電力を変化させて作製したカーボン膜のTEM像

が観察され、膜がアモルファス構造になっていることを示している。

2つのリングの位置は、放電電力によらず同じであり、ダイヤモンドおよびグラファイトのJCPDSカードと比較すると、内側のリングはダイヤモンドの(111) ($d=2.06\text{Å}$)付近にあり、外側のリングはダイヤモンドの(220)と(311)の中間($d=1.15\text{Å}$)付近にある。また、グラファイトの(002)や(004)に対応するリングはまったくみられなかった。これらの結果は、膜がグラファイト層状構造の長距離秩序を持っていないことを示していると考えられる。同様な結果が、Fujimoriら¹⁵⁾やYoshidaら¹⁶⁾によって報告されている。Fujimoriらは、電子線回折の結果から sp^3 結合が支配的なランダムネットワーク構造の膜となっていると結論した。

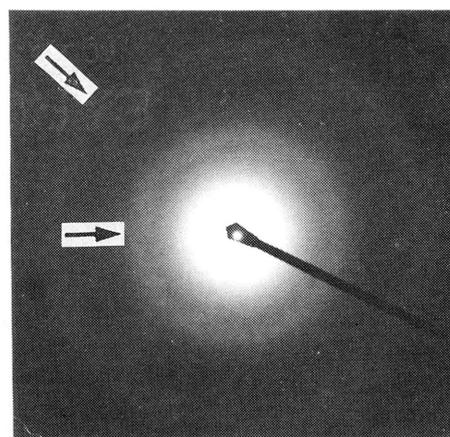


図2-2 (b) カーボン膜の代表的な電子線回折像(0 Wの試料に対応)

一方、Yoshidaらは膜中の炭素の78%が sp^2 結合であると見積もった。以上の2つの報告は、全く逆の結論となっている。Stenhousら¹⁷⁾は、 sp^2 結合からなる微結晶領域とその間に sp^3 結合のランダムネットワーク構造をもつモデルによって電子線回折像が説明できることを示した。このモデルは、微結晶領域の割合によってカーボン膜の特性がグラファイト的なものからダイヤモンド的なものまで大きく変化可能であることを示しているため最も妥当性があると考えられる。いずれにせよ、TEMおよび電子線回折像の結果からは、膜中の炭素の結合状態に関する有効な知見は得られなかった。

図2-3に、FT-IRで測定したC-Hストレッチング振動による赤外吸収スペクトルを示す。スペクトルの同定は、Dischlerら¹⁰⁾が示した値(付録1参照)を用いて行った。P=0Wでは、C-Hに関する吸収はほとんどみられず、水素化が起らなかったことを示している。放電電力の増加にともないC-Hの吸収が増加し、 sp^2 結合による吸収(3050cm^{-1} の $sp^2\text{CH}$ および 3020cm^{-1} の $sp^2\text{CH}_2$)に比べて、 sp^3 結合による吸収(2925 と 2855cm^{-1} の $sp^3\text{CH}_2$ および 2960cm^{-1} の $sp^3\text{CH}_3$)が顕著に増加している。P=200Wでは、 sp^3 結合による吸収がさらに大きくなり、 2870cm^{-1} に

sp³CH₃の吸収が、明らかに観察されるようになる。Memming¹⁹⁾やTamorら²⁰⁾によって報告されたaromatic C-C ストレッチング振動(1590, 1430, 1395cm⁻¹)は、観察されなかった。FT-IRの結果は、放電電力の増加にともない膜の水素化が促進されるとともに、膜中のsp³結合が増加することを示している。また、水素化アモルファスSi膜の場合では、ランダムネットワーク構造によって生じる未結合手(dangling bond)が水素によって終端化されることにより、電氣的・光学的特性が大きく変化すること知られている。このことから類推すると、カーボン膜においても電氣的・光学的特性の変化が期待される。そこで、導電率の温度特性や可視光の吸収特性の測定を行った。

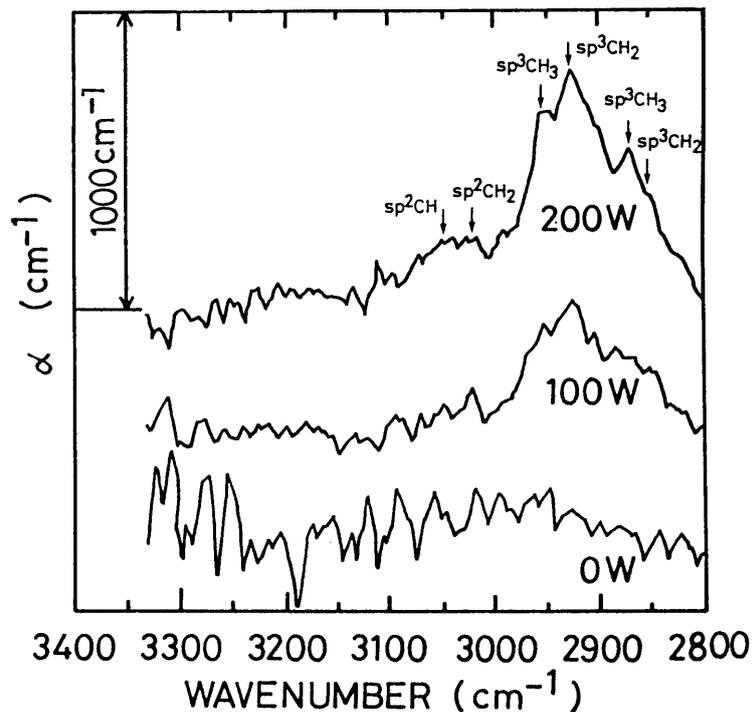


図 2-3 放電電力を変化させて作製したカーボン膜のC-Hストレッチング振動による赤外吸収スペクトル

図 2-4 に、カーボン膜の導電率の温度特性を示す。室温における導電率はP=0Wで 1.5×10^{-1} 、P=100Wで 1.2×10^{-5} 、P=200Wで 1.6×10^{-11} S/cmであった。温度特性においては、P=0Wではほとんど温度活性を示さず、放電電力が増加するにつれて温度活性を示すようになった。その活性化エネルギー(E_a)は、放電電力の

増加にしたがってそれぞれ0.02, 0.38, 0.74eVであった。室温での導電率がP=0 Wで最大を示し、また金属的な伝導であることから、sp²結合が多く存在し、π電子が電子伝導に寄与すると考えられる。放電電力の増加にしたがって、水素化が促進され、未結合手(dangling bond)が終端化されることによって、導電率は減少する。このことは、FT-IRの結果とも一致している。Watanabeら^{21, 22)}はカーボン膜中の水素結合の増加に対応して、電子スピ密度が減少することを報告した。したがって、膜の水素化によって、未結合手の存在に起因した局在準位密度が減少し、膜は半導体的な温度依存性を示すようになるといえる。

膜の色は、P=0Wのとき黒く、放電電力が増加するとともに透明度が増し、P=200Wのとき茶色を帯びた透明な膜となった。一般に、アモルファス薄膜の光学的バンドギャップ(E_g)は、次式^{21, 23)}で求められることが知られている。

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^2 \quad (2.1)$$

ここで、hνは光子エネルギー、Bは定数、αは吸収係数を示す。図2-5に、hνに対して(αhν)^{1/2}をプロットしたカーボン膜の可視光吸収を示す。E_gの値は、P=0Wで0.42、P=100Wで1.21、P=200Wで1.70 eVとなり、E_gと同様に放電電力の増加につれて大きくなった。このことは、上述したように、局在準位密度

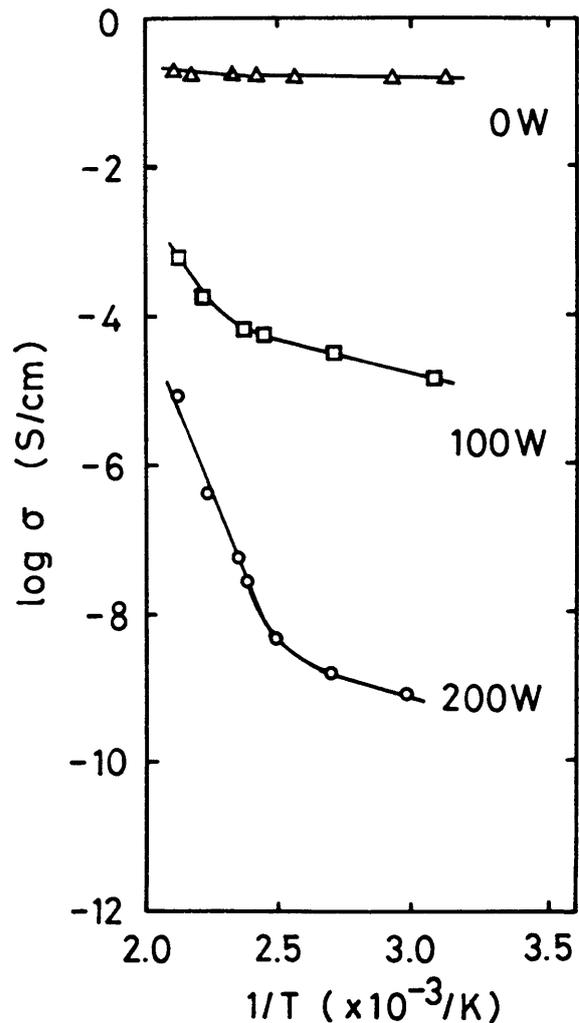


図2-4 放電電力を変化させて作製したカーボン膜の導電率の温度特性

の減少と sp^3 結合の増加と対応している。また、B の値は P の増加とともに減少した。このことは、膜の無秩序性 (randomness) ^{21, 23)} が増加したことを反映していると考えられる。Angus ら ²⁴⁾ は、水素含有量の多いカーボン膜の場合、炭素の平均配位数がランダムネットワークモデルから算出した値とよく一致することを示した。したがって、膜の水素化は、 sp^3 結合によるランダムネットワーク構造を増加させると考えられる。

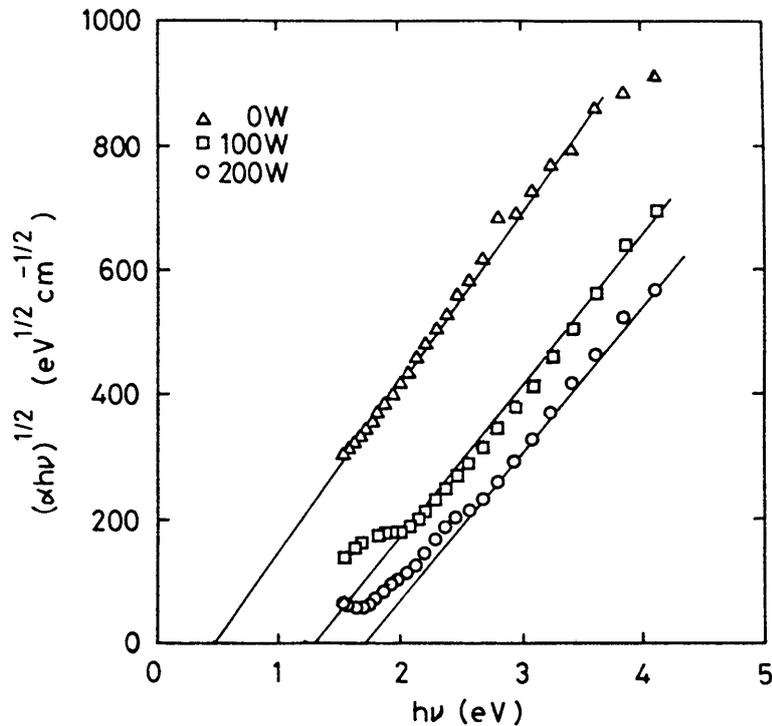


図 2-5 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ でプロットしたカーボン膜の可視光吸収
 α : 吸収係数, $h\nu$: フォトンエネルギー

表 2-2 に、カーボン膜の硬度を示す。単結晶 Si と基板に用いたガラスの硬度も比較のため測定した。硬度は、 $P=0W$ で最大となり、放電電力の増加にしたがって減少し、 $P=200W$ ではガラスの硬度に比較的近い値となった。この結果は、放電電力の増加によって sp^3 結合が増加したと矛盾しているように思える。しかし、Kaplan ら ²⁵⁾ も、膜中の水素含有量の増加によって、 sp^3 結合が増加するが、硬度は減少するという同様な結果を報告した。Jiang ら ²⁶⁾ は、次式で定義される filling factor (f) の減少によって、 sp^3 結合が増加するにもかかわらず、硬度

が減少することを報告した。

$$f = \frac{V_{occ}}{V_{film}} \quad (2.2)$$

ここで、 V_{film} は膜の全体積、 V_{occ} は膜中の炭素原子と水素原子によって占められる体積を示している。一般に、アモルファスの場合は、 $f < 1$ であり、膜の無秩序性の増加にしたがって、 f の値は減少すると考えられる。Jiangらの結果を考えると、放電電力の増加にともない硬度が減少していることは、膜の水素化が促進され、C-C結合による3次元網目構造の形成が阻害され、アモルファス化が促進されることを示していると考えられる。

表 2-2 放電電力を変化させて作製したカーボン膜の硬度

Sample	RF power (W)	Hardness (kg/mm ²)
Carbon films	0	525 - 720
	100	424 - 488
	200	312 - 398
Glass	-	350 - 450
Single cryst. Si	-	800 - 1050

以上のように、放電電力が0~200の範囲内では、Si膜でみられたような膜の微結晶化は起こらなかったが、膜の水素化と関連してここで述べた諸特性は大きく変化することがわかった。

2.3.2 基板バイアス電圧による膜構造の変化

前節の結果から、放電電力(P)を増加させると、膜は水素化され半導体的な諸特性を示すようになるが、炭素原子が水素によって容易に終端化されるためC-C結合による3次元網目構造が阻害され、硬度が減少することがわかった。カーボン膜中の水素は、基板バイアス電圧(V_b)を印加し、製膜時に電子やイオンによる

衝撃を同時に行えば、減少させることができると考えられる。そこで、 V_s が膜におよぼす影響について調べた。

図2-6に放電電力(P)を200W一定とし、基板バイアス電圧(V_s)を+280から-2000Vまで変化させて作製したカーボン膜のTEM像を示す。 $V_s = +280V$ では、非常に均一な膜となっている。しかし、Si膜でみられたような膜の微結晶化¹⁴⁾は起こらなかった。 $V_s = -2000V$ と負電位にすると、約1.5nm程度の微粒子からなる粒状構造がみられている。しかし、回折像では明確な違いがみられず、2つのハローなリングを示した。これらのリングの位置は、 V_s によらず図2-2の場合と全く同じであった。Miyasatoら⁸⁾は、高周波スパッタリング法で作製したカーボン膜を熱処理したとき、電子線回折像に変化はみられないが膜中に微粒子が発生することを報告し、これらの微粒子をダイヤモンドであると同定した。一方、finkら^{27, 28)}は、同様な結果を得ているが、発生する微粒子をグラファイトであると同定している。いずれにせよ、TEM像でみられた微粒子がダイヤモンドであるかグラファイトであるかは、電子線回折像の結果から断定できない。

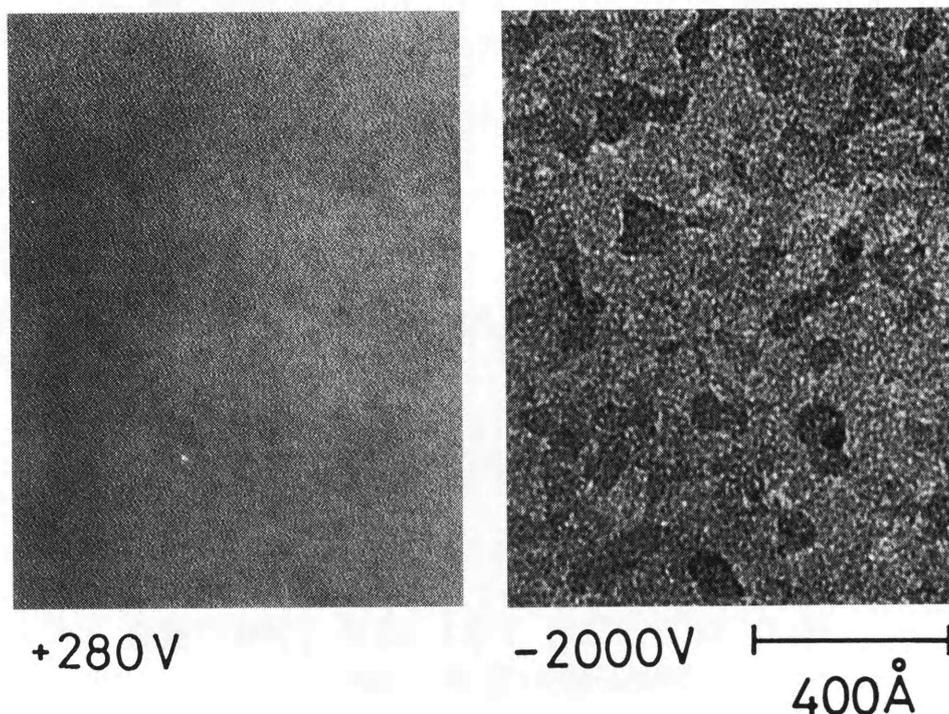


図2-6 基板バイアス電圧を変化させて作製したカーボン膜のTEM像

図2-7に、基板バイアス電圧 (V_s) を+280から-1600Vまで変化させたときの代表的な試料の赤外吸収スペクトルを示す。基板バイアス電圧が正電位の場合、C-H結合に起因した吸収は増加し、期待されたような電子衝撃による結合水素の減少は見られなかった。このことは基板へ供給される電子の量が不十分であったことを示していると思われる。この電子衝撃の効果については第3章でプラズマCVD法を用いて詳細に検討する。一方、基板バイアス電圧を負電位とすると膜中の水素結合が減少することがわかった。この理由は、電界によって加速されたイオンによるエッチング効果が顕著になり、C-C結合 (6.29eV) に比べて弱いC-H結合 (3.49eV) がきられるからであると考えられる。放電電力を変化させて膜を作製した場合からの類推では、C-Hの吸収が減少すれば、導電率は増加すると予想された。そこで、基板バイアス電圧を変化させて作製した試料の導電率を測定した。 $V_s = +280V$ の場合、導電率は 2.2×10^{-13} 、 $-1600V$ の場合 $1.2 \times 10^{-11} S/cm$ であった。

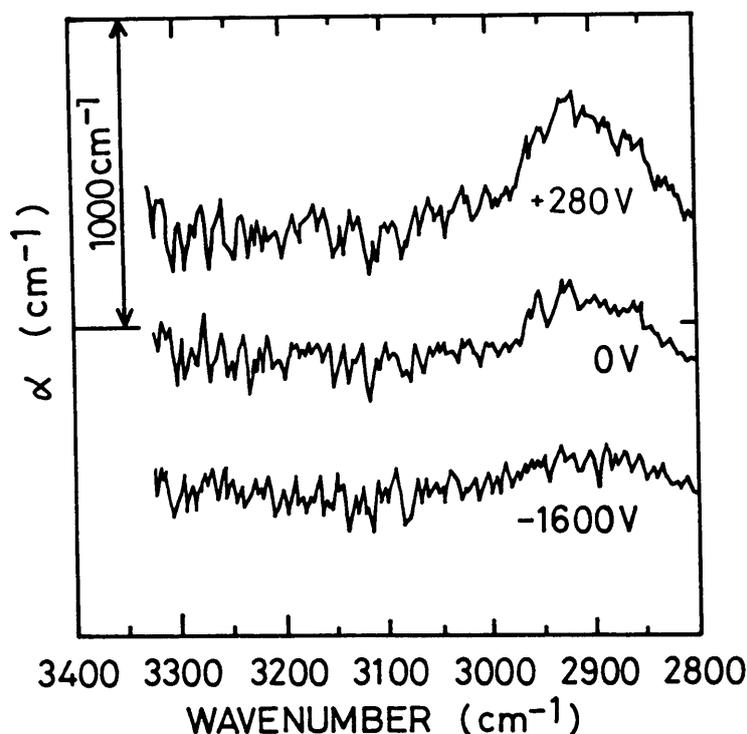


図2-7 基板バイアス電圧を変化させて作製したカーボン膜のC-Hストレッチング振動による赤外吸収スペクトル

基板バイアス電圧を負電位とするとC-H結合は減少したが、導電率の値は約 10^{-11} S/cmと比較的小さいことがわかった。Dishlerら²⁹⁾やFujiiら³⁰⁾は基板に負の電圧を印加し、イオン衝撃を行うことにより、C-H結合が少なく導電率の小さい($10^{-12} \sim 10^{-13}$ S/cm)膜が得られることを報告し、これらの膜が sp^3 結合の多い膜であると結論づけている。しかし、グラファイト構造が、十分な長距離秩序をもたないとき、 π 電子は局在化し、絶縁性の膜となると考えられるため、TEM像で観察された微粒子がダイヤモンドであるとはいえない。

これらの膜の炭素原子の結合状態を明らかにするため、XPSを用いてC(1s)および価電子帯スペクトルの測定を行った。

比較のためグラファイトの測定も行った。図2-8に、試料のC(1s)スペクトルを示す。作製した試料のピークはいずれの場合もグラファイトのものと同様な非対称の形状を示している。また、ピーク位置は、グラファイト、 $V_s = -2000V$ の試料および $V_s = +280V$ の試料で、それぞれ、284.5, 284.6, 285.6 eVであり、半値幅(FWHM)は、それぞれ、0.948, 1.731, 1.706 eVであった。グラファイトのピークは、 π 結合の存在による $\pi - \pi^*$ 遷移時に生じるshake-upピークによって、高エネルギー側にピークが生じるため非対称の形状^{16, 31)}を示すことが知られている。し

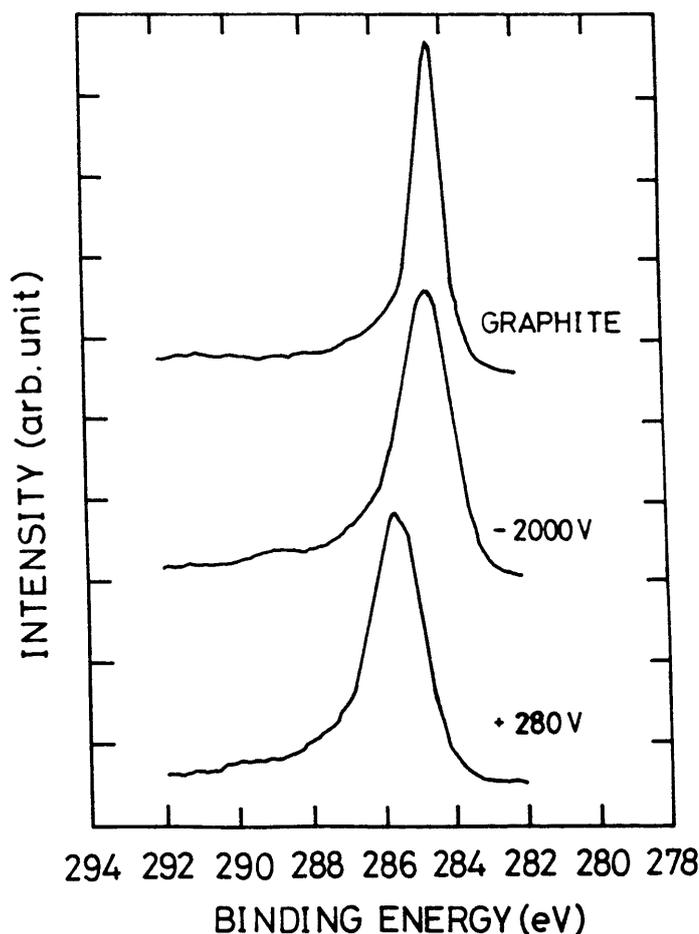


図2-8 XPSで測定したグラファイトおよびカーボン膜のC(1s)スペクトル 基板バイアス電圧は図中に示す。

たがって、C(1s)スペクトルの結果は、いずれの試料も膜中に π 結合が存在していることを示している。また、グラファイトに比べて半値幅が増加していることは、膜がアモルファスであるためshake-upピークが連続性³¹⁾を持つことに起因している。半値幅は、基板バイアス電圧(V_s)を正電位とした方が負電位とした場合より減少している。このことは、基板バイアス電圧を正電位とした方が π 結合の少ない膜となることを示していると考えられる。一方、 $V_s = +280V$ のときピーク位置が高エネルギー側にずれることは、試料が絶縁性の均一膜であるため表面のチャージアップによって生じていると考えられる。図2-9に、これらの試料の価電子帯スペクトルを示す。価電子帯スペクトルにおいても膜はグラファイトと同様な結合状態を示している。また、 $V_s = -2000V$ の場合は5eV以下に、 $V_s = +280V$ の場合は5から10eVの間にショルダーピークが見られている。前者のピークは、 $2p\pi$ に帰属^{8, 31)}でき π 結合の増加を示唆している。後者のピークは、Arイオンのエッチングによって消失することから表面に吸着した酸素による $0(2p)$ に帰属できると考えられる。以上のよ

うに、XPSの結果から作製した試料は π 結合を含んでおり、基板バイアス電圧を負電位にすると膜中の π 結合は増加すると考えられる。TEMの結果を考え合わせると、 $V_s = -2000V$ のとき見られた微粒子は、 π 結合を持っていると思われる

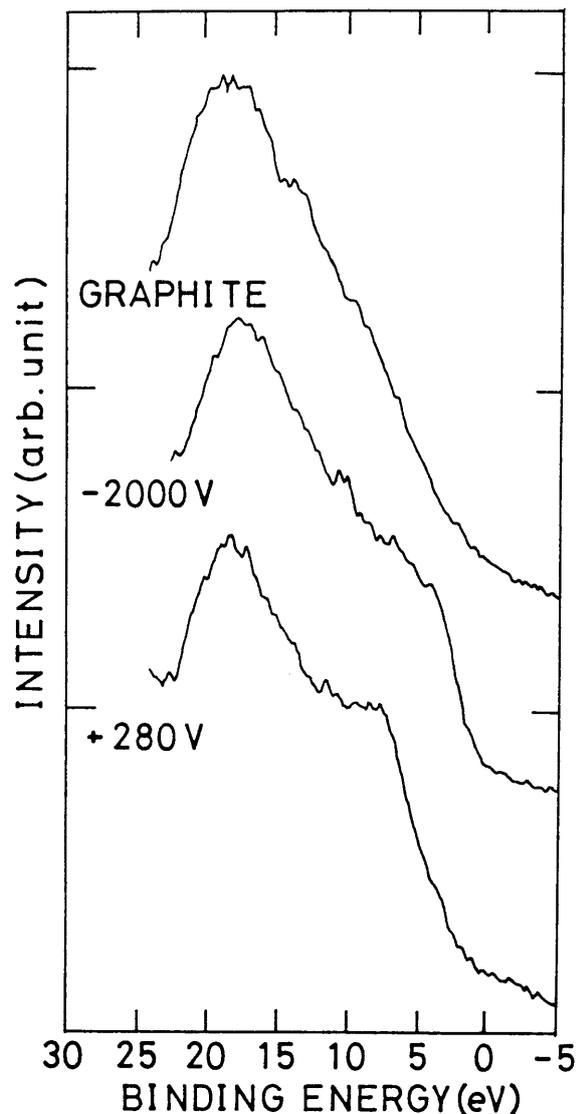


図2-9 XPSで測定したグラファイトおよびカーボン膜の価電子帯スペクトル 基板バイアスは図中に示す。

いずれにせよ、膜はイオン衝撃によるC-H結合の減少にともない微結晶化が促進され、膜は微細な粒状構造をもつようになるといえる。

2.4 まとめ

(1) 放電電力を変化させた場合

放電電力(P)を増加させると、膜はボイドが減少し非常に均一なアモルファス構造となる。また、膜中のC-H結合が増加し、導電率が減少し、半導体的な温度依存性を示す透明な膜となる。このことは、膜中の未結合手が水素原子によって終端され、局在準位密度が減少したことを示している。しかし、膜の水素化にともなって硬度は減少する。これは、結合水素の増加が、膜の微結晶化を阻害し、アモルファス化を促進するためであると考えられる。このように、カーボン膜の諸特性は膜の水素化に強く関係していることがわかった。

(2) 基板バイアス電圧を変化させた場合

基板バイアス電圧(V_s)を正電位とすると、放電電力を増加させた場合と同様に、導電率の小さいC-H結合を多く持った均一なアモルファス膜となった。膜中の結合水素が減少しなかったことは、基板への電子の供給が不十分であったことを示していると考えられる。一方、基板バイアス電圧を負電位とすると、比較的導電率が小さく、C-H結合の少ない膜が得られた。このことは、イオンのもつ運動エネルギーによって膜が常にエッチングされながら形成されるから、C-C結合に比べて弱いC-H結合がきられるためと考えられる。また、C-H結合の減少に対応して、膜は微細な粒状構造へと変化した。

第 2 章の参考文献

- 1) H. Tsai and D. B. Bogy: J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 3287.
- 2) T. J. Moravec and J. C. Lee: J. Vac. Sci. Technol. 20 (1982) 338.
- 3) C. J. Robinson, R. N. Payne and A. E. Bell: J. Appl. Phys. 64 (1988) 4646.
- 4) S. Aisenberg and R. Chabot: J. Appl. Phys. 42 (1971) 2953.
- 5) E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy and F. J. Sansalone: Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 118.
- 6) H. Vora and T. J. Moravec: J. Appl. Phys. 52 (1981) 6151.
- 7) A. Hiraki, T. Kawano, Y. Kawakami, M. Hayashi and T. Miyasato: Solid State Commun. 50 (1984) 713.
- 8) T. Miyasato, Y. Kawakami, T. Kawano and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L234.
- 9) A. Bubenzer, B. Dishler, G. Brandt and P. Koidl: J. Appl. Phys. 54 (1983) 4590
- 10) H. Shimizu, S. Nakao, H. Kusakabe and M. Noda: J. Non-Crys. Sol. 114 (1989) 196.
- 11) C. Weissmantel, K. Bewilogua, K. Breuer, D. Dietrich, U. Ebersbach, H. -J. Erler, B. Rau and G. Reisse: Thin Solid Films 96 (1982) 31.
- 12) T. Mori and Y. Namba: J. Appl. Phys. 55 (1984) 3276.
- 13) M. Kitabatake and K. Wasa: J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1793.
- 14) H. Shimizu, S. Mizuno and M. Noda: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 775.
- 15) S. Fujimori and K. Nagai: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L194.
- 16) T. Yasuda and H. Komiyama: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 361.
- 17) B. J. Stenhouse and P. J. Grout: J. Non-Cryst. Solids 27 (1978) 247.
- 18) B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl: Solid State Commun. 48 (1983) 105.
- 19) R. Memming: Thin Solid Films 143 (1986) 279.

- 20) M. A. Tamor, C. H. Wu, R. O. Carter, III and N. E. Lindsay: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1388.
- 21) I. Watanabe, S. Hasegawa and Y. Kurata: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 856.
- 22) I. Watanabe and T. Okumura: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L122.
- 23) F. M. EL-Hossary, D. J. Fabian and C. J. Sofield: Thin Solid Films 157 (1988) 29.
- 24) J. C. Angus: J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1778.
- 25) S. Kaplan, F. Jansen and M. Machonskin: Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 750
- 26) X. Jiang, K. Reichelt and B. Stritzker: J. Appl. Phys. 68 (1990) 1018.
- 27) J. Fink, T. Muller-Heinzerling, J. Pflugger, A. Bubenzer, P. Koidl, G. Crecelius: Solid State Commun. 47 (1983) 687.
- 28) J. Fink, T. Muller-Heinzerling, J. Pflugger, B. scheerer, B. Dishler, P. Koidl, A. Bubenzer and R. E. Sah: Phys. Rev. B30 (1984) 4713.
- 29) B. Dishler, A. Bubenzer and P. Koidl: Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 636.
- 30) K. Fujii, N. Shohata, M. Mikami and M. Yonezawa: Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 370.
- 31) 飯島善時: 日本電子ニュース, 30 (1990) 10.

第 3 章 高周波プラズマ C V D 法による ダイヤモンド状カーボン膜の作製

3.1 はじめに

カーボン膜の特性や微細構造は、作製法や作製条件だけでなく、装置の形状によっても変化することが知られている。

C V D 法で膜を作製した場合、基板に負のバイアス電圧 (V_b) を印加し、イオンの平均エネルギーを増加させると、膜の特性が著しく変化する^{1, 2)}ことが報告されている。一方、基板に正の V_b を印加すると、イオンの衝撃は抑制されるが、基板を衝撃する電子は増加し、膜の微細構造が変化することが期待される。前章で報告した高周波イオンプレーティング法では、正の基板バイアス電圧 (V_b) を印加したとき、Si膜の場合はアモルファスから微結晶へと変化した³⁾が、カーボン膜の場合は、構造の変化はほとんど見られなかった。このことは、カーボン膜がアモルファス状態で比較的安定に存在できるため、カーボン膜の構造変化を起こすだけの十分な電子の量を供給することができなかったからであると考えられる。また、高周波イオンプレーティング法では、蒸発源であるグラファイトが高融点であるため連続的な炭素の供給が困難であるという作製上の問題点があった。

一方、プラズマ中で生成される原子状水素は、カーボン膜と強く反応し、膜中の弱い結合を除去することが知られている。また、この反応は、基板温度 (T_s) 増加によって促進される。したがって、カーボン膜の構造は基板温度によっても変化すると考えられる。

そこで、本章では、炭素源として CH_4 を用い、基板の近くにタングステンフィラメントを設置し、基板温度の調整と同時に熱電子の供給を行った高周波プラズマ C V D 法でカーボン膜を作製し、その結果について報告する。

3.2 実験方法

図 3-1 に、試料作製に用いた高周波プラズマ C V D 装置の概略図を示す。放電は、13.56MHz の高周波電源で誘導結合したコイル (R F コイル) の周りに形成さ

れる。タングステンフィラメントは、熱電子の供給と基板の加熱のため、基板とRFコイルとの間に設置した。基板温度 (T_s) は、基板表面に取り付けたクロメル-アルメル熱電対によって測定した。基板面積は 64cm^2 で、基板に直流電源を接続し基板バイアス電圧 (V_b) を印加した。また、基板電流 (I_b) は V_b を変化させることによって制御した。

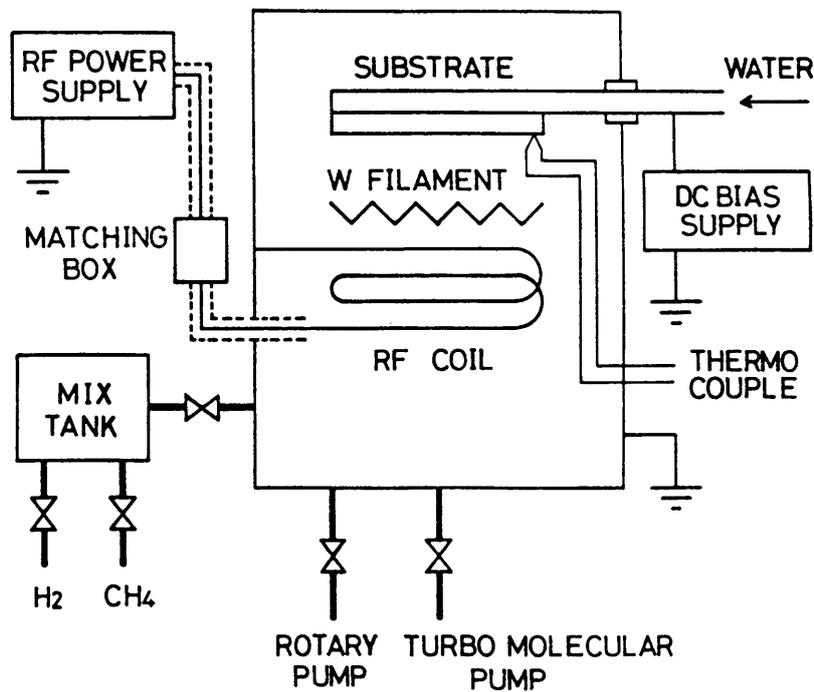


図 3-1 高周波プラズマCVD装置の概略図

表 3-1 に主な作製条件を示す。ターボ分子ポンプで装置内部を 10^{-3}Pa 以下の高真空にした後に、メタン濃度 ($\text{CH}_4 / (\text{CH}_4 + \text{H}_2) = 10\%$ の混合ガスを導入した。ガス流量と製膜時のガス圧力は、それぞれ、 10sccm と 2.2Pa とした。Si基板は FT-IR、エリプソメトリー、ラマン分光の測定用基板として用いた。TEM観察およびエネルギー損失スペクトル (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS) 測定用試料は、アルミ基板上に製膜し、基板を水酸化ナトリウムの水溶液で溶解させ、銅のグリッドメッシュ上にのせて作製した。

表 3-1 高周波プラズマ CVD 法によるカーボン膜の主な作製条件

Substrate bias Voltage	-100 ~ +300 V
Substrate current	-15 ~ +280 mA
Substrate temperature	Room Temp. ~ 100 °C
RF input power	200 W
Source gas	CH ₄ + H ₂
Methane concentration	ca. 10 %
Substrate	Si, Al
Gas pressure	2.2 Pa
Flow rate	10 sccm

ラマンスペクトルは、Arイオンレーザーの514.5nmの波長を用いて測定した。レーザーのビーム径は、試料の均一な領域での測定を行うために約1 μ mに集光した。光学定数 (n, k) は、He-Neレーザーの632.8nmを用いたエリプソメトリーの測定から計算して求めた。

3.3 結果と考察

基板バイアス電圧 (V_s) を正の方向に増加させたとき、基板電流 (I_s) は、基板バイアス電圧が約250V付近のとき急激に増加した。すなわち、 $V_s = 230, 280, 300V$ のとき、それぞれ、 $I_s = 50, 150, 280mA$ であった。また、後で述べるように、膜の構造は基板バイアス電圧よりむしろ基板電流によって強く影響される。本章では、以降、基板電流 (I_s) を用いて表す。

図3-2に、基板電流および基板温度を変化させたときの、膜のC-Hストレッチング振動の赤外吸収スペクトルを示す。Dischlerら⁴⁾によって報告された sp^2 および sp^3 のC-H結合によるストレッチング振動の吸収帯(付録1参照)が観察される。基板温度を20°C一定とし、基板電流を-15から+150mAまで変化させた場合、C-H結合による吸収が、基板電流の増加によって減少する。一方、基板電流を150mA一定とし、基板温度を20から100°Cまで変化させたとき、基板温度の増加によって赤外吸収は劇的に減少する。このことは、基板電流の増加による電子衝撃の増加も

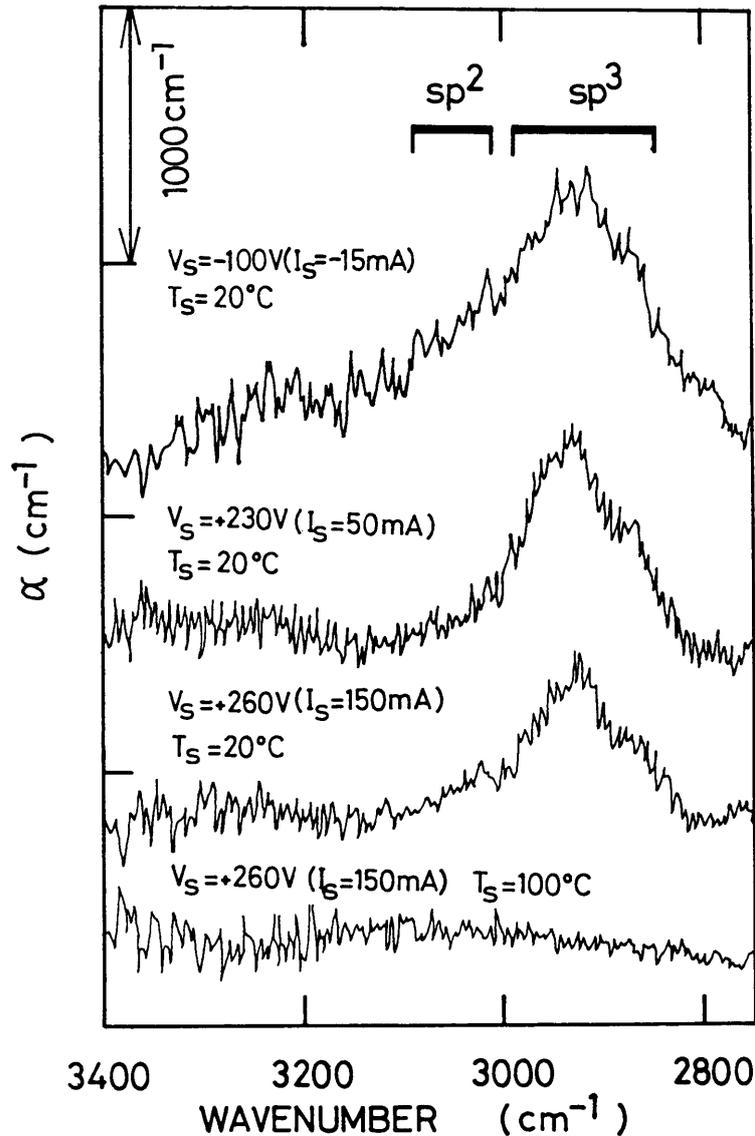


図 3-2 基板バイアス電圧： V_s 、(基板電流： I_s)と基板温度： T_s を変化させて作製したカーボン膜のC-Hストレッチング振動による赤外吸収スペクトル

膜中の水素の減少に効果的であること、および、基板温度の増加によって、原子状水素による水素の引き抜き反応が促進されることを示唆している。

TEMの観察では、ほとんどの場合、第2章に示したような非常に均一な膜であった。しかし、基板電流(I_s)および基板温度(T_s)の増加による赤外吸収の減少に対応して、TEMで観察された微細構造も均一な膜から粒状構造を持つ膜に変化した。図3-3に、 $I_s = 280\text{mA}$ 、 $T_s = 100^\circ\text{C}$ で作製した試料のTEM像および

電子線回折像を示す。膜は、TEM像にみられるような約5nm程度の微粒子からなる粒状構造を示している。一方、対応した回折像は、2つのハローなリングを示し、このリングの位置は、ダイヤモンドの(111)付近および(220)と(311)の中間付近にある。しかし、第2章で述べたように、必ずしもTEM像にみられた微粒子が sp^3 結合を持っているとはいえない。

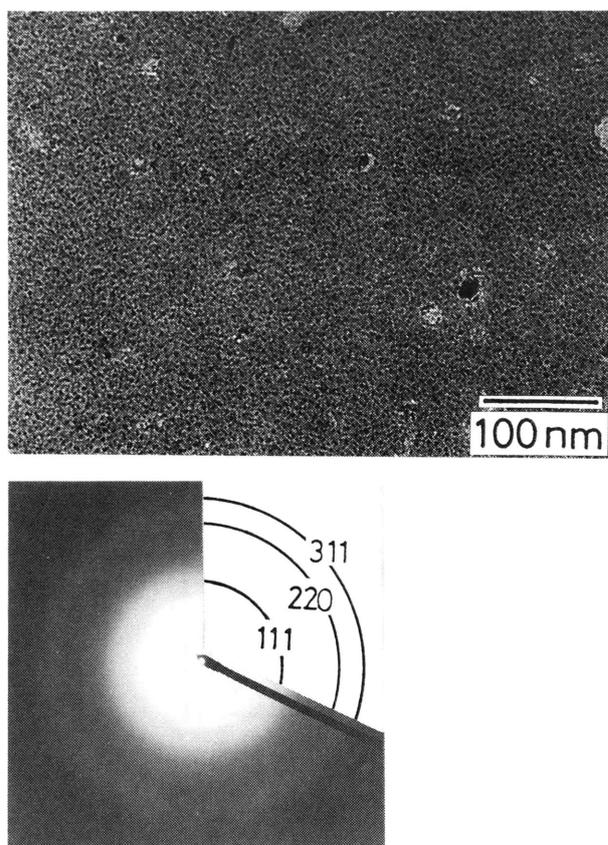


図3-3 基板温度100℃、基板電流280mA
(基板バイアス電圧300V)の
条件で作製したカーボン膜の
TEM像および電子線回折像

つクラスターを含み、それらの大きさが基板電流および基板温度の増加にともなって増加することを示している。

表3-1にエリプソメトリーの測定によって得られた膜の屈折率(n)と消衰係数(k)を示す。 n と k は基板電流と基板温度の増加にしたがって増加する。これら

図3-4に、基板電流および基板温度を変化させて作製した試料のラマンスペクトルを示す。すべてのスペクトルにおいて、 1580 cm^{-1} 付近に強いピークがみられる。また、基板電流を150mA一定とし、基板温度を増加させた場合、または、基板温度を100℃一定とし、基板電流を増加させた場合にみられるように、 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度が増加するとともに、わずかながら 1350 cm^{-1} 付近のブロードなピークが現れてくる。これらの2つのピークは、 sp^2 結合を持った炭素のクラスターに帰属し、 1580 cm^{-1} のピークに対する 1350 cm^{-1} のピークの強度の相対的な比は、結晶子の大きさの増加にしたがって増加することが報告されている⁵⁻¹⁰⁾。したがって、ラマン分光の結果は、膜が sp^2 結合を持

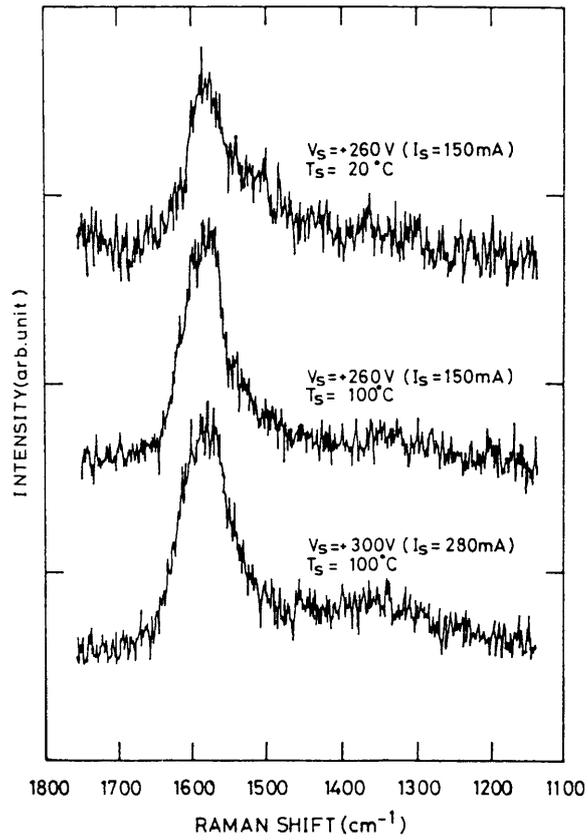


図 3-4 基板バイアス電圧： V_s 、(基板電流： I_s)と基板温度： T_s を
変化させて作製したカーボン膜のラマンスペクトル

表 3-2 エリプソメトリーの測定結果から計算で求めたカーボン膜の屈折率 (n)
および消衰係数 (k)

Bias	Substrate Temperature			
	20° C		100° C	
	n	k	n	k
-100V/15mA	1.875 ~ 1.975	0.01 ~ 0.00	1.884 ~ 1.994	0.08 ~ 0.00
+260V/150mA	1.900 ~ 1.950	0.07 ~ 0.03	2.069 ~ 2.284	0.52 ~ 0.58
+300V/280mA	2.195 ~ 2.269	0.60 ~ 0.62	2.243 ~ 2.850	0.60 ~ 0.80

の光学定数の増加は sp^2 結合をもつグラファイト状の成分の増加¹¹⁾を意味している。この結果は、上述したラマン分光の測定結果と一致している。

基板電流 (I_s) による膜の構造変化をさらに明確にするため、EELSの測定を行った(付録2参照)。図3-5に基板温度 (T_s) を 100°C 一定とし、基板電流を変化させて作製した試料の内殻電子励起スペクトルを示す。カーボンの場合、内殻準位が極めて狭いため、そのスペクトルは伝導帯構造を反映していると考えられる¹²⁾。したがって、内殻電子励起スペクトルはアモルファス、グラファイト、ダイヤモンドではその形状が大きく異なっている。図3-5から、作製した試料はいずれもアモルファス構造になっていることがわかる。また、内殻電子励起スペクトルでは、基板電流による違いは見られなかった。一方、価電子励起スペクトルでは、基板電流 (I_s) による違いがみられた。その結果を、図3-6に示す。価電子励起スペクトルでは、プラズモン励起に対応するブロードなピークが観察される。このピーク位置は、 $I_s = 50, 150, 280$ mAのとき、それぞれ、約23, 22.6, 21eVで、基板電流の増加にしたがって低エネルギー側にシフトしている。プラズモンピークの位置は、次に示す簡単な理論近似式で与えられることが知られている^{13, 14)}。

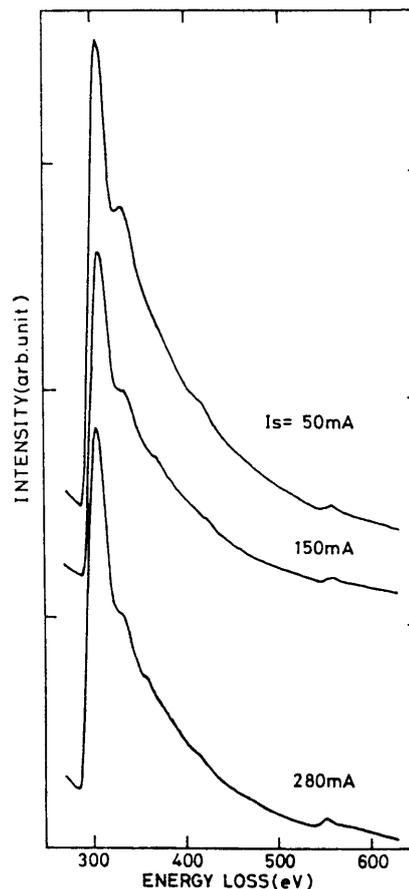


図3-5 基板電流 (I_s) を変化させて作製したカーボン膜の内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトル

$$E_p = \left(\frac{4\pi e^2 \hbar^2}{m} n_{\text{eff}} \right), \quad n_{\text{eff}} = \rho Z_{\text{eff}} \quad (3.1)$$

ここで、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったもの、 e は電子素量、 m は電子の質量、

ρ は膜の密度、 Z_{eff} は共鳴プラズモン励起に関与する電子の密度を示している。この式から、観察されたピーク位置は膜の密度とプラズモン励起に関与する電子の密度の違いを反映していることがわかる。Finkら^{13, 14)}は、プラズマCVD法で作製したアモルファスカーボン膜を熱処理したとき、膜中の水素の減少にともないプラズモン励起に関与する電子の密度が減少するため、スペクトルのピーク位置が低エネルギー側にシフトすることを報告した。また、膜のグラファイトへの結晶化が明確に見られるようになると、膜の密度が増加するためピーク位置が高エネルギー側にシフトすることも報告した。FT-IRの結果を考えると、価電子励起スペクトルのピークのシフトは、膜中の結合水素の減少に起因していると考えられる。

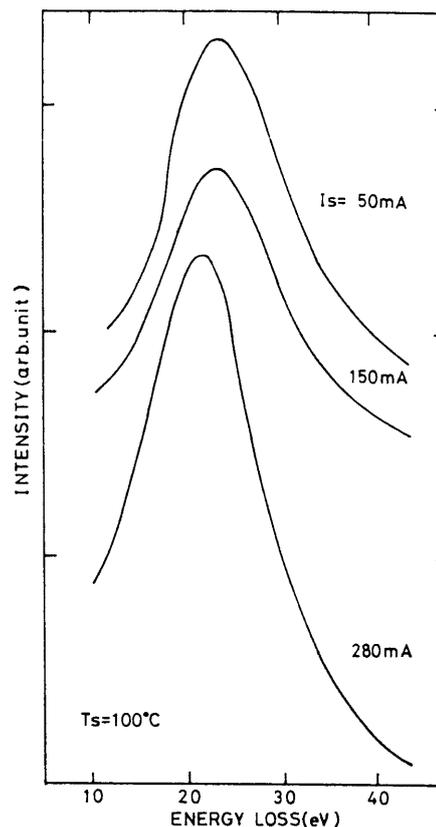


図3-6 基板電流 (I_s) を変化させて作製したカーボン膜の価電子領域のエネルギー損失スペクトル

以上の結果は、基板電流 (I_s) の増加が、膜の微細構造に対して基板温度 (T_s) の増加の場合と同様な影響を与えていることを示している。また、基板電流の増加によって、プラズマ中の電子による膜の衝撃や水素の引き抜き反応が促進され sp^2 結合をもったカーボンクラスターの成長を促進していると考えられる¹⁵⁾。

3.4 まとめ

高周波プラズマCVD法によりカーボン膜を作製し、膜の微細構造の基板電流 (基板バイアス電圧を変化させて調整した) と基板温度による変化について調べた。

基板電流と基板温度が比較的低いとき、膜の構造は均一で多くのC-H結合を含ん

でいる。基板電流が増加したとき、プラズマ中の電子による衝撃によってC-H結合は減少する（水素引き抜き反応が促進されていると考えられる）。このことは、電子衝撃の効果が基板温度の増加の場合と同様な効果を持つことを示し、膜は、C-H結合の減少に対応して sp^2 結合からなる微細な粒状構造を持つようになる。基板電流や基板温度の増加によるこれらの微細構造の変化は、屈折率(n)と消衰係数(k)の増加をもたらすことがわかった。

第3章の参考文献

- 1) A. Bubenzer, B. Dishler, G. Brandt and P. Koidl: J. Appl. Phys. 54 (1983) 4590.
- 2) J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt and B. Dishler: J. Appl. Phys. 65 (1989) 3914.
- 3) H. Shimizu, S. Mizuno and M. Noda: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 775.
- 4) B. Dishler, A. Bubenzer and P. Koidl: Solid State Commun. 48 (1983) 105.
- 5) D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M. R. Anderson: Phys. Rev. B30 (1984) 870.
- 6) M. Ramsteiner and J. Wagner: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1355.
- 7) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani: J. Appl. Phys. 64 (1988) 6464.
- 8) R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky and R. E. Shroder: J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1783.
- 9) R. O. Dillon and J. A. Woollam: Phys. Rev. b29 (1984) 3482.
- 10) N. Wada, P. J. Gaczi and S. A. Solin: J. Non-Cryst. Solids, 35 & 36 (1980) 543.
- 11) F. W. Smith: J. Appl. Phys. 55 (1984) 764.
- 12) 小間篤: 表面化学, 7 (1986) 51.

- 13) J. Fink, T. Muller-Heinzing, J. Pfluger, A. Bubenzer, P. Koidl and G. Crecelius: Solid State Commun. 47 (1983) 687.
- 14) J. Fink, T. Muller-Heinzing, J. Pfluger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer and R. E. Sha: Phys. Rev. B30 (1984) 4713.
- 15) H. Shimizu, S. Nakao, H. Kusakabe and M. Noda: J. Non-Crys. Sol. 114 (1989) 196.

第4章 DCプラズマCVD法による 比較的低い基板温度での ダイヤモンド構造の形成

4.1 はじめに

本章では、DCプラズマCVD法を用いて、 CH_4 と H_2 の混合ガスから、比較的低い温度で、ダイヤモンド膜作製を試みた結果について報告する。

CVD法による製膜過程では、プラズマ中で生成される原子状水素が、アモルファスやグラファイト状の炭素結合を除去するという重要な役割を果たしていること¹⁻³⁾、また、メチルラジカル^{4, 5)}、アセチレン分子^{6, 7)}、原子状炭素⁸⁾などもダイヤモンドの形成に重要な役割を持つことが指摘された。しかし、基板上の反応種の相互作用による反応過程やダイヤモンドの成長過程はまだ明らかにされていない。

アモルファスカーボンを含まないダイヤモンド膜を作製するためには、比較的高い基板温度 (T_s : 800-1000°C) が必要であることが知られている。このことは、反応種が基板上で熱的に高いエネルギーレベルに励起されるとき、ダイヤモンドが形成されることを示唆している。一方、熱エネルギーによって励起する代わりに、電子の運動エネルギーによって反応種を励起することも可能であると考えられる。このことは、直流放電を用いたダイヤモンド膜の作製で、その成長速度が著しく増加するという実験事実^{9, 10)}からも裏付けられる。

したがって、プラズマを用いたダイヤモンド膜の作製では、熱や電子による反応種の励起のどちらか、あるいは、その両方がダイヤモンドの生成に寄与していると考えられる。そこで、もし、十分に電子による励起を行うならば、比較的低い基板温度でもダイヤモンドは形成されることが考えられる。高周波イオンプレATINGによる水素化Si膜に関する実験結果¹¹⁾は、正の基板バイアス電圧を印加したとき、電子衝撃によって膜が微結晶化することを示し、上記の考察を支持している。DCプラズマCVDは、正にバイアスされた基板上で反応種を励起するために、高密度の電子を効果的に得ることができる方法である。上述した視点から、DCプラズマCVD法を用いて、ダイヤモンド膜の作製や膜の構造に及ぼす基板

温度 (T_s) および放電電流 (I_d) の影響について、 I_d が 300-700mA、 T_s が 400-700℃ の範囲で調べた。

4.2 実験方法

図 4-1 に、試料作製に用いた DC プラズマ CVD 装置の概略図を示す。陰極にはタンタル板を用いた。鏡面研磨した Si ウェファーの基板はアセトンで超音波洗浄した後グラファイトの陽極に置いた。基板温度 (T_s) は、図 4-1 に示すように、基板近傍 (基板ホルダーの上部付近) でクロメル-アルメル熱電対を用いて測定した。 T_s は、ヒートシンクと基板との間の熱伝導をグラファイトのロッドを用いて調整する (たとえば、 T_s を増加させる場合は、タングステンリングをグラファイトロッドの間に挿入するなど) ことと、ヒートシンクへの水の流量を調整することによって 400 から 700℃ まで変化させた。基板ホルダーの面積は約 1cm^2 とした。正にバイアスした基板と陰極との間の距離は、約 10mm とした。

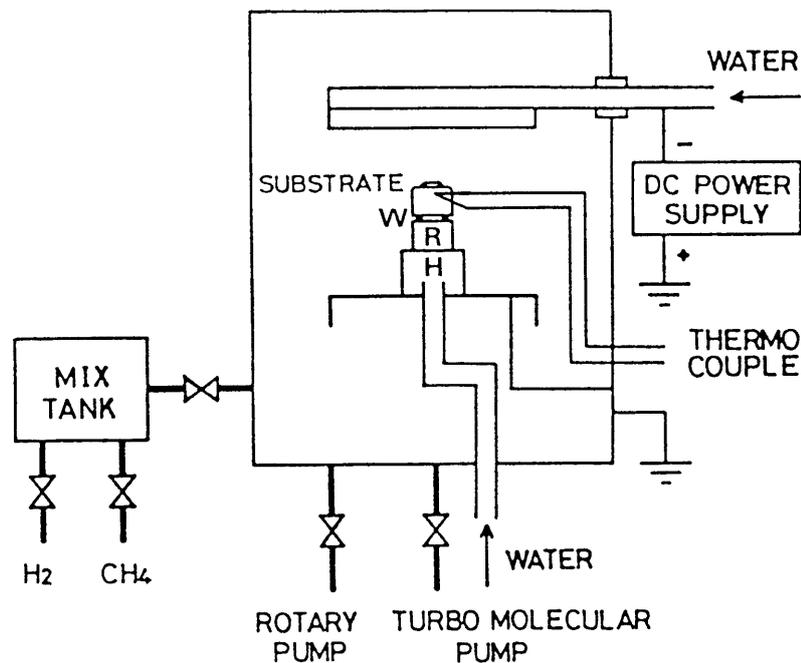


図 4-1 DC プラズマ CVD 装置の概略図

W : タングステンリング, R : グラファイトロッド, H : ヒートシンク

表 4-1 に主な作製条件を示す。チャンバーを 10^{-3} Pa以下の高真空にした後、 CH_4 と H_2 の混合ガスを導入した。メタン濃度 ($\text{CH}_4 / (\text{CH}_4 + \text{H}_2)$) は約1%とし、混合ガスの流量は10sccmとした。製膜時の全ガス圧力は、 2×10^4 Paに保持した。

表 4-1 DCプラズマCVD法におけるSi基板上へのダイヤモンド膜の主な作製条件

Discharge current	500 ~ 700 mA
Substrate temperature	400 ~ 660 °C
Source gas	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$
Methane concentration	ca. 1 %
Substrate	Si (100)
Substrate holder	Graphite
Gas pressure	2×10^4 Pa
Flow rate	10 sccm

作製した膜の表面と断面は、電界効果走査型電子顕微鏡 (Field emission-scanning electron spectroscopy: FE-SEM) を用いて、加速電圧10kVで導電性のコーティングなしに直接観察した。作製した膜の結晶構造と原子の結合状態はそれぞれ反射電子線回折 (Reflection electron diffraction: RED) およびラマン分光を用いて調べた。

4.3 放電電流および基板温度によるダイヤモンド膜の変化

図 4-2 (a)に、放電電流 (I_d) と基板温度 (T_s) を変化させて作製した膜の表面および断面の FE-SEM 像を示す。また、図 4-2 (b)に高倍率で撮影したこれらの試料表面の FE-SEM 像を示す。これらの膜の膜厚は約 $1 \mu\text{m}$ で、作製時間が (A) の試料で2時間、(B) と (C) の試料で3時間である。膜は、ダイヤモンドの晶癖が明らかに見られる粒子からなっている。この粒子の大きさは I_d や T_s の減少とともに減少する。すなわち、平均粒径が (A) では約 $1 \mu\text{m}$ で、(B) や (C) では約 $0.4 \mu\text{m}$ である。(C) の結晶粒子は (B) と比較して、よりはっきりしたダイヤモンド結晶の特徴を示す。この特徴は断面の SEM 像 (B') と

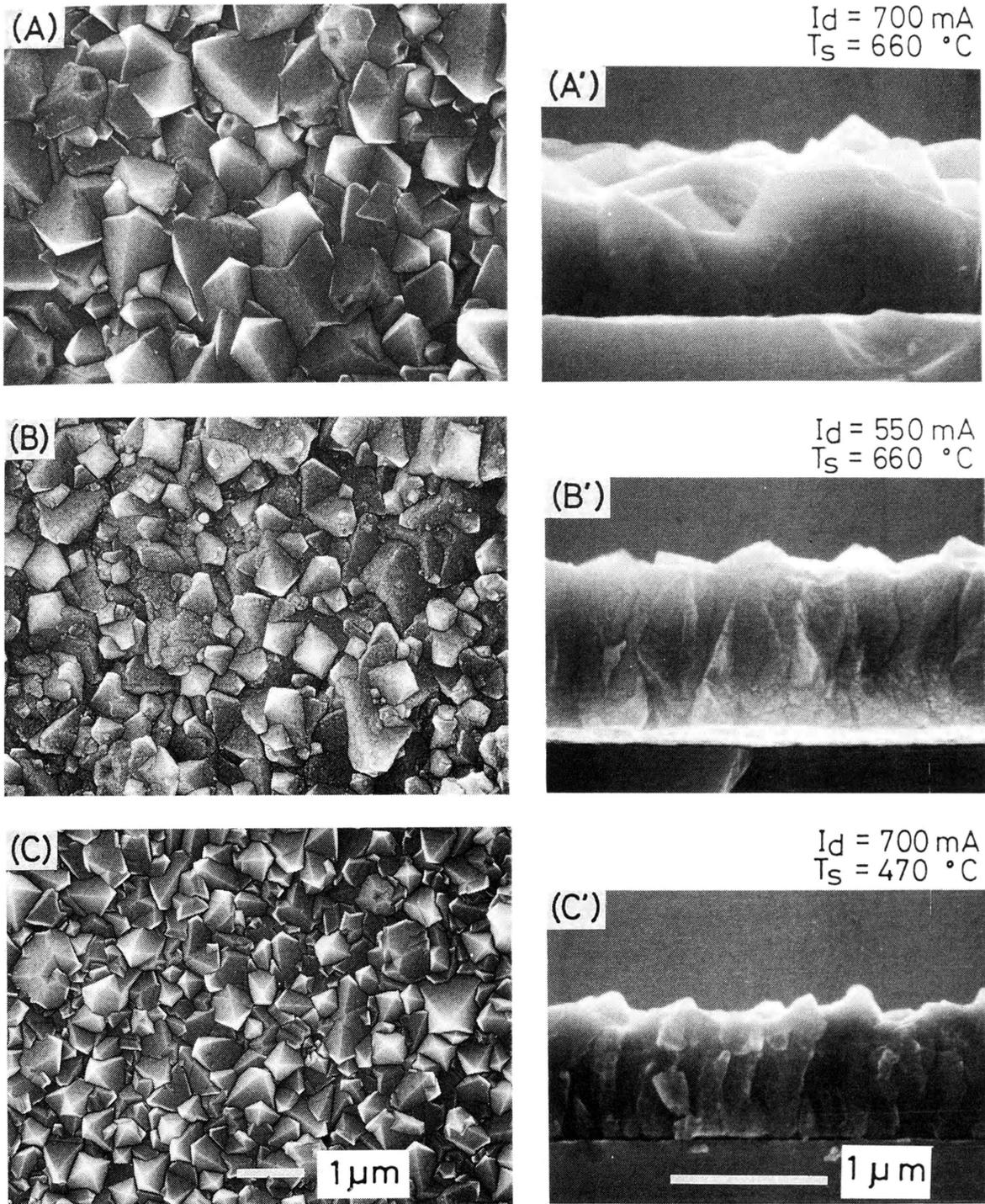
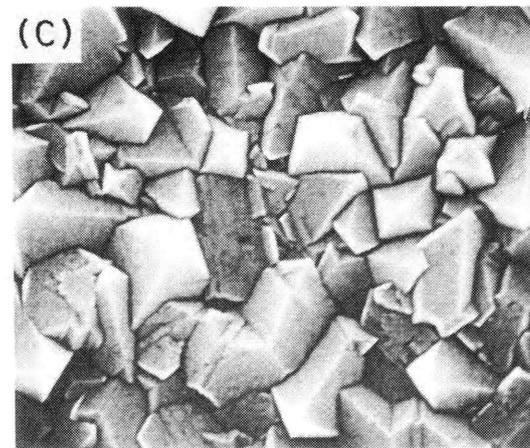
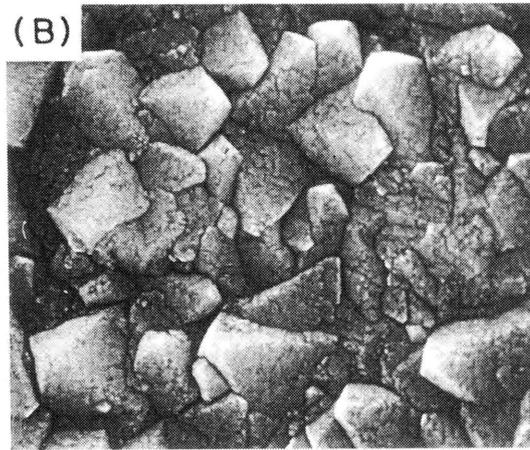
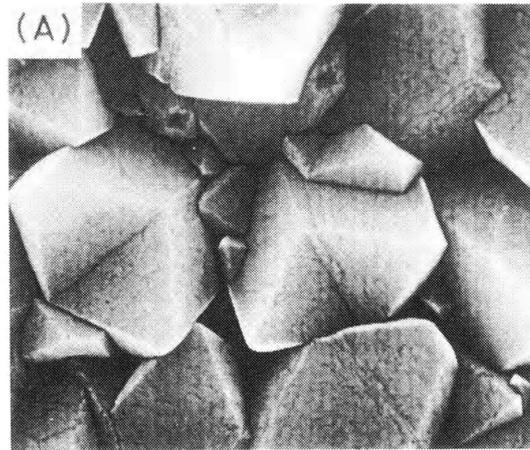


図 4 - 2 (a) 放電電流 (I_d) および基板温度 (T_s) を変化させて作製した
 ダイヤモンド膜の表面および断面の FE-SEM 像
 (A'), (B'), (C') はそれぞれ (A), (B), (C)
 に対応



1 μ m

図 4 - 2 (b) 図 4 - 2 (a)に示した試料 (A) , (B) , (C)
の高倍率 F E - S E M 像

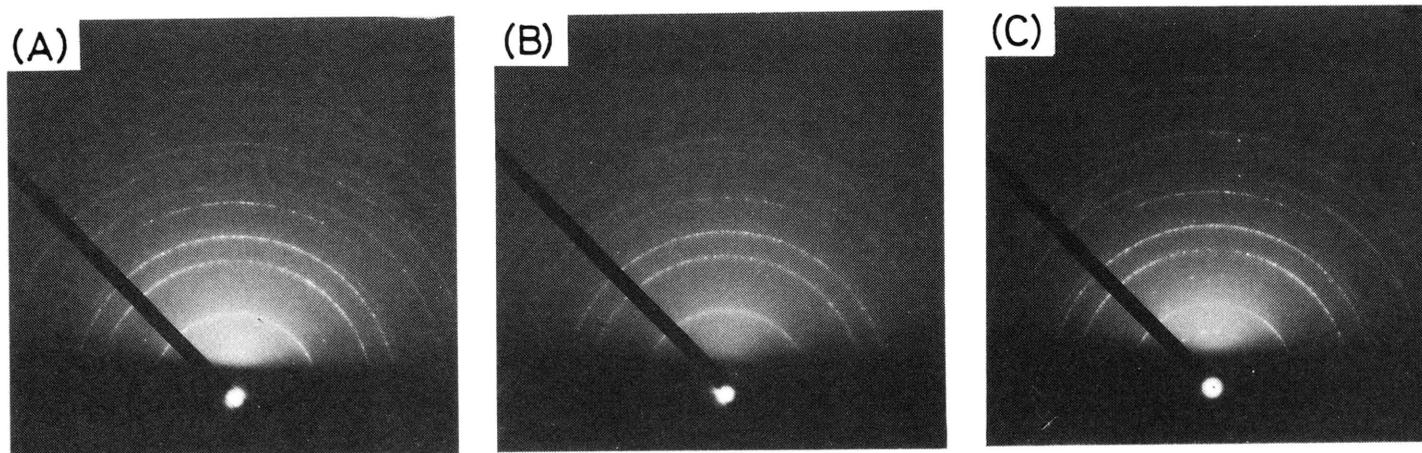


図 4 - 3 図 4 - 2 の試料 (A), (B), (C) の反射電子線回折像

(C')において、さらにはっきりと観察されている。また、図4-2(b)に示した高倍率の観察から、(B)または(B')に見られる粒子が、約40nmの超微粒子から構成された結晶体であることがわかった。

図4-3に、図4-2に示した試料のRED像を示す。これまで、多くの研究者によって報告されている結果¹²⁾と同様に、(111), (220), (311), (222), (400), (331)面に対応するスポット状の回折リングが観察される。また、表4-2に示すように回折リングから求めた面間隔d値は、JCPDSカードに報告されているダイヤモンドの値によく一致している。(C)では、もっとも内側にSiの(111)面に対応したリングあるいはTaCの(200)面および(220)面に対応したシングルスポットが観察された。しかし、グラファイト結晶に起因する回折パターンはまったく見られなかった。さらに、ラマンスペクトルにおいてもダイヤモンドに起因する 1333cm^{-1} のピーク¹³⁾が観察された。したがって、図4-2に見られた膜はそのほとんどがダイヤモンド結晶であるといえる。

表4-2 図4-3の反射電子線回折像から求めた面間隔d値

*印で示した値は、ダイヤモンドの格子定数 $a_0 = 3.5667(\text{\AA})$ から算出した。(222)面の回折は(111)面からの2次反射

Observed			Reported (JCPDS 6-675)	
(A)	(B)	(C)	d(Å)	h k l
2.07	2.06	2.04	2.06	111
1.28	1.27	1.27	1.261	220
1.09	1.08	1.08	1.0754	311
1.03	1.02	1.03		222
0.898	0.894	0.894	0.8916	400
0.829	0.818	0.824	0.8182*	331
0.735	0.730	0.736	0.7280*	422
0.693	0.686	0.689	0.6864*	511,333

図4-4に、これらの膜のラマンスペクトルを示す。すべての膜について、ダイヤモンドに帰属できるシャープなピーク¹³⁾が 1333cm^{-1} に観察される。試料(B)および(C)では、それぞれの膜でアモルファス成分に起因すると考えられるブロードなピークが約 1510 と 1420cm^{-1} に現れる。このピーク位置の違いはアモルファス構造中の sp^2 と sp^3 のような電子結合状態の違いを反映していると考えられる。

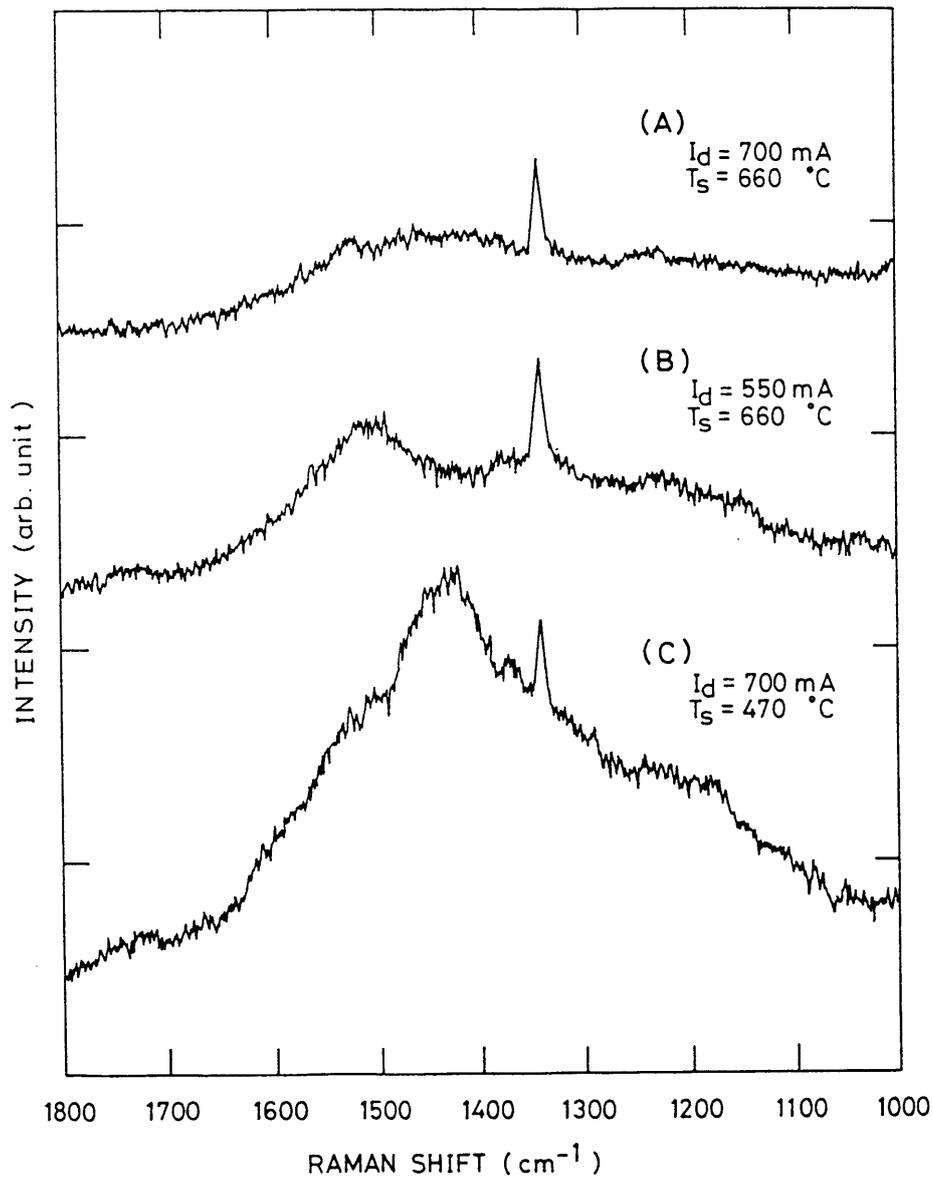


図 4 - 4 図 4 - 2 の試料 (A), (B), (C) のラマンスペクトル

これらのブロードなラマンピークの同定は、多くの論文で議論されている¹⁴⁻¹⁷⁾が、現在までのところ明確な解答は得られていない。Beemanら¹⁴⁾は、アモルファスカーボンに起因するラマンスペクトルが、その構造中に組み込まれる4配位結合原子の割合の増加によって、1528から1265cm⁻¹へと低波数側にシフトするというモデルを提案した。前述したように、REDの結果から、結晶性のグラファイ

ト構造がほとんどないと考えられることとこのモデルを考慮すると、これらのブロードなピークは sp^2 と sp^3 結合を両方含んだ炭素のアモルファス構造に帰属できると思われる。それゆえに、膜(C)のアモルファス成分は、膜(B)に比べてより多くの sp^3 結合の炭素を持つアモルファス構造からなっていると見える。本実験では、Nemanichら^{15, 16)}によって指摘された微結晶ダイヤモンドによる 1140 cm^{-1} 付近のピークは見られなかったが、アモルファスダイヤモンドによる 1200 cm^{-1} 付近のブロードなピークが観察された。一方、吉川ら¹⁷⁾は 1500 cm^{-1} 付近のブロードなピークが sp^2 カーボンクラスターによる共鳴ラマンスペクトルに帰属できることを指摘した。いずれの場合にせよ、本実験でのラマンスペクトルの結果は作製した膜が結晶性ダイヤモンドとアモルファスカーボン相(sp^2 結合と sp^3 結合の混在したもの)の両方を含んでいることを示している。

これらの実験結果は、放電電流を十分に大きくするとき、比較的低い基板温度(A1の融点である 660°C 以下)でもダイヤモンド膜が作製できることを示し、さらに低い基板温度でも、ダイヤモンド構造の形成が可能であることを強く示唆している。そこで、実際に、より低い基板温度(140 から 500°C)でA1基板上にダイヤモンド膜の作製を試みた。これらの結果¹⁸⁾については、第6章で詳細に述べる。

4.4 放電電流および基板温度のダイヤモンド構造形成への影響

図4-2のSEM像にみられるように、放電電流(I_d)や基板温度(T_s)を増加させるとダイヤモンドの成長速度は増加した。このことは、反応種の数または反応速度が I_d や T_s の増加によって増加することを示している。ここで、反応に必要な活性化エネルギーを E_a とすると、反応速度は E_a より高いエネルギー状態へ励起された反応種の増加にともなって増加する。この E_a の値はそれほど大きな値ではなく、 $0.75\text{--}1.04\text{ eV}$ 程度⁴⁻⁷⁾であることがいくつかのダイヤモンドの成長モデルにおいて指摘されている。また、 E_a より高いエネルギーレベルに励起された反応種数は通常の化学反応の場合と同様に $\exp(-E_a/kT_s)$ に比例すると考えられる。このことは、図4-5に示すように、 T_s を減少させると製膜速度が指数関数的に減少するという事実からも裏付けられている。したがって、 T_s の増加に起因する成長速度の増加は熱による反応種の励起によって起こると考えられる。この図から

求めた E_a の値は約0.54eVで、前述した E_a よりいくぶん低い値であった。このことは、後述するように電子による励起も寄与しているためと推定される。

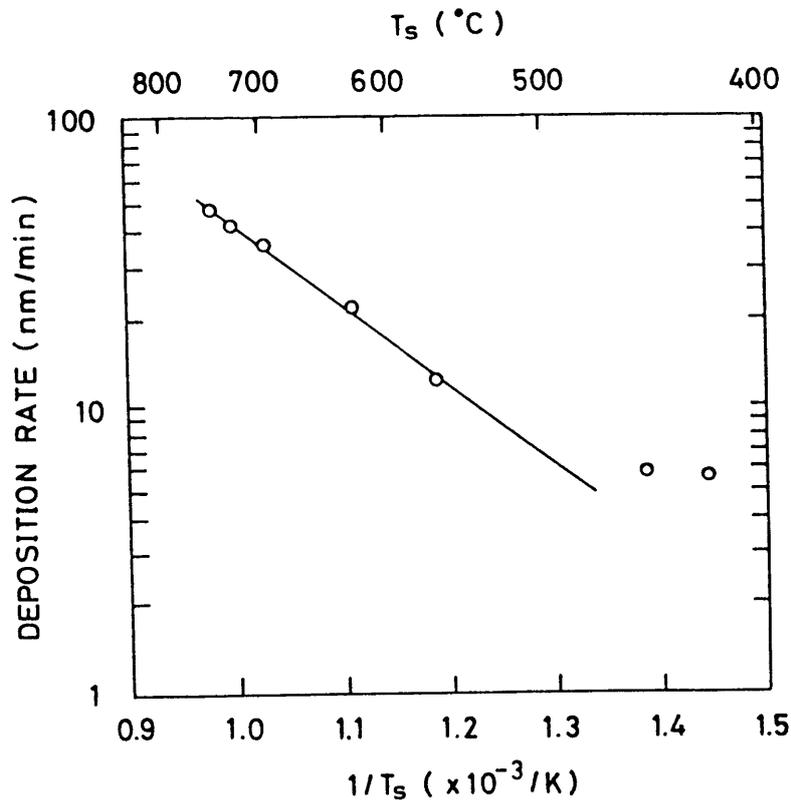


図4-5 アレニウスプロットした製膜速度の基板温度依存性

一方、放電電流 (I_d) の増加は、プラズマ中でのガス種の分解を促進するから、反応種の増加をもたらすと考えられる。図4-2に見られるように、比較的低い基板温度 (T_s) で I_d を増加させて作製したダイヤモンド膜は明確な形状のダイヤモンド結晶からなっている。このことは、ダイヤモンドの結晶成長に及ぼす放電電流の効果が基板温度の効果とはいくぶん異なっていることを示唆している。Frenklachら^{6,7)}によって表された成長機構(すなわち、原子状水素による水素引き抜き反応)を考えると、放電電流の増加による原子状水素の増加や基板を衝撃している電子の増加は表面ラジカルや活性なサイトの形成を促進する働きがあると思われる。

Langmuirの2端子法によって測定された電子エネルギーはわれわれのDCプラ

ズマCVD装置において数10eVであった。これらの値は、Huangら⁷⁾によって計算された水素引き抜き反応 ($C(s)-H+H\rightarrow C(s)+H_2$) に必要な値 (0.75eV) に比較して十分に大きい。それゆえに、衝撃電子は水素引き抜き反応を十分に行うことができると考えられる。

作製した膜中に含まれるアモルファス成分の量は、基板温度 (T_s) と放電電流 (I_d) の減少にともなって増加した。図4-4のラマンスペクトルにみられるようなブロードなピークの同定は、広い波数に分布してより複雑であったが、多くの研究者によって測定されたデータを参照すると、それぞれのブロードなピークの特徴 (強度、分布、形) から、アモルファス構造において sp^2 と sp^3 結合の量の違いを反映していると考えられる。結晶ダイヤモンドの成長が I_d に強く影響されることとラマンスペクトルに関する Beeman¹⁴⁾らのモデルから、4配位結合を持ったアモルファス構造が、 T_s よりむしろ I_d の増加によって形成される傾向にあるといえる。

4.5 まとめ

本章では、DCプラズマCVD法で作製したダイヤモンド膜の成長速度や構造変化への放電電流 (I_d) および基板温度 (T_s) の影響について調べてきた。ダイヤモンドの成長速度は I_d または T_s が増加したとき増加する。このことは、成長速度が反応種の電子による励起や熱による励起の増加に密接に関係していることを示唆している。原子状水素やダイヤモンド表面を衝撃している電子の増加も、ダイヤモンド結晶の形成に効果的であると考えられる。

膜中に含まれるアモルファス成分は、 I_d または T_s が減少したときに増加する。しかし、アモルファス構造中の4配位結合 (sp^3 結合) の形成は放電電流の変化に非常に強く影響され、放電電流の増加はダイヤモンド結晶構造の形成によりいっそう効果的であることがわかった。

これらの考察から、放電電流を十分に大きくすると、ダイヤモンド構造が比較的低い基板温度でも形成できると結論づけられる。

第 4 章 の 参 考 文 献

- 1) 瀬高信雄, 松本精一郎, 加茂睦和, 佐藤洋一郎: 応用物理 52 (1983) 29.
- 2) 犬塚直夫, 沢辺厚仁: 応用物理 55 (1986) 640.
- 3) 広瀬洋一, 寺沢雄貴, 高橋勝巳, 岩崎一也, 手塚和夫: 応用物理 56 (1987) 247.
- 4) M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa: J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5780.
- 5) M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L527.
- 6) M. Frenklach and K. E. Spear: J. Mater. Res. 3 (1988) 133.
- 7) D. Huang, M. Frenklach and M. Maroncelli: J. Phys. Chem. 92 (1988) 6379.
- 8) K. Suzuki, A. Sawabe and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1818.
- 9) K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 728.
- 10) H. Shimizu, S. Mizuno and M. Noda: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 775.
- 11) S. Nakao, S. Maruno, M. Noda, H. Kusakabe and H. Shimizu: Proc. 9th Int. Conf. Cryst. Growth, Sendai, 1989, J. Cryst. Growth 99 (1990) 1215.
- 12) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L183.
- 13) S. A. Solin and A. K. Ramdas: Phys. Rev. B15 (1970) 1687.
- 14) D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M. R. Anderson: Phys. Rev. B30 (1984) 870.
- 15) R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky and R. E. Shroder: J. Vacuum Sci. Technol. A6 (1988) 1783.

- 16) R. E. Shroder, R. J. Nemanich and J. T. Glass: Phys. Rev. B41 (1990) 3738.
- 17) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono and K. Matsumura: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2608.
- 18) S. Nakao, M. Noda, H. Kusakabe, H. Shimizu and S. Maruno: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 1511.