

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

5.1 はじめに

CVD法を用いて作製したダイヤモンド膜の核発生や成長過程は、基板の表面状態によって強く影響される¹⁾。そのため、膜のモロロジーや膜質も基板の表面状態によっても変化する。DCプラズマCVD法²⁻⁴⁾を除いたほとんどのCVD法の場合では、基板の前処理が高品質のダイヤモンド膜を得るために必要である^{5, 6)}。また、よく知られているように、ダイヤモンドパウダーの研磨による基板の前処理^{7, 8)}はダイヤモンドの核発生密度の増加に非常に効果的である。

一方、DCプラズマCVD法では、第4章で示したように、放電電流(I_d)を増加させたとき、基板の前処理をまったく行わずにダイヤモンド膜を容易に作製することができる^{3, 4)}。このことは、 I_d を増加させたとき形成される水素プラズマによって基板の表面状態が変化することを示唆している。すなわち、多量の衝撃電子と原子状水素は基板表面を改質し、核発生に適した活性なサイトを形成すると考えられる。また、DC放電による基板表面の活性化は、作製したダイヤモンド膜のモロロジーと膜質にも影響を与えると予想される。さらに、基板の活性化の過程が原子状水素によって行われるとすると、水素のDCプラズマによる基板前処理の効果は低いメタン濃度(C_m)ではあまりみられず、より高い C_m で顕著になることが期待される。

本章では、上述した視点から、Si基板をDC放電による水素プラズマにさらすことによって前処理し、前処理した基板上に作製した膜のモロロジーと膜質を調べ、無処理の基板上に作製した膜と比較した。その結果、基板処理による違いは比較的高いメタン濃度で明確に観察された。さらに、水素プラズマエッチングによる基板表面の変化について調べ、基板表面のSi酸化膜が除去されるとともに基板表面に多くの凹凸が生じ、ダイヤモンドの核発生密度が増加することがわかった。

5.2 実験方法

DCプラズマCVD装置を用いて、Si基板の水素プラズマエッチング (Hydrogen Plasma Etching:以下、本章では便宜上HPEと記す) 処理および試料の作製を行った。この装置の詳細な記述は第4章4.2節に示してある。HPEは陽極上においたSi基板を1時間水素プラズマにさらすことによって行った。基板温度 (T_s) はHPEの間約600°Cに保ち、また、ガス圧力は約 2×10^4 Paとした。ダイヤモンドの形成はHPEの後、 CH_4 と H_2 の混合ガスを導入して行った。メタン濃度 (C_m : $CH_4 / (CH_4 + H_2)$) は1から5%まで変化させた。混合ガスの流量と全ガス圧力は、それぞれ10sccmと 2×10^4 Paとした。基板温度 (T_s) と放電電流 (I_d) はそれぞれ660°Cおよび700mAとした。

膜の表面は、導電性のコーティングなしに、電界効果走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により加速電圧10kVで直接観察した。作製した膜のアモルファスおよびダイヤモンド成分は、顕微ラマン分光法を用いて評価した。結晶学的な測定は、反射電子線回折 (RED) を用いて行った。赤外の吸収スペクトルは、全反射吸収測定法 (Attenuated Total Reflection: ATR) を用いて測定した。KRS-5をATR結晶として用い、赤外ビームの入射角は45°とした。

5.3 結果と考察

メタン濃度 (C_m) = 1%で作製したダイヤモンド膜は第4章で報告したもの (図4-2) と同じように明確なダイヤモンドの晶癖をもった粒子からなっており、また、Si基板の処理の有無による違いは見いだされなかった。ラマンスペクトルにおいても、基板の前処理の有無で試料の間の結晶の質の違いも観察されなかった。しかし、比較的高いメタン濃度 ($C_m = 3 \sim 5\%$) で作製した試料で、水素プラズマエッチング (HPE) 処理の効果が観察された。

図5-1に、 $C_m = 3\%$ (AとB)、5% (CとD) の条件でSi基板上に2時間作製した試料のFE-SEM像を示す。試料(A)と(C)はエッチング無しの基板 (Non Etched Substrate:以下、本章では便宜上NESと記す) 上に作製した。また、試料(B)と(D)は1時間水素プラズマにさらした基板 (Hydrogen Etch-

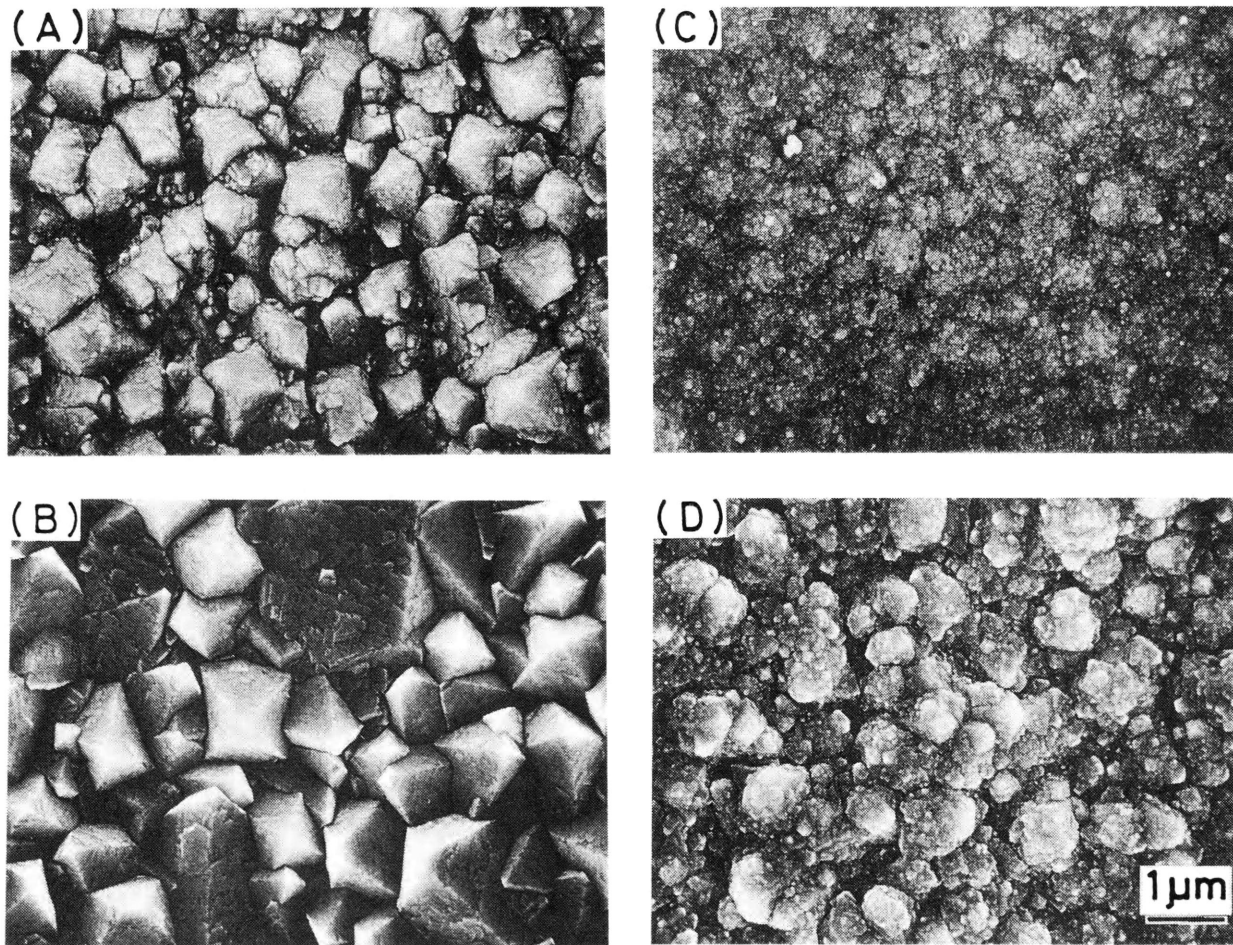


図5-1 無処理のSi基板の上に作製した試料（上側：A，C）および水素プラズマエッチング処理したSi基板の上に作製した試料（下側：B，D）の表面のFE-SEM像。メタン濃度は（A，B）3%，（C，D）5%とした。

ed Substrate:以下、本章では便宜上H E S と記す) 上に作製した試料である。膜の平均膜厚は (A), (B), (C), (D) で、それぞれ、3.4, 4.1, 2.5, 2.9 μm であった。高いメタン濃度で、膜厚が減少していることは、メタン濃度の増加によって増加するアモルファスやグラファイト状の成分⁹⁻¹¹⁾が、原子状水素との反応によって除去されるためと考えられる。また、基板の表面状態によっても膜厚は変化し、水素プラズマエッチング処理基板上に作製した方が、無処理の基板上に作製したものより、明らかに厚い膜となった。

$C_m = 3\%$ では、作製した膜を構成している結晶粒子は、さまざまな結晶形態をもち、それらが結合して連続した膜を形成している。(B)の結晶粒子はダイヤモンド結晶の特徴を明確に示すエッジを持ち、(A)の結晶と比較して比較的均一な大きさを示している。試料(B)は、試料(A)より欠陥が少ない、結晶性の良い膜になっているように見える。(B)の製膜速度は上述したように(A)より大きい。 $C_m = 5\%$ では、(C)と(D)の膜は約30nmの微粒子からなっている。しかし、膜(D)は膜(C)と比べてこれらの微粒子が集合したような約0.5 μm の角ばった粒子から構成されているように見える。また(D)の製膜速度も(C)よりも大きい。これらの結果は、基板のH P E処理の効果は比較的高いメタン濃度で作製した膜のモロロジーに影響を与えることを示している。 $C_m = 5\%$ で作製した試料の基板処理による違いをさらに明確にするため、反射電子線回折(RED)の

測定を行った。

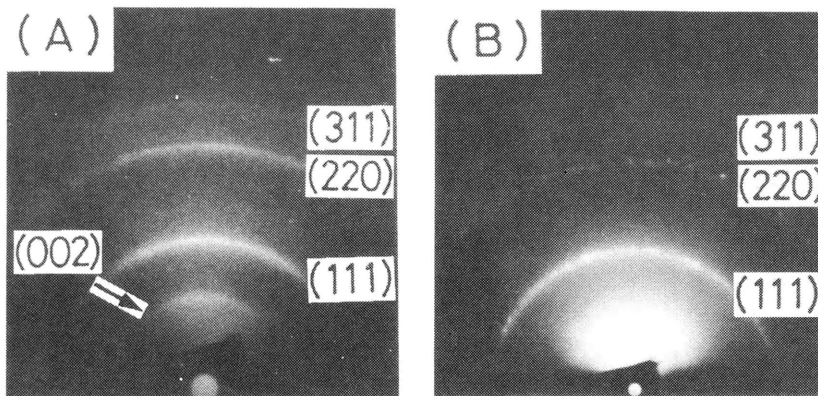


図5-2 メタン濃度5%で作製した試料の反射電子線回折像 (A) 無処理Si基板, (B) 水素プラズマエッチング処理Si基板

図5-2に、 $C_m = 5\%$ で無処理基板(A)および水素プラズマエッチング処理基板(B)上に作製した試料の反射電子線回折(RED)像を示す。表5-1に示しているように、回折リングから求めた面間隔d値はJ C P D Sカードに報告されたダイヤ

モンドのものによく一致している。結晶性グラファイトによる回折リング（図中に示してあるように（002）面の回折と同定された最も内側のリング）が試料（A）にだけ観察された。試料（B）のRED像は試料（A）のものよりはっきりと現れるようになり、また、よりスポット状になっている。したがって、膜（B）は、膜（A）より結晶性の良いダイヤモンド粒子からなっていること、その粒径が増加していること、また、結晶性のグラファイトが減少していることがわかる。

表5-1 図5-2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)	d(Å)	h k l
3.34			
2.02	2.04	2.06	111
1.23	1.21	1.261	220
1.06	1.03	1.0754	311
	0.979		222
0.887	0.848	0.8916	400
0.798	0.780	0.8182*	331
	0.700	0.7280*	422
	0.656	0.6864*	511,333

図5-3に、図5-1（A）-（D）に示した試料に対応するラマンスペクトルを示す。ダイヤモンド結晶によるシャープなピーク¹²⁾が（C）を除いてすべての試料で、 1333cm^{-1} に観察されている。また、アモルファスに帰属すると考えられるブロードなピーク¹³⁻¹⁵⁾も約 1500cm^{-1} 付近に現れている。試料を水素プラズマエッチング処理基板（HES）上に作製したとき、アモルファスのピークの強度が無処理基板（NES）上に作製したものと比べて相対的に減少する傾向がみられている。さらに、この傾向は、より高いメタン濃度（ $C_m = 5\%$ ）において明らかに観察され、試料（C）では、微結晶グラファイトに対応したブロードなピーク¹⁶⁾が、 1580cm^{-1} 付近にみられるようになっている。このことは、前述した反射電子線回折の結果とも一致している。ラマン分光の結果は、HES上に作製した膜は、NES上に作製した膜と比べてアモルファス成分が少なく膜質が良いことを示している。上述したこれらの結果は、基板のHPEがダイヤモンドの生成に、比較的高い

メタン濃度で効果的であることを明らかに示している。このことは、HPEの過程で基板の表面状態が変化するためと考えられる。そこで、HPEの効果を調べるため、作製の初期段階で基板表面やダイヤモンドの核発生の様子をFE-SEMとFT-IRを用いて調べた。

図5-4は、無処理基板(A)、水素プラズマエッチング処理基板(B)および(A)、(B)それぞれの基板上に $C_m=3\%$ で30分間作製した試料(C)、(D)のFE-SEM像を示す。(A)は、鏡面研磨された通常のSi表面で、非常に均一な平面である。これに対し、水素プラズマエッチング処理を行った(B)では、多くの凹凸が観察される。ここで、丸い形をした白い粒子は、陰極に用いたTaに起因したTaCであることが、EPMA (Electron Probe Micro Analysis) および反射電子線回折の測定から確認された。(C)では、ダイヤモンドの結晶の形をした小さな粒子がわずかに観察される。一方、

(D)では多くに粒子が観察され、核発生密度が増加していることがわかる。また、挿入した高倍率のSEM像で見られるように、粒子は凹凸の内部やエッジ部分で核発生していることがわかる。さらに、試料(D)の粒子の晶癖は試料(C)と比べて十分にはっきりしているように見える。以上に結果から、基板表面は、水素プラズマエッチング処理によって改質され、ダイヤモンドの核発生が増加し

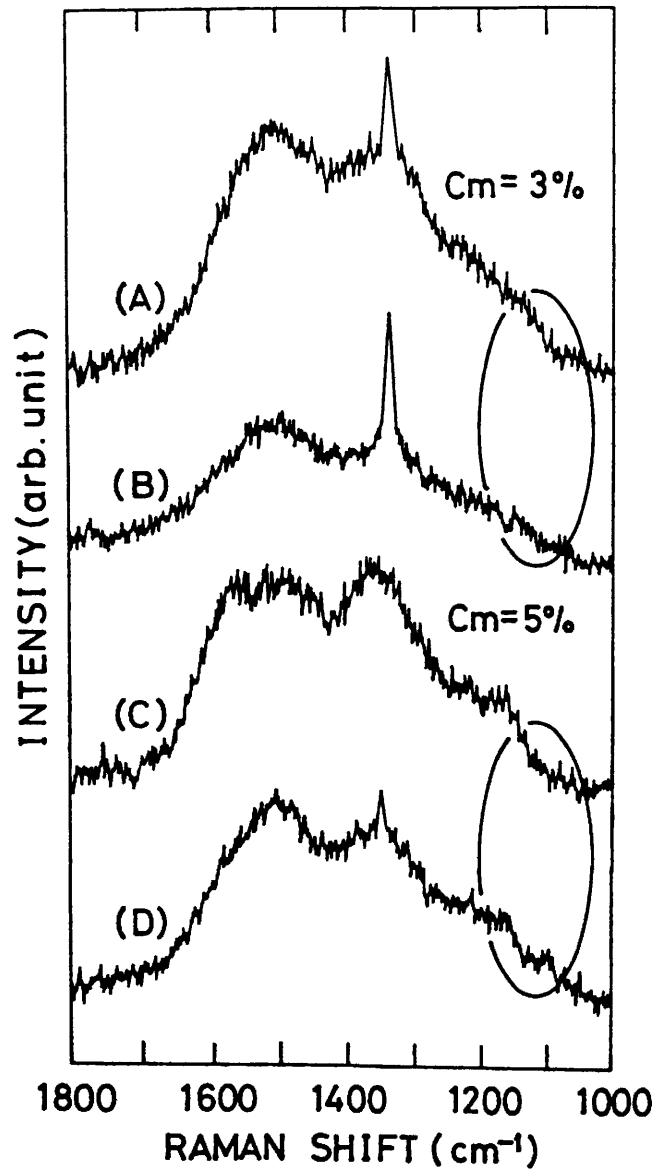


図5-3 図5-1に示した試料のラマンスペクトル

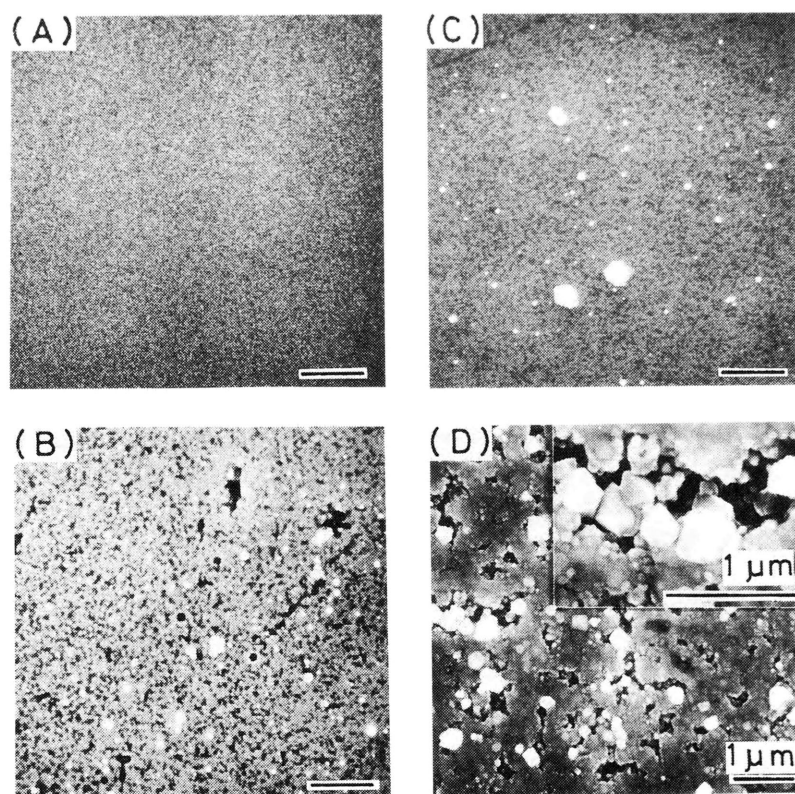


図5-4 無処理Si基板 (A)、水素プラズマエッチング処理Si基板 (B) および (A), (B) 上にそれぞれ、メタン濃度3%で30分間作製した試料 (C), (D) の表面のFE-SEM像

たと考えられる。

A T R法で測定した試料 (図5-4に示した無処理基板 (A) と水素プラズマエッチング処理基板 (B)) の赤外吸収スペクトルを図5-5に示す。観察された吸収スペクトルは、Si酸化物による 1000 と 1100cm^{-1} 付近のブロードなピーク¹⁷⁾とSiCによる 790cm^{-1} 付近のブロードなピーク¹⁸⁾ (Si基板表面あるいは内部に含まれる不純物のカーボン¹⁹⁾がSi原子と化学的に結合したために生じると考えられる) を含んでいる。(A)と(B)のスペクトルを比較すると、水素プラズマエッチング処理により、明らかにSi酸化物およびSiCのピークは減少している。挿入した図は、SiCによる吸収ピークの強度を基準とし、(A)から(B)を減算した差スペクトルを示している。(A)と(B)の差スペクトルは、SiCのピークが減少しなかったと仮定した場合でも、試料(B)のSi酸化物のピークの強度が試料(A)よりも少ないことを示している。この事実は、基板上のSi酸化物が水素プラズマ

エッチング処理によって除去されることを示唆している。

Si基板上へのダイヤモンド膜作製では、基板表面にSi酸化層が形成されると、ダイヤモンドの核発生密度が著しく減少することが報告されている²⁰⁾。さらに、Beltonら²¹⁾は、熱フィラメントCVD法を用いた実験から、ダイヤモンドの製膜過程の初期段階でSi酸化層が除去されることを指摘している。したがって、Si酸化層をあらかじめ除去することによって、ダイヤモンドの核発生が促進されると考えられる。一方、ダイヤモンドの核発生が、図5-4のSEM像にみられるように、凹凸のエッジ部分で選択的に起こっている理由は、おそらく、エッジ部分で付着確率が増加するためであると思われる。しかし、現

在までのところ、ダイヤモンドの核発生機構については不明な点が多い。いずれにせよ、得られた実験結果は、水素プラズマエッチング処理(HPE)プロセスがダイヤモンドの核発生に適した活性なサイトを基板表面に多数形成すること並びに基板表面のSi酸化層の除去に効果的であることを示している。また、作製の初期段階でダイヤモンドの核発生が一度起こると、比較的高いメタン濃度(C_m)の作製条件でさえ、ダイヤモンドの結晶子が成長し続けるため、膜質の違いが生じる

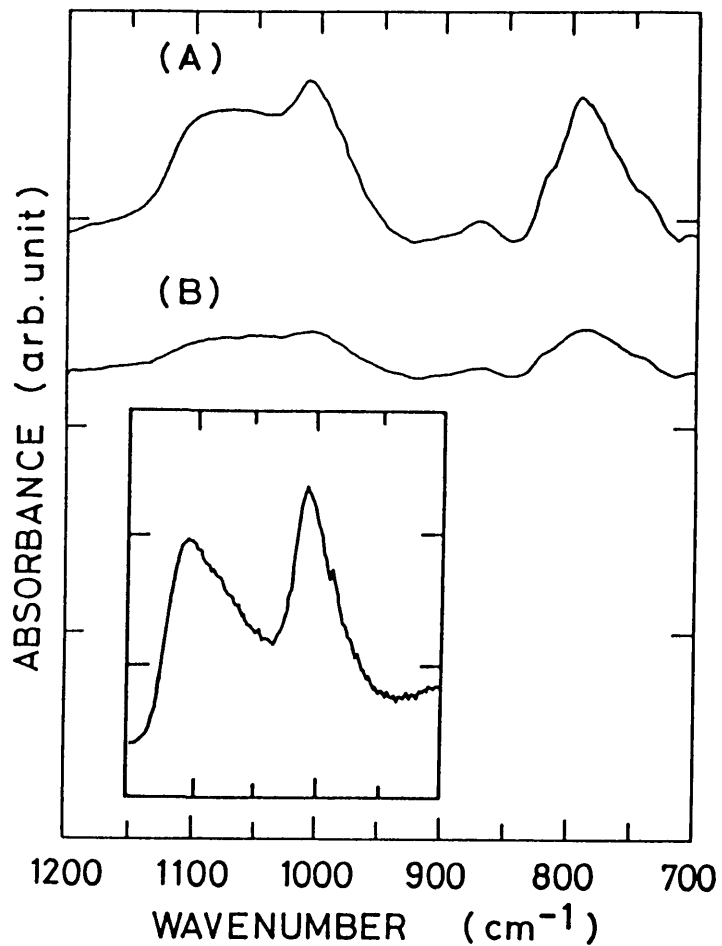


図5-5 ATR法で測定した無処理Si基板(A)と水素プラズマエッチング処理Si基板(B)の赤外吸収スペクトル
挿入した図は、スペクトル(A)および(B)の差スペクトルを示す。

と考えられる。無処理基板（NES）上への試料作製の場合は、成長の初期段階でアモルファスやグラファイト構造が形成されるため、作製した膜は水素プラズマエッチング処理基板（HES）上に作製したものと比較して多量のアモルファスとグラファイト成分を含むと考えられる。

5.4 まとめ

水素プラズマエッチング（HPE）を行ったSi基板のダイヤモンド膜のモロロジーと膜質におよぼす影響を、DCプラズマCVD法を用いて、放電電流（ I_d ）= 700mA、基板温度（ T_s ）= 660°C一定とし、メタン濃度（ C_m ）を変化させて試料を作製し調べた。

水素プラズマエッチング基板（HES）上に作製したダイヤモンド膜は、作製条件に基づいて膜中にいくぶんかのアモルファス成分がまだ残っているが、エッチング処理を行わなかった基板（NES）上に作製したものよりはっきりしたダイヤモンドの形状を示す。さらに、この傾向は、比較的高いメタン濃度で顕著に現れる。

基板を直流の水素プラズマ（ $I_d=700\text{mA}$, $T_s=600^\circ\text{C}$ ）にさらしたとき、Si酸化層が除去され、ダイヤモンドの核発生に適した表面が基板上に形成される。すなわち、ダイヤモンドの核発生は水素プラズマエッチング処理プロセスによって、増加することがわかった。したがって、このプロセスは高いメタン濃度で、ダイヤモンドの核発生や成長の促進に効果的であるといえる。

第5章の参考文献

- 1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L183.
- 2) K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 728.
- 3) 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.
- 4) S. Nakao, M. Noda, H. Kusakabe, H. Shimizu and S. Maruno: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 1511.
 - 5) R. Meilunas, M. S. Wong, K. C. Sheng, R. P. H. Chang and R. P. Van Duyne: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2204.
 - 6) D. G. Jeng and G. J. Tuan: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1968.
 - 7) J. S. Ma, H. Kawarada, T. Yonehara, J. Suzuki, J. Wei, Y. Yokota and A. Hiraki: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1071.
 - 8) Y. Shu-Cheng, C. Hon-sho and G. Fon-Shu: J. Cryst. Growth 99 (1990) 1196.
 - 9) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, and N. Setaka: J. Mat. Sci. 17 (1982) 3106.
 - 10) 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄: 日本化学会誌 10 (1984) 1642.
 - 11) Y. Takata, K. Edamatsu, T. Yokoyama, K. Seki, M. Tohnan, T. Okada and T. Ohta: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1282.
 - 12) S. A. Solin and A. K. Ramdas: Phys. Rev. B1 (1970) 1687.
 - 13) D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M. R. Anderson: Phys. Rev. B30 (1984) 870.
 - 14) R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky and R. E. Shroder: J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1783.
 - 15) R. E. Shroder, R. J. Nemanich and J. T. Glass: Phys. Rev. B41 (1990) 3738.
 - 16) R. J. Nemanich and S. A. Solin: Phys. Rev. B20 (1979) 392.
 - 17) W. A. Pliskin and H. S. Lehman: J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 1013.
 - 18) Y. Suzaki, S. Inoue, I. Hasegawa, K. Yoshii and H. Kawabe: Thin Solid films 173 (1989) 235.
 - 19) K. Yokota, M. Kimura and K. Kojima: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 1608.
 - 20) C.-P. Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibbotson and J. A. Mucha: J. Appl.

Phys. 63 (1988) 1744.

- 21) D. N. Belton, S. J. Harris, S. J. Schmieg, A. M. Weiner and T. A. Perry: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 416.

第 6 章 D C プラズマ C V D 法による A l 基板上へのダイヤモンド膜の作製

6.1 はじめに

本章では、D C プラズマ C V D 法を用いて、A l 基板上にダイヤモンド膜の作製を行った結果について報告する。ダイヤモンド膜を、A l, ガラス, Si, GaAs などの他の材料と組み合わせた低温プロセスに利用するという観点から、室温～500℃程度の低い基板温度 (T_s) でのダイヤモンド膜の作製が強く望まれている¹⁻⁵⁾。しかし、600℃以下でのダイヤモンド膜の形成に関する研究は、あまり報告されていない。

アモルファス成分が少なく結晶性の良いダイヤモンドを作製するために高い基板温度 (800～1000℃ : T_s) が必要であることは、基板上で反応種がより高いエネルギーレベルへ熱的に励起されたとき、ダイヤモンドが形成されることを示唆している。一方、第 4 章で述べたように、放電電流 (I_d) が十分に大きいとき、比較的低い T_s (400-700℃) でもダイヤモンドの形成が可能であることがわかった⁶⁾。さらに、 I_d の増加による基板表面を衝撃する電子と原子状水素の増加は、ダイヤモンドの形成に、効果的であることも指摘した。D C プラズマ C V D は、正にバイアスされた基板上で反応種を励起するための高密度の電子を効果的に得ることができる方法であるから、さらに低い T_s においてさえ、ダイヤモンドの形成の可能性があると考えられる。また、A l 基板上へのダイヤモンド作製の研究は現在までのところまったく報告されていない。基板に A l を使用することは、A l が薄いアルカリ溶液に簡単に溶解するので、透過電子顕微鏡 (TEM) 用の試料が容易に作製できるという点において優れている。また、A l は熱伝導率が大きいため、プラズマ中で熱電対と基板表面との間の温度差を減少させる効果をおよぼすことが期待される。

これらの視点から、A l を基板として用い、500℃以下の低い基板温度 (T_s) でダイヤモンド膜の作製を行った。6.3.1 節に、 $T_s = 480^\circ\text{C}$ で明確なダイヤモンドの晶癖をもつダイヤモンド粒子が形成できたこと、また、基板温度が 140～400℃の範囲では、微結晶ダイヤモンド膜が得られたこと⁷⁾を報告する。さらに、ダイヤ

モンドが微結晶から結晶粒子へと遷移していく過程は、ダイヤモンドの成長過程を考察する上で重要であると考えられる。6.3.2節に、基板温度 (T_s) および放電電流 (I_d) による微結晶ダイヤモンドの微細構造の変化をTEMを用いて詳細に調べた結果^{7, 8)}について報告する。また、本実験を通して、ダイヤモンド微結晶膜とAl基板との間にアモルファスカーボンの界面層が存在することが判明したのでその結果について6.3.3節に報告する。

6.2 実験方法

実験で用いたDCプラズマCVD装置は、前述したもの(第4章)と同じである。厚さ約1mm、面積約0.4cm²の高純度のAl板を基板として用いた。基板ホルダーは高純度のグラファイト、または、銅を用いた。基板温度 (T_s) はクロメル-アルメル熱電対を用いて、基板の裏面に接触した基板ホルダーの上部付近で測定した。基板と熱電対との温度差 (ΔT) は、低い融点 (T_m) をもつ材料、たとえば、Al ($T_m:660^\circ\text{C}$)、Pb ($T_m:326^\circ\text{C}$)、Sn ($T_m:232^\circ\text{C}$)、In ($T_m:156^\circ\text{C}$) などを用いて調べた。その結果、 $T_s=600^\circ\text{C}$ のとき ΔT は最大で約60 $^\circ\text{C}$ であり、また、 $T_s=140^\circ\text{C}$ と最小にしたときは数 $^\circ\text{C}$ の範囲内でほとんど等しいことがわかった。表6-1に主な作製条件について示す。基板温度 (T_s) は140から500 $^\circ\text{C}$ まで、放電電流 (I_d) は300mAから1Aまで変化させた。メタン濃度 ($\text{CH}_4/\text{CH}_4+\text{H}_2$)、ガス流量、全ガス

表6-1 DCプラズマCVDにおけるAl基板上へのダイヤモンド膜の主な作製条件

Substrate temperature	140 ~ 500 $^\circ\text{C}$
Discharge current	300 mA ~ 1 A
Deposition time	30 ~ 330 min
Source gas	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$
Methane concentration	ca. 2 %
Substrate	Al plate
Substrate holder	Graphite, Cu
Gas pressure	2×10^4 Pa
Flow rate	10 sccm

圧力はそれぞれ2%、10sccm、 2×10^4 Paとした。正にバイアスされた基板と陰極との間の距離は、10mmとした。

作製した膜の表面の形態の観察は、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて行った。SEM像は、導電性のコーティングなしに撮影した。加速電圧は10kVとした。反射電子線回折（RED）、透過電子線回折（TED）、明視野および暗視野像の観察、エネルギー損失スペクトル（EELS）の測定は加速電圧160kVの透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて行った。TEM用の試料は、NaOH水溶液（0.1mol/l）でAl基板を溶解させ、銅のグリッドメッシュ上に載せて作製した。赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルの測定はFT-IRおよび顕微ラマン分光を用いて行った。

6.3 結果と考察

6.3.1 Al基板上へのダイヤモンドの低温合成

図6-1に、放電電流（ I_d ）を700mA一定とし基板温度（ T_s ）を140°C、480°Cとして作製した試料表面のFE-SEM像を示す。 $T_s = 480^\circ\text{C}$ では、平均直径約0.3 μm の明確なダイヤモンドの晶癖をもつ粒子が多数観察される。図中に矢印で示してあるような白い丸い形をした粒子も観察された。これらの粒子は、EPMAの分析とREDの測定結果からTaCの結晶であることがわかった。 $T_s = 140^\circ\text{C}$ で作製した試料は、約0.1 μm の小石のような粒子によっておおわれた表面を持っている。これらの粒子は、約20nmの大きさの超微粒子の集合体のように見える。このように、 $T_s = 140^\circ\text{C}$ で作製した膜のモロロジーは、 $T_s = 480^\circ\text{C}$ の試料とは著しく異なっていることがわかった。

これらの試料のRED像を図6-2に示す。基板温度480°Cの試料では多くのスポット状のリングがはっきりと観察される。これらの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とよく一致した。ここで、(222)の回折リングは(111)の2次回折から生じている。また、(422)、(333)、(511)は格子定数 $a_0 = 3.5667\text{\AA}$ から計算して求めたものである。 $T_s = 480^\circ\text{C}$ の場合は、結晶性のグラファイトに起因したリングが最も内側に観察された。

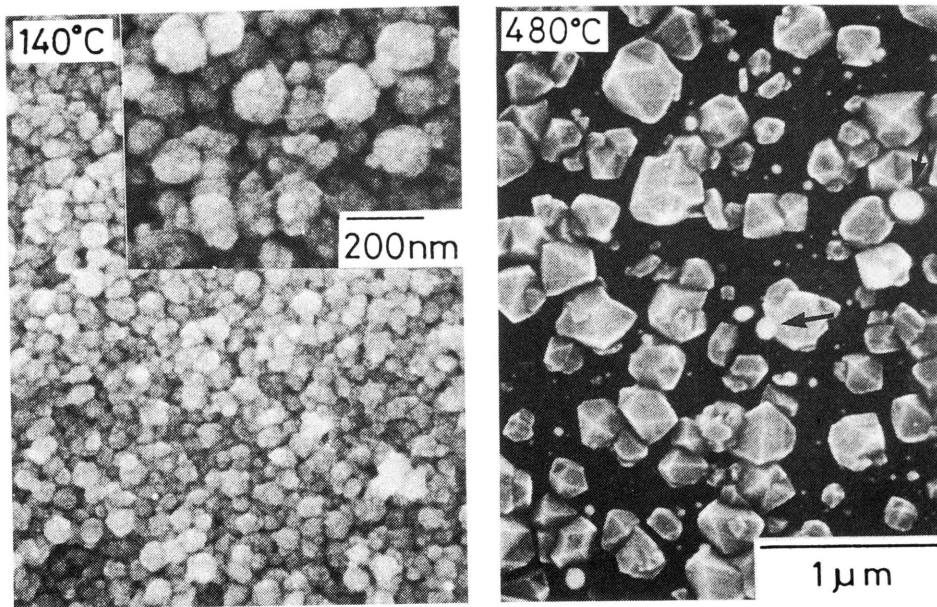


図 6 - 1 放電電流を700mA一定とし、基板温度を140および480°Cとして
作製した試料の表面のFE-SEM像

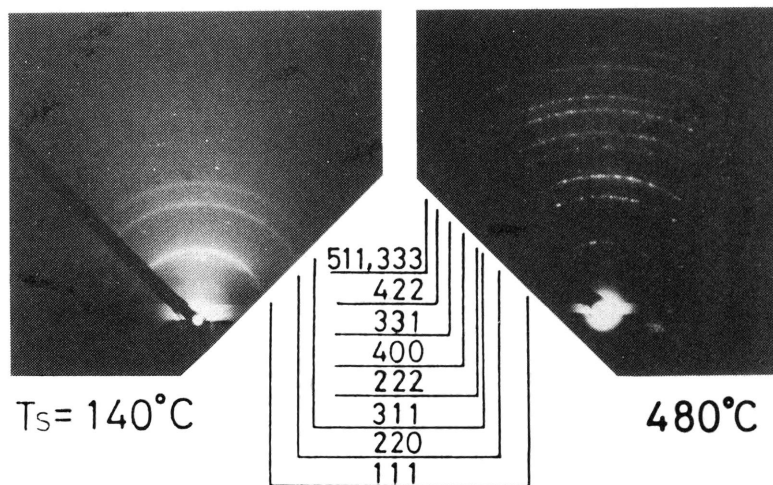


図 6 - 2 図 6 - 1 に示した試料の反射電子線回折像

一方、 $T_s = 140^\circ\text{C}$ のRED像は、 480°C のものに比べてハローであり、連続したリングとなっている。これらのリングはダイヤモンドの(111), (220), (311)面に対応している。また、両方の試料でTaCによるいくつかのスポットが観察された。これらの結果は、 $T_s = 480^\circ\text{C}$ で、Al基板上に明確な結晶の形をしたダイヤモンドが形成できること、および、 $T_s = 140^\circ\text{C}$ では、試料は微結晶ダイヤモンドから構成されていることを示している。一方、反射電子線回折像からは、膜中のアモルファス成分に関する知見は得られなかった。

図6-3に、これらの試料の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。 $T_s = 480^\circ\text{C}$ のスペクトルではピークは観察されなかった。一方、 $T_s = 140^\circ\text{C}$ の試料では 2900 cm^{-1} 付近にブロードなピーク(付録1参照)が観察されている。これらのブロードなピークは、Dishlerら⁹⁾によって報告されているように、 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 結合によるピーク($2855, 2870, 2915, 2925, 2960\text{ cm}^{-1}$)と同定される。一方、 $\text{sp}^2\text{C-H}$ 結合によるもの($2950, 3000, 3020, 3050\text{ cm}^{-1}$)はまったく観察されなかった。したがって、 $T_s = 140^\circ\text{C}$ で作製した試料は

非常に多量の $\text{sp}^3\text{C-H}$ 結合を含んでいるといえる。このことは、基板温度(T_s)が低いときダイヤモンドの形成に必要と考えられる水素原子による結合水素の引き抜き反応^{10, 11)}が不十分であることを示している。

図6-4に、 $T_s = 140, 200, 480^\circ\text{C}$ で作製した試料のラマンスペクトルを示す。 $T_s = 480^\circ\text{C}$ の試料では、ダイヤモンドに帰属されるシャープなピーク¹²⁾が、 1332 cm^{-1} に明らかに現れている。 $T_s = 200$ および 140°C の試料では、ダイヤモンド結晶構造に帰属されるピークはまったくみられなかった。しかし、約 $1450, 1400, 1330\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが観察される。これらのブロードなピークの帰

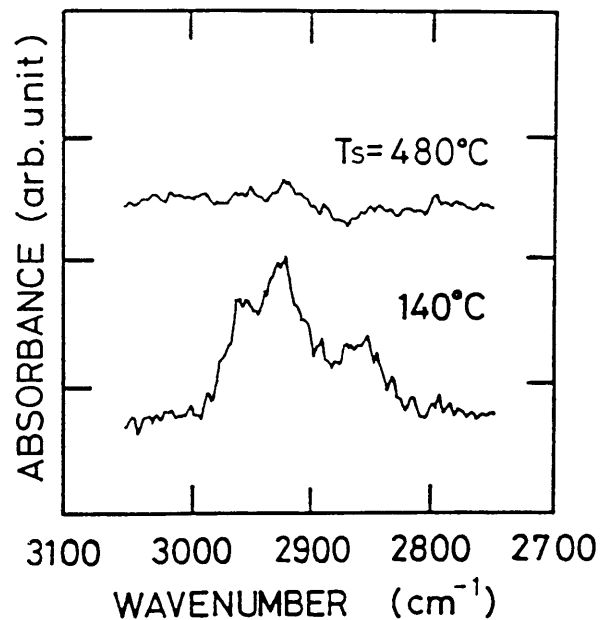


図6-3 図6-1に示した試料のC-Hストレッチング振動による赤外吸収スペクトル

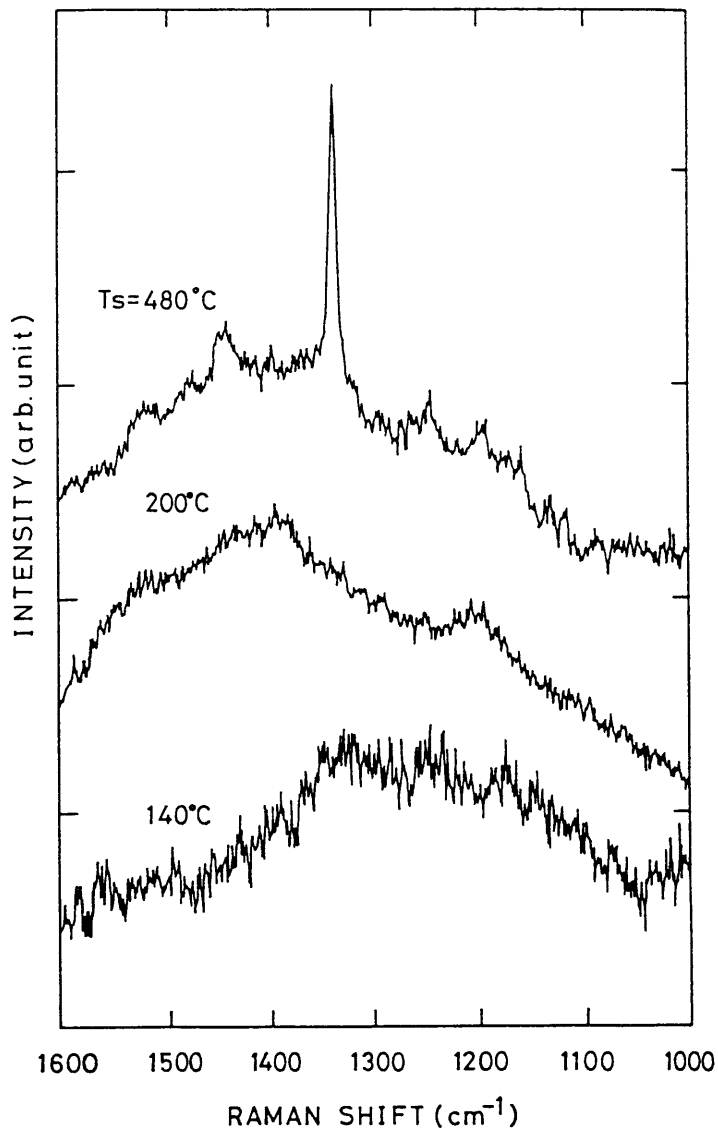


図 6-4 放電電流を700mA一定とし、基板温度 (T_s) を140, 200, 480°Cとして作製した試料のラマンスペクトル

成分からなっていること、また、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ あるいはそれ以下で作製した試料が、非常に大量のアモルファス成分を含んでいることを示している。

属は、現在までのところ、まだ解明されておらず、さまざまなモデルが提案されている。Beemanら¹³⁾によって示されたモデルに基づくと、これらのピークは、膜中のアモルファス成分に対応し、ピークの位置は、 sp^2 と sp^3 結合の割合の違いを反映していると考えられる。Nemanichら^{14, 15)}によって記述された微結晶ダイヤモンドの存在を示唆する約 1140cm^{-1} 付近のピークは、本研究では観察されなかった。しかし、アモルファスダイヤモンドによるものと思われる約 1210cm^{-1} 付近のブロードなピークは現れている。これらのラマンスペクトルの結果は、 $T_s = 480^\circ\text{C}$ で作製した試料が結晶ダイヤモンドとアモルファス

6.3.2 Al基板上に低温で作製したダイヤモンド膜の微細構造

(A) 基板温度による膜の微細構造の変化

図6-5に、放電電流 (I_d) を700mA一定とし、基板温度 (T_s) を300°C (A), 350°C (B), 400°C (C), 500°C (D) として作製した試料のFE-SEM像を示す。作製時間はすべての試料で1時間である。(A)では、ダイヤモンドの晶癖をもたない粒径約0.3 μ mのボール状の粒子がみられている。これらの粒子は、荒れた表面をもち、さらに粒径約30nmの微粒子や棒状の粒子から構成されているように見える。(B)では、粒子の大きさや形状が(A)の場合とほとんど同じであるが、粒子を構成している微粒子や棒状の粒子が比較的はっきりとみられるようになる。(C)では、粒径は約0.3 μ m程度であるが、観察された粒子は約50nmの微粒子から構成されているように見え、また、(A)や(B)に比べて、粒子全体が角ばったように見えている。 T_s を最も増加させた(D)では、図6-1にも示したように明確なダイヤモンドの晶癖をもつ約0.3 μ mの粒子がみられている。このように、ここで示した粒子の成長速度は約5nm/minとほぼ同じであるが、基板温度によって粒子の形態が大きく変化している。このことは、後述するように、300から500°Cまでの範囲で、基板温度の増加にしたがって、アモルファス構造の形成が減少すると同時に、ダイヤモンド構造の形成が増加するためであると考えられる。

図6-6に、 $I_d=700$ mAとし、基板温度 (T_s) を300、400、500°Cとして作製した試料のTEM像(明視野像と暗視野像)および電子線回折像を示す。 $T_s=300$ °Cでは、明視野像に約300nmの粒子が観察される。これらの粒子は、(111)面の回折リングによる暗視野像にみられるように約30nmの微結晶の集合体となっている。このことはSEM像にみられた結果と一致している。また、電子線回折像は、連続したリングを示し、これらの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ものによく一致した。基板温度を400°Cと増加させると、明視野および暗視野像にみられるように、ダイヤモンドの微結晶の粒径が増加している。また、このことに対応して、電子線回折像でも、回折リングがスポット状になっている。基板温度を500°Cとすると、TEM像にみられるように、

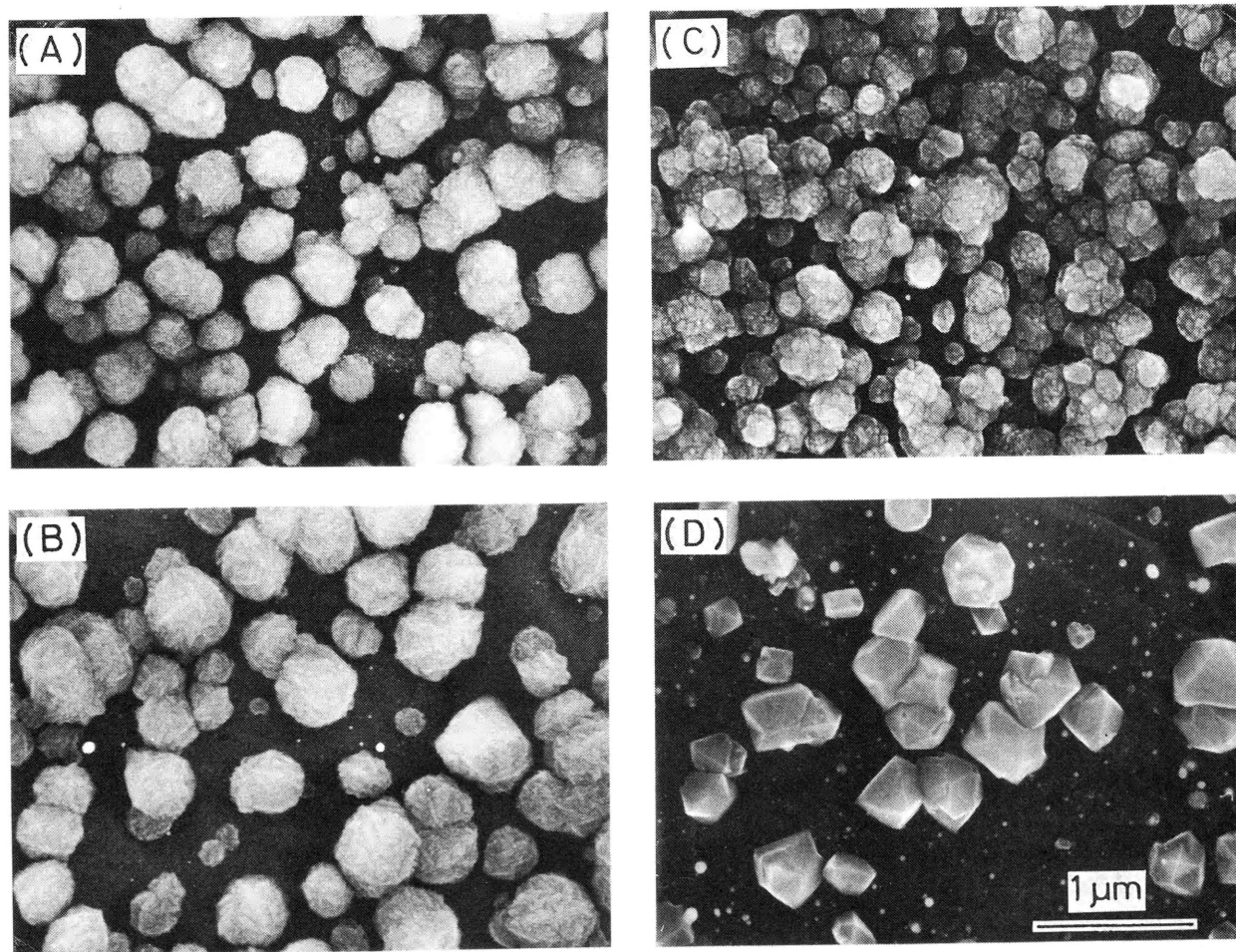


図 6 - 5 放電電流を700mA一定とし、基板温度を (A) 300℃, (B) 350℃, (C) 400℃, (D) 500℃として作製した試料のFE-SEM像

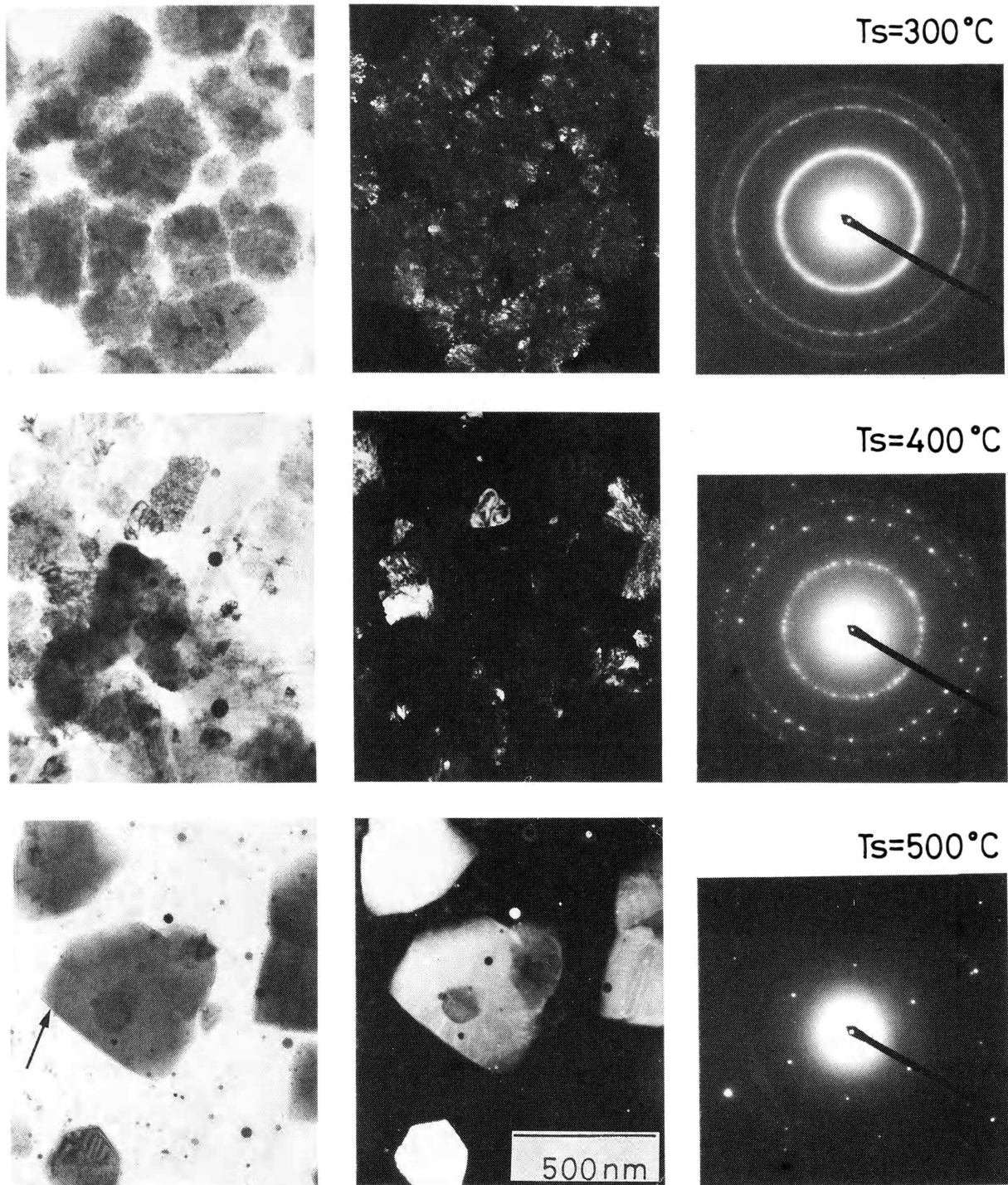


図 6 - 6 放電電流を700mA一定とし、基板温度 (T_s) を変化させて作製した試料のTEM (明視野および暗視野) 像と電子線回折像

微結晶の集合体ではなく1つの結晶体になっていることがわかる。さらに、電子線回折像（ここでは、明視野像に示した矢印の箇所でも測定した）も、この粒子がダイヤモンドの単結晶であることを示している。以上のように、SEMおよびTEMによる観察結果から、基板温度が400°C以下では、ダイヤモンド微結晶からなるボール状の粒子によって膜が形成されるが、約500°C程度まで増加すると、明確な晶癖をもったダイヤモンド結晶が形成されることがわかった。

低い基板温度 (T_s) で、ダイヤモンドが微結晶となることは、前節でも述べたが、原子状水素による引き抜き反応やエッチング過程が不十分であり、結果としてアモルファス成分がダイヤモンドと同時に成長することが原因の一つとして考えられる。したがって、これらのアモルファス成分はC-H結合をもっていると考えられる。そこで、アモルファス成分の量を比較するため、試料の赤外吸収スペクトルをFT-IRで調べた。図6-7に、 $I_d = 700\text{mA}$ 一定とし、基板温度を変化させて作製した試料のC-Hストレッチング振動による赤外吸収スペクトル（付録1参照）を示す。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ では、 2900cm^{-1} 付近の sp^3 C-H結合によるピーク（ $2855, 2870, 2915, 2925, 2960\text{cm}^{-1}$ ）⁹⁾だけが観察されている。一方、 3000cm^{-1} 付近の sp^2 C-H結合によるもの（ $2950, 3000, 3020, 3050\text{cm}^{-1}$ ）⁹⁾は、まったく観察されなかった。基板温度の増加にしたがって、このC-H結合の吸収は減少し、 $T_s = 400^\circ\text{C}$ では、まったくみられなくなった。以上の結果から、基板温度の増加にしたがってアモルファス成分は減少し、これに対応してダイヤモンドの微結晶の粒径

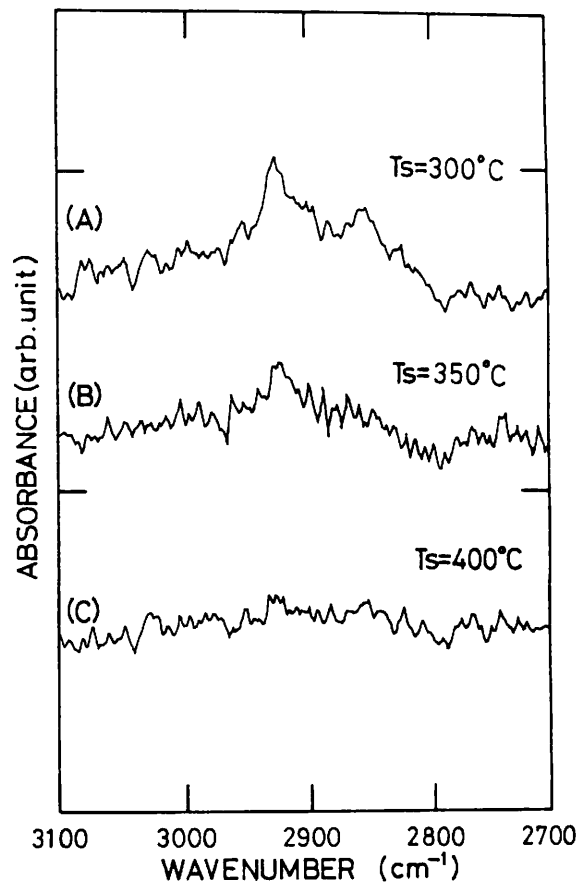


図6-7 放電電流を700mA一定とし、基板温度 (T_s) を変化させて作製した試料の赤外吸収スペクトル

が増加すると推定される。

(B) 放電電流による膜の微細構造の変化

図6-8に、基板温度(T_s)を 200°C 一定(AとB)または 300°C 一定(CとD)とし、放電電流(I_d)を 300mA から 1A まで変化させて作製した膜の表面のFE-SEM像を示す。作製時間は、(A)が3時間、(B), (C), (D)が1時間である。基板温度が約 200°C のとき、(A)では、膜はダイヤモンドの晶癖をもたない約 $0.1\mu\text{m}$ のボール状の粒子からなっている。また、放電電流を 700mA と増加させた(B)では、ボール状の粒子の形状が(A)に比べて明確にみられるようになってくる。高倍率での観察から、これらの粒子は約 20nm の微粒子の集合体のようにはみられた。一方、 T_s が約 300°C のとき、(C)では、膜は約 $0.3\mu\text{m}$ の荒れた表面をもつボール状の粒子からなり、これらの粒子もさらに小さな約 30nm ほどの微粒子の集合体になっているように見える。放電電流を 1A と増加させた(D)では、粒子の形状が明確なダイヤモンドの晶癖を示すようになる。これらの粒子の成長速度は、(A)が約 $0.5\text{nm}/\text{min}$ 、(B)が約 $1.6\text{nm}/\text{min}$ 、(C)および(D)が約 $5\text{nm}/\text{min}$ である。これらのSEM観察の結果から、放電電流の増加にしたがって、粒子の結晶性が良くなっていると推定される。(A)~(D)にみられた粒子の構造やその放電電流による違いを明確にするため、これらの試料のTEM観察を行った。

図6-9に、基板温度(T_s)を 200°C 一定とし、放電電流(I_d)を 300mA および 700mA として作製した試料の明視野像(AとD)と(111)面による暗視野像(BとE)および電子線回折像(CとF)を示す。 $I_d=300\text{mA}$ の試料では、明視野像(A)に示すように、約 100nm の粒子がみられる。これらの粒子は、明視野像(A)および暗視野像(B)から、約 15nm の微粒子から構成されていることがわかる。また、電子線回折像(C)では、(111), (220), (311), (222), (400), (331)に対応した一様に連続したリングが観察される。ここで、(222)のリングは(111)からの2次回折に基づいている。これらのリングから求めた面間隔 d 値は、JCPDSカードに報告されたダイヤモンドのものとよく一致した。 $I_d=700\text{mA}$ の試料でも、同様に明視野像(D)と暗視野像(E)および電子線回折像

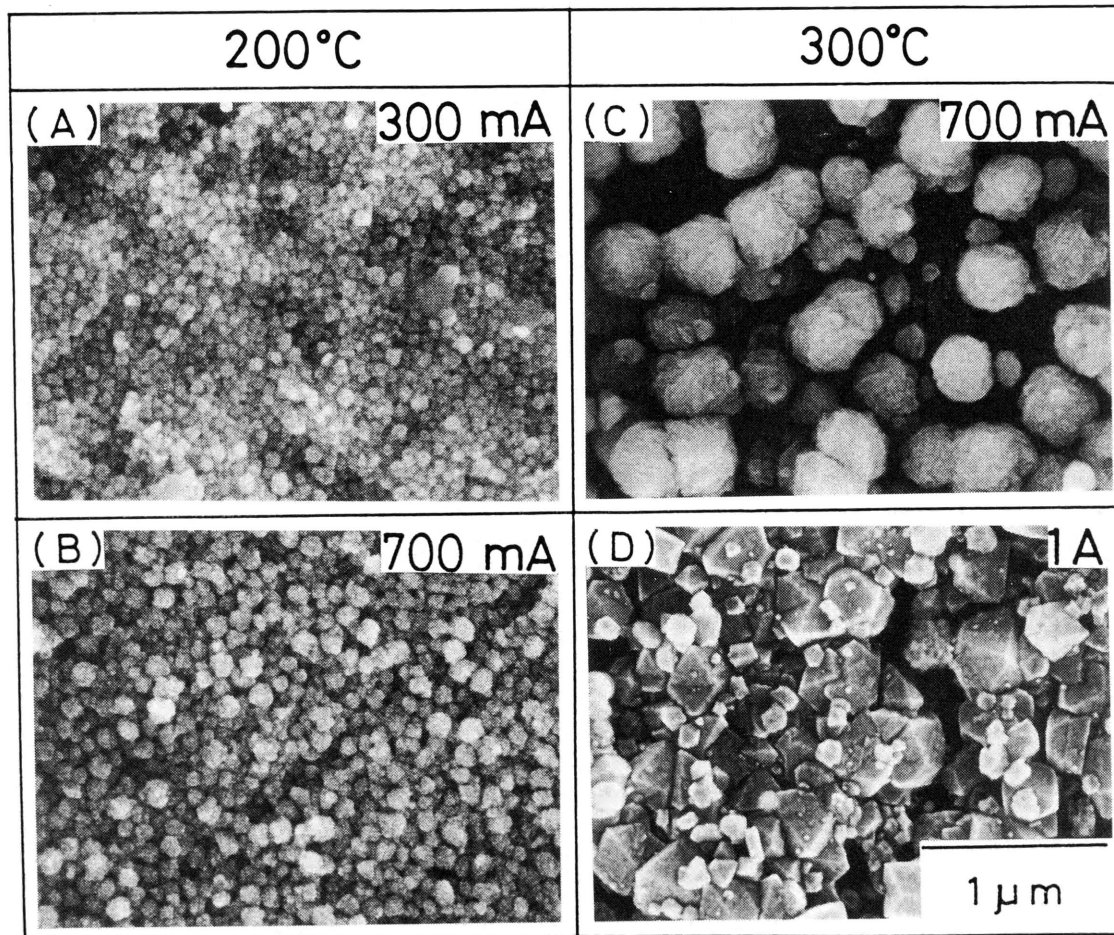


図 6 - 8 基板温度を200°Cまたは300°C一定とし、放電電流を300mA~1Aまで変化させて作製した試料のFE-SEM像

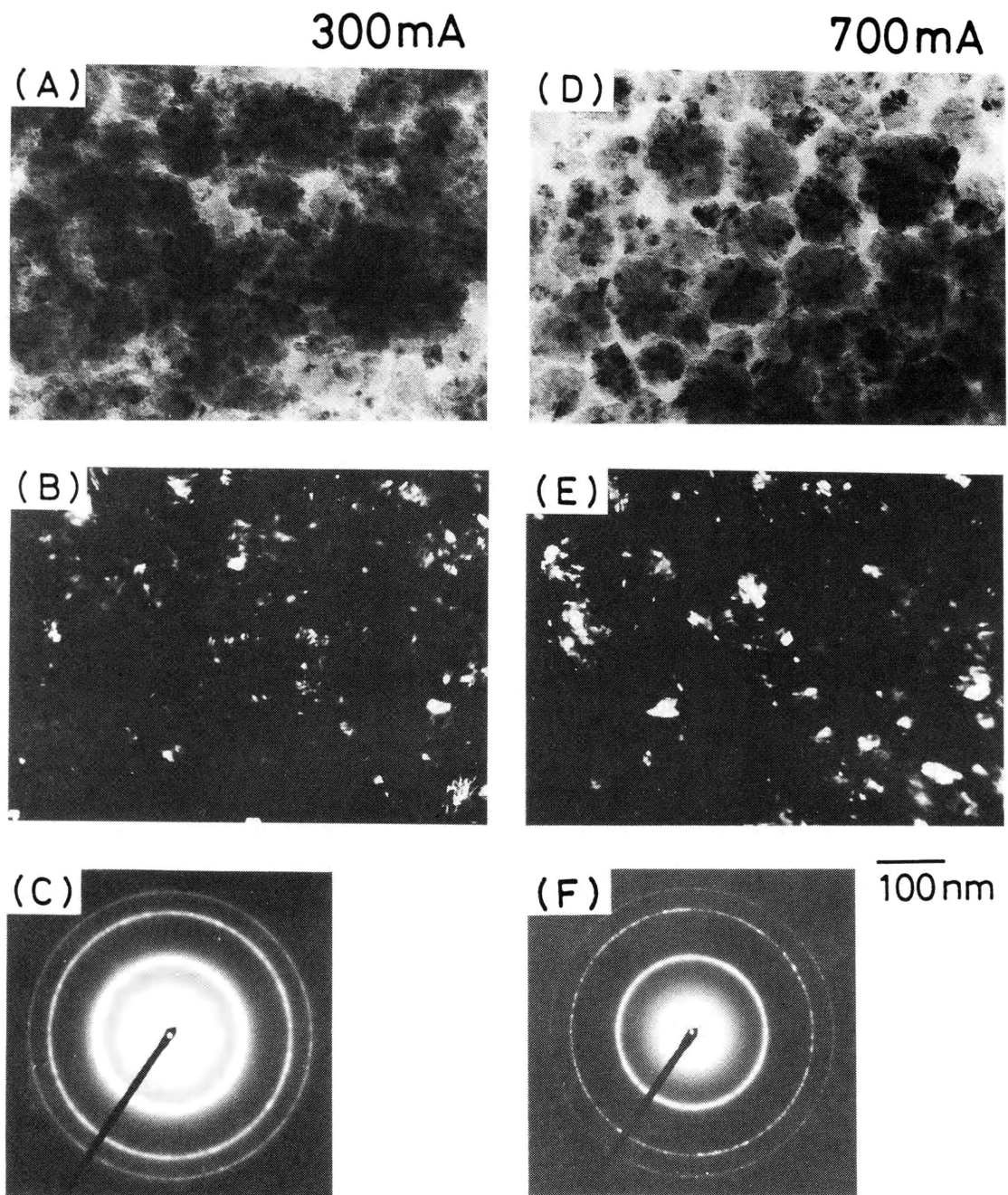


図 6 - 9 基板温度を200°C一定とし、放電電流を300mA (A - C) , 700mA (D - F) として作製した試料のTEM (明視野および暗視野) 像と電子線回折像

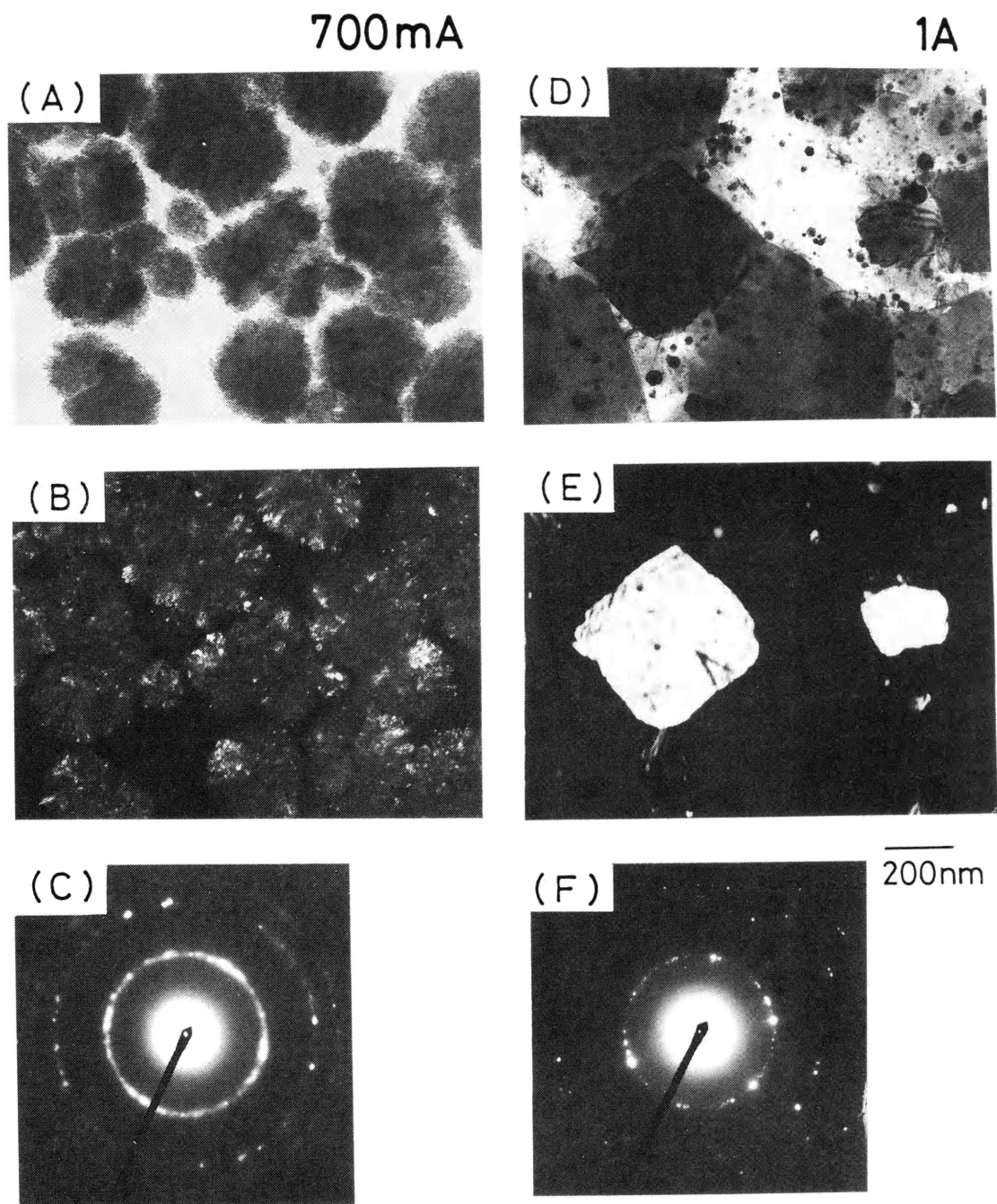


図 6 - 1 0 基板温度を300℃一定とし、放電電流を700mA (A - C) , 1A (D - F) として作製した試料のTEM (明視野および暗視野) 像と電子線回折像

(F) から、TEM 像にみられた粒子がダイヤモンドであることがわかる。暗視野像 (E) にみられるダイヤモンド微結晶の大きさは、約 20nm と (B) に比べてわずかながら増加している。また、微結晶の粒径の増加に対応して、回折リングもよりシャープになっている。このことは、放電電流 (I_d) を 700mA と増加させた試料の方がより結晶性がよくなっていることを示している。

図 6-10 に、基板温度 (T_s) を 300°C 一定とし、放電電流 (I_d) を 700mA および 1A として作製した試料の明視野像 (A と D) と (111) 面による暗視野像 (B と E) および電子線回折像 (C と F) を示す。 $I_d = 700\text{mA}$ では、(A) ~ (C) の結果から、約 300nm の粒子が約 30nm のダイヤモンド微結晶から構成されている様子が観察される。放電電流を 1A と増加させると、明視野像 (D) と暗視野像 (E) から微結晶の集合体ではなく、一つの結晶体となっていることがわかる。また、回折像 (F) はダイヤモンド結晶の大きさの増加にともなって、(C) よりもスポット状になっている。このように、放電電流を 1A と大きくすると、約 300°C の基板温度でも、晶癖のあるダイヤモンド結晶粒子が作製できることがわかった。

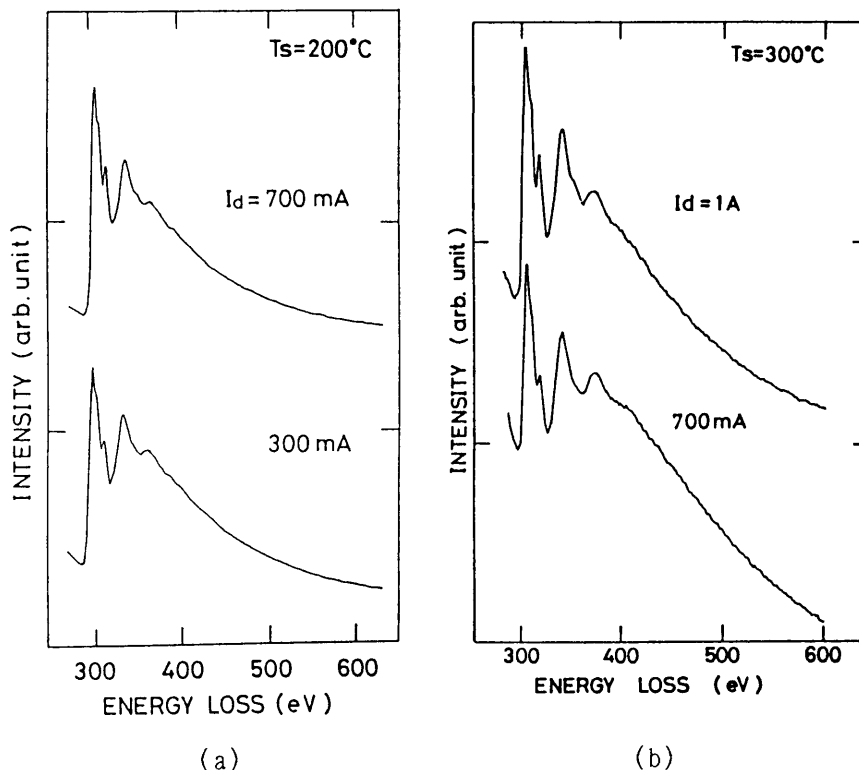


図 6-11 基板温度を (a) 200°C または (b) 300°C 一定とし、放電電流を変化させて作製した試料の内殻電子励起領域のエネルギー損失スペクトル

図6-11に、 $T_s = 200$ および 300°C で、放電電流(I_d)を $300\text{mA} \sim 1\text{A}$ まで変化させて作製した試料の内殻電子励起のスペクトルを示す。すべての試料のスペクトルは、典型的なダイヤモンドのスペクトル(付録2参照)とよく一致し、放電電流によるスペクトルの違いはまったくみられなかった。したがって、これらの膜はダイヤモンド構造をもっていることが確認できた。しかし、価電子励起領域では図6-12に示すようにいくらかの違いが観察された。 $T_s = 200^\circ\text{C}$ の場合、 $I_d = 300\text{mA}$ の試料のスペクトルは 31.6eV で最大値を示し、約 23eV 付近にショルダーをもつ。また、 $I_d = 700\text{mA}$ のスペクトルでは、約 33eV で最大となり、約 23eV 付近のピークが弱くなる。また、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ の場合では、 $I_d = 700\text{mA}$ の試料のスペクトルは 34eV で、 1A では 35eV で最大値を示している。ここで、ダイヤモンドのバルクのプラズモン励起によるピークが約 35eV 付近に、表面プラズモン励起によるピークが約 23eV 付近にショルダーピークとして現れることが知られている¹⁶⁻¹⁹⁾。したがっ

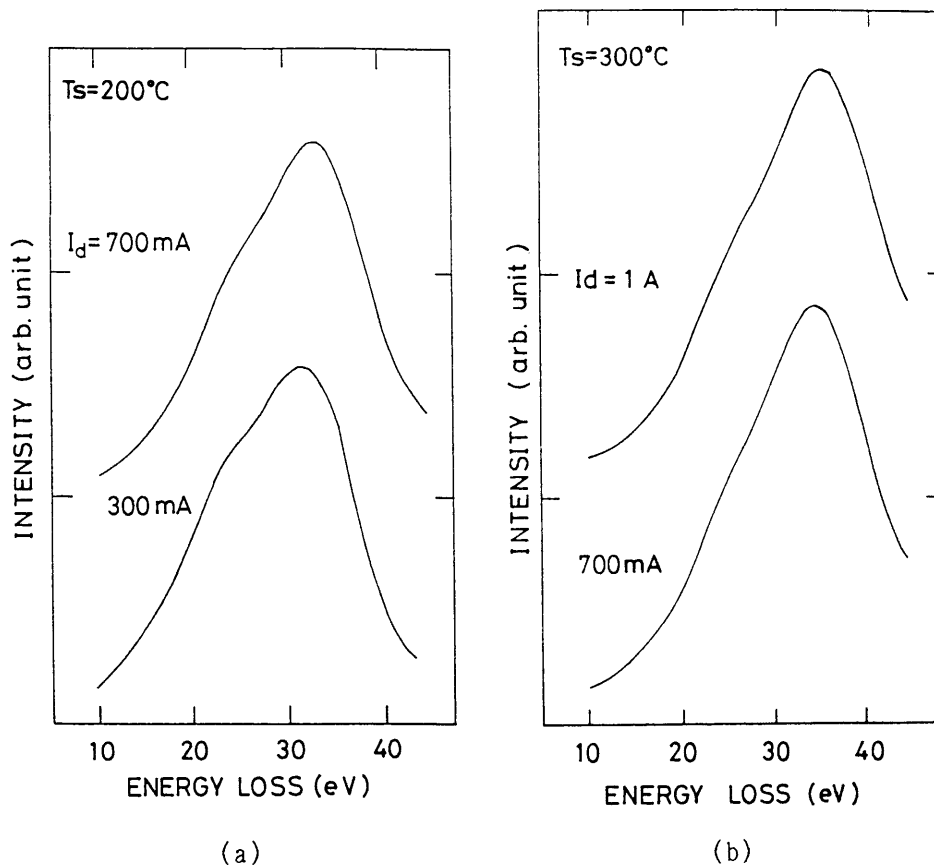


図6-12 基板温度を(a) 200°C または(b) 300°C 一定とし、放電電流を変化させて作製した試料の価電子励起領域のエネルギー損失スペクトル

て、 $I_d = 1A$ で作製した試料は、より天然ダイヤモンドに近いダイヤモンド粒子から構成されているといえる。また、後で述べるように、放電電流 (I_d) を減少させて作製した試料ほど水素を含むアモルファスカーボンの量を多く含んでいる。このことから、図6-12にみられたピークのシフトは、膜中の粒子が含む水素化アモルファスカーボンの量を反映していると考えられる。すなわち、膜のボール状の粒子はダイヤモンドとアモルファス構造の両方を含み、そのアモルファス成分は放電電流の増加にともなって減少することを示唆している。

膜中のアモルファス成分を調べるため、赤外吸収スペクトルの測定を行った。前節で述べたように、アモルファス成分の場合²⁰⁾はC-H結合による赤外吸収(付録1参照)が観察される。この吸収スペクトルはアモルファス成分が減少し、粒子が良質のダイヤモンドになるにしたがって減少すると考えられる。図6-13に、放電電流 (I_d) を300から700mAの範囲で変化させたときの膜のC-Hストレッチングモードによる赤外吸収スペクトルを示す。製膜時間は、 $I_d = 300mA$ の試料で330分、500mAで100分、700mAで90分で、膜厚はすべての試料で約0.3 μm である。sp³C-H結合のストレッチング振動によるブロードなピークが、Dishlerら⁹⁾によって報告されたように、2855, 2870, 2925, 2960cm⁻¹に観察される。一方、sp²C-H結合による2950, 3000, 3020, 3050cm⁻¹のピークは観察されなかった。また、これらのピークの強度は放電電流の増加にともなって減少している。このことは、膜中のC-H結合をもつアモルファス成分が減少していることを示している。

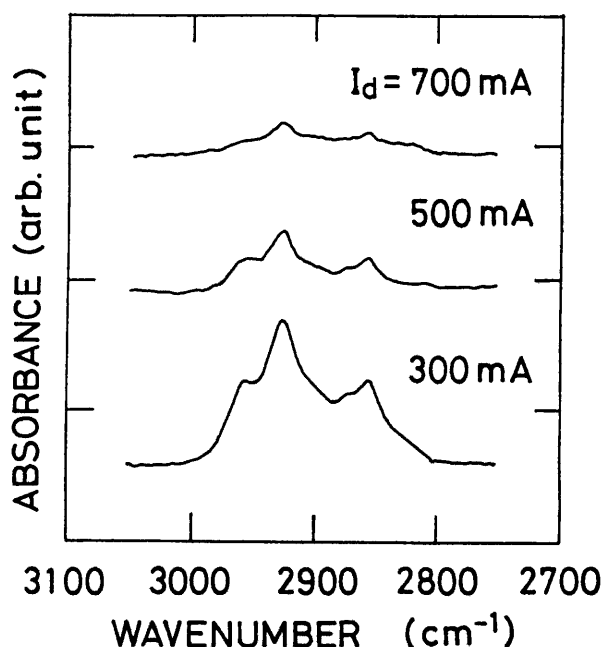


図6-13 基板温度200°C一定とし、放電電流 (I_d) を変化させて作製した試料の赤外吸収スペクトル

6.3.3 Al基板とダイヤモンド膜の界面

Al基板上にダイヤモンドがなぜ堆積するのか興味ある問題である。Beltonら²¹⁾はSi基板上への熱フィラメントCVD法によるダイヤモンド成長の間にSiC層上にダイヤモンドが核発生し成長することを報告した。このことから、類推するとAl基板上のダイヤモンドの作製では炭化アルミ層が基板とダイヤモンドの間に形成されると考えられる。しかし、炭化アルミ層は本実験ではまったく検出されなかった。一方、膜を作製した後で、Al基板を溶解させると、前節までに述べてきた微結晶ダイヤモンド層と、微結晶層が剥離したあとに別の層（基板と微結晶層との間の界面層と考えられる）が得られることがわかった。図6-14に、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ 、 $I_d = 300\text{mA}$ で作製した試料の界面層のTEM像および電子線回折像を示す。TEM像をみると非常に均一な膜であることがわかる。電子線回折像では、図中に矢印で示してあるような2つのハローなリングを示し、膜がアモルファス構造であることを示している。この、リングの位置は第2章および3章で述べたアモルファスカーボンとよく一致した。したがって、この界面層はアモルファスカーボン(a-C)の膜であると考えられる。

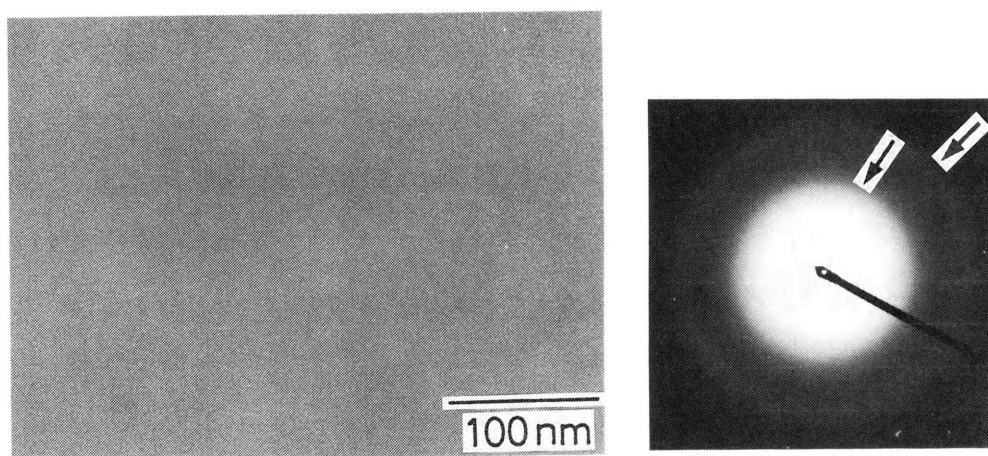


図6-14 Al基板とダイヤモンド結晶の界面層のTEM像および電子線回折像

この界面層がa-C膜であることを確認するため、この試料のエネルギー損失スペクトルを測定した。図6-15および16に、内殻電子励起スペクトルおよび価電

子励起スペクトルをそれぞれ示す。内殻電子励起スペクトルは、明らかにアモルファスカーボンのものと一致している（付録2参照）。また、価電子励起スペクトルも約23eVで最大値を示し、この膜がアモルファスカーボンであることを裏付けている。

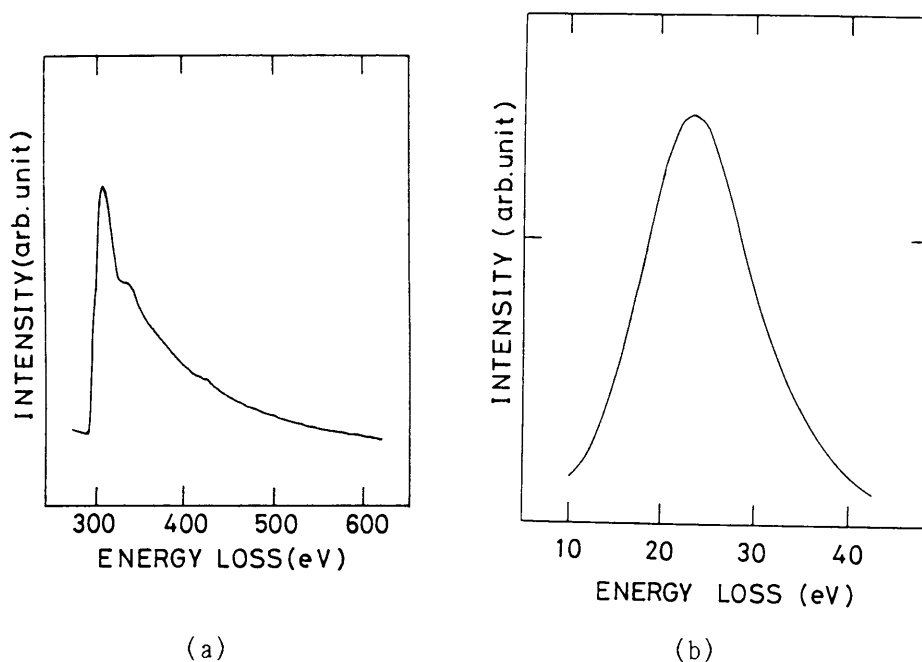


図6-15 図6-14の試料の(a)内殻電子および(b)価電子励起領域のエネルギー損失スペクトル

以上のように、Al基板上へのダイヤモンド膜の低温合成では、基板と微結晶ダイヤモンド層の界面にアモルファスカーボン(a-C)層が存在していることがわかった。現在までのところ、ダイヤモンドの核発生機構については不明であるが、Al基板上に最初に成長するa-C層の表面に微結晶ダイヤモンドが核発生し成長すると考えられる。

6.4 まとめ

DCプラズマCVD法を用いてAl基板上にダイヤモンドを作製した結果についてまとめる。

放電電流 (I_d : 700mA) の条件で比較的低い基板温度 (T_s : 480°C) において作製した膜は、明確な結晶の形をした約0.3 μ mのダイヤモンド粒子からなっているこ

とがわかった。一方、より低い基板温度（200℃またはそれ以下）で作製した膜はアモルファスカーボン相を含んでいるが約20nmの大きさの微結晶ダイヤモンドの集合した約0.1 μ mの粒子から構成されていることがわかった。

これらのダイヤモンド膜の微細構造の基板温度（ T_s ）および放電電流（ I_d ）による変化を、TEM, EELS, FT-IRなどを用いて詳細に調べたところ、基板温度の増加にしたがって、膜中のC-H結合をもつアモルファス成分が減少するとともに、ダイヤモンドの微結晶の粒径が増加し、 $I_d=700$ mA一定の条件では約500℃付近で1つの結晶体となることがわかった。また、放電電流を増加させた場合も、基板温度の増加の場合と同様に、アモルファス成分の減少にともなって微結晶の粒径が増加し、 $T_s=300$ ℃の低温でも、 $I_d=1$ Aとすると明確な晶癖を持つダイヤモンド粒子が形成できることがわかった。

一方、TEM観察の実験を通して、微結晶ダイヤモンドとAl基板との間にアモルファスカーボンの界面層が存在することがわかった。このことは、結晶ダイヤモンドがAl基板上に最初に生成されるアモルファスカーボン層の表面の核発生サイトで形成されることを示唆している。

第6章の参考文献

- 1) Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer and R. Messier: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 631.
- 2) T. P. Ong and P. H. Chang: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2063.
- 3) W. A. Yarbrough, A. R. Badzian, D. Pickrell, Y. Liou and A. Inspektor: J. Cryst. Growth 99 (1990) 1177.
- 4) J. Wei, H. Kawarada, J. Suzuki and A. Hiraki: J. Cryst. Growth 99 (1990) 1201.
- 5) 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.
- 6) 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.

- 7) S. Nakao, M. Noda, H. Kusakabe, H. Shimizu and S. Maruno: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 1511.
- 8) S. Nakao, M. Noda, H. Watatani and S. Maruno: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L45.
- 9) B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl: Solid State Commun. 48 (1983) 105.
- 10) M. Frenklach and K. E. Spear: J. Mater. Res. 3 (1988) 133.
- 11) D. Huang, M. Frenklach and M. Maroncelli: J. Phys. Chem. 92 (1988) 6379.
- 12) S. A. Solin and A. K. Ramdas: Phys. Rev. B 1 (1970) 1687.
- 13) D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M. R. Anderson: Phys. Rev. B 30 (1984) 870.
- 14) R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky and R. E. Shroder: J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1783.
- 15) R. E. Shroder and R. J. Nemanich and J. T. Glass: Phys. Rev. B 41 (1990) 3738.
- 16) A. Koma: Hyomen Kagaku 7 (1986) 265 [in Japanese].
- 17) T. Hayashi, T. Imura and M. Hirose: Proc. 9th Symposium on ISIAT 85, Tokyo, 1985.
- 18) C. Weissmantel, K. Bewilogua, K. Breuer, D. Dietrich, U. Ebersbach, H. J. Erler, B. Rau and G. Reisse: Thin Solid Films 96 (1982) 31.
- 19) J. Fink, Th. Muller-Heinzerling, J. Pfluger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer and R. E. Sah: Phys. Rev. B 30 (1984) 4713.
- 20) H. Shimizu, S. Nakao, H. Kusakabe and M. Noda: J. Non-Cryst. Sol. 114 (1989) 196.
- 21) D. B. Belton, S. J. Harris, S. J. Schmieg, A. M. Weiner and T. A. Perry: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 416.

第 7 章 総括

ダイヤモンド膜は、物質中最高の硬度を持つだけでなく、バンドギャップが 5.5eV と大きく、電氣的に優れた絶縁体でありながら室温で銀の 5 倍の熱伝導率を持ち、不純物をドーピングする事によって半導体にもなるなど優れた性質を持っている。そのため、新しい機能性材料として、近年、特に注目されている。しかし、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（800～1000℃）が必要である。このことは、ダイヤモンド膜をアルミやガラスなどの低融点の基板上に作製する場合や他の半導体材料と組み合わせてデバイスを作製する場合に大きな障害となる。したがって、ダイヤモンド膜の応用を広げるためには、より低温での膜の作製が切望されている。一方、アモルファスであるがダイヤモンドに比較的類似した性質を持つダイヤモンド状カーボン膜（以下、単にカーボン膜と記す）も、ダイヤモンド膜と同様に注目を集めている。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。本論文の前半は、高周波プラズマを用い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、特に基板バイアス電圧による変化について調べたものである。また、後半は、電子による反応種の励起の効果に着目し、DC プラズマ CVD 法を用いて、Si および Al 基板上へのダイヤモンド膜の低温合成を試みたものである。以下、本研究で得られた結果を章ごとに要約する。

① 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、膜の特性や微細構造の放電電力および基板バイアス電圧による変化を調べた。放電電力を増加させると、膜の水素化が促進され、膜は均一なアモルファス膜となり、それにもなって、透明度が増加し、導電率が減少し、半導体的な温度依存性を示すようになるが、硬度は減少した。一方、基板バイアス電圧を負電位とした場合、膜中の水素結合の減少にともなって、微細な粒状構造がみられた。これらの結果から、膜の特性や微細構造は膜中の C-H 結合の量によって大きく変化し、イオンによる衝撃によって膜中の C-H 結合を減少させると C-C 結合を持った微粒子が成長すると考えられる。しかし、基板バイアス電圧を正電位とした場合は、電子の衝撃による膜の構造変化はみられなかった。このことは、基板に十分な量の電子を供給する

ことができなかつたためと考えられる。この電子衝撃の効果については、第3章でCVD法を用いて詳細に検討した。

② 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（基板バイアス電圧）および基板温度による変化を調べた。基板電流および基板温度が増加すると、膜中のC-H結合の減少にともない、膜は均一なアモルファス構造から、微細な粒状構造（ sp^2 のカーボンクラスター）を持つようになる。また、これらの構造変化は屈折率と消衰係数の増加をもたらす。これらの結果から、基板を衝撃する電子の効果は、基板温度の場合と同様に、水素の引き抜き反応を促進し、結果として、グラファイト構造の形成を促進すると考えられる。

以上のように、カーボン膜の場合、現在までのところ、明確なダイヤモンド構造の形成は見られなかつた。

③ ダイヤモンド膜の低温合成の可能性を確認するために、DCプラズマCVD法を用いて、Si基板上に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（300-700mA）および基板温度（400-700°C）の影響について調べた。放電電流および基板温度を増加させたとき、膜の成長速度は増加し、膜中のアモルファス成分は減少する。このことは、電子による反応種の励起が、熱による励起と同様に、ダイヤモンドの成長に密接に関係していることを示唆している。さらに、アモルファス構造中の4配位結合（ sp^3 結合）の形成は、基板温度よりも放電電流に強く影響される。したがって、電子衝撃の増加はダイヤモンド構造の形成により効果的であることがわかつた。また、これらの考察から、放電電流を十分大きくすると、より低い基板温度でもダイヤモンド構造が形成できると結論づけられる。


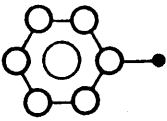
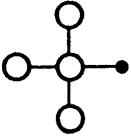
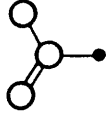
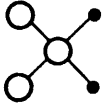
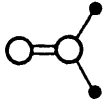
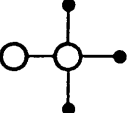
④ DCプラズマCVD法は、基板の前処理無しに容易にダイヤモンド膜を得ることができるという特徴がある。このことは、直流放電によって形成された水素プラズマが基板の表面状態を改質する事を示唆している。そこで、Si基板を水素プラズマでエッチング処理し、このプロセスがダイヤモンド膜のモロロジーや膜質におよぼす影響について、作製時のメタン濃度（1-5%）を変化させて調べた。水素プラズマエッチング基板上に作製したダイヤモンド膜は、無処理の基板上に作製した膜よりもはっきりしたダイヤモンドの形状を示す。さらに、これらのダイヤモンドの形状の違いは、メタン濃度の増加によって拡張される。また、Si基

板の表面の変化を調べたところ、水素プラズマエッチングによりSi酸化層が除去され、ダイヤモンドの核発生サイトが増加することがわかった。これらの結果から、水素プラズマ処理によって、ダイヤモンドの核発生密度が増加し、一度核発生が起こると、高いメタン濃度においてさえダイヤモンド結晶子が成長すると考えられる。したがって、水素プラズマエッチングプロセスは、高いメタン濃度でダイヤモンドの核発生や成長の促進に効果的であるといえる。

⑤ 第4章の結果から、Alの融点(660℃)以下でもダイヤモンド膜が作製できることが判明した。そこで、DCプラズマCVD法を用いてAl基板上へのダイヤモンド膜の作製を試みた。放電電流を700mA一定とし、基板温度を約500℃とすると、明確な晶癖を持つダイヤモンド粒子が作製でき、約200℃以下の低い基板温度ではC-H結合を含むアモルファス成分と約20nmの微結晶ダイヤモンドからなる膜が作製できる。この膜の微細構造の放電電流や基板温度による変化を透過型電子顕微鏡などを用いて詳細に調べたところ、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、ダイヤモンドの微結晶の粒径が増加し、1つの結晶体となることがわかった。さらに、放電電流を増加させた場合も、基板温度の場合と同様な変化がみられ、基板温度が約300℃の低温でも、放電電流を1Aとすると明確な晶癖を持つダイヤモンド粒子が作製できる。また、Al基板とダイヤモンド膜との界面に、アモルファスカーボン層が存在することが判明し、このことは、Al基板上にさきに形成されるアモルファス層の上にダイヤモンドが核発生していることを物語っている。

以上、本研究では、ダイヤモンド膜の低温合成を目的とし、約300℃の低温でダイヤモンド膜の作製できることを示した。また、カーボン膜の微細構造の作製条件による変化についても検討した。さらに、DCプラズマがダイヤモンドの核発生や成長に効果的であることを示し、多くの新しい知見を得た。気相合成のような熱力学的にグラファイトが安定な領域で、なぜダイヤモンドが成長するのか、現在までのところほとんどわかっていないが、本研究で得られたこれらの知見がダイヤモンドの成長機構の解明に貢献するものと期待される。また、本研究で得られた微結晶ダイヤモンド膜も、半導体材料として応用可能であると思われ、応用面での研究開発が今後期待される。

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

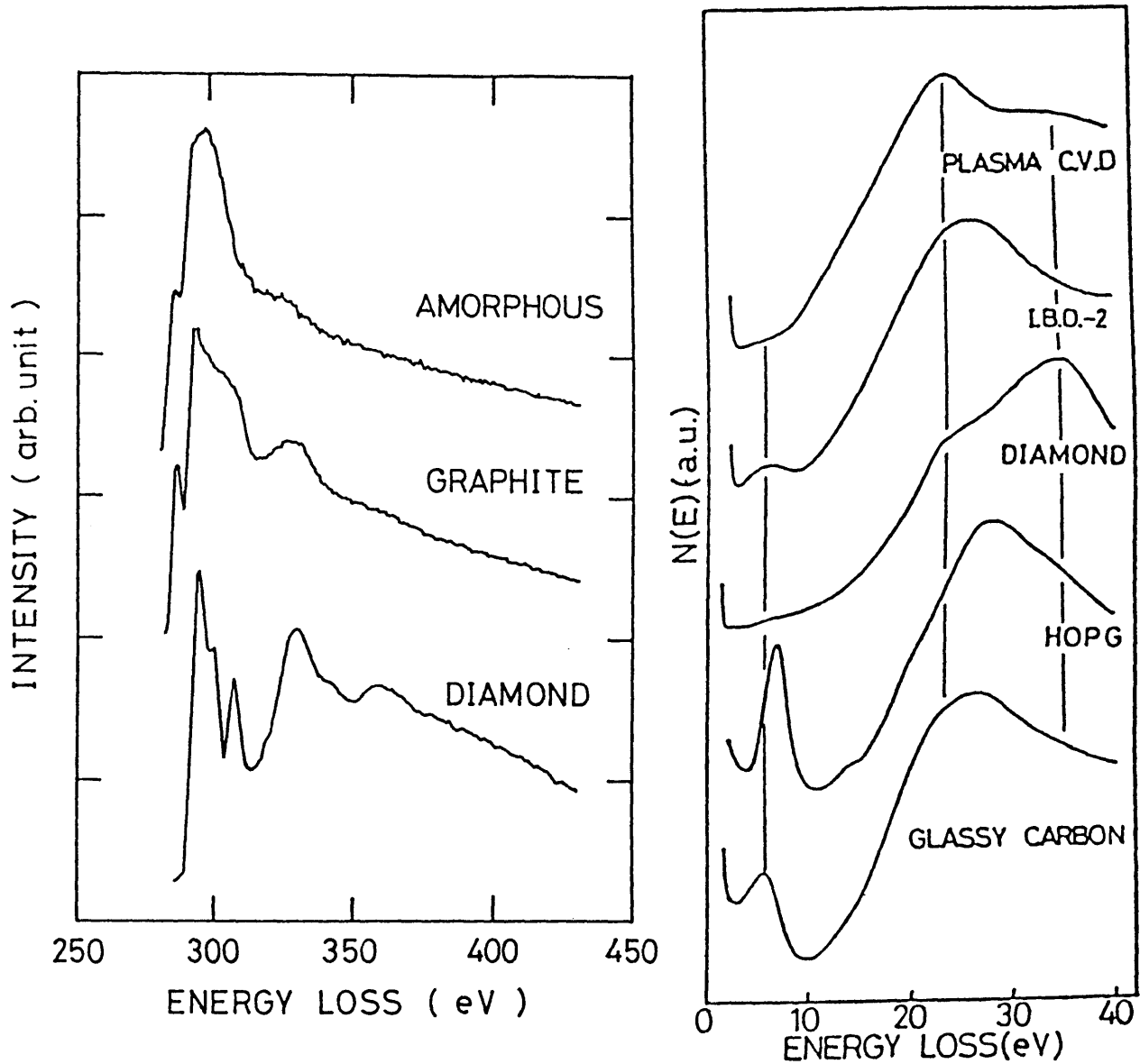
Configuration		Wavenumber (cm^{-1})	Configuration		Wavenumber (cm^{-1})
	sp^1CH	3305 (s)	-	-	-
	sp^2CH (arom.)	3050 (m)		sp^3CH	2915 (w)
	sp^2CH (olef.)	3000 (m)		sp^3CH_2	ν_{as} 2925 (s) ν_{s} 2855 (s)
	sp^2CH_2 (olef.)	ν_{as} 3020 (m) ν_{s} 2950 (m)		sp^3CH_3	ν_{as} 2960 (s) ν_{s} 2870 (m)

"○", carbon atom; "●", hydrogen atom

ν_{as} , asymmetric vibration; ν_{s} , symmetric vibration

The intensities are strong (s), medium (m) and weak (w).

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



(A) 内殻電子励起領域

(B) 価電子励起領域

- Plasma C.V.D ... プラズマCVD法で作製したアモルファスカーボン
 I.B.O.-2 ... イオンビーム蒸着法で作製したアモルファスカーボン
 HOPG ... 熱分解黒鉛

謝 辞

本研究を行うにあたって、終始御懇切な御指導と御激励を賜った名古屋工業大学教授理学博士 丸野重雄先生に心から感謝の意を捧げます。

本論文を作製するにあたって、有益なご討論、御助言を頂いた名古屋工業大学教授工学博士 梅野正義先生、名古屋工業大学教授工学博士 佐治学先生に深く感謝いたします。また、本論文作製にあたって有益な御検討を頂いた名古屋工業大学助手工学博士 川口健先生に深く感謝いたします。

また、愛知教育大学教授工学博士 野田三喜男先生には、愛知教育大学修士課程在学中に御指導を受け、博士課程在学中にもたえず適切な御教示と多くの御激励を賜り精神的に大きな支えとなりましたことを深く感謝いたします。

本研究の一部に有益な御討論を頂きました愛知教育大学助教授 清水秀己先生に感謝の意を表します。

ラマン分光の測定において、御便宜をはかって頂いた名古屋工業大学工学博士 和田隆夫先生に感謝いたします。また、DCプラズマCVD装置の直流電源改善に御便宜、御教示を頂いた名古屋工業大学教授工学博士 細川辰三先生に感謝いたします。

電界放射走査型電子顕微鏡観察において、何かとお世話になりました東海理化(株) 匹田茂行氏をはじめ、皆様に厚くお礼申し上げます。

FT-IRの測定において大変お世話になりました 梶浦和之氏(現シキシマパン)、林まゆみ嬢に厚くお礼申し上げます。また、EPM Aの測定をはじめ種々の測定においてお世話になりました名古屋工業大学職員 石黒寛氏、山下一治氏(現スタンレー)に厚くお礼申し上げます。

また、本研究の一部で多大な御協力を頂いた大学院生 日下部浩氏、綿谷宏文氏に感謝の意を表します。最後に、本研究を進めるにあたって有益な御助言を頂いた名古屋工業大学助教授工学博士 増井寛二先生、文部技官 今村克哉氏、研究員 長谷川正勝氏、元研究員 内田久昭氏、大学院生 金平氏、飛田学氏(現ブラザー工業)、杉本裕司氏(現ブラザー工業)、勝瀬浩文氏、杉山吉央氏、学部学生 谷口一哉氏をはじめ、丸野研究室の皆様、および、愛知教育大学大学院生 生田敬之氏をはじめ、野田研究室の皆様感謝の意を表します。

本論文に関連した研究発表

(発表論文)

- 1) H. Shimizu, S. Nakao, H. Kusakabe, and M. Noda,
"Microstructures of Hydrogenated Amorphous Carbon Films
Prepared by RF Plasma CVD",
J. Non-Cryst. Solids 114 (1989) p.196-198.
- 2) S. Nakao, S. Maruno, M. Noda, H. Kusakabe and H. Shimizu,
"Diamond Structure in Films Deposited at Relatively
Low Substrate Temperature",
J. Cryst. Growth 99 (1990) p.1215-1219.
- 3) S. Nakao, M. Noda, H. Kusakabe, H. Shimizu and S. Maruno,
"Deposition of Diamond onto Aluminum Substrate by DC Plasma CVD",
Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) p.1511-1514.
- 4) S. Nakao, M. Noda, H. Watatani and S. Maruno,
"Effect of Discharge Current on Diamond Films Deposited on Al
Substrate by DC plasma CVD",
Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) p.L 45-L 48.
- 5) S. Nakao, M. Noda, H. Watatani and S. Maruno,
"Hydrogen Etching Effect of Substrate on Deposition of Diamond
Films by DC plasma CVD",
Jpn. J. Appl. Phys. (投稿中)

(国際会議発表)

- 1) H. Kusakabe, S. Nakao, H. Shimizu, M. Noda and S. Maruno,
"Deposition of Diamond onto Aluminum Substrate by DC Plasma CVD",
the 9th International Conference on Crystal Growth, Sendai,
August 1989, 24pD10 p.315.
- 2) S. Nakao, H. Kusakabe, H. Shimizu, M. Noda and S. Maruno,
"Diamond Structure in Films Deposited at Low Substrate Temperature",
the 9th International Conference on Crystal Growth, Sendai,
August 1989, 24pD11 p.316.

(解説記事)

- 1) 丸野重雄, 中尾節男, 野田三喜男,
"DCプラズマCVD法によるダイヤモンド薄膜の低温合成",
ニューセラミックス 3 (1990) p.59-64.

(学会発表)

- 1) 清水秀己, 中尾節男, 三浦亮, 野田三喜男,
"イオンプレーティングによるC:H膜の作製",
第33回応用物理関係学会講演 (1986年, 春) 3p-ZD-9 p.298.
- 2) 清水秀己, 中尾節男, 高木晴規, 野田三喜男,
"イオンプレーティングによるC:H膜の作製(II)バイアス電圧依存性",
第47回応用物理学会講演 (1986年, 秋) 28a-ZD-3 p.275.
- 3) 中尾節男, 清水秀己, 高木晴規, 野田三喜男,
"ダイヤモンド状カーボン薄膜の開発とイオンプレーティング法
による作製",
産業技術教育学会東海支部講演 (1986年, 11月) 302 p.37-38.
- 4) 中尾節男, 清水秀己, 高木晴規, 野田三喜男,
"イオンプレーティングによるC:H膜の作成(III)",
第34回応用物理関係学会講演 (1987年, 春) 29p-K-13 p.353.
- 5) 中尾節男, 日下部浩, 清水秀己, 野田三喜男, 丸野重雄,
"イオンプレーティングにより作成したC:H膜の微細構造と不純物",
第48回応用物理学会講演 (1987年, 秋) 19p-T-6 p.378.
- 6) 中尾節男, 日下部浩, 清水秀己, 野田三喜男, 丸野重雄,
"ダイヤモンド状膜作成時における基板電流の影響",
第35回応用物理関係学会講演 (1988年, 春) 29p-T-1 p.437.
- 7) 中尾節男, 日下部浩, 清水秀己, 野田三喜男, 丸野重雄,
"低い基板温度でのダイヤモンド膜の作成",
第49回応用物理学会講演 (1988年, 秋) 5p-V-5 p.442.
- 8) 中尾節男, 日下部浩, 清水秀己, 野田三喜男, 丸野重雄,
"低い基板温度でのダイヤモンド膜の作成(II)",
第36回応用物理関係学会講演 (1989年, 春) 1p-N-1 p.456.
- 9) 日下部浩, 中尾節男, 清水秀己, 野田三喜男, 丸野重雄,
"A1基板上に作成したダイヤモンド状膜の微細構造",
第36回応用物理関係学会講演 (1989年, 春) 1p-N-2 p.456.

- 10) 中尾節男, 綿谷宏文, 日下部浩, 野田三喜男, 丸野重雄,
"A 1 基板上に低温で作成したダイヤモンド状膜の微細構造",
第50回応用物理学会講演 (1989年, 秋) 27p-E-1 p. 356.
- 11) 綿谷宏文, 中尾節男, 日下部浩, 野田三喜男, 丸野重雄,
"ダイヤモンド状膜作成時のメタン濃度による基板表面の変化",
第50回応用物理学会講演 (1989年, 秋) 27p-E-2 p. 356.
- 12) 中尾節男, 綿谷宏文, 生田敬之, 野田三喜男, 丸野重雄,
"A 1 基板上に生成されるダイヤモンド微結晶相の基板温度による変化",
第37回応用物理関係学会講演 (1990年, 春) 29a-ZK-3 p. 376.
- 13) 中尾節男, 綿谷宏文, 生田敬之, 野田三喜男, 丸野重雄,
"Si 基板表面酸化層のダイヤモンド膜作成への影響",
第37回応用物理関係学会講演 (1990年, 春) 29a-ZK-4 p. 377.
- 14) 綿谷宏文, 中尾節男, 生田敬之, 野田三喜男, 丸野重雄,
"A 1 基板上に低温で作成したダイヤモンド状膜の微細構造の放電電流
による変化",
第51回応用物理学会講演 (1990年, 秋) 26p-C-11 p. 379.

(研究会報告)

- 1) 中尾節男, 清水秀己, 高木晴規, 野田三喜男,
"イオンプレーティングによるC:H膜の作成",
電子通信学会研究報告 (1986年, 11月) SSD86-108 p. 63.
- 2) 中尾節男, 日下部浩, 清水秀己, 野田三喜男, 丸野重雄,
"d c 放電によるダイヤモンド薄膜の作成",
第23回半導体エレクトロニクス研究会報告 (1988年, 9月) 23-2.
- 3) S. Nakao, H. Kusakabe, H. Shimizu, M. Noda and S. Maruno,
"Deposition of Diamond Films at Low Substrate Temperature",
第6回プラズマプロセッシング研究会 (1989年, 1月) ③-9 p. 506.