

磁界とマイクロ波の相互作用を利用した 結晶ダイヤモンド薄膜の新しい合成方法

研究ノート



川原田 洋*, 平木 昭夫**

はじめに

結晶ダイヤモンドは高硬度、高絶縁性、高熱伝導性、光学的透明性、耐薬品性、低摩擦係数等の極端な性質を多く持った材料であるため、工業上非常に応用価値の高いものである¹⁾。さらに、ダイヤモンドを結晶薄膜として形成することは、上記の応用分野を飛躍的に増大させることになる。しかるに、この分野の研究は、電子材料工業における薄膜形成技術の進歩の影響下で近年、非常に活発となっている²⁾。しかし、ダイヤモンド薄膜をコーティング材料という passive な領域だけでなく、より active な領域である精密研削材料とか、半導体材料への応用を考える場合、その結晶の質は、特性に大きな影響を与える。

良質の結晶ダイヤモンド薄膜が形成できる方法は化学気相堆積法 (Chemical Vapour Deposition, 以下、CVD法と省略) のうち現在2種の方法に限られている。それらは、熱フィラメントCVD法³⁾とプラズマCVD法⁴⁾である。後者の方法の中では、マイクロ波のエネルギーを利用したマイクロ波プラズマCVD法⁵⁾が結晶性および再現性の上で優れており、この方法で作成した結晶ダイヤモンド薄膜がコーティング材料や半導体材料⁶⁾として検討されている。この方法は、図1に示すように矩形導波管に挿入した石英管の中央にマイクロ波の定在波の腹が生じるように調整された状態で炭化水素系ガスと水素ガスの放電から結晶ダイヤモンドを合成する。しかしながら、この方法にも以下のよう

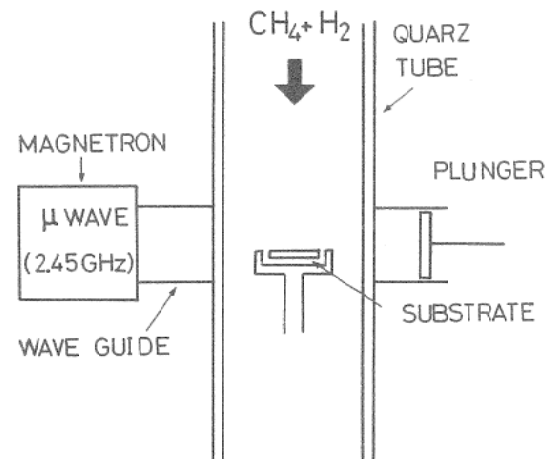


図1 現在、結晶ダイヤモンド薄膜の形成に使用されているマイクロ波プラズマCVD装置。

な問題点がある。1) 放電領域が小さい (直径30mm以下)。2) 放電領域が石英チューブ内壁と接触すると、不純物の混入、ひいてはプラズマ衝撃により石英チューブの破壊が生じる。また他の方法においても成膜領域を拡大することはより難しくなっている。

我々は、高磁場を利用することにより従来のマイクロ波プラズマCVDの欠点を克服している。重要な点は、マイクロ波の伝搬路の断面積を円筒導波管にて拡大し、制御された磁場分布によりマイクロ波の吸収する空間領域を設けている点である。このダイヤモンド膜堆積装置の概略を図2(a)に示す。これは、マイクロ波発振機(マグネトロン)、導波管、ヘルムホルツ型磁界コイル、 TE_{11} 円筒導波管(放電領域)により構成される。図2(b)に対応する磁場分布を示す。この磁場分布において、電子の円運動の周波数がマイクロ波の周波数(2.45GHz)と一致するいわゆる電子サイクロトロン共鳴条件(ECR条件)を満たすのは、875 Gaussである。本装置では、このECR条件を基板周辺に位置させることにより、プラズマ密度の高い領域でのC

*川原田洋 (Hiroshi KAWARADA), 大学工学部, 電気工学科, 助手, 工学博士, 電子材料工学

**平木昭夫 (Akio HIRAKI), 大阪大学工学部, 電気工学科, 教授, 理学博士, 固体物性

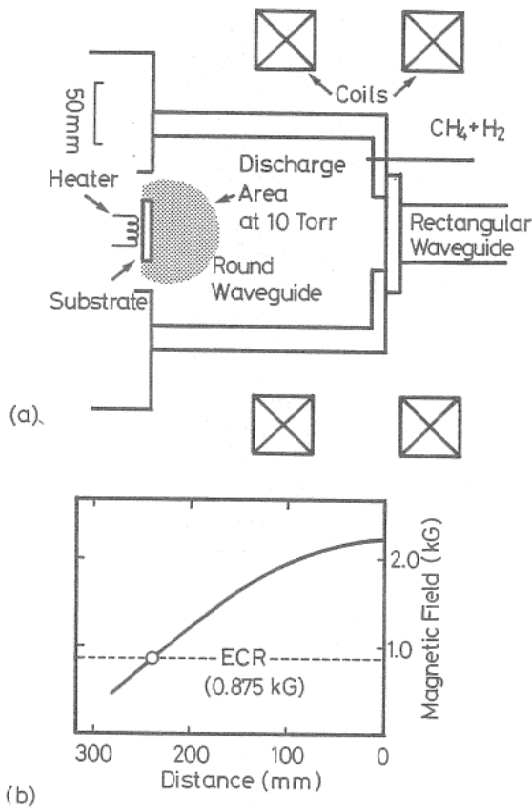


図2 (a) 磁界中でのマイクロ波プラズマを利用した結晶ダイヤモンド薄膜の新しい堆積装置。
(b) (a)に対応する磁場分布。

VDを可能にしている?

ダイヤモンドの合成およびその評価

原料ガスとしてはH₂で希釈されたCH₄を使用した。本装置でダイヤモンドが生成したのは以下の条件である。CH₄の濃度は0.5-5%, マイクロ波の電力は500-600W, 基板温度は750-900°C, 堆積中のガス圧は1-50Torrであった。この条件は従来より行われている熱フィラメント法およびマイクロ波CVD法に近いが、気圧が低い領域でもダイヤモンドが形成可能となっている点が異なる。このことは、平均自由行程が長いほど放電領域が広がるため、成膜の大面积積化において有利である。しかし、通常のマイクロ波CVDであれば、低い気圧ではプラズマ密度が低下するためダイヤモンドの形成条件から外れる。本装置のような磁界中のマイクロ波放電では電子の平均自由行程が長くなるほどマイクロ波の吸収が上昇するのでプラズマ密度を犠牲にしないで、成膜領域の拡大化が可能とな

った。この領域は、10Torrにて直径80mmであり、従来法にくらべ数倍以上拡大されている?

本装置にて形成された結晶ダイヤモンド薄膜の反射電子線回折像を図3に示す。CH₄の濃度は0.5%, 基板温度は850°Cであった。図3(a)はSi基板上に形成されたダイヤモンド薄膜からのものである。多結晶を示すDebye-Scherrerリングが明瞭に観察される。ダイヤモンド以外の相は存在していない。図3(b)は天然ダイヤモンドの(111)面上に形成されたエピタキシャル・ダイヤモンド薄膜からのものである。単結晶を示すスポットはシャープでストリーク状になっており、結晶性の良いことを示している。

図4にはSi基板上に形成したダイヤモンド薄膜の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。ダイヤモンドの結晶粒は2-3μmであり、{100}面で囲まれた形状となっており、密集して膜を形成している。粒子の形状は一般には原料ガスの過飽和度と関係しており、CH₄の濃度を減少させることにより{111}面が生じてくる場合も

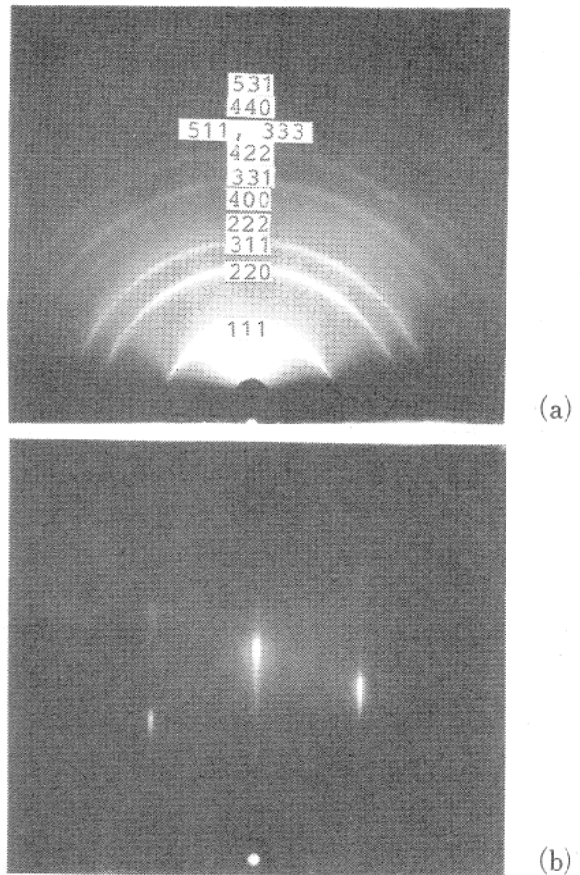


図3 ダイヤモンド薄膜の反射電子線回折像。(a)Si基板上に形成された多結晶ダイヤモンド薄膜。(b)ダイヤモンド(111)基板上にエピタキシャル成長した単結晶ダイヤモンド薄膜。

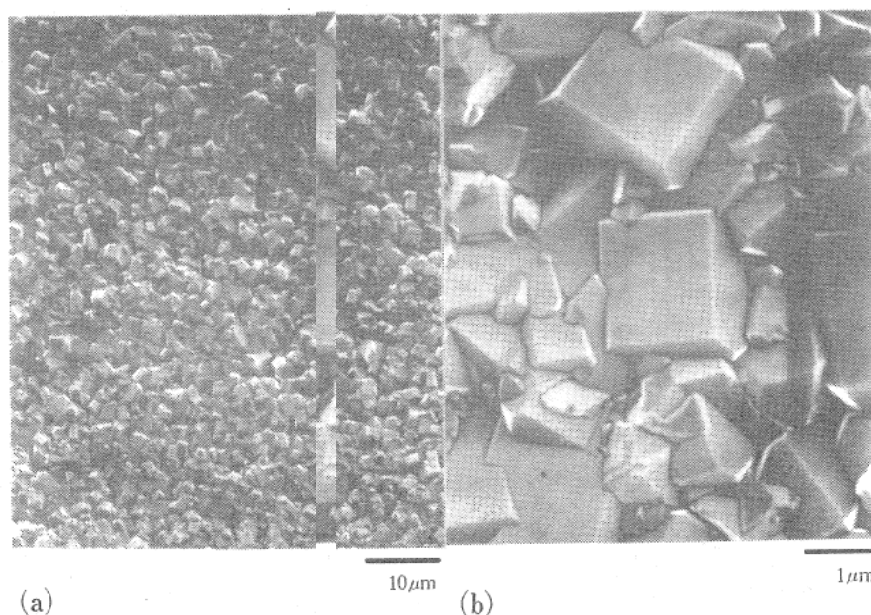
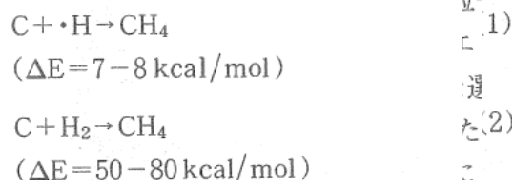


図4 (a)多結晶ダイヤモンド薄膜のSEM像. (b) (a)の拡大像.

ある. 個々の粒子の結晶性が高い場合, このような低指数の結晶面が生じる.

結晶ダイヤモンド薄膜の形成機構

気相合成によるダイヤモンドの形成機構は未だ明らかとはいえない. 多少理解されてきたのは原子状水素の役割である⁸⁾. それらの一つにグラファイトの選択エッチング効果がある. これを反応式により説明すると以下のようになる.



となり, 原子状水素は, 水素分子に比べ(炭素を化学的にエッチングして CH_4 を発生させる)ことがわかる. さらに, この反応は, グラファイトとダイヤモンドを比べた場合, 前者の方が40~50倍エッチング速度が早いことが実験的に確かめられている. これには, グラファイト中の π 結合は水素原子と結合して $\text{C}-\text{H}$ 結合を形成した方が安定であるからの説明がある. すなわち, 現在考えられているダイヤモンドの形成機構は, 炭化水素系ガスの解離により生じたラジカルまたはイオンの基板表面での結合形成で, 原子状水素による sp^2 結合の除去による sp^3 結合の選択成長により成り立つと考えられている.

る.

しかし, 原子状水素が形成されるだけでは十分ではない. プラズマ分光分析の結果, 原子状水素の存在をしめす H_α (656nm), H_β (486nm), H_γ (434nm) のピークは気圧の減少に伴い大きくなり, H_α は0.1Torr付近で最大となるが, ダイヤモンドの形成条件は1 Torr以上である. 一般に気圧が低くなるほどイオンの発生の割合も増加し, 容易に加速されるイオンのようなエネルギーの高い粒子ではダイヤモンドもグラファイトと同時にエッチングされてしまうので上記に述べたような選択性が生じないのではないかと考えられる. また, 気圧の下限が高いことから, 電子衝突の効果により, 励起種の温度が典型的な非平衡プラズマ(0.1Torr以下)よりもかなり高くなっていることが必要であるとの見方もできる. (図

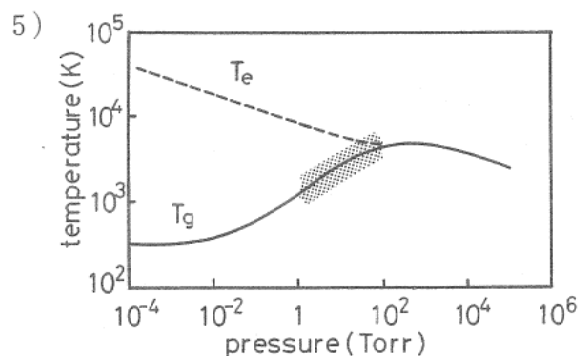


図5 気圧と電子温度(T_e) および励起種の温度(T_g) との関係. CVD法による良質の結晶ダイヤモンドは, 平衡プラズマに近いところで形成される.

本装置で高品質の結晶ダイヤモンド薄膜が形成されるのは、10Torr近傍である。この領域では、衝突の効果が大きい。すなわち、平均自由行程が短くなるため、水素分子を電離あるいは励起状態にさせるのに十分なエネルギーの電子は完全なサイクロトロン運動が出来なくなる。このような状態でも放電が磁場の影響下にあり、しかもE C R条件の位置に放電が形成されるのは、マイクロ波の吸収領域がこの付近に存在することを示している。簡単な計算によれば、マイクロ波の吸収に対応する複素屈折率の虚数部は、衝突の効果でブロードになってはいるがピークをもっている。したがって、E C R条件近傍の磁場はダイヤモンド形成に必要な比較的気圧の高い領域においてもプラズマを発生させるのに重要な役割を果していることがわかる。

今後の展望

結晶ダイヤモンドの気相合成が減圧下といっても比較的気圧の高い領域のプラズマで形成されることがわかってきたが、その理由は未だ不明である。しかし、問題点もある程度整理されてきている。形成反応は必要な励起種の密度に律速されており、本装置のような磁界とマイクロ波による高密度のプラズマはこの点で有利で

ある。さらに、電子衝突効果による励起種の運動エネルギーが通常の非平衡プラズマ以上に高いこと（励起種の温度が高いこと）も必要であろう。しかし、低圧下で存在確率の高い高速イオンあるいは高速中性原子といった桁違いに高い運動エネルギーをもつ粒子の存在は、むしろマイナスである。本装置のように広い気圧範囲において、高いプラズマ密度を大面積にて維持できる装置により、近い将来、薄膜ダイヤモンドの形成機構を解明できると信じている。

参考文献

- 1) 例えば、ニューダイヤモンド 1 (1985).
- 2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka : Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L183.
- 3) A. Sawabe and T. Inuzuka : Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 146.
- 4) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka : J. Mater. Sci. 17 (1982) 3106.
- 5) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka : J. Cryst. Growth 62 (1983) 642.
- 6) N. Fujimori, T. Imai and A. Doi : Vacuum 36 (1986) 99.
- 7) H. Kawarada, K.S. Mar and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1032.
- 8) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B.V. Deryaguin : J. Cryst. Growth 52 (1981) 219.