

CURRENT TOPICS (3)

ダイヤモンドの気相合成

佐藤 洋一郎・松本 精一郎・加茂 睦和・瀬高 信雄

無機材質研究所 〒305 茨城県新治郡桜村並木 1-1

(1984年1月11日 受理)

Vapor Deposition of Diamond

Yoichiro SATO, Seichiro MATSUMOTO, Mutsukazu KAMO and Nobuo SETAKA

National Institute for Research in Inorganic Materials

1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki, 305

(Received January 11, 1984)

Diamond synthesis under thermodynamic metastability has been shown to be feasible by vapor deposition using hydrocarbon-hydrogen mixed gases. Three different methods, i. e., modified CVD using a hot tungsten filament and plasma assisted vapor depositions using microwave (2,450 MHz) and rf (13.5 MHz) power are employed. Typical growth conditions are: methane concentration, ca. 1%; total pressure, 10-60 Torr; temperature, 700-1000°C. Diamond can be grown on diamond as well as on non-diamond substrates including Si, Mo, W, Ta, SiO₂, Al₂O₃ and BN. Structural identification of the deposits was performed by electron diffraction and Raman spectroscopy. Lattice spacings determined by RHEED agreed with those reported for diamond. X-ray diffraction pattern characteristic of diamond was observed for deposited films. Vapor-deposited diamond particles show well-defined morphology characteristic of diamond. They grow at a rate of 0.5-1 μm/hr. The particles are hard and readily give visible scratches on the surface of SiO₂, Al₂O₃, B and B₄C.

1. はじめに

熱力学的準安定域でのダイヤモンド合成の研究は、ダイヤモンド粉末を種結晶として用いた気相合成によるもの¹⁻³⁾、イオンビーム法⁴⁻⁶⁾、2つの希ガスイオンビームを利用した方法⁷⁾、レーザー蒸着とイオンビームの組合せ⁸⁾、プラズマ CVD 法⁹⁻¹⁴⁾など多岐にわたっている。なかでも、Derjaguin³⁾らはダイヤモンドを基板(種結晶)とした CVD による研究を長期間継続してきているが、1976年に、金や銅、シリコンなどのダイヤモンド以外の基板の上に、8面体をはじめとする明確な自形を示すダイヤモンド結晶が成長するという、興味ある報告¹⁵⁾を行なった。その後さらに、生成の様子、できた結晶の特徴の詳細を報告している¹⁶⁾。合成は閉鎖系での化学輸送法によっていること、熱的あるいは放電によって生成した原子状水素の存在がダイヤモンド生成に重要な役割を果たしていることなど、生成機構の議論を含めたものである。

我々は、気相法に着目し、密接に関連したダイヤモンド表面における酸素や水素の吸着、脱離に関する研究¹⁷⁾、ダイヤモンドの黒鉛化¹⁸⁾、炭素の同位体でラベルしたメタン(¹³CH₄)の熱分解による気相成長の実験¹⁹⁾など、いずれも粉末ダイヤモンドを用いた、ダイヤモンド基板への成長を中心に実験を進めてきた。最近いくつかの方法によって、ダイヤモンド以外の基板上にダイヤモンド結晶が成長することを示した²⁰⁻²²⁾。

本稿では、これらの研究結果をまとめ、合成法、構造の同定、成長の様子、生成ダイヤモンドの性質などについて報告する。我々の方法は開放系(フロー系)である点、Spitsyn¹⁶⁾らの方法と異なっているが、生成する結晶の形状、生成の様子などについてかなり多くの共通性が見られる。

尚、準安定域での合成のより広範な紹介は他の総説に示されている²⁴⁾。

2. 合成装置

合成に使用される装置の概念図を Fig. 1~3 に示す。Fig. 1 はタングステンの熱フィラメントを利用した方法^{20,21)} (以下「熱フィラメント法」と呼ぶ)である。反応室は 35mmφ の石英管より成り、中央部に石英ガラス製の基板支持皿がある。この支持皿の上約 10mm の位置にタングステン線のコイルが保持されている点がこの方法の特徴である。反応室の温度は電気炉による外部加熱によって制御される。反応は水素と炭化水素の混合ガスを減圧下で流しながら行なう。圧力は数 10 Torr 前後で行なうことが多く、排気には通常油回転ポンプが用いられる。反応中、タングステン・コイルを通電によって約 2000°C に保持する。反応室の温度は、支持皿下部に設けた熱電対によって測定する。反応室は 600~1000°C に保持されるが、支持皿上の基板の表面温度は、コイルからの熱放射によって、熱電対の指示温度よりも高いものと推定される。

マイクロ波を利用したプラズマ CVD の装置の概念図を Fig. 2 に示す。マイクロ波の周波数は 2,450 MHz で、通常 600 W 以下の出力で実験を行なう。発振器から出たマイクロ波は、反射波を吸収するためのアイソレータ、入射波、反射波の電力を監視するためのパワーモニタ、整合用のスリー・スタブ・チューナーを経て反応室に導かれる。反応室は 40mmφ の石英ガラス管製で、

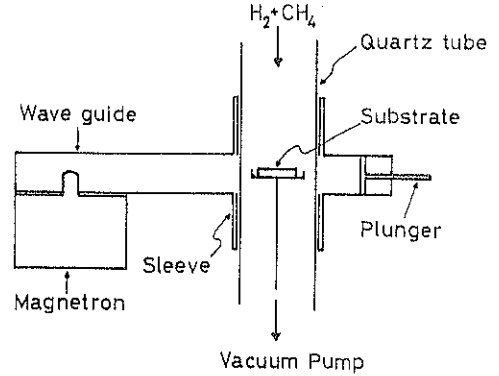


Fig. 2 Schematic diagram of the deposition system with microwave (2,450 MHz) power supply.

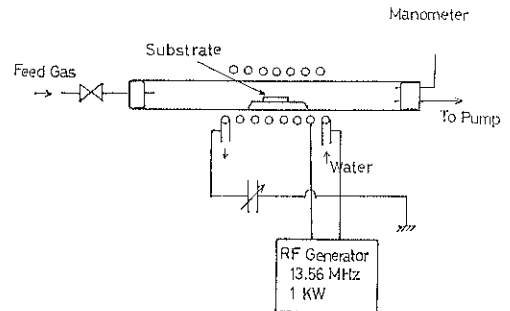


Fig. 3 Schematic drawing of the deposition chamber with rf (13.5 MHz) power supply.

この中心にプラズマが発生するように、プランジャー及びチューナーで調整する。簡単には、この反応室の中央部付近に基板を保持し、原料ガスを上方から下方へ流しながら反応を行なう。この方法で特に加熱装置を用いずに、基板を 600~1000°C に保持できる。

高周波 (13.5 MHz) を用いたプラズマ CVD の装置を Fig. 3 に示す²⁵⁾。ここにはワークコイルを用いた例を示した。反応管は前 2 例と同様 40mmφ の石英ガラス製で、プラズマの発生する中央部に基板を保持する。この場合も、補助的な加熱装置なしで基板温度を維持できる。

3. 合成条件

上記 3 種類の合成法については、実験条件の詳細には差異があるが、ダイヤモンドの生成する条件には共通性があるので、これらをまとめて述べる。

3.1 原料ガス

原料ガスとしては水素-メタン (CH₄) 混合系が代表的なものである。通常メタン濃度 1% 前後が最適濃度であり 0.1% 以下では成長速度は遅く、析出そのものが起き

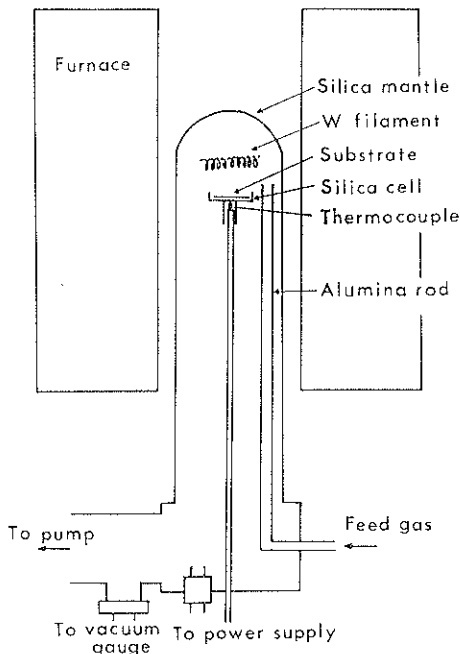


Fig. 1 Schematic diagram of the deposition chamber with tungsten filament.

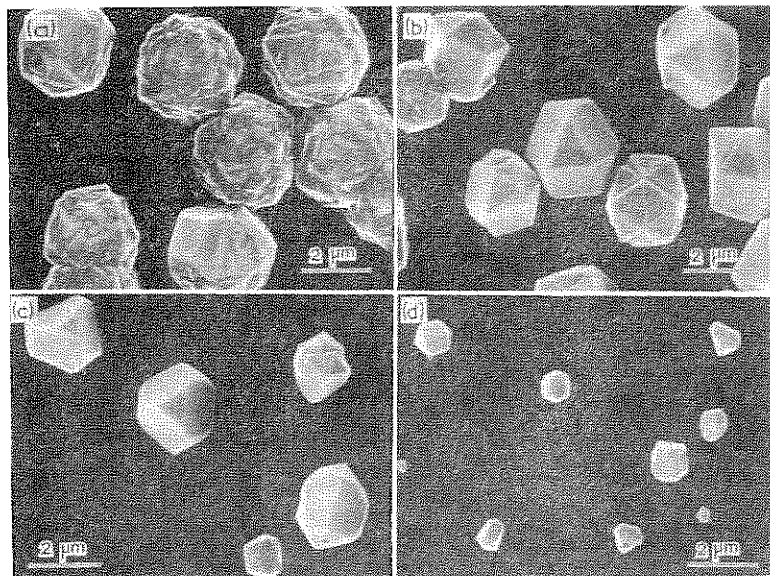


Fig. 4 Effect of methane concentration on diamond growth at 800°C under pressure of 36 Torr for 3 hr. Methane concentrations are: (a) 2%, (b) 1%, (c) 0.67% and (d) 0.5%.

難い。Fig. 4 に「熱フィラメント法」での濃度依存性を示す²⁰⁾。10% 程度の濃度以上では黒鉛構造をもつ炭素の析出が顕著である。濃度に関して、ダイヤモンド生成域と黒鉛生成域の境界は明瞭なものではなく、両者の共存する中間的領域が存在する。この領域で生成する「黒鉛」は、結晶性の低い、いわゆる無定形炭素と呼ばれるものに類似の構造的特徴をもっている。炭化水素としてはメタンのみでなく、2重結合をもったエチレン(C_2H_4)²⁰⁾、3重結合をもつアセチレン(C_2H_2)²⁶⁾を用いてもダイヤモンドが生成する。これは従来の CVD 法で、ダイヤモンドの成長にはメタン、エタン等の SP^3 混成軌道をもつパラフィン系炭化水素であることが必要とされていた^{1,2)} ことと対照的であり、生成機構と関連して重要な事実であろう。混合ガスの圧力は、数 10 Torr が最適という点もほぼ共通している。流量については、熱フィラメント法では数 ml/min²⁰⁾ (STP, 以下同様) が通常で、流量が増加すると黒鉛構造が現われる。一方、マイクロ波を用いたプラズマ CVD では数 ml/min ~ 数 100 ml/min の範囲で顕著な変化は認められていない。

3.2 基板の種類及び温度

基板の種類としてはダイヤモンドとダイヤモンド以外のものに大別できよう。ダイヤモンドに関しては(111)、(110)、(100)の3つの低指数面について成長が確認されている^{21,27,28)}。

Fig. 5 熱フィラメント法によって(111)面に成長した

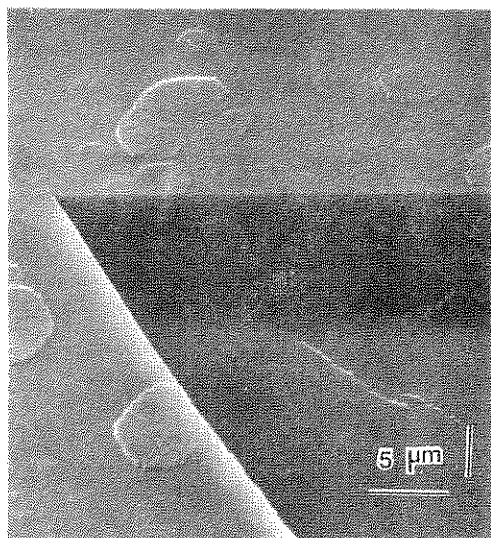


Fig. 5 Diamond layer grown on (111) face of natural diamond. Upper and lower left-hand sides are the grown layer of about 10 μm thickness.

ダイヤモンド膜の SEM 像を示す²¹⁾。ダイヤモンド以外の基板としては、単体としてモリブデン、タングステン、タンタル、銅、ジルコニウム、シリコン、黒鉛など、化合物としてはシリカガラス、サファイアなどの酸化物、窒化ホウ素などの窒化物基板上での成長が確認されている。モリブデン、タングステン、タンタル、シリコンなどでは炭化物が生成する。鉄、ニッケル、コバル

トはやゝ異なった挙動を示す。例えば、熱フィラメント法では、他の基板でダイヤモンドが生成する条件下でも、ニッケル基板には先ず黒鉛層が生成し、その上にダイヤモンド粒子が析出する²⁶⁾。基板温度に関しては700~1000°Cの範囲で、明確な自形とダイヤモンド構造をもつ結晶が得られる。この点は、他の多くのプラズマCVD、イオンビーム法での基板温度が300°C以下であるのと対照的である。Spitsynら¹⁶⁾は高温の限界が1200~1300°Cにあるとしている。

3.3 成長速度及び核発生の密度

成長速度は条件によって異なるが、最大数 $\mu\text{m/hr}$ で、熱フィラメント法よりはプラズマCVDの方が一般にはやい。結晶性の良いダイヤモンドが生成する場合の速度は通常 $0.5\sim 1\mu\text{m/hr}$ である。核発生の密度は、反応条件、基板の種類、基板の表面処理などに依存する。例えば、シリコンウェハの場合、市販品を酸や有機溶媒で洗条して用いた場合には、密度は低く、多くは独立の粒子として成長し、キズやふちの部分に粒子の密集が観察される。膜状ダイヤモンドを得るためには、研磨材で表面を荒らすことが、一つの有効な方法である。最大密度として約 10^8 個/ cm^2 と報告されているが¹⁶⁾、我々の場合もほぼ同様である。ダイヤモンドを基板とした場合には、常に膜状の成長が起こるが、メタン濃度が高い場合や基板温度が低い場合には単結晶膜とならず、多結晶化する傾向がある²⁷⁾。

4. 析出物の構造的同定

生成物がダイヤモンドであるか否かを検証するための手段として、電子回折法、ラマン分光法、X線回折法を用いた。電子回折は主として電子顕微鏡を用いた RHEED によっているが、結果を Table 1 に示す。高指数までの回折線が観測され、面間隔は報告値と良い一致を示す。(222) に対応する回折線は多重反射によるものと考えられる。Fig. 6 にシリコンを基板とした試料のラマンスペクトルを示す。基板として用いたシリコンのラ

Table 1 Comparison of observed interlayer spacings with reported values.

Observed		Reported (ASTM 6-675, Diamond)		
d (Å)	I	d (Å)	I/I_1	hkl
2.06	s	2.06	100	111
1.26	s	1.261	25	220
1.08	s	1.0754	16	311
1.03	w	—	—	222
0.89 ₂	w	0.8916	8	400
0.81 ₈	m	0.8182	16	331
0.727	m	0.7280*	—	422
0.685	m	0.6864*	—	511, 333
0.633	w	0.6305*	—	440
0.603	m	0.6029*	—	531

* Calculated from the reported value of $a_0=3.5667$ Å.

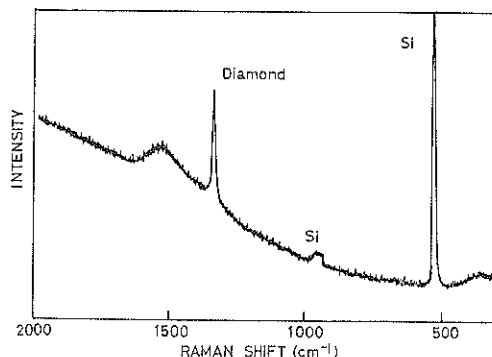


Fig. 6 Raman spectrum of diamond deposited on silicon substrate.

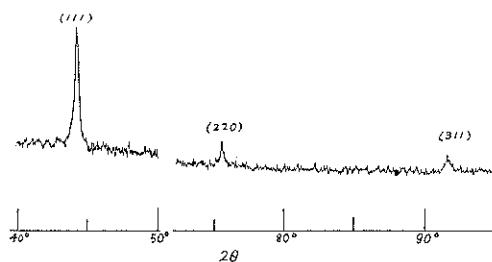


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of diamond film deposited on silicon.

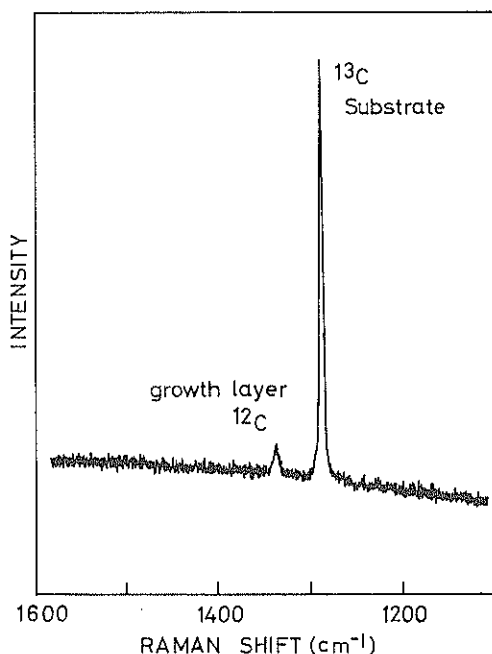


Fig. 8 Raman spectrum which shows the grown layer (^{12}C) on diamond substrate (^{13}C).

マン線と、 1334 cm^{-1} のダイヤモンドのラマン線が明瞭に観測され、電子回折の結果を支持している。Fig. 7 には、厚さ約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の膜状試料の X 線回折像を示す。(111), (220), (311) に対応する回折線が認められる。ラマンスペクトルからはさらに共存する無定形炭素についての知見が得られるが、これについては後述する。

以上はダイヤモンド以外の物質を基板とした場合であるが、ダイヤモンド基板の場合には、基板と成長層は同一構造なので、2つを識別するために、格子振動の同位体シフトを利用した。これは以前、CVD の実験¹⁹⁾に導入したものである。ここでは、炭素の同位体 ^{13}C から成るダイヤモンドを高圧法で合成し、これを基板として用いた。約 0.5 mm の ^{13}C から成る単結晶をマイクロ波プラズマ中で 10 時間反応させて得た試料のラマンスペクトルが Fig. 8 である²⁰⁾。低波数側の強いピークが種結晶 (^{13}C) のラマン線で、高波数側の低いピークが反応によって成長したダイヤモンド (^{12}C) のラマン線である。これは、ダイヤモンド基板上での成長についての明確な検証と言えよう。

5. 生成したダイヤモンドの性質及び成長の様子

5.1 結晶の形状と合成条件

「熱フィラメント法」の例に示したように、メタン濃度 $0.5\sim 1\%$ では形状の明確な、即ち自形をもった結晶粒子が生成するのに対し、濃度の増加に伴い、1つの粒子は多結晶化し、形状も多面体から球状へと変化する。このような変化は、後述のように無定形炭素の生成と対応している。自形を示す濃度域で、温度を変えた場合、低温では、相対的に (111) 面が、高温では (100) 面が出現する頻度が高くなる。また、各粒子は完全な多面体ではなく、多面体のほぼ中心を通る面を基板に接した形、即ち多面体のほぼ半分の形状をもっている。8 面体、6～8 面体に対応する粒子の他、双晶、特に多重双晶が多く見出されるのも、気相から成長するダイヤモンドの特徴である^{16,20-22)}。この多重双晶の起源は²³⁾、成長の根本に関わるものとして興味深い。発達する面、多重双晶の出現も Spitsyn ら¹⁶⁾の報告と符号する。

5.2 ラマンスペクトル

ラマン分光法は、電子回折法や X 線回折法では検出困難な「無定形炭素」の存在を知る上で有用な方法である。この無定形炭素は、基本構造として黒鉛構造を含む欠陥の多いもので、固有のラマン線を示す。Fig. 9 は観測されるラマンスペクトルから代表的な例を選んで示したものである。Fig. 10 (a) のような形状のはっきりした粒子の場合には、Fig. 9, A) あるいは B) のように

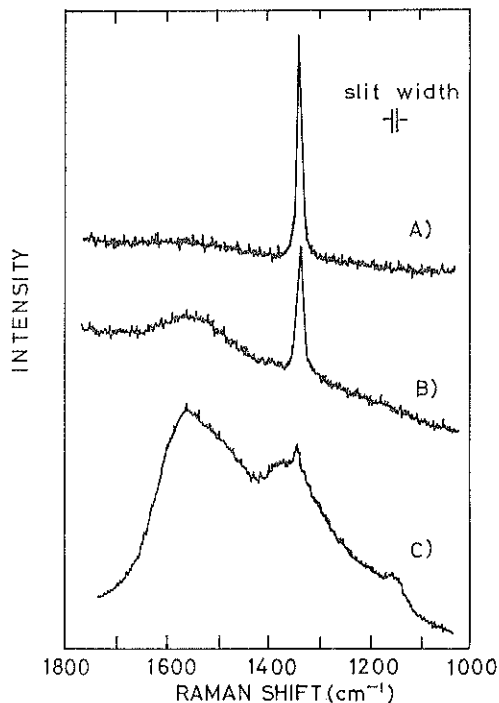


Fig. 9 Three typical Raman spectra of as-deposited specimens.

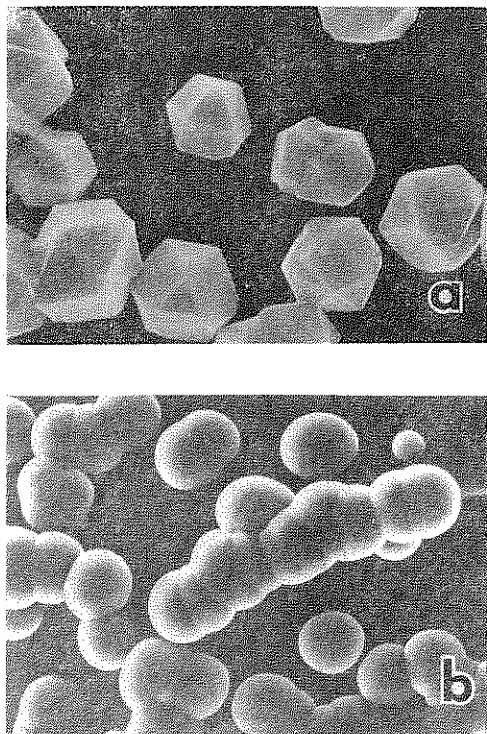


Fig. 10 Diamond particles of $3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ deposited on silicon. polyhedral particles (a) and spherical particles (b).

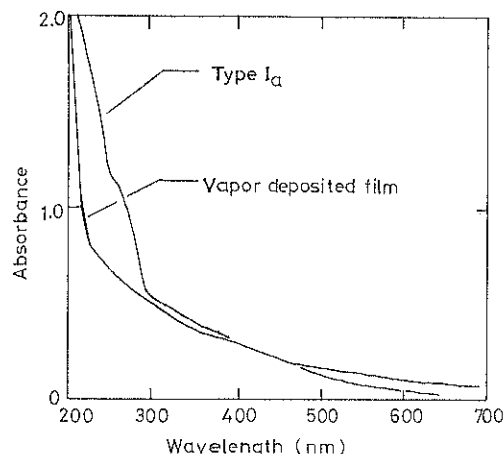


Fig. 11 Absorption spectra of type Ia natural diamond (15 μm thick) and diamond film (10 μm thick) deposited on silica glass.

1334 cm^{-1} に鋭く明瞭なラマン線が観測される。B) では、帰属の明らかなラマン線 ($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$) が見られる。Fig. 10. (b) のように高濃度で生成する球状粒子では C) のようなスペクトルが見られ、これはダイヤモンドのラマン線と、極めて巾の広い 2 本のラマン線から成る無定形炭素のものとの重ね合せと見なすことができる。A)–C) いずれのスペクトルを示す試料も、ダイヤモンドのラマン線が明瞭に観測されるが、電子回折では「無定形炭素」の存在は明らかではない。ラマン線の線巾は、天然や高圧法で合成されたものに比べ、2–3 倍の値をもつことが多く^{29,30)}、気相合成ダイヤモンドの結晶の不完全性が他の場合に比べてやや高いことを示している。

5.3 光吸収スペクトル

吸収スペクトル、特に紫外部と赤外部の吸収は窒素不純物の濃度との関係で興味を持たれる。Fig. 11 は石英ガラス上に成長したダイヤモンド膜と天然の I 型ダイヤモンドの薄片の紫外、可視吸収スペクトルを比較したものである。気相法で合成されたダイヤモンドの吸収端は約 225 nm にあり、窒素濃度の低い II 型のものに類似している³¹⁾。赤外吸収²⁸⁾についても、窒素不純物の存在を示す吸収は見出されていない。

5.4 その他の性質

得られた試料は極めて硬く、硬度の測定には困難が伴うが、微小ビッカース硬度 7000 kg/mm^2 以上と推定される²¹⁾。石英ガラス、サファイア、ホウ素、炭化ホウ素に、肉眼で容易に確認できるキズをつけることができる。電気抵抗値としては、比抵抗 $10^9 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ を得ている。これは天然のものに比してかなり低い、表面伝導の影響を受けている可能性があり、今後さらに検討を

要する。また、化学的に安定で、弗酸、王水等に対して耐食性を示す。熱伝導率の値は得られていない。

6. ダイヤモンドの生成機構

ダイヤモンド生成機構の詳細はまだ明らかにされていないが、それに関わる化学的側面について簡単に紹介したい。

Spitsyn ら¹⁶⁾は原子状水素の存在がダイヤモンド生成に重要であると指摘している。即ち原子状水素が、炭素の化学結合様式をダイヤモンドにおける SP^3 混成軌道に制御するために働いているという考え方である。一方、Angus²⁷⁾ らは、高温で水素と黒鉛及びダイヤモンドの反応をしらべ、黒鉛の方がはるかにやくエッチングを受けることを見出した。彼らはこの反応を利用して、熱分解によって析出したものから、黒鉛構造のものを選択的に除去するための操作“cleaning”を行なっている。このように水素、あるいは原子状水素の働きが構造選択反応の要になっているという考え方は、有機化学的な立場からは理解し易いように思われる。

一方、通常の純粋な加熱反応によるメタンからの炭素原子の析出（ダイヤモンドや黒鉛以外の基板への析出）は 1000°C 以下ではかなり遅い。最大数 $\mu\text{m/hr}$ の析出速度を得るためには、炭素原子の析出反応を促進する機構が働いているものと考えてのが妥当であろう。

機構の解明は大別して 1) 気相中の炭化水素および水素の反応（熱フィラメント法では熱フィラメントとの接触による反応を含む）、2) ダイヤモンド表面における炭素原子および水素原子の吸着、脱離とそれに関連した表面構造の変化、3) ダイヤモンドの核発生、の 3 つの面から検討される必要がある。特に 2)、3) については表面科学的手法に期するところが大きい。

7. あとがき

比較的簡単な方法でダイヤモンド合成ができることにより、素姓のはっきりしたダイヤモンドを自ら供給することの自由度が増し、ダイヤモンドのもつ性質についての基礎的研究が進展し、ダイヤモンドの材料としての価値がさらに見直されるのではなかろうか。また膜状、繊維状などの形態上の多様化、あるいは不純物制御などによって、これまで可能性として考えられていた応用がより現実的なものとなりつつある。

文 献

- 1) W. G. Eversole: U. S. patent No. 3, 030, 187 and No. 3, 030, 188 Apr. 17, 1962.
- 2) J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko: J. Appl. Phys. **39** (1968) 2915; S. P. Chauhan, J. C.

- Angus and N.C. Gardner: *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4746.
- 3) B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, B. V. Spitzin, V. A. Ryabov and A. V. Lavrentyev: *J. Cryst. Growth* **2** (1968) 380; B. V. Derjaguin and D. B. Fedoseev: *Sci. Am.* **233** (1975) 102.
 - 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) J. H. Freeman, W. Temple and G. A. Gard: *Nature* **275** (1978) 635.
 - 7) G. Gautherin and C. Weissmantel: *Thin Solid Films* **50** (1978) 135; C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H.-J. Erler, H.-J. Hinnenberg, S. Klose, W. Nowick and G. Reisse: *Thin Solid Films* **72** (1980) 19.
 - 8) Fujimori, T. Kasai and T. Inamura: *Thin Solid Films* **92** (1982) 71; 藤森: *真空* **23** (1980) 333.
 - 9) L. Holland and S. M. Ojha: *Thin Solid Films* **58** (1979) 107.
 - 10) D. S. Whitmell and R. Williamson: *Thin Solid Films* **35** (1976) 255.
 - 11) H. Vora and T. J. Moravec: *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 6151; T. J. Moravec and J. C. Lee: *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (1982) 338.
 - 12) M. Sokolowski, A. Sokolowska, B. Gokieli, A. Michalski, A. Rusek and Z. Romanowski: *J. Cryst. Growth* **47** (1979) 421.
 - 13) R. Mania, L. Stobierski and R. Pampuch: *Cryst. Res. Technol.* **16** (1981) 785.
 - 14) 毛利, 熊田, 難波: *表面科学* **3** (1982) 75; T. Mōri and T. Namba: *J. Vac. Sci. Technol.* **A1** (1983) 23.
 - 15) B. V. Derjaguin, B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, A. A. Klochov, A. E. Gorodetskii and A. V. Smol'yaninov: *Sov. Phys. Dokl.* **21** (1976) 676.
 - [*Dokl. Akad. Nauk SSSR* **231** (1976) 333].
 - 16) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Deryaguin: *J. Cryst. Growth* **52** (1981) 219.
 - 17) S. Matsumoto, H. Kanda, Y. Sato and N. Setaka: *Carbon* **15** (1977) 299; S. Matsumoto and N. Setaka: *Carbon* **17** (1979) 485; S. Matsumoto, Y. Sato and N. Setaka: *Carbon* **19** (1981) 234.
 - 18) 佐藤, 加茂: *表面* **19** (1981) 24.
 - 19) 佐藤, 加茂, 神田, 瀬高: *表面科学*, **1** (1980) 60.
 - 20) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (1982) L183; S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka: *J. Mat. Sci.* **17** (1982) 3106.
 - 21) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, J. Tanaka and N. Setaka: *Proc. 7th Intern. Conf. Vac. Metallur.* 1982, p. 386.
 - 22) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: *J. Cryst. Growth* **62** (1983) 642.
 - 23) S. Matsumoto and Y. Matsui: *J. Mater. Sci.* **18** (1983) 1785.
 - 24) 瀬高: *化学と工業* **34** (1981) 99; 舩塚 **24** (1982) 412; 瀬高, 松本, 加茂, 佐藤: *応用物理* **52** (1983) 29.
 - 25) 松本, 瀬高: *窯業協会 58 年年会予稿集* (1983) p. 125.
 - 26) 松本, 泉, 堤, 佐藤, 瀬高: *日本結晶成長学会誌* **9** (1982) 58.
 - 27) 加茂, 佐藤, 瀬高: *第 21 回窯業基礎討論会要旨集* (1983) p. 86.
 - 28) 加茂, 佐藤, 瀬高: *第 30 回応用物理学関係連合講演会予稿集* (1983) p. 215.
 - 29) 佐藤, 加茂, 松本, 神田, 瀬高: *第 43 回応用物理学学会学術講演会予稿集* (1982) p. 529.
 - 30) 佐藤, 松本, 加茂, 瀬高: *第 27 回人工鉱物討論会要旨集* (1982) p. 35.
 - 31) 佐藤, 松本, 加茂, 瀬高: *第 21 回窯業基礎討論会要旨集* (1983) p. 85.