

材料別実例 (3)

人 工 ダ イ ヤ モ ン ド 膜

小 間 篤

東京大学理学部化学教室 〒113 文京区本郷 7-3-1

(1986 年 7 月 11 日受理)

Synthetic diamond-like Carbon Films

Atushi KOMA

Department of Chemistry, University of Tokyo
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received July 11, 1986)

Recently many efforts have been devoted to preparing diamond-like carbon films. The obtained films are transparent, insulating and as hard as diamond, but no good characterization method has been available to show they are truly diamond-like films. It is shown in the following that low-energy electron energy loss spectroscopy shows promise as a method of characterizing the diamond-like films.

1. はじめに

最近プラズマ CVD 法, イオンビーム蒸着法などにより, 種々の基板物質上に人工ダイヤモンド膜をコーティングする技術が開発されつつある。しかしながら出来た膜が本当にダイヤモンド状になっているのかを調べる適切な評価手法が存在しないために, 開発の大きな障害になっていた。我々はエネルギー損失分光法及びオージェ電子分光法を評価手法として応用することを試み, 十分な成果を得た。以下では, この手法を中心に, 人工ダイヤモンド膜の評価手法について解説する。

炭素には, よく知られているように, ダイヤモンドとグラファイトの 2 つの同素体があるが, 更にそれぞれには結晶質のものと非晶質のものが存在する。ダイヤモンドは sp^3 結合を持ち, グラファイトは sp^2 結合を持つので, 非晶質ダイヤモンドおよび非晶質グラファイトは, それぞれ sp^3 および sp^2 結合が無秩序に並んだ構造を持つ。後者は, 通常 glassy carbon と呼ばれ, すず等がこれにあたる。前者は通常は存在せず, ある条件下で作られた炭素薄膜中のみ存在する。種々の方法によって作成される炭素薄膜は, 上述のいずれかの形態構造を持つが, それが良質のダイヤモンド薄膜であるかどうか評価するには, これらの炭素形態の違いを明確に区別できる方法があればよいことになる。評価手法には, 大きく分けると, 3 種類考えられる。その第一は, 原子配列の模

様を回折によって調べる方法である。第二の方法は, 原子配列の違いにより, 原子振動の模様が異なることを利用するもので, 赤外分光法やラマン分光法がこれに該当する。第三の方法は, 電子構造の違いを利用するもので, 種々の電子分光法がこれに含まれる。

2. 回折によるダイヤモンド薄膜の評価

回折法には, X 線回折法と電子線回折法とがある。X 線回折法は比較的厚い試料でないと使えない。数千 Å 以下の薄い試料の場合は, 電子線回折法を用いる。電子線回折法には, 透過型と反射型がある。透過型の方が微小な領域の構造を精密に測定できる利点を持つが, 薄膜試料を基板から剝し, かつ試料が厚い場合は 1000 Å 程度にまで薄くしなければならない欠点を持つので, 反射型の方がよく用いられる。なお, 多結晶ダイヤモンドと多結晶グラファイトの電子線回折パターンはよく似ているので, 解析の際に十分な注意が必要である¹⁾。また当然のことながら, 試料が非晶質の場合は, 回折パターンは現れないので, 回折法によって, sp^3 結合の非晶質か sp^2 結合の非晶質かは知ることはいできない。

3. 原子振動スペクトル測定によるダイヤモンド薄膜の評価

ダイヤモンドとグラファイト中の炭素原子の振動周波数の違いにより, ラマン分光スペクトルに差が現れる。

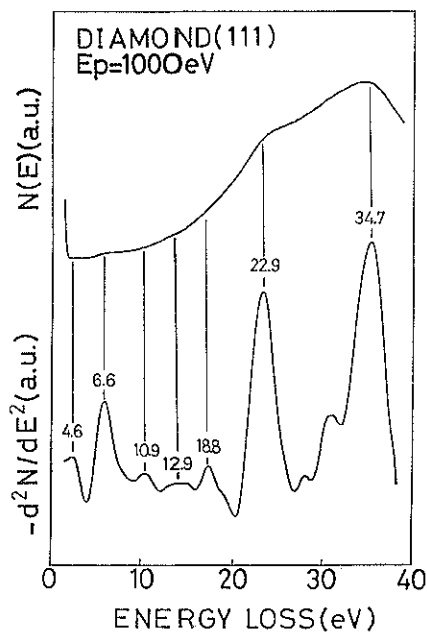


Fig. 3 Electron energy loss spectra of a single crystal of diamond in the valence electron excitation region.

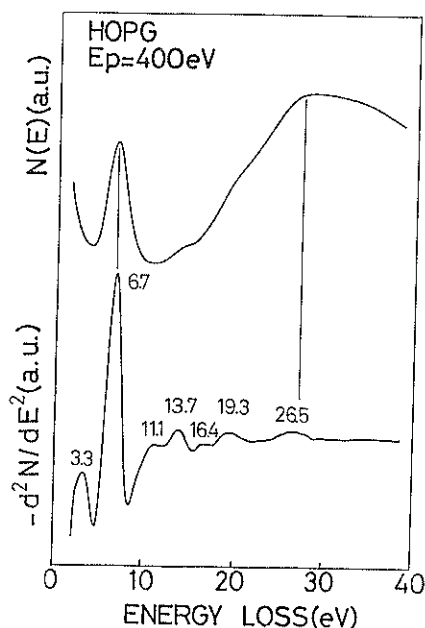


Fig. 4 Electron energy loss spectra of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) in the valence electron excitation region.

のものを用い、分析エネルギーを高くしてもエネルギー分解能を一定に保てるようにした結果、入射電子エネルギーを上げて、プロービング深さを深くして表面の汚れ

に影響を受けないスペクトルの測定が可能となり解決された。

4.2 測定結果

ダイヤモンドコーティング膜の測定に先立ち、標準となるダイヤモンド単結晶(111)面およびC軸のそろった熱分解黒鉛(HOPG)のC面のオーギュース並びにエネルギー損失スペクトルを測定した。Fig. 3 および Fig. 4 はそれぞれダイヤモンドと HOPG の価電子励起スペクトルである。ダイヤモンドの特徴は 22.9 eV および 34.7 eV 付近に表面およびバルクのプラズモン励起の

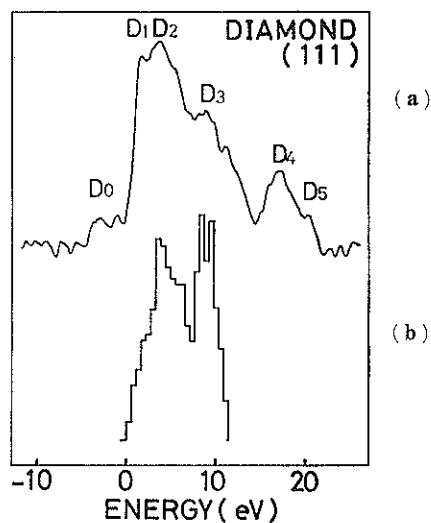


Fig. 5 Electron energy loss spectra of a single crystal of diamond in the C (1s) core electron excitation region.

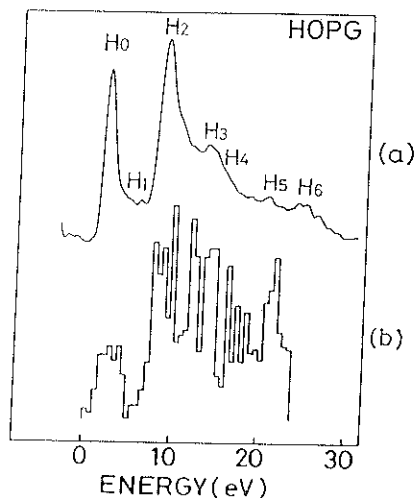


Fig. 6 Electron energy loss spectra of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) in the C (1s) core electron excitation region.

大きなピークが見られる点であり、HOPG の特徴は 6.7 eV 付近に π 電子によるプラズモン励起の鋭いピークが、また 26.5 eV 付近にバルク・プラズモン励起による大きなピークが現れる点である。

Fig. 5(a) はダイヤモンド単結晶の C (1s) 内殻準位から伝導体への電子励起によるエネルギー損失スペクトルを示す⁶⁾。内殻準位のエネルギー巾は極めて狭いため得られるスペクトルは伝導体構造を反映すると思われるが、実際図(b)に示す Painter らによるダイヤモンドの伝導帯の状態密度の理論計算⁶⁾によく合う。Fig. 6(a) は HOPG の C (1s) 内殻電子励起スペクトルであるが⁶⁾、(b)に示す Willis らによるグラファイトの伝導帯の状態密度の理論計算⁷⁾によく合う。Fig. 5 と Fig. 6 を比較すると伝導帯構造の違いにより、ダイヤモンドとグラファイトの内殻電子励起スペクトルの形は大きく異なり、ダイヤモンド膜の評価を行なうのに C (1s) 内殻電子励起スペクトルを測定することが極めて有効であることを示している。

Fig. 7 および Fig. 8 はプラズマ CVD 法およびイオンビーム蒸着 (IBD) 法により作製したダイヤモンド膜の価電子および内殻電子励起スペクトルを測定し、ダイヤモンド単結晶、HOPG 及び非晶質カーボン (東海カーボン製 GC-30) のそれと比較したものである。プラズマ CVD 法で作製したダイヤモンド膜の価電子励起スペクトルには 7 eV 付近の鋭いピークは見られず、また表面およびバルクプラズモン励起によるピークはダイヤモンド単結晶のそれに完全に一致している。更に内殻電子励起スペクトルでは、グラファイト及び非晶質カーボンで見られる 285 eV 付近のピークは見られず 295 eV 並びに 305 eV 付近を中心とした巾の広いピークが観測されピークの位置および形は、ダイヤモンド単結晶のそれに非常によく一致する。したがってプラズマ CVD 法で作成したダイヤモンド膜は、単結晶ダイヤモンドに極めて良く似た電子構造を持つ良質のダイヤモンドになっている。一方 IBD 法で作製したダイヤモンド膜は、価電子励起領域及び内殻電子領域ともスペクトルの形は単結晶ダイヤモンドと非晶質カーボンの混ざった形をしておりダイヤモンドと非晶質カーボンの混ざったものになっているように思われる。

Fig. 9 はプラズマ CVD 法で作成した試料のオージェスペクトルをダイヤモンド単結晶、HOPG、非晶質カーボンのそれと比較したものである。エネルギー損失分光法ほど十分ではないがオージェ電子分光でもダイヤモンドとグラファイトの差を区別することが可能であり、オージェスペクトルからもプラズマ CVD 法で作製した試料が良質のダイヤモンドになっていることを示してい

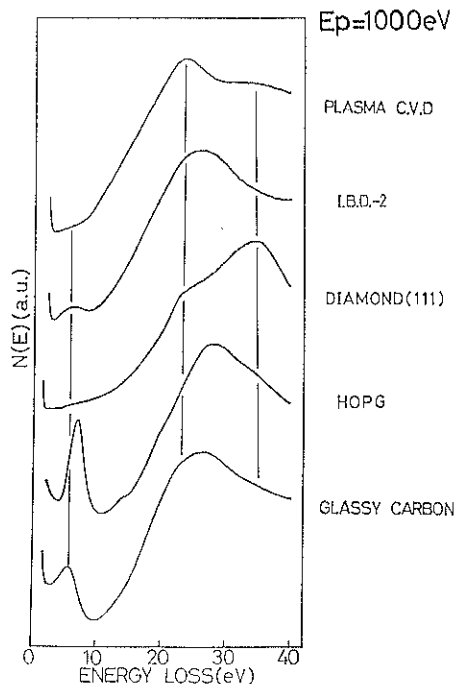


Fig. 7 Electron energy loss spectra of diamond-like films in the valence electron excitation region.

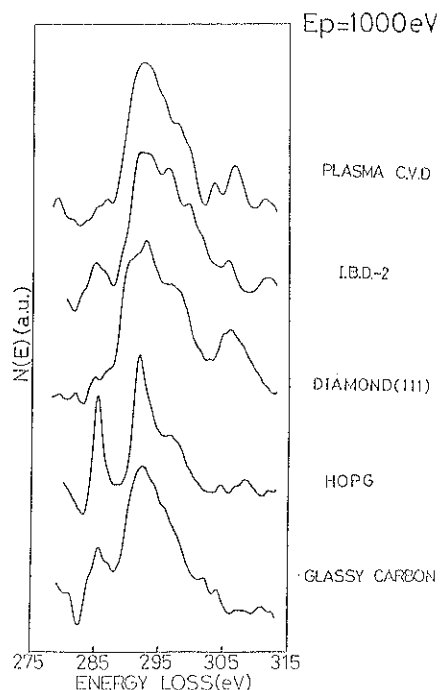


Fig. 8 Electron energy loss spectra of diamond-like films in the C (1s) core electron excitation region.

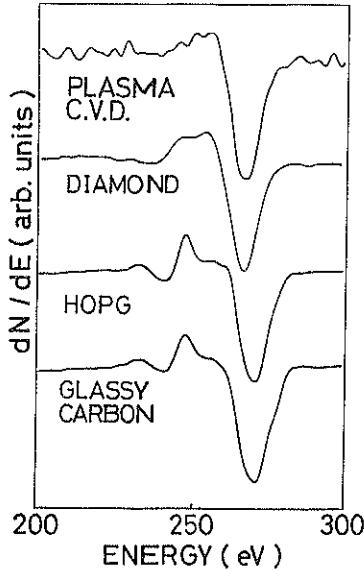


Fig. 9 Auger spectra of diamond-like films.

る。

4.3 考 察

エネルギー損失分光スペクトルの詳しい測定からプラズマ CVD 法で作製した試料は、ダイヤモンドであることが明確になった。この事はオージェ電子分光並びに電子線回折の測定からも確認された。IBD 法で得た試料は必ずしも良質のダイヤモンドにはなっていなかった。

この差が成長条件のどのような所に起因するか考察を加えるとプラズマ CVD 法では水素分圧が極めて高い ($H_2: CH_4=10:1$) ことに起因すると思われる。単結晶ダイヤモンド表面にグラファイト層が付着した場合、水素特に原子状水素の雰囲気下で $600^\circ C$ 以上の高温にすると、表面のグラファイト層が完全に除去されることが見出されているので、 H_2 と CH_4 のプラズマ下で原子状水素が生成され、これが膜中のグラファイト (ないし非晶質カーボン) 部を除去しながら成長し、ダイヤモンドのみが膜中に残って、良質のダイヤモンド膜ができ

ると考えられる。

5. ま と め

以上、人工ダイヤモンド膜を評価する手法について述べてきた。特に、高感度エネルギー損失分光法は、グラファイト、非晶質カーボン及びダイヤモンドを極めて明瞭に区別することができ、また超薄膜試料でも厚い試料でもそのまま測定できる点で、人工ダイヤモンド膜を評価する手法として特に優れている。定量性に関しては未だ改善の余地があり、今後 sp^2 結合と sp^3 結合の部分の構成比を種々変えた標準試料が作成できれば、定量性は大幅に改善されると思われる。また、試料中に水素が残留している試料については、3章で述べた高分解能赤外吸収により、 sp^1 結合、 sp^2 結合及び sp^3 結合の構成比に関する定量測定が可能である。ここで述べた評価手法の確立により、人工ダイヤモンド膜のコーティング技術が今後一層進展することを期待したい。

なお電子分光測定に使用したダイヤモンド状カーボン膜試料は住友電気(株)で作製されたものであり、同試料を提供して下さった土居 陽、藤森直治両氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L183 (1982).
- 2) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka: J. Mater. Sci. **17**, 3106 (1982).
- 3) B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl: Solid State Commun. **48**, 105 (1983).
- 4) A. Koma and K. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, L173 (1983).
- 5) A. Koma and K. Miki: Appl. Phys. **A34**, 35 (1984).
- 6) G. S. Painter, D. E. Ellis and A. R. Lubinsky: Phys. Rev. **B4**, 3610 (1971).
- 7) R. F. Willis, B. Fitton and G. S. Painter: Phys. Rev. **B9**, 1926 (1974).