

熱フィラメント CVD 法によるダイヤモンドの気相合成

小城左臣 福澤剛 本田 晃一

Synthesis of Diamond from Gas Phase by Hot Filament CVD
Sukeomi OGI, Tsuyoshi FUKUZAWA and Koichi HONDA

Abstract

The purpose of this study is to investigate the morphology of diamond deposited in a hot filament CVD (Chemical Vapor Deposition) system. The experiments were carried out, varying the conditions such as the distance between a filament and a substrate, the filament temperature, material gases, and the gas flow rate. Tetrapod-shaped diamond crystals were synthesized when the distance was smaller than 1mm. Material gas was changed to methane in order to make sure whether the tetrapod-shaped diamond is deposited for non-alcoholic materials. The distance is important in terms of the radicals produced by the hot filament, the substrate temperature and so on. The setting position of the substrate was changed to keep the distance between the filament and substrate constant. Diamond crystals were epitaxially grown in this case.

Keywords: diamond, morphology, hot filament CVD, tetrapod

1. はじめに

ダイヤモンドはいくつもの優れた物理的特性を持っているが、その中で最も電気的に関心のある特性としては、第4族の炭素から構成されているため不純物を添加することによって半導体となりうることである。この半導体としての応用を考える際、エピタキシャル成長した大面積のダイヤモンドが必要となる。

本研究室では、これまで熱フィラメント法を用いた気相合成の実験を行ってきた。エチルアルコールを原料ガスとして用いた場合、図1に示すように、テトラポッド型のダイヤモンドが合成され、100面が選択的に成長する場合があることが観測された。このようなテトラポッド型の形状をしたダイヤモンドは、これまで報告されていない。

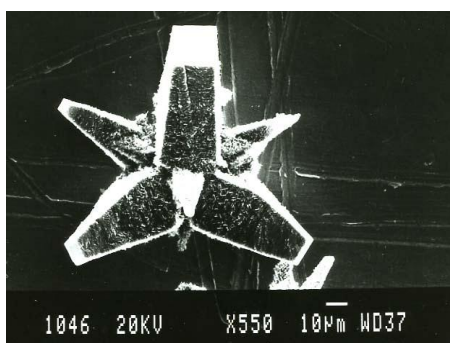


図1 テトラポッド型ダイヤモンド結晶

また、図2に示すように、このテトラポッド型ダイヤモンドが合成されるとき、この近傍に100µm四方の面積をもつダイヤモンドも合成される。さらに、ダイヤモンドが長さ方向に成長するにつれ、先端の100面が広がる場合もあることが分かった。これらの成長形態は、将来ダイヤモンドを半導体として利用する上で好まし

い成長形態である。¹⁾⁻⁹⁾



図2 テトラポッド型ダイヤモンドと大面積ダイヤモンド粒子

しかしながら、これらのダイヤモンドが合成されるとき、フィラメントの状況は、熱により変形し、基板に非常に近くなっていた。そのため、フィラメント—基板間距離がはじめの設定値より大きくずれ、実際の距離は不明であった。また、アルコールの供給は、水素をアルコール中でバブリングする方法で行ったため、濃度を正確に評価できなかった。そこで、流量が制御しやすい気体のメタンやブタン等を原料ガスとして実験を行い、結晶形態がどのように変化するかについての研究を行った。この際、フィラメントと基板間距離を一定に保つ方法の確立が重要であり、これらの改善の結果についても報告する。

2. 実験装置および実験方法

図3に、実験装置の概略図を示す。合成容器は直径30cmのステンレス製で、光学的な観測を可能にするため、側面にはのぞき窓が設置されている。装置底部に電流導

入端子を設置し、これを通して通電する。この導入端子の上部に、銅電極が取り付けられている。銅電極の構造は、電流導入端子を通す穴の部分と、それにより先端部分まで続くスリットから構成される。この穴と先端部分との間にネジ穴を設け、このネジを締め付けることにより、電流導入端子と銅電極の接触を保つ。

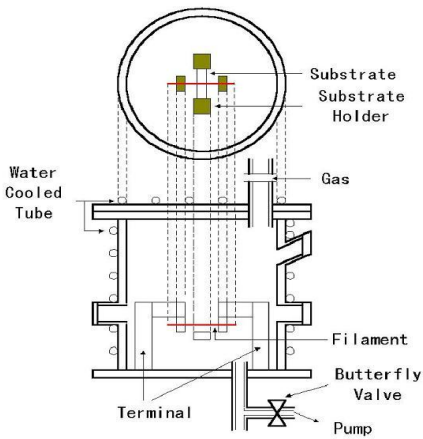
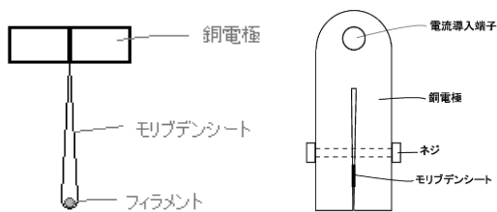


図 3 合成容器概略図

フィラメントと銅電極との通電は、モリブデンのシートで、タングステンフィラメントを挟み、先端部を銅電極のスリット部に挟む。さらに、銅電極のネジを締め付けることで、モリブデンとタングステンフィラメントとの電氣的接触を保つ。以上のことを、図 4 に示す。基板はこれまでフィラメントの下側に 90°ずらした形で水平に設置していたが、基板をフィラメントの側面側に垂直に設置するための装置を製作した。



(a) 銅電極正面 (b) 銅電極上面
図 4 フィラメント設置概略図

電源の最大出力は DC 電圧 60[V], 電流 100[A] である。実験手順はまず、サンドペーパーで傷つけ処理を行った基板を設置する。そして、装置内を $2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-2}$ [Torr] まで排気し、原料となる炭化水素と水素の混合気体を設定値まで封入する。装置内の気圧が設定値まで達したら、フィラメントに電流を流し、光高温計で測定しながらフィラメント温度を上昇させる。フィラメント温度が設定値になったら、その後は装置内気圧、フィラメント温度を一定に保ちながら、2 時間合成する。

次に、フィラメント設置法について説明する。従来は図 5 のように基板の上方にフィラメントを設置していた。この方法だと、フィラメントが変形したとき、図 4 に示すような構造なので下方へ

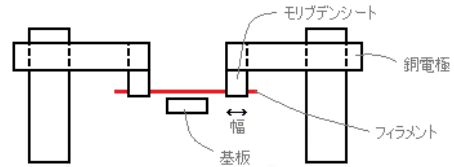


図 5 従来の設置法

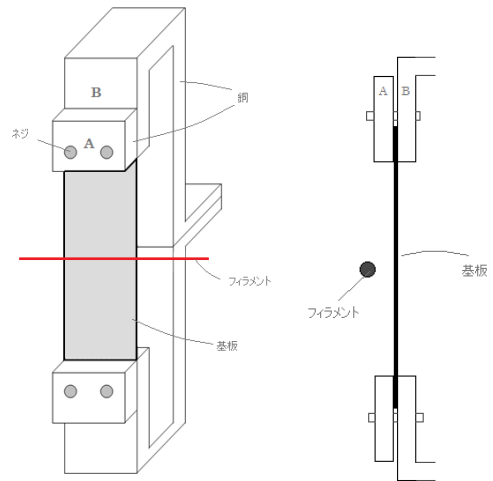


図 6 新設置法(縦置き型)

変形し、フィラメント—基板間距離が変わってしまう。そこで、図 6 に示すように、基板を立て型に置き、フィラメントが下方へ変形してもフィラメント—基板間距離が変動しないように改良した。

また、フィラメントと基板間距離についても自由に調整できるように設計した。上下に湾曲するフィラメントに対し、基板も縦方向に設置することで、フィラメントと基板間の距離はほぼ一定となり、距離がダイヤモンド合成に及ぼす影響について考察することが可能となった。

基板には、サンドペーパーで傷つけ処理したモリブデンを使用した。

3. 実験結果

実験は、表 1 に示すようなパラメータ領域で行った。原料ガスとしてはメタンを用い、気圧は 300Torr とした。この気圧は、将来放電を重畳できるように、放電が起きやすい領域に設定した。

原料ガス	メタン
気圧[Torr]	300 ±20
水素流量[sccm]	20.0~100.0
メタン流量[sccm]	0.5~2.0
基板材料	モリブデン (傷有)
フィラメント材料	タングステン
フィラメント温度[°C]	約 2000
フィラメントー基板間距離 [mm]	約 1.0~2.0
反応時間[hour]	2

表 1 実験パラメータ

合成されたダイヤモンドの結晶形態は、SEM で観察した。結晶がダイヤモンドかどうかは、すべての資料に対しては行っていないが、濃い密度のものに対しては、X 線回折による解析も行った。

図 7 に、基板設置方法としては従来の方で、CH₄ : H₂ = 1 : 50, フィラメント温度 (以下 T_F と記す) 2000°C の場合の結果を示す。

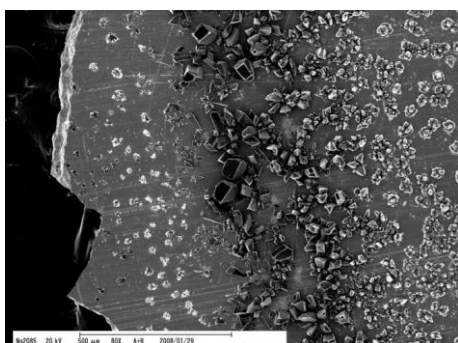


図 7 CH₄ : H₂ = 1 : 50, T_F = 2000°C SEM 全体像

図の左端の部分がフィラメント直下に相当する。フィラメント直下よりも少し離れた位置に大きな面積を持つダイヤモンド粒子が生成されている。

このようなでき方は、テトラポッド型ダイヤモンドが合成された状況と同じである。平坦な面を持つ大きい結晶のダイヤモンドは、中央付近に析出している。この部分はフィラメントから約 0.5[mm]の位置となる。さらにフィラメントから離れた部分になると、テトラポッド型ダイヤモンドに近い形のダイヤモンドが合成されている。この現象は、過去の実験で観測された状況に酷似しており、今回の結果からもテトラポッド型ダイヤモンドが合成される場合には、大面積のダイヤモンドが合成されることが推測される。この実験での特徴的な点は、フィラメントが基板方向に湾曲したため、フィラメントー基板間距離が 1[mm]以下と非常に接近していたことである。このことも、エタノールを用いて、テトラポッド型ダイヤモンドが合成された実験状況と似ている。図の中央部にある結晶を拡大したものを図 8 に示す。図より明らか

なように、上面は平坦で先端面は 80[μm]×40[μm]の大きさをもつ。また、結晶の側面より、このダイヤモンドは層状に成長しているのがわかる。これは、ダイヤモンドが合成する際に、エピタキシャル成長をしているためであると考えられる。このような成長は、同じ試料の他の粒子でも観測される。

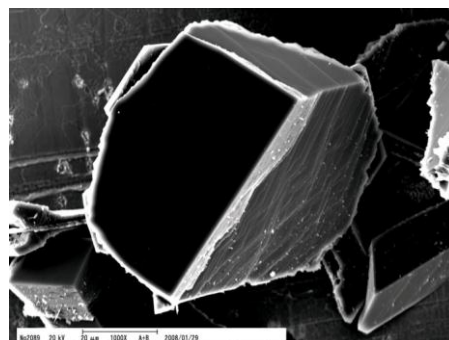


図 8 拡大図

フィラメントと基板の位置関係が変わるとフィラメント温度が不安定になる場合がある。原因ははっきりしていないが、フィラメントの熱容量と基板の熱吸収が起因しているのではないかと考えられる。そこでフィラメント温度 T_F を 2100°C にすると、変動はなくなった。

図 9 には、T_F = 2100°C の場合の結果を示す。図の線の位置がフィラメントの位置に当たるが、この場合はフィラメントのたわみが小さかった。そのため基板直下にダイヤモンドが合成されている。この拡大図を図 10 に示す。図より明らかに、

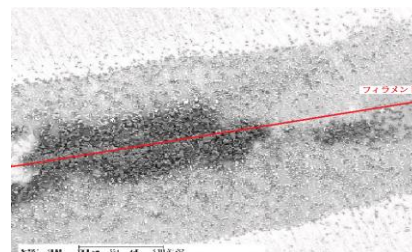


図 9 CH₄:H₂=1:50, T_F=2100°C

図 8 の粒子と同様のダイヤモンドが合成されている。

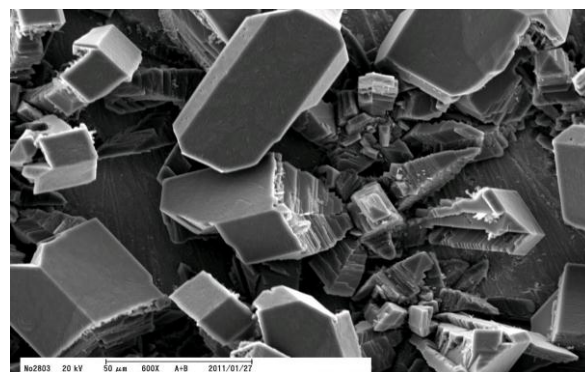


図 10 T_F = 2100°C の場合の拡大図

平坦な面を持つと同時に、側面の観測より層状に成長しているのが分かる。同じ条件で数回の実験を行った結果、同様の大きさのダイヤモンドが合成でき、その成長形態も同様であることも分かった。これらのことより、フィラメント温度としては 2100°C の方が合成には有利であることが分かる。

以上のことから、フィラメントと基板との位置関係が微妙に異なるとダイヤモンド生成位置や形態に大きな影響が出ることが予想される。

そこで、以下に基板を縦型に設置した場合の実験結果を示す。

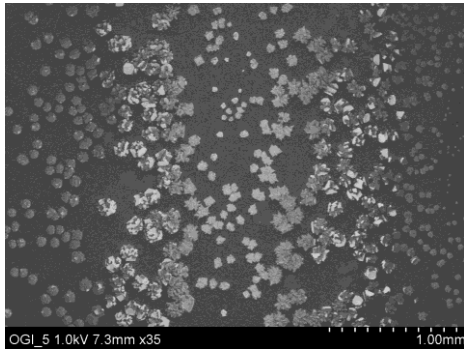


図 11 基板縦置きで合成された
ダイヤモンド粒子
 $\text{CH}_4:\text{H}_2=1:50$ $T_f=2000^{\circ}\text{C}$

フィラメント直下には合成された粒子数は少なくそれより少し外側に大きなダイヤモンド粒子が観測される。この傾向は図 7 や 10 に示した場合と同じである。図 11 にこの中のひとつを拡大した SEM 写真を示す。50 μm 四方の平滑な面を持っているのが分かる。また、側面の拡大図(図 12)でも分かるように、平滑な面は層状に成長しており、(100)面が選択的に成長している。同じ条件で数回の実験を行ったが、成長形態は同様であり、粒子径に関してもほぼ同様な大きさであった。

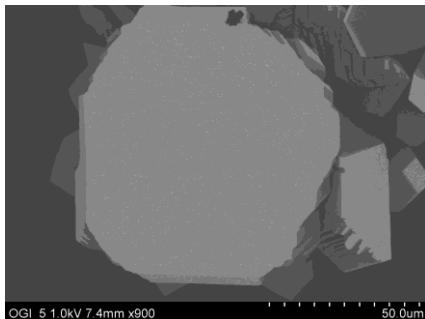


図 11 拡大図

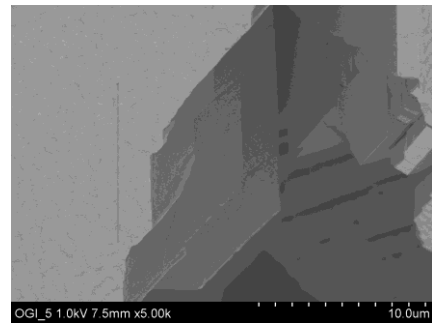


図 12 側面の拡大図

4. 結論及び今後の方針

今回の実験では、以下のことが明らかになった。

- (1)原料ガスをメタンに変更したが、エチルアルコールやブタンの場合と同様、比較的大きな面を持つ単結晶のダイヤモンドが得られた。
- (2)これまでの報告と同様、テトラポッド型に似たダイヤモンドが合成された際には、フィラメントに近い領域に大面積なダイヤモンドが合成された。
- (3)フィラメントの設置方法を変更した結果、ダイヤモンドの再現性が向上し、同じ条件で数多くの結果が得られたことで、ダイヤモンドの温度による成長の違いについて推測することができた。
- (4)基板設置方法の変更により、混合ガス流量のみの変更による考察が可能となった。

今後の課題について

フィラメントー基板間距離に関しては、基板の設置方法を変更したため一定に保つことが容易となり、これまでより正確な考察が期待できる。また原料ガスは、合成において設置方法を変更したことがどのような影響を及ぼすのか、再度メタンからブタンやエチルアルコールに変更して研究を進めていく方針である。注入ガスの全流量については、過去の報告より、実験中における注入ガスの全流量が少ない時のほうが、比較的大きな結晶が合成されることが分かっている。また、今回の結果でも、同様の結果を得ることができた。基板の温度は、ダイヤモンドの合成条件を求めるのに重要なパラメータである。これは、熱電対を用いれば測定することができ、ダイヤモンドの基板温度依存性を明らかにできると思われる。また、フィラメントで調節するのではなく、装置には温度を調整できるようヒーターと水冷パイプを設置し、装置で基板の温度を制御できるようにしたいと考えている。しかし、装置の製作に当たっては、基板の設置方法を変更したことによって、フィラメント基板間距離は一定に保たれても、フィラメントは上下方向には変動する可能性があり、フィラメント直下の位置が推測しにくい。そのため、熱電対の位置を特定できないという問題がある。この件に関しては今後さらに検討を加えていきたい。

大面積を持つエピタキシャル成長したダイヤモンドの合成条件を見つけには、未だ多くの課題が残っている。典型的なテトラポッド型ダイヤモンドはアルコールを

原料とした場合以外は合成されていない。今後再度アルコールを原料ガスとして実験を行い、テトラポッド型のダイヤモンドに関しては研究を進めたい。

謝 辞

本研究において、SEM 観察には、福岡県工業技術センター阪本尚孝氏にご協力いただいた。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) A.Matsumoto,Y.Sato,M.Kamo,and,N.Setaka :
Jpn.J.Appl.Phys21 L183(1982)
- 2) 小城, 榊, 緒方 : 北九州工業高等専門学校
研究報告第 24 号(1991)
- 3) 小城, 榊, 緒方 : 北九州工業高等専門学校
研究報告第 31 号(1998)
- 4) 小城, 榊, 緒方 : 北九州工業高等専門学校
研究報告第 32 号(1999)
- 5) 小城, 榊, 緒方 : 北九州工業高等専門学校
研究報告第 33 号(2000)
- 6) Ogi et.al : 17th Symposium on Plasma Processing
347(2000)
- 7) 小城, 榊, 緒方 : 北九州工業高等専門学校研究報告
第 34 号(2001)
- 8) 小城, 榊, 緒方 : 北九州工業高等専門学校研究報告
第 35 号(2002)
- 9) 犬塚直夫, 澤邊厚仁 : ダイヤモンド薄膜
産業図書(1987)

(2011年 11月 7日 受理)