

熱フィラメント・気相成長によるダイヤモンドの低温高密度核生成

Low Temperature High Density Nucleation of Diamond  
in Hot Filament Chemical Vapour Deposition

中井 靖男\*, 早川 謙二\*\*, 佐橋 稔雄\*

Nakai Yasuo, Hayakawa Kenji, Sahashi Toshio

(Received October 17, 1998)

## 熱フィラメント・気相成長によるダイヤモンドの低温高密度核生成

## Low Temperature High Density Nucleation of Diamond in Hot Filament Chemical Vapour Deposition

中井 靖男\* 早川 謙二\*\* 佐橋 稔雄\*

Nakai Yasuo Hayakawa Kenji Sahashi Toshio

**Summary**

More than  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  high density nucleation of diamond was realized in hot filament chemical vapour deposition on tungsten substrate surfaces at the temperature lower than  $450^\circ\text{C}$ . The diamond films which have smooth surfaces and good crystallinity grew after this nucleation at the optimum temperature about  $800^\circ\text{C}$  for the bulk diamond growth.

キーワード：ダイヤモンド結晶成長、ホットフィラメントC.V.D.、高密度核形成、低温度核形成

Keywords : Diamond growth, Hot filament C.V.D., High density nucleation, Low temperature nucleation

## 1. はじめに

ダイヤモンドの結晶薄膜を異種結晶基板表面に低圧の気相で成長させるヘテロエピタキシーが1976年に初めて報告された<sup>1)</sup>。この結晶成長法は、優れた物理・化学的特性を有するダイヤモンドを電子デバイス等に広範囲に利用する上で不可欠な技術であり、その重要性が注目されている<sup>2)</sup>。しかしながら低圧での気相成長においてダイヤモンドは熱力学的には準安定相であることから、成長機構が複雑である。このため、電子デバイスの材料として利用し得る十分良質なダイヤモンド結晶を薄膜として成長させる技術は未だ確立していない。

ダイヤモンドの低圧気相成長法が開発されて以来、得られる結晶薄膜の結晶性、特に表面の平坦性と単結晶性の向上をめざして多くの研究がなされて来た<sup>3)</sup>。両者はお互いに不可分な関係にあるが、特に前者は大きな問題であった。初期に得られた薄膜は表面の凹凸が大きく、電子デバイス等への応用が困難であることがその理由である<sup>4)</sup>。この主要原因は結晶成長の起点となる結晶核の密度

が $10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下と極端に低かったことによる。最近ではbias-enhanced nucleation (BEN) 法<sup>5)</sup>などの新しい成長法の開発により、シリコン等の基板表面に $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ もの密度の結晶核を生成出来るようになり、平坦性および結晶性が比較的良好な薄膜を成長させることが可能になった<sup>6)</sup>。BEN法はプラズマCVD法<sup>7)</sup>による結晶成長の初期に、結晶基板とプラズマに接する電極との間にDCバイアスをかけることにより、基板表面にダイヤモンドの結晶核を高密度に生成させる方法である。しかしながら、なぜダイヤモンドの結晶核が高い密度で生成するのかは未だ明らかでない。

BEN法により平坦性および結晶性のかかなり改善された薄膜が得られるようになったが、この製法で良質の結晶表面を得るには、結晶膜厚を数十 $\mu\text{m}$ 以上に成長させる必要がある<sup>8)</sup>。しかも良質の結晶層は薄膜表面の近くの極く限られた部分のみである。ダイヤモンドがシリコンと並ぶ良質の電子デバイス材料として有効に利用されるには、サブミクロン以下の薄膜の良質結晶の製法技術の確立が不可欠である。このためには、現在のBEN法では不可能な $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ を越える結晶核の生成密度を

\*電気工学科

\*\*応用電子工学科

(Received October 17, 1998)

実現する新たな手法を開発せねばならない。この手法を開発するには、ダイヤモンド結晶核が気相で生成する仕掛けの把握が不可欠である。

上記の観点から、我々はダイヤモンド結晶核の生成する条件を把握するため、熱フィラメントを用いたダイヤモンドの気相成長<sup>9)</sup>の追試実験を行った。熱フィラメント法を用いた理由は他の成長法に比べて装置が簡便であり、反応過程も比較的単純と考えられることから、本質を把握し易いとの認識による。この実験により我々は、ダイヤモンドの成長の最適な温度より大幅に低い基板温度で、結晶核が有効に生成することを明らかにした。この結果に基づき成長反応の開始初期に基板温度を強制的に冷却した結果、表面平坦性の非常によい結晶膜を成長させることが出来た。本稿ではこの実験結果の詳細を紹介すると共に、ダイヤモンド結晶核の生成機構を考察する。

## 2. 通常の熱フィラメント気相成長法の追試実験

ダイヤモンドの気相成長の概要を知るため、特に核生成に関する情報を得るため、通常の熱フィラメント気相成長法<sup>9)</sup>による追試実験を行った。この成長法は良質の結晶膜を得るにはあまり効率の良い方法ではないが、結晶核の生成に関する情報を簡便に得るには十分である。用いた装置の主要部を図1に示した。フィラメントには直径0.2 mmのタングステン線を直径2 mmのコイル状に10回転巻き、長さが15 mmのものを用いた。このフィラメントと基板表面との距離は2 mmである。ダイヤモンドを成長させる基板は8 mm×15 mmで厚さ0.05 mmの多結晶タングステン板を用い、加熱用ヒーターの付いた15 mm×30 mmのタンタル製の試料台に取り付けた。この装置主要部を真空排気装置と原料ガス供給装置に接続されたパイレックス製の円筒状真空容器(直径100 mm、高さ200 mm)内に取り付けた。

原料ガスは、水素ガスで3%に希釈したメタンガスを約30 Torrで、流量120 c c mで用いた。ダイヤモンドの成長は、フィラメント温度2000℃および基板温度800℃でおこなった。フィラメントの加熱は電圧5 Vで約3 Aの加熱電流、基板の加熱はフィラメントからの熱輻射で十分であったが、基板温度の立ち上がりの初期は基板加熱用ヒーターを補助的に用いた。それぞれの温度は光高温計および試料台に取り付けたアルメル・クロメル熱電対で測定した。

上記の条件でダイヤモンドを2時間成長させた基板表面の代表的な走査電子顕微鏡写真を図2に示した。球形状の粒子が成長し、部分的に結合した分散粒子が見られる。この基板表面の反射電子回折から、これらの粒子は

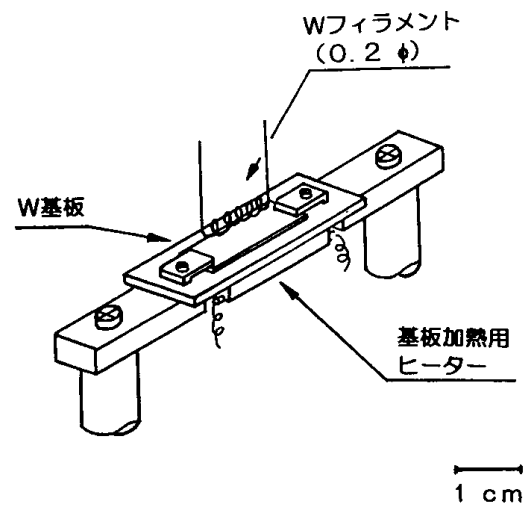


図1 熱フィラメントによるダイヤモンド気相成長装置の主要部

多結晶ダイヤモンドであることが確認された。粒子の分布は基板表面で不均一である。しかしながら、粒子密度の低い領域(A)では粒子サイズが大きく、密度の高い領域(B)では粒子サイズが小さい。図3 a, bは図2の領域(A)、(B)をそれぞれ拡大したもので、局所的には粒子サイズがほぼ一定であることが分かる。

## 3. 追試実験結果からの推論と確認実験

前章で述べた実験結果は、ダイヤモンドの全く存在しない基板表面に新たにダイヤモンド粒子が成長したことから、ダイヤモンド粒子の結晶核の生成に関する有用な情報を提供している。

第一の情報はダイヤモンドの成長速度が早い成長条件では核形成の確率が低いことである。一般に、同一反応時間で成長した粒子のサイズはその成長速度に比例し、粒子密度は核形成の確率に比例する。そこで、図2に見られるように、粒子サイズが大きい領域では粒子密度が低く、粒子サイズが小さい領域では粒子密度が高い事実は、成長速度の早い条件では核の生成確率が低いことを意味している。さらに、粒子の成長速度と核の生成確率は共に温度に強く依存することを考えると、粒子成長のこのような特徴は成長時の温度が重要な因子になっていることが予想される。ダイヤモンドの熱フィラメント気相成長法では、原料ガス分子およびそのラジカルの熱分解反応には高い温度が必要であることから、基板温度が高い程その成長速度は早いものと考えられる。そこで、基板温度が高い領域では大きな粒子が成長し、逆に基板温度が低い領域では小さな粒子しか成長しない可能性がある。一般に、気相の結晶成長で成長起点となる結晶核の生成には、バルク結晶の成長に必要な飽和蒸気圧より

高い過飽和状態が必要である<sup>10)</sup>。即ち、核が生成する基板の温度は核の形成後に結晶を十分な速度で成長させるに必要な温度よりも低いことが必要がある。そこで以下のような推論が可能である。核の形成が起こる比較的低い基板温度では、高い密度で核が形成されるが、成長速度が遅いため、サイズの小さい結晶粒子が高い密度で生じる。しかしながら高い基板温度では、成長速度は早いが核の生成確率が低く、少数の粒子が大きく成長する。事実、基板上で試料台の押さえ金具に近いほど小さなダイヤモンド粒子が高い密度で成長した。このようなダイヤモンド粒子の成長に見られた特徴は、押さえ金具付近の熱リークによる温度勾配を考えると、核の生成確率お

よび成長速度の温度依存性に対する上述の定性的な解釈から理解出来る。

第二の情報は核生成が、結晶成長の気相反応の時間経過の中で、比較的初期の特定時間にのみ起こっていることである。図3に見られるように、ダイヤモンド粒子が局所的には非常に良いサイズの均一性を示し、核生成の時間遅れを示す多様なサイズの粒子は見られない。このような特徴から、結晶成長の環境条件が時間の経過と共に変化し、特定の条件に到達した時点でのみ核形成が起こった可能性が考えられる。特に第一の情報から、反応における基板温度が核生成の重要因子である可能性が強いことから、成長反応の開始初期の基板温度の変化過程

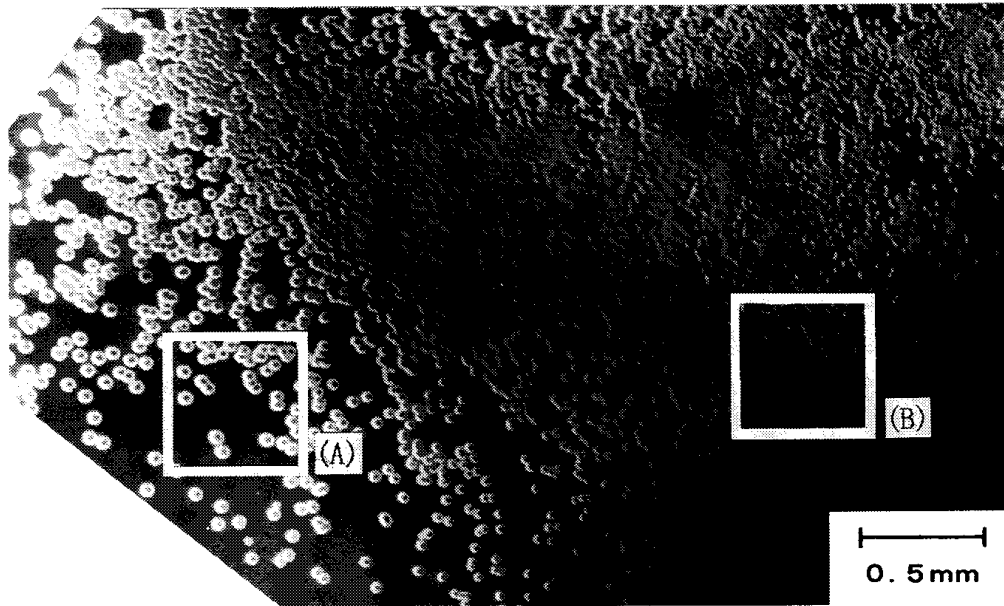


図2 タングステン多結晶基板上に熱フィラメント法により気相成長させたダイヤモンド多結晶粒子の走査電子顕微鏡像

領域(A):大きい粒子サイズで粒子密度が低い  
領域(B):小さい粒子サイズで粒子密度が高い

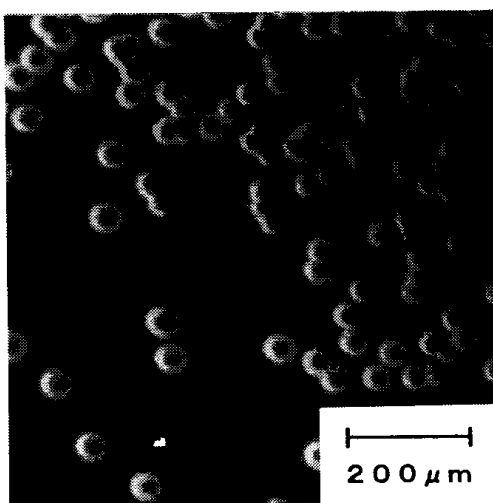
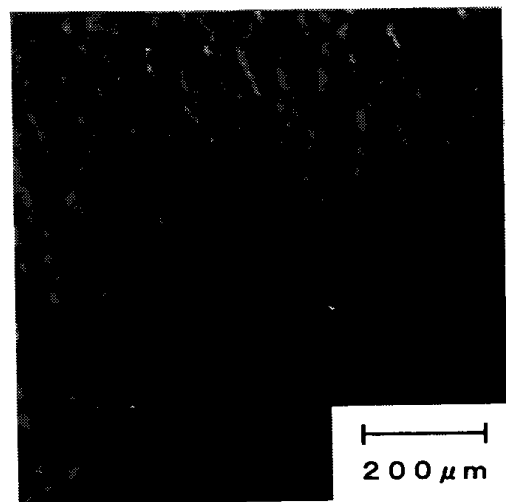


図3 a: 図2の領域(A)の拡大像



b: 図2の領域(B)の拡大像

領域(A)、(B)では粒子サイズがほぼ一定

で、ある特定の温度範囲でのみ結晶核の形成が起こったことが推察出来る。しかしながら他の可能性として、基板表面のキックや点欠陥などの特定点でのみ核の形成が可能で、比較的初期の短時間に全ての特定点で核の形成が終了する場合も否定出来ない。

上記の推論に基づき、成長反応の開始初期の基板温度変化の重要性を確認するため新たな実験を行った。結晶成長の開始直後に基板温度を室温から約3分で800℃に上昇させ、2時間の成長を行うサイクルを同一の基板で二度繰り返した。この実験による基板表面の走査電子顕微鏡写真を図4に示した。基板上の同一領域には明らかにサイズ均一性の非常によい2種類の粒子サイズのダイヤモンド粒子の成長が見られた。大きい粒子は一度目の成長サイクルで結晶核が生成し、二度の成長サイクルで大きく成長したのに対し、二度目のサイクルで生成した核からの成長粒子は成長時間が短いため小さい粒径になったものと解釈できる。また二種類の粒子に見られるサイズの均一性は各サイクルの特定の時点でのみ核生成が起こったことを示している。この実験結果は結晶核が基板表面の特定の点でのみ短時間に一斉に生成する可能性を否定し、基板温度が室温より800℃の成長温度に上昇途中でのみ結晶核が効率よく形成されたことを示し

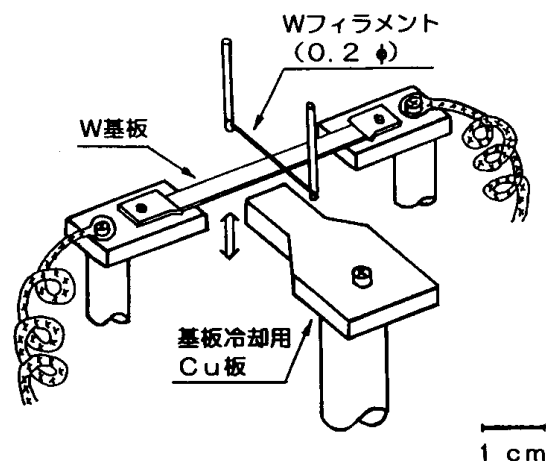


図5 改良型熱フィラメントダイヤモンド気相成長装置  
直線上フィラメントを使用し、可動の基板強制冷却用の銅板を取り付けた

ている。図4では大粒子のサイズが小粒子に対して2倍にならず、さらに粒子の表面密度が大きく異なっている。この原因は次章で述べる熱フィラメントの変形による成長条件の変化によるものと考えられる。

#### 4. 成長初期の基板の強制冷却

前章で述べた実験結果とその推論から、基板表面での結晶核の生成密度を上げるため、結晶成長の初期の任意の時間、基板温度を成長の最適温度より低い温度に保てるように装置を改良した。図5は改良した装置の概略図である。図1に示した従来型の装置に対して以下の3点の改良を行った。第一にコイル状フィラメントを直線状フィラメントに変更した。コイル状のフィラメントは使用中に歪みにより複雑に変形し、成長条件を微妙に変化させる。特に数mmに設定したフィラメント・基板間の距離が大きく変動し、基板温度へのフィラメントの熱輻射による影響が大幅に変化する。そこでフィラメントを直線状にし、基板温度の制御を容易にした。直線状のフィラメントは変形が単純であり、変形による位置変位はレーザービームを用いて簡単に検出できることを利用し、結晶成長中のフィラメント・基板間の距離を一定に調整出来るようにした<sup>11)</sup>。第二の改良点として、基板の加熱試料台は用いず、3mm×30mm厚さ0.05mmのタングステン板を基板とし、基板の両端をタンタル製の電極に固定した。この改良で基板の直接通電による加熱清浄化を可能にした。上記のフィラメントをこの基板の上方数mmに設置し加熱すると、基板は熱輻射により加熱開始直後の短時間で高温になる。そこで結晶成長の初期の任意の時間にわたり基板の温度上昇を抑えるため、基板の中央直下に上下移動が可能な銅製の冷却板を新た

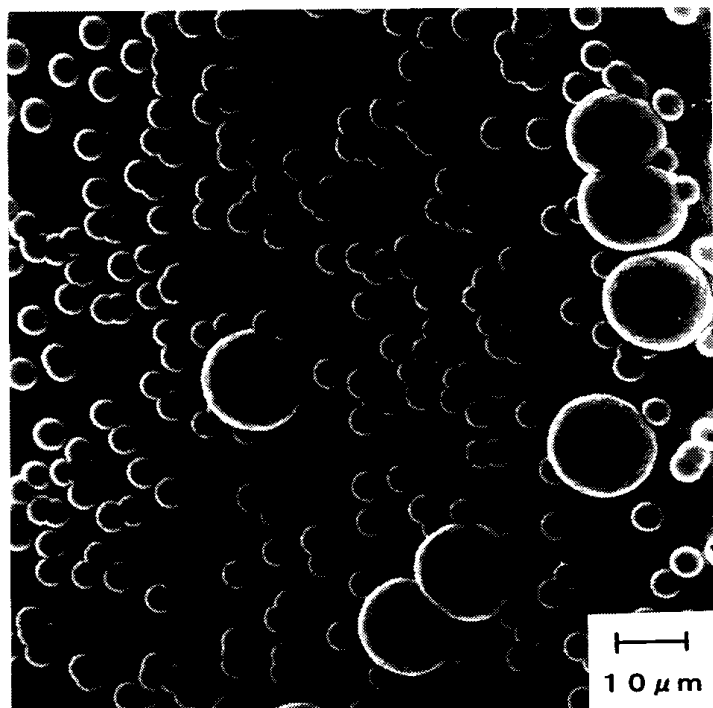


図4 基板温度が室温から800℃まで上昇するダイヤモンド成長を2回繰り返したタングステン基板上的ダイヤモンド粒子

粒子サイズのよくそろった2種の粒子は、1回目の成長時に核形成が起こったもの(大粒子)と、2回目の成長時に核が生成したもの(小粒子)に対応すると考えられる

に取り付けた（第三の改良点）。冷却板は真空容器の外部で強制空冷される銅棒に接続されている。この冷却板を基板に接触させ、基板の温度上昇を抑えることを可能にした。

### 5. 低温核形成によるダイヤモンド成長

図5に示した改良装置でフィラメント・基板間の距離を2mmに設定し、フィラメント温度を2000℃で、追試実験と同じく水素ガスで3%に希釈したメタンガスを約30 Torr、流量120ccmでダイヤモンド成長を試みた。結晶成長の前に予め基板を真空中で約2000℃に加熱し清浄化を行った。

成長初期の基板の冷却効果を評価するため、まず、基板冷却用の銅板を基板に接触させず、基板の強制冷却を行わない場合の成長を行った。図6の曲線(i)はこの時の150分間の反応に対する基板温度の時間経過を示している。基板温度は約15分間で800℃に飽和し、一定温度が保たれた。基板の温度は冷却用銅板の接触到支障のないように基板下部の中央近くに取り付けたアルメル・クロメル熱電対で測定した。この基板表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、改良前の装置で見られたダイヤモンドの粒子の成長は全く見られなかった。そこでこの基板表面を反射高速電子回折で調べたところ、基板のタングステンの炭化物の回折図形のみが見られ、ダイヤモンドは存在しないことが確認された。

装置の改良で可能となった基板の強制冷却による効果

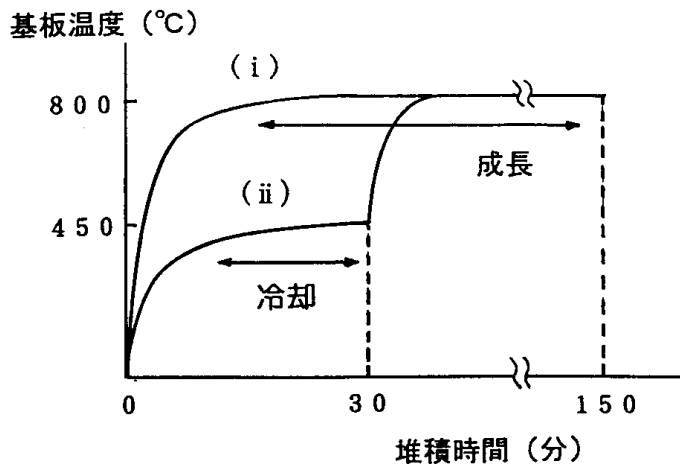


図6 改良型熱フィラメント気相成長装置による基板温度の時間変化

(i)強制冷却しない場合、(ii)強制冷却した場合

を以下の手続きで調べた。真空中で加熱清浄化した基板を室温に冷却し、冷却用の銅板を接触させた後、上と同じフィラメントおよびガス条件で加熱反応させた。基板温度は約15分後に450℃に飽和した。そこで30分後に冷却用の銅板を基板から分離し120分間成長反応を持続させた。基板温度は冷却用銅板の分離後約10分で800℃に飽和した。図6の曲線(ii)はこの時の基板温度の時間経過を示したものである。成長反応を終了後の基板表面の走査型電子顕微鏡像を図7aに示した。非常に平坦で追試実験で見られたようなダイヤモンド粒子の成長は見られない。そこでこの表面を更に反射高速

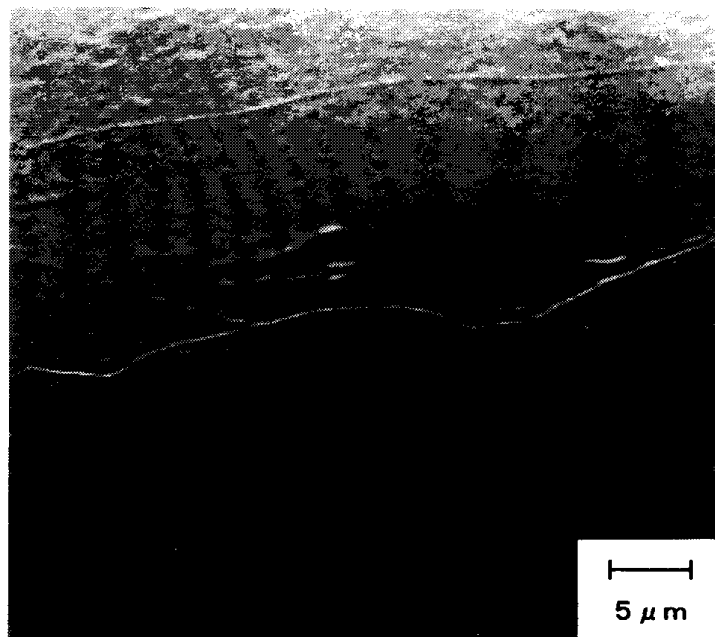
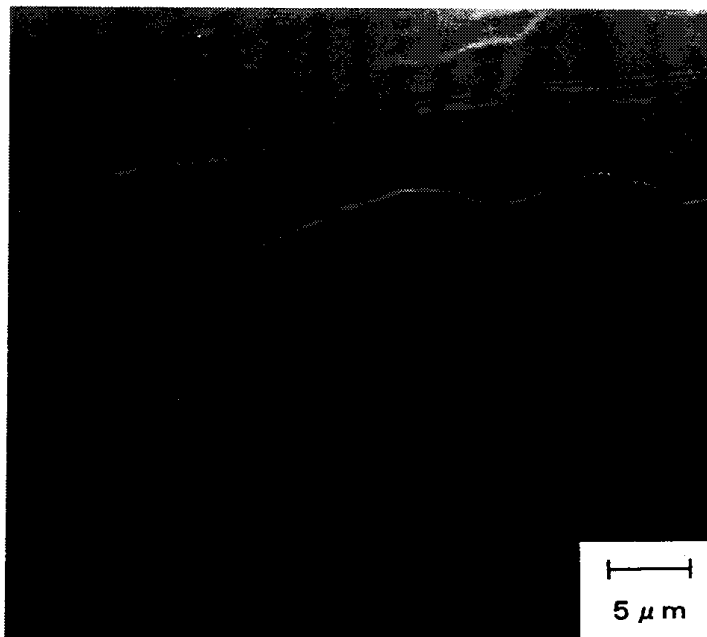


図7 a 改良型気相成長装置で図6の曲線(ii)に対応する成長を行った基板表面の走査型電子顕微鏡像、非常に平坦でかつ粒子成長はまったく見られない



b 清浄化後のタングステン多結晶基板表面の走査型電子顕微鏡像