

# 貴金属上への配向ダイヤモンドの析出挙動

池田 進・芳尾真幸

佐賀大学機器分析センター, 840-8502 佐賀市本庄町1番地

## Investigation of Oriented Diamond Films on Noble Metal

Susumu IKEDA and Masaki YOSHIO

Instrumental Analysis Center, Saga University, 1, Honjo-machi, Saga-shi 840-8502

(111) or (100)-oriented diamond films were successfully deposited on (111) or (100)-oriented surfaces of Au foil. The (111), (100) surfaces of Au substrates were prepared from commercially available Au foil, by repeated cold-rolling followed by plasma annealing at 900°C in H<sub>2</sub>. The microwave plasma chemical vapor deposition (CVD) method was employed for diamond deposition, using CH<sub>4</sub> diluted with H<sub>2</sub> as the carbon source. Au substrates were pretreated methods with supersonic scratching and bias enhanced methods before diamond growth. The diamond films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (XRD), X-ray micro analyzer (XMA) and Raman spectroscopy. By the results of these analysis, diamond films were found to be referentially oriented to the Au(111), (100) substrates with the (111) or (100) planes parallel to the Au substrate. [Received October 4, 2000; Accepted March 22, 2001]

**Key-words:** Oriented diamond films, Bias nucleation, Supersonic scratching, Au(100), Au(111) substrate

### 1. 緒 言

ダイヤモンドは既存の半導体デバイスでは達成できない高出力, 高周波数, 高電子放出を可能とする新しい電子デバイス材料として期待されている. これらの夢を可能とするためには, 高品質で高面積に合成された単結晶ダイヤモンド薄膜が必要不可欠である. そのためには, 大面積のダイヤモンド成膜技術の確立とヘテロエピタキシャル成長の基板材料の模索が重要課題である. これまで, ダイヤモンド薄膜のヘテロエピタキシャル成長が確認された基板材料としては Si<sup>1)~2)</sup>, SiC<sup>3)</sup>, cBN<sup>4)</sup>, Ni<sup>5)</sup>, Pt<sup>6)</sup>, Ir<sup>7)</sup>などがある. これら基板材料は多少炭素を固溶し, または炭化物を形成する. 更に, 一部は面積に限界があることから基板材料としての利用が難しい. そこで, ダイヤモンドと化学的な反応性を持たず, 炭化物を作らず, 炭素の固溶が起らない1b族元素の貴金属 Au に着目し, ダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長の可能性を探索した. 表1にダイヤモンド, Cu及びAuの物理的・化学的特性を示す. Cuはダイヤモンドとの格子ミスマッチが1.14%と小さく, ヘテロエピタキシャル成長の基板候補としてこれまで多くの研究, 報告がある. それに対し, Auは格子ミスマッチが14.35%と大きく, 展延性に優れ, 加工性に富んだ性質がある. しかしながら, 高価な金属単結晶を基板に用いたヘテロエピタキシャル成長に関

する系統的な研究は少ない<sup>8)</sup>. Ojikaら<sup>9)</sup>はCu単結晶, 多結晶板を基板に用いたダイヤモンド析出挙動について報告している. それによると, 面内配向したダイヤモンド粒子を合成するためには基板温度などによる配向制御が不可欠であると述べている. Shintani<sup>6)</sup>は圧延-アニールの繰り返し処理によって調製したPt(111)フォイル基板を用い, 超音波スクラッチ処理と膜成長の2段階合成プロセスによってダイヤモンド合成を行っている. その結果, (111)面を持ったダイヤモンド粒子が基板面と平行に析出し, その粒子が合体を繰り返しながらヘテロエピタキシャル成長することを報告している. しかしながら, 負電圧を印加したバイアス処理と膜成長の2段階合成プロセスではヘテロエピタキシャル成長したダイヤモンド薄膜は未だに得られてない. 著者らはSi(100)基板上に負電圧を印加したバイアス処理, 選択エッチング処理, 膜成長の多段階合成プロセスを経ることで面内配向したダイヤモンド薄膜が合成できることを報告している<sup>10)</sup>. そこで, 本論文では圧延-アニールの繰り返し処理によって調製したAu(111), Au(100)フォイル基板を用い, 2段階あるいは多段階の合成プロセスでダイヤモンド薄膜の合成を試みた. 特に, Au(111), Au(100)フォイル基板がダイヤモンドの核形成, 配向性, 結晶性に及ぼす影響について検討を行った.

Table 1. Selected Properties of Diamond, Copper and Gold

Properties	Diamond	Copper	Gold
Crystal structure	Diamond cubic	Fcc	Fcc
Thermal expansion of coefficient ( $\times 10^{-7}/K$ )	8 (400 - 1200K)	17.7 (293 - 573K)	14.2 (293 - 393K)
Lattice parameter(nm)	a=0.3567	a=0.3608	a=0.4078
Mismatch(%)		1.14	14.3
Melting point(°C)		1083	1064
Thermal conductivity (W/m·K)	2000 - 2100 (273K)	401 (300K)	317 (300K)

## 2. 実験方法

### 2.1 Au(100)基板の調製

Auは製造時の加工法によって配向性のさまざまな板が存在する。高価な単結晶板を除き、特定の結晶面からなるAuフォイルは入手が困難である。これまで、特定の結晶面からなるPd(111), (100)フォイル基板<sup>11),12)</sup>の調製が可能であることを報告した。そこで、同じ結晶構造のAuについても同様の方法によって調製を試みた。調整手順としては、手順1 Au板{田中貴金属工業製造: 50×50×0.1(mm), 99.99%}を合成サイズ7mm×7mmにカットした。手順2 カットしたAu板を圧延率[圧延前の厚さ-圧延後の厚さ/圧延前の厚さ×100]が2%になるまで圧延機で数回圧延加工を施した。手順3 圧延加工したAu板は水素雰囲気のマイクロプラズマ内で1~2hアニール処理(850~900°C)を行った。手順4 アニール処理によって数百ミクロン~1mmのグレインサイズに成長したAu(100)フォイル基板が得られた。この表面SEM像を図1に示す。また、超音波スクラッチ処理後のX線回折パターンを図2に示す。X線回折ではAuの(200), (400)面に対応した回折線(44.38°, 98.08° (2θ/°))が出現し、他の結晶面に対応する回折線は見られなかった。また、超音波スクラッチ処理によって新たな回折線が見られないことから、超音波スクラッチ処理は基板の配向性に影響を及ぼさないことが分かった。以上、手順1~4の調製プロセスを経ることによって配向性が高く、グレイン領域の広いAu(100)フォイル基板を再現性よく得られることができた。

### 2.2 Au(111)フォイル基板の調製

次に、Au(111)フォイル基板の調製法を示す。手順5 手順

1~4で調製したAu(100)フォイル基板を更に10%の圧延率になるまで圧延加工する。手順6 アニール処理(850~900°C)を2h行った(配向性の低い板が得られる)。手順7 アニール後、エタノール溶液中で5min超音波処理を行った。手順8 この処理によってAu板は歪み硬化によって湾曲化が見られる。この湾曲したAu板の延伸加工を施した。手順9 延伸過程によってAu結晶の最密面である(111)面が[110]方位にすべり、延伸の繰り返し加工によってすべり面の領域が拡大し、配向性の向上が見られる。再度、アニール処理(850~900°C)を2h行う。このX線回折パターンを図3に示す。X線回折ではAuの(111), (222)面に対応した回折線が出現し、配向性の高いAu(111)フォイル基板が得られた。しかし、中にはAu(311), (331)面に対応した回折線も出現し、これら回折線の相対ピーク強度比は1%以下と小さく、析出に問題ないと思われる。以上の手順を経ることによって配向性の高いAu(111)フォイル基板を調製することができた。より完全性の高いAu(111)フォイル基板を再現性よく得るためには、①配向性の高いAu(100)フォイル基板を得る。②超音波処理による湾曲板の形成、その後の湾曲板の延伸加工に注意する、③Auは低い融点(1064°C)であるがゆえに厳密なアニール処理温度(900°C)の制御が挙げられる。図4に調製したAu(111)フォイル基板を平均粒径25μmのダイヤモンド懸濁エタノール溶液中で20min超音波処理を施した基板表面のSEM像を示している。SEM像から、表面は凹凸のスクラッチ傷が高い密度で形成していることが確認された。

### 2.3 ダイヤモンドの合成

ダイヤモンド合成は石英ガラス製の反応管(内径50mm)

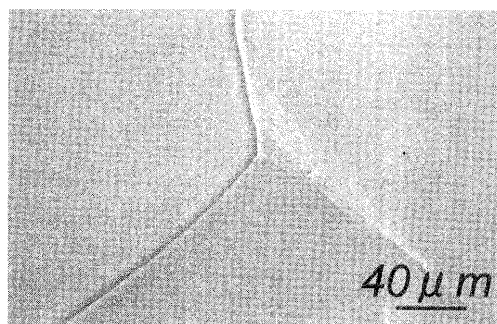


Fig. 1. SEM image of Au(100) foil surface.

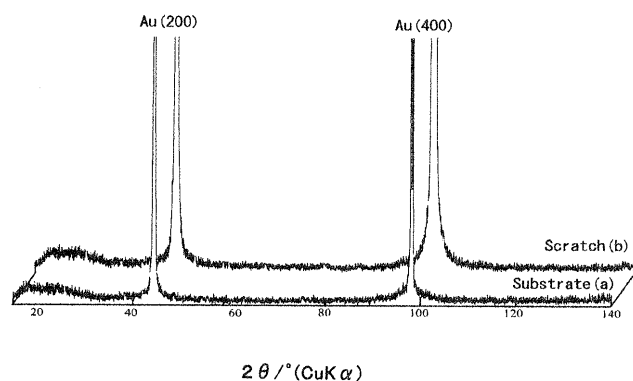


Fig. 2. XRD patterns of Au(100) foil substrates (a) before and (b) after supersonic scratching.

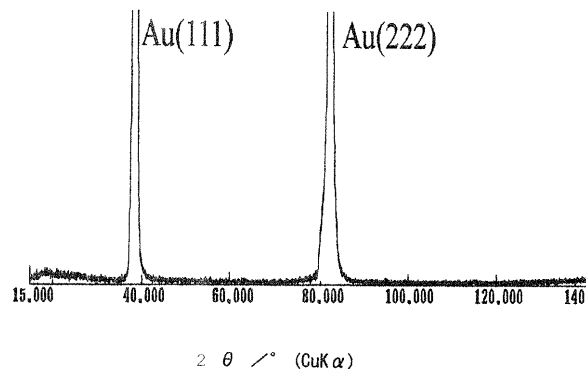


Fig. 3. SEM image of supersonic scratching Au(111) foil surface.

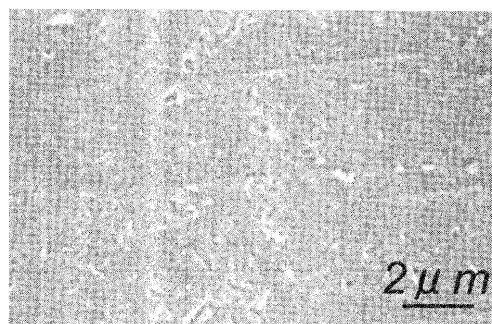


Fig. 4. XRD pattern of supersonic scratching Au(111) foil substrate.

を備えた縦型マイクロ波プラズマCVD装置を用いて行った<sup>13)</sup>。ダイヤモンドの合成プロセスは超音波スクラッチ処理<sup>14)</sup>あるいはバイアス処理<sup>15)</sup>と膜成長の2段階とした。その合成条件を表2に示す。更に、2段階合成プロセスの中間に選択エッチング処理を導入した新規の多段階合成プロセスについても試みた。超音波スクラッチ処理は平均粒径25  $\mu\text{m}$ のダイヤモンド粉末をエタノール溶液中に懸濁し、5~20 min 超音波処理を行った。バイアス処理はプラズマに対してモリブデンの基板ホルダー電極と対向する位置に円盤型のモリブデン電極を設けた。接地された基板ホルダー電極に負の直流電圧を印加した。電極間距離は4.5 cmとした。また、基板ホルダー電極 (5  $\text{cm}^2$ ) と対極電極との間に流れる電流も計測した。

ダイヤモンドは表面エネルギー<sup>16)</sup>が5.3~9.2  $\text{J}/\text{m}^2$ と非常に大きいことから、ダイヤモンド以外の異種基板上では明瞭な{111}、{100}ファセット面を持った六から八面体のM-T粒子が容易に成長する。したがって、ダイヤモンド粒子は{111}面の<111>方向と{100}面の<100>方向の成長速度  $V$ によって自形が決まる。Wildら<sup>17)</sup>は成長したダイヤモンドの自形が{111}面の成長速度  $V_{\{111\}}$ と{100}面の成長速度  $V_{\{100\}}$ の比で決まる関係式を示している。また、成長速度  $V_{\{111\}}$ と  $V_{\{100\}}$ の比は合成条件によっても異なると報告している<sup>18)</sup>。

$$\alpha = V_{\{100\}} / V_{\{111\}} \sqrt{3}$$

すなわち、ダイヤモンドにおいて、{100}面の成長速度より{111}面の成長速度が速い成長モード： $V_{\{100\}} < \sqrt{3} \times V_{\{111\}}$ の場合は4回対称のファセット面を持った{100}六面体からなるCubic粒子が優先的に成長する。一方、{111}面の成長速度より{100}面の成長速度が速い成長モード： $V_{\{100\}} \geq \sqrt{3} \times V_{\{111\}}$ の場合は三回対称のファセット面を持った{111}八面体からなるピラミッド粒子が優先的に成長する。したがって、基板面と平行な(100)面の配向ダイヤモンドを合成するためにはダイヤモンドの{111}面の成長速度が速い成長モード ( $V_{\{100\}} < \sqrt{3} \times V_{\{111\}}$ ) さらに、基板面と平行な(111)面の配向ダイヤモンドを合成するためにはダイヤモンドの{100}面の成長速度が速い成長モード ( $V_{\{111\}} < \sqrt{3} \times V_{\{100\}}$ ) によって制御することが重要である。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 2段階合成プロセスによるダイヤモンドの合成

##### a. 多結晶Auフォイル基板上へのダイヤモンド合成

まずはじめに、多結晶Auフォイル基板上へのダイヤモンドの合成を行った。ダイヤモンドの核形成を容易にするために超音波スクラッチ処理を20 min 行った。合成条件は合成時間0.5

h, 4 h, メタン濃度0.25%, 基板温度890°Cとした。合成後の表面SEM像を図5に示す。また、合成時間4 hのX線回折パターンを図6に示す。0.5 hの成長初期段階では超音波スクラッチ処理によって生じた傷は消失し、ダイヤモンドと思われるファセット面の不明瞭な粒子が基板全面に見られた。また、析出した粒子は基板のグレインによって核形成密度の違いが見られた。更に、グレインの面方位に対して面内配向した粒子は見られず、ランダムに成長していた。合成時間4 hでは(111)面の発達したダイヤモンド粒子が得られた。しかし、この(111)面は基板面に対して傾きのあるものから平行なものまでさまざまであった。このことから、多結晶Auフォイル基板上においてはグレインの結晶面がダイヤモンドの配向性に影響を及ぼすことが分かった。以上の結果、Au基板上では炭素との反応性がないにもかかわらずダイヤモンドの成長が見られるこ

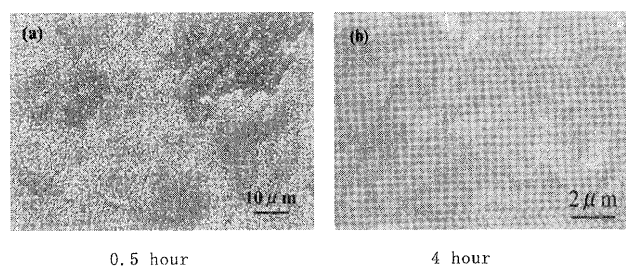


Fig. 5. SEM images of diamond films grown on commercially available Au foil substrates for growth times of (a) 0.5 h and (b) 4 h with supersonic scratching pretreatment for 20 min.

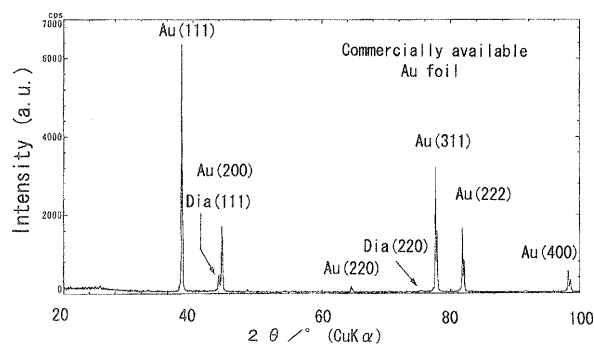


Fig. 6. XRD pattern of diamond film grown on commercially available Au foil substrate for growth time of 4 h.

Table 2. Two-Step Process Conditions for Diamond Deposition

Processes	Nucleation		Growth	
	Au(111)	Au(100)	Au(111)	Au(100)
CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> (%)	~10		0.25	1.0
Substrate temperature(°C)	870		890	800
Pressure( $\times 10^3$ Pa)	2.66		5.32	5.32
Microwave power(W)	480		600	550
Growth time(hour)	-		~6	~6
Bias voltage(V)	~425		0	
Bias current(mA)	~225		0	
Bias time(min)	~30		0	

とは、ダイヤモンドの析出に先立ち基板界面に炭素層の形成が予想される。この基板界面の分析、観察はダイヤモンドの核形成機構を解明する上で重要と考えられる。

#### b. Au(111)フォイル基板上へのダイヤモンド合成

前節で述べたように、多結晶 Au フォイル基板上では基板面に対してさまざまな配向を持ったダイヤモンド薄膜が得られた。そこで、本節では Au(111)フォイル基板上へのダイヤモンドの合成を行った。基板の前処理として超音波スクラッチ処理を行った。更に、比較として未処理基板上へのダイヤモンド合成も行った。Au(111)フォイル基板上に得られたダイヤモンドは基板面と平行な 3 回対称の (111) 面を持った粒子からなり一軸配向したダイヤモンド薄膜の成長が見られた [図 7 (b-2)]。薄膜の破断面から見積もられた成長速度 ( $0.3 \mu\text{m}/\text{h}$ ) は Pt(111)フォイル基板 ( $0.5 \mu\text{m}/\text{h}$ ) のそれよりも遅いことが分かった<sup>6)</sup>。この理由として、Pt(111)フォイル基板は原料ガスの炭化水素の分解を促進する触媒作用が大きい。また、炭素との反応によって炭素溶解層の形成が考えられる。それに対し、Au は触媒作用や炭素溶解層の形成が見られない。この違いが成長速度を低下させた一因と考えられる。一方、未処理基板上に得られたダイヤモンドの核形成密度は  $\sim 10^7/\text{cm}^2$  (合成時間: 4.5 h) と低い。しかし、一軸配向したダイヤモンド粒子が得られ、面内配向性は確認されなかった [図 7 (a)]。Ni 基板上でのダイヤモンドの面内配向は炭素シード (ダイヤモンド種結晶) や高メタン濃度によって形成した炭素過飽和層が溶解

し、Ni-C-H 3 元系の炭素溶解層を形成し、その冷却効果によってダイヤモンド核が Ni 基板に対して面内配向すると述べている。また、Tachibana ら<sup>19)</sup>は Pt(111)フォイル基板上においてダイヤモンド粒子の面内配向機構として、①Pt の触媒作用、②Pt 表面で形成される Pt-炭素-水素 3 元系の反応性と流動性に富んだ炭素溶解層の形成が要因になっていると述べている。それに対し、Au(111)フォイル基板は炭素溶解層の形成が見られず、また、不対電子を有さないことから触媒作用による反応ガスの解離分解の促進が見られない。このような特性が Pt や Ni 基板と大きく異なり、この異なりがダイヤモンド粒子の面内配向を妨げた要因と考えられる。

超音波スクラッチ処理で得られた薄膜の X 線回折パターンを 図 8 に示す。XRD 回折ではダイヤモンドの (111) 面に対応した回折線  $44^\circ (2\theta/^\circ)$  が見られ、そのほかの結晶面に対応する (220) 面:  $75.4^\circ (2\theta/^\circ)$ , (311) 面:  $91.6^\circ (2\theta/^\circ)$  の回折線は見られなかった。この結果から、得られたダイヤモンド薄膜は Dia(111)//Au(111)の配向関係を示す一軸配向性のダイヤモンド薄膜であることが分かった。また、成長初期に見られた粒子は基板の結晶方位に対しランダムであった。

次に、バイアス処理と膜成長 (合成時間 0.5 h, 4 h) の 2 段階合成プロセスにおいて得られた薄膜の表面 SEM 像を図 7 (c-1), (c-2) に示す。また、図 9 に図 7 (c-2) で示した薄膜の X 線回折パターンについても示す。合成時間 0.5 h で得られたダイヤモンドの核形成密度、粒子形状は超音波スクラッチ処理

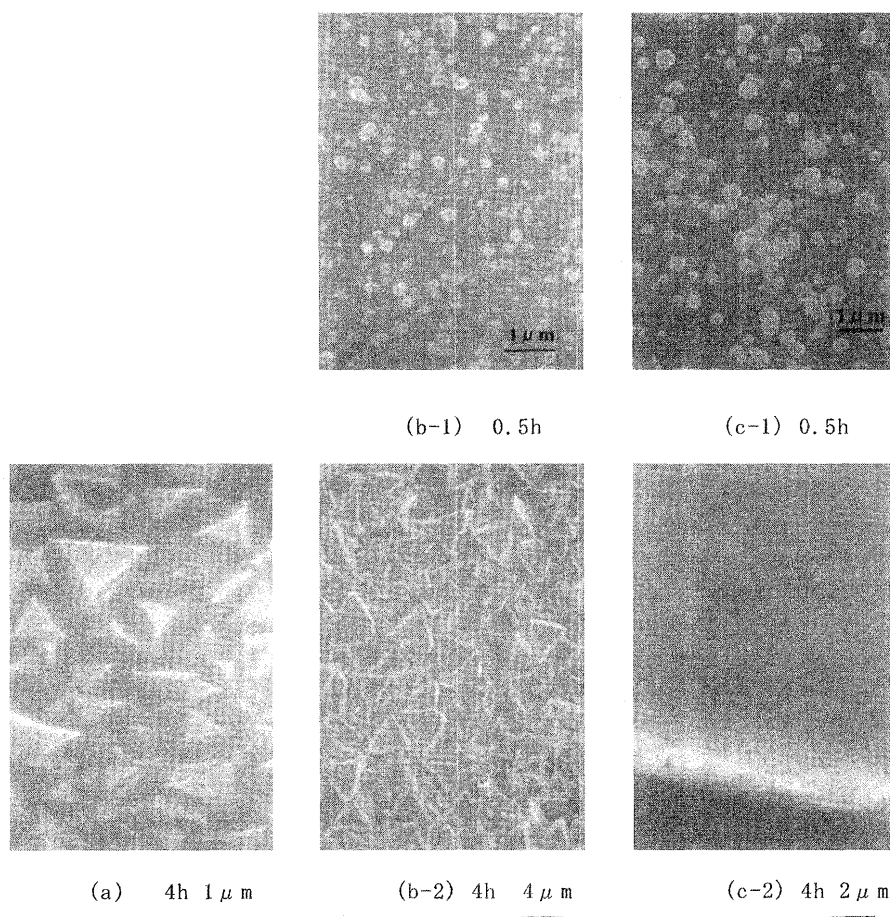


Fig. 7. SEM images of diamond films grown on Au(111) substrates with various pretreatments. (a) No scratching, (b) scratching, (c) biasing.

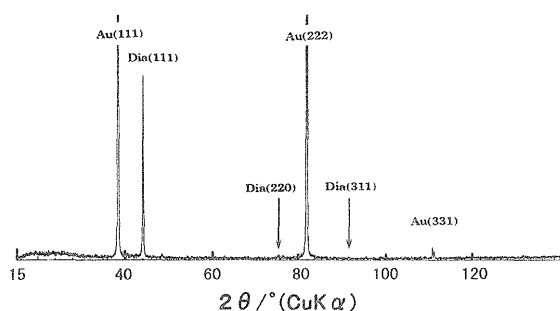


Fig. 8. XRD pattern of diamond film grown on Au(111) substrate with supersonic scratching.

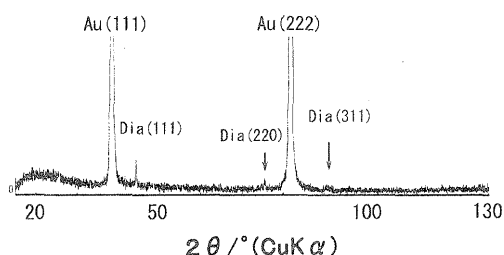


Fig. 9. XRD pattern of diamond film grown on Au(111) substrate with bias nucleation.

と類似していることが分かった。合成時間 4 h ではダイヤモンドのファセット面が不明瞭で、滑らかなダイヤモンド薄膜からなっていた。X 線回折ではダイヤモンドの(111)面と(220), (311)面に対応した回折線が見られた。特に、ダイヤモンド(111)面の回折ピーク強度は超音波スクラッチ処理のそれよりも低下が顕著で、結晶性の低下が見られた。この原因はバイアス処理時のイオン衝撃によって基板から飛散したスパッタ原子がダイヤモンド薄膜中へ混入あるいは付着したためと考えられる。一般に Au は Si や Mo などと比べ、臨界スパッタ電圧が小さく、プラズマにさらすだけでも容易にスパッタされる。しかし、ダイヤモンド薄膜の破断面から見積もられた成長速度は超音波スクラッチ処理のそれと差異のないことが分かった。一方、Ni や Pd 基板は基板と炭素の反応、炭素の固溶、浸食作用が著しく大きいため、これらの化学的作用がダイヤモンドの成長速度を大きく阻害する要因になっていると考えられている。

### c. Au(100)基板上へのダイヤモンドの合成

次に、超音波スクラッチ処理あるいはバイアス処理によって前処理を施して Au(100)フォイル基板上へのダイヤモンド合成を試みた。0.5, 4 h の合成で得られた薄膜の表面 SEM 像を図 10 に示す。20 min の超音波スクラッチ処理後、0.5 h の合成時間で得られたダイヤモンドの核形成密度は  $\sim 10^9/\text{cm}^2$  であった。それに対し、10 min のバイアス処理後 0.5 h の合成時間で得られたダイヤモンドの核形成密度は  $2 \times 10^8/\text{cm}^2$  で、超音波スクラッチ処理の 1/5 まで低下した (図 10(a), (c))。超音波スクラッチ処理とバイアス処理の成長初期に析出したダイヤモンド粒子はファセット面が不明瞭であった。そのため、基板の面方位に対して析出粒子の方位関係を明確にすることはできなかった。その後の 4 h の合成では 4 回対称の(100)面を持った cubic 粒子が基板の前処理に関係なく見られ、一軸配向したダイヤモンド薄膜に成長することが分かった (図 10(b), (d))。

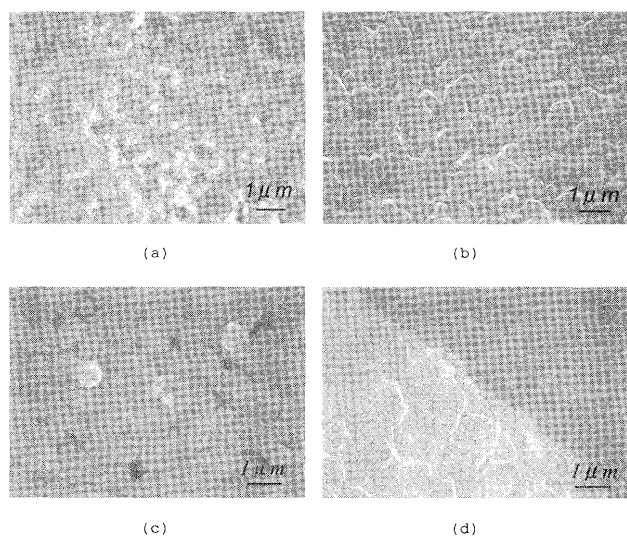


Fig. 10. SEM images of oriented diamond films grown on Au(100) foil substrate with various pretreatments.

(a), (b): Supersonic scratching; (c), (d): Biasing; (a), (c): Growth time for 0.5 h; (b), (d): Growth time for 4 h

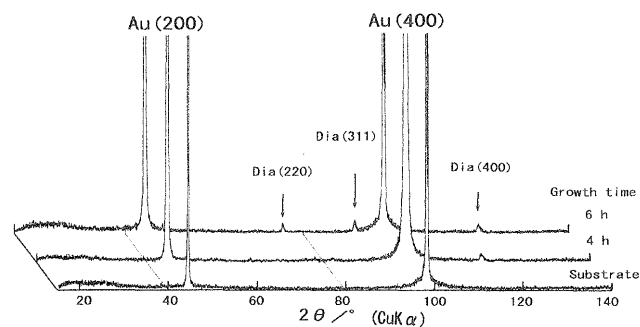


Fig. 11. XRD patterns of oriented diamond films grown on Au(100) foil substrates for several growth times.

また、破断面の膜厚測定から、超音波スクラッチ処理及びバイアス処理の前処理に関係なく成長速度は  $0.7 \mu\text{m}/\text{h}$  と見積もられ、前処理の違いによる成長速度の違いは見られなかった。4 h 及び 6 h で得られた薄膜の X 線回折パターンを図 11 に示す。4 h の合成ではダイヤモンドの(400)面に対応した回折線  $98.1^\circ (2\theta/^\circ)$  は見られないが、6 h の合成によって確認された。更に、ダイヤモンド(220), (311)面に対応した回折線も見られ、これらの回折ピーク強度は合成時間の増加に従って低下した。このことから、ダイヤモンドの(100)面が優先成長していることを示唆している。Sawabe ら<sup>7)</sup>や Saito ら<sup>20)</sup>は Ir(100)薄膜基板上へのバイアス処理によるダイヤモンド合成を試みている。その結果、ダイヤモンドのヘテロエピタキシーはダイヤモンド粒子の高密度化と面内配向制御が重要であると報告している。Au(100)フォイル基板上に得られたダイヤモンドの核形成密度は  $2 \times 10^8/\text{cm}^2$  であった。それに対し、Ir(100)薄膜上では  $1.5 \times 10^8/\text{cm}^2$  と報告されている。両基板のダイヤモンド核形成密度に大差がないにもかかわらず Ir 薄膜基板上ではヘテロエピタキシャル成長したダイヤモンド薄膜が得られ、一方、Au(100)フォイル基板上では一軸配向したダイヤモンド薄膜が得られた。これまで、ダイヤモンドの面内配向はバイアス印加

電圧の2段階制御<sup>2)</sup>やバイアス処理後の原料ガス濃度の濃度制御<sup>3)</sup>が重要であると報告されている。また、著者らは多段階合成プロセスにおいてバイアス処理後、極めて低いメタン濃度による選択エッチング処理がダイヤモンドの面内配向に重要であると報告している。したがって、上述したような面内配向制御による検討も不可欠と思われる。

### 3.2 多段階合成プロセスによるダイヤモンドの合成と評価

#### a. Au(100)フォイル基板上へのダイヤモンドの合成

前節では超音波スクラッチ処理あるいはバイアス処理の前処理と膜成長の2段階合成プロセスによってAu(100)フォイル基板上に一軸配向したダイヤモンド薄膜が合成できることを述べた。しかし、成長の初期段階に析出したダイヤモンド粒子は基板の面方位に対してランダムに成長し、面内配向したダイヤモンド薄膜は得られなかった。これまで、ダイヤモンドの面内配向制御の成長モデル<sup>3),21)</sup>は多数報告されているがダイヤモンドの面内配向メカニズムについての明瞭なモデルも明らかにされてない。本節では面内配向したダイヤモンド薄膜がSi(100)基板上に多段階合成プロセスによって得られたことから、この合成条件によってAu(100)フォイル基板上へのダイヤモンド合成を試みた。まず、多段階合成プロセスの手順について示す。Si(100)基板では前処理として炭化による $\beta$ -SiC化を行っているがAu(100)フォイル基板では炭化処理を省略した。1段階目のバイアス処理はダイヤモンドの核形成、2段階目の選択エッチング処理はダイヤモンドの面内配向制御と2次核の抑制、3段階目の膜成長は[111]優先成長(成長モード： $V_{100} < \sqrt{3} \times V_{111}$ )とした。特に、2段階目の選択エッチング処理はダイヤモンドの面内配向を制御するための重要なプロセスと思われる。合成条件として、1段階目のバイアス処理はバイアス電圧-電流425 V-225 mA ( $45 \text{ mA/cm}^2$ )、メタン濃度8%、バイアス処理時間 $\sim 0.5 \text{ h}$ 、反応圧力 $2.66 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、基板温度 $870^\circ\text{C}$ とした。2段階目の選択エッチング処理はメタン濃度0.1 $\sim$ 0.2%、処理時間15 min、基板温度 $840^\circ\text{C}$ 、反応圧力 $5.32 \times 10^3 \text{ Pa}$ とした。3段階目の膜成長はメタン濃度1.0%、基板温度 $800^\circ\text{C}$ 、反応圧力 $5.32 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、合成時間 $\sim 6 \text{ h}$ とした。

まず、電極間に流れるバイアス電流とダイヤモンド核形成密度の関係を調べた。合成時間は0.5 hとした。その関係図を図12に示す。ダイヤモンドの核形成密度はバイアス電流/電圧

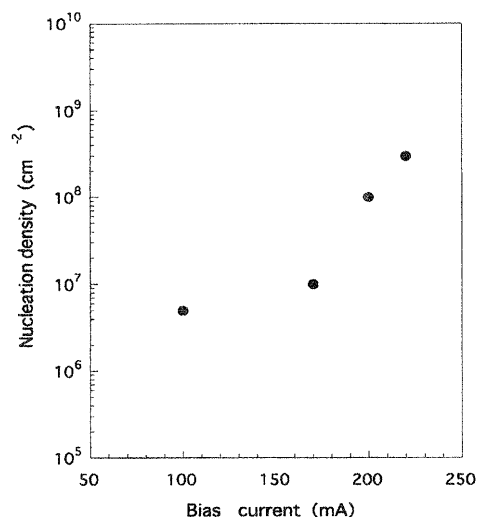


Fig. 12. Variation of nucleation density as a function of bias current ( $\text{mA}/5 \text{ cm}^2$ ).

が $175 \text{ mA}$  ( $35 \text{ mA/cm}^2$ )/ $-350 \text{ V}$ 付近から急激な増加が見られ、 $-225 \text{ mA}$  ( $45 \text{ mA/cm}^2$ )/ $-425 \text{ V}$ で $5 \times 10^8/\text{cm}^2$ に達した。しかし、 $-225 \text{ mA}$  ( $45 \text{ mA/cm}^2$ )/ $-425 \text{ V}$ を境にバイアス電流は飽和傾向を示した。バイアス印加電圧はJiangら<sup>1)</sup>が報告した値 $-100 \sim -200 \text{ V}$ よりも非常に高い。この理由として、電極間に流れる電流は電極ホルダーに被覆したダイヤモンドの被覆状態、電極形状あるいは電極間距離などのパラメーターに大きく依存し、それらの違いが原因になっていると考えられる。また、高電圧を印加したバイアス処理では放電現象が起きていると考えられたが、電極近傍では放電らしき現象は見られなかった。

#### b. 析出過程

各プロセス後の析出形態をSEMによって観察した。そのSEM像を図13に示す。また、先の、Si(100)基板との比較検討を行った<sup>22)</sup>。1段階目のバイアス処理ではファセット面の不鮮明な粒子が基板のエッジ部分を除いて全面に析出した。析出した粒子の核形成密度は $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と見積もられた(図13(a))。また、成長初期に析出した粒子は基板の面方位に対しランダムに成長していることが確認された。更に、イオン衝撃によると思われる基板表面の微細な荒れが見られ、この荒れがその後の成長において核形成の促進に影響を与えるか否かは明確にすることができなかった。Si(100)基板では微粒子の析出は見られなかった。

次に、2段階目の選択エッチング処理では形状の不明瞭な粒子に加え、面内配向したcubic粒子の析出が見られた(図13(b))。析出したcubic粒子の核形成密度は $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ と見積もられ、バイアス処理時のそれより低下することが分かった。逆に、Si(100)基板では微粒子の急激な増加が見られる( $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ )。しかし、析出した粒子は基板の面方位に対して規則性が見られなかった。

最後に、3段階目の膜成長ではダイヤモンドの(100)面が支配的になる[111]選択成長の $V_{100} < \sqrt{3} \cdot V_{111}$ 成長モードによって制御した。この合成条件を表2に示す。4, 6 hの合

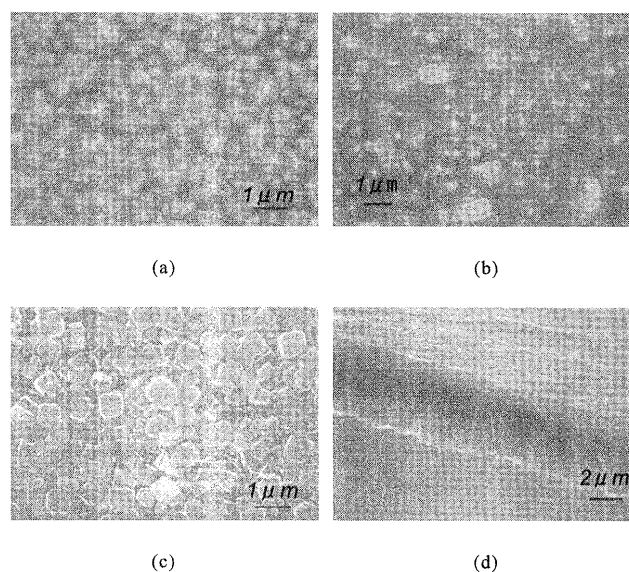


Fig. 13. SEM images of oriented diamond films grown on Au(100) substrates with multi-step process. (a) Biasing; (b) Selective etching for 15 min at  $840^\circ\text{C}$ ; (c), (d) [111] Film growth for 4, 6 h at  $800^\circ\text{C}$ .



成で得られた薄膜のSEM像を図13(c), (d)に示す。4 hの合成では選択エッチング処理によって確認された面内配向粒子の継続した成長や新たに面内配向粒子の形成は見られず、最終的に一軸配向したダイヤモンド薄膜に成長した。Si(100)基板では面内配向したダイヤモンド粒子の基板面積に占める割合は30%以上に達し、Volmer-Waber成長によって高配向したダイヤモンド薄膜が得られる。Au(100)フォイル基板上に高配向したダイヤモンド薄膜が得られなかった原因として、選択エッチング処理時に析出した cubic 粒子の基板面積に占める割合が数%であったことや低核形成密度であったことが一因と考えられる。6 hの合成で得られた薄膜の破断面SEM像(図13(d))から見積られた成長速度は $0.7 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。この成長速度は超音波スクラッチ処理によって得られたそれと一致した。

### c. ラマンスペクトル

Au(100)フォイル基板上に多段階合成プロセスと2段階合成プロセス(超音波スクラッチ処理, バイアス処理)によって得られた薄膜のラマン測定を行った。その結果を図14に示す。一般に、ラマン分光法は炭素のダイヤモンド, グラファイト, アモルファス状炭素の化学結合様式を検証するために有効な手法として利用されている。

2段階合成プロセス(超音波スクラッチ処理)と多段階合成プロセスによって得られた薄膜のラマンピークは $1334 \text{ cm}^{-1}$ に見られ、また、バイアス処理の2段階合成プロセスでは $1333 \text{ cm}^{-1}$ に見られた。これらのピークはダイヤモンド(天然ダイヤモンド $1333 \text{ cm}^{-1}$ )に対応していることが確認された。また、 $1550 \text{ cm}^{-1}$ に非ダイヤモンド成分と思われるブロードなピークも見られた。このブロードなピークの出現はアモルファス状炭素が膜中あるいは基板界面に存在していることを示唆している。

特に、バイアス処理を含む合成プロセスによって得られたダイヤモンド薄膜のラマンピーク強度は超音波スクラッチ処理のそれより著しく低下することが分かった。また、非ダイヤモンド成分に対応するラマンピーク強度もまた低下することが分かった。これらのラマンピーク強度の低下はダイヤモンド以外の不純物が混入している可能性を示唆している。また、非ダイヤモンド成分の低下は導入した選択エッチング処理の水素効果による除去作用が一因していると考えられる。以上の結果、選択エッチングの導入は高品質膜を得るための有用なプロセスであることが分かった。表1に示したダイヤモンドの線熱膨張係数は $8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ であるのに対し、Auは $14.2 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ である。この熱膨張率差に起因する残留熱応力は約7 GPaと見積もられ、ラマンピーク位置が約 $20 \text{ cm}^{-1}$ 高波数側へシフトすることが予想される。しかし、実際には天然ダイヤモンド( $1333 \text{ cm}^{-1}$ )のラマンピーク近くに見られ、ピーク位置の大幅なシフトは見られなかった。同様な傾向はPt薄膜基板においても確認され<sup>23)</sup>、ダイヤモンド又はPt薄膜中の欠陥が応力緩和したためと考察されている。この原因については透過型電子顕微鏡による構造解析などによって明確する必要がある。

### d. 破断面の濃度プロファイル

図9のX線回折パターンや図14のラマンスペクトルから、バイアス処理を含む合成プロセスによって得られたダイヤモンド薄膜は非ダイヤモンド成分やダイヤモンド以外の不純物混入に起因する結晶性の低下が明らかになった。そこで、超音波スクラッチ処理の2段階合成プロセスと多段階合成プロセスによって得られたダイヤモンド薄膜の破断面をX線マイクロアナライザー(XMA)によって線分析を行い、その結晶性の低下原因を調べた。その線分析結果を図15(a), (b)に示す。分析

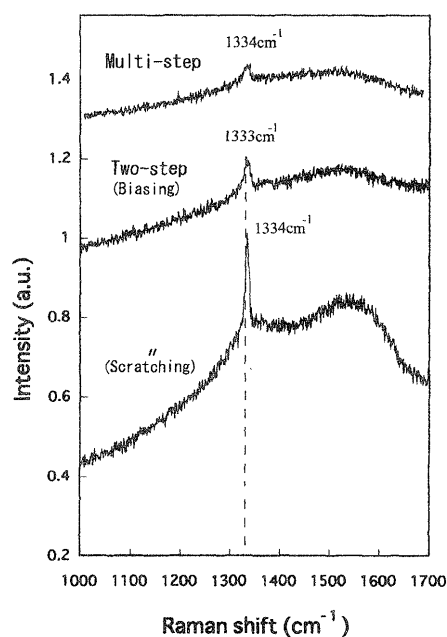


Fig. 14. Raman spectra of oriented diamond films grown on Au(100) substrates with various growth processes.

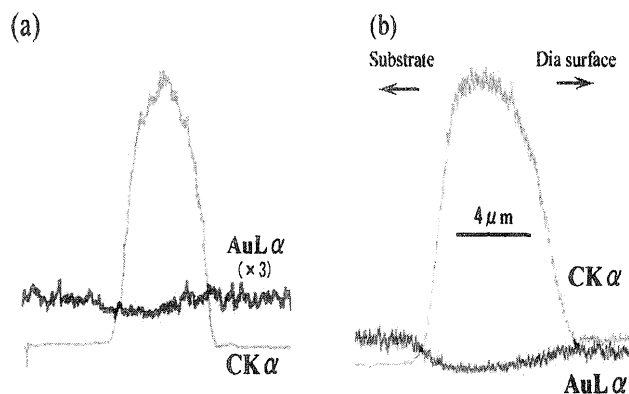


Fig. 15. X-ray line profiles of the cross section diamond films grown on Au(100) substrates. (a) Two-step process, (b) multi-step process.

にはC K $\alpha$  ( $\lambda = 4.4 \text{ nm}$ ), Au L $\alpha$  ( $\lambda = 0.127 \text{ nm}$ ) のスペクトルを用いた。

超音波スクラッチ処理の場合、図10(a)に示したように成長初期のダイヤモンド核形成密度( $\sim 10^9/\text{cm}^2$ )は非常に大きく、また、スクラッチ傷は消失し、滑らかな表面になった。その後の成長で得られた薄膜の破断面(図7(b-2))をダイヤモンドの表面側から基板側へビーム径( $1.5 \mu\text{m}$ )を用いて走査した。そのプロファイルを図15(a)に示す。C K $\alpha$ 線は対称的なプロファイルに対して、Au L $\alpha$ 線(検出感度を3倍にした)は非対称なプロファイルを示した。そのシグナル強度は基板界面からダイヤモンド表面にその向かってわずかな増加傾向が見られた。

それに対し、多段階合成プロセスで得られた薄膜破断面の線分析ではC K $\alpha$ 線のプロファイルは非対称性を示し、基板界面からダイヤモンド表面に向かって緩やかなシグナル強度の低下が見られた。Au L $\alpha$ 線のプロファイルは基板界面近傍及びダ

ダイヤモンド表面側へ向かってシグナル強度の増加傾向が見られた。基板界面近傍でシグナル強度が増大した原因として、バイアス処理のイオン衝撃によって基板表面がスパッタを受け、荒らされ、それと同時にスパッタ原子が析出したダイヤモンドに付着したためと考えられる。事実、薄膜ははく離した基板表面は微細な凹凸が見られた。更に、マイクロ波プラズマCVDでは基板とプラズマの間には十数Vのプラズマ電位がかかり、イオンを加速している<sup>24)</sup>。そのため、臨界スパッタ電圧が小さいプラズマ電圧においてもスパッタされ、その飛散粒子がダイヤモンドの膜質、結晶性に影響を及ぼすと考えられる。超音波スクラッチ処理の場合、図10(a)で明らかのようにダイヤモンドの核形成が素早いために基板からのAu原子の飛散が抑制でき、薄膜中へのAu原子の混入を低減できると考えられる。したがって、臨界スパッタ電圧の小さいAu基板上に高品質のダイヤモンドを得るためには初期段階に高密度のダイヤモンド核形成が不可欠である。

#### 4. まとめ

ダイヤモンドと基板との間に化学的な相互作用を持たないAu(111), (100)フォイル基板上にダイヤモンドの合成を試みた。ダイヤモンドの核形成を促進させるために超音波スクラッチ処理とバイアス処理を行った。ダイヤモンド合成は2段階及び多段階の合成プロセスによって試みた。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) 超音波スクラッチ処理あるいはバイアス処理と膜成長の2段階合成プロセスによってAu(111), (100)フォイル基板上へのダイヤモンド合成を行った。その結果、

Dia(111)//Au(111), Dia(100)//Au(100)

の配向関係を示す一軸配向性のダイヤモンド薄膜が合成できた。また、成長初期に析出したダイヤモンド粒子は基板の面方位に対してランダムであった。

(2) 多段階合成プロセスによってダイヤモンドの合成を行った。導入した選択エッチング処理において核形成密度は低い一部に面内配向したcubic粒子が見られた。しかし、その後の膜成長では高配向ダイヤモンド薄膜得られず、1軸配向したダイヤモンド薄膜であった。更に、エッチング処理は非ダイヤモンド成分の除去作用が高く、高品質の薄膜を得るための有用なプロセスであることも分かった。

**謝 辞** 本研究の一部は東北大学金属材料研究所クリスタル・サイエンス・コアの研究部共同利用研究の援助を受けて実施した。実験を進めるに当たり東北大学金属材料研究所クリスタル・サイエンス・コアの宍戸統悦助教授に有益なご助言を頂いた。記して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) Jiang, X., Schiffmann, K., Westphal, A. and Klages, C.-P., *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1203-05 (1993).
- 2) Maeda, H., Irie, M., Hino, T., Kusakabe, K. and Morooka, S., *J. Mater. Res.*, **10**, 158-64 (1995).
- 3) Kawarada, H., Suesada, T. and Nagasawa, H., *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 583 (1995).
- 4) Inuzuka, T., Koizumi, K. and Suzuki, K., *Diamond Related Materials*, **1**, 175-79 (1992).
- 5) Sato, Y., Yashima, I., Fujita, H., Ando, T. and Kamo, M., Proc. 2nd Int. Conf. on New Diamond Science and Technology, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA (1991) p. 371.
- 6) Shintani, Y., *J. Mater. Res.*, **11**, 2955-56 (1996).
- 7) Ohtsuka, K., Fukuda, H., Suzuki, K. and Sawabe, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1214-16 (1997).
- 8) Badzian, A. R. and Badzian, T., *Surface and Coatings Technology*, **36**, 283-93 (1988).
- 9) Ojika, S., Yamashita, S., Kataoka, K. and Ishikura, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1681-83, Part 2, No. 11B, 15 (1993).
- 10) Ikeda, S., Kawamoto, M. and Nagano, M., Extended Abstracts, The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, The 46th Spring Meeting (1999) 29a-P5-7, p. 611.
- 11) Ikeda, S. and Nagano, M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L882-84, Part 2, No. 8A, 1 (1999).
- 12) Ikeda, S., Kawamoto, M. and Nagano, M., *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **9**, No. 2, 111-14 (1999).
- 13) Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S. and Setaka, N., *J. Cryst. Growth*, **62**, 642-44 (1983).
- 14) Matsumoto, S., Sato, Y., Tsutsumi, M. and Setaka, N., *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106-08 (1982).
- 15) Yugo, S., Kanai, T., Kimura, T. and Muto, T., *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1036-38 (1991).
- 16) "The Properties of Diamond," Ed. by Field, J. E., Academic Press, New York (1979) pp. 643-45.
- 17) Wild, C., Kohl, R., Herres, N., Muller-Sebert, W. and Koidl, P., *Diamond Related Materials*, **3**, 373-81 (1994).
- 18) Stoner, B. R., Ma, G. H., Wolter, S. D., Zhu, W., Wang, Y.-C., Davis, R. F. and Glass, J. T., *Diamond Related Materials*, **2**, 142-46 (1993).
- 19) Tachibana, T., Yokota, Y., Miyata, K., Kobashi, K. and Shintani, Y., *Diamond Related Materials*, **6**, 266-71 (1997).
- 20) Saito, T., Tsuruga, S., Ohba, N., Kusakabe, K., Morooka, S., Maeda, H., Sawabe, A. and Suzuki, K., *Diamond Related Materials*, **7**, 1381-84 (1998).
- 21) Yugo, S., Nakamura, N. and Kimura, T., *Diamond Related Materials*, **7**, 1017-20 (1998).
- 22) Ikeda, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 260-64 (2001) [in Japanese].
- 23) Tachibana, T., Yokota, Y., Miyata, K., Kobashi, K. and Yoshimoto, M., 12th, Diamond symposium, Japan New Diamond Forum (1998) pp. 4-5.
- 24) Hatta, A., *New Diamond*, **37**, Vol. 11, No. 2, 7-12 (1995) [in Japanese].