

# ArFレーザーを用いたレーザーアブレーション法による酸素雰囲気中におけるダイヤモンド薄膜のホモ成長

吉武, 剛

九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

西山, 貴史

九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

原, 武嗣

九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

永山, 邦仁

九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

<https://doi.org/10.15017/16591>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 22 (2), pp.173-176, 2000-09. 九州大学大学院総合理工学府

バージョン :

権利関係 :

# ArF レーザーを用いたレーザーアブレーション法 による酸素雰囲気中における ダイヤモンド薄膜のホモ成長

吉 武 剛\* ・ 西 山 貴 史\*\*  
原 武 嗣\*\*\* ・ 永 山 邦 代†

(平成12年6月5日 受理)

## Homo-growth of diamond thin films in an oxygen atmosphere by pulsed laser deposition using an ArF excimer laser

Tsuyoshi YOSHITAKE, Takashi NISHIYAMA,  
Takeshi HARA and Kunihito NAGAYAMA

Diamond thin films were grown on diamond (100) substrates in an oxygen atmosphere by pulsed laser deposition (PLD) using an ArF excimer laser. The optimum oxygen atmosphere of  $5 \times 10^{-1}$  Torr can etch the  $sp^2$  bonding fractions preferentially. At a substrate temperature less than 400°C, amorphous carbon thin films, which showed typical G and D peaks in Raman spectrum, were grown. At the range between 450°C and 500°C, a lot of diamond crystals with 1~10 $\mu$ m diameters were generated in amorphous carbon. At the range between 550°C and 650°C, single phase diamond films consisting of diamond crystal with 1~2 $\mu$ m diameters were grown. The results demonstrated that the oxygen pressure and the substrate temperature are determinant parameters in the growth of diamond by PLD.

### 1. はじめに

ダイヤモンドおよびダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、極めて硬い、高い化学的安定性、耐摩耗性、優れた光学透過性などの特長を有することから、さまざまな産業分野への応用が期待されている。ダイヤモンドは  $sp^3$  結合からなる結晶、DLC は  $sp^3$  結合と  $sp^2$  結合が混在する非晶質であるが、これらの優れた性質は  $sp^3$  結合に起因する。ダイヤモンドおよびダイヤモンド状炭素(DLC)はそれぞれ高温高压相、非平衡相であり旧来の方法では作製困難であったが、近年プラズマ CVD 法<sup>1)</sup>などの化学気相成長法を用いて盛んに研究され、比較的容易に作製できるようになった。物理気相成長法でもスパッタリング法<sup>2)</sup>やイオンビーム蒸着法<sup>3)</sup>などで報告があるがその数は少ない。特にダイヤモンド薄膜に関してはその作製が極めて困難であると考えられほとんど研究されていない。

物理気相成長法の中でレーザーアブレーション法は

近年、酸化物<sup>4)</sup>や化合物半導体<sup>5)</sup>などの様々な材料に適用され、高品質な膜が低温で得られることで注目を集めている。この作製法のユニークな特徴としては、①高エネルギー粒子付着であるために他の作製法に比べて低温成長が可能である、②準安定相や非平衡相が生成しやすい、③高純度膜の作成が可能、④ターゲットからの組成ずれが少ない、⑤装置が単純、などが挙げられる。このうち、①、②、③の特徴はダイヤモンドと DLC の作製に極めて有効であると考えられるが、その試みはまだ少ない。特にダイヤモンド薄膜に関しては数件しかない。ダイヤモンドの微結晶を含むアモルファスカーボン薄膜が450°C付近の低い基板温度で得られることが1995年に M.C. Polo ら<sup>6)</sup>のよって報告され注目を集めたが、他のグループでは再現できないなどの原因でその後進展していない。これはダイヤモンドが成長するための条件がそれぞれの研究グループの実験装置に強く依存することによる。1999年に吉本ら<sup>7)</sup>は酸素雰囲気中でサファイヤ基板を用いて膜作製を行い、アモルファスカーボン膜中に直径数 $\mu$ m のダイヤモンド結晶がヘテロエピタキシャル成長することを報告し注目を集めている。しかし、ダイヤモンドが成長するためのキーファクターはよくわかっておらず系統的で詳細な膜成長条件の解明が必要である。

\*量子プロセス理工学専攻(総合理工学研究院融合創造理工学部門)

\*\*量子プロセス理工学専攻修士課程(現 三井ハイテック株式会社)

\*\*\*量子プロセス理工学専攻修士課程

†工学研究院航空宇宙工学部門

我々は今までの研究で、PLD 法のカーボン薄膜の成長における主な膜作製制御パラメーター、具体的にはレーザー波長<sup>8)</sup>、基板温度<sup>8)</sup>、雰囲気ガス（酸素、水素）<sup>9)</sup>、ターゲット材料<sup>10)11)</sup>などの効果を系統的に調べた。これにより、酸素・水素雰囲気ガスの PLD 法におけるグラファイト成分エッチングプロセスを明らかにした<sup>9)</sup>。さらに、アブレーションプロセスを発光スペクトル分析により調べ<sup>12)</sup>、生成膜の評価結果と対比させることで、DLC 薄膜の膜成長モデルを提案した<sup>13)</sup>。

ダイヤモンド薄膜の生成は、核発生と膜成長からなる。化学気相成長法では、膜成長条件はすでに明らかにされ、現在はヘテロ成長を実現するために核発生条件が盛んに研究されている。一方、レーザーアブレーション法ではまだどちらもわかっていない。本研究ではまず膜成長の条件を明らかにすることを目的として、基板にダイヤモンドを用いて膜作製を行った。今までの実験結果をもとに、レーザーには基板到達粒子が最も単原子化して励起状態の高くなる ArF エキシマレーザーを、雰囲気ガスにはグラファイト成分のエッチング効果が極めて高い酸素を用い、ターゲットには膜中に水素が残留しないためにグラファイトを用いた。基板温度は、DLC 薄膜作製では高エネルギーの基板到達粒子が膜中をマイグレートしないために出来るだけ低く設定する<sup>13)</sup>のに対して、ダイヤモンド薄膜作製では基板到達粒子が直ちに結晶成長のために基板表面を移動できるように400℃以上に上昇させた。多結晶ではあるがダイヤモンドをホモ成長できたので報告する。本報告は、ホモ成長ではあるがダイヤモンドの単相膜を成長させたレーザーアブレーション法で最初の報告である。

## 2. 実験方法

薄膜作製に用いた実験装置を Fig. 1 に示す。ArF

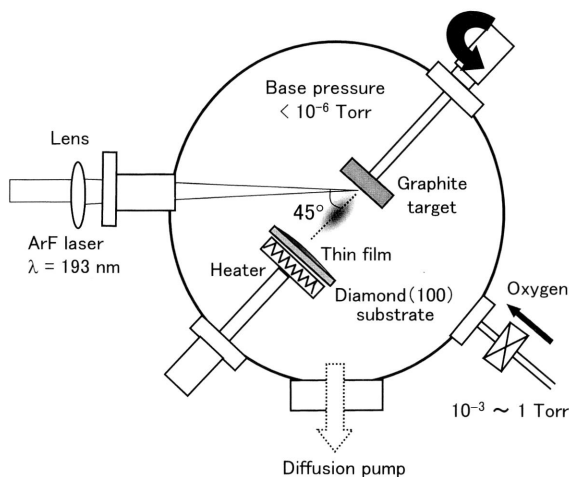


Fig. 1 The experimental schematic for film deposition.

エキシマレーザー ( $\lambda = 193\text{nm}$ ) を集光して入射角  $45^\circ$  でターゲット表面に約  $2\text{mm}$  で照射し、 $25\text{mm}$  離れて対向するダイヤモンド(100)基板に膜作製を行った。基板温度は  $400\sim 650^\circ\text{C}$  範囲で変化させ、繰り返し周波数は  $10\text{Hz}$ 、フルーエンスは  $5\text{J}/\text{cm}^2$  とした。膜作製前に基板をアセトンで超音波洗浄し、その後チャンバー内で  $400^\circ\text{C}$  以上で約 2 時間のベーキングを行った。ターゲットにはグラファイト (99.99%) を用いた。チャンバー内は油拡散ポンプを用いて  $10^{-6}\text{Torr}$  以下まで排気し、酸素を流入することで  $10^{-3}\sim 1\text{Torr}$  の範囲の圧力下で膜作製を行った。生成膜の膜表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、膜構造をラマン分光測定装置を用いて調べた。

## 3. 実験結果および考察

今まで行ってきた DLC 薄膜作製の研究で、雰囲気ガスに酸素を用いることによって、グラファイト成分すなわち  $\text{sp}^2$  結合成分を選択的に除去できることを報告した<sup>9)</sup>。この選択的なエッチング効果は、酸素がグラファイト成分すなわち  $\text{sp}^2$  結合成分を  $\text{sp}^3$  結合成分に比べて高い割合でエッチングすることにより実現される。酸素圧力を適切な値に設定すれば  $\text{sp}^3$  結合成分の高い割合の膜を基板に堆積可能である。本研究ではまず最初に、その条件を調べた。酸素圧力が  $10^{-1}\text{Torr}$  以上では、酸素のエッチング効果が強すぎて  $\text{sp}^2$  結合、 $\text{sp}^3$  結合成分ともにエッチングされてしまい膜は全く堆積しなかった。一方、 $10^{-3}\text{Torr}$  付近の圧力では、酸素のグラファイト成分のエッチング効果が不十分のために、どの基板温度においてもダイヤモンドの生成に関わらずアモルファスカーボンが残留した。アモルファスカーボンを出来るだけ残留させないために、膜が堆積しなくなる直前の  $5 \times 10^{-2}\text{Torr}$  にてダイヤモ

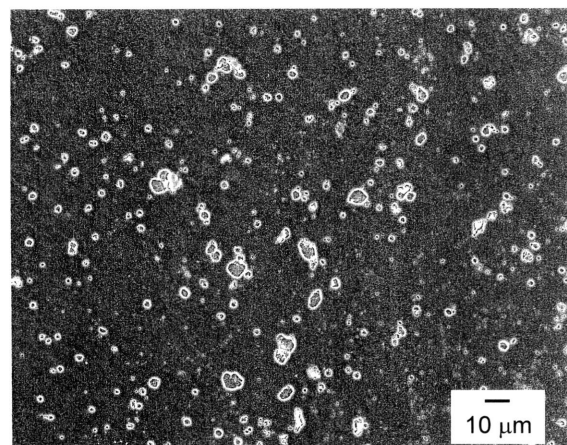
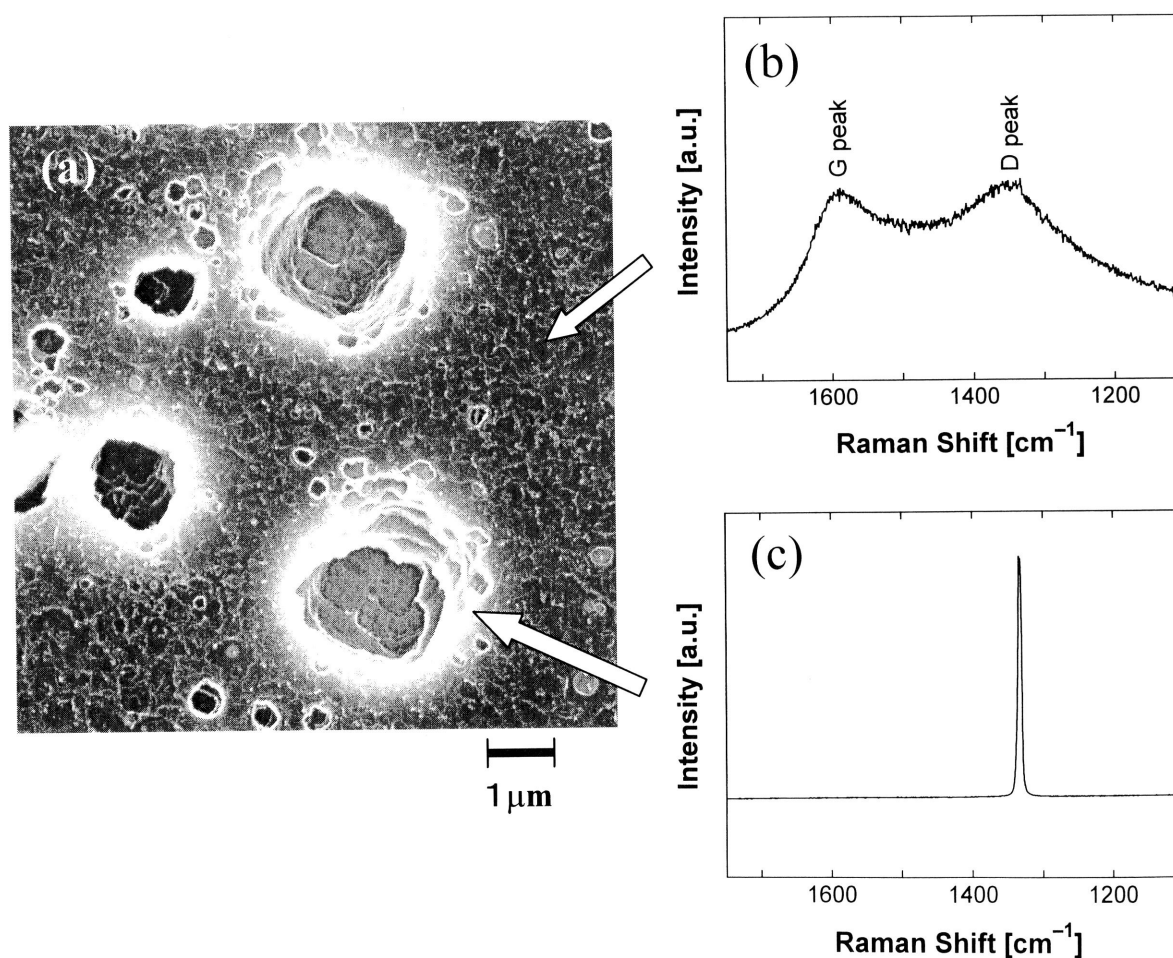


Fig. 2 SEM image of the film deposited at a substrate temperature of  $450^\circ\text{C}$  and oxygen pressure of  $5 \times 10^{-2}\text{Torr}$



**Fig. 3** (a) SEM image of the film deposited at the substrate temperature of 450°C and oxygen pressure of  $5 \times 10^{-2}$  Torr, (b) Raman spectrum of the film surrounding the particles, (c) Raman spectrum of the isolated particle on the film

ンド薄膜の作製を行った。この圧力時の膜堆積速度は、約  $5 \times 10 \text{ nm/min}$  であった。

基板温度が400°Cでは、ラマンスペクトルでGピークとDピークを示す典型的なアモルファスカーボンが生成し、ダイヤモンドは成長しなかった。

基板温度が450~500°Cでは、**Fig. 2** に示すように、アモルファスカーボン中に直径1~10 μmの粒が観測された。**Fig. 3** に示すように粒と膜のそれぞれの領域におけるラマンスペクトル測定から、膜はGピークとDピークを示すことからアモルファスカーボン、粒は  $1332 \text{ cm}^{-1}$  に鋭いピークを示すことからダイヤモンドであることがわかった。

基板温度が550~650°Cでは、**Fig. 4(a)** に示すように生成膜は直径1~2 μm前後の正方形の結晶粒からなることがわかった。ラマンスペクトル測定からこれらの結晶粒は **Fig. 4(b)** に示すように  $1332 \text{ cm}^{-1}$  にピークを示すことからダイヤモンドであることがわかった。結晶粒の膜上面から見たみた形がどれもほぼ正方形であることから、膜の深さ方向に(100)配向していると

考えられる。したがって、ダイヤモンド(100)基板に対して深さ方向のみの一軸配向エピタキシャル成長膜になっていると思われる。

高温高压相であるダイヤモンドが生成するためには、基板到達粒子がエネルギーを失う前に直ちに基板表面を移動する必要がある。基板表面での移動性は主に基板到達粒子のエネルギー、基板材料、基板温度によって決まる。基板温度は高いほど移動性は高まる。基板温度に対する膜構造の変化より、ダイヤモンドの成長を以下のように考察できる。基板温度が550~650°Cでは、基板到達粒子が高いエネルギー状態を保ったまま十分に基板表面を移動できるのでダイヤモンドが成長する。450~550°Cでは、基板到達粒子の表面移動性が不十分なために部分的しかダイヤモンドが成長しない。400°C以下では、表面移動性が全く足りないために非晶質のアモルファスカーボンが生成する。この場合基板到達粒子のエネルギーは結晶成長に使われることなく、基板上にて熱として失われると考えられる。

さらに、ダイヤモンドの成長には酸素のエッチング

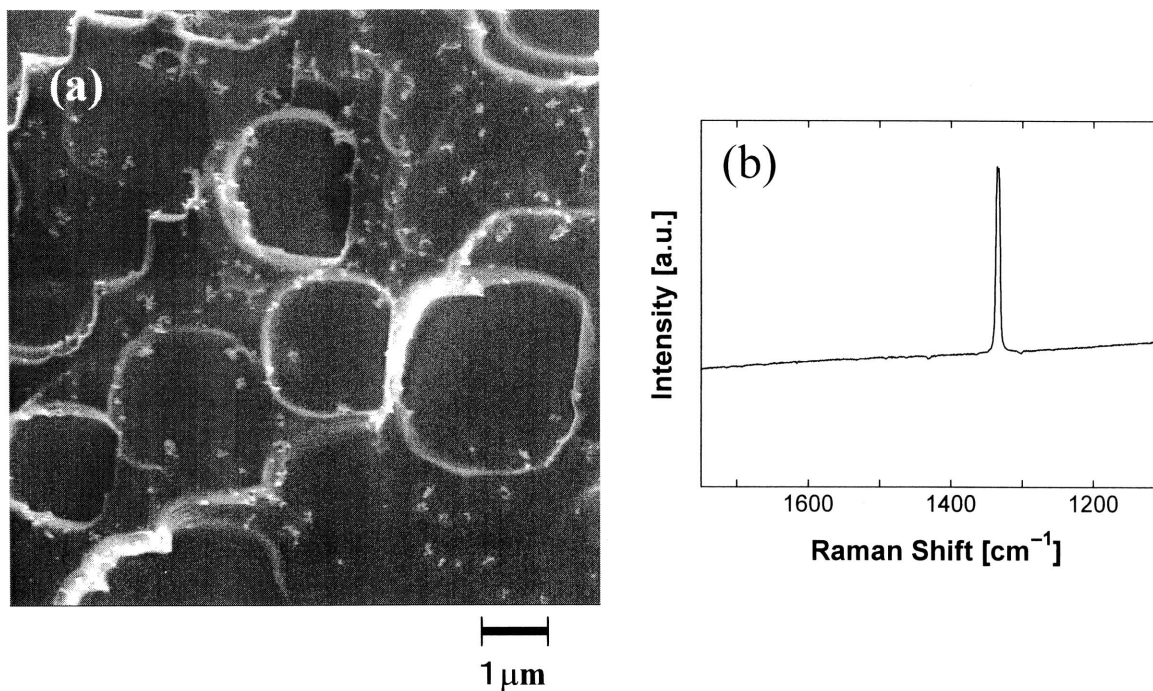


Fig. 4 (a) SEM image and (b) Raman spectrum of the film deposited at a substrate temperature of 550°C and oxygen pressure of  $5 \times 10^{-2}$  Torr

効果を含めたアブレーションプロセスが強く寄与している。実際に膜作製時のアブレーションプラズマの肉眼観察にて、ダイヤモンドが成長するときとしないときではプラズマの色に明白な違いが見られた。今後、発光スペクトル分析などを行い、膜堆積プロセスとダイヤモンド成長との関連を調べる予定である。

#### 4. 結 論

ダイヤモンド薄膜生成のためには、核発生と膜成長の条件をそれぞれ明らかにする必要がある。本研究ではまず膜成長条件を明らかにするために、ダイヤモンド基板上にホモ成長を行った。多結晶ではあるがダイヤモンドの単相膜を成長することができ、PLD法における大まかなダイヤモンドの成長条件を明らかにした。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり、ArF エキシマレーザーは九州大学電離気体実験施設のものを、ラマンスペクトルの測定には九州大学中央分析センターのレーザーラマン分光光度計を、膜表面観察には九州大学大学院総合理工学研究府旧材料開発専攻のSEMを使用させていただいた。

本研究の一部は(財)日本板硝子材料工学助成会の援助によりなされたものである。

#### 参 考 文 献

- 1) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**, 642 (1983).
- 2) E. Mounier, F. Bertin, M. Adamik, Y. Pauleau, and P.B. Barna, *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 1509 (1996).
- 3) H. Hofsass, H. Binder, T. Klumpp, and E. Recknagel, *Diamond Relat. Mater.*, **3**, 137 (1994).
- 4) N. Watanabe, N. Takahashi and K. Tsushima, *Mater. Chem. Phys.*, **54**, 173 (1998).
- 5) T. Yoshitake, T. Nagamoto and K. Nagayama, *Mater. Sci. Eng. B*, **72**, 124, 15 (2000).
- 6) M.C. Polo, J. Cifre, G. Sanchez, R. Aguiar, M. Varela and J. Esteve, *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 780 (1999).
- 7) M. Yoshimoto, K. Yoshida, H. Maruta, Y. Hishitani, H. Koinuma, S. Nishio, M. Kakihana and T. Tachibana, *Nature*, **399**, 340 (1999).
- 8) T. Yoshitake, T. Nishiyama, H. Aoki, K. Suizu, K. Takahashi, and K. Nagayama, *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 463 (1999).
- 9) T. Yoshitake, T. Nishiyama, and K. Nagayama, *Diamond Related Mater.*, **9**, 689 (2000).
- 10) T. Yoshitake, T. Nishiyama and K. Nagayama, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 489 (2000).
- 11) T. Yoshitake, T. Nishiyama and K. Nagayama, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **25**, 321 (2000).
- 12) 吉武剛, 西山貴史, 青木肇, 水津光司, 高橋厚史, 永山邦仁, 電気学会論文誌, **A119**, 1147, (1999).
- 13) T. Yoshitake, T. Nishiyama, H. Aoki, K. Suizu, K. Takahashi, and K. Nagayama, *Appl. Surf. Sci.*, **141**, 129 (1999).