

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ダイヤモンド合成用アーク放電プラズマジェットCVD装置に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	平田敦
Author(English)	ATSUSHI HIRATA
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3030号, 授与年月日:1997年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3030号, Conferred date:1997/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ダイヤモンド合成用アーク放電プラズマジェット
CVD 装置に関する研究

平 田 敦

目 次

第1章 緒 論	1
1.1 はじめに	2
1.2 ダイヤモンド気相合成技術の現状	3
1.3 アーク放電プラズマジェット CVD 法について	14
1.4 本研究の目的	17
1.5 本論文の構成	19
参考文献	22
第2章 1陰極-3陽極アーク放電プラズマジェット CVD 装置の試作	25
2.1 はじめに	26
2.2 CVD 装置の設計および仕様	26
2.3 CVD 装置の放電特性	34
2.4 メタンおよび水素ガスの供給法の選定	36
2.5 まとめ	42
参考文献	42
第3章 プラズマジェットおよびダイヤモンド合成に及ぼす電極位置の影響	43
3.1 はじめに	44
3.2 プラズマジェットに及ぼす電極位置の影響	44
3.3 ダイヤモンド合成に及ぼす電極位置の影響	53
3.3.1 ダイヤモンドの合成速度	53
3.3.2 ダイヤモンドの合成面積	59
3.4 まとめ	64
参考文献	64
第4章 ダイヤモンド合成に及ぼす雰囲気圧力の影響	65
4.1 はじめに	66
4.2 ダイヤモンドの合成条件	66
4.3 ダイヤモンド合成に及ぼす雰囲気圧力の影響	67
4.3.1 ダイヤモンドの合成速度	67
4.3.2 ダイヤモンドの合成面積	71
4.3.3 ダイヤモンドの転換率	75
4.4 まとめ	79
参考文献	81
第5章 ダイヤモンド合成に及ぼす基板回転の影響	82
5.1 はじめに	83

5.2	基板回転機構およびダイヤモンドの合成条件	84
5.3	回転基板上のプラズマ流れの数値解析	87
5.4	回転基板へのダイヤモンド合成	93
5.5	まとめ	102
	参考文献	102
第6章	ダイヤモンド合成に及ぼす磁場の影響	104
6.1	はじめに	105
6.2	磁場援用アーク放電プラズマジェットCVD装置の試作	106
6.3	プラズマジェットに及ぼす磁場の影響	110
6.4	ダイヤモンド合成に及ぼす磁場の影響	117
6.5	まとめ	122
	参考文献	124
第7章	ダイヤモンドの強度評価	125
7.1	はじめに	126
7.2	強度評価試験法	126
7.2.1	曲げ試験法の選定	126
7.2.2	曲げ試験片の作製	127
7.2.3	曲げ試験方法	128
7.3	ダイヤモンドの曲げ強さ	133
7.3.1	三点曲げ強さの算出法	133
7.3.2	曲げ試験結果	133
7.3.3	曲げ強さと結晶成長	136
7.4	まとめ	139
	参考文献	142
第8章	高光透過性ダイヤモンドの合成	143
8.1	はじめに	144
8.2	高光透過性ダイヤモンドの合成条件	144
8.3	ダイヤモンドの光透過性に及ぼすメタン濃度および基板処理の影響	145
8.4	結晶成長からみた高光透過性ダイヤモンド	152
8.5	まとめ	160
	参考文献	163
第9章	結 論	165
	謝 辞	

第1章

緒 論

- 1.1 はじめに
- 1.2 ダイヤモンド気相合成技術の現状
- 1.3 アーク放電プラズマジェットCVD法について
- 1.4 本研究の目的
- 1.5 本論文の構成

1.1 はじめに

ダイヤモンドを気相中での化学反応を利用して合成しようとする考えは、静的な高温高圧下での合成が成功した¹⁾翌年の1956年の資料²⁾にみられるが、このダイヤモンド気相合成法に関して追試可能なかたちの報告が最初になされたのは1982年になってからである。この無機材質研究所による熱フィラメントCVD法^{3, 4)}についての報告の後、再現性のあるダイヤモンド気相合成技術が多く開発され、マイクロ波プラズマCVD法⁵⁾、直流プラズマCVD法⁶⁾、高周波プラズマCVD法⁷⁾、プラズマジェットCVD法⁸⁾、および燃焼炎法⁹⁾などの方法が次々と日本の研究者から提案された。

ダイヤモンドは、固体物質中で最高の硬度を有するとともに、高熱伝導率、幅広い波長域にわたる高光透過率、半導体特性などを有する化学的に安定な物質である¹⁰⁾ため、工業材料としての価値は高く、多くの研究者・技術者の関心を集めている。現在、工業的に利用されているダイヤモンドは静的な高温高圧下で合成されたものがほとんどである¹¹⁾が、このダイヤモンドは単結晶の粒状で、形状の大きいものは得にくく、天然IIa型に匹敵する純度の高いものを合成するにはコストがかかるなどの問題があるため、最近ではヒートシンクへも適用されている¹²⁾が、多くは砥粒や焼結体原材料などへの利用に限られている。

一方、気相合成法では多結晶で膜状のダイヤモンドを基板表面に被覆できるとともに、自立体薄板が得られることから、気相合成ダイヤモンドを天然や高圧合成ダイヤモンドでは困難であった耐摩耗部品や音響素子、光学部品、放熱基板、電子部品などへの適用が期待されている¹³⁾。ダイヤモンド気相合成技術の開発とともに、気相合成ダイヤモンドの特性評価の研究も進み、表1.1に示すように、気相合成法によりIIa型天然単結晶ダイヤモンドに匹敵する特性を有するダイヤモンドも得られることがわかり、工業的有用性はより高まっている。

1955年の高温高圧下におけるダイヤモンド合成の成功¹⁾以降、ダイヤモンドの工業的需要が増加し¹⁴⁾、良質のダイヤモンドを安定して供給することにより、高温高圧合成ダイヤモンドは広く世の中で使用されるようになった。これは合成法や制御法が改良されたのと同時に、安定に広い高圧力空間を発生する装置の開発がなされたことも

Table 1.1 Properties of CVD diamond and natural diamond

	CVD diamond	Natural diamond (Type IIa)
Density g/cm ³	2.8~3.51 ^{15, 16)}	3.515 ¹⁷⁾
Thermal conductivity W/m·K	up to 2100 ^{18, 19)}	2000-2300 ¹⁶⁾
Thermal expansion coefficient at 25-200°C	~2.0 ²⁰⁾	0.8~1.2 ²¹⁾
Band gap eV	5.45 ²²⁾	5.45 ²³⁾
Electrical resistivity Ω cm	10 ⁶ ~10 ¹³ 24)	>10 ¹⁴ 25)
Young's modulus GPa	820-1050 ^{26, 27)}	1050 28)
Vickers hardness	5000-9000 ²⁹⁾	7600~11500 ³⁰⁾
Coefficient of friction in air	0.035~0.3 ³¹⁾	0.05~0.15 ³²⁾
Index of refraction at 10 μm	2.38 ³³⁾	2.376 ³³⁾

大きな要因であるといえる。上述のように、ダイヤモンドの気相合成技術も様々な方式のものがすでに提案されているが、その後、工業材料としてのダイヤモンドを合成する装置を開発することを目的とした研究は少なく、気相合成ダイヤモンドが世の中で広く利用されるには至っていない。したがって、気相合成ダイヤモンドが工業的に利用されるためには、気相成長法によるダイヤモンド合成装置の研究開発が必要かつ急務であると考えられる。

1.2 ダイヤモンド気相合成技術の現状

ダイヤモンドの気相合成では、メタン³⁾ やアセチレン⁸⁾ などの炭化水素、アルコール^{34, 35)}、ケトン³⁶⁾、一酸化炭素^{37, 38)}など多くの種類の含有炭素ガスが原料ガスとして用いられ、これらに水素³⁹⁾、酸素^{40, 41)}などが加えられる。例えば、最も代表的なガス組成は水素が 97~99 vol.% を占めるメタンと水素の混合ガス系である。

ダイヤモンドが基板上で成長するために必要な条件は、気相の非平衡状態が存在することであり、これは気体を励起させることによって生じさせることができる。気体の励起方法は以下の 4 種類に大きく分けられる。

1. 外部からの加熱による方法
2. プラズマ中の粒子との衝突による方法
3. 化学反応熱を利用した方法
4. 電磁波による方法

原料ガスの安定した励起状態を得るため、先に挙げたような様々なダイヤモンド気相合成技術が開発されてきたが、これらは上記の気体励起方法に対応して次のように分類できる。

- 1'. 熱フィラメント CVD 法
- 2'. プラズマ CVD 法
マイクロ波プラズマ CVD 法, 直流プラズマ CVD 法, 高周波プラズマ CVD 法, アーク放電プラズマジェット CVD 法
- 3'. 燃焼炎法
- 4'. レーザ CVD 法

以下に、これらのダイヤモンド気相合成法について簡単に述べる。

a) 熱フィラメント CVD 法

熱フィラメント CVD 装置³⁾の概略を図 1.1 に示す。一般に、メタン濃度が 0.1~2 vol % のメタン・水素混合ガスを反応容器内に供給し、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ Pa の圧力に保つ。供給ガスは、2000~2400°C に加熱されたタングステン³⁾、タンタル⁴²⁾、モリブデンなどのワイヤもしくはメッシュのフィラメントを通過し、フィラメントから 5~20 mm 離れた位置に設置された基板に到達する。基板はフィラメントからの輻射または外部からの加熱により 700~1000°C に保たれる。

合成速度は通常約 1 $\mu\text{m/h}$ 以下であるが、酸素の添加により 40 $\mu\text{m/h}$ の高い値が得られるとの報告⁴³⁾もある。合成面積はフィラメントの張られる面積に比例するため、原理的には広くすることができ、平面以外の基板表面にも合成が可能である。装置製作の上では最も単純な構造であるが、フィラメントの消耗により長時間安定した合成ができないことと、フィラメント材料が蒸発してダイヤモンドに不純物として混入するという大きな欠点がある。これらのほか、供給ガスの均一な流れ場をつくることや、加熱した際にフィラメントがたわむことにより一様な温度場を生成することが難しいという技術的な問題がある。

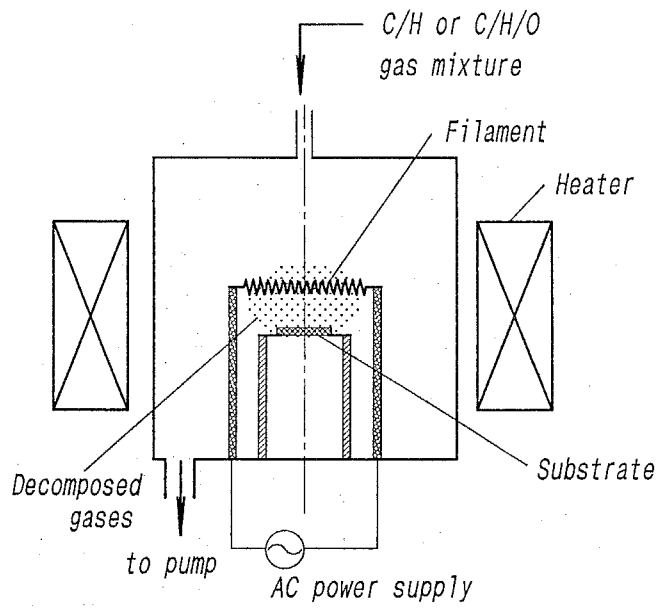


Fig. 1.1 Schematic diagram of hot filament CVD apparatus.

b) マイクロ波プラズマ CVD 法

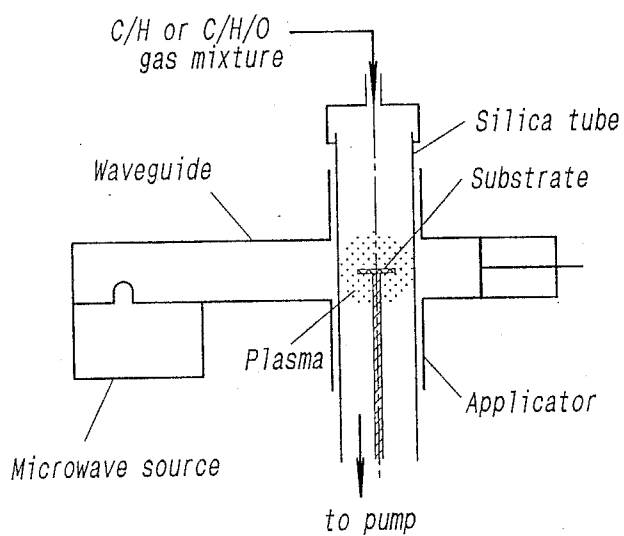
無機材質研究所により開発されたマイクロ波プラズマ CVD 装置⁴⁾を図 1.2 (a)に示す。水素ガスで希釈した炭素を含むガスを、あらかじめ真空排気された石英管内に供給し、周波数 2.45 GHz のマイクロ波により放電を発生させてプラズマを生成する。石英管内の圧力は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ Pa に保たれ、マイクロ波の出力を調整することでプラズマ中に設置された基板の温度を 800~1100°C に設定する。

マイクロ波プラズマ CVD 法は長時間安定したダイヤモンド合成が再現性よくできることから、熱フィラメント CVD 法とともに数多くの研究に用いられるとともに図 1.2(a)に示した形式の装置が一部で工業的にも利用されてきた。しかし、同図の装置にはプラズマの生成領域が石英管の内径に依存するとともに石英管がプラズマによりエッチングされ、ダイヤモンドに不純物として混入する問題がある。そこで、同図 (b)~(d)に示すような新しい型の装置が開発されている。

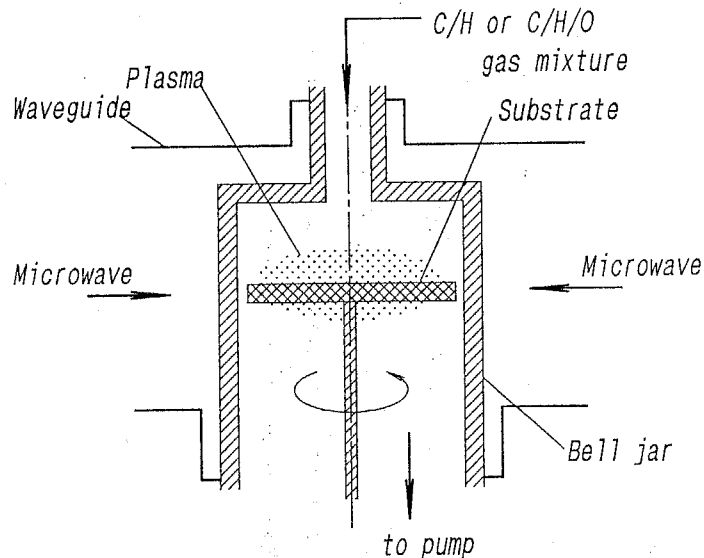
同図(b)に示す装置は、マイクロ波源から発振したマイクロ波を分岐導波管により 2 分割させ、再びキャビティ内で合成させるもので、直径 6 インチの基板全面にダイヤモンドを合成できる⁴⁴⁾。同図(c)に示す装置は、導波管にテーパ部を設けてマイクロ波を拡大して反応容器に導入するもので、直径 5 インチの基板上にダイヤモンドを合成できる⁴⁵⁾。また、同図(d)に示す装置は、カップラーを通じてマイクロ波を導き反応容器内でプラズマを生成するもので、マイクロ波出力 5 kW のもので直径 2 インチの基板上に高純度のダイヤモンドが合成できる⁴⁶⁾。プラズマに接するのは基板および基板ホルダーのみであるため不純物の少ないプラズマが生成でき、同図(b), (c)と比較してパワー密度の高いプラズマを生成することができる特徴があり、高い光透過性を有する厚さ 500 μm の自立体薄板が得られている。

そのほか、磁場を援用して広範囲に 500°C の低基板温度でダイヤモンドが合成できる有磁場マイクロ波プラズマ CVD 装置^{47), 48)}や 0.915 GHz⁴⁹⁾, 8 GHz⁵⁰⁾のマイクロ波を利用した装置などの報告がある。

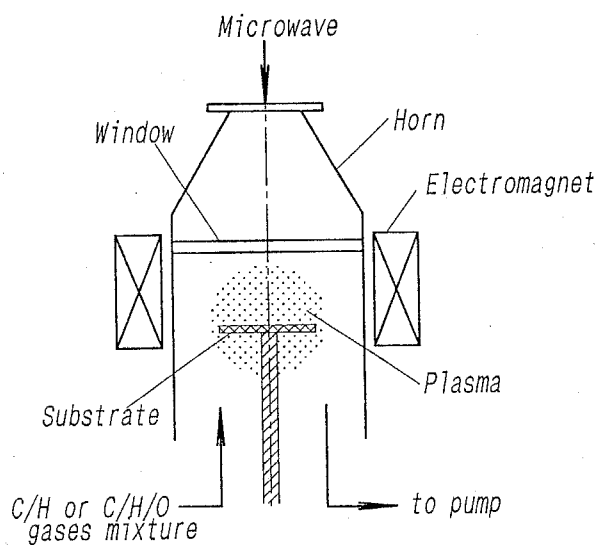
以上のように、マイクロ波プラズマ CVD 法では装置開発が活発に行われており、安定して動作し、結晶性に優れたダイヤモンドを広い面積に合成できる装置が開発されているが、いずれの装置でも合成速度が低いという欠点をもつ。そのため、マイクロ波出力をさらに高くして合成面積を増加させることで工業的利用を目指した装置の研究開発が行われている。



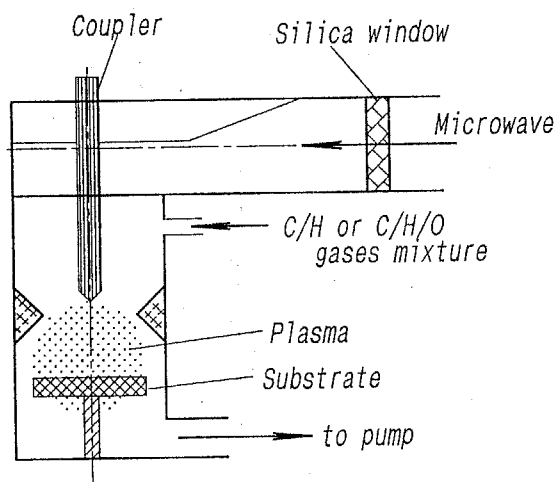
(a) Original tubular reactor



(b) Rectangular cavity reactor



(c) Horn and bell-jar reactor



(d) Microwave induced with coupler reactor

Fig. 1.2 Schematic diagram of microwave plasma CVD apparatus

c) 直流プラズマ CVD 法

直流放電プラズマ CVD 装置⁵⁾の概略を図 1.3 に示す。この方法でダイヤモンドを得るためには、基板はすべて陽極側に設置される。反応容器内の圧力が $2\sim 4\times 10^3$ Pa と低い場合には、直径 4 インチの基板の上にダイヤモンド合成できる⁵¹⁾が、結晶性は低く、合成速度が $0.1\ \mu\text{m/h}$ 以下という欠点がある。一方、比較的高い約 20 kPa の圧力下では、結晶性の高いダイヤモンドが $20\sim 250\ \mu\text{m/h}$ の高い合成速度で得られる⁵²⁾が、圧力が高くなるにしたがいプラズマの生成領域が小さくなり合成面積も小さくなるという原理上の問題がある。

d) 高周波プラズマ CVD 法

1987 年に報告された高周波プラズマ CVD 装置は、 1×10^2 Pa 以下の圧力で 13.56 MHz の高周波を用いてグロー放電プラズマを生成させ、ダイヤモンドを合成するもの⁶⁾である。低圧力下の直流プラズマ CVD 法と同様に、合成速度は $0.1\ \mu\text{m/h}$ 以下であり、ダイヤモンドよりはむしろ DLC に近い析出物しか得られていない。

図 1.4 に示す誘導結合外部電極方式の高周波プラズマ CVD 装置⁵³⁾は、一般に 40~80 kW、3~4 MHz の高周波により大気圧程度の圧力下で熱プラズマを生成させるものである。最高で $300\sim 500\ \mu\text{m/h}$ の高い合成速度が得られ、プラズマ中への不純物の混入が少ないため高純度のダイヤモンド膜が合成されるが、一般に合成面積は小さく、最大で 100 L/min の多量のガスを必要とする。また、電源が高価であり、安定なプラズマを生成するのが難しいという欠点がある。

e) プラズマジェット CVD 法

プラズマジェット CVD 法は、直流アーク放電やマイクロ波放電、高周波放電などにより生成されたプラズマをノズルから噴出させてプラズマジェット、基板に吹き付けることによりダイヤモンドを合成する。直流アーク放電によるプラズマジェット CVD 装置の概略を図 1.5 に示す。この直流アーク放電を利用したプラズマジェット CVD 装置では、 2.5×10^4 Pa の圧力下で生成される熱プラズマにより $80\ \mu\text{m/h}$ の合成速度が得られる⁷⁾ことが示され、プラズマトーチを 2 つ用いた装置では、圧力 2.7×10^4 Pa、約 10 kW の電力で結晶性の良いダイヤモンドが最高 $930\ \mu\text{m/h}$ の合成速度で析出すること⁵⁴⁾が報告されている。

マイクロ波放電によって生成したプラズマを噴流として基板に吹き付けるマイクロ波プラズマジェット CVD 装置⁵⁵⁾では $30\ \mu\text{m/h}$ の高合成速度が得られることが示され

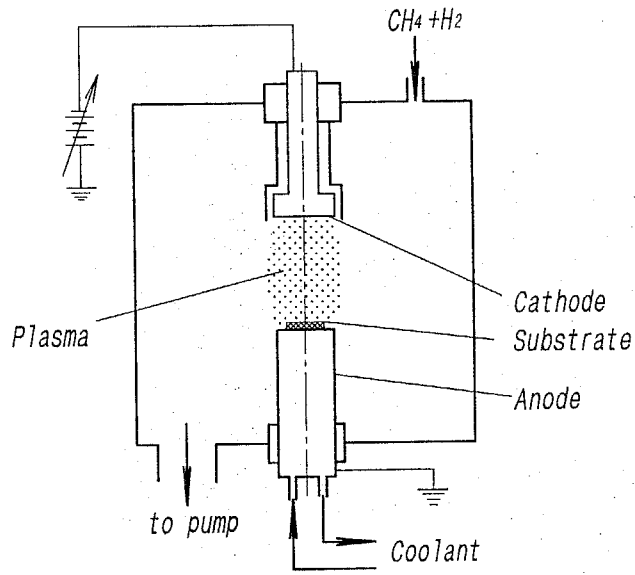


Fig. 1.3 DC plasma CVD apparatus

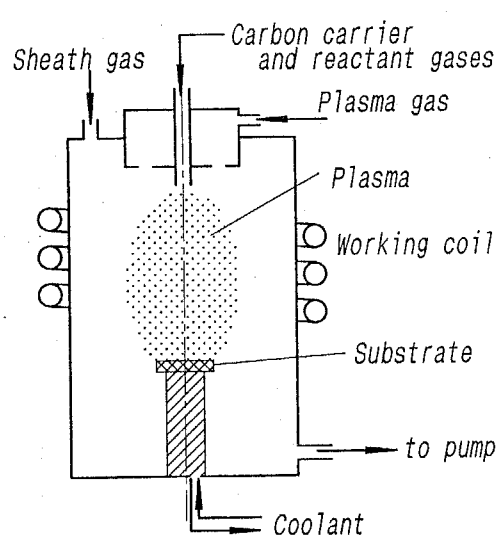


Fig. 1.4 RF plasma CVD apparatus

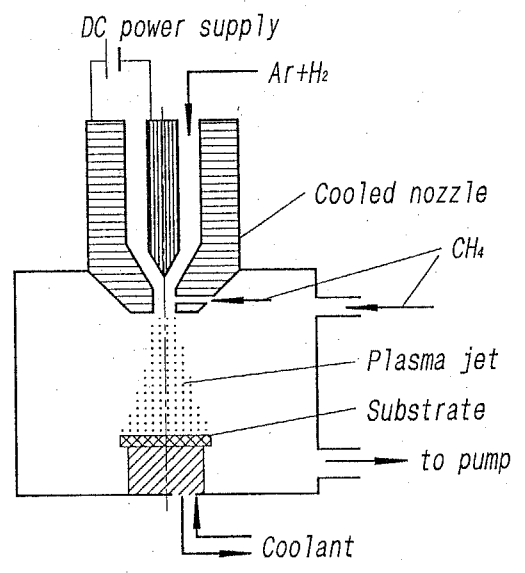


Fig. 1.5 Plasma jet CVD apparatus using dc arc discharge

ている。また、高周波放電によるプラズマジェット CVD 法でも、50~60 $\mu\text{m}/\text{h}$ の高合成速度でダイヤモンドが析出する⁵⁶⁾。そして最近では、直流アーク放電と高周波放電とを利用しハイブリッド型の装置⁵⁷⁾も試作されている。

このプラズマジェット CVD 法でも、 $0.5\sim 1\times 10^4$ Pa の低圧力下では合成速度は 25 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度に低下し、 1×10^2 Pa では無定形炭素のみが析出する⁵⁸⁾ため、合成は熱プラズマの生成する約 2×10^4 Pa 以上の圧力下で行われることが多い。そして、活性種に富むプラズマをノズルを通じて噴流として基板へ吹き付けることから、基板への活性種の輸送量が多くなるため他の気相合成法と比較して高い合成速度が得られるという利点がある。しかし、比較的合成面積が小さく、膜質や膜厚に分布が顕著にみられるという問題がある。また、長時間安定したプラズマジェットを生成するには装置の工夫が必要であり、高温の熱プラズマを基板に吹き付けることから、基板温度の制御が難しいという問題がある。

f) 燃焼炎法

燃焼炎法は、バーナーを用いてアセチレン-酸素の燃焼炎を生成させ、不完全燃焼領域である内炎部に基板を設置してダイヤモンドを合成する方法である。その概略を図 1.6 に示す。

この方法の装置構成は非常に単純であり、大気中でもダイヤモンドを合成することができ、100-200 $\mu\text{m}/\text{h}$ の高合成速度が得られている。しかし、合成面積は小さく、膜質や膜厚に分布がみられる。そのため、複数の火炎を生成するバーナーを考案する⁵⁹⁾、広範囲にわたる平坦な燃焼炎を生成するバーナーを考案する⁶⁰⁾、バーナーを移動させながら合成する⁶¹⁾などの方法により合成面積を広くし、膜質や膜厚の分布を改善する試みがなされている。また、不完全燃焼炎のみを反応容器内で生成する常圧チャンバーフレーム法⁶²⁾により、大気成分の侵入を防ぐことで不純物を減らし、高純度のダイヤモンド膜が得られている⁶³⁾が、得られるダイヤモンド膜の厚さは 100 μm 程度にとどまっている。

燃焼炎法も、比較的高圧力下での高周波プラズマ CVD 法やプラズマジェット CVD 法と同様に、数千度以上の高温のプラズマを利用するため基板温度の制御が難しく、燃焼炎中の温度勾配⁶⁴⁾が不均一な膜質・膜厚の原因となっている。また、装置構成は簡単であるが、ガスを多量に消費し、それに比較して得られるダイヤモンドが少ないため効率が低いことが問題としてあげられる。

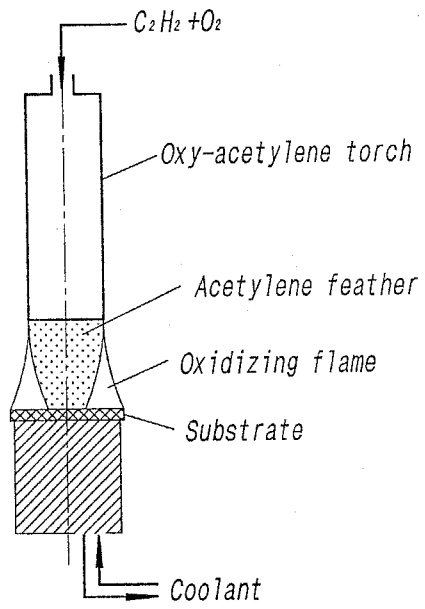


Fig. 1.6 Combustion flame CVD apparatus

g) レーザ CVD 法

波長 193 nm の ArF エキシマレーザを用いたレーザ CVD 装置⁶⁵⁾の概略を図 1.7 に示す。反応容器内に設置された基板付近に水素ガスで希釈されたアセチレンガスを供給し、圧力を 1×10^{-4} Pa に設定して $10 \sim 50$ mJ/cm² のレーザを基板にほぼ平行に照射することにより、粒径 $0.2 \sim 1$ μm のダイヤモンドが合成される。また、波長 10.6 μm の炭酸ガスレーザにより、エチレンを原料として最大粒径 18.2 μm のダイヤモンドが平均 3000 $\mu\text{m/s}$ の速度で合成される⁶⁶⁾ことが報告されている。しかし、他の CVD 法と比較してダイヤモンドのレーザ CVD 法についての報告例は少なく、工業的に適用するにはさらに基礎的な研究が必要と考えられる。

気相合成ダイヤモンドを工業材料として実用化することを考えると、合成装置の研究開発は必要不可欠であり、合成装置には以下のような仕様を満たすことが求められ、装置製作上達成すべき技術的課題となる。

- 1) 高速合成
- 2) 合成域の大面积化
- 3) 良質結晶合成
- 4) 膜質・膜厚の均一化
- 5) 高効率合成 (原料ガス中の炭素からダイヤモンドへの高転換率合成)
- 6) 装置の簡便さおよび動作の安定性

先にまとめたこれまでに考案されたダイヤモンド気相合成技術について上記の課題から検討する。

ダイヤモンドの合成速度は気相の温度と関係する⁶⁷⁾ことがいわれており、反応容器内圧力が約 2×10^4 Pa 以上での高周波プラズマ CVD 法及び直流プラズマ CVD 法、アーク放電プラズマジェット CVD 法では 4000°C 以上のプラズマを用いて 100 $\mu\text{m/h}$ 以上の合成速度が容易に得られている。また、いずれの方法でも結晶性の良いダイヤモンドが得られている。しかし、このような比較的高圧力下で広範囲にプラズマを生成することは一般に困難であり、ダイヤモンド合成面積の拡大には問題があり、特に直流プラズマ CVD 法では顕著である。熱フィラメント CVD 法、マイクロ波プラズマ CVD 法、低圧力下での直流プラズマ CVD 法および高周波プラズマ CVD 法では、比較的大面積にダイヤモンドが合成可能であるが、結晶性の良いダイヤモンドが得られる合成

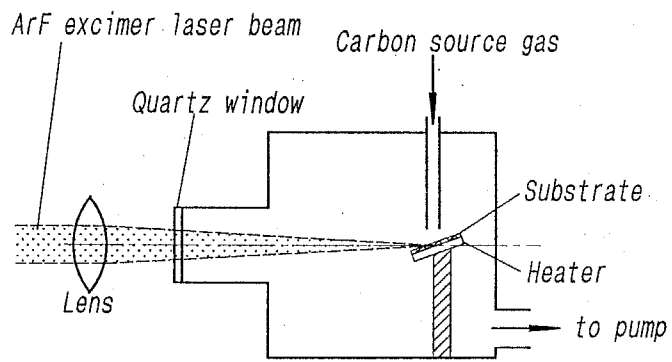


Fig. 1.7 Excimer laser CVD apparatus

速度は最高数 $\mu\text{m/h}$ に限られる。

また、高効率合成の観点からは、ダイヤモンドの合成量と比較して、高周波プラズマ CVD 法は他に比べて多量のガスと電力を必要とするとともに電源が高価であり、燃焼炎法は設備は簡便で安定して動作するが多量の原料ガスを必要とする。

以上のことから、工業的に適用可能なダイヤモンド合成法として、良質のダイヤモンドが最高 $930 \mu\text{m/h}$ の高合成速度で得られると報告されているアーク放電プラズマジェット CVD 法に着目した。同法は高速に良質のダイヤモンドが合成できるが、一般に合成面積が小さく、膜質・膜厚が不均一であるという問題があり、これらが装置製作のうえで最も重要な課題である。

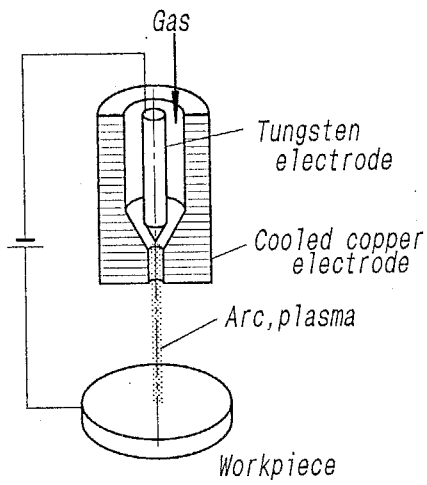
1.3 アーク放電プラズマジェット CVD 法について

気体放電で生じたプラズマを冷却した金属の細孔から噴出させた高温高速のプラズマ流であるプラズマジェットは、数万度の高温が容易に得られるため、化学的燃焼炎をしのぐ熱源として注目され、融解、溶接、溶断、溶射および微粒子製造などに利用されている。プラズマジェットの気相合成法への適用は、1988 年におけるダイヤモンド合成が最初であり、現在では $\text{CN}^{(68)}$ 、 $\text{SiC}^{(69)}$ 、 $\text{BN}^{(70)}$ 膜などの合成への適用が検討されている。

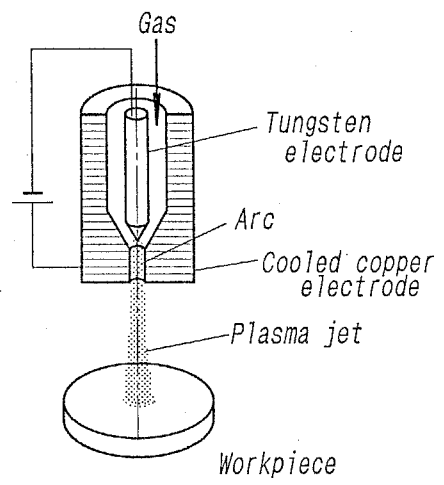
図 1.8 に直流アーク放電による基本的なプラズマジェット生成装置を示す。これらは、棒状の陰極と水冷された円筒状ノズルからなる。

同図(a)は移行型と呼ばれる方式で、アークはノズルを通過した後、ノズルから分離して設置された導電性物質からなる陽極に到達する。プラズマジェットは、アークとともにノズルから噴出する。この方式は、冷却されたノズルにより収束された高温のアークおよびプラズマが効率よく陽極に到達するため、導電性物質の切断によく用いられているが、陽極部が非常に高温になることからこのままの形式で気相合成に適用された例はない。

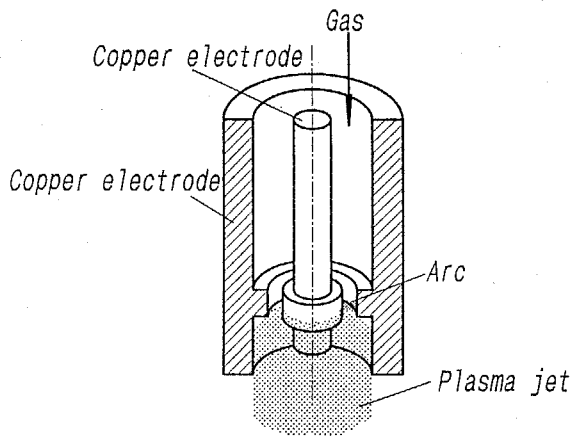
同図(b)は非移行型と呼ばれる方式で、ノズルが陽極となっている。アークは陽極ノズル内で消滅するが、加熱されてプラズマとなったガスはノズルから噴出し、プラズマジェットとなる。この方式は従来から溶射に用いられており、この図に示した基本形式の装置がダイヤモンドの気相合成に多く適用されている。



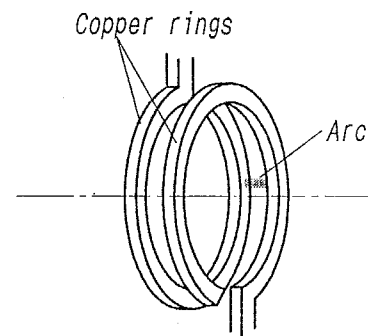
(a) A stick and cylinder configuration (Transferred type)



(b) A stick and cylinder configuration (Non-transferred type)



(c) Concentric rings configuration



(d) Parallel rings configurations

Fig. 1.8 Fundamental electrode configurations of generating plasma jet using dc arc discharge

電極の形状、配置に関しては、上述の一組の棒状および円筒状電極が用いられているほか、同図(c), (d)に示すように、同心リング型や平行リング型のもの⁷⁾が用いられている。

同図(c)の同心リング型は、先端にリングを有する銅製陽極棒の周囲に銅製環状陰極が置かれたもので、アークはこれらのリング型電極間の間隙で生成する。外部から磁場を印加することで、アークを回転させることができる。同図(d)の平行リング型は、2つの同形状の銅製リングをある距離を隔てて対抗して配置したもので、電極間に生成したアークは、電極の自己誘導磁場により円周方向に回転する。

棒状および円筒状の電極を用いる形式は、供給ガスとアークが限定された領域を同時に通過するため大部分のガスが励起され、熱効率が高いという特徴があり、移行型で60~75%、非移行型で30~40%である。一方、同心リング型および平行リング型では、ガスの流れる領域に対してアークの生成領域が限られているため、アークにより加熱されるガスの割合は低く、エネルギー損失が大きい。

1988年にはじめて報告されたアーク放電プラズマジェット CVD 法で用いられた装置⁸⁾の基本構造は図 1.8(b)と同様である。棒状の陰極の周囲にひとつの円筒状陽極ノズルが備えられたこの構造では、放電電力を増すには、電極間距離が一定であることから電圧が数十 V の低い範囲に定まるため、電流を高くする必要がある。この高電流の放電条件下では、陰極物質の消耗が促進してプラズマ中に不純物が混入する原因となるとともに、ノズル内壁で高電流密度のアークが一点に集中して陽極を損傷する原因となる。そこで、一般に、毎分数十から数百リットルの多量のガスを供給する必要が生ずる。また、高温の熱源を狭い領域に生成する装置であるために、広い領域にプラズマを生成することは困難であるという問題がある。

したがって、1.2 項で挙げたダイヤモンドの合成装置に求められる仕様を達成するアーク放電によるプラズマジェットを利用した気相合成装置を製作するには、

- ・励起されたガスを高速に基板に輸送すること。
- ・温度や速度などの状態の均一な大口径のプラズマジェットを生成すること。
- ・低いガス流量で電極やノズルの損傷を防止すること。
- ・ガスの励起効率を高くするため、できるだけ多くのガスをアーク近傍に通過させること。
- ・低電流高電圧で放電電力を増加させること。

などの具体的方法を検討する必要があると考えられる。

大竹らは従来の溶射用プラズマトーチを2つ使い、一方を陰極用とし、他方を陽極用として互いに直角に配置した装置を試作した⁵⁴⁾。これは移行型の一種であり、陰極、陽極表面はともに不活性のアルゴンガスでシールされ、ノズルにはアークが触れないようになっている。930 $\mu\text{m}/\text{h}$ の高い合成速度が得られているが、生成されるプラズマジェット径は15 mm程度であり、ダイヤモンドの合成面積も同程度の直径約20 mmの狭い領域に限られている。そして、プラズマジェット内に温度分布が存在する⁷²⁾ため、得られるダイヤモンド膜の厚さや結晶性が不均一である。

Z.P.Luらは従来のプラズマトーチを3つ使い、それぞれから独立に生成させたプラズマジェットを合体させて基板に吹き付ける装置⁷³⁾を試作している。

M.Nesládekは、平行平板の電極を用い、陽極にノズルを設けた装置⁷⁴⁾を試作している。そして、プラズマ生成室を190 Torr、成膜室を76 Torrと圧力を変えてプラズマジェットを生成し、77 $\mu\text{m}/\text{h}$ の合成速度で25 mm^2 の範囲に均一なダイヤモンド膜が得られることを示している。

M.Cappelliらは小径ノズルを用い、水素とメタンガスのみで動作する直流アークジェット装置⁷⁵⁾を試作している。成膜室の圧力を10~100 Paと低くし、1~10 $\mu\text{m}/\text{h}$ の合成速度で均一性のよいダイヤモンド膜が2~3 cm^2 に得られることを示している。

N.Itoら⁷⁶⁾およびS.K.Baldwinら⁷⁷⁾は移行型と非移行型の複合方式の装置により、膜質の向上や合成速度の増加を試みている。

以上のように様々な方法が提案されているが、合成装置に求められる仕様のうち高合成速度を除く、合成面積の拡大や膜厚・膜質の均一化、高効率合成などに有効な手段を示すには至っていないのが現状である。

1.4 本研究の目的

ダイヤモンドが気相成長法により合成されるようになり、その物性も広く研究され、気相成長法により天然ダイヤモンドに匹敵する優れたダイヤモンドが得られることが明らかになってきた。その結果、気相合成ダイヤモンドを工業的に応用することがますます期待されている。気相合成ダイヤモンドの工業的応用を図るにあたっては合成装置の研究開発は必須であり、素材を生産する技術の優劣により工業化の実現が左

右されるほど重要であると考えられる。

本研究は、高速にダイヤモンドを合成できるアーク放電プラズマジェット CVD 法に着目し、結晶性や機械的・光学的特性などに優れたダイヤモンドを大面積にかつ均一に高速合成する技術を開発、提案することを目的として、同法によるダイヤモンド合成装置を試作してその性能評価を行ったものである。

これまでのアーク放電プラズマジェット CVD 装置は、溶射や溶断用のプラズマトーチをそのまま適用したものが多く、原理的に径の小さいプラズマジェットしか生成できないものが多い。そこで、ダイヤモンド合成面積を拡大することを目的として、1つのプラズマトーチを陰極用とし、3つのプラズマトーチを陽極用として放電領域を変化させることのできるアーク放電プラズマジェット CVD 装置を試作し、放電特性を評価し、原料のメタンガスと水素ガスの供給経路についてダイヤモンド合成を行いながら検討する。

そして、電極の位置がプラズマジェットにおよぼす影響について調べる。また、電極位置によるダイヤモンドの合成速度および合成面積について検討する。

反応容器内の雰囲気圧力によりプラズマジェットの速度や温度などの状態や生成領域が変化することから、ダイヤモンド膜の合成速度や合成面積、形状や結晶性の分布に与える影響が大きいと考えられる。試作した装置で、雰囲気圧力を広く変化させてダイヤモンド合成に与える影響を調べる。

ダイヤモンドの成長は、プラズマの流れによって変化すると考えられる。そこで、プラズマジェットを高速に回転させた基板に吹き付けて、ダイヤモンドが成長する基板表面でのプラズマ流れを変化させ、ダイヤモンドの合成速度、膜厚や結晶性の分布を調べるとともに、基板の回転による均一なダイヤモンド膜の合成法について検討する。

プラズマは荷電粒子を含むことから、電磁場の作用によりその状態を制御することか研究されている。そこで、電磁コイルを備えたアーク放電プラズマジェット CVD 装置を試作し、プラズマジェットおよびダイヤモンド合成に及ぼす磁場の影響を検討する。

気相合成ダイヤモンドを工業材料として様々な分野に適用する場合、気相合成ダイヤモンドは機械的な負荷に耐えることが要求されるため、機械的強度を評価することが重要である。そこで、試作したアーク放電プラズマジェット CVD 装置により合成

した自立体膜を試料として三点曲げ試験を行って曲げ強さを調べ、他の気相合成ダイヤモンドの曲げ強さや結晶の成長状態を比較しながら、高強度の気相合成ダイヤモンド薄板が得られる条件について検討する。

ダイヤモンドは化学的に安定であるとともに、幅広い波長で高い光透過率を示すため、光学材料への適用が期待されている。光学材料に適する透光性の高いダイヤモンドを合成するには、高純度化や安定な結晶の成長状態を実現する必要があると考えられる。そこで、試作したアーク放電プラズマジェット CVD 装置により光透過性に優れたダイヤモンド薄板を得るための合成条件、および結晶の成長状態から CVD ダイヤモンドの光透過性について調べ、同装置による高品質ダイヤモンド合成の可能性について検討する。

1.5 本論文の構成

本論文は、以下の9章からなる。

第1章「緒論」では、現在までに開発された主要なダイヤモンド気相合成技術を概観し、高い合成速度の得られるアーク放電プラズマジェット CVD 法に着目し、これまでに報告された同法による合成装置について調べ、同法によるダイヤモンド合成用 CVD 装置を製作するにあたっての技術的課題について検討した。そして、本研究の目的および本論文の構成について述べた。

第2章「1陰極-3陽極アーク放電プラズマジェット CVD 装置の試作」では、長時間安定したプラズマを広い領域にわたって発生させることを目的として、陰極1つに対し陽極を3つに分離させ、陰極と陽極間の距離を広げることのできるダイヤモンド合成用アーク放電プラズマジェット CVD 装置を試作した。そして、メタンガスおよび水素ガスの供給経路と試作した CVD 装置の放電特性との関係を調べ、ダイヤモンド合成を行うのに最適なガスの供給法を検討した。

第3章「プラズマジェットおよびダイヤモンド合成に及ぼす電極位置の影響」では、前章で試作したアーク放電プラズマジェット CVD 装置で、電極位置を変化させてプラズマジェットを生成させ、原料ガスを添加することでダイヤモンド合成を行い、プラズマジェットおよびダイヤモンド合成に与える電極位置の影響について検討した。その結果、プラズマジェット径方向の放電距離を増加させることで、プラズマジェッ

ト径が拡大し、ダイヤモンドの合成速度および合成面積が増加することを明らかにした。しかし、陽極位置によらず、中央部で厚い膜形状には変化がなく、ダイヤモンド膜半径方向に結晶性の不均一なことが観察された。

第4章「ダイヤモンド合成に及ぼす雰囲気圧力の影響」では、試作した装置で、プラズマジェットが生成される反応容器内の雰囲気圧力を変化させてダイヤモンド合成を行い、ダイヤモンドの合成速度が雰囲気圧力に依存すること、均等な形状で均質なダイヤモンド膜を大面積に合成するには雰囲気圧力を低くすることが有効であることなどを明らかにした。また、ダイヤモンド合成速度の最大となる雰囲気圧力 6.7 kPa でメタン濃度 2% のとき、メタンガス中の炭素の約 16% がダイヤモンドに転換するという高い値が得られ、高効率でダイヤモンドが合成できることを示した。

第5章「ダイヤモンド合成に及ぼす基板回転の影響」では、高速回転基板上で変化するプラズマ流れがダイヤモンド合成に与える影響について検討した。数値解析により、基板回転速度の増加にしたがって基板中心付近でプラズマの軸方向速度が増加し、基板中心から半径 25 mm の範囲でプラズマの半径方向速度および温度が増加することを示した。そして、基板回転速度の増加により粒径および合成速度が増加するとともに、膜の断面形状や膜質が均等になる傾向がみられることを明らかにした。また、基板全面がプラズマで覆われる範囲内で基板回転軸をプラズマジェット軸から偏心させて得られたダイヤモンドは、グラファイトおよび無定形炭素の不純物の混入がなく、粒径、膜厚および膜質の分布が広い範囲で均等化されることを示した。

第6章「ダイヤモンド合成に及ぼす磁場の影響」では、アーク放電プラズマジェット CVD 法によって合成されるダイヤモンド膜の膜厚の均等化、結晶性の均質化を図ることを目的として、電磁コイルを備えたアーク放電プラズマジェット CVD 装置を設計・製作し、磁場により制御されたプラズマジェットを用いてダイヤモンド合成を行った。その結果、プラズマジェット生成部に磁場を印加すると、プラズマジェットの径は広がり、基板の温度は一様になることを示し、膜厚および粒径が均一で結晶面の配向の変化が小さい均質な結晶性を有するダイヤモンド膜が合成されることを明らかにした。

第7章「ダイヤモンドの強度評価」では気相合成ダイヤモンドの機械的強度を知ることが目的に、アーク放電プラズマジェット CVD 法、高周波プラズマ CVD 法および直流プラズマ CVD 法により合成した数百 μm 厚さのダイヤモンド薄板の強度を三点曲

げ試験により評価し、結晶の成長状態と曲げ強さとの関係について検討した。そして、三点曲げ試験により気相合成ダイヤモンドの曲げ強さが評価できることを示した。また、気相合成ダイヤモンド曲げ強さはアーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドで 0.5~0.8 GPa、高周波プラズマ CVD ダイヤモンドで 0.3~0.8 GPa、直流プラズマ CVD ダイヤモンドで 0.7~1.5 GPa であり、粒径の小さい結晶からなる気相合成ダイヤモンドの方が曲げ強さが大きいことを明らかにした。

第 8 章「高光透過性ダイヤモンドの合成」では、第 2 章で試作したアーク放電プラズマジェット CVD 装置により、高い光透過性を有するダイヤモンド薄板を作製するための合成条件を検討し、得られるダイヤモンド薄板の断面組織を観察して結晶の成長状態を調べた。その結果、メタン濃度を 0.6% と低くして合成速度を 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度にすることにより、光透過性に優れるダイヤモンド薄板が得られ、ダイヤモンド薄板断面組織の観察より、光透過性に優れるダイヤモンド薄板は、欠陥や不純物が少なく結晶成長に乱れが少ないことを明らかにした。

第 9 章「結論」では、以上で得られた結果を総括した。

参 考 文 献

- 1) F.P.Bundy, H.T.Hall, H.M.Strong and R.H.Wentorf : Nature, 176 (1955) 51.
- 2) B.V.Spitsyn and B.V.Derjaguin : USSR Inv. Certif. No. 339134 (1956).
- 3) S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamo and N.Setaka : Jpn. J. Appl. Phys., **21**, 4 (1982) L183.
- 4) S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamo and N.Setaka : J. Mater. Sci., **17**, (1982) 3106.
- 5) M.Kamo, Y.Sato, S.Matsumoto and N.Setaka : J. Crystal Growth, 62 (1983) 642.
- 6) K.Suzuki, A.Sawabe, H.Yasuda and T.Inuzuka : Appl. Phys. Lett., **50**, 12 (1987) 728.
- 7) S.Matsumoto : J. Mater. Sci. Lett., **4**, (1985) 600.
- 8) K.Kurihara, K.Sasaki, M.Kawarada and N.Koshino : Appl. Phys. Lett., **52**, 6 (1988) 437.
- 9) Y.Hirose : *Science and Technology of New Diamond*, KTK Scientific Publishers / Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, (1990) 51.
- 10) J.E.Field, ed. : *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, (1979)
- 11) 木下直治監修 : *ダイヤモンドツール*, 日経産業技術(株), (1987) 11.
- 12) 矢津修示 : *大粒の合成ダイヤモンドでヒートシンク*, NEW DIAMOND, **1**, 1 (1985) 42.
- 13) H.Liu and D.S.Dandy : *Diamond Chemical Vapor Deposition*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, (1995) 7.
- 14) J. E. Field ed. : *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, London, (1992) 638.
- 15) *Status and Applications of Diamond and Diamond-like Materials, An Emerging Technology*, National Materials Advisory Board, NMAB-445, National Academy Press, Washington, DC, (1990)
- 16) Y.Sato and M.Kamo : Surf. Coatings Technol., 39/40, (1989) 183.
- 17) R.Mykolajewycz, J.Kalnajs and A.Smakula : J. Appl. Phys., **35**, (1964) 1773.
- 18) C.J.H.Wort, C.G.Sweeney, M.A.Cooper, G.A.Scarsbrook and R.S.Sussmann : *Diamond and Related Materials*, 3 (1994) 1158.
- 19) A.Feldman : *Applications of Diamond Films and Related Materials: Third International Conference*, (1995) 627.
- 20) S. B. Qadri, C. Kim, E.F.Skelton, T.Hahn and J.E.Butler : Thin Solid Films, **236**, 1-2 (1993) 103.
- 21) G.A.Slack and S.F.Bartram : J. Appl. Phys., **46**, (1975) 89.
- 22) M.Kamo, Y.Sato and A.T.Collins : *Diamond Optics II*, SPIE, 1146, (1989) 180.
- 23) R.Berman, ed. : *Physical Properties of Diamond*, Clarendon Press, Oxford, (1965) 300.
- 24) M.I.Landstrass and K.V.Ravi : Appl. Phys. Lett., **55**, 10 (1989) 975.
- 25) J.Fontanella, R.L.Johnston, J.H.Colwell and C.Andeen : Appl. Optics, **16**, (1977) 2949.
- 26) Y.Seino and S.Nagai : J. Mater. Sci. Lett., **112**, 5 (1993) 324.

- 27) C.A.Klein and G.F.Cardinale : *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 918.
- 28) H.J.McSkimin and P.Andreatch : *J. Appl. Phys.*, **43**, (1972) 2944.
- 29) Y.Seino, N.Hida and S.Nagai : *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, (1992) 515.
- 30) J.E.Field, ed. : *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, (1979) 389.
- 31) M.S.Wong, R.Meilunas, T.P.Ong and R.P.H.Chang : *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 20 (1989) 2006.
- 32) Y.Enomoto and D.Tabor : *Proc. R. Soc. London*, **A373**, (1981) 405.
- 33) D.C.Harris : *Applications of Diamond Films and Related Materials: Third International Conference*, (1995) 539.
- 34) Y.Hirose and Y.Terasawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 6 (1986) 519.
- 35) I.Watanabe and K.Sugita : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 8 (1988) 1397.
- 36) J.S.Kim, M.H.Kim, S.S.Park and J.Y.Lee : *J. Appl. Phys.*, **67**, 10 (1990) 3354.
- 37) K. Ito, T. Ito and I.Hosoya : *Chem. Lett.*, 4 (1988) 589.
- 38) S.Katsumata : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, Part 1, 3 (1992) 868.
- 39) B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov and B.V.Derjaguin : *J. Crystal Growth*, 52 (1981) 219.
- 40) T.Kawato and K.Kondo : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 9 (1987) 1429.
- 41) S.J.Harris and A.M.Weiner : *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 21 (1989) 2179.
- 42) B.Singh, Y.Arie, A.W.Levine and O.R.Mesker : *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 6 (1988) 451
- 43) P.K.Bachmann and R.Messier: *C&EN*, **67**, 20 (1989) 24.
- 44) M.Kamo, F.Takamura and Y.Sato : *Science and Technology of New Diamond*, KTK Science Publishers / Terra Science Publishing Company, Tokyo, (1990) 183.
- 45) 石堀宏一, 大平義和 : 第4回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, (1991) 57.
- 46) P.K.Bachmann, R.Weimer and R. Messier, Diamond Technology Initiative Symposium, Crystal City, Arlington, VA, Technical Digest, Paper T2, (1988).
- 47) H.Kawarada, K.S.Mar and A.Hiraki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 6 (1987) L1032.
- 48) J.Weil, H.Kawarada, J.Suzuki and A.Hiraki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 8 (1990) L1483.
- 49) S.Miyake, W.Chen, A.Hoshino and Y.Arata : *Trans. JWRI*, 17 (1988) 323.
- 50) M.Aklufi and D.Block : *Proceedings of 1st Int. Symp. on Diamond and Diamond-Like Films*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, Proceedings Vol. 89-12, (1989) 144.
- 51) K.V.Ravi and M.I.Landstrass : *1st Int. Symp. on Diamond and Diamond-like Films*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, Proceedings Vol. 89-12, (1989) 24.
- 52) K.Suzuki, A.Sawabe and T.Inuzuka : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1 (1990) 153.
- 53) S.Matsumoto, M.Hino and T.Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 10 (1987) 737.
- 54) N. Ohtake and M.Yoshikawa : *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2 (1990) 717.
- 55) Y.Mitsuda and T.Yoshida : *Science and Technology of New Diamond*, KTK Science Publishers / Terra Science Publishing Company, Tokyo, (1990) 65.

- 56) G. Verven, Th.Priem, S.Paidassi, F.Blein and L.Bianchi : *Diamond and Related Materials*, **2**, (1993) 468.
- 57) K.Eguchi, S.Yata and T.Yoshida: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1 (1994) 58.
- 58) P.K.Bachmann, H.Lydtin, D.U.Wiechert, J.J.Beulens, G.Kroesen and D.C.Schram : *Proc. 3rd Int. Conf. on Surface Modification Technologies*, Neuchael, Switzerland, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, PA, 1989.
- 59) Y. Tzeng, R. Phillips, C. Cutshaw, T. Srivinyunon, B.H.Loo and P. Wang : *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 23 (1991) 2645.
- 60) D.W.Hahn, C.F.Edwards, K.F.McCarty, E.Meeks, M.N.Bui-Pham and R.J.Kee : *Applications of Diamond Films and Related Materials: Third International Conference*, (1995) 525.
- 61) M.Murakawa, S.Takeuchi and Y. Hirose : *Surface and Coatings Technol.*, **43/44**, (1991) 22.
- 62) M.Murakawa and S.Takeuchi : *Diamond Films and Technology*, **2**, 4 (1993) 183.
- 63) 竹内貞雄, 村川正夫 : 常圧チャンバーフレーム法で合成したダイヤモンド膜の特性評価, 1992年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 353, (1992).
- 64) Y.Matsui, A.Yuuki, MSahara and Y.Hirose: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 9 (1989) 1718.
- 65) K.Kitahama, K.Hirata, H.Nakamatsu and S.Kawai : *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 11 (1986) 634.
- 66) P.R.Buerki and S.Leutwyler : *Diamond and Related Materials*, **2**, (1993) 174.
- 67) P.K.Bachmann, D.Leers and H.Lydtin : *Diamond and Related Materials*, **1**, (1991) 1.
- 68) T.Yen and C.Chou : *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 19 (1995) 2801.
- 69) L. Bardos, S. Berg, T.Nyberg, H.Barankova and C.Nender : *Diamond and Related Materials*, **2**, 2-4 (1993) 517.
- 70) H.Satoh, H.Morino and Y.Ichinose : *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.*, **32**, 11B (1993) L1684.
- 71) P.R.Dennis, C.R.Smith, D.W.Gates and J.B.Bond (edi.) : *Technology Survey, Plasma Jet Technology*, National Aeronautics and Space Administration, Washington D.C., (1965) 14.
- 72) N.Ohtake, M.Ikegami and M.Yoshikawa : *Diamond Films and Technology*, **2**, 1 (1992) 1.
- 73) Z.P.Lu, L.Stachowicz, P.Kong, J.Heberlein and E.Pfender : *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **11**, 3 (1991) 387.
- 74) M.Nesládek : *Diamond and Related Materials*, **2**, (1993) 357.
- 75) M.H.Loh and M.A.Cappeli : *Diamond and Related Materials*, **2**, (1993) 454.
- 76) N.Ito, M.Yamamoto, S.Nakamura and T.Hatori : *J. Appl. Phys.*, **77**, 12 (1995) 6636.
- 77) S.K.Baldwin, T.G.Owano and C.H.Kruger : *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2 (1995) 194.

第2章

1 陰極-3陽極アーク放電プラズマジェットCVD装置の試作

2.1 はじめに

2.2 CVD装置の設計および仕様

2.3 CVD装置の放電特性

2.4 メタンおよび水素ガスの供給法の選定

2.5 まとめ

2.1 はじめに

第1章で述べた多くのダイヤモンド合成法の中で、アーク放電プラズマジェット CVD 法¹⁾は高速に良質のダイヤモンドを合成できる特徴をもつ。特に、2つのプラズマトーチを用い、電極を直角に配置したアーク放電プラズマ装置で 0.93 mm/h の合成速度が得られる²⁾ことが報告されている。

一方、ダイヤモンド合成では高速合成のほかに、大面積にダイヤモンドを合成できることが望まれる、したがって、長時間安定したプラズマを広い領域にわたって生成できる装置が必要である。しかし、これまでに考案されたアーク放電プラズマジェット装置で生成されるプラズマの領域は限られており、そのプラズマを固定された基板に吹き付けるだけの方法では、ダイヤモンドの合成面積がプラズマジエットの径によって決められるため、大面積にダイヤモンドを合成することができない。また、これらの装置では、電極の消耗や損傷が激しく、長時間安定したプラズマジェットを生成することが難しいという問題がある。

そこで、1つの陰極に対し陽極を3分割し、電極の位置を変化させる方法を考案した。これは、電極の移動により放電空間を拡大させるのと同時に、放電を3組の電極間に分散させ電子衝撃による陽極の損傷を軽減させるものである。また、ガスの供給を独立に制御し、電極近傍に不活性のアルゴンガスのみを供給してその消耗を防ぐ構造のプラズマトーチを設計した。

本章は、プラズマの生成領域を拡大し、長時間安定したプラズマジェットを生成するために陽極を3つに分割し、陰極と陽極間の距離を変化させることのできるダイヤモンド合成用アーク放電プラズマジェット CVD 装置を試作し、その特性を明らかにしたものである。そして、試作した CVD 装置の放電特性と水素ガスおよび原料であるメタンガスの供給経路との関係について調べた。

2.2 CVD 装置の設計および仕様

長時間安定したプラズマジェットを生成するためには電極の消耗や損傷の少ないこと、また、径の大きいプラズマジェットを生成するには放電領域の広いことが必要であると考えられる。

プラズマジェットをある一定の電力で生成するときの電流と電圧との関係は、電極間距離により異なり、電極間距離が短い場合は電圧は低く電流は大きくなり、電極間距離が長い場合は電圧は高く電流は小さくなる。電極間距離の短い場合、放電領域を広げることができないとともに、電流が大きいことから、陰極の消耗が激しく、陽極が多量の電子による衝撃を受けて損傷しやすい問題がある。そのため、安定したプラズマジェットを長時間生成させることはできない。一方、電極間距離が長い場合、放電領域は広くなり、電流が小さくなるため陰極の消耗および陽極の損傷は軽減される。

そこで、陰極の消耗および陽極の損傷をできるだけ防ぎ、かつ放電の空間的領域を広げるために、陽極を3分割する方法を考案した。その概念図を図2.1に示す。

プラズマジェットは、1つの陰極用プラズマトーチ（陰極トーチ）と3つの陽極用プラズマトーチ（陽極トーチ）から噴射されるガス流により生成される。その際、陰極トーチから陽極トーチより多量のガスを流すことで、陰極トーチ軸方向のプラズマジェットが生成される。ダイヤモンド合成にはメタン、水素およびアルゴンの3種のガスを用い、それらの混合ガスのプラズマジェットを冷却された基板に吹き付けることにより、基板上にダイヤモンドが合成される。

放電電力の等しい条件下では、プラズマトーチを1つもしくは2つ用いて1組の陰極・陽極間でアーク放電を起こす方法に比べて、3組の陰極・陽極管でアーク放電を起こすため放電電力が3等分される。また、プラズマトーチを移動させて電極間距離を広げることで放電領域を拡大できるとともに、放電電圧が高くなり電流を低くすることができるため、陽極に到達する電子をさらに減少させることができる。

試作した装置は4つの直流プラズマトーチ、真空チャンバ、ガス供給系、真空排気系および水冷基板ホルダから構成される。その概略図を図2.2に示す。プラズマトーチおよび基板ホルダは真空チャンバ内に設置されている。3つの陽極トーチは、陰極トーチに対し直角になるように、また互いに対向せずかつ軸対称になるように120°間隔に配置してある。陰極トーチ、陽極トーチはともに各々軸方向に移動させることができ、陰極と陽極間の距離を変えることができる。

プラズマトーチへの電力供給系を図2.3に示す。プラズマトーチは各々タングステンの陰極棒と銅製の筒状陽極からなる。放電開始時には、各々のプラズマトーチで陰極と陽極の間に直流アーク放電を起こし、独立にプラズマジェットを発生させる。ダイヤモンド合成時には電気回路を変えることにより、陰極トーチ内の陰極と3つの陽

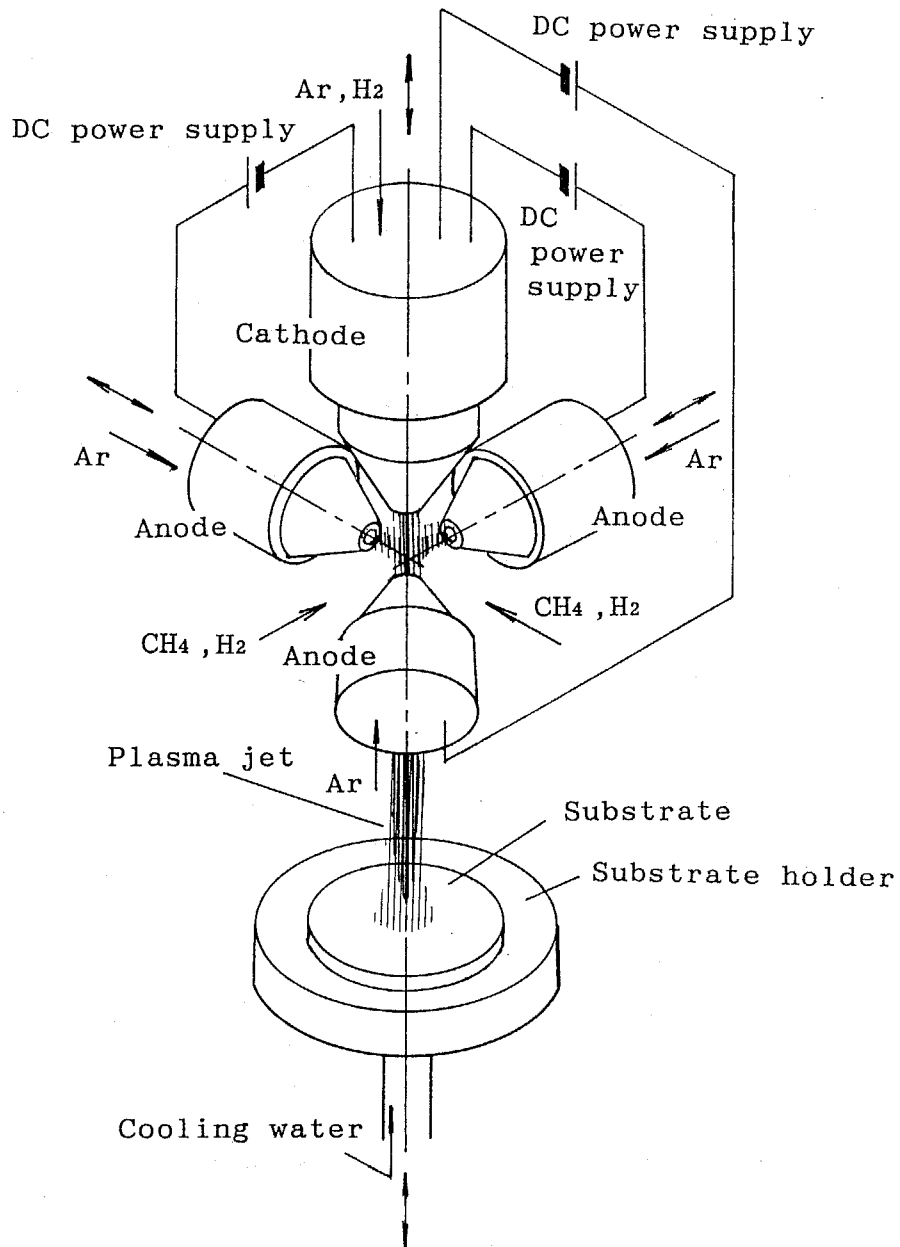
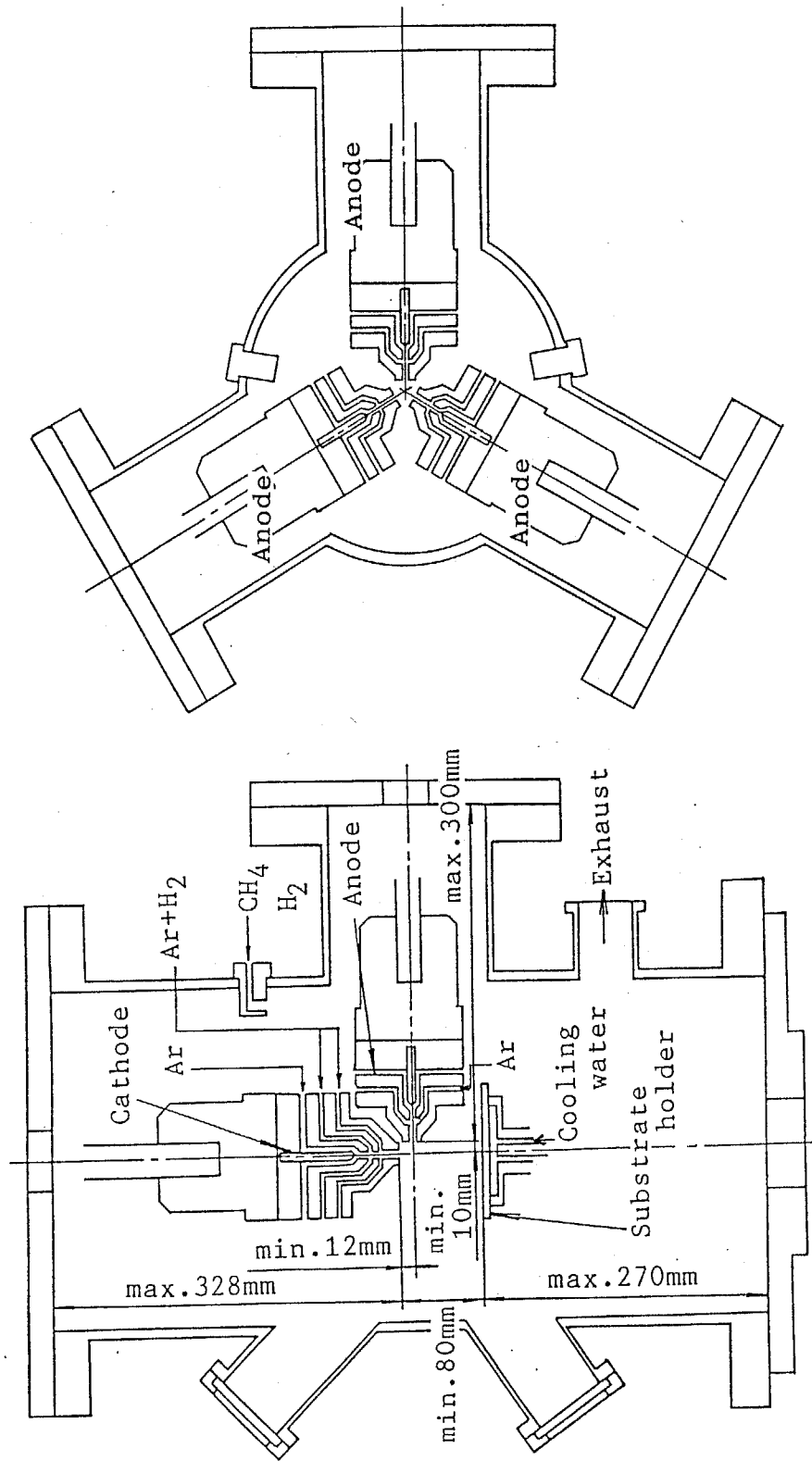


Fig. 2.1 Conceptual drawing of one-cathode and three-anode arc discharge plasma jet CVD



(a) Arrangement of a cathode and an anode (b) Arrangement of three anodes

Fig. 2.2 Structural drawing of one-cathode and three-anode arc discharge plasma jet CVD apparatus

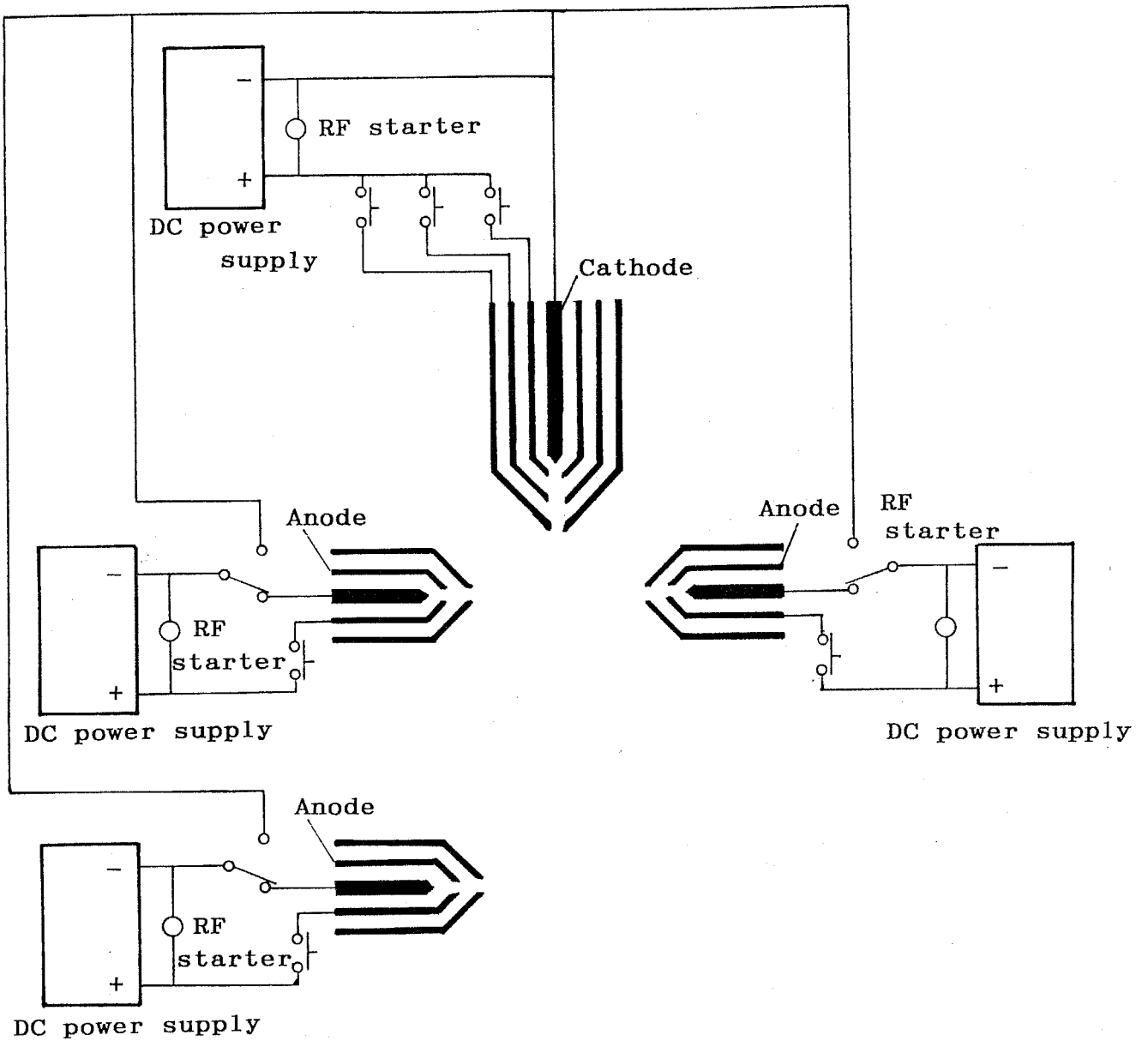


Fig. 2.3 Wiring drawing of plasma torches

極トーチ内の筒状陽極間で3系統の直流アーク放電を起こし、プラズマジェットを発生させる。したがって、直流電源は各プラズマトーチそれぞれに1つずつ、計4つ設置されているが、ダイヤモンド合成時にはそれらのうち3つが用いられる。すなわち、ダイヤモンド合成時には陰極と各陽極の3組に対して各々1つの直流電源が用いられることになるので、それらの総和が出力になる。なお、直流電源は定電流特性のものである。

ガス供給系を図2.4に示す。ダイヤモンド合成に用いられるメタン、水素およびアルゴンの3種のガスの流量はすべて、各流路に独立に設置してあるマスフローコントローラにより制御される。

陰極トーチ内部には2本の独立したガス流路があり、内側の流路からアルゴンガスのみが供給される。このアルゴンガスは電極を冷却してその消耗を防止するとともに、放電を安定させる作用をする。外側の流路からはアルゴンガスが供給されるとともに、ダイヤモンドの気相合成に必要な水素ガス³⁾も供給できる。陰極先端のノズルは交換でき、その径は最大5mmである。

陽極トーチ内部にも2本のガス流路があり、いずれの流路からもアルゴンガスが供給されるが、ダイヤモンド合成時には外側の流路からのみアルゴンガスが供給される。

このように陰極、陽極トーチとも電極部に不活性のアルゴンガスのみを供給することにより、その表面を冷却して消耗を防ぐとともに活性な水素ガスによる損傷を防ぐことができ、長時間安定したプラズマジェットを生成することに有効であると考えられる。

真空チャンバはステンレス鋼製で、真空計取り付けポート、内部観察窓、ガス供給路、および排気ポートからなっている。ガス供給路からはメタンおよび水素ガスが供給できる。

真空排気系を図2.5に示す。真空排気系は、635 L/minのロータリーポンプと、内径52mmの主排気路および内径3.5mmと6.5mmの2系統の副排気路からなる。主排気路による到達圧力は約0.2Paである。ダイヤモンド合成中のチャンバ内圧力は、主排気路を閉じ、副排気路に設置されたレギュレータを調整することにより $6.67 \times 10^3 \sim 1.01 \times 10^5$ Paの間で任意に設定できる。真空度測定には、ピラニ真空計およびマノメータを用いた。

基板に吹き付けられるプラズマジェットは3000~4000°C⁴⁾に達するため、基板を冷

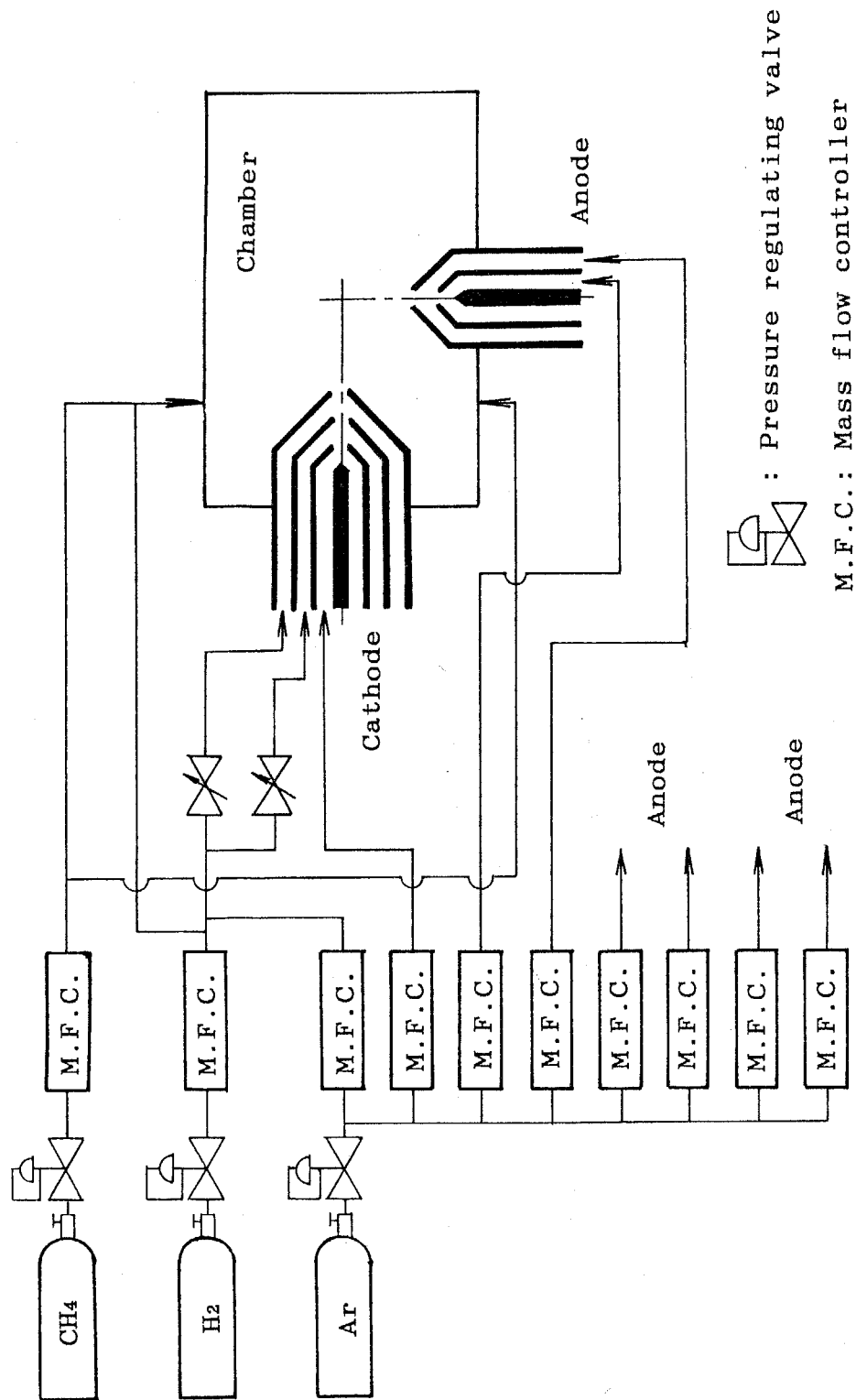


Fig. 2.4 Schematic drawing of a gas supply system

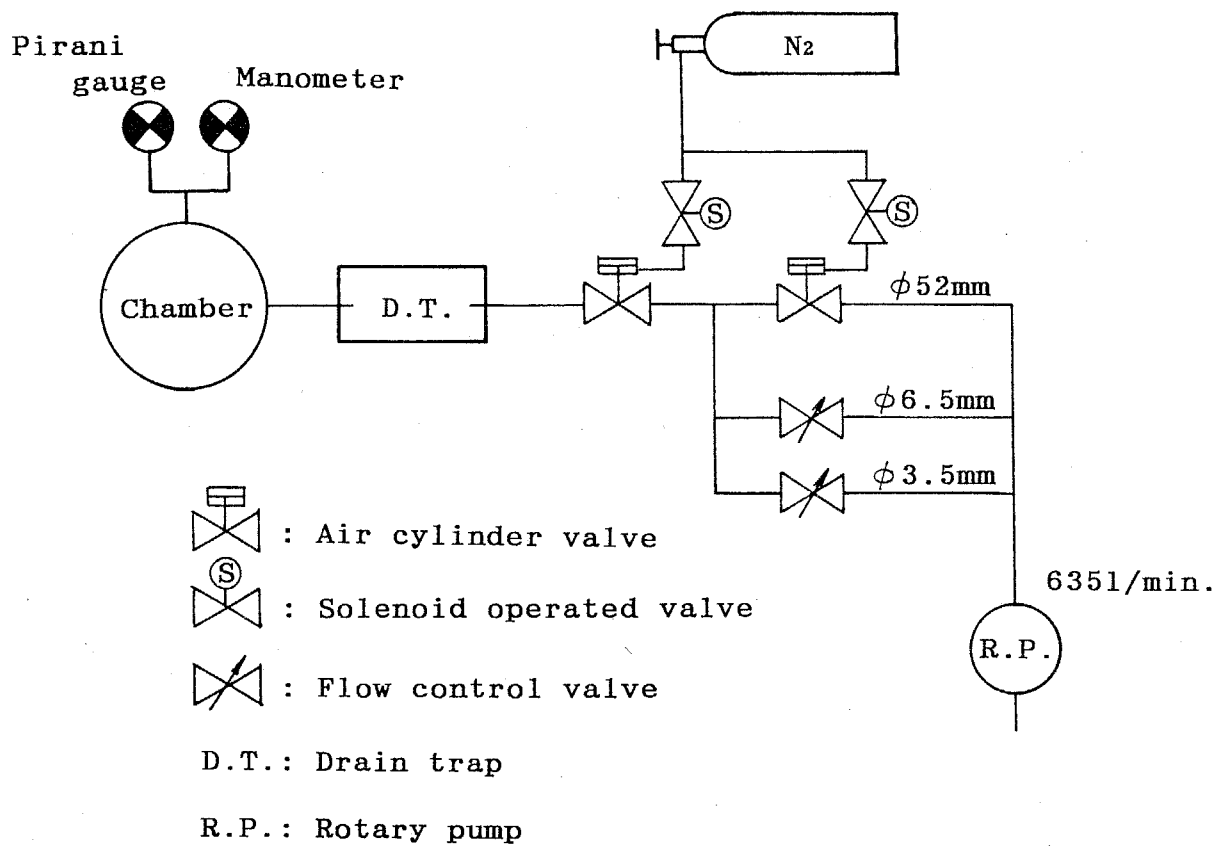


Fig. 2.5 Schematic drawing of a vacuum system

却する必要がある。そのため、基板ホルダを銅で作製し、水を流入し冷却した。そして、基板ホルダは軸方向に位置を変えることができる。

2.3 CVD 装置の放電特性

メタンおよび水素ガスは解離しやすいため、放電の安定性に大きく影響を与える。そこで、これらガスの供給経路と試作した CVD 装置の放電特性との関係について検討した。試作した装置は、メタンおよび水素ガスの供給経路として、陰極トーチ内に設けた外側の陰極供給路および真空チャンバ壁面に設けた雰囲気供給路の2つのガス供給経路をもつ。

ダイヤモンドの合成速度を大きくするためには、多量の水素ガスを供給させ、原料のメタンガスの供給量を多くする必要がある。そして、水素ガスは、メタンガスより流量を多くしなければならない必要から、放電に与える影響は大きい。そこで、アルゴンガスを陰極および陽極近傍にそれぞれ 6.0 L/min, 0.1 L/min 供給し、さらに水素ガスを各供給路から供給したときの水素ガス流量と放電電圧との関係を調べた。その結果を図 2.6 に示す。ただし、放電電圧はプラズマトーチの配置によって変化するため、ここでは4つのプラズマトーチのノズル間距離を最も短くし、アルゴンプラズマジェット生成時の放電電圧が最小となる配置にした。また、参考のため、水素ガスを陽極トーチ内の外側の供給路よりアルゴンガスとともに陽極近傍に供給した場合の放電電圧も示した。

水素ガス流量の増加にともない放電電圧は上昇し、その上昇割合は陽極供給路をとおして供給したとき最も大きく、ついで陰極供給路から供給したときである。陰極供給路から供給すると、安定した放電が得られるが、ノズル部の温度上昇が著しく十分な冷却が必要であることがわかった。一方、雰囲気供給路から水素ガスを供給したときは、水素供給量に対する放電電圧の上昇の小さい安定した放電が得られた。なお、陽極供給路から供給すると、放電電圧の増加は著しいばかりでなく、流量 0.15 L/min で陽極表面および筒状陽極間の絶縁物に破損が生じることが観察され、電極近傍に水素ガスを供給することは、安定な放電を得るために不適當であることがわかった。

メタンガスは、陰極あるいは陽極供給路から供給すると、トーチのノズル内壁にすすが付着し、ノズル径が小さいためすすがノズルを塞ぎ、安定したプラズマジェット

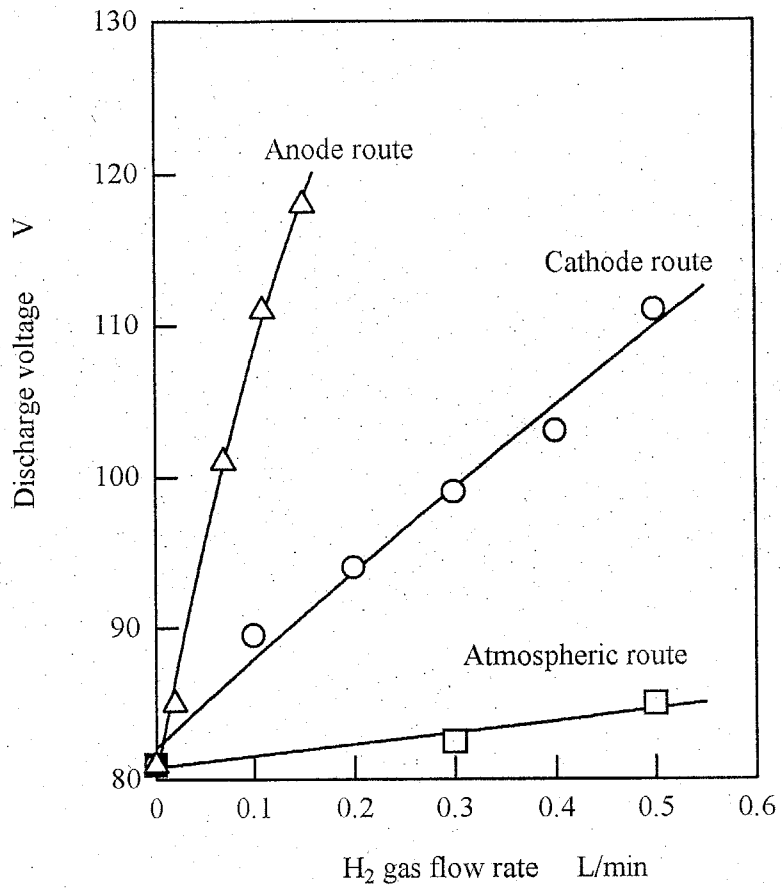


Fig. 2.6 Variation of discharge voltage with the gas flow rates of hydrogen supplied through each routes

が得ることが困難であった。一方、雰囲気供給路から供給すると、ノズル外壁にすすが析出するが、その量は陰極および陽極供給路から供給する場合に比べて少なく、安定した放電が得られた。

本装置で生成されるプラズマジェットの観察写真を図 2.7, 図 2.8 に示す。いずれもメタンガスは雰囲気供給路から供給し、水素ガスは図 2.7 では陰極供給路から、図 2.8 では雰囲気供給路から供給した場合である。

プラズマ内には温度分布があり、発光色からだけではすべての励起原子の種類を同定することはできない。しかし、図 2.7(c)および図 2.8 のプラズマ内には励起水素原子からの H α の発光(656nm)によると考えられる赤色が観察され、陰極供給路および雰囲気供給路のいずれの供給路から水素ガスを供給しても励起されることがわかる。また、C₂ の発光(515nm)によると考えられる緑色が観察され、メタンガスも同様に、雰囲気供給路から供給しても励起されるといえる。そして、図 2.8 で基板表面付近では緑色の発光が観察され、ダイヤモンドの合成される基板面に励起したガスが到達することがわかる。

2.4 メタンおよび水素ガスの供給法の選定

メタンを原料ガスとして、ダイヤモンド合成を行い、得られるダイヤモンドの質からメタンおよび水素ガスの供給法について検討した。このとき、プラズマトーチは互いに最も近くになるよう配置した。

表 2.1 にダイヤモンドの合成条件を示す。メタンガスは、プラズマトーチ内の流路をとおして供給すると、ノズル内壁にすすが付着して径の細いノズルを塞ぎ放電を不安定にするので、プラズマトーチ内の流路以外の供給路を設けて供給する方法を採用した。ここで、メタンガスはプラズマジェット内にできるだけ混合される方が合成速度の向上に有効であると考え、図 2.9 に示すようにチャンバ壁に設けた供給路(a)のほか、プラズマジェットに直接吹き付ける供給路(b), (c)および(d)を設けてダイヤモンド合成を行い、比較検討した。この(b), (c)および(d)の位置は、それぞれ、陰極ノズル線上で陽極高さ位置、陽極と基板間の中央点および基板表面位置に向かうようにした。

表 2.2 に、それぞれの流路からメタンガスを供給したときのダイヤモンドの合成速度を示す。なお、水素ガスは陰極トーチ内の流路より供給し、合成速度は基板上に析

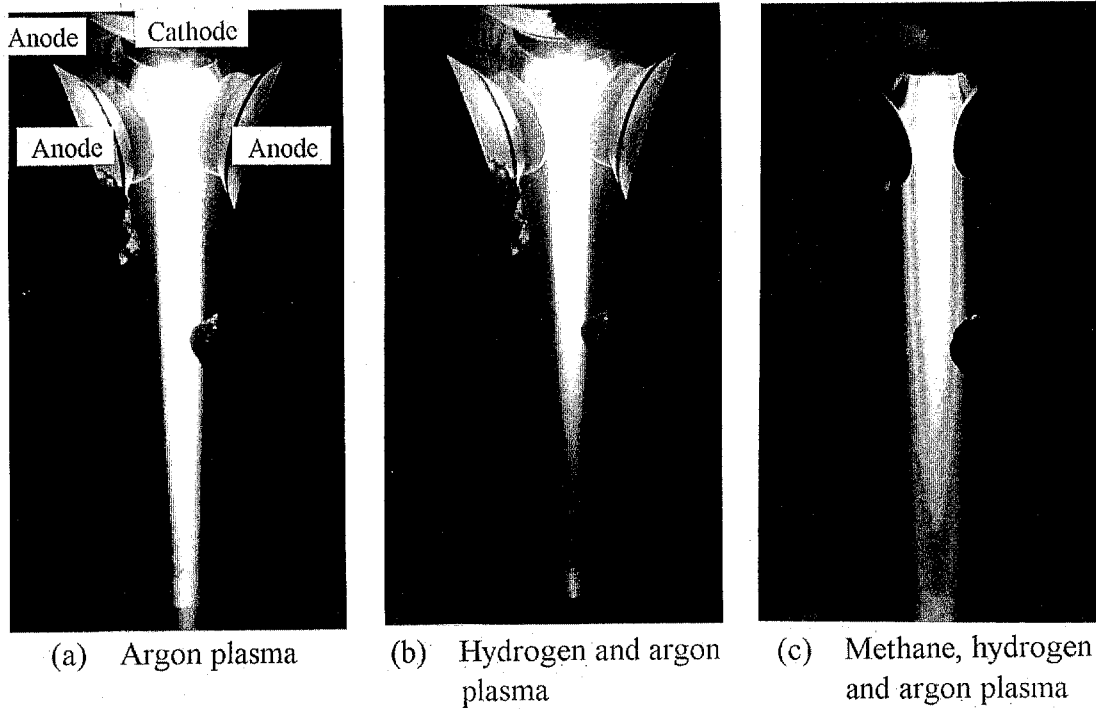


Fig. 2.7 Plasma jets generated using one-cathode and three-anode arc discharge plasma jet CVD apparatus. Hydrogen gas is fed through the cathode route.

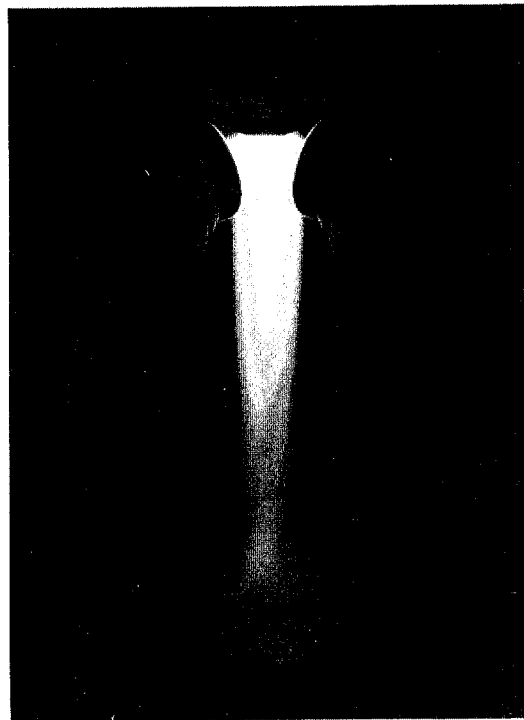


Fig. 2.8 A plasma jet generated using one-cathode and three-anode arc discharge plasma jet CVD apparatus. Hydrogen gas is fed through the atmospheric route.

Table 2.1 Deposition conditions

Gas flow rates	
CH ₄	0.06 L/min
H ₂	1.50 L/min
Ar	4.50 L/min
Cathode	
Anodes	0.60 L/min ×3
Electric power	10 kW
Pressure in the chamber	2.7×10^4 Pa
Cathode nozzle and substrate distance	130 mm
Substrate material	Molybdenum
Substrate size	φ40×5 mm
Substrate temperature	1000°C

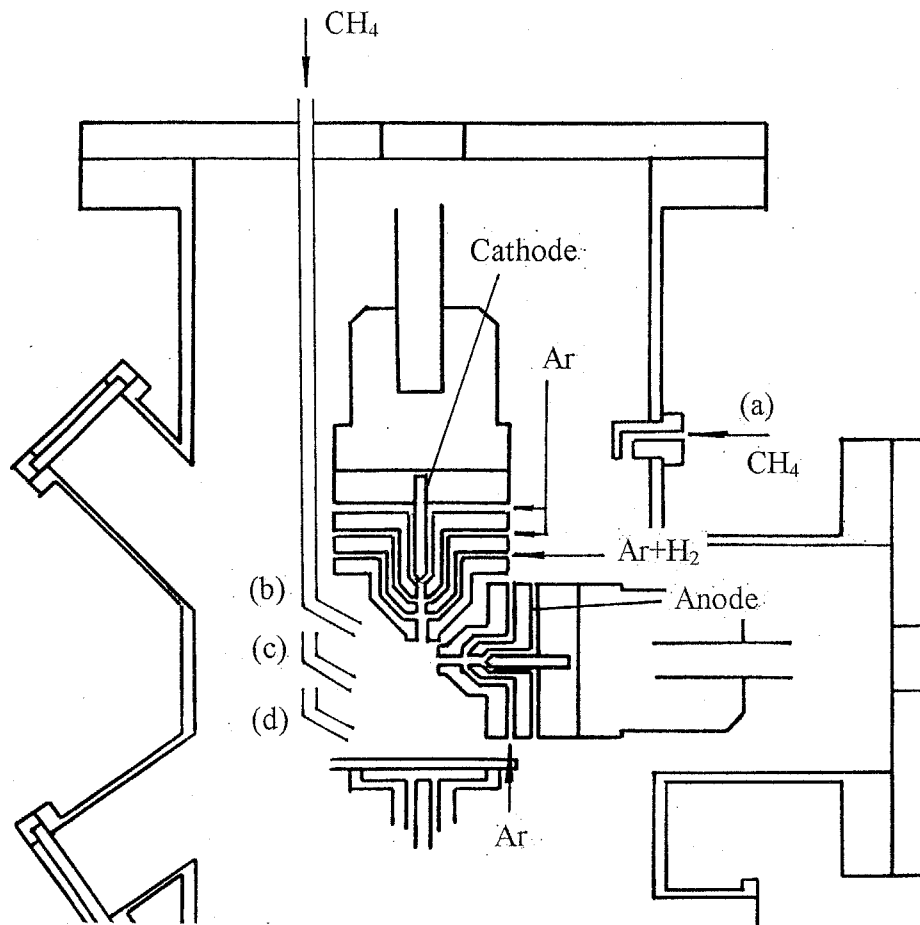


Fig. 2.9 Supply routes of methane gas

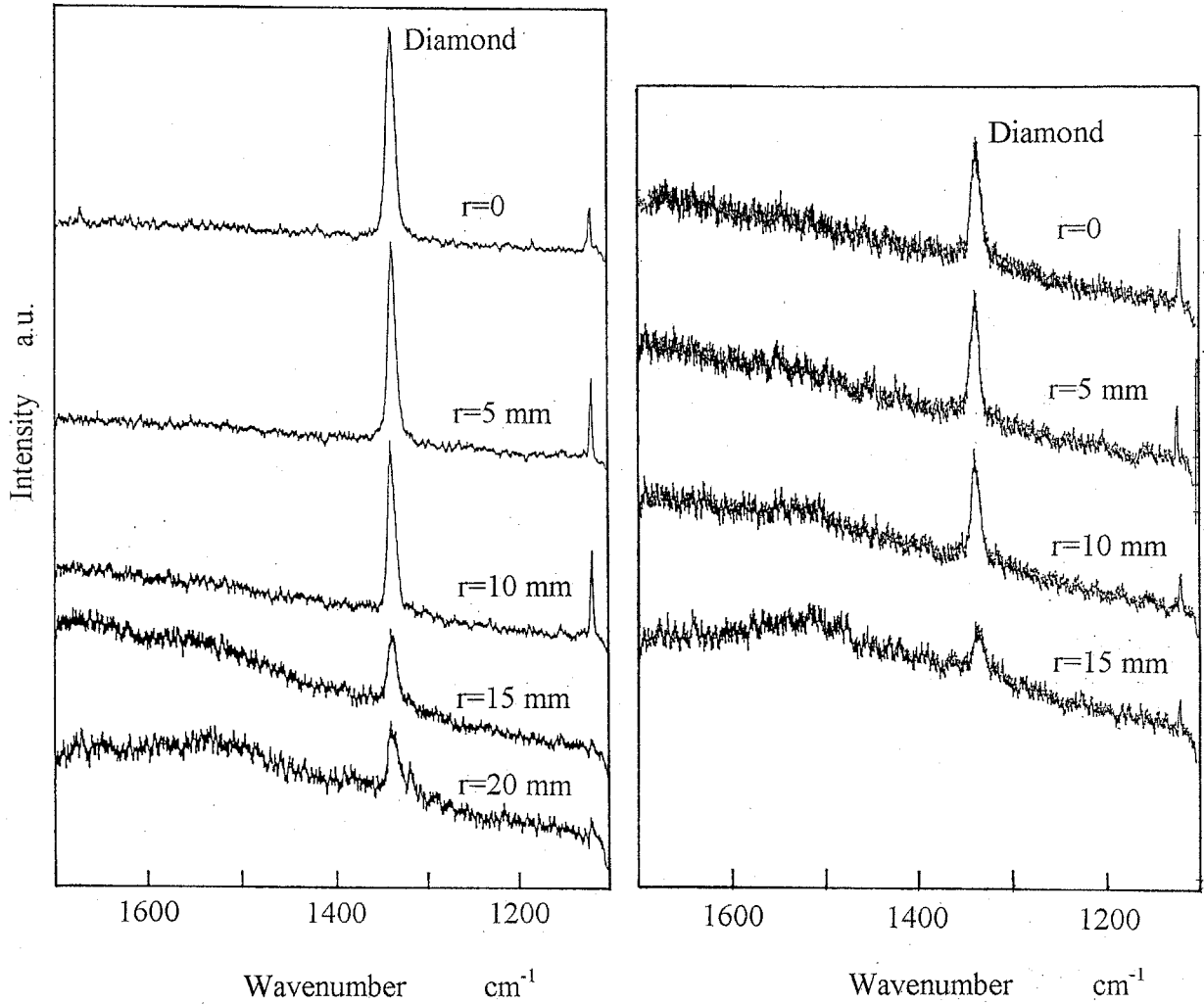
Table 2.2 Variation of diamond growth rate on CH₄ gas supply routes

CH ₄ gas supply route	Diamond growth rates (g/h)
(a)	0.059
(b)	0.056
(c)	0.061
(d)	0.052

出したダイヤモンドの質量で表してある。(a)~(d)の流路の違いは合成速度にほとんど影響を与えないことがわかる。すなわち、いずれの位置からメタンガスを挿入しても、メタンガスは真空チャンバ内に拡散し、アルゴンと水素のプラズマジェットに混合されると考えられる。ただし、それが均一に混合されているかどうかは明らかではない。以上のことより、メタンガスは装置製作上、最も容易なチャンバ壁に設けた供給路(a)より供給することにした。

水素ガスは、陰極トーチ内の供給路、またはチャンバ壁に設けた供給路から供給できる。これらの流路から水素ガスを供給した場合について比較検討した。

まず、ダイヤモンドの合成速度は、水素ガスをチャンバ壁の流路より供給した場合、陰極トーチ内の流路より供給した場合でそれぞれ 0.07g/h, 0.06g/h であり、チャンバ壁面の流路より供給した方がやや大きい程度であった。得られたダイヤモンドのラマン分光分析結果を図 2.10 に示す。陰極トーチ内の流路より供給した方が得られるダイヤモンド膜の結晶性に優れることがわかる。水素ガスを陰極トーチ内から供給した方が結晶性の良いダイヤモンドが得られるのは、より放電部に近いところに水素ガスが供給されるため、水素ガスが有効に解離・励起され、ダイヤモンドの気相合成に大きな役割を果たす原子状水素³⁾が多く存在するためと考えられる。したがって、水素ガスは、結晶性の良いダイヤモンドが得られる陰極トーチ内の流路より供給することにした。



(a) A diamond film synthesized when hydrogen gas is supplied through the cathode route

(b) A diamond films synthesized when hydrogen gas is through the atmospheric route

Fig. 2.10 Variation of Raman spectra of diamond films synthesized when hydrogen gas is supplied through different routes.
r : radius distance

2.5 ま と め

長時間安定したプラズマを広い領域に発生させることを目的として、ダイヤモンド合成用アーク放電プラズマジェット CVD 装置を試作し、メタンガスおよび水素ガスの供給経路と試作した CVD 装置の放電特性との関係を調べ、ダイヤモンド合成を行うのに最適なガスの供給法を検討した。得られた結果を以下に示す。

- 1) 陰極 1 つに対し陽極を 3 つに分割し、陰極と陽極間の距離を広げることで、放電空間を広げるとともに電極の消耗・損傷を防ぐことができる。
- 2) 真空チャンバ壁に設けられた供給路よりメタンガスを供給することにより、安定な放電を発生させることができる。
- 3) 陰極トーチ内の流路より水素ガスを供給することにより、安定した放電を発生させることができるとともに良質のダイヤモンドが得られる。

参 考 文 献

- 1) K.Kurihara, K.Sasaki, M.Kawarada and N.Koshino: High Rate Synthesis of Diamond by DC Plasma Jet Chemical Vapor Deposition, Appl. Phys. Lett., 52 (1988) 437.
- 2) 大竹尚登ほか:ダイヤモンド高速合成用アーク放電プラズマ装置の試作, 精密工学会誌, 55, 12 (1989) 2163.
- 3) B.V.Spitsyn, L.L.Builov and B.V.Derjaguin: Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces, J. Cryst. Growth, 52 (1981) 219.
- 4) N.Ohtake, M.Ikegami and M.Yoshikawa: Numerical Simulation of Flow Field of Plasma Jet for Diamond Film Preparation, Diamond Films and Technology, 2, 1 (1992) 1.

第3章

プラズマジェットおよびダイヤモンド合成に及ぼす電極位置の影響

- 3.1 はじめに
- 3.2 プラズマジェットに及ぼす電極位置の影響
- 3.3 ダイヤモンド合成に及ぼす電極位置の影響
 - 3.3.1 ダイヤモンドの合成速度
 - 3.3.2 ダイヤモンドの合成面積
- 3.4 まとめ

3.1 はじめに

アーク放電プラズマジェット CVD 法は高速に良質のダイヤモンドを合成できる特徴をもつ。これは、イオンや原子、ラジカルなどの活性種の密度の高い熱プラズマを高速のガス流として基板に吹き付けることによってダイヤモンドが合成されるためである。この方法におけるダイヤモンド合成面積は生成されるプラズマジェット径に依存するため、大面積にダイヤモンドを合成するにはプラズマジェット径を拡大させる必要がある。そこで、第2章では、広い領域に長時間安定したプラズマを生成することを目的として、陰極1つに対して陽極を3つに分割させ、陰極と陽極間の距離を広げることのできるアーク放電プラズマジェット CVD 装置を試作した。

本章は、試作したアーク放電プラズマジェット CVD 装置の電極位置を変化させることにより、プラズマジェットの放電特性やその状態がどのように変化するかについて調べ、プラズマジェット径の拡大を試みたものである。そして、電極位置の変化により、プラズマジェット径とダイヤモンドの合成速度、合成面積および形状がどのように変化するかについて検討し、発光分光分析によりプラズマの状態の変化についても同時に観察を行った。

3.2 プラズマジェットに及ぼす電極位置の影響

試作した装置で電極位置を変化させてプラズマジェットを生成させ、プラズマの生成領域を拡大することを試みた。ここで電極位置は、図 3.1 に示すように、陽極位置は陽極トーチの軸方向の距離 x により、陰極位置は陰極トーチの軸方向の距離 y により表すこととする。

まず、表 3.1 に示す条件でプラズマジェットを生成したときの、電極位置と放電電圧との関係について調べた。陰極位置 y を最小値 32 mm および 86 mm に固定し、陽極位置 x を 30 mm から 70 mm まで変化させた場合、陽極位置 x を最小値 30 mm および 70 mm に固定し、陰極位置 y を 32 mm から 84 mm まで変化させた場合の放電電圧の変化を図 3.2 に示す。電極配置によって電極位置の変化に対する放電電圧の変化割合はやや異なるが、いずれの場合も電極の変位に比例して放電電圧が変化し、電極間距離が大きくなるほど放電電圧は上昇することがわかる。

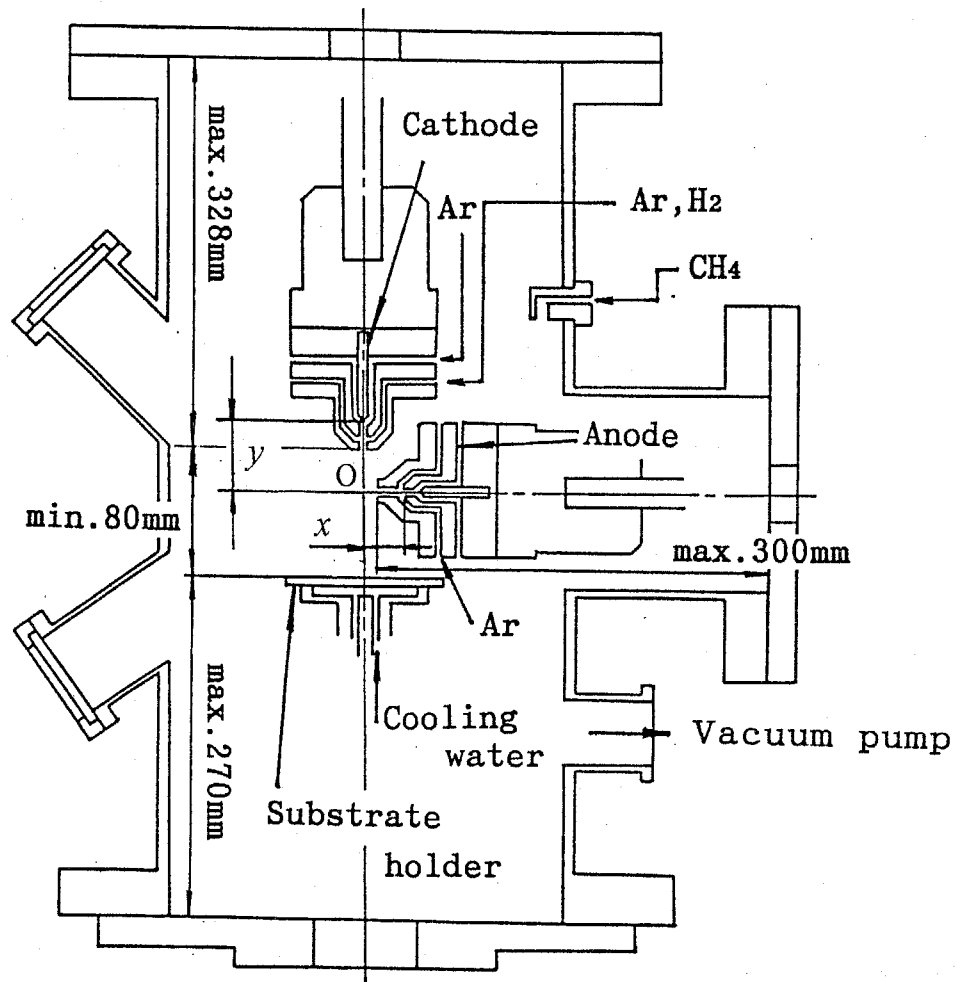
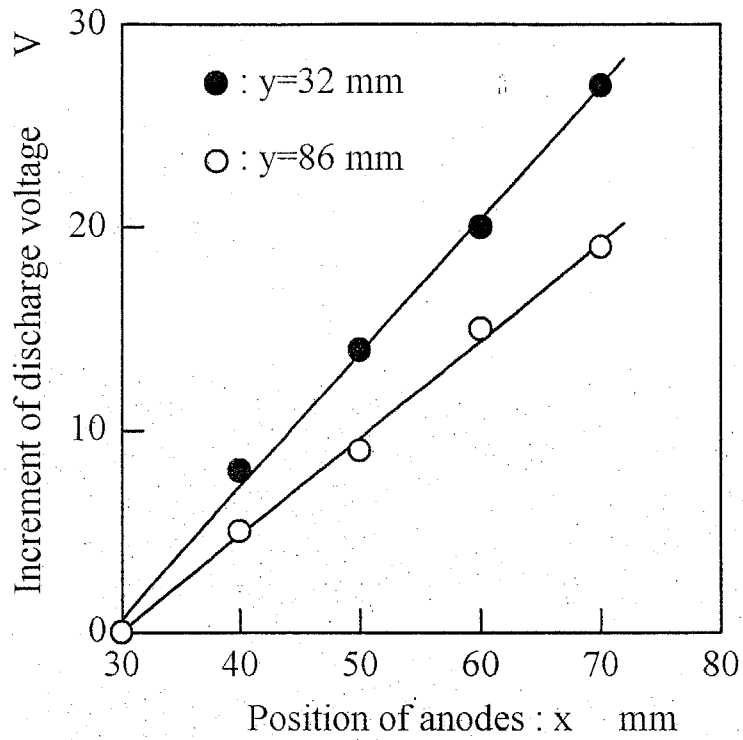


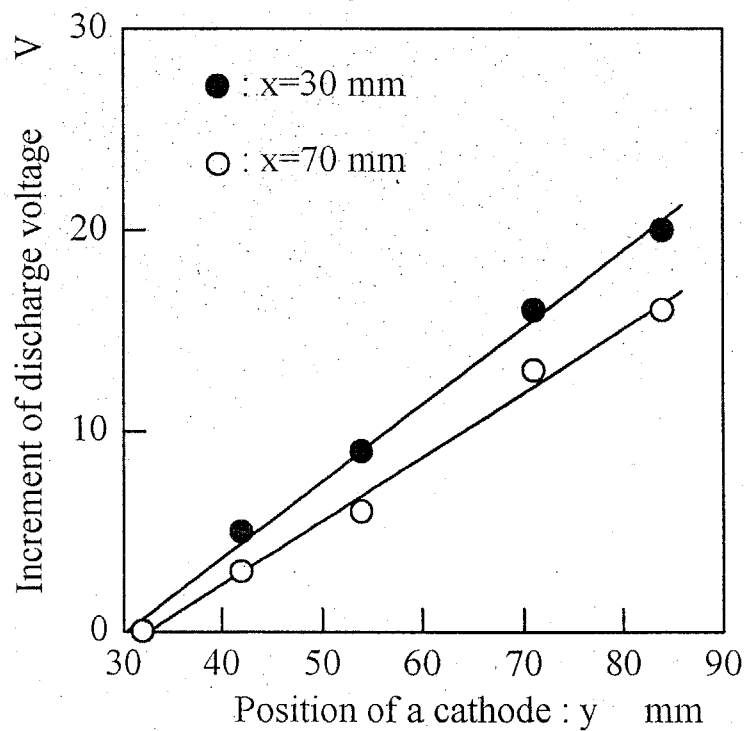
Fig. 3.1 Schematic drawing of the electrode configuration

Table 3.1 Generation conditions of a plasma jet

Gas flow rates		
CH ₄		0.03 L/min
H ₂		1.50 L/min
Ar	Cathode	6.00 L/min
	Anodes	0.70 L/min ×3
Position of electrode	Anodes: x	30-70 mm
	Cathode: y	32-84 mm
Electric power		8.8-11.7 kW (30 A×3, 98-126 V)
Pressure in the chamber		2.7×10^4 Pa



(a) Variation of discharge voltage with displacement of anodes



(b) Variation of discharge voltage with displacement of a cathode

Fig. 3.2 Relation between discharge voltage and arrangement of electrodes

このように電極位置を変えると両極間の距離が変わるので放電距離が変化する。この放電距離は、プラズマジェットを観察から、陰極トーチからのプラズマジェットと陽極トーチからのプラズマジェットはそれぞれのトーチ中心軸方向に生成されて図 3.1 に示す中心軸の交点 O 付近で結合しており、図 3.2 に示した結果から、電極の変位に比例して放電電圧はほぼ同じ傾きで変化するため、図 3.1 に示した x と y を加えたもので近似できる。

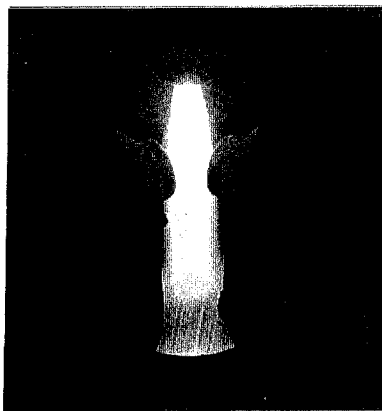
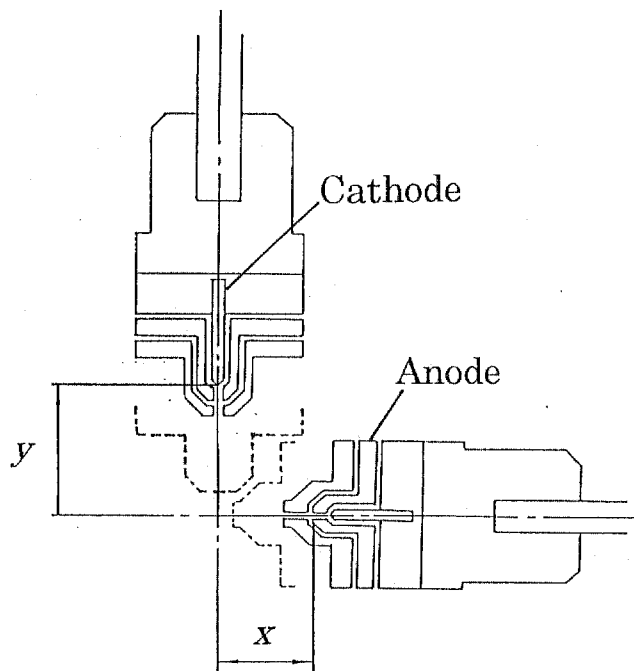
放電距離 $x+y$ を 105 mm と一定にして電極位置 x, y を変化させたときに生成したプラズマジェットを図 3.3 に示す。放電距離 $x+y$ が一定でも、電極位置によってプラズマジェットの形状は大きく変化することがわかる。

そこで、電極位置 x, y を独立に変化させたときに、それらがプラズマジェット径にどのように影響を与えるかについて検討した。プラズマ領域とプラズマでない領域との境は明確に定められないため、ここでは発光領域をプラズマとみなし、プラズマジェットを直径 65 mm の基板とともに写真撮影し、基板から約 10 mm 離れた位置における発光領域と基板直径を写真上で比較することによってプラズマジェット径を測定した。

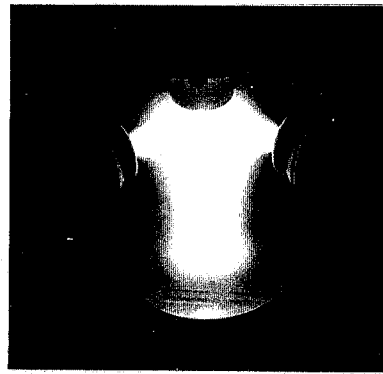
図 3.4 (a), (b) はそれぞれ、陰極位置 y を一定にして陽極位置 x を変化させたときの、陽極位置 x を一定にして陰極位置 y を変化させたときのプラズマジェット径の変化を示す。プラズマジェット径は、いずれの場合も電極変位の増加にともない大きくなるが、陽極位置 y を変化させたときの方がその増加の割合は大きい。このことより、プラズマジェット径の拡大には、陰極を移動させてプラズマジェット軸方向の放電距離を増加させる効果より、陽極をプラズマジェットから引き離すことによって径方向の放電範囲を拡大させる効果の方が大きいことがわかる。

本装置で、放電距離が最も短い場合および最も長い場合に生成するプラズマジェットの観察写真を図 3.5 に示す。プラズマの生成領域が広がり、プラズマジェット径が約 15 mm から約 40 mm に拡大する様子がわかる。

なお、放電距離を増加させると、図 3.2 に示したように同時に放電電圧が増加し出力が上昇する。そこで、電極位置が一定のとき、放電時の出力によってプラズマジェットの形状がどのように変わるかを調べた。図 3.6 は、電極位置は同じで、放電時の出力が 9.5 kW (30A×3, 106V) および 15 kW (45 A×3, 113V) のときのプラズマジェットの観察写真である。この 9.5~15 kW の変化は、本装置で電極位置の変化により生じる

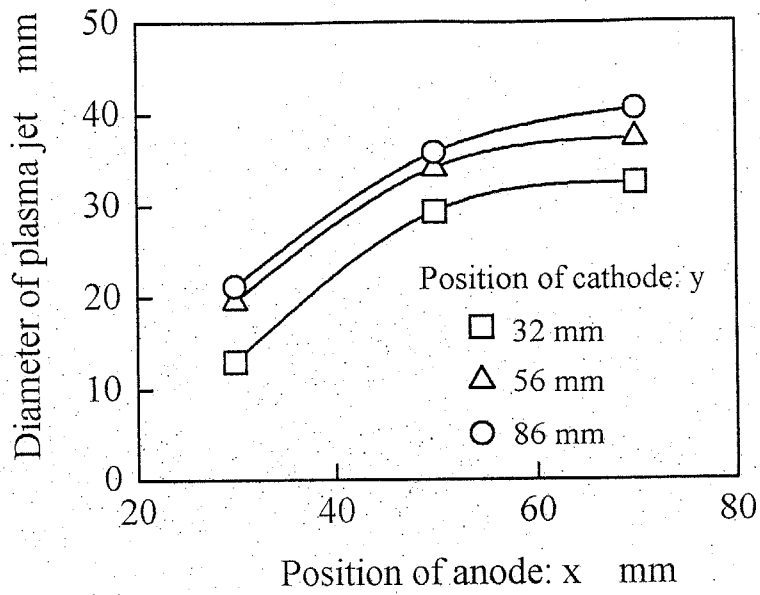


(a) $x=30$ mm, $y=75$ mm

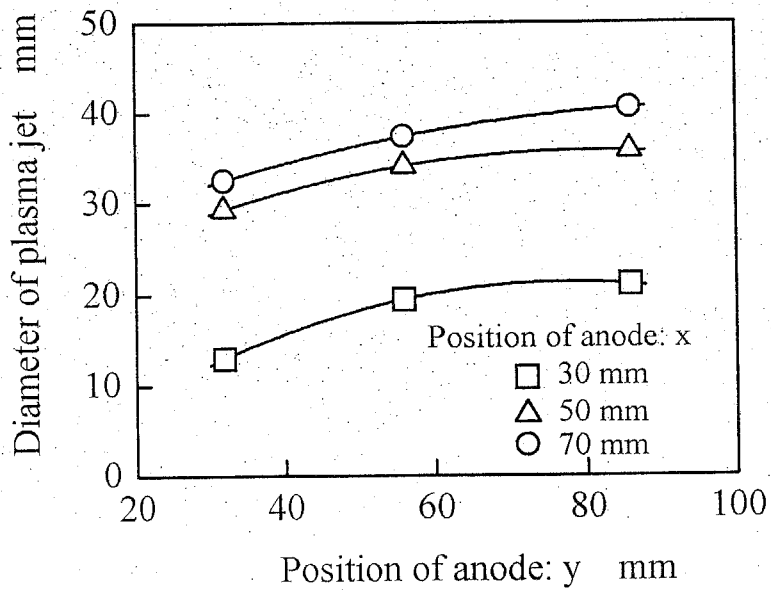


(b) $x=50$ mm, $y=55$ mm

Fig. 3.3 Effect of the arrangement of electrodes on plasma jet when total discharge distance: $x+y$ equals 105 mm

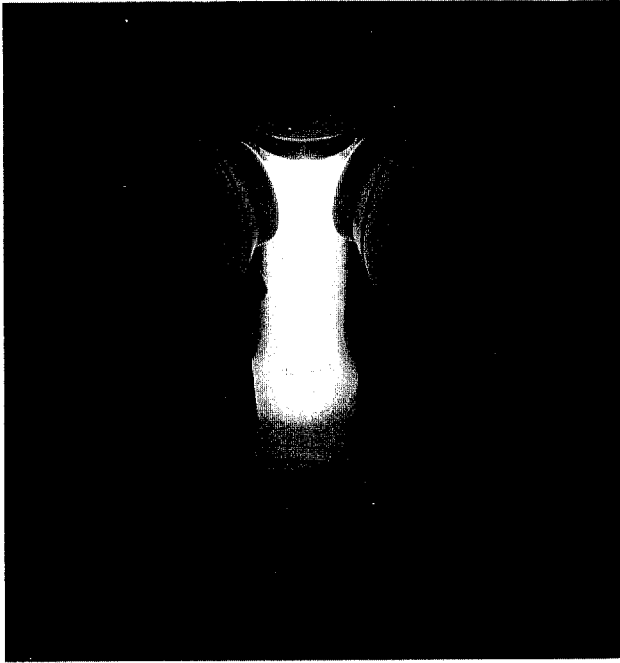


(a) Dependence of diameter of plasma jet on position of anodes

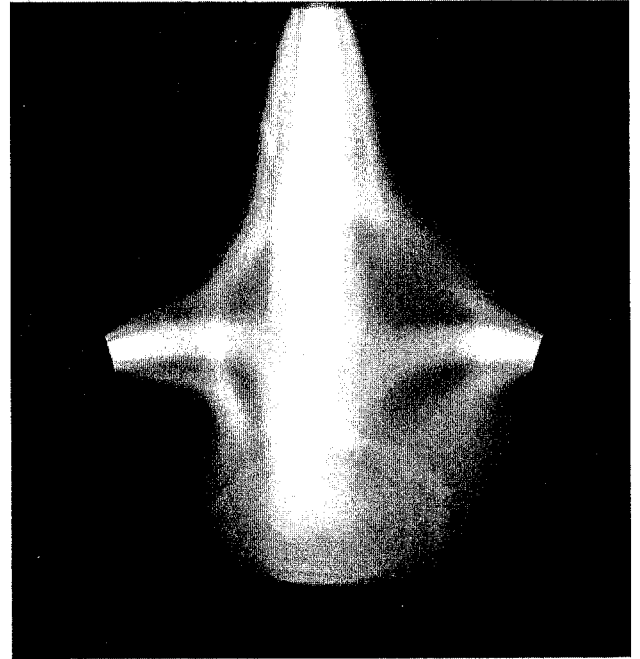


(b) Dependence of diameter of plasma jet on position of cathode

Fig.3.4 Relation between diameter of plasma jet and electrode arrangement

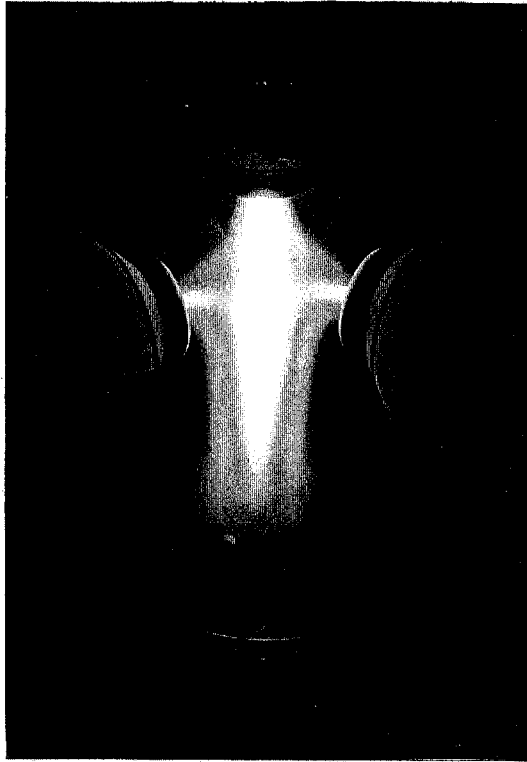


(a) $x=30$ mm, $y=32$ mm

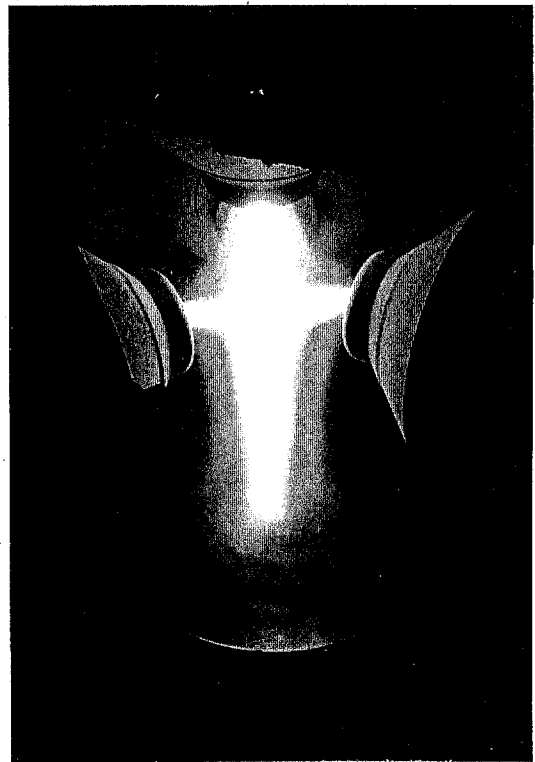


(b) $x=70$ mm, $y=86$ mm

Fig. 3.5 Variation of plasma area by changing the electrode arrangement



(a) $30 \text{ A} \times 3, 106 \text{ V}$



(b) $45 \text{ A} \times 3, 113 \text{ V}$

Fig. 3.6 Effect of electric power on a plasma jet

放電電力の変化に比べて大きい。放電電力の増加にともない発光強度は増すが、プラズマジェット径はほとんど変わらないことがわかる。したがって、電極位置による放電電力の変化がプラズマジェット径に与える影響は小さいといえる。

3.3 ダイヤモンド合成に及ぼす電極位置の影響

3.3.1 ダイヤモンドの合成速度

電極位置を変化させてダイヤモンド合成を行い、合成速度に与える影響について検討した。合成条件を表 3.2 に示す。放電電流を変化させることで、電極配置によらず放電電圧が一定になるようにした。

3.2 節で述べたように、プラズマジェット径の拡大にはプラズマジェットの径方向の放電距離を増加させることが有効である。そこで、陽極位置 x を変化させたときの合成速度の変化を調べた。その結果を図 3.7 に示す。

陽極をプラズマジェットの中心軸より離すにしたがって合成速度が増加すること

Table 3.2 Deposition conditions

Gas flow rates		
	CH ₄	0.06 L/min
	H ₂	1.50 L/min
	Ar	4.50 L/min
	Cathode	
	Anodes	0.60 L/min ×3
Position of electrode	Anodes: x	30-55 mm
	Cathode: y	32, 57 mm
Electric power		10 kW
Pressure in the chamber		2.7×10^4 Pa
Cathode nozzle and substrate distance		130 mm
Substrate material		Molybdenum
Substrate size		$\phi 40 \times 5$ mm
Substrate temperature		1000°C

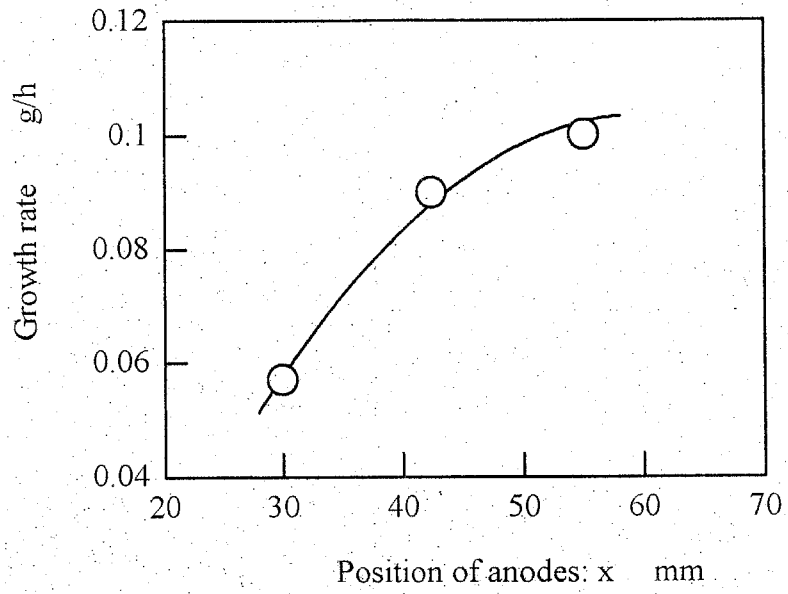


Fig. 3.7 Variation of diamond growth rate when position of anodes is changed

がわかる。合成速度は原料の増加とともに増加すると考えられるため、プラズマジェット径方向の放電距離の増加とともにより多くのメタンガスが励起されるためと推測できる。

そこで、このことを確かめるためプラズマジェットの発光分光分析を行った。測定方法を図 3.8 に示す。真空チャンバ内に内径 10 mm のステンレス鋼管を基板中心から 80 mm 離して挿入し、これによって、基板周辺部のプラズマジェットの発光を導き、分光器によって分析を行った。ただし、分析中は基板ホルダを下方に移動させて基板表面からの反射光の影響がないようにした。測定条件を表 3.3 に示す。

図 3.9 に、陽極位置を変化させたときの、メタン、水素およびアルゴンの 3 種の混合ガスにより生成されるプラズマジェットと、水素およびアルゴンの混合ガスによるプラズマジェットの発光分光分析結果を示す。

同図(a)より、メタン、水素およびアルゴンの混合ガスから生成されるプラズマジェットからは、メタンガスの解離による C_2 および CH の発光、および水素原子からの $H\beta$ の発光が強くみられる。そして、陽極を移動させて放電距離を増加させるにしたがって、 C_2 および CH の発光が強くなることがわかる。メタンガスの流量は一定であり、いずれの場合でもチャンバ内に存在するメタン分子の数は同じであるので、放電距離の増加にしたがい励起されるチャンバ内のメタン分子の割合が増加するといえる。

一方、水素原子からの発光 $H\beta$ をみると、 C_2 および CH の発光に比べて陽極位置による発光強度の変化は著しく小さく、陽極移動による放電距離の増加とともに発光強度はほとんど増加しないことがわかる。このことは、同図(b)の水素およびアルゴンガスプラズマジェットの発光分光分析結果から、 $H\alpha$ および $H\gamma$ についても同様のことがいえる。すなわち、メタンガスに比べて水素ガスの励起の度合いは陽極位置を変えても変化が小さいことから、陽極位置は、チャンバ壁面の流路から供給されるガスに対しては励起されるガスの量の割合に影響を与え、プラズマトーチ内から供給されるガスに対してはほとんど影響を与えないといえる。

陽極位置 x と、 C_2 (514 nm)、 CH (430 nm) および $H\beta$ (486 nm) の強度比との関係を図 3.10 に示す。なお、強度比は $x=30$ mm での発光強度を 1 として求めた。 C_2 および CH の発光強度の変化の割合は、図 3.7 の合成速度の変化を示す曲線とよく一致することがわかる。どのような活性種がダイヤモンド合成に寄与しているかは明らかでないが、

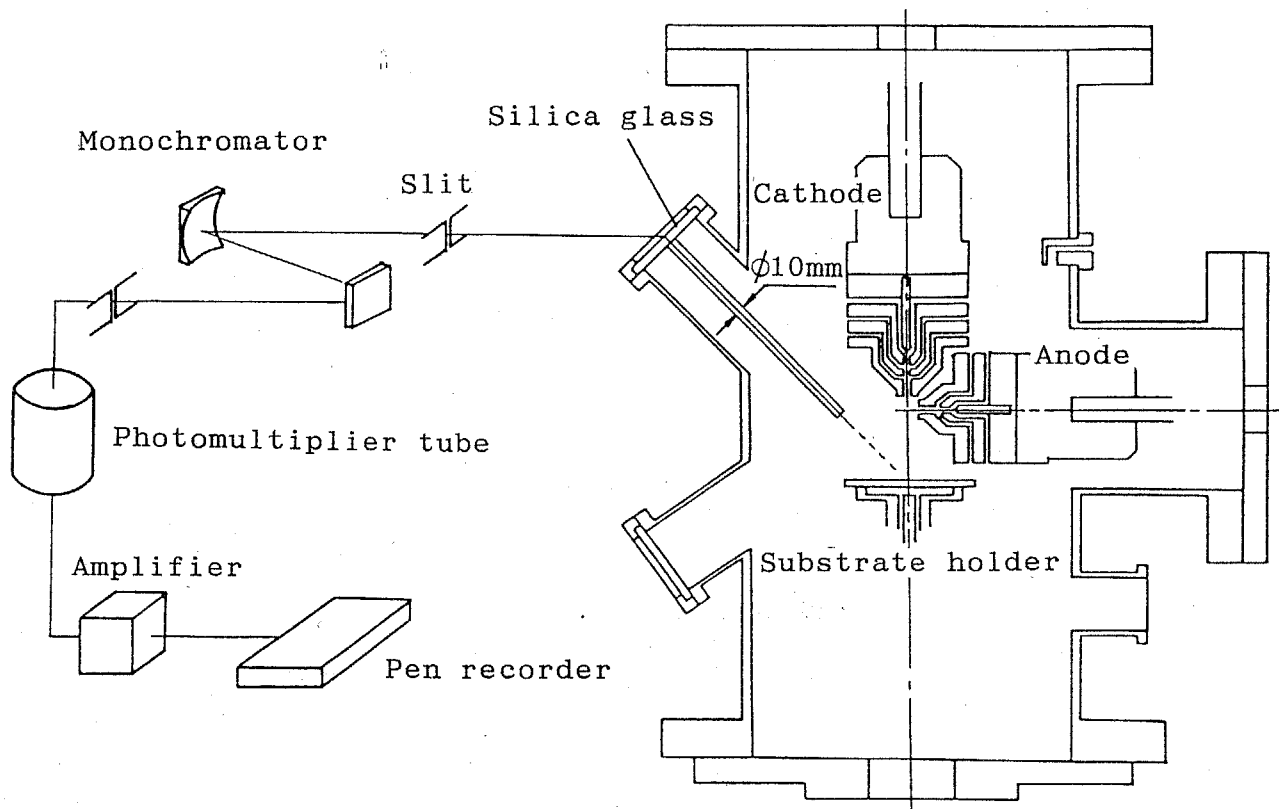


Fig. 3.8 Schematic drawing of measurement set-up for the emission spectra of the plasma jet

Table 3.3 Measurement conditions of emission from plasma jet

Wavelength	300-900 nm
Scanning speed	30 nm/min
Width of slit	10.0 mm
Height of slit	0.1 mm
Loaded voltage of PMT	750 V

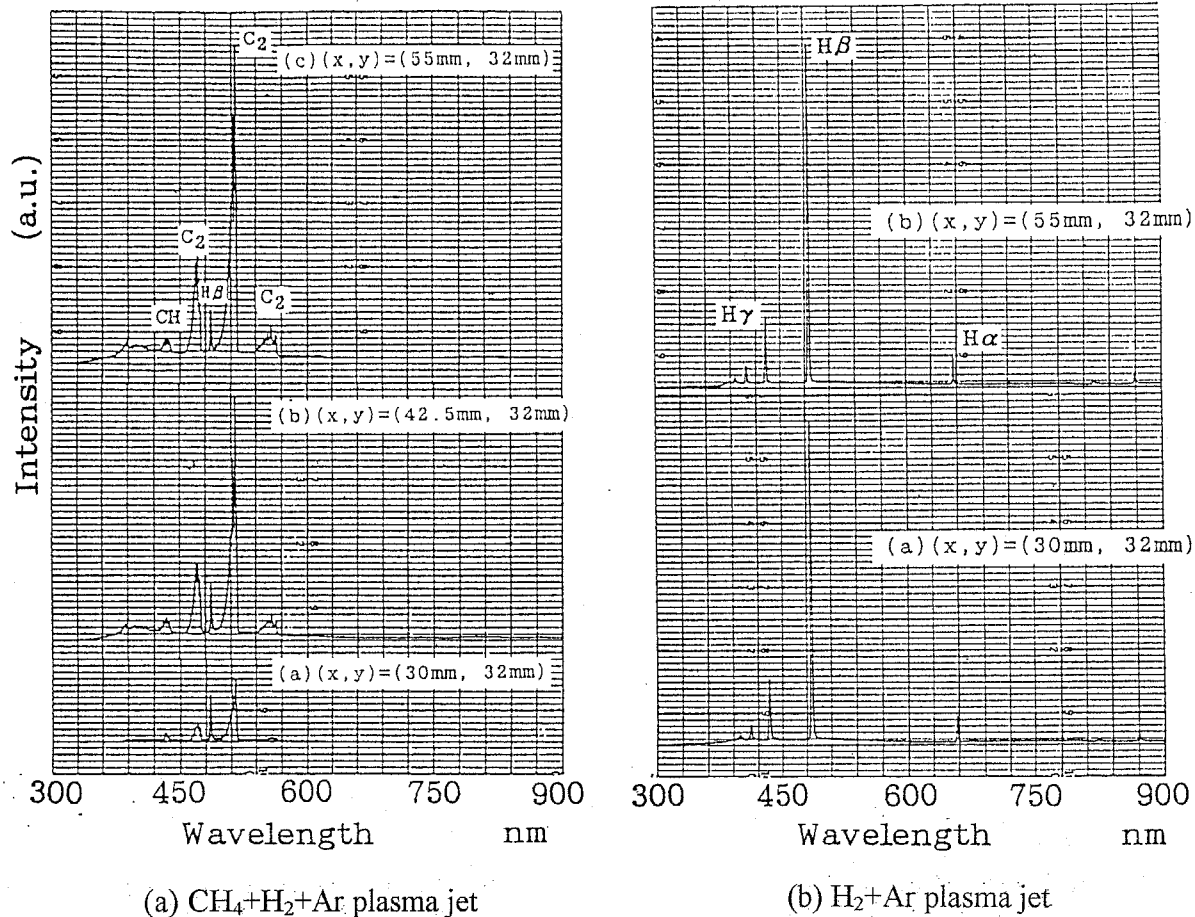


Fig. 3.9 Emission spectra of (a) the plasma jet generated with methane, hydrogen and argon gases and (b) the plasma jet generated with hydrogen and argon gases

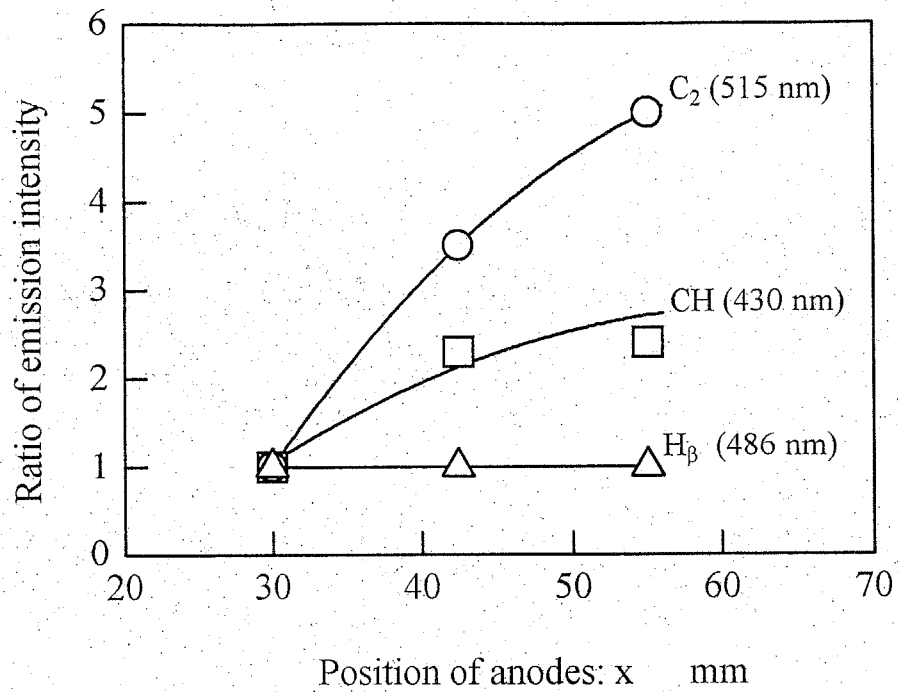


Fig. 3.10 Ratio of emission intensity of C₂, CH and H_β

陽極の移動にともなう放電領域の増加によって放電部に触れるメタンガスの割合が高くなり、ダイヤモンド合成に寄与する活性種の生成量が増加して、ダイヤモンドの合成速度が高まるものと考えられる。

3.3.2 ダイヤモンドの合成面積

電極位置による合成速度の変化を調べた場合と同様に、陽極位置を変化させたとき、合成されるダイヤモンドの形状や結晶性にどのような影響を与えるかについて調べながら、ダイヤモンドの合成面積について検討した。

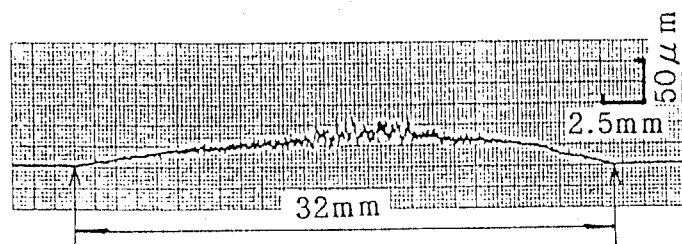
陽極を移動させ、陽極位置 x が 30 mm および 55 mm のときに1時間の合成で得られたダイヤモンドの表面形状を、その表面粗さとともに図3.11に示す。この表面形状からダイヤモンドが得られる範囲を巨視的に求めると、 x が 30mm, 55mm の場合それぞれ直径 32mm, 38mm であり、陽極位置 x が増加するにしたがい膜厚とともに合成面積が増加することがわかる。

一方、図3.12に x を 30 mm と一定にし、陰極トーチを移動させて陰極位置 y を 57mm にしたとき、1時間の合成で得られるダイヤモンド膜の表面形状を示す。図3.11(a)と比較すると、両者のダイヤモンドの表面形状はほとんど同じであり、陰極を移動させても膜厚にはほとんど影響がなく、合成面積がやや広がる程度であることがわかる。

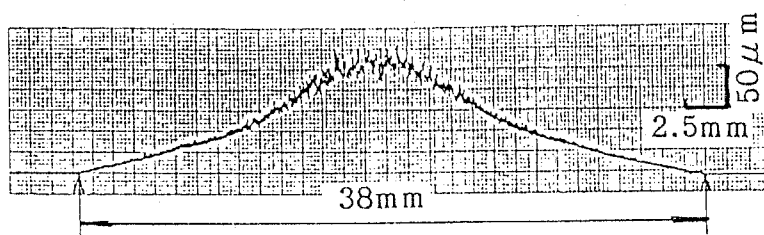
図3.11に示したダイヤモンドの成長面の電子顕微鏡観察写真を図3.13に示す。隣り合う結晶粒が互いに重なり合いながら成長し、膜状のダイヤモンドが形成されていることがわかる。また、陽極位置によらず、直径 40 mm の基板全体にダイヤモンドが得られており、図3.11の表面形状からではダイヤモンドが合成されていないと判断される範囲でも電子顕微鏡からでは直径 40mm の範囲全体にわたってダイヤモンドが合成されることがわかる。

一方、膜中心部での表面粗さはともに約 $30 \mu\text{mR}_{\text{max}}$ であり、ほぼ同等であることがわかる。これは、膜中心部での結晶粒の大きさが、電極位置によらずほとんど同じであるためといえる。周辺部へ向かうにしたがい、表面粗さは減少するとともに、結晶粒も徐々に小さくなる。

そして、結晶粒の大きさの減少とともに、表面に現れる結晶面の配向が変化する。 $x=30 \text{ mm}$ で得られたダイヤモンド膜では、中央部で(111)に配向しているが、 $r=10 \text{ mm}$ で(100)へ配向が変化し、 $r=20 \text{ mm}$ になるとダイヤモンド特有の自形面がみられなくなる。これに比べて、 $x=55 \text{ mm}$ で得られたダイヤモンド膜では、 $r=10 \text{ mm}$ でも(111)の配



(a) $x=30$ mm



(b) $x=55$ mm

Fig. 3.11 Surface profiles of the diamond films synthesized at distance x of (a) 30 mm and (b) 55 mm when distance y equals 32 mm

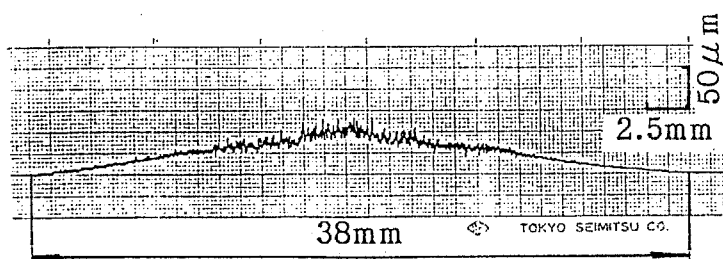


Fig. 3.12 A surface profile of the diamond film synthesized at distance x and y of 30 mm and 57 mm

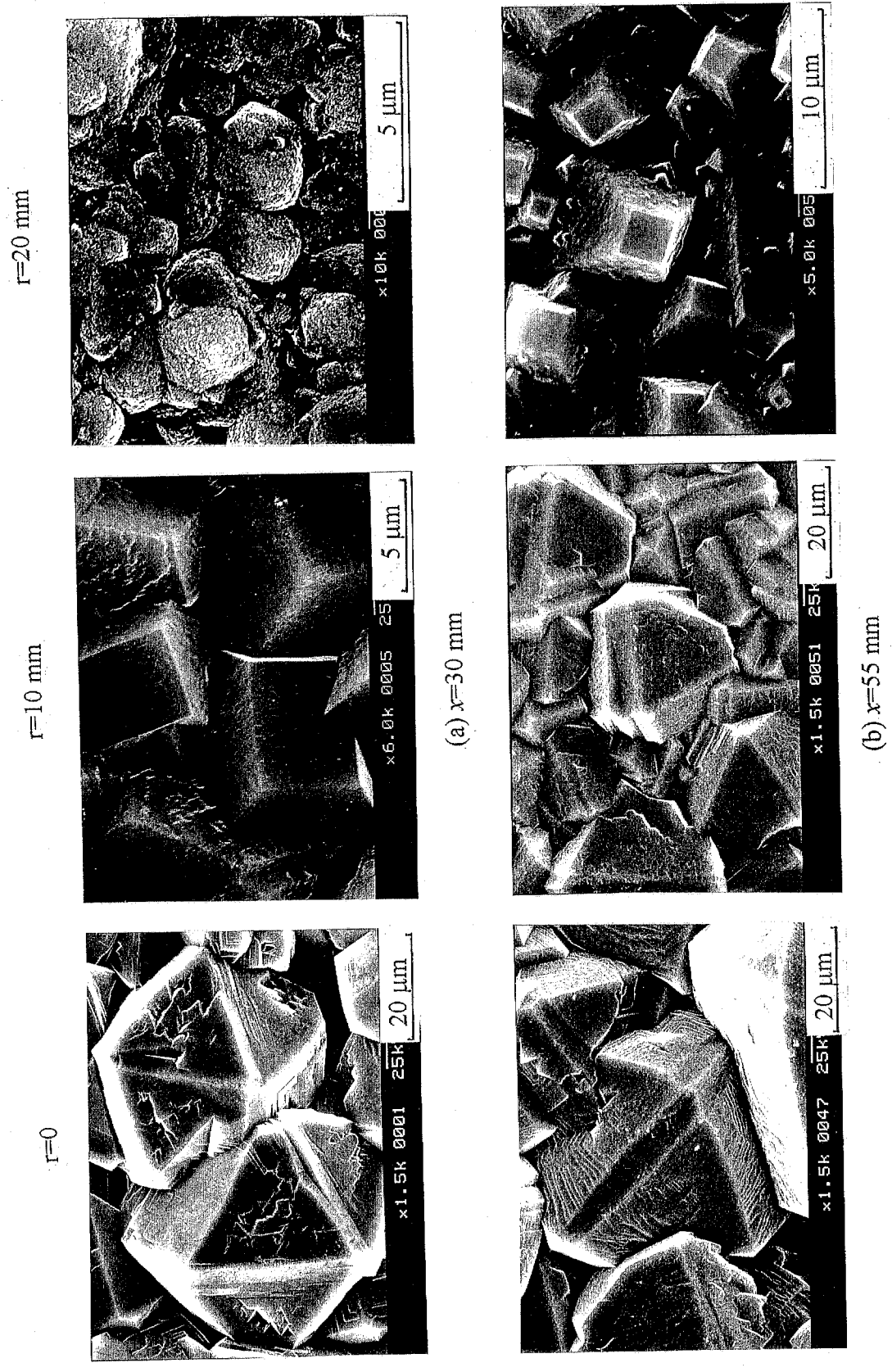


Fig. 3.13 SEM photographs of the diamond films synthesized at distance x of (a) 30 mm and (b) 55 mm when distance y equals 32 mm

向が強く、 $r=20\text{ mm}$ で(100)に配向した面が多くなるが自形面を有している。陽極位置によらず基板全体にダイヤモンドが観察されるが、自形を有する結晶の生成される領域が良好なダイヤモンドの合成範囲と考えられ、結晶の配向面の観察からも x の増加とともに良好なダイヤモンドの得られる合成面積が増加するといえる。

そこで、自形を有する結晶粒で構成されるダイヤモンド膜が合成される範囲の直径をダイヤモンドの合成面積として測定し、これとプラズマジェット径との関係を図 3.14 に示す。合成時間が 1.5 時間と短い場合は、プラズマジェット径の拡大とともに、周辺部でのダイヤモンドの成長が遅くなり膜状に形成されないため、プラズマジェット径に対するダイヤモンド膜合成面積の割合が減少する。これは、プラズマジェット径の拡大とともにプラズマ単位体積当たりの投入電力が低くなり、特にプラズマジェット周辺部では中央部に比べてプラズマ密度が低い状態になるためと考えられる。しかし、合成時間の増加とともにプラズマジェット径の増加に比例したダイヤモンド膜合成面積が得られ、電極位置を変化させることによるプラズマジェット径の拡大が、ダイヤモンドの合成面積拡大に有効であることがわかる。

以上、陽極および陰極を移動させてダイヤモンド合成を試み、陽極を移動させ陽極位置 x をプラズマジェット中心軸から離すことにより、ダイヤモンド膜の合成面積は膜厚とともに増加することがわかった。合成面積の増加することは、陽極位置 x の増加とともにプラズマジェット径が拡大し、基板上でのプラズマ領域が広がるためである。そして膜厚が増加することは、図 3.9(a)に示したプラズマジェットの発光分光分析結果より、陽極位置 x の増加とともに、励起されるメタンの割合が高くなり、活性種に富んだプラズマが基板上に到達するためと考えられる。しかし、陽極位置によらず、合成されたダイヤモンド膜が中央部で厚く、周辺部で薄いという形状はほとんど同じであり、ダイヤモンド膜の半径方向に結晶面の配向の違いがみられた。合成されるダイヤモンドがこのような形状になる大きな要因として、プラズマジェットの温度分布^{1) 2)}に起因するプラズマ状態の変化があげられるが、電極位置を単に変化させただけでは温度分布は均一にならず、プラズマの状態は均質化されないと考えられる。

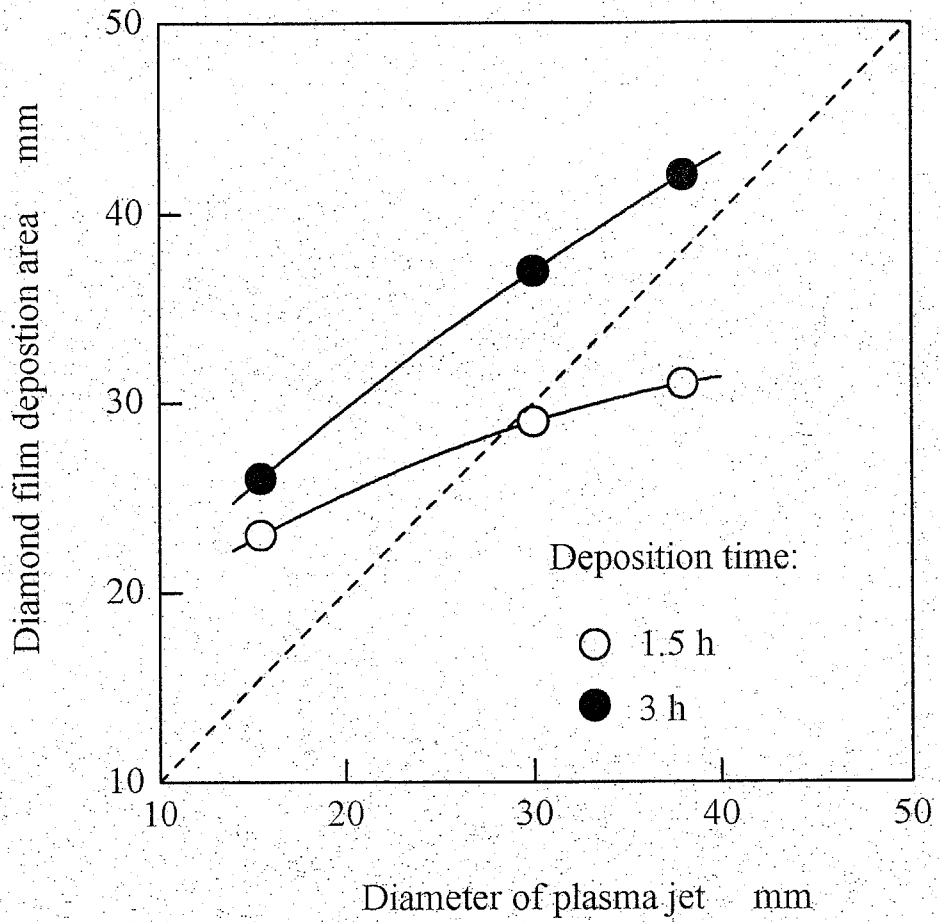


Fig. 3.14 Relation between diamond deposition area and diameter of plasma jet

3.4 ま と め

陰極1つに対し陽極を3つ有するアーク放電プラズマジェットCVD装置で、電極位置を変化させてプラズマジェットを生成させ、ダイヤモンド合成を行い、プラズマジェットおよびダイヤモンド合成に与える電極位置の影響について検討し、以下の結果を得た。

- 1) プラズマジェット径の拡大には、陽極位置を変化させ、プラズマジェット径方向の放電距離を増加させることが有効である。
- 2) 陽極位置の変化によるプラズマジェット径方向の放電距離の増加とともに、ダイヤモンドの合成速度は増加する。これは、プラズマジェットの発光分光分析結果より、励起されるメタンガスの量が多くなることが原因と考えられる。
- 3) 陰極位置の変化によるプラズマジェット軸方向の放電距離の増加は、ダイヤモンドの合成速度や形状に与える影響は小さい。
- 4) 陽極位置の変化によるプラズマジェット径方向の放電距離の増加とともに、合成面積および膜厚が増加する。しかし、陽極位置によらず、中央部で厚く周辺部で薄いという膜形状は変化がなく、ダイヤモンド膜半径方向に結晶面の配向の変化が観察される。

参 考 文 献

- 1) Matting : Metal Spraying: From Gas Flame to Plasma Jet, British Welding J., (1966) 9.
- 2) 大竹尚登, 池上昌之, 吉川昌範: ダイヤモンド合成プラズマジェットの状態解析, 精密工学会誌, 59, 1 (1993) 131.

第4章

ダイヤモンド合成に及ぼす雰囲気圧力の影響

- 4.1 はじめに
- 4.2 ダイヤモンドの合成条件
- 4.3 ダイヤモンド合成に及ぼす雰囲気圧力の影響
 - 4.3.1 ダイヤモンドの合成速度
 - 4.3.2 ダイヤモンドの合成面積
 - 4.3.3 ダイヤモンドの転換率
- 4.4 まとめ

4.1 はじめに

アーク放電プラズマジェット CVD 法によるダイヤモンドの合成には、他のダイヤモンド CVD 法と同様に、メタン濃度や基板温度などの合成条件が得られるダイヤモンドの形態に影響を与えるとされて、多くの報告¹⁾がなされている。これらの報告では、ダイヤモンドは熱プラズマが生成されやすい数十 kPa 程度の雰囲気圧力下で合成されているものが多く、その他わずかに数 Torr²⁾で行った実験や大気圧³⁾で行った実験がある程度である。

一方、アーク放電プラズマジェット CVD 法の一般的な欠点として、膜の形状が不均等で膜質が不均質なダイヤモンド膜が生成しやすく、合成面積が小さいことが指摘されている⁴⁾。第 2 章および第 3 章で行ったダイヤモンド合成実験結果からも、得られたダイヤモンド膜に膜厚や結晶面の配向、結晶の質に分布が観察された。ダイヤモンドの気相合成では基板上に活性種が存在することが必要であるが、その量および存在範囲・分布は雰囲気圧力によって変化する。したがって、アーク放電プラズマジェット CVD 法によるダイヤモンド膜の形状および質に分布が生じやすい原因のひとつとして、合成中の雰囲気圧力が一般に数十 kPa と比較的高いことが考えられる。

本章は、試作したアーク放電プラズマジェット CVD 装置を用い、プラズマジェットが生成される真空容器内の雰囲気圧力を広く変化させてダイヤモンド合成を行い、雰囲気圧力が合成速度や合成面積、得られるダイヤモンド膜の形態、転換率に与える影響について検討したものである。

4.2 ダイヤモンドの合成条件

ダイヤモンドの合成条件を表 4.1 に示す。すべての実験を通して、ガス流量、放電電力、プラズマトーチの配置および陰極ノズル-基板間距離は一定にした。基板には、12~20 μm のダイヤモンドペーストでラッピングを行ったモリブデン板を用いた。

同表に示すガス流量の条件下では、本合成装置の真空排気系により、ダイヤモンド合成中の真空チャンバ内圧力は、排気路に設けられたバルブで排気流量を調整することにより、1.9~101.3 kPa の間で任意に設定できる。この真空チャンバ内圧力は、真空排気口にとりつけられたマンメータにより測定されたものであり、合成中の基板表面

Table 4.1 Deposition conditions

Gas flow rate		
CH ₄		0.06 L/min
H ₂		1.50 L/min
Ar	Cathode	4.50 L/min
	Anodes	0.60 L/min × 3
Electric power		10 kW
Pressure in the chamber		1.9 - 26.7 kPa
Cathode nozzle and substrate distance		130 mm
Substrate material		Molybdenum
Substrate temperature		1000°C
Electrode arrangement		
	Anode	x=55 mm
	Cathode	y=32 mm

におけるプラズマジェットの内圧を正確に示すものではない。プラズマジェット内には、温度分布および速度分布があり、それらに応じて圧力分布が存在すると考えられるが、これを実測することは非常に困難である。そのため、本研究ではこの真空チャンバ内圧力をダイヤモンド合成時の雰囲気圧力とし、合成時の圧力の代表値として用いた。そして、同表に示す合成条件下で長時間安定したプラズマジェットが生成される 1.9~26.7 kPa の間で雰囲気圧力を変化させて、ダイヤモンド合成を行った。

4.3 ダイヤモンド合成に及ぼす雰囲気圧力の影響

4.3.1 ダイヤモンドの合成速度

まず、雰囲気圧力を変化させてダイヤモンド合成を行い、雰囲気圧力が合成速度に与える影響について検討した。合成速度は、直径 40 mm の基板を用いて 1 時間の合成を行い、合成前後の基板の質量を測定することによって求めた。その結果を図 4.1 に示す。

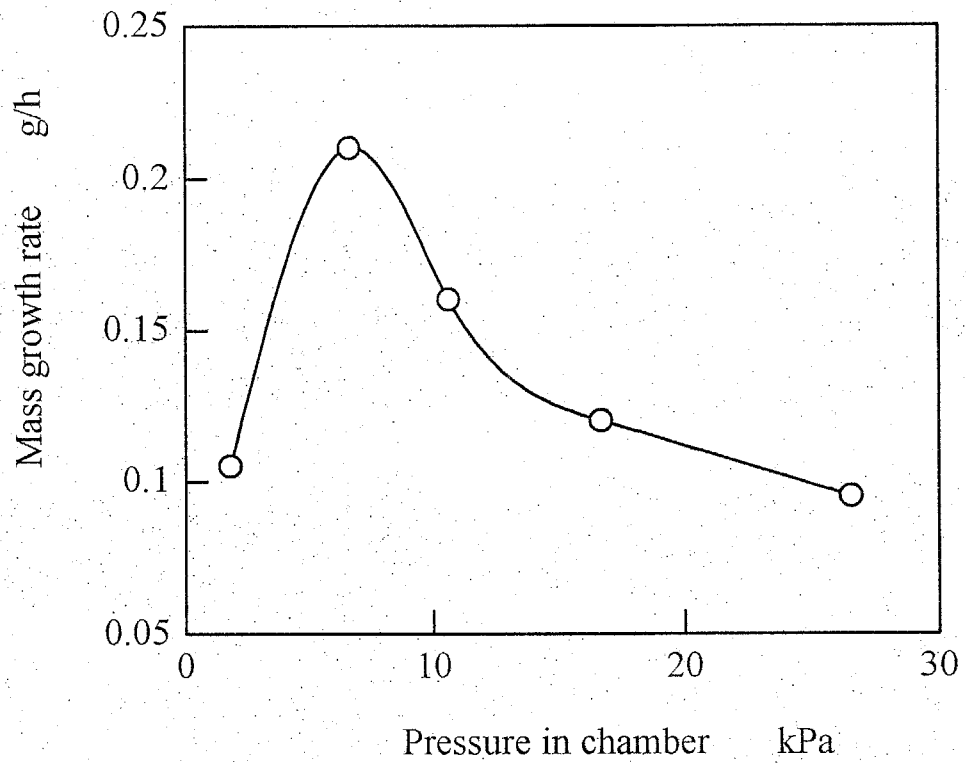


Fig. 4.1 Pressure dependence of mass growth rate

ダイヤモンドの合成速度は、雰囲気圧力が 26.7 kPa から減少するにしたがって増加し、約 6.7 kPa で 0.21 g/h と最大になる。そして、さらに減圧すると合成速度は急激に減少し、合成速度の最大となる雰囲気圧力が存在することがわかる。そこで、このように雰囲気圧力によってダイヤモンドの合成速度が変化することについて検討した。

ダイヤモンドの合成速度に影響を与える要因の一つとして、基板上に存在する活性種数がある。そこで、雰囲気圧力を変化させたときの活性種から発生する発光の分光分析を行った。測定は、真空チャンバ内に内径 10 mm のパイプを基板中心から 80 mm 離して挿入し、これにより基板付近の活性種の発光を分光器に導入することにより行った。測定中は、基板ホルダを下方に移動させて基板からの反射光の影響が小さくなるようにした。雰囲気圧力を 1.9, 6.7 および 26.7 kPa に設定したときのプラズマジェットの発光分光分析結果を図 4.2 に示す。

この図に示す C_2 および CH の活性種がダイヤモンド合成に寄与する活性種であるかどうかは明らかではないが、雰囲気圧力の低いほどプラズマ中に存在する活性種数は減少することがわかる。低圧の方が、プラズマジェットの流速がより高くなり活性種が励起状態を保ったまま短時間に基板へ到達すると考えられるが、一方で電子や気体粒子同士の衝突頻度が低くなるためにプラズマ中での活性種の生成量は少なくなる。したがって、後者の要因で雰囲気圧力の低いほど基板付近に存在する活性種数が減少すると考えられ、6.7 kPa 以下の雰囲気圧力で合成速度が低くなるといえる。

一方、ダイヤモンドの合成速度を決める他の要因として、成長表面で活性な粒子が結晶に組み込まれる過程の速度がある。これは成長表面に到達する粒子数と、そこから離れる粒子数の差に依存する。成長表面に到達する活性な粒子数は、図 4.2 の発光分光分析結果から、雰囲気圧力が高いほど多いと推測できる。一方、雰囲気圧力が高いと粒子同士の衝突が激しいため、成長表面に到達した後、他の粒子による衝撃により結晶に組み込まれることなく離れる粒子数も多いと考えられる。したがって、雰囲気圧力 50 Torr 以上の圧力で合成速度が低下するのは、この成長表面から離れる粒子数が到達する粒子に比べて多くなるためと考えられる。

プラズマジェット CVD 法によるダイヤモンド合成における雰囲気圧力の合成速度に対する影響については、雰囲気圧力 270 Torr (36.0 kPa) で合成速度が最大となるとの報告⁵⁾もある。本実験の結果とは異なることから、雰囲気圧力の影響は合成装置に依存することがわかる。

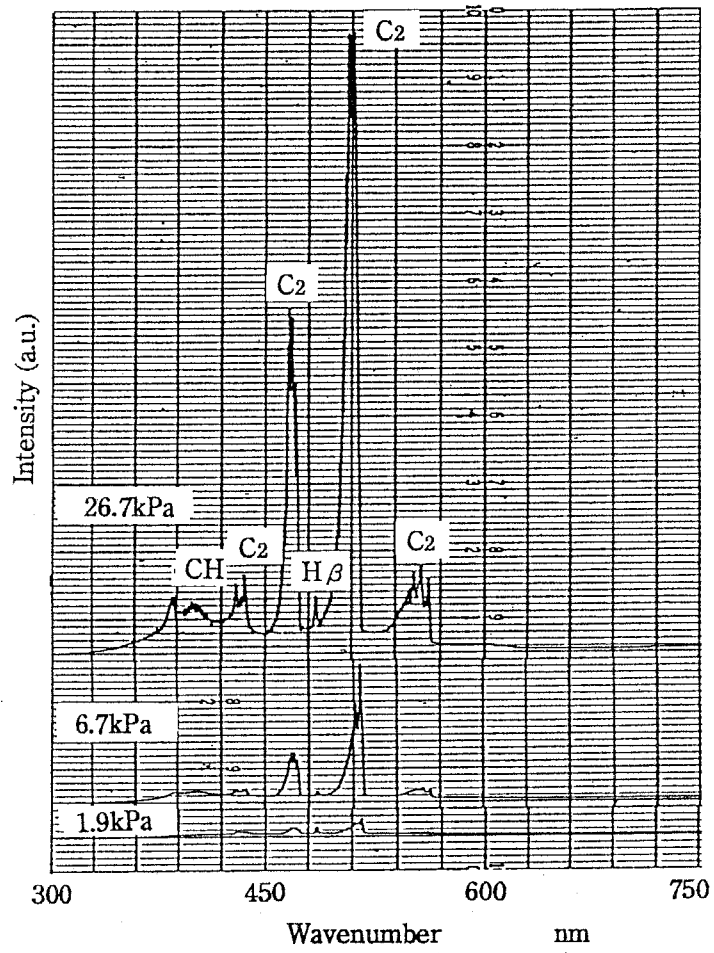


Fig. 4.2 Emission spectra of the plasma jet consists of methane, hydrogen and argon gases at the pressure of 1.9, 6.7 and 26.7 kPa

4.3.2 ダイヤモンドの合成面積

雰囲気圧力を 1.9, 6.7 および 26.7 kPa として 1 時間の合成で得られたダイヤモンド膜の断面形状を図 4.3 に示す。膜中央部の厚さは、合成速度が最も高くなる雰囲気圧力 6.7 kPa で合成されたダイヤモンド膜で約 200 μm と最大となる。そして、雰囲気圧力が 1.9 kPa と 26.7 kPa では、図 4.1 より合成速度が約 0.11 g/h とほぼ等しいにもかかわらず、膜中央部での膜厚はそれぞれ約 75 μm , 150 μm と異なることがわかる。また、雰囲気圧力によらず膜の断面形状は中央部で厚く、周辺部で薄い、雰囲気圧力が高いほど膜中央部での膜厚の変化が大きく、雰囲気圧力が低くなるにしたがって膜厚の変化は緩やかになり、全体に平坦なダイヤモンド膜が得られることがわかる。

表面の凹凸について観察すると、雰囲気圧力 26.7 kPa で得られたダイヤモンド膜で中央部の凹凸は最も激しく、雰囲気圧力が下がるにしたがい減少する。また、膜全体をみると、雰囲気圧力によらず膜中央部の方が周辺部より表面凹凸は激しいが、その状況は雰囲気圧力により異なる。図 4.4 は、直径 65 mm のモリブデン基板を用いて 5 時間の合成で得られたダイヤモンド膜の半径方向の最大表面粗さの分布を示したものである。

雰囲気圧力 26.7 kPa で合成されたダイヤモンド膜の表面粗さは、膜の中央部から周辺部へ約 175 μmRmax から 5 μmRmax まで急激に減少する。これに対し、雰囲気圧力を 6.7 kPa, 1.9 kPa と低くするにしたがって表面凹凸の減少は次第に緩やかになる。1.9 kPa では 26.7 kPa に比べて均一な表面粗さのダイヤモンド膜が得られ、直径 60 mm の範囲にわたって最大表面粗さは 10~20 μmRmax であることがわかる。

これらのダイヤモンド膜表面の走査型電子顕微鏡写真を図 4.5 に示す。図中の r は、ダイヤモンド膜中央部から半径方向の距離を示す。いずれの雰囲気圧力でも膜中央部では三角形の(111)を成長面とした粒径の大きい結晶粒からできていることがわかる。そして、粒径の大きさは 1.9 kPa で約 30 μm , 6.7 kPa で約 50 μm , 26.7 kPa で約 120 μm と雰囲気圧力の小さいほど粒径が小さくなり、前述の最大表面粗さは粒径の大きさに密接に関係していることがわかる。

膜周辺部では、雰囲気圧力によって観察される成長面の結晶面が異なり、低い 1.9 kPa では(111)を成長面とした緻密な面になっているが、高い 6.7, 26.7 kPa では四角形状の小さい(100)が成長面になっている。

以上のことから、一様な結晶面からなる膜を合成するには、雰囲気圧力の低い 1.9

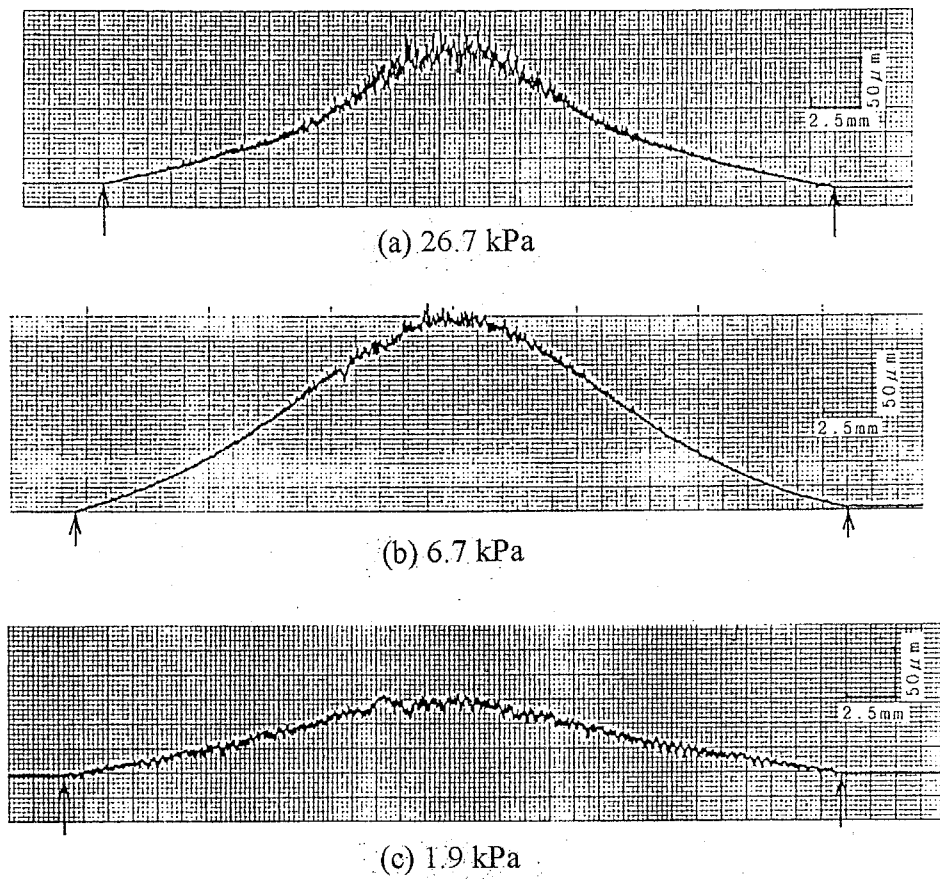


Fig. 4.3 Surface profiles of the diamond films synthesized at 1.9, 6.7 and 26.7 kPa

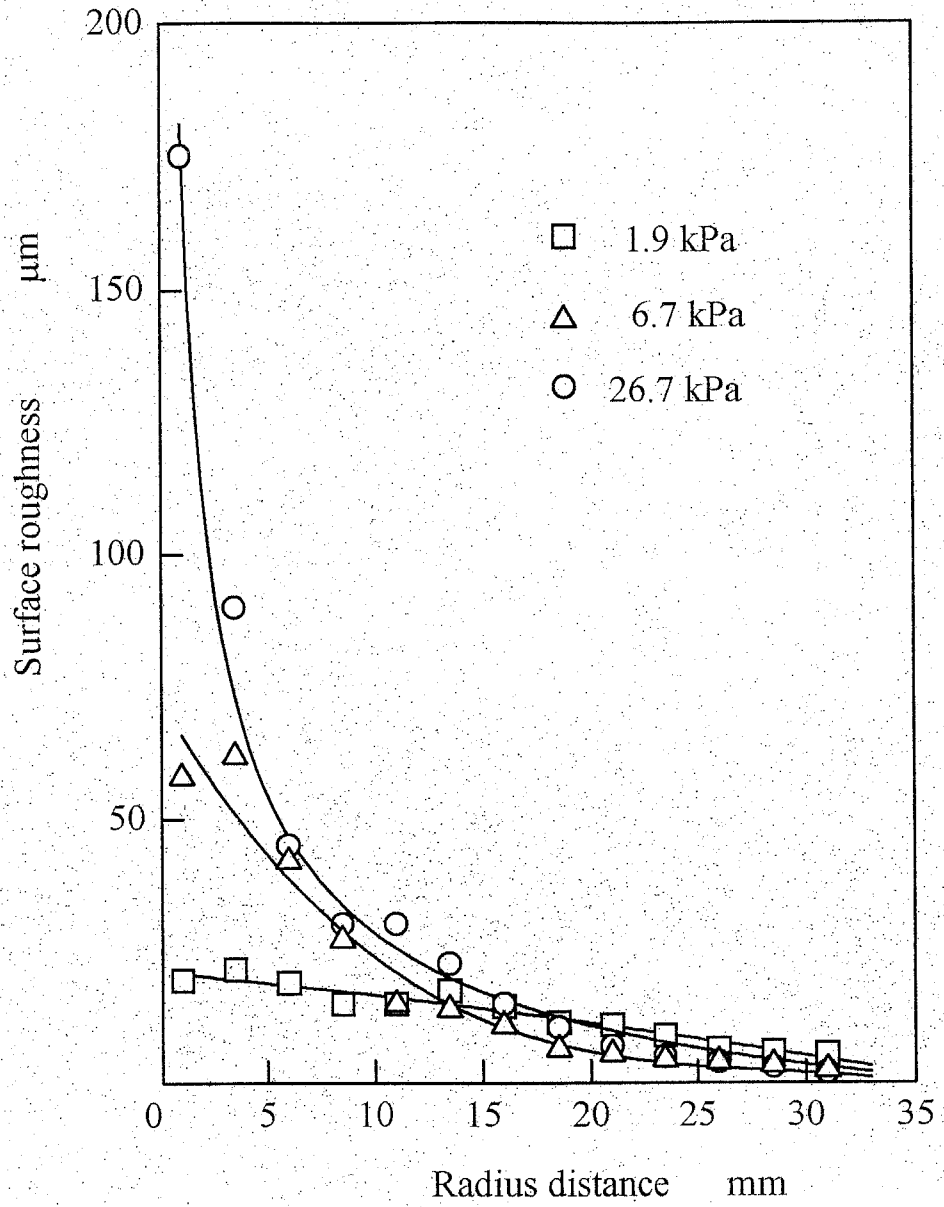


Fig. 4.4. Surface roughness of diamond films synthesized at the pressure of 1.9, 6.7 and 26.7 kPa

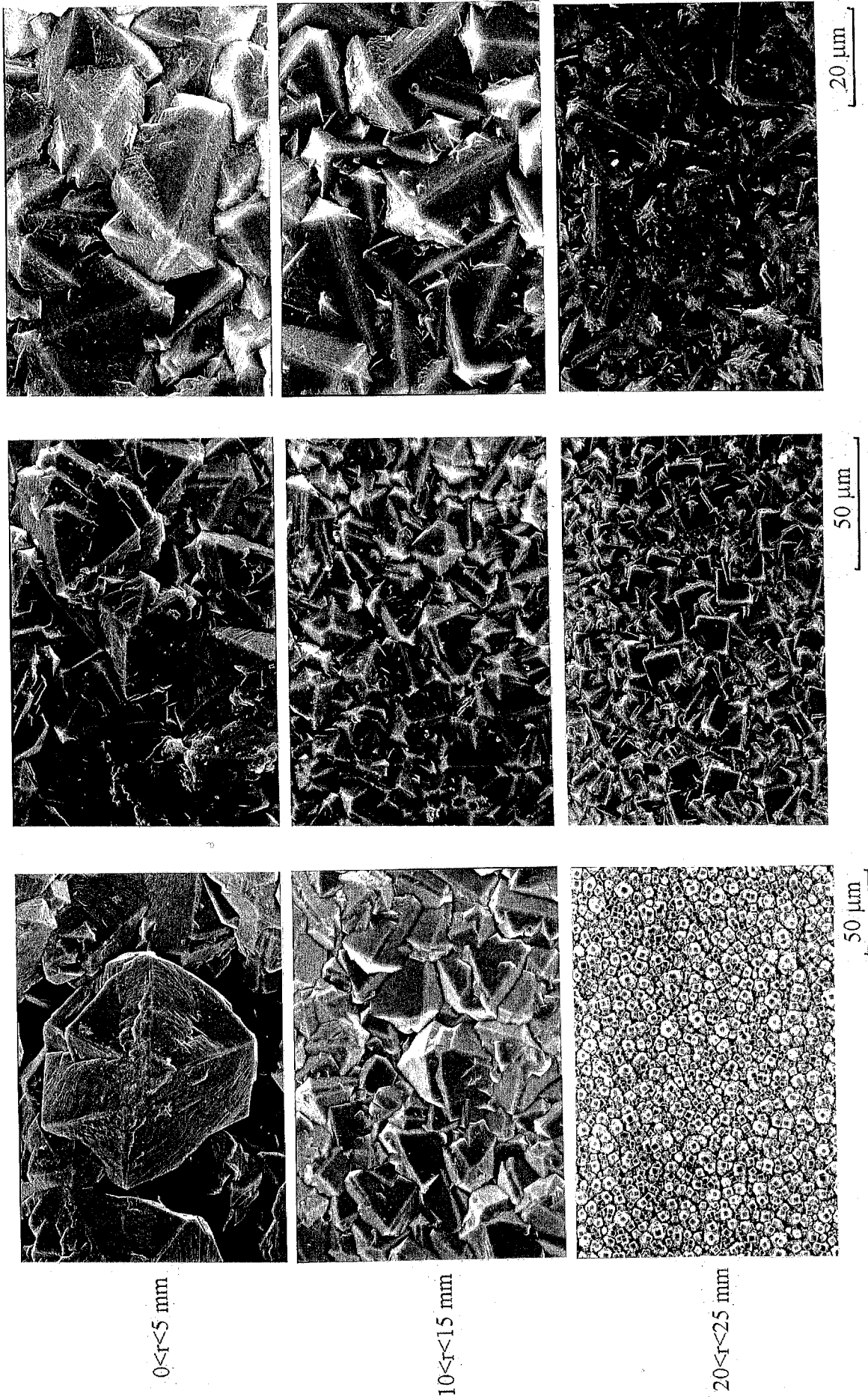


Fig. 4.5 SEM photographs of growth surfaces of the diamond films synthesized at 1.9, 6.7 and 26.7 kPa

kPa が望ましいといえる。雰囲気圧力の低い方が均等な膜が得られるのは、プラズマ内の粒子が拡散しやすく、プラズマが均等に基板に吹き付けられるためと考えられる。

なお、得られた膜のダイヤモンドとしての質を調べるために、ラマン分光分析を行った。図 4.6 にその結果を示す。r=0~30 mm の範囲内では、いずれのダイヤモンド膜にも 1333cm^{-1} 付近にダイヤモンドを示す鋭いピークがみられ、雰囲気圧力によりダイヤモンドの質が大きく異なることはなく、いずれの圧力でも良質のダイヤモンドが合成されることがわかる。

雰囲気圧力が 1.9, 6.7 および 26.7 kPa のとき生成されるプラズマジェットの観察写真を図 4.7 に示す。雰囲気圧力が低くなるほど、発光は視覚的に薄くなるが、ノズル付近の放電部におけるプラズマジェット中心部の白色に発光する領域が拡大することがわかる。プラズマジェットの発光は肉眼による観察では中心部から外周部へ白色、赤色、緑色へと変化し、中心部ほど高温である⁶⁾。したがって、高温部ほど多くの活性種が生成されていると考えられ、雰囲気圧力が減少するとともに放電部における活性種の生成範囲は広がるといえる。また、このときプラズマは基板に広範囲に吹き付けられるため、基板の温度分布はより一様になり、ダイヤモンド膜の膜厚や膜質の均等、均質化が促進されることが考えられる。

以上より、本装置では 6.7 kPa 以下の雰囲気圧力で合成速度が急激に低下するが、ダイヤモンドの膜厚や膜質の均等化には雰囲気圧力を低くする方法が有効である。

4.3.3. ダイヤモンドの転換率

合成速度の最大となる雰囲気圧力 6.7 kPa で、水素ガスに対するメタンガスの流量比（メタン濃度）を変化させ、ダイヤモンドの合成速度およびメタンガス中の炭素がどの程度の割合でダイヤモンドになるかを示す転換率について検討した。合成実験でのメタン濃度は、水素ガス流量を標準状態で 1.5 L/min と一定にして、水素ガス流量に対するメタンガスの割合を変化させた。その結果を図 4.8 に示す。

ダイヤモンドの合成速度は、メタン濃度を増加させることによりダイヤモンドの原料となる炭素を含む活性種が増加するために高くなる。これに対し、転換率はメタン濃度が約 2% のとき最大 16% となることがわかる。この値は、気相合成法によるダイヤモンド合成で、最高値であると考えている。

気相成長法によるダイヤモンドの合成は、基板表面において、気相中の炭素を含む活性種によりダイヤモンドやグラファイトなどの析出物が生成する反応と、水素の活

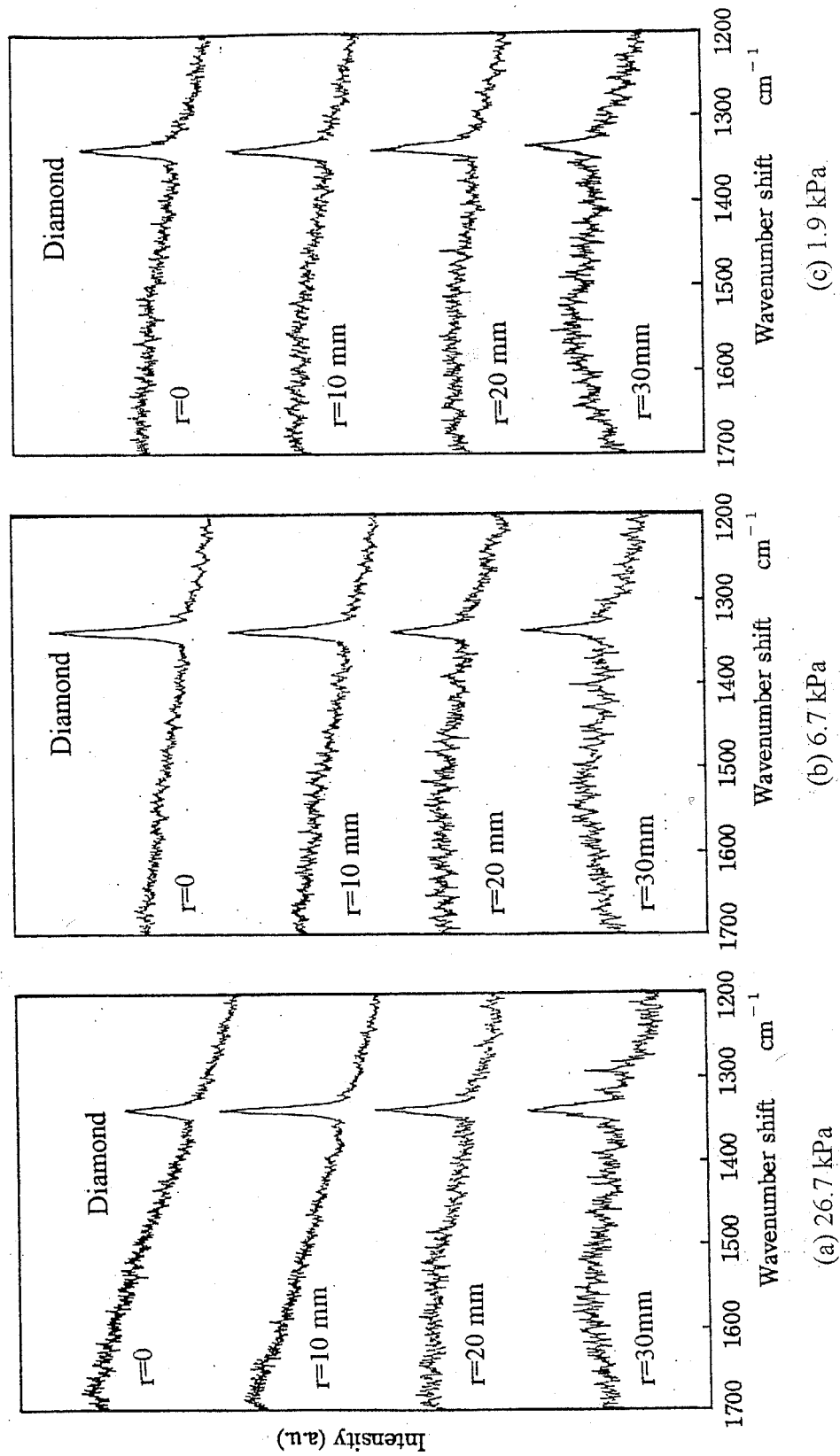
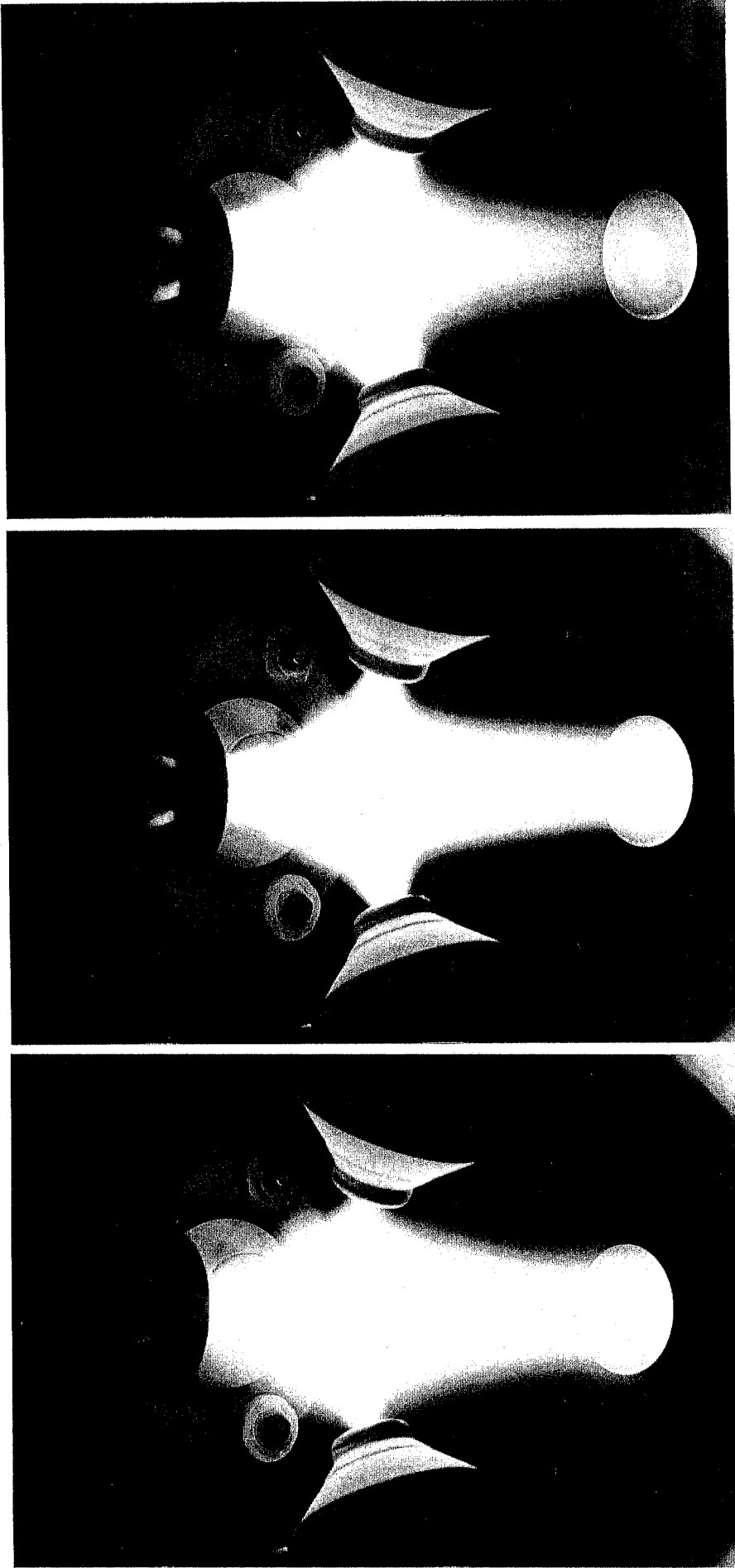


Fig. 4.6 Raman spectra of the diamond films synthesized at 1.9, 6.7 and 26.7 kPa



(c) 1.9 kPa

(b) 6.7 kPa

(a) 26.7 kPa

Fig. 4.7 Plasma jets consists of methane, hydrogen and argon gases at the pressure of 1.9, 6.7 and 26.7 kPa

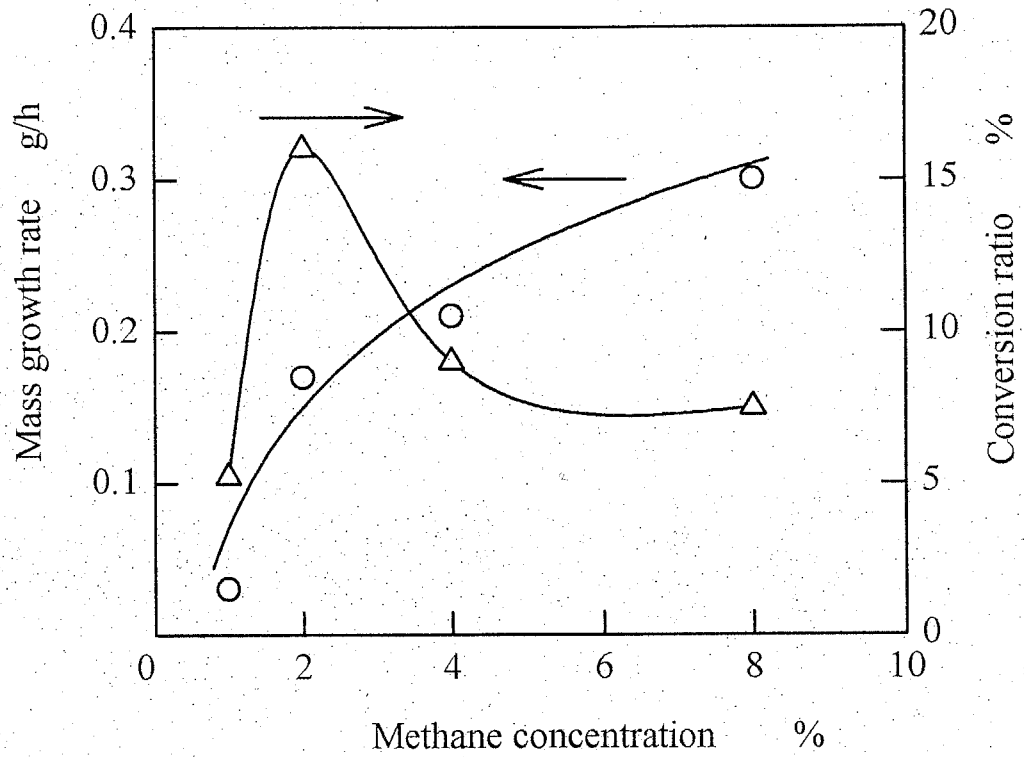


Fig. 4.8 Methane concentration dependence of mass growth rate and conversion rate at 6.7 kPa

性種により析出物が除去される反応の2つの反応の和により行われているとみることができる。メタン濃度が低いときには、基板上にダイヤモンドの生成する速度に対し、析出したダイヤモンドの除去される速度が速く、結果としてメタンガス中の炭素がダイヤモンドへと転換する割合は低くなると考えられる。一方、メタン濃度が高くなると、メタンガスの分解に寄与する水素ガスに対してその割合が高くなることと、放電電力一定の合成条件では単位量当たりのメタンガスを分解、励起するのに投入される電力が相対的に低くなるため、メタンガスの分解、励起が十分行われなくなり、ダイヤモンドの合成速度は増加するが転換率は低くなると考えられる。

メタン濃度が1, 2, 4 および8%のとき得られたダイヤモンド膜のラマン分光分析結果を図4.9に示す。測定点は、膜中心および半径20 mmの点である。

メタン濃度の低い方が鋭いピークが観察されており、より良質のダイヤモンドが得られることがわかる。また、プラズマジェット内の温度分布に起因すると考えられる半径方向での膜質の変化もメタン濃度の低い方が均質化されることがわかる。転換率が最大となるメタン濃度2%までは、直径40 mmの範囲内では均等かつ良質のダイヤモンドが得られ、それより高いメタン濃度では徐々に膜周辺部から質的に劣るダイヤモンド膜になる。

4.4 ま と め

アーク放電プラズマジェット CVD 法により、プラズマジェットが生成される雰囲気圧力を変化させてダイヤモンド合成を行い、以下の結果を得た。

- 1) ダイヤモンドの合成速度は、雰囲気圧力により変化し、試作した合成装置では約6.7 kPaで最大であった。
- 2) 均等な形状で均質なダイヤモンド膜を大面積に合成するには、合成速度は減少するが、雰囲気圧力を低くすることが有効である。
- 3) ダイヤモンド合成速度の最大となる雰囲気圧力6.7 kPaでメタン濃度を変化させることにより、メタン濃度2%で、メタンガス中の炭素の約16%がダイヤモンドに転換するという高い値が得られた。この値は、気相成長法によるダイヤモンド合成で、最高値であると考えている。

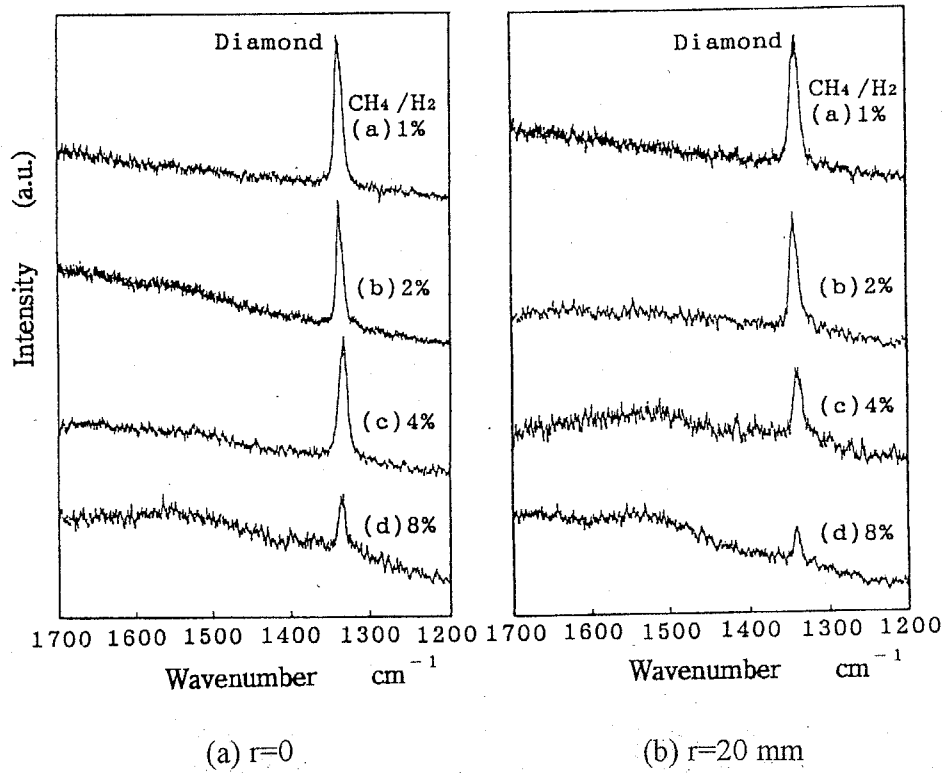


Fig. 4.9 Raman spectra of the diamond films synthesized at methane concentrations of 1-8% at 6.7 kPa.

参 考 文 献

- 1) 例えば, A. Boudina, E. Fitzer and G. Wahl : The Influence of Methane Concentration, Substrate Temperature, and Pressure on the Morphology of Diamond Films Grown by DC Plasma Jet CVD, *Diamond and Related Materials*, 1, (1992) 248.
- 2) P. Klocek, J. Hogins and T. McKenna : CVD Diamond Growth by DC Plasma Torch, *SPIE vol.1325 Diamond Optics III* (1990) 63.
- 3) Z. P. Lu, L. Stachowicz, P. Kong, J. Heberlein and E. Pfendr : Diamond Synthesis by DC Thermal Plasma CVD at 1 atm, *Plasma Chem. and Plasma Processing*, 11, 3 (1992) 387.
- 4) P. K. Bachmann, W. Enckevort : Diamond Deposition Technologies, *Diamond and Related Materials*, 1 (1992) 1021.
- 5) Z. P. Lu, J. Heberlein and E. Pfender : Process Study of Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition of Diamond, Part II: Pressure Dependence and Effect of Substrate Pretreatment, *Plasma Chem. and Plasma Processing*, 12, 1 (1992) 55.
- 6) 大竹尚登, 池上昌之, 吉川昌範 : ダイヤモンド合成プラズマジェットの状態解析, *精密工学会誌*, 59, 1 (1993) 31.

第5章

ダイヤモンド合成に及ぼす基板回転の影響

- 5.1 はじめに
- 5.2 基板回転機構およびダイヤモンドの合成条件
- 5.3 回転基板上のプラズマ流れの数値解析
- 5.4 回転基板上へのダイヤモンド合成
- 5.5 まとめ

5.1 はじめに

ダイヤモンドの気相合成法には様々なものが提案されている。それらの主な方法をダイヤモンドの析出する基板上でのプラズマの流速で分類すると、熱フィラメント法¹⁾およびマイクロ波プラズマ CVD 法²⁾では反応容器内への供給ガス量が毎分数百 mL、プラズマジェット CVD 法³⁾および燃焼炎法⁴⁾では毎分数 L~数十 L であることから、これに対応してプラズマ流速の低い前者の方法と、数百 m/s⁵⁾ とプラズマ流速の高い後者の方法とに分けられる。プラズマ流速は基板への活性種の輸送量に影響し、実際にプラズマの流速の高い方法では、活性種に富む熱プラズマや火炎を利用することもあって、数百 $\mu\text{m/s}$ 以上という高い合成速度^{3) 4)} が得られている。しかし、プラズマの流れがダイヤモンドの成長にどのような影響を与えるかについては明らかでなく、ガス・プラズマの流れ場とダイヤモンドの成長状態との関係を知ることは重要な課題である。そこで、アーク放電プラズマジェット CVD 法により基板上でのプラズマ流れの変化がダイヤモンド合成に及ぼす影響について調べた。

アーク放電プラズマジェット CVD 法でプラズマ流れを変化させる方法として、ガス流量や放電電力、雰囲気圧力を変化させる方法が考えられるが、これはプラズマジェットの生成条件を変化させることであり、プラズマ中の活性種量や温度などのプラズマ状態を変えることになるため、プラズマ流れだけの影響を検討するには不適當である。一方、基板をプラズマ中で回転させる方法では、基板回転速度を高くすることでプラズマジェットの生成条件を変化させずに基板上でのプラズマ流れを変化させることができると考えられる。

そして、基板の回転軸とプラズマジェット中心軸との位置を変えて基板を回転させることで、不均一な状態のプラズマジェットが基板に均等に吹き付けられる。これによって、回転基板上でプラズマジェットの不均一なプラズマ状態が緩和されることが期待され、形状および結晶性の分布を改善できると考えられる。

本章は、アーク放電プラズマジェット CVD 法で、基板をプラズマジェット中心軸まわりに高速で回転させてダイヤモンド合成を行い、プラズマ流れがダイヤモンドの合成に与える影響について検討したものである。高速回転基板上でのプラズマの流れ場を数値解析し、プラズマ流れの変化とダイヤモンド膜の合成速度、形状および結晶性との関係を調べ、結晶性を損なわず形状および膜質の均一なダイヤモンド膜を合成

することを試みた。

5.2 基板回転機構およびダイヤモンドの合成条件

ダイヤモンド合成に用いたアーク放電プラズマジェット CVD 装置を図 5.1 に示す。これは、第 2 章で試作したアーク放電プラズマジェット CVD 装置に基板回転機構を加えたものである。

基板は、真空チャンバ中心軸に平行な軸を回転軸とする回転装置を作製し、これに取り付けることにより回転させる。この回転装置は、回転軸となる水冷基板ホルダ、ベローズ、磁気流体シールおよび回転軸駆動用モータからなる。

回転軸は、モータの回転をベルトによって伝えることで駆動され、最高 3000 rpm、連続運転時で最高 2000 rpm で回転できる。基板は数千度以上の高温のプラズマジェットにさらされるため、回転軸を二重管にして冷却水を供給し、基板を冷却した。基板ホルダはステンレス鋼で作製し、基板の温度がほぼ均一になる⁶⁾ようにした。また、ベローズを使うことにより、チャンバ内の気密を保ちながら基板を約 100 mm 軸方向に動かすことができるようにした。軸受には 2 つの磁気流体シール軸受を用いて、上側の磁気流体シール軸受で真空を保持し、下側の磁気流体シール軸受で冷却水漏れを防ぎ、高速回転運動を真空チャンバ内に導入できるようにした。基板は、その中心と基板ホルダ回転軸とを一致させ、高速回転下でも基板ホルダから外れないように、基板ホルダにねじによって固定した。

ダイヤモンドの合成条件を表 5.1 に示す。陰極用プラズマトーチのガス導入口に多量のアルゴンガスを供給することにより、プラズマは真空チャンバ中心軸に沿った方向に延び、下方に置かれた基板に到達する。水素ガスに対するメタンガスの流量比は 3%とした。基板には直径 50 mm、厚さ 5 mm のモリブデン円板を用い、その温度は基板側面に穴を開けて熱電対を挿入することにより測定した。表中の値は基板固定時の中心のものであるが、基板中心から 20 mm 離れた箇所での温度低下は約 50°Cであることを確認した。基板の回転速度は 0, 1000, 2000 rpm として、10 時間のダイヤモンド合成を行った。

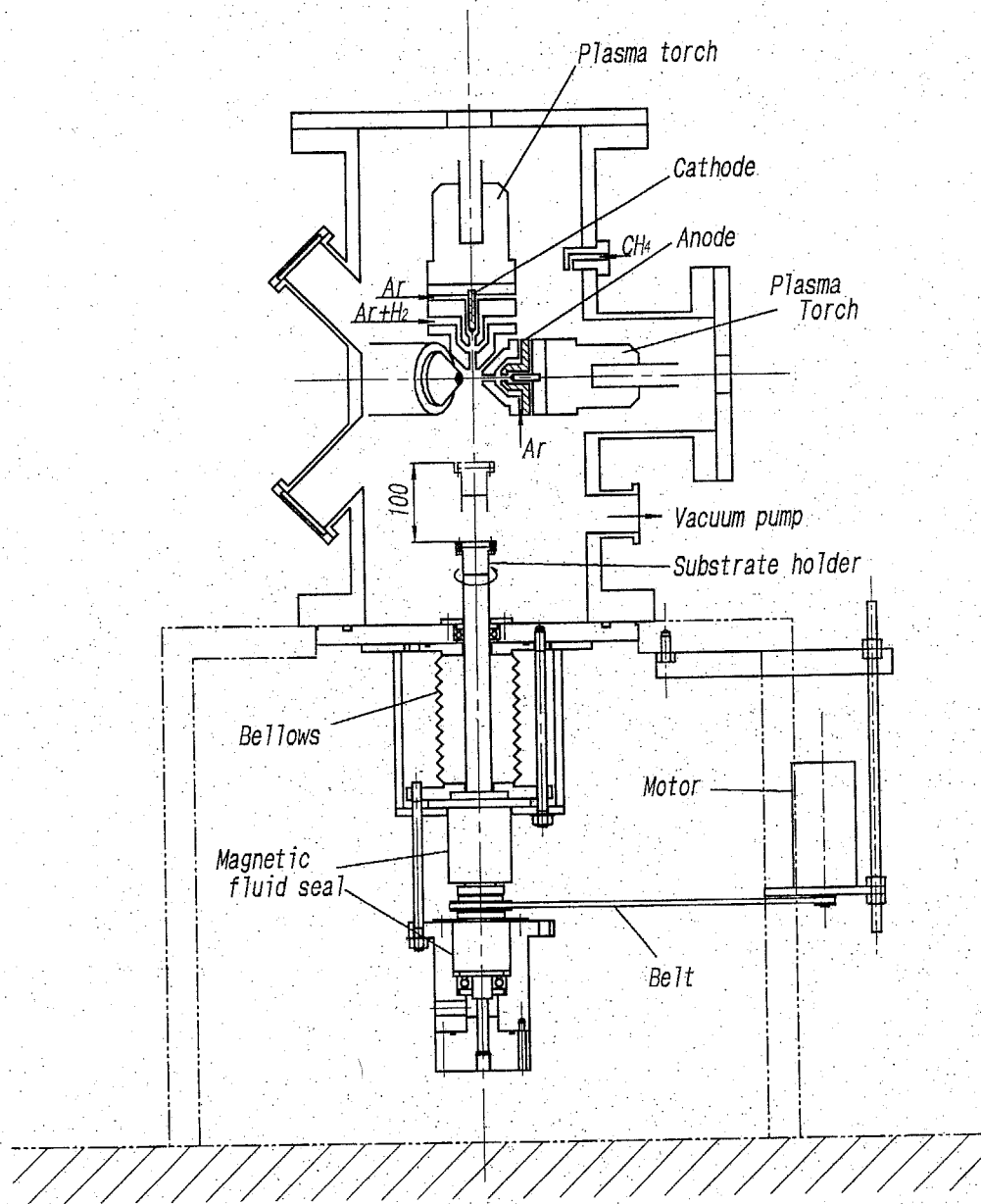


Fig. 5.1 Schematic diagram of an arc discharge plasma jet CVD apparatus with a substrate rotation device

Table 5.1 Deposition conditions

Gas flow rate	
H ₂	1.5 L/min
CH ₄	0.045 L/min
Ar	Cathode 4.5 L/min
Anodes	0.60 L/min × 3
Electric power	8.6 kW
Atmospheric pressure	26.7 kPa
Substrate material	Molybdenum
Substrate temperature	970°C
Substrate rotational speed	0, 1000, 2000 rpm

5.3 回転基板上的プラズマ流れの数値解析

基板回転時の基板上でのプラズマ流れの変化を把握するため、表 5.1 に示す合成条件下でのプラズマジェットの流れ場・温度場の数値解析を、基礎式を積分によって定式化するコントロールボリューム法を用いた汎用の熱流体計算用プログラム FLUENT により行った。以下に、計算上の主な仮定を示す。

- 1) 局所熱平衡状態とする。
- 2) 圧縮性流体とし、流れは乱流の定常流とする。

プラズマジェットは低レイノルズ数の乱流であるため、乱流モデルとして汎用性の高い RNG- k - ϵ モデル⁷⁾ を用いて計算を行った。

- 3) 二次元軸対称問題とする。

真空チャンバ中心軸と基板回転軸を一致させ、 r - z 二次元軸対称問題とした。

- 4) 陽極トーチノズル形状は帯状とする。

陰極用プラズマトーチから噴出するガス流には、3つの陽極用プラズマトーチから垂直にガスが吹き付けられる。ダイヤモンド合成に用いた装置では陽極トーチノズルは軸対称に円形のものがあるが、これを陽極トーチが無数ある極限を想定してノズル形状をモデル化し、断面積の等しい半径 10 mm、幅 0.6 mm の帯状とした。

- 5) プラズマトーチ出口の温度は分光測定により求まる実験値を用いる。

計算領域の概略図を図 5.2 に示す。この計算領域は図 5.1 に示したプラズマトーチと基板ホルダを含む領域を、それらの寸法を等しくしてモデル化したものである。なお、計算では基板直径を 100 mm とした。

解析に用いた基礎方程式を以下に示す。

・質量保存の式：

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r\rho v) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u) = 0$$

ここで、 u : z 軸方向速度、 v : r 方向速度、 ρ : 密度

・ z 軸方向の運動量保存式：

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho u^2) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v u) = -\frac{\partial p}{\partial z} + 2 \frac{\partial}{\partial z} \left\{ (\mu + \mu_{eddy}) \frac{\partial u}{\partial z} \right\} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r (\mu + \mu_{eddy}) \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right\}$$

ここで、 p : 圧力、 μ : 粘度、 μ_{eddy} : 乱流粘度

・ r 方向の運動量保存式：

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho u v) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v^2) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ (\mu + \mu_{eddy}) \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right\} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r (\mu + \mu_{eddy}) \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{2(\mu + \mu_{eddy})v}{r^2}$$

・エネルギー保存式：

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho u h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v h) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{k}{C_p} \frac{\partial h}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{k}{C_p} \frac{\partial h}{\partial z} \right) - Q_R$$

ここで、 h : エンタルピー、 C_p : 定圧比熱、 k : 熱伝導率、 Q_R : 放射による損失の項

・成分保存式：

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho u C_{wR}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v C_{wR}) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho D_R r \frac{\partial C_{wR}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho D_R \frac{\partial C_{wR}}{\partial z} \right) + S$$

ここで、 C_w : 質量分率、 D : 拡散係数、 S : 化学反応に起因する生成項、添え字 R : 混合気体中の各成分

・理想気体の状態方程式：

$$\rho = \frac{P}{RTm/M}$$

ここで、 R : 気体定数、 T : 温度、 M : 分子量

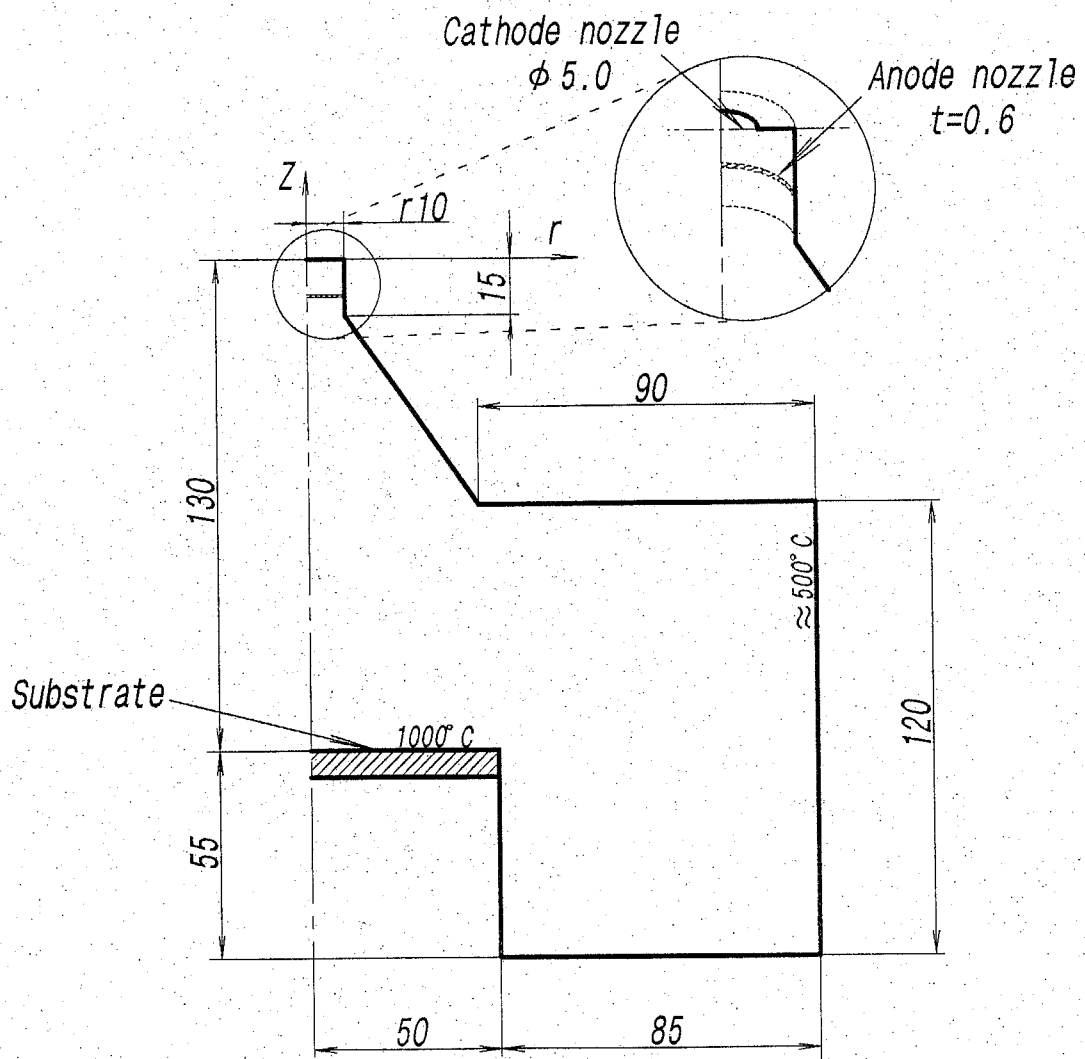


Fig. 5.2 Schematic diagram of a calculation domain

なお、高レイノルズ数 RNG K- ε モデルによる乱流粘度 μ_{eddy} は次式で表される。

$$\mu_{eddy} = \rho \nu_{eddy} = \rho \nu_{mol} \left(1 + \sqrt{\frac{C_{\mu}}{\nu_{mol}}} \frac{K}{\sqrt{\varepsilon}} \right)^2$$

ここで、 ν_{mol} : 分子動粘度、 C_{μ} : 消散係数、 K : 乱流運動エネルギー、 ε : 乱流エネルギーの熱への消散率

計算を行うために必要なプラズマトーチ出口でのプラズマ温度は、ダイヤモンド合成条件下で生成された水素およびアルゴンのプラズマの発光中の H_{β} 線(486.1 nm)および H_{γ} 線(434.0 nm)を分光計測することで測定した。まず、プラズマトーチ出口から 3 mm 離れたプラズマジェット横断面での発光を、プラズマジェット中心から半径方向に 1 mm 間隔で側面からレンズにより集光し、光ファイバを通して分光器に導いた。そして、得られた各位置での視線方向の H_{β} 線および H_{γ} 線の放射輝度の空間分布から、アーベル変換⁸⁾により放出係数の半径方向分布を求めて空間分解したスペクトル線を得、これら 2 線の放出係数の相対値から温度を算出した。

こうして得られた陰極用プラズマトーチノズル下方 3 mm におけるプラズマ温度の半径方向の分布を図 5.3 に示す。プラズマジェット中心部の温度は約 11500 K であり、これまでに報告されているプラズマジェットの温度⁹⁾と同程度である。

ノズル出口以外の境界の温度は、基板温度を通常ダイヤモンドが合成される 1000°C とし、そのほか空間を境界とした部分についてはプラズマジェット生成時に真空チャンバ外部から挿入した熱電対により測定した値を用いた。これらの値は、図 5.2 に示したとおりである。

以上のモデルでプラズマジェットの速度場・温度場を計算し、基板を回転させたときのプラズマジェットの速度変化を求めた。基板回転速度 0 および 3000 rpm のときの基板直上 1.4 mm におけるプラズマ流速の半径方向および軸方向成分を図 5.4 に示す。プラズマは基板に垂直に入射した後、基板半径方向外側に向かって流れることがわかる。

基板回転速度 0 のときの半径方向の速度成分の大きさは、基板中心から半径 10 mm 付近で最大約 70 m/s となり、その後緩やかに減少する。一方、基板回転速度が 3000 rpm では半径方向の速度は増加し、特に、最大速度を示す基板中心から 10 mm 付近で顕著である。この速度の増加は、プラズマの粘性により、プラズマが基板の回転による遠心力の作用を受けて半径方向外側に加速されるためと考えられる。基板中心から

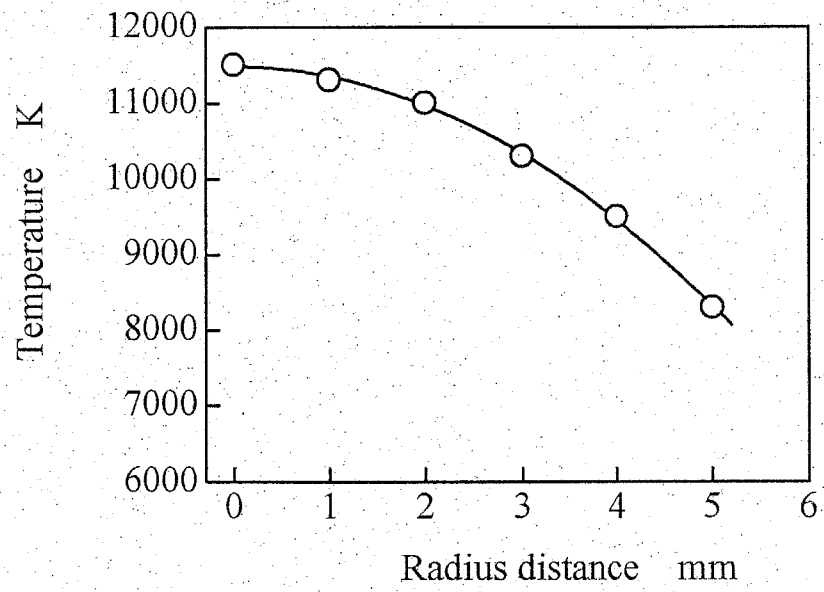


Fig. 5.3 Temperature distribution of a plasma jet

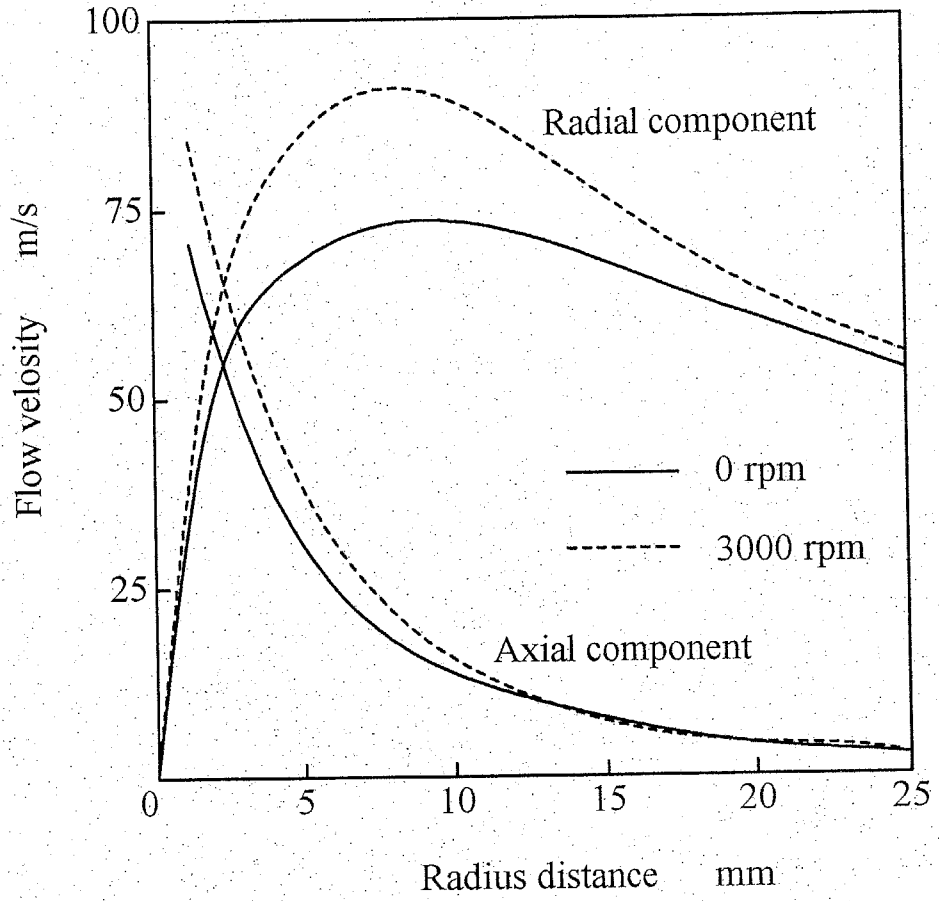


Fig. 5.4 Velocity distribution of plasma flow at 1.4 mm above a substrate

10~15 mm では基板に到達するプラズマの温度が高いため、この粘性の影響が十分大きく、半径方向の速度成分の増加が大きいと考えられる。そして、基板周辺部ほどプラズマの温度が低くなるとともに粘性が小さくなり、プラズマの半径方向速度は基板の周速が高いにもかかわらず、基板固定時に近い値となると考えられる。

軸方向の速度は、半径 10 mm の範囲で急速に減少して 0 に近づく。この速度成分も基板回転により最大 15 m/s ほど中心部で増加するが、これは半径方向の速度が増加することにより圧力勾配が大きくなり、z 軸上基板方向にプラズマが引きつけられるためと考えられる。基板回転による周方向の速度成分は、半径 50 mm 付近でも約 2 m/s であり、半径方向および軸方向速度成分の増加に比べて低いものであった。

基板上 1.4 mm でのプラズマ温度の分布を図 5.5 に示す。基板回転速度が 3000 rpm では、基板固定時と比較して、半径 50 mm の範囲内で数百 K ほどプラズマ温度が上昇することがわかる。基板回転下での軸方向速度成分の増加によって、より高温のプラズマが基板中心部へ到達し、半径方向速度成分の増加によりこのプラズマがさらに外側へ広がるためと考えられる。

5.4 回転基板上へのダイヤモンド合成

まず、基板の回転軸を真空チャンバ中心軸に一致させて基板を回転させながら、表 5.1 に示す条件でダイヤモンド合成を行った。この条件で発生するプラズマジェットの基板直上での発光領域は肉眼観察で直径約 30 mm であるが、基板に垂直に衝突したプラズマは基板表面に沿って基板中心から周辺部へ半径方向に広がって流れるため、基板表面全体はほぼプラズマで覆われる。

得られたダイヤモンド膜表面の SEM 観察写真を図 5.6 に示す。観察位置は、基板中心および基板中心から半径距離 r が 12 mm, 24 mm の 3 か所である。

基板回転速度に関係なく、どの位置にも自形の明りようなダイヤモンド粒が析出することがわかる。また、結晶粒の形態には基板回転速度による変化はみられない。ダイヤモンド粒径は、プラズマ流れおよびプラズマ温度とも基板回転により変化の小さい $r=24$ mm で 5~10 μm 程度と、基板回転速度に関係なく同等であることがわかる。しかし、プラズマの半径方向の速度変化の大きい $r=12$ mm では、基板回転速度の増加とともに、粒径が 5 μm から 10 μm 程度に増加することが観察され、基板中心部でも変

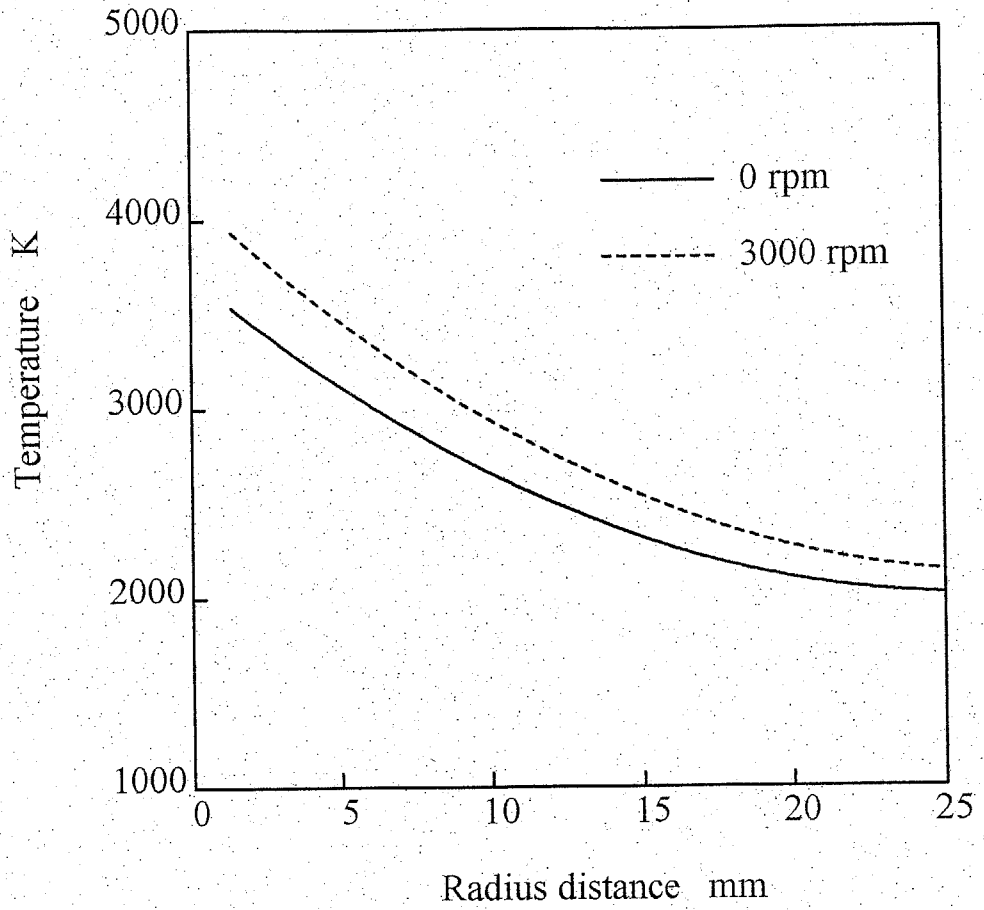


Fig. 5.5 Temperature distribution of plasma at 1.4 mm above a substrate

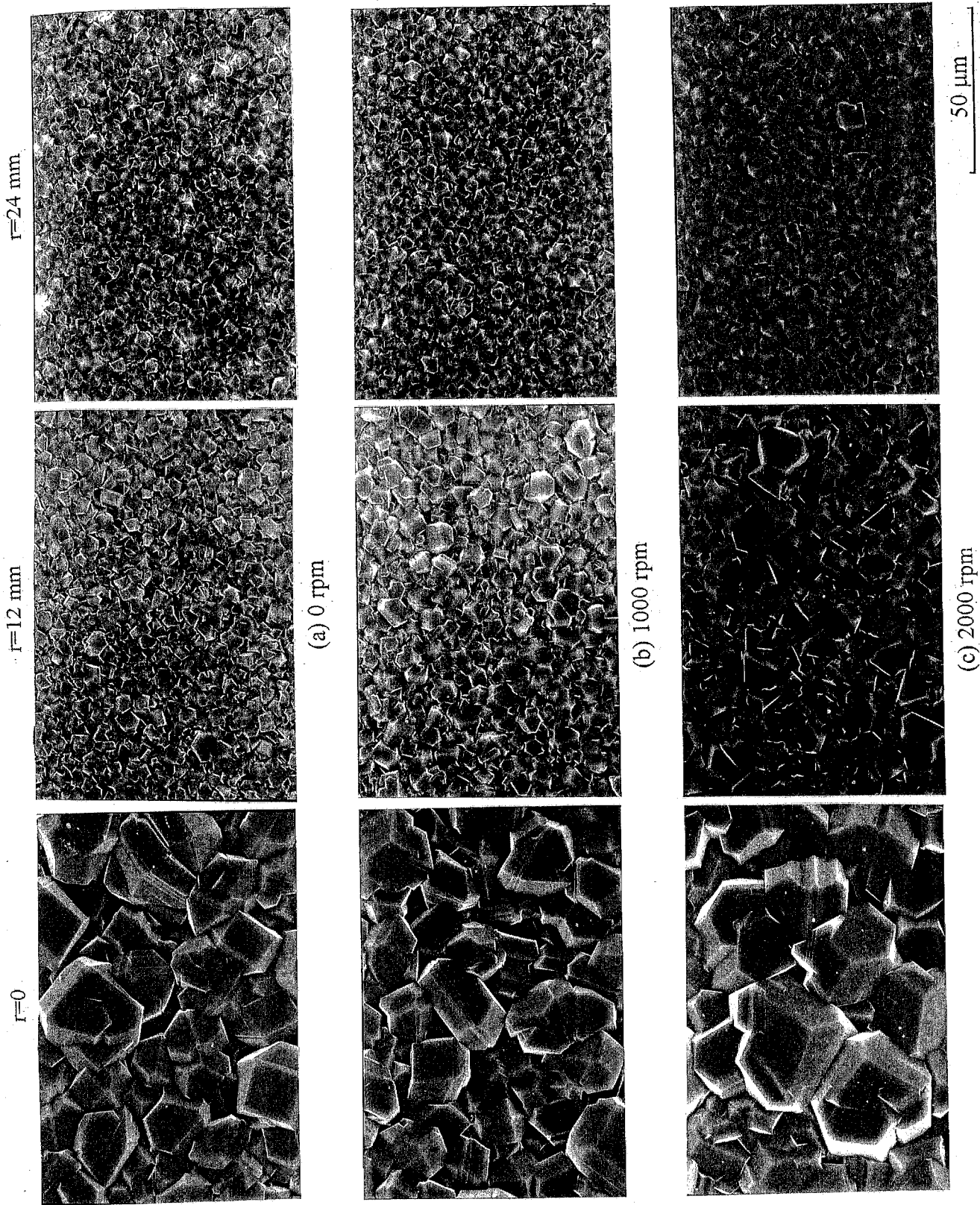


Fig. 5.6 SEM photographs of diamond films deposited on rotating substrates at 0, 1000 and 2000 rpm.

化量は小さいながら粒径が増加することがわかる。

図 5.7 に、基板回転速度と基板上に析出したダイヤモンドの質量で表した合成速度との関係を示す。合成速度は、基板回転速度の増加にしたがって増加することがわかる。

図 5.6 に示した各ダイヤモンド膜の断面形状を図 5.8 に示す。この断面形状は、触針式粗さ計で得られたデータに合成後の基板の反りを測定した結果を考慮して補正したものである。同図(a)の基板を固定したときに得られたダイヤモンド膜の断面形状は、膜厚が最大となる位置が基板中心からずれて左右非対称であることがわかる。これは、プラズマジェットが陰極トーチノズルから基板へ真空チャンバ中心軸からずれて延びており、基板への吹き付けが不均一であったためである。この非対称な断面形状は、基板回転速度の増加とともに対称な形状になり、かつ断面積が増加することがわかる。しかし、基板回転速度によらず膜中心部で膜厚は最大となり、それらの値も約 $90 \mu\text{m}$ と同等で、周辺部へと膜厚が減少する形状には変化はみられない。

以上より、基板回転速度の増加とともに粒径や合成速度、生成膜の断面積が増加するが、これらは基板の回転により基板上でのプラズマの速度および温度が高くなり、基板への活性種の輸送量が増加したためと考えられる。そのほか、プラズマ流れや温度の変化に伴う基板温度変化の影響も考えられるが、回転時の基板温度分布を測定することは困難であり、今後明らかにしなければならない課題である。

次に、図 5.6 に示したダイヤモンド膜の膜質を評価するため、SEM 観察位置でラマン分光分析を行った。基板を固定した場合および基板回転速度 2000 rpm で得られたダイヤモンド膜についての分析結果を図 5.9 に示す。いずれの位置、基板回転速度においても 1333 cm^{-1} 付近にダイヤモンドの示す明りょうなピークのみが観察され、基板を回転させることによる黒鉛、無定形炭素などの不純物の混入は認められない。基板固定で得られたダイヤモンド膜では中心ほど 1333 cm^{-1} 付近のピークが高く鋭いが、回転基板上に得られたダイヤモンド膜ではこのピーク高さの変化が小さく、膜質が均質化されている。しかし、基板固定時に比べ、回転時の膜中心部ではピーク高さが低く半値幅も広いため膜質がやや劣る傾向にあるが、これはメタン濃度等の合成条件を変化させることにより改善できると考えられる。

広い面積にわたって膜厚および膜質分布をより均等化するために、プラズマジェット軸と基板の回転軸をずらし、回転基板上にダイヤモンド合成を行った。基板回転軸

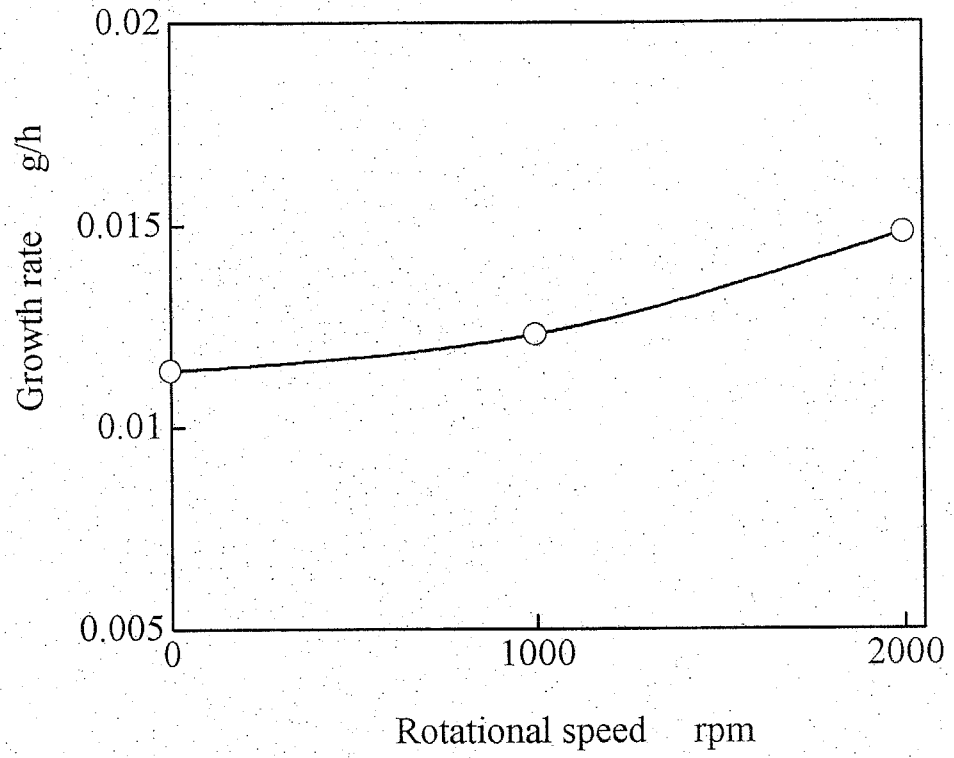


Fig. 5.7 Relation between rotational speeds of a substrate and growth rates of diamond films

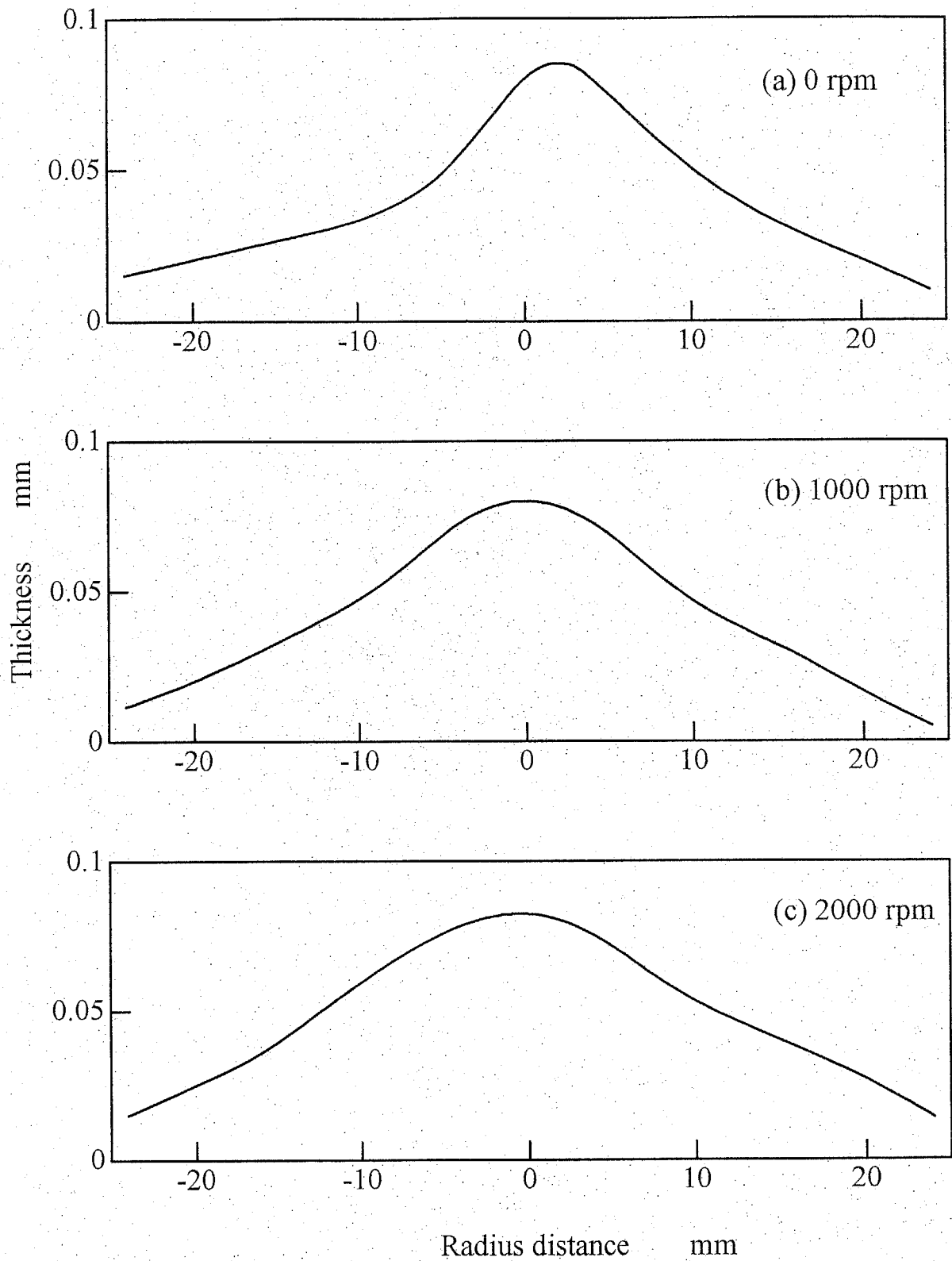


Fig. 5.8 Surface profiles of diamond films shown in Fig. 5.6

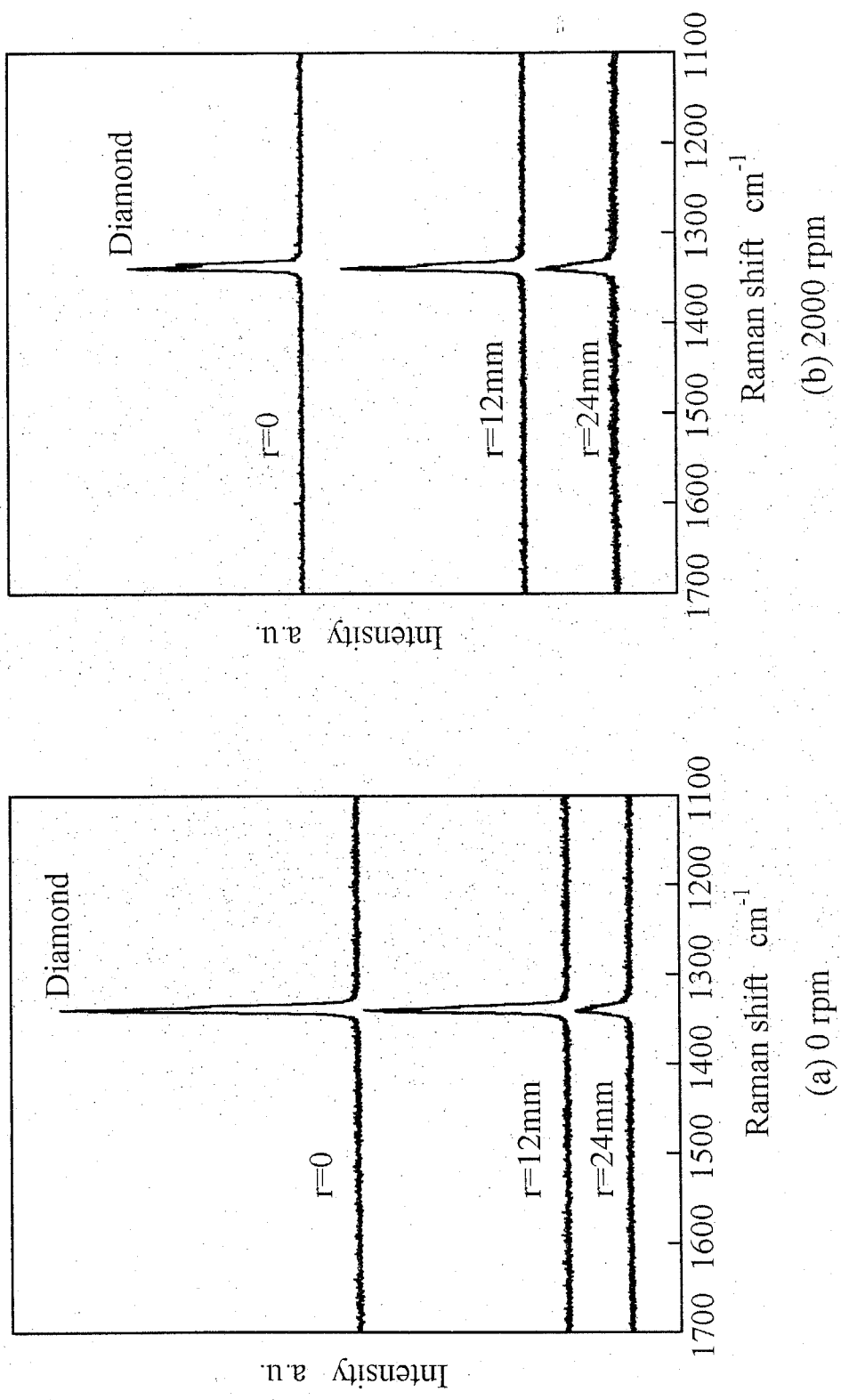


Fig. 5.9 Raman spectra of diamond films shown in Fig. 5.6

の偏心量は 10 mm とし、回転速度を 1000 rpm とした。プラズマジェット軸から偏心した軸で回転させた基板上でのプラズマ流れを数値解析するには、二次元軸対称問題のモデルでは扱えなかったため、今後明らかにしなくてはならない課題である。

偏心量が 0 および 10 mm で得られたダイヤモンド膜の膜厚および表面粗さ分布を図 5.10 に示す。プラズマジェット軸と基板回転軸とをずらして基板を回転させることで、均一な膜厚のダイヤモンドが広い面積にわたって合成されることがわかる。しかも、中央部での表面凹凸は小さくなる。

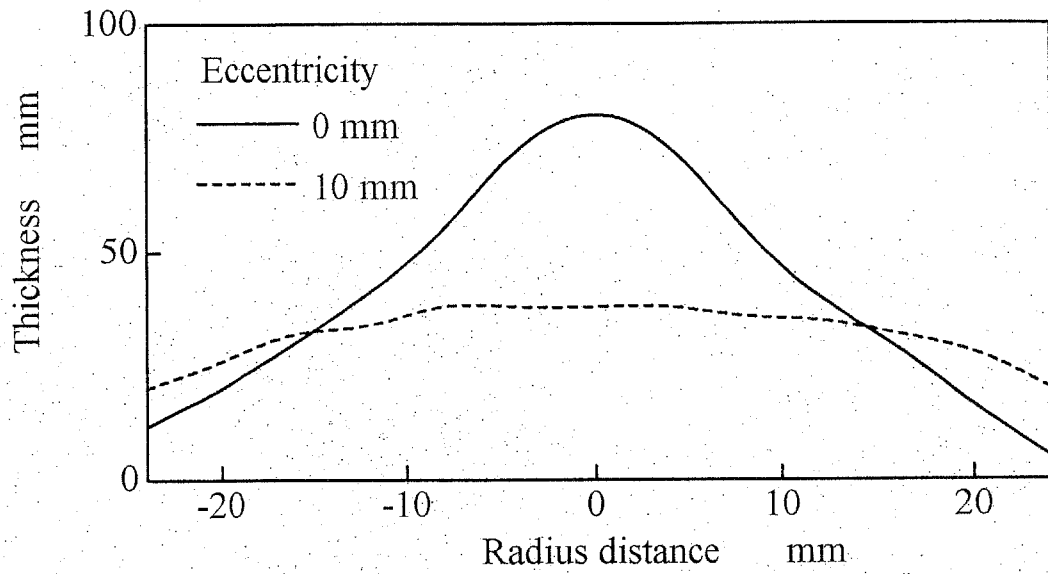
10 mm の偏心で得られたダイヤモンド膜の SEM 観察写真を図 5.11 に示す。基板全面に結晶面の明りようなダイヤモンドが合成されていることがわかる。また、半径 15 mm の広い範囲にわたり 10~15 μm の均一な粒径のダイヤモンドが成長していることがわかる。粒径は半径 25 mm で約 5 μm まで減少するが、結晶粒の形態には変化はみられない。図 5.10 の表面粗さ分布は、この粒径分布に対応したものといえる。

このダイヤモンド膜のラマン分光分析結果を図 5.12 に示す。直径 50 mm の基板全面で 1333 cm^{-1} 付近の明りようなピークがみられ、ダイヤモンド以外の炭素の同素体である無定形炭素、グラファイトのピークはみられない。基板回転軸の偏心による合成で無定形炭素成分が混入する¹⁰⁾ことが報告されているが、本合成条件下での基板回転軸偏心量は基板表面への断続的なプラズマ照射が生じない範囲内にあり、基板表面に常にプラズマが照射されているため、不純物の混入がないと考えられる。

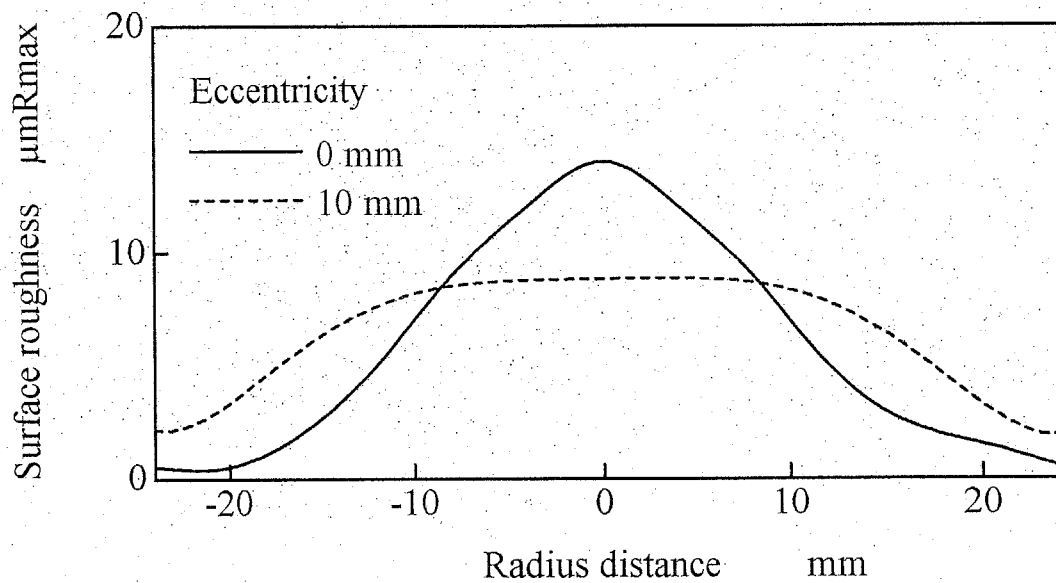
5.5 ま と め

アーク放電プラズマジェット CVD 法で、基板を高速で回転させることによる基板上でのプラズマ流れの変化を数値解析により把握し、プラズマ流れの変化がダイヤモンド合成に与える影響について検討し、以下の結果を得た。

- 1) 基板をプラズマジェットの中心を軸として回転させたときの基板上のプラズマ流れを数値解析した結果、基板中心付近でプラズマの軸方向速度が増加し、基板中心から半径 25 mm の範囲でプラズマの半径方向速度および温度が増加することがわかった。
- 2) 基板回転速度の増加にしたがって基板上でのプラズマの流速および温度が高くなることで、合成されるダイヤモンドの表面形態に変化はないが、粒径および合成



(a) Thickness distribution



(b) Surface roughness distribution

Fig. 5.10 Effects of eccentricity of substrate rotation on thickness and surface roughness of diamond films synthesized at rotational speed of 1000 rpm

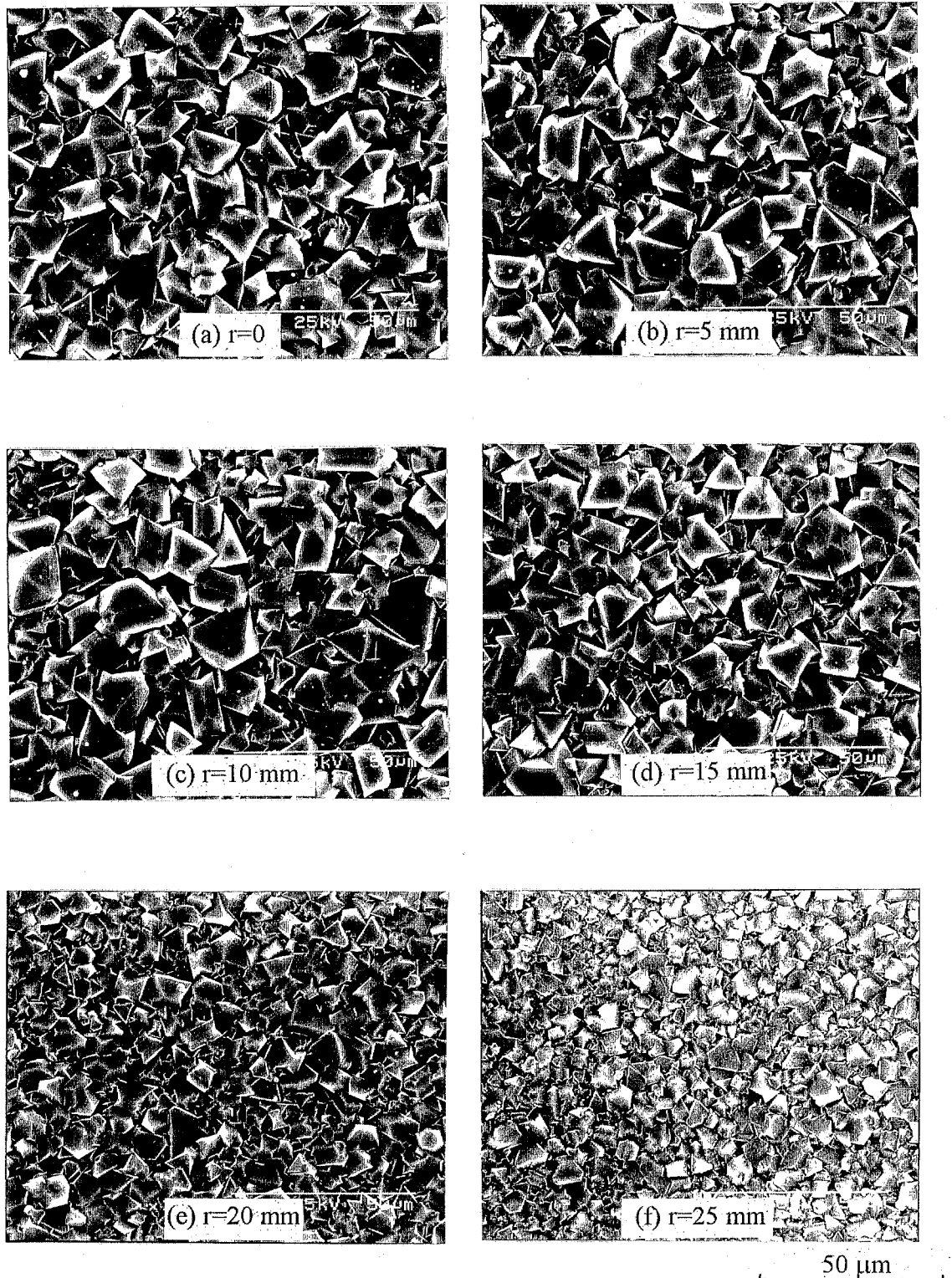


Fig. 5.11 SEM photographs of a diamond film deposited on a substrate rotating along an eccentric axis at 10 mm from the center of a plasma jet

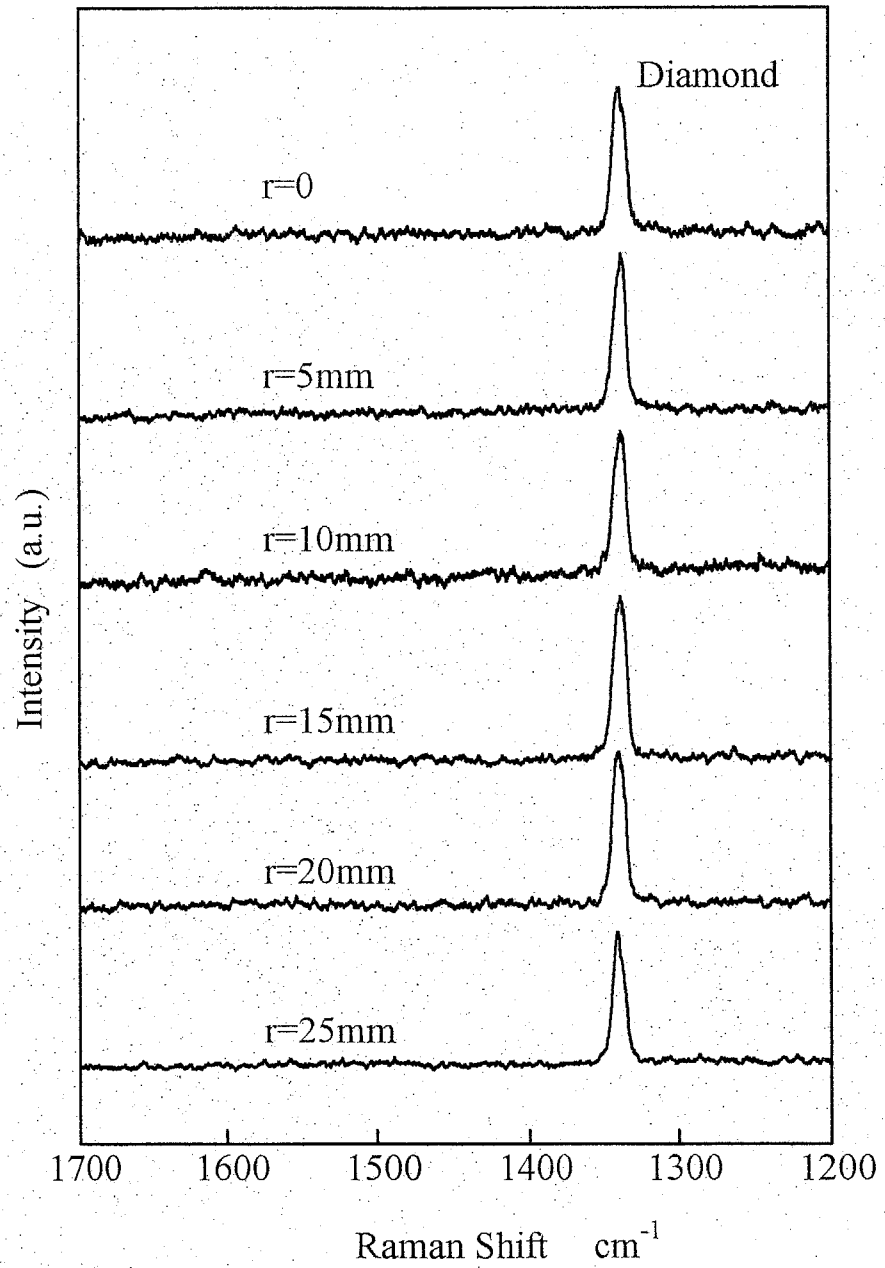


Fig. 5.12 Raman spectra of a diamond film shown in Fig. 5.11

速度が増加するとともに、膜の断面形状や膜質が均等になる傾向がみられた。

- 3) 基板全面がプラズマで覆われる範囲内で基板回転軸をプラズマジェット軸から偏心させて得られたダイヤモンドは、グラファイトおよび無定形炭素の不純物の混入がなく、粒径、膜厚および膜質の分布が広い範囲で均等化される。

参 考 文 献

- 1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka : Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 4 (1982) L183.
- 2) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka : Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma, *J. Cryst. Growth*, **62** (1983) 642.
- 3) K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino: High Rate Synthesis of Diamond by DC Plasma Jet Chemical Vapor Deposition, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 6 (1988) 437.
- 4) Y. Hirose : Synthesis of Diamond Using a Combustion Flame in the Atmosphere, in *Science and Technology of New Diamond*, ed. by S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshikawa, KTK Scientific Publishers / Terra Scientific Publishing Company, (1990) 51.
- 5) 大竹尚登, 池上昌之, 吉川昌範 : ダイヤモンド合成プラズマジェットの状態解析, *精密工学会誌*, **59**, 1 (1993) 131.
- 6) Q. D. Zhuang, H. Guo, J. Heberlein and E. Pfender : Effect of Substrate Temperature Distribution on Thermal Plasma Jet CVD of Diamond, *Diamond and Related Materials*, **3**, (1994) 319.
- 7) V. Yakhot and S. A. Orszag : Renormalization Group Analysis of Turbulence. I. Basic Theory, *J. Sci. Computing*, **1**, 1 (1986) 3.
- 8) M. P. Freeman and S. Katz : Determination of the Radial Distribution in a Cylindrical Luminous Medium with Self-Absorption, *J. Opt. Soc. Am.*, **50**, 8 (1960) 826.
- 9) 例えば, J. McKelliget, J. Szekely, M. Vardellea and P. Fauchais : Temperature and Velocity Fields in a Gas Stream Exiting a Plasma Torch. A Mathematical Model and Its Experimental Verification, *Plasma Chem. Plasma Processing*, **2**, 3 (1982) 317.
- 10) 能登信博, 森 金太郎 : プラズマジェット CVD 法によるダイヤモンド成膜面積の拡大, *精密工学会誌*, **58**, 10 (1992) 1672.

第6章

ダイヤモンド合成に及ぼす磁場の影響

- 6.1 はじめに
- 6.2 磁場援用アーク放電プラズマジェット CVD 装置の試作
- 6.3 プラズマジェットに及ぼす磁場の影響
- 6.4 ダイヤモンド合成に及ぼす磁場の影響
- 6.5 まとめ

6.1 はじめに

アーク放電プラズマジェット CVD 法はダイヤモンドを高速に合成できる特徴をもつが、厚さが不均一で結晶性の不均質な膜が生成しやすい欠点¹⁾がある。これは、プラズマジェットの状態が一様でなく²⁾、中心ほど温度が高く、ダイヤモンド合成に寄与するといわれるラジカル等が多く存在しているためである。

第4章では雰囲気圧力を低くすることが、また、第5章では基板をプラズマジェット中心軸から偏心させて回転させることが、得られるダイヤモンド膜の形状・結晶性の不均一を改善するのに有効であることを示した。しかし、雰囲気圧力を低くする方法は、合成速度の低下を同時に生じさせるという欠点がある。また、基板を回転させる方法は、基板回転機構を必要とし装置製作が煩雑であり、しかも小径のプラズマジェットを生成する装置では偏心量を大きくできないため有効な手段ではない。プラズマ状態の不均一さがダイヤモンド膜の形状や結晶性に不均一さを生じさせることを考えると、上記の方法は二次的な解決方法であり、膜厚が均一で結晶性が均質なダイヤモンドを得る一次的な方法は、生成されるプラズマの状態を一様にするることである。

一方、イオンおよび電子から成る電離気体であるプラズマが磁場の影響を受けることを利用し、従来の局所的な加熱などへの用途だけでなく広い面積にわたる処理対象への適用を目指して、磁場によりアーク³⁾やプラズマジェット⁴⁾を広幅化する研究が行われており、プラズマ流が磁場によって制御できることが示されている。そして、磁場により制御されたプラズマジェットによるダイヤモンド膜合成の報告⁵⁾もあるが、その詳細については用いた装置の特許⁶⁾が示されているだけで、合成条件や磁場のダイヤモンド膜への影響については明らかにされておらず、磁場を援用することで得られる諸現象を明らかにすることは重要である。

本章は、電磁コイルを備えたアーク放電プラズマジェット CVD 装置を設計、試作し、アークおよびプラズマジェットに磁場を印加してダイヤモンド合成を行い、得られる膜の形状や結晶性について評価し、アーク放電プラズマジェット CVD 法によるダイヤモンド合成に与える磁場の影響を検討したものである。

6.2 磁場援用アーク放電プラズマジェット CVD 装置の試作

試作した装置の概略を図 6.1 に示す。この装置は、直流プラズマトーチ、真空チャンバ、基板冷却ホルダ、電磁コイルで構成される。

直流プラズマトーチは 2 層になっており、電極保護のため内側の流路および外側の流路にアルゴンガスを供給し、さらに外側の流路からはアルゴンガスとともにダイヤモンド合成に必要な水素ガスを供給した。ダイヤモンドの原料としたメタンガスは、プラズマトーチ内の流路から導入するとトーチノズル内にすすが付着し放電が不安定になるため、真空チャンバ内にメタン導入管を設け、雰囲気中からメタンを導入できるようにした。また、プラズマトーチのノズル径は 5 mm とした。

真空チャンバは二重管となっており、その間に水を流して冷却することにより、プラズマジェットの輻射熱等からの加熱を防いだ。また、一部に透明石英管を用い、磁場を印加したときのプラズマジェットの様子を観察できるようにした。さらに、プラズマトーチ、真空チャンバのコイルを装着する部分を細長い円筒形にすることでコイルを装置軸方向に約 70 mm 移動できるようにした。

電磁コイルは発熱するため、コイル軸および側面に水を流して冷却した。これにより連続使用では磁界中心で 6.0×10^2 T、最大 16×10^2 T の磁束密度を発生させることができる。励磁電流 18 A のときの磁束密度の軸方向分布を図 6.2 に示す。コイルが 1 つのときは、磁界の中心で極大値をとり磁界中心から遠ざかるにつれて減少しており、コイルの位置を変えることによりアークおよびプラズマジェットに印加する磁場を変化させられることがわかる。また、コイルを 2 個用いたときの磁束密度はコイル軸方向にほぼ一定の値になっており、コイルを 2 個装着することによってアークおよびプラズマジェットに一樣な磁場を印加できることがわかる。

ダイヤモンドの気相合成では、基板温度は非常に重要なパラメータである。そこで、図 6.3 に示すように、モリブデン製の基板の側面に穴を開け、その中に熱電対を挿入することにより基板中心、基板から 5 mm および 10 mm の位置の温度を測定し、基板温度の分布を求められるようにした。基板は、同図に示す基板固定用のジグを作製し、基板側面から六角穴付きボルトで押さえ機械的に固定した。さらに、基板と基板ホルダの間にステンレス製の熱抵抗を挟み、基板温度を 700~1000°C の範囲で制御できるようにした。また、基板の厚さによっても基板温度が変化するので、すべての実験を

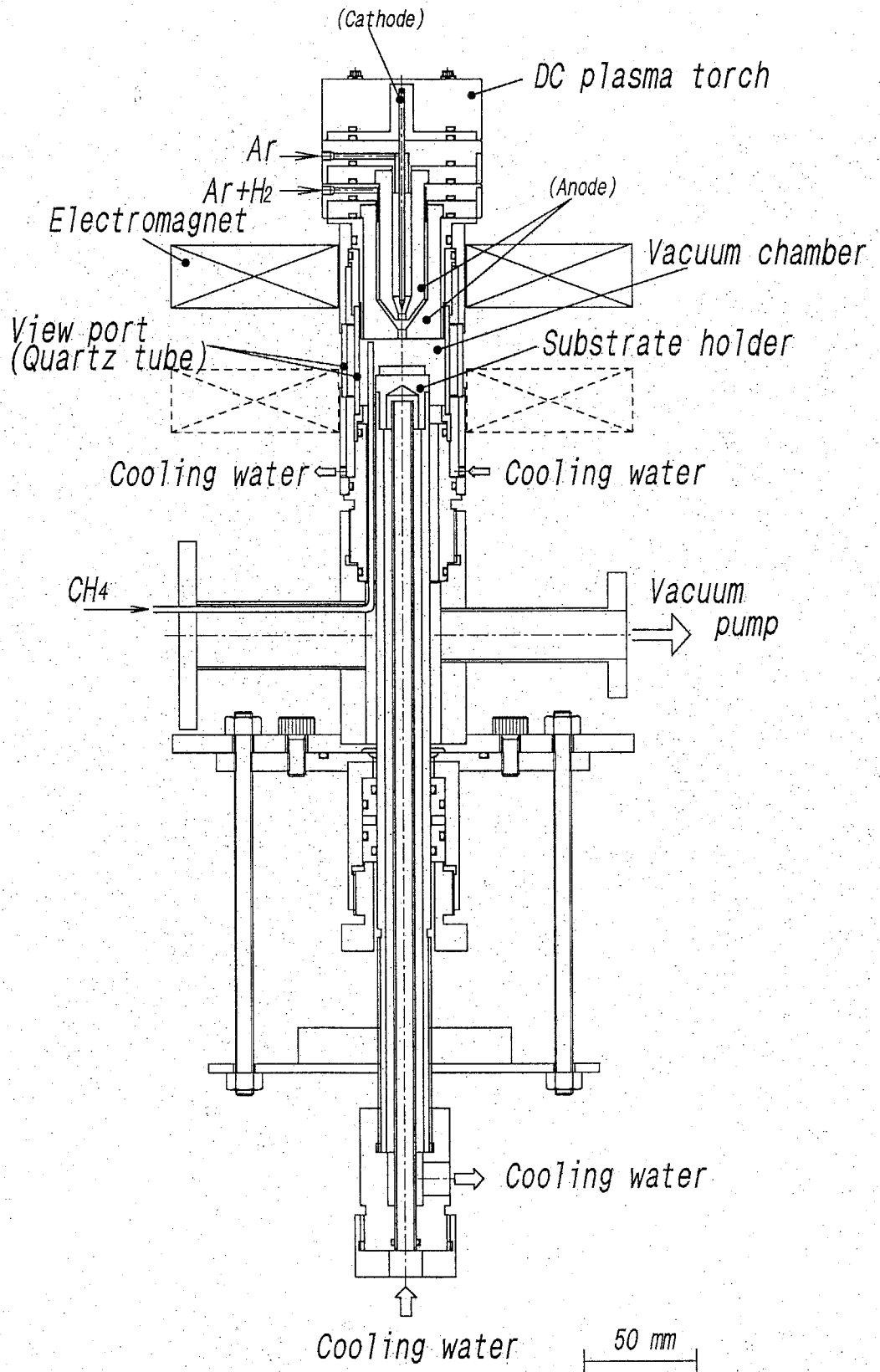


Fig. 6.1 Schematic drawing of a magnetic field assisted arc discharge plasma jet CVD apparatus

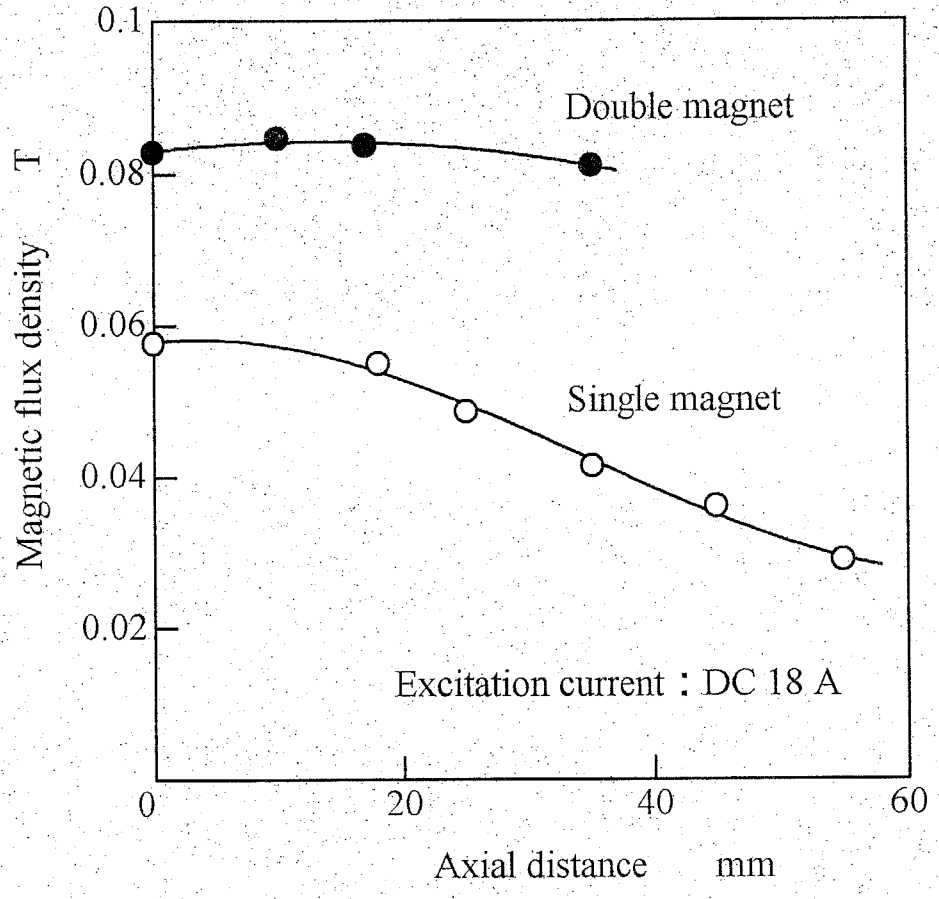


Fig. 6.2 Axial distribution of magnetic flux density

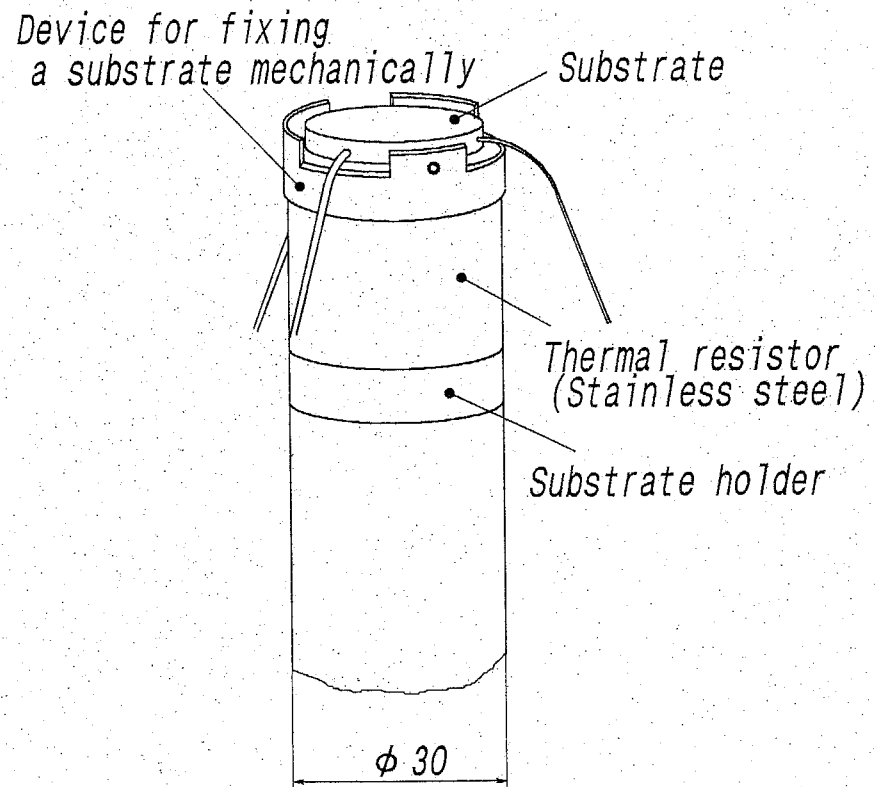


Fig. 6.3 Method for measuring substrate temperature

通して基板の厚さを約 5 mm とした。

6.3 プラズマジェットに及ぼす磁場の影響

表 6.1 に示す条件でプラズマジェットを生成し、磁場を印加してプラズマの様相を観察した。コイルおよび基板の位置は、図 6.4 に示すようにノズル出口を原点として装置中心軸を Z 軸とし、それぞれ磁界中心および基板表面の Z 軸上の座標で表すこととした。プラズマジェットの観察例を図 6.5 に、これから求められるプラズマジェット径と磁束密度との関係を図 6.6 に示す。このプラズマジェット径は、図 6.5 の観察写真より、基板上 3 mm の位置でのプラズマジェット発光領域の直径を測定したものである。磁場を強くすることによりプラズマジェット径は大きくなるが、その増加の割合は 0.15 T 程度で小さくなるのがわかる。

プラズマジェット径に直接関係する基板の温度分布を測定した結果を図 6.7 に示す。中心磁界がトーチノズル口の Z=0 mm にある場合、トーチノズル上方の Z=33 mm にある場合ともに、磁場の増加とともに基板中心の温度が下がる。一方、基板中心から 5 mm および 10 mm 離れた点の温度は、Z=0 mm では磁場の増加とともにわずかに温度上昇を示し、以降わずかに減少する傾向にあり、Z=33 mm では磁場の増加とともにや

Table 6.1 Generation conditions of a plasma jet

Gas flow rate	
CH ₄	0.05 L/min
H ₂	0.80 L/min
Ar	8.0 L/min
Electric power	1.2 kW
Pressure in a chamber	2.7×10^4 Pa
Position of electromagnet	Z=0, 33. mm
Magnetic flux density	0 - 0.16 T
Position of a substrate	Z= -21 mm

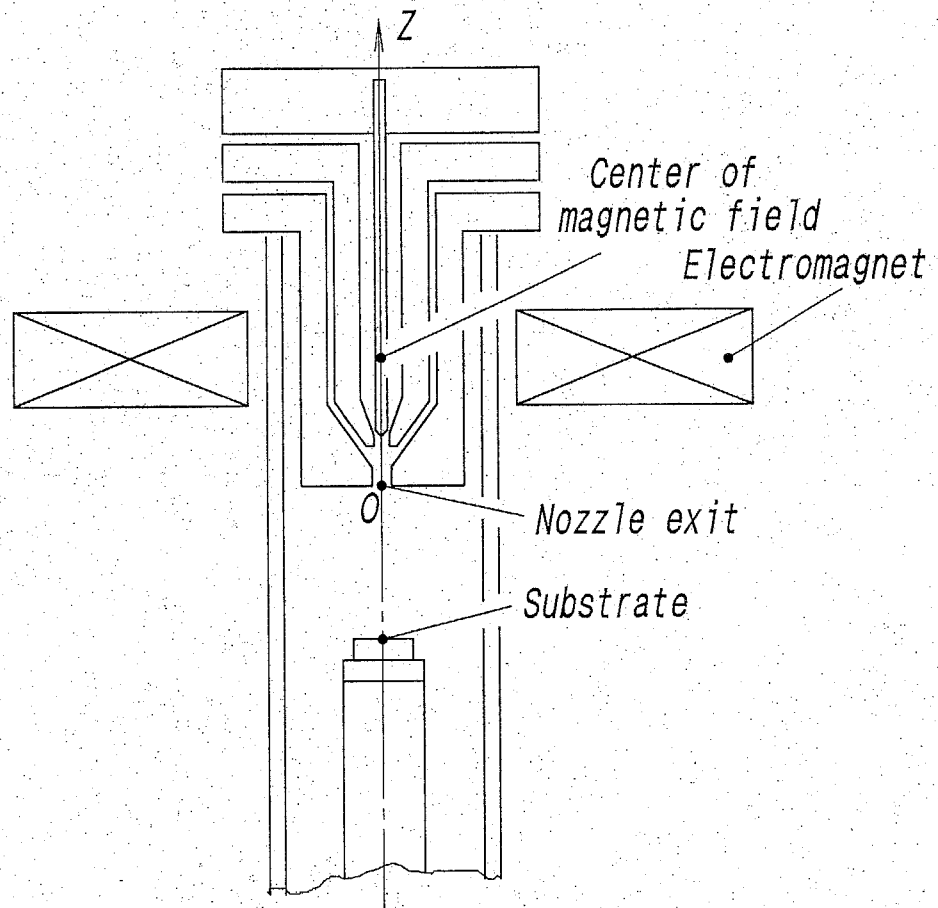
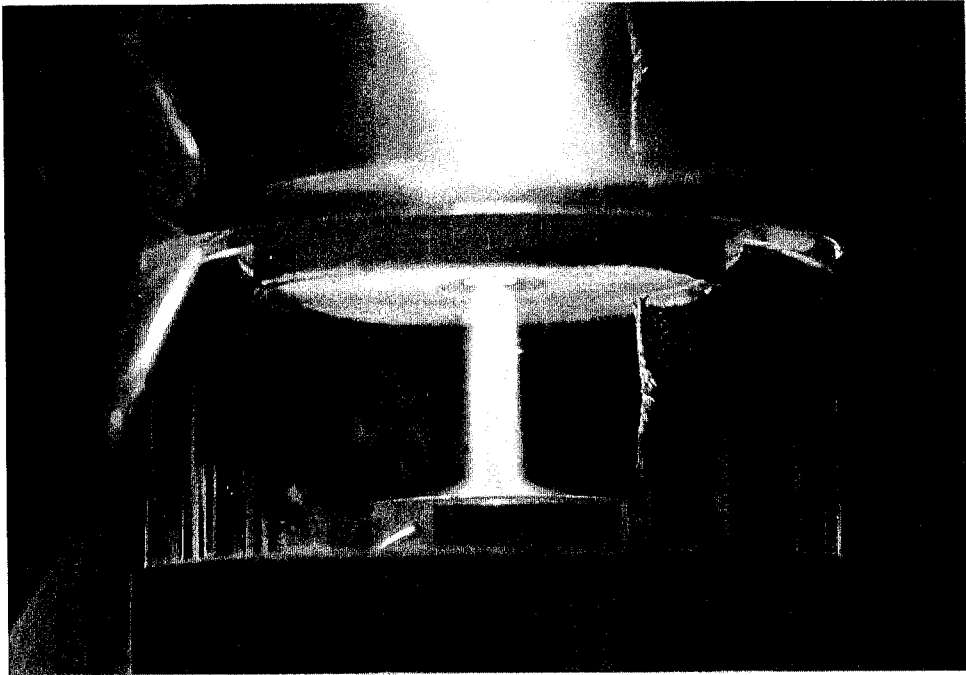
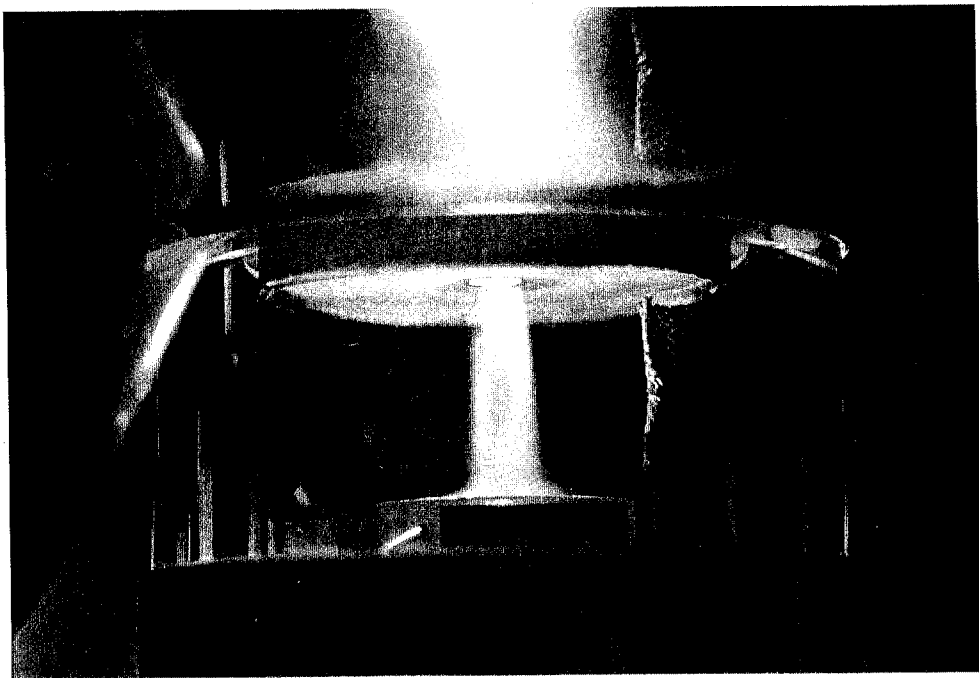


Fig. 6.4 Positions of an electromagnet and a substrate



(a) 0 T



(b) 5.8×10^{-2} T

Fig. 6.5 Plasma jets generated with applying magnetic fields of 0 and 5.8×10^{-2} T

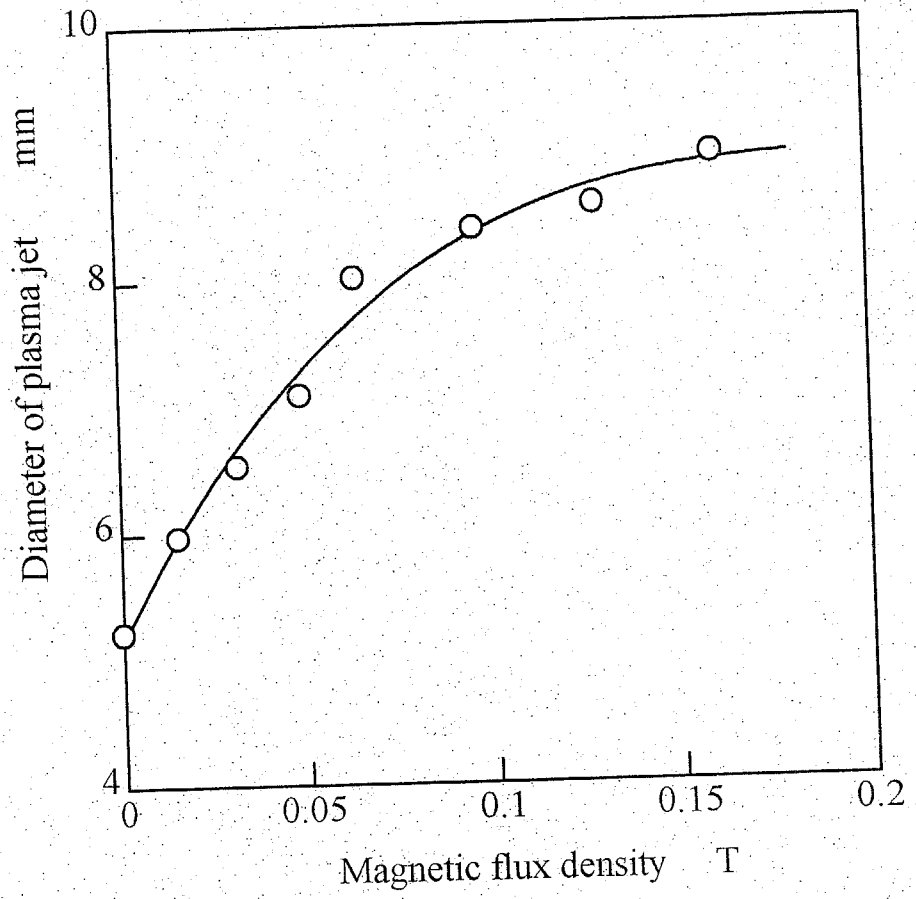
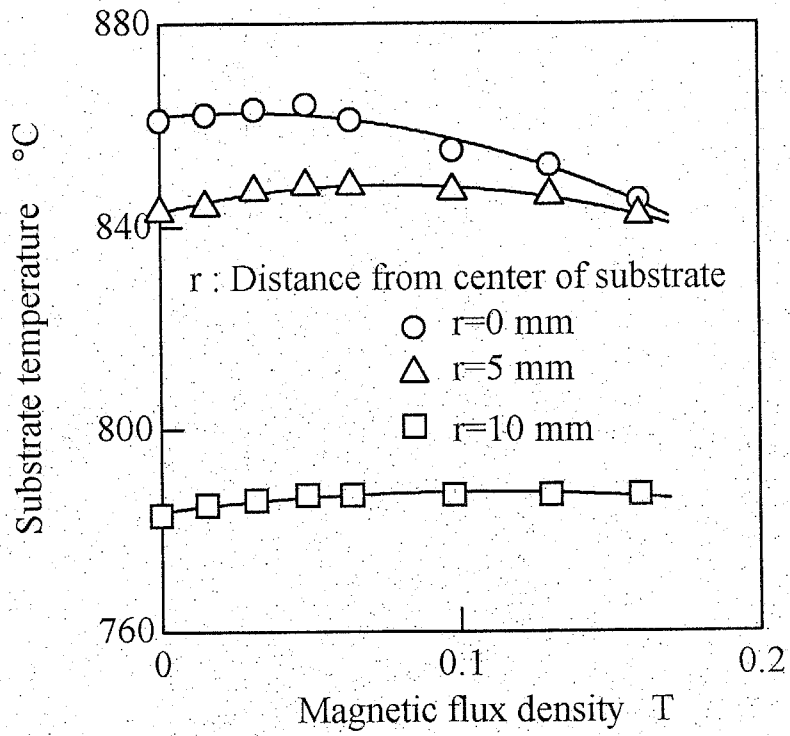
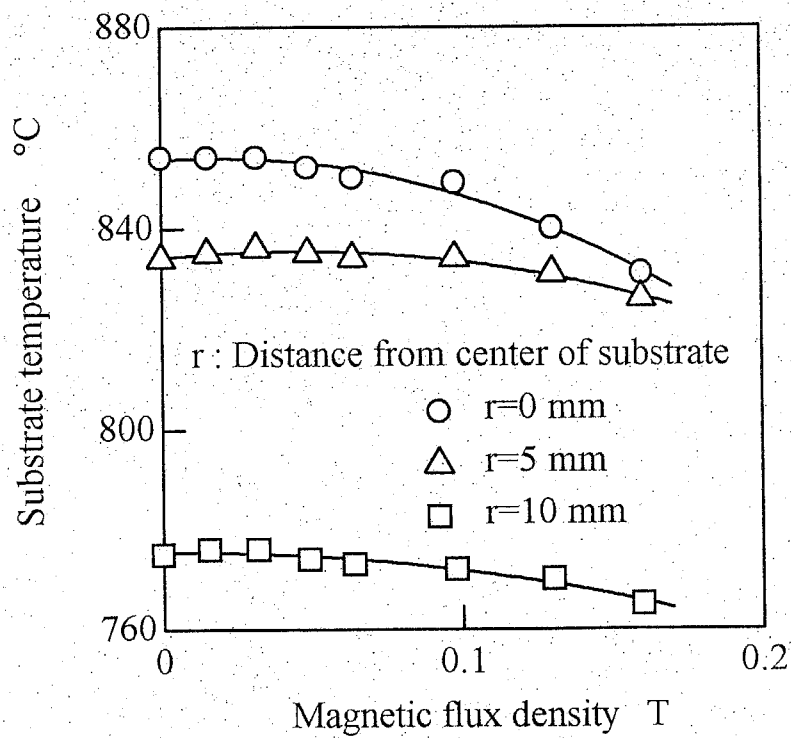


Fig. 6.6 Relation between magnetic flux density and diameter of plasma jet



(1) $Z = 0$ mm



(2) $Z = 33$ mm

Fig. 6.7 Relation between magnetic flux density and substrate temperature

や減少する傾向にあるが、基板中心部と比較すればその温度変化は小さい。このことから、 $Z=0$ mm, 33 mm のいずれの場合でも、基板の半径 5 mm の範囲内では磁場が強くなるとともに基板温度が一様になることがわかる。この基板半径 5 mm の範囲は、図 6.6 より求めたプラズマジェット径とほぼ等しい範囲になっている。

これらの磁場によるプラズマジェット径の拡大および基板温度の均等化を、まずプラズマが生成されるトーチ内のアークに対する磁場の影響から考察する。はじめにアークはトーチノズル内で陰極先端と陽極内壁の一点との間で発生する。このときアークの周囲にはアルゴンガスおよび水素ガスが吹き付けられているため、アークはその断面積を収縮して図 6.8 に示すようなプラズマトーチ中心軸に沿った狭い領域で発生し、陰極と最短距離にある点 p ではなくノズル出口方向に進んだ点 a が陽極点になると考えられる。このため、磁場を印加しない場合に生成されるプラズマジェットでは、中心部で温度が高い状態になると考えられる。

プラズマトーチ軸に平行な磁場 B が印加されると、陽極ノズル付近で中心軸から離れたアーク電流は磁場に直交した成分をもつため、この部分のアークには同図に示すようにノズル内周円の接線方向にローレンツ力 F が働く。このローレンツ力により、陽極点 a はノズル内壁に運動を拘束されているため a' の方向に回転運動し、アーク上の b や c などの点は b' , c' の中心軸から遠ざかる方向に動くことになる。したがって、磁場を印加することにより、アークは同図に点線で示したような形状に変化し、回転運動しながら発生すると考えられる。

このようにアークが回転して発生することで、アーク中の電子とアルゴンや水素の分子との衝突はノズル内全体でより均一に起こり、プラズマの生成領域が広がるとともに、生成されるプラズマジェットの温度が均等化するといえる。実際、プラズマトーチ軸に平行な磁場を印加し、プラズマジェットの温度を測定したとき、プラズマジェット中心部の温度が下がるとともに周辺部の温度が上がり、半径方向の温度分布がなだらかになる⁴⁾ことが報告されている。これらのことから、磁束密度の増加とともにプラズマジェット径が拡大し、プラズマジェット内の温度が均等化することでプラズマジェットが吹き付けられる範囲で基板温度が均等になると考えられる。

また、磁場によりプラズマジェット周辺部の温度が上がることで、基板付近でプラズマに巻き込まれるメタンガスが励起されて発光し、磁束密度の増加とともに見掛け上のプラズマジェット径が広がると考えられる。

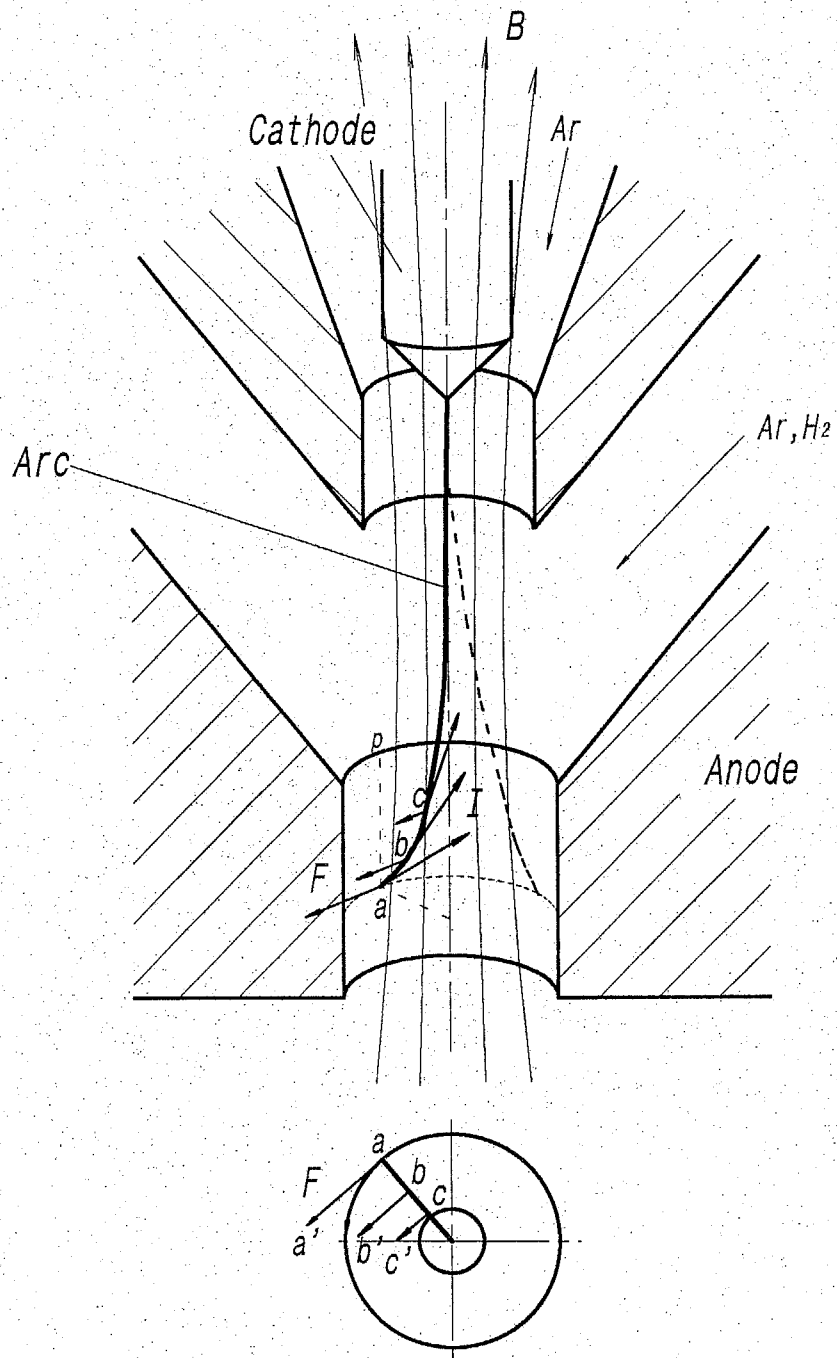


Fig. 6.8 Effect of magnetic field on generation of an arc

一方、試作した装置ではノズルと基板との間の距離が 20 mm 程度であるため、磁場はアークだけでなく同時にプラズマジェットに対しても作用する。したがって、コイルをノズル上方に設置した場合、磁力線はノズル下方で広がることから、プラズマ内の荷電粒子が磁力線に沿って運動してプラズマジェット径を拡大させることも考えられる。

以上のように、磁場によりプラズマジェット径が拡大することについては、3つの要因が考えられるが、アークまたはプラズマジェットに対する磁場の作用を独立に検討することが困難であり、いずれの要因が最も顕著であるかを判定することは難しく、今後の課題である。

6.4 ダイヤモンド合成に及ぼす磁場の影響

コイルをノズル上方の $Z=33$ mm の位置に取り付け、磁束密度を変化させてダイヤモンドを合成した。合成条件を表 6.2 に示す。なお、磁束密度を 8.3×10^{-2} T としたときにはコイルを 2 個用いた。合成されたダイヤモンド膜は基板上円形に合成され、そ

Table 6.2 Deposition conditions

Gas flow rate	
CH ₄	0.05 L/min
H ₂	0.80 L/min
Ar	10 L/min
Electric power	1.3 kW
Pressure in a chamber	2.0×10^4 Pa
Position of electromagnet	Z= 33 mm
Magnetic flux density	0, 1.6, 5.8, 8.3×10^{-2} T
Substrate material	Molybdenum
Position of a substrate	Z= -23 mm
Substrate temperature	950°C
Deposition time	5 h

これらの径方向の膜厚分布を図 6.9 に示す。

磁場を印加しないときでは、膜は山形になっている。一般に、プラズマジェットは中心ほど高温で活性種に富むことから、アーク放電プラズマジェット CVD 法によって合成されるダイヤモンド膜は、このように中心部が最も厚く周辺部ほど薄い形状となる。一方、磁場を印加すると、いずれの磁束密度でも膜厚の最大値は小さくなるが、膜中央部での厚さは均一になる。

次に、磁場の位置がダイヤモンド合成に及ぼす影響について調べるため、電磁コイルを移動させ、磁界中心の位置をトーチノズル下方の $Z=33$ mm に下げてダイヤモンド合成を行った。印加した磁場の強さは 1.6×10^{-2} T であり、その他の合成条件は表 2 と同じである。得られたダイヤモンドの膜厚の分布を図 6.10 に示す。この条件でも、ダイヤモンド膜の中央部はほぼ平坦になっており、図 6.9 (b) と比較して膜厚分布には大きな違いはなく、本装置におけるコイルの移動範囲内では、ダイヤモンド膜の形状にあまり影響を与えないといえる。

磁場を印加したときに膜厚が均一になる領域と磁束密度との関係を図 6.11 に示す。比較のため、図中にプラズマジェット径の変化を示す。膜厚が均一な領域は直径 6~7 mm の範囲で、プラズマジェット径の範囲内にあるが、磁束密度の増加とともにやや拡大する程度で、プラズマジェット径の増加に比べてその拡大する割合は小さい。また、図 6.10 より、全体のダイヤモンド合成領域は磁場によらず直径約 20 mm と変化がない。したがって、磁場により広がったプラズマジェットはダイヤモンド合成に寄与する部分と寄与しない部分があるといえる。すなわち、磁場によってプラズマジェット径が広がる要因として考察した 3 つのうち、最初にあげたアークが回転することでプラズマ温度が均等化することによって広がった部分により、均一なダイヤモンド膜が合成されると推察できる。

これらのダイヤモンド膜表面の SEM 写真を図 6.12 に示す。磁場を印加することによって膜中心の粒径が小さく周辺部の粒径が大きくなり、粒径が均等になる。さらに膜中心部から 4 mm 離れた部分では、磁場を印加しない場合(100)面が多く観察されるが、磁場を印加することによって(111)面で構成される明瞭な自形面をもつ膜が合成される。これらのことより、磁場を印加することで膜中心部の成長速度が均等になるとともに、結晶面の配向がそろって傾向になることがわかる。

気相合成ダイヤモンドは、粒径を増しながら基板垂直方向に成長するため、膜表面

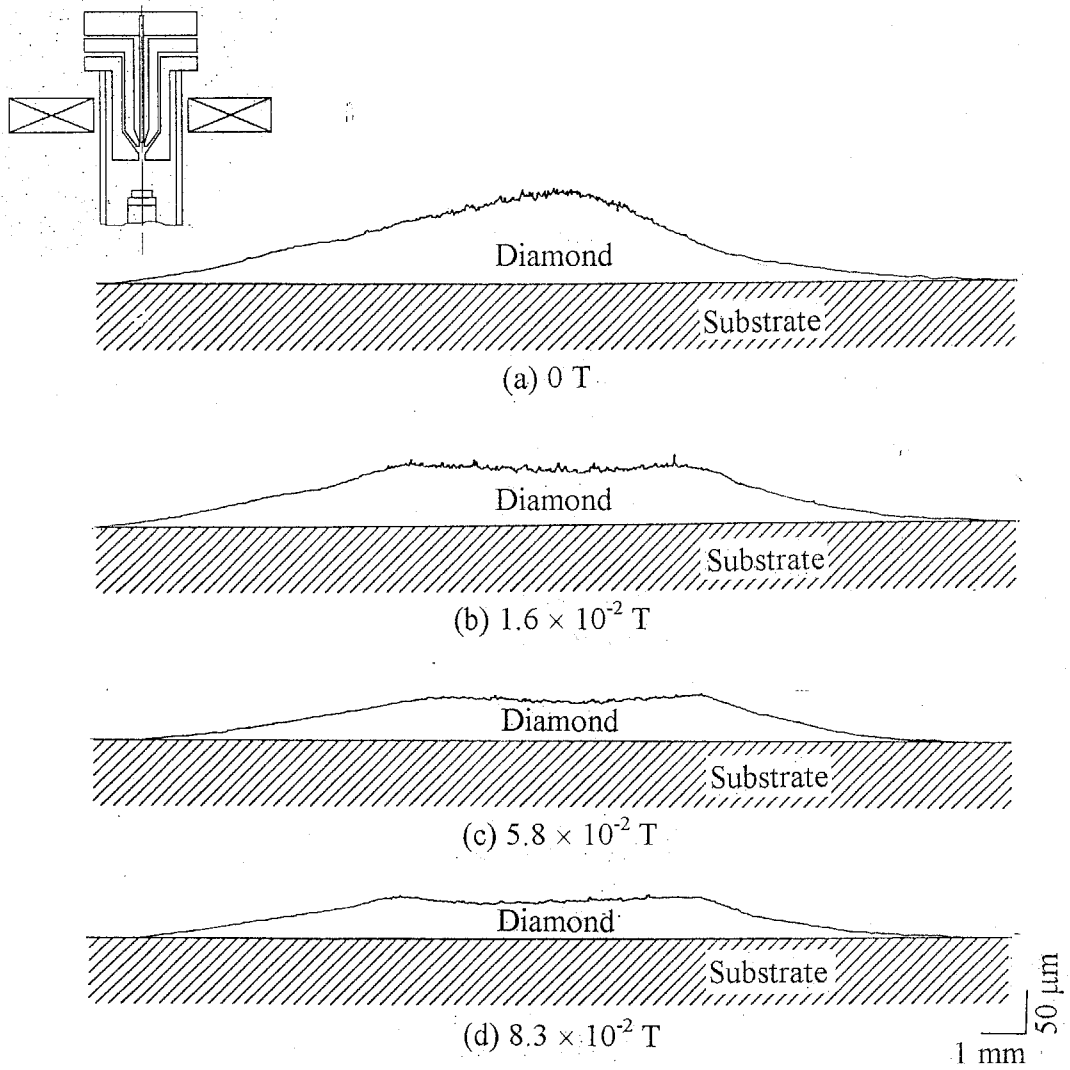


Fig. 6.9 Surface profiles of the diamond films synthesized with applying magnetic fields

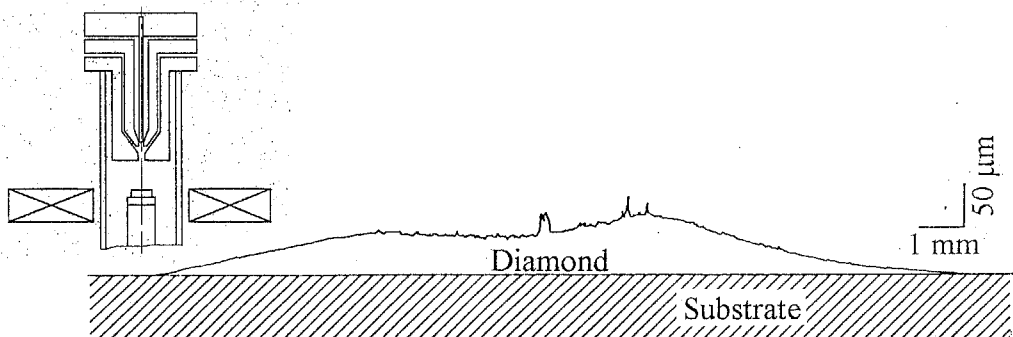


Fig. 6.10 Surface profile of diamond film synthesized when an electromagnet is mounted at $Z=-33$ mm

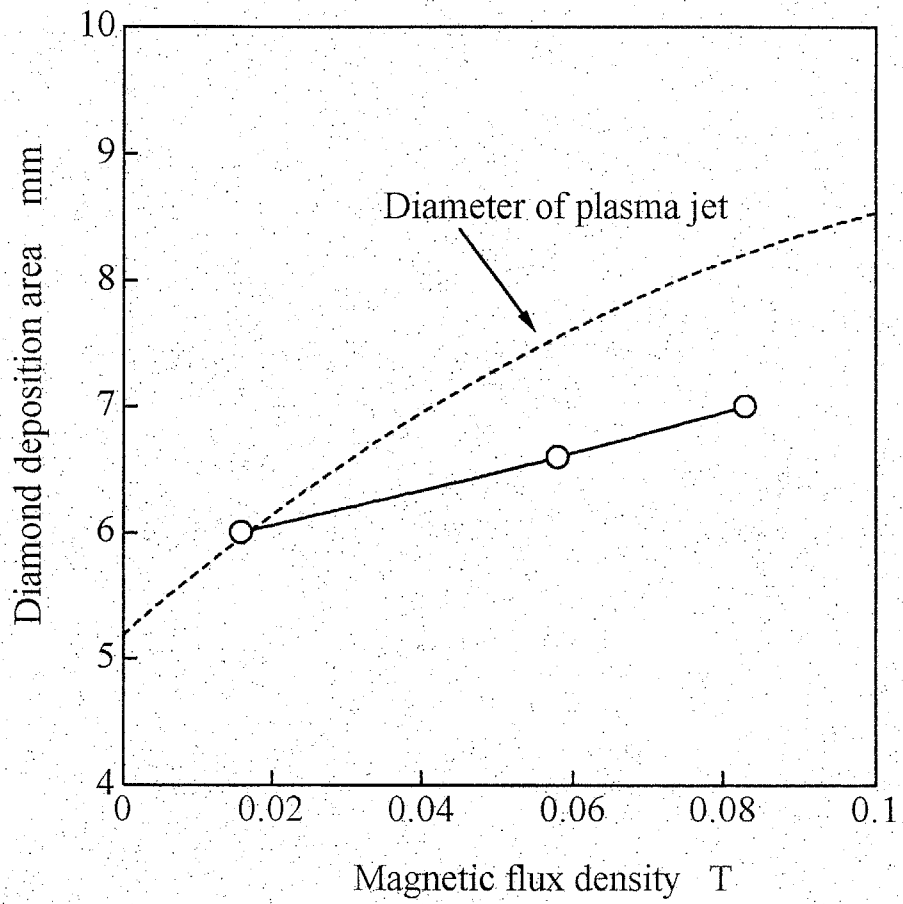


Fig. 6.11 Relation between magnetic flux density and diamond deposition area where uniform thickness occurs

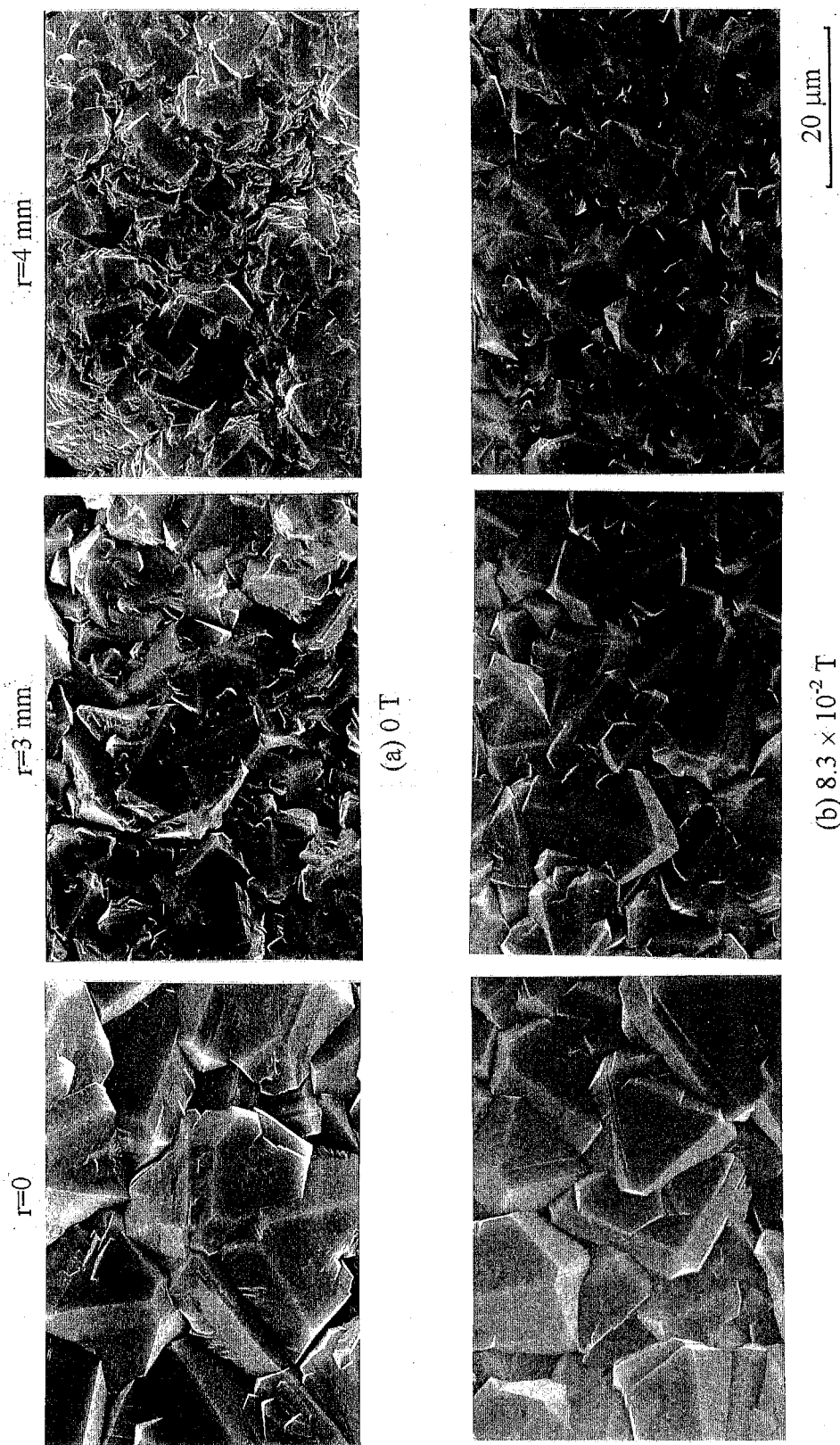


Fig. 6.12 SEM photographs of surface of diamond films synthesized with the magnetic fields of 0 and 8.3×10^{-2} T

に現れるダイヤモンドの粒径は膜厚に依存し⁷⁾、膜厚が大きいほど粒径も大きくなる。実際、図 6.9 と図 6.12 から、膜厚は、磁場を印加しない場合で $r=0, 3, 4$ mm のときそれぞれ 100, 60, 50 nm, 8.3×10^{-2} T の磁場を印加した場合で $r=0, 3, 4$ mm で 40~50 nm であり、粒径の変化は膜厚に対応したものといえる。

結晶面の配向はメタン濃度や基板温度などの合成条件で変化すると考えられるが、図 6.7 より $r=5$ mm の範囲では基板温度の変化は磁場の存在によらず 20°C 程度であり、結晶面の配向には大きな影響はないので、 $r=4$ mm で結晶面の配向に違いがみられるのは、磁場によりプラズマジェットの状態が変化したためと考えられる。

合成された膜の結晶性を検討するためにラマン分光分析を行った。分析結果を図 6.13 に示す。磁場を印加した場合、しない場合ともに膜の中心で 1333 cm^{-1} 付近にダイヤモンドを示す鋭いピークが見られるが、磁場を印加しない場合は周辺部ほど無定形炭素を示すブロードなピークが強くなる。これに対し、磁場を印加した場合は、膜周辺部でも無定形炭素を示すブロードなピークが小さく、ダイヤモンドを示す鋭いピークが明瞭であることより、結晶性の良いダイヤモンドの生成領域が広がることわがる。

これらのことより、ダイヤモンド合成に寄与すると考えられる励起状態のメタンおよび CH_3 , CH_2 , CH , C , 原子状水素などの活性種が磁場を印加することによりプラズマジェット内で均一に存在するようになり、その結果、膜の平坦化および均質化が行われると考えられる。

6.5 ま と め

アーク放電プラズマジェット CVD 法によって合成されるダイヤモンド膜の膜厚の均等化、結晶性の均質化を図ることを目的として、電磁コイルを備えたアーク放電プラズマジェット CVD 装置を設計・試作し、磁場により制御されたプラズマジェットを用いてダイヤモンド合成を行い、以下の結果を得た。

- 1) プラズマジェット生成部に磁場を印加すると、プラズマジェットの径は広がり、基板の温度は一様になる。
- 2) 磁場を印加してダイヤモンド合成を行うと、膜厚および粒径が均一で、結晶面の配向の変化が小さい均質な結晶性を有するダイヤモンド膜が合成される。

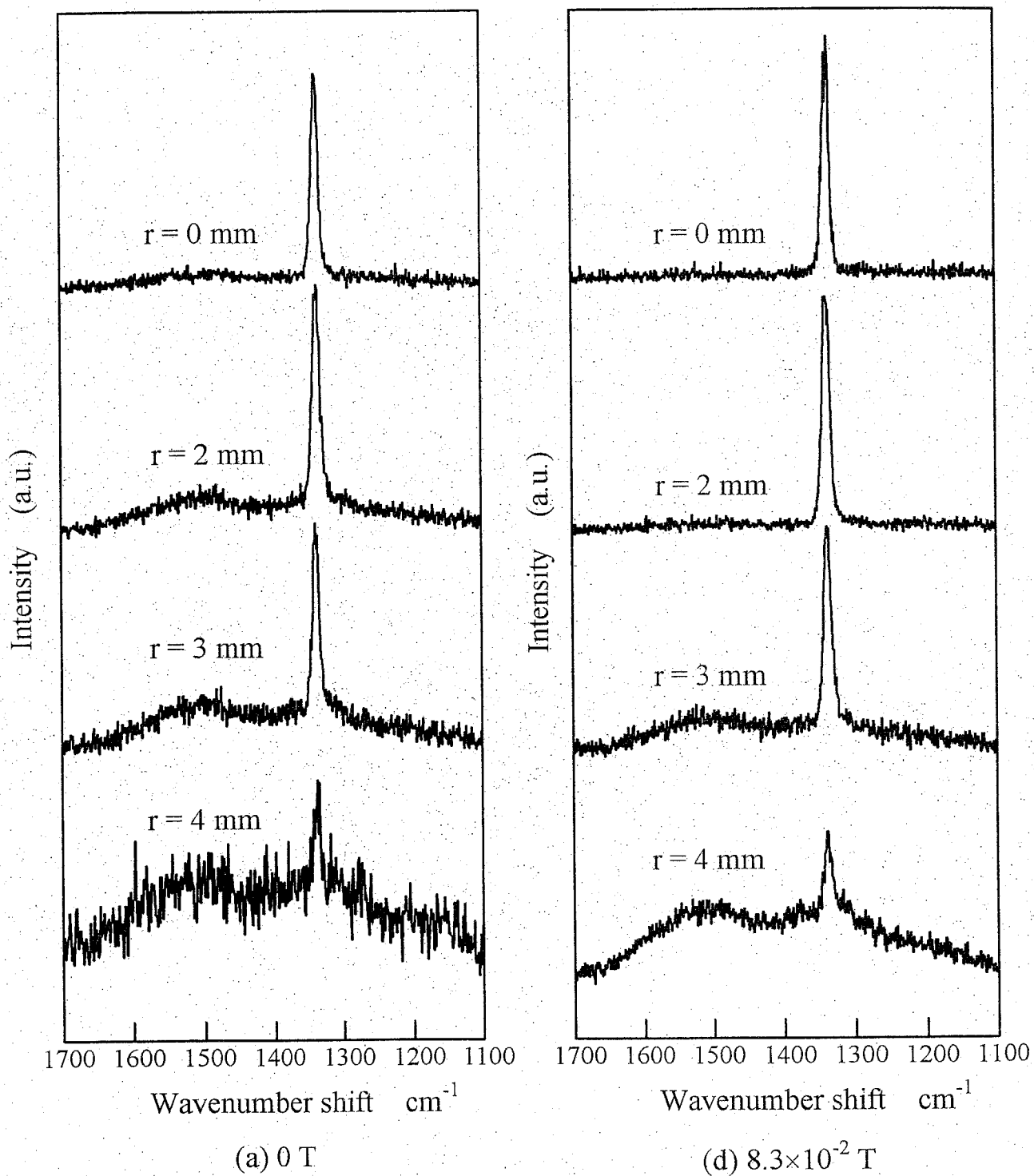


Fig. 6.13 Raman spectra of diamond films synthesized with the magnetic fields of 0 and 8.3×10^{-2} T

参 考 文 献

- 1) P. K. Bachmann and W. Enckevort : Diamond Deposition Technologies, Diamond and Related Materials, 1 (1992) 1021.
- 2) 大竹尚登, 池上昌之, 吉川昌範 : ダイヤモンド合成プラズマジェットの状態解析, 精密工学会誌, 59, 1 (1993) 131.
- 3) 武田紘一 : 磁気駆動広幅プラズマアークの発生とその性質, 高温学会誌, 16, 6 (1990) 357.
- 4) 渡辺隆行, 森本有一, 神沢 淳 : 磁場によるプラズマジェットのエネルギー流密度分布の広幅化, 高温学会誌, 18, 5 (1992) 225.
- 5) R. L. Woodin, L. K. Bigelow and G. L. Cann : Synthesis of Large Area Diamond Films by a Low Pressure DC Plasma Jet, Proc. First Int. Conf. Applications of Diamond Films and Related Materials, (1991) 439.
- 6) G. L. Cann : Magnetoplasmdynamic Processor, Applications Thereof and Methods, United States Patent No. 4,682,564, (1987).
- 7) J. E. Graebner, S. Jin, G. W. Kammlott, Y.-H. Wong, J. A. Herb and C. F. Gardinier : Thermal Conductivity and the Microstructure of state-of-the-art Chemical-vapor-deposited (CVD) Diamond, Diamond and Related Materials, 2 (1993) 1059.

第7章

ダイヤモンドの強度評価

- 7.1 はじめに
- 7.2 強度評価試験法
 - 7.2.1 曲げ試験法の選定
 - 7.2.2 曲げ試験片の作製
 - 7.2.3 曲げ試験方法
- 7.3 ダイヤモンドの曲げ強さ
 - 7.3.1 三点曲げ強さの算出法
 - 7.3.2 曲げ試験結果
 - 7.3.3 曲げ強さと結晶成長
- 7.4 まとめ

7.1 はじめに

ダイヤモンド気相合成技術の発展により、ダイヤモンドの適用範囲が従来の砥粒や切削工具から、電子回路基板やコーティング工具、赤外光用窓材などの他分野に広がりつつある。そして、これらの適用分野すべてにおいて、気相合成ダイヤモンドは機械的な負荷に耐えることが要求されるため、この機械的負荷に対する挙動を知ることが気相合成ダイヤモンドを適用するにあたって避けられない課題である。

過去数十年間にわたり、天然単結晶ダイヤモンドの弾性定数や硬さ、靱性、強度、熱膨張率などの機械的特性について研究がなされており¹⁾、これらの成果は気相合成ダイヤモンドの機械的特性を理解する基礎をなすものとなっている。しかし、気相合成ダイヤモンドは多結晶体であるため、その機械的特性には結晶粒界や気孔、結晶配向や粒径の分布などが影響すると考えられ、天然単結晶ダイヤモンドで得られた結果を単純に関係づけることは必ずしも正しくない。

気相合成ダイヤモンドの機械的特性については、弾性定数や硬さなどについての報告は比較的多く、これまで明らかになった天然単結晶ダイヤモンドの特性と気相合成ダイヤモンドの特性を結びつける試みも行われている²⁾。しかし、合成の困難さから、厚みの大きいバルク材の破壊に対する強度についての報告は少なく、切削工具や窓材に適用するうえでその評価は重要である。

本章は、気相合成ダイヤモンドのバルク材としての機械的強度を知ることが目的に、アーク放電プラズマジェット CVD 法、高周波プラズマ CVD 法³⁾および直流プラズマ CVD 法⁴⁾により合成した数百 μm 厚さのダイヤモンド薄板を三点曲げ試験してその強度を評価し、結晶の成長状態が強度におよぼす影響について検討したものである。

7.2 強度評価試験法

7.2.1 曲げ試験法の選定

気相合成ダイヤモンド薄板を切削工具や真空容器に装填される窓材として適用することを推定すると、刃先先端や窓材表面に荷重が働くことにより曲げモーメントが発生することから、その強度を曲げ応力に対する抵抗である曲げ強さにより評価することが必要である。そこで気相合成ダイヤモンドの曲げ強さを、一般に引張試験の困

難なコンクリートやファインセラミックスなどの脆性材料に適用されている曲げ試験により評価することとした。

曲げ強さ試験には、三点曲げと四点曲げ試験とがあるが、ダイヤモンドの気相合成技術の現状を考慮すると試験片の寸法が限られるため、四点曲げ試験に比べて支持具などの構造が簡単で、試験が実施しやすい三点曲げ試験を選択した。

7.2.2 曲げ試験片の作製

現在までにダイヤモンドの気相合成法として、熱フィラメント法、マイクロ波プラズマ CVD 法、直流プラズマ CVD 法、プラズマジェット CVD 法、高周波プラズマ CVD 法、燃焼炎法など数多くの方法が提案されている。熱フィラメント法およびマイクロ波プラズマ CVD 法の合成速度は一般に数 $\mu\text{m}/\text{h}$ であるため、厚さの大きいダイヤモンドを作製するには非常に長い合成時間を有する。その他の方法では数百 $\mu\text{m}/\text{h}$ と高い合成速度が得られるが、長時間の合成では特定の結晶粒が異常成長するため、表面の凹凸が激しく、粒界の大きい空隙が多数存在するダイヤモンド薄板となりやすい。そして、合成速度の高いまま、このような結晶成長を制御しながら厚さ数 mm のダイヤモンド板を合成することは、現在では技術的に困難である。また、合成面積は合成法や装置構成により異なるが、膜厚や結晶性の分布が均一なもののが得られるのは、直径 20mm 程度の範囲である。

一方、曲げ強さ試験では、強度評価サンプルの表面状態が曲げ強さに与える影響が大きく、サンプルの表面は平滑であることが要求される。特に、引張応力が発生する側で破壊がはじまることから、この引張面の表面はできるだけ平滑であることが望ましい。CVD ダイヤモンド薄板の研磨は、通常、ダイヤモンド砥石またはスカイフによる機械的研磨法により行われるが、面方位の異なる結晶からなる多結晶体であるため、平滑化加工は困難であり、研磨できる面積に限りがある。

三点曲げ試験に用いられる強度評価サンプルの寸法は、セラミックスのような脆性材料では、曲げ強さの測定値に対する寸法効果の大きいことが知られており、ある程度の大きさを有する強度評価サンプルでの試験が好ましい。このことは、ダイヤモンドにおいても同様であると考えられるが、上述のような合成速度や合成面積に関するダイヤモンド気相合成技術および気相合成ダイヤモンドの研磨技術の現状を考慮すると、寸法の大きい試験片を多数作製することが困難であるため、三点曲げ試験用の強度試験サンプルの寸法を全長 10 mm 以上、幅 3.0 ± 0.2 mm、厚さ 200~600 μm に設定

した。

ダイヤモンド薄板は、熱プラズマを利用するアーク放電プラズマジェット CVD 法、高周波プラズマ CVD 法および直流プラズマ CVD 法の 3 方法により合成した。合成条件を表 7.1 に示す。異なった結晶成長の試料を作製するため、アーク放電プラズマジェット CVD 法では 6.7 kPa および 26.7 kPa の 2 種類の圧力下でダイヤモンド合成した。

合成されたダイヤモンド薄板は基板から取り外し、ダイヤモンド砥石により表面を研磨した後、YAG レーザ照射により所望の形状に切り出した。各合成法により得られたダイヤモンドの試験片の厚さおよび表面状態を表 7.2 に示す。

なお、比較のため、多結晶ダイヤモンド材料であり、工具として広く用いられている焼結ダイヤモンドを参照試料として選んだ。焼結ダイヤモンドには、溶浸法で得られるデ・ビアス社製 SYNDITE (ダイヤモンド平均粒径 25 μm) を用いた。SYNDITE は超硬合金に接合されているため、曲げ試験に用いるにあたり、超硬合金部をワイヤ放電加工機で切断し、残った超硬合金層はダイヤモンド砥石により除去した。

7.2.3 曲げ試験法

所定の形状の曲げ試験片に対して正確な試験ができるように専用の三点曲げ試験用支持具を設計、製作した。これは、上下二つの支持具本体、支点および荷重点からなる。その概略を図 7.1 に示す。支点間距離は 8 mm とした。

支持具本体は、材質を機械構造用炭素鋼 S15C とし、ワイヤ放電加工により作製した。上部支持具と下部支持具の接触面は研磨し、固体潤滑剤である hBN 粉を塗布した。

支点および荷重点には直径 1 mm の超硬合金の丸棒を用い、支持具本体の V 溝に接着せず、自由に回転および傾斜することができるようにした。これら丸棒円筒面の表面は、粒径 0~1 μm のダイヤモンドペーストでラッピングした。

三点曲げ試験は、材料試験機にロードセルを取り付け、ロードボタン、球面座を介して荷重点にクロスヘッド速度 0.1 mm/min で荷重を加え、強度試験サンプルが破壊するまでの荷重をロードセルにより測定した。その様子を図 7.2 に示す。なお、試験片は、その表面に空隙の少ない側に引張応力が発生するように設置した。アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドおよび高周波プラズマ CVD ダイヤモンドでは基板側に引張応力が発生するようにし、直流プラズマ CVD ダイヤモンドでは成長側、基板側ともに平滑な研磨面が得られたため区別せず試験を行った。

Table 7.1 Deposition conditions**(a) Arc discharge plasma jet CVD**

Gas flow rates	CH ₄	45 ml/min
	H ₂	1.5 l/min
	Ar	4.5 l/min (Cathode) 0.6 l/min ×3 (Anodes)
Electric power		8 kW
Pressure		6.7 and 27 kPa
Substrate temperature		1000°C

(b) RF plasma CVD

Gas flow rates	CH ₄	0.11~0.56 l/min
	H ₂	11.2 l/min
	Ar	33.8 l/min
RF frequency		4 MHz
Input power		45 kW
Pressure		27 kPa
Substrate temperature		700~1000°C

(c) DC plasma CVD

Gas composition	CH ₄	1%
	CO	5%
	H ₂	94%
Electric current		10 A
Pressure		4 kPa
Substrate temperature		1000°C

Table 7.2 Thickness, average grain size and surface treatment of test pieces

	Thickness μm	Average Grain size μm	Treatment of tensile surface
Arc discharge plasma jet CVD diamond	227~440	200 and 250	Polished (Substrate side)
RF plasma CVD diamond	377~565	250	Unpolished (Substrate side)
DC plasma CVD diamond	344~470	50, 80 and 200	Polished (Growth or substrate side)

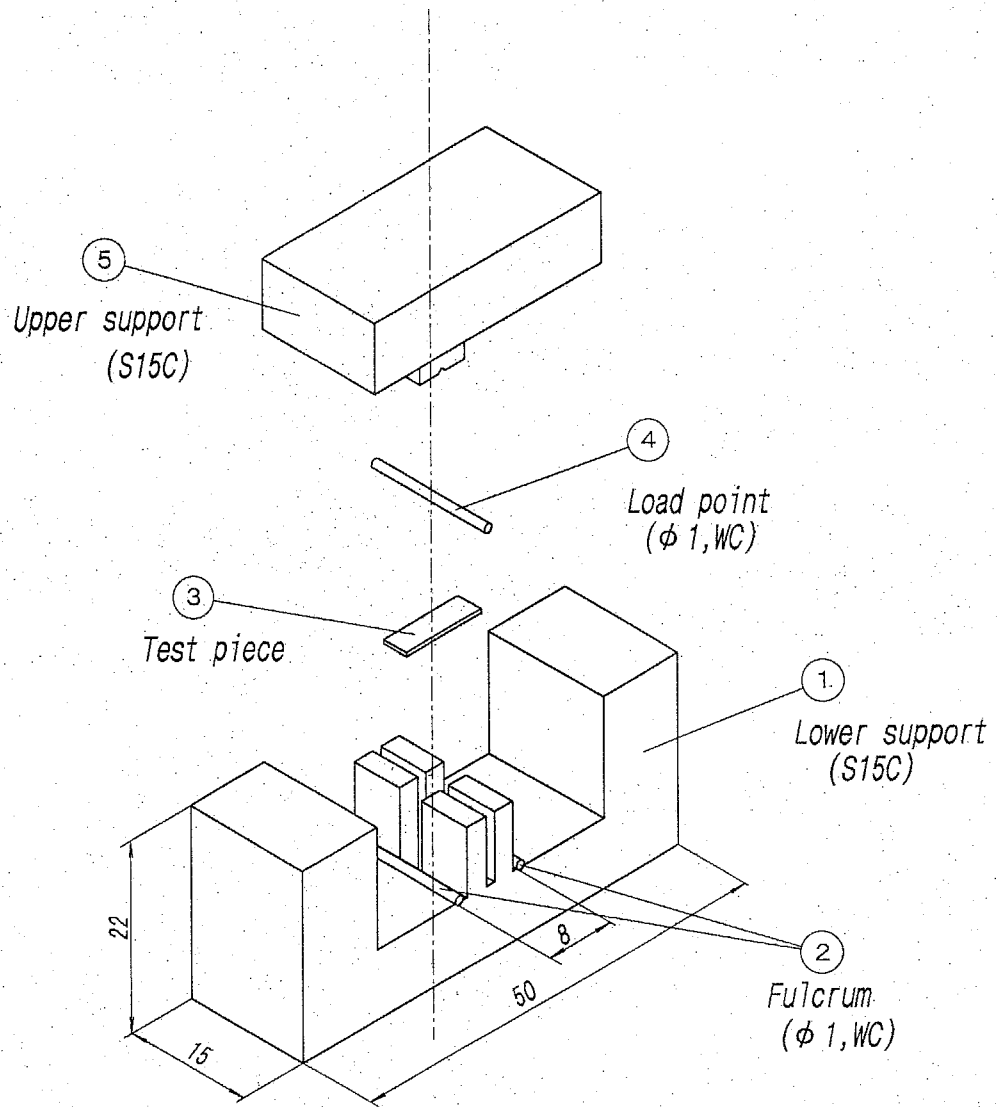


Fig. 7.1 Mounting method of a test piece

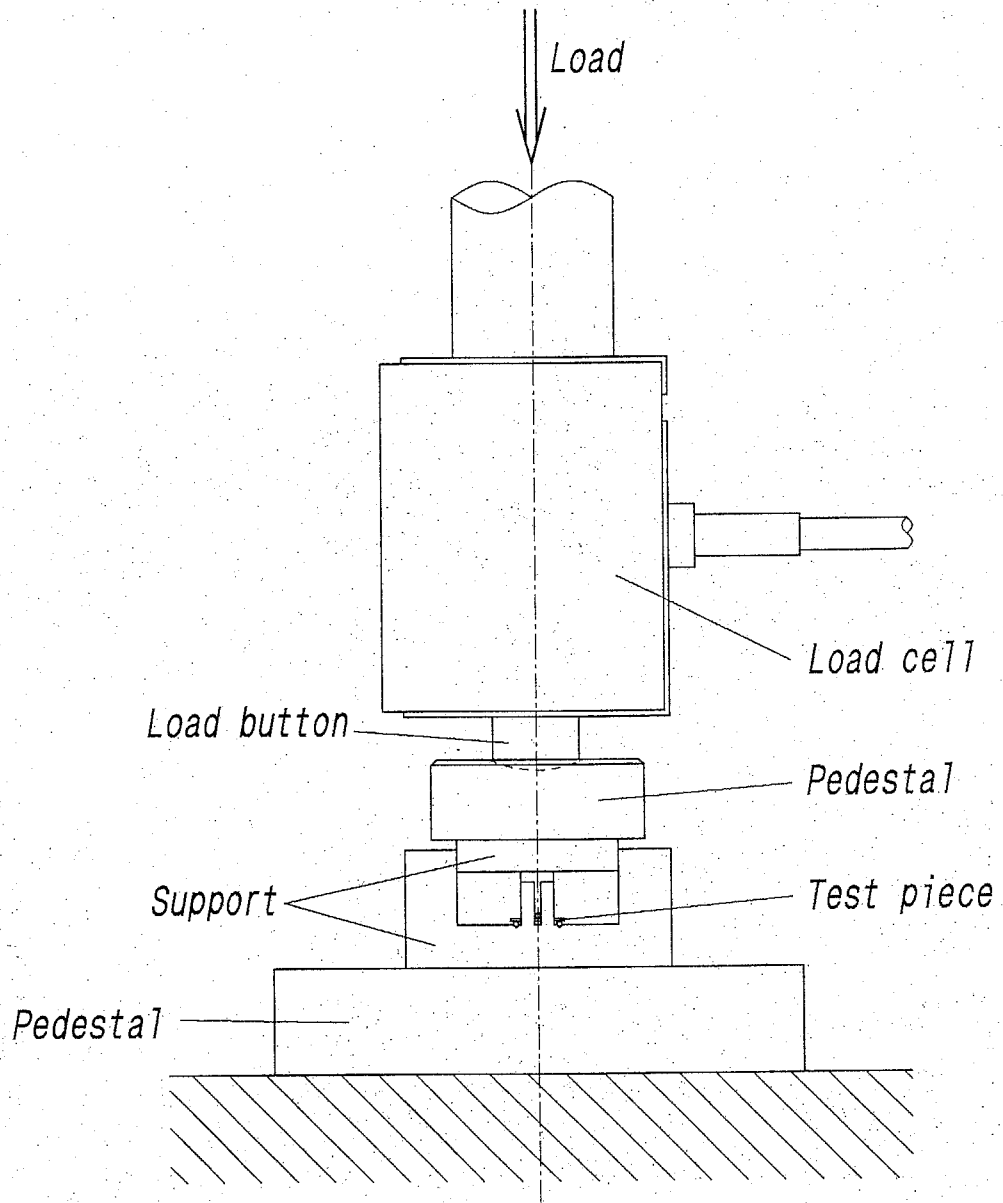


Fig. 7.2 Three point bending method

7.3 ダイヤモンドの曲げ強さ

7.3.1 三点曲げ強さの算出法

クロスヘッドの変位量を荷重点におけるダイヤモンド試験片の撓みとみなしたときの荷重と撓みとの関係を図 7.3 に示す。3 種の合成法で得られたダイヤモンドすべてにおいて、荷重の増加に対する撓みはほぼ比例して増加することがわかる。また、いずれの試験片についても破断はほぼ荷重点直下で生じることを確認した。これらのことより、三点曲げ強さは材料力学の単純な梁の理論から求めた。これは破壊時のモーメントを断面係数で除したものであり、梁が破壊するときの横荷重に対する最大引張応力を表し、次式から求められる。

$$\sigma_b = 3PL / 2wt^2$$

ここで、 σ_b : 曲げ強さ [Pa], P : 試験片が破壊したときの最大横荷重 [N], L : 支点間距離 [m], w : 試験片の幅 [m], t : 試験片の厚さ [m] である。試験片の厚さについては、大きな空隙の存在する試験片についても空隙の深さを考慮せずに巨視的な厚さを用いた。

7.3.2 曲げ試験結果

各試験片の曲げ強さを図 7.4 に示す。アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドの曲げ強さは 0.5~0.8 GPa であり、この範囲内に 10 個の試験片の曲げ強さが均等に分布していることがわかる。高周波プラズマ CVD ダイヤモンドの曲げ強さは 0.3~0.8 GPa であり、9 個の試験片の曲げ強さにはばらつきがみられるが、アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドとほぼ同程度の曲げ強さを有するといえる。

一方、直流プラズマ CVD ダイヤモンドの曲げ強さは、ばらつきはあるものの 0.7~1.5 GPa の範囲内にあり、アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドおよび高周波プラズマ CVD ダイヤモンドに比べて曲げ強さの高いことがわかる。この直流プラズマ CVD ダイヤモンドの曲げ強さは、平均粒径 25 μm の焼結ダイヤモンドの曲げ強さ 1.1~1.3 GPa に近いものである。

したがって、直流プラズマ CVD ダイヤモンドは工具として適用するうえで、十分な機械的強度を有するといえる。また、気相合成ダイヤモンドは赤外光領域用光学窓材に適用することが期待されているが、例えば現在使用されている ZnS の強度は 0.1 GPa 程度であり、いずれの気相合成ダイヤモンドも ZnS より高い強度を有することが

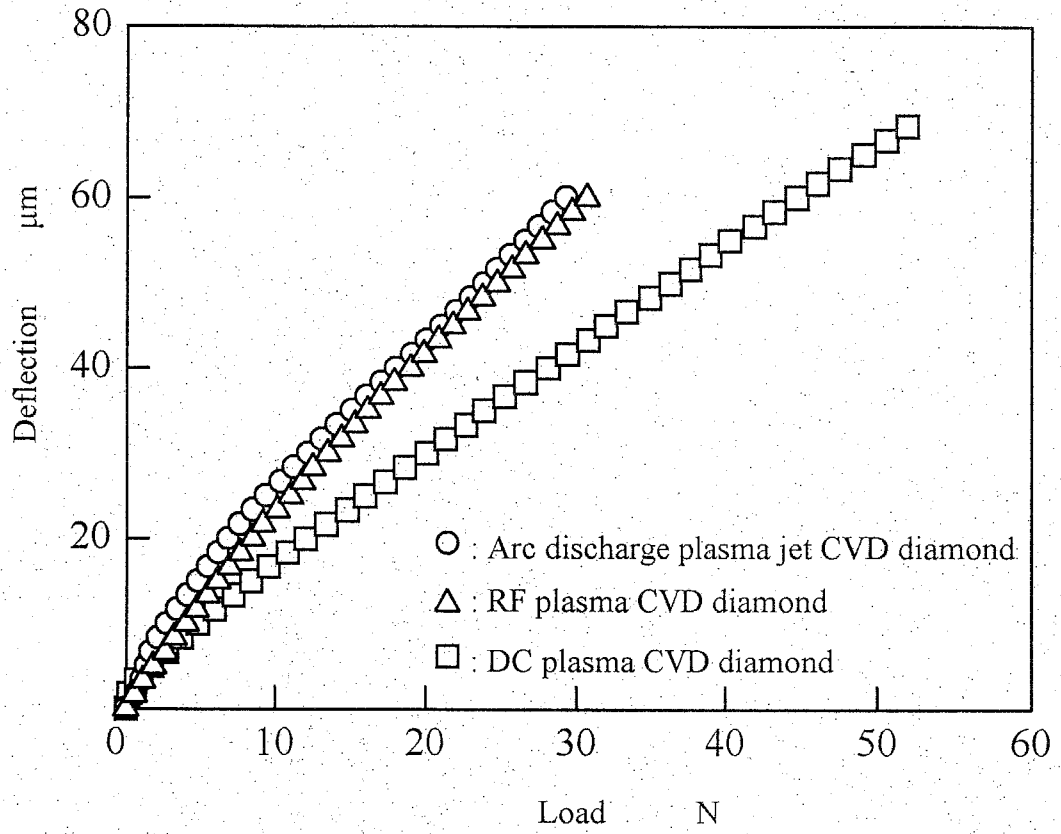


Fig. 7.3 Load vs. deflection data for diamond test pieces

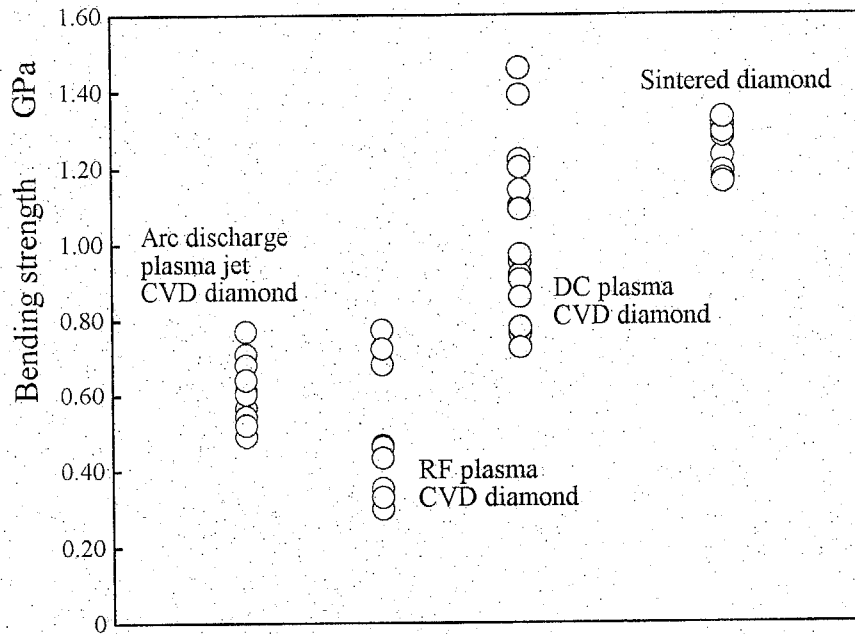


Fig. 7.4 Bending strength of CVD diamond films and sintered diamonds

わかる。

この三点曲げ試験により得られた結果は、円板状気相合成ダイヤモンド薄板の気体圧力による破裂試験で得られた曲げ強さ⁵⁾と同程度の値であり、本法は妥当な試験法であることを示している。

7.3.3 曲げ強さと結晶成長

多結晶体である気相合成ダイヤモンドの機械的強度は、結晶粒界や空隙、粒径の分布などにより変化すると考えられる。これらはダイヤモンドの成長状態と関係していることから、各合成法による試験片の結晶成長を観察することにより気相合成ダイヤモンドの機械的強度について検討した。

まず高周波プラズマ CVD ダイヤモンドで曲げ強さにばらつきがあるのは、研磨をしていない基板面側の面に引張応力が発生するように曲げ試験を行ったため、空隙の影響があるためと考えられる。また、図 7.5 に示すように成長面は粗大化した結晶粒で占められ、結晶粒間に数百 μm の空隙が膜厚方向深部にわたり存在することがわかる。この空隙は研磨により除去することはできず、ばらつきを大きくするとともに強度を低下させる要因となっている。

アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドの研磨した成長面を図 7.6 に示す。このダイヤモンドにも結晶粒間に大きな空隙が存在し、高周波プラズマ CVD ダイヤモンドと同様の成長状態であることがわかる。研磨した基板側の面を引張応力の発生する側としたため、高周波プラズマ CVD ダイヤモンドに比べてばらつきは小さいが同程度の曲げ強さを示すと考えられる。

引張応力が発生した基板面側から観察したアーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンド試験片の破断の様子を図 7.7 に示す。研磨した基板側の面は、曲げ試験後に水素プラズマによりエッチングして、表面の組織を観察できるようにした。亀裂は結晶粒界および粒内の区別無く進行していることがわかる。これは他の気相合成ダイヤモンドでも観察されることから、結晶粒界の強度が本質的に結晶粒の強度より低いわけではないことを示す。このような破断の状態は、砂粒を用いた衝撃試験でも観察されており⁶⁾、結晶粒界の存在が気相合成ダイヤモンドの機械的強度を低下させる主要因ではないといえる。

つぎに、膜厚方向の結晶成長の状態を観察するため、試験片の断面を研磨した後、水素プラズマでエッチングして断面組織を露出した。6.7 kPa で合成したアーク放電プ

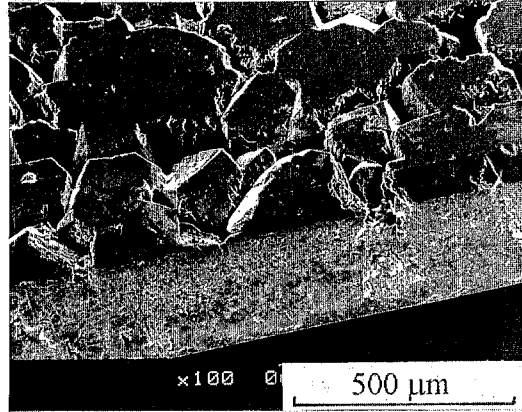


Fig. 7.5 Growth side of a RF plasma CVD diamond polished with a diamond wheel

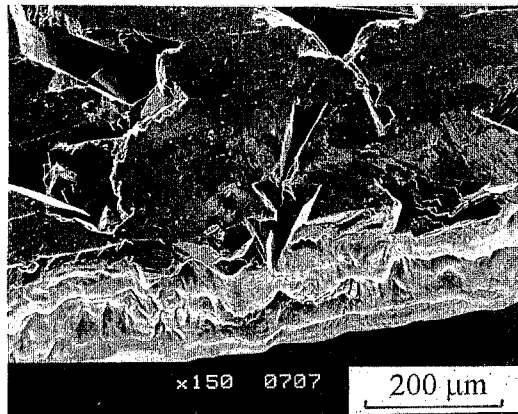


Fig. 7.6 Growth side of an arc discharge plasma jet CVD diamond polished with a diamond wheel

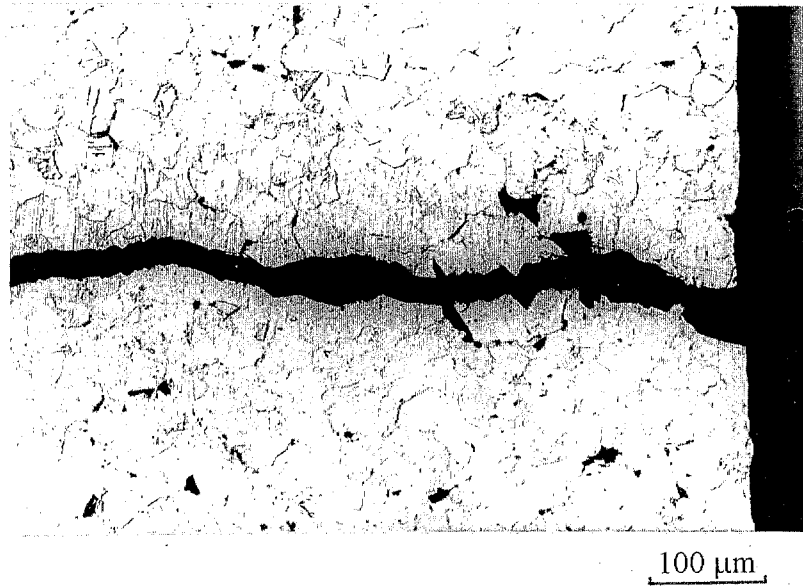


Fig. 7.7 Fracture mode of an arc discharge plasma jet CVD diamond on tensile side

ラズマジェット CVD ダイヤモンド, および直流プラズマ CVD ダイヤモンドの断面組織を図 7.8 に示す.

同図(a)のアーカ放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドの断面組織からは, 特定の結晶粒が 100~150 μm に成長し, 成長側表面の結晶粒間に研磨により除去されなかった空隙が存在し, 基板側表面および内部にも 10 μm 程度の空隙が生じていることがわかる. 一方, 同図(b)に示す直流プラズマ CVD ダイヤモンドの断面組織からは, アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドと比べて小粒径のダイヤモンドで構成されており, 成長面側, 基板面側ともに大きな空隙は観察されないことがわかる.

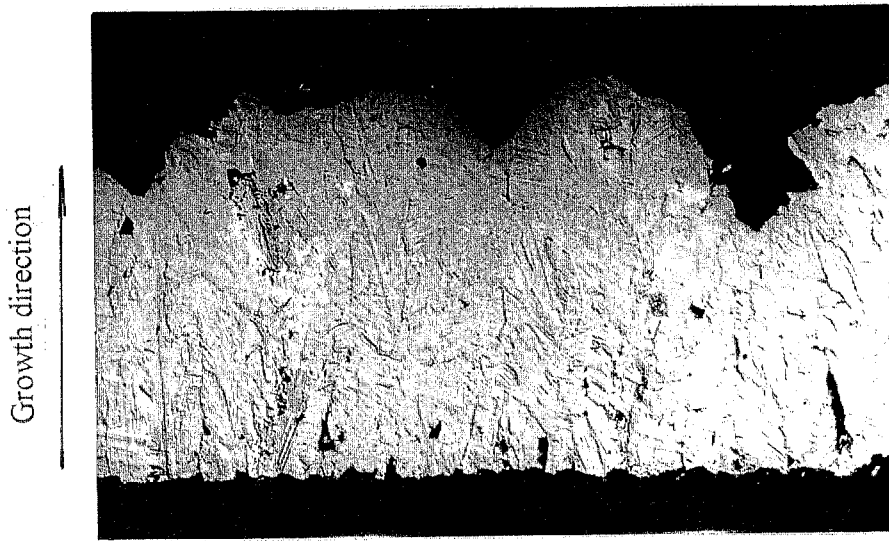
曲げ強さと粒径との関係を図 7.9 に示す. 粒径は膜厚により変化する⁷⁾が, ここでは試験片の成長面側の結晶の粒径を示す. 粒径の小さいダイヤモンドからなる試験片の方が曲げ強さの高いことがわかる. 図 7.4 に示した合成法の違いによる曲げ強さの相違は, 主に粒径の違いによるといえる.

破壊の起点となるのは応力集中の起こる空隙部であり, 大きい空隙が存在するダイヤモンドほど強度は低くなると考えられる. したがって, 粒径の小さい結晶からなる気相合成ダイヤモンドは, 緻密な成長をしているため空隙が小さくなり, 機械的強度が高くなる.

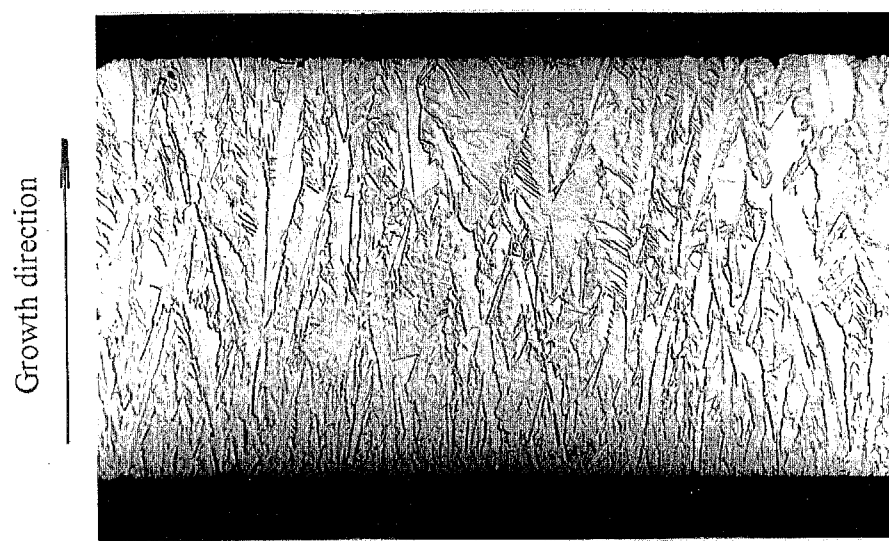
7.4 ま と め

気相合成ダイヤモンドの機械的強度を知ることが目的に, アーク放電プラズマジェット CVD 法, 高周波プラズマ CVD 法および直流プラズマ CVD 法により合成した数百 μm 厚さのダイヤモンド薄板の強度を三点曲げ試験により評価し, 結晶の成長状態と強度との関係について検討した. 以下に得られた結果を示す.

- 1) 三点曲げ試験により気相合成ダイヤモンドの機械的強度が評価できることを示した.
- 2) 気相合成ダイヤモンド曲げ強さは, アーク放電プラズマジェット CVD ダイヤモンドで 0.5~0.8 GPa, 高周波プラズマ CVD ダイヤモンドで 0.3~0.8 GPa, 直流プラズマ CVD ダイヤモンドで 0.7~1.5 GPa であった.
- 3) 粒径の小さい結晶からなる気相合成ダイヤモンドの方が大きい結晶からなるものより曲げ強さが大きい.



(a) Arc discharge plasma jet CVD diamond



(b) DC plasma CVD diamond

100 μm

Fig. 7.8 Cross sectional structure of an arc discharge plasma jet CVD diamond and a DC plasma CVD diamond

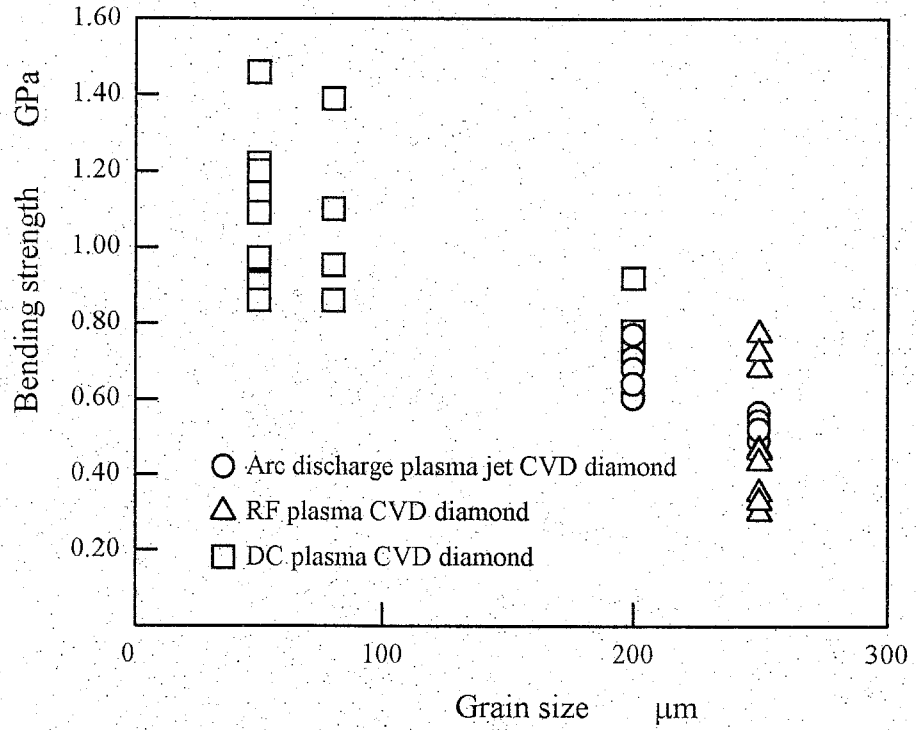


Fig. 7.9 Dependence of bending strength on grain size

参 考 文 献

- 1) J. E. Field, ed. : The Properties of Natural and Synthetic Diamond, Academic Press, London, (1992)
- 2) J. J. Mecholsky, Jr. : Fracture and Mechanical Properties of Diamond, 2nd Int. Conf. the Applications of Diamond Films and Related Materials, MYU, Tokyo, (1993) 199.
- 3) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi : Synthesis of Diamond Films in a RF Induction Thermal Plasma, Appl. Phys. Lett., **51**, 10 (1987) 737.
- 4) K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka : Growth of Diamond Thin Films by DC Plasma Chemical Vapor Deposition, Appl. Phys. Lett., **50**, 12 (1987) 728.
- 5) T. J. Valentine, A. J. Whitehead, R. S. Sussmann, C. J. H. Wort and G. A. Scarsbrook : Mechanical Property Measurement of Bulk Polycrystalline CVD Diamond, Diamond and Related Materials, **3**, (1994) 1168.
- 6) Z. Feng, Y. Tzeng and J. E. Field : Solid Particle impact of CVD Diamond Films, Thin Solid Films, **212**, 1-2 (1992) 35.
- 7) J. E. Graebner, S. Jin, G. W. Kammlott, Y.-H. Wong, J. A. Herb and C. F. Gardinier : Thermal Conductivity and The Microstructure of State-of-the-art Chemical-vapor-deposited (CVD) Diamond, Diamond and Related Materials, **2**, (1993) 1059.

第8章

高光透過性ダイヤモンドの合成

- 8.1 はじめに
- 8.2 高光透過性ダイヤモンドの合成条件
- 8.3 ダイヤモンドの光透過性に及ぼすメタン濃度および基板処理の影響
- 8.4 結晶成長からみた高光透過性ダイヤモンド
- 8.5 まとめ

8.1 はじめに

高純度のダイヤモンドは、約 225 nm の紫外域から遠赤外域に至るすべての波長域で高い光透過性を示し¹⁾、現在知られている固体物質中、最も広い波長範囲にわたり透明である。これに加えてダイヤモンドは、強度や熱伝導性に優れ、熱的・化学的に安定している¹⁾ため、光学材料として有望な物質である。しかし、天然や高圧合成により得られる高純度のダイヤモンドは、大きさや形状に限られるばかりでなく高価であるため光学材料には適さない。

一方、気相成長法 (CVD 法)により、直径 100 mm、厚さ 1 mm の円板状ダイヤモンド²⁾や半球形状³⁾のものも合成できるようになり、大きさや形状の点で天然や高圧合成品で困難であった光学窓の作製が可能になったことから、その適用が検討されている。しかし、これまでの通常の CVD ダイヤモンド薄板は黒色不透明であり、光透過性の点で不十分なのが実状である。一部で、天然 IIa 型ダイヤモンドに近い高光透過性を有する気相合成ダイヤモンド薄板も得られる⁴⁾ようになってきたが、一般的ではない。また、それらの合成条件については明らかにされておらず、わずかに燃焼炎法の例で示されている⁵⁾だけである。

光透過性には結晶の純度や完全性が関係するといわれており、従来から赤外分光分析やラマン分光分析などを用いて光学物性評価が広く行われている。しかし、結晶成長と対比した検討はされておらず、合成条件の違いに起因する結晶成長の変化を観察することから評価することも重要である。

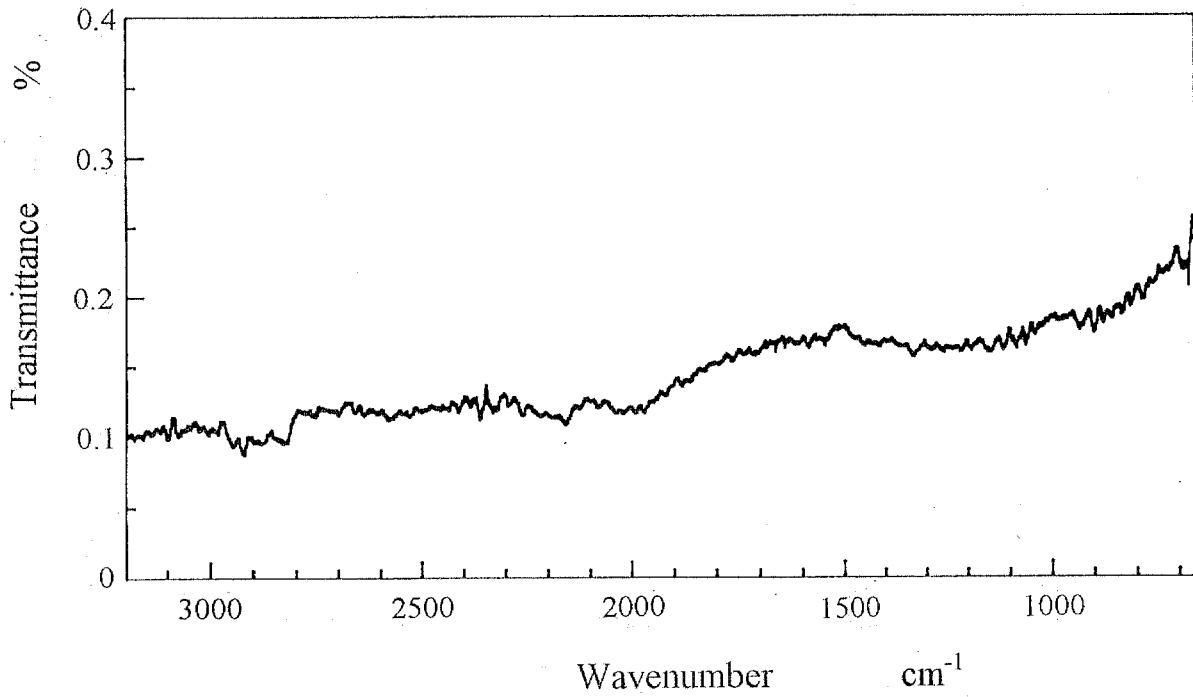
本章は、アーク放電プラズマジェット CVD 法により光透過性の高いダイヤモンドを得るための合成条件について検討し、得られた光透過性ダイヤモンドの結晶成長をその断面組織を観察することにより調べたものである。

8.2 高光透過性ダイヤモンドの合成条件

アーク放電プラズマジェット CVD 法のダイヤモンド合成では、メタン濃度を数%とすることで、ラマン分光分析や X 線回折による同定で比較的良質のダイヤモンドが数百 $\mu\text{m/h}$ という高い合成速度で得られる。しかし、このような条件下で得られるダイヤモンド薄板は一般に黒色不透明である。例えば、図 8.1 に示すメタン濃度 4%で

& Tokura Lab Yoshikawa & Tokura
Lab Yoshikawa & Tokura Lab Yoshi
Yoshikawa & Tokura Yoshikawa
& Tokura Lab Yoshikawa, 10 mm

(a) Macroscopic observation



(b) Infrared transmission spectrum

Fig. 8.1 A CVD diamond thin plate synthesized at methane concentration of 4% and its infrared transmission spectrum

合成された厚さ 200 μm のダイヤモンド薄板は、肉眼観察から透光性を有しているとはいえず、赤外分光分析結果からも光透過率は 0.1~0.2% と非常に低い。

高速にダイヤモンド薄板を合成すると、特定のダイヤモンド結晶が大きく成長することから結晶成長に乱れが生じる。このため合成されるダイヤモンド薄板は結晶内や粒界に不純物や欠陥を多く含むようになり、光透過性に劣ると考えられる。

このような結晶成長の状態を変えるには、まず低速でダイヤモンドを合成する必要がある。アーク放電プラズマジェット CVD 法で合成速度を低くするには、原料ガスの供給量を減らす、放電電力を低くする、プラズマジェットの基板への吹きつけを弱くするなどの方法があげられる。

一方、マイクロ波プラズマ CVD 法でメタン濃度を变化させたときの CVD ダイヤモンドの特性については、低メタン濃度で合成されるほど天然ダイヤモンドに近い密度となり⁶⁾、また熱伝導性に優れる⁷⁾ ことが報告されている。これらのことから、低メタン濃度での合成はダイヤモンド本来の優れた物性を発現するのに有効な方法のひとつであるといえる。

そこで、アーク放電プラズマジェット CVD 法で、ダイヤモンドの原料であるメタンガスの供給量を減らすことでメタン濃度を低くし、合成速度の低い条件下で光透過性の高いダイヤモンド薄板が合成できるかどうかについて検討した。合成条件を表 8.1 に示す。合成に用いた装置は、第 2 章で試作したアーク放電プラズマジェット CVD 装置である。水素ガスおよびアルゴンガスの流量、放電電力、チャンバ内圧力、電極位置および陰極ノズルと基板間の距離は、これまでの高速合成とほぼ等しい値であり、メタンガス供給量のみを減らしてメタン濃度 0.6% とした。

また、結晶成長は核発生の状態によっても異なると考えられる。そこで、粒径の異なるダイヤモンド粉でラッピングした基板を用いて、基板処理による核発生の違いがダイヤモンド薄板の光透過性に与える影響についてもあわせて検討した。

8.3 ダイヤモンドの光透過性に及ぼすメタン濃度および基板処理の影響

0~1 μm 、12~20 μm および 44~53 μm のダイヤモンド粉でラッピングした基板の上にメタン濃度 0.6% でダイヤモンド薄板を合成した。これらダイヤモンド薄板の厚さは、それぞれ約 180 μm 、155 μm および 170 μm であった。なお、合成速度はメタン濃度 3~4%

Table 8.1 Deposition conditions

Gas flow rate	
CH ₄	9.0 mL/min
H ₂	1.5 L/min
Ar	4.5 L/min
Cathode	
Anodes	0.60 L/min ×3
Electric power	10 kW
Pressure in the chamber	2.7×10^4 Pa
Distance between cathode nozzle and substrate	130 mm
Substrate material	Molybdenum
Substrate size	$\phi 20 \times 5$ mm
Substrate temperature	1000°C

の場合と比較して一けた程度低く、約 $10 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。

合成したままのダイヤモンド薄板の赤外分光分析結果を図 8.2 に示す。厚さによって異なるが、ダイヤモンド薄板の透過率は 1~3% であることがわかる。この値は図 8.1 に示したメタン濃度 4% で得られるダイヤモンド薄板の透過率に比べて約 10 倍高く、高光透過性のダイヤモンド薄板を得るにはメタン濃度を低くして合成することが有効であることがわかる。

メタン濃度を減少させることで光透過性に優れる高品質のダイヤモンドが得られるのは、メタンガス供給量に対する放電電力の割合が高くなることから、ダイヤモンド合成に寄与する炭素原子を含む粒子の多くが活性化し、より励起されるためと考えられる。また、メタンガスに対する水素ガスの割合が高くなることから、ダイヤモンドとともに析出する無定形炭素などの炭素成分が十分に除去されるためと考えられる。

これら 3 種類のダイヤモンド薄板の基板面側の SEM 観察写真を図 8.3 に示す。基板面側に現れる結晶粒の大きさは、それぞれ $80 \mu\text{m}$ 、 $15 \mu\text{m}$ および $40 \mu\text{m}$ 程度と異なり、核発生密度が異なることから、合成初期の結晶の成長状態は基板処理の影響を受けるといえる。この結晶粒の単位面積当たりの個数より求めた核発生密度は、それぞれ、 5×10^4 個/ cm^2 、 9×10^5 個/ cm^2 および 1.5×10^5 個/ cm^2 である。

図 8.4 に、これら 3 種類のダイヤモンド薄板のうち、 $12\sim 20 \mu\text{m}$ のダイヤモンド粉でラッピングした基板上に得られたものの成長面の SEM 観察写真を示す。成長面側には自形の明りような粒径約 $100 \mu\text{m}$ のダイヤモンド粒が現れている。これは、他のダイヤモンド粉でラッピングした基板上に合成されたダイヤモンド薄板についても同様で、表面形態や結晶粒の大きさに大きな違いはみられず、成長面側の結晶の成長状態は基板処理に無関係であることを示している。

また、 $12\sim 20 \mu\text{m}$ のダイヤモンド粉でラッピングした基板上に合成したダイヤモンド薄板の成長面側の X 線回折結果を図 8.5 に示す。ダイヤモンド(111)、(220)、(311)、(400)のピークの比は、ASTM の回折データカードにある工業用粉末ダイヤモンドのピーク比とほぼ等しく、得られたダイヤモンド薄板には特別な結晶面配向はみられない。これも、他の異なる前処理を施した基板上に合成したダイヤモンド薄板でも同様であり、結晶面配向の点でも成長面の構造は基板処理には依存しないことがわかる。

一方、合成したままのダイヤモンド薄板表面は凹凸が激しく、入射光の散乱を生じ

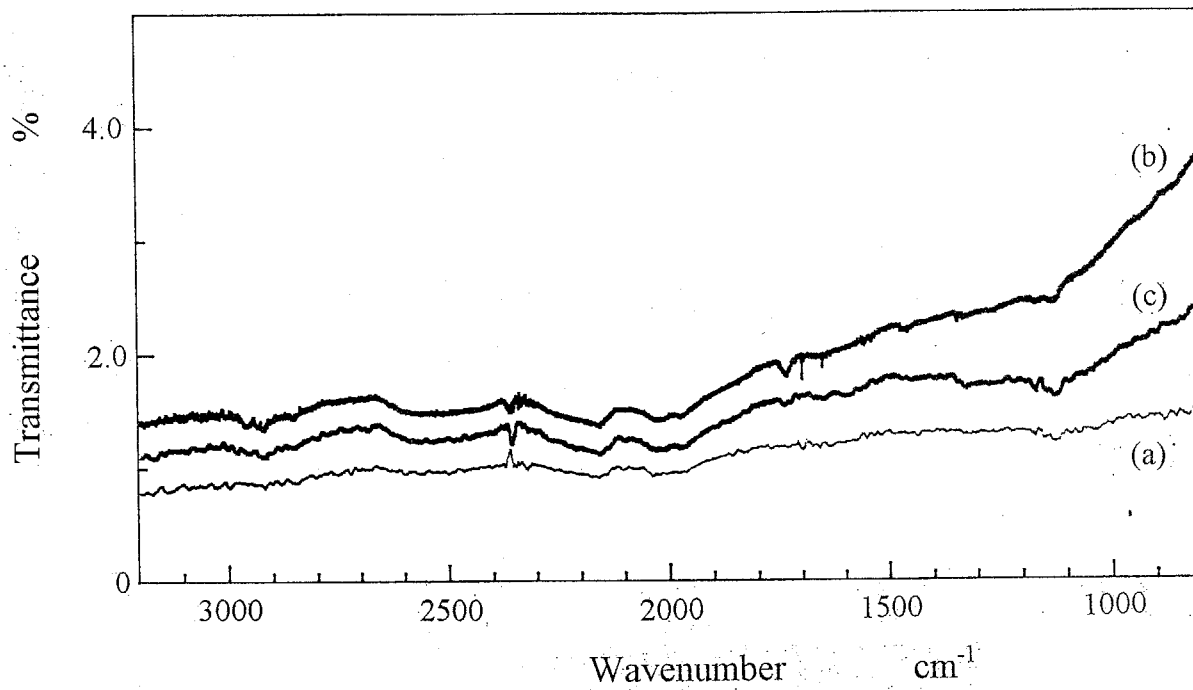
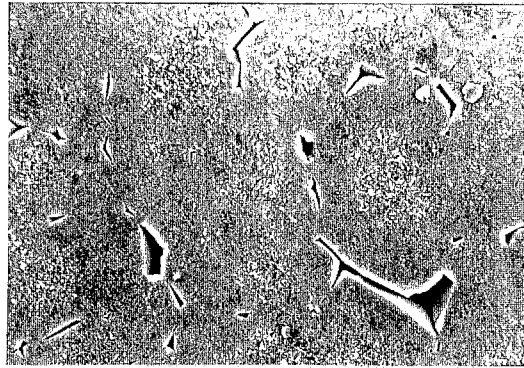
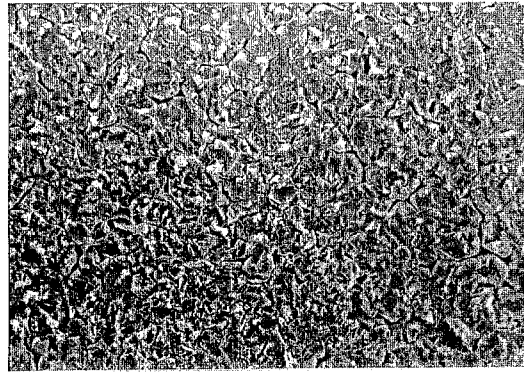


Fig. 8.2 Infrared transmission spectra of diamond thin plates synthesized at methane concentration of 0.6% on lapped molybdenum substrates with (a) 0-1 μm , (b) 12-20 μm and (c) 44-53 μm diamond powder



(a) Lapping (0-1 μm)



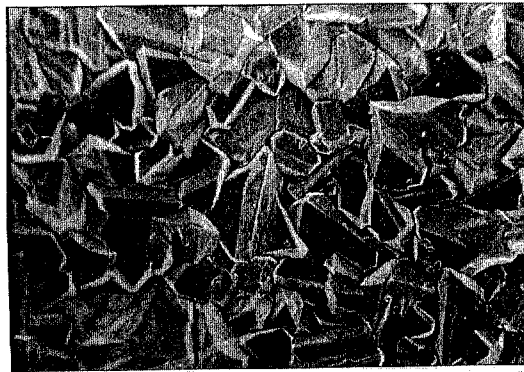
(b) Lapping (12-20 μm)



(c) Lapping (44-53 μm)

100 μm

Fig. 8.3 SEM photographs of the substrate side of the diamond thin plates synthesized at methane concentration of 0.6% on lapped molybdenum substrates with (a) 0-1 μm , (b) 12-20 μm and (c) 44-53 μm diamond powder



200 μm

Fig. 8.4 SEM photograph of the growth side of the diamond thin plate synthesized at methane concentration of 0.6% on a lapped substrate using 12-20 μm diamond powder

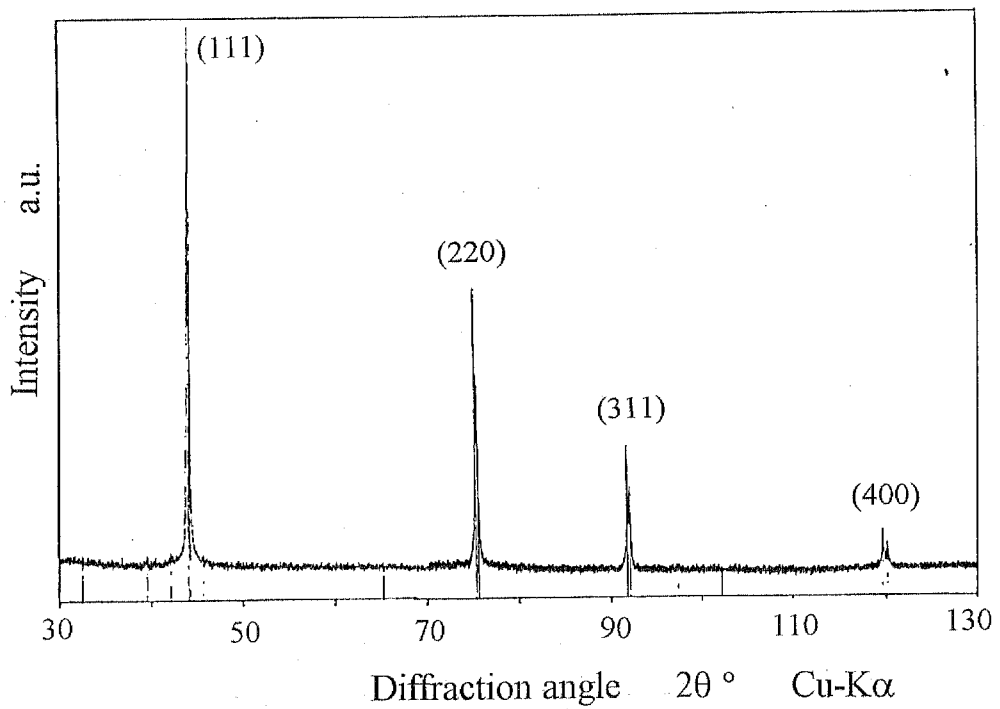


Fig. 8.5 X-ray diffraction pattern of the growth side of the diamond thin plate synthesized at methane concentration of 0.6% on a lapped substrate using 12-20 μm diamond powder

させるため、光学部品として用いるには表面を研磨することが必要不可欠である。そこで、ピトリファイドボンドのダイヤモンドホイールを用い、ラッピング条件の異なる基板上に合成した3種のダイヤモンド薄板の両面を表 8.2 に示す条件で研磨した。

研磨前後のダイヤモンド薄板を図 8.6 に示す。合成したままのダイヤモンド薄板でも下部の文字が確認できるが、研磨することにより文字が明りように観察されることがわかる。

研磨後のこれらダイヤモンド薄板の赤外吸収スペクトルを図 8.7 に示す。研磨されたダイヤモンド薄板の透過率は 60%以上であり、天然ダイヤモンドに匹敵するものである。ダイヤモンド薄板の厚さの影響をなくすため同図から波長 10 μm における吸収係数を求め、これと核発生密度との関係を図 8.8 に示す。両面を研磨したダイヤモンド薄板の光透過性は、核発生密度によらずほぼ等しく、基板処理によらないことがわかる。

以上のことは、基板前処理以外の表 8.1 に示した合成条件が等しければ、合成初期の核発生の状態は異なるが、ダイヤモンドの成長状態はほぼ等しいことを示している。これは、基板処理により核発生密度が異なっても、核発生後のダイヤモンド上へのダイヤモンドの成長状態は合成条件が同じであれば等しいことを示している。

8.4 結晶成長からみた高光透過性ダイヤモンド

ダイヤモンド薄板の光透過性には結晶の純度や完全性が影響を与えられられる。メタン濃度 0.6%および 4%で合成されたダイヤモンド薄板のラマン分光分析結果を図 8.9 に示す。これらダイヤモンド薄板のスペクトルには約 1333 cm^{-1} のダイヤモンドを示すピークのみが観察され、ともに結晶性のよいダイヤモンドであることがわか

Table 8.2 Grinding conditions

Wheel	SD400N 150V
Peripheral speed	20-30 m/s
Load	10 N
Grinding fluid	Dry

TOKURA LAB TOSHII
b Yoshikawa & To
sawa & Tokura L. 5 mm
(a) As-deposited (b) After polishing.

Fig. 8.6 As-deposited and polished diamond thin plates with high transparency

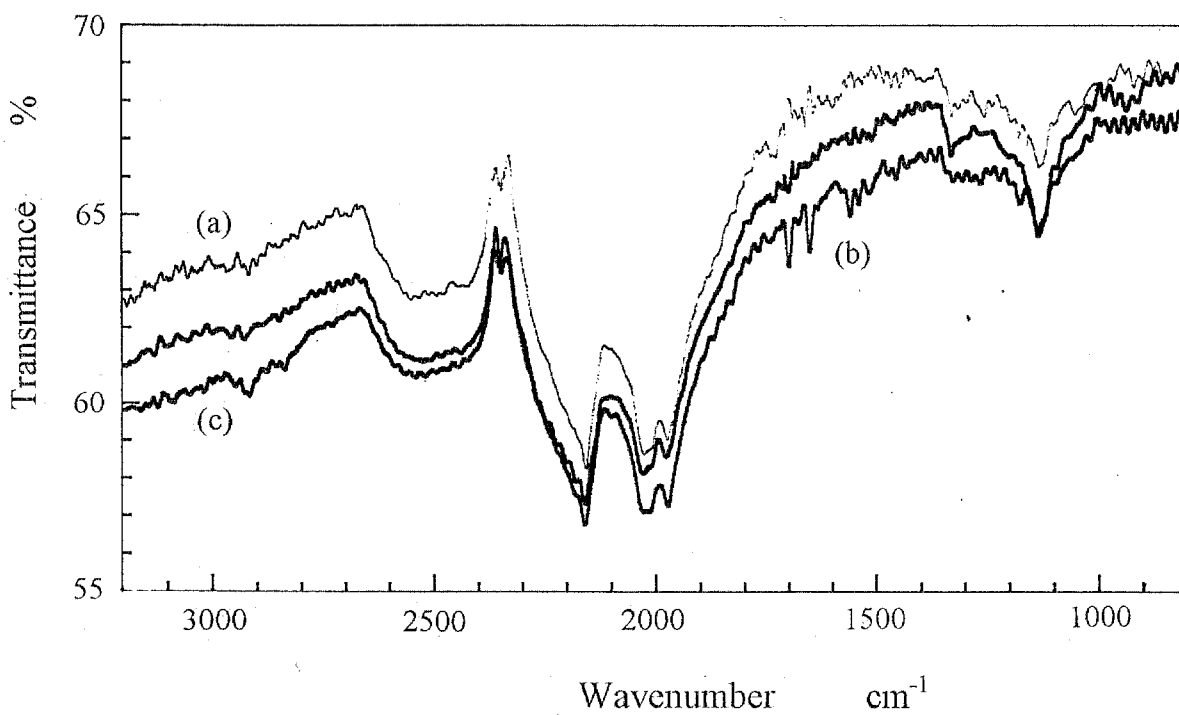


Fig. 8.7 Infrared absorption spectra of polished diamond thin plates synthesized at methane concentration of 0.6% on lapped molybdenum substrates with (a) 0-1 μm , (b) 12-20 μm and (c) 44-53 μm diamond powder

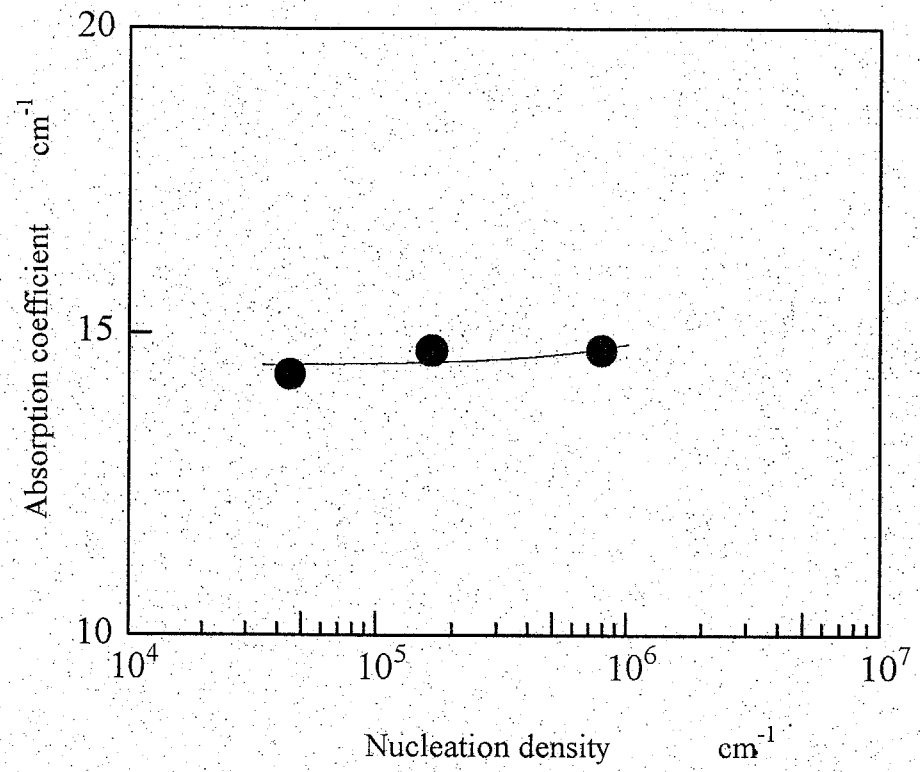


Fig. 8.8 Absorption coefficient of polished diamond thin plates

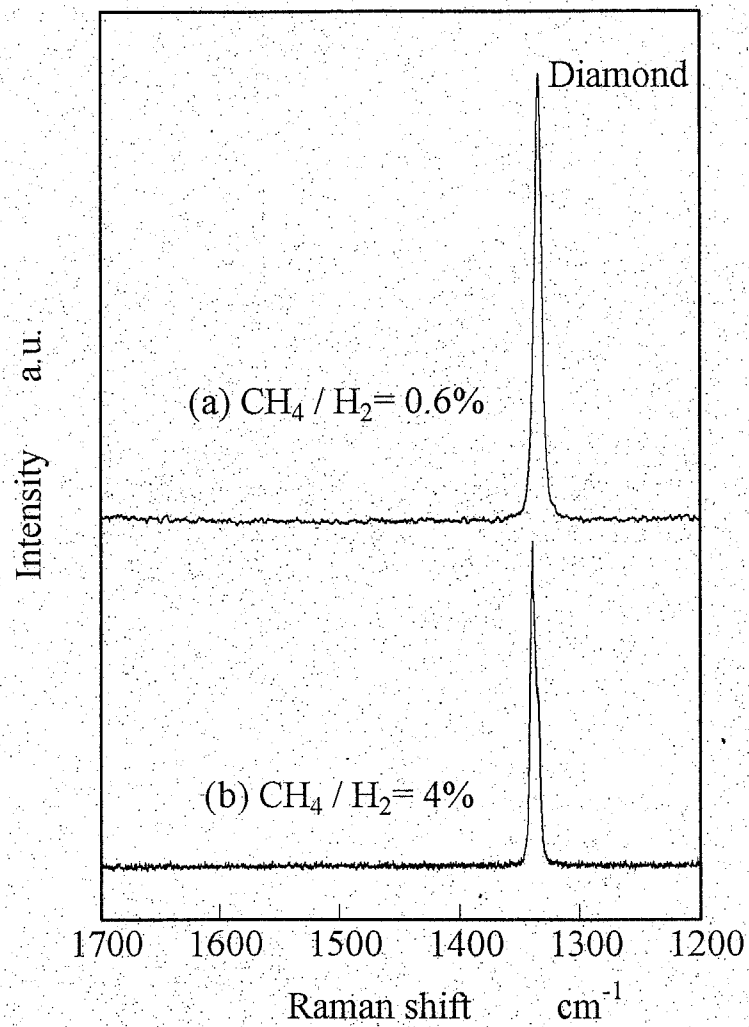


Fig. 8.9 Raman spectra of diamond thin plates synthesized at methane concentrations of (a) 0.6% and (b) 4%.

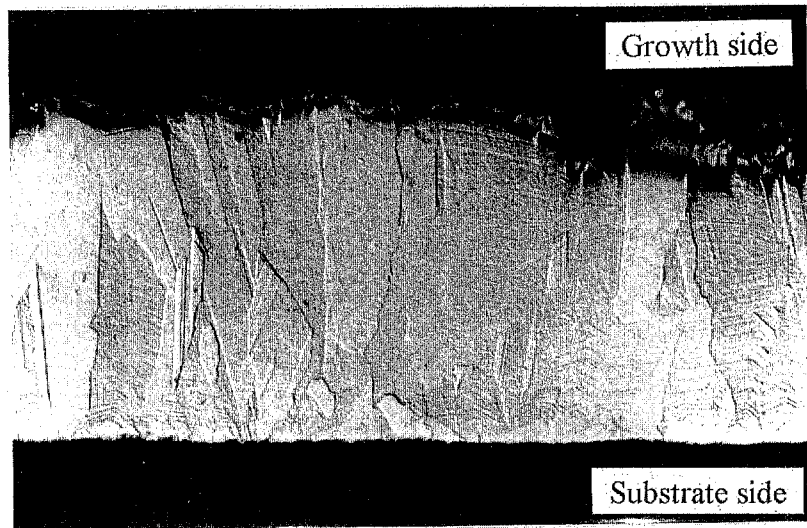
るとどまり、ダイヤモンド以外の炭素成分がわずかにでも存在するか否かについては知ることはできない。

図 8.1, 8.2 および 8.7 に示した赤外分光分析からは、特定の波長域での吸収スペクトルから水素や窒素原子などの微量不純物の存在を容易に知ることができる。しかし、メタン濃度の高い条件で得られた CVD ダイヤモンド薄板がなぜ黒色かという、すべての波長域にわたる光透過性の高低を決める要因について検討することは難しい。そして、赤外分光分析の手段では、不純物の存在の空間的な分布を知ることは容易でない。

一方、ダイヤモンド薄板の光透過性を評価する上で、結晶成長を把握することは重要である。この結晶成長の状態を明らかにするには、ダイヤモンド薄板の成長面観察とともに、断面の結晶組織を観察することが有効である。結晶組織を露出させるには、断面を研磨した後エッチングを施す方法がある。不純物や欠陥を多く含む領域はエッチングが速く進行するため、組織の観察より結晶成長の状態を考察できるとともに不純物や欠陥の分布状態を知ることができると考えられる。

そこで、異なるメタン濃度で合成された光透過性の異なるダイヤモンド薄板の結晶の成長状態を、断面の結晶組織より観察した。試料として、12~20 μm のダイヤモンド粉でラッピングしたモリブデン基板上に、光透過性ダイヤモンド薄板の得られるメタン濃度 0.6%、および黒色のダイヤモンド薄板の得られるメタン濃度 4% で合成した 2 種類のダイヤモンド薄板を用いた。これらのダイヤモンド薄板を YAG レーザ照射により切断⁸⁾ した後、切断面を加熱鉄板で研磨する方法⁹⁾ で鏡面に仕上げた。次に、研磨面を 300 W のマイクロ波放電により 5.3 kPa の低圧下で生成した水素プラズマ中で 5 時間エッチングし、露出した断面組織を観察した。エッチング後のダイヤモンド薄板断面の光学顕微鏡写真を図 8.10 に示す。

メタン濃度 4% で合成されたダイヤモンド薄板には結晶粒間にわずかに空隙が存在していることがわかる。これは、ダイヤモンド薄板の切断、研磨中に粒が脱落することにより生じたものでなく、メタン濃度の高い合成条件では全体にわたって結晶の成長速度が高く、特に選択的に特定の結晶粒が急激に成長することから、成長途中で生じたものと考えられる。このような空隙の存在は、ダイヤモンド薄板内部での光の反射や散乱を引き起こすため、光透過性を低くする原因の一つである。一方、メタン濃度 0.6% で合成されたダイヤモンド薄板には空隙は観察されない。



(a) $\text{CH}_4 / \text{H}_2 = 0.6\%$



(b) $\text{CH}_4 / \text{H}_2 = 4\%$

Fig. 8.10 Optical microphotographs of the cross section of diamond thin plates

また、メタン濃度 4%で合成したダイヤモンド薄板の断面では、メタン濃度 0.6%で合成したダイヤモンド薄板より全体にわたって凹凸が大きく、エッチング速度が高い。欠陥や不純物を含む部分でエッチングが速く進むことや結晶面によってエッチング速度が異なることなどから、メタン濃度 4%で合成されたダイヤモンド薄板の方が欠陥や不純物を多く含むと考えられる。そして、エッチングは粒内でも進行しており、欠陥や不純物は粒界、粒内ともに存在するといえる。また、メタン濃度 4%で合成されたダイヤモンド薄板では、結晶面の違いによるエッチングの度合いも大きく異なっている。

次に、断面組織の模様からそれぞれのダイヤモンド薄板の成長状態について検討する。メタン濃度 0.6%で合成されたダイヤモンド薄板の断面組織の基板面側付近の拡大写真を図 8.11 に示す。このダイヤモンド薄板のひとつの結晶粒内の組織は、線状の細かいエッチング痕からなることがわかる。そして、このエッチング痕は粒界部でも連続して層を成し、しま状に 2 μm から 10 μm の間隔で現れている。この組織から、核が発生した後、結晶がその大きさを増しながら重なり合い、基板垂直方向の上方に向かって層状に結晶が成長している様子が観察される。この写真から求められる核発生密度は 7×10^5 個/ cm^2 程度であり、図 3 から求めた結果とほぼ等しい。

そして、図 8.12 に示した成長面側からみた結晶粒表面の電子顕微鏡写真から、結晶粒表面には(111)の微小なステップ成長のみられる平坦面とともに、約 10 μm の大きさをもつ段差が存在することがわかる。しま模様の間隔とこの段差の大きさとを対比すると、断面組織に明りように観察されるしま模様は、約 10 μm の段差を構成する平坦面によって生ずるものといえ、成長過程での気相と固相との界面である成長界面に平行であることがわかる。

成長界面に平行なしま模様は、高温高圧合成の単結晶ダイヤモンド¹⁰⁾やメタン濃度を周期的に変化させて合成した CVD ダイヤモンド¹¹⁾にも観察されることが報告されている。筆者らも合成中に基板温度を変化させた場合、ダイヤモンド薄板断面のその時刻に対応する位置で明りようなエッチング痕が生じることを確認しており、しま模様は成長条件の変化により生ずるといえ、不純物や欠陥を含みながらステップが進行して結晶が成長したことを示すと考えられる。しま模様の間隔が一定していないことから、設定した合成条件が一定でも成長界面での環境が不規則に変動していることを示しているが、合成時にどの因子が変化したかについては明らかでない。

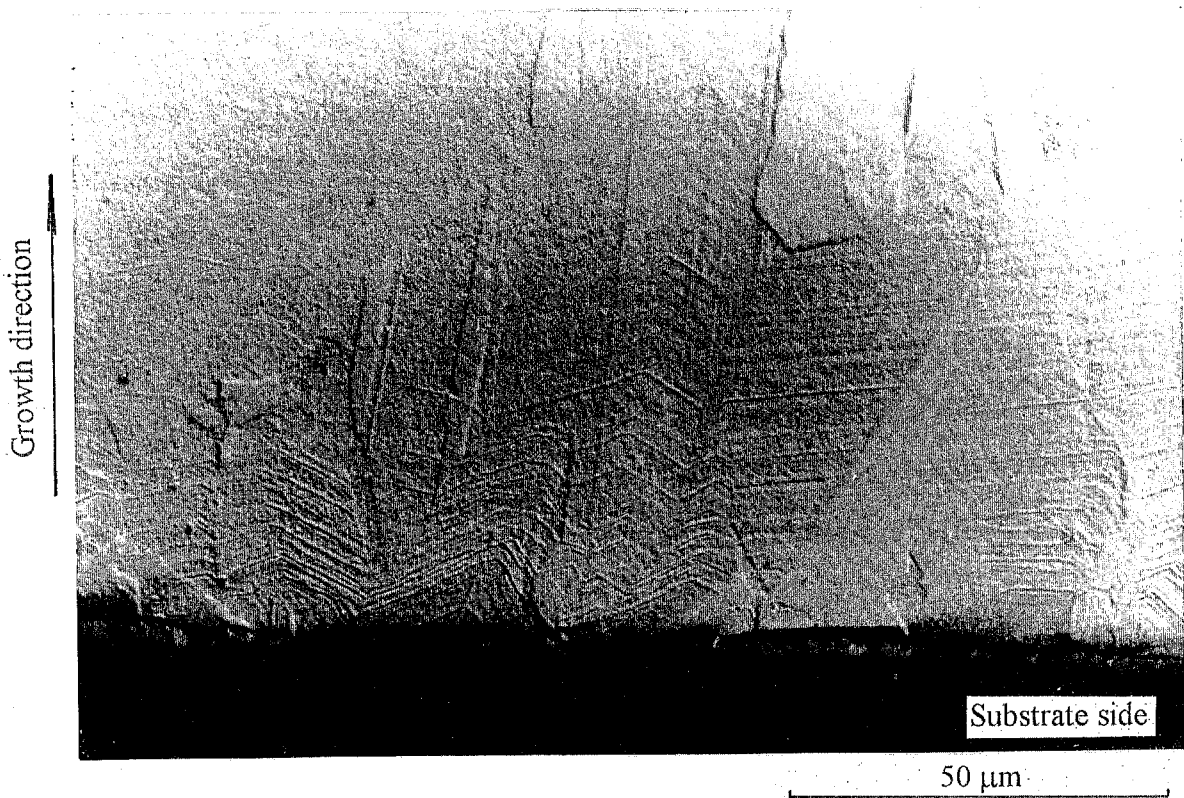


Fig. 8.11 Optical micrograph of the etched cross section of diamond thin plates synthesized at methane concentration of 0.6%

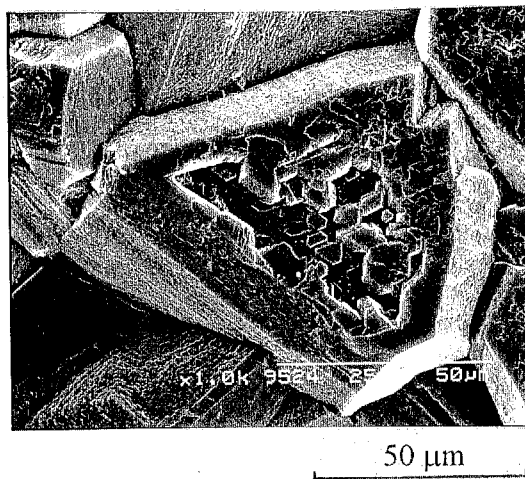


Fig. 8.12 Growth surface of a diamond thin plate synthesized at methane concentration of 0.6%

一方、図 8.10 よりメタン濃度 4%で合成されたダイヤモンド薄板でも、ひとつの結晶粒内の組織は線状の細かいエッチング痕からなることがわかる。図 8.13 に、このダイヤモンド薄板の結晶粒表面の SEM 観察写真を示す。(100)および(111)の平坦面とともにステップ成長が観察され、このダイヤモンド薄板の線状のエッチング痕も、これら平坦面の段差が現れたものと考えられる。そして、線状のエッチング痕が現れる部分は、不純物や欠陥を含みながらステップが進行して結晶が成長したといえる。しかし、この線状のエッチング痕は、部分的には層を成しているが、全体的にみるとその傾きは不規則でかつ連続的でないことから、ひとつの結晶の成長状態が安定していないことがわかる。これは、メタン濃度が高い条件ではラジカルやイオンなどの濃度が高くなり、ある結晶面上にそれとは結晶方位の異なった核が新たに生成しやすく、各々の結晶が持続して成長しにくいためと考えられる。

以上のことから、メタン濃度 0.6%および 4%で合成された光透過性の異なるダイヤモンド薄板の結晶成長の状態を模式図で表現すると図 8.14 に示すようになる。図中、不純物や欠陥を多く含むエッチングの度合いの大きい粒界および成長界面を太線で表した。メタン濃度 0.6%で合成されたダイヤモンド薄板では、成長界面は一定の傾きを保ち、結晶性の良い結晶がステップ成長する。しかし、不規則な間隔で、欠陥や不純物を他の部分より多く含みながらステップ成長する平坦面が存在する。一方、メタン濃度 4%で合成されたダイヤモンド薄板では、多くの成長過程で欠陥や不純物を取り込みながらステップ成長する。ステップ成長の向きは全体に不規則であり、粒界部は特に欠陥や不純物を多く含む。

以上、メタン濃度 0.6 および 4%で合成された光透過性の異なるダイヤモンド薄板の断面組織を観察した結果から、メタン濃度 0.6%で合成された光透過性に優れるダイヤモンド薄板は、メタン濃度 4%で合成された黒色のダイヤモンド薄板と比較してステップ間の境界に欠陥や不純物を含む割合が少ないといえ、また結晶のステップ成長が安定して持続する点で、結晶性に優れることがわかる。

8.5 ま と め

アーク放電プラズマジェット CVD 法により、高い光透過性を有するダイヤモンド薄板を作製するための合成条件を検討し、得られるダイヤモンド薄板の断面組織を観

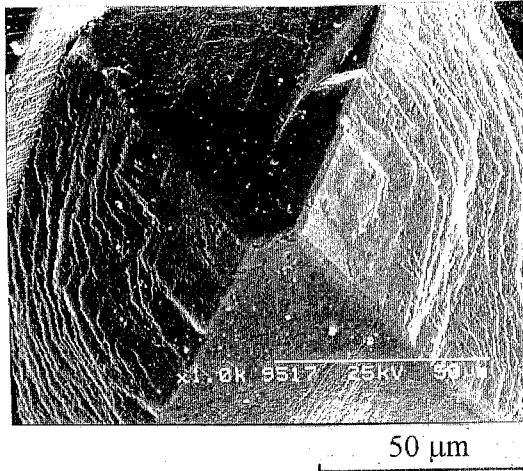
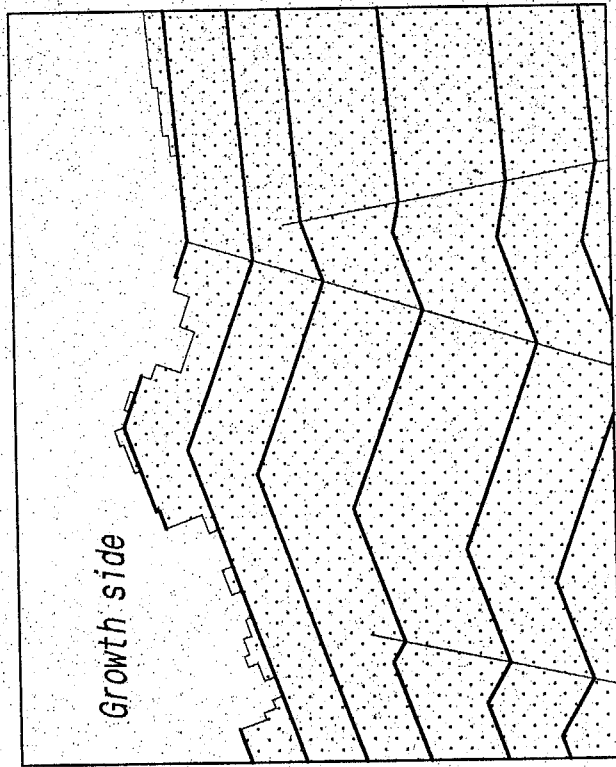
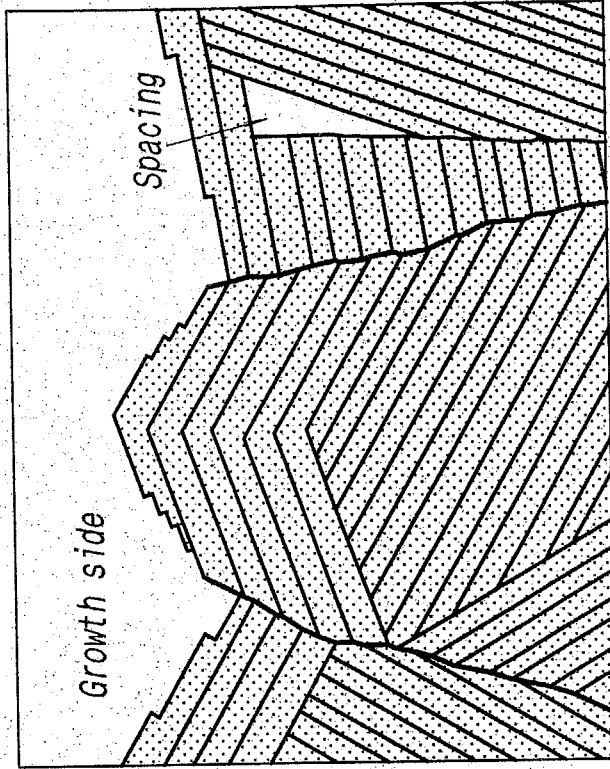


Fig. 8.13 Growth surface of a diamond thin plate synthesized at methane concentration of 4%.



(a) $\text{CH}_4 / \text{H}_2 = 0.6\%$



(b) $\text{CH}_4 / \text{H}_2 = 4\%$

Fig. 8.14 Schematic diagrams of the growth model of diamond thin plates synthesized at methane concentrations of (a) 0.6% and (b) 4%

察して結晶の成長状態を調べた。その結果を以下に示す。

- 1) メタン濃度を0.6%と低くして合成速度を10 $\mu\text{m/h}$ 程度にすることにより、光透過性に優れるダイヤモンド薄板が得られる。
- 2) ダイヤモンドの成長初期では、核発生密度に依存して結晶成長するが、それ以降の成長では核発生密度によらずメタン濃度に依存して成長する。
- 3) ダイヤモンド薄板断面組織の観察より、光透過性に優れるダイヤモンド薄板は、欠陥や不純物が少なく結晶成長に乱れが少ないことを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) J. E. Field, ed.: The Properties of Diamond; Academic Press, London, (1979).
- 2) R. L. Woodin, L. K. Bigelow and G. L. Cann : Synthesis of Large Area Diamond Films by a Low Pressure DC Plasma Jet, First International Conference on the Application of Diamond Films and Related Materials, (1991) 439.
- 3) 田辺敬一郎, 藤森直治: ダイヤモンド単体振動板, ニューダイヤモンド, 6, 4 (1990) 26.
- 4) G. Lu, K. J. Gray, E. F. Borchelt and L. K. Bigelow : Free-standing White Diamond for Thermal and Optical Applications, Diamond and Related Materials, 2 (1993) 1064.
- 5) 竹内貞雄, 村川正夫: 常圧チャンバーフレーム法で合成したダイヤモンド膜の特性評価, 1992年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 353, (1992).
- 6) C. Hata, M. Kamo and Y. Sato : Texture of Vapor Deposited Diamond Films as Revealed by Plasma Etching, in *Science and Technology of New Diamond*, ed. by S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshikawa, KTK Scientific Publishers / Terra Scientific Publishing Company, (1990).
- 7) A. Ono, T. Baba, H. Funamoto and A. Nishikawa : Thermal Conductivity of Diamond Films Synthesized by Microwave Plasma CVD, Jpn. J. Appl. Phys., 25, 10 (1986) L808.
- 8) 手塚信一, 吉川昌範: YAGレーザー照射による気相合成ダイヤモンド薄板の加工, 精密工学会誌, 56, 12 (1990) 2255.
- 9) 楊 政峰, 戸倉 和, 吉川昌範: 熱化学反応を利用した膜状ダイヤモンド研磨機の試作およびその性能, 精密工学会誌, 55, 1 (1989) 77.

- 10) H. Kanda, T. Ohsawa and O. Fukunaga : Effect of Solvent Metals upon the Morphology of Synthetic Diamonds, J. Crystal Growth, 94 (1989) 115.
- 11) N. Ohtake and M. Yoshikawa : Nucleation Effects and Characteristics of Diamond Film Grown by Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition, Thin Solid Films, 212 (1992) 112.

第9章

結 論

高速にダイヤモンドを合成できるアーク放電プラズマジェット CVD 法に着目し、結晶性や機械的・光学的特性などに優れたダイヤモンドを大面積にかつ均一に高速合成する手法を提案、開発することを目的として、同法によるダイヤモンド合成装置を試作してその性能評価を行い、以下の結論を得た。

- 1) 長時間安定なプラズマジェットを生成するため、電極を各プラズマトーチに分離するとともに陽極を分割する方法を考案し、同法が有効であることを明らかにした。
- 2) 大口径のプラズマジェットを生成してダイヤモンド合成面積拡大を拡大するため、プラズマトーチを移動させて電極位置を変化させる方法を考案し、プラズマジェット径方向の放電距離を増加させることが有効であることを明らかにした。そして、この方法によりダイヤモンドの合成面積とともに合成速度が増加することを示した。
- 3) 膜厚および粒径が均一で、結晶面の配向の変化が小さく均質な結晶性を有するダイヤモンド膜を合成するため、磁場でプラズマジェットを調整する方法を提案し、プラズマジェット軸方向に磁場を印加することが有効であることを明らかにした。
- 4) 合成面積を増加させ、均等な形状のダイヤモンド膜を合成するには、雰囲気圧力を低くすることが有効であることを示した。
- 5) 粒径、膜厚および膜質の分布を均等化するには、基板全面がプラズマで覆われる範囲内で基板中心軸をプラズマジェット軸から偏心、回転させることが有効であることを示した。
- 6) 高効率でダイヤモンドを合成するには、雰囲気圧力およびメタン濃度を最適化することが必要であることを示し、試作した 1 陰極-3 陽極アーク放電プラズマジェット CVD 装置では雰囲気圧力 6.7 kPa で合成速度が最大となるとともに、メタン濃度が 2% のとき 16% という高い割合でメタン中の炭素がダイヤモンドに転

換された。

- 7) 機械的強度に優れるダイヤモンド薄板を得るには、粒径の小さい結晶からなる気相合成ダイヤモンドを合成することが有効であることを示し、試作した1陰極-3陽極アーク放電プラズマジェットCVD装置では曲げ強さが0.5~0.8 GPaのダイヤモンド薄板が得られた。
- 8) 光透過性に優れたダイヤモンド薄板を得るには、メタン濃度を低くして合成することが有効であることを示し、試作した1陰極-3陽極アーク放電プラズマジェットCVD装置では波長10 μm で透過率約68%のダイヤモンド薄板が得られた。

謝 辞

本論文は、著者が1991年4月から1996年10月にかけて行った研究の成果をまとめたものです。この研究の遂行過程において、東京工業大学・吉川昌範教授から終始懇切なるご指導、貴重なご助言を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。そして、本論文をまとめるにあたって、東京工業大学・福長 脩教授、小林 彬教授、岡崎 健教授および戸倉 和教授より貴重なご教示、ご指摘をいただきました。厚くお礼申し上げます。

合成装置の製作や試料の分析にあたり、さまざまな便宜をはかっていただくとともに有益なご助言を賜りました住友電気工業(株)・藤森直治氏、池ヶ谷明彦氏、高橋利也氏に深く感謝いたします。さらに、貴重な試料を提供いただきました(株)不二越・神田一隆氏、東京ガス(株)・山下 敏氏にお礼申し上げます。

また、日頃より有益なるご援助、ご助力いただきました東京工業大学・大竹尚登助教授、白松 修氏、山本英夫氏、佐野俊雄氏に感謝いたします。そして、本研究遂行時、東京工業大学工学部機械工学科・機械工学専攻の学生でありました内田孝宏、清水理能、大槻 豊、横塚智人、星野浩之、津守秀彦、鴛海達也諸氏からは、共同研究者として多大なるご協力をいただきました。心から感謝の意を表します。

最後に、研究に専念させてくれました妻照代に深く感謝します。

1997年 春