

ダイヤモンド気相合成における水素 および炭素源の分解に関する研究

北海道大学 工学部 * 中村好伸 高橋啓 山本正興 池田正幸

1. はじめに

種々の応用・製品開発を目指して、より簡単に、より高速にダイヤモンド合成のできる気相法の開発・研究が行われてきた。現在はダイヤモンド結晶の高品位化を目指して、合成機構の基礎的研究が行われている。本報では熱フィラメント法による、気相合成における炭素原子、水素原子の役割を検討するために、メタンガスの熱分解のシミュレーションを行い、それを基に成長速度の計算を行った。

2. ダイヤモンド気相合成における水素原子、炭素原子の役割

ダイヤモンド気相合成においては、メチル・ラジカルが大きな役割を果たしている¹⁾、と考えられてきた。しかし従来のメチル・ラジカル説には、次の矛盾点を含んでいる。①フィラメント温度2300Kで気相分解反応をさせた場合、メタン分子から水素原子を1個離脱できるにすぎないのに、基板温度1000Kで水素原子を3個も離脱すると考えられている²⁾。②メチル・ラジカルは、基板上で sp^3 構造を保ちながら、ダイヤモンド結晶の成長を行う²⁾、と考えられているが、メチル・ラジカルは、グラファイトに類似構造の sp^2 構造³⁾である。③ sp^3 構造を持つメチル・ラジカルが、ダイヤモンド結晶成長に関与しているのであれば、メチル基がダイヤモンド表面で共有結合している可能性があるが、実際にはダイヤモンド表面で水素が検出されている⁴⁾。以上の理由から、メチル・ラジカルがダイヤモンド結晶を成長させる、という考えには無理が多い。ただし、グラファイトを水素原子でエッチングした際、メタンが最終生成物で、メタンになる直前の中間生成物としてメチル・ラジカルの存在が確認されている⁵⁾。

また、高温での気相分解反応において、ダイヤモンド結晶を成長させる活性種の大部分が炭素原子⁶⁾である、という考えもある。水素原子は共析するグラファイトを除去すると考えられている。また気相合成されたダイヤモンドの表面が、水素と共有結合していることから、ダイヤモンド表面における炭素の二重結合を水素原子が防止している⁷⁾⁸⁾と考えられている。そこで気相分解過程における水素原子、炭素原子の分圧を推定する必要がある。

3. 水素原子、炭素原子の分圧の計算および結晶成長速度のシミュレーション

3.1 水素原子分圧

ダイヤモンド結晶成長では水素原子の存在が重要である。一定の圧力下、均一温度状態で $H_2 \leftrightarrow 2H$ の反応が起こるとして、Hと H_2 の分圧を計算で求めた。

質量作用の法則より

$$Kp = \frac{(P_H)^2}{P_{H_2}} \quad \dots (1)$$

ここで P_H は、水素原子分圧、 P_{H_2} は水素分子分圧、 Kp は化学平衡定数である。この Kp を表1⁹⁾に文献値として示す。

分圧の法則より

$$P = P_H + P_{H_2} \quad \dots (2)$$

ここで P は全圧力である。

(1)と(2)より、次式を得る。

$$P_H = \frac{-Kp + \sqrt{(Kp)^2 + 4KpP}}{2}$$

$$P_{H_2} = P - P_H$$

P_H 、 P_{H_2} の計算結果を図1に示す。

3.2 炭素原子分圧

Kp が文献に与えられていない場合、以下の式⁹⁾から計算して求めた。なお計算に必要な298Kにおける標準生成エンタルピー ΔH 、標準ギブス・エネルギー ΔG は表2⁹⁾で与えられている。

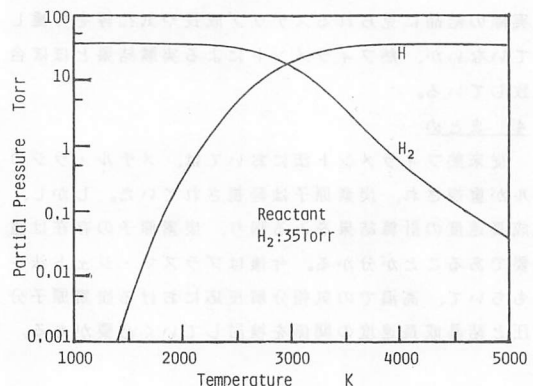


図1 水素原子分圧と水素分子分圧の計算結果

$$R T \ln (K p) = -\Delta G \quad \dots (3)$$

$$K p(T) = K p(298K) \times \exp \left\{ \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right\} \quad \dots (4)$$

ΔG : 標準ギブス・エネルギー

R: 気体定数

ΔH : 標準生成エンタルピー

T: 絶対温度

同式を用いて水素のKpを計算すると、表1に示すように文献値と幅広い温度域において、文献値と1桁以内で一致をしている。式(3)と(4)および質量作用の法則の式と分圧の法則の式を用いて、表2に示す各種気体の、各温度における分圧を計算した。ただし表2に出てないC₂Hに関しては、Nernstの近似式⁹⁾を使用した。この結果をまとめて図2に示す。

図2から以下のことがわかる。①3000K以上では、炭素原子分圧は温度とともに上昇する。②3000K以下では、主生成物がアセチレンになる。③メチル・ラジカルは1700Kくらいで最高分圧となり、高温になるに従い減少する。④水素原子は、1500K以上で温度の上昇に伴い増加する。

3.3 結晶成長速度

炭素原子がダイヤモンド結晶成長に関与しているのであれば、結晶表面に到達した炭素原子がそのまま(100)面の結晶に組み込まれるモデルから、成長速度を計算することができる。成長速度は次の式¹⁰⁾で与えられる。

$$v = \frac{P}{\sqrt{(2\pi m k T)}} \cdot \frac{S}{N_1} \cdot \frac{L}{N_2}$$

P: 炭素原子分圧 m: 炭素原子質量

S: (100)面の面積 N₁: (100)面の原子数 L: 格子間距離 N₂: 格子間の原子数

この式を用いて、メタンの初期圧を

0.35Torrとして成長速度を計算したのが表3である。実際の結晶に見られるステップ成長や気孔等を考慮していないが、熱フィラメントによる実験結果とほぼ合致している。

4. まとめ

従来熱フィラメント法においては、メチル・ラジカルが重視され、炭素原子は軽視されていた。しかし、成長速度の計算結果をみる限り、炭素原子の存在は重要であることが分かる。今後はプラズマ・ジェット法をもちいて、高温での気相分解反応における炭素原子分圧と結晶成長速度の関係を検討していく必要がある。

表1 水素の化学平衡定数

温度	文献値 ⁹⁾	計算値
T[K]	Kp[atm]	
298	1.6X10 ⁻⁷¹	5.6X10 ⁻⁷²
400	3.8X10 ⁻⁵²	1.7X10 ⁻⁵²
600	3.6X10 ⁻³³	1.5X10 ⁻³³
800	1.2X10 ⁻²³	4.9X10 ⁻²⁴
1000	7.0X10 ⁻¹⁸	2.4X10 ⁻¹⁸
1200	5.05X10 ⁻¹⁴	1.52X10 ⁻¹⁴
1400	2.96X10 ⁻¹¹	7.80X10 ⁻¹²
1600	3.59X10 ⁻⁹	8.41X10 ⁻¹⁰
1800	1.52X10 ⁻⁷	3.21X10 ⁻⁸
2000	3.10X10 ⁻⁶	5.91X10 ⁻⁷
2200	3.66X10 ⁻⁵	6.40X10 ⁻⁶
2400	2.89X10 ⁻⁴	4.67X10 ⁻⁵
3000	2.78X10 ⁻²	3.69X10 ⁻³
4000	2.768	2.91X10 ⁻¹
5000	44.66	4.005

表2 標準生成エンタルピー ΔH
標準Gibbsエネルギー ΔG

物質	ΔH kJ/mol	ΔG kJ/mol
H	217.97	203.26
H ₂	0	0
C	716.68	671.29
C ₂	834	573
CH	594	559
CH ₂	385	368
CH ₃	142	147
CH ₄	-74.5	-50.4
C ₂ H	510	
C ₂ H ₂	226.73	209.20

表3 成長速度

温度 K	計算 $\mu\text{m/h}$	実測
2200	0.25	0.67
2300	0.91	0.71
2400	3.00	0.75

備考: 水素35Torr、メタン初期圧0.35 Torr、実測では基板温度1100K、温度はフィラメント温度である。

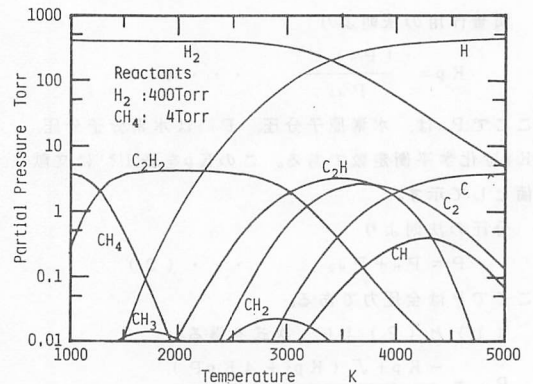


図2 気体温度に対する各種気体の分圧

参考文献 1) B.V.Spitsyn et al.: J. Cryst. Growth, 52, 219 (1981), 2) 広瀬ら: 応用物理, 56, 2 (1987), 3) 栗田: 電子スピ
ン共鳴入門 p37, 4) A.V.Hamza et al.: Surface Science 206 (1988), 5) W.L.Hsu J. Vac. Sci. Technol. A6 (3), May/Ju
n (1988), 6) 越野ら: 電子材料, 1月号 (1988), 7) 犬塚直夫ら: '89 先端科学・技術開発年鑑 p245, 8) F.G.Celii: Appl. Ph
ys. Lett. 54 (11) (1989), 9) 日本化学会: 化学便覧基礎編 p987, 10) 金原ら: 薄膜 p3