

北海道大学 工学部 °三上強 中村好伸 山本正興 池田正幸

1. はじめに

近年、気相からのダイヤモンド合成により膜状のダイヤモンドが得られるようになり、そのいろいろな分野への利用の期待が高まっている。気相法には、反応ガスを分解するために使用する熱源の違いにより幾つもの方法があり、それぞれ異なった特徴を持っている。本報では、高温の熱源としてDCアークプラズマを使用したプラズマジェット法により、ダイヤモンド合成を試み、主に析出物の評価と基板上的分布のしかたについて検討した。

2. 実験装置および方法

図1は、プラズマジェット装置の概略である。基板下部5mmに設置したプラズマジェットは、ノズル部（正電極を兼ねる）に銅、棒状の負電極にタングステンを使用した。基板には銅の圧延板（厚さ3mm）を用いた。銅基板の両面にはアルミナ砥粒（ $0.3\mu\text{m}$ ）によるバフ研磨を施し、鏡面に仕上げた。基板は裏面から冷却するために上部の水冷基板ホルダーに固定した。反応室は大気圧で、自然排気とした。

反応室内にアルゴンガスを充満させた後、アルゴンガスをノズルから適量流しながら放電を開始する。反応ガスの導入はAr、 H_2 、 CH_4 の順に所定の流量に調節し、反応を行わせる。電源は定電流装置を使用し、放電電圧は電極間距離で調整した。表1に生成条件を示す。

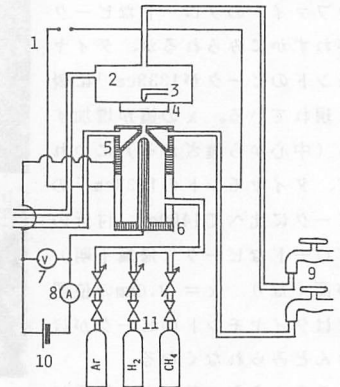
評価方法には、SEM、X線回折、およびラマン分光分析を用いた。

3. 実験結果および考察

図2に、合成した析出物の典型的なX線回折チャートを示す。入射X線にはCo-K α 線を用いた。基板に使用したCuのピークが強く現れているが、それ以外に52度と91度付近にはっきりとしたピークが現れている。これは、ダイヤモンドの(111)面と(220)面の回折ピークの計算値51.7度と90.7度によく一致し、析出物がダイヤモンドであることを確認した。

図3に本装置により生成する典型的な膜状ダイヤモンドの低倍率のSEM像を示す。図より、膜を構成するダイヤモンド粒子の大きさの不均一さと、膜の不連続な様子がうかがえる。粒子の大きさが大きいところはプラズマジェットの中心部があたっていたところであり、ジェットの外側へゆくほど粒径は小さくなっている。粒径の変化が同心円状になっていないのは、基板に対してジェットが垂直にはあたっていないからで、ジェットガスの流れる方向はダイヤモンドの粒径が小さくなって行く方向と一致する。膜の不連続部分では、膜が基板と離れていることが観察される。膜の剝離は、反応中または反応後の基板温度の変化に伴う基板と膜の間の熱応力によって発生したものと推察される。

図4は、基板上の各位置における析出物の形態を示すSEM像である。xはジェットの中心があたっていた位置からの距離を表す。図より、xと共に粒径が変化すると同時に、形状が変化していることがわかる。中心付近では粒子の形状は多面体であり、中心から遠ざかるにつれて粒子は丸みを帯びて球状になり、また、粒子間に微細な粒子がみられるようになる。



1 Reaction chamber 7 Voltage meter
2 Substrate holder 8 Current meter
3 Thermo couple 9 Cooling water
4 Substrate 10 D.C. power supply
5 Anode 11 Reactant gas
6 Cathode

図1 プラズマジェット装置概略図

表1 生成条件

反応ガス	メタン、水素
放電安定化ガス	アルゴン
アルゴン流量	9 l/min
水素流量	6 l/min
CH_4/H_2 比	0.5~2.0 vol%
ガス圧力	760 Torr
放電電流	20 A
放電電圧	40~80 V
基板-ノズル間距離	5 mm
反応時間	15 min

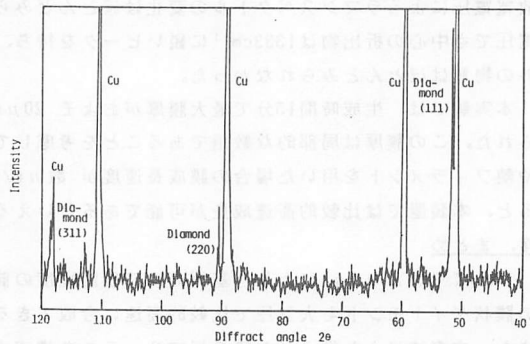


図2 X線回折チャート

基板上で連続的なダイヤモンド膜を形成している部分を選び、その膜を構成する粒子の粒径と、距離 x との関係を図5に示す。図より、ダイヤモンドが膜状に析出するときは、中心からの距離と粒径の関係はグラフ上で直線になることがわかった。この理由として、ジェット中の水素原子や炭素原子などの活性種の分布、基板表面の温度分布など様々なものが考えられるが、詳細は明かではない。

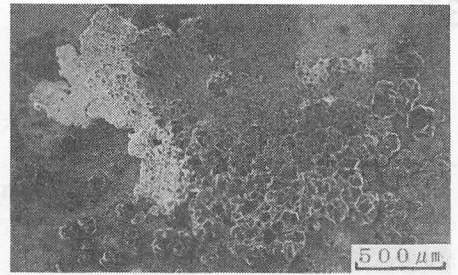


図3 SEM像 (膜状ダイヤモンド)

CH₄/H₂ 1.0 vol%
Voltage 60 V

図6に、基板上の各位置におけるラマンスペクトルを示す。

中心部では1500~1600cm⁻¹のグラファイトのブロードなピークがわずかにみられるが、ダイヤモンドのピークが1333cm⁻¹に鋭く現れている。 x の値が増加する(中心から遠ざかる)につれて、ダイヤモンドの1333cm⁻¹のピークに比べて1400cm⁻¹付近のブロードなピーク(帰属不明)が高くなり、 $x = 2.0$ mmの位置ではダイヤモンドのピークがほとんどみられなくなる。

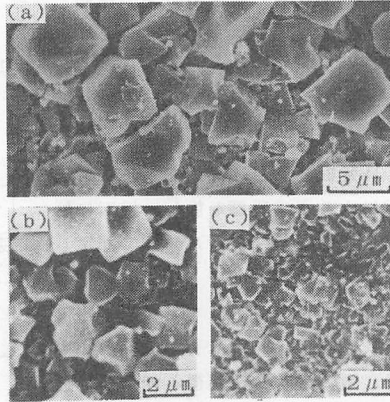


図4 SEM像 (位置による変化)

(a) $x = 0$ mm
(b) $x = 1.0$ mm
(c) $x = 2.0$ mm
CH₄/H₂ 0.5 vol%
Voltage 60 V

このような、基板上の位置による粒子の形状やラマンスペクトルの変化は、中心部における析出物はほとんどがダイヤモンドであり、中心から離れるにつれて非ダイヤモンド炭素成分が多くなっていることを示している。したがって、非ダイヤモンド炭素成分を除去する役割を果たすと言われている水素原子が、ジェット中心部では十分であるが周辺部では不足しているものと考えられる。

放電電圧が比較的高い(80V, 1600W)ときは基板の中心部には岩石状のダイヤモンドの多結晶体が析出し、放電電圧が比較的低い(50V, 1000W)ときは、基板の中心部だけにダイヤモンド粒子がまばらに析出する傾向がある。ダイヤモンドが中心部から周辺部にかけてほぼ膜状に析出するのは、放電電圧が60~70V(1200~1400W)のときであった。放電電圧によるラマンスペクトルの変化はほとんどみられず、どの放電電圧でも中心の析出物は1333cm⁻¹に鋭いピークを持ち、ダイヤモンド以外の物質はほとんどみられなかった。

本実験では、生成時間15分で最大膜厚がおおよそ20μmという結果が得られた。この膜厚は局部的な数値であることを考慮しても、グロー放電や熱フィラメントを用いた場合の膜成長速度が数μm/hであるのと比べると、本装置では比較的高速成長が可能であるといえる。

4. まとめ

プラズマジェット法により、基板のパフ研磨程度の前処理で、多結晶の膜状ダイヤモンドを大気圧で比較的高速に合成できることを確認した。また、本方法により得られた膜の組成や、それを構成するダイヤモンド粒子の粒径は、プラズマジェットの位置と密接な関係があることが分かった。

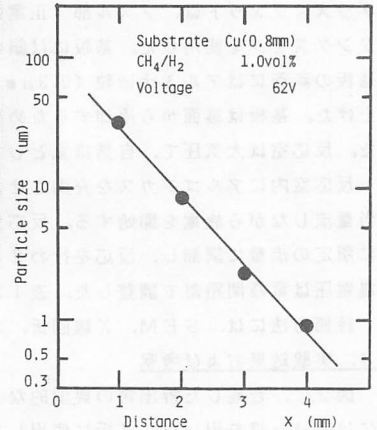


図5 中心からの距離と粒径の関係

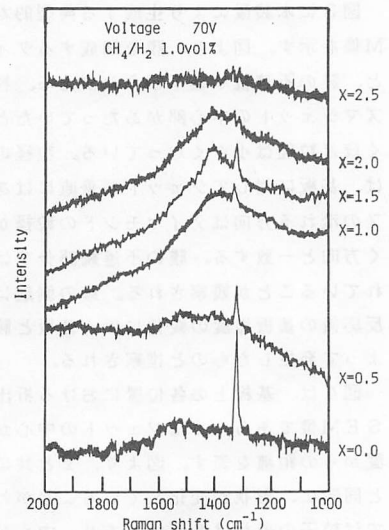


図6 ラマンスペクトル (位置による変化)