

熱プラズマプロセスによるダイヤモンドの合成

平原徹也*・角南 享**・福政 修***・崎山智司***
内藤裕志***・大崎 堅***

The Synthesis of Diamond in Thermal Plasma Processing under Low Pressure

Tetsuya HIRABARU, Tohru SUNAMI, Osamu FUKUMASA, Satoshi SAKIYAMA,
Hiroshi NAITOU and Katashi OSAKI

Abstract

In order to clarify the growth mechanism of diamond, we have studied experimentally on the influence of some key parameters (i.e. CH_4/H_2 ratio, the substrate temperature, the surface condition of the substrate etc.) to the synthesis of diamond by using the forced constricted type plasma jet generator. According to the present experimental results, it is confirmed that the arc discharge and the resultant plasma flow aren't affected by injecting H_2 and CH_4 gas, that diamond particles have been successfully synthesized on molybdenum substrate under pressure from atmospheric pressure to 100 Torr by selecting the experimental conditions, and that the most significant parameters on the synthesis of diamond are the CH_4/H_2 ratio and the substrate temperature.

1. はじめに

ダイヤモンドは高い硬度、熱伝導性を持ち、また優れた光学的特性、半導体特性を示すため多くの分野への応用が期待されるが、最近ダイヤモンドの低圧合成法が盛んに研究されている。例えば熱フィラメントCVD (Chemical Vapor Deposition) 法¹⁾、低温プラズマを用いた高周波プラズマCVD法²⁾、マイクロ波プラズマCVD法³⁾及び熱プラズマ法⁴⁻⁶⁾などが多く利用されている。このような手法で行なわれるダイヤモンド合成には、 CH_4/H_2 比、基板温度、基板の表面処理方法などが大きく関わっておりその依存性が検討されている^{7,8)}。しかし、高品質で均一な膜を再現性よく生成するにはまだ不十分であり、ダイヤモンド合成のメカニズムをより明確にすることが残された課題となってい

る。

ところで、ダイヤモンド合成を含めて材料プロセスに用いられるプラズマは熱平衡状態にある熱プラズマと非平衡状態にある低温プラズマに大きく二分される。熱プラズマを用いたプロセスでは高い反応率を有するものの、生成領域の面積化に問題を残している。また低温プラズマを用いたプロセスでは逆に面積にわたり均一なプロセッシングが行われ得るが、反応速度に問題がある。最近になって熱プラズマが単に熱源としてではなく、高温、高速、高活性の特性を利用して高融点材料の微粒化^{9,10)}、高温化学反応¹¹⁾、更に前述のごとくダイヤモンドの高速生成⁴⁻⁶⁾などのプロセッシングに応用されてきている。熱プラズマプロセスでの面積化や高品質化のためには、不純物の混入が少なく、プラズマジェットの影響に伴い高温領域が拡大する¹²⁾減圧下でのプロセッシングが求められる。

我々は熱プラズマプロセスに興味を持っているが、これまでに種々の動作状態でもアーク長を一定に保ち安定で高出力が得られる強制伸長型プラズマジェット発生器を用いたプロセッシング装置を開発し、その基礎

*大学院電気工学専攻

**電気工学科 (現 旭化成)

***電気電子工学科

特性¹³⁾、プラズマ溶射¹⁴⁾並びに高融点材料の超微粒子生成¹⁵⁾への応用などに関する研究を進めてきている。更にその一環として、大気圧下及び減圧下でのプラズマジェットによるダイヤモンド合成の研究に着手した¹⁶⁾。

ダイヤモンド合成に関する研究では、①いまだ明らかでないダイヤモンド合成のメカニズムの解明及び②プラズマジェットを用いて減圧下でプロセッシングを行なうことにより、熱プラズマとしての利点である高い反応率を維持したまま、低温プラズマの特徴であるプロセッシングの大容量化及び均一化の実現を目指している。今回は第一報として、容器内圧力、 CH_4/H_2 比、基板温度、基板処理の有無などの実験条件によるダイヤモンド合成への影響について検討した結果を報告する。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 実験装置

本研究で用いた実験装置を Fig. 1 に示す。プロセッシング装置は、強制伸張型プラズマジェット発生器、フィードリング(以下、FRと略す)、圧力容器からなる。

強制伸張型プラズマジェット発生器は先端を90度に削った棒陰極(2%Th-W, 5 mm ϕ)、ノズル陽極(銅製、内径5 mm ϕ 、軸長4.5mm)、及び絶縁収束ノズル(銅製、内径5 mm ϕ 、軸長6 mm)からなり、それぞれ水冷されている。アークは棒陰極とノズル陽極間に点弧される。電極間には厚さ0.5mmのチッ化ホウ素板によって両電極と電氣的に絶縁された絶縁収束ノズルが設けられ、アーク長を一定に保ち、かつ作動ガス(Ar)による熱的ピンチ効果や器壁による強い集束が得られるようにしてある。ゆえに本実験装置は種々の動作条件に対しても安定で高出力を有するプラズマジェットを発生させる。

また、FR(銅製、内径5 mm ϕ 、軸長9.5mm)は材料ガス注入によるアークへの悪影響が起こらないように強制伸張型プラズマジェット発生器と圧力容器間に設置され、材料ガス送給口(1.4mm ϕ)をFR入口より3.5mm下流の位置にFR軸線に対して垂直かつ対称に2個設けている。

圧力容器(70mm ϕ ×500mm)はFRノズル出口に接続され、容器側面に観測窓(35mm×140mm)が設けられており、実験中のプラズマジェットの観測及びパイロメータによる基板温度の測定が可能になっている。また圧力容器内の圧力(P t)は真空ポンプ(排気速度618 l/min)とニードルバルブにより調整可能である。基板はモリブデン板(12mm ϕ 、厚さ0.3mm)を使い、水冷されたステンレス製基板ホルダー上に銀ペーストにより固定されている。この基板ホルダーは軸線方向に移動可能で、基板が常にプラズマジェットに垂直になるようにしてある。

2.2 実験方法及び実験条件

材料ガスとしては99.99%の CH_4 と99.9%の H_2 の混合ガスを用い、この混合ガスを前述のFRからプラズマジェット中に注入する。また生成物は、圧力容器軸線上に設けたステンレス製の基板ホルダー上面に固定されたモリブデン板(12mm ϕ 、厚さ0.3mm)に堆積する。この基板は、通常平均粒径20 μm の Al_2O_3 で30 min 間前処理されたものを用いた。堆積時間(t)は通常600secとし、基板温度(T)はパイロメータにより測定した。

実験条件は、P t = 760~100Torr、FR出口から基板上面までの軸線方向の距離(L)はP t = 760Torrの時は22.5~35mm、P t = 400Torrの時は35~40mm、P t = 100Torrの時は55~90mmの間を変化させた。また作動ガス(Ar)流量は20 l/min 一定、メタンガス

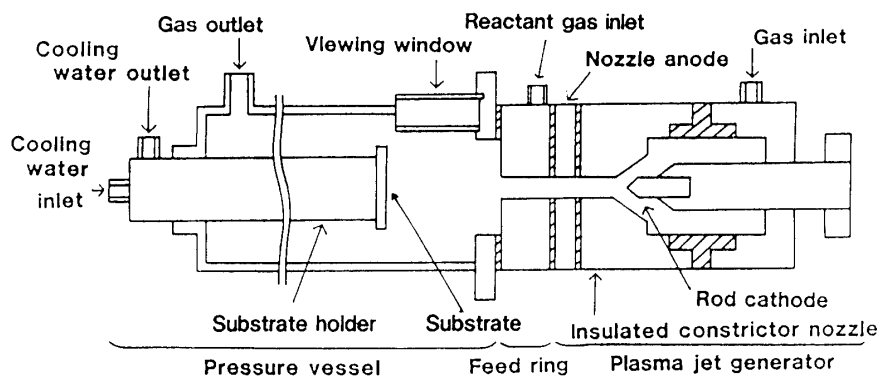


Fig. 1 Schematic view of plasma processing device.

流量は0.15~1.0 l/min, 水素ガス流量は5~20 l/minである。そしてプラズマプロセス中のプラズマジェット熱出力は、2.9~3.0kWの間に保った。

基板上の析出物の評価は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及びX線回折装置、一部のものについてはラマン分光装置によって行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 材料ガス注入による基礎特性への影響

アーク電圧対アーク電流の関係を Fig. 2, プラズマジェットの熱出力対アーク電流の関係を Fig. 3 に示す。ただしプラズマジェットの熱出力はアーク電圧とアーク電流の積で求まる電気的入力から陰極部, 絶縁収束部, 陽極部, それぞれの熱損失を引いたものである。容器圧力が760Torr, 100Torr いずれの時も H₂ ガスのみ及び C H₄ ガスと H₂ ガスとの混合ガスを注入しても, アーク電圧の変化は5%以内におさえられた。

このことより, 材料ガスの注入によりアークはそれ程影響を受けずに安定に保たれる。今回の実験に用いた水素ガスの最大流量は20 l/min でメタンガスの最大流量は1 l/min であるので, Fig. 2, Fig. 3 より明らかかなように本実験では安定したプロセッシングが可能である。

3.2 材料ガス注入によるプラズマジェット形状への影響

P t =760, 45Torr の時のプラズマジェット形状の写真を Fig. 4 に示す。また材料ガスを注入するとプラズマジェットが冷却され径方向に集束が起こった。次に容器内圧力を低下させていくと, プラズマジェットは径方向及び軸線方向に拡大していくことが分かった。そして減圧下では大気圧下に比べてプラズマジェット内の高温領域が拡大する¹²⁾。

このことより, 容器内圧力を減少させていくことによりプロセッシングの大容量化, 均一化が望めるのではないかと考えられる。

3.3 実験条件の生成物への影響

3.3.1 容器内圧力の生成物への影響

P t =760, 400, 100Torr の時の代表的な析出粒子の SEM 写真を Fig. 5 に示す。P t =760, 400Torr の時はそれぞれ (100) 及び (111) 結晶面を持つ角張った粒子が合成され, P t =100Torr の時は (100) 結晶面をもつ球状粒子となった。また, Fig. 5 (a) のような析出粒子の X 線回折図を Fig. 6 (a), Fig. 5 (c) のよ

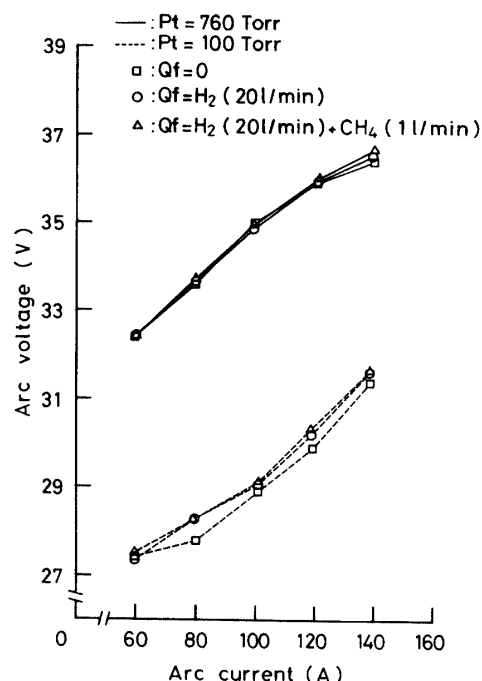


Fig. 2 Arc voltage vs. arc current.
Pt: Vessel pressure.
Qf: H₂ and CH₄ gas flow rate.

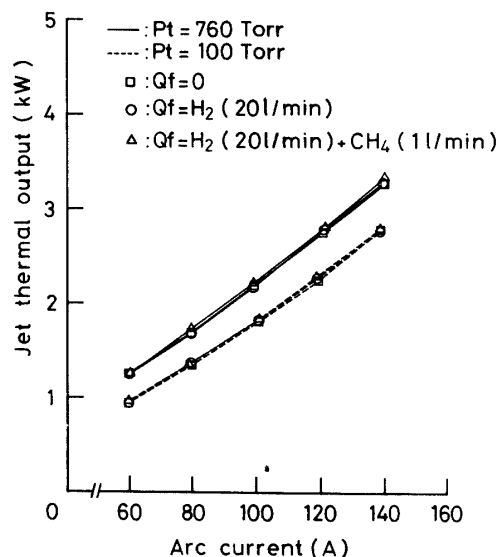


Fig. 3 Jet thermal output vs. arc current.
Pt: Vessel pressure.
Qf: H₂ and CH₄ gas flow rate.

うな析出粒子の X 線回折図を Fig. 6 (b) に示す。ただし, ダイヤモンドを示すピークは図中 D で表わした。この2つの回折図にはダイヤモンドの (111), (200),

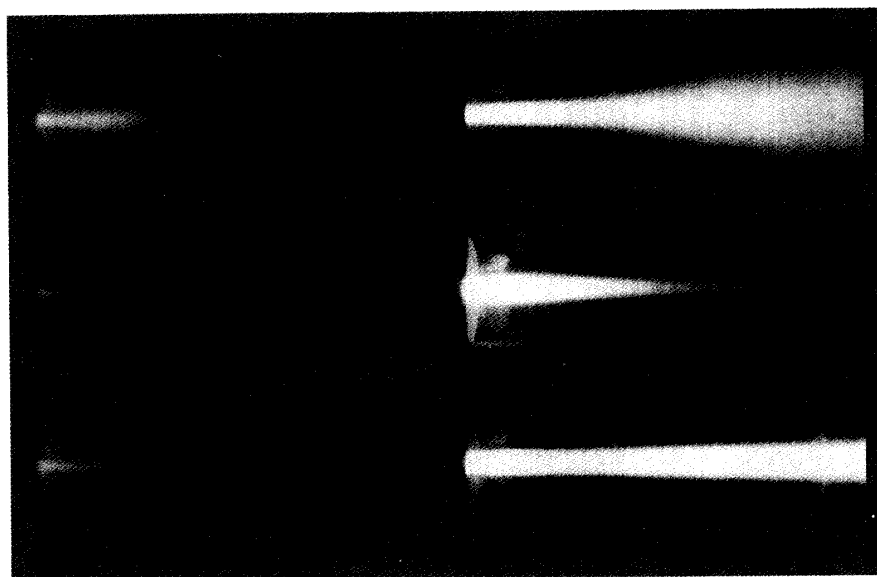


Fig. 4 Photographs of the plasma jet.
 Pt: Vessel pressure (Torr).
 Qf: H₂ and CH₄ gas flow rate (l/min).
 Arc Current: (a)-(c);120A, (d)-(f); 140A.

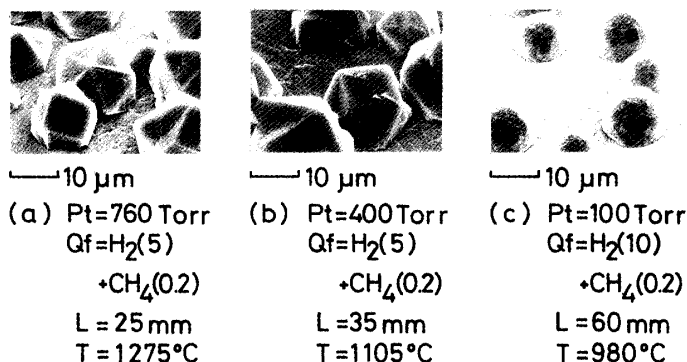


Fig. 5 SEM photographs of the deposited particle for three different vessel pressures.
 Pt: Vessel pressure.
 Qf: H₂ and CH₄ gas flow rate (l/min).
 L: Distance from FR exit.
 T: Substrate temperature.

(311)結晶面を示すピークがともに示されている。ゆえにこの基板には Mo と C の化合物とダイヤモンドが Pt = 760, 100 Torr どちらの時も生成されることが分かった。

Fig. 7 には Fig. 5 (a) のような析出粒子の時のラマンスペクトルを示す。この図より、1333cm⁻¹ のところにピークが存在するのでこの析出粒子は純粋なダイヤモンドであることが再確認された。また基板全体を見た

場合、減圧下の方が一様な密度で粒子が分布していた。

3.3.2 CH₄ と H₂ の濃度比の生成物への影響

Pt = 760 Torr で CH₄ と H₂ の濃度比 (以後、CH₄/H₂ と略す) だけを変えた時の析出粒子の SEM 写真を Fig. 8 に示す。これらの SEM 写真を比べると、CH₄/H₂ = 2% の時は析出粒子の粒径が 2 ~ 3 μm と小さく、密度も低い。CH₄/H₂ = 4% の時は析出粒子の粒

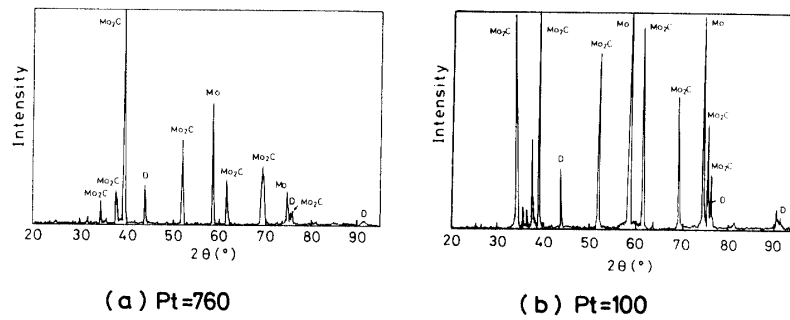


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of the particles grown on a molybdenum substrate.
Pt: Vessel Pressure.
D: Reflections form diamond.

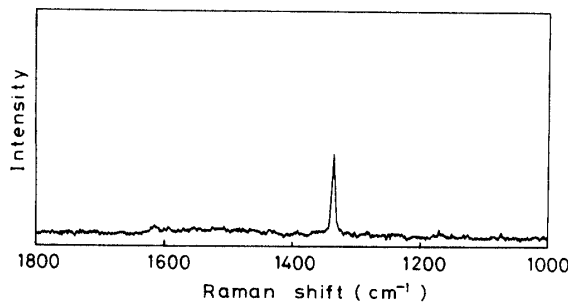


Fig. 7 Raman spectra of the particles grown on a molybdenum substrate.

径が $15\sim 25\mu\text{m}$ と大きく、密度も非常に高くなり一部で膜もできていた。ここで、Fig. 8 (b), (c), (d) のように $\text{CH}_4/\text{H}_2=4\%$ 一定にして (C H_4 のガス流量 ℓ/min , H_2 のガス流量 ℓ/min) = (0.2, 5), (0.4, 10), (0.6, 15) とした時、多少は粒子密度や粒子の形状に差は出るもののダイヤモンドの合成はできた。また $\text{CH}_4/\text{H}_2=10\%$ ともなると球状粒子が析出した。この球状粒子はX線回折装置によりダイヤモンドでないことが確認された。また、あまり材料ガス流量を大きくし過ぎると黒鉛状炭素が析出したという報告⁷⁾もある。

3.3.3 基板温度の生成物への影響

基板温度が異なる時の析出粒子のSEM写真をFig. 9に示す。基板温度は基板の冷却だけを調節することによって変えた。Fig. 9 (b)の粒子は(100)結晶面が優勢となり、Fig. 9 (a)の粒子に比べて粒径が2倍くらい大きくなり密度も若干高くなるので、基板に対してダイヤモンド粒子が占めている部分が大きくなる。また、逆にFig. 9 (c)のようにあまり基板温度が高いと綿を丸めたような粒子になった。ここで、X線

回折装置によってFig. 9 (a), (b)はダイヤモンドであることが確認されたが、Fig. 9 (c)についてはダイヤモンドであるとは確認できなかった。

3.3.4 基板の表面状態の生成物への影響

表面状態の異なる基板を用いた場合の析出粒子のSEM写真をFig. 10に示す。基板を Al_2O_3 を使って30min間前処理すると前処理なしに比べて、粒径はそれほど変化せず密度だけが増して、一部膜が生成されていた。これは基板を前処理することによって基板上に粒子形成のもととなる核の発生密度が増加するためだと考えられる。

3.3.5 反応時間の違いによる生成物への影響

反応時間を $600\rightarrow 1000\text{sec}$ にした時の析出粒子のSEM写真をFig. 11に示す。このSEM写真を見ると、反応時間が長くなると粒径及び密度ともに大きくなっている。

3.3.1から3.3.5までの結果を要約すると、容器内圧

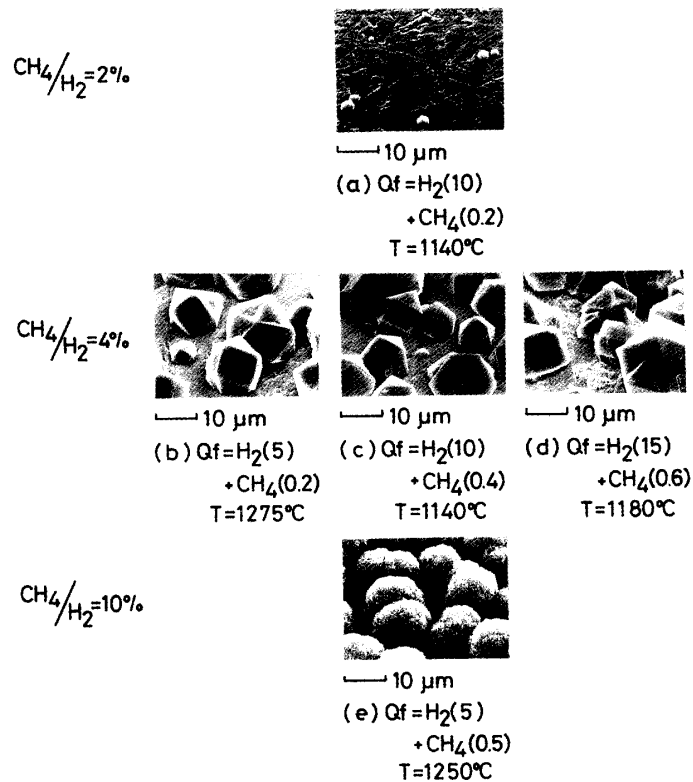


Fig. 8 SEM photographs of the deposited particles for different CH_4 concentration.
 Vessel pressure: 760 (Torr).
 Distance from FR exit: 25(mm).
 Qf: H_2 and CH_4 gas flow rate (l/min).
 T: Substrate temperature.

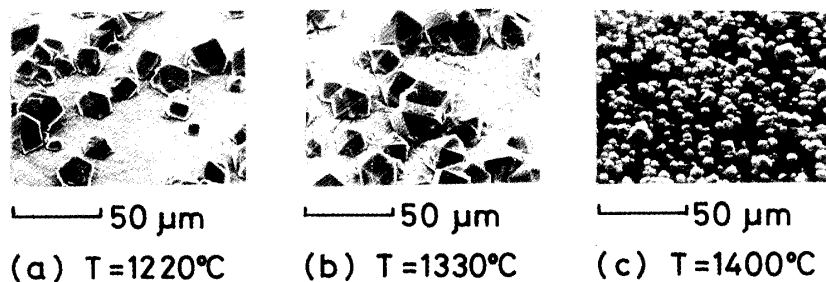


Fig. 9 SEM photographs of the deposited particles for different substrate temperature.
 Vessel pressure: 760 (Torr).
 Distance from FR exit: 25(mm).
 H_2 and CH_4 gas flow rate : $\text{H}_2 = 5$ (l/min), $\text{CH}_4 = 0.2$ (l/min).
 T: Substrate temperature.

力が大気圧から100Torrまではダイヤモンドの合成ができるということが確認された。そしてダイヤモンドの合成や析出速度には CH_4 、 H_2 の個々のガス流量というよりは CH_4/H_2 が大きな影響を与え、 CH_4/H_2 と同様に基板温度もダイヤモンド合成に影響を与える。最後

に基板の表面処理の有効性が確認された。

4. おわりに

熱プラズマ源であるプラズマジェットを用いて種々

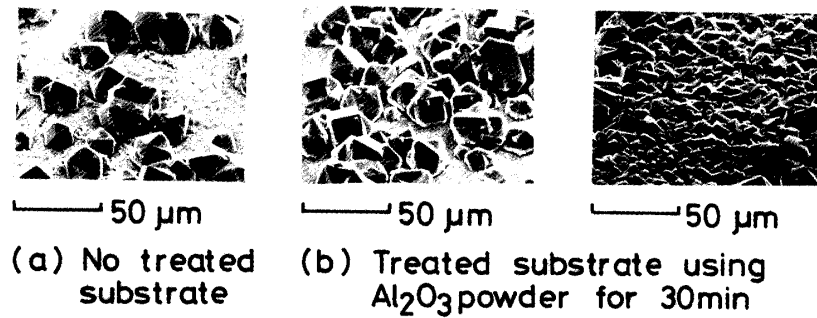


Fig. 10 SEM photographs of the deposited particles for different surface conditions of the substrate.

Vessel pressure: 760 (Torr).

Distance from FR exit : 25 (mm).

H₂ and CH₄ gas flow rate: H₂=5(l/min), CH₄=0.2(l/min).

Substrate temperature: (a); 1330 (°C), (b); 1275 (°C).

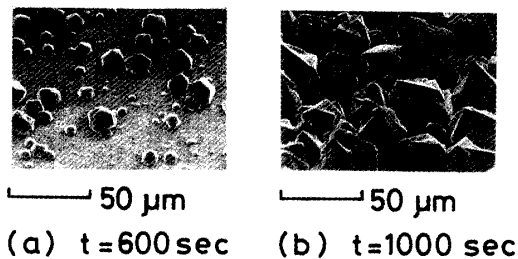


Fig. 11 SEM photographs of the deposited particles for different deposition times.

Vessel pressure: 760 (Torr).

Distance from FR exit : 27.5 (mm).

H₂ and CH₄ gas flow rate: H₂=5(l/min), CH₄=0.2(l/min).

Substrate temperature: (a); 1110 (°C), (b); 1140 (°C).

t: Deposition time.

の実験条件によるダイヤモンドの合成を行い、次のようなことがわかった。

- (1) FRから材料ガスをプラズマジェット内に注入しても基礎特性はそれほど変わらず、材料ガス注入によるプロセッシングへの影響はそれほど考えなくてよい。
- (2) 減圧下ではプラズマジェットが膨張し、また径方向の温度勾配がゆるやかになるので、プロセッシングの大容量化及び均一化が可能であると考えられる。
- (3) 実験条件によって基板上の生成物やその形状が変わるが、大気圧から100Torrまでは実験条件を選定すればダイヤモンドの合成が可能である。

今後の課題としては

- (a) 基板温度はダイヤモンド合成において重要なパラメータである。そのためダイヤモンド合成のメカニズム解明のためにもより精密な基板温度の制御が必要である。
- (b) 本研究で基板の表面処理の有効性は確認できたので、今後は基板の表面処理に用いるパウダーの粒径と種類、表面処理時間及び基板材料の違いによりダイヤモンドの生成の仕方がどのように変わるか調べる。
- (c) ダイヤモンド合成に重要なラジカル種を同定するため発光分光分析を開始した。431(CH), 434(Hγ), 486(Hβ), 515(C2), 656nm(Hα)などの発光スペクトル強度とダイヤモンド合成のメカニズムとの関係を今後検討する。
- (d) ダイヤモンド合成の大量化や均一化を更に進めるために100Torr以下の減圧下でのダイヤモンド合成を試みる。

参考文献

- 1) S. Matumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys., **21**, L183(1982)
- 2) S. Matumoto: J. Mater. Sci. Lett., **4**, 600(1985)
- 3) M. Kamo, Y. Sato, S. Matumoto and N. Setaka: J. Crystal Growth, **62**, 642(1983)
- 4) S. Matumoto, M. Hino and T. Kobayashi: Appl. phys. Lett., **51**, 737(1987)
- 5) 小林豊彦, 小野奨造: 日本セラミック学会論

- 文誌, 99, 119(1991)
- 6) Y. Mitsuda, K. Tanaka and T. Yoshida: J. Appl. Phys., **67**, 15(1990)
 - 7) 無機材質研究所研究報告書, 第39号, 28(1984)
 - 8) Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida and K. Akashi: J. Mater. Sci., **22**, 1557(1987)
 - 9) 日本化学会編: 化学総説 No.48 「超微粒子—科学と応用」, 学会出版センター, (1985)P.31
 - 10) 木島式倫: 「セラミックス」, **19**, 471(1984)
 - 11) 明石和夫: 溶融塩, **28**, 234(1985)
 - 12) 武田紘一: 日本金属学会会報, **24**, 822(1985)
 - 13) S. Saeki, O. Fukumasa, K. Matsubara, K. osaki and I. Yamada: Proc. 9th Symp. on ISIAT' 85, 31(1985)
 - 14) S. Saeki, O. Fukumasa and K. Osaki: Proc. ISPC-8, 1989(1987)
 - 15) 崎山智司, 渡辺真, 福政修, 内藤裕志, 大崎堅: 第7回プラズマプロセッシング研究会プロシーディングス, 49(1990)
 - 16) 崎山智司, 平原徹也, 福政 修, 内藤裕志, 大崎堅: 第8回プラズマプロセッシング研究会プロシーディングス, 453(1991)

(平成3年4月15日受理)