

## 気相化学析出法による炭化水素からのダイヤモンド 合成に関する研究

松本, 精一郎

<https://doi.org/10.11501/3070082>

---

出版情報 : 九州大学, 1993, 博士 (工学), 論文博士  
バージョン :  
権利関係 :

## 第4章 非平衡プラズマを用いるダイヤモンド合成

### 4.1 緒言

原子状水素をはじめ活性ラジカルを作る方法として、気体放電によるプラズマを用いることはよく知られている。この気体放電のうち、低気圧ガスのグロー放電による低温プラズマは、電子温度は約 $10^4$  Kと高いが、原子、分子、イオンの重粒子温度は $10^2-10^3$  Kと低く非平衡プラズマと呼ばれている。この気体粒子間の温度非平衡性によって、気相組成にも非平衡性が存在し、活性種が重粒子温度での平衡濃度よりも過剰に存在する状態となっている。このプラズマ中に置かれた基板の温度は重粒子温度に近くなるので、非平衡プラズマは第3章の結果からわかるように、まさにダイヤモンドの気相合成に好都合と考えられる。緒論で述べたSpitsynの論文においても放電を用いてガスを活性化したと記述されているが、その方法については全く触れていない。また、著者がこの章に記す実験を始めた後にManiaらにより 100 Hz-10 MHzの高周波放電によってダイヤモンドを合成したという報告があったが<sup>4-1)</sup>、彼らも詳しい合成条件については記述していない。

本章では、高周波放電(rf, 400 kHz, 3.6 MHz, 13.56 MHz) およびマイクロ波放電(2.45GHz) による非平衡プラズマを用いた、水素-炭化水素系ガスからのCVD法でのダイヤモンド合成法の開発結果について、方法(4.2節)、合成条件と生成状況(4.3)、析出過程の考察(4.4)の順に述べる。高周波をプラズマ発生の電源として選んだ理由は、比較的容易にプラズマ発生ができ、また不純物混入の少ない無極放電を起こすことができるからである。また、マイクロ波放電については、同じく高周波放電の一種であり、無極放電ができ、さらに水素や酸素の原子状ラジカルの発生によいとされていたからである<sup>4-2)</sup>。また高周波を用いる実験において、周波数を上げたほうがダイヤモンド合成に良いという結果が出たからである。なお、この非平衡プラズマからのCVDにおいては、通常の炭化水素原料ガスを用いるオープン・フロー式CVD実験以外に黒鉛原料を用いる化学輸送法(CVT)での合成実験も行ったのでこれについても触れる(4.2.3, 4.3.3)。

### 4.2 合成法

#### 4.2.1 高周波(rf)放電法<sup>4-3,4,5)</sup>

高周波放電による合成実験は、3種類の周波数で試みた。まず最初に手近にあった誘導加熱用の400kHzの発振機を用いて、メタン-水素系ガスに減圧にてグロー放電を起こさせ、シリコン基板上にダイヤモンド析出を試みたが、グロー放電が弱いためか、電子線回折で調べた限りではダイヤモンドの生成は見られなかった。つぎに同じ発振機で周波数を3.6

MHzに変更して同様の実験を行ったところ、電子線回折でダイヤモンドと黒鉛状炭素の同時析出が見られた。

この時の配置図をFig.4-1に示す。内径約40φの縦型の石英管中に黒鉛製基板ホルダーがあり、その上に基板（シリコン単結晶ウエハー）が置かれている。基板の上方の高さの位置で石英管の回りに3ターンの水冷ワーキングコイルが巻かれている。操作手順はまず $10^{-2}$ Torrまで排気後、メタン（約1%）-水素の混合ガスを約100 ml/minの流量で流し、ガス圧3~60Torrにて、コイルに3.6MHzの高周波電流を流し、コイル近傍にプラズマを発生させる。基板は黒鉛ホルダーの誘導加熱とプラズマからのエネルギー移動によって加熱される。基板温度はコイルとホルダー間の距離を変えることにより調節し、基板温度測定は石英管の上方から光高温計にて行った。放電電力はプレート電力で6~11kW、基板温度は850~1150°Cであった。ガス流量、ガス圧、基板温度等は、第3章の熱フィラメント法とほぼ同じ条件である。

次に更に周波数を上げて、工業用許可周波数である13.56MHzを用いた。この場合は、水平に置かれた外径30mmφ、長さ1mの石英管を反応管とした。rf電力の導入は整合回路を通して、Fig.4-2のように、管の回りにリング電極を2個巻き付けた型(a,b)およびFig.4-3のワークコイル型の2種類を試した。Fig.4.2(a)では電極の間に電気炉を置いて補助加熱が出来るようになっている。Fig.4-3のワークコイルは外径6.4mmφの銅パイプを内径40mmφで13回巻きしてあり、タップ位置は1回転の位置である。いずれの場合も基板は石英製の台の上に並べられている。発振機は当初出力1kWの自励型、実験後期には4kWの他励型を用いたが、どちらも入、反射両電力が読めるようになっている。Fig.4-2(a)の場合は、放電域が長すぎてガスの励起が不十分らしく、析出が充分起こらなかった。(b)では、電極間距離を短くすれば、補助加熱無しで基板温度は700~800°Cに上昇したが、電極付近で石英管壁への黒色膜の析出が多く、ガス励起の空間的均一性に問題があると思われる。従って以後は、主としてFig.4-3の型の反応装置を用いて合成実験を行った。

Fig.4-3の装置を用いた場合のダイヤモンド合成の実験条件をTable 4-1にまとめた。放電の条件以外は熱フィラメント法とよく似た条件となっている。しかし、電気炉等の補助加熱は行っておらず、また基板ホルダーは絶縁物なので、基板温度の上昇は、プラズマからのエネルギー移動と基板自身の誘導加熱によっている。従って、基板温度の変化は放電電力と独立ではない。

#### 4. 2. 2 マイクロ波放電法<sup>4-6)</sup>

マイクロ波を用いて放電を起こさせるには種々の方式があるが、ここでは最も簡単な方

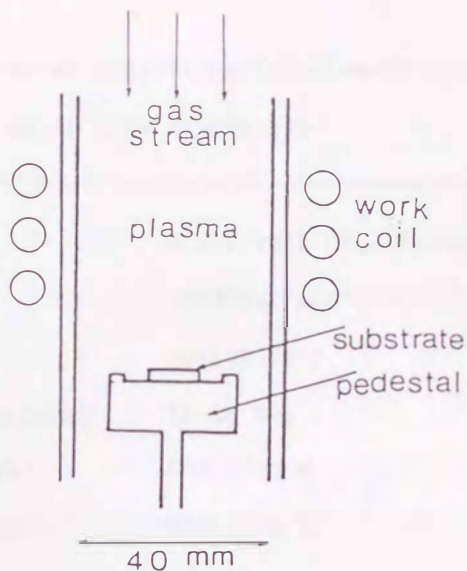


Fig. 4-1. Arrangement of diamond deposition in a 3.6 MHz RF plasma.

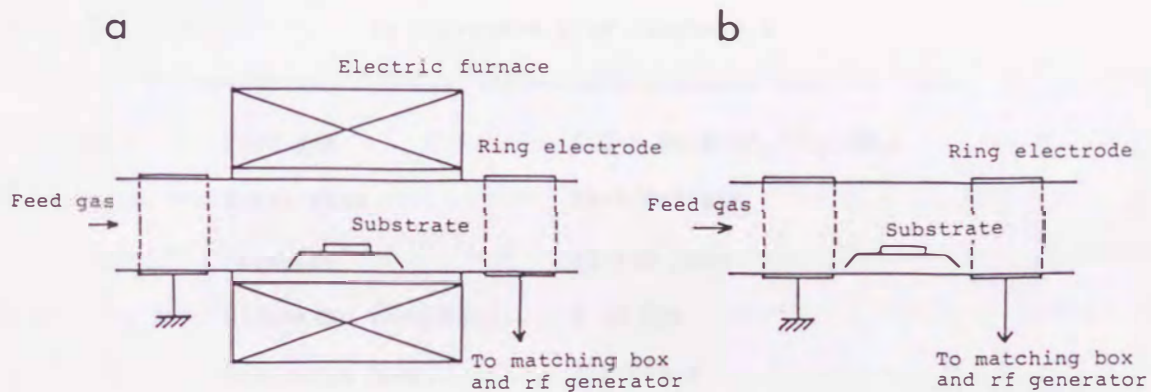


Fig. 4-2. Arrangement of CVD by using 13.56 MHz RF plasma with ring electrodes. (a) With an electric furnace for external heating, (b) without external heating.

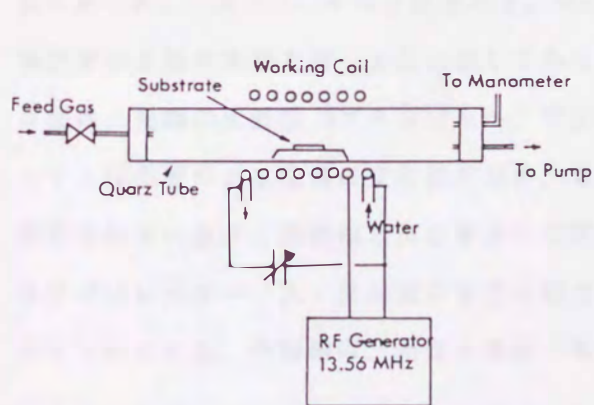


Fig. 4-3. Apparatus with a working coil for plasma CVD by using a 13.56 MHz RF discharge.

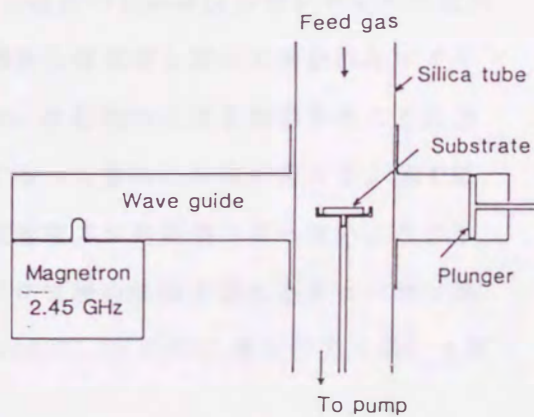


Fig. 4-4. Apparatus for plasma CVD by using a microwave discharge.

Table 4-1. Experimental conditions for diamond synthesis  
in rf glow discharges

Feed gas	0.2-1 vol% CH <sub>4</sub> /(H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> )
Total flow	10-300ml/min
Pressure	10-100 Torr
Discharge frequency	13.56 MHz
Discharge power	600-1000 W
Substrate temp.	600-1000 °C

Table 4-2. Experimental conditions for diamond synthesis  
in microwave glow discharges

Feed gas	0.2-5 vol% CH <sub>4</sub> /(H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> )
Total flow	50-100ml/min
Pressure	10-100 Torr
Discharge frequency	2.45 GHz
Discharge power	150-600 W
Substrate temp.	600-1000 °C

法を用いた。Fig.4-4にその方法を示す。外径約50φの縦型の石英製反応管がマイクロ波の導波管のE面中央部を貫くように通してある。発振機から導波管を通して導かれたマイクロ波は、先端の反射板（プランジャー）で反射するが、反射板の位置を調節することによって、反応管のある位置に定在波ができ、電界が強くなって管内に放電が起こる。図では省略されているが、発振機と反応管部との間には、反射電力が発振機へ戻らないようにするアイソレーター、入・反射電力を見る電力計、マイクロ波の位相を整えるチューナーが付けられている。発振機は、新日本無線（株）製のNJA2010（2.45GHz,最大出力5kW）を用いた。

基板（主としてシリコン単結晶ウエハーを用いた）は、アルミナ、シリカガラス等で作られた基板ホルダー上に乗せ、反応管の中央部に置かれている。基板はプラズマからのエ

エネルギー移動および誘電加熱によって加熱され、特に補助加熱は行っていない。従ってこの場合も基板温度は放電電力の関数であって、独立のパラメーターではない。基板温度は上方のピアレックス窓を通して光高温計で測定した。本マイクロ波法でのガス圧、放電電力では、プラズマの発光は弱く、温度測定への影響は少ないようである。主な合成条件をTable 4-2にまとめたが、表からわかるように放電電力がrfを用いた場合より少なめであるが、他はよく似た条件となっている。

#### 4. 2. 3 化学輸送法 (C V T) <sup>4-7,8,9)</sup>

炭素は最もよく用いられている高温材料の一つであり、蒸気圧は2740 Kで $8 \times 10^{-2}$  Torrと低い<sup>4-9)</sup>。したがって、そのガス化、或は気相からの析出は、他の元素との結合の力を借りの方が低温で行うことができる。この異種元素としてはハロゲンと水素が先ず考えられるが、ここでは取扱の簡単な水素系を用いることとした。

##### (1) 原料炭素のガス化

炭素-水素系の平衡では、炭素の気相中への溶解度は1100-1600°Cで最小、即ち固体炭素の析出割合は最大である<sup>4-11)</sup>。化学輸送としては高温側から低温側へと、その逆の二種が考えられる。今回用いた実験装置では1700°C以上の高温を発生させることが困難であったので、低温側から高温側へのC V Tを用いることにした。低温では水素分子による固体炭素のガス化は非常に遅いが、原子状水素を用いればガス化が速いことが知られている<sup>4-12)</sup>。そこでここでは、ダイヤモンド合成に用いるプラズマの場所による温度勾配を利用して、黒鉛材料の温度によるガス化速度を比較した。その方法は4-2-2に記述したマイクロ波放電装置を利用し、外径10、内径3、長さ5mmの、黒鉛とhBNのペレットを交互にアルミナパイプに通して水素プラズマ中に吊り下げ、7時間後のそれぞれの位置での重量減少を測定した。Fig. 4-5がその結果の一例で、横軸は導波管の中心を0とした黒鉛ペレットの位置を示している。条件は水素流量10sccm, 圧力30Torr, マイクロ波出力300Wである。

この図から、プラズマ中心部よりもその上下で重量減少が大きいことがわかる。またマイクロ波パワーを600Wに変えても重量減少の起きる領域は拡大するが、傾向を変わらないことがわかった。重量減少の大きい試料温度は別の実験から800-600°Cであろうと推定された。また、このガス化で生成する化学種はメタンが主であることを質量分析により確かめた。

##### (2) 化学輸送によるダイヤモンド合成実験

C V Tによるダイヤモンド合成実験は、放電による水素プラズマを原料炭素のガス化とダイヤモンドの析出の両方に用いる形で行った。その合成実験の配置をFig. 4-6(a~c)に示

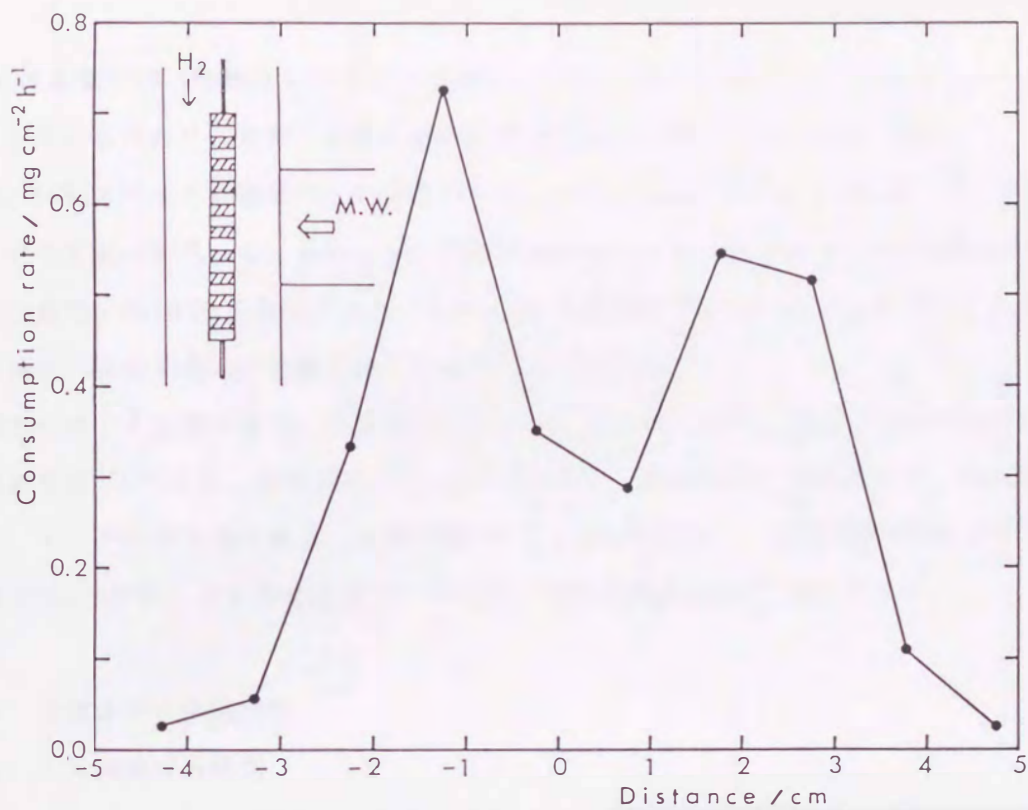


Fig. 4-5. Weight loss of graphite in hydrogen microwave.

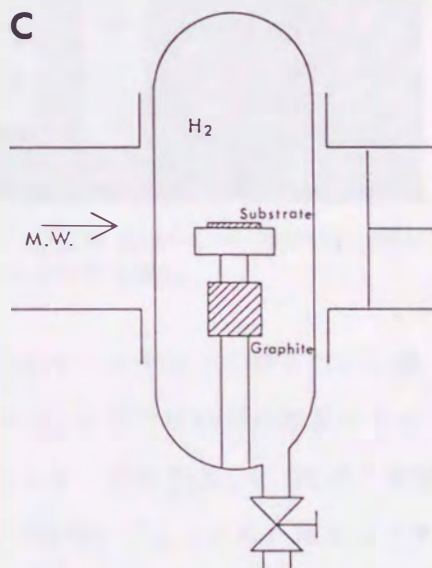
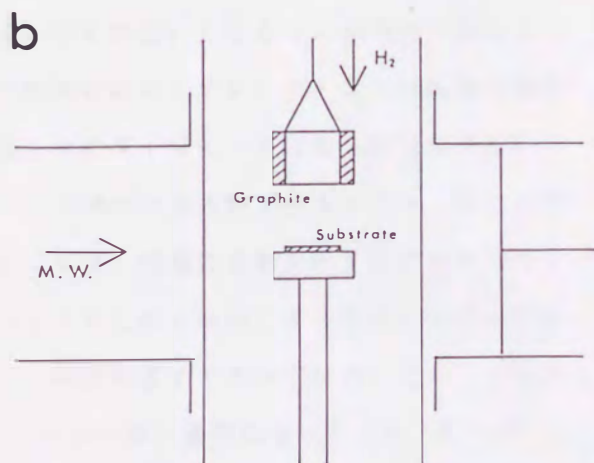
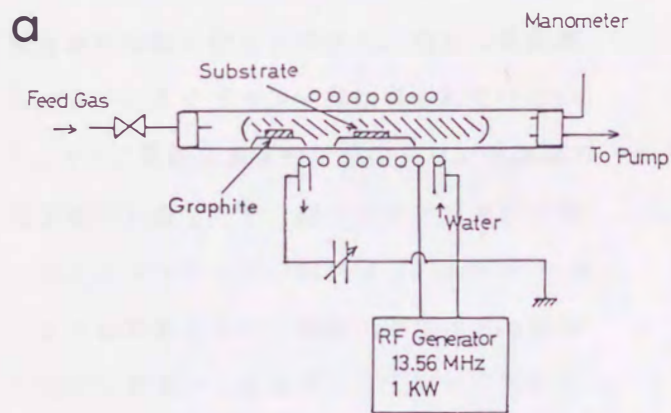


Fig. 4-6. Arrangement of diamond deposition by chemical vapor transport (CVT).

- (a) 13.56 MHz RF discharge, hydrogen flow type.
- (b) 2.45 GHz microwave discharge, hydrogen flow type.
- (c) 2.45 GHz microwave discharge, closed type.

す。(a)は放電に13.56MHzのrfを用いた場合で、これは4.2.1項のFig.4-3において、メタン原料を用いる代わりに放電上流部に原料の黒鉛を置いた形になっている。(b)と(c)は2.45GHzのマイクロ波を用いた場合である。(b)では4.2.2のFig.4-4において、同じくメタンガスを用いる代わりに基板上方に原料黒鉛を置いた形であるが、(c)では基板と原料黒鉛は容積約500mlの石英容器に入れ、これを(b)と同様に導波管中に立てた形で、水素流量0の場合の完全閉鎖系の実験を行うためのものである。

実験条件はrf放電の場合、水素流量3-10sccm、ガス圧10-30Torr、rf電力600-1200W、原料黒鉛温度800℃以下、基板温度<800-900℃である。基板にはSiウエハー、Mo板を用いた。マイクロ波放電の場合、水素流量100-0(完全閉鎖系)、ガス圧約30Torr、マイクロ波電力200-400W、Si基板温度800-1000℃、原料黒鉛温度800℃以下である。

#### 4.3 合成条件と析出状況

##### 4.3.1 高周波放電法

4.2.1項で述べたように3.6MHzの高周波プラズマを用いた場合は、ダイヤモンドと黒鉛状炭素が同時に析出しやすく、完全に黒鉛構造フリーのダイヤモンド膜は得られていない。Fig.4-7に黒鉛状炭素の析出の少ない生成膜の電子線回折像を示す。熱フィラメント法で得られたダイヤモンドの回折像(Fig.3-2)と比べるとわかるように、黒鉛のブロードな反射が混ざっており、またダイヤモンドの回折リングはスポッティでなく、結晶性が低いことがわかる。このように結晶性が低いせいか膜状にはなりやすいが、SEM観察で結晶面を示すダイヤモンドは得られなかった。

13.56MHzの高周波プラズマでは、熱フィラメント法と同様に自形を示す粒状ダイヤモンドおよび膜状のダイヤモンドが得られた。膜状にするためには同じように基板のダイヤモンドペーストによる傷つけ処理が必要であった。粒状のダイヤモンドにおいては、双晶の生成が多いことや、低温では(111)面が、高温では(100)面が優勢になってくることも熱フィラメント法の場合と同じである。粒状ダイヤモンドのSEM像をFig.4-8に、Fig.4-8(b)と同等のダイヤモンドの反射電子線回折像を

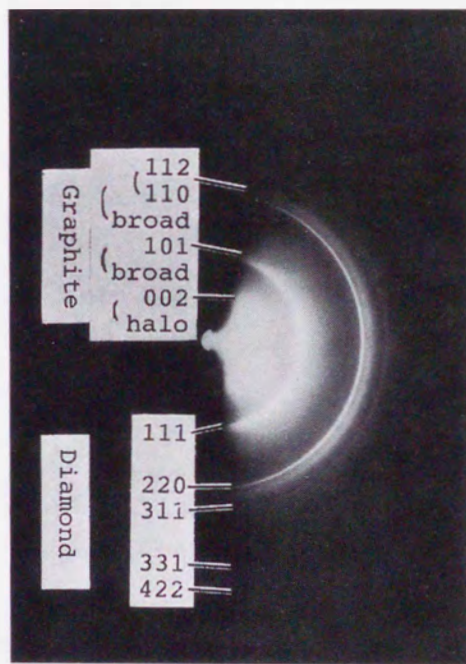


Fig. 4-7. RHEED pattern of diamonds obtained with a 3.6 MHz RF plasma.



Fig.4-9に示す。自形を持ったダイヤモンド粒子はメタン濃度約0.3%程度の時に得られたが、濃度の増加によって多結晶粒子からボール状へと変化した。生成ダイヤモンドのラマンスペクトルのメタン濃度依存性の例をFig.4-10に示す。

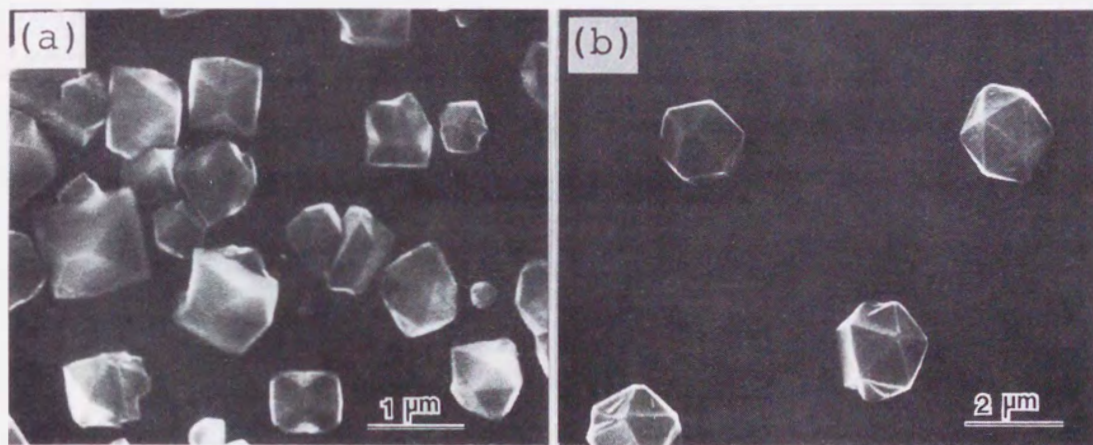


Fig. 4-8. SEM images of diamond particles obtained in a 13.56MHz RF plasma (a) at a low temperature and (b) at a high temperature.

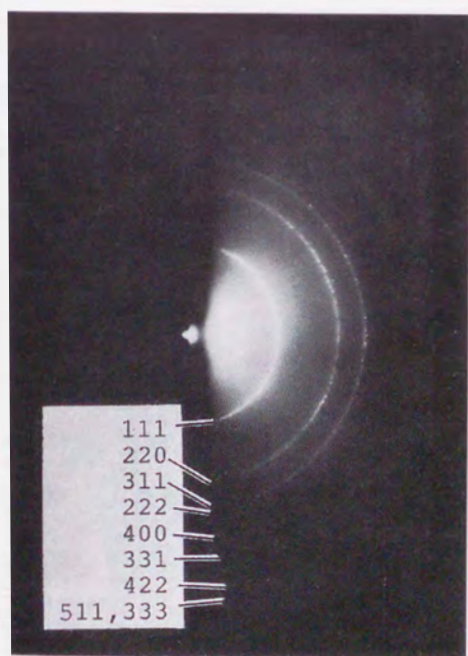


Fig. 4-9. RHEED pattern of diamonds obtained with a 13.56 MHz RF plasma.

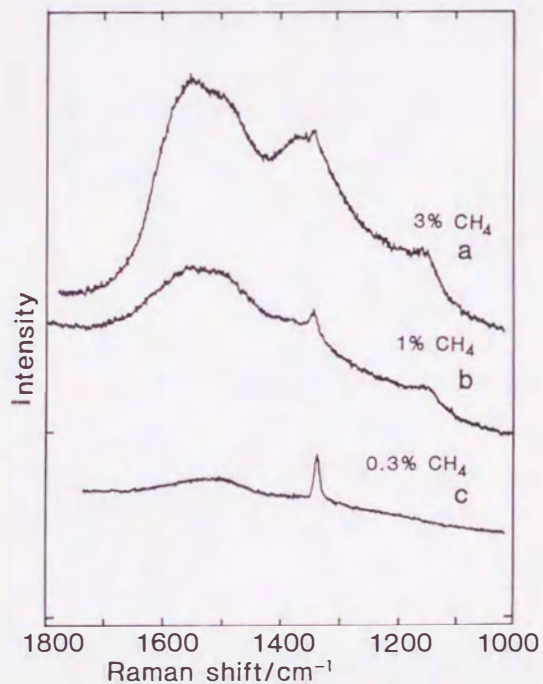


Fig. 4-10. Raman spectra of the deposits obtained in 13.56 MHz RF plasma with various methane concentrations.

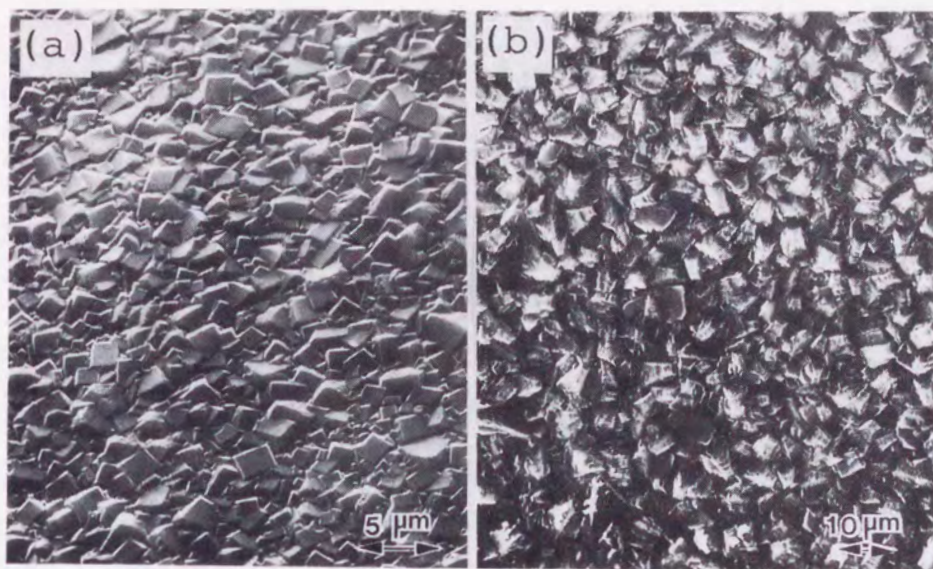


Fig. 4-11. SEM images of polycrystalline films on molybdenum plates obtained in 13.56MHz RF plasma (a) at ca. 800°C and (b) at 940°C.

膜状生成物の例をFig.4-11に示す。(a)は10Torr, 700W r f 電力、基板温度800°Cで得られた、厚さ約5 μmの膜で、(b)は30Torr, 1 kW, 940°Cで得られた厚さ約200 μmの膜である。膜の付着力は熱フィラメント法のものよりやや良いようである。特に低圧では基板温度が低くても付着性が良く、これは低ガス圧下ではプラズマ中のイオンの基板衝撃による表面活性化があるためと思われる。ただし、10Torr以下の低圧では、Fig.4-3の装置では生成物中に少量のSiCの混入が認められた。これは反応管のシリカがスパッタリングされて生成したものと思われる。

Mo 基板上のダイヤモンド膜について、電気伝導を二端子法(サンドイッチ型)で測定した。膜上電極は金蒸着膜で、下部電極は基板とし、銀ペーストで配線した。室温、空気中の測定で $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値が得られた。Fig. 4-12にV-I特性の例を示す。これらは上記Fig.4-11に示した膜でそれぞれ(a)、(b)が対応している。このうち(b)はオーミックコンタクトになっており、 $\rho = 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ とほぼ絶縁物の値を示している。(a)は $\rho$ は高いが(10Vで $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ )、非オーミックである。また前述したように10Torr以下の低圧で析出した膜では

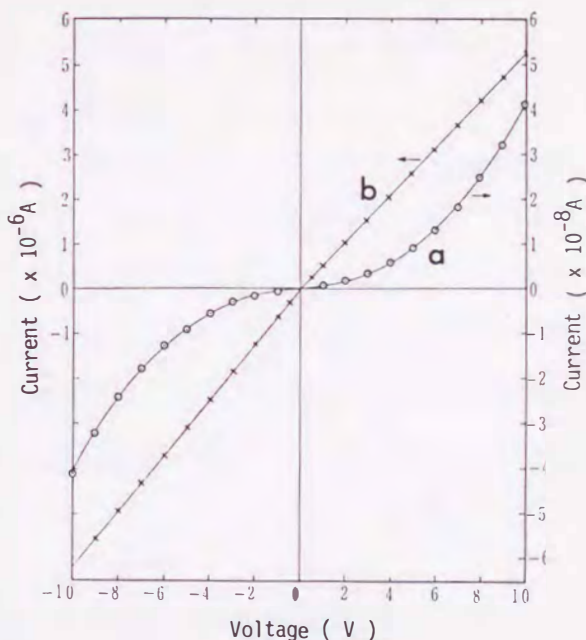


Fig. 4-12. V-I characteristics of diamond films by 13.56 MHz RF plasma. Curves a,b correspond to the specimens a,b shown in Fig. 4-11, respectively.

SiCの混入に注意する必要があるが、ここではその混入量は測っていない。

#### 4. 3. 2 マイクロ波放電法

マイクロ波プラズマ法によるダイヤモンド合成において、合成条件による析出状態の変化については加茂らの報告がある<sup>4-13)</sup>。従ってここでは、著者の行った合成実験を通しての概略の傾向を述べるにとどめるが、基板ホルダーの差が生成ダイヤモンド膜の性質に与える影響については特に詳述する。全般的なこととして、13.56 MHz の r f グロー放電より結晶面のきれいなダイヤモンドが得られやすい。また成長速度も r f プラズマより速いようである。この最大の原因は気相活性化の状態の差と思われるが、これについては4.4節で述べる。

析出ダイヤモンドの形態に対しては、メタン濃度の影響が大きい。基板を傷つけ処理しなければ独立した粒子状の生成物が得られる。メタン濃度1%程度では単結晶粒子が得られるが、面上に二次核発生が多く、2%ではいわゆるブロッキイーな粒子となり、3%以上ではボール状に近づいていく。結晶面のきれいな単結晶粒子を得るには0.3%以下がよい。ガス流量の影響は50-300 ml/minの範囲ではなかった。この流量範囲では放電領域が影響を受けにくく、また供給律速にもなっていないためと思われる。基板温度は放電電力によって変わるため両方の効果が現れるが、他の方法と同様に基板温度が高いほど成長速度が速く(950°C位まで)、 $\{100\}/\{111\}$ の面積比が大であった。成膜速度は良質の膜の場合、0.3  $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度であった。ガス圧が高くなるに従い、放電域が狭くなり基板温度が上がるため、成長速度が増すが、高くなりすぎるとプラズマが維持できなくなる。

基板ホルダー材質の差による析出膜の変化について調べた<sup>4-14,15)</sup>。マイクロ波の場合、基板ホルダーは誘電加熱によっても加熱されるので、同じ電力でも基板ホルダーの種類によって温度上昇の程度が異なる。また、基板ホルダーのプラズマによるエッチングがあるらしく、基板ホルダー材質の生成ダイヤモンドへの混入が認められ、結晶の完全性にも影響していることがわかったので、ここでは特に基板ホルダーの材質を変えた場合の生成状態の差について詳しく述べる。この場合の実験条件はメタン濃度0.2%、流量67-100 ml/min、ガス圧40 Torrであった。基板はシリコンウエハーで、基板ホルダーの材質はアルミナ、h-BN、シリカガラスの3種類を用いた。

Fig. 4-13にアルミナホルダーを用いて得られたダイヤモンド膜のラマンスペクトルを示す。放電電力の増加に伴って基板温度も上昇しているが、1000°Cでは蛍光のバックグラウンドレベルと1500  $\text{cm}^{-1}$ 付近のブロードな散乱が弱くなっているが、1060°Cでは1360と1580-1600  $\text{cm}^{-1}$ の黒鉛状炭素(無定形炭素)が現れている。Fig. 4-14は、ほぼ同じ基板温度

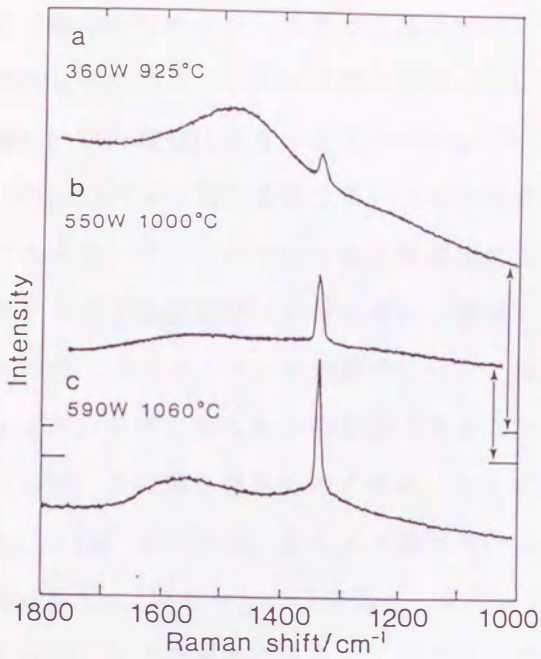


Fig. 4-13. Raman spectra of diamonds obtained in 2.45 GHz microwave plasma with an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  holder at various temperatures.

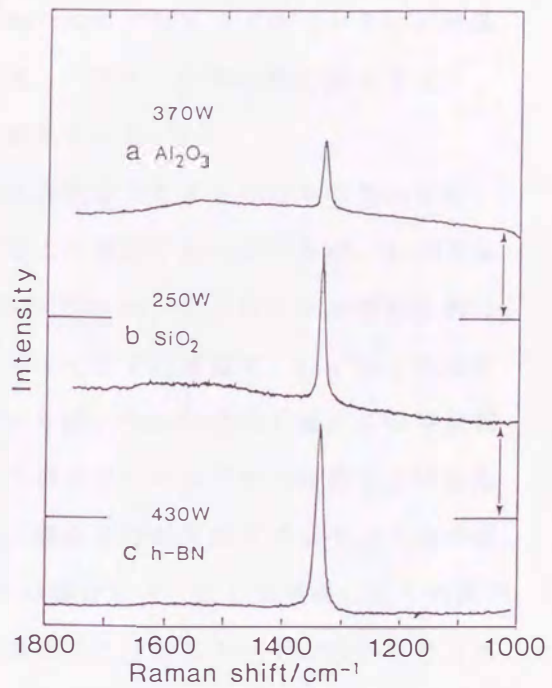


Fig. 4-14. Raman spectra of diamonds obtained with various substrate holders;  $T_{\text{sub.}}=970^\circ\text{C}$ .

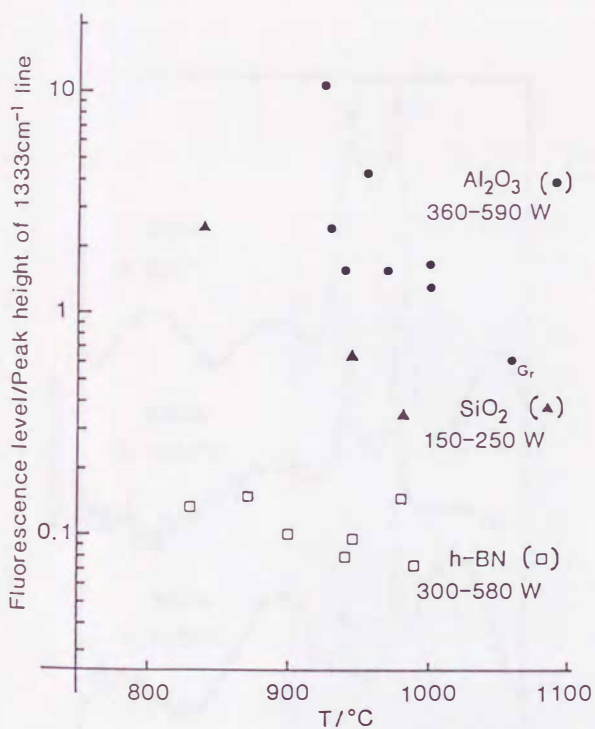


Fig. 4-15. Relations between the fluorescence level and the substrate temperature. The substrate holders and microwave powers used are noted. The specimen with the mark Gr contain graphitic carbon.

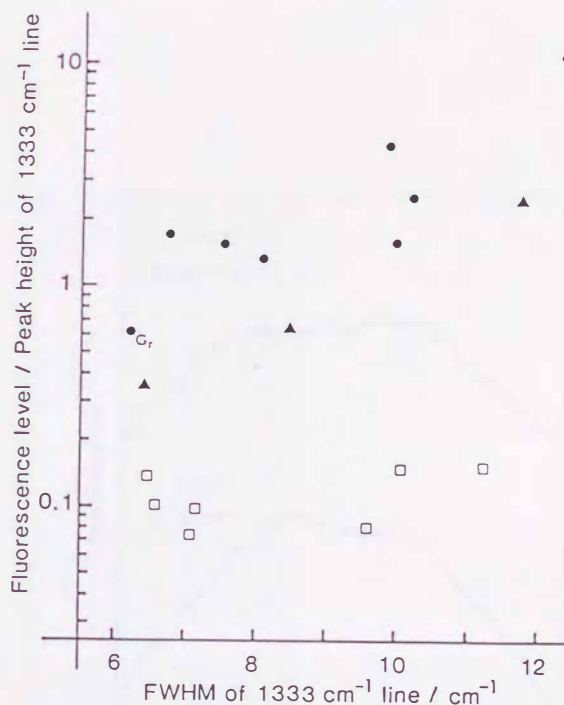


Fig. 4-16. Relations between the fluorescence level and the FWHM of a peak at ca.  $1333\text{ cm}^{-1}$ . The symbols correspond to those in Fig. 4-15.

で3種の基板ホルダーを使った場合であるが、 $1333\text{cm}^{-1}$ のダイヤモンドのピークに対する蛍光レベルの比（これをF値と呼ぶことにする。）は、シリカ、h-BNの順に減っており、特にh-BNの場合は低く、また $\sim 1500\text{cm}^{-1}$ のブロード散乱も少ない。

Fig.4-15は3種の基板を用いた場合のF値の基板温度依存性をまとめたものであるが、アルミナ、シリカについては基板温度の上昇に従ってこの値が下がっているが、h-BNではグラフの全温度範囲で非常に低い。蛍光レベル、 $1450\text{--}1550\text{cm}^{-1}$ のブロードな散乱と共に、 $\sim 1333\text{cm}^{-1}$ のピークの半値幅の広いことはCVDダイヤモンドの特徴で、いずれも生成ダイヤモンド中になんらかの欠陥があることを示しているが、Fig.4-16はF値とこの半値幅（FWHM）の相関を見たものである。ここではラマンスペクトルのシグナル強度を上げるため、 $2\text{cm}^{-1}$ という広いスリット幅が用いられている。同条件での天然ダイヤモンドの半値幅は $3.3\text{cm}^{-1}$ であった。この図よりアルミナとシリカの場合にはF値と半値幅に正の相関があるが、h-BNの場合にはなく、幅の広い場合と狭い場合の二つのグループに分かれることがわかる。この二つに分かれる実験的条件はまだはっきりしていない。これらの結果はダイヤモンド中の欠陥の存在を示すが、ラマンスペクトル中のこれらの3種の特徴が必ずしも同じ原因に由来してはいないことを示していると思われる。

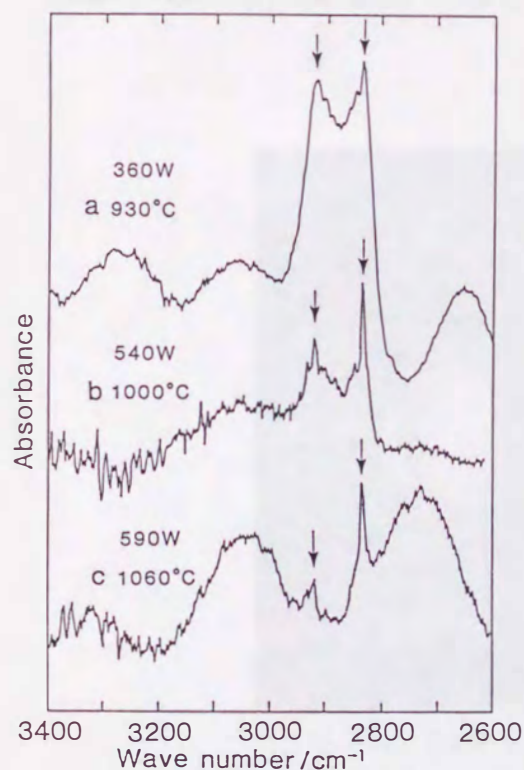


Fig. 4-17. IR spectra of diamond films on silicon wafers obtained with an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  holder at various temperatures. Interference fringes overlapped.

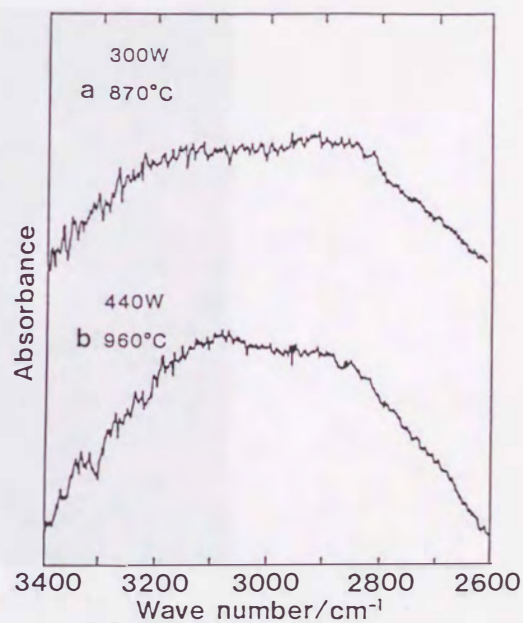


Fig. 4-18. IR spectra of diamond films on silicon wafers obtained with a h-BN holder. Absorptions by electronic transitions and those of C-H vibrations overlapped.

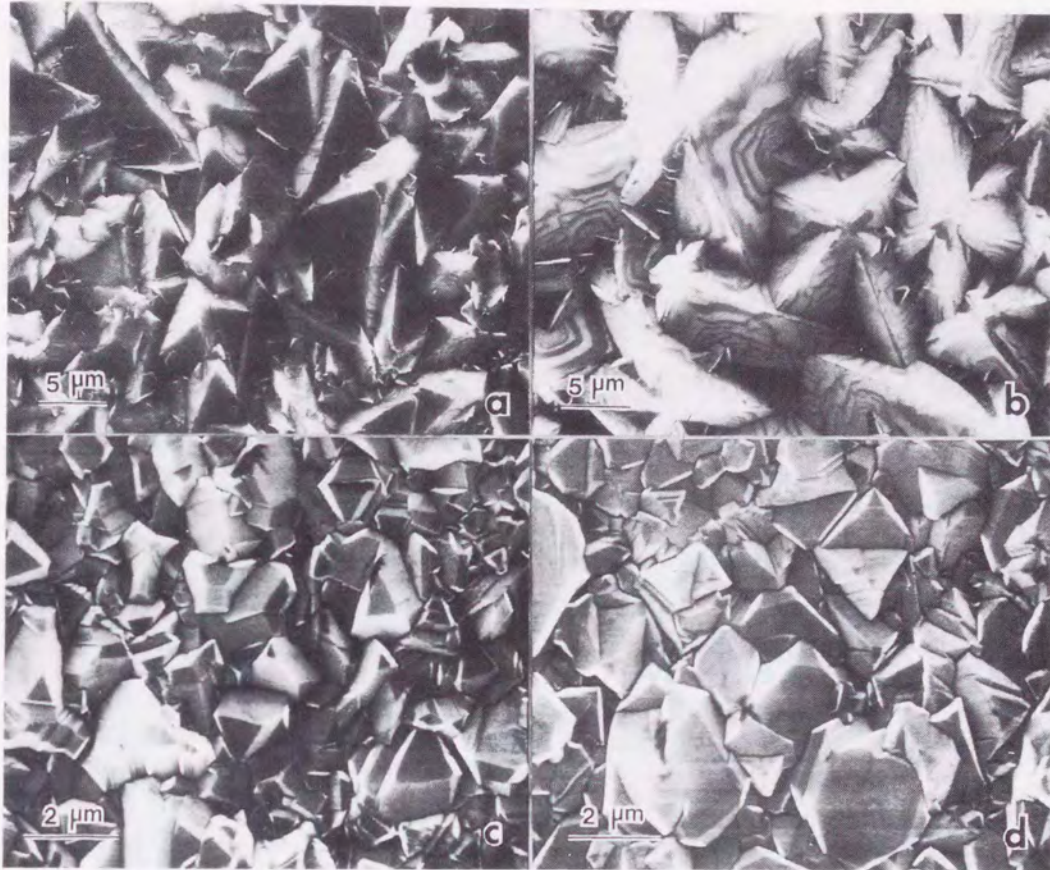


Fig. 4-19. SEM images of diamond films obtained with an: (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  holder at  $925^\circ\text{C}$ ; (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  holder at  $980^\circ\text{C}$ ; (c) h-BN holder at  $870^\circ\text{C}$ ; (d) h-BN holder at  $960^\circ\text{C}$ .

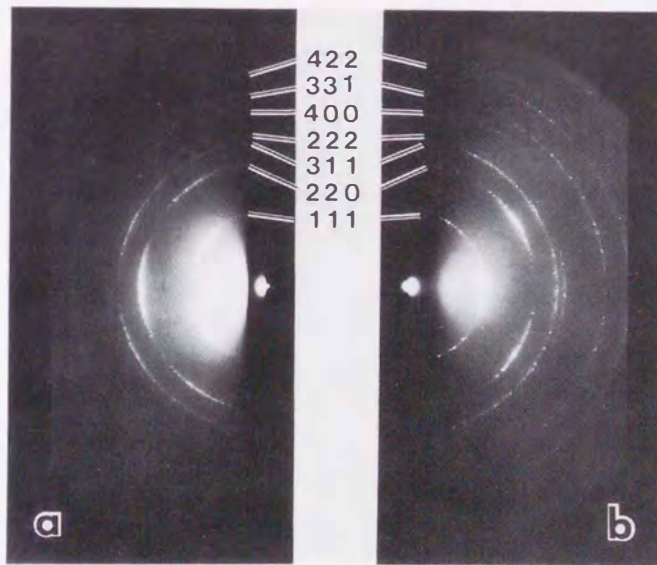


Fig. 4-20. RHEED patterns of diamond films obtained with an: (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  holder at  $980^\circ\text{C}$ ; (b) h-BN holder at  $960^\circ\text{C}$ .

基板ホルダーの影響はダイヤモンド膜のIR吸収スペクトルにも現れる。h-BNホルダーを用いた場合はC-H伸縮振動の吸収が他の基板ホルダーの場合より弱い。Fig. 4-17, Fig. 4-18はそれぞれアルミナホルダー、h-BNホルダーを用いた場合のダイヤモンド膜のIR吸収スペクトルである。低温で作った膜では、いずれも  $2800-2970\text{cm}^{-1}$  にブロードな吸収があり、これは  $\text{sp}^3$  結合のC-H (メチレンとおそらくメチン) に帰することができるが、メチル基の存在はその特性吸収がこのブロードな吸収の裾野にかかっているに過ぎない。アルミナホルダー上で高温で作った膜では、 $2835$  および  $2920\text{cm}^{-1}$  のピークのみが鋭く残るようになり、これらはメチレン構造に帰せられる。一方、h-BNホルダー上での膜では高温でも低温の場合と同じような構造が残っているようである。しかしいずれの場合も膜の水素含有量は少ないものと思われる。これらの水素が粒界にあるか結晶中にあるかははっきりわかっていない。

ダイヤモンド膜のモルフォロジーにも基板ホルダーの差が表れる。低基板温度ではアルミナ、h-BN両ホルダー共、 $\{111\}$  および  $\{100\}$  面が出ているが (Fig. 4-19a, c)、高基板温度では、アルミナホルダー上での膜は、モルフォロジーが大きく変わり、よく発達した  $\{100\}$  面を持つ双晶がいくつもある (Fig. 4-19b)。これは反射電子線回折にも反映されており、Fig. 4-20に示すように、アルミナホルダー上で得られた膜は「110」配向ぎみであり、h-BNホルダー上での膜はやや「111」配向している。

h-BNホルダー上で作ったダイヤモンド膜では、SIMS分析でボロンが現れ、また、IRスペクトルで  $\sim 1300, 3000\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ、C-B伸縮振動 (Fig. 4-21参照)、アクセプター準位への電子遷移 (Fig. 4-18参照) に基づくと思われる吸収がある。さらに原料ガスにジボランを混合してシリカホルダー上で作ったダイヤモンド膜はh-BN上で作った膜と同様

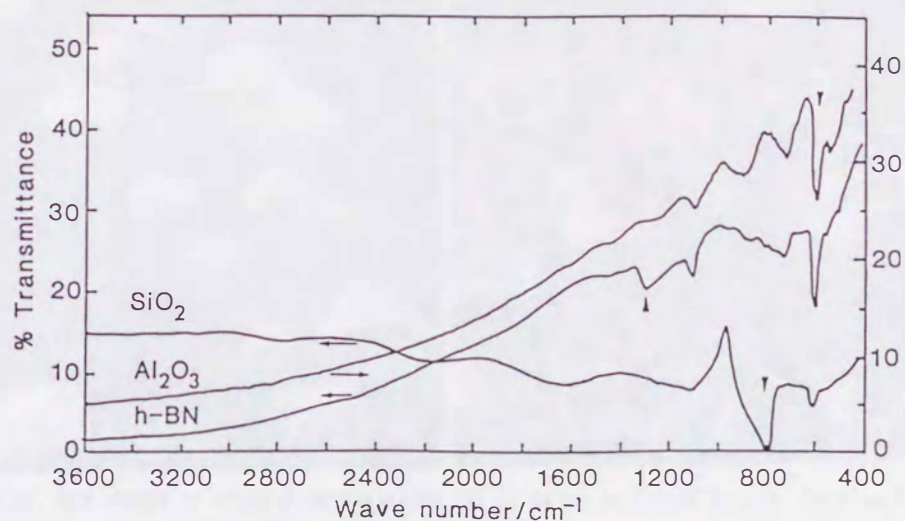


Fig. 4-21. IR spectra of diamond films on silicon wafers obtained by using three different substrate holders.

の性質を示したことから、これらのダイヤモンド膜にはボロンが含まれていることは間違いないと思われる。SIMSによれば、アルミナホルダー上での膜には少量のアルミが含まれていた。

#### 4.3.3 化学輸送法

r f 放電法では、生成物はダンゴ状になりやすいが、原料のガス化量を下げる方向に行くことで、Fig.4-22aに示すような自形を持つ粒状のものを得ることができた。しかし、SEM観察によれば、結晶表面がやや粗れており、稜も後述のマイクロ波法によるものと比べるとシャープではない。原料ガスを用いるCVDにおけると同様にマイクロ波法に比べ気相励起がやや低いためと思われる。

マイクロ波法では、結晶の自形の完全性、析出速度とも原料ガスを用いるCVDと同程度のダイヤモンド合成を行うことができた。Fig.4-6cの密閉系では、3時間の析出実験では黒鉛原料の位置を中心より15,25,35mmと3種変えて行ったが、15mmの場合は生成ダイヤモンドがダンゴ状、25mmで自形がよく現れた約 $4\mu\text{m}$ の粒子、35mmでは自形はでているが粒径が $0.5\text{--}2\mu\text{m}$ と小さい粒子となった。25mmの場合の得られたダイヤモンドのSEM像をFig.4-22bに示す。これらの差は、Fig.4-5から推測されるように黒鉛のガス化速度が場所により異なるためと推察される。Fig.4-6bの装置のマイクロ波を用いる流通系では、Fig.4-22bと同程度の品質のダイヤモンドが得られた。密閉系では長時間の実験では系の圧力の大幅な減少が見られた（例えば18時間で初期の25Torrから0.2Torrへと減少）。この原因はガス化された炭素の析出がダイヤモンドとしてのみならず、なんらかの有機物として器壁

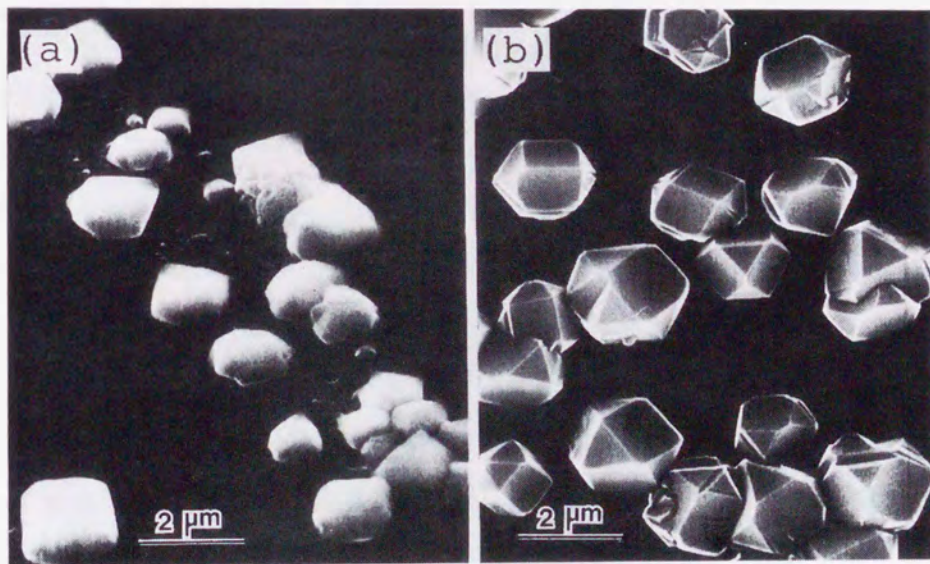


Fig. 4-22. SEM images of diamond particles by CVD by using a: (a) RF plasma,  $\text{H}_2$  flow type; (b) microwave plasma, closed type.



で起こり、水素を消費したためと推定される。これを避けるためには器壁を加熱して有機物の沈着を防止する必要がある。

#### 4. 4 ダイヤモンドの析出過程に関する考察

本節では前章の熱フィラメント法及びその他の方法と比較しつつ、非平衡プラズマを用いる炭化水素-水素ガス系からのダイヤモンド合成法の特徴およびその反応機構等についての考察を行う。

##### (1) 熱フィラメント法およびPVD法との比較

本章での非平衡プラズマ法と熱フィラメント法を比較した場合、その合成条件、ダイヤモンドの生成状態が非常によく似ていることがわかる。すなわち、合成条件として、大量の水素で希釈した炭化水素を原料として、比較的高いガス圧(数10Torr)、高い基板温度(600-1100°C)を用いており、生成物は自形を持ったダイヤモンド結晶が得られる。これらのことより、両方法では本質的には同じような成長機構が働いていると考えることができよう。すなわち、3.5節に述べたように気相中の過剰活性種(原子状水素と炭化水素ラジカル)の表面上での熱化学反応が重要であると考えられる。

この章の方法での反応種は何であろうか。非平衡プラズマを用いるダイヤモンド合成の条件での、気相化学種計測の例は多くない。発光分光は一般によく用いられており、 $H_2$ ,  $H$ ,  $CH$ ,  $C_2$ 等が観測されているが<sup>4-16)</sup>、この方法では発光種のみしか検出できず、また定量測定も難しい。質量分析(ただし下流の廃ガス分析)<sup>4-17)</sup>、FTIR<sup>4-18)</sup>、CARS<sup>4-19)</sup>測定が行われているが、そのサンプリング法或は感度の問題で、 $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ の安定種しか検出されていない。熱フィラメント法と比べ、イオンの量は多いとはいえ、例えばプローブ計測による<sup>4-20)</sup>電子密度 $10^{11} \text{cm}^{-3}$ を用いて計算すると、たかだか0.001%に過ぎない。気相組成のシュミレーションは熱フィラメント法や次章の熱プラズマ法より難しく行われていないが、メタンのrfプラズマについては橘の計算がある<sup>4-21)</sup>。それらを参考にすればメチルラジカルを始めとする中性ラジカルの方がイオン種より多く、熱フィラメント法と同様にこれらが反応種となっているものと考えられる。

MitomoらはFTIRの測定結果より、マイクロ波プラズマ中の気相中の組成は原料炭化水素の種類によっては余り変わらず、これは気相中では化学種間に平衡が達成されているためと報告している<sup>4-18)</sup>。しかしFTIRの結果は、 $H + \text{炭化水素} = H_2 + \text{炭化水素ラジカル}$ 、のような部分的な反応は充分速い<sup>4-22)</sup>ためであり、気相の組成はWeimerらも指摘しているように熱平衡からは大きくずれており<sup>4-23)</sup>、これがダイヤモンド合成の原動力と思われる。酸素を含む系ではあるが、 $CO - H_2$ <sup>4-24)</sup>、 $CH_3OH - H_2$ <sup>4-25, 26)</sup>系非平衡プラズマでは、平衡

計算では固体炭素が出ない組成でもダイヤモンド生成がみられ、このことも系全体が非平衡にあることを反映していると思われる。

表面上での熱化学反応が重要であると上述したが、これらの点はより低ガス圧での成長法である、蒸着、スパッタリング、プラズマ蒸着、イオン化蒸着、イオンビーム蒸着法（これらをPVD法と呼ぶ）による硬質炭素膜、いわゆるダイヤモンド状炭素の生成の機構とは大きく異なっていると考えられる<sup>4-27)</sup>。これらのPVD法では基板温度に比べ基板に入射するイオンや中性粒子の速度が著しく高いことが特徴である。粒子速度は0.2-1keVで、基板温度は400°C以下の低温が良く、高温では一般に黒鉛状炭素が析出しやすい。ガス圧は炭化水素を原料とするプラズマ蒸着、イオン化蒸着では $10^{-4}$ - $10^{-1}$ Torr、その他の方法ではバックグランド真空度は $10^{-6}$ Torr以下と低い。また、生成物も芳香環がクロスリンクした構造か、それに数10nm以下の微細なダイヤモンドが混合したものと考えられている。本論文でのCVD法とこれらのPVD法の比較をTable 4-3にまとめたが、両者の条件は明らかに異なっており、PVD法でのダイヤモンド或はダイヤモンド状炭素の生成の機構は、基板へ衝突するの粒子の運動エネルギーによる局所励起による低温での $sp^3$ 結合生成と考えられる<sup>4-27)</sup>。

Table 4-3. Comparison of CVD with PVD

	C V D	P V D
Substrate temperature	high(600-1000°C)	low(r. t.-400°C)
Particle speed	low(several 10mV-0.1eV)	high(several 10-1keV)
Total pressure	high( $10^3$ - $10^4$ Pa)	low( $10^{-6}$ - $10^2$ Pa)
Hydrogen concentration	high(ca. 99%)	low(mostly 0%)
Crystallinity	good(with habits)	poor
Surface roughness	rough	smooth
Nucleation density	low	high

本章での方法では、ダイヤモンド生成の駆動力までにはなっていないが、熱フィラメント法と比較した場合、荷電粒子、すなわち電子とイオンの存在量やその運動エネルギーは

大きく、それらによってもたらされる効果もある。すなわち、これらの荷電粒子の存在は基板近傍でのシース領域の存在と相まって、基板や基板ホルダーの化学的、物理的エッチングを大きくし、4.3.2項に述べたように基板ホルダーからの不純物混入の原因となっていると思われる。

### (2) 原料ガスを使用する場合と化学輸送法との比較

メタン等の原料ガスを使用する場合と化学輸送法を比較した場合、化学輸送法には原料ガスを用いないでよいという利点はあるものの、炭化水素の価格はあまり高くなく、気相組成制御の点で原料ガスを使う方が有利である。反応機構上では、本質的な差は無いものと思われる。水素プラズマによる黒鉛材料の気化速度も充分速く、ここに用いた水素流量(100ml/m以下)では化学輸送法ではダイヤモンド合成が可能であった。プラズマを用いない化学輸送法ではローカルな平衡が成り立っていると考えられる場合が多いが、この場合は熱平衡は成り立っていないが、プラズマ励起による活性種が気化側及び析出側両方の反応速度を上げているとも考えることができよう。最近、Spitynらの化学輸送法の詳細が明らかにされたが、彼らは2000℃に加熱された黒鉛材料を用いて、高温側から低温側への輸送を用いている<sup>4-28)</sup>。この場合は気化側での生成種は低温側から輸送の場合と異なっている可能性があるが、高温側での生成種により気相中に非平衡性が作られ、それらによる気相中の反応速度は大きく、析出側では逆方向の輸送の場合と差は少ない可能性が大きい。

### (3) プラズマ発生用電源周波数の効果

本論文の実験ではプラズマ発生用高周波の周波数として、400kHz, 3.6MHz, 13.56MHz, 2.45GHzの順に周波数を上げて合成実験を行った結果、この順に生成ダイヤモンドの質の向上がみられた。現在までの他の機関の研究結果では13.56MHzのrfを用いた場合、水素-炭化水素の系からは良質のダイヤモンドは出来ていない<sup>4-29)</sup>(フッ化炭素を用いる系ではやや良質のダイヤモンドが作られている<sup>4-30)</sup>)。周波数の効果を考える場合、できるだけ同じ装置、実験条件で比較する必要があるが、本実験では400kHz, 3.6MHzの実験は内径43mmの石英管を用いた同じ反応容器、13.56MHzは内径26mmの、2.45GHzは内径43mmのそれぞれ異なった反応容器を用いているが、rfは何れもワークコイルを、マイクロ波はアプリケーションターを用いている。いずれも無電極型であり、周波数の効果が比較的比べ易いのではないかと考えられる。すなわち、無極放電の場合はプラズマ発生用周波数が高い方が、ダイヤモンド合成には良いといえるのではないだろうか。

一般に低圧プラズマの場合、rfよりはマイクロ波の方がプラズマ密度が大きいといわれている。プローブ法を用いた最近の測定結果では、水素希釈のメタン2%(但し1%の酸素を含む)のダイヤモンド合成用プラズマで $n_e = 10^{11} \text{cm}^{-3}$ が得られており<sup>4-20)</sup>、

r f の場合には一般的に  $10^9-10^{10} \text{cm}^{-3}$  といわれているのに比べ高くなっている。また活性種密度も高いといわれているが、これらの理由についてはまだはっきりわかっていない。

Wertheimerらは電源周波数が高い方が、電子のエネルギー分布において、高エネルギーの部分が増加するのが原因であるといっているが<sup>4-31)</sup>、それを裏付けるだけの実験データは揃っていない。また、波長の関係で (13.56MHzで22m、2.45GHzで11cm)、より低圧の場合はプラズマの空間的広がりがr fの場合がより大きい、本法の数10torrでは、完全にはその差は明確ではなかった。

マイクロ波ではイオン、電子とも励起用電波の動きに追従できないが、13.56MHz程度以下の周波数では電子はr fの動きに追従できるといわれている。本章でのr fプラズマは、次章での熱プラズマと異なって電子のプラズマ外への動きが大きく、プラズマポテンシャルがマイクロ波の場合より高くなっているか、あるいはプラズマの広がりがマイクロ波の場合にくらべて大きく、管壁までより近く来ており、イオンの基板、器壁への衝突エネルギーがより大となっていると考えられる。これが、13.56MHzの場合、低い基板温度でもダイヤモンド膜の付着性がよく、またSiCの混入が大きい原因と思われる。

#### 4. 5 要約

数10Torrの圧力下での非平衡プラズマを用い、メタン-水素混合ガスよりダイヤモンド合成を行う方法を開発した。プラズマ発生には、400kHz, 3.6MHz, 13.56MHz, 2.45GHzの周波数の異なった高周波を用い、高い周波数ほど結晶性の良いダイヤモンド合成に良いことを明らかにした。また、熱フィラメント法とほぼ同じく、 $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1\%$ 以下、基板温度700-1000°Cの条件が、結晶性の良いダイヤモンドの合成に良いことを明らかにした。これらの条件での成長速度は0.3-1 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。さらに黒鉛を原料として、原子状水素を用いる低温側から高温側への化学輸送法により、ダイヤモンド合成ができることを明らかにした。熱フィラメント法および、より低圧でのイオンの運動エネルギーを用いるPVD法と比較しつつ、ダイヤモンドの析出機構について考察した。

## 第5章 熱プラズマを用いるダイヤモンド合成

### 5.1 緒言

前に述べたように、CVDによるダイヤモンド合成の要点は、成長領域での熱力学条件に対する気相組成の非平衡性を出現させることである。この非平衡性を作り出すため、3、4章で述べた方法では、熱フィラメントや非平衡プラズマを用いた。熱フィラメント法では、フィラメント温度は約2000°Cと高温であるが、基板近傍の気体温度は低く、また非平衡プラズマでは、活性種を作るために必要な電子温度は高いが、重粒子気体温度は低い。これらの気体温度は、ダイヤモンドの成長に好都合な600-1000°Cの温度に近いが、それよりやや高い温度である。従って、特別の加熱や冷却を行わなくても、基板温度はダイヤモンド合成に必要な状態にすることが出来る。このようにこの二つの方法は扱いやすいが、一方、ダイヤモンドの成長速度は約0.3-1 $\mu\text{m}/\text{h}$ と遅く、より速い方法の開発が望まれていた。

著者は熱プラズマ<sup>5-1)</sup>の持つ、高いプラズマ密度、高い分子の解離率および1気圧以上の高気圧でもプラズマを維持できること等に由来する、高活性種密度に注目し、これをダイヤモンドの高速合成に応用することを試みた。熱プラズマは平衡プラズマとも言われるように、気体温度は数千度Kと高く、このままでは、通常1200°C以上では不安定で黒鉛に変化し始めるダイヤモンドの合成には不相当と考えられていたが、基板を十分に冷却することによって合成に用いることが可能であろうと推測した。熱プラズマの発生法としては、直流アーク放電による直流プラズマジェット法と高周波誘導法が最も普通である。本章ではこの二つの方法を適用した。

### 5.2 合成法

#### 5.2.1 高周波誘導プラズマ (rf熱プラズマ) 法<sup>5-2)</sup>

本研究ではまず高周波誘導プラズマを適用した。用いた装置の概略をFig.5-1に示す。さらに上部のトーチ部の拡大とダイヤモンド合成時の基板の配置の状態をFig.5-2に示す。このように高周波プラズマトーチは真空チャンバーの上部に取り付けられており、チャンバー側から減圧にすることにより、プラズマのガス圧を調整することが出来るようになっている。この場合はプラズマ発生部と析出室の圧力はほぼ等しいものと思われる。高周波誘導プラズマは金属の誘導加熱と同様に、高周波電流を用いてガスを誘導的に電離・加熱し、プラズマを発生させるものである。図では外径50~60 $\phi$  (内径45~55 $\phi$ ) の石英製水冷二重管のまわりに3ターンの銅製ワークコイルを巻き、4MHz、プレート出力20~70kWの高周

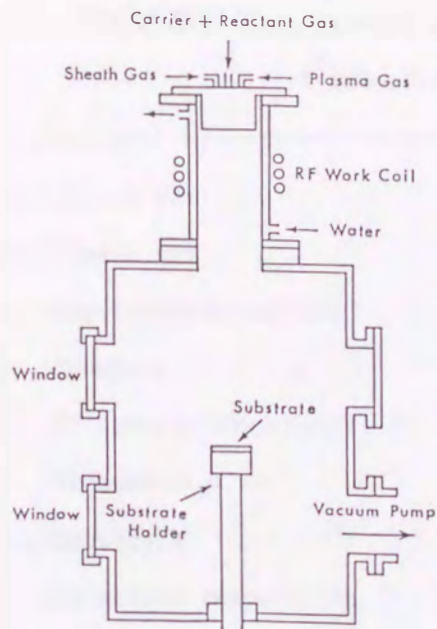


Fig. 5-1. Schematic illustration of the apparatus used for diamond deposition by RF induction thermal plasma.

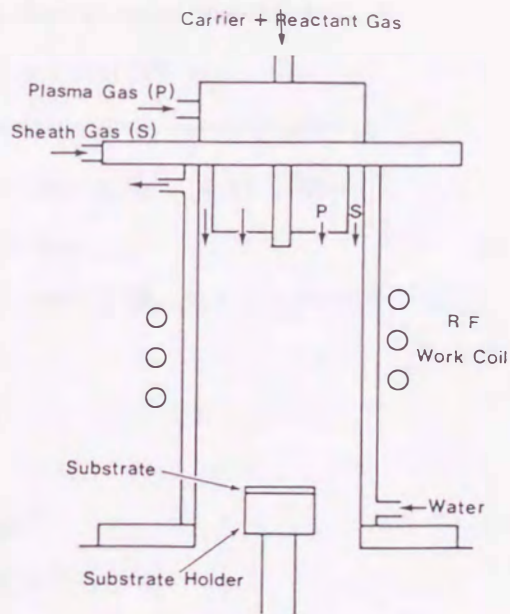


Fig. 5-2. Schematic illustration of a RF induction plasma torch and an arrangement of diamond deposition.

波電力を自動発振機より供給し、コイル近傍にプラズマを発生させた。

高周波誘導プラズマの安定化には、ガスの導入法が重要である。本研究ではFig.5-2に示すように、3種に分けて導入した。外側から管壁を保護するためのシースガス(S)、発生したプラズマがトーチ上部を損傷しないようにするためのプラズマガス(P)およびプラズマの中心部へ導入する原料ガスとそのキャリアーガスである。原料ガスはプラズマの尾炎部へ導入することも試みたが、分解を均一に行うには上部から入れる方が良いようである。シースガスは、実験初期には図のように管軸方向に平行に流したが、後期には旋回流を用いてシースを良く効かせるようにした。

ダイヤモンド合成は、水冷した基板ホルダー上の基板をプラズマ中あるいは尾炎部に置くことによって行われる。ダイヤモンド合成に用いた標準的な実験条件をTable 5-1に示す。ガスにはアルゴン-水素-メタンの系を用いた。シースガスに旋回流を用いたときは、シース、プラズマ、キャリアーの各ガスの量を表中の少な目の値にすることができた。水素ガスは非平衡プラズマの場合と同じようにダイヤモンドの析出反応に重要な役割を果たすと共に、熱ピンチ効果により、プラズマの絞り込みを行い、プラズマ密度の向上と石英管の保護に寄与している。プラズマのガス圧は約150Torrまで下げることができるが、ここでは主に1気圧で合成実験を行った。このような高いガス圧の放電では、アルゴンガスを用いることによって安定化される。

基板にはモリブデン板(20φ、1.5mm厚)を用い、モリブデンあるいは銅製の基板ホルダ

Table 5-1. Experimental conditions for diamond synthesis  
by rf induction thermal plasma CVD

Sheath gas	Ar 20-35 l/min + H <sub>2</sub> 4-12 l/min
Plasma gas	Ar 1-18 l/min
Carrier+reactant gas	Ar 3- 8 l/min + CH <sub>4</sub> 0.1-1 l/min
Pressure	1 atm
RF power(plate power)	20-70 kW
Frequency	4 MHz
Substrate	20 mm φ Mo
Substrate temperature	700-1200°C?

一上に小さなビスあるいは銀ペーストで固定した。基板はダイヤモンドペーストで表面処理したものとし、ないものの両方を使用した。基板温度は、プラズマからの強い光が基板で反射するため、光高温計では測定不可能であった。放射温度計による測定はこの場合は行っていない。プラズマの消去時の基板の色から温度を推定した。

### 5. 2. 2 直流プラズマジェット

(dcジェット) 法<sup>5-3,4)</sup>

本研究で用いた直流プラズマトーチは、日本プラズマフレーム社製で（最高出力20kW）、最も基本的な構造のものである。Fig.5-3に示すように、チップ型のタングステン陰極（トリアもしくは酸化ランタン入り）とノズル（主として4mmφを使用）の形をした銅製の陽極間の直流アーク放電によるプラズマを、上部より導入した作動ガスと共にフレームとして押し出すようになっている。反応ガスは陽極ノズルの途中に開けられた細孔より注入する。ダイヤモンドの析出は、高周波誘導プラズマの場合と同じように、このプラズマフレ

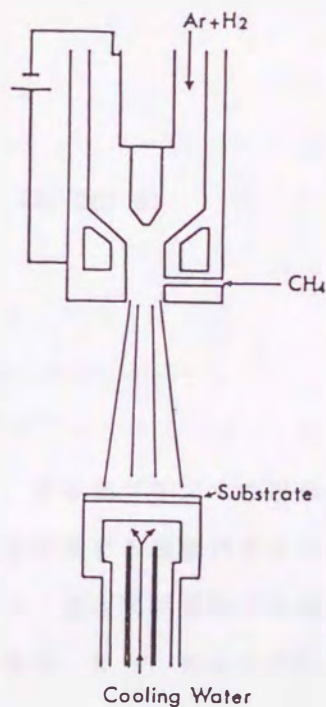


Fig. 5-3. Schematic illustration of diamond deposition by DC plasma jet.

ームを水冷した基板ホルダー上の基板に当て、ガスを急冷することによって行われる。トーチはチャンバーの上部に付けられ、基板は真空チャンバー内に設置されており、常圧一減圧の広い圧力範囲で析出実験が行える。この場合は、トーチのノズルの径が小さいので、プラズマ発生領域と析出室には、圧力差が一般に存在する。

主な合成条件をTable 5-2に示す。作動ガスとして、アルゴンと水素の混合ガスを、反応ガスとして主としてメタンを用いた。メタンを作動ガスに混合した場合は放電が不安定となり、合成実験は行えなかった。dcジェットの場合もアルゴンを混合することによって放電が安定化される。また、高い水素流量比や大きな放電電力では電極の消耗が激しいため、表中のような条件を用いた。基板には同じく、20 mmφ, 1.5 mm厚のモリブデン板を用いた。基板温度測定には初期には光高温計を用いたが、やはりプラズマの強い光の反射のため測定は行えなかった。その後、放射温度計 (Minolta IR-630) を用いることにより、合成条件のパラメーターとして用いる値が得られるようになった。同放射温度計は測定波長域約1 μmで、測定領域は約3 mmφである。

Table 5-2. Experimental conditins for diamond synthesis  
by DC plasma jet CVD

Plasma forming gas	Ar 15-30 l/min + H <sub>2</sub> 1-20 l/min
Reactant gas	CH <sub>4</sub> 0.2-5 l/min
Pressure of the deposition chamber	1 atm - 10 kPa
DC power	8-18 kW (35-75 V, 120-260 A)
Substrate	20 mmφ Mo
Substrate temperature	700-1200°C

ダイヤモンドの成長速度、性状を決める最も重要な因子は、非平衡プラズマの場合と同様に、気相の組成、密度および基板温度と思われる。これを変化させる実験パラメーターとしては、放電電力、供給ガスの組成、析出室の圧力、トーチ-基板間距離等がある。直流プラズマジェットの場合、フレームの大きさは、トーチの種類、電力、析出室の圧力によるが、本研究の場合かなり小さく、径が4~8 mm、長さが20~80 mm程度であった。このようにフレームが小さく、プラズマの温度、速度、密度場が空間的に急激に変化している



ので、トーチー基板間距離は、プラズマジェットからの析出の場合重要なパラメーターである。本研究ではこれらのパラメーターを変化させ合成実験を行った。また、フレームの細さから起こる析出面積の小ささ、膜厚分布の急峻さ等を改善する目的で、基板を二次元的に走査した成膜実験および基板に正或は負のバイアス電圧をかけた実験も行った。更にバイアス電流による基板の温度上昇を避けるため、正のバイアス電圧を基板近傍に置いたリング電極にかける実験を追加した。

### 5. 3 合成条件と析出ダイヤモンドの性状

#### 5. 3. 1 高周波誘導プラズマ法

高周波誘導プラズマを用いるダイヤモンド合成実験では、主として基板温度の再現性の悪さのため、ダイヤモンド析出の確認が主となり、合成条件に対する析出状態の変化については定性的な知見しか得られていない。

まず、基板を購入時の梨地表面のままの場合とダイヤモンドペーストで表面研磨した場合とでは、析出状態に差が現れる。すなわち、梨地表面では核発生数が少なく、独立した結晶粒が得られ、研磨面では多結晶体による膜状生成物が得られた。それぞれの一例をFig. 5-4(a), (b)に示す。どちらも約10分の反応時間である。生成物の同定はX線回折及びラマン分光で行った。モリブデン基板上に得られたままのダイヤモンド膜の粉末X線回折図をFig. 5-5に示す。立方晶ダイヤモンドとして要求される反射がでており、黒鉛や非晶質物質からの反射は見られない。331反射まで現れた回折図から求められたd値をTable 5-3に示した。さらにそれらを用いて計算した格子常数は3.567Åとなり、報告値3.5667Å (5-5)と一致している。ラマンスペクトルの一例をFig. 5-6に示す。1333 $\text{cm}^{-1}$ にダイヤモンドからの鋭い散乱がでていいる。この図は未処理基板上に得られた粒子からのスペクトルであるが、一般には1450~1550 $\text{cm}^{-1}$ にブロードな散乱が現れる。なお、X線回折でFig. 5-5のようにダイヤモンドの反射が現れる膜上生成物のCHN分析を行ったところ、ほとんど炭素のみであった。計算値C, 100; 分析値C, 99.74; H, 0.00; N, 0.01 ( $\pm 0.15$ )。

得られるダイヤモンドの形態は、熱フィラメント法や非平衡プラズマ法で得られるものと同じである。Fig. 5-4に見られるように、結晶は{111}および{100}よりなっており、この面積比は基板温度が低い程大きく、十分に冷却されていれば、熱プラズマからでも{111}のみからなる結晶が得られる。メタン濃度に対する形態の依存性も同じで、高メタン濃度では多結晶体構造の粒子やボール状の粒子、あるいはそれらよりなる膜が得られる。ただし、熱フィラメント法や非平衡プラズマ法では、自形の良くでたダイヤモンドが得られるのは $\text{CH}_4/\text{H}_2$ が1%以下であるが、本方法では10%でも得ることができた。

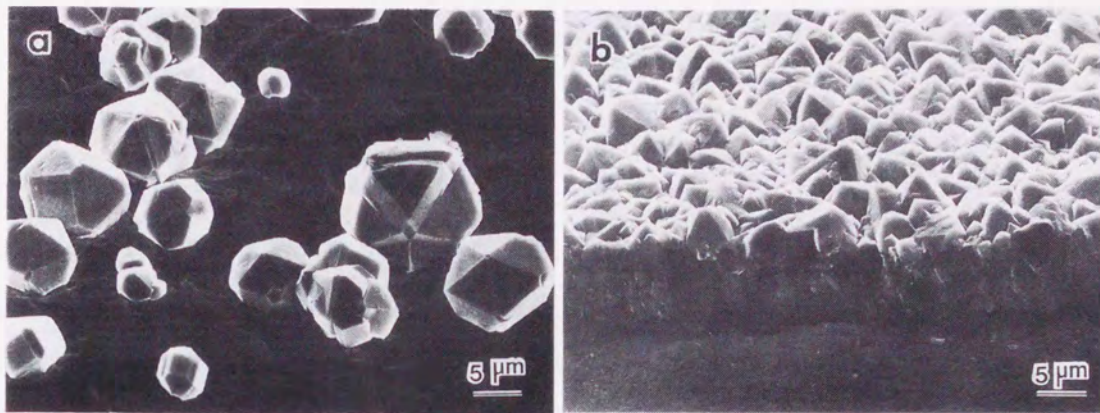


Fig. 5-4. SEM images of diamonds obtained on molybdenum substrates. (a) Microcrystals; (b) cross-sectional view of a polycrystalline film.

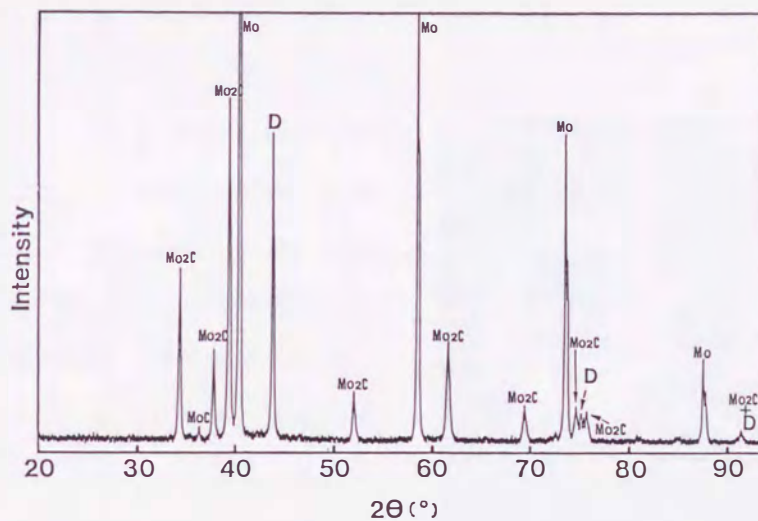


Fig. 5-5. X-ray diffraction pattern of a diamond film grown on a molybdenum substrate. D denotes reflections from diamond. Formation of molybdenum carbides are also seen.

Table 5-3. Comparison of observed interlayer spacings with the reported values

Observed		Reported (ASTM 6-675, Diamond)		
d ( Å )	I <sub>obs</sub>	d ( Å )	I/I <sub>1</sub>	hkl
2.06	100	2.06	100	111
1.261	13	1.261	25	220
1.076	7	1.0754	16	311
0.891	3.5	0.8916	8	400
0.818	3.5	0.8182	16	331
a = 3.56(7) Å		a = 3.5667 Å		

膜厚分布は20φの基板上でも必ずしも一様でなく、分布は基板位置によるが、例えば、コイル下4 cmの場合では、基板の端では中心部の2倍となった。これは、高周波プラズマの表皮効果によるガス組成の分布か或は基板温度が端のほうで高いためかによるものと思われる。成膜速度は、最高で2 μm/min、単結晶の径方向成長速度で3-5 μm/min、多結晶粒のそれで10-15 μm/minの値が得られている。

### 5. 3. 2 直流プラズマジェット

合成条件のパラメーターとしては、前述のように、供給ガスの組成、流量、析出室の圧力、放電電力、トーチ-基板間距離（以後、距離L（単位mm）と省略する）、基板温度、基板の前処理の有無、析出時間等があり、これらのいくつかを変化させて実験したが、dcジェットを用いるCVDも、基板を冷却しているため、再現性のある結果が得にくく、以下のデータも定性的なものとならざるをえなかった。

#### (1) 析出室圧力と距離Lの効果

析出室圧力が1気圧と140Torrとした場合の、距離Lによる析出状態の変化をFig.5-7(a), (b)に示す。ガス流量は、Ar 30 l/min, H<sub>2</sub> 10 l/min, CH<sub>4</sub> 1 l/min（これを標準ガス流とする。）、放電電力は、(a)が15kW、(b)が12kW、反応時間は10分である。基板は梨地表面のものであり、研磨処理は行っていないため付着性が悪く、析出物がかなり剥がれている。析出物は少し黒みがかっているが、中心部では大きな結晶であり、光の反射

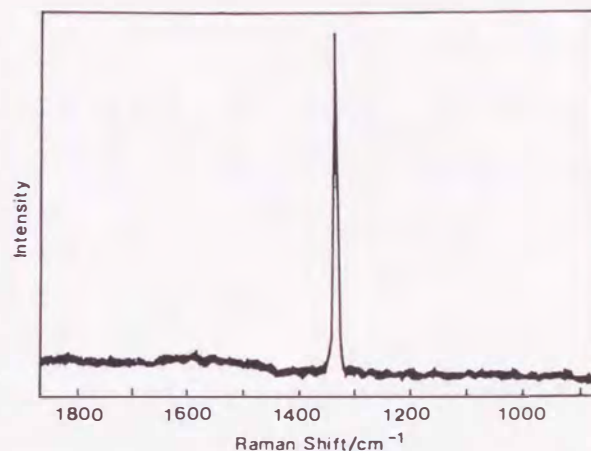


Fig. 5-6. Raman spectra of diamond microcrystals obtained by RF thermal plasma CVD.

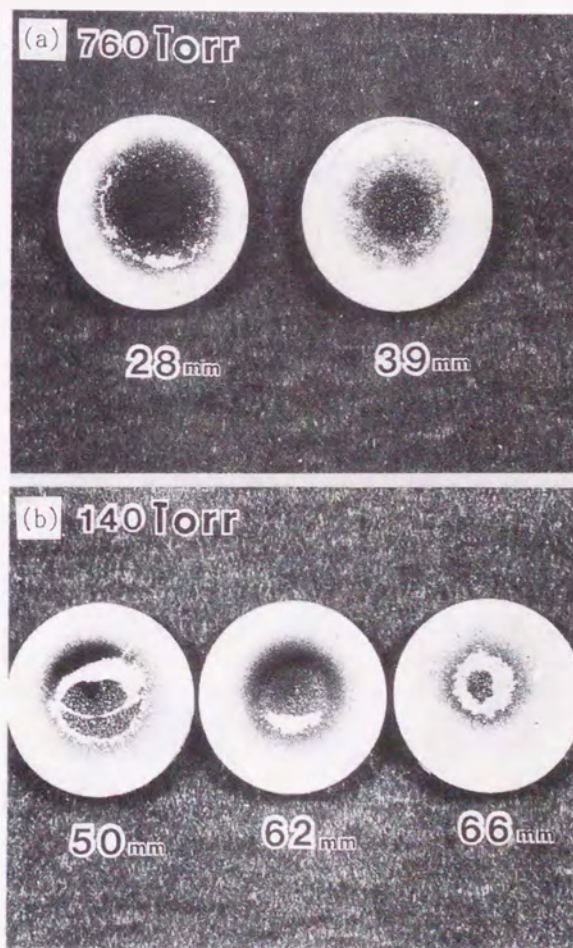


Fig. 5-7. Appearances of diamonds deposited by DC plasma jet CVD on non-treated molybdenum substrates at various torch-substrate distances under (a) 1 atm pressure; and (b) under 18.6 kPa.

による光沢が見られる。(a)の $L=28\text{mm}$ 、(b)の $L=50\text{mm}$ のものは、中心部に黒鉛の析出が見られる。放電電力が少し異なるが、この写真から次のことがわかる。圧力が高い場合は、トーチに近いところが析出に良く、距離 $L$ が大きくなると急激に析出量が減少する。減圧の場合はフレームが伸びるため、 $L$ が長くとも、 $L$ による析出状態の変化がやや緩やかになっている。

### (2) メタン濃度の影響

析出室圧力 $140\text{Torr}$ 、 $L=60\text{mm}$ において、 $\text{CH}_4/\text{H}_2=5, 10, 15, 20\%$ と変化させた場合の、中心部の析出物の形態の変化をFig.5-8に示す。放電電力は $12\text{kW}$ 、基板温度は推定で約 $900^\circ\text{C}$ 、基板前処理は行っていない。形態は5%での六八面体(ただし、八面体の面は凹で、実際には $\{100\}$ 面などからなっている)から、10%で $\{100\}$ のみが表れた多結晶体、10%以上ではダンゴ状となっている。このうち、(b)は基板温度がやや高めである。これらの試料の粉末X線回折図はFig.5-9のようになり、5%、10%ではダイヤモンドの鋭い反射が見られるが、15%ではそれらがややブロードになっている。(a)では $2\theta=43.9^\circ$ のダイヤモンドの反射の低角側に $\text{MoC}$ の反射が見られるが、(b)ではそれがほとんど見られない。またこれらの試料のラマンスペクトル(Fig.5-10)では、5%、10%では、ほとんど $1333\text{cm}^{-1}$ 付近のダイヤモンドのピークのみであるが、15%ではこのピークは弱く、 $1450-1550\text{cm}^{-1}$ の $\text{sp}^2$ クラスター、 $1360$ 及び $1550-1600\text{cm}^{-1}$ の黒鉛状炭素、 $1150\text{cm}^{-1}$ のポリエーレン構造によるといわれるもの<sup>5-6)</sup>等が混在していることがわかる。20%では黒鉛状炭素が主体となっていることがわかる。また、(b)では基板温度が高めのためか、 $\sim 1333\text{cm}^{-1}$ のピークが鋭くなっている。このように、SEM、X線回折図、ラマンスペクトルはよく対応しており、 $\text{CH}_4/\text{H}_2=10\%$ までは良質のダイヤモンドが得られると言える。

同様の実験を1気圧で行った結果が、Fig.5-11,12である。 $L=35\text{mm}$ 、放電電力 $15\text{kW}$ 、合成時間10分、基板は同じく前処理を行っていない。この場合は、 $\text{CH}_4/\text{H}_2=20\%$ までは結晶面の表れた多結晶粒ができ、同30%ではダンゴ状となっている。ラマンスペクトルでは、10%ではきれいなダイヤモンドであり、20%から30%になるにつれ、非ダイヤモンド構造が増加している。析出室圧力の差による、ダイヤモンドの出来やすさのメタン濃度依存性の差の理由については今のところよくわからない。

### (3) 析出物の基板内での構造分布

上記(1)、(2)は、前処理していない基板上の、中心部 $6\sim 7\text{mm}$ に堆積したものについての結果であるが、ダイヤモンドパウダーで表面を傷つけ処理した場合は、ほぼ全面に膜状析出物が得られるが、その構造には場所によって異なり分布がある。Fig.5-13は、

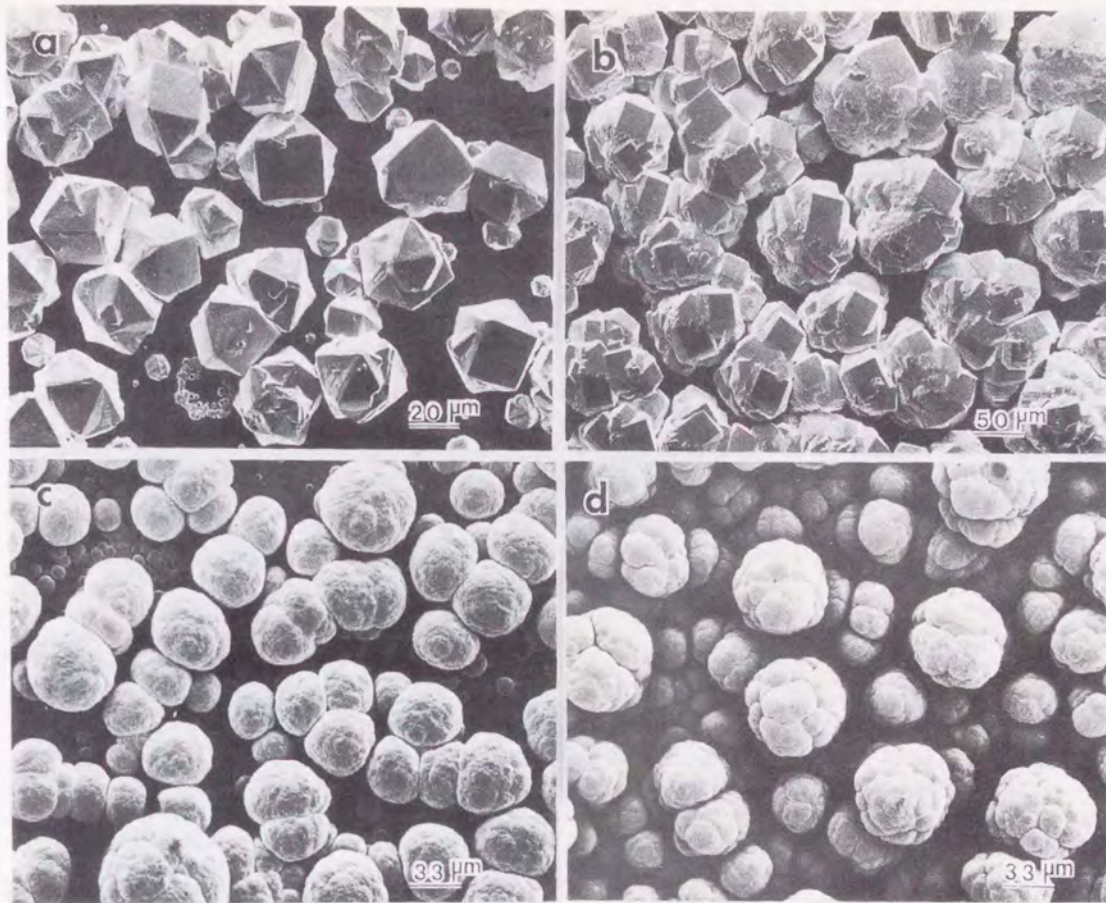


Fig. 5-8. Change of morphology of deposits with methane concentration (relative to hydrogen) in DC plasma jet CVD under 18.6 kPa. Methane concentrations are: (a) 5%; (b) 10%; (c) 15%; (d) 20%.

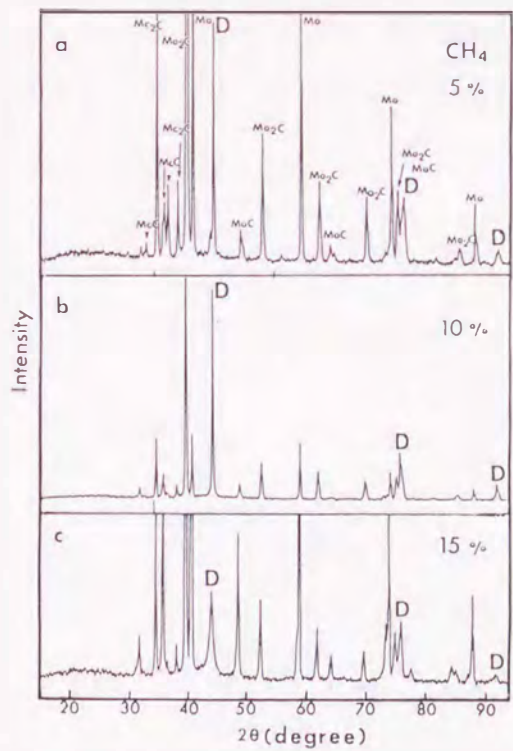


Fig. 5-9. X-ray diffraction patterns of the deposits on molybdenum plates obtained with three different methane concentration in the feed gas.

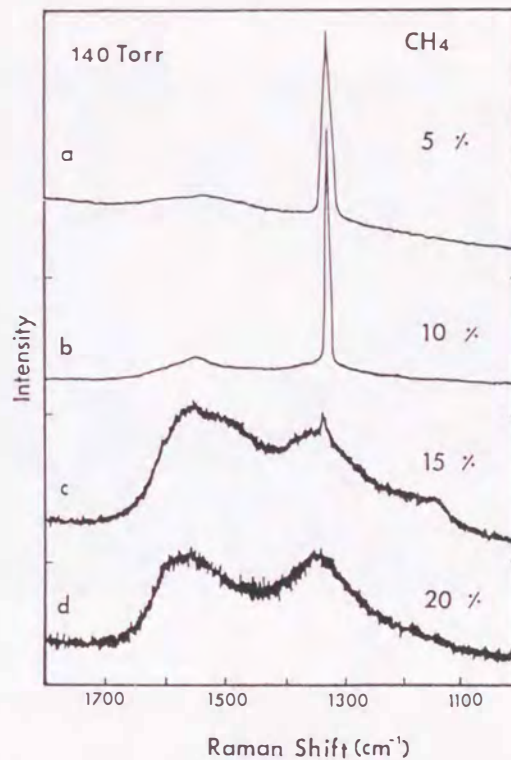


Fig. 5-10. Raman spectra of the deposits obtained under 18.6 kPa with various methane concentrations in the feed gas.

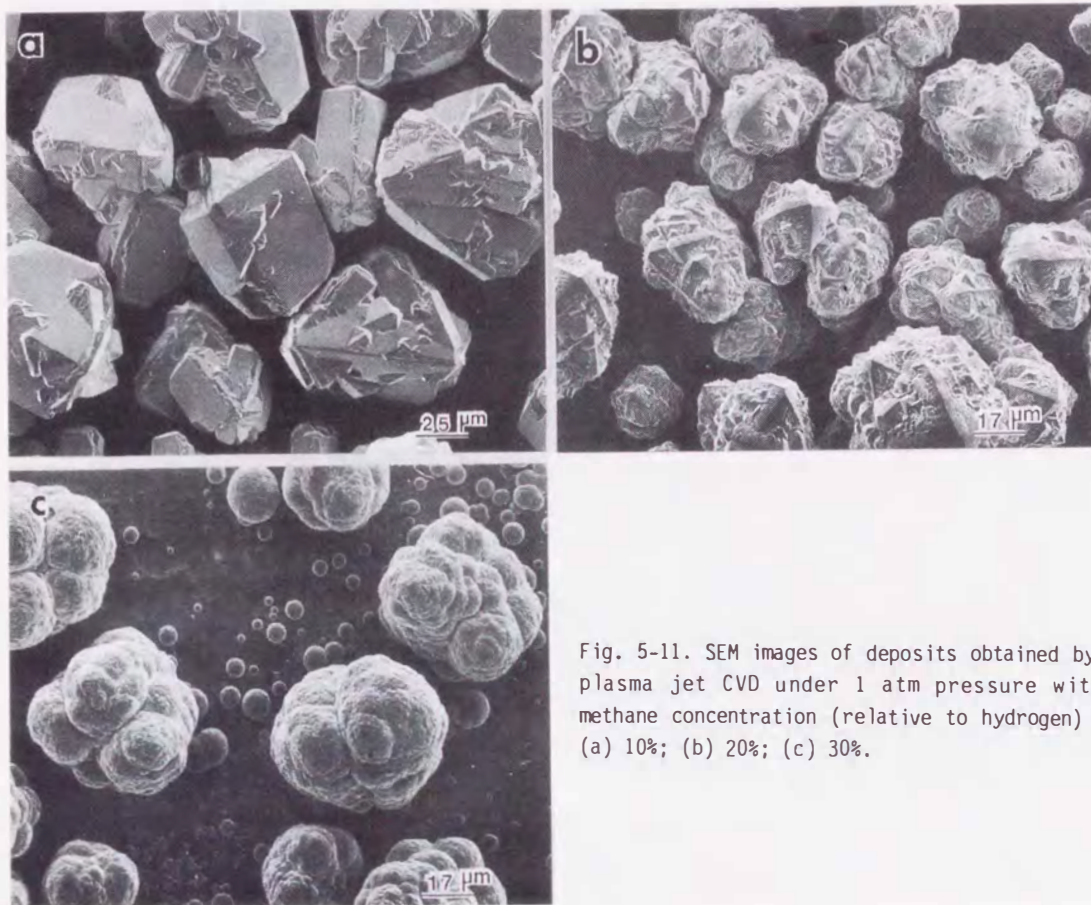


Fig. 5-11. SEM images of deposits obtained by DC plasma jet CVD under 1 atm pressure with a methane concentration (relative to hydrogen) of: (a) 10%; (b) 20%; (c) 30%.

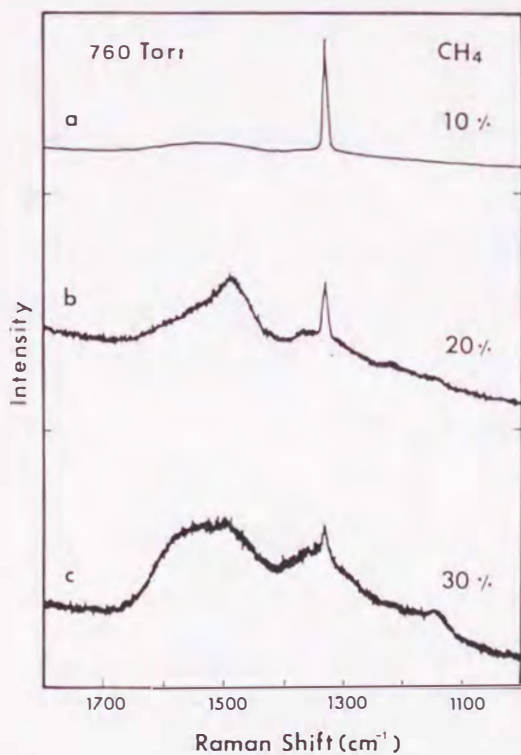


Fig. 5-12. Raman spectra of the deposits obtained under 1 atm with various methane concentrations in the feed gas.

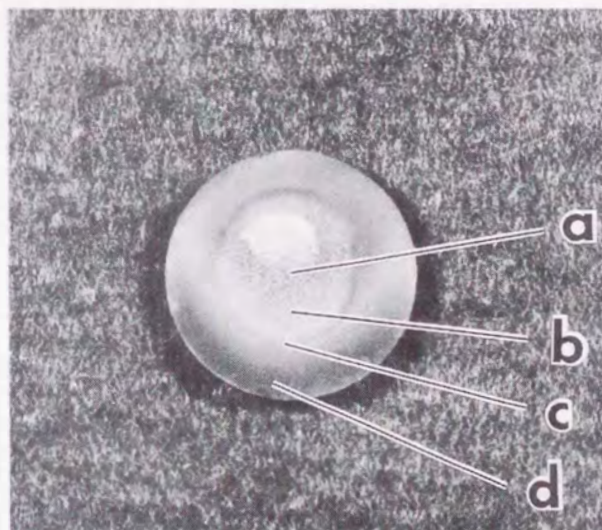


Fig. 5-13. Appearances of a diamond film deposited by DC plasma jet CVD on a pre-scratched molybdenum substrate under 18.6 kPa.

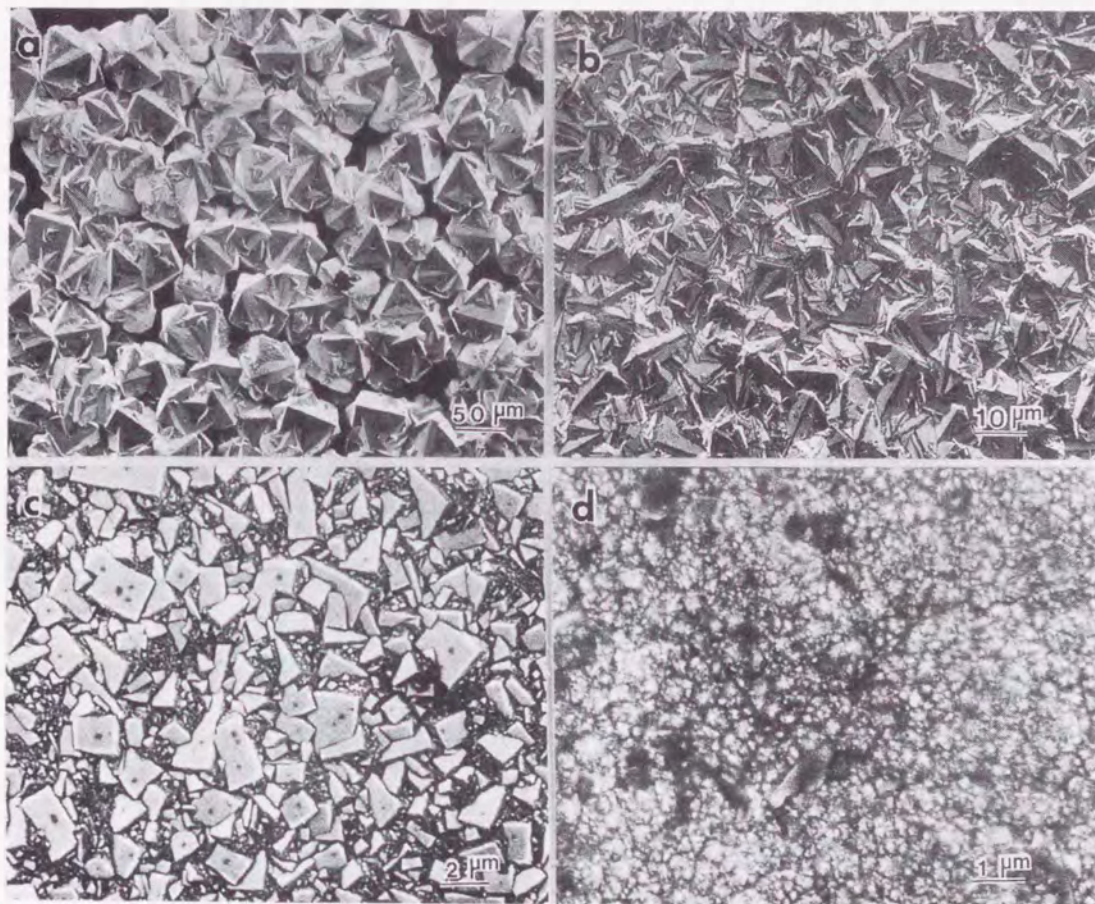


Fig. 5-14. Morphology of the diamond film at different positions on the substrate. a,b,c,d correspond to a,b,c,d in Fig. 5-13, respectively.

140Torr下、 $L=66\text{mm}$ 、 $\text{CH}_4/\text{H}_2=7.5\%$ 、放電電力13kWの条件で10分間堆積させた場合の、生成状態の全体図である。中心部が一部剥がれているが、明らかに組織或は構造に基板上で分布があることがわかる。このa-d各部分のSEM像及びラマンスペクトルをFig.5-14,15に示す。結晶粒の大きさ、結晶面の発達具合が、 $a \rightarrow d$ へと減少していることがわかる。特にdでは結晶面が認められない。ラマンスペクトルも対応しており、 $a-c$ では $\sim 1333\text{cm}^{-1}$ のダイヤモンドのピークが明瞭であるが、dでは非常に弱い。また、非ダイヤモンド構造のものからの散乱が、aからdへと増加している。但し、dの部分は

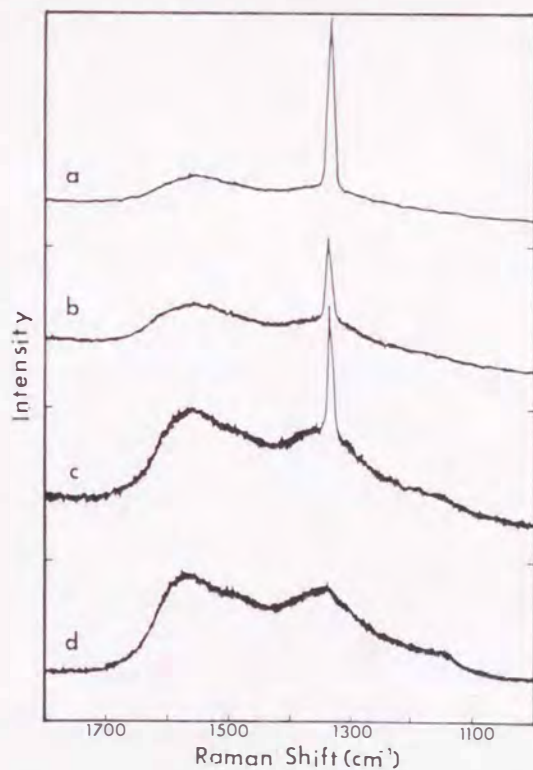


Fig. 5-15. Raman spectra of the diamond film at different positions on the substrate. a,b,c,d correspond to a,b,c,d in Fig. 5-13, respectively.

透明で平坦な膜である。この組織、構造の分布は、プラズマフレームの径が基板の径より細いため、基板の中央に当たったガス流が横方向に流れる際に、そのガス中の組成が変化するために起こるものと思われる。これに基板温度の分布の効果も加わっていると思われる。

### 5. 3. 3 直流プラズマジェットCVDを用いる基板駆動下での成膜<sup>5-7)</sup>

用いた基板は同じく20mmφ×1.5mm tのモリブデン板である。これを銅製の水冷基板ホルダー上に乗せ、さらにこれをXYステージ上(永田鉄工(株)製)に乗せ、二次元的に駆動しながらダイヤモンド成膜を行った。スキャンモードは、x方向に18mm動かし、y方向にピッチ3mm動かし、次に-x方向に18mm動かし、同様に繰り返して、y方向に18mm進むと元の方向に引き返すという方法である。x方向の移動速度は三種類で0.5, 5, 50mm/min、y方向の移動速度は16.7mm/minを用いた。成膜時間は、一番遅いスキャンで二往復になるように17分としたが、比較のための基板固定成膜の場合は10分である。その他の条件はTable 5-2と同様である。

基板温度は同じく赤外放射温度計で測ったが、3mmφの平均温度が読めるだけなので、0.5mm/minのスキャンではフレーム内にある時とフレーム外の時の温度が、基板中心と端について測定できたが、より速いスキャンの時はフレーム内の温度のみをフォローした。

三種のトーチ-基板間距離(L)とフレーム中での基板中心の温度(T)の組合せについて、基板駆動による膜の外見上の変化をFig. 5-16に示した。固定基板の時に見られる同心円状の模様は基板駆動により無くなっており、一様性が良くなっていることがわかる。しかし、50mm/minの速度で得られた膜は、縁の部分と中央部とで何らかの不均一性があることが推察される。

Fig. 5-16の第一列(L=60mm)の試料について、触針式の膜厚計(DEKTAK IIA, Sloan Co.)によって測定した、x軸方向の膜厚のプロファイルがFig. 5-17である。また、Fig. 5-16の全試料について中心部(4×4mm)の膜厚のスキャンスピードによる変化をFig. 5-18にまとめた。ただし、この図の膜厚はIR吸収スペクトルの干渉フリンジから求めた。基板固定の場合の成膜時間は前述のように10分であることに注意する必要があるが、この両図から、基板駆動により膜厚分布が平均化されていること、また膜厚のピーク値は大幅に減少していることがわかる。しかし、基板駆動下ではフレームは基板の端の真上近くまで来ており、また、端の部分のフレーム下での温度は基板固定時より高いにもかかわらず、膜厚が両端で0に近くなっていること、および全ての領域で固定基板より低くなっている



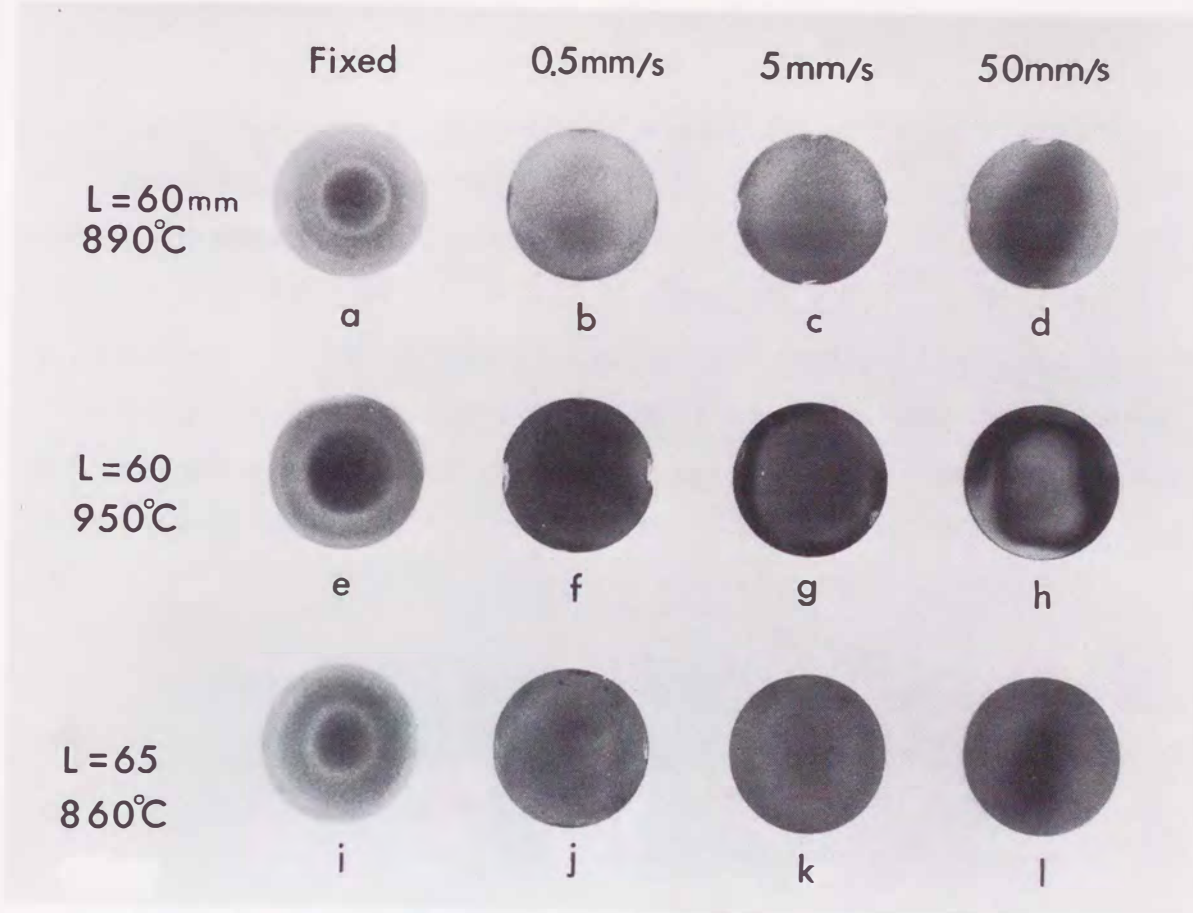


Fig. 5-16. Appearances of diamond films obtained by DC jet CVD with various scanning speed, torch-substrate distances (L(mm)) and substrate temperatures. The temperature shown is the representative of each line and at the center of the substrate during deposition.

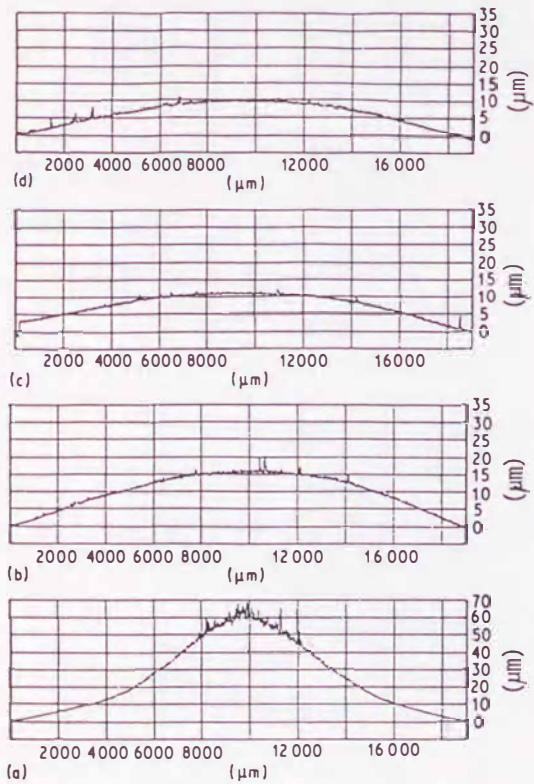


Fig. 5-17. Change of a film thickness profile with substrate scanning. a-d correspond to a-d of the first line in Fig. 5-16. Deposition time: (a) 10 min; (b-d) 17 min.

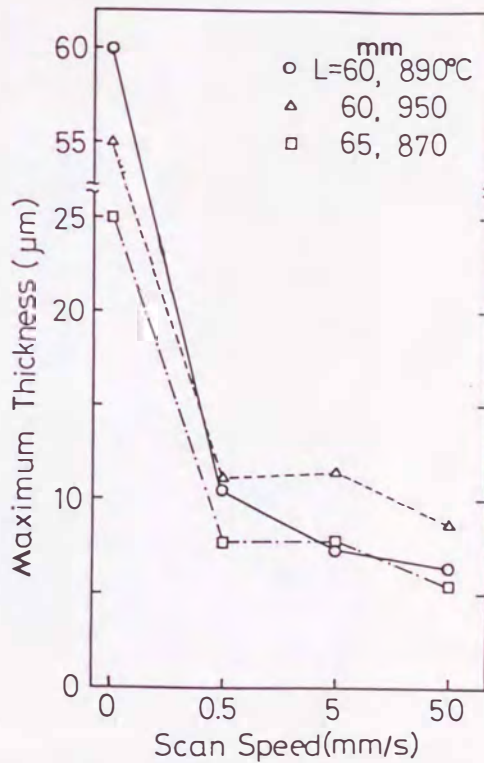


Fig. 5-18. Change of film thickness at the center of the substrate with scanning. Deposition time: 10 min for the fixed samples, 17 min for the others.

ことが注目される。このことは基板駆動により全堆積量が減少していることを示しているが、これが基板駆動による何か本質的な変化によるものかどうかよくわからない。より大きな基板での駆動実験が必要であると思われる。

Fig. 5-16の第一列の試料についてSEMによる観察の結果をFig. 5-19にまとめた。A, B, Cは $x = 0, 4.5, 9\text{mm}$ の場所である。基板駆動により、結晶サイズが均一化されていることがわかる。また、結晶のモルフォロジーも均一化されており、特にCでは固定基板に比べ、結晶面がでていることがはっきりわかる。しかし、結晶面の平滑性は駆動基板では悪くなっており、結晶性の低下が示唆される。特に $50\text{mm/min}$ の速度の場合それが激しく、

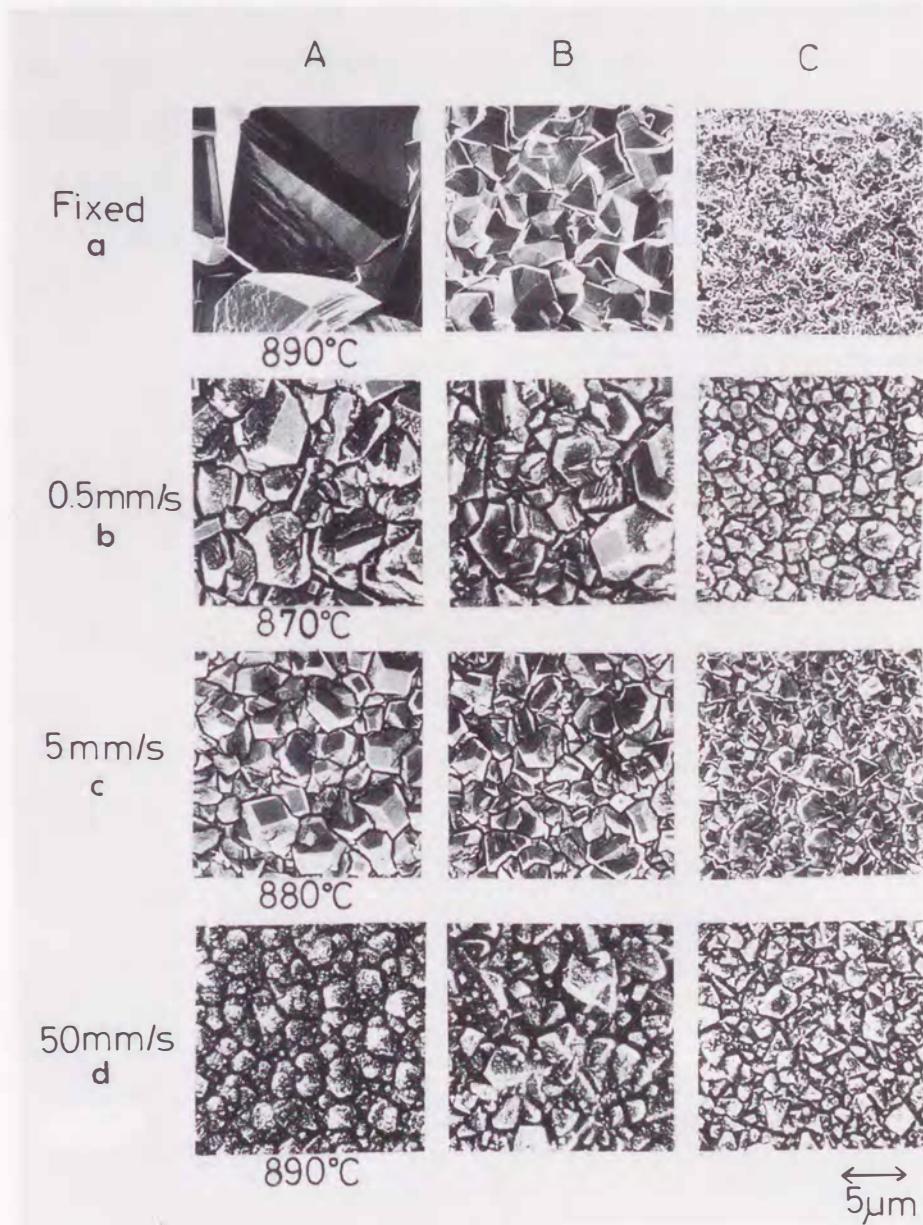


Fig. 5-19. Change of morphology on scanning the substrate. a-d correspond to a-d in Fig. 5-16. A,B,C indicate the regions on the substrate, 0, 4.5, 9 mm from center to the left, respectively.

また、A, B両領域の方がCよりも悪いようにみえる。Fig.5-20はFig.5-19に対応する部分のラマンスペクトルである。これからも膜質が基板駆動により均一化されていることがわかる。しかし、A及びB領域については基板固定の場合よりダイヤモンド結晶性が低下している。これらの原因は、フレーム外になった時に出来る非ダイヤモンド成分が、フレーム内での堆積中には完全にはエッチングされないためと考えられる。50mm/minの速度による膜のA, B部分では、1360および1550-1600 $\text{cm}^{-1}$ 付近にブロードな散乱があり、黒鉛状炭素がいくらか含まれていると考えられる。これはCでは少く、目視及びSEMでの観察結果とよく対応している。

以上をまとめると、基板駆動成膜により膜厚分布、結晶サイズ、膜質の一様性は改善されたが、結晶性については、固定基板の場合の中央部よりは悪くなった。特に速いスキャン速度(50mm/min)では、結晶性がさらに悪くなり、graphiticな成分が含まれた。局所的およびトータルの堆積速度はどちらも減少し、この理由はまだ不明である。

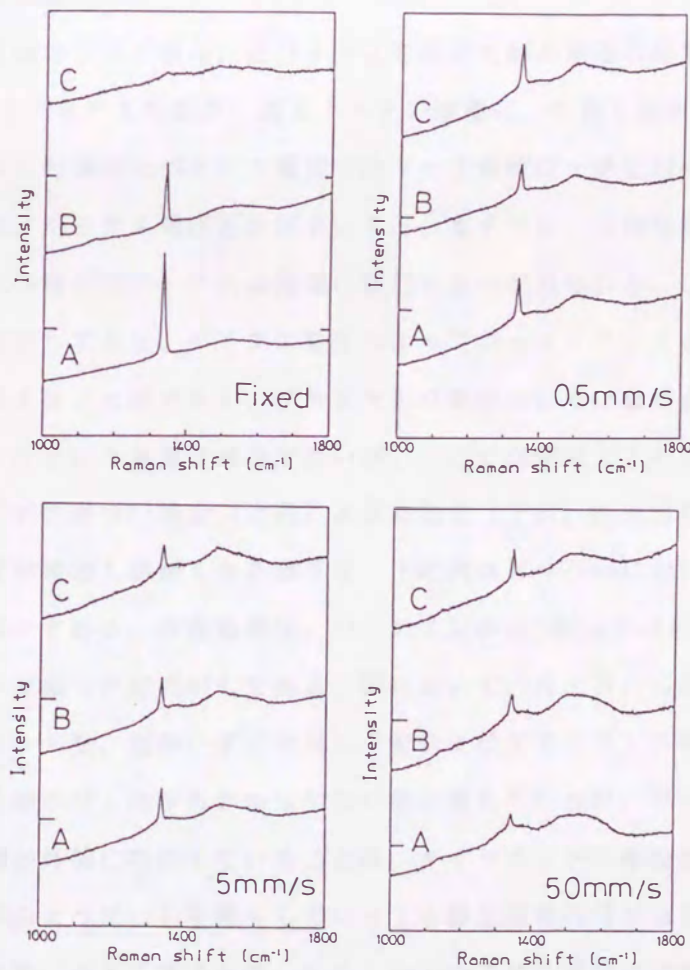


Fig. 5-20. Raman spectra of specimens a-d in Fig. 5-16. A,B,C are the same as in Fig. 5-19.

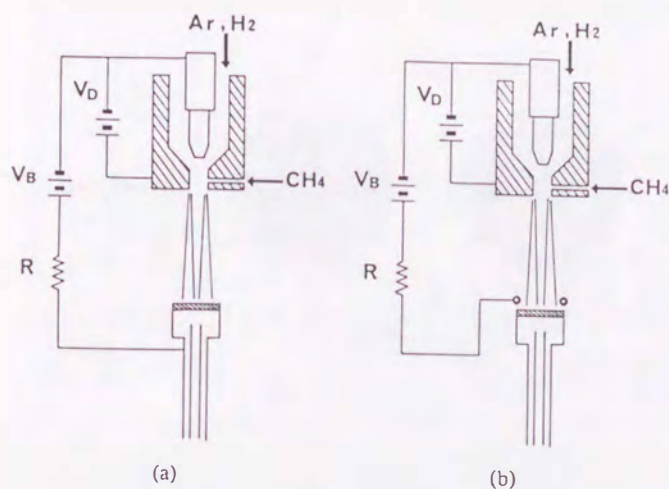


Fig. 5-21. Schematic illustration of DC plasma jet CVD with positive bias to: (a) the substrate; (b) the ring electrode near the substrate.

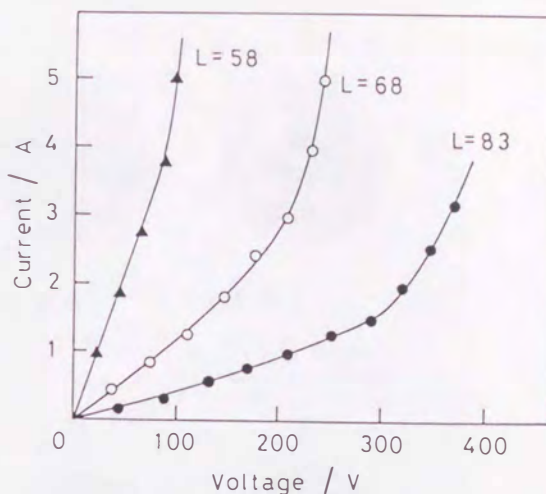


Fig. 5-22. V-I characteristics of the positive bias for three different torch-substrate distances ( $L$ (mm)). Other conditions are: gas flow,  $\text{Ar}+\text{H}_2$ (30+10 l/min); pressure, 18.6 kPa; DC power, 9.7kW.

### 5. 3. 4 直流プラズマジェットCVDにおける基板バイアス効果

#### (1) 正バイアスの効果<sup>5-8)</sup>

基板および基板近傍のリング電極に正バイアスをかけた時の電極の配置をFig.5-21(a), (b)に示す。いずれもバイアス電源の-側をトーチの陰極に、+側を基板或はリング電極につないでいる。(a)の場合のバイアス電源でのV-I特性の一例をFig.5-22に示した。放電状態の目視では、バイアス電圧をかけていくと、まずフレームの先端からグロー放電が伸びていき、さらに移行型アーク的な放電に移行するのが見られる。この観察結果は上記のV-I特性を説明しており、バイアス電圧によってジェットアークと基板間で二次的な放電が起こると考えることができる。プラズマを0電位としていない点、および放電が起こる場合はバイアスという言葉は適当でないが、ここでは便宜上この言葉を用いる。

Fig.5-23は、バイアスがない場合(上列)と有る場合(下列)の析出状態を示している。上列はトーチ-基板間距離 $L$ が短くなる順序に、下の列は $L=72\text{mm}$ において、バイアス電流が増加する順に並べてある。合成条件は、バイアス以外はTable 5-2と同様で、基板はダイヤモンドペーストで傷つけ処理がしてある。図において、A, B, Cの部分は、それぞれ、大きなダイヤモンド粒、細かいダイヤモンド粒およびアモルファス構造よりなっている。析出領域の最外側が少し剥がれかかって白い輪に見えるが、バイアス電流が増加するに従ってこの輪が外側に移動していることは、ダイヤモンドの析出面積の増加を示している。一方、上列のように、 $L$ を短くしていても析出面積の増加は見られるが、その変化はバイアスの効果に比べて緩やかで、また $L=57\text{mm}$ で急に基板が過熱されて、中心部に黒鉛が生成した。このように、アークジェット単独よりもバイアス電流を用いる方が、生成状態の制御が容易なことがわかった。

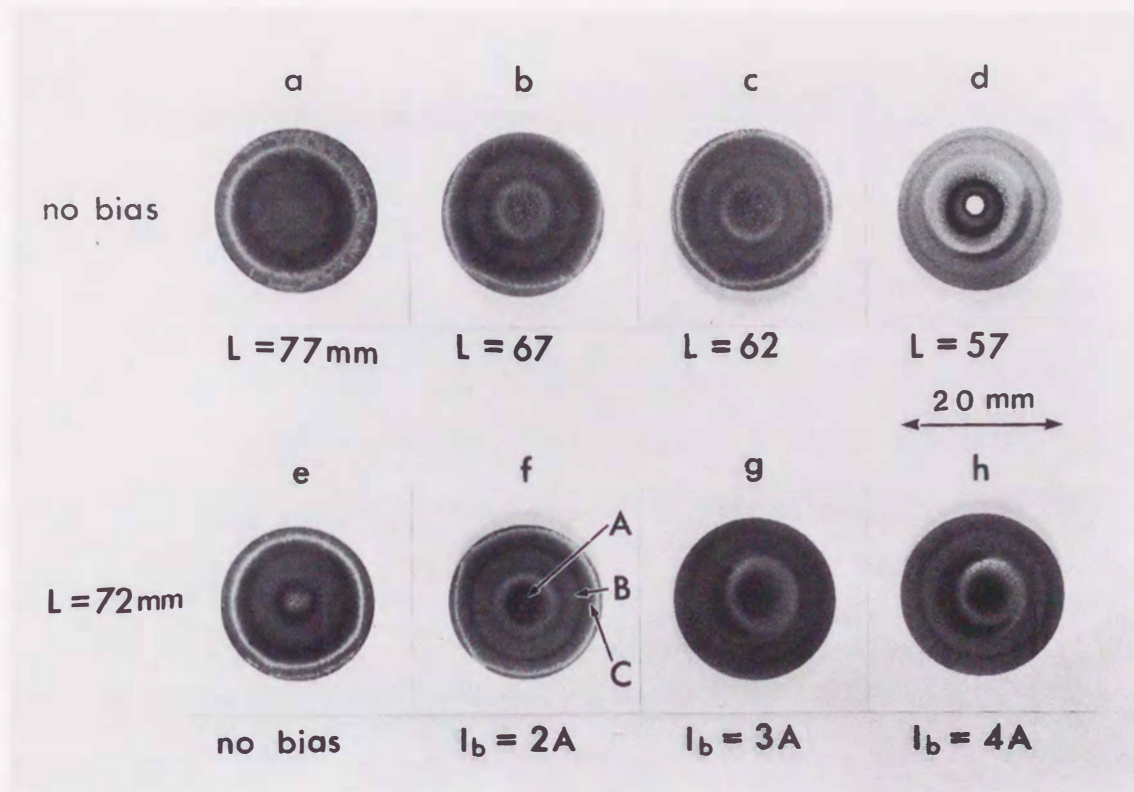


Fig. 5-23. Appearances of deposited layers on Mo substrates obtained by DC jet CVD with and without positive bias. The upper row was obtained without bias at various distances  $L$  and the lower row with various bias currents.

基板上的膜厚分布の一例をFig.5-24に示す。 $L = 67\text{mm}$ の結果であるが、バイアス電流  $2\text{A}$  で中央部の膜厚が、バイアス無しに比べて2倍に増加していることがわかる。この $L$ では、バイアス電流  $3\text{A}$  で中央部が黒鉛化して膜厚が少なくなっている。バイアス電流による膜厚増加を定量的に比較するため、このような膜厚分布の中央部をスムージングして、一番高いところの値を  $H_0$ 、半値幅を  $W_{1/2}$  として、種々の合成条件の試料について、バイアス電流を横軸、 $L$ をパラメーターとして

Fig.5-25,26にまとめた。黒鉛が生成して中央部がへこんだ形の膜（図中Gの印で示す）についても、外輪山をピークとしたので、その場合は  $W_{1/2}$  は大きめになっている。Fig.5-25より、バイアス無しの時は、 $L = 62$ にてダイヤモンドとしての最高膜厚が得られ、成膜速度は  $9\ \mu\text{m}/\text{min}$ であり、バイアス電流  $4\text{A}$ の場合、 $L = 77$ および  $L = 72\text{mm}$ で膜厚はバイア

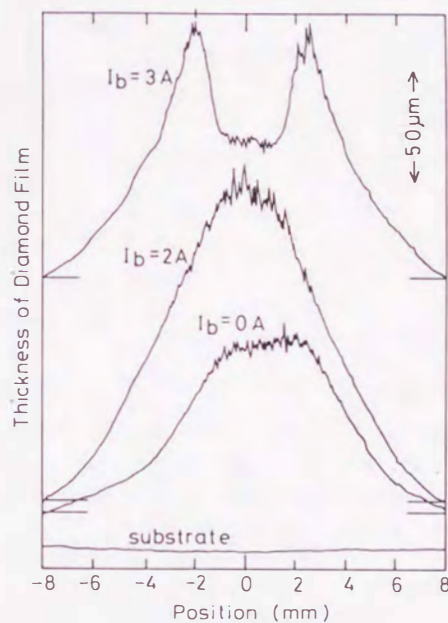


Fig. 5-24. Profiles of film thickness for specimens deposited at  $L = 67\text{ mm}$  with and without positive bias.

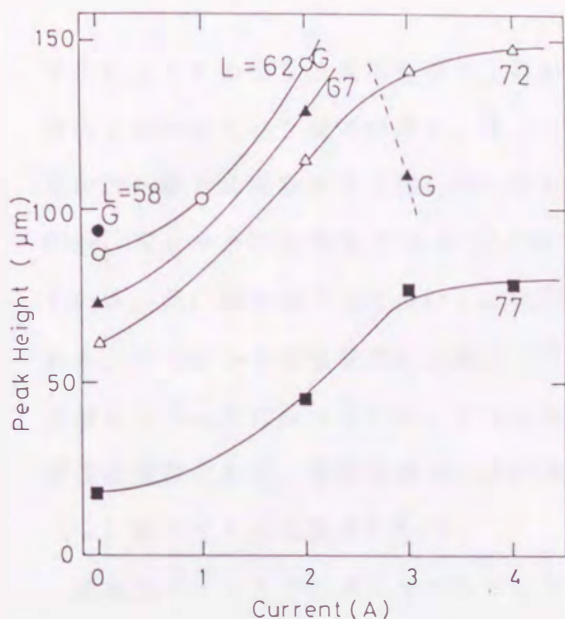


Fig. 5-25. Variance of maximum film thickness with current by the positive bias under different torch-substrate distances (L(mm)).

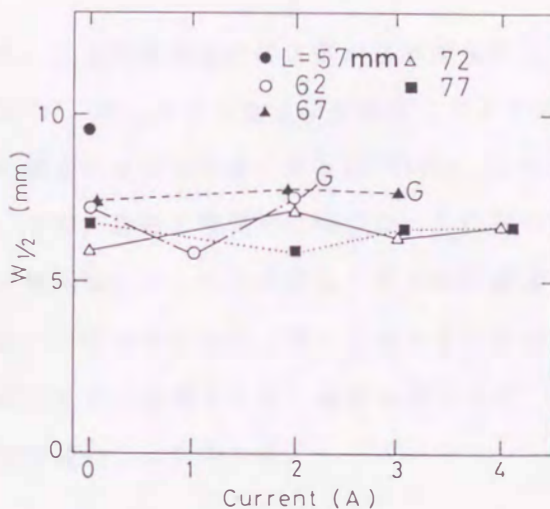


Fig. 5-26. FWHMs of thickness profiles of the same films as those in Fig.5-25.

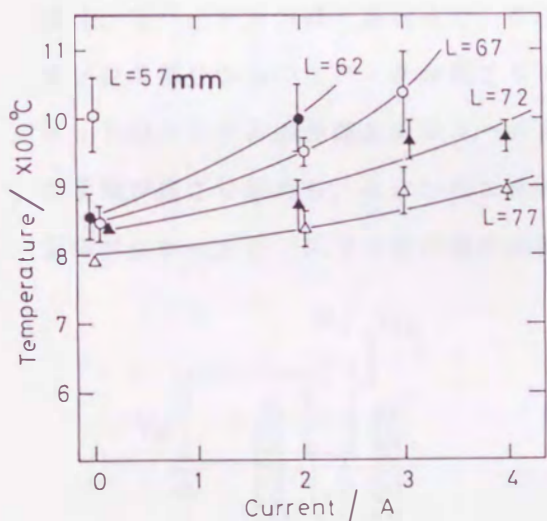


Fig. 5-27. Change of substrate temperature with current passed through the substrate by the positive bias.

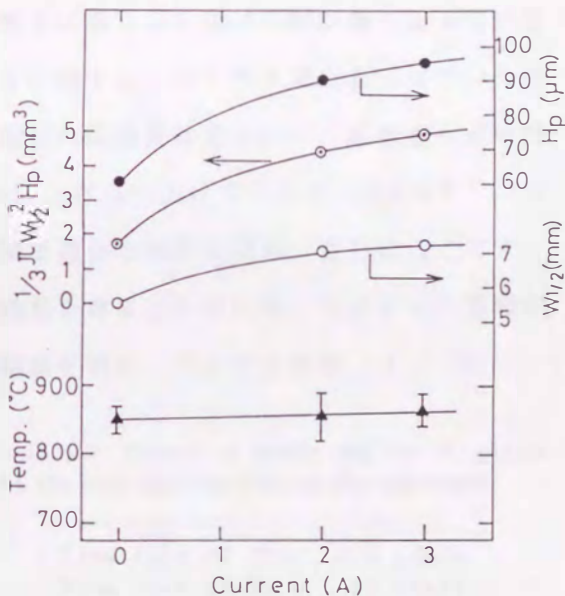


Fig. 5-28. Change of substrate temperature, maximum film thickness ( $H_p$ ), FWHM of the film thickness profile ( $W_{1/2}$ ) and the volume of deposit ( $(1/3) W_{1/2}^2 H_p$ ) with current passed through the ring electrode by the positive bias.

ス無しの時の、それぞれ4倍および2.5倍になっていることがわかる。最後の例では $15 \mu\text{m}/\text{min}$ の成膜速度に相当する。一方、 $W_{1/2}$ はFig.5-26のようにバイアス電流によってあまり変化しておらず、ダイヤモンドの析出面積は増加したが、膜厚均一性は改善されていないことがわかる。

以上のように、基板バイアスによってダイヤモンドの析出速度は増加したが、同時に基板温度も上昇する。Fig.5-27は上記の合成実験の場合のバイアスによる基板温度の上昇の具合(放射温度計でモニターした基板中央部の値)を示している。このように基板バイ

アスによってかなりの基板温度の上昇があるので、上記の成膜速度の上昇が基板温度の上昇によるためという疑問が残る。そこでFig.5-21(b)に示したようなリング電極にバイアスをかけた場合の実験結果を図5-28に示した。この場合の合成条件は、ガス圧70Torr、 $L=97\text{mm}$ 、ジェットの放電電力10.4-10.7kWである。なお、基板は電気的にはフロートになっている。低い析出室圧力と長い $L$ は基板とリング電極間のアーキングをなくすために選ばれた。この図から基板温度の上昇は $10^{\circ}\text{C}$ 程度と低いにもかかわらず、ダイヤモンドの析出速度は2倍以上になっていることがわかる。基板バイアスの場合と少し条件は異なるが、析出速度の上昇は、基板温度の上昇の効果のみでは無いことがわかる。

(2) 負バイアスの効果<sup>5-9,10)</sup>

基板負バイアス下のダイヤモンドCVDの模式図をFig.5-29に、合成条件をTable 5-4にまとめた。バイアスは基板とアノードの間にかけている。Ar + H<sub>2</sub>ガス中でのこのバイアスのV-I特性はFig.5-30のようである。電圧が高くなるほど勾配が急になっていることは、この電流が放電によるものであることを示唆する。バイアス電圧を上げていった場合、正バイアスの時と異なって、グローの基板側への伸長は見られず、基板ホルダーのエッジの部分からのスパークが起こり(約200V)、さらに上げていくと(約400V)、ジェットのフレームの先端とホルダーのエッジの間で微かな発光が現れ、さらにここにアーク放電が起こり始める。イオンのエネルギーの効果を考えるためには、バイアスの定電圧制御が良かったが、以下では定電流制御による結果を示す。バイアス電流( $I_b$ )は、0(

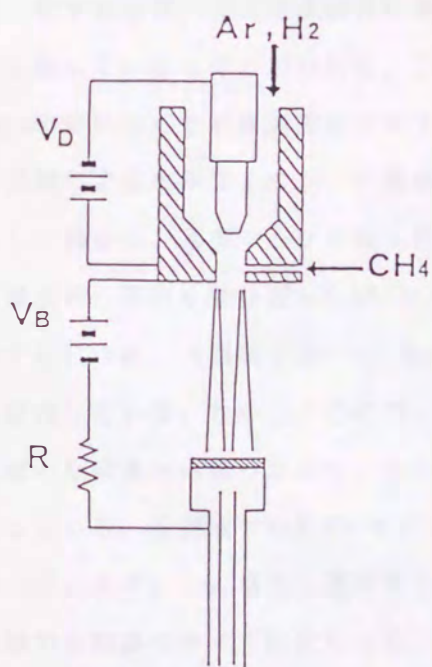


Table 5-4. Deposition conditions for DC plasma jet CVD with negative bias to the substrate.

Flow rate of CH <sub>4</sub>	0.4 l/min
Flow rate of H <sub>2</sub>	10 l/min
Flow rate of Ar	30 l/min
Pressure	140 Torr
DC power	ca.10 KW
Substrate	Mo 20 φ
Distance between Subst.-Nozzle	59 mm
Substrate Temp.	860~930°C
Deposition Time	10 min
Bias Power	0~280 V 0~1 A

Fig. 5-29. Schematic illustration of DC plasma jet CVD with negative bias to the substrate.

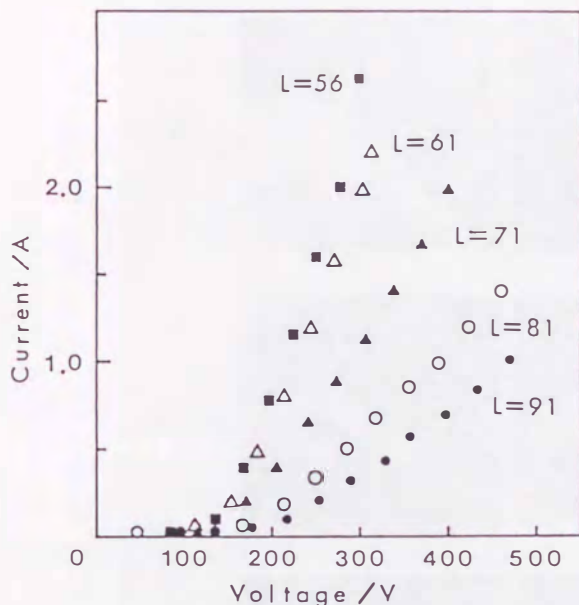


Fig. 5-30. V-I characteristics of the negative bias for different torch-substrate distances ( $L$ (mm)). Other conditions are: gas flow,  $\text{Ar}+\text{H}_2$ (30+10 l/min); pressure, 18.6 kPa; DC power, 10kW.

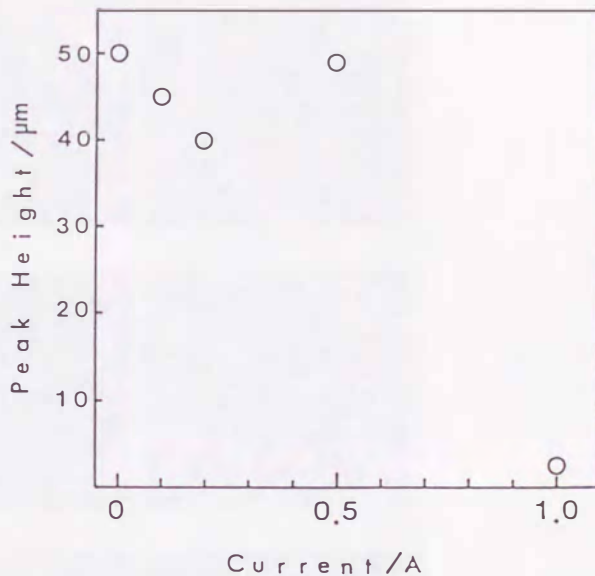


Fig. 5-31. Effect of the negative bias on the thickness of the films obtained after 10 min deposition.

バイアスなし), 0.1A, 0.2A, 0.5A, 1Aの各値を用いた。定電流制御の場合、メタンを導入すると、最初に電圧が上昇するが、すぐに下がり始め、やがて一定値に近づいていく。これは、広瀬らのアセチレントーチでの結果<sup>5-11)</sup>と一致している。

負バイアス印加によっては、成膜面積の増加は見られず、また膜厚分布の均一化も特に見られなかった。膜厚のピーク値のバイアス依存性をFig.5-31に示す。 $I_b=0.5A$ まではほぼ一定であるが、1Aでは非常に薄い。1Aではイオンによるスパッタリングの効果が大きくなっているものと思われる。この実験ではメタン流量0.5 l/minを用いているが、1 l/minの時に比べて成膜速度がやや下がっている。

SEMによるモルフォロジーの観察では興味深い結果が得られた (Fig.5-32)。バイアスなしの場合は、基板中心から端に行くに従って (A→C)、結晶サイズが小さくなり、また優先的に現れる結晶面も(100)から(111)へと変化している。 $I_b$ が、0.2A, 0.5Aへと増加するにつれ、A領域では(100)面からなるモザイク状から、ボール状のモルフォロジーへと変化している。しかし、このボール状のものは高倍率で見ると(100)及び(111)面からなる細かな結晶から成っており、各々の結晶の「100」方向がボールの表面に垂直の方向に近くなっている。B領域では0.2Aで(111)面上でのステップが多くなり、0.5Aではボール状になっているが、この場合も高倍率ではA領域と同じように細かな結晶からなっている。C領域では結晶のサイズは変わらないが、結晶表面が粗れ、細かなひだが付いたような感じに変わっている。1AではA領域では連続膜ではなく、全ての領域で自形のある結晶は見られない。



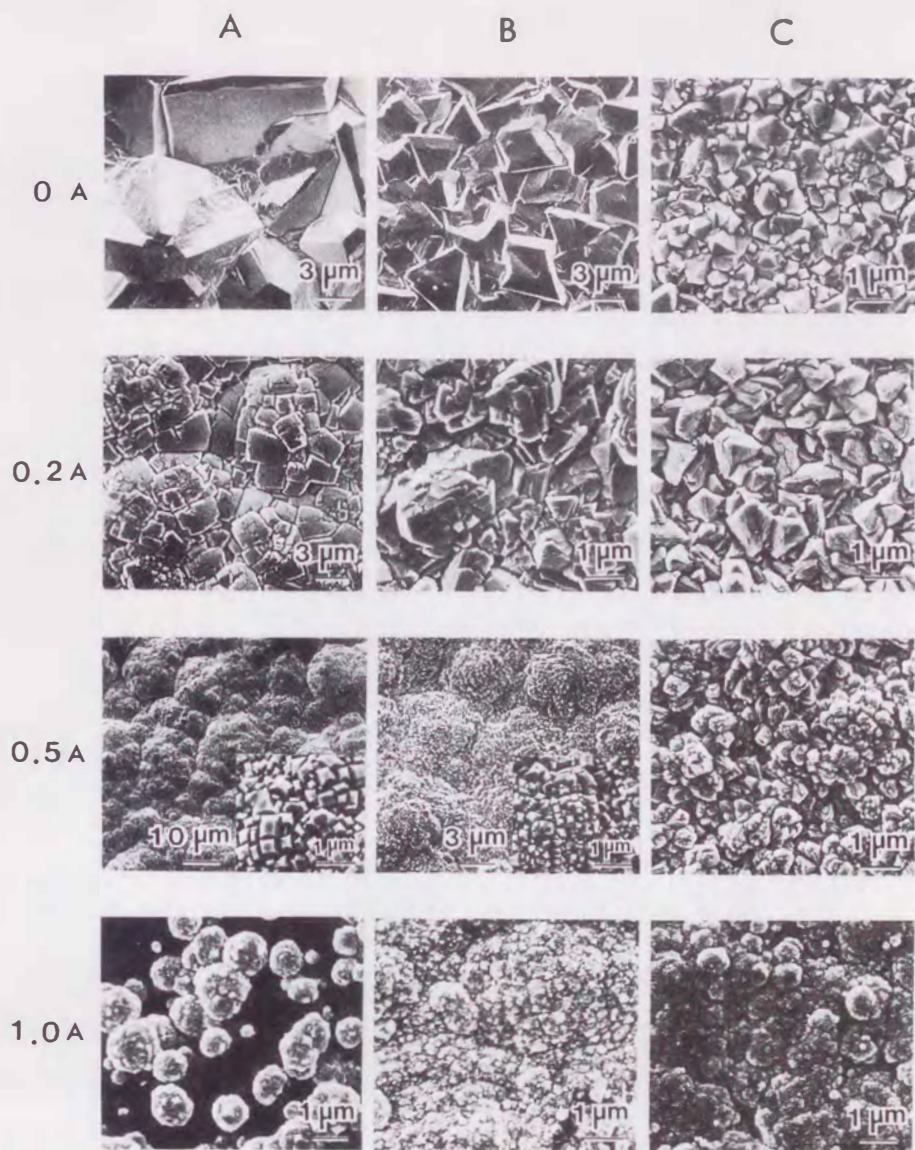


Fig. 5-32. Change of morphology with current by the negative bias to the substrate. A,B,C indicate the regions on the substrate, 0, 4.5, 9 mm from the center to the edge, respectively.

ディフラクトメーターによるX線回折は、全ての試料にダイヤモンドが生成し、グラファイトの生成はないことを示している。43.9°のピークの半値幅はバイアス電流とともに大きくなっており、結晶性の低下を示している (Fig.5-33)。 $I_b = 1$  Aでは、ダイヤモンドのピークは弱く、 $\text{Mo}_2\text{C}$ と $\text{MoC}$ が出来ているが、さらに43.3°にグラファイトではない未同定のピークがある。ラマンスペクトルでは、 $I_b > 0.2$  A以上では、 $\sim 1333\text{cm}^{-1}$ のピークが弱くなり、バックグラウンドが上がっている。Fig.5-34にA領域からのラマンスペクトルを示す。また $I_b = 0.1$  Aでは $1000\text{-}1700\text{cm}^{-1}$ にかけてブロードな散乱があることが特徴である。 $I_b = 0.5$  Aの場合、 $\sim 1333\text{cm}^{-1}$ のダイヤモンドのピークは弱くてもSEM像では結晶自形が見られるのが興味深い。

これらのモルフォロジーの変化や結晶の不完全性の増加は、負バイアス下でのイオンに

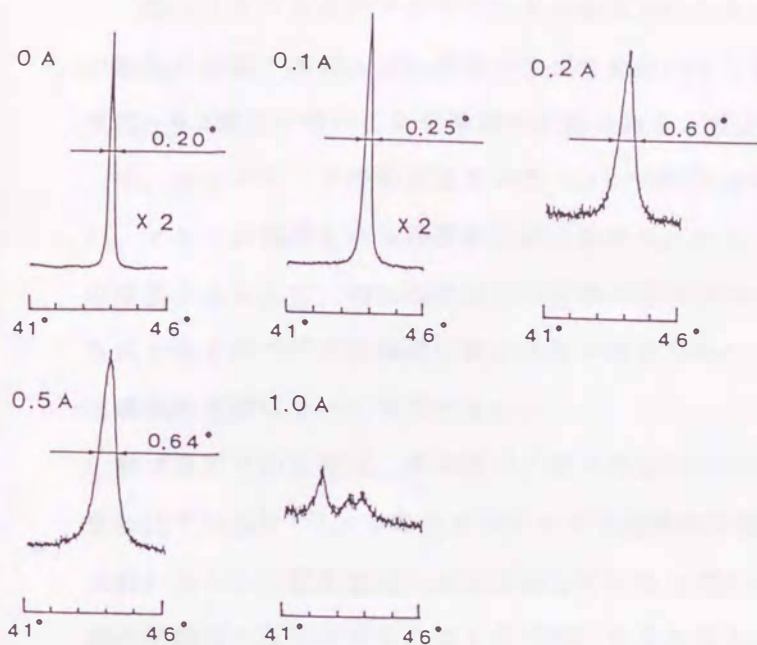


Fig. 5-33. Change of FWHM of (111) X-ray reflection of diamond with the current by the negative bias.

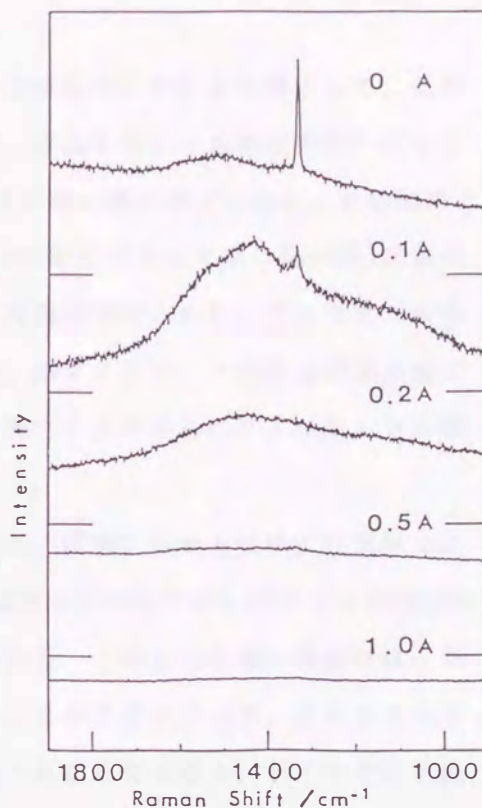


Fig. 5-34. Change of Raman spectra of the films obtained by DC jet CVD with current by the negative bias to the substrate.

よる基板の衝撃効果によると思われる。すなわち、イオン衝撃は表面に欠陥を生成し、二次核発生を促進し、結晶サイズが小さくなる。しかし、この核発生促進の効果は、SEMに見られるボール状の構造等を考慮すると、ダイヤモンド（或は炭素）上のみに限られているようである。従って、ボール状の構造による凹凸を改善するためには最初の核発生数を増加させる必要がある。

以上の基板バイアスの効果をまとめると次のようになる。正バイアスによって成膜速度および成膜面積が増加したが、これは本質的には基板温度の上昇効果でなく、放電の基板側への伸長によると思われる。負バイアスによっては成膜速度および成膜面積の増加はなかったが、モルフォロジーが変化し、結晶サイズが小さくなった。また結晶の不完全性が増加した。電圧が高すぎる場合はスパッタリング効果により堆積がほとんど起こらなかった。結晶径の微細化効果は、初期核発生を多くすることにより、比較的フラットな表面を持つ膜を作るためには役立つと思われる。正負いずれの場合もこれらの効果はフレーム中央で大きいため、膜厚、膜質の均一化には高いガス圧では効果が薄い。

#### 5.4 ダイヤモンドの析出過程に関する考察

熱プラズマからのダイヤモンド合成においては、合成条件における特徴として、気相の励起に高温・高ガス圧の平衡プラズマを用いている、析出を行わせる領域のガス圧も1気圧～0.2気圧と高い、基板冷却が必要である、ガス流が速い等が挙げられる。その結果として、ダイヤモンドの析出速度が数 $10\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m/h}$ と低圧プラズマ法に比べ約100倍速い、メタンの濃度を10%程度まで高く出来る、といった特徴が挙げられる。ここではこれらの事実をふまえて、特に高速合成の出来る理由は何か、熱フィラメント法および非平衡プラズマ法と比べて析出機構に差があるか等を中心に、熱プラズマからのダイヤモンドの析出過程の特徴について考察する。

熱プラズマの温度は、高周波プラズマでは6000K以上、直流ジェットでは1万度以上と言われている<sup>5-12)</sup>。本研究ではプラズマ温度の計測は行っていないが、プラズマの輝度は十分に高く、上記の温度には充分達していると考えられる。このような高い温度では、気相化学種間の反応は十分に速く熱平衡にあると考えることができる。一方、ダイヤモンドの成長する基板表面は約1000℃とプラズマの温度に比べるとかなり低く、ダイヤモンド成長の原動力はこの気相と成長表面の温度差による非平衡性によるものと推定される。この状態はちょうど熱フィラメント法における熱フィラメントの役割を熱プラズマが行っていると考えられる。ただし、熱プラズマ中での熱平衡の達成度は熱フィラメントに接するガスのそれよりずっと高いであろう。ここで付記すれば、投入ガスのうち一部は器壁近傍を流れるが、熱プラズマ法ではガス流は速く、基板に当たる部分は高温部を通ってくると考えてよいものと思われる。

Fig.5-35は5.3.1節で用いたAr-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>系の計算による熱化学平衡組成図である。図を見てわかることは、6000Kの熱プラズマでは水素分子はほとんど水素原子に解離し、メタンもほとんど分解して主にC(g), C<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>, CHとなっていることがわかる。3.6節で考察したように熱フィラメント法におけるフィラメント温度2300K程度では水素分子の解離は

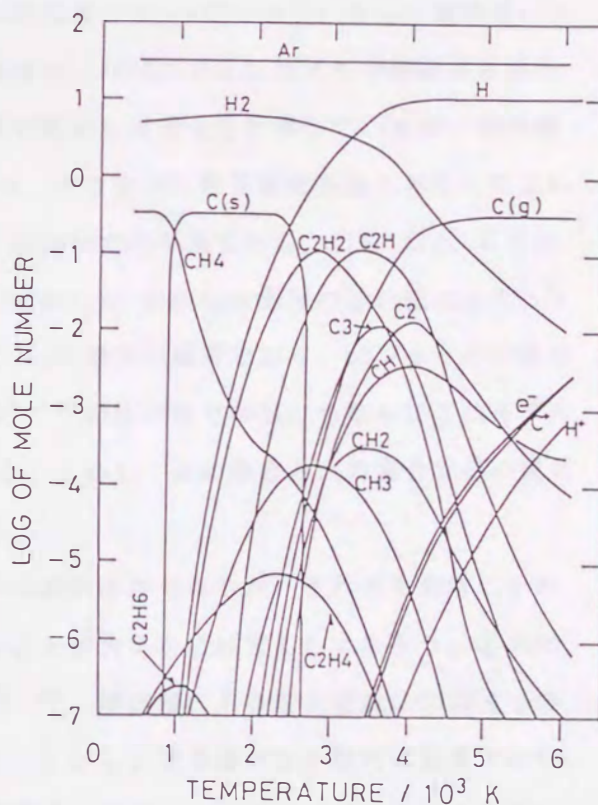


Fig. 5-35. Calculated equilibrium composition for the gas systems used for diamond deposition in the thermal plasma. The ordinate shows mole numbers produced per min for the gas flow of 31 l/min of Ar + 5 l/min of H<sub>2</sub> + 0.3 l/min of CH<sub>4</sub>.

たかだか10%であり、また炭素も平衡では主に $C_2H_2$ ,  $C_2H$ ,  $C_3H$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3$ となっていた。熱プラズマを用いた場合、高速でダイヤモンド合成が出来る理由は、反応種が異なるためであろうか、或は反応種の濃度が高いためであろうか。これを議論するためには、基板に到達する化学種が、例えばこれらの6000Kという高温での化学種と同一かどうかを検討する必要がある。

熱プラズマの温度と基板温度間には数千度の温度差があり、ガス圧は1気圧に近いことを考えると、基板近傍には境界層が存在すると考えるのが妥当である。実際、ダイヤモンド合成中には、基板近傍に発光の輝度が弱い空間 (rfで1~2mm、dcでは1mm以下) が認められる。したがって、基板に到達する化学種は上記の例えば6000Kという超高温での平衡種ではなく、この境界層で変化した、或は作られたものであろうと推定される。この境界層での変化を考察するには3.6節で記したように反応速度を考慮した取扱が必要である。

そのような取扱をした研究として、Goodwinら<sup>5-13)</sup>とOwano, Goodwinら<sup>5-14)</sup>の報告がある。前者はdcジェットの場合、後者はrf熱プラズマの場合について、16lの気相反応とbicyclo [3.3.1]nonaneをモデル化合物とした表面反応速度を取り入れた計算により、 $CH_3$ を反応種として成長速度を説明できるとしている。dcジェットの場合はモデルとしたトーチのパワーが小さく、ガスは5000Kに1.5 $\mu$ s存在後2100Kまで10 $\mu$ sで下がり、さらに境界層に入ってから変化するとしており、境界層に入る前の組成は、3000K或は2100Kの平衡組成とは少し異なっている。rfトーチの場合は5000Kの熱平衡からの変化を計算しているが、境界層 (厚さ0.5mm) は3000K位の所から始まっており、そこまでは熱平衡にあると見なしてよいと述べている。いずれの場合でも境界層では、6000Kでの平衡でのC, C+,  $C_2$ , CHのような裸の炭素種の多い組成でなく、 $C_mH_n$  (m, n=1, 2) の炭化水素種の多い組成となっている。このなかで特に基板方向へ向かっての $CH_3$ の増加が顕著であり、dcジェットの場合で基板表面での濃度は熱フィラメント法の場合<sup>5-15)</sup>の約20倍である。ちなみにこのモデルとなった合成実験では成長速度は60 $\mu$ m/hである。しかし、dcの場合とrfの場合でCの変化曲線は一致していない等の問題も見受けられる。

以上の他の研究結果については多くの仮定の吟味が必要であるが、それらを参考にすれば本研究における熱プラズマ法でも次のようなことが大まかには言えるであろう。①3000K位までは気相反応速度は十分に速いので<sup>5-13, 14)</sup>、境界層に入る前の組成は6000Kでの平衡組成よりは3000Kでのそれに近いであろう。しかし、境界層内での変化は重要であり、基板に入射するガスの組成は基板温度或は境界層内の温度での平衡組成ではない。②高い成長速度は原子状水素を含めた熱プラズマの高いラジカル密度に依っており、それが境界層から表面まで持続されることによる。特に原子状水素の境界層内での減少速度は小さく、

$\text{C H}_3$ を含むラジカル濃度の増加や維持及び表面反応への寄与が大である。③反応種は熱フィラメント法と同様に $\text{C H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C H}_4$ のいずれかである可能性が高いが、 $\text{C}$ や $\text{C H}$ のような異なった種の寄与が大きい可能性も残されている。

反応機構の推論には気相種の測定が役立つが、熱プラズマでは、背景の発光が強い、ガス圧が高くて反応場以外からの妨害が多い、反応境界相が薄い等の理由により、気相種の定量的測定は行われていない。発光分光測定は最も多く行われているが、その結果では熱プラズマでは $\text{C}_2$ や $\text{C H}$ の発光強度が非平衡プラズマより強く、炭化水素の解離が進んでいることを示している<sup>5-16,17)</sup>。 $\text{C H}$ のレーザー誘起蛍光分光の例もあるが、濃度までは求めている。

## 5. 6 要約

熱プラズマの高活性種密度に注目することにより、高周波熱プラズマおよび直流アークジェット法を用いるダイヤモンドの高速気相合成法を開発した。アルゴン-水素-メタン系ガスにおいて、プラズマ発生法、ガス組成、ガス圧力等の合成条件とダイヤモンドの生成状況の関連について調べた。ダイヤモンドはガス圧 $1 \sim 0.1$ 気圧、基板温度 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、 $\text{C H}_4/\text{H}_2 = 1 \sim 10\%$ の条件で得られる。高周波熱プラズマでは、成膜速度は $1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{min}$ と小さいが成膜面積は広く、逆に直流ジェットでは成膜速度は約 $9 \mu\text{m}/\text{min}$ と大であるが、成膜面積は小であり、膜厚膜質分布の位置による変化が急峻である。直流法において基板駆動成膜を行うことにより、膜質の分布を均一化できることを明らかにした。また、基板に正バイアスをかけることにより、堆積速度が最高 $15 \mu\text{m}/\text{min}$ まで上昇した。負バイアスでは結晶欠陥が導入され、結晶サイズを小さくすることができた。最後に熱プラズマ法によるダイヤモンドの析出過程の特徴について考察した。

## 第6章 総括

本研究は、炭化水素-水素系ガスから、その熱力学的非平衡条件下である1気圧以下の気相から、ダイヤモンドを合成する方法を開発したものである。非平衡条件下で合成する方法として、水素原子によるダイヤモンド表面の制御と、気相中の過剰活性種の反応性を利用する方法に注目し、熱フィラメントCVD法、rfおよびマイクロ波を用いる非平衡プラズマCVD法、さらにrf誘導熱プラズマおよびDCジェットを用いる熱プラズマCVD法を開発した。これらの方法を用いて、自形をも示す結晶性の良いダイヤモンド微結晶および膜状ダイヤモンドを合成できることを明らかにした。各章における成果は次の通りである。

第2章では、酸素および水素を化学吸着させたダイヤモンド粉末を昇温脱離法で分析することにより、酸素化表面および水素化表面の熱安定性を解析した。表面吸着酸素は、およそ400-700°Cと800°Cで脱離する二つの吸着状態があり、1100°Cでほぼ脱離する。一方、表面水素の脱離は約400°Cから起こり始め、約950°Cと1050-1100°Cに二つのピークを示すが、1250°Cでもなお表面残留水素の存在が示唆された。酸素は室温でもダイヤモンド表面に化学吸着するが、水素の化学吸着には400°C以上の温度が必要である。また、炭化水素との反応も400°C以上で起こり始めることが明らかになった。

第3章では、気相中に過剰活性種を作る方法として、加熱したフィラメントを用いる方法を考案し、これを用いて炭化水素-水素ガスから、各種基板上にダイヤモンド微結晶が、さらに基板傷つけ処理によって膜状ダイヤモンドが合成できることを明らかにした。すなわち、炭化水素濃度、反応ガス圧、フィラメント温度、フィラメント-基板間距離、基板温度等の合成に必要な条件を明らかにした。生成物は結晶外形の観察、電子線回折、ラマン散乱、電子線エネルギー損失分光により、ダイヤモンドであることを確認した。

第4章では、同じく気相中に過剰活性種を作る方法として、低圧非平衡プラズマを採用し、これを用いたCVDによりダイヤモンド合成ができることを明らかにした。プラズマ発生に、400kHz, 3.6MHz, 13.56MHz, 2.45GHzの高周波による無極放電を用い、周波数の高い程ダイヤモンド合成に好都合であることが明らかになった。また、この非平衡プラズマを用いることにより、黒鉛材料を原料として、低温側から高温側への化学輸送法によってもダイヤモンド合成ができることを示した。

第5章では熱平衡に近く、高いプラズマ密度を持つ熱プラズマに注目し、これをダイヤモンド合成に応用できることを明らかにした。すなわち、高周波誘導熱プラズマおよび直

流プラズマジェットを用い、1気圧下の高いガス圧下でもダイヤモンド合成が可能であること、熱フィラメント法や非平衡プラズマ法に比べ100倍以上の高速合成ができることが示された。また、基板走査モードの成膜を行い、生成膜の不均一性は改善されるが、非ダイヤモンド成分の膜中分散の問題点があることがあることが明らかになった。さらに、基板正バイアスにより成膜速度の向上が、負バイアスにより粒径の微細化が得られることが示された。

以上のように本研究は、気相の活性化を行うことによる、炭化水素-水素系ガスからのダイヤモンド低圧合成法を開発したものである。これらの結果は、それまでダイヤモンドは高温、高圧でしか合成できないと考えられていたため、世界的関心を集めることとなり、1982年頃より国内で、さらに1985年頃より米国を最初として、諸外国でダイヤモンド気相合成の研究が急激に増加して現在に至っている。本研究により始められた熱フィラメント法、マイクロ波プラズマ法は、現在でも最もよく用いられている方法であり、熱プラズマ法も盛んに研究されている。

本研究で開発した方法以外では、熱フィラメント法、マイクロ波法の発表後、直流低圧プラズマ法<sup>6-1)</sup>、直流グロー・アーク遷移領域放電法<sup>6-2)</sup>、酸素-アセチレン炎を用いる燃焼炎法<sup>6-3)</sup>が開発されている。また、用いられるガスも、炭化水素-水素系のみでなく、アルコール、アセトン等の含酸素有機化合物-水素<sup>6-4)</sup>、一酸化炭素-水素<sup>6-5)</sup>、メタノールとアルゴンのみ<sup>6-6)</sup>、炭化水素-酸素<sup>6-7,8)</sup>等、酸素を含む諸ガス系がダイヤモンド合成に用いられることが示されており、高品質のダイヤモンドを得るためには、むしろ酸素を含む系の方が好都合であるとされている。さらに、熱フィラメントやプラズマを用いずに、ハロゲンを用いることで、通常の熱CVDのみで、ダイヤモンドの合成が可能であるとの報告もある<sup>6-9,10)</sup>。

第1章で述べたダイヤモンドの諸特性を生かした、機能材料への応用のための研究も盛んに行われており、切削工具へのコーティング、耐摩耗コーティング、スピーカー振動板、サーミスター、発光素子(EL)、電界効果型トランジスター、表面弾性波デバイス等への応用が試みられている。しかし、実用化まで至っているものは前二者のみであり、他の応用の実用化には種々の問題点があるようである。

それらの応用のために解決すべき問題点としては、1. 高速成膜、2. 大面積成膜、3. 低温成膜、4. 核発生制御と表面平滑化、5. 基板との密着性向上、6. 結晶完全性の向上、7. 不純物制御、特に、8. n型半導体化、9. ヘテロエピタキシャル成長、10.

粉体合成（気相均一核生成）等がある<sup>6-11</sup>）。

学術的には、反応種の同定を始めとする反応機構の解明、特に表面上の原子スケールでの反応状態の解明、核発生機構の解明等の多くの興味ある問題点が残されている。また、本研究の延長線上の問題点としては、第2章の関連として、単結晶ダイヤモンド表面上での酸素、水素、炭化水素の吸着構造と反応の研究、特に炭化水素ビーム、原子状水素原子ビームを用いた表面反応の研究、第3、4章関連では、広い面積で表面平滑な膜の合成法、および同じくラジカルビームを用いた合成法の開発、第5章との関連では、基板温度のコントロール或は低下法の開発、広い面積での均一膜合成法の開発等が挙げられる。



## 参 考 文 献

### 第 1 章

- (1- 1) "The properties of diamond" ed.by J.E.Field (Academic Press,1979) P641
- (1- 2) F.P.Bundy, H.T.Hall, H.M.Strong and R.H.Wentorf,Jr., Nature 176(1955) 51
- (1- 3) P.S.DeCarli and J.C.Jamieson, Science 133(1961) 1821
- (1- 4) W.G.Eversole, U.S. Patent Nos. 3030187 and 3030188
- (1- 5) J.C.Angus, H.A.Will and W.S.Stanko, J.Appl.Phys. 39(1968) 2915;  
D.V.Proferl, N.C.Gardner and J.C.Angus, ibid. 44(1973) 1428;  
S.T.Chauhan, J.C.Angus and N.C.Gardner, ibid. 47(1976) 4746
- (1- 6) B.V.Deryaguin, D.V.Fedoseev, V.M.Lykuanovich, B.V.Spitsyn, V.A.Ryanov and  
A.V.Lavrentyev, J.Cryst.Growth 2(1968) 380
- (1- 7) A.Aisenberg and R.Chabot, J.Appl.Phys. 42(1971) 2953
- (1- 8) D.S.Whitmel and R.Williamson, Thin Solid Films 36(1976) 255
- (1- 9) L.Holland and S.M.Ojha, Thin Solid Films 38(1976) L17
- (1-10) G.Gautherin and Chr.Weissmantel, Thin Solid Films 50(1978) 135
- (1-11) B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov and B.V.Deryaguin, J.Cryst.Growth 52(1981)219

### 第 2 章

- (2- 1) J.J.Lander and J.Morrison, J.Appl.Phys. (1965)
- (2- 2) 例えば, D.A.King, Surf.Sci. 47(1975) 384
- (2- 3) S.Matsumoto, H.Kanda, Y.Sato and N.Setaka, Carbon 15(1977) 299
- (2- 4) R.Saddok and H.P.Boehm, Carbon 6(1968) 283, 573
- (2- 5) R.C.Bansal, F.J.Vastola and P.L.Walker, Jr., Carbon 10(1972) 443
- (2- 6) P.Magne and X.Duvual, Carbon 11(1973) 475
- (2- 7) S.Matsumoto and N.Setaka, Carbon 17(1979) 303
- (2- 8) S.Matsumoto and N.Setaka, Carbon 17(1979) 485
- (2- 9) S.Matsumoto Y.Sato and N.Setaka, Carbon 19(1981) 232
- (2-10) J.J.Lander and J.Morrison, Surf.Sci. 4(1966) 241
- (2-11) J.B.Marsh and H.E.Farnsworth, Surf.Sci. 1(1964) 3
- (2-12) B.B.Pate, M.H.Hecht, C.Binns, I.Lindau and W.E.Spicer, J.Vac.Sci.Tecnol.  
21(1982) 364

- (2-13) 文献 1-4, 1-5  
 (2-14) 松本精一郎、未発表  
 (2-15) 松本精一郎、未発表  
 (2-16) S.Matsumoto, Carbon 17(1979) 508  
 (2-17) S.Matsumoto and N.Setaka, J.Mater,Sci. 15(1980) 1333

### 第3章

- (3- 1) 例えば, M.Baloch and D.R.Olander, J.Chem.Phys. 63(1975) 4772  
 (3- 2) 松本精一郎、瀬高信雄、炭素材料学会1981年年会講演予稿集、P70;  
     S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamo and N.Setaka, Jpn.J.Appl.Phys. 21(1982) L183  
 (3- 3) S.Matsumoto, Y.Sato, M.Tsutsumi and N.Setaka, J.Mater.Sci. 17(1982)3106  
 (3- 4) S.A.Solin and A.K.Ramdas, Phys.Rev. B1(1970) 1687  
 (3- 5) Y.Matsui, S.Matsumoto and N.Setaka, J.Mater.Sci.Lett. 2(1983) 532  
 (3- 6) R.F.Egerton and M.J.Whelan, Phil.Mag. 30(1974) 739  
 (3- 7) J.Hosoi, T.Oikawa, M.Inoue, Y.Matsui and T.Endo, J.Electron Spectrosc.  
     Relat.Phenom. 27(1982) 243  
 (3- 8) M.Yoshikawa, G.Katagiri, H.Ishida, A.Ishitani and T.Akamatsu, J.Appl.  
     Phys. 64(1988) 6464  
 (3- 9) F.Tuinstra and J.L.Koenig, J.Chem.Phys. 53(1970) 1126 ;  
     M.Nakamizo, R.Kammereck and P.L.Walker,Jr., Carbon 12(1974) 259  
 (3-10) 吉川正信、材料科学、28(1991) 133  
 (3-11) Y.Hirose and Y.Terasawa, Jap.J.Appl.Phys. 25(1986) L519  
 (3-12) 松本精一郎他、第14回結晶成長国内会議 (日本結晶成長学会誌 9(1982) 58)  
 (3-13) S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamo, J.Tanaka and N.Setaka, Proc.7th Int.Conf.on  
     Vacuum Metallurgy, (Nov.1982,Tokyo, Iron & Steel Inst.Japan) p386  
 (3-14) 砂川一郎、岩石鉱物鉱床学会誌 特別号 3(1982) 129  
 (3-15) 山岡信夫、小松啓、飯塚栄一、福長脩、瀬高信雄、窯業協会誌 85(1977) 74  
 (3-16) 松本精一郎、日本結晶学会誌 25(1983) 212  
 (3-17) S.Matsumoto and Y.Matsui, J.Mater.Sci. 18(1983) 1785  
 (3-18) S.Ino, J.Phys.Soc.Japan 21(1966) 346  
 (3-19) S.Ino and S.Ogawa, J.Phys.Soc.Japan 22(1967) 1365  
 (3-20) 松本精一郎、現代化学 (1984) No.9, P26

- (3-21) M.Hanfland, K.Syassen, S.Fahy, S.G.Louie and M.L.Cohen, Phys.Rev.B 31  
(1985) 6896; H.Boppert, J.van Straaten and I.F.Silvera, Phys.Rev.B 32  
(1985) 1423
- (3-22) 例えば、横田嘉宏、川原田洋、平木昭夫、材料科学、28(1991) 139
- (3-23) 松本精一郎、無機材質研究所研究報告書 第39号(1984) P31
- (3-24) B.V.Spitysn, L.L.Bouilov and B.V.Deryaguin, J.Cryst.Growth 52(1981) 219
- (3-25) S.J.Harris and A.M.Weiner, Appl.Phys.Lett. 53(1988) 1605
- (3-26) D.V.Proferl, N.C.Gardner and J.C.Angus, J.Appl.Phys. 44(1973) 1428
- (3-27) 松本精一郎、未発表
- (3-28) F.G.Celli, P.E.Perrsson, H.-t.Wang and J.E.Butler, Appl.Phys.Lett. 52  
(1988) 2043
- (3-29) J.E.Butler, F.G.Celii, D.B.Oakes, L.M.Hanssen, W.A.Carrington and  
K.A.Snail, High Temp.Sci. 27(1990) 183
- (3-30) F.G.Celli and J.E.Butler, Appl.Phys.Lett. 54(1989) 1031
- (3-31) F.G.Celii and J.E.Butler, J.Appl.Phys. 71(1992) 2877
- (3-32) L.Scaefter, C.-P.Klages, U.Meier and K.Kohse-Hoeninghaus, Appl.Phys.Lett.  
58(1991) 571
- (3-33) S.O.Hay, W.C.Roman and M.B.Colket, III, J.Mater.Res.5(1990) 2387
- (3-34) K-H.Chen, M-C.Chuang, C.M.Penny and W.M.Banholzer, J.Appl.Phys. 71(1992)  
1485
- (3-35) S.J.Harris, Appl.Phys.Lett. 56(1990) 2298
- (3-36) W.L.Hsu, Appl.Phys.Lett. 59(1991) 1427
- (3-37) M.Tsuda, M.Nakajima and S.Oikawa, J.Am.Chem.Soc. 108(1986) 5780
- (3-38) M.Tsuda, M.Nakajima and S.Oikawa, Jpn.J.Appl.Phys.26(1987) L527
- (3-39) M.Frenklach and K.E.Spear, J.Mater.Res. 3(1988) 133
- (3-40) D.Huang, M.Frenklach and M.Maroncelli, J.Phys.Chem. 92(1988) 6379
- (3-41) D.G.Goodwin and G.G.Gavillet, J.Appl.Phys. 68(1990) 6393
- (3-42) C.J.Chu, M.P.D'Evelyn, R.H.Hauge and L.J.Margrave, J.Appl.Phys. 70(1991)  
1695
- (3-43) L.R.Martin and M.W.Hill, J.Mater.Sci.Lett. 9(1990) 621
- (3-44) Y.Laimer and S.Matsumoto, unpublished data

#### 第4章

- (4- 1) R.Mania, L.Stobierski and E.Pampuch, *Cryst.Res.& Tech.* 16(1981) 785
- (4- 2) 例えば、A.Ding, J.Karlau and J.Weise, *Rev.Sci.Instr.* 48(1977) 1002
- (4- 3) 松本精一郎、瀬高信雄、窯業協会1983年年会講演予稿集、P125
- (4- 4) K.Kijima, S.Matsumoto and N.Setaka, *Proc.Int.Ion Engineering Congress-  
ISIAT'83 & IPAT'83(kyoto, 1983)* P1417
- (4- 5) S.Matsumoto, *J.Mater.Sci.Lett.* 4(1985) 600
- (4- 6) M.Kamo, Y.Sato, S.Matsumoto and N.Setaka, *J.Cryst.Growth*, 62(1983) 642
- (4- 7) 森本信吾、松本精一郎、瀬高信雄、加茂睦和、佐藤洋一郎、応用物理学会講演会  
予稿集(1984年春)、P211
- (4- 8) 松本精一郎、森本信吾、瀬高信雄、窯業協会1984年年会講演予稿集、P211
- (4- 9) S.Matsumoto, S.Morimoto and N.Setaka, *Proc.2nd.Ann.Meeting of Japan Soc.  
of Microgravity Application(Tokyo,1986)* P9
- (4-10) R.B.Kotsel'nikof, S.N.Bashluikof, Z.G.Goliakbakof and A.I.Kashanof,  
超高融点材料便覧(日ソ通信社、1969) P38
- (4-11) 例えば、E.Fitzer, K.Mueller and W.Schaefer, *Chemistry and Physics of  
Carbon Vol.7(ed.by P.L.Walker,Jr.,Academic Press,1971)* P237
- (4-12) M.Baloch and D.R.Olander, *J.Chem.Phys.* 63(1975) 4772
- (4-13) 加茂睦和、佐藤洋一郎、瀬高信雄、日本化学会誌、(1984) 1642
- (4-14) S.Matsumoto, *Archiwum Nauki o Mterialach (Warsaw)* 7(1986) 179
- (4-15) S.Matsumoto, *Proc.7th.Int.Conf.Plasma Chem.(Eindhoven, 1985)* P79
- (4-16) 例えば、Y.Saito, K.Sato, H.Tanaka, K.Fujita and S.Matuda, *J.Mater.Sci.*  
23(1988) 842
- (4-17) W.A.Weimer and C.E.Johnson, *Diamond Optics III (Proc.SPIE 1325, San  
Diego,CA,1990, pub.1990,SPIE,Washington DC)* p56
- (4-18) T.Mitomo, T.Ohata, E.Kondoh and K.Ohtsuka, *J.Appl.Phys.* 70(1991) 4532
- (4-19) S.O.Hay, W.C.Roman and M.B.Colket,III, *J.Mater.Res.* 5(1990) 2387
- (4-20) F.M.Cerio and W.A.Weimer, *Appl.Phys.Lett.* 59(1991) 3387
- (4-21) K.Tachibana, M.Hishida, H.Harima and Y.Urano, *J.Phys.* D17(1984) 1727
- (4-22) 例えば、文献3-42; Y.Matsui, H.Yabe and Y.Hirose, *Jpn.J.Appl.Phys.* 29  
(1990) 1552
- (4-23) W.A.Weimer, F.M.Cerio and C.E.Johnson, *J.Mater.Res.* 6(1991) 2134

- (4-24) K.Ito, T.Ito and I.Hosoya, Chem.Lett. 1988, 589
- (4-25) Y.Saito, K.Sato, K.Gomi and H.Miyadera, J.Mat.Sci.25(1990) 1246
- (4-26) S.Matsumoto, Unpublished data
- (4-27) 松本精一郎、表面、24(1986) 238
- (4-28) B.V.Spitsyn, Proc.1st.Int.Conf.Appl.Diamond Films and Related Mater.  
(Auburn,1991, pub.1991 by Elsevier as Mater.Sci.Monograph vol.73) P473
- (4-29) D.E.Meyer, R.O.Dillon and J.A.Woollam, J.Vac.Sci.Tech. A7(1989) 2325
- (4-30) R.A.Rudder, G.C.Hudson, J.B.Posthill, R.E.Thomas and R.J.Markunas,  
Appl.Phys.Lett. 59(1991) 791
- (4-31) M.R.Wertheimer and M.Moisan, J.Vac.Sci.Tech. A3(1985) 2643

## 第5章

- (5- 1) 例えば、吉田豊信、日本の化学と技術、25(1984) 35
- (5- 2) S.Matsumoto, M.Hino and T.Kobayashi, Appl.Phys.Lett. 51(1987) 737
- (5- 3) S.Matsumoto, Ext.Abstr.MRS Meeting, EA15(MRS,Pittsburg, 1988) P119
- (5- 4) 松本精一郎、長南武、小林豊彦、守吉祐介、応用物理学会講演会予稿集  
(1988年春)、P436
- (5- 5) JCPDS X-ray Powder Diffraction File, 6-675
- (5- 6) 文献3-10
- (5- 7) S.Matsumoto, Y.Manabe and Y.Hibino, J.Mater.Sci. 27(1992) 5905
- (5- 8) S.Matsumoto, I.Hosoya and T.Chounan, Jpn.J.Appl.Phys. 29(1990) 2082
- (5- 9) 松本精一郎、日比野幸信、真鍋裕司、守吉祐介、応用物理学会講演会予稿集  
(1990年春)、P395
- (5-10) S.Matsumoto, I.Hosoya, Y.Manabe and Y.Hibino, Pure & Appl. Chem. 64(1992)  
751
- (5-11) 広瀬洋一、亀田常男、飯嶋利彦、木村毅、表面技術、43(1992) 467
- (5-12) 6000K, 10000K
- (5-13) D.G.Goodwin, Appl.Phys.Lett. 59(1991) 277
- (5-14) T.G.Owano, D.G.Goodwin, C.H.Kruger and M.A.Cappelli, Proc.2nd Int.Conf.  
New Diamond Sci.Tech. (Washington DC,1990, pub.MRS,1991) P497
- (5-15) 文献3-42
- (5-16) K.R.Stalder and R.L.Sharpless, J.Appl.Phys.68(1990) 6187

(5-17) Y.Mitsuda, K.Tanaka and T.Yoshida, J.Appl.Phys.67(1990) 3604

## 第 6 章

(6- 1) M.Peters, J.M.Pienno, L.S.Plano, K.V.Ravi, V.Versteeg and S.Yokota, SPIE conf.on Innovative Sci.& Technol. (Los Angelas,1988, pub)

(6- 2) K.Suzuki, A.Sawabe, H.Yasuda and T.Inuzuka, Appl.Phys.Lett. 50(1987) 728

(6- 3) 広瀬洋一、稲村伸一、化学と工業、41(1988) 840

(6- 4) Y.Hirose and Y.Terasawa, Jpn.J.Appl.Phys. 25(1986) L519

(6- 5) 文献4-24

(6- 6) M.Buck, T.J.Chuang, J.H.Kaufman and H.Seki, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.vol.102 (held in boston,1989, pub.1990,Mat.Res.Soc.,Pittsburg) P97

(6- 7) 広瀬洋一、高橋勝己、岩崎一也、小巻邦雄、藤巻隆、応用物理学会講演会予稿集 (1988年春)、P435

(6- 8) K.Tanabe, Y.Nishibayashi, T.Imai, A.Ikegaya and N.Fujimori, Proc.1st Int. Conf.New Diamond Sci.Tech. (Tokyo,1988, pub. KTK Scientific Publishers Co./Terra Scientific Publishers Co.Tkyo,1990) P71

(6- 9) R.A.Rudder, J.B.Posthill and R.J.Markunas, Electronics Lett. 25(1989)1220

(6-10) D.E.Patterson, B.J.Bai, C.J.Chu, E.H.Hauge and J.L.Margrave, Proc.2nd Int.Conf.New Diamond Sci.Tech. (Washington DC,1990, pub.MRS,1991) P497

(6-11) エレクトロニクス・セラミクス、1992年7月号、“ニューダイヤモンド”特集号

## 謝 辞

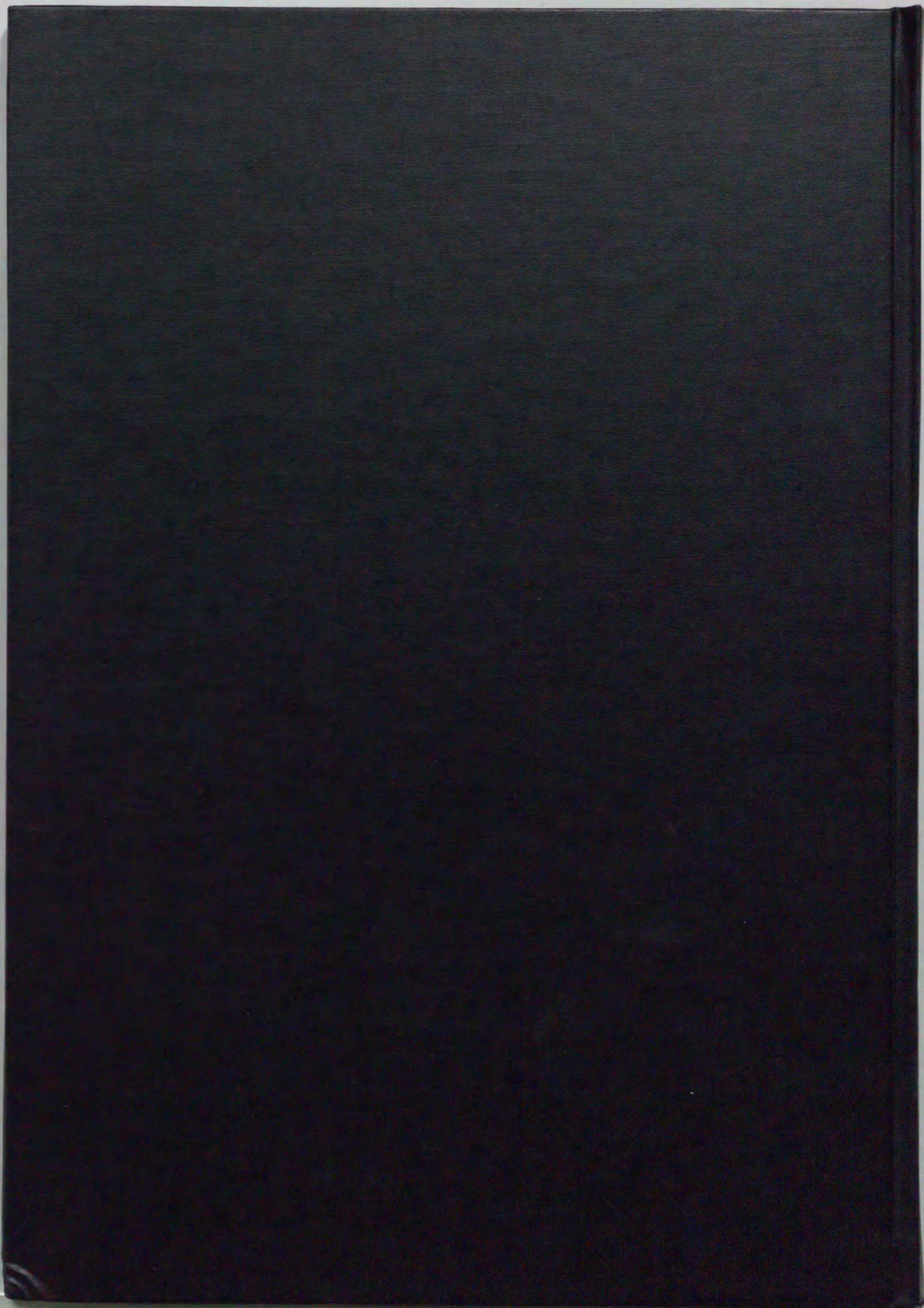
本研究は科学技術庁無機材質研究所において、研究業務の一環として行われたものである。永年に渡りかかる研究を許可し種々のご援助を戴いた、瀬高信雄同所前所長をはじめ、関係の方々に深く感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜った、九州大学工学部 応用物質化学科 加藤昭夫教授に深く感謝の意を表します。また、適切なお指導、ご教示を戴いた、九州大学工学部 応用物質化学科 松尾拓教授、同 諸岡成治教授、同大学電気工学科 渡辺征夫教授に心から感謝致します。

本研究を遂行するにあたっては、森本信吾（昭和電工株式会社）、日野基次（元電気興業株式会社）、小林豊彦（元東海カーボン株式会社）、長南武（住友金属鉱山株式会社）、細谷郁雄（出光石油化学株式会社）、真鍋裕司（日本合成ゴム株式会社）、日々野幸信（日本真空技術株式会社）の諸氏の多大のご協力を得た。ここに深く感謝致します。

熱プラズマを用いる研究の開始にあたっては、東京大学工学部 金属工学科 吉田豊信教授、東京理科大学 理工学部 工業化学科 明石和夫教授（東京大学名誉教授）、大阪大学工学部 溶接研究所 牛尾誠夫教授のご教示を戴いた。ここに感謝の意を表します。

永年に渡ってご鞭撻、ご支持を戴いた、無機材質研究所 超高温ステーション 守吉祐介 総合研究官に感謝致します。





inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

