

CVDダイヤモンドの生成機構
と低温合成

伊 原 学

①

CVDダイヤモンドの生成機構 と低温合成

工学博士学位論文

1993年12月

東京大学 大学院 工学系研究科
化学工学専攻

伊原 学

第1章 序論

1-1 はじめに

1-2 ダイヤモンドの物性と期待される応用

1-2-1 ダイヤモンド構造

1-2-2 化学的特性

1-2-3 光学的特性

1-2-4 熱的特性

1-2-5 電気的特性

1-2-6 ニューダイヤモンド産業対策調査研究報告書(平成2年度)

1-3 ダイヤモンドの気相合成法

1-3-1 ダイヤモンドの気相合成に必要な水素ラジカル

1-3-2 熱フィラメントCVD法

1-3-3 マイクロ波プラズマCVD法

1-3-4 燃焼炎法

第1章 参考文献

-----気相プロセス-----

第2章 ダイヤモンド合成における気相プロセス

2-1 緒言

2-2 フィラメント近傍の擬平衡

2-2-1 「jet feed法」と「normal feed法」

2-2-2 実験方法

2-2-3 normal feed法及び jet feed法での出口ガス組成の平均滞留時間依存性

2-2-4 熱平衡組成

2-2-5 normal feed反応器内の物質移動

2-2-6 jet feed法での物質移動と熱平衡

2-2-7 ゾーン2での $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$ 反応における水素ラジカルの役割

2-2-8 既往の研究との対応

2-2-9 2-2のまとめ

2-3 ダイヤモンドの気相ブリカーサー

2-3-1 jet feedによるブリカーサー制御

2-3-2 供給流量と製膜速度及び結晶性

- 2-3-3 水素をjet feed で、メタンをnormal feedで供給した実験
- 2-3-4 フィラメントから基板に到達する拡散種の濃度の推算
- 2-3-5 水素ラジカルと原料との反応による生成物のシミュレーション
- 2-3-6 シミュレーションに対応する反応時間の決定と反応場の化学種の推定
- 2-3-7 「jet feed法」による CH_4 原料と C_2H_2 原料との比較
- 2-3-8 ダイヤモンドの析出を阻害する高次炭化水素の存在
- 2-3-9 2-3のまとめ

2-4 第2章の結論

第2章 参考文献

第3章 水素ラジカルの生成と消滅のメカニズム

3-1 緒言

3-2 実験方法

3-3 フィラメントで消費されるエネルギー

- 3-3-1 放射により消費される電力
- 3-3-2 ガスへの熱伝導により消費される電力
- 3-3-3 水素解離に消費される電力

3-4 フィラメントでの H_2 の解離、再結合と平衡条件

- 3-4-1 全圧と投入電力との関係と水素の解離確率
- 3-4-2 フィラメント表面のみでの擬平衡

3-5 フィラメント擬平衡が成立する範囲と水素ラジカル分布

- 3-5-1 フィラメント表面を平衡と仮定したシミュレーション
- 3-5-2 シミュレーション結果の考察
- 3-5-3 シミュレーションと実験との比較
- 3-5-4 熱拡散による物質移動
- 3-5-5 CH_4/H_2 中でのフィラメント温度と投入電力との関係

3-6 第3章の結論

第3章 参考文献

-----表面プロセス-----

第4章 核発生と核成長の分離

4-1 緒言

4-2 核発生と基板材質

4-3 核発生が核成長に及ぼす影響

- 4-3-1 結晶性の悪い核が核成長に与える影響
- 4-3-2 結晶性の良い核が核成長に与える効果
- 4-4 第4章の結論

第5章 ダイヤモンド研磨処理基板における核発生メカニズム

- 5-1 緒言
 - 5-2 核発生プロセスの分類とダイヤモンド研磨処理による核発生メカニズムに関する既往の研究
 - 5-3 様々な溶媒を用いて研磨処理した基板での合成実験
 - 5-4 処理基板のF E S E Mによる表面観察
 - 5-5 熱フィラメント法による実験
 - 5-6 処理基板のAFMによる表面観察
 - 5-7 超音波洗浄におけるキャビテーションとSeeding
 - 5-7-1 キャビテーションの原理
 - 5-7-2 Seedingに影響を与える要因
 - 5-8 溶媒の脱水と核発生
 - 5-9 残留溶媒の効果
 - 5-10 第5章の結論
- 第5章 参考文献

-----合成-----

第6章 ダイヤモンド低温合成

- 6-1 緒言
- 6-2 低温合成実験
- 6-3 キャラクターゼーション
- 6-4 基板裏面温度の測定値から求めた基板表面温度
- 6-5 表面温度を熱伝導方程式を用いて計算することの妥当性
- 6-6 基板温度の低下により非ダイヤモンド成分が増加する理由
- 6-7 製膜速度の温度依存性の意味
- 6-8 製膜速度の温度依存性を求める実験
- 6-9 低温合成の必要条件
 - 6-9-1 フィラメント温度
 - 6-9-2 基板ホルダー

6-10 第6章の結論

第6章 参考文献

第7章 本論文の結論

付録 ヘテロエピタキシャル単結晶膜合成へのアプローチ

- 1 緒言
- 2 ダイヤモンド以外の研磨処理と核発生
- 3 Si基板上のダイヤモンド単結晶膜の合成の試み
 - 3-1 エッチング基板上への合成
 - 3-2 ポーラスシリコン(PS)の特徴
 - 3-3 PS上への合成
 - 3-4 PS上析出物のFESEMによる観察
 - 3-5 PS上析出物のラマン分光による分析
 - 3-6 PS上析出物のXPSによる分析
 - 3-7 PS上析出物の薄膜XRDによる分析

4 結論

付録 参考文献

発表論文、学会発表リスト

謝辞

第1章 序論

1-1.はじめに

ダイヤモンドは、1-2節でも述べるように高硬度、高い熱伝導度、広いバンドギャップを有するため数々の応用が期待されている。しかし、現在実用化されているのは、ダイヤモンドの特性のうち高硬度を利用した切削工具がほとんどであり、応用が期待される電子材料および光学材料への応用ははまだ実用化されていない。人工的にダイヤモンドを合成するには大きく分けて高温高压法と気相合成法とがあるが電子材料や光学材料への応用を考えると高純度でしかも膜状で合成できる気相合成法が適していると考えられる。本博士論文ではダイヤモンドの気相合成に関して研究を行った。

ダイヤモンドを電子材料、光学材料として用いるためには平坦で欠陥の少ないダイヤモンド単結晶膜を低温で合成する事が必要になる。しかし、これら技術を生み出すための指針となるダイヤモンドの生成メカニズムについてはほとんど分かっていない。そこで特にダイヤモンド合成におけるキースピーシーズであるHラジカル役制に注目し、生成メカニズムを気相プロセスと表面プロセスとに分けて実験、考察を行った。そこから得られた知見をもとに、従来700℃から1000℃であった基板温度を世界で始めて135℃まで低温化することに成功した。これは熱的に不安定な材質の上のダイヤモンドコーティングを可能とするだけでなく、現在のLSI技術などで代表されるような低温プロセスが必要とされるエレクトロニクステクノロジーにダイヤモンド膜を使うには不可欠な要素技術となる。

本博士論文の構成を図1-1に示した。第2、3章に気相プロセス、第4、5章に表面プロセス、そして第6章にダイヤモンド低温合成に関して述べる。

1章 ダイヤモンドの物性と応用

1章 ダイヤモンド気相合成法

メカニズム

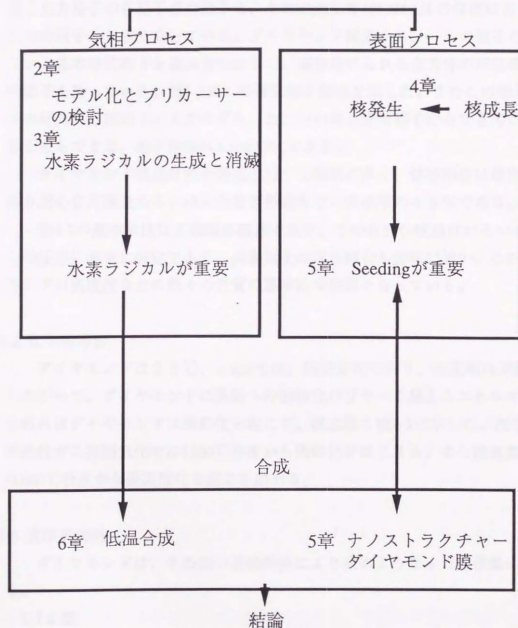


図 1-1 本論文の構成

1-2. ダイヤモンドの物性と期待される応用 (1)(2)

1-2-1. ダイヤモンド構造 (3)

ダイヤモンドの空間格子は、面心立方格子であり、基本単位格子の単位構造は面心立方格子の各格子点の原子と、それに対して $1/4, 1/4, 1/4$ の位置にある原子との二つの原子から成り立っている。ダイヤモンド構造から、一つの原子だけでできている基本単位格子を選ぶ方法はなく、通常用いられる立方体の単位格子は8個の原子を持っている。図1-2にこの単位格子構造を示した。またこの構造は単位格子の対角線方向に $1/4$ だけずらした二つの面心立方格子からできていると考えられることもできる。格子定数は 3.566720 \AA である。

ダイヤモンド構造は他の構造と比べて隙間が多く、体積割合は最密で0.34であり面心立方構造あるいは六方最密構造などの充填率の46%である。

図1-2の基本単位は正四面体構造であり、この四面体構造はいろいろな方向からの圧力に非常に安定であり、炭素同士の共有結合も非常に強い。これがダイヤモンドの高硬度などの種々の性質の基本的な原因となっている。

1-2-2. 化学的特性

ダイヤモンドは 25°C 、 1 atm では、準安定相であり、安定相は黒鉛である。したがって、ダイヤモンドに黒鉛への活性化バリエーションを越えるエネルギーを与えられればダイヤモンドは黒鉛化を起こす。概念図を図1-3に示した。真空中または不活性ガス雰囲気酸化では 1500°C 程度から黒鉛化がはじまる。また酸素雰囲気酸化では 660°C 程度から表面酸化を起こし始める。

1-2-3. 光学的特性

ダイヤモンドは、その光の透過特性により次のような4つの種類に分類される。

1. Ia 型

0.1%以下の窒素が結晶中に相状に偏析しているもので、天然ダイヤモンドのほとんどがこれである。

2. Ib 型

窒素が結晶中に分散して含まれているもので、高圧合成のダイヤモンドのほとんどがこのタイプである。

3. IIa 型

不純物窒素の含有率が非常に低く、天然ダイヤモンドには少ない。気相合成

ダイヤモンドはここに含まれる場合が多い。

4.IIb型

ホウ素を不純物として含むダイヤモンドで、半導体的性質をもつ。

ダイヤモンドの光学的性質としては注目すべきはその屈折率の大きさである。ナトリウムのD線 ($\lambda=5893\text{\AA}$) に対して一般のガラスの屈折率は1.5であり、ダイヤモンドは2.417で非常に高い値を有する。

1-2-4. 熱的特性

ダイヤモンドは現在知られている物質の中で室温では最も熱伝導率が高い物質である。これはヒートシンクへの応用の可能性を示唆するものである。金属の熱伝導が主に電子によるものであるのに対して、ダイヤモンドの熱伝導は主に格子振動によるものである。表1-1にダイヤモンドとその他代表的物質の熱伝導率の比較を示した。また表1-2に線膨張係数の比較を示した。他の物質と比較して非常に熱膨張が少ないことが分かる。これは工具として応用する際に有利な特性である。

1-2-5. 電気的特性

ダイヤモンドのバンドギャップは5.5eVと非常に広く、耐熱素子や青色紫外線発行素子への応用の可能性を持つ。また、その遷移は間接遷移である。抵抗率は室温で $10^{10}\Omega$ 以上であり高い絶縁性を有している。表1-3に半導体諸物性を示した。誘電率が低く、高速素子としても適した物性を持つ。図1-4にSiC, cBN, diamondのそれぞれの不純物に対する不純物準位の計算値を示した。窒素をドーピングした場合のドナーレベルは4eVと非常に深く、この場合室温ではドナーレベルの電子が伝導帯に励起されず半導体特性を示すことができない。しかし逆に高温で動作する半導体として応用できる可能性がある。

1-2-6. ニューダイヤモンド産業対策調査研究報告書（平成2年度報告書）(4)

通産省がダイヤモンド関連の研究者を集めてダイヤモンドの応用に関する調査報告の抜粋をしめす。図1-5に材料特性とダイヤモンドの有望分野との関係をしめし、表1-4にダイヤモンドの応用が期待される分野と課題を、表1-5にダイヤモンドを応用するための技術課題とその難易度評価結果を示した。応用が期待される分野は多岐にわたっており、克服すべき課題もたくさん残されていることがわかる。また、本博士論文で成功したダイヤモンド低温合成が複合技術として技術課題に挙げられていたことに注目していただきたい。

1-3. ダイヤモンドの気相合成法 (1)

1-3-1. ダイヤモンドの気相合成に必要な水素ラジカル

ダイヤモンドを気相合成法により合成する場合には水素ラジカルが非常に重要な役割を果たす。水素ラジカルはダイヤモンド合成中に副成するsp²結合（グラファイト成分）やアモルファス成分を選択的にエッチングし、抑制する。そのため気相合成法では、水素ラジカルが効率良く生成する方法が使われている。原料には水素と少量（0.1%~3%）のメタンなどの炭素源との混合ガスを用い、低圧で行われる場合が多い。これは圧力が低いほど熱力学的平衡が水素ラジカル側に移動し気相中の水素ラジカルの割合が増加することに起因している。図1-6に水素ラジカルと水素の熱力学的平衡組成を示した。圧力の低下にともない水素ラジカルの割合が増大していることがわかる。

気相合成法には、原料ガスの励起方法の違いにより熱フィラメント法、プラズマ法、燃焼炎法などがある。

1-3-2. 熱フィラメントCVD法

熱フィラメント法では、原料の励起を約0.1mm φのタングステンやタンタルを約2000℃に通電加熱し、この熱エネルギーを用いて原料ガスを励起し水素ラジカルやその他ラジカルを生成する方法である。10 Torr~100Torrの減圧下で合成される。図1-7に熱フィラメントCVD装置の概念図を示した。また、この方法は他の方法に比べて現象が明確な上、気相での反応が通常の化学反応として取り扱えるためメカニズムの解析に適した方法だと思われる。本博士論文のほとんどはこの方法を用いている。

1-3-3. マイクロ波プラズマCVD法

マイクロ波プラズマCVD法では、原料ガスをマイクロ波で励起する方法で熱フィラメント法同様、減圧下で合成される。概念図を図1-8に示した。マイクロ波は1GHz~数100GHzの電磁波であり、波長は約十センチである。周波数が高いためにイオンはほとんど電位変化に追従できず、電子のみが電位変化に追従する。イオンはそれほど加速されることはなく、RFプラズマなどに比べるとイオンのエネルギーは小さい。電子と気体との衝突により気体が加熱されることになる。この方法ではマイクロ波を用いて原料ガスを加熱し、そして分解していると考えられる。また、マイクロ波により同時に基板も加熱されるため、温度制御を

プラズマのパワーと独立に制御することが難しい。導波管の大きさはマイクロ波の波長で制限を受けるため、プラズマ空間は比較的小さくなり電力密度は大きくなる。

1-3-4. 燃焼炎法

アセチレン-酸素炎の内炎を利用して大気圧下でダイヤモンドを合成する方法である。炎をプラズマと考えれば、プラズマ法の一種と考えることもできる。図1-9に燃焼炎法の概念図を示した。アセチレン酸素炎では炎の温度は約3000℃になる。外炎は完全燃焼の酸化性領域であり、内炎は不完全燃焼の還元性領域となる。内炎中ではアセチレンは炭素、水素、一酸化炭素などに分解されていると考えられる。

第1章 参考文献

- (1)犬塚 直夫、表面薄膜分子設計シリーズ10、ダイヤモンド薄膜、共立出版(1990)
- (2)T. R. Anthony, J. C. Angus, and J. T. Glass, Diamond and Diamond-Like Films, An Intensive one-and-half day course Text, 1991
- (3)Charles Kittel, Introduction Solid State Physics, sixth edition, Wiley (1986)
- (4)NEW DIAMOND Vol.7, No.4 (1991)
- (5)近藤 健一、ニューダイヤモンド 第4回基礎/第3回機械、工具/第5回光、エレクトロニクス合同分化学会公演要旨集、p.9 (1991)

表 1-1 ダイヤモンドとその他代表的物質との熱伝導率の比較

犬塚 直夫著 ダイヤモンド薄膜、共立出版より引用

	温度 (K)	熱伝導率 (W・cm/K)
ダイヤモンド	I a 293	6 ~ 10
	II a 293	20 ~ 21
	I a ~ 80	20 ~ 40
	II a ~ 80	150
黒 鉛	300	0.4 ~ 1.7
銀 銅	273	4.18
	273	4.85
シリコン	273	0.84
アルミニウム	273	2.26

表 1-2 ダイヤモンドとその他代表的物質との線膨張係数の比較

犬塚 直夫著 ダイヤモンド薄膜、共立出版より引用

	温度 (°C)	線膨張率 ($\times 10^{-6}$)
ダイヤモンド	-100	0.4 \pm 0.1
	20	0.8 \pm 0.1
	100 ~ 900	1.5 ~ 4.8
黒 鉛	20	7.8
インバー タングステン	20	1.2
	20	4.5
シリコン	20	2.4
ゲルマニウム	20	6.0
石英ガラス	20	0.4

表 1-3 ダイヤモンドとその他代表的物質の半導体諸物性

犬塚 直夫著 ダイヤモンド薄膜、共立出版より引用

	Si	GaAs	3C-SiC	ダイヤモンド
エネルギーギャップ [eV]	1.1	1.4	2.2	5.5
誘電率	11.9	13.1	9.7	5.7
熱伝導率 (W/cm K)	1.5	0.5	4.9	20
キャリア移動度	電 子 1,500	8,500	1,000	2,000
(cm ² /V・秒)				
ホール	450	400	70	2,100
飽和電子ドリフト速度 (cm/s)	1×10^7	2×10^7	2×10^7	2.5×10^7 (7×10^6)
炭焼電圧 (V/cm)	3×10^5	4×10^5	4×10^6	(3.5×10^6)

表 1-4 ダイヤモンドの応用が期待される分野と課題

NEW DIAMOND Vol., 7, No. 4, 1991より引用

[illegible]

表 1-5 技術課題と難易度評価

NEW DIAMOND Vol. 7, No. 4, 1991より引用

分野	部品	技術課題	技術的難易度*				備考
			A	B	C	D	
I	1	(1) 高純度化			○		
		(2) 接合		○			
		(3) 高密度化		○	○		
	2	(1) ①単結晶	○				
		(2) ②多結晶			○		
		(2) 高温作動半導体		○	○		~600°C
	3	(1) ①(大面積)				○	
		(1) ②(付着強度)				○	
		(1) ③(緻密性)				○	
	4	(1) ①(大面積)				○	
II	1	(1) ②(付着強度)			○		
		(1) ③(緻密性)			○		
		(1) n 形		○			
	2	(2) pn 接合		○			
		(3) ヘテロエピタキシャル成長		○			
		(1) 大面積化				○	多結晶品で可
	3	(2) 成膜(低温)		○	○		数百 μm ~mm オーダ
		(2) 成膜(高温)		○	○		
		(3) メタライズ		○	○		
	4	(4) 高純度(°C の低温)			○		
III	1	(1) 平滑, 無欠陥			○		2~3 GHz ダイアモンド基板
		(1) ①製造技術,			○		
		(1) ②電極形成			○		
	2	(1) 精密加工			○		
		(2) コーティング			○		
		(1) 大面積			○		$\phi 100\sim 1000\text{ mm}$, 多結晶可
	3	(2) 高速成膜			○		$>100\text{ }\mu\text{m/h}$
		(1) ダイアモンド繊維		○			
		(2) 複合化		○			高熱伝導, 軽量
	4	(1) コーティング		○			III-2に同じ
IV	1	(2) 膜厚精密制御		○			III-2に同じ
		(3) 高精密加工		○			数 nm
		(1) コーティング		○			曲面コーティング
	2	(1) 高純度化			○		
		(2) 接合		○			
		(1) 精密加工			○		
	3	(1) 精密加工			○		
		(2) 精密加工			○		
		(3) 精密加工			○		
	4	(1) 精密加工			○		
		(2) 精密加工			○		
		(3) 精密加工			○		

- * 分類
- A 基礎科学的知見の構築からのスタートが必要。
- B 基礎科学的知見はあるが, 技術を生むためにはドラスティックな考え方が必要。
- C アイディアはかなりあるが, 技術確立には広範囲でシステマチックな研究が必要。
- D 企業の競争ベースで十分。

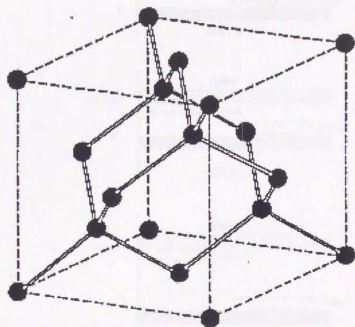


図 1-2 ダイヤモンドの単位格子構造

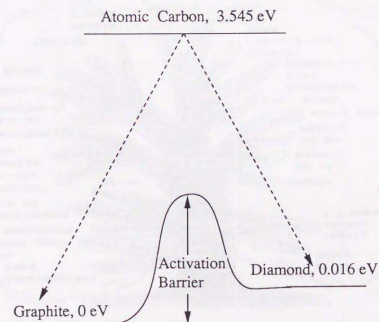


図 1-3 原子状炭素ーグラファイトーダイヤモンド
のエネルギーダイアグラム

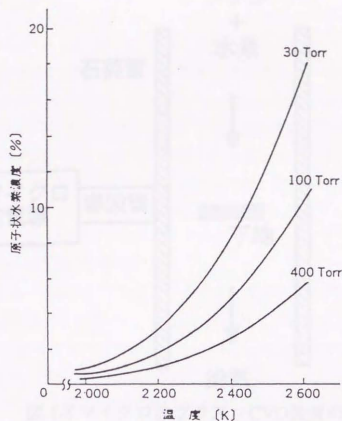


図 1-6 水素ラジカルの熱平衡組成の温度、圧力依存性

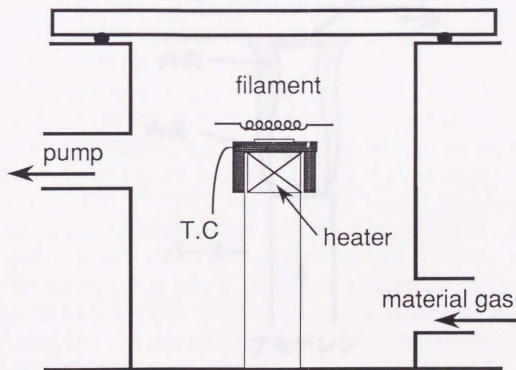


図 1-7 熱フィラメントCVD装置の概念図

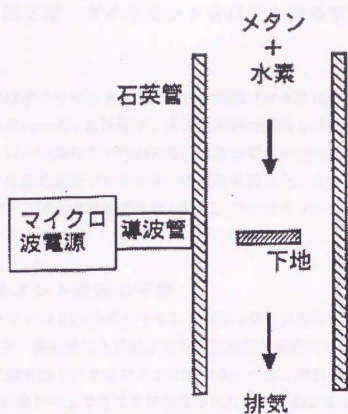


図 1-8 マイクロ波プラズマCVD装置の概念図

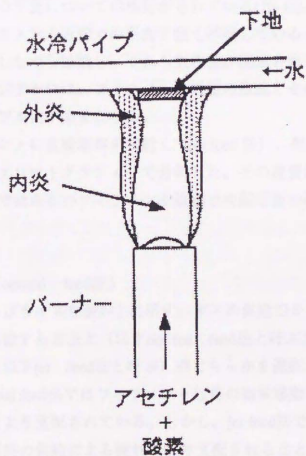


図 1-9 燃焼炎法による装置の概念図

第2章 ダイヤモンド合成における気相プロセス

2-1. 緒言

本章ではダイヤモンド合成における気相プロセスについて検討した。ダイヤモンドの気相合成法の多くは低圧下、水素大過剰の原料を用い水素ラジカルが発生しやすく、消滅しにくい条件下で行われる。水素ラジカルの気相プロセスにおける役割とダイヤモンド生成の炭素プリカーサーの検討を行った。また、熱フィラメント法CVD反応器内をできる限り定量的にモデル化し、フィラメント近傍での平衡も検討した。

2-2. フィラメント近傍の平衡

熱フィラメントCVDダイヤモンド合成では、炭素原子の濃度と水素との濃度比(C/H比)を一定にすると原料となる炭化水素の種類には関係なくほぼ同じ製膜速度でほぼ同じ膜質のダイヤモンドが析出する。一方、酸素を原料として添加すると同じC/H比でも膜質が向上することが報告されている(1-6)。また、ダイヤモンドの製膜速度や膜質はフィラメント基板間距離やフィラメント温度には敏感に影響される(7-9)。このようなことからフィラメント近傍での熱平衡が推測され、気相種の測定などにより、フィラメント近傍での平衡についての検討がされている(10-12)。しかし、これらの気相種測定結果はフィラメント近傍での平衡を強く示唆しているものの、フィラメント近傍の気相種は反応しながら拡散し、それら気相種が測定されるため、フィラメントでの平衡の有無を検討するには、フィラメント近傍の組成とその反応および物質移動とを含めた気相のモデル化が必要となる。

本節では、フィラメントに直接原料を供給し(jet feed法)、熱フィラメント法における出口ガスをガスクロマトグラフィーで分析した。その流量依存性から気相のモデル化を行い、間接的ではあるがフィラメント近傍での擬平衡の確かな証拠を得たので報告する。

2-2-1. 「jet feed法」と「normal feed法」

装置の概念図およびサイズを図2-1に示す。ガスの供給口を2つ有し、チャンパー側面からガスを供給する方法と(以下normal feed法と呼ぶ)基板の中心からガスを供給する方法(以下jet feed法と呼ぶ)のどちらかを選択して実験を行うことが可能である。normal feed法ではフィラメント近傍の物質移動は原料供給による流れではなく、拡散により支配されている。しかし、jet feed法ではフィラメント近傍での物質移動は原料の供給による流れにより支配されることになる。これがjet feed法とnormal feed法との大きな相違点である。(詳しくは2-2-5, 2-2-6参照)

2-2-2.実験方法

jet feed法及びnormal feed法によるダイヤモンド合成中の出口ガス組成を流量を30ccm、100ccm、300ccm、1000ccm(25℃、1atmで1分間に供給される気体の体積[cc])と変化させて測定した。サンプラーの独自改良により減圧下でガスクロマトグラフィーのサンプリングを可能とし、図2-1の装置に取り付けた。カラムにはUnipak S (φ3mm×6mm)を用いた。これを用いることで CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 を分離し、定量化することができる。実験条件を表2-1に示す。これら実験条件はjet feed法での供給口が基板中央にあることと原料の供給速度が速いこと以外は典型的な熱フィラメント法の実験条件である。

2-2-3.normal feed法及びjet feed法での出口ガス組成の平均滞留時間依存性

図2-2にnormal feed法での平均滞留時間と組成との関係を示す。出口ガスはほとんどが C_2H_2 、 CH_4 、 H_2 であり C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 の濃度は、数%かそれ以下であった。図2-2に C_2H_2 と CH_4 との組成比を示した。平均滞留時間が500秒以上ではアセチレン原料、メタン原料いずれの場合も炭素ベースで規格化した炭化水素の組成は、ほぼ CH_4 70%、 C_2H_2 30%になった。平均滞留時間が減少すると、メタン原料ではメタン濃度がアセチレン原料ではアセチレン濃度が出口ガス中に増加する。図2-3にjet feed法での平均滞留時間と組成との関係を示す。測定した平均滞留時間の範囲内ではメタン原料と、アセチレン原料とではほぼ同じ組成を示した。 CH_4/H_2 を原料とした場合でも、流量の増加(平均滞留時間の減少)にともなって C_2H_2 の量が増加しnormal feedの場合と逆の傾向を示した。

2-2-4.熱平衡組成

熱力学的平衡組成はC/H比、全圧、温度により決定される。図2-4にこの実験条件での熱力学平衡組成を温度の関数として示した。平衡組成ではフィラメント温度である2600Kの時、炭素種のほとんどがアセチレンとなる。従ってもしフィラメント近傍が熱力学的に平衡であるなら C_2H_2 、 H_2 、Hが主要な分子種となる。一方、1300K以下では CH_4 、 H_2 が熱力学的に安定な分子種となる。つまり、 C_2H_2 はフィラメント近傍で安定であり、基板温度の1000Kでは CH_4 が安定な分子種となる。

2-2-5.normal feed 反応器内の物質移動

熱フィラメント法によるダイヤモンドCVDリアクターは急な温度勾配をもち、反応、拡散といった現象が同時に起こる複雑なリアクターである。従って、

リアクター内の物質移動を完全に定量的に評価することは非常に難しい。ここでは、ペクレ数、平均滞留時間、拡散の時定数を用いて、できる限り定量的に反応器内のモデル化を試みた。

反応器内の物質移動は、1.拡散(濃度勾配による分子相互拡散、温度勾配による熱拡散)、2.原料供給による流れ、3.温度差による自然対流により起こると考えられる。流体解析プログラムFluentにより反応器内の流れ分布を計算した。図2-5に示す。表2-2に各計算条件を示した。ここで考慮されているのは3.自然対流による流れのみである。物質移動が流れにより支配されているのか拡散によるものなのかはペクレ数 (uL/D) により定性的に理解される。 u にFluentにより求めた反応器内の対流による平均流速 $4 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ を、 D にアセチレンの分子拡散係数を用い、 L に反応器の代表長さとして反応器容積($3.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$)に相当する立方体の一辺の長さ 0.15 m を用いると $Pe = (4 \times 10^{-2}) \times 0.15 / (6.9 \times 10^{-3}) = 0.86$ となりペクレ数は1以下となる。また、原料供給による強制流の平均線流速は 300 cm/s で 0.016 m/s で $Pe = 0.016 \times 0.2 / (6.9 \times 10^{-3}) = 0.5$ となり、やはりペクレ数は1以下となる。したがって、拡散による物質移動は流れ(自然対流、強制流)による移動に比べて速く、流れ方向の濃度勾配は殆ど存在しない。したがって、拡散による物質移動が反応器内の濃度分布を決めることになる。反応器内は以下の4つの領域でモデル化することができる。

1. 平衡ゾーン

均一で熱平衡組成を持つゾーン

2. $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ の反応を起こしながら相互拡散する相互拡散反応ゾーン

ゾーン1の C_2H_2 は、ゾーン3に拡散しながら CH_4 を生成

同時にゾーン3から CH_4 がゾーン1に拡散していき、 C_2H_2 を生成

反応による濃度勾配を持つゾーン

3. ゾーン4とゾーン2とを接続する拡散ゾーン

拡散による濃度勾配を持つゾーン

4. ゾーン2とゾーン4との相互拡散流速と原料供給速度とで組成が決定されるゾーン

反応器内の拡散の時定数は $L^2/D = (0.2)^2 / (6.93 \times 10^{-3}) = 5.8 \text{ s}$ であるのに対し、平均滞留時間は原料供給速度 300 cm/s では、 14.5 s であるため、ゾーン4は濃度勾配を持たないほぼ均一な領域となる。

実験的に求めた出口ガスの組成は、ゾーン4の組成を示している。原料供給速度が小さい場合、ゾーン2からの相互拡散量に比べて原料供給速度が無視できるためゾーン4の濃度はフィラメントからの拡散のみで支配される。したがって、メタン原料の場合の出口ガス組成とアセチレン原料の場合の出口ガス組成とがほぼ等

しくなる。供給流量30ccm以下での CH_4 原料および C_2H_2 原料の結果はこの状況に対応する。しかし、原料供給速度がゾーン2との間の相互拡散量に比べて無視できなくなるとゾーン4では供給原料の濃度が増大する。原料供給流量300ccm以上での CH_4 原料および C_2H_2 原料の結果はこの状況に対応する。モデル図を図2-6に示した。

図2-7、2-8に CH_4/H_2 原料、 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 原料で供給速度が小さい場合(A)、供給速度が大きい場合(B)それぞれに予想されるアセチレン、メタンの濃度分布を示した。熱拡散がなければ、メタンとアセチレンとのカーボン濃度の和は等しく、カーボンバランスがとれていると考えられる。しかし、この時フィラメント近傍での急な温度勾配を考えるなら、熱拡散による物質移動を検討する必要がある。定性的には以下のように考えられる。熱拡散は温度勾配によって生じる一種の流れと考えることができる。フィラメントに近づくほど温度勾配は急になるため、フィラメント近傍ほど流れが速いと考えることができる。したがって、フィラメント近傍ではカーボン濃度が減少する。さらにメタン原料であればフィラメントからの拡散が熱拡散により促進されるため、アセチレンの濃度勾配は熱拡散によって減少し、逆にメタンの濃度勾配は増加する。

2-2-6.jet feed法での物質移動と熱平衡

jet feed法では、原料をフィラメント近傍に直接供給する。流量300ccmの時供給口から噴出する原料の線流速は35m/sとなる。 $Pe=(5 \times 10^{-3}) \times 35 / (6.9 \times 10^{-3}) = 25$ したがって、供給口からフィラメントにかけての物質移動はこの流れに支配されることになる。jet feed法でのリアクター内を次のようにモデル化した。

1.平衡ゾーン

均一で熱平衡組成を持つゾーン

2. $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ の反応を起こし、流れによって物質移動する流れ反応ゾーン

ゾーン1のアセチレンは流れによってゾーン2を通過する際 $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ の反応を起こす。

3.原料供給による流れは広がり緩やかになり、物質移動はほぼ拡散に支配される。

ほぼ均一な組成を持つゾーン

平衡に達する速度が、流れの速度に比べて速いと、供給された原料は原料の種類に関係なく C_2H_2 と H_2 と H の混合ガスになり、メタン原料のときとアセチレン原料の時の組成はほぼ同じになる。流量が増加するとゾーン1の混合ガスがゾーン3で熱力学的に安定なメタンに変換される時間（ゾーン2を通過する時間）が減少し、結局、ゾーン3での C_2H_2 の濃度が増大する。供給流量の増大によるアセチレン濃度の増加は、特にメタン原料の場合には、間接的ではあるがフィラメント近傍

での熱平衡を示す証拠となる。フィラメントのわずか5mm下に設置された3mm ϕ の供給口から流出するジェットフロー（約35m/sec）中でもフィラメント近傍では熱平衡に達している。したがって、典型的なCVDダイヤモンドプロセス(7-9)における流速が約0.01m/s以下であることを考えると、ほとんどの場合、熱フィラメント近傍では平衡に達しているといえる。概念図を図2-9に示す。

2-2-7. ゾーン2での $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$ 反応における水素ラジカルの役割

ゾーン2での反応を考える。図2-10にアセチレンからメタンを生成するとき、またメタンからアセチレンを生成するときのメインの反応を示す。いずれの場合も水素ラジカルによって反応が進行することがわかる。つまり、ゾーン2の領域の広がりとはほとんど水素ラジカルの濃度分布によって決定される。第3章で行った水素ラジカルの濃度分布から水素ラジカルはフィラメントから約1cm以内の狭い領域に存在していることがわかった。したがって、ゾーン2はフィラメント近傍の狭い領域であると考えられる。

2-2-8. 既往の研究との対応

Harrisら(11)は、フィラメントからの距離、1mmから30mmまでの各点におけるガス組成をガスクロマトグラフィーで測定した。 CH_4/H_2 を原料としたとき、 C_2H_2 はほぼ一定の濃度分布をとるのに対し CH_4 濃度はフィラメントから離れるにしたがって増加する傾向を示した。炭化水素の全濃度はフィラメント周辺で減少しており、これを熱拡散によるものと推測している。

Harrisらが測定したと思われるゾーン3の組成は、原料の滞留時間に依存するゾーン4の組成に影響される。したがって、この結果と我々の結果とを比較するには平均滞留時間が必要になる。

Harrisらの測定は線流速にして0.01 m/sで行われている。リアクターの詳しい大きさは記述されていないが、リアクターの高さを0.1mと仮定すると平均滞留時間は10秒となる。図2-2で示すように滞留時間が10秒では、2-2-5で説明した供給速度が大きい場合(B)に相当する。ここで、ゾーン1、2はフィラメントからの距離にして1mm以下のごく狭い領域であると考えたとこの実験結果は理解できる。Harrisらの測定によるとフィラメント温度2600Kの時、距離1mmの温度は約1400Kとなっており、 $\text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$ の反応は約1700℃～1900℃の間に起こる(12)ことを考えると妥当な結果といえる。

Wuら(12)は、フィラメントから5mmでのガス組成を質量分析で測定した。これによるとフィラメント温度2200K以上では CH_4/H_2 原料の時と $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 原料の時とで気相の組成がほぼ等しく、したがってフィラメント近傍では2200K以上では熱平

衡になっていると結論している。Wuらの実験がもし、Harrisらと同様に2-2-5で説明した供給速度が大きい場合(B)に対応するのであれば、アセチレン原料とメタン原料とで気相組成は一致しないはずである。しかし、もし供給速度が小さい場合(B)に対応するのであれば両原料での気相組成は一致する。Wuらの実験は滞留時間が500秒以上の条件下で測定が行われたかあるいは測定精度が低かったかのいずれかであると考えられる。

2-2-9. 2-2のまとめ

1. フィラメント近傍では、物質移動に比べて平衡組成になる反応が非常に速いため熱平衡組成になっている。
2. 熱フィラメントCVDリアクター内は、フィラメント近傍の熱平衡、 $C_2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ 反応、相互拡散とを考えれば、モデル化できる。
3. CVDダイヤモンドの合成実験はほとんどの場合、原料の供給は小流量である。従って、平均滞留時間は図2-2で示す組成が一定となる範囲になる。これは反応器全体の組成分布はほぼC/H比で決定され、原料の炭化水素の種類にはよらないことを意味する。

2-3. ダイヤモンドの気相ブリカーサー

2-2節で述べたように、熱フィラメントCVD法において、フィラメント近傍では化学平衡に達しているため、ここでのガス組成は原料ガスの種類には依存せず、フィラメント温度、C/H比、および圧力により決定されると考えられる。ここでの分子種やラジカル等の活性種は、それぞれ反応を起こしながら拡散して基板に到達し、冷却されて析出する。したがって通常の熱フィラメント法による反応器では原料ガスの析出物への影響が少なく、ダイヤモンドの生成ブリカーサーが何であるのかの実験的検討が難しい。そこでjet feed法を用い分子種の拡散係数の違いを利用して基板への拡散種を制御し、ダイヤモンドの生成ブリカーサーの検討を行った。

2-3-1. jet feedによるブリカーサー制御

「normal feed法」と「jet feed法」での CH_4/H_2 原料の場合の反応場の概念図を図2-11、図2-12にそれぞれ示した。「normal feed法」では、フィラメント近傍で熱平衡に達した分子種および活性種が、反応しながら拡散し基板に到達して析出するため原料ガス種類の析出物への影響が現われにくい。「jet feed法」では、ダイヤモンド成長に大きな役割をすると考えられるHラジカルの拡散係数が他の分子種に比べて非常に大きいことを利用する(H_2 50 Torr, 700℃中で、Hの拡散係

数=319cm²/s、C₂H₂の拡散係数=69 cm²/s)。すなわちガスの供給速度を調節することによりフィラメントから基板上への拡散種をHラジカルのみにして反応場を原料由来の化学種にコントロールする。

2-3-2. 供給流量と製膜速度及び結晶性

jet feed法で流量を30ccm、100ccm、300ccm、1000ccmと変化させて膜のモフォロジーをSEMで観察した。図2-13に示した。CH₄原料、C₂H₂原料ともに流量の増大とともに膜質が悪化し、300ccmまで見えていたダイヤモンドの自形が1000ccmではボール状のモフォロジーを有し、ダイヤモンドの自形が見えなくなった。つまり300ccm越えると結晶性が悪化していることが分る。また、図2-14に示すように成膜速度も300ccmを境に、急激に減少していることがわかる。これらの結果は300ccmまで基板に到達していたHラジカルが1000ccmでは到達しなくなったことに対応すると考えられる。

2-3-3. 水素をjet feedで、メタンをnormal feedで供給した実験

H₂をjet feed法で供給し、CH₄をnormal feed法で供給した。図2-15、2-16、2-17に供給流量100ccm、300ccm、1000ccmの場合の析出物のSEM写真を示した。フィラメント直下では300ccmを境にダイヤモンドがほとんど生成しなくなった。したがって、300ccm以上ではフィラメントからの炭素種の拡散が抑えられていると考えられる。表2-3に各流量での製膜速度を示した。

2-3-4. フィラメントから基板に到達する拡散種の濃度の推算

次の2点を仮定して基板上の分子種濃度を概算し、その妥当性を検討した。

1. フィラメントで生成した分子種や活性種の反応による消失を無視する、
 2. 供給口を出たガス流は広がらず一定の線流速を保ってフィラメントまで到達する、
- とした。物質収支式は拡散係数をD、線流速をU、流れ方向の位置をx、濃度をC、とすると次のようになる。

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + u \frac{dC}{dx} = 0$$

境界条件として

$$x = 0 \quad C = C_0$$

$$x \rightarrow \infty \quad u \frac{dC}{dx} = 0$$

これを解くと、

$$C = C_0 \exp \{ (-U/D) x \}$$

xをフィラメント基板間の距離5mmとし、Dに拡散係数を代入することによって、基板上での化学種の濃度を知ることができる図2-18にHラジカルと、他の化学種の中でも拡散係数の大きいC₂H₂の基板上での濃度の計算値を示した。実際にはフィラメント付近の線流速はガス供給口を出ると広がり、減少すると考えられ、実験結果を考え合わせると300ccmではフィラメントからの拡散種はほとんどHラジカルのみであると考えられる。そこで、以下の実験では、「jet feed法」で流量を300ccmとして実験を行った。

2-3-5. 水素ラジカルと原料との反応による生成物のシミュレーション

水素ラジカルと原料との反応により生成する生成物を計算した。素反応の選定基準を以下に示す。

1. CH₃、CHの関与する反応は除外（濃度の低いCH₃から生成するが、考えている温度領域の1000K～1500Kではその反応は遅く重要ではない。）

2. C₃以上の化学種の関与する反応は除外（出口ガスの分析より量的に重要ではないと考えられる。）

3. 水素の解離（再結合）反応はこの条件では正逆反応とも遅く無視

表3に考慮した素反応を示した。図2-19、図2-20に水素ラジカルとCH₄/H₂または、C₂H₂/H₂とが共存した時の生成種の経時変化の計算値を示す。圧力25Torr、温度は基板とはほぼ同じ1023KとしてHラジカルの初期分圧はフィラメント温度でのHラジカルの約1/30の0.076Torrとした。

2-3-6. シミュレーションに対応する反応時間の決定と反応場の化学種の推定

4-1の計算結果をjet feed法でガス供給量300ccmのときの基板近傍の化学種組成の推算に用いた。300ccmではフィラメントからの水素ラジカル以外の化学種の拡散はほとんど抑えられていることから、水素ラジカルがjet feed供給口の中に拡散していきそこで反応し生成した化学種が基板表面の反応場に存在すると考えることができる。基板表面での水素ラジカルの濃度をCsとすると基板表面からx入った所の濃度は以下のような式で表すことができる。

$$C = C_s \exp \{ (-U/D) x \}$$

D：水素ラジカルの拡散係数

U：供給原料の線流速

基板表面の水素ラジカルの $1/e$ 倍になる領域までを水素ラジカルと原料が反応する領域と考えると上式より $X=D/u$ となる（基板表面から D/u の中に入った所から供給口までの空間で生成する化学種が反応場の組成を決定すると考える。）ここで300ccmの条件で原料ガスがHラジカルの拡散長（ D/u ）を通過する時間（約 10^{-3} sec）を反応時間と考えると図2-19、2-20中の点線での化学種がこの場合の反応場を決定すると考えられる。図2-21にjet feed反応時間推定概念図を示した。

もし、ダイヤモンドとなるプリカーサーが1つであれば、 $1\mu\text{m/h}$ の製膜速度を得るためにはプリカーサーの付着確率が1であっても、 $2.5\times 10^{13}[\text{mol}/\text{cm}^3]$ 以上の濃度が必要になる。したがって、プリカーサーが1つであれば、メタン原料では CH_4 、 CH_3 、アセチレン原料では C_2H_2 、 C_2H_3 だけがプリカーサーとなりうる。

水素の初期濃度を変えて計算した。水素ラジカル濃度を上げると $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ 反応の過程として、気相中の原料以外の炭素種の濃度が全体的に増加することがわかった。水素ラジカルは気相中のラジカル等の活性な炭素種を生成する役割がある。

2-3-7. 「jet feed法」による CH_4 原料と C_2H_2 原料との比較

流量を300ccmとし、 CH_4 原料、 C_2H_2 原料それぞれの場合で原料濃度を変えてjet feed法により実験を行った。各濃度でのSEM写真を図2-22、2-23に示した。 CH_4 由来の化学種(CH_3)からでも、 C_2H_2 由来の化学種(C_2H_3)からでもダイヤモンドが合成することがわかった。 CH_4 原料ではダイヤモンド析出の濃度の上限はC/H比にして3%であったのに対して、 C_2H_2 原料では9%であった。この原因としては、1.成膜する炭素種そのものの違いによる、2.膜質を良くすると考えられているHラジカルの消失速度の違い（ CH_4 由来の化学種の方が、 C_2H_2 由来の化学種よりもHの消失速度定数が大きい。または、 C_2H_2 の分子濃度が CH_4 の半分である。）などが考えられる。図2-14より CH_4 原料の方が C_2H_2 原料の時よりも成膜速度が速いことがわかった。 CH_4 原料では CH_3 が、 C_2H_2 原料では C_2H_3 がプリカーサーであると仮定すると、図2-19、2-20に示されるように CH_3 の濃度は C_2H_3 に比べて低いため速度定数としては、 CH_3 による製膜の方が非常に大きいことを意味する。

最近になって、Johnsonら(13)は炭素の同位体を用いた実験から CH_3 、 C_2H_3 それぞれによる製膜速度の違いを報告した。 CH_3 による製膜の方が C_2H_3 よりも数倍効率のであるとしている。これは我々の結果を支持するものである。

2-3-8. ダイヤモンドの析出を阻害する高次炭化水素の存在

jet feed法での析出物をSEMで観察したところ吹き出し口から離れるにしたがってダイヤモンドの自形が見えなくなった。図2-24、2-25にモフォロジー分布(供

給口から5mmまで)を示した。また、図2-26、2-27にその顕微ラマンスペクトルを示した。供給口から5mmまでは基板直上にフィラメントがあるにも関わらず、ガス供給口から離れるにつれて結晶性の悪化が見られた。

まず、膜質を良くすると考えられているHラジカル濃度の分布を考える。ガス供給口を出たガスの流れは広がるため、ガスの線流速はガス供給口から離れるにしたがって遅くなる。したがってHラジカル濃度はガス供給口から外側に向かって増大し、結晶性は向上するものと思われる。つまり、結晶性の悪化をHラジカル濃度の分布では説明できないことになる。

次に、図2-5に示したように装置内でのフィラメントを回るように流れる自然対流と、実験後観察される反応器内のススの付着を考える。もし、自然対流によりガスの滞留時間の長い空間が生じ、そこで生成される高次の炭化水素が膜質に悪い影響を与えていると考えれば実験結果を説明できる。jet feedの方がnormal feedよりもC/H比が高いところまで合成できていることから、normal feed法では排除できなかった阻害種を、jet feed法でのガス供給口周辺では排除できていると考えられる。

2-3-9. 2-3のまとめ

1. CH_4 由来の化学種からでも C_2H_2 由来の化学種からでもダイヤモンドは成膜する。
2. jet feed法ではnormal feed法よりも高濃度でのダイヤモンド合成が可能である。(C_2H_2 原料の時C/H比で9%)
3. jet feedでC/Hを同じにして比較した場合、 CH_4 原料よりも C_2H_2 原料の方が高濃度でダイヤモンドの析出が可能である。
4. メタン由来のプリカーサーの方がアセチレン由来のプリカーサーの合成に比べて製膜速度が速かった。
5. ダイヤモンドの析出を阻害する高次炭化水素の存在の可能性が示された。

2-4. 第2章の結論

1. 典型的なダイヤモンド合成条件では、フィラメント近傍熱平衡となっており、反応器内はフィラメントでの熱平衡、 $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$ 反応、相互拡散とを考えればモデル化できる。
2. 水素ラジカルがダイヤモンド合成プロセスには必要であることがjet feedで流量を変えた実験結果から実験的に示された。
3. ゾーン2の $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$ 反応は水素ラジカルによって反応が進行する。そのため、

ゾーン2の領域の広がりほとんど水素ラジカルの濃度分布によって決定される。

4.水素ラジカルは気相中のラジカル等の活性な炭素種を生成する役割がある。

5.メタン由来の炭素種でもアセチレン由来の炭素種でもダイヤモンドの炭素プリカーサーとなり得る。

第2章 参考文献

- (1) Y. Hirose, and Y. Terasawa, Jpn. J. Appl. Phys. 25, L519 (1986)
- (2) T. Kawato and Y. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys., 26, 1429 (1987)
- (3) C. P. Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibbotson, and J. A. Mucha, J. Appl. Phys. 63, 1744 (1988)
- (4) C. Chen, Y. C. Huang, S. Hosomi and I. Yoshida, Res. Soc. Bull, 24, 87 (1989)
- (5) J. A. Mucha, D. L. Flamm, and D. E. Ibbotson, J. Appl. Phys. 65, 3448 (1989)
- (6) S. J. Harris and A. M. Weiner, Appl. Phys. Lett. 55, 21 (1989)
- (7) M. Kamo, Y. Sato, S. Matumoto, and N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys., 21, L183 (1982)
- (8) S. Matumoto, Y. Sato, M. Tutumi, and N. Setaka, J. Mater. Sci., 17, 3106 (1982)
- (9) N. Horie, M. Yagi, and K. Sibuki, Proc. the 1st Diamond Symposium (New Diamond Forum, Tokyo, 1986), pp.23
- (10) S. J. Harris, A. M. Weiner, and T. A. Perry, Appl. Phys. Lett. 53, 1605 (1988)
- (11) S. J. Harris, D. N. Belton, A. M. Weiner, and S. J. Schmieg, J. Appl. Phys. 66, 5353 (1989)
- (12) C. Wu, M. A. Tamor, T. J. Potter, and E. W. Kaiser, J. Appl. Phys. 68, 4825 (1990)
- (13) C. E. Johnson, W. A. Weimer, and F. M. Cerio, J. Mater. Res., 7, 1427 (1992)
- (14) Warnatz, J., Combustion Chemistry, p.197 (Springer-Verlag, 1984, New York)
- (15) Tsang, W. and Hampson, R. F. J. Phys. Chem. Data, 15, 1087 (1986)

表 2-1 実験条件

Material	$\text{CH}_4/\text{H}_2(3\%), \text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2(1.5\%)$
Filament Temperature	2600K
Total Pressure	50 Torr
Total flow rate	30~1000 sccm
Substrate Temperature	1000K
Filament-to-Substrate Distance	5 mm

表 2-2 流体解析プログラムFluentによる計算の計算条件

基板温度 700℃

フィラメント 3000K

フィラメントー基板間距離 4mm

H_2 50Torr

反応器壁面温度 80℃

円柱座標

表 2-3 CH₄をnormal feed、H₂をjet feed供給した場合のダイヤモンド核成長速度とCH₄、H₂ともjet feed供給した場合のダイヤモンド膜成長速度との比較

原料ガス流量(sccm)	CH ₄ をnormal feed, H ₂ をjet feed供給した場合の ダイヤモンド核成長速度 (μ m/h)	CH ₄ 、H ₂ ともjet feed供給し た場合のダイヤモンド膜成 長速度 (μ m/h)
1 0 0	中心部 0.2 中心より 3 mm 0.35	0.4
3 0 0	中心部 0.25 中心より 3 mm 0.35	2
1 0 0 0	中心部 >0 中心より 3 mm 0.25	0.25~0.35

表 2-4 計算に考慮した素反応 (14,15)

No. reaction	A	b	Ea [kJ/mol]
(1) CH ₄ +M=CH ₃ +H+M	2.0×10^{17}	0	370
(2) CH ₄ +H=CH ₃ +H ₂	2.2×10^4	3.0	36.6
(3) CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H ₂	1.0×10^{16}	0	134
(4) C ₂ H ₆ +M=CH ₃ +CH ₃ +M	1.0×10^{17}	0	269
(5) C ₂ H ₆ +H=C ₂ H ₅ +H ₂	5.4×10^2	3.5	21.8
(6) C ₂ H ₆ +CH ₃ =C ₂ H ₅ +CH ₄	5.5×10^{-1}	4.0	34.7
(7) C ₂ H ₅ +M=C ₂ H ₄ +H+M	1.0×10^{17}	0	130
(8) C ₂ H ₅ +H=CH ₃ +CH ₃	3.0×10^{13}	0	0
(9) C ₂ H ₅ +H=C ₂ H ₄ +H ₂	1.8×10^{12}	0	0
(10) C ₂ H ₄ +H=C ₂ H ₃ +H ₂	1.5×10^{14}	0	42.7
(11) C ₂ H ₄ +CH ₃ =C ₂ H ₃ +CH ₄	4.2×10^{11}	0	46.5
(12) C ₂ H ₃ +M=C ₂ H ₂ +H+M	3.0×10^{15}	0	134
(13) C ₂ H ₃ +H=C ₂ H ₂ +H ₂	2.0×10^{13}	0	0

*Second-order rate constant of forward reaction

$$k=A \cdot T_b \exp(-E_a/RT) \text{ [cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})]$$

* M=Ar (low-pressure limit)

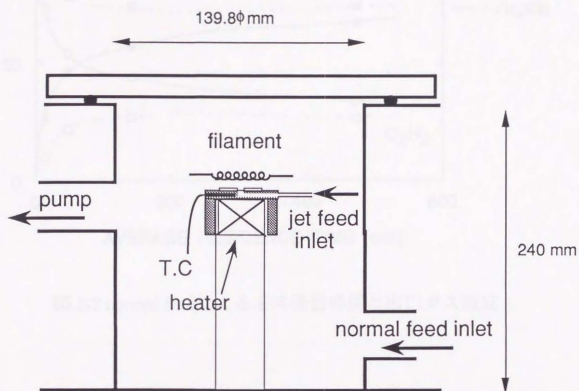


图2-1 jet feed, normal feed 装置图

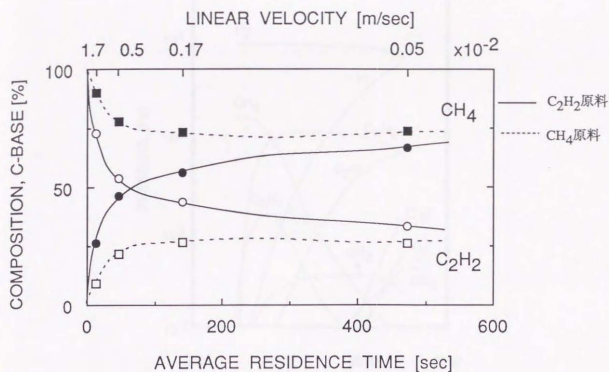


図 2-2 normal feedによる平均滞留時間と出口ガス組成

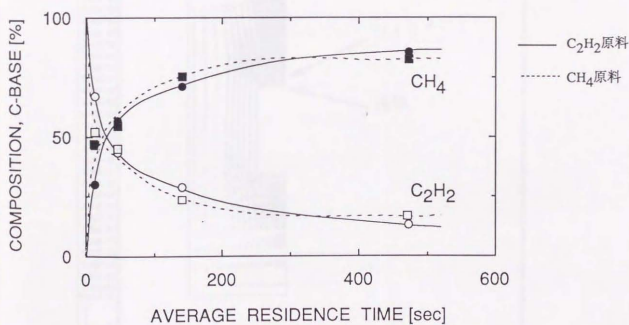


図 2-3 jet feedによる平均滞留時間と出口ガス組成

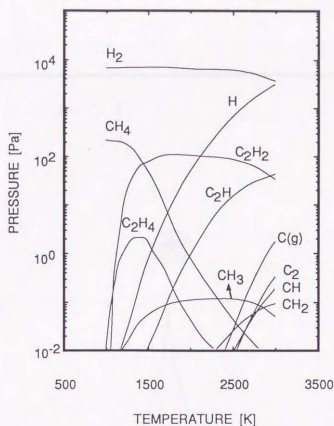


図2-4 熱力学的平衡組成(50Torr, CH₄ 3% or C₂H₂ 1.5%)

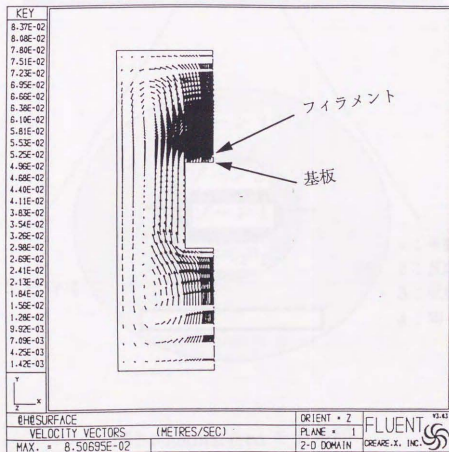


図 2-5 流体解析プログラムFluentによる反応器内の流れ分布計算結果

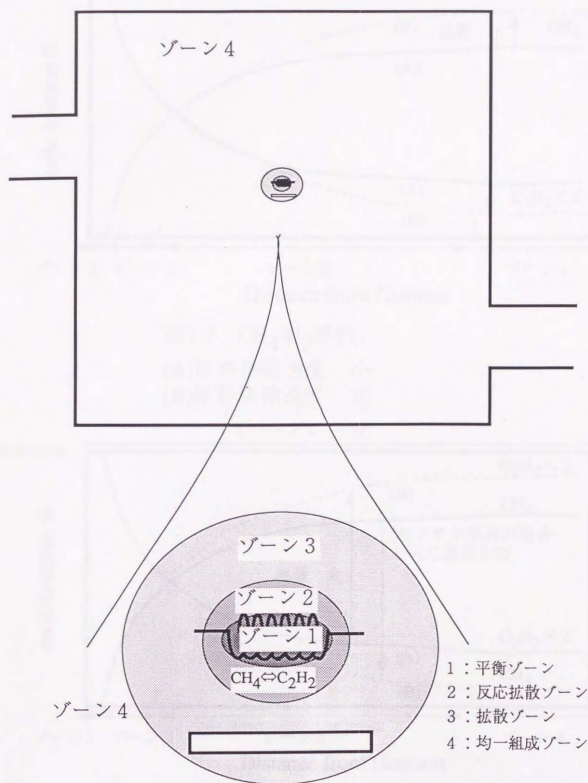


図2-6 normal feed モデル図

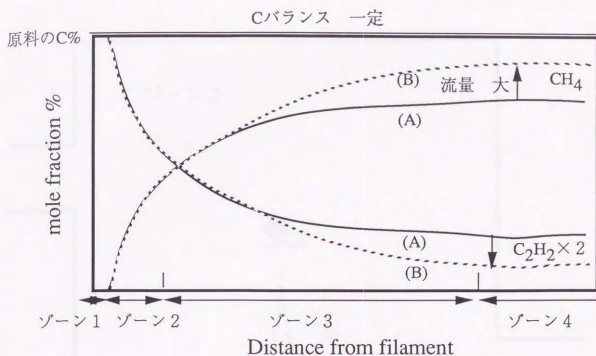


図2-7 CH_4/H_2 原料、
(A)原料供給速度 小
(B)原料供給速度 大

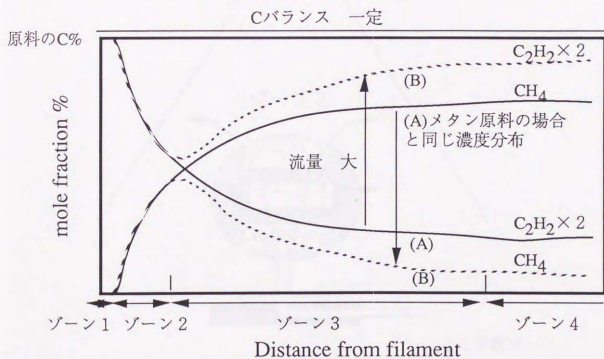
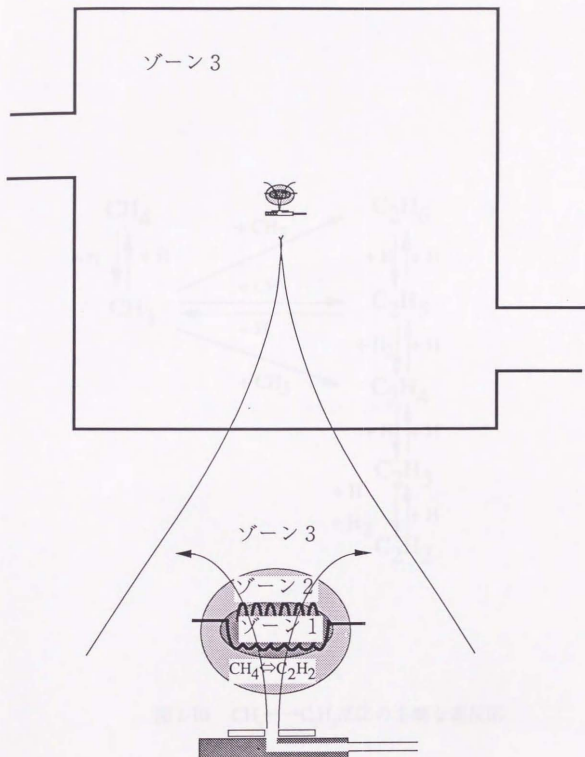


図2-8 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 原料、
(A)原料供給速度 小
(B)原料供給速度 大



- 1 : 平衡ゾーン
- 2 : 流れ反応ゾーン
- 3 : はほぼ均一組成ゾーン

図 2-9 jet feed モデル図

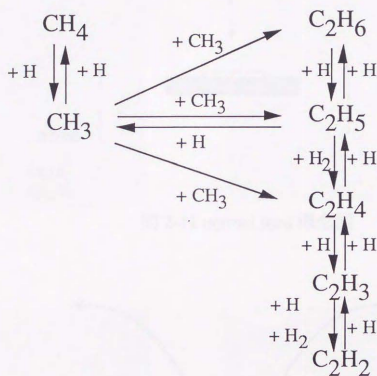


図 2-10 $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$ 反応の主要な素反応

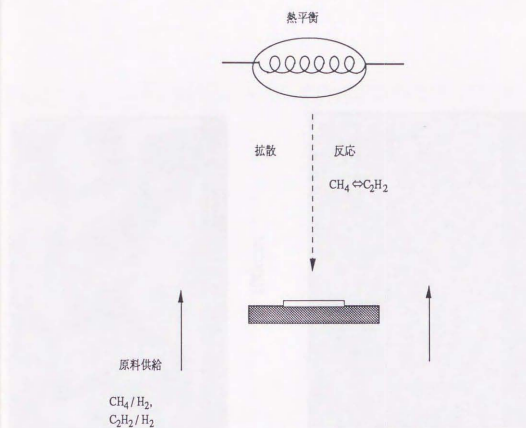


图 2-11 normal feed 概念图

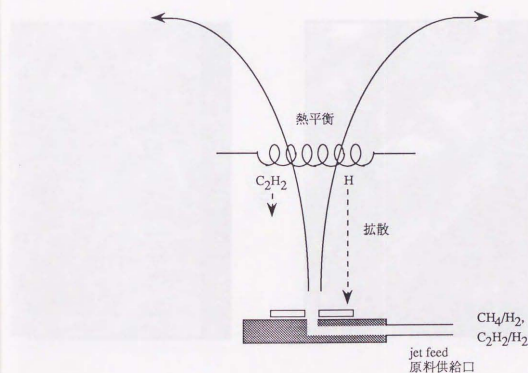
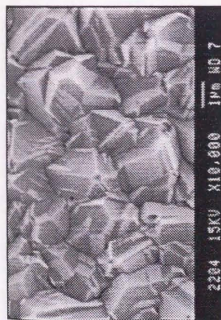


图 2-12 jet feed 概念图



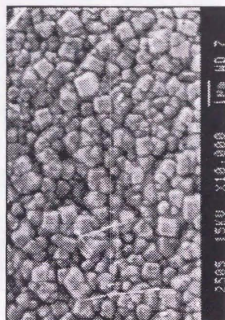
30ccm



100ccm

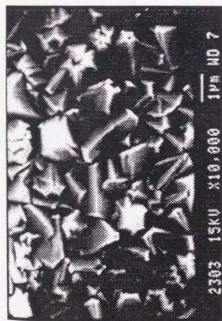


300ccm

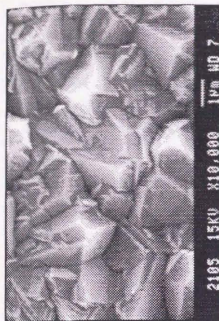


1000ccm

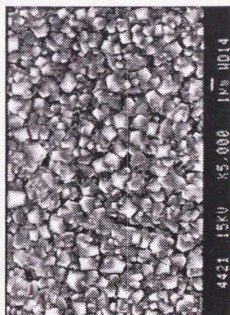
図 2-13-1原料供給流量と膜質の関係 (CH_4/H_2 3%)



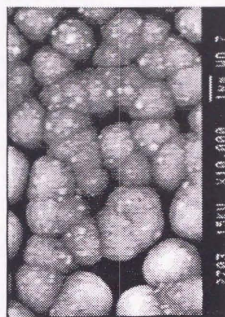
30cm



100cm



300cm



1000cm

図 2-13-2 原料供給流量と膜質の関係 (C_2H_2/H_2 1.5%)

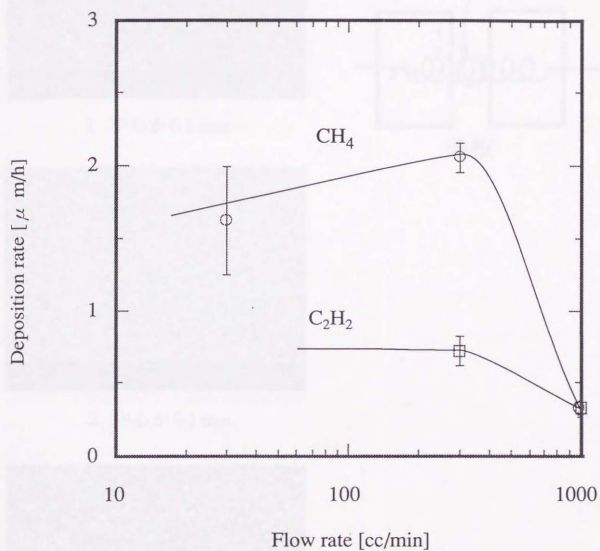
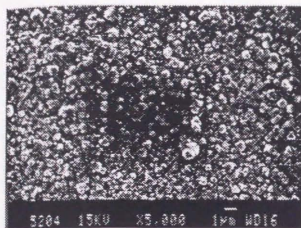
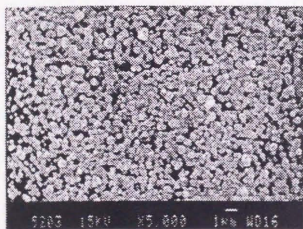


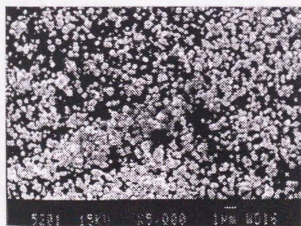
図 2-14 jet feedによる製膜速度の流量依存性



1 中心から3 mm



2 中心から1 mm



3 中心

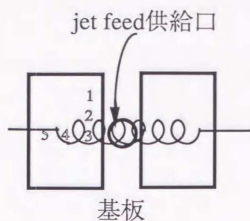
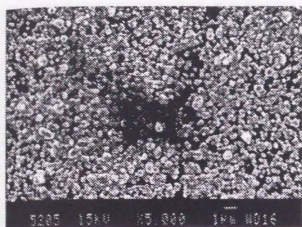
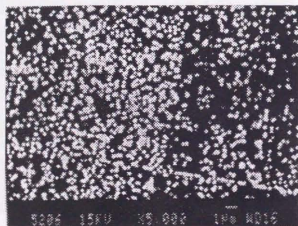


図2-15-1 H_2 をjet feedで CH_4 をnormal feedで供給した場合の製膜分布
(CH_4 3%, H_2 100ccm)



4 中心から1 mm



5 中心から3 mm

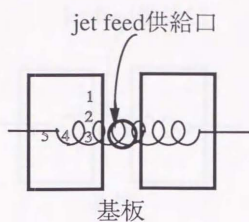
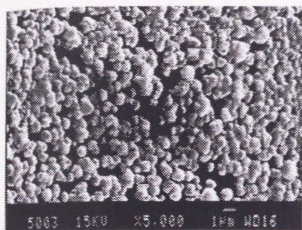
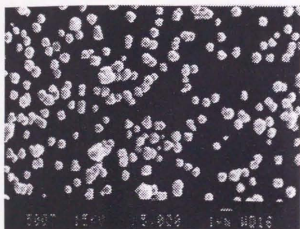


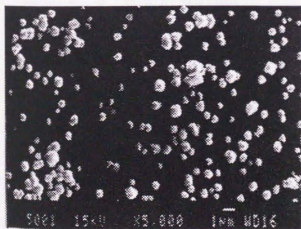
図2-15-2 H_2 をjet feedで CH_4 をnormal feedで供給した場合の製膜分布
(CH_4 3%, H_2 100ccm)



1 中心から3 mm



2 中心から1 mm



3 中心

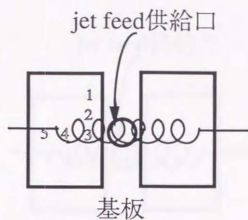
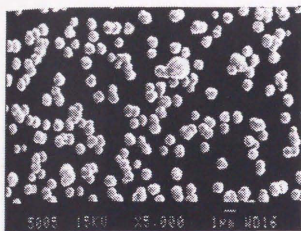
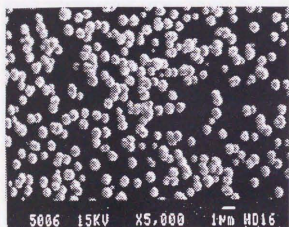


図2-16-1 H_2 をjet feedで CH_4 をnormal feedで供給した場合の製膜分布
(CH_4 3%, H_2 300ccm)



4 中心から1 mm



5 中心から3 mm

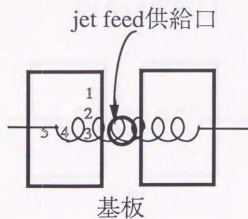
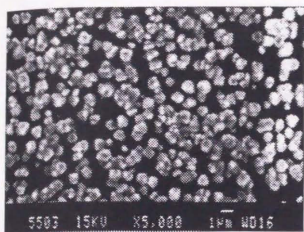
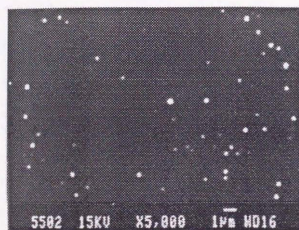


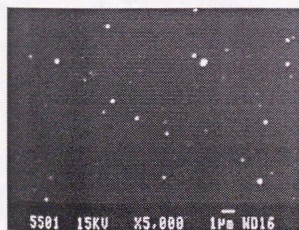
図2-16-2 H_2 をjet feedで CH_4 をnormal feedで供給した場合の製膜分布
(CH_4 3%, H_2 300ccm)



1 中心から3 mm



2 中心から1 mm



3 中心

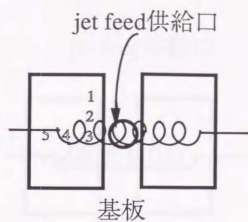
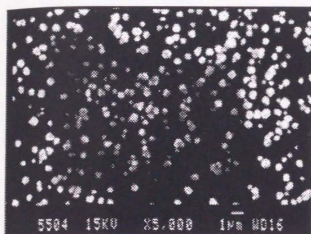
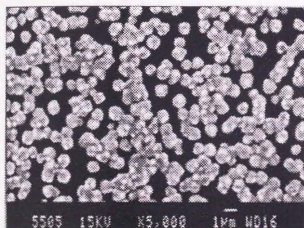


図2-17-1 H_2 をjet feedで CH_4 をnormal feedで供給した場合の製膜分布
(CH_4 3%, H_2 1000ccm)



4 中心から1 mm



5 中心から3 mm

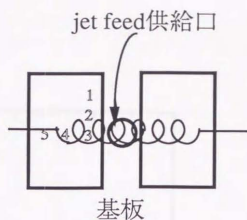


図2-17-2 H_2 をjet feedで CH_4 をnormal feedで供給した場合の製膜分布
(CH_4 3%, H_2 1000ccm)

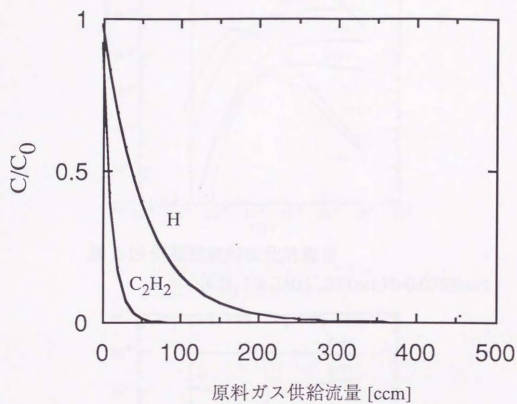


図 2-18 フィラメントでの生成種が基板に拡散してくる割合

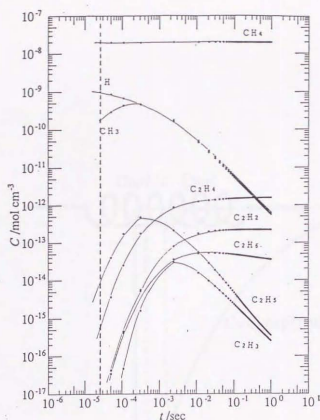


図 2-19 気相種経時変化計算値
(CH_4 5%, 750°C , 25 Torr, $H=0.076$ Torr)

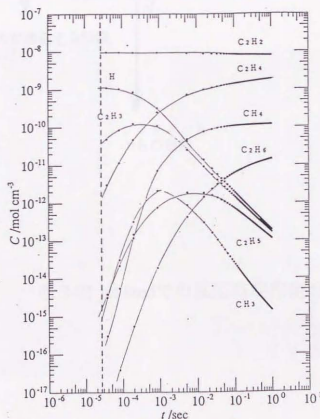


図 2-20 気相種経時変化計算値
(C_2H_2 2.5%, 750°C , 25 Torr, $H=0.076$ Torr)

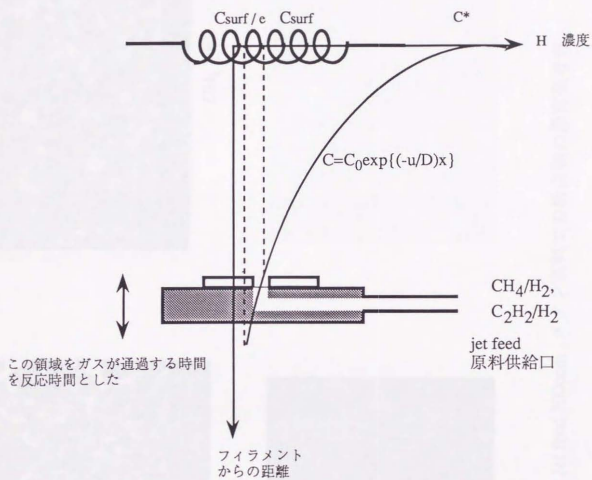
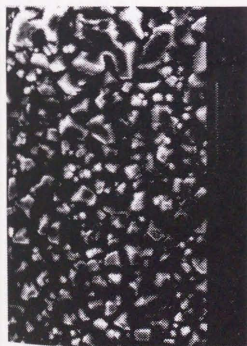
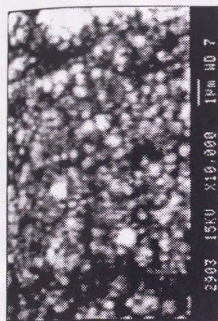


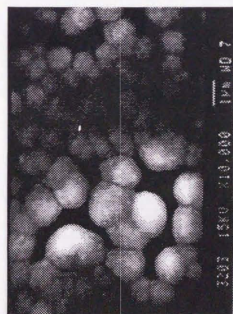
図 2-21 jet feedでの反応時間推定の概念図



CH₄ 3%



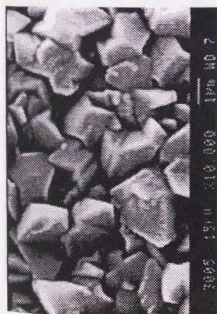
CH₄ 5%



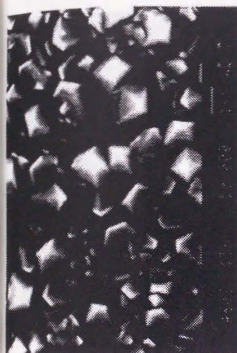
CH₄ 7%



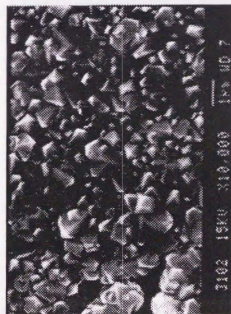
図 2-22 Jet feed 300ccm, メタン原料での析出物の濃度依存性



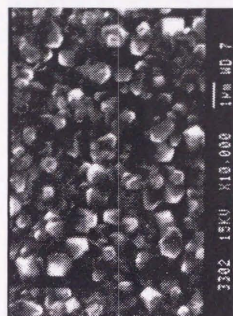
C_2H_2 2.5%



C_2H_2 3%

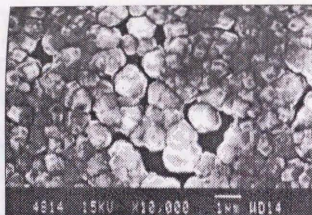


C_2H_2 3.5%

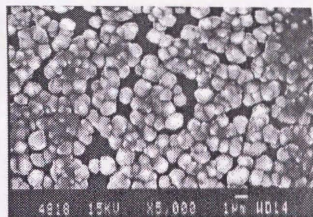


C_2H_2 4.5%

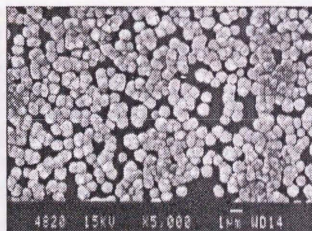
図 2-23 Jet feed 300ccm, アセチレン原料での析出物の濃度依存性



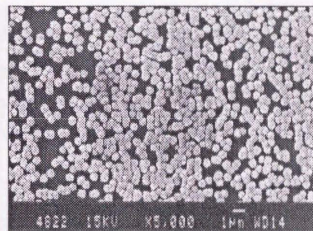
Jet feed 供給口



Jet feed 供給口から1mm

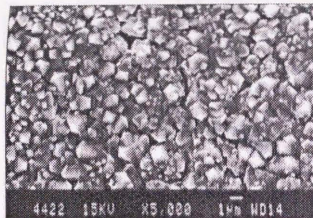


Jet feed 供給口から3mm

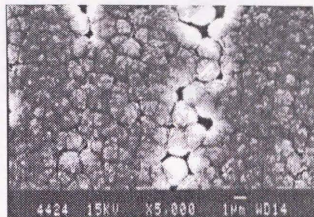


Jet feed 供給口から5mm

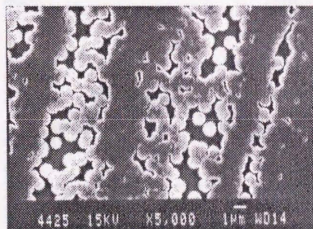
図 2-24 Jet feed, 300ccm, メタン3%での析出物のモフォロジー分布



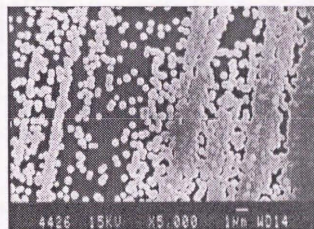
Jet feed 供給口



Jet feed 供給口から1mm



Jet feed 供給口から3mm



Jet feed 供給口から5mm

図 2-25 Jet feed, 300ccm, アセチレン1.5%での析出物のモフォロジー分布

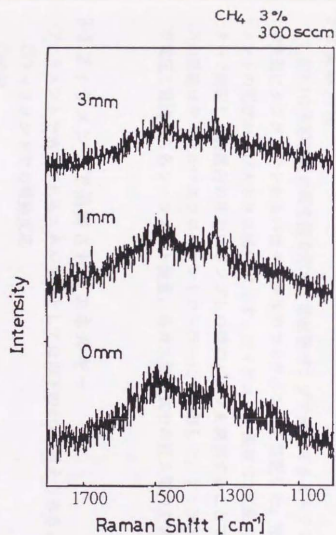


図 2-26 jet feed供給口からの距離とラマンスペクトル
(CH_4 3%, 300sccm)

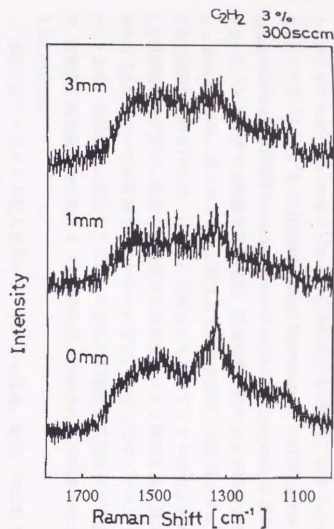


図 2-27 jet feed 供給口からの距離とラマンスペクトル
(C_2H_2 3%, 300sccm)

第3章 水素ラジカルの生成と消滅のメカニズム

3-1. 緒言

水素ラジカルがダイヤモンド生成プロセスにおいて非常に重要な役割を果たすことは第2章でも述べた。水素ラジカルの生成に関する研究はこれまでもいくつか報告されている(1-5)。またLIF(laser-induced fluorescence)、CARS(coherent anti-stokes Raman scattering)、REMPI(resonance-enhanced multiphoton ionization)などのin-situ測定によりフィラメント近傍では急峻な温度勾配、濃度勾配を持つことが報告されている(6-8)。Jansenら(5)は、フィラメントに投入した電力を解析して水素ラジカルの解離に関する定量的な検討を行った。しかし、依然として水素ラジカルの生成メカニズムに関しては不明点が多い。水素の解離速度は気相反応による解離を基に計算されているがその妥当性については考察されていない。また、現在CVDダイヤモンドは、フィラメント温度、基板温度、全圧などにおいて非常に広範囲な実験条件で合成されているが、広範囲な実験条件での水素ラジカルの生成と再結合による消滅メカニズムは検討されていない。

本章ではフィラメント投入電力をフィラメント温度、全圧、の関数として測定し、反応を考慮した拡散モデルとフィラメント表面の触媒効果を考慮して水素ラジカルの生成と消滅のメカニズムおよびフィラメント近傍の平衡条件を検討した。

3-2. 実験方法

図3-1に実験装置の概念図を示す。油拡散ポンプで減圧できるステンレス装置の中央部にタングステンあるいはタンタルのフィラメントを設置した。使用したフィラメントの形状および大きさは図3-2に示す。フィラメント温度は2波長式のパイロメーターで測定し、装置内の圧力はポンプとの間のバルブを調節することで制御した。ガスの供給はサーマルマスフローコントローラーにて制御した。フィラメントに投入した電圧と電流から各フィラメント温度、各ガス雰囲気での投入電力を求めた。

3-3. フィラメントで消費されるエネルギー

フィラメントで消費されるエネルギーとしては以下の4つが考えられる。

- フィラメントでの吸熱反応
- 放射
- ガスへの熱伝導
- フィラメント横方向への熱伝導

様々なガス雰囲気での投入電力を測定することでフィラメント投入電力がどのように消費されるかがわかる。

3-3-1.放射により消費される電力

ベースプレッシャーでのフィラメント温度と投入電力との関係を調べた。図3-3に結果を示した。この装置のベースプレッシャーは 5×10^{-6} Torrであり、このときの平均自由行程は約10cmとなるため、このときガスへの熱伝導は無視できる。つまり、放射とフィラメント横方向への熱伝導のみを考えれば良いことになる。放射に使われる電力はフィラメント温度を T 、表面積を S 、フィラメントの放射率を ϵ 、 σ をボルツマン定数 $5.67 \times 10^{-8} (\text{s.m}^2.\text{K}^4)$ とするとステファン-ボルツマンの放射則により

$$S \sigma \epsilon T^4 \quad (\text{式3-1}) \quad \text{となり、}$$

フィラメント投入電力は

$$Q = S \sigma \epsilon T^4 + bT \quad (\text{式3-2}) \quad \text{で表わされ、}$$

電力 放射の項 熱伝導の項

$$Q/T = S \sigma \epsilon T^3 + b$$

Q/T と T^3 のプロットを図3-4 (図3-3データより) に示した。グラフは原点を通ったことから $b=0$ 、伝導で横に伝わる熱はほとんどないことがわかる。また、タンタルの放射率を0.49としてその傾きからフィラメント表面積 S を計算すると $5.12 \times 10^{-6} \text{m}^2$ となり、実際に赤熱したフィラメントの表面積 $1.7 \times 10^{-6} \text{m}^2$ の約1/3と妥当な値となった。ベースプレッシャーではフィラメントに投入した電力はほとんどすべて放射により使われることがわかった。

3-3-2.ガスへの熱伝導により消費される電力

He50Torr中でフィラメント温度と投入電力との関係を調べた。3-3-1で述べたようにフィラメント横方向の熱伝導は無視でき、Heはこの温度では何の反応も起こさないので、この投入電力は放射による電力とガス (He) への熱伝導により消費される電力との和となる。従ってこの値から3-3-1で求めたベースプレッシャーでの投入電力を引けばガス (He) への熱伝導により消費された電力が求まる。

3-3-3.水素解離に消費される電力

H_2 50Torr中でのフィラメント温度と投入電力との関係を調べた。図3-3に示した。1400℃以下ではHeと同様の依存性を示した。これはHeとの熱伝導率の違いが15.2%と小さいためである。フィラメント温度が1400℃以上に上がると同じフィ

ラメント温度でもHeでの投入電力よりも水素中での投入電力の方が大きくなっていく。これは以下のような反応により水素の解離に電力が消費されたことによると解釈できる。



この反応でMは表面触媒反応の場合は活性サイトを示し、気相反応の場合は第3分子を示す。したがって、水素の解離に用いられた電力は、水素ラジカルの再結合による熱の発生（温度分布の変化）の効果が少ないと考えれば、 H_2 中での投入電力からHeでの値を引いた値となる。以下このようにして水素の解離に消費された電力を求めた。フィラメント温度2800Kではフィラメントに投入した電力のほとんどが水素の解離に使われることがわかった。

3-4. フィラメントでの H_2 の解離、再結合と平衡条件

3-3でフィラメントで消費される電力のほとんどが H_2 の解離に使われることが分った。この点に注目し、一定温度での全圧と投入電力との関係から H_2 の解離確率を求めた。また、水素のみの系で気相での水素ラジカルの消滅を考慮し、生成した水素ラジカルがどのような分布を持つのかも検討した。

3-4-1. 全圧と投入電力との関係と水素の解離確率

反応器内に水素を導入して、フィラメント温度が任意の一定温度になるように投入電力を変化させ、投入電力と圧力の関係を測定した。図3-5の実線にフィラメントにタンタルを用いたときのフィラメント温度2773K、2573K、2273Kにおける水素解離電力の圧力依存性を示した。フィラメント温度が高いほど水素解離に消費される電力は多かった。これは高いフィラメント温度ほど水素ラジカルの熱平衡濃度が高いことを示している。30Torr以上では消費電力は圧力にあまり依存しないが10Torr以下になると急激に消費電力が減少して0になる。3-4-2で後述するがすでに報告されている水素の気相での解離反応速度（9）は今回求めたフィラメント表面の解離反応速度に比べて無視できるほど遅いので、水素ラジカルはほとんど表面反応によって生成される。したがって、フィラメント表面での水素分子、水素ラジカルそれぞれの物質収支式は次のようになる。

$$-D_{\text{H}} \frac{\partial \text{CH}}{\partial r} = k + \text{CH}_2 - k \cdot \text{C}_{\text{H}}^2 \quad (\text{式3-4})$$

$$-D_{H_2} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial r} = k + C_{H_2} + k - C_H^2 \quad (\text{式3-5})$$

もし、フィラメントにおいて熱平衡が成立していれば、つまり物質移動律速となっていれば、水素の解離に使われる投入電力は以下の式に示すように拡散係数と平衡濃度とで決定される。

$$Q_{H_2} = -D_H \frac{\partial C_{H_1s}}{\partial r} S (-\Delta H) \quad (\text{式3-6})$$

$$= -D_H C_{H,eq} \frac{\partial C_{H_1s}}{\partial r} S (-\Delta H) \quad (\text{式3-7})$$

Q_{H_2} : 水素の解離に消費された投入電力

D_H : 水素ラジカルの拡散係数

$C_{H,eq}$: 水素ラジカルの平衡濃度

$\frac{\partial C_{H_1s}}{\partial r}$: 水素ラジカルの平衡濃度による規格化濃度のフィラメント表面に

おける濃度勾配

ΔH : 水素ラジカルの生成エンタルピー

S : フィラメントの表面積

全圧に対する水素ラジカルの平衡濃度は、 P_H を水素ラジカルの平衡分圧、 P_{H_2} を水素分圧、 P を全圧平衡定数を K 、とすると、

$$K = \frac{P_H^2}{P_{H_2}} \quad H_2 \leftrightarrow 2H \quad (\text{式3-8})$$

$$P = P_H + P_{H_2} \quad (\text{式3-9}) \quad \text{となり、}$$

$$P_H = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4KP}}{2} \quad (\text{式3-10})$$

$$P \rightarrow \infty \quad P_H = \sqrt{K P_{tot}} \quad (\text{式3-11})$$

$$\therefore C_H = \frac{\sqrt{K P_{tot}}}{RT}$$

$$P \rightarrow 0 \quad P_H = P_{tot}$$

$$\therefore C_H = \frac{P_{tot}}{RT} \quad (\text{式3-12})$$

したがって、圧力が高い領域では水素ラジカルの平衡濃度は1/2次に比例し、 $p=0$ の極限では水素ラジカルの平衡濃度は全圧に比例するようになる。図3-6に各温度での水素ラジカルの平衡濃度を示した。圧力の低下に伴い、拡散係数は1次で増加し水素ラジカルの平衡濃度はほぼ1/2次で減少するので投入電力はほぼ1/2次で増加することになる。さらに全圧が低下し物質移動がフィラメント表面での解離反応よりも速くなると表面反応律速となり以下の式で投入電力は表現できる。

$$Q_H = r \Delta H \cdot S \quad r: \text{水素の解離速度} \quad (\text{式3-13})$$

$$Q_H = (k_s^+ [H_2] - k_s^- [H \cdot]^2) \Delta H \cdot S \quad (\text{式3-14})$$

充分低圧部では水素ラジカルは解離と同時に表面から移動し、再結合反応は無視できるので、 \parallel 内の第2項目は無視できる。

$$Q_H = k_s^+ [H_2] \Delta H \cdot S \quad (\text{式3-15})$$

したがって、0 Torrでの傾きからフィラメント表面での水素の解離速度定数（解離確率）が求まることになる。さらに以下の式から水素のフィラメント表面での解離確率を求めることができる。

$$k_s^+ C_{H_2} = \frac{1}{4} C_{H_2} V \eta \quad (\text{式3-16})$$

η : 水素の解離確率

V : 水素の熱速度

表3-1にそれぞれの温度での反応速度と解離確率（Wフィラメント）を示した。また図3-7にTaフィラメントを用いた場合、図3-8にWフィラメントを用いた場合のアレニウスプロットを示した。活性化エネルギーはともに約21KJ/molと非常に小さい値を示した。一方、気相解離反応の活性化エネルギーは402KJ/molであり、この小さい活性化エネルギーはフィラメントでの高い解離確率を考えると妥当な値である。

3-4-2. フィラメント表面のみでの擬平衡

求めたフィラメント表面での解離速度定数と気相での解離速度定数とを比較した。表面反応速度定数に [フィラメント表面積] / [フィラメント巻きの体積] を掛け比較した。表3-2に示した。気相での解離反応速度は表面での解離速度定数に比べて約10⁴倍と非常に小さい事が分かる。したがって、反応器内で平衡になっ

ているのはフィラメント表面のみであると考えられる。

3-5. フィラメント擬平衡が成立する範囲と水素ラジカル分布

3-5-1. フィラメント表面を平衡と仮定したシミュレーション

フィラメント温度2600K、全圧50Torrの条件下ではフィラメント近傍が熱平衡にあることは2章ですでに述べた。水素ラジカルの濃度分布を知り、フィラメント平衡の範囲を知るために、フィラメントを球体近似し、温度分布と濃度分布を同時に解いた。次のような仮定を行って計算した。

1. フィラメント表面の気相濃度は熱平衡組成である。

2. 水素の解離および再結合反応速度は文献 (9) の値を用いた。

3. 物質移動は分子拡散でおこり、熱移動は伝熱により起こるとした。

気相での反応速度は次のように表わされる。

$$r_+ = k_g^+ C_{H_2} C_{tot} \quad (\text{式3-17})$$

$$r_- = k_g^- C_H^2 C_{tot} \quad (\text{式3-18})$$

ここで、 $k_g^+ = 8.8 \times 10^2 \exp(-4.84 \times 10^4/T) \text{ [m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$

$$k_g^- = 9.7 \times 10^4 T^{-0.6} \text{ [m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}]$$

$$\text{また、} C_{tot} = C_H + C_{H_2} \quad (\text{式3-19})$$

水素ラジカル濃度分布、温度分布は次のような式を用いて求めた。

$$D_H \left(\frac{\partial^2 C_H}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_H}{\partial r} \right) + (k_g^+ C_{H_2} C_{tot} - k_g^- C_H^2 C_{tot}) = 0 \quad (\text{式3-20})$$

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \Delta H (k_g^- C_H^2 C_{tot} - k_g^+ C_{H_2} C_{tot}) = 0 \quad (\text{式3-21})$$

このとき、 D_H 、 k_g^+ 、 k_g^- は温度依存性を持つため2つの式を同時に解く必要がある。フィラメントの大きさとチャンバーの大きさを考えると、チャンバーの内壁ではほとんど水素ラジカル濃度一定となっていると考えられるので式3-20の境界条件は次のようにした。

$$r = \text{filament surface} \quad C = C_{\text{teq}} \quad (\text{平衡濃度})$$

$$r \rightarrow \infty \quad \frac{\partial C_H}{\partial r} = 0$$

式3-21の境界条件は

$$r = \text{filament surface} \quad T = T_f$$

$$r \rightarrow \infty \quad T = T_f \quad (298\text{K})$$

水素解離に消費された投入電力は、このようにして濃度分布、温度分布を解き、

そのフィラメント表面の濃度勾配 $\frac{\partial C_{H_1s}}{\partial r}$ を用いて、

$$Q_{H_2} = -D_H \frac{\partial C_{H_1s}}{\partial r} S(-\Delta H) \quad (\text{式3-6}) \text{ として求めた。}$$

$\frac{\partial C_{H_1s}}{\partial r}$ は水素ラジカルのフィラメント表面濃度（ここでは平衡濃度として計算）、

拡散速度と再結合反応速度とのバランスで決まることになる。

（プログラムの詳細は共同研究者である大塚徹氏1992年度東京大学工学部化学工学科卒業論文を参照）

3-5-2. シミュレーション結果の考察

図3-9にフィラメント温度2773Kにおける平衡濃度で規格化した濃度分布を示した。全圧10Torr以下では気相反応がほとんどなくなるため、一定の濃度分布となった。一方、全圧が10Torr以上になると気相での水素ラジカルの再結合反応が無視できなくなり濃度分布が急峻になった。つまり、気相での再結合反応は水素ラジカルの拡散を促進していることがわかる。フィラメント温度2573K, 2273Kの時も同様に、水素ラジカルの再結合反応が拡散を促進していることがわかった。これらは、再結合反応速度が式3-18に示すように3次反応であるため、全圧の高い領域で顕著に影響してくるものと考えられる。

図3-10にシミュレーションにより求めたフィラメント表面の濃度勾配と式(3-6)とから求めた2773K, 2573K, 2273Kでの投入電力と全圧の関係を示した。気相での水素ラジカルの再結合反応を考慮しない場合は、3-4-1で述べたように、フィラメントで擬平衡であれば（このシミュレーションでは全圧に関係なくフィラメントで平衡濃度を仮定）圧力に対しては $-1/2$ 次の関係を持つ。

水素ラジカルの再結合反応を考慮した場合、2773Kでは10~100Torrでは投入電力はほぼ一定となる。これは全圧が高くなるほど水素ラジカルの再結合による消滅の効果が大きくなるため投入電力が押し上げられているためである。10Torr以下では再結合の効果がなくなり、投入電力は $-1/2$ 次で増大し、さらに充分低圧で

は平衡濃度は全圧に比例するため、拡散係数の全圧依存とキャンセルしあって一定の値へと収束する。

この時の有効フィラメント表面積は図3-11を用いて、フィラメント温度2773K、100Torrでの投入電力の絶対値が実験結果と一致するように決めた。この時の表面積は $6.6 \times 10^{-4} \text{m}^2$ となり放射電力の測定値より求めた表面積 $8.02 \times 10^{-4} \text{m}^2$ となり、ほぼ一致した。これはフィラメントの球体近似の妥当性を示唆するものである。

気相プロセスは、全圧が低い領域ではほとんど物理的なプロセス、つまり拡散と熱伝導、により起こり、全圧が高くなると水素ラジカルの再結合が物質移動や熱伝導を促進することがわかった。また、水素ラジカルはフィラメントから約1cm以内の非常に狭い領域に存在していることがわかった。実際のダイヤモンド合成条件下では炭素種が気相中に存在するため炭素種との反応による消滅も起こり、より狭い領域にしか水素ラジカルは存在しないものと考えられる。したがって、水素ラジカルの存在によって起こる $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$ 反応（詳しくは2章参照）もフィラメント近傍の狭い範囲に限られる。また、水素ラジカルは表面プロセスにも重要であることを考えると（詳しくは6章参照）フィラメントから離れると急にダイヤモンドの合成が困難になるという実験事実が水素ラジカルの濃度分布で説明できる。

3-5-3. シミュレーションと実験との比較

図3-5に実験値とシミュレーション結果との比較を示した。2500℃では約10Torr以下では両値の傾向が異なっている。これはシミュレーションにおいてフィラメントでの平衡を仮定している事に起因している。したがって、2500℃において約10Torr以上ではフィラメント表面で平衡が成立しているものの10Torr以下では平衡が成立していない事が分かる。ダイヤモンド合成においては水素ラジカルの役割は大きいいため、プロセスを考える上で全圧とフィラメント温度による平衡範囲を考慮する必要がある。

3-5-4. 熱拡散による物質移動

本シミュレーションでは、分子拡散のみ考慮しており、熱拡散による物質移動を考えていない。フィラメント近傍では非常に急峻な温度勾配を持つため、熱拡散による物質移動の効果を検討した。シミュレーションで求めた温度勾配を用いて熱拡散によるフラックスと分子拡散によるフラックスを比較した結果、熱拡散によるフラックスは分子拡散に比べて非常に小さいことがわかった。

3-5-5. CH_4/H_2 中でのフィラメント温度と投入電力との関係

以上求めた水素の解離確率、平衡条件がダイヤモンド合成条件下で成立するかを検討した。 CH_4/H_2 3%、50 Torrとしフィラメント温度と投入電力との関係を調べた。図3-12に示す。 CH_4/H_2 3%の場合フィラメント電力対してフィラメント温度が増減する領域が存在した。これは、 H_2 のみの場合にはみられなかった。筒本らは同様な報告をダイヤモンドシンポジウムで報告している。⁹⁾それによると、同様な一定領域が存在し、その前後でダイヤモンドの結晶性が変化している。つまり、ダイヤモンドの質がフィラメント温度だけでは説明付かないことを示している。もし、フィラメント表面で平衡なら、ダイヤモンドの膜質に直接影響を与えるHラジカル濃度は、温度の上昇で単調増加する。(図2-4に示す)しかも投入電力は物質移動速度つまり拡散係数と平衡濃度で決定されるため、投入電力も温度に対して単調増加するはずである。 H_2 のみの系ではこのような温度増減の領域が存在しないので、カーボンの付着等により表面状態の変化でフィラメント表面の活性が変化し、平衡が影響を受けている可能性が考えられる。

Sommerら (10) はフィラメントにカーボンが付着することによる反応性の変化を報告している。1273Kから2273Kではフィラメントにカーボンが付着することで放射率、反応性が低下するが2573K以上では再びフィラメントからカーボンが蒸発し反応性が回復すると報告している。また、水素ラジカルの生成が他の反応に比べて非常に遅いため、ダイヤモンド合成条件下での平衡の有無は水素ラジカルが平衡組成にあるかどうかであると考えられる。したがって、本節で求めた水素の解離確率、平衡条件はダイヤモンド合成条件下(フィラメント温度2600K以上)でも成立しているものと思われる。

3-6. 第3章の結論

1. フィラメントに投入される電力のほとんどが水素の解離に消費される。
2. フィラメントでの水素の解離確率は、フィラメントがタングステンの時2500°Cで0.93と非常に高く、その活性化エネルギーは約5kcal/molであり温度依存性が非常に低かった。また、フィラメントがタンタルの時2500°Cで解離確率は0.61となり活性化型の温度依存性をとらなかった。
3. フィラメント温度2773K, 2573K, 2273Kのとき約10 Torr以上でフィラメント表面は擬平衡であると考えられる。
4. 水素ラジカルはフィラメントから約1cm以内の狭い領域に存在している。

第 3 章 参考文献

- (1) I.Langmuir, J.Am.Chem.Soc.34,860 (1912)
- (2) I.Langmuir, J.Am.Chem.Soc.34,1310 (1912)
- (3) I.Langmuir, and G.M.J.Mackay, J.Am.Chem.Soc.36,1708 (1914)
- (4) I.Langmuir, J.Am.Chem.Soc.37,417 (1915)
- (5) F.Jansen, I.Chen, and M.A.Machonkin, J.Appl.Phys. 66, 5749(1989)
- (6) Kuei-Hsin Chen, Mei-chen Chuand, C.Murray Penny, and William F.Banholzer,
J.Appl.Phys. 71, 1485 (1992)
- (7) L.Schafer and C.-P.Klages, U.Meier and K.Kohse-Hoinghaus, Appl.Phys.Lett., 58, 571
(1991)
- (8) F.G.Celii and J.E.Butler, Appl.Phys.Lett., 54, 1031 (1989)
- (9) William C.Gardiner, Jr., Combustion Chemistry, Springer-Verlag
- (10) M. Sommer and F. W. Smith, J. Mater. Res., 5, 2433(1990)

表3-1 各温度での解離反応速度定数と解離確率

フィラメント 材質	フィラメント 温度	解離反応速度定数[m/s]	解離確率
W	2500℃	1.3×10^3	0.95
	2300℃	7.1×10^2	0.55
	2000℃	2.5×10^2	0.20
Ta	2500℃	8.2×10^2	0.61
	2300℃	2.6×10^2	0.20
	2000℃	1.7×10^2	0.14

表3-2 表面反応速度定数(ks)と気相反応速度定数(kg)
の比較

フィラメント 材質	フィラメント 温度	$k_s \times S/V \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$k_g \times [H_2] \text{ (sec}^{-1}\text{)}$
W	2500℃	3.4×10^6	6.67×10
	2300℃	1.8×10^6	1.85×10
	2000℃	6.5×10^5	1.75
Ta	2500℃	2.1×10^6	6.67×10
	2300℃	6.8×10^5	1.85×10
	2000℃	4.4×10^5	1.75

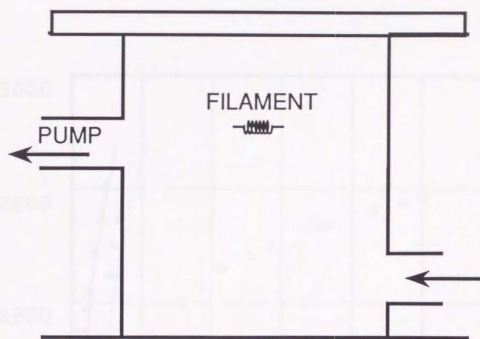


図 3-1 3 章で用いた装置の概念図

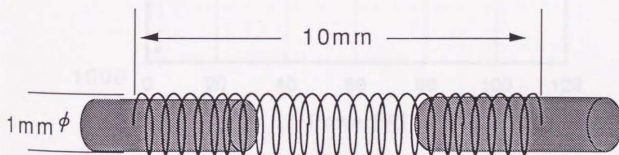


図3-2 使用したフィラメントの形状

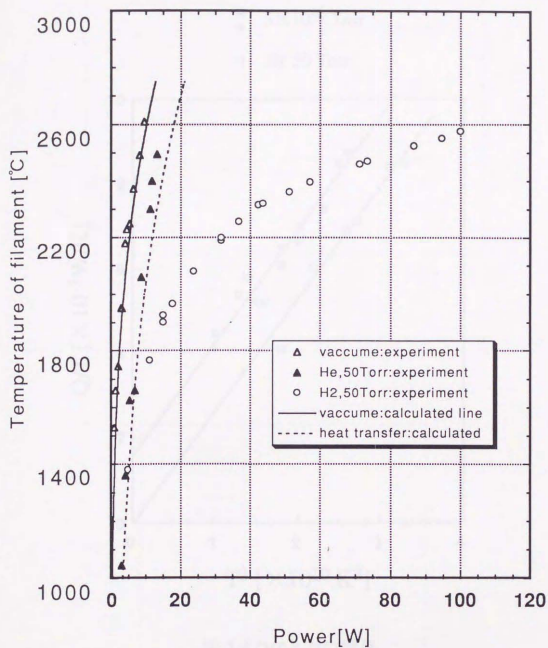


図 3-3 フィラメント温度と投入電力の関係

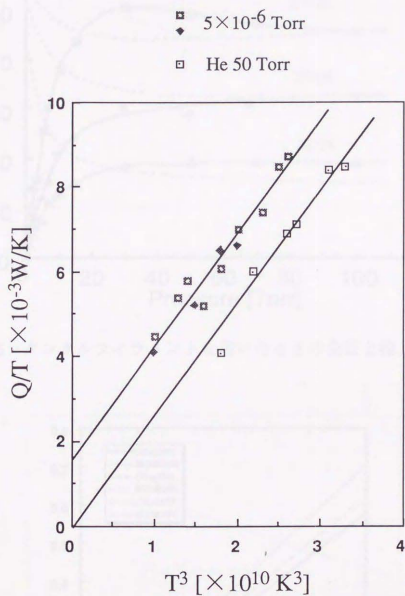


図 3-4 Q/T と T^3 の関係

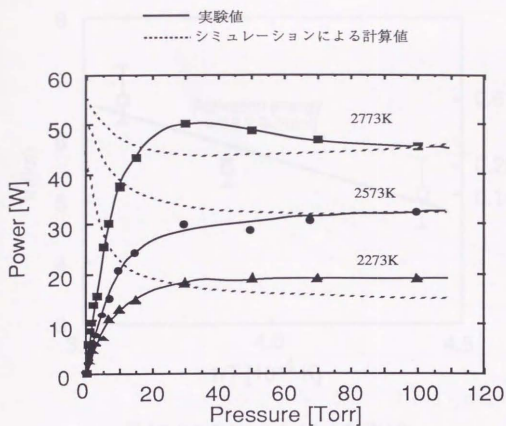


図3-5 タンタルフィラメントを用いたときの全圧と投入電力の関係

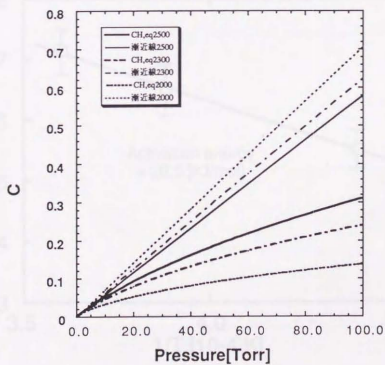


図 3-6 水素ラジカルの平衡濃度

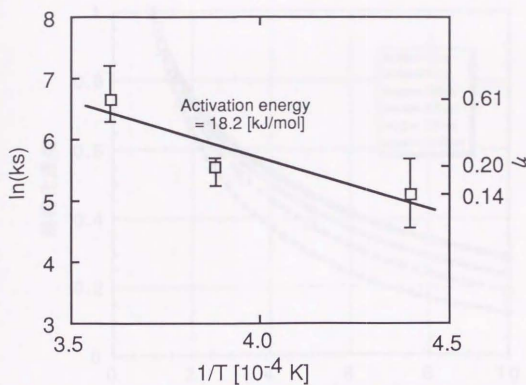


図 3-7 タンタルフィラメントを用いた
ときのアレニウスプロット

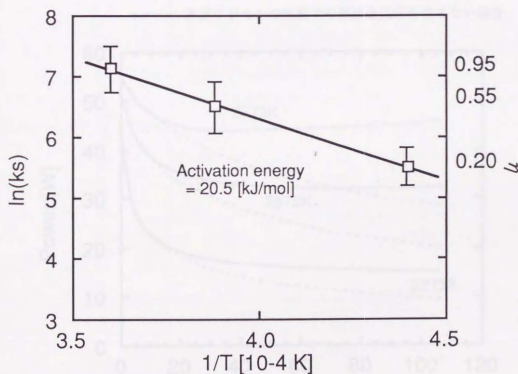


図 3-8 タングステンフィラメントを用いた
ときのアレニウスプロット

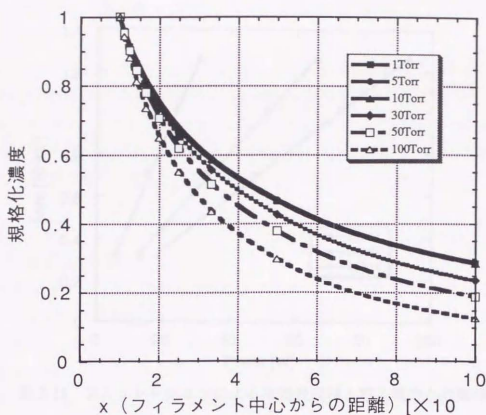


図3-9 水素ラジカルの規格化濃度分布(2773K)

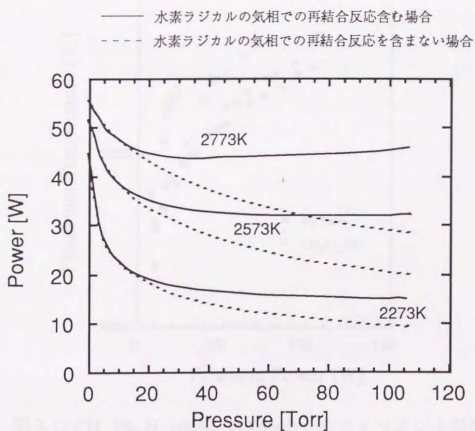


図3-10 シミュレーションにより求めた投入電力と全圧の関係

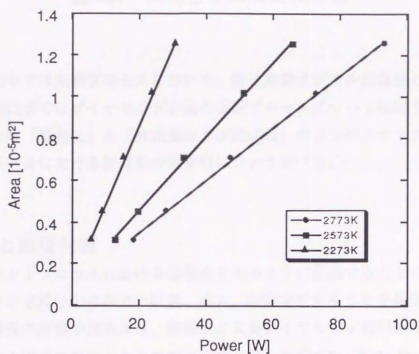


図 3-11 シミュレーションによる有効表面積と投入電力との関係

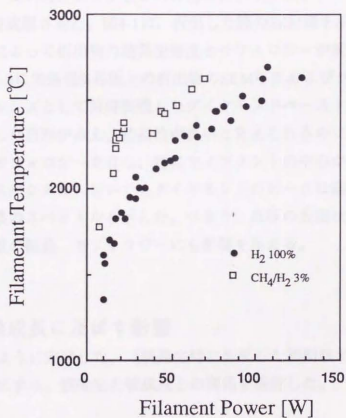


図 3-12 CH₄ 3%, H₂ 100%, 50 Torr中でのフィラメント温度と投入電力の関係

第4章 核発生と核成長の分離

4-1. 緒言

第2章、3章では気相プロセスについて、特に水素ラジカルに注目して考察してきた。第4章、第5章ではダイヤモンド合成の表面プロセスについて検討する。本章では表面プロセスを「核発生」と「核成長および膜成長」の2つのステップに分けて検討し、表面プロセスにおける核発生の重要性について述べる。

4-2. 核発生と基板材質

ダイヤモンドプロセスにおける核発生を次のように定義することにした。「生成したダイヤモンド粒子の基板での位置、面方 が安定化することを核発生と呼ぶ」ことにする。基板の材質や前処理は、核発生によるダイヤモンド初期核の質やモフォロジーを決定する因子なのかどうかを調べるために、基板にSi、SiC、Cu、石英、Ni等を用いて熱フィラメント法により $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 混合ガスを原料として成膜実験を行った。基板温度700℃、フィラメント温度2000℃、全圧50Torr、フィラメント-基板間距離5mmは、一定にした。この時、レファレンスのためにダイヤモンドペーストで研磨処理したSi基板にも同時成膜させた。図4-1に、析出した膜のSEM像を示した。基板の材質や前処理の違いによって析出物の核発生密度とモフォロジーが変化していることがわかる。また、図4-2に無処理Si基板上の析出物のSEM写真およびラマンスペクトルを示した。レファレンスとして同時製膜したダイヤモンドペースト研磨基板では基板全域ではっきりとした自形がみえ、結晶性が良いと考えられるのに対して、無処理基板ではボール状のモフォロジーを有し、特にフィラメントの中心から数ミリはずれた部分では、ラマンスペクトルにおいてもダイヤモンドのピークは観察されずアモルファス的なカーボン膜のスペクトルを示した。つまり、基板の表面状態は核発生密度だけでなく核および膜の結晶、モフォロジーにも影響を与える。

4-3. 核発生が核成長に及ぼす影響

核成長を次のように定義した。「核発生時に生成した初期核が成長することを核成長と呼ぶ」ことにする。核発生と核成長との関係を検討した。

4-3-1. 結晶性の悪い核が核成長に与える影響

ダイヤモンドの合成の不可能な CH_4 濃度7%で核を発生させ、連続して、良質のダイヤモンドの合成可能な CH_4 濃度3% (図4-3に示した) に切り換えて成膜実験

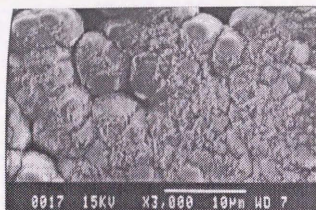
を行った。質の良くないダイヤモンド核がその後成長する膜の質やモフォロジーに与える影響を調べるためである。基板には、ダイヤモンドペーストで3分研磨処理したものを、基板温度700℃、フィラメント温度2000℃、全圧50Torr、フィラメント-基板間距離5mmとした。図4-4上にCH₄濃度7%で25分成長させた膜のSEMとラマンスペクトルを示した。CH₄濃度7%ではダイヤモンドの自形は見えず、またラマンスペクトルからも結晶性の良くない核が発生していることがわかった。次にCH₄濃度7% (40分) からCH₄濃度3% (140分) と連続的に変化させて成長させた膜のラマンスペクトルを図4-4下に示した。ダイヤモンドの自形は見えておらず、ラマンスペクトルにおいてもダイヤモンドのピークは観察されなかった。つまり、この実験では図4-4上に示されるような結晶性の悪い核の上に、CH₄濃度3%という一定濃度ならダイヤモンド析出可能な成膜条件で成長させたことになる。図4-4上下を比較すると、結晶性の悪い核の核成長では核の悪い影響を受けダイヤモンドが生成しにくい事がわかった。

4-3-2. 結晶性の良い核が核成長に与える効果

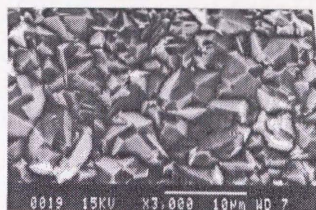
ダイヤモンドの合成の可能なCH₄濃度1%で核を発生させ、連続して、一定濃度ならダイヤモンドの合成不可能なCH₄濃度5%に切り換えて成膜実験を行った。その他の条件は4-3-2と同様にして行った。CH₄濃度1%ではダイヤモンドの自形が見え、ラマンスペクトルからも結晶性の非常に良い核が発生していることがわかる。(図4-5に示した) 図4-6にCH₄濃度1% (40分) からCH₄濃度5% (60分) と連続的に変化させて成長させた膜のラマンスペクトルとそのSEM像を示した。つまり、この実験では結晶性の良い核の上に、図4-6に示したようなCH₄濃度5%という一定濃度ならダイヤモンド析出不可能な成膜条件で成長させたことになる。結晶性の良い核の核成長ではダイヤモンドが生成し易い事がわかった。

4-4. 第4章の結論

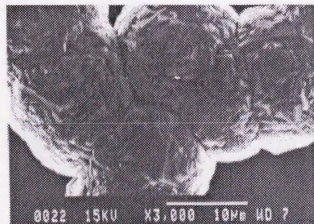
1. 基板材料や前処理は核発生に大きな影響を与える。核発生密度だけでなく、核や膜の結晶性、モフォロジーにも影響を与える。
2. 核発生により生成した初期核は、その後の核成長にも影響をおよぼすため、核発生が表面プロセスにおいて非常に重要であることがわかった。



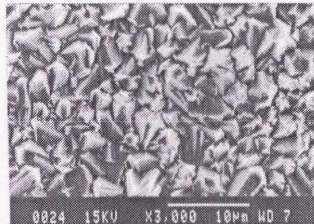
無処理Si基板上の析出物
(CH_4 3%, 7h)



リファレンス



アルミナペーストで研磨処理したSi基板上の析出物
(CH_4 3%, 7h)

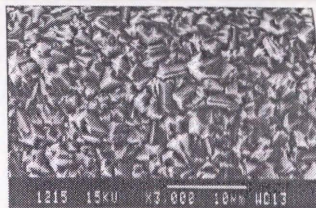


リファレンス

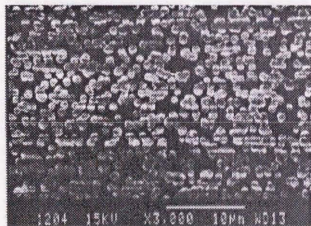
図 4-1-1 様々な基板上への析出物のSEM写真



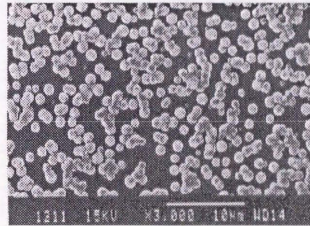
SiC焼結基板上の析出物
(CH₄ 3%, 6h)



リファレンス

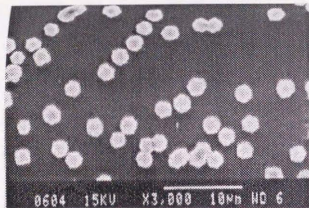


SiO₂基板上の析出物
(CH₄ 3%, 1.5h)

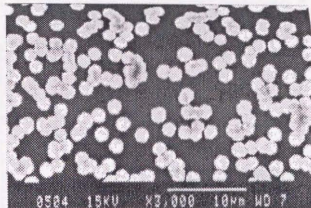


リファレンス

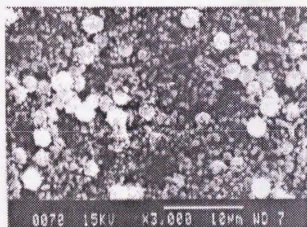
図 4-1-2 様々な基板上への析出物のSEM写真



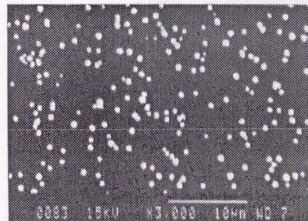
Cu基板上の析出物
(CH_4 0.4%, 2.4h)



リファレンス

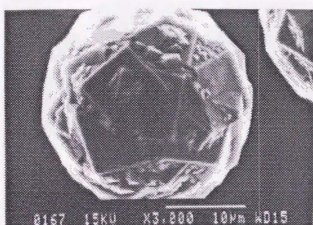


Ni基板上の析出物
(CH_4 0.6%, 2.5h)

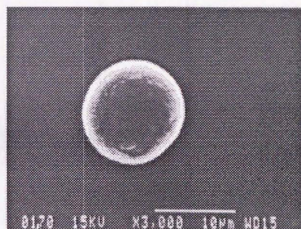
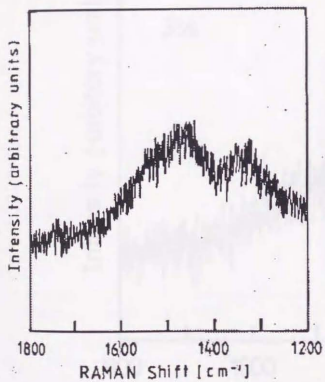


リファレンス

図 4-1-3 様々な基板への析出物のSEM写真



フィラメント真下



フィラメント真下近傍

図 4-2 無処理Si基板上への析出物のSEM写真とラマンスペクトル
(CH_4 3%)

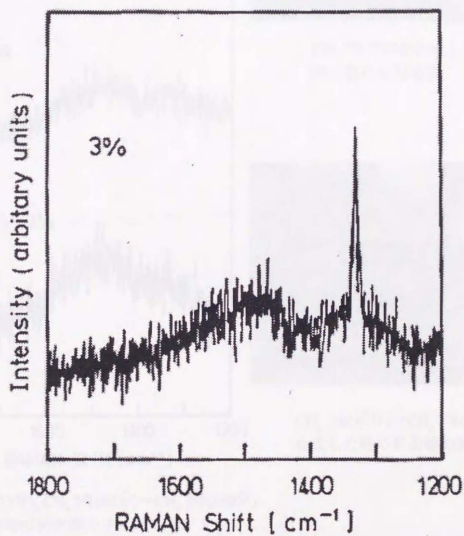
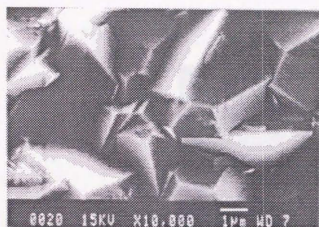
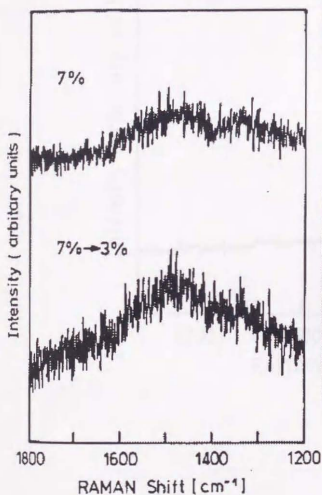
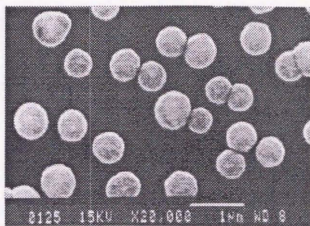


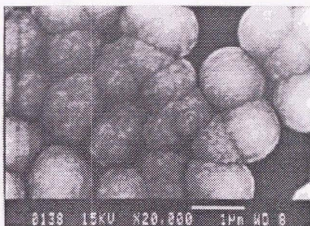
図 4-3 CH_4 3%で7h合成した時のSEM写真とラマンスペクトル



CH_4 7%(25分), CH_4 7%(40分)→ CH_4 3%(140分)
合成した時の析出物のラマンスペクトル



CH_4 7%で25分合成した時の
析出物のSEM写真



CH_4 7%(40分)→ CH_4 3%(140分)
合成した時の析出物のSEM写真

図 4-4 CH_4 7%(25分), CH_4 7%(40分)→ CH_4 3%(140分)合成した時のSEM写真
とラマンスペクトル

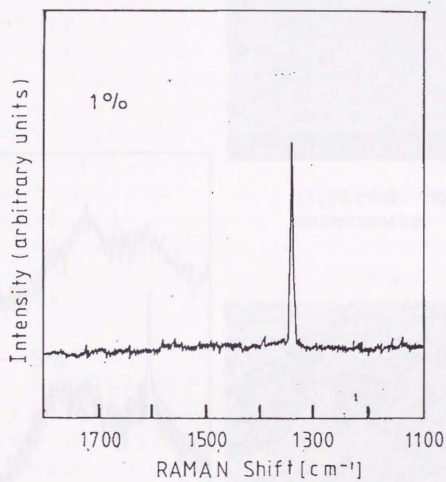
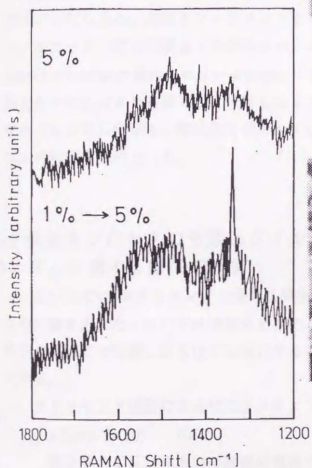
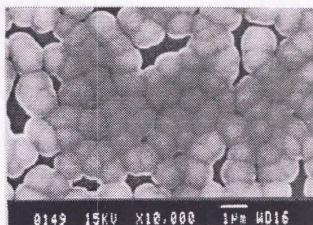


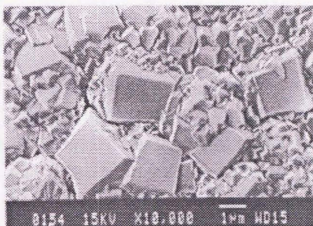
図 4-5 CH_4 1%での析出物のラマンスペクトル



CH₄ 5%, CH₄ 1%(40分)→CH₄ 5%(60分)
合成した時の析出物のラマンスペクトル



CH₄ 5%で合成した時の
析出物のSEM写真



CH₄ 1%(40分)→CH₄ 5%(60分)
合成した時の析出物のSEM写真

図 4-6 CH₄ 5%, CH₄ 1%(40分)→CH₄ 5%(60分)合成した時のSEM写真
とラマンスペクトル

第5章 ダイヤモンド研磨処理基板における核発生メカニズム

5-1. 緒言

第4章で核発生の重要性を示したが、本章ではその核発生について検討した。また、核発生密度と水素ラジカルの関連性についても述べる。

ダイヤモンドをシリコン基板上に連続膜として得るには、核発生密度を増加させるための前処理が必要となる。また、核発生密度は連続膜となった後もダイヤモンド膜の物性に大きな影響を与えると考えられる。例えば、基板との密着性や膜の凹凸などである。しかしダイヤモンド膜の合成に非常に重要である核発生密度を決定する“核発生”のメカニズムは、あまり良くわかっていない。

核発生を増大させる前処理として、ダイヤモンド砥粒による研磨処理、カーボンのイオン打ち込み、基板とフィラメントとの間にバイアスをかけての製膜、アモルファスカーボン膜の製膜などが報告され、エピタキシャル膜の合成では、Ni、SiC、c-BN上での合成が報告されている(1-9)。このように様々な核発生プロセスの存在が核発生メカニズムを複雑にし、理解しにくくしている。ここではそれぞれを様々な核発生プロセスに分類し、特に広く使われているダイヤモンド砥粒による核発生メカニズムの解明を目的とした。

5-2. 核発生プロセスの分類とダイヤモンド研磨処理による核発生メカニズムに関する既往の研究

図5-1にCVDダイヤモンド合成を核発生と核成長に分け、核発生、核成長プロセスの分類を示した。ここでは核発生を次のように定義した。「生成したダイヤモンド粒子の基板での位置、面方位が安定化することをNucleation（核発生）と呼ぶ」ことにする。

ダイヤモンド研磨による核発生メカニズムの研究には以下のようなものがある。

○S.Iijima ら(10) NEC

高分解のTEMを用いて研磨処理後のSi基板を観察した。約 $10^{10} \sim 10^{11}$ コ/c m²のダイヤモンドダストが確認された。一般的なダイヤモンドの核発生密度は $10^7 \sim 10^9$ コ/c m²である。

○九州大学 前田、諸岡ら(11)

研磨処理したSi基板上のダイヤモンド成長を同一視野で観察した。ダイヤモンドダストらしきものの一部が成長していることが分かった。

以上の結果は、ダイヤモンド研磨によるダイヤモンドの核発生では、ダイヤモンドペーストによるダイヤモンドダストが核になっていること強く示唆している。しか

し、これら結果からでは存在するごく一部の核発生プロセスを観察している可能性を否定できない。低核発生密度基板から高密度核発生基板までの広い範囲で、基板のダイヤモンドダスト密度と核発生密度との関係を調べる必要がある。

5-3. 様々な溶媒を用いて研磨処理した基板での合成実験

ダイヤモンド研磨処理の方法としては大きく分けて以下の2つの方法がある。

1.ダイヤモンドペーストを使った手研磨

2.溶媒中に数ミクロンのダイヤモンド砥粒を分散させて超音波洗浄器にかける。

従来、いずれの方法も核発生密度は約 $10^8/\text{cm}^2 \sim 10^9/\text{cm}^2$ であり、膜は鏡面にはならず可視光の散乱により白く濁った膜しか得られなかった。ところが、群馬大学の宝田らのグループは流動層を用いた独自の研磨方法で核発生密度を約 $10^{10}/\text{cm}^2$ に向上させ、鏡面で干渉縞の見える膜の合成に成功した(12)。また、東大、大久保らは上記2の方法による研磨処理において、溶媒をアセチレンからヘキサンにかえることにより、核発生密度を約 $10^8/\text{cm}^2$ から $<10^{10}/\text{cm}^2$ に増大させ、鏡面のダイヤモンド膜の合成に成功した(13)。そこで本研究では様々な溶媒を使うことで核発生密度を広範囲に変化させられるのではないかと考え、残留ダイヤモンド密度と核発生密度との関係を調べた。

表1に示した溶媒約70 c c中に6~16 μm のダイヤモンド粒子を約1グラム入れ、超音波洗浄器(100W, 50 KHz または 200W, 1.1MHz)にて30分研磨処理後、それぞれの溶媒で15分超音波洗浄器にて洗浄する。(14)合成実験は μ 波プラズマCVD装置を用い、400W, 40 Torr, CH_4 0.5%、100 c c mとした。それぞれの溶媒で処理した基板上でのFESEM写真を図5-2に示す。100W, 50KHzの洗浄器を用いた場合、水、エタノール、ベンゼン、n-ヘキシルアルコール以外は、全ての溶媒で核発生密度の増大が確認された($<10^{10}/\text{cm}^2$)。また、比較のために手研磨による実験も行った。

5-4. 処理基板のFESEMによる表面観察

様々な溶媒での処理基板をFESEMで観察した。図5-3にそれぞれのFESEM写真を示す。残留ダイヤモンド粒子がはっきりと観察された。FESEMの分解能は0.7nmであるのに対し、観察された残留粒子の最小径は約10nmであった。したがって、残留するダイヤモンド粒子のほとんどは観察されていると考えられる。残留粒子の密度は研磨処理を行う際の溶媒の種類、周波数に強く依存し、この2つのパラメータを変えることで残留粒子の密度を $3.3 \times 10^7/\text{cm}^2$ から $6.6 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ までかえることができた。

図5-4に処理基板の残留ダイヤモンドの密度と核発生密度との関係を示した。強い相関関係があることがわかった。現在のMPCVD条件下では、未処理基板の核発生密度は約 $10^4/\text{cm}^2$ であり、これは図5-4で示した核発生密度よりも2ケタ低い値である。もちろん2桁違うからといってこの処理によって生成した傷が核発生サイトである可能性がなくなったわけではないが、図5-4の比例関係は残留ダイヤモンドそのものがメインの核発生サイトであることを強く示すものである。図5-4の点線は残留ダイヤモンドと核発生密度が等しい場合の直線である。すべての実験データはこの直線の下側に位置していることがわかる。最小自乗法で求めた回帰直線は以下のような関数で表わされた。相関係数は0.9であった。

$$\log(\text{nucleation density}) = 0.934 \log(\text{residual particle density}) - 0.311$$

今回の実験条件下では約10%のダイヤモンドダストが核発生サイトになるものと考えられる。

5-5. 熱フィラメント法による実験

残留ダイヤモンドのうち約10%が核発生サイトになることがわかった。この10%という関係が製膜条件に対して、どのように影響するかを検討した。ダイヤモンド合成条件下では水素ラジカルによる基板のエッチングが激しくおこる。もし、核発生密度が製膜条件に影響するのであれば水素ラジカルのエッチングによる残留ダイヤモンドの消失が最大の要因になると考えられる。そこで、合成方法をマイクロ波プラズマ法から、水素ラジカルの濃度が高く、制御の容易な熱フィラメント法にかえ、フィラメント温度を2573K, 2773K, 2973Kとして、残留ダイヤモンド密度と核発生密度との関係を調べた。2章、図2-4に示すように、フィラメント近傍での水素ラジカルの濃度はフィラメント温度が2573Kから2973Kに上がると約5倍上昇することになる。基板温度650℃、 CH_4 濃度0.5%、100 c c m、40Torrとした。

図5-5に熱フィラメント法による実験での、残留ダイヤモンド密度と核発生密度との関係を示した。いずれのフィラメント温度の場合もプラズマ法と同様に10%の関係にあり、またこの関係は、フィラメント温度に対して何の傾向も見られなかった。図5-6にプラズマ法、熱フィラメント法でのすべてのデータを示した(流動層処理基板(12))についても残留ダイヤモンド密度と核発生との関係を調べ示した。以上より、ダイヤモンドの製膜条件にはあまり関係なく約10%の残留ダイヤモンドが核発生密度に寄与することがわかった。

5-6. 処理基板のAFMによる表面観察

ヘキサン中で処理し、核発生密度の高かった基板とアセトンで処理し密度の低かった基板をAFM観察した。図5-7に鳥瞰図を、図5-8に凹凸の高さに対するヒストグラムを示した。アセトン処理の凹凸が約15nmだったのに対し、ヘキサン処理では約5nmであることがわかった。各3ポイント測定し、それらの値はほぼ一致した。

5-7. 超音波洗浄におけるキャビテーションとSeeding

ダイヤモンドの傷つけ処理では、溶媒中に6~12 μ mのダイヤモンド砥粒を分散させ、超音波洗浄器にかけている。超音波洗浄時に起こる侵食については、超音波洗浄器メーカー等で研究が行われている。それらデータを基に溶媒の違いによる残留ダイヤモンド密度の相違(Seedingの相違)のメカニズムについて考察した。

5-7-1. キャビテーションの原理(14-16)

洗浄槽内の液体に超音波を照射すると液体は駆動周波数に対応して膨張と圧縮を繰り返す。図5-9に定在波が洗浄槽内で発生した時の、音圧分布のシミュレーション結果を示す。これは、一種の共振現象であり音圧の強い部分と弱い部分が交互に現れる。音圧の強い部分では、ある音圧強度以上になると液体の分子間の結合が切れることにより、空洞が生じる。これがキャビテーションである。この空洞は真空であり、瞬時に圧壊する。この時、液体同志がぶつかりあい衝撃的に発生する音圧は数気圧から数万気圧と言われている。このエネルギーにより、洗浄や侵食といった物理的効果の他に、ときには化学反応をも助起することがある。超音波洗浄の際に起こる侵食は、主にこのキャビテーションの発生によるものである。以下にキャビテーションによる侵食の要因となるものを示す。

1. 音強度

キャビテーションしきい値が存在するため、その前後で侵食の度合が大きく変化する。

2. 液体の種類と液温

侵食を起こすキャビテーションの発生は、使用する液体の種類によりそのしきい値は変化する。一般的に、表面張力が大きい液体のキャビテーションの強度は大きい。また、経験的にはOH基をもつ溶媒ほど侵食の度合が大きい。これは、溶存気体量と関係がある可能性がある。図5-10に水、アセトン、アルコール等の液体によるAl侵食量の温度依存性を示す。いずれの液体の場合もある温度で極大を持つことがわかる。現在使用している超音波洗浄器は冷却装置を持たないた

め、30分の処理の間に超音波により加熱され、約15℃から約45℃までに上昇する。再現性の良い処理を行うためには温度の制御が必要となる。

3.液体の溶存気体量（水や空気）

一般的に溶存する気体の量が多いほどキャビテーションの強度は小さくなる。図5-11に脱気水と未脱気水のキャビテーション発生しきい値の違いを示す。

4.駆動周波数

一般的には周波数が高くなるほどキャビテーションは起こりにくく（キャビテーション発生しきい値が高い）、侵食も少ないと考えられている。図5-11にキャビテーション発生しきい値の周波数依存性を示す。しかし、キャビテーションと周波数の関係については、不明な点も多い。

5.洗浄時間

5-7-2.Seedingに影響を与える要因

表5-1に、各溶媒の粘度、表面張力、比重、高密度化(約10%/cm³)の有無を示した。これら物性値からだけでは実験結果を定性的に説明することはできない。しかし、表面張力よりも溶存気体量、特に水分量の影響が強く出ていると考えられる。つまり、OH基を持つほど空気中の水分を吸収しやすいのでキャビテーション強度が強く、侵食が多くなりすぎるため（これは、超音波洗浄器メーカーの経験的知見と一致する）残留粒子を同時に削りとってしまう結果的となり、残留するダイヤモンドダストが少なくなると考えると溶媒の種類、キャビテーション強度、ダイヤモンドダスト密度、核発生密度とが関係づけられる。

5-8. 溶媒の脱水と核発生

溶媒中の水分量がキャビテーション強度、ダイヤモンドダスト密度に影響し、さらに核発生密度に影響しているとすれば、溶媒を脱水することで核発生の高密度化が起こるはずである。密度が低かったベンゼン、エタノール、n-ヘキシルアルコールをシリカゲルで脱水し、研磨処理を行った。合成実験は、 μ 波プラズマCVDを用いた。それぞれの基板でのダイヤモンド膜のFESSEM写真を図5-12に示す。ベンゼン、n-ヘキシルアルコールでは基板の半分以上で核発生密度が増大し、鏡面で干渉縞の見えるダイヤモンド膜が得られた。

5-9. 残留溶媒の効果

ダイヤモンドの場合初期成長がその後の成長に大きな影響を与える。処理後の基板は大気中で自然乾燥させるだけである。物理吸着している溶媒の効果を調べた。ヘキサンで処理した基板を約150℃の乾燥器中で2.5H乾燥させプラズマ法で合成実験を行った。F E S E M写真を図5-13に示した。乾燥前の基板と同様の核発生密度が得られた。従って、物理吸着している溶媒の効果は少ないものと思われる。しかし、化学吸着、および溶媒と基板との表面反応の効果については明かではない。

5-10. 第5章の結論

1. n-,ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、P-キシレン、トリクロロエチレン、アセトン、アセチルアセトン を用いた研磨処理で $<10^{10}/\text{cm}^2$ の高密度核発生膜が得られ、溶媒をかえることで4桁核発生密度をかえることができた。
2. 処理基板の残留ダイヤモンドの密度と核発生密度とは強い相関関係があり、ダイヤモンド研磨処理における核発生は残留ダイヤモンドを核発生サイトとする不均一核発生がメインの核発生プロセスであることが強く示された。今回行った実験条件では残留ダイヤモンドのうち約10%が核発生に寄与することがわかった。
3. 残留ダイヤモンド密度と核発生密度との10%の関係は製膜条件にはあまり影響を受けない。
4. 溶媒の種類によるキャビテーション強度の相違と残留ダイヤモンド粒子の密度との定性的関係が示唆された。

第 5 章 参考文献

- (1) Z. Li, L. Wang, T. Suzuki, A. Argoitia, P. Pirouz, and J. Angus: J. Appl. Phys. 73 (1993) 711
- (2) S. Koizumi, T. Murakami, T. Inuzuka, and K. Suzuki: Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 563.
- (3) Y. Mori, M. Deguchi, M. Kitabatake, H. Yagi, A. Hatta, T. Ito, T. Hirao, and A. Hiraki: Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng., USA, 1992, vol.1759, p.18-24
- (4) P. N. Barnes and R. L. C. Wu: Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 37
- (5) B. R. Stoner, G. H. M. Ma, S. D. Wolter, J. T. Glass: Phys. Rev. B, Condens. Matter, 45 (1992) 11067
- (6) K. Kobayashi, N. Mutsukura, Y. Machi: Mater. Manuf. Process., 7 (1992) 395
- (7) C. P. Sung, H. C. Shih: J. Mater. Res. 7 (1992) 105
- (8) C. M. Niu, G. Tsagaropoulos, J. Baglio, K. Dwight, A. Wold: J. Solid State Chem. 91 (1991) 47
- (9) S. Yugo, T. Kimura, H. Kanai, and Y. Adachi: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 97 (1987) 327.
- (10) S. Iijima, Y. Aikawa, and K. Baba: Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2146.
- (11) H. Maeda, S. Masuda, K. Kusakabe, and S. Morooka, J. Cryst. Growth 121(1992)507
- (12) T. Takarada, K. Tamura, H. Takezawa, N. Nakagawa, and K. Kato: J. Mater. Sci. 28 (1993) 1545.
- (13) T. Okubo, S. Ikari, K. Kusakabe, and S. Morooka: J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 460.
- (14) 安藤英一、加川幸雄、電子情報通信学会論文誌 A、J 71-A, 1079 (1988)
- (15) 川島正憲、超音波工学、(株)工業調査会、(1975)
- (16) T. F. Hueter, R. H. Bolt, Sonics, John Wiley and sons

表5-1 使用した溶媒の物性

	化学式	(注1) 粘度 ($\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$)	(注1) 表面張力($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)	比重	(注2)
n-ヘキサン	C_6H_{14}	0.313	18.40	0.67	○
シクロヘキサン	C_6H_{14}	0.97	25.0	0.779	○
ベンゼン	C_6H_6	0.6028	28.88	0.874	×
トルエン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0.587	28.52	0.867	○
p-キシレン	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0.644	28.54	0.866	○
トリクロロエチレン	$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$	0.58	29.50	1.464	○
アセトン	CH_3COCH_3	0.337	24.02	0.791	○
アセチルアセトン	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCOCCH}_3$	1.09(0℃)		0.957	○
エタノール	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.078	22.39	0.785	×
n-ヘキシルアルコール	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	4.592	26.21	0.814	×
水	H_2O	1.0	72.88	1.0	×

(注1) アセチルアセトンの粘度以外は、20℃における値

(注2)

○ : 全て高密度

△ : 一部分(半分以上) 高密度

× : 高密度の部分なし

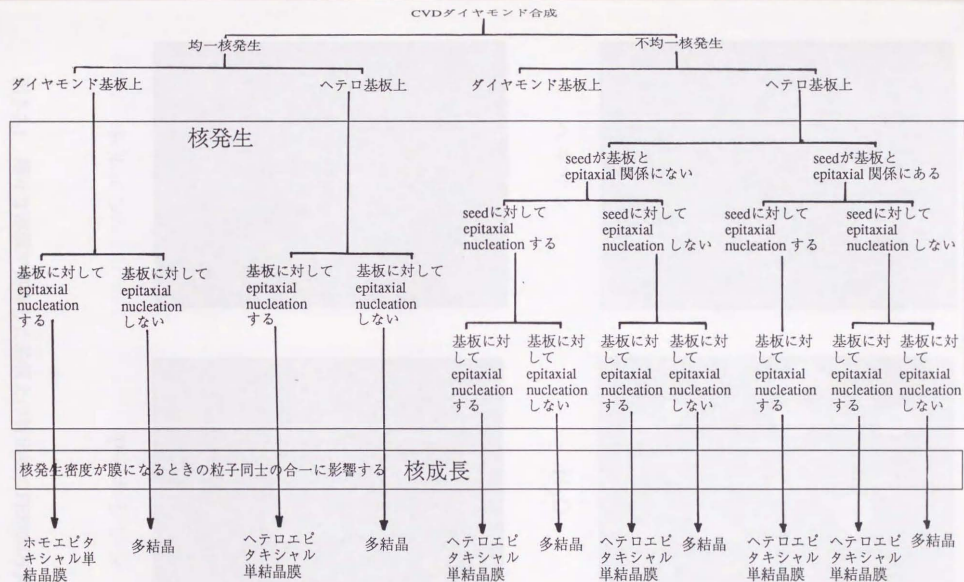
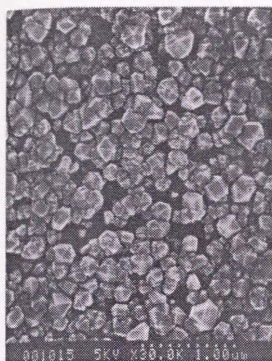
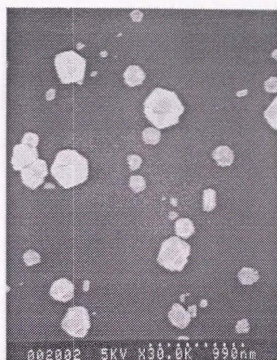


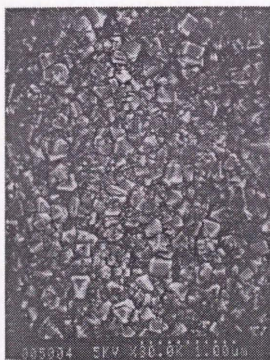
図5-1 核発生プロセスの分類



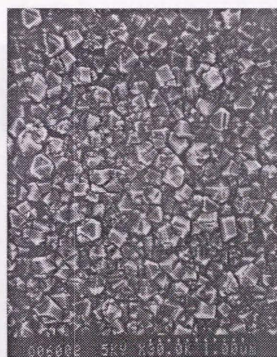
ヘキサン



H₂O

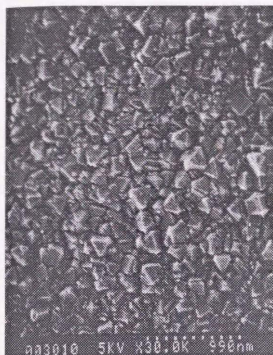


トルエン

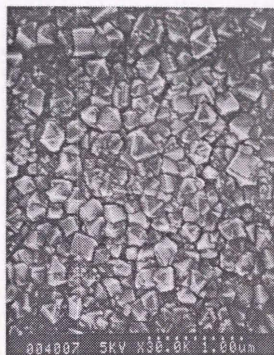


P-キシレン

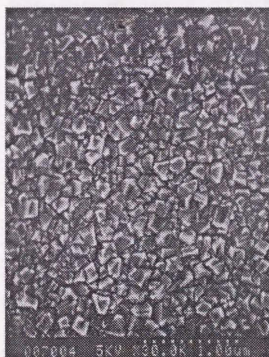
図 5-2-1 様々な溶媒で処理した基板上の析出物のFESEM写真



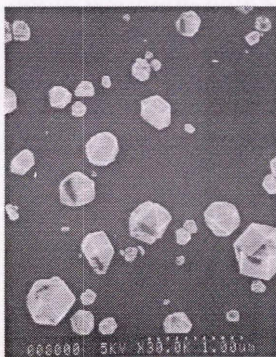
トリクロロエチレン



シクロヘキサン

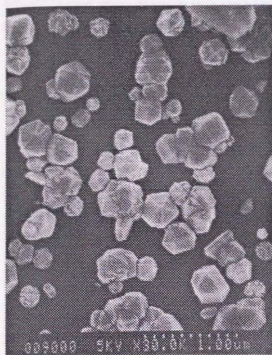


アセトン

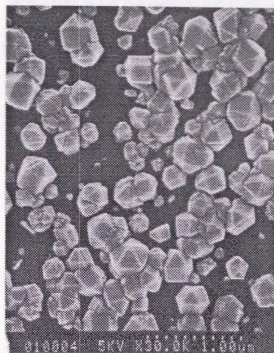


エタノール

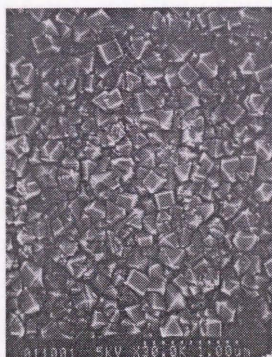
図5-2-2 様々な溶媒で処理した基板上的析出物のFESEM写真



ベンゼン



n-ヘキシルアルコール



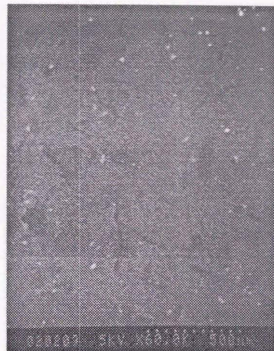
アセチルアセトン



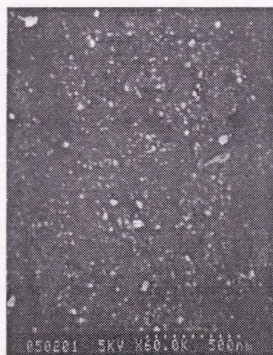
図5-2-3 様々な溶媒で処理した基板上の析出物のFESEM写真



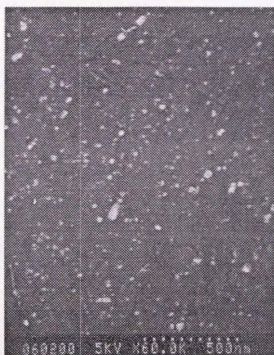
ヘキサン



H₂O



トルエン

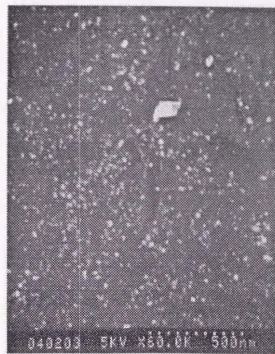


P-キシレン

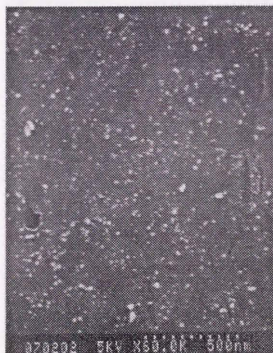
図 5-3-1 様々な溶媒で処理した基板のFESEM



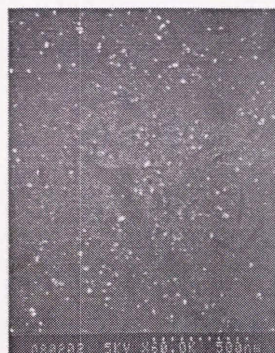
トリクロロエチレン



シクロヘキサン

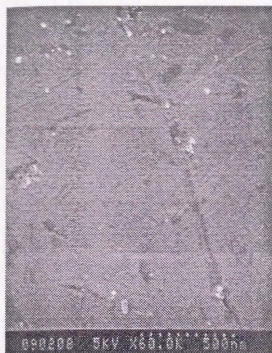


アセトン

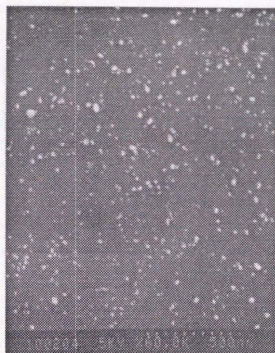


エタノール

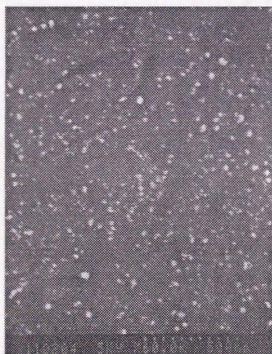
図 5-3-2 様々な溶媒で処理した基板のFESEM



ベンゼン



n-ヘキシルアルコール



アセチルアセトン

図 5-3-3 様々な溶媒で処理した基板のFESEM

●超音波による研磨処理
 ×手研磨による処理

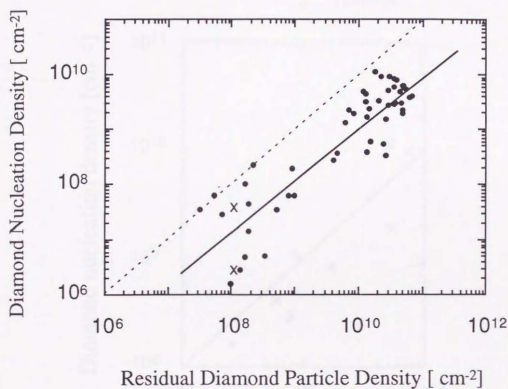


図 5-4 マイクロ波プラズマ法で合成した場合の
 残留ダイヤモンド粒子密度と核発生密度との関係

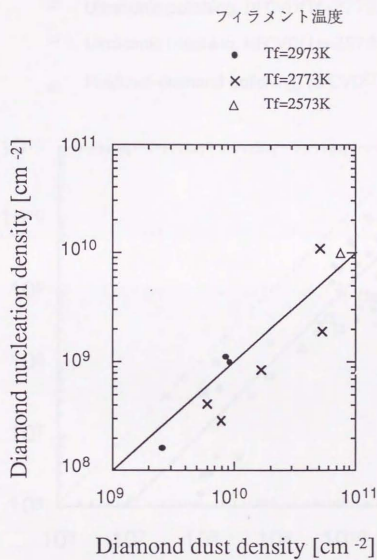


図 5-5 フィラメント法により合成した場合の
残留ダイヤモンド密度と核発生密度との関係

- Ultrasonic polishing, MPCVD
- × Hand polishing, MPCVD
- △ Ultrasonic polishing, HFCVD(Tf=2973K)
- Ultrasonic polishing, HFCVD(Tf=2773K)
- Ultrasonic polishing, HFCVD(Tf=2573K)
- ▣ Fluidized-diamond polishing, MPCVD⁽¹²⁾

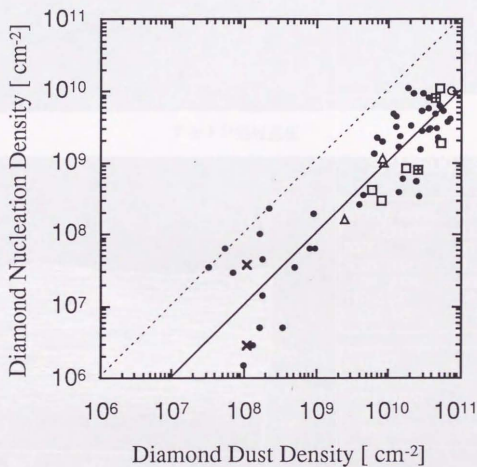
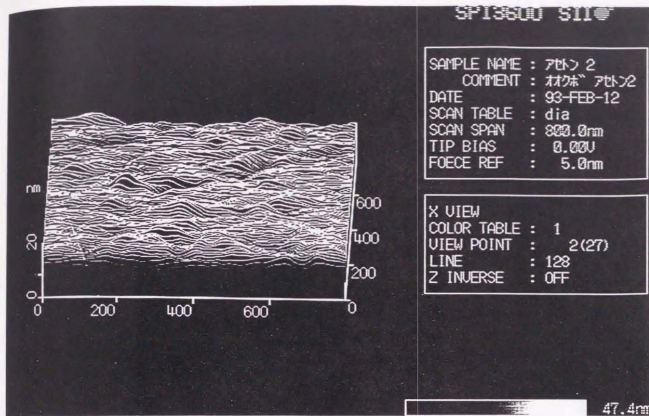
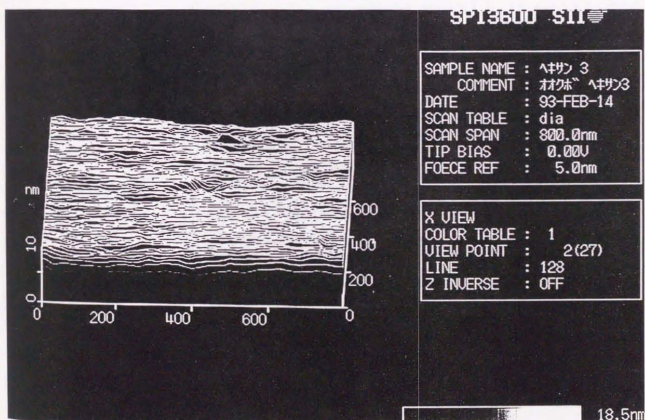


図 5-6 残留ダイヤモンド密度と核発生密度との関係



アセトン処理基板



ヘキサン処理基板

図5-7 アセトン処理基板(約 $10^{10}/\text{cm}^2$)とヘキサン処理基板(約 $10^8/\text{cm}^2$)のAFM像

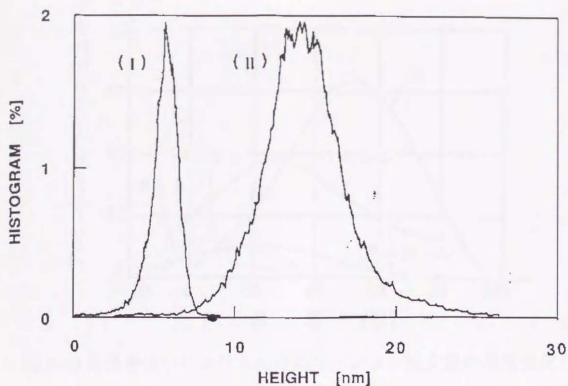


図5-8 研磨処理基板の表面凹凸とそのヒストグラム

(I)ヘキサン処理基板 (約 $10^{10}/\text{cm}^2$) (II)アセトン処理基板 (約 $10^8/\text{cm}^2$)

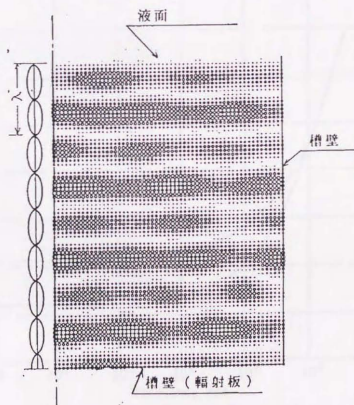


図5-9 定在波が生じている超音波洗浄槽内の音波分布の計算結果の一例

(14)

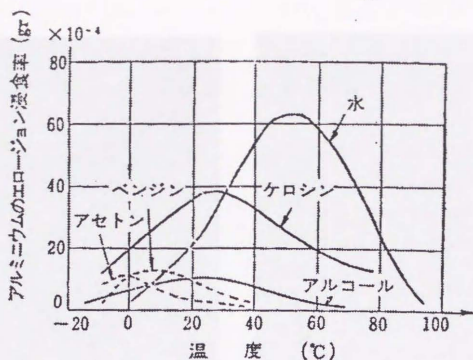


図 5-10 各種液体中におけるAlのエロージョン浸食量の温度変化 (15)

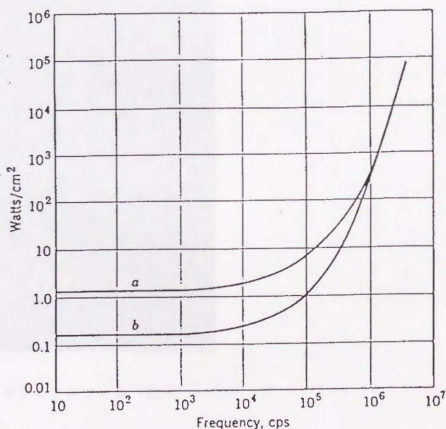
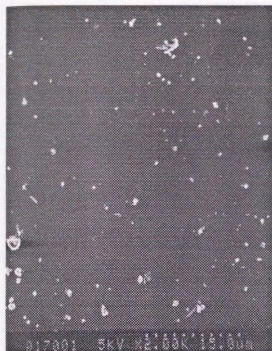
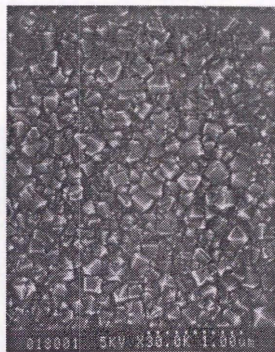


図 5-11 キャビテーション発生しきい値の周波数依存性 (16)

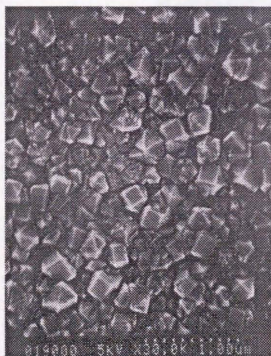
(a)完全脱気水 (b)未脱気水



エタノール（脱水）

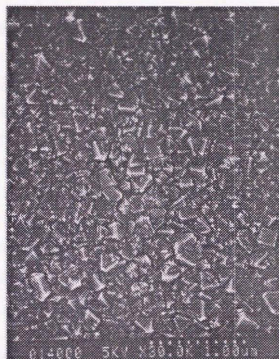


ベンゼン（脱水）



n-ヘキシルアルコール（脱水）

図 5-12 脱水溶媒で処理した基板上の析出物のFESEM写真



ヘキサン処理基板、2.5h, 150℃乾燥

図 5-13 核発生密度の高いヘキサン処理基板を乾燥させ、マイクロ波CVD法により合成した析出物のFESEM