

< 研究ノート >

パルス放電を用いたダイヤモンド膜の生成

Diamond film formation by pulse discharge

関東職業能力開発大学校 小林 豊彦

パルス放電を用いたダイヤモンド膜の生成

関東職業能力開発大学校 小林 豊彦

Diamond film formation by pulse discharge

Toyohiko KOBAYASHI

要約 黒鉛電極間にパルス放電を起こし、その放電でガス化した炭素を基板上に析出させてダイヤモンド膜を合成した。放電は基板温度を室温から773Kまで変化させて行った。ダイヤモンドは、基板と放電部の間隔を10mm、放電電圧を30Vにし、基板温度を673Kにしたときに生成されたが、放電部と基板の間隔を3mmに近づけ、放電電圧を75Vにすることによって室温の基板を用いても合成することが可能であった。得られたダイヤモンドは粉末X線回折を用いて調べた結果、立方晶ダイヤモンドでは禁制反射の200反射を示した。

200反射の存在から、生成したダイヤモンドは立方晶ダイヤモンド構造からわずかに歪んだfcc構造を持つものと推察された。本方法は、CVD法などの従来の合成方法に比べ、基板の温度を低くしての合成が可能であること、さらに、合成が瞬時に完了することが特徴としてあげられる。これより、ここで得られた膜を保護膜などとして用いる場合、被保護材の選択の幅を広げ、その適応範囲を拡大するものと考えられる。

I はじめに

炭素は多くの同質多形をもつ物質として知られており sp^3 結合をもつダイヤモンド、 sp^2 結合の黒鉛、 sp 結合のカルビンなどが代表例としてあげられる。黒鉛はまた sp^2 結合 (σ 結合) の他に、 σ 結合層と π 結合層をつなぐための π 結合も有する。このように種々の結合状態が存在することから炭素には多くの多形が可能となる。また sp^3 、 sp^2 、 π 結合などが混在した状態で結晶性を示さないアモルファス状態の炭素もグラッシーカーボンと称されて市販されている。最近ではC60⁽¹⁾、カーボンナノチューブ⁽²⁾などが発見されているが、この他にも多くの同質多形が現在までに調べられており、これらの物質のなかで高压高温法⁽³⁾や気相法⁽⁴⁾でダイヤモンドが、炭素にレーザーを照射してガス化させ、これを基板上で析出させてカルビン⁽⁵⁾が、炭素粉末を空气中でレーザー照射することによりダイヤモンドやchaoite粉末⁽⁶⁾が生成されている。その他にも多くの方法で前述した以外の多形が作られている。このよう

にして合成された多形の中で、ダイヤモンドの微粒は研磨用の砥粒(とりゅう)や、焼結して加工治具などに、大粒の結晶は非鉄金属加工用の単結晶バイトや半導体素子のヒートシンク材として使用されている。また、膜状のものであれば加工工具(細径のドリル)などの保護膜として用いられている。これらのダイヤモンド膜を、現在、最も多用されているCVD(化学気相蒸着)法で合成する場合には、基板温度を873~973K以上に設定する必要がある、この温度が基板選択における制限の一つとなっている。また、高温基板上で生成した膜を室温で用いる場合、ダイヤモンド膜と基板金属の熱膨張率の差により、膜内に内部応力が発生し、膜厚が増した場合には基板からの剥離現象も見られることが一般に知られている。

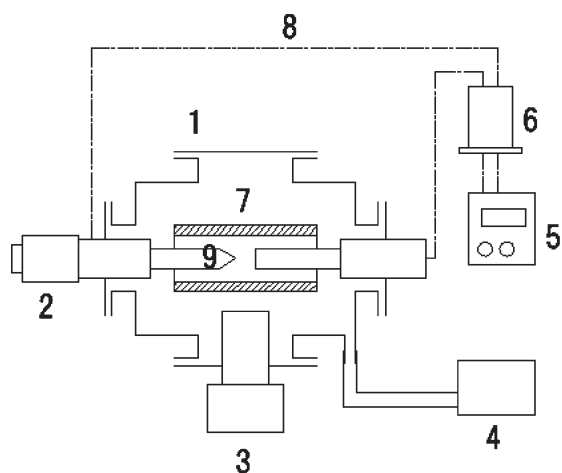
ここでは、黒鉛電極間に発生させたパルス放電を用いることによって、室温の基板にダイヤモンド膜が得られたので、その方法と得られた試料の解析結果を報告する。

II 実験

実験は、2本の黒鉛電極間に瞬時の放電を発生させ、その放電によりガス化した炭素を基板に析出させて行った。実験装置の概念図を図1に示す。実験は以下の手順でおこなった。

真空ポンプ(4)で真空チェンバー(1)内の圧力を1.07Pa程度にした後、直流電源(5)によりコンデンサー(6)に所定の電圧まで充電する。このとき、円筒状基板(7)は赤外線加熱器(3)を用いて所定の温度に設定しておく。なお、基板材には炭素と反応しない銅を用いた。その後、真空導入器(2)を用いて先端を尖らせた黒鉛電極(以後、電極という)(9)を移動させ、固定電極に接触させることにより放電を発生させる。これによりガス化した炭素は基板の上に析出する。

実験は内径の異なる2種類の基板を用いて行った。初めに、放電部と基板間の距離を10mmとするため、内径20mmの基板を用いた。電極には直径8mmのものを用い、移動側、固定側共に頂角30°程度の円錐形状にして使用し、コンデンサーへの充電電圧は30Vとした。このとき、基板温度を室温から773Kまで変化させて放電を行った。



1: 真空チェンバー、2: 真空導入器、3: 赤外線加熱器、4: 真空ポンプ、5: 直流電源、6: コンデンサー、7: 銅製円筒状基板、8: 電気配線、9: 黒鉛電極

図1 実験装置概念図

次に、放電部と基板間の距離を3mmとするため、内径6mmの基板を用いた。電極の直径は4mmとし、移動側だけを尖らせ、固定側は平坦な面を持つ形状とした。このとき、コンデンサーの充電電圧は75Vとし、基板は加熱せずに室温で放電を行った。実験により得られた試料は粉末X線回折によって解析を行った。

III 結果及び考察

内径20mmの基板を用いた実験では、放電1回当たりの試料回収量が少なく解析に供する量が得られなかったため、同一の電極で数十回の放電を連続して行い試料を作成した。内径6mmの基板を使用した場合は、1回の放電の後に試料を回収し、数回分をまとめて解析を行った。放電後のコンデンサー電圧は、放電前に充電した電圧30V(内径20mm基板使用時)、75V(内径6mm基板使用時)から、どちらも20V前後の値に減少した。図2に内径20mmの基板を用い、基板温度を変化させたときに得られた試料のX線回折図形(以後、回折図形という)を示す。3つの回折図形は基板温度を、手前から573K、673K、773Kにして作成した試料から得られたものである。基板温度が室温から573Kまでは同じ回折図形を示した。室温から573Kまでの回折図形にはピークが認められないが、673Kではピークが観察されるようになり、773Kでも673Kのそれと同様の形状を示した。図3に内径6mmの、室温の基板を用いて得られた試料の回折図形を示す。この回折図形は図2の基板温度673K、773Kのそれと同一の形状を示した。

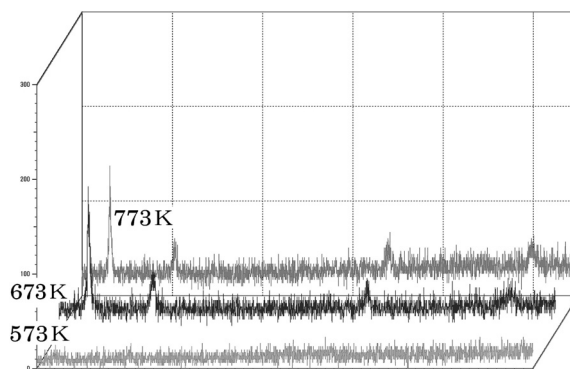


図2 X線回折図形(基板内径20mm、基板温度573K、673K、773K)

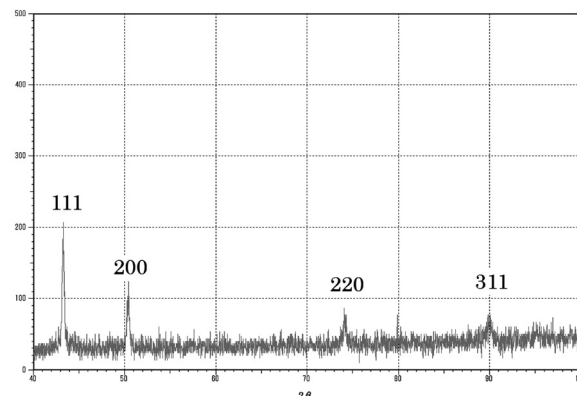


図3 X線回折図形(基板内径6mm、基板温度室温)

図4に基板温度773Kで得られた試料の走査電子顕微鏡写真を示す。これは基板に析出した試料を剥離させて撮影したものであり、(b)は(a)の膜断面を拡大したものである。写真より、膜の表面は、CVD法で作成されたダイヤモンド膜のそれと比べ、結晶の自形と称される正三角形(111面)や正四角形(100面)の結晶面が現れておらず、比較的滑らかになっていることが分かる。これは、膜を構成しているダイヤモンド粒が微小であることに由るためと考えられる。

表1は図3の主たるピークに、格子定数 $a=0.362 \pm 0.0005$ nmの立方晶として、指数付けしたものであり、格子面間隔の観測値(d_{obs})と計算値(d_{calc})及び強度(I/I_0)を記した。ICCD⁽⁷⁾に記載された立方晶ダイヤモンドの格子定数 a は $0.3560 \sim 0.3567$ nmであり、得られた試料から計算された格子定数 a はICCDのそれより1.7%前後大きくなっている。また、本実験で得られた試料には、立方晶ダイヤモンド(空間群Fd3m)では禁制反射の200反射が観察された。

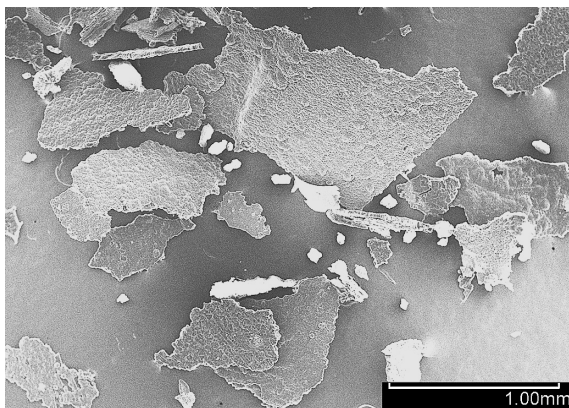


図4 (a) 走査電子顕微鏡写真(内径20mm、温度773K)

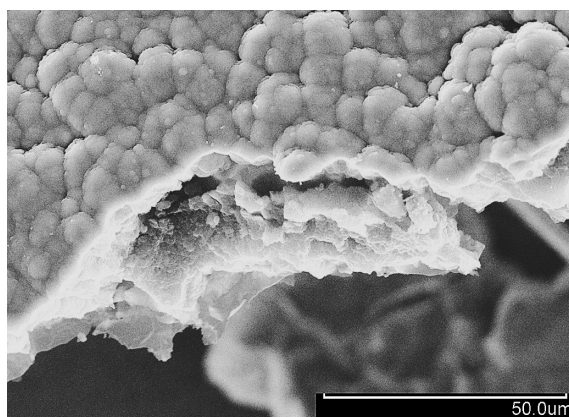


図4 (b) 走査電子顕微鏡写真(内径20mm、温度773K)

表1 格子面間隔 d と強度(I/I_0)

| h | k | l | d_{obs} (nm) | d_{calc} (nm) | I/I_0 |
|---|---|---|-----------------------|------------------------|---------|
| 1 | 1 | 1 | 0.2091 | 0.2091 | 100 |
| 2 | 0 | 0 | 0.1812 | 0.1181 | 60 |
| 2 | 2 | 0 | 0.1281 | 0.128 | 40 |
| 3 | 1 | 1 | 0.1091 | 0.1092 | 35 |

(内径6mm、室温基板で作成した膜、格子面間隔 d_{calc} は格子定数 $a=0.3621$ nmとして計算)

Hirai⁽⁸⁾⁽⁹⁾らは衝撃圧によって銅製の円板に挟んだ黒鉛に65Gpa(推定衝撃温度3700K)を加えたとき、200反射を示す立方晶の試料を得ている。試料の解析は電子線回折でおこなっており、200反射のほかに240反射も認められることから、200反射は多重反射に起因するものではないとしている。彼らは、その試料をfccの対称性をもつ立方晶構造であるとしている。彼らは、得られた試料をn-diamond($a=0.357$ nm)と命名し、その試料に認められた200、222、240反射はFd3mダイヤモンド構造の原子位置がずれることによって発生すると述べている。Palatnik⁽¹⁰⁾らはアルゴンイオンを照射しながら生成した炭素膜を低温でアニールすることにより、fcc対称性をもつ準安定物質($a=0.36 \pm 0.005$ nm)を得ており、これを γ carbonと命名している。これらのことより、本実験で得られた試料は立方晶ダイヤモンド(Fd3m)からわずかに歪んだfcc構造を持つダイヤモンドと推察される。一方、Palnichenko⁽¹¹⁾らは本実験と同様に、先端を尖らせた2本の黒鉛電極を接触させ、そのとき発生した放電によりガス化させた炭素から200反射(X線回折図形)を示さない立方晶ダイヤモンドを得ている。彼らは、基板として銅、石英など5種類の材料を用い、放電部と基板間距離を5~10mm、基板温度は室温として実験を行っている。得られた試料は10~100 μ m程度の微粒であった。本実験で、内径20mm基板を用いたときは、ダイヤモンドの生成は基板温度に依存していた。すなわち、573K以下での析出物は結晶性を示さないアモルファス状態であると推察され、それが結晶化するには573(を越えて)~773K以上の基板温度を必要としたと言える。内径6mm基板使用時には、基板の加熱なしでダイヤモンドが生成したが、これは基板の内径を20mmから6mmにかえることにより、基板と放電部は10mmから3mmへと近づき、また充電電圧を30Vから75Vへと上げたため、より強い放電が近接した基板表面を加熱して、ダイヤモンド合成が可能な状況をつくりだしたことに起因すると考えられる。したがって、本実験で生成されたダイヤモンドは、ガス

化した炭素が基板表面で析出する不均質核生成によって得られたものと考えられる。一方Palnichenkoらは、基板の種類に依存せずに試料が得られたこと、その形が粒状であり、ヘキサシアン中で基板を軽く揺するだけで試料の回収が可能であったことなどの実験結果より、ダイヤモンドは高濃度の炭素ガスの中で生成したと考えられると述べている。すなわちこの生成は、ガスの濃度が過飽和状態になったとき、その中から核が発生して結晶の成長が始まる、均質核生成によるものと考えられる。本実験とPalnichenkoらの実験の生成機構のちがいは、発生した炭素ガスの濃度の差によって生じたと推察される。また、Hirai、Palatnikら及び本実験の試料からは、Palnichenkoらの試料では出現しなかった200禁制反射が認められたが、これは生成機構の違いからくるものとも考えられる。すなわち前者の3実験では試料作成時に銅製の円板あるいは基板を用いており、試料はこの表面で析出するが、均質核生成ではガス中で核が発生し、粒へと成長するために基板の影響は受けない。この差異が試料の構造に影響を与えたとも考えられる。今後は、これらのことがらを検証するためにも基板の材質をかえての実験、あるいは、より高い濃度の炭素ガスを発生することが可能な装置による実験を続ける必要があるものと考えられる。

本実験では、基板温度を673Kにしたときにダイヤモンドが得られたが、これをCVD法でのそれと比較すると200~300K低い温度での生成を可能とした。また、ダイヤモンド膜は、パルス放電によって基板の表面で瞬時に生成されること分かった。このことは、基板の表皮温度を極めて短い間だけ保持できる、レーザーや光などを用いた装置を併用すれば、放電部と基板間の距離の制限を受けることなく、種々の材料に成膜が可能であることを示している。また、黒鉛のガス化の方法としてパルス放電に代わってレーザーを用いることも考えられであろう。一方、基板温度が573K以下で得られた試料のX線回折図形には結晶性を示すピークは認められなかったが、一般に、結晶子(単結晶とみなせる微結晶)が微小(約0.1 μ m以下)であったり、不均一歪があれば回折図形中のピークがブロードになることが知られている。また、前述したように、Palatnikらは膜のアニールによって γ carbonを生成しているが、結晶成長には、それに先立つ核を必要としており、膜内に核となる結晶子が存在していたことも考えられる。これらのことより、573K以下で得られた膜の内部にはX線回折では解析できない微小なダイヤモンド結晶子の存在する可能性も考えられる。こ

れらのことを考慮すると、常温の基板で作成したアモルファス状の膜もダイヤモンド膜と同程度の性能を有すると期待でき、保護膜等の用途には使用可能かと考えられる。これらのことを検討するためにも、今後は、作成した膜のアニール処理や、その物性等の解析をおこなう必要があると考えられる。

IV まとめ

真空チェンバー内で2本の黒鉛電極を接触させて放電を起こし、発生した炭素ガスを銅製基板の上に析出させてダイヤモンド膜を生成した。ダイヤモンドは基板温度を673K以上にしたとき生成され、573K以下では生成されなかった。また、放電部と基板を近づけ、放電電圧を高くしたときには室温の基板を用いても生成した。生成したダイヤモンドの格子定数は $a=0.362\pm 0.0005$ nmと計算され、X線回折図形には立方晶ダイヤモンド(Fd3m)の禁制反射200が示された。この200反射は、立方晶ダイヤモンドがわずかに歪んだfcc構造を持つために現れるものと推察された。

【参考文献】

- (1) 篠原久典、齋藤弥八著、「フラーレンの化学と物理」、名古屋大学出版、(1997)。
- (2) 齋藤弥八、坂東俊治著、「カーボンナノチューブの基礎」、コロナ社(1998)。
- (3) F.P.Bundy, J.Chem.Phys., Vol.38, p.631 (1962)。
- (4) S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamo, and N.Setaka, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.21, L183 (1982)。
- (5) A.G.Whittaker, United States Patent 4248909 (1981)。
- (6) M.Alam, T.DebRoy, R.Roy, and E.Breval, Carbon Vol.27, p.289 (1989)。
- (7) International Center for Diffraction Data.
- (8) Hisako Hirai and Ken-ichi Kondo, Proc.Japan Acad., Vol.67 (B), p.22 (1991)。
- (9) Hisako Hirai and Ken-ichi Kondo, Appl.Phys.Lett. Vol.61 (4), p.414 (1992)。
- (10) L.S.Palatnik, M.B.Guseva, V.G.Babaev, N.F.Savchenko, and I.I.Fal'ko, Sov.Phys. JETP Vol.60 (3), p.520 (1984)。
- (11) A.V.Palnichenko, A.M.Jonas, J.-C.Charlier, A.S.Aronin, and J.-P.Issi, Nature Vol.402, p.162 (1999)。