

Title	超微粒ダイヤモンドの精製とダイヤモンド気相合成への応用に関する研究
Author(s)	牧田, 寛
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3110045">https://doi.org/10.11501/3110045</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

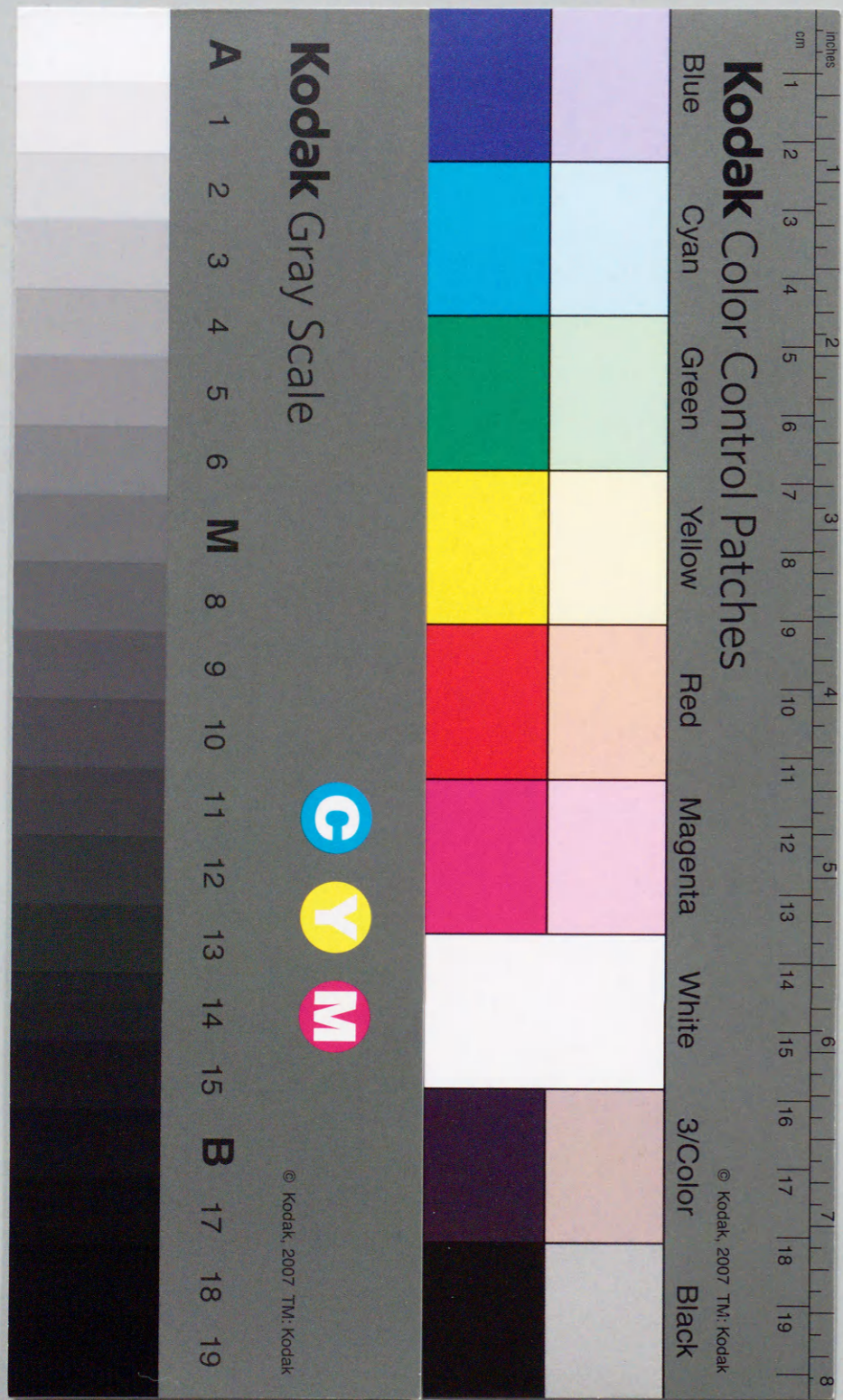
Osaka University



超微粒ダイヤモンドの精製と  
ダイヤモンド気相合成への応用に関する研究

1996年

牧田 寛





# 超微粒ダイヤモンドの精製と ダイヤモンド気相合成への応用に関する研究

本論文は、超微粒ダイヤモンドの精製とその気相合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの精製方法として、化学的および機械的処理を用いた方法が知られている。本論文では、超微粒ダイヤモンドの精製方法として、化学的および機械的処理を用いた方法について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。

第1章 超微粒ダイヤモンドの精製と特性

本論文では、超微粒ダイヤモンドの精製方法として、化学的および機械的処理を用いた方法について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。

第2章 超微粒ダイヤモンドを用いた材料の合成

本論文では、超微粒ダイヤモンドを用いた材料の合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。

第3章 気相合成法によるダイヤモンド薄膜の合成

本論文では、超微粒ダイヤモンドを用いた気相合成法について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。

第4章 超微粒ダイヤモンドを用いた材料の合成

本論文では、超微粒ダイヤモンドを用いた材料の合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究として、超微粒ダイヤモンドの気相合成に関する研究について述べる。

1996年

牧田 寛



## 内容梗概

本論文は、著者が大阪大学大学院博士後期課程において、新素材である粒径5nmの超微粒ダイヤモンドについて、未解明であった不純物の除去など実用化に重要な技術を開発し、またダイヤモンドの気相合成において重要課題である核発生処理に超微粒ダイヤモンドによる種付法という新たな手法を開発した研究について述べており、以下の6章により成り立っている。

### 第1章 序論

本章では、まず気相合成ダイヤモンドの歴史とその形成機構について述べ、次にダイヤモンドの核発生機構について紹介する。その上で、既存の核発生促進処理のもつ問題点をあげ、新たな手法の開発の必要性と意義を述べ、本研究の目的を示す。

### 第2章 超微粒ダイヤモンドの性質と精製

本章では、本研究で用いた超微粒ダイヤモンドについて精製前の諸物性を評価し、不純物の同定をおこなった上であらたに開発した高効率の精製法について述べる。また、既存の高温高圧合成ダイヤモンド微粒の精製工程の改良を提案する。さらに、精製後の超微粒ダイヤモンドについて諸物性を評価し、その超微粒粒子としての産業への応用に理想的な性質を明らかにする。また、超微粒ダイヤモンドを種付け処理に用いるため、超微粒ダイヤモンドを疎液コロイド溶液として、利用することを提案する。

### 第3章 超微粒ダイヤモンドを用いた種付け処理

本章では、コロイド理論についてその理論と実例について述べる。また超微粒ダイヤモンドコロイド溶液の生成法とその物性について述べ、実際に開発した種付け手法を提案する。

### 第4章 気相合成法によるダイヤモンド薄膜の合成

本章では、本研究で用いたダイヤモンドの気相合成法について述べ、それぞれの特徴を示す。とくに、有磁場マイクロ波プラズマCVD法については、その原理も述べる。

### 第5章 種付け法により合成した気相合成ダイヤモンドの評価

本章では、超微粒ダイヤモンドによる種付け処理を施した基板にダイヤモンドの気相合成を行い、基板前処理として既存の手法に対する優位性を示す。

### 第6章 結論

本章では、本論文で得られた知見を総括する。



# 目次

第1章 序論	
1.1 CVDダイヤモンドの歴史	1
1.2 CVDダイヤモンドの合成	3
1.2.1 合成原理	3
1.2.2 形成機構	6
1.2.3 ダイヤモンドの核発生に関する研究	9
1.3 本研究の目的	12
1.3.1 高再現性, 高密度核発生の必要性	12
1.3.2 本研究の目的	12
参考文献	14
第2章 超微粒ダイヤモンドの性質と精製	16
2.1 緒言	16
2.1.1 微粒ダイヤモンド	16
2.1.2 超微粒ダイヤモンド	17
2.2 超微粒ダイヤモンドの性質	19
2.2.1 超微粒ダイヤモンドの基本的な性質	19
2.2.2 フロキュレーションと凝集	19
2.2.3 凝集原因物質の同定	20
2.3 超微粒ダイヤモンドの精製	24
2.3.1 低温酸処理法	24
2.3.2 溶融塩処理法	25
2.3.3 高温酸処理法1	26
2.3.4 高温酸処理法2	28
2.4 精製後の超微粒ダイヤモンドの性質	30
2.4.1 親水性の向上	30
2.4.2 ダイヤモンド表面のエッチング	31
2.4.3 ラマン散乱分光	34
2.5 結言	35
参考文献	36
第3章 超微粒ダイヤモンドを用いた種付け処理	37
3.1 緒言	37
3.2 超微粒ダイヤモンドコロイド	38
3.2.1 コロイドとは	38
3.2.2 分散の基礎理論	39
3.2.3 分散の評価	45
3.3 超微粒ダイヤモンドによるコロイド溶液の作成	49
3.3.1 超微粒ダイヤモンド疎水コロイド溶液	49
3.3.2 コロイド溶液とシリコン基板表面のぬれ	51
3.3.3 分散媒の水素イオン濃度と $\zeta$ 電位	52
3.3.4 超微粒ダイヤモンドコロイド溶液の製造法	53
3.4 超微粒ダイヤモンドコロイド溶液による基板への種付け	54
3.5 結言	56
参考文献	57
第4章 気相合成法によるダイヤモンド薄膜の合成	58
4.1 緒言	58
4.2 マイクロ波プラズマCVD法	59
4.2.1 マイクロ波プラズマCVD法の特徴	59
4.2.2 マイクロ波プラズマCVD装置と実験条件	59
4.3 有磁場マイクロ波CVD法	62
4.3.1 有磁場マイクロ波CVD法の特徴	62
4.3.2 ECRプラズマの原理	62
4.3.3 ECRマイクロ波プラズマCVD装置	67
4.3.4 有磁場マイクロ波プラズマCVD装置	68
4.4 結言	73
参考文献	74
第5章 種付け法により合成した気相合成ダイヤモンドの評価	75
5.1 緒言	75



5.2	成長粒子密度と成長速度からの評価	76
5.3	種付け処理の低温合成への応用	83
5.4	(100)面選択成長への応用	86
5.5	その他の気相合成手法と、Si以外の基板への応用	88
5.6	結言	89
	参考文献	90
	第6章 結論	91
	謝辞	94
	研究業績	95

## 第1章 序論

### 1.1 CVDダイヤモンドの歴史

ダイヤモンドは古く3000年以上前から宝石の王として一般に知られてきた。それだけでなく、ダイヤモンドは高硬度 (Mohs硬度10)、高絶縁性 ( $10^{16} \Omega \text{cm}$ )、広いバンドギャップ (5.5eV)、高い屈折率などといった優れた特性が知られており工学的な応用に大きな期待が寄せられている。

表1.1.1にダイヤモンドとその他の代表的な半導体の諸特性を示す。この表からわかるようにダイヤモンドはあらゆる面で工学材料として優れているが資源としてのその存在が稀少である。

そこで、1797年にTennantがダイヤモンドを炭素の結晶であると証明して以来、多くの研究者がダイヤモンドの人工合成を試みてきた。しかし、それらの試みはことごとく失敗であったし、成功したというその報告さえもあった。

1955年、General Electric社(GE)は、ダイヤモンドが熱力学的に安定で、天然の合成条件に近い、高温 (千数百度)、高圧 (5~10万気圧) の領域で人工ダイヤモンドの合成に成功している<sup>(1)</sup>。これは、高温高圧合成ダイヤモンドと呼ばれ、現在研磨砥粒やドリル、ダイスの刃先として安定供給されている。しかし、粒状のダイヤはその硬さゆえに加工が困難であるという欠点を有している。ダイヤモンドを任意の形状にコーティングするためには、薄膜状のダイヤモンドの合成が必要であり、それを可能にしたのが気相合成法である。

ダイヤモンドの同素体であるグラファイト (黒鉛、石墨) の安定領域である、低圧領域でのダイヤモンドの気相合成に関する研究は、高圧合成とほぼ同時に始まっている。ソ連科学アカデミーのDerjaguinら<sup>(2)</sup>は1956年に、また米国Union Carbide社のEversolら<sup>(3)</sup>は1958年にそれぞれ低圧領域で炭化水素の熱分解を用いた天然ダイヤモンド種結晶上へのダイヤモンド成長を報告している。しかし、先に述べたように低圧領域はグラファイトの安定領域であり、析出するグラファイトによってダイヤモンドの成長が阻害される。析出したグラファイトを効率よく除去しながらダイヤモンドの成長を促進させることが気相合成の課題である。

現在、ダイヤモンドの気相合成法として最も多く用いられているのは、1982年に科学技術庁無機材質研究所の松本らのグループによって報告された熱フィラメントCVD法<sup>(4)</sup>(CVD:Chemical Vapor Deposition;化学気相蒸着)及びマイクロ波プラズマCVD法<sup>(5)</sup>である。これらの方法では、熱またはプラズマを用いて水素( $\text{H}_2$ )を分解して原子



状水素を大量に発生させ、これを用いて析出したグラファイトを除去する。この方法が現在主流のダイヤモンド薄膜合成法である。

		ダイヤモンド	Si	cBN	SiC	GaAs	
物	対称性	ダイヤモンド型 (Fd3m) 六方晶ダイヤモンド型 (P63/mmc)	ZB型 アモルファス	ZB型 (F43m) WZ型 (C6mc)	ZB型 WZ型 ポリタイプ	ZB型	
	格子定数 (Å)	3.567Å (Cubic) a=2.52 Å, c=4.12 Å (Hexagonal)	5.4307Å	3.615Å	4.3596Å (3C) a=3.0763Å, c=5.048Å (2H)	5.653Å	
性	結合距離 (Å)	1.544Å	2.352Å	1.565Å	1.888Å	2.488Å	
	結合エネルギー (kcal/mol)	85.4	54.5		73.9	38.9	
	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.52	2.30	3.49	3.10	5.32	
	熱膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> deg <sup>-1</sup> )	2.3	4.2	3.7	3.7	6.5	
機械特性	硬度	Mohs	10	7	9.5	9	
		Knoop (kgf/mm <sup>2</sup> )	7,000-10,000		4,500-4,800	1,875-3,980	
	ヤング率 (MPa)	7.86	2.0	5.2	4.0		
	ポアソン比	0.20		0.20	0.20		
熱特性	比熱 (cal/g·deg)	0.12	0.180	0.12	0.17	0.038	
	熱伝導率 (cal/cm·s·deg)	25°C	25.0	0.36	11.4	0.65	0.13
		100°C	3.1	0.26	1.6	0.48	0.09
電気的特性	バンドギャップ (eV)	直接	7.4	3.4	8.4	6.0	1.4
		間接	5.5	1.1	6.4-7	2.3	1.8
	移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	正孔	2,100	450		70	420
		電子	2,000	1,500		460-1,000	8,500
	誘電率 (at 1MHz)	5.7	12	6.5	10	13	
比抵抗 (Ω·cm)	10 <sup>16</sup>	2×10 <sup>5</sup>	10 <sup>12</sup>		10 <sup>8</sup>		
光物性	屈折率	2.4195	3.448	2.117	2.65-2.69	3.4	

表1.1.1 ダイヤモンドと代表的な半導体の諸特性

## 1.2 CVDダイヤモンドの合成

### 1.2.1 合成原理

炭素の結晶にはダイヤモンドとグラファイトがある。いわゆるダイヤモンド構造と呼ばれる三次元的なsp<sup>3</sup>混成軌道による結合を持つものがダイヤモンドであり、二次元的なsp<sup>2</sup>混成軌道による結合を持つものがグラファイトである。図1.2.1.1にそれぞれの結晶格子を示す。ダイヤモンドの単位胞は正四面体構造をとり、炭素原子間がσ結合のみでつながっている。そのため、ダイヤモンドは圧力に対し強く、非常に硬い。それに対しグラファイトは、炭素原子の共有結合が二次元的に広がる層状の構造をなし、それらが層状構造をもつ。層間距離は3.35Åで、ファンデルワールス半径の和にほぼ等しく、層と層の間の力が比較的わずかであることを示している。実際、グラファイトはやわらかで、特になめらかであることは、層と層のあいだがすべりやすいことに起因している。

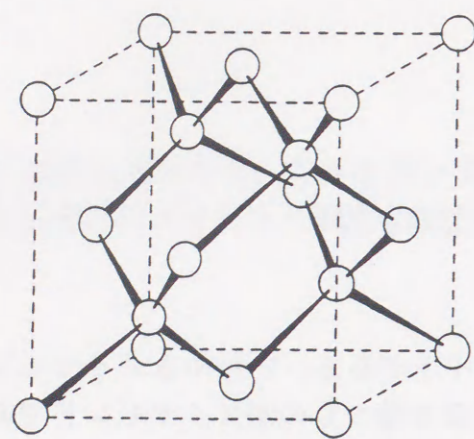
炭素の同素体にはこのほかにカルビン、フラーレン(C<sub>60</sub>等)がある。カルビンはsp混成軌道による一次元的結晶であり、フラーレンはグラファイトと同様にsp<sup>2</sup>混成軌道によるが、サッカーボール状の形をした結晶である。

図1.2.1.2に炭素のP-T平衡相図を示す。常温常圧での炭素の安定相はグラファイトであり、ダイヤモンドは準安定相である。高温高压においてはダイヤモンドが安定相となり天然ダイヤモンドがつくられる。地中深くではこの条件が満たされていると考えられる。この条件を人工的に作り出し、Fe, Ni, Cr, Pt等を触媒として炭素をダイヤモンドとして結晶化させる方法が、高温高压合成法である。これに対し、気相合成法は1気圧以下の低圧領域で行われる。図1.2.1.3に、各手法によるダイヤモンドの合成領域を示す。

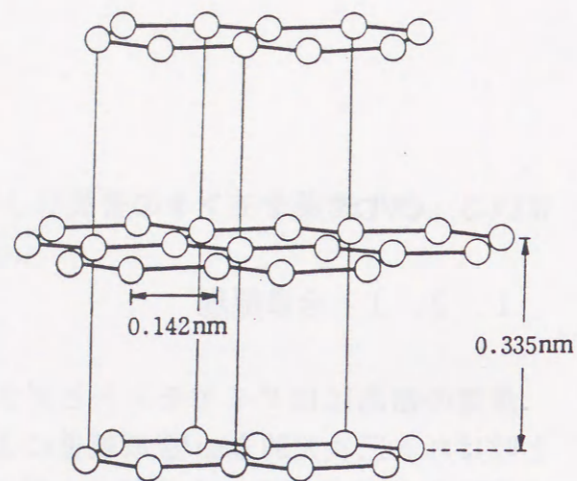
CVD法によるダイヤモンド薄膜の合成法は現在多岐に渡り、それぞれに高速成長、低温合成、大面積合成等の様々な特長を有している。主な方法をあげると熱フィラメントCVD法<sup>(4)</sup>、マイクロ波プラズマCVD法<sup>(5)</sup>、直流プラズマCVD法<sup>(6)</sup>、プラズマジェットCVD法<sup>(7)</sup>、燃焼炎法<sup>(8)</sup>等がある。中でもマイクロ波プラズマCVD法と熱フィラメントCVD法が一般的である。

熱フィラメントCVD法は、初めて連続的にダイヤモンドの気相成長が可能である方法として1982年に無機材質研究所の松本らにより報告された。実験装置の概略図を図1.2.1.4に示す。この手法によるダイヤモンドの合成領域は、反応ガス圧力数~数十Pa、基板温度800~1000°Cである。

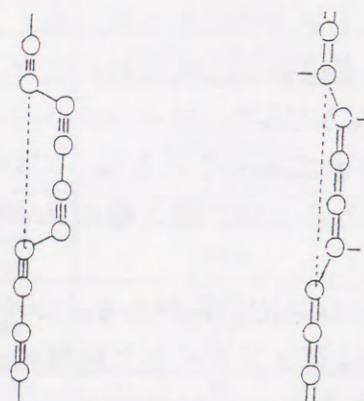




(a) ダイヤモンド  $C_{3\infty}$

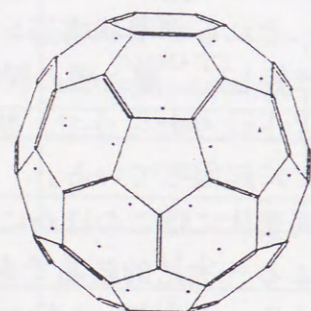


(b) グラファイト  $C_{2\infty}$



(c) カルビン (Polyne型)

(d) カルビン (Cumulene型)



(e) フラーレン  $C_{60}$

図1.2.1.1 炭素同素体の結晶構造

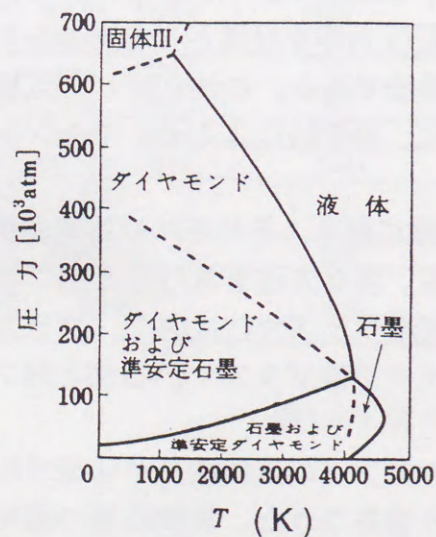


図1.2.1.2 炭素のP-T相平衡図

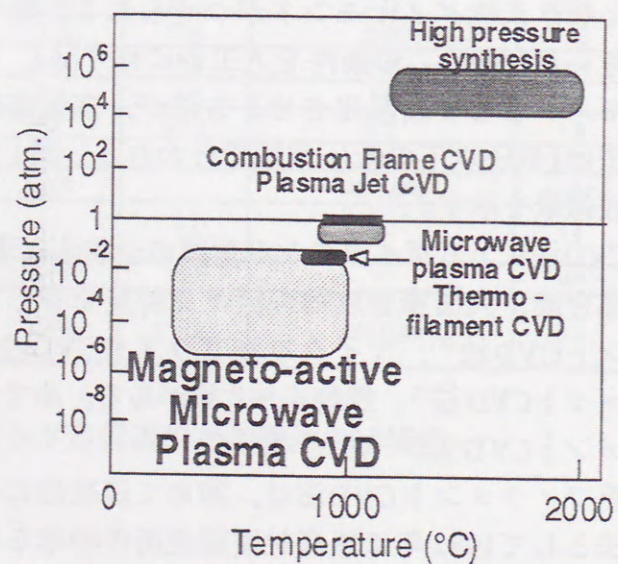


図1.2.1.3 各手法によるダイヤモンド合成領域

2000°C以上に加熱されたタンゲステンフィラメントによってメタン等の炭化水素と水素の混合ガスが熱分解され、 $CH_3\cdot$ 、 $CH_2\cdot$ 、 $CH\cdot$ 等種々のラジカルが生成される。これらが基板表面に到達し、 $sp^3$ 混成軌道による結合を形成するとともに水素原子の引き抜き反応を経てダイヤモンドとなるとされている。

このとき、同時にグラファイトや非晶質炭素などの非ダイヤモンド成分が同時に析出するが、ガス中に存在する原子状水素によってこれらの $sp^2$ 混成軌道による結合を選択的に除去することにより、ダイヤモンドのみが成長すると考えられている。

しかし、この方法では熱フィラメントを構成する物質が不純物としてダイヤモンド薄膜中に混入することが問題視されている。

マイクロ波プラズマCVD法は、同じく1982年に松本らにより報告されており、図1.2.1.5に示されるような装置を使用し2.45GHzのマイクロ波を用いて、ガス圧数十Torr、基板温度800~1000°Cの条件下でダイヤモンドを析出させる方法である。この方法は原料ガスの分解にマイクロ波を使うだけで原理的には熱フィラメントCVD法と同じであるが、不純物の混入はほとんどなく、再現性が良いために現在最も多く用いられている。

しかし、前出のダイヤモンド気相合成法は基板温度がいずれも800°C以上と高く、基材が限られ、工業的な応用の制限となる。また成膜領域がいずれも数 $cm^2$ 程度と小さいことも問題である。これらの難点を克服するために我々は、有磁場マイクロ波プラズマCVD法を開発し、従来方法よりも低圧(0.1Torr)、低温(200~600°C)の領域で広範囲(30 $cm^2$ 以上)の基板上へのダイヤモンド成膜に成功した<sup>(9-13)</sup>。この方法の装置の特長を第4章で詳しく述べる。

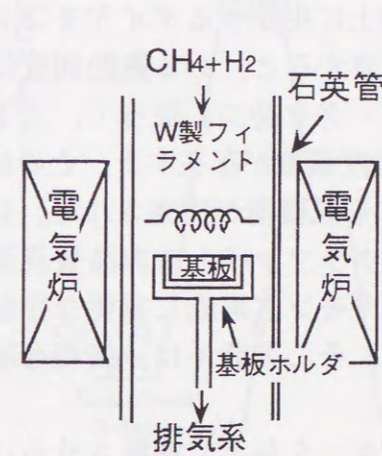


図1.2.1.4 熱フィラメントCVD法によるダイヤモンド合成装置

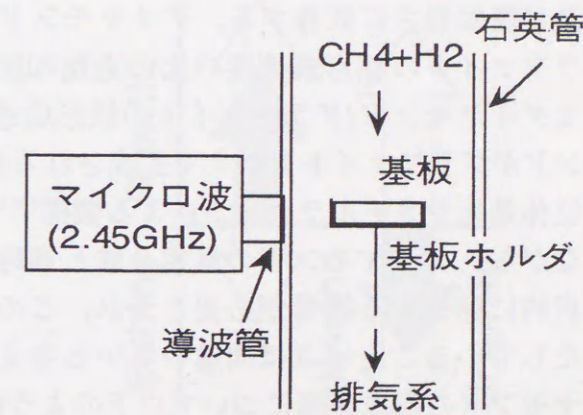


図1.2.1.5 マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド合成装置



### 1. 2. 2 形成機構

気相合成法によるダイヤモンド合成の研究に伴って、その形成機構についての研究も種々の方法によってなされており、様々な機構が提案されている。Derjaguinら<sup>(14)</sup>は、熱力学、速度論及び同位体効果の面から形成機構について考え以下のような形成モデルを提案した<sup>(15)</sup>。

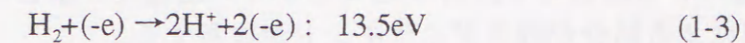
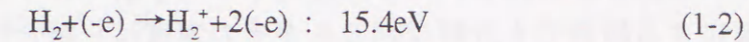
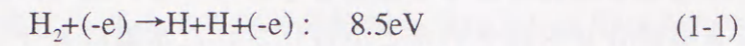
CVDダイヤモンドの合成領域は、炭素のP-T平衡相図において準安定領域にある。一般に固相の炭素には、そのとりうる3種類の結合軌道によって決定されるダイヤモンド ( $sp^3$ )、グラファイト ( $sp^2$ )、カルビン ( $sp$ ) の3つの状態がある。CVDダイヤモンドの合成領域では、グラファイトの状態が安定であり、通常、ダイヤモンドの合成時には非ダイヤモンド成分も同時に生成される。しかしながら核形成の理論によれば、結晶核がnmのサイズであると、表面エネルギーの寄与は相の安定に逆の効果をもたらすため、同数の原子からなるダイヤモンドとグラファイトの核ではダイヤモンドの核の方が安定である。結晶の安定成長が起こるには、核がある臨界の大きさを越えることが必要である。

一方、熱力学的観点からは、ダイヤモンド表面上にある炭化水素（気体炭素）の平衡蒸気圧は、グラファイト表面上にある炭化水素（気体炭素）の平衡蒸気圧の2倍であるため、ダイヤモンド表面上よりもグラファイト表面上の方が容易に過飽和に達する。故に同一基板上においてダイヤモンドとグラファイトの両方が生成するが、一度グラファイトが基板をおおってしまうとダイヤモンドの生成は抑止される。

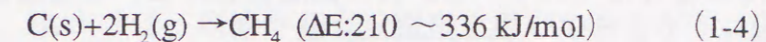
また、速度論的観点から言えば、核発生密度は、温度、過飽和度、基板の表面構造及び表面粗さに依存する。ダイヤモンド基板(111)面上に生成するダイヤモンドとグラファイトの核形成速度の比の過飽和度依存性を計算すると、ある過飽和度においてダイヤモンド/グラファイトの核形成速度の比はピークを持つ。従って、ダイヤモンドがグラファイトを抑えて生成される適当な過飽和度領域が存在する。その後、同位体効果やメチルラジカルによる機構<sup>(16-18)</sup>など多数の形成機構が提案された。しかしながら、ダイヤモンドの気相合成と同時に析出するグラファイトや非晶質炭素を選択的に除去する機構が必要とされ、この機構がダイヤモンド形成に重要な役割を果たしていることはほぼ間違いないと考えられている。そこで我々は、気相合成ダイヤモンドの形成機構について以下のように考える。

プラズマ、熱などによって、反応ガスに活性エネルギーを与えて解離させることにより、種々の励起種ができる<sup>(19)</sup>。その中の一つである単原子炭素が下地に到達して堆積していく。その時炭素原子はダイヤモンド ( $sp^3$ ) とグラファイト ( $sp^2$ ) の二

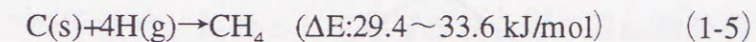
通りの結合をとると考えられる(図1.2.2.1)。CVDプロセスにおいては、キャリアガスの水素がプラズマ、熱などによって解離される。水素分子の解離に必要な電子のエネルギーは次式の通りで、原子状の水素が大量に生成されることがわかる。



原子状水素は水素分子に比べて一桁低いエネルギーで、 $10^4$ 倍以上の反応速度で固体炭素と反応することが次式からわかる。



( $10^{-1} \sim 10^{-2} \mu\text{g/cm}^2\text{h} : 1000^\circ\text{C}$ )



( $1\text{mg/cm}^2\text{h} : 800^\circ\text{C}$ )

原子状水素は、 $sp^2$ 混成軌道による結合をとるグラファイトや非晶質炭素の分解には有効であるが、安定性の良い $sp^3$ 混成軌道による結合をとるダイヤモンドを分解できるほどの活性励起状態となっている原子状水素は少ないため、分解速度は非常に遅い。その結果、ダイヤモンドの合成の時にプラズマ中に生成される原子状水素が、ダイヤモンドと同時に析出するグラファイトを

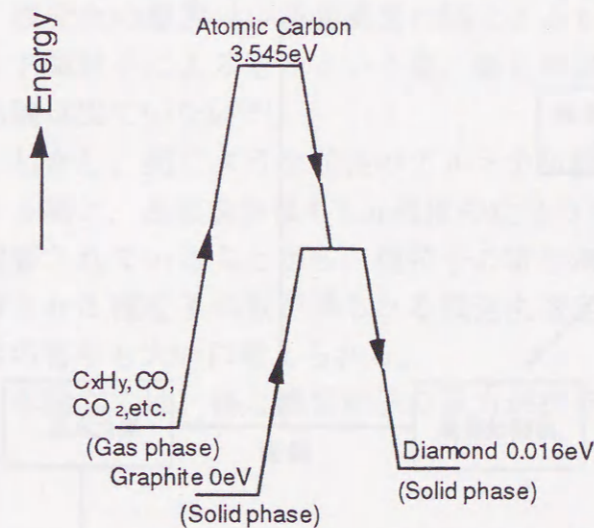


図1.2.2.1 CVDによるダイヤモンド合成のエネルギーダイアグラム

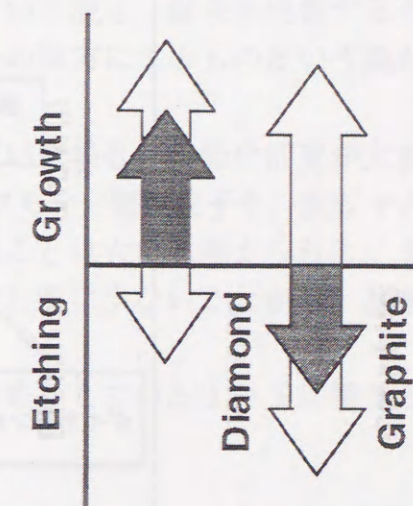


図1.2.2.2 CVDにおける生成物の成長消滅反応速度比のモデル



ダイヤモンドより速く除去することにより、その析出を抑制し、結果的にダイヤモンドのみを堆積させる<sup>(20)</sup>。そのモデルを図1.2.2.2に示し、以上をまとめて気相合成ダイヤモンドの合成プロセスを図1.2.2.3に示す。

ダイヤモンドの選択的析出に関しては次のような機構も考えられる。即ち、成長の過程で炭素の $sp^2$ 混成軌道による結合が形成されると活性化された水素によりその結合は開かれる。 $sp^3$ 混成軌道による結合でも分解は起こるがその速度は $\pi$ 結合に比べ遅い、その結果 $sp^3$ 混成軌道による結合が残りダイヤモンドが成長する。

近年は $CO$ 、 $CO_2$ やアルコール等の含酸素ガスを原料ガスとしたり、水や酸素そのものを添加する場合が多い。これは、気相中に酸素が存在した方が結晶性が良くなる傾向がみられるため、ダイヤモンドの選択的析出、あるいは、原料ガスの分解に酸素が大きく寄与しているためと考えられている。特に低温合成においては酸素の存在は不可欠とされておりこれは温度の低下に伴い基板表面で原子状水素による非ダイヤモンド成分のエッチング能力が低下するためと考えられている。

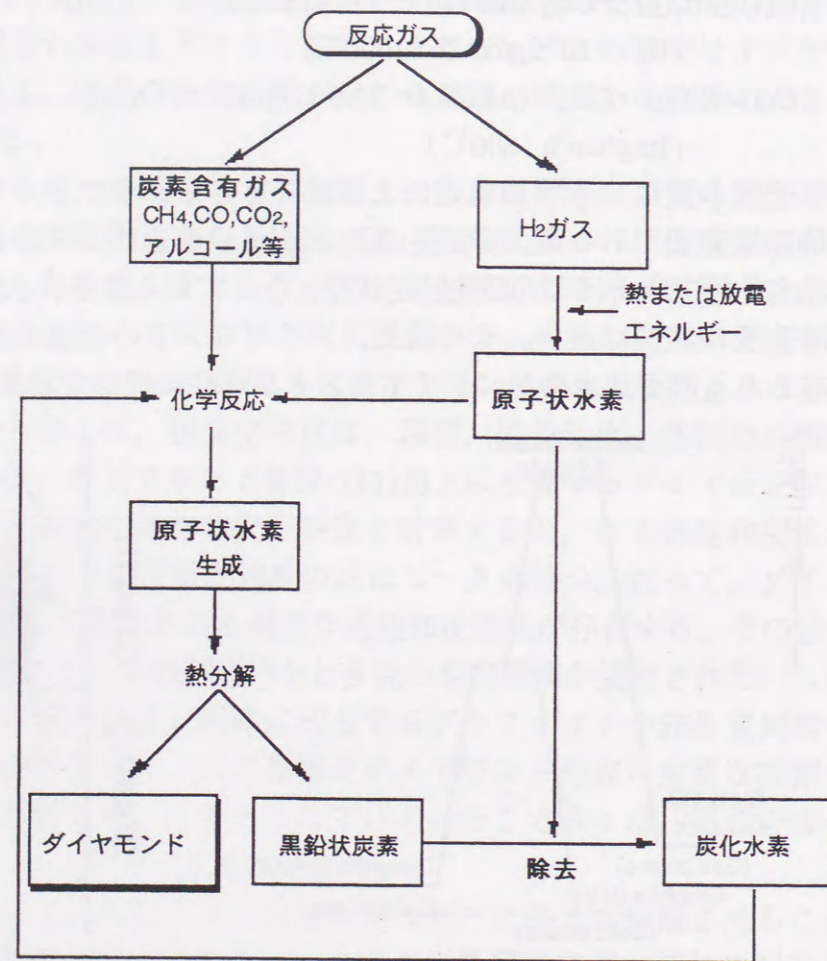


図1.2.2.3 気相合成におけるダイヤモンド生成の模式図

### 1. 2. 3 ダイヤモンドの核発生に関する研究

ダイヤモンドの気相合成において、核発生機構に関する研究は多くなされているが、いまだに解明されていない点が多い。

現在、ダイヤモンドの気相合成において用いられている核発生促進手法は次のようなものがある。

#### i 傷つけ法

この手法は最も広く用いられている核発生促進法である。

基板(多くはSi基板)を粒径100nm~100 $\mu$ m程度のダイヤモンド砥粒により、傷付ける。傷つけは、研磨や超音波振動を用いておこなう。傷つけ後は、ダイヤモンド砥粒を除去する。

この手法は、装置として超音波洗浄器や回転研磨機を要するのみであり、極めて簡便な手法である。

得られる気相合成ダイヤモンドの核発生密度は、 $10^8 \sim 10^9 \text{cm}^{-2}$ 程度である。また、得られたダイヤモンド薄膜の基板への密着性も良好である。

しかし、コーティング材料や、自立膜の形成のためには、核発生密度が不足している。また、基板表面の格子構造を破壊するために、基板表面の結晶構造を反映した高配向膜の合成は不可能である。また、再現性もとりわけ良好とはいえない。

核発生の原因は、基板表面の傷によるものという説と、除去後残留するダイヤモンド微粒子によるものという説、傷と残留粒子の双方によるものという説があり、結論は出ていない<sup>(21)</sup>。

しかし、同じような粒径のアルミナ砥粒を用いた場合、核発生密度が大幅に低下する事と、基板洗浄後も5nm程度の粒径のダイヤモンド超微粒子や、微粒子の残留が観察されていることから、種粒子の寄与があることは大いに考えられる。また、観察される種粒子の数が得られる核発生密度に対し遙に少ないことから、基板表面の傷の寄与も大いに考えられる。

本論文では、傷と残留粒子の双方が核発生に寄与しているという立場をとっている。



## ii バイアス法

この手法は、電通大の湯郷らにより提唱<sup>(22)</sup>されたもので、最近広く研究されている手法であり、高配向ダイヤモンド薄膜を合成する際に用いられる。

この手法は、マイクロ波CVD法において、水素ガスを含まないか僅かに含む高濃度のメタン雰囲気中でプラズマを発生させ、基板に負バイアスをかけることにより、メチルイオン等により基板(Siや $\beta$ -SiC)を炭化することによって核発生を行う(図1.3.1.1)。

得られる気相合成ダイヤモンドの核発生密度は、 $10^9 \sim 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 程度である。また、基板表面の格子構造を破壊しないために、基板の表面構造を反映した構造のダイヤモンドを合成することが可能である。実際に高配向ダイヤモンドの合成がStonerやGlassらによって報告されて以来<sup>(23)(24)(25)</sup>、広く研究されている。

この手法も特別な装置を必要としないが、適用できる気相合成手法が現在のところマイクロ波CVD法に限られている。また、核発生プロセスが傷つけ法以上に未解明であり、再現性に若干問題がある。

核発生の原因は、炭化処理の際に微量生じるダイヤモンドによるものという説や、ダイヤモンド状物質によるもの、炭化処理により基板表面に生じるSiCの格子状パターンによるものなど、様々なものが考えられている。

なお、現在有磁場マイクロ波CVD法への適用が本研究室のグループにより研究されており、見るべき成果を得ている。<sup>(26)</sup>

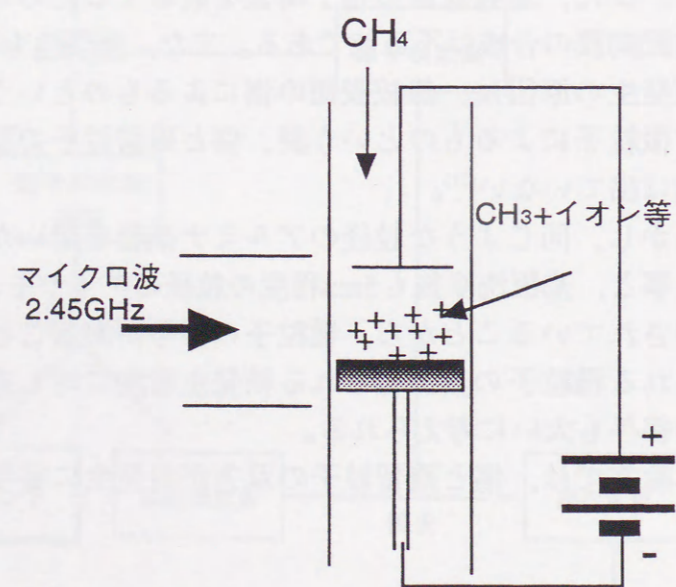


図1.2.3.1 バイアス核発生法

## iii 種付け法

この手法は、傷つけ法と並んで古くから研究されているが、これまであまり用いられてきていない。

この手法は、ダイヤモンド種結晶を基板表面に付着させ、その種結晶の上に気相合成ダイヤモンドを成長させるというものである。したがって、核発生原理は、ダイヤモンド種結晶上へのホモエピタキシャル成長と極めて明確である。

しかし、これまでの研究では、十分に小さなダイヤモンド種粒子が得られず、使用するダイヤモンド種結晶の含有不純物の問題も解決されず、均一な種付け法も開発されていない。

これらの問題点を解決した暁には、極めて簡便で、高い成長粒子密度(核発生密度)、高い再現性を誇る手法となり、傷つけ法を駆逐しうる。また、基板表面の格子構造を破壊しないので、高配向薄膜の合成の可能性もある。



### 1. 3 本研究の目的

#### 1. 3. 1 高再現性、高密度核発生の必要性

これまで述べてきたようにダイヤモンドは工業材料として高い潜在能力を有し、様々な応用が期待できる。特に薄膜としてのダイヤモンドは電子デバイス、各種基材へのコーティングなどの用途が考えられている。シリコン上への合成はCVDダイヤモンド研究の当初から盛んに研究されており、比較的容易に密着性良く合成することが可能である。

しかし、現状で再現性良く得られている核発生密度は、 $10^9\text{cm}^{-2}$ 程度であり、コーティング材などの応用には不足している。

また、核発生の再現性や制御性の点でも傷つけ法、バイアス法共に問題が多い。また、これまで試みられてきた種付法は、前述の2つの手法にくらべ研究分野への利用すら断念されている。

さらに既存の手法では、ダイヤモンドの気相合成において、核発生段階、成長初期段階に要する時間が非常に長い。マイクロ波CVD法や、有磁場マイクロ波CVD法では、ダイヤモンドが連続膜になるまでに数時間を要し、大量のエネルギーと原料ガスを消費する。この事は、他のダイヤモンド気相合成法においても同様である。

既存の手法は、配向性の高い膜の合成などの試みはなされているが、工業化に必要な不可欠な制御性、再現性、高密度核発生、簡便化などの試みはなされておらず、この方面での飛躍的な発展も現在のところ見込まれていない。

したがって、上記の問題点を解決しうる核発生法を開発することは、新たなダイヤモンド気相合成手法の開発や、反応機構の解明、結晶性の向上などと同様に重要である。

#### 1. 3. 2 本研究の目的

本研究は、前節で述べたように、産業への応用に耐えうる核発生法を開発する事を目的としている。とりわけ、高い核発生密度を高い再現性でしかも簡便に達成することを主目的とする。

そのため手法としては、可能な限り巧妙なものは採用しないこととした。

近年ロシアにおいて開発、生産されている粒径5nmの超微粒ダイヤモンドが日本に

輸入されるようになり、既存の輸入経路だけでなく、大手総合商社も参入しその市場の可能性を調査中である。

この超微粒ダイヤモンドは、僅か80~100個の原子から構成される粒子であり、新素材として、様々な分野への応用が期待されている。本研究では、この超微粒ダイヤモンドをダイヤモンド気相合成の核発生促進処理に応用する事を試みた。

しかし、超微粒ダイヤモンドは、その製法が明らかにされておらず、供給されているものは大量の不純物を含んでおり、100nm~1 $\mu\text{m}$ 程度の二次粒子を形成しているために応用範囲が限られている。この物質を新素材として様々な分野で活用するためにも、ダイヤモンド気相合成の核発生促進処理に用いるためにも、不純物を除去するとともに凝集を解除し、純粋な単一粒子を得る必要があるにもかかわらず、この点の研究は殆どなされていない。

したがって、本研究では工業化が可能な手法を開発することを目標として、超微粒ダイヤモンドを精製し、純粋で良好に分散したものを得ることと、精製後のダイヤモンドをその性質を損なうことなく可能な限り簡便に取り扱う方法を開発することとした。



参考文献

- (1) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf Jr. : *Nature*, **176** (1955) 51.
- (2) B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lykuanovich, B. V. Spitsyen, V. A. Ryanov and A. V. Lavrentyev : *J. Cryst. Growth*, **2** (1968) 380.
- (3) W. G. Eversole : U. S. Patent, 3030188 (1958)
- (4) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) L183.
- (5) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka : *J. Cryst. Growth*, **62** (1983) 642.
- (6) K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka : *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987) 728
- (7) 松本, 人造ダイヤモンド技術ハンドブック, 瀬高, 難波, 松永, 若槻編, (サイエンスフォーラム, 1989) p.207.
- (8) 広瀬, 天沼, 電子材料, **28** (1989) 45.
- (9) J. Wei, H. Kawarada, J. Suzuki and A. Hiraki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L1483
- (10) J. Wei, H. Kawarada, J. Suzuki and A. Hiraki : *J. Cryst. Growth*, **99** (1990) 1201.
- (11) T. Yara, M. Yuasa, J. S. Ma, J. Suzuki, S. Okada and A. Hiraki : *Applied Surface Science*, **60/61** (1992) 308
- (12) T. Yara, M. Yuasa, M. Shimizu, H. Makita, A. Hatta, J. Suzuki, T. Ito and A. Hiraki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 4404
- (13) T. Yara, H. Makita, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) L312
- (14) B. V. Derjaguin and D. V. Fedoseev, *Growth of Diamond and Graphite from Gas Phase*, Nauka, Moscow, (1977) (in Russian).
- (15) A. R. Badzian and R. C. DeVries, *Mat. Res. Bull.*, **23** (1988) 385.
- (16) 佐藤, *NEW DIAMOND*, **3** (1987) 8.
- (17) 広瀬, 表面, **25** (1987) 734.
- (18) 津田, 人造ダイヤモンド技術ハンドブック, 瀬高, 難波, 松永, 若槻編, (サイエンスフォーラム, 1989) p.147.
- (19) 麻蒔, 薄膜作製の基礎, (日刊工業新聞, 1986) .
- (20) B. V. Spitsyn and L. L. Bouilov, *Diamond and Diamond-Like Materials Synthesis*, MRS Ext. Abst., (1988) 3.
- (21) S. Yugo, T. Kimura and T. Muto : *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 1036
- (22) E. Morinari, R. Polini and M. Tomellini : *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 1287
- (23) B. R. Stoner, G. H. M. Ma, S. D. Wolter and J. T. Glass : *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 11067
- (24) R. Kohl, C. Wild, N. Herrs, P. Koidl, B. R. Stoner and J. T. Glass : *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 1792
- (25) B. R. Stoner, G. H. Ma, S. D. Wolter, W. Zhu, Y. -C. Wang, R. F. Davis and J. T. Glass : *Diam. Relat. Mat.*, **2** (1993) 142
- (26) 全, 鈴木, 門田, 牧田, 元, 八田, 伊藤, 平木, 李 : 1995 第56回 応用物理学会 学術講演会 講演予稿集など



## 第2章 超微粒ダイヤモンドの性質と精製

### 2. 1 緒言

#### 2. 1. 1 微粒ダイヤモンド

これまでに、ダイヤモンド気相合成における基板前処理として、粒径 $10\mu\text{m}$ から $0.1/8\mu\text{m}$ クラスの間の高圧合成ダイヤモンドを用いた種付け処理法に関する研究がなされてきた。しかしながら、これらの試みでは、種粒子の粒径のばらつきや、不純物の混入、十分に小さな粒径のダイヤモンドが手に入らないなどの理由により、見るべき結果が得られていない。

現在、研磨材やその他の用途のために微細なダイヤモンド粒子が市販されており、粒径分布 $0.1/8\mu\text{m}$ の微粉末が最小粒径の高圧合成ダイヤモンドとして供給されている。このような微小粒径のダイヤモンドは、潤滑剤、表面改質剤、研磨剤等の用途に用いられている。これらの微粒子は、通常、支持材上に単粒子単位で分散させて均一な分布を得るために、適当な溶媒を用いて湿式で混合や塗布の操作を行うことが多い。

ダイヤモンド微粒子の粒径選択には、水簸（すいひ）という手法が一般に用いられており、この工程の善し悪しによってダイヤモンド砥粒の品質や収率が大きく左右される。

水簸とは、様々な粒径や水への分散特性をもった粒子の混合物を水へ分散させ、その沈降速度の差により分離させる手法である。水簸の原理についての詳しい説明は後に述べる。

しかしながら水簸では、高圧合成ダイヤモンドの精製処理において用いられる酸処理で除去しにくい、破碎装置からのCr等の汚染物質や、破碎面から脱落した未反応の原料グラファイトは濃縮する傾向にあり、濾別や遠心分離により捕集された最小粒径のダイヤモンドに多く混入することになる。事実、一般にゼロクラスと呼ばれる、アンダーサイズを除去していない品種の微粒ダイヤモンドは、灰色～黒灰色をしている。

このため、高圧合成ダイヤモンドや、天然ダイヤモンドでは、実用化している最小粒径は $0.1/8\mu\text{m}$ にとどまっており、ダイヤモンドの気相合成において種付け処理に用いるには、最小粒径、粒径分布の幅、不純物などの点で満足できるものが得られていない。また、微粒ダイヤモンド製造の面でも、水簸の上澄みに大量の微粒ダイ

ヤモンドが不純物とともに残るといった問題がある。

#### 2. 1. 2 超微粒ダイヤモンド

近年、ロシアにおいて、火薬などの衝撃圧力を用いた超微粒ダイヤモンドが開発され、工業的に供給されている<sup>(14)</sup>。このような衝撃圧力を用いて瞬間的にダイヤモンドを合成する手法は、国内でも爆轟法などと紹介され、一時、鉍山会社などで実用化を目指して研究された<sup>(5)(6)</sup>が、現在ではロシアと米国デュポン社のみが工業化している。

デュポン社が製品化しているものは、単一粒径が最小 $38\text{nm}$ のダイヤモンドが凝集したものである。

一方、ロシアから輸入されているものは、単一粒径が $5\text{nm}$ のダイヤモンドの凝集体である。図2.1.2.1に超微粒ダイヤモンドの製法の予想図を示す。製造法についての詳細は、原料を含めて明らかにされていない。このために、単一粒子の粒径が揃っており、しかも工業的に入手できる物質としては、最も微小であり、様々な先端科学技術領域への応用(表2.1.2.1)が期待されているにもかかわらず、その性質がよく判らず、研磨材や、表面改質材、潤滑材といった機械分野への応用に僅かに用いられているに止まっている。

本章では、この超微粒ダイヤモンドの物性と本研究において開発した精

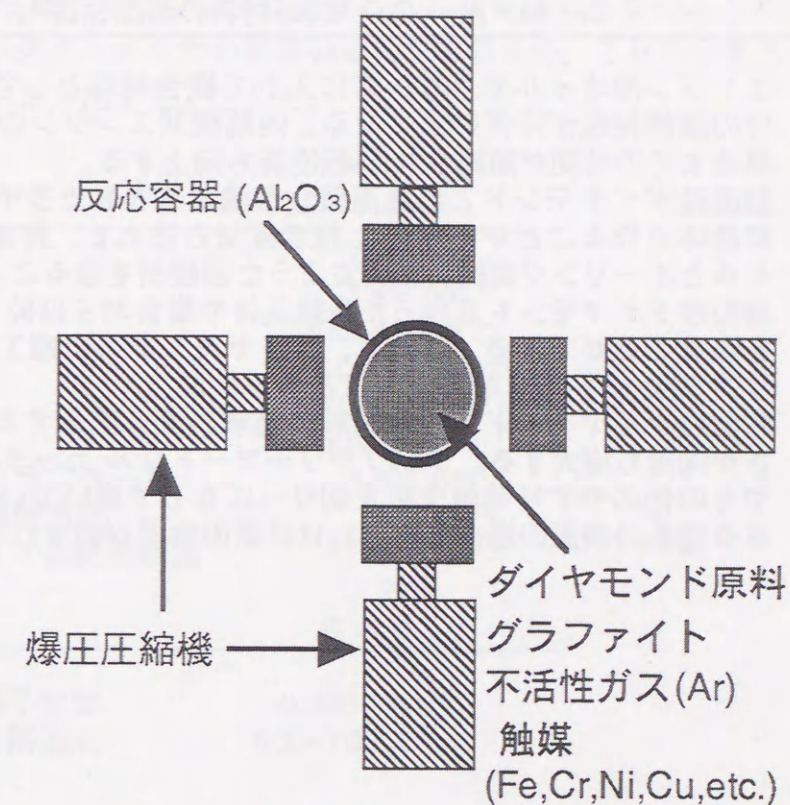


図2.1.2.1 超微粒ダイヤモンド合成装置の予想図



製法と精製後の性質について述べる。また、本研究の従来のダイヤモンド微粒子製造への波及効果についても述べる。

表2.1.2.1 超微粒ダイヤモンドに期待される応用分野

応用分野	具体例
光学材料	・ ・ ・ X線光学窓, レーザ光に対するオプティカル・シールド
研磨材	・ ・ ・ 天然ダイヤモンドの洗浄, 宇宙産業, 電子産業, マイクロ・エレクトロニクス産業, 化学産業, オプティカル産業, レーザー技術,
新材料	・ ・ ・ 各種素材(セラミックス, ゴム, プラスチック等)の組成物質 ポリアミド製ボール・ベアリング, ポリプロピレン系の各種素材, エンジン・オイル <sup>*1</sup> , 合成潤滑油, ボーリング機のクラウン <sup>2</sup> , カッター, 構造材, 光ファイバー・リトランスミッター, 研磨, 切削工具 <sup>3</sup> , ヴィデオ・オーディオ, 振動膜, 半導体デバイス, Cr・Ni・Ag・Cu・Co等材料の表面保護 <sup>4</sup> 。

- \*1 エンジン用オイルやグリースに入れて複合材料として使うと機械のこすれる部分の摩擦特性が非常によくなる。内熱機関エンジンのならし運転の後, 通常転に移るまでの時間が短縮され, 回転性能も向上する。
- \*2 超微粒ダイヤモンドと高温高圧合製法で作られたダイヤモンドと混ぜ合わせ多結晶を作ることができるし, 複合素材も造れる。超微粒ダイヤモンドを含浸させるとボーリング機械に使えるような超硬材を造ることができる。
- \*3 超微粒ダイヤモンドで作った多結晶や複合材を破碎して粒径50~60 $\mu$ mの砥粒を造ることができる。これは, ダイヤモンドの研磨工具としてグランド, ボーリング, カット, 磨き等に使うことができる。
- \*4 超微粒ダイヤモンドを複合材料の電解表面に適用すると工具や機械部品の強固さが何倍も増大する。タップやリーマドリル, カッター, 歯つきドリル, 針やすりやその他のやすり等歯や目を切りっぱなしで磨いていない様な, 多数の切り目のある道具の表面の場合とはとりわけ最高の効果が得られる。

## 2. 2 超微粒ダイヤモンドの性質

### 2. 2. 1 超微粒ダイヤモンドの基本的な性質

爆轟法により合成された超微粒ダイヤモンドは, 水や有機溶媒に分散したものが, 粉末で供給されているが, 本研究では, 粉末のものを利用した。この粉末の性質を表2.2.1.1に示す。

表2.2.1.1に示したように, 超微粒ダイヤモンドは, 多数の微小粒子が強く凝集しているのが特徴であり, 事実「クラスターダイヤ」という名が付けられている。クラスターダイヤは, 凝集により, 潤滑材や研磨材, 表面改質材としては高い性能を示しており, これらの分野では実用化されつつある。

しかし, 超微粒粒子を利用するという観点からみると, 凝集のために, 超微粉末としての特徴が大きく損なわれている。このため, 凝集した状態では, 本研究で目的とするダイヤモンド気相合成のための種付け物質としては使用できない。したがって, 本研究では, 先ずクラスターダイヤの凝集の原因をみきわめ, これを分散させ, 単一の超微粒粒子を効率的に取り出すこととした。

表2.2.1 超微粒ダイヤモンドの基本的な性質

1.結晶構造	立方晶
2.格子定数	0.3562 nm * <sup>1</sup>
3.比表面積	300~400 m <sup>2</sup> /g
4.比重	3.0~3.4 g/cm <sup>3</sup>
5.平均粒径	5.0~6.0 nm
6.クラスター径	50~200 nm
7.乾燥させた場合のクラスター径	1000 nm
8.空中に於ける酸化開始温度	350 °C* <sup>2</sup>
9.真空中のグラファイト化開始濃度	900 °C
10.形状	球形
11.吸着活性	きわめて大

- \*1. 天然ダイヤモンドの格子定数 0.3567 nm
- \*2. 天然ダイヤモンドの分解温度 600~700 °C

### 2. 2. 2 フロキュレーションと凝集

一般に凝集と呼ばれる現象は, その結合強度, 形態によりフロキュレーション(Flocculation)と凝集(Aggregation)の2種類に分類される。普通この2つは混同されており, 双方とも凝集という言葉で表されている。しかしながら本研究においては,



この両者は決定的な違いをもつ。よって、ここでこの両者を定義し、これ以後明確に使い分けてゆくこととする。

フロキュレーションとは、「比較的弱い機械的な力や、固体と溶媒の界面に作用する物理的な力で壊れてしまうような粒子の集合体の形成」を意味する。これには、静電力や、表面張力等が関与している。

これに対し凝集とは、「強い機械的な力でないと壊れないような強い接着力で結合した粒子の集合体の形成」を意味する。これには、化学結合などのような強い結合が主に関与している。

一般には、フロキュレーションは集合体と元の粒子との間が可逆的なものに対し、凝集では不可逆的であるといえる。

クラスターダイヤとして供給されている超微粒ダイヤは、非常に強く粒子同士が結合しており、強い超音波や、水素プラズマ、強酸、有機溶媒、大きな極性を持つ溶媒等を用いてもクラスターを分解することができない。実際、研磨材や潤滑材として応用される大きな理由の一つが、クラスターが壊れにくく、その寿命が非常に長いことである。

従って、クラスターダイヤは、ダイヤモンド超微粒子が強い接着力により凝集しているものと考えられる。

この事より、凝集の原因として何らかの接着物質の存在を予想し、その特定をおこなった。

### 2. 2. 3 凝集原因不純物の同定

超微粒ダイヤは、その製造法ゆえに多くの種類の不純物を含む可能性がある。一例として、表2.2.3.1にロシアの製造所の一つが公表している不純物のICPによる定量分析測定値を示す。ロシアには、超微粒ダイヤモンドの製造元が複数存在しており、それぞれで製法や精製法が異なるといわれている。従って、それぞれの製造所で不純物組成が大きく異なることが予想され、実際カタログデータは大きく異なっている。そのため、本研究では、様々な分析手法を用いて不純物の定性分析をおこなった。その分析手法を表2.2.3.2にまとめた。また、それらの結果を表2.2.3.3にまとめた。

なお、不純物の定量分析には、大量の超微粒ダイヤを消費する必要があるが、凝集原因物質の特定のためには定性分析で十分であることから、本研究では定量分析をおこなっていない。

表2.2.3.1,表2.2.3.3から、超微粒ダイヤに含まれる不純物の主なものは、グラファイト、アモルファスカーボン、不飽和炭化水素化合物等の炭素系不純物と、珪酸塩、

Fe,Cu,Cr,Alなどの金属、アルミナなどが挙げられる。これらのなかで、グラファイト、アモルファスカーボンや珪酸塩がダイヤモンド超微粒子を結合させ、凝集の原因になっているものと考えられる。また、Fe,Cu,Cr,Alなどは、疎水コロイド中でイオンとなり、コロイド粒子をフロキュレーションさせることがよく知られている。

表2.2.3.1 超微粒ダイヤモンドに含まれる不純物\*1

不純物元素	混入量(ppm)	
	灰色の製品*2	黒色の製品*3
Cd	0.53	5.9
Pb	3.9	18
Zn	24	4660
Cr	11700	10.3
Ni	3.1	10
Cu	45	12600
Co	<0.5	1.4
Ba	11	1.3
Sb	<0.5	<0.5
Mn	66	45
Ag	0.6	2.8
Bi	<0.5	<0.5

- \*1. 製造所でのICPによる測定値  
燃焼させた灰を酸で溶かして定量分析したもの
- \*2. 炭素成分のうち、80~99%がダイヤモンド
- \*3. 炭素成分のうち、40~60%がダイヤモンド



表2.2.3.2 超微粒ダイヤモンドの不純物同定に用いた分析法

分析法	目的
誘導結合プラズマ発光分光(ICP)* <sup>1</sup>	微量元素分析
赤外吸収分光(IR)	不純物分子の分析* <sup>2</sup>
偏向光学顕微鏡(POM)	不純物結晶の検出
無機定性分析	金属イオンの検出
粉末X線散乱(XRD)	非ダイヤモンド結晶の検出

\*1. 純水に分散したダイヤモンドとダイヤモンドの洗浄に利用した酸の上澄み液を分析

\*2. SiO<sub>2</sub>の検出例を図2.2.3.1に示す

表2.2.3.3 超微粒ダイヤモンドに含まれる不純物 (測定結果) \*<sup>1</sup>

分析法	検出された不純物
誘導結合プラズマ発光分光(ICP)* <sup>1</sup>	Fe, Cu, Cr, Ti, Al, Si, Mg, Ca, Zr, Ni
赤外吸収分光(IR)	SiO <sub>2</sub> , 不飽和炭化水素
偏向光学顕微鏡(POM)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (サファイア, セラミック)
無機定性分析	Fe <sup>3+</sup>
粉末X線散乱(XRD)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

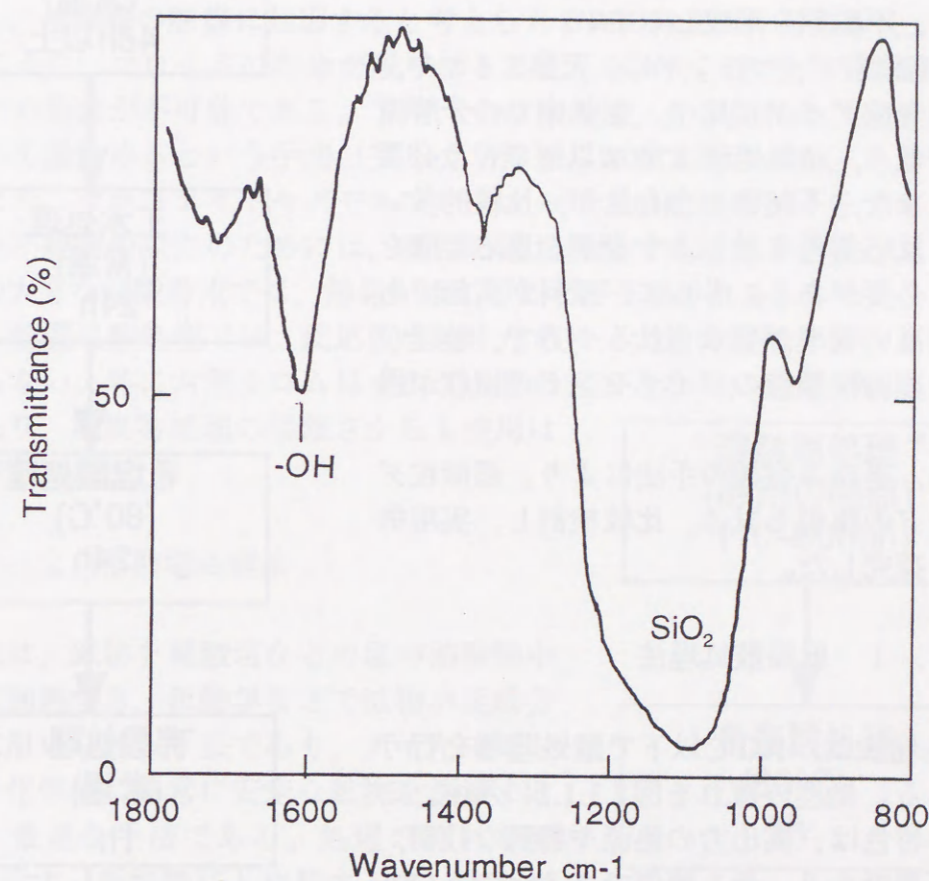
\*1. すべて定性分析

アモルファスカーボンやグラファイトは、未反応のダイヤモンド原料物質や、ダイヤモンド生成反応が不完全な生成物と考えられる。また、アルミナや珪酸塩は、ダイヤモンド生成に用いた反応容器の残骸であり、多くの場合混入はみられないが、ロットによっては大量の混入がみられる場合がある。Fe, Cu, Cr等の遷移金属は、ダイヤモンド合成の際の触媒であると考えられる。ただし、Crに関しては、製造所によっては精製時にクロム硫酸を有機物除去のために用いていると推測され、大量に混入している場合がある(表2.2.3.1)。

これらの不純物は、すべて製造工程に起因するものであり、必ず不純物として存在することが予想される。また、遷移金属については、製造所によって触媒の種類や量が異なるために、ICPによる定量・定性分析により確認しないかぎり、入荷時点では不純物として存在することを前提としたほうが好ましい。

存在が確認されたこれらの不純物は、どれも化学的に不活性であり、その除去が

困難な物質ばかりである。また、超微粒ダイヤは、現在のところ高価であり、入手経路も極めて限られている。従って、次にこの分析結果に基づいて高収率で可能な限り簡便な精製法を開発することとした。



ダイヤモンド粉末をKBrペレットに整形し測定 (Perkin Elmer 983Gを使用)

図2.2.3.1 精製処理前の超微粒ダイヤモンドの赤外吸収スペクトル



### 2. 3 超微粒ダイヤモンドの精製

超微粒ダイヤモンドの精製には、回避できない大きな障害がある。まず第一に、不純物の多くが化学的に不活性なことである。アモルファスカーボン、グラファイト、アルミナ、珪酸塩といった主な凝集原因物質は、化学的に安定であり、除去法に限られている。また、Alは酸処理により、不動態を形成しやすい。

一方、超微粒ダイヤモンドは、天然ダイヤや、高温高压合成ダイヤに比べ、空気中での分解開始温度が低く、精製処理は700K以下で行う必要がある。また、不純物の含有量が、比較的多いために、反応条件を激しくするか、反応時間を長くする必要がある。さらに、原料が高価であるために高い収率が要求される一方で、粒径が小さいために精製後のダイヤモンドの回収が困難である。

この為、異なる複数の手法により、超微粒ダイヤモンドの精製を試み、比較検討し、実用的な手法を探究した。

#### 2. 3. 1 低温酸処理法

この処理法は、100°C以下で酸処理等を行うものである。処理の流れを図2.3.1.1に示す。この処理の特色は、高出力の熱源や特殊な技術、器具が不要であり、最も簡便であるところにある。一般に常温付近で、酸溶解反応は緩やかに進む。そのため、特別な防護措置が不要である。しかし一方で、反応性が十分に高くないために、処理に長時間を要する問題が生じる。本研究では、珪酸塩除去に弗化水素酸（弗酸）をもちい、Fe, Cu等の除去に希塩酸を、有機物の除去にクロム酸混液を、重金属除去に王水を用いるとい

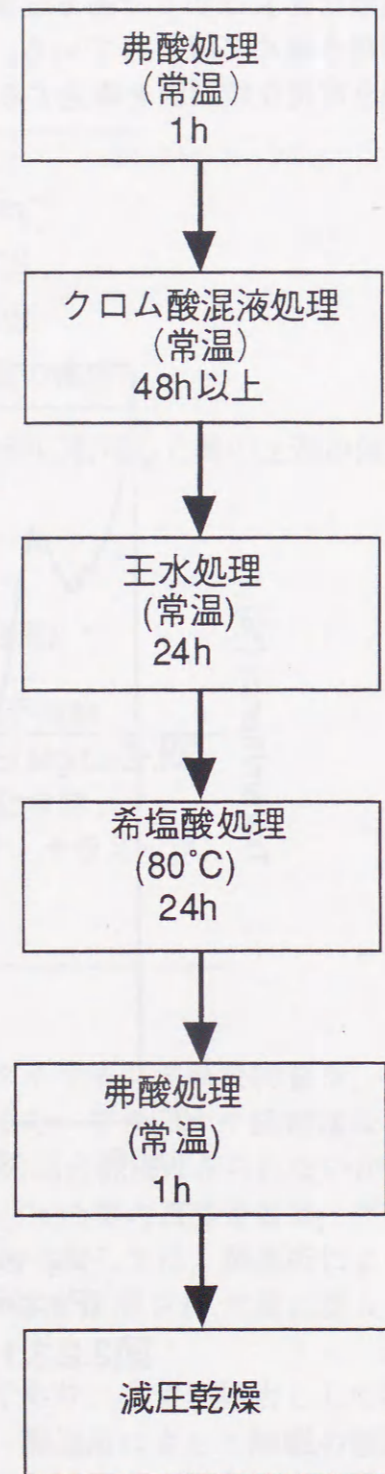


図2.3.1.1 低温酸処理の流れ図

うように、除去すべき物質に応じて使用する酸を使い分けることにより反応性の不足を補った。

低温酸処理により精製した超微粒ダイヤモンドは、依然強く褐色を帯びているが、アセトン中に分散した場合、2~3週間の寿命を持つ疎液コロイドを形成した。また、水に分散した場合は、1週間の寿命を持つ褐色の疎水コロイドを形成した。また、IR分光の結果、珪酸塩は十分に除去されており、無機定性分析では金属イオンはFe<sup>3+</sup>以外検出限界以下であった。また、この処理では、到達収率は90%であり、十分実用に耐えうるものであった。

しかし、生成時の触媒に起因すると考えられるFeの除去は十分でなく、Fe<sup>3+</sup>イオンの効果により、コロイドの寿命が限られることとなった。また、この処理法では、アルミナの除去が不可能である。アルミナの除去は、化学的には、水酸化ナトリウムを用いて煮詰めるという手法（アルカリ溶融）が考えられるが、あまり実用的でない。また、グラファイトやアモルファスカーボンの除去も不十分である。これらの炭素系不純物の除去のためには、高温の過塩素酸で処理する必要があるが、反応表面積の大きな超微粉末では、爆発が生じることが予想される。

また、低温温酸処理では、反応性を増すために、大量の六価クロムと硝酸を用いねばならない。特に六価クロムはかつて公害の元凶となり、使用が制限されているものであり、廃棄物処理の困難さからも使用は回避すべきである。

#### 2. 3. 2 溶融塩処理法

本手法は、鉍物を硫酸塩などの塩の溶融物中で高温に加熱する、鉍物学などで鉍物の組成分析などに用いられる手法であり、ダイヤモンドのような化学的に非常に安定な鉍物を洗浄するうえで、最適な手法である。処理の流れを図2.3.2.1に示す。低温酸法と比較すると、きわめて処理手順が少なく、処理時間が短いことがわかる。これは、溶融塩法では、処理温度が300~1000°Cであるため、反応活性が極めて高いことに起因する。

この処理では、融剤(MHSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; M=Na, K, NH<sub>4</sub>または、XNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; X=K, NH<sub>4</sub>)とダイヤモンドを混合し、磁製るつぼや白金るつ

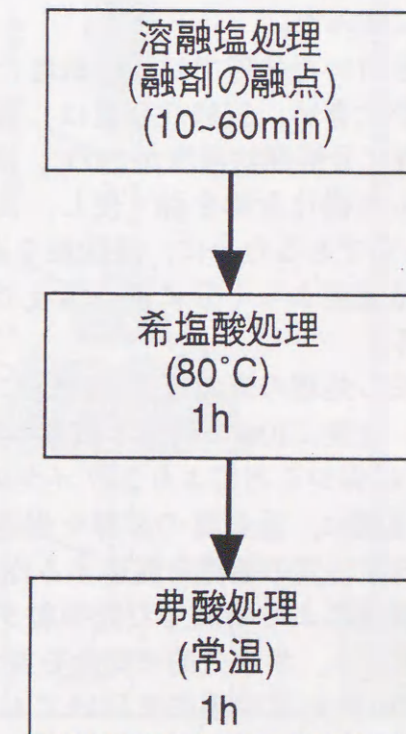


図2.3.2.1 溶融塩処理の流れ図



ほの中で、融剤の融点まで加熱し不純物を融剤と反応させる。超微粒ダイヤモンドの空気中での分解温度は400~500°Cであるため、融点がこれ以下の温度の融剤を使用する必要がある。また、アルミナや重金属の除去が効率的におこなえる融剤を選択する必要がある。

溶融塩法により精製した超微粒ダイヤモンドは、明灰白色であり、水に分散すると半永久的な寿命を持つ灰白色の疎水コロイドを形成した。この疎水コロイドは、金属不純物の混入も検出されず、ダイヤモンド気相合成における種付け処理に、良好な性能を示した。

しかし溶融塩法は、ほぼ完璧にダイヤモンドが精製できる一方で、操作に高度な熟練を要するという難点を持つ。熟練者が処理をおこなった場合、収率は80%を超えるが、本研究では0~30%と極めて低い収率にとどまった。これは、温度管理が難しく、ダイヤモンドが分解してしまうことに起因する。また、元来少量を処理する分析向けの手法であるために、大量に精製する事には適しない。

### 2.3.3 高温酸処理法1

この処理法は、低温酸法の良好な制御性を保ちつつ、溶融塩法に近い反応性を得るために試みた。

融剤を用いた処理では、溶融塩だけでなく、その分解物質である三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)の効果が大きい。三酸化硫黄は、硫酸を熱分解することにより得られる。硫酸は、不揮発性で分解開始温度が290°C、沸点338°Cである。硫酸は、強力な酸化剤であり、常温でも有機化合物を強く侵し、高温では反応活性がきわめて強くなる。また、沸点が338°Cであるために、濃硫酸を還流容器内で加熱すると、超微粒ダイヤモンドの分解開始温度より十分に低い温度で、極めて強力な酸化雰囲気を経験して維持できる。

本手法の処理の流れを図2.3.3.1に、処理装置の概略図を図2.3.3.2に示す。この処理では、硫酸に10%の硝酸と微量の水を加え、ガスバーナーの火力により還流容器内で320°Cに保つことにより、ダイヤモンドの表面から不純物を酸化除去することができる。硝酸は、重金属の溶解を促進する働きが期待される。また、微量の水は、還流容器内で物質の循環を促進する作用がある。

高温酸法により精製した超微粒ダイヤモンドは、灰白色または淡褐色であり、水に分散すると、半永久的な寿命を持つ灰白色の疎水コロイドを形成する。IR分光や、ICPなどの分光学的手法を用いても不純物は殆ど検出されなかった。また、収率は90%と極めて高いものであった。

この手法は、制御が簡単であり、使用する薬品も安価な物である。また、公害の

原因である硝酸の使用量が許容できるほど少ないものである。また、重金属や残留しやすい物質を使用していない点も特筆できる。なお、唯一大量に使用する硫酸も、工業レベルでは再使用が可能である。

高温酸処理は、産業への応用が十分に可能であるため、現在産業化されているゼロクラスの高圧合成ダイヤモンド微粉末の高品質化への応用も試みた。

既述のとおり、ゼロクラスのダイヤモンド微粉末は、水簸のさいに化学的に不活性な不純物が濃縮されている。また、水簸の上澄みは、まだ大量のダイヤモンド微粉末を含むにもかかわらず、精製法がないために廃棄されている。

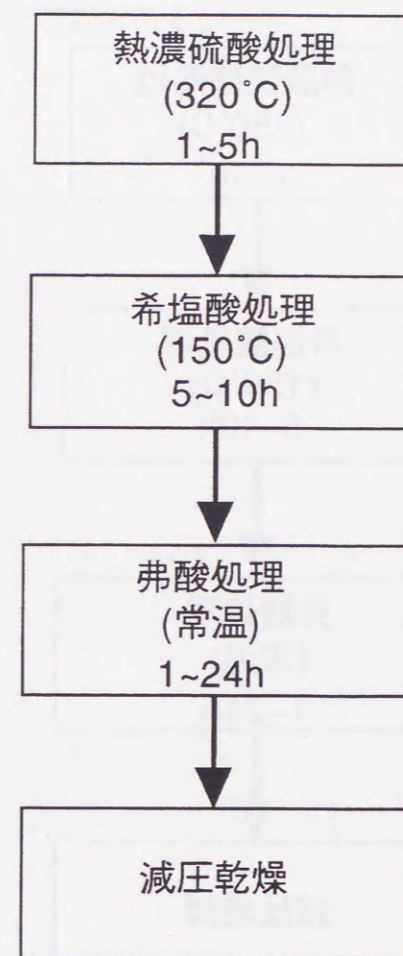


図2.3.3.1 高温酸処理1の流れ図

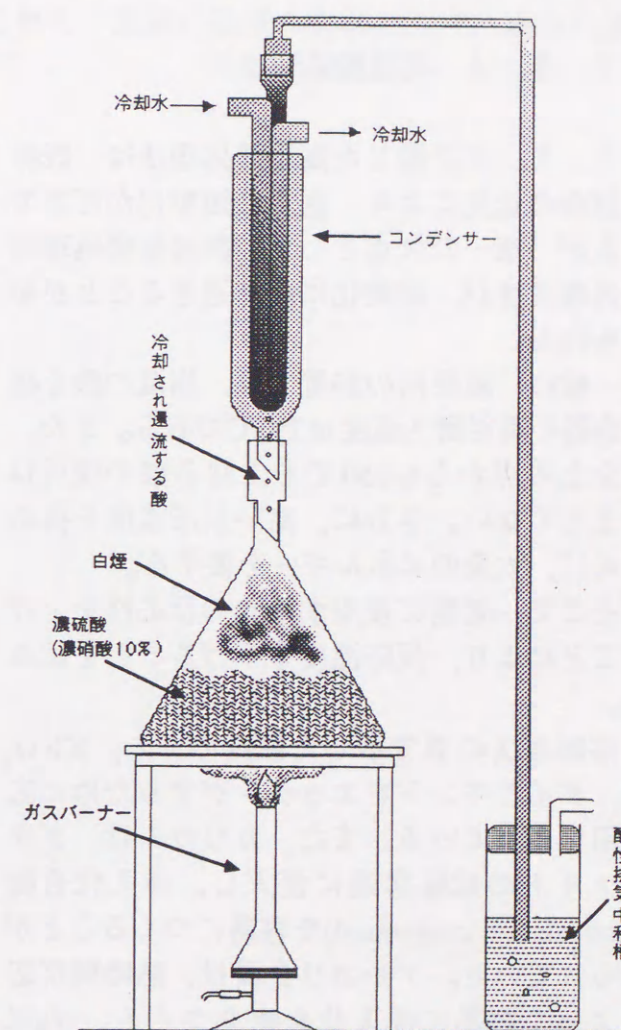


図2.3.3.2 高温酸処理装置図



そこで、0-1/4 $\mu\text{m}$ のダイヤモンド微粉末と、その水簸の上澄みを乾燥して得られたダイヤモンド微粉末を本方法で精製した。その結果、0-1/4 $\mu\text{m}$ クラスのダイヤモンドは、黒灰色のものが白色になり、残留グラファイトが消失した。また、水簸の上澄みからとりだしたダイヤモンドは、黒色のものが明灰白色になり、現在商業化されている0-1/8 $\mu\text{m}$ クラスのダイヤモンドを上回る良好な性質を示した。

本方法は、高温高压合成ダイヤモンド微粉末の精製にも有効であり、ゼロクラスのダイヤモンド微粉末の大幅な品質向上をもたらすだけでなく、これまで回収、精製が不可能であったさらにダイヤモンド微粉末の実用化を可能とし、超微細加工や精密研磨へ大きく貢献するものである。

#### 2.3.4 高温酸処理法2

2.3.3で論じた高温酸処理法は、既存の技術の延長により、直ちに産業化が可能であるが、唯一の欠点として、熱濃硫酸処理時の処理温度が、産業化には高過ぎることが挙げられる。

一般に、産業用の装置では、高温の酸を扱う容器の実用耐久温度は250 $^{\circ}\text{C}$ である。また、安全上の点からも250 $^{\circ}\text{C}$ を上回る酸の使用は好ましくない。さらに、高い反応温度を得るために、大量のエネルギーを要する。

そこで、処理に使用する酸の反応性を上げることにより、反応温度を下げることを試みた。

溶融塩法の項で示した融剤のうち、 $\text{KNO}_3$ は、ダイヤモンドをエッチングするために広く用いられている。また、カリウムは、グラファイトの成層構造に侵入し、挿入化合物(intercalation compound)を容易につくることが知られている。アルカリ金属は、熱時間反応によって容易に挿入化合物をつくる。Naは $\text{C}_{60}\text{Na}$ よりもNaを多く含む化合物を作らず、Liは $\text{C}_6\text{Li}$ をつくる。その他の元素は $\text{C}_6\text{M}$ であ

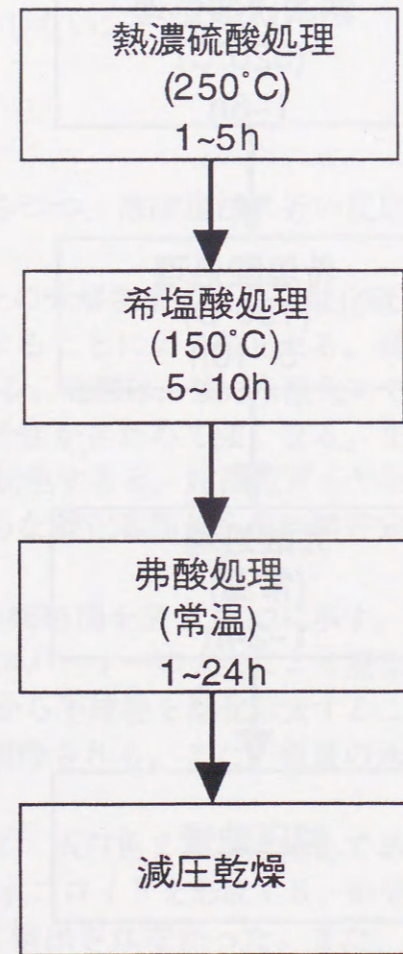


図2.3.4.1 高温酸処理2の流れ図

る。このためKはグラファイトと層間化合物を合成し層間距離を広げ、破壊し易くする際にしばしば用いられている<sup>(8)</sup>。

そこで、熱濃硫酸処理の際に添加する硝酸を、 $\text{NO}_3$ の量が等量になる程度の $\text{KNO}_3$ に置き換え、電熱器により250 $^{\circ}\text{C}$ に保ち処理した。処理の流れを図2.3.4.1に示す。使用した装置は、熱源以外、図2.3.3.2と同一である。

この手法により精製した超微粒ダイヤモンドは、やや色が濃くなるものの、その外の性質は、2.3.3で処理したものと変わりはない。また、高温高压合成ダイヤモンド微粉末の場合、2.3.3の処理に全く遜色がなかった。この差は、超微粒ダイヤと高温高压合成ダイヤ微粉とのあいだの表面積の違いによるものである。

この手法は、産業化への障害は全く無く、既存の装置の改修により、直ちに実用化が可能である。



## 2. 4 精製後の超微粒ダイヤモンドの性質

高温酸処理後の超微粒ダイヤモンドは、不純物の除去、凝集体の破壊、表面のエッチング、表面の酸化などにより、精製前とは大きく異なる性質を示す。それらを、表2.4.1に示す。

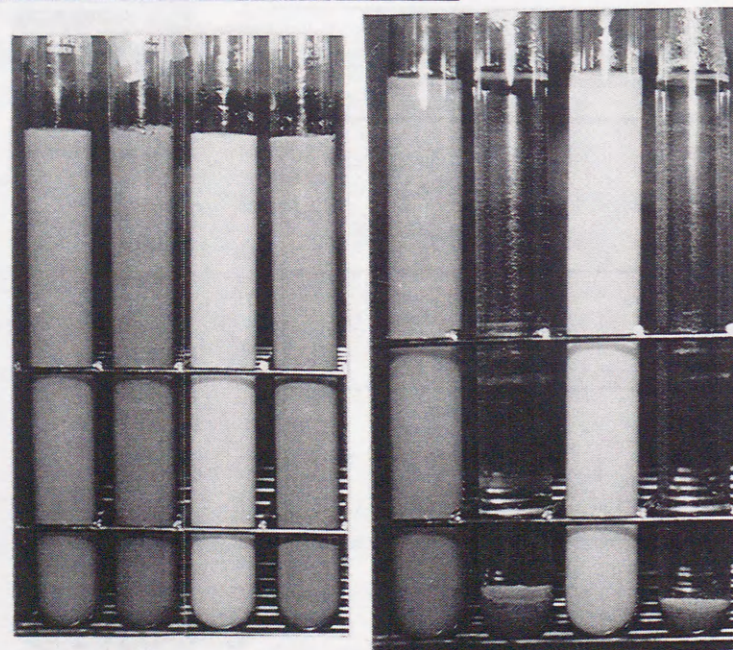
表2.4.1 精製処理前後の変化

	精製前	精製後
色・粉末	黒色, 褐色, 暗灰色	灰色
コロイド	褐色	灰白色
水への分散性	不良	きわめて良好
疎水コロイドの寿命	1~3日以下	半永久的
凝集体の形成	強く凝集	分散している
不純物	多量に含む	検出限界以下
TEMによる観察像	観察不可	球形

### 2. 4. 1 親水性の向上

超微粒ダイヤ、高温高压合成微粒ダイヤの双方で、高温酸処理後に親水性の著しい向上がみられた(図2.4.1)。精製後のダイヤモンド粉末は、水中に投じるだけで、溶解に似た形で分散し、極めて長寿命の疎水コロイド溶液を形成する。これに対し、処理前のダイヤモンドは、水へ均一に分散させるために超音波振動を加える必要がある。

水中に分散したダイヤモンド粒子は、TEMによる観察と粒度測定の結果から、ほぼ単粒子単位、多くても10個程度のフロキュレーションを生



沈降開始

沈降開始24時間後

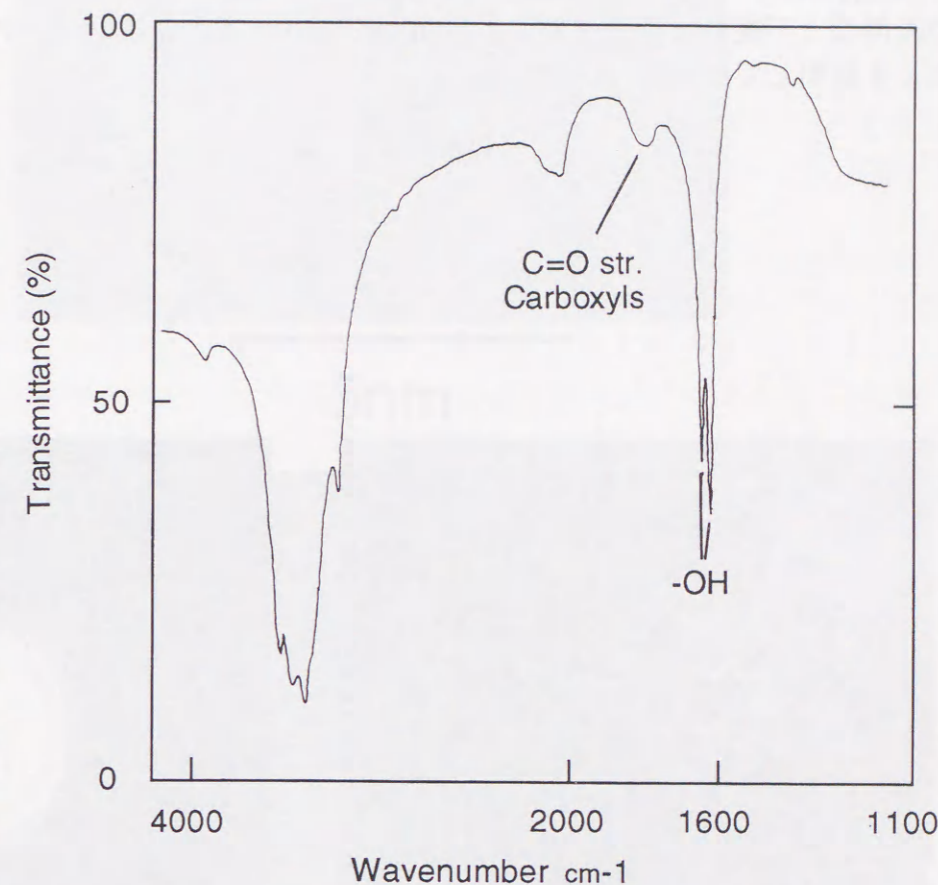
左から順に  
精製後の超微粒ダイヤ  
未精製の超微粒ダイヤ  
精製後の高温高压合成ダイヤ(水簸上澄み)  
未精製の高温高压合成ダイヤ(水簸上澄み)

図2.4.1 精製処理前後の親水性の変化

じた粒子で分散していると考えられる。親水性の著しい向上は、ダイヤモンド粒子の表面が、親水性の原子又は分子で覆われていることを意味する。

この親水基の同定は、赤外分光により行った。精製処理後の超微粒ダイヤの赤外吸収スペクトルを図2.4.1.2に示す。このスペクトルより、精製後のダイヤモンドは、

表面をカルボキシル基で覆われていると考えられる。これは、酸化処理を施した高温高压合成ダイヤや天然ダイヤでもしばしば見られる現象である<sup>(9)(10)</sup>が、高温酸処理では特に顕著にみられる。また、カルボキシル基以外の由来による-OH基も見られる。次章で詳細に述べるが、ダイヤモンド疎水コロイドの形成には、このダイヤモンド表面を覆う-OH基が重要な役割を持っている。



ダイヤモンド粉末をKBrペレットに整形し測定(Perkin Elmer 983Gを使用)

図2.4.1.2 精製処理後の超微粒ダイヤモンドの赤外吸収スペクトル

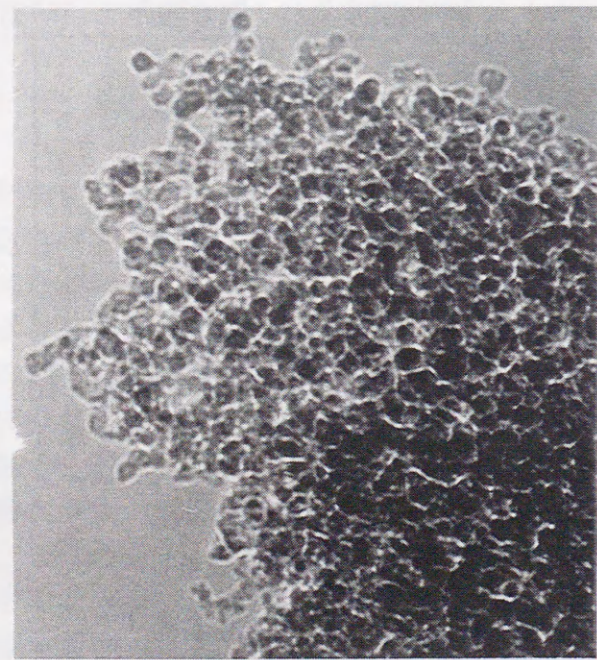
### 2. 4. 2 ダイヤモンド表面のエッチング

透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した精製処理後の超微粒ダイヤモンドの像を図2.4.2.1に示す。超微粒ダイヤモンドは、凝集しているときには、一つ一つの粒子を分離して観察する事は不可能である。精製処理後のダイヤモンドはフロキュレー



ションを起こしているものの、一つ一つの粒子は独立していることがわかる。また、高分解像から、格子像を観察し、粒径を30-50Åと見積もった。また、ダイヤモンド粒子はほぼ球形であった。これらの事は表面がエッチングされたことを示唆している。

高温酸法では、極めて酸化力の強い雰囲気処理することにより、ダイヤモンドの表面ごと不純物を除去することも狙っており、表面のエッチングの痕跡は、このことを証明している。



50nm

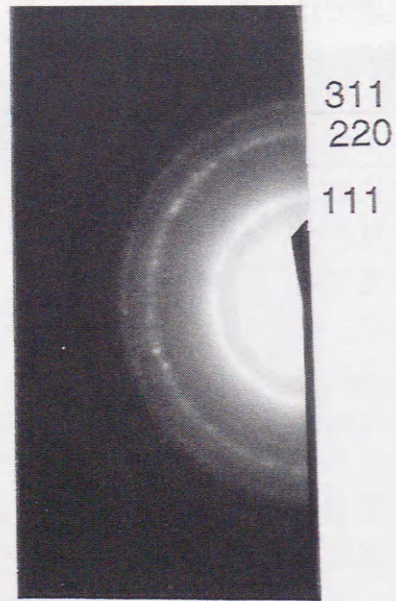
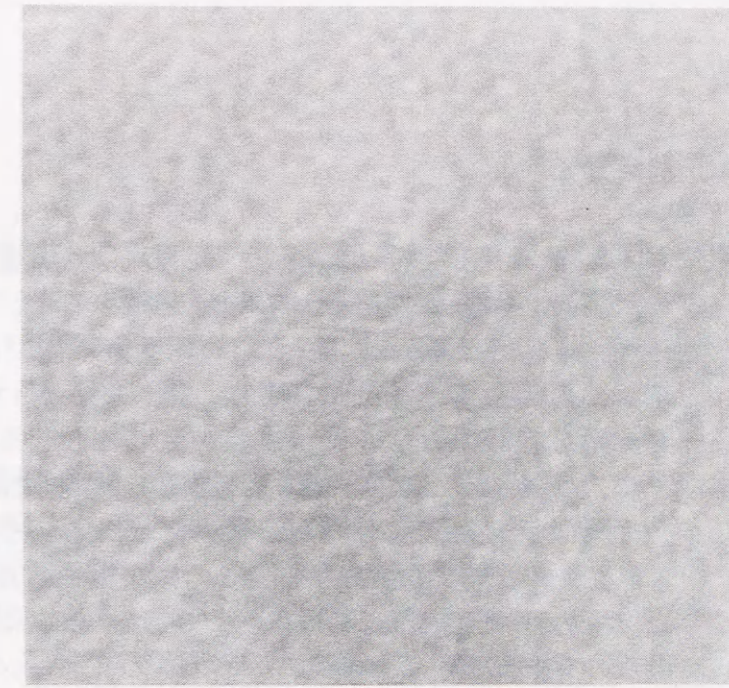
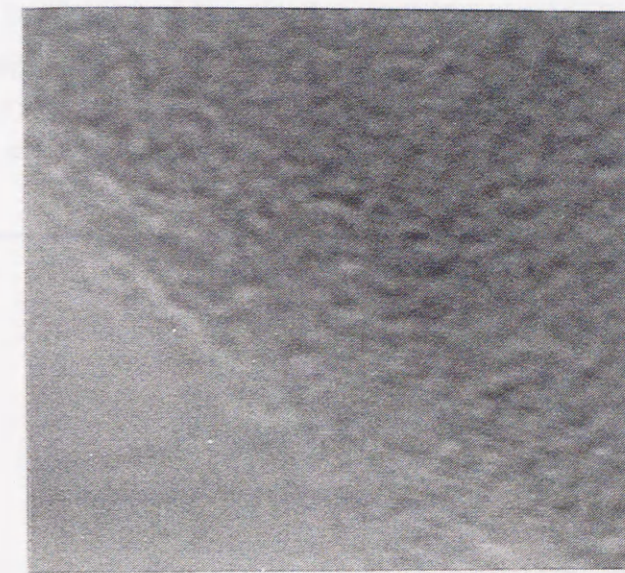


図2.4.2.1 精製後の超微粒ダイヤモンドの高分解TEM像と電子線回折像



5nm



5nm

図2.4.2.1 精製後の超微粒ダイヤモンドの高分解TEM像



### 2.4.3 ラマン散乱分光

これまで、超微粒ダイヤモンドのラマン散乱スペクトルは、大量の不純物のために、報告されていない。実際、顕微ラマン散乱の測定を試みると、有色不純物のためにレーザー光を吸収し、爆発的な燃焼が生じるために測定不能である。

本研究で得られた精製後の超微粒ダイヤモンドは、遙に色が薄いですが、残留した色により、やはりレーザー光を吸収するために、燃焼が生じてしまう。そこで、超微粒ダイヤモンドをホールスライドガラス中で水に高濃度で懸濁し、カバーガラスで水の蒸発を防いだうえで顕微ラマン散乱の測定を試みたところ、やや低波数側にシフトしたブロードなスペクトルを得た(図2.4.3.1)。この結果は、吉川らにより報告された、超微粒ダイヤモンドのラマン散乱に関するサイズ効果のシミュレーション結果<sup>(1)</sup>と一致する。吉川らのシミュレーションは、超微粒ダイヤモンドの粒径が微小であるために、そのサイズ効果によってラマンシフトのピークがダイヤモンドの格子振動をあらわす $1333\text{cm}^{-1}$ からずれることを予想したものである。図2.4.3.1の結果は、超微粒ダイヤモンドの物性にそのサイズ効果が現れることを示しており、この分野でのさらなる研究が期待される。

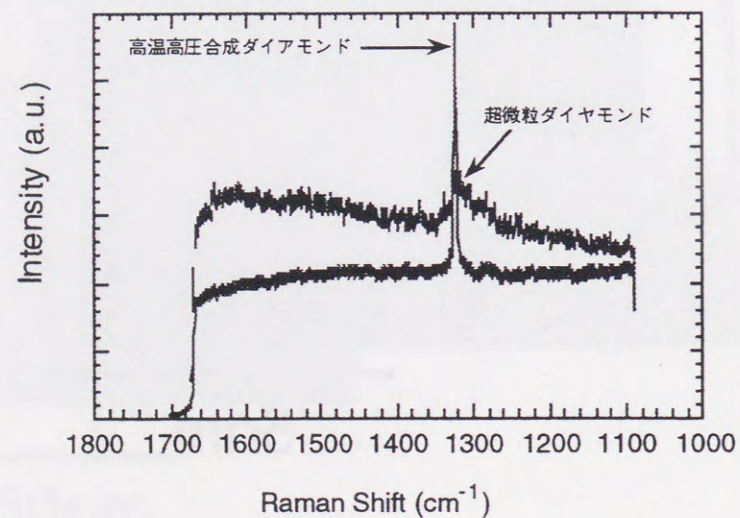


図2.4.3.1 高温高压合成ダイヤモンドと超微粒ダイヤモンドのラマン散乱スペクトル

### 2.5 結言

本章では、超微粒ダイヤモンド不純物の分析をおこない、それを製造工程由来の重金属、シリカ、アルミナと、反応が不完全な炭素化合物と同定した。

そのうえで、不純物除去のために高温の強酸を用いた熱時間反応により、ダイヤモンドを可能な限り減容することなく効果的に超微粒ダイヤモンドを精製することを試みた。

その結果、硝酸カリウムを含んだ熱濃硫酸によりダイヤモンド表面の不純物を強力にエッチングする方法を開発することに成功した。

この精製法は、産業化が十分に可能なものと思われる。

この精製法を高温高压合成ダイヤモンド微粒子の精製に応用すると、その品質の改善がおこなえるだけでなく、これまでその精製法がなく、廃棄されていた水簸の上澄みに残留している粒径の小さなダイヤモンド微粒子の実用化も可能である。

このようにして精製した超微粒ダイヤモンドは、超微粉末として良好な性質を示し、ラマン散乱分光では、そのサイズ効果を確認することができた。粒径が $50\text{\AA}$ まで小さくなると、その物質の物性に量子サイズ効果が現れる可能性もあり、この方面でのさらなる研究も期待される。

本研究では、この超微粒として良好な性質を示すまでに精製した超微粒ダイヤモンドをダイヤモンドの気相合成での核発生用の種結晶に用いることとした。



## 参考文献

- (1) T. Ikushima : New Diamond, **8** (1992) 28
- (2) P. S. De Cari and J. C. Jamiesson : Science, **133** (1961) 1821
- (3) L.F. Trueb : J. Appl. Phys., **39** (1968) 4707
- (4) G. A. Adaurov, A. V. Ananin, T. V. Bavina, *et al.* : USSR patent, Inventor's Certificate No. 902364 (1981)
- (5) K. Tanaka, S. Ikenuma, M. Iida, Y. Nakayama and T. Matsunaga : New Diamond, **6** (1990) 30
- (6) S. Fujiwara, Y. Goto and M. Sasaki, New Diamond, **8** (1992) 40
- (7) L. B. Ebert : Ann. Rev. Mater. Sci., **6** (1976) 181
- (8) N. Barlett, *et al.* : J. C. S. Chem. Comm, (1978) 200
- (9) N. B. Novikov, D. V. Fedoseev, A. A. Shul'Zenko and G. P. Bogatureva : Sintez Almazov, (1987)
- (10) N. B. Novikov : Fizicheskie Sovistva Almazov, (1987)
- (11) M. Yoshikawa, Y. Mori, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani : Appl. Phys. Lett., **62** (1993) 3114

## 第3章 超微粒ダイヤモンドを用いた種付け処理

### 3.1 緒言

精製処理を施した超微粒ダイヤモンドは、非常に良好に分散しているだけでなく、親水性がきわめて高い。このため、水に分散させることにより、凝集やフロキュレーションを可能な限り抑えた状態を保ちつつ容易に使用できる超微粒子を得ることが出来る。

この超微粒子は、平均粒径が5nmと工業的に生産されている物質のなかでは、際立って粒径が小さく、この特性を生かした様々な応用が考えられる。本研究では、ダイヤモンド気相合成をおこなう際に、核発生密度を増大させるプロセスである基板前処理において、基板へのダイヤモンド粒子の種付けに用いることを試みた。

基板への種付け処理(Seeding)は、基板上のダイヤモンド粒子に気相合成ダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させるために、傷つけ処理法やバイアス処理法と比べ成長初期過程が明確であり、再現性に優れていると考えられる。しかし、高い核発生密度と優れた基板への密着性を得るには、高密度で均一な種付けを実現しなければならない。

これまでに試みられてきた種付け処理は、最小でも粒径が0~1/8 $\mu$ mグレードの高圧合成ダイヤや、一次粒子の粒径が38nmのクラスターダイヤを用いたものであり<sup>(1)</sup>、粒子の凝集や粒径分布の広がり、不純物の除去等の点を解決しておらず、見るべき結果を得ていない。本研究で得られた高い親水性をもつ超微粒ダイヤモンドは、これらの問題点を全て解決しており、基板への種付け処理に最適である。

しかし、超微粒ダイヤモンドを種付け処理に用いるには、粒子の凝集やフロキュレーションを抑え、高い再現性をもった、簡便な種付け法を開発する必要がある。

ここで、19世紀末から多くの研究がなされたコロイド技術を導入し、超微粒ダイヤモンドの制御に用いたところ、きわめて良好な結果を得ることができた。

本章では、数あるコロイドの中で、本研究で用いた疎液コロイドについて論じたうえで、超微粒ダイヤモンドの疎液コロイド化による制御法と、その基板への種付け法について論じる。



### 3. 2 超微粒ダイヤモンドコロイド

#### 3. 2. 1 コロイドとは<sup>(2)(3)</sup>

原子や分子よりは大きく数nm以上で、数 $\mu\text{m}$ 以下の小さな粒子が、空気中や、水中または他の液体中や固体のなかに浮遊しているとき、これをコロイドと呼び、浮遊している粒子をコロイド粒子と呼び、コロイド粒子をとりまく空気や水のことを分散媒と呼ぶ。また、粒子が浮遊していることを分散しているという。

セメントや澱粉を水で練ったものや、塗料やインキ、泥水のように、固体のコロイド粒子を水や有機溶媒のような液体の分散媒に分散したコロイドをサスペンションまたは懸濁コロイド、分散コロイドと呼ぶ。分散コロイドのコロイド粒子が小さくなると、透明かほぼ透明になるが、この状態をゾルと呼ぶ場合がある。

マヨネーズや牛乳は、水を分散媒に、油がコロイド粒子として分散している状であり、バターやマーガリンは、油のなかに水がコロイド粒子として分散している。このように、溶け合わない二種の液体のうち、一方を微粒子にし、コロイド粒子として他方の液体に分散したものをエマルションまたは乳化コロイドと呼ぶ。

ビスケットや、せんべい、気泡入りコンクリートなどは、固体を分散媒として、空気がコロイド粒子として分散しているコロイドである。また、液体中の気泡もコロイドである。これらのコロイドを泡と呼ぶ。

霧や煙、スモッグは、気体を分散媒として、液体や固体、固体の周りに液体が凝集した粒子を分散させたコロイドである。これらのコロイドをエアロゾルと呼ぶ。

着色ガラス、着色プラスチック、オパール等は、ガラス、プラスチック、岩石を分散媒に、顔料や染料、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) を分散させたコロイドである。このようなコロイドを固体コロイドと呼ぶ。

これらのコロイドを分散媒とコロイド粒子によって分類したものを表3.2.1.1に示す。

本研究で用いた超微粒ダイヤモンドの疎水コロイドは、水や低級アルコール、アセトンなどの極性溶媒を分散媒とし、ダイヤモンドをコロイド粒子としたものである。

表3.2.1.1 コロイドの種類

分散媒	コロイド粒子	実例	一般名
気体	液体	霧 スプレー製品	スモッグ エアロゾル
気体	固体	煙	〃
液体	気体	セッケンの泡	泡
液体	液体	マヨネーズ バター	エマルション 〃
液体	固体	泥水、塗料	サスペンション、ゾル
固体	気体	ビスケット 人工皮革	固体コロイド 〃
固体	固体	着色ガラス オパール	〃 〃

#### 3. 2. 2 分散の基礎理論

分散コロイドは熱力学的に不安定である。粒子が1個1個ばらばらに液体中に分散しているときその系の自由エネルギー $G_1$ は、 $G_1 = \gamma A_1$ となる。ここで $A_1$ は粒子と液体の界面の全面積であり、 $\gamma$ は粒子と液体間の界面張力である。一方、何個かの粒子が凝集した2次粒子が液体中に分散した系、つまり凝集系での自由エネルギー $G_2$ は、 $\gamma A_2$ と表せる。ここで $A_2$ は凝集した2次粒子と液体の界面の全面積である。したがって、粒子がばらばらに分散した系が凝集した系に変化する時の自由エネルギー変化 $\Delta G_{12}$ は次のようになる。

$$\Delta G_{12} = \gamma A_2 - \gamma A_1 = \gamma (A_2 - A_1) \quad (3.2.1)$$

ここで $A_2$ のほうが $A_1$ より小さいので $\Delta G_{12} < 0$ となり、凝集した系のほうが安定系になる。それゆえ、長い年月の間には粒子同士が凝集する傾向にある。しかし、実際には、注意深く作られた分散コロイドはかなりの期間にわたって安定に存在する。



このようにコロイドが均一な分散系として安定に存在するのは、主としてその粒子が小さいことに起因する。粒子が小さければ、粒子の沈降速度が遅いこと、粒子が分散媒の対流によって容易に動かされ分散系は常に攪拌された状態にあること、粒子のブラウン運動が大きく濃度分布を均一にする傾向が強いことなどのために分散系は安定になる。しかし、個々の粒子が衝突して凝集し、大きな粒子を生じれば、沈降速度は大きくなり、コロイドの安定性は低下する。したがって、コロイド系が安定であるためには、粒子の凝集を妨げることが必要である。

固体粒子を液体中に分散させるためには、まず凝集やフロキュレーションを起こした粒子をばらばらにほぐして1次粒子にし、さらにこの1次粒子が凝集やフロキュレーションを起こすのを防がなければならない。この2つのどちらが欠けても安定な分散状態を得ることができない。

1次粒子化するためには、粒子が液体によくぬれてほぐれることが要であり、これにはぬれ剤や界面活性剤が用いられる。また、ボールミルなどで機械的に破碎する方法もとられる。1次粒子が凝集やフロキュレーションを起こすのを防ぐためには、分散剤などを添加し、粒子表面に電荷を付与することや、吸着層を形成するなどがなされる。

#### i 電気二重層

多くのコロイドは、電荷を帯びており、この原因として特に水を分散媒とするコロイド系では、粒子の表面に存在する解離基の電離、および水中に存在する電解質のうち一方のイオンが選択的に粒子に吸着されることがあげられる。表面解離基の電離による帯電については、たとえば水酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ゾルを例にとると、粒子の表面には、オキシ塩化鉄 ( $\text{FeOCl}$ ) が存在し、これが電離して粒子に正の電荷を与えられている。また、イオンの選択吸着による帯電については、ヨウ化銀 ( $\text{AgI}$ ) の場合を例にとる。硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) の希薄溶液にヨウ化カリウム ( $\text{KI}$ ) の希薄溶液を混合して、ヨウ化銀を生成する際に、硝酸銀溶液にヨウ化カリウム溶液を加えたときには、過剰に存在する銀イオンの吸着により、粒子は正に帯電し、逆にヨウ化カリウム溶液に硝酸銀溶液を加えると、過剰に存在するヨウ素イオンの吸着により、粒子は負に帯電する。いずれの場合も、共存する硝酸イオンや、カリウムイオンは吸着されにくく、粒子を構成するイオンの一つと結合して不溶性の化合物を作

るイオンのみが選択的に吸着して粒子に電荷を与える。また、疎水コロイドにイオン性界面活性剤や高分子電解質などを添加した場合には、これらの活性剤イオンや、高分子イオンが選択的に吸着されて粒子に電荷を与えられと考えられる。

液中で粒子が電荷をもつとき、その反対電荷のイオン(対イオン)が中に同量存在し、これらは、静電力で粒子のまわりに引きつけられるて、電気二重層を形成する。しかし、液中ではイオンは可動性であるから、その濃度を一様にしようとする傾向もある。静電力とこの拡散傾向とのつりあいで、対イオンは拡散的分布をし、液中に拡散層を作る。図3.2.2.1にその電気二重層を示す。粒子の表面電荷密度を $\sigma_0$ とすれば、この粒子の周囲に存在するイオンの全電荷は、単位面積当たり $-\sigma_0$ である。これらの対イオンの一部 ( $-\sigma_0$ )は粒子表面の固定層中に存在して、固定二重層を形成するので、表面電荷密度 $\sigma$ は、

$$\sigma = \sigma_0 - \sigma_\delta \quad (3.2.2)$$

となる。残りの対イオン( $-\sigma$ )は流動層中に分布して拡散二重層を形成する。図3.2.2.1に示すように粒子の表面電位を $\psi_0$ 、固定層表面の電位を $\psi_\delta$ とすれば、

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{(\psi_0 - \psi_\delta)}{\delta} \quad (3.2.3)$$

となる<sup>(4)</sup>。ここで、 $\epsilon$ は分散媒の誘電率である。また、拡散二重層に対しては、

$$\sigma = \pm \left( \frac{kT\epsilon}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ \sum_i N_i \left\{ \exp \left( -\frac{z_i e \psi_\delta}{kT} \right) - 1 \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.2.4)$$

となる。ここで、 $k$ は Boltzmann 定数、 $T$ は絶対温度、 $N_i$ は溶液の単位体積中に存在する $i$ イオンの数、 $z_i$ は $i$ イオンの原子価、 $e$ は電気素量である。

さらに上記の(3.2.3)式は、 $\psi_\delta$ が小さいときには、

$$\sigma = \frac{\epsilon \kappa}{4\pi} \psi_\delta \quad (3.2.5)$$

で近似される。但し、 $\kappa$ は Debye-Huckel のパラメータであり、



$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \sum_i N_i z_i^2}{\epsilon k T}} \quad (3.2.6)$$

である。また、 $(1/\kappa)$ は、二重層の厚さに相当する。

このように、粒子のまわりに形成された電気二重層と電解質、界面活性剤との相互作用についてつぎに述べる。

分散コロイド系に電解質を加えて凝集を起させるとき、いわゆる Schulze-Hardy の原子価の法則<sup>(5)(6)(7)</sup>が成立する。すなわち、この凝集ではコロイド粒子と電荷の符号が反対のイオン(対イオン)の原子価が支配的役割を演じ、その原子価が大きいほど凝集濃度が低い。そして、加た電解質イオン成分の特異的な吸着は起こらないと考えられる。拡散二重層の性質は、表面の電位 $\psi_0$ と二重層の厚さ $1/\kappa$ に支配される。したがって、帯電粒子間の反発力は、このいずれかを变化させることにより、制御できる。この Schulze-Hardy 凝集は、 $1/\kappa$ を低下させて反発力を小さくさせるときに起こる凝集と考えられる。

つぎに、例えば正のヨウ化銀ゾルに、アニオン界面活性剤を加えると、界面活性剤イオン(負電荷)が吸着して固定層の電位 $\psi_0$ が低下し、そのため粒子間反発力が弱くなって凝集が起こる。ところが、それより高濃度では再び安定度を増している。これは、界面活性剤の吸着量が多くて粒子の電位 $\psi_0$ が逆転し、再びその絶対値が増大するために静電反発力が増すためである。これは、凝結-再分散(図3.2.2.2)として知られている。

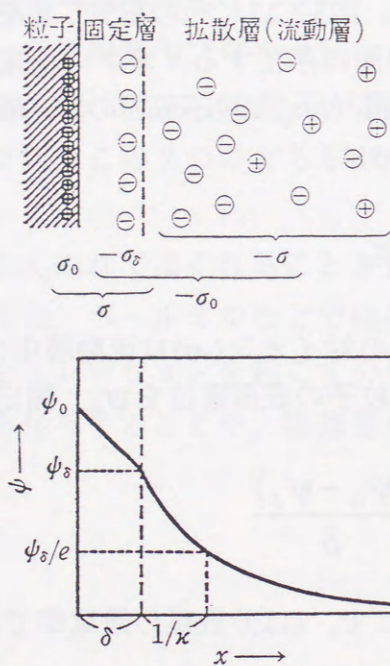


図3.2.2.1 電気二重層

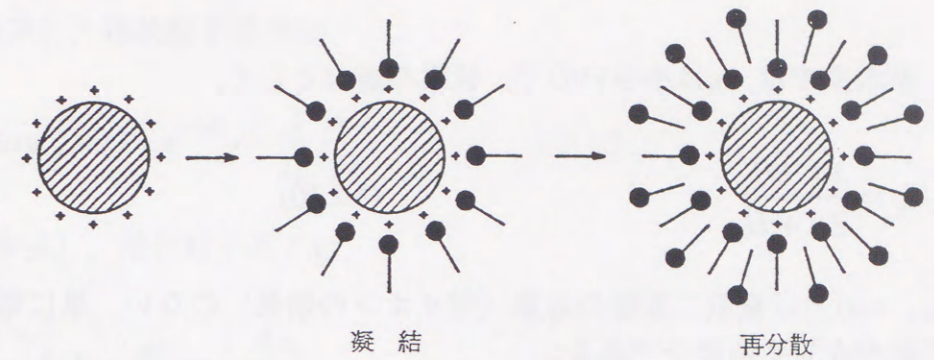


図3.2.2.2 凝結-再分散モデル

## ii DLVO 理論と Hamaker 理論

液中に分散している粒子間には反発力と引力とが同時に作用している。反発力としては液中に分散している粒子表面の電荷が重要な寄与をし、これについて詳細に研究したのがソ連の Derjaguin と Landau<sup>(8)</sup> およびオランダの Verwey と Overbeek<sup>(9)</sup> であり、DLVO 理論として利用されている。一方、引力については、オランダの Hamaker<sup>(10)</sup> が London-van der Waals 力について解析した。

粒子間に働く全ポテンシャルエネルギー( $V$ )は、電気斥力ポテンシャルエネルギー( $V_R$ )と London-van der Waals の引力ポテンシャルエネルギー( $V_A$ )の和で表せる。

$$V = V_R + V_A \quad (3.2.7)$$

$V_R$ は主として Gouy-Chapman の電気二重層の重なり合いによるもので、球状粒子、 $\kappa a \gg 1$ の系(水系)では次式で表される。

$$V_R = (1/2)\epsilon a \psi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) \quad (3.2.8)$$

ここで、 $a$ は粒子の半径、 $H$ は粒子の表面間の距離である。

また、球状粒子で非水分散系では $\kappa a < 1$ の場合が多く、よく使われる式は、

$$V_R = \frac{\epsilon a^2 \psi_0^2}{2a + H} \ln e^{-\kappa H} \quad (3.2.9)$$



である。非水系では、 $\kappa$ は小さいので、極限の場合として、

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} V_R = \frac{\epsilon a^2 \psi_0^2}{2a + H} \quad (3.2.10)$$

と書ける。 $\kappa=0$ とは電気二重層の効果（対イオンの効果）のない、単に電荷間にクーロンの法則が成立する場合である。

電解質を添加すると粒子の電荷が中和され、粒子の表面電位  $\psi_0$  が下すれば  $V_R$  は減少する。また、粒子の表面電位が一定であっても、媒質のイオン強度が増大し、 $\kappa$  が増大すれば、電気二重層の厚さ  $1/\kappa$  が減少し、電荷の影響が低下するために、 $V_R$  は減少する。

一方、粒子間の London-van der Waals の引力ポテンシャルエネルギー ( $V_A$ ) は球状粒子では、

$$V_A = -\frac{1}{12} \frac{Aa}{H} \quad (3.2.11)$$

で近似される。ただし  $A$  は Hamaker 定数とよばれ、普通  $10^{12}$  erg 程度の正数である。また、

$$A = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 \quad (3.2.12)$$

と表せる。ここで、 $A_{11}, A_{22}, A_{12}$  はそれぞれ粒子間、液体分子間および粒子と液体分子間との Hamaker 定数である。引力ポテンシャル ( $V_A$ ) が小さければ 1 次粒子化は容易であり、また分散した状態も安定である。そのためは、 $A$  がなるべく小さいことが必要であるから、 $A_{12}$  は大きくなる方がよい。 $A_{12}$  が大きいということは、粒子と液体間の引力が大きいことであり、粒子の液体中へのぬれがよいことに対応する。また、粒子と液体のそれぞれの Hamaker 定数をそろえることもよい分散安定性を得る方法である。

したがって、全ポテンシャルエネルギー ( $V$ ) は次のように表させる。

$\kappa a \gg 1$  (水系), 球状粒子系では、

$$V = \frac{1}{2} \epsilon a \psi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) - \frac{1}{12} \frac{Aa}{H} \quad (3.2.13)$$

$\kappa a < 1$  (非水系), 球状粒子系では、

$$V = \frac{\epsilon a^2 \psi_0^2}{2a + H} \ln e^{-\kappa H} - \frac{1}{12} \frac{Aa}{H} \quad (3.2.14)$$

である。

図 3.2.2.4 に一例として粒子間に働く全ポテンシャルエネルギー  $V$  を示す<sup>(11)</sup>。媒質中のイオン強度が小さく、 $\kappa$  の値が小さいときには、粒子間には高いエネルギー障壁があるため分散状態は安定であるが、 $\kappa$  の値が大きくなると図 3.2.2.4(a) に示すようにエネルギー障壁は次第に低くなる。また、図 3.2.2.4(b) から明らかなように、Hamaker 定数が小さくなると  $V_{\max}$  も大きくなるのがわかる。

このように安定な分散状態を得るには、粒子の表面電位を大きくすることと、Hamaker 定数を小さくすることが重要であることがわかる。

### 3. 2. 3 分散の評価

分散媒中に分散しているコロイド粒子がブラウン運動などによって衝突すると、凝集またはフロキュレーションを生じ 2 次粒子を形成して沈降する。これらの分散質が分散媒中にばらばらになって分散しているかを調べることは、コロイドの状態を評価するうえで重要なことである。これは一般的に、分散媒中に分散している粒子の大きさやその凝集状態を直接評価する直接評価法と分散状態によって変化する物性や特性の違いから評価する間接評価法がある。

直接評価法としては、ツブゲージ法、光学および電子顕微鏡法、沈降法、着色法、濁度法、粒度分布計法、コールカウンター式粒度分布計法などがある。また、間接評価法としては、レオロジー的性質を利用した方法、誘電的性質を利用した方法、光沢による評価、沈降速度および沈降体積による方法などがある。これらのなかで、本研究で用いた手法について述べる。



i ツブゲージ法<sup>(12)</sup>

試料をホールスライドガラス等のなかに入れ、その表面を拭いとり、ガラス表面にできるツブ（粒子）と条痕の状態を調べて粒子の大きさや2次粒子の有無を調べる。この方法では、粒子の大きさは、最大粒径を示すので、粒径分布についてはほとんど情報を得ることは出来ない。また、測定者によって、読み取りの違いが大きい。しかし、極めて簡便に粒径と2次粒子の形成を調べることが出来る。

ii 光学および電子顕微鏡法

光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いて、分散媒中に存在する粒子を直接観察する手法である。この手法は、サンプルの調整においてコロイド粒子の状態が変化する可能性があるが、粒子の形状、大きさ、凝集状態を直接観察でき、広範な情報を得ることができる。

iii 沈降法

粒子が重力で沈降する速度はStokesの法則に従う。従って、一定の深さの分散媒中に沈降する粒子量の経時変化を測定することによって評価することができる。この方法は、自然沈降する粒子についてのみ適用されるので、直径1 $\mu\text{m}$ 以下の粒径の小さな粒子については測定が困難である。また、一般に測定に長時間を要する。

iv 粒度分布計法

自然沈降法は微粒子の分散系には適用できず、また測定に長時間を要するが、遠心力で粒子の沈降を促進させて行う粒度分布計法では、直径で0.01-30 $\mu\text{m}$ の粒子の大きさおよびその分布を測定することが可能であり、かつ短時間で測定できる。また、最近では、光源に強力なものやレーザー光などを用いることにより、40-20nmまでの粒径が測定可能である。とくに、光源に大出力のArレーザーを用いた装置では、粒径2-5nmの粒子まで測定が可能である。

v 沈降速度および沈降水積による方法

分散系を沈降管にいれ、よく振り混ぜて静置すると、粒子は沈降し、上部は次第に透明となり、管底には、大きな粒子が堆積する。この手法の模式図を図3.2.3.1に示す。管底から沈降界面および沈積面の高さの経時変化を測定すると、沈降速度 $v$ および沈降水積 $V$ はそれぞれ次のように表される。

$$v = \tan \alpha \quad (3.2.15)$$

$$V = hS \quad (3.2.16)$$

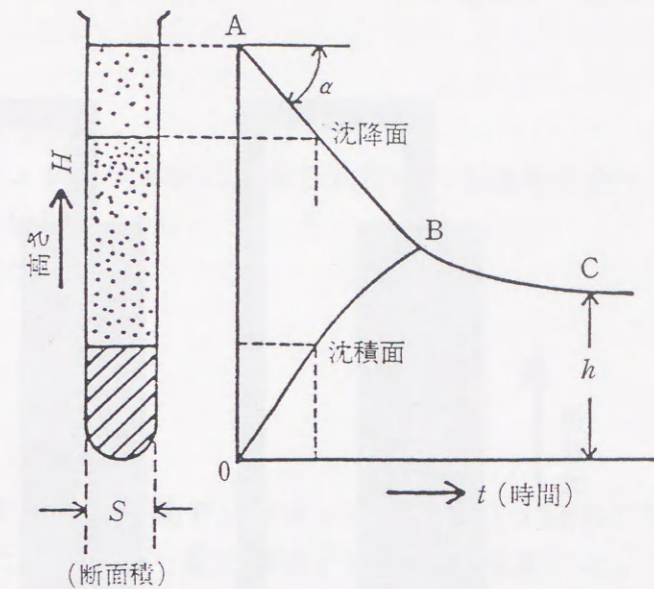


図3.2.3.1 沈降の模式図

すなわち、2次粒子を形成しやすい粒子は、沈降速度および沈降水積が大きいので、その大きさから分散性を評価できる。この場合、分散系によっては沈降面、沈積面が明確に現れない場合もある。

この沈降速度は、ストークスの法則から与えられ、次式で表される。

$$v = \frac{2r^2(\rho_0 - \rho)}{9\eta} g \quad (3.2.22)$$

ここで $\eta$ は分散媒の粘度をあらわし、 $\rho_0$ 、 $\rho$ は、それぞれ分散媒とコロイド粒子の密度をあらわす。また、 $g$ は重力加速度である。コロイド粒子と分散媒との相互作用が同一の場合、3.2.22式は、粒子の半径の二乗に比例する。この性質を利用し、様々な粒径の粒子が混合したものから、粒径のそろったものを取り出す手法が水簸である。水簸の模式図を図3.2.3.2に示す。



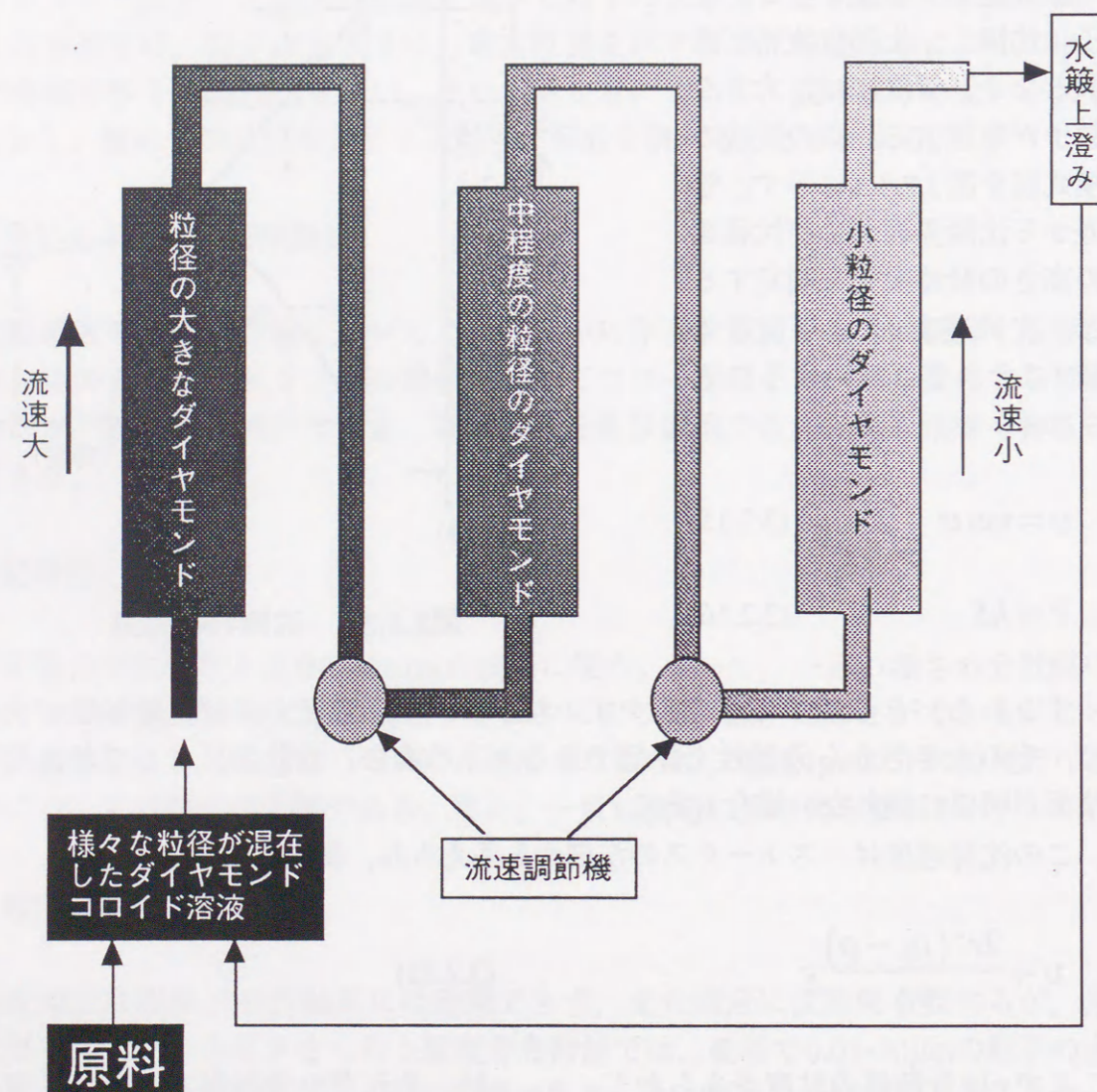


図3.2.3.2 水簾の模式図

### 3. 3 超微粒ダイヤモンドによるコロイド溶液の作成

超微粒ダイヤモンドを用いて基板へ種付け処理をする際に、特に留意すべき点は、以下の点である。

1. 超微粒ダイヤを単一粒子に分散させる
2. 超微粒ダイヤの再凝集、フロキュレーションによる2次粒子の形成を防止する
3. 種付けをする基板の表面構造を破壊しない
4. 高密度の種付け粒子密度を達成する
5. 均一に種付けをする
6. 再現性良く種付けする
7. 可能な限り簡便な方法を用いる

ダイヤモンド超微粒子は、乾燥する際に凝集やフロキュレーションを極めて容易に生じる。また、3. 2節で論じたように、一般に微粒子は容易に凝集する。これを防止するために、斥力を生じるように粒子を取り巻く雰囲気を制御する必要がある。

分散コロイドは、3. 2節で論じたように、微粒子を分散させ、二次粒子の形成を阻害するように調整することが可能である。また、液体は保存や操作が容易である。

2章で述べた精製処理を施した超微粒ダイヤモンドや微粒ダイヤモンドは、親水性が極めて高く、水へ投入すると若干の攪拌のみでただちに分散し、半永久的な寿命を持つ疎水コロイドを形成する。

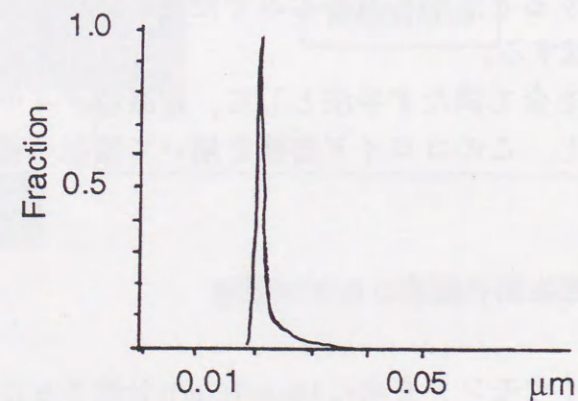
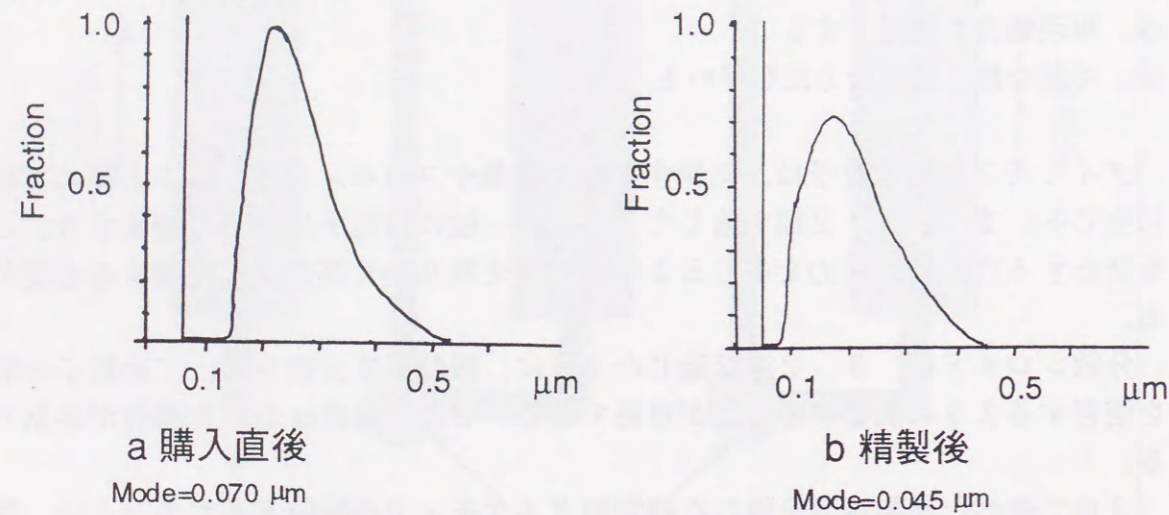
従って、上記7つの条件を全て満たす手法として、超微粒ダイヤモンドを水を分散媒とした疎水コロイドとし、このコロイド溶液を用いて基板へ種付けを行うこととした。

#### 3. 3. 1 超微粒ダイヤモンド疎水コロイド溶液

精製処理前後の超微粒ダイヤモンドを水に10car/l(2g/l)分散させたコロイド溶液の粒度分布測定結果を図3.3.1.1a,bに示す。精製処理前の超微粒ダイヤモンド溶液にくらべ、精製処理後の超微粒ダイヤモンドは、粒度分布の中央値(Mode)が小さくなっていることがわかる。しかし、依然として2次粒子の形成により、単一粒子に比べ粒



径が大きなものとなっている。また、小粒径の鋭いピークの外に、大きな2次粒子によるものと思われる、分布を持ったピークがみられる。そこで、2次粒子を除去するために5800Gの遠心力で遠心分離をおこなった。遠心分離により、大部分の粒子は沈降するが、透明なゾル状溶液が残留する。粒度分布測定に用いた光源は、タングステンランプであり、測定可能な粒径は概ね20~40nm以上程度と考えられる。したがって、このゾル状溶液を測定しても、測定限度を下回ることになるため、意味のある測定値は得られない。実際、測定値は、粒径20nmに鋭いピークを持つものになった(図3.3.1.1c)。しかし、概ね20nm以下の粒径であることの傍証であり、図2.4.3で示した高分解能TEM像と併せて判断すると、単一粒子から数個の粒子による2次粒子を含むものと考えられる。



c 遠心分離後

Mode=0.020 μm

トーメイダイヤ(株) 細見らによる

図3.3.1.1 超微粒ダイヤモンドの粒度分布の測定データ

### 3.3.2 コロイド溶液とシリコン基板表面のぬれ

超微粒ダイヤモンドにより種付けをする基板は、主に表面酸化膜を弗酸により除去したシリコン基板である。表面酸化膜を除去したシリコン基板は疎水性が強く、コロイド溶液を弾いてしまいそのままでは種付け処理に用いることが出来ない。そこで、分散媒の表面張力を減少させ、基板と分散媒の接触角(図3.3.2.1)を減少させる必要がある。接触角とぬれの関係は、下記の通りである。

よくぬれる	$\theta=0^\circ$
ぬれが比較的よい	$\theta<90^\circ$
ぬれが比較的悪い	$\theta>90^\circ$
全くぬれない	$\theta=180^\circ$

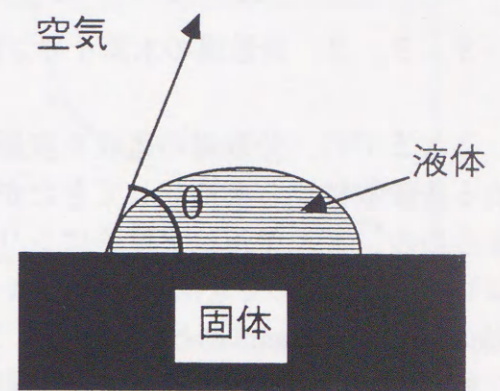


図3.3.2.1 ぬれと接触角

液体の表面張力を制御するには、界面活性剤を添加することが一般的である。しかし、一般に使われている界面活性剤は分子内にアルカリ金属などを含んでおり種付け時に基板へアルカリ金属などの不純物を残すおそれがおおきい。そこで、分散媒にシリコン基板をよく濡らすことが知られている低級アルコールを混合し、シリコン基板の濡れを改善することを試みた。

水や、低級アルコールの表面張力と接触角を比較すると、水の表面張力は、アルコールに比較して、際立って大きい。また、アルコールの種類の違いによる表面張力の差は、水との比較においては、無視しうるほど小さい。事実、シリコン基板の濡れは、アルコールの種類を変えても大きくは変化しなかった。

つぎに、シリコン基板状でのコロイド溶液が十分に延びるように分散媒の粘性を制御することを試みた。

分散媒の粘性が小さいと、コロイド溶液はシリコン基板上からすぐに流れ落ちてしまう。またコロイド溶液を大面積基板上に均一に塗るためには、ある程度粘性が大きくなければならない。一方、粘性が大きすぎると基板上で十分にコロイド溶液が延びないことになるとともに、分散媒の蒸発が阻害され、むらを生じる元となる。

分散媒の粘性の制御は、表面張力の制御と両立させねばならない。そこで、表面張力を下げるために混合する低級アルコールと水との混合比で粘性を制御すること



にした。低級アルコールは、水を混合することにより粘性が数倍に増大することが知られている。また、水とアルコールを混合することで、種付けを行う際の分散媒の蒸発速度の制御も可能となった。

このように、分散媒の表面張力と粘性を制御することにより、種付け処理に適した性質の分散媒の組成比を実験的に求めた。その結果、分散媒の扱いやすさや、高い純度のものの入手しやすさなどから、水とメチルアルコールを1:2に混合したものが最適であった。

### 3.3.3 分散媒の水素イオン濃度と $\xi$ 電位

これまでに、分散媒の組成を表面張力や粘性といった界面現象や輸送現象にかかわる基礎物性から最適化してきたが、これだけでは溶液の基板との親和性が良くなるものの、ダイヤモンド粒子はシリコン基板に付着しない。ここで、ダイヤモンドコロイド溶液の $\xi$ 電位の調整という問題が生じる。 $\xi$ 電位とは、界面動電位 (electrokinetic potential)ともよばれ、3.2.2節で示した、コロイド粒子の表面電気二重層によるもので、図3.2.2.1で示される電気二重層の固定層と流動層の境界の電位 $\psi_0$ である。これは、動電現象により実験的に求められ、帯電した粒子の表面電位 $\psi_0$ を求めるために利用される。

$\xi$ 電位の測定には、一般に電気泳動法が用いられる。電気泳動における粒子の速度を $u$ とすると、界面ですべりの起こる面の電位( $\xi$ 電位)とのあいだに、次のような関係がある。

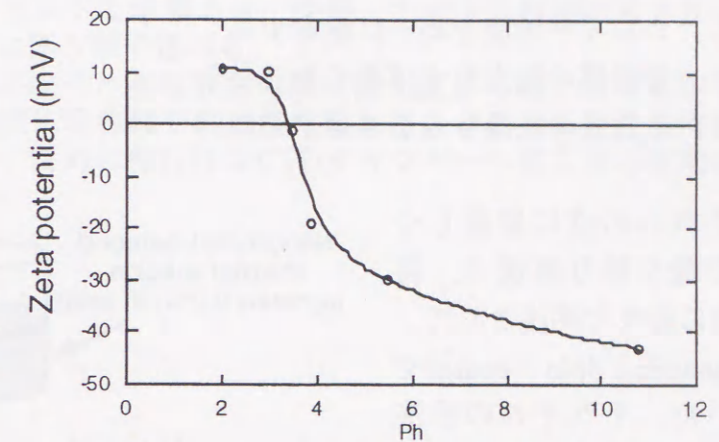
$$u = \frac{\epsilon \cdot \xi}{\pi \eta} fE \quad (3.3.1)$$

ここで $\eta$ は分散媒の粘性率を、 $E$ は電場の強さを表す。 $u/E=v$ を電気泳動移動度という。また、 $f$ は電気泳動遅延効果とよばれ、Henryによると $\kappa a \gg 1$ のとき $1/4$ 、 $\kappa a \ll 1$ のとき $1/6$ になる。この $\xi$ 電位が零となると、分散コロイド粒子は凝集やフロキュレーションをおこして沈降してしまう。しかし、超微粒ダイヤモンドコロイドの場合、 $\xi$ 電位が大きくなると親水性が過剰なために基板への種付け処理時に、分散媒を除去する際に、コロイド粒子は基板へ付着せずに分散媒とともに除去されてしまう。このため、ダイヤモンドコロイド溶液を種付け処理に用いるためには親水性を減じるために $\xi$ 電位を制御し、可能な限り零に近づける必要がある。

高圧合成ダイヤモンド微粒子の $\xi$ 電位の測定データを図3.3.3.1に示す。一般にダイ

ヤモンドコロイド粒子は、分散媒が中性のとき表面電位が正であり、 $\xi$ 電位が負電位であることが知られている。したがって、ダイヤモンドコロイド溶液は、分散媒が酸性になると $\xi$ 電位が零に近づき、Ph3~4で零となる。精製後の超微粒ダイヤモンドは、一般に知られているダイヤモンド微粒子に比べて親水性がはるかに高く、 $\xi$ 電位が零となるPhの値はさらに小さな値になると考えられる。事実、精製後の超微粒ダイヤモンドは、Ph2~3の強酸性下でも良好に分散することが確認された。

本研究では、超微粒ダイヤモンドコロイド溶液に1%以下のHFを添加した種付け用液を数種類調整し、実際にCVDダイヤモンドの合成に用いることで種付けの良



トーマイダイヤ (株) 鈴木による  
図3.3.3.1 0-1/2 μm高圧合成ダイヤモンド微粒子の $\xi$ 電位

否を判定した。

### 3.3.4 超微粒ダイヤモンドコロイド溶液の製造法

以上のことを踏まえたくて開発した種付け処理用の超微粒ダイヤモンドコロイド溶液生成を次の手順で行った。

1. 精製後の超微粒ダイヤモンド200mgを精製水100mlに分散する
2. 分散液を5800Gで遠心分離し、大きな粒子を除去する
3. 上澄みのコロイド溶液にメタノールを加えて全量を300mlにする
4. 分散液を5800Gで遠心分離し、大きな粒子を除去する
5. HFを0.2%加える
6. 分散液を3600Gで遠心分離し、5.で生じた大きな粒子を除去する

調整後の種付け処理用超微粒ダイヤモンドコロイド溶液は、塵の混入や弗酸の揮発などに注意して取り扱うかぎり、半永久的な寿命をもつ。また、Ph調整さえ注意深く行えば調整ロット間での品質のばらつきは殆ど生じない。



### 3. 4 超微粒ダイヤモンドコロイド溶液による基板への種付け

3. 3で調整したコロイド溶液を用いてSi基板へ種付けを行うには、次の点に注意せねばならない。

1. コロイド溶液を均一に塗布する
2. 分散媒の除去をすばやくおこなう
3. 分散媒の乾燥むらをふせぐ

これらの点に留意しつつ可能な限り簡便で、再現性に優れた手法として、Dipping法とSpin coat法を用いた。それぞれの手法を図3.4.1、図3.4.2にそれぞれ示す。

Dipping法は、極めて簡便であり特別な装置を全く必要としない。しかし、コロイド溶液に種付けをおこなう基板を浸すために、コロイド溶液の変質や劣化がはやいという欠点を持つ。また、基板の面積が広い場合、分散媒の除去をするさいにむらが生じ、結果として種付けにむらを生じることが多く、再現性もやや劣る。

一方、Spin coat法は、高速回転装置を必要とするが簡便である。また、コロイド溶液の消費がきわめて少ないだけでなく劣化もおこりにくい。さらに種付けのむらが生じにくく、高い再現性を示す。

本研究では、高速回転装

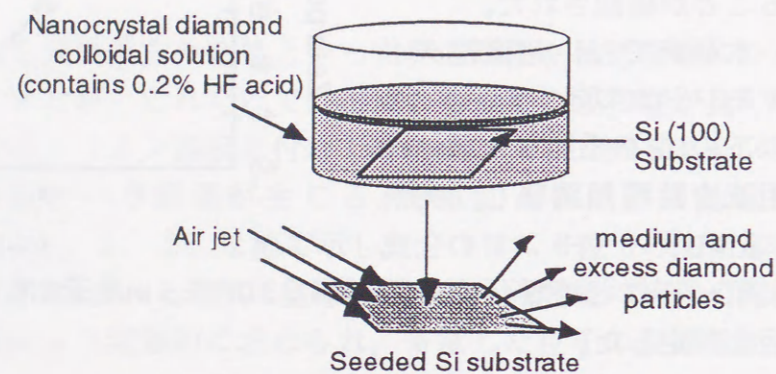


図3.4.1 Dipping法による種付け

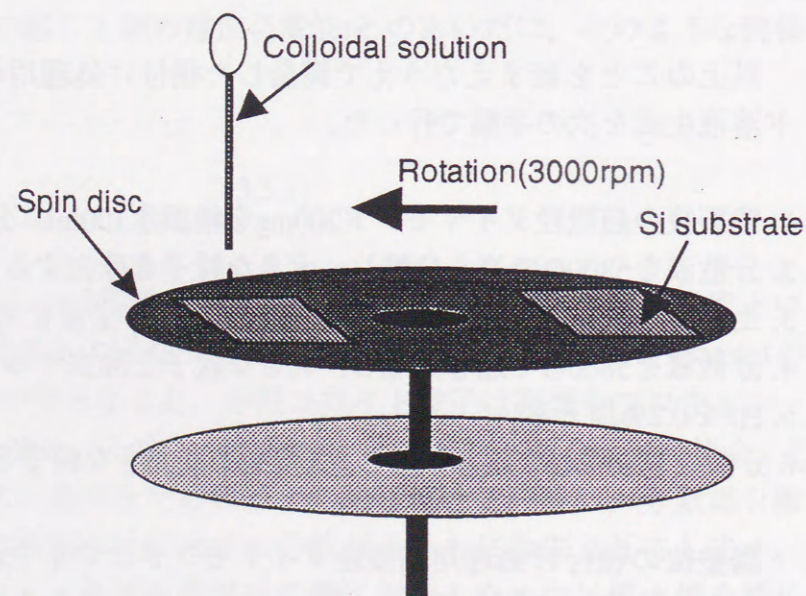


図3.4.2 Spin coat法による種付

置としてトルクが大きく回転数も3000rpm以上と十分に大きく一定である旧式のハードディスクを分解して用いたところ、良好な結果を得た。

種付け後の基板は、表面酸化膜除去後の状態と眼視では変わらない。また、SEMを用いても粒子を見ることは不可能であった。また、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察したところ、接触式AFMではダイヤモンド粒子が針のために剥離してしまい、観察不能であった。したがって現状では、種付け密度や均一性の評価のためには、CVDによりごく短時間ダイヤモンドを成長させ、成長した粒子を観察する方法しかない。この観察結果については第5章で述べる。

なおSi基板は、ダイヤモンド粒子と基板表面の間に酸化膜が可能な限り存在しないようにするため、種付け直前に希弗酸で表面酸化膜を除去する。また、種付け後の基板の酸化を可能な限り防ぐために種付けはCVDチャンバーへ導入する直前におこなった。



### 3.5 結言

2章で精製した超微粒ダイヤモンドに凝集やフロキュレーションを生じさせずに取り扱う方法として、コロイドを利用し、その制御にコロイド理論に基づいた技術を活用した。

精製後の超微粒ダイヤモンドは、水中できわめて良く分散し、TEMによる観察や、粒度分布測定、沈降速度測定などから、ほぼ単一粒子から数個の弱く結合したクラスターになっていることがわかった。

このダイヤモンドコロイド溶液を、コロイド理論に基づいて、分散媒の極性や表面張力、粘性等を制御し、最後に電位を調整することによりSi基板へダイヤモンド超微粒子を種付することが可能となった。

慎重に調整した種付用ダイヤモンドコロイド溶液は、ほぼ半永久的に使用が可能であり、種付けの再現性も良好である。また、基板にコロイド溶液を均一に塗り、その後余分な分散媒と余剰のダイヤモンド粒子を除去する方法として、Dipping法とSpin coat法を開発した。

Dipping法は、きわめて簡便で、特別な装置を必要としないが、種付けの均一性と再現性にやや劣る。

Spin coat法は、高速回転機を必要とするものの、簡便であり、種付けの均一性と再現性に優れている。

これらの手法を用いて、基板をCVD反応容器に導入する直前に種付することとした。

### 参考文献

- (1) G.S. Yang and M. Aslam, Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 311
- (2) 北原, コロイドの話, 培風館 (1984)
- (3) 目黒(監修), コロイド化学の進歩と実際, 日本ケミカルズ (1987)
- (4) J. T. Davies and E. K. Rideal: Interfacial phenomena, pp.89, Academic Press (1961)
- (5) W. B. Hardy: Proc. Roy. Soc., **66** (1899) 1100
- (6) W. B. Hardy: J. Phys. Chem., **4** (1900) 235
- (7) H. Schulze: J. Prakt. Chem., **25** (1882) 431, **27** (1883) 320
- (8) B. Derjaguin and L. Landau: Zhur. Eksperim. i. Teor. Fiz., **11** (1941) 802
- (9) E. J. Verwey and J. Th. G. Overbeek: Theory of stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam (1948)
- (10) H. C. Hamaker: Physica, **4** (1937) 1058
- (11) P. C. Hiemenz: Principles of colloid and surface chemistry, pp.428, 430, Dekker (1977)
- (12) JIS K-5400



## 第4章 気相合成法によるダイヤモンド薄膜の合成

### 4.1 緒言

ここまで述べてきたように、本研究では、超微粒ダイヤモンドによるSi基板への種付手法の開発に成功した。つぎに、超微粒ダイヤモンドにより種付処理をおこなった基板にたいし、各種気相合成法により、ダイヤモンド気相合成をおこない、既存の傷つけ処理法と比較しその有効性を確認した。

ダイヤモンドの気相合成法は、これまでに数多くが開発され、報告されている。それぞれの合製法には、それぞれに特徴があり、成長粒子密度などの成長初期状態の評価をおこなう場合、大面積基板へのダイヤモンドの合成、ダイヤモンド合成時の基板温度の違いによる変化などの評価をおこなうには、それぞれに適した合成手法を用いる必要がある。

本研究では、試料として、単結晶Si基板、SiO<sub>2</sub>基板等を用い、気相合成手法として、既存の有磁場マイクロ波プラズマCVD法、無機材研型マイクロ波プラズマCVD法などを用いた。

本章では、これら有磁場マイクロ波プラズマCVD法、無機材研型マイクロ波プラズマCVD法原理と特徴およびこれらの方法を用いる必要性について示し、装置および実験方法について述べる。

### 4.2 マイクロ波プラズマCVD法

#### 4.2.1 マイクロ波プラズマCVD法の特徴

マイクロ波プラズマCVD法は、結晶成長速度が500nm/h~1000nm/h程度と比較的高速である。従って、ダイヤモンドの成長初期状態を観察する際に、成長時間を変化させてダイヤモンド成長の時間変化をみるのが容易である。また、成長条件に関するデータが比較的多く蓄積されており、プラズマ条件を変化させることによりダイヤモンドの成長優位面を制御することが容易である。

また、反応管の交換が容易であり、不純物をプラズマ中に放出しにくい清浄な石英管を反応管に使用することができ、無電極放電のために電極からの不純物放出もないため、物性評価用にダイヤモンドを合成することに適している。

一方、動作圧力が数kPa以上であるために、局所的なプラズマしかできず、大面積でのダイヤモンドの合成には不適である。

成長温度の制御は、後述する有磁場マイクロ波プラズマCVD法と比較すると、能動的な制御、特に、基板表面温度200°C程度の低温に制御することは難しい。しかし、有磁場マイクロ波プラズマCVD法では基板温度が100°Cを越えるような高温でのダイヤモンド合成には基板ホルダーの材質や加熱ヒーターの問題が生じるため、マイクロ波プラズマCVD法の方が容易である。

#### 4.2.2 マイクロ波プラズマCVD装置と実験条件

装置は、無機材質研究所の加茂らが報告している<sup>(1)</sup>装置に類似したものである。装置の概要を図4.2.2.1~2に示すように、マイクロ波プラズマCVD装置には、縦形と横型の2種類を用いた。この両装置間には、本質的な違いは全くないが、実験を進めるうえでそれぞれ特徴があり、本研究では、これらの装置を使い分けた。

##### i 横型マイクロ波プラズマCVD装置<sup>(2)</sup>

この装置は、本研究室でもっとも古くから用いられてきたものである。したがって、成長速度、核発生密度、プラズマ条件についてもっともデータの蓄積が豊富である。また、基板保持の方法から、一度に2枚の基板に同一条件でダイヤモンドを合成することができる。そのために傷つけ処理基板と種付け処理基板に同時にダイヤモンドを



合成することができ、核発生密度、成長粒子密度の評価に適している。一方、基板保持の方法のために、プラズマ中での基板の位置の再現性に問題があり、合成中に基板が移動する可能性もある。このため、プラズマ条件などを調整することにより、ダイヤモンドの合成条件を制御することには適していない。

そこで、本研究では、この装置を用いてごく短時間の合成をおこなうことによりダイヤモンドの成長粒子密度を求めた。また、合成時間を漸増させることにより、合成時間と成長したダイヤモンド粒子の形状等の関係、成長時間の時間変化を求めた。

## ii 縦形マイクロ波プラズマCVD装置

この装置は、バイアス法による核発生や、プラズマ条件の再現性の向上を目的として平成7年夏に作製したものである。したがって、成長速度、核発生密度、プラズマ条件などについてのデータの蓄積が十分でなく、最適なダイヤモンド合成条件を得るに至っていない。また、基板ホルダーの形状から、同時に2枚以上の十分な大きさの基板

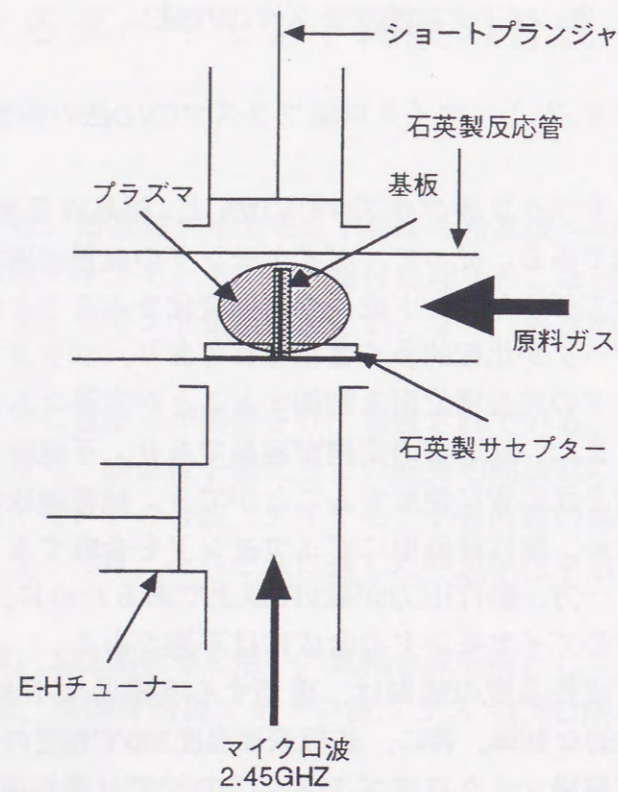


図4.2.2.1 横形マイクロ波CVD装置概略図

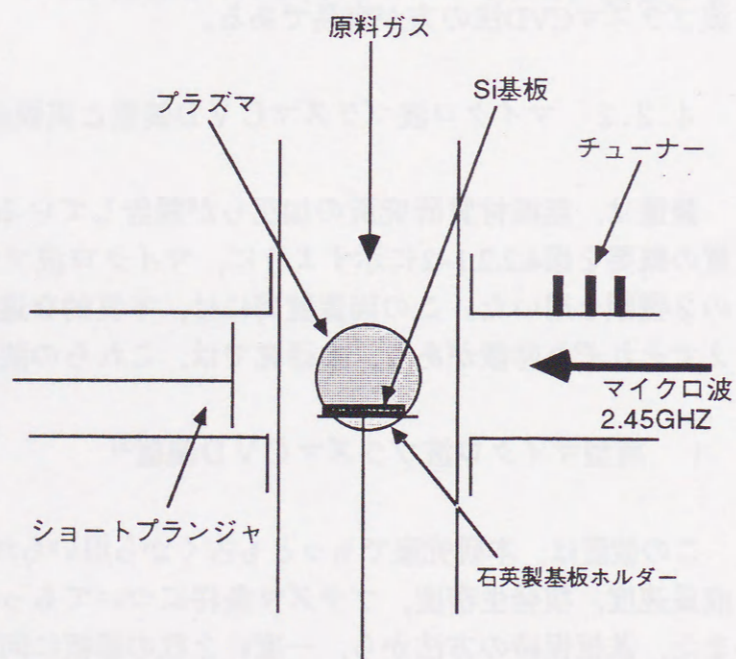


図4.2.2.2 縦形マイクロ波プラズマCVD装置概略図

にダイヤモンドを合成することができないために、核発生密度、成長粒子密度の評価には適していない。

しかし、プラズマ中の基板位置の再現性、安定性は横型に比べ良好である。このため、プラズマ条件などを調整することにより、ダイヤモンドの合成条件を制御することにはたいへん適している。

したがって本研究では、プラズマの組成、基板温度を調節することにより、合成条件を変化させ、ダイヤモンドの(111)面を優先成長させ(図4.2.2.3)<sup>①</sup>、種付け処理法による高配向(100)面ダイヤモンド薄膜合成の可能性を検討することとした。

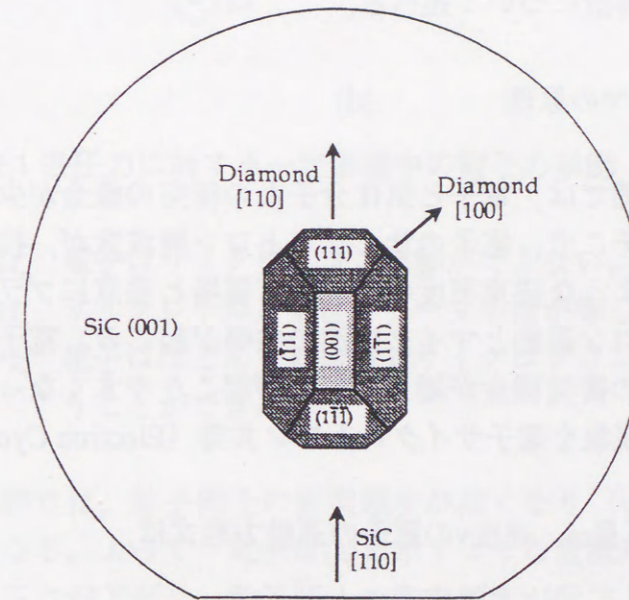


図4.2.2.3 SiC基板上への(100)面高配向ダイヤモンド成長



### 4.3 有磁場マイクロ波CVD法

#### 4.3.1 有磁場マイクロ波CVD法の特徴

有磁場マイクロ波プラズマCVD法は、成長速度が100nm/h程度とマイクロ波プラズマCVD法に比較してかなり低速である。しかし、有磁場マイクロ波CVD法を用いると、直径3~4インチの合成領域に均一なプラズマをつくることのできるため、大面積で均一なダイヤモンド薄膜の合成が可能である。また、基板ホルダーの冷却、加熱により、反応温度の制御が容易である。とくに基板表面温度200°Cといった低温でのダイヤモンドの合成では、他の手法の追随を許さない。また、プラズマ分光などにより、反応プラズマの分析が容易であり、プラズマの最適化を目的とした研究に有効な手法である。

本研究では、種付け法が有磁場マイクロ波CVD法でのダイヤモンド気相合成の基板前処理に有効であるか確認し、ダイヤモンドの低温合成への応用を試みた。

この節では、有磁場マイクロ波プラズマCVDの基本原則である、ECRプラズマについてその原理および特徴について述べる。

#### 4.3.2 ECRプラズマの原理

反応ガス圧が低い状態では、電子と気体分子との衝突の機会が少ないため、放電が起こりにくくなる。そこで、電子のサイクロトロン周波数が、投入するマイクロ波の周波数に一致するような磁束密度の磁場を、電場と垂直にプラズマに印加すると、電子のサイクロトロン運動とマイクロ波の共鳴が起こる。電子はこの共鳴により加速されるため電子の衝突機会が増し、放電が起こりやすくなって高密度のプラズマが得られる。この現象を電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance; ECR) と呼ぶ。

一様定常磁場B中で質量m, 速度vの電子の運動方程式は,

$$m(dv/dt)=e(v \times B) \quad (4.3.2.1)$$

である。これを解くと

$$\omega_c = eB/m \quad (4.3.2.2)$$

が得られる。電子のサイクロトロン周波数 (cyclotron frequency of electron)  $\omega_c$  はBに比例し、電子のエネルギーには無関係である。電子はラーマ半径  $r_L = m_e v_e / eB$  で円運動する。そこで、 $\omega_c$  が入射するマイクロ波の角周波数  $\omega$  と等しいとき、電子サイクロトロン共鳴が起こり、ECR位置の磁場強度が  $B = m\omega/e$  によって決まる。本研究の場合、周波数2.45GHzのマイクロ波を用いたので、ECR位置は87.5mTのところである。

磁場のマイクロ波放電に与える影響を考察するためにプラズマ中の電子の運動について図4.3.2.1で示すようなモデルが考えられる<sup>(4)</sup>。

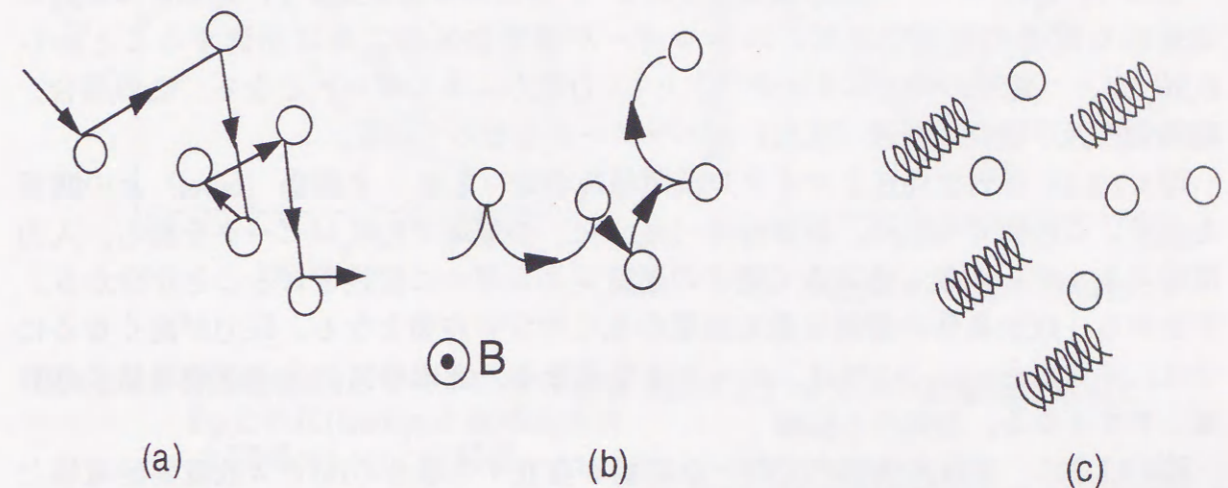


図4.3.2.1 各圧力に対する一定磁場中の電子の挙動

- (a)  $v_e \gg \omega_c, \lambda_e \ll r_L$  電子はサイクロトロン運動ができない。
- (b)  $v_e \approx \omega_c, \lambda_e \approx r_L$  サイクロトロン半径とラーマ半径が等しくなる。
- (c)  $v_e \ll \omega_c, \lambda_e \gg r_L$  電子はほとんど無衝突でサイクロトロン運動を行うことができる。

圧力の高い状態では、粒子同士の衝突頻度が高くなり ( $v_e \gg \omega_c$ )、電子の平均自由行程:  $\lambda_e \ll r_L$  となる。よって、電子は(a)に示すような直線運動を行い、磁場の影響は見られない。圧力が下がり、粒子同士の衝突頻度が低下して  $v_e \approx \omega_c$  となる領域に至ると、電子の平均自由行程が長く ( $\lambda_e \approx r_L$ ) になって、(b)に示すように電子は円弧を描いて運動するようになる。この領域では明らかに磁場の影響が現れている。さらに圧力が低くなると、粒子同士の衝突頻度がさらに減少 ( $v_e \ll \omega_c$ ) して、電子の平均自由行程がさらに長く ( $\lambda_e \gg r_L$ ) になり、電子は磁場の影響を強く受けてコマのように円運動をする。このとき電子はサイクロトロン運動をしている。また、マイ



クロ波放電で電子の衝突間に、マイクロ波が電子に与えるエネルギーを考えるのは非常に重要なことである。式(4.3.2.3)は磁場B中で衝突間にマイクロ波が電子に与える平均エネルギーを示す<sup>(5)</sup>。

$$U_c = \frac{eE_p^2}{4m} \left\{ \frac{1}{(\omega + \omega_b)^2 + \nu_c^2} + \frac{1}{(\omega - \omega_b)^2 + \nu_c^2} \right\} = \frac{eE_e^2}{m\nu_c} \quad (4.3.2.3)$$

ここで、 $E_p$ はマイクロ波電場強度である<sup>(6)</sup>。 $E_e$ は有効電場強度で、磁場中における実効的な電場の強度である。エネルギーが電場強度の二乗に比例することから  $E_e^2/E_p^2$ は、(電子の得たエネルギー)/(入力電力エネルギー)となる。この場合、磁場強度及び衝突周波数(圧力)がパラメータとなっている。

図4.3.2.2に有効電場 $E_e$ とマイクロ波電場 $E_p$ の比( $E_e/E_p$ )と磁場( $\omega_b/\omega$ )との関係を示す。この図から低圧、ECR条件( $\omega_b/\omega=1$ )の領域で $E_e/E_p$ はピークを持ち、入力電場エネルギーが最も効率よく電子の運動エネルギーに変換されることが分かる。すなわち、ECR条件の領域は最も放電の生じやすい空間となる。圧力が高くなるにつれ、すなわち $\nu_c/\omega_b > 1$ では、ピークはなくなり、低磁場側の方が高磁場側より放電しやすくなる。

図4.3.2.3に、空洞共振器内で均一な磁場が存在する場合のHeガス放電開始電場と磁場との関係を、圧力をパラメータとして測定した結果を示す。この場合、マイクロ波周波数は3.1GHzであるため、ECR条件は $B=117\text{mT}$ に存在する。この図から明らかのように、低圧の時は放電開始電場は磁場に強く依存し、ECR条件で鋭いピークを持つ。この時、最も放電し易くなり、磁場がない場合に比べ桁近く低い電場で放電できる。圧力が高くなると放電開始電場の磁場への依存性は弱くなり、放電開始電場のピークは無くなるが、低磁場の方が高磁場より放電しやすい傾向になる。図4.3.2.3の結果は上記の理論と良く一致している。

次にプラズマ中での電磁場の伝播を考察する。まず、定常磁場のないときのプラズマ中での電磁波の伝播について考える。その電磁波の分散関係式は

$$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2 k^2 \quad (4.3.2.4)$$

である。ここで、 $\omega$ は電磁波の周波数、 $\omega_p$ はプラズマ周波数、 $c$ は電磁場の位相速度 $\omega/k$ である。上式からプラズマ密度が大きくなるすなわち $\omega_p^2$ が大きくなると $k^2$ は減少し、プラズマ中での波長 $2\pi/k$ は長くなる。

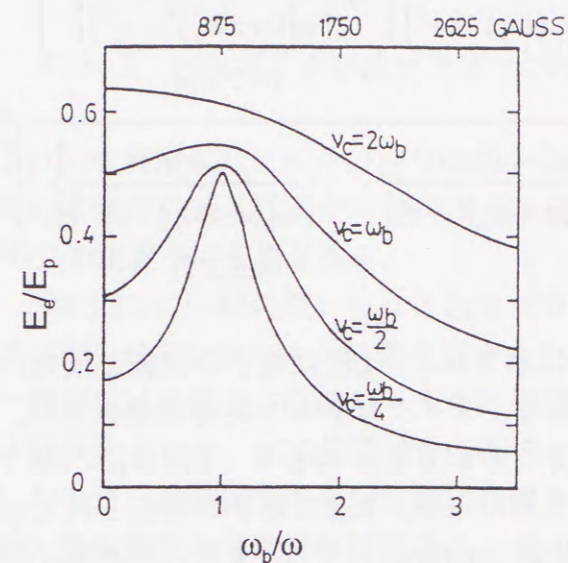


図4.3.2.2 有効電場 $E_e$ とマイクロ波の電場 $E_p$ との比( $E_e/E_p$ )と規格化された磁場( $\omega_b/\omega$ )との関係

$E_e/E_p$ はECR条件でピークを持つ

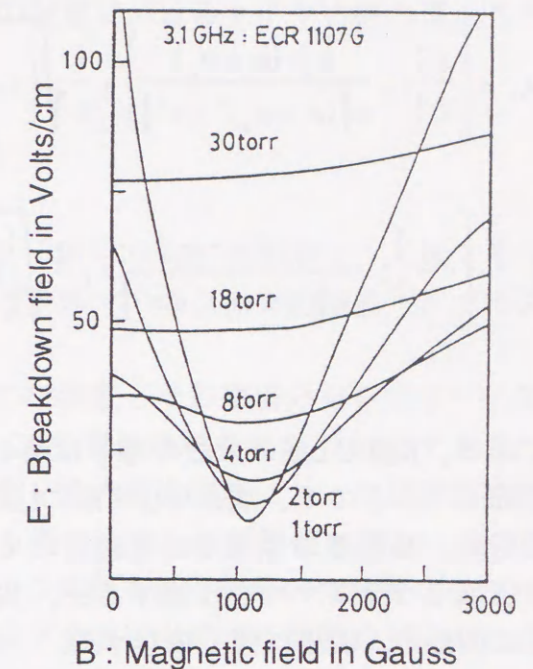


図4.3.2.3 Heガスの放電開始電場と規格化された磁場との関係

マイクロ波の周波数は3.1GHzであるため、ECR条件は $B=117\text{mT}$ にあたる。

プラズマ密度がある臨界値に達すると $k^2$ は0となり、その臨界値より大きな密度では式(4.3.2.4)は実数の $k$ に対しては満たされず電磁波は伝播しなくなる。このカットオフは $\omega = \omega_p$ となる臨界密度 $n_c$ で起こる<sup>(7)</sup>。すなわち臨界密度 $n_c$ は、

$$n_c = m\omega^2 / 4\pi e^2 \quad (4.3.2.5)$$

である。 $n_c$ が大きすぎたり、または $\omega$ が小さすぎたりすると、電磁波はプラズマ中を通ることができない。つまり、電磁波は自分より高い周波数を持つプラズマ中を伝播することができず、反射される。

次に、磁場が存在するときの電磁波の伝播について考える。図4.3.2.4に磁場 $B_0$ に沿って伝播する電磁波のR波(右回りの円偏光)とL波(左回りの円偏光)を示す。その分散関係式<sup>(8)</sup>は、



$$\mu_{L,r} = \left[ \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\omega_p^2 \cdot (\omega \pm \omega_b)}{\omega [(\omega \pm \omega_b)^2 + \nu^2]} \right\} + \frac{1}{2} \sqrt{\left\{ 1 - \frac{\omega_p^2 \cdot (\omega \pm \omega_b)}{\omega [(\omega \pm \omega_b)^2 + \nu^2]} \right\}^2 + \left\{ \frac{\omega_p^2 \nu}{\omega [(\omega \pm \omega_b)^2 + \nu^2]} \right\}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.3.2.6)$$

$$\chi_{L,r} = \left[ -\frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\omega_p^2 \cdot (\omega \pm \omega_b)}{\omega [(\omega \pm \omega_b)^2 + \nu^2]} \right\} + \frac{1}{2} \sqrt{\left\{ 1 - \frac{\omega_p^2 \cdot (\omega \pm \omega_b)}{\omega [(\omega \pm \omega_b)^2 + \nu^2]} \right\}^2 + \left\{ \frac{\omega_p^2 \nu}{\omega [(\omega \pm \omega_b)^2 + \nu^2]} \right\}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.3.2.7)$$

である。R波とL波の分散の様子は図4.3.2.5に示される。L波は電子の回転と反対に回転しているので、屈折率 $\mu$ は常に1以下であり、サイクロトロン共鳴は起きない。低磁場、高密度の領域では電磁波のカットオフが起きる。つまり、L波は $\mu < 1$ 以下の領域でプラズマ中を伝播するが、共鳴点を持たない。R波は電子の回転と同じ向きに回転し、磁場に強く依存する。低磁場側 ( $\omega_b/\omega < 1$ ) では、R波は屈折率 $\mu < 1$ から0まで減衰し、カットオフが起こる。

高磁場側 ( $\omega_b/\omega > 1$ ) では、R波の屈折率は常に1より大きく、 $\omega_b/\omega \geq 1$ 付近では、屈折率は非常に大きくなり、波長は短く、伝播速度は遅い。そして $\omega_b/\omega = 1$ で共鳴が起こる。まとめると、R波は低磁場側でプラズマ中を伝播できず、高磁場側でプラズマ中を伝播し、そして $\omega_b/\omega = 1$ の時に共鳴する。高磁場側 ( $\omega_b/\omega > 1$ ) でのR波は伝播のホイッスラーモード (whistler mode) <sup>(9)</sup> と呼ばれる。

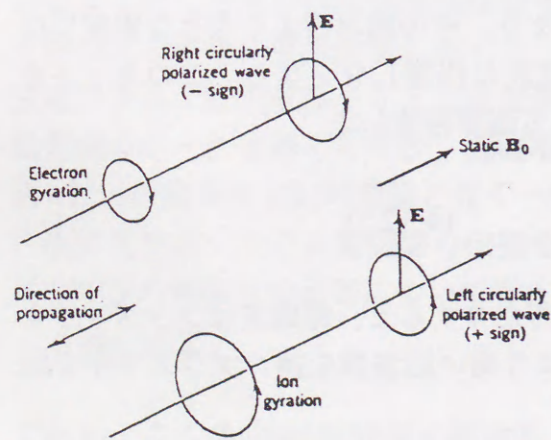


図4.3.2.4 静磁場 $B_0$ に沿って伝播する電磁波はR波とL波の2成分に分けられる

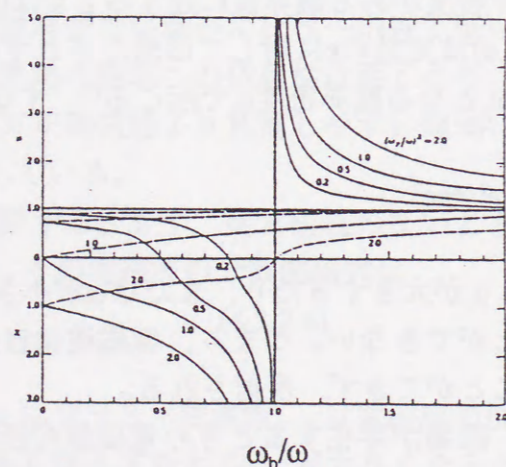


図4.3.2.5 R波とL波の分散関係 複素屈折率の $\omega$ で規格化された磁場強度依存性

この結果から、ECRマイクロ波プラズマCVD装置におけるマイクロ波の導入方向は非常に重要になる。

### 4.3.3 ECRマイクロ波プラズマCVD装置

ECRを利用したマイクロ波プラズマは、低圧 ( $10^{-2} \sim 10^{-1}$  Pa) において、イオンを効果的に発生させることが可能でイオン源<sup>(10)</sup>、プラズマ・エッチング装置<sup>(11)</sup>、プラズマCVD装置<sup>(12)</sup>に應用される。

図4.3.3.1に一般に用いられるECRプラズマCVD装置とその磁場分布を示す<sup>(13)</sup>。周波数が2.45GHzのマイクロ波を用いるため、ECR位置は磁場強度が87.5mTである。一般のECR装置では磁場コイルを共振磁場強度を最大磁場強度にとった発散型磁場に設計するため、ECR位置はキャビティの最も奥になる。基板位置は図4.3.3.1に示したように磁場強度の弱い位置に設置される。この様な装置を用いて良質な $Si_3N_4$ や $SiO_2$ 等の薄膜の合成が可能である。ダイヤモンド合成にも同様な装置を用いられた例があるが、いずれも黒鉛やアモルファス状炭素の合成に止まっており、ダイヤモンド合成に成功した例はない。これは、基板周辺のプラズマ密度が低く、ダイヤモンドを生成するために十分なプラズマ密度に達していないためと考えられる。

従来のECR装置の構造から考えてみると、図4.3.3.1に示すようにマイクロ波は発散磁場の高磁場側 (ECR位置: 87.5mT) から導入し、基板はECRよりかなり弱い磁場に設置する。

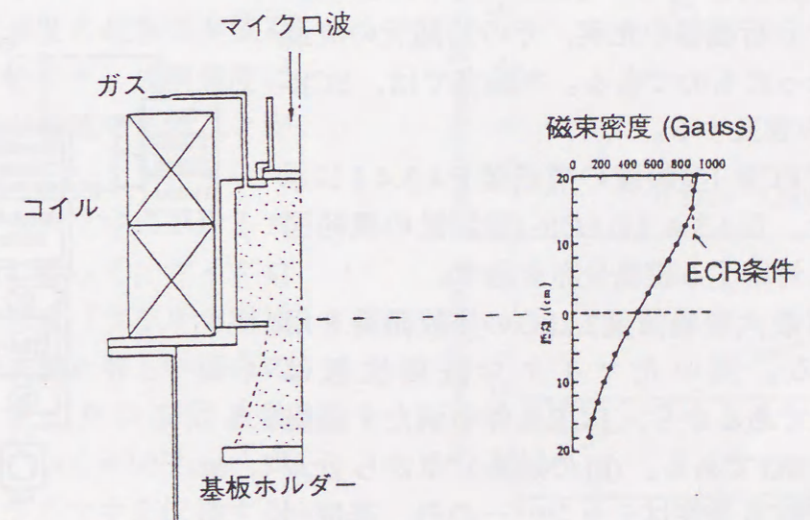


図4.3.3.1 (a)従来型ECRマイクロ波プラズマCVD装置 (b)磁場分布



前節に述べたマイクロ波のプラズマ中の伝播理論によると、導入されたマイクロ波は、導入口付近(87.5mT)でR波とプラズマのECR共鳴を起こし、その先に伝播できない。一方、L波は低磁場側まで伝播するが、高密度プラズマは期待できない。従って、ECR装置の基板周辺で高密度プラズマが得られず、ダイヤモンド合成は困難である。そこで本研究では従来のECRプラズマCVD装置を改良し、100Pa以下におけるダイヤモンド成膜を可能にした有磁場マイクロ波プラズマ装置を用いてダイヤモンド合成を行った。次節に有磁場マイクロ波プラズマCVD装置について詳しく記述する。

#### 4.3.4 有磁場マイクロ波プラズマCVD装置

前節で、従来型のECRプラズマCVDでは、ダイヤモンド合成に有利な高密度プラズマが得られないことを述べた。本研究で用いた有磁場マイクロ波プラズマCVD装置はダイヤモンド薄膜作製のため、従来型の欠点を克服すべく開発された装置である<sup>(14)(15)</sup>。従来型との最も大きな違いは、低圧において高密度プラズマを発生させるために、ECR条件より数倍高い磁場強度の位置から大出力マイクロ波を導入している点である。

本研究に用いた装置はECR-I型と呼ぶ装置である。また、現在ECR-III型が運用を開始している。また、ECR-III型は、大面積成膜のためにI型を改良したECR-II型をさらに改良し、マイクロ波発振器の大出力化、プラズマ分析機器の充実、その他随所の改良をおこなったものである。本論文では、ECR-I型にのみ言及する。

ここでECR-I型装置の構成図を4.3.4.1に示す。また、図4.3.4.2にECR-I型装置の概略図とそれに対応する磁場分布を示す。

磁場は最大磁場強度2.2kGの発散磁場を用いている。用いたマイクロ波周波数は2.45GHzであるから、ECR条件を満たす磁場強度は875Gである。(b)の磁場分布から分かるようにECR条件はチャンバーの外、基板付近に存在している。また、マイクロ波をECR条件より数倍高い2.2kGの高磁場側から導入

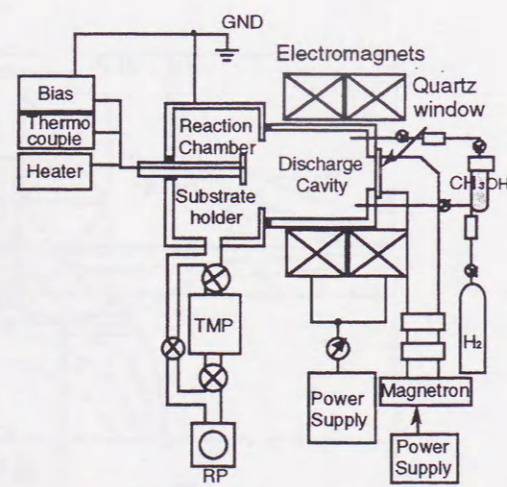


図4.3.4.1 ECR-I型装置の構成図

することにより、高密度プラズマ中をマイクロ波が伝播し、ECR条件位置において電子のサイクロトロン共鳴が起こり、そこで高密度プラズマが生じる。従って、従来のECRマイクロ波プラズマCVD装置<sup>(11)</sup>に比べ、より高密度なプラズマを発生させることが可能となり、従来のCVDダイヤモンド合成法より3桁低い1Paでのダイヤモンド合成に成功した<sup>(16-18)</sup>。図4.3.4.3にダブルプローブ法により測定したECR-I型装置における電子密度の空間依存性を示す。放電雰囲気は水素であり、反応圧力は13.3Pa、入力マイクロ波電力は1.2kWである。電子密度はECR位置において最大で、値は $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ である。これはマイクロ波のエネルギーが高磁場側から伝播しECR位置において最も効率よく吸収されていることを示している。

図4.3.4.4に実際にダイヤモンド成膜を行った際の合成速度の磁場強度依存性(空間依存性)を示す。成膜速度においてもECR位置が最速であることが分かる。

前節で述べたプラズマ中におけるマイクロ波伝播理論によって、マイクロ波は臨界プラズマ密度(プラズマ周波数がマイクロ波周波数と等しい場合)のプラズマ密度、マイクロ波周波数2.45GHzの場合、 $7.46 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (式4.3.2.5)を持つプラズマ中を伝播することはできない。本装置では、強磁場を加えてECR条件より強磁場側の電子

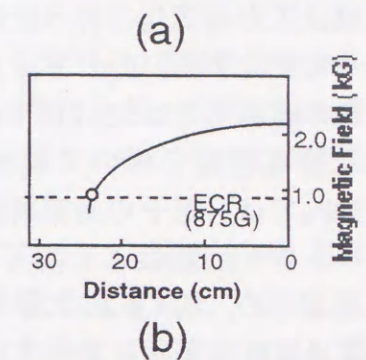
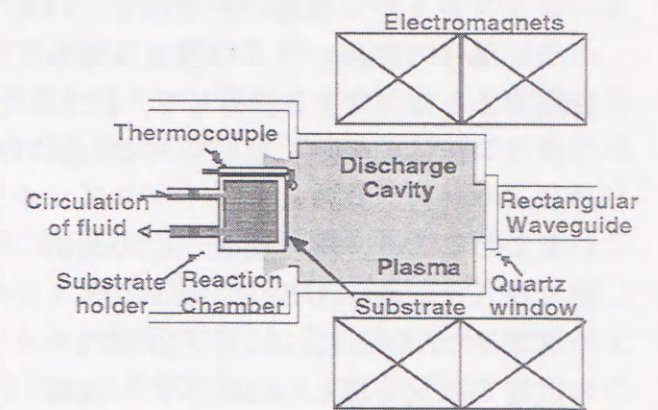


図4.3.4.2(a)ECR-I型装置の概略図  
(b)磁場分布

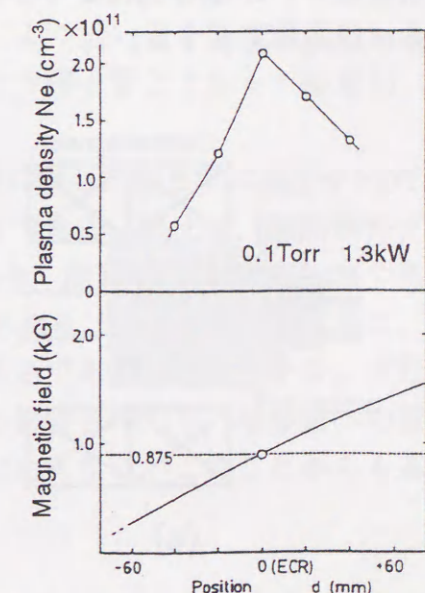


図4.3.4.3 ECR-I型の電子密度(プラズマ密度)の空間依存性



のサイクロトロン運動の周波数を上げることによって、マイクロ波は、ECR条件より強磁場中で臨界プラズマ密度よりも高密度のプラズマ中を、吸収されることなく伝播することができる。そして、ECR条件近傍で電子のサイクロトロン共鳴が起き、マイクロ波は効率よく吸収される。言い換えれば、投入されたマイクロ波はプラズマにより反射されることなくプラズマ中を伝播し、ECR条件近傍で効率よく吸収されることにより、臨界密度以上の高密度プラズマが得られるのである。

ECR-Iにおける13.3Pa及び1330Paでの放電の状況を図4.3.4.5に示す。放電領域は圧力の変化に伴う衝突の効果によって変化する。(b)に示す1330Paでの放電の磁場効果は4.3.2節で述べた古典的な放電理論を用いて説明される。1330Paでは、電子の衝突周波数がサイクロトロン周波数より高く ( $\nu_e/\omega_b > 1$ ) なるため、図4.3.2.2に示すように有効電場はECR条件においてピークを持たず低磁場側の方が放電しやすくなるが、基板ホルダーの存在によりプラズマは基板周辺に存在する。

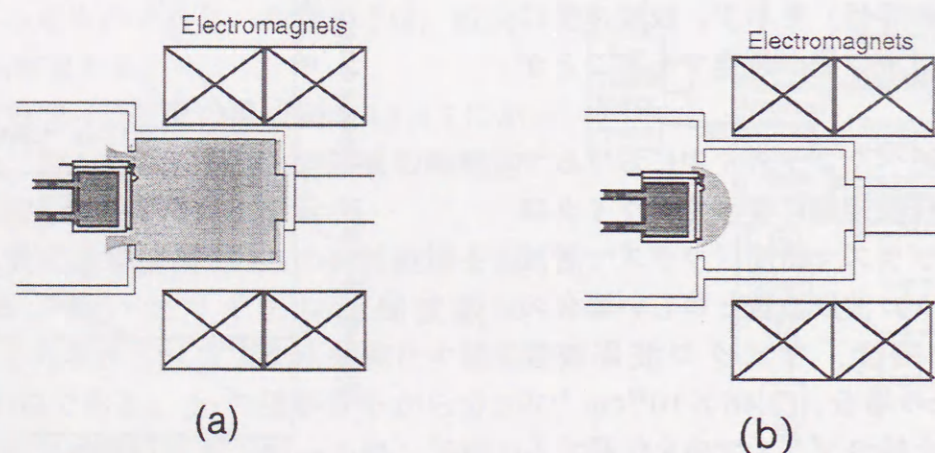


図4.3.4.5 (a)13.3Paでの放電状況 (b)1330Paでの放電状況

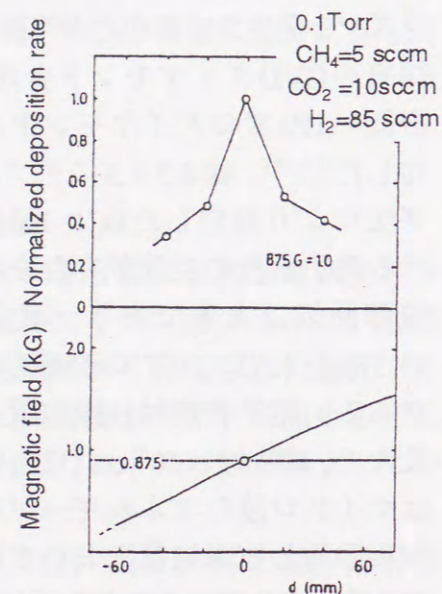


図4.3.4.4 ECR-I型でのダイヤモンド薄膜の合成速度の磁場強度依存性 (空間依存性)

13.3Paにおいては図4.3.4.5(a)に示すようにプラズマが均一に広がる。そのときの電子の衝突周波数 $\nu_e$ は低く、サイクロトロン周波数 $\omega_b$ との比、 $\nu_e/\omega_b$ は0.1以下である。すなわち、電子は衝突中に10回以上のサイクロトロン運動をする。従って衝突の効果はさほど大きくなく $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-2}$  Paの磁場中のマイクロ波放電<sup>(10)(11)</sup>の放電機構に近づく。

ダイヤモンドの合成において基板温度は成長速度や膜質に最も影響を与えるパラメータであり、基板温度制御は重要である。ECR-I型において圧力13.3Pa、投入電力1.2kWの条件で放電した場合、プラズマからの加熱により、基板温度は400°C前後で平衡する。それ以上の基板温度が必要な場合は基板加熱が、それ以下にするためには基板冷却が必要である。

ECR-I型では、求められる合成温度に応じて加熱型と冷却型の2種類の基板ホルダーが用いられる<sup>(19)(20)</sup>。図4.3.4.6に本研究で用いた2種類の基板ホルダーの概略図を示す。

加熱型ホルダーは、シース型のヒータを用い基板温度を700°C~400°Cの範囲で制御することが可能である。

冷却型ホルダーは、恒温機を用いることにより-10°C~80°Cに温度制御したエチレングリコールを冷媒として用い、ホルダー内を循環させることで基板温度を300°C~100°Cの範囲で制御できる。シリコングリースを基板と基板ホルダー間に塗布して熱伝導率を高めれば、基板温度をさらに70°Cまで下げることが可能になる。本研究では基板温度の測定は図4.3.4.7に示すようにSi表面に熱電対を直付けした測定子によって測定し、ダイヤモンド成長表面により近い値を基板温度とした<sup>(19)(21)</sup>。熱電対の露出した部分はプラズマにふれないよう碍子管とアルミナ接着剤(アロンセラミック)で保護した。

冷却する場合、プラズマに接した面と冷却面に接した面とでは温度が100°C以上異なる。一方、加熱型基板ではその差は20°C以下である。例えば、加熱ホルダーを用いた場合の基板の表裏の温度差は、600°Cの場合、測定値に対して約2%であるのに対し、冷却ホルダーでは200°Cの場合、21%にあたる。この表裏の温度差は、冷却ホルダーを用いた場合には特に無視できない大きさであることが分かる。また、裏面からの測定では、基板とホルダー間の熱伝導に影響されたり、冷却面への接触の可能性もあり、物理的に意味を持つ正確な値とはいえない。このことから基板表面の温度測定が重要であるといえる。



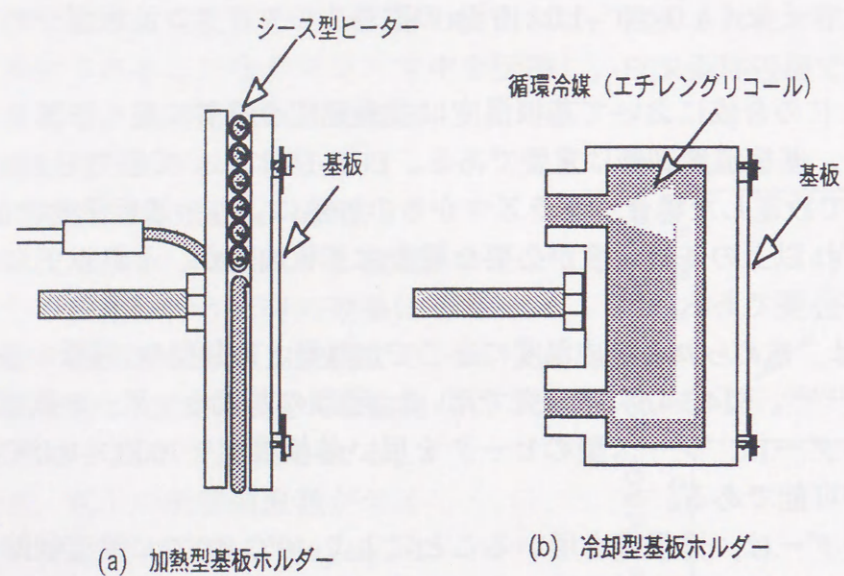


図4.3.4.6 基板ホルダー

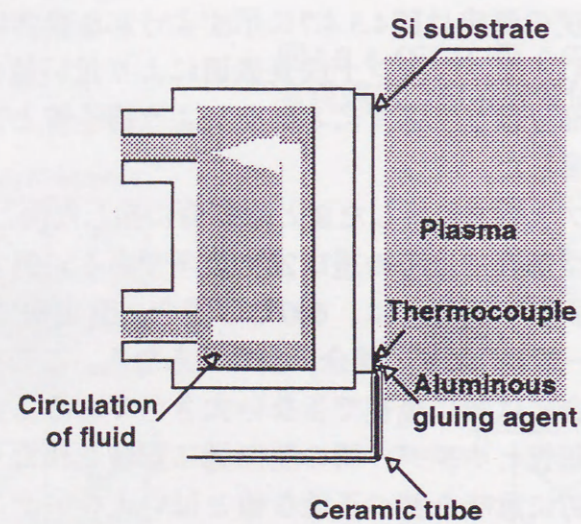


図4.3.4.7 基板温度の測定法

#### 4.4 結言

本章では、ダイヤモンドの気相合成に用いた手法として、マイクロ波プラズマCVD法と、有磁場マイクロ波プラズマCVD法について述べた。

特に、有磁場マイクロ波プラズマCVD法については、従来型ECRプラズマCVD装置と本研究に使用した有磁場マイクロ波プラズマCVD装置の理論的な分析と比較によって、本装置の特長を示した。ECR条件より数倍高い磁場強度（ECR-I型:2.2kG）側からマイクロ波を導入することによって、マイクロ波がプラズマ中を伝播し、ECR条件で効率よく吸収されることで高密度プラズマが得られることを示した。

また、有磁場マイクロ波プラズマCVD法は、ダイヤモンド気相合成時に、基板表面温度を低くすることができ、200°Cという低い温度でダイヤモンドを合成をおこなうことができることを示し、その手法について述べた。

以上の手法を用いて、種付け処理基板へダイヤモンドを気相合成し、核発生促進処理としての優位性を確認することとした。



## 参考文献

- (1) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka : J. Cryst. Growth, **62** (1983) 642
- (2) 横田, 博士論文, 大阪大学 工学部 (1993)
- (3) B. R. Stoner and J. T. Glass : Appl. Phys. Lett., **60** (6) 698
- (4) 八田 : 気体放電, 近代科学社 (1987)
- (5) B. Lax, W. P. Allis and S. C. Brown : J. Appl. Phys., **21** (1950) 1297
- (6) A. D. MacDonald : Microwave Breakdown in Gases, Wiley. New York, 1966
- (7) Francis F. Chen : プラズマ物理入門 丸善株式会社 (1986)
- (8) M. A. Heald and C. B. Wharton : Plasma Diagnostics with Microwaves, Wiley. New York, 1966
- (9) J. Musil and F. Zacek : Experimental study of the absorption of intense electromagnetic waves in a magnetoactive plasma (ACADEMIA PRAHA, CESKOSLVENSK, 1975)
- (10) N. Sakudo, K. Tokiguchi, K. Koike and I. Kanomata : Rev. Sci. Instrum., **48** (1977) 762
- (11) K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo and I. Kanomata : Jpn. J. Appl. Phys., **16** (1977) 1979
- (12) S. Matsuo and M. Kiuchi : Jpn. J. Appl. Phys., **22** (1983) L210
- (13) 小沼 : プラズマと成膜の基礎, 日刊工業新聞社 (1986)
- (14) H. Kawarada, K. S. Ma and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L1032
- (15) 川原田, 鈴木, 馬, 平木 : 人造ダイヤモンド技術ハンドブック, サイエンスフォーラム (1989) pp.219
- (16) 川原田, 鈴木, 平木 : 化学工業 **39** (1988) 784
- (17) A. Hiraki, H. Kawarada, K. S. Ma, Y. Yokota, J. Wei and J. Suzuki : Nucl. Instrum and Methods **B37/38** (1989) 799
- (18) M. Yuasa, O. Arakaki, J. S. Ma, H. Kawarada and A. Hiraki : Diamond and Related Materials **1** (1992) 168
- (19) 屋良, 博士論文, 大阪大学 工学部 (1993)
- (20) T. Yara, M. Yuasa, M. Shimizu, H. Makita, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys., **33**. 4404 (1994)
- (21) T. Yara, H. Makita, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys., **34**. L312 (1995)

## 第5章 種付け法により合成した気相合成ダイヤモンドの評価

### 5.1 緒言

第3章で述べたように超微粒ダイヤモンド種付けSi基板は, 種付けに用いたダイヤモンド超微粒子の粒径が5nmと微小であるために, 既存の観察手段では未処理のSi基板と違いは観察できない。したがって, 種付け密度や密着性の評価には, ごく短時間ダイヤモンドの気相成長を行い, 成長した粒子を観察することにより行うこととした。

本研究では, 第4章でとりあげた手法を用いて, 第3章で得られた種付け処理基板上に気相合成ダイヤモンド生成し, 種付け法の効果を確認した。

まず, 成長粒子密度(核発生密度)と, 成長速度への効果を確認するために, 横型マイクロ波CVD装置と有磁場マイクロ波CVD装置によりダイヤモンドを合成した。

低温合成での効果を確認するために, 有磁場マイクロ波CVD装置を用いた。

また, ダイヤモンドの(100)面を選択的に合成する高配向ダイヤモンド薄膜合成条件での合成<sup>(1)(2)</sup>を縦型マイクロ波CVD装置によっておこない, 高配向ダイヤモンド薄膜合成の可能性を検討した。

さらに他の合成手法への応用や, Si基板以外の基板材料への応用を試みた。



5.2 成長粒子密度と成長速度からの評価

種付け処理により得られる最高成長粒子密度は、ダイヤモンド種結晶の粒径により決定され、最密パッキングにより計算すると表5.2.1のようになる。

表5.2.1 種付け粒子密度と種粒子の粒径の関係 (最密パッキングによる)

粒径(nm)	40	20	10	5	3
種付け粒子密度(cm <sup>-2</sup> )	7.2×10 <sup>10</sup>	2.9×10 <sup>11</sup>	1.0×10 <sup>12</sup>	4.6×10 <sup>12</sup>	2.0×10 <sup>13</sup>

このように、粒径5nmの超微粒ダイヤモンドを用いると、極めて高密度の種付けが期待されるが、コロイド溶液中や、種付け時のフロキュレーションにより、ある程度種付け粒子密度が低下することが予想される。しかし、現状では種付け後のダイヤモンド超微粒を観察する手段がない。

そのため、超微粒ダイヤモンドにより種付けをした後、ごく短時間気相合成ダイヤモンドを成長させ、観察可能な粒径にしたうえで観察することとした。また、成長時間を変化させ、膜厚の時間変化から成長速度を求めた。

評価のための合成は、横型マイクロ波プラズマCVD装置と、有磁場マイクロ波CVD装置を用いておこなった。合成装置、条件は図4.2.1~3、表5.2.2~3に示したとおりである。

また、得られた結果を表5.2.4、図5.2.1~2に示した<sup>(3-5)</sup>。

表5.2.2 マイクロ波CVD法 (横型) でのダイヤモンド薄膜の合成条件

Microwave power	275 W
Substrate bias	floating
Substrate temperature	950~1000°C
Source gas	CO 10 sccm
Dilution gas	H <sub>2</sub> 90 sccm
Total gas pressure	5 kPa
Substrate	Si (100)

表5.2.3 有磁場マイクロ波CVD法でのダイヤモンド薄膜の合成条件

Microwave power	1.2 kW
Magnetic field	87.5 mT
Substrate bias	+40 V
Substrate temperature	150~600°C
Source gas	CH <sub>3</sub> OH 15 sccm
Dilution gas	H <sub>2</sub> 85 sccm
Total gas pressure	13.3 Pa
Substrate	Si (100)

表5.2.4 成長粒子密度の合成時間依存性

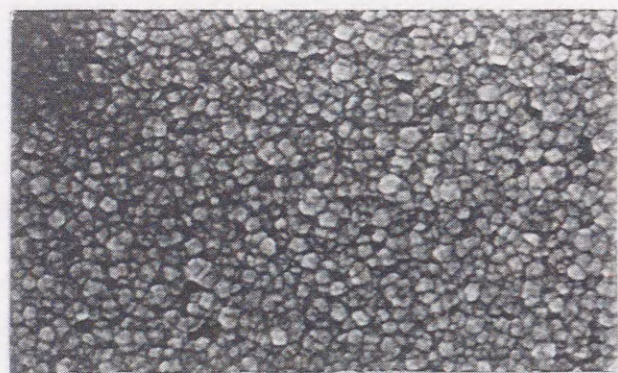
(1) Magneto active microwave plasma CVD  
Growing particle density

Deposition time	Seeded	Scratched
30min	1.5~2.0×10 <sup>11</sup> cm <sup>-2</sup>	2.0×10 <sup>9</sup> cm <sup>-2</sup>
120min	5.0×10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup>	0.5~2.0×10 <sup>9</sup> cm <sup>-2</sup>

(2) Conventional microwave plasma CVD  
Growing particle density

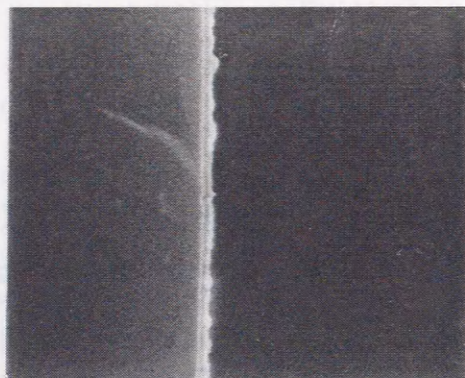
Deposition time	Seeded substrate
3min	noparticle was observed by SEM
5min	1.5~2.0×10 <sup>11</sup> cm <sup>-2</sup>
10min	0.6~1.0×10 <sup>11</sup> cm <sup>-2</sup>
30min	2.9~4.0×10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup>
120min	0.4~1.2×10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup>





1 μm

Deposition time 10 min.

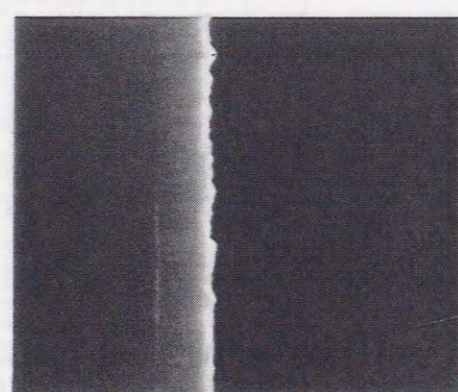


1 μm



1 μm

Deposition time 30 min.



1 μm



1 μm

Deposition time 120 min.



1 μm

Cross section

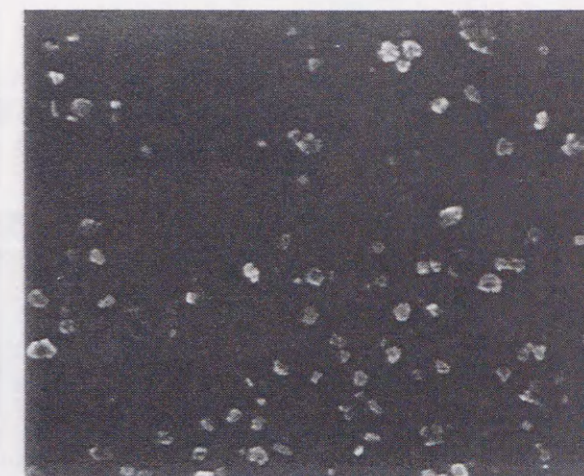
合成条件 : 表5.2.2

図5.2.1 マイクロ波プラズマCVDにより合成した種付け処理基板上的ダイヤモンド薄膜のSEM像



1 μm

Seeded substrate  
Deposition time 30 min.



1 μm

Scratched substrate



1 μm

Seeded substrate  
Deposition time 120 min.



500nm

Cross section

合成条件 : 表5.2.3

図5.2.2 有磁場マイクロ波プラズマCVDにより合成したダイヤモンド薄膜のSEM像



このように、マイクロ波CVD法、有磁場マイクロ波CVD法双方とも、傷つけ法の場合に比べ成長粒子密度が100倍近く大きく、合成手法による成長粒子密度の差を生じなかった。

成長速度から見積もと成長時間10分間でダイヤモンドは粒径30~40nmに成長していると考えられるため、表5.2.1から、成長粒子密度 $7 \times 10^{10} \sim 2 \times 10^{11}$ 程度になると見積もられる。これは、表5.2.4の値と一致する。よって、計算による値と実験値の間には矛盾はみられない。したがって、得られた成長粒子密度が、種結晶粒子の粒径を5nmの粒径として見積もった値に比べ小さい理由は、種粒子の成長によるものと結論できる。

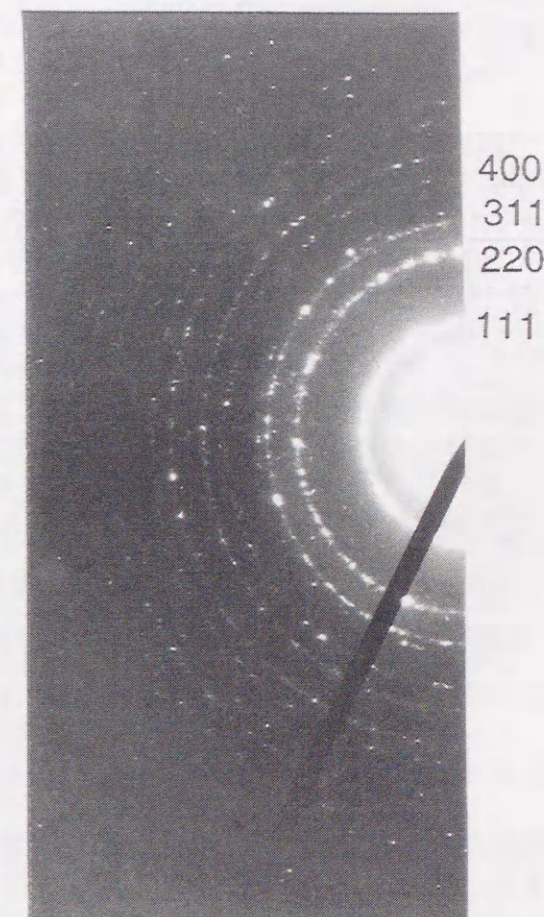
成長時間が長くなると、成長粒子密度が減少するが、これは、横方向にダイヤモンドが成長するのに伴い、結晶の融合が生じるためである。

ダイヤモンド薄膜が連続膜化するのに要する時間は、マイクロ波CVD法では合成時間5分、有磁場マイクロ波CVD法では、合成時間30分であった。マイクロ波CVD法では、合成開始後の初めの5分間は、基板温度が上昇することに費やされており、合成時間3分間では、ダイヤモンドの合成はみられなかった。一方、傷つけ処理では、連続膜化までにマイクロ波CVD法で2~4時間、有磁場マイクロ波CVD法で4~6時間を要する。このことから、種付け処理は、成長粒子密度だけでなく、合成時間の大幅な短縮の点で極めて有利である。

マイクロ波CVD法により10分間成長させたダイヤモンド薄膜のTEM像を図5.2.3に示した。成長時間10分で、すでにダイヤモンドにより80%以上の面積が覆われている。残り20%の部分は、アモルファスカーボンまたは、きわめて微小なダイヤモンドの可能性もある。既述のとおり、合成開始直後の5分間は、基板温度が低いために、アモルファスカーボンが生じるものと思われる。したがって、より高品質のダイヤモンド薄膜を得るには、合成を始める前にあらかじめ基板を合成温度に余熱しておく必要がある。

また、この時点では、成長したダイヤモンドに双晶は確認されない。しかし、すでに粒径に差が見られ、小さなものは粒径10nmのものが多く見られる一方で、大きなものは50nmを超える大きさに成長している。この理由は現在のところ判っていないが、これらの特異的に成長した粒子はすでに明確なファセットを持っており、この合成プラズマ条件での成長優位面が存在することが伺えるため、この後ファセットを明確に持たない粒子と成長速度が顕著に異なってくると考えられる。

マイクロ波CVD法において膜厚の合成時間による変化をプロットしたものを図5.2.4に示した。膜厚より計算によって得られた成長速度は、始めの30分間は200nm/hであるが、それ以後1000nm/hと大幅に上昇する。このような成長速度の大幅な変化はこれまでに報告されていない。一方、傷つけ処理では、同条件で600~800nm/hであり、成長速度の変化は、観察できない。



50nm

図5.2.3 マイクロ波CVD法により種付け基板上に10分間合成したダイヤモンド薄膜のTEM像



図5.2.1からわかるように、成長速度が変化する成長開始30分後には、膜を構成する粒子全体のファセットが明確になっている。このため、成長優位面が現れ、成長速度が増大するものと考えられる。種付け法では、成長粒子のファセットが短時間の合成で明確になるために、成長速度の変化点が観察可能であったと考えられる。このことは、ダイヤモンドの成長を論じるうえで極めて重要である。特に高配向ダイヤモンド薄膜を得るためには、この速度変化が生じる時間の前後で成長条件を変化させることにより、核発生段階、平坦化段階それぞれの成長条件の最適化が成されると考えられる。

有磁場マイクロ波プラズマCVD法では、種付け処理基板において、はじめの2時間に観察される成長速度は基板温度600°Cのとき200nm/hであった。この速度は、傷つけ処理基板で8時間成長した場合に観察される成長速度65nm/hを大きく上回る。

なお、得られたダイヤモンド薄膜の密着性について、テープテストと引っかき試験により評価したが、種付け処理によるダイヤモンド薄膜は、傷つけ処理によるものに対しやや劣るものの、高い密着性を示した。

また、カソードルミネッセンス法により得られたダイヤモンド薄膜を評価したところ、明確なダイヤモンドのバンドA発光を示した。

以上の結果から、種付け法により合成したダイヤモンド薄膜は、成長粒子密度、成長速度の点で傷つけ法の場合に比べはるかに良好であるといえる。

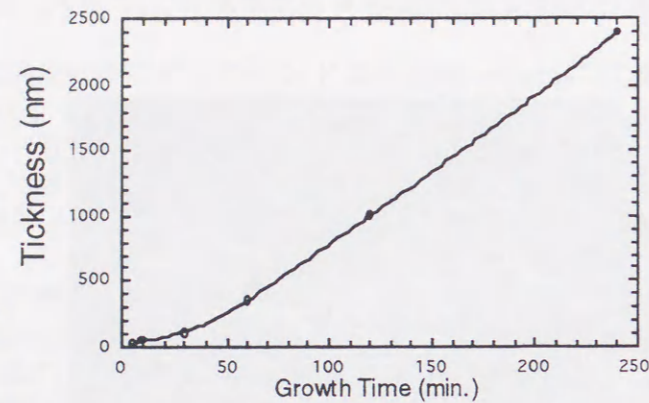


図5.2.4 ダイヤモンド薄膜の膜厚の合成時間依存性

### 5.3 種付け処理の低温合成への応用

種付け処理では、基板上に存在する種結晶の上にダイヤモンドがホモエピタキシャル成長するため、他の核発生促進法と根本的に異なり、核発生プロセスが必要なく、成長初期の結晶生の向上も期待される。そのため、成長速度が極めて遅く、結晶性に問題のあるダイヤモンドの低温合成への応用が有効であると考えられる。

そこで、表5.2.3に示される有磁場マイクロ波CVD法の低温合成条件(基板温度200°C)で合成を行った。図5.3.1に得られた低温合成ダイヤモンド薄膜のSEM像を示した。成長時間2時間では、傷つけ処理基板では明確なダイヤモンドの成長はみられなかったが、種付け処理基板では、ファセットが明確でないものの、膜厚30nmの連続膜の形成を観察できた。同条件で8時間成長すると、傷つけ処理基板では、ボール状のダイヤモンドの非連続膜が得られ、種付け処理基板では明確なファセットを持つ膜厚600nmの連続膜を得た。成長速度は、種付け処理基板で最初の2時間が15nm/h、その後の6時間が95nm/hであった。一方、このような短時間では傷つけ処理基板では連続膜が得られず、比較可能な成長速度の測定は不可能であった。

既報では、傷つけ処理基板では24時間以上合成を行ってもファセットを持つダイヤモンド薄膜の合成は不可能であり、成長速度は17nm/h<sup>(6)</sup>とされている。また、低温酸法により精製した超微粒ダイヤモンドによる種付け基板と、高温酸法で精製した超微粒ダイヤモンドの最適化前のコロイド溶液を用いた種付け基板上への低温合成が屋良らにより<sup>(7)(8)(9)</sup>おこなわれているが、この場合の成長速度は24時間合成で38nm/hである。この最適化以前のコロイドを用いた場合、マイクロ波プラズマCVD法による短時間合成で得られた成長粒子密度は、 $5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 程度であり、種付け粒子密度は1/10以下と見積もられている。また、傷つけ法の場合の核発生密度は測定不能であった。

屋良らの報告によると、気相合成ダイヤモンドの合成下限温度は、200°Cであり、それ以下では、ポリマー状物質の高速成長がおり、ダイヤモンドが合成されないことが知られている。本研究では、ダイヤモンド合成の下限温度をより詳細に求めるために、基板ホルダーの冷却能力を微調整することにより基板表面温度180°Cと150°Cの状態ダイヤモンドを成長させた。その結果を図5.3.2に示す。

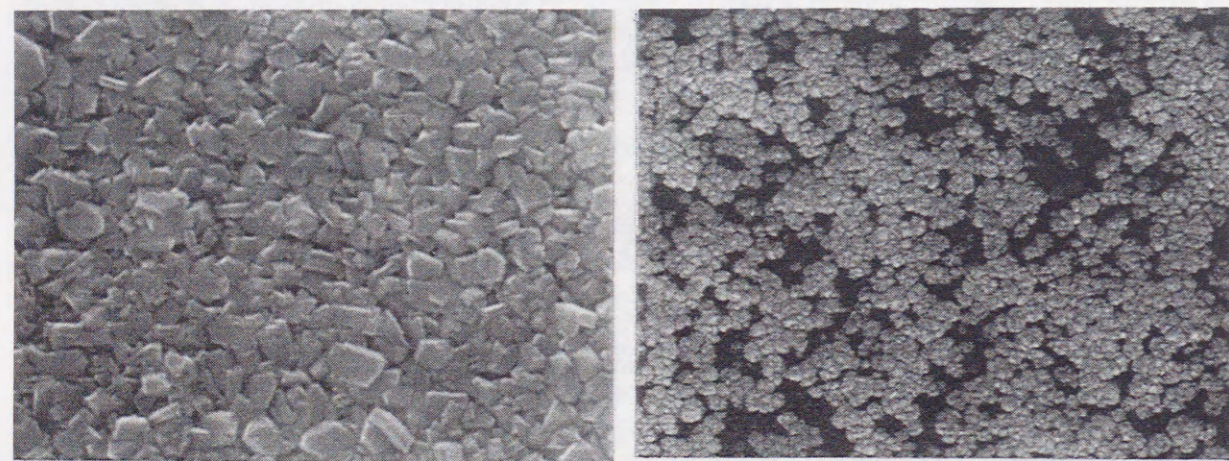
基板表面温度180°Cでは、種付け処理基板では結晶の形状の劣化が見られるものの、ダイヤモンドの合成に成功した。一方、傷つけ処理基板では、ポリマー状物質の発生によりごく僅かのダイヤモンドと思われる球状粒子の成長を観察するに留まった。また、基板表面温度150°Cでは、種付け処理基板でもダイヤモンドの成長は殆どみられなかった。

これらの結果より、低温合成において、超微粒ダイヤモンドによる種付け処理法は、成長速度の向上と、結晶性の改善にきわめて有利であるといえる。また、ダイヤモンド合成の低温限界温度は150-180°Cであった。

また、種付け法においても、種結晶がより良く精製されるにしたがって、得られる薄膜の結晶性の向上と成長速度の増大が顕著に観察されており、ダイヤモンドの気相合成において、核発生密度と、初期核の結晶性が生成するダイヤモンドの結晶性と成長速度に大きく関与することを示している。

また、ラマン散乱<sup>(6)</sup>からも、種付け処理基板へ合成したダイヤモンド薄膜の結晶性が傷つけ処理基板よりも優れていることがわかっている。





$T_s=200^\circ\text{C}$

1  $\mu\text{m}$

1  $\mu\text{m}$

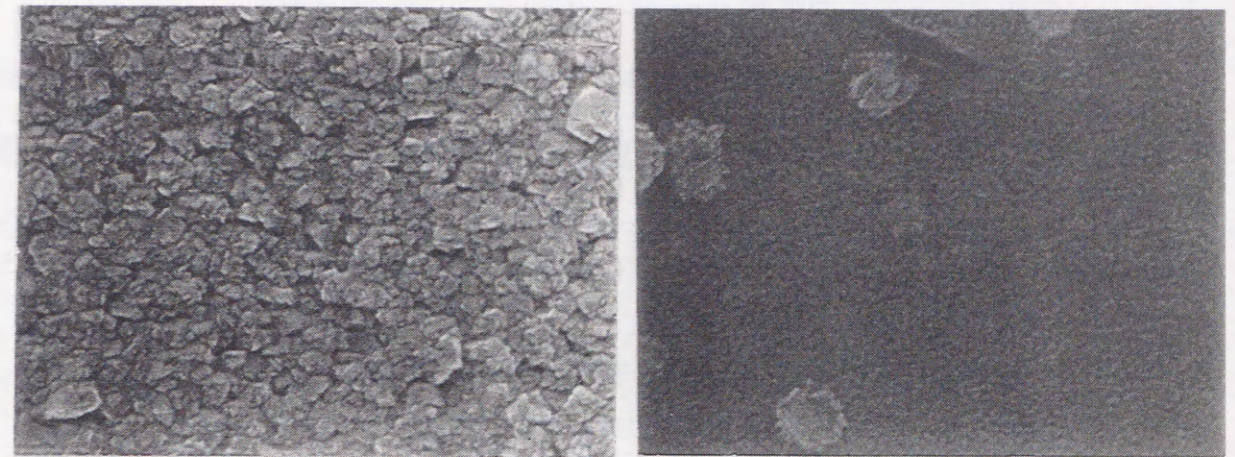
Seeded substrate

Scratched substrate

合成条件：表5.2.3

Deposition time 480 min.

図5.3.1 基板表面温度200°Cで合成した  
ダイヤモンド薄膜のSEM像



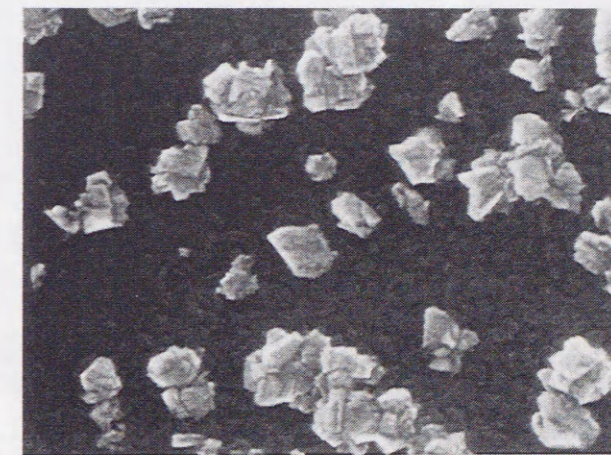
$T_s=180^\circ\text{C}$

1  $\mu\text{m}$

1  $\mu\text{m}$

Seeded substrate

Scratched substrate



$T_s=150^\circ\text{C}$

1  $\mu\text{m}$

Seeded substrate

Deposition time 480 min.

図5.3.2 基板表面温度150°C, 180°Cで合成した  
ダイヤモンド薄膜のSEM像



#### 5.4 (100)面選択成長への応用

近年、バイアス核発生法の開発により、ダイヤモンド(100)面の高配向成長が可能となり、広く研究されている。<sup>(1)(2)</sup>

本研究では、種付け処理基板に(100)面選択成長条件でダイヤモンドを合成し、種付け処理での高配向ダイヤモンド合成の可能性を探った。

ダイヤモンド気相合成には、プラズマの均一性に優れ、高配向ダイヤモンドを合成する条件が既知である縦型マイクロ波CVD装置(図4.2.2)を用いた。合成条件を表5.4.1に示す。

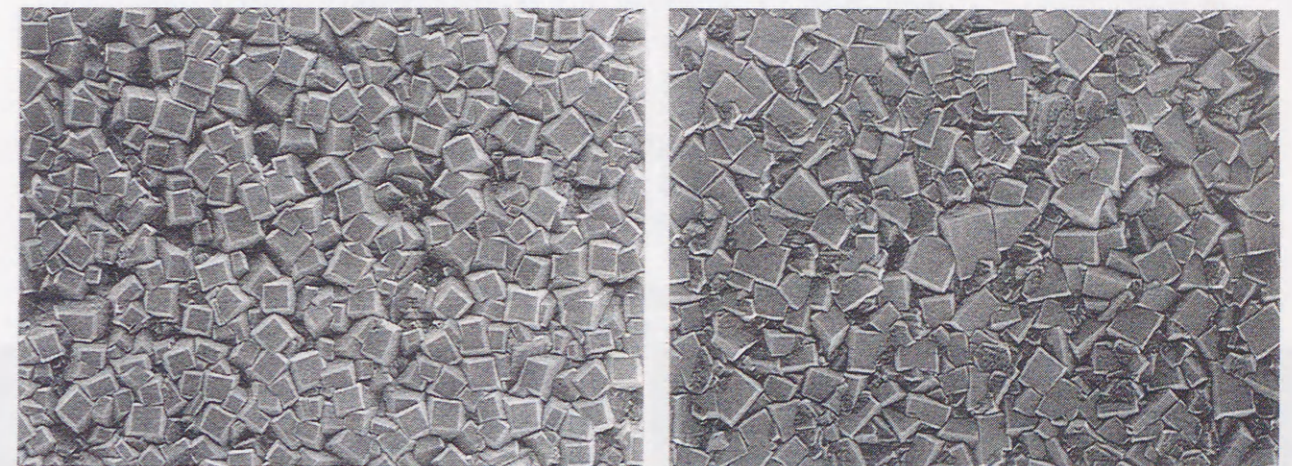
表5.4.1 (100)面選択成長ダイヤモンド薄膜の合成条件

Substrate	Si (100)
Substrate bias	floating
Substrate temperature	850~900°C
Source gas	CH <sub>3</sub> 3 sccm
Dilution gas	H <sub>2</sub> 97 sccm
Total gas pressure	3.3 kPa

種付け処理基板と傷つけ処理基板について同一条件でダイヤモンドの成長を行った結果を図5.4.1に示す。なお本研究で用いた縦型マイクロ波CVD装置は、合成条件確定されておらず、合成に用いたプラズマの条件は、最適化が不完全であり、サイコロ状でなく台形状のダイヤモンドが生成する条件になっている。

種付け処理基板上に合成したダイヤモンドは、(100)面が基板に対しほぼ平行であるのに対して、傷つけ処理基板上では、(100)面が不規則に傾いていることが判る。また、種付け処理基板でも、種付け後24時間経過したものでは、核発生密度は高いものの、傷つけ処理基板と同様に、(100)面が不規則に傾いたものとなった。これは、ダイヤモンド種粒子と基板の間にSiの酸化によるSiO<sub>2</sub>の膜が形成され、基板表面の格子の情報が隠されるためと考えられる。したがって、ダイヤモンドの種付け処理は、気相合成反応容器へ導入する直前に行う必要がある。

このことより、種付け処理法は、高配向ダイヤモンド合成に必要な、高い成長粒子密度を実現するだけでなく、基板表面の格子状態を反映した成長の可能性が示唆されるものの、ダイヤモンドの基板に対する水平回転方向の制御が不完全であるといえる。バイアス核発生法による高配向ダイヤモンド合成の黎明期にも同様な問題が生じており、何らかの手法により解決する必要がある。



1 μm  
Seeded substrate  
Deposition time 4 hour

1 μm  
Scratched substrate  
Deposition time 8 hour

図5.4.1 (100)面選択成長条件で合成した  
ダイヤモンドの核発生促進処理による違い

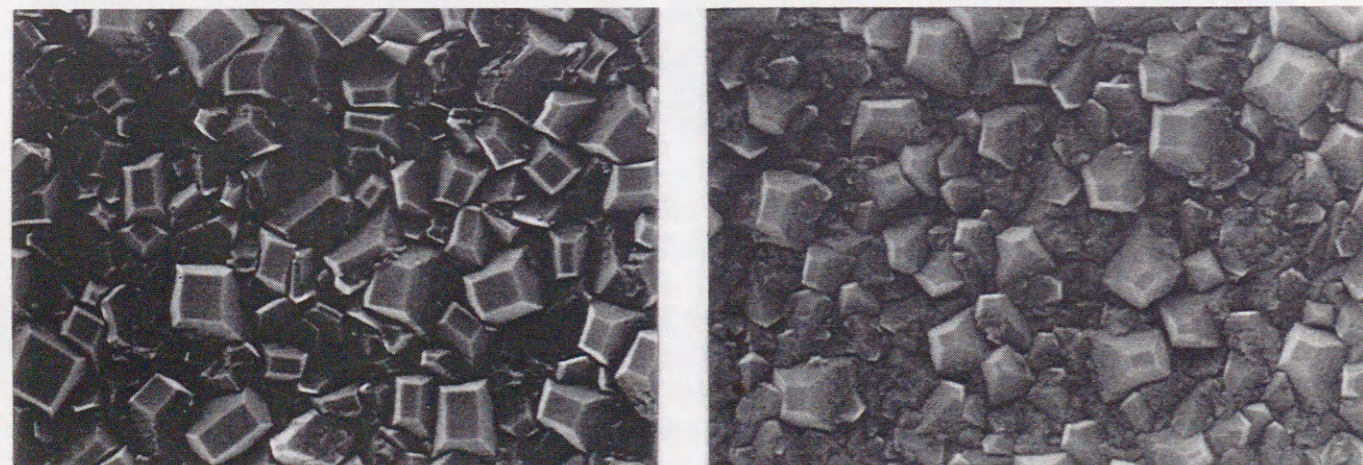


### 5.5 その他の気相合成手法と、Si以外の基板への応用

プラズマジェットCVD法と熱フィラメントCVDにより種付け処理基板へダイヤモンド薄膜を合成したところ、ともに成長速度の倍増という結果を得た。

プラズマジェットCVD法で、種付け処理基板と傷つけ処理基板に(100)選択成長をおこなった結果を図5.5.1に示す。この場合もマイクロ波プラズマCVD法の場合と同様に、種付け処理基板上により良好に選択成長したダイヤモンド薄膜を得た。これは、期待されたとおりの結果といえる。

また、SiO<sub>2</sub>基板上に、表5.2.2の条件でダイヤモンドの合成をおこなったところ、期待通り傷つけ法と比べかなり高速にダイヤモンドが合成されたが、基板への密着性が非常に悪く、すぐに剥離してしまったために合成したダイヤモンド薄膜の評価は不可能であった。



1 μm  
Seeded substrate

1 μm  
Scratched substrate

図5.5.1 プラズマジェットCVD法による合成結果

### 5.6 結言

本章では、超微粒ダイヤモンドによる種付け処理の有効性を確認するために、3章で述べた手法により種付け処理を施した基板に、実際にダイヤモンド気相合成をおこなった。

まず、種付け密度（成長粒子密度）の評価と、成長速度の評価をおこなったところ、ほぼ最密パッキングに近い密度で種付けがなされていることが確認された。また、既存の基板前処理法に比較して、はるかに高い成長粒子密度と、速い成長速度が得られた。また、得られた膜の基板との密着性も良好であった。

つぎに、基板表面温度200°Cでの低温合成に用いたところ、既存の傷つけ法に比べ、飛躍的に良質なダイヤモンド薄膜が9倍の成長速度で得られた。また、ダイヤモンド合成の低温限界温度を150~180°Cに確認した。

また、高配向(100)面ダイヤモンド薄膜の合成条件に近い条件で種付け基板に合成したところ、(100)面の基板表面に対する傾斜が少ない薄膜を得た。これは、現在高配向(100)面ダイヤモンド薄膜の合成に用いられているバイアス核発生法と同様な結果を得うる可能性を示唆している。

最後に、プラズマジェットCVD法や、熱フィラメントCVD法といった熱プラズマCVDに種付け基板をもちいたところ、良好な結果を得た。また、ダイヤモンド薄膜の合成が困難であったSiO<sub>2</sub>基板上に合成したところ、基板と薄膜の密着性が悪く、直ちに剥離したものの、高密度で、高速なダイヤモンド合成が可能であった。これは、種付け処理法の汎用性を示している。

以上により、本研究で新たに開発した超微粒ダイヤモンドコロイド溶液を用いた基板への種付け処理は、きわめて有用な手法であるといえる。



## 参考文献

- (1) B. R. Stoner, G. H. M. Ma, S. D. Wolter and J. T. Glass : Phys. Rev. B, **45** (1992) 11067
- (2) R. Kohl, C. Wild, N. Herrs, P. Koidl, B. R. Stoner and J. T. Glass : Appl. Phys. Lett., **63** (1993) 1792
- (3) H. Makita, K. Nishimura, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki : Advances in New Diamond Science and Technology, (MYU, Tokyo, 191. 1994)
- (4) H. Makita, T. Yara, N. Jang, K. Nishimura, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki : Applications of Diamond Films and Related Materials : Third International Conference, NIST Special Publication 885, (NIST, 1995)
- (5) H. Makita, K. Nishimura, T. Yara, N. Jang, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki : Thin Solid Films, (in press)
- (6) 屋良, 博士論文, 大阪大学 工学部 (1993)
- (7) T. Yara, M. Yuasa, M. Shimizu, H. Makita, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys, **33**, 4404 (1994)
- (8) T. Yara, H. Makita, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys, **34**, L312 (1995)
- (9) A. Hatta, H. Makita, T. Yara, T. Ito and A. Hiraki : 日本結晶成長学会誌, **22**, 4. 325 (1995)

## 第6章 結論

本研究で得られた結果を以下に要約し、本論文の結論とする。

第1章では、CVDダイヤモンド合成に関する概要を述べ、核発生促進処理としての基板前処理における問題点をあげ、超微粒ダイヤモンドによる種付け処理を提案した。

第2章では、本研究で用いた粒径5nmの超微粒ダイヤモンドについて述べた。

超微粒ダイヤモンドは、近年ロシアにおいて工業的に量産されており、超微粒新素材として注目されている。しかし、クラスターダイヤという名称で製造所より供給されている製品は、不純物や凝集体の形成といった問題があり、研磨材として一部で利用されているにすぎない。本研究では、これまで不明の点が多かった製造所より供給された状態の超微粒ダイヤモンドについて調べ、以下のことを明らかにした。

- (1) 超微粒ダイヤモンドは、Mg, Ca, Ti, Zr, Cr, Fe, Ni, Cu, Al, Siといった多くの金属を不純物として含んでいる。特にFeは、 $Fe^{3+}$ イオンとなり、水への分散を阻害する。また、ロットによっては多量の $Al_2O_3$ や $SiO_2$ を含む場合がある。
- (2) (1)で示した金属不純物のほかに、原料に由来すると考えられるグラファイトやアモルファスカーボン、不飽和炭化水素化合物が不純物として含まれている。
- (3) 超微粒ダイヤモンドは、(1)(2)で示した不純物により強く凝集している。このため、粒径100nm程度の二次粒子を形成しており、これを破壊することは困難である。また、水などの極性溶媒に極めて分散しにくい。

以上の得られた知見をもとに、超微粒ダイヤモンドを精製することを試みた結果、以下に述べるような工業化が可能な精製法を開発することに成功した。

- (4)  $KNO_3$ または $HNO_3$ を10%程度含む濃硫酸中で $250^{\circ}C$ ~ $320^{\circ}C$ に加熱し、2~8時間処理し、その後高温の希塩酸、常温の希フ酸で処理することにより、収率90%以上で、十分に精製された超微粒ダイヤモンドを得ることができた。
- (5) (4)の手法により高温高压合成ダイヤモンド微粉末を精製したところ、品質の大幅な向上がみられた。また従来、粒径100nm以下のダイヤモンド微粒子が高温高压合成ダイヤモンド微粉末を水簸した上澄み中に残留していた。これは、これまで利用不能であったが、(4)の手法により精製・回収に成功した。

また、精製した超微粒ダイヤモンドの性質を調べ、以下の知見を得た。

- (6) 精製前にみられた不純物は検出限界以下まで除去された。
- (7) 精製後のダイヤモンド表面は、親水基であるカルボキシル基で覆われている。このため親水性が大きく増大し、水に分散させるとほぼ半永久的な寿命を持つ疎水コロイドを形成する。



- (8) TEMによる観察により、超微粒ダイヤモンドは表面がエッチングされ、粒径30~50nmの球形をしていることが確認された。
- (9) ラマン散乱分光の結果、超微粒ダイヤモンドはサイズ効果によりラマンシフトのピークの位置がややずれることが確認された。

第3章では、本研究で精製した超微粒ダイヤを取り扱うために用いたコロイドについて述べた。

超微粒ダイヤモンドがフロキュレーションや凝集をおこさないように取り扱うには、疎水コロイド溶液とするのが最も簡便である。このため、分散の基礎理論について考察したうえで超微粒ダイヤモンドを長寿命で種付け処理に利用可能な疎水コロイド溶液にすることに成功した。

- (1) 種付け処理の対象であるSi基板の「ぬれ」や粘性などの問題から、分散媒は水とメタノールの混合液とする必要がある。
- (2) コロイド溶液中で超微粒ダイヤモンドは、単一粒子または数個の粒子からなる二次粒子の状態で存在している。
- (3) 超微粒ダイヤモンドコロイド溶液を種付け処理に用いるには、ダイヤモンド粒子の分散を制御するために、分散媒のPhを調整し、 $\zeta$ 電位を制御する必要がある。
- (4) (1)~(3)の点を踏まえた上で、慎重に調整した種付用超微粒ダイヤモンドコロイド溶液は、量産が可能であり半永久的な寿命を持つ。

得られた、種付用超微粒ダイヤモンドコロイド溶液を用いてSi基板に種付けをおこなう手法を検討した結果、2通りの手法を開発した。

- (5) Dipping法とSpin coat法を開発し、実用化した。
- (6) それぞれの手法で、種付けの均一性、再現性、簡便さを比較検討した結果、Spin coat法が全般的に優れた結果を示した。
- (7) Si基板は、表面酸化膜の影響を取り除くために、希弗酸で表面酸化膜を除去し、CVD反応容器に導入する直前に種付することが望ましい。

第4章では、種付け処理をした基板へダイヤモンドを気相合成する際に用いた手法についてそれぞれ概説した。とくに大面積へ均一な合成が可能で、合成時の基板表面温度を70°C~700°Cの範囲で調節することが可能な有磁場マイクロ波プラズマCVD法について詳しく述べた。

第5章では、種付け処理を施した基板へ実際にダイヤモンドを気相合成し、種付け処理の優位性について述べた。

超微粒ダイヤモンドによる種付法の特徴として予想された高い成長粒子密度をごく短時間の気相合成により検証したところ以下の結果を得た。

- (1) 種付け処理をほどこしたSi基板の表面は見かけ上処理前の状態とかわらず、SEMやAFMを用いても種付された粒子を観察することができない。そのため、

ごく短時間ダイヤモンドを成長させることにより、成長粒子密度を評価した結果、ほぼ計算通りの結果を得た。これは、ダイヤモンド超微粒粒子が最高密度で種付されていることを意味する。

- (2) 得られた成長粒子密度は、 $1.5\sim 2.0\times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ と、既報では最高である。
- (3) 膜厚の変化から見積もった成長速度は、薄膜を構成する粒子のファセットが明確になると大きく加速されることがわかった。これは、成長優位面が現れるためと考えられる。このことは核発生後ファセットが明確になる前後での最適なプラズマの条件が異なる可能性を示唆している。
- (4) 得られた薄膜の基板への密着性は良好であった。また、核発生(種付け)の再現性はきわめて良好であった。

また、基板表面温度200°Cでの低温成長や、(100)面選択成長、Si基板以外の基板への合成を試みたところ以下の結果を得た。

- (5) 低温合成において、種付け処理を施した基板では、傷つけ処理に比べ、得られたダイヤモンド薄膜の結晶性、成長速度、成長粒子密度において飛躍的な改善がみられた。
- (6) 種付け基板での低温合成限界温度は、150°C~180°Cであった。
- (7) 種付け処理では(100)面選択成長において、(100)面が回転方向は配向していないもののS1(100)面に対しほぼ平行なダイヤモンド薄膜が得られた。一方、傷つけ処理では、ダイヤモンドの(100)面は不規則に傾斜したものとなった。これは、種付け処理が基板表面の結晶構造を破壊せず、その情報を反映し高配向薄膜を合成し得ることを意味する。
- (8) プラズマジェットCVD法などの熱プラズマCVDにおいても成長速度、成長粒子密度などの点で良好な結果を得た。
- (9) SiO<sub>2</sub>基板へ種付けし、ダイヤモンドを合成したところ傷つけ処理に比べ良好な結果を得た。

以上の結果から、ダイヤモンド薄膜合成における核発生促進処理としての超微粒ダイヤモンドによる種付け処理に関する研究において、CVDダイヤモンド合成技術上重要な知見が得られた。また、超微粒ダイヤモンドの実用化にむけての精製法と物性に関する重要な知見も得られた。

本研究で得られた結果は、新素材としての超微粒ダイヤモンドの実用化と、機能材料としてのダイヤモンド薄膜研究の発展に貢献したものと結論できる。



## 謝辞

本研究は、大阪大学工学部電気工学科電気物性工学講座において、平木昭夫教授の御指導の下に行われたものであります。研究に際し、終始熱心な御指導、御鞭撻を賜りました、平木昭夫教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究を直接的に御指導いただき、多大かつ有益なる御助力を賜りました大阪大学工学部の伊藤利道助教授、八田章光助手に感謝の意を表します。

本論文の下見担当者として御指導及び励ましのお言葉を賜りました、大阪大学工学部の佐々木孝友教授に深く感謝の意を表します。

大学院在学中に御指導を賜りました、大阪大学工学部の青木亮三教授、白藤純嗣教授、松浦虔士教授、熊谷貞俊教授、村上吉繁教授、辻 毅一郎教授、小牧省三教授、山中龍彦教授、加藤義章教授、黒田英三教授、中島尚男教授に心から感謝します。

超微粒ダイヤモンドの処理に際して、多大な御助言と御助力を下された大阪大学理学部宇宙地球学科の田窪 宏教授、トーマイダイヤ(株)の細見 暁博士、ポリテクカレッジ北九州の西村一仁氏、大阪大学理学部化学科の久司佳彦教授、小森田精子助教授、武内 章助教授、隈 弘夫助教授、川本達也助手、大阪大学理学部化学科久司研究室諸子、大阪大学工学部の有村正名助手、荒川隆一助教授、坂口裕樹講師に深く感謝いたします。

本研究の遂行に際し、御助力をいただいたローマ第二大学のマルコ マリネリ助教授、琉球大学工学部の比嘉 晃助手、ゲンゼ(株)の御宿和人氏、松下電器産業(株)の北嶋 真博士、出口正洋氏に感謝の意を表します。

実験に際し、御助力いただきました電気物性工学講座の屋良卓也博士(現在積水化学工業(株))、柳生博之氏、栄森信広氏、八木弘雅氏、元 濟亨氏、江 南氏ほか、電気物性工学講座諸子に感謝の意を表します。

本研究活動に対し大阪大学工学部の森 勇介助手に深く感謝します。

研究に際し、御助力、御助言をいただきました大阪大学電気工学科諸先生方に感謝の意を表します。

研究遂行や論文作成に際し、御協力いただきました、粕川久美子事務補佐員に感謝します。

大阪大学大学院理学研究科博士前期課程在学中に御指導いただいた桑田敬治名誉教授、笠井俊夫教授、大山 浩助教授、村井久雄東北大学理学部助教授に感謝いたします。

最後に生活面、精神面で支えてくれた両親と婚約者の南藤知子さんに感謝します。

## 研究業績

発表論文(第一著者)

1. Seeding With Ultrafine Diamond Particles for The Diamond Synthesis by CVD  
Advances in New Diamond Science and Technology, (MYU, Tokyo, 191. 1994)  
Hiroshi Makita, Kazuhito Nishimura, Akimitsu Hatta, Toshimichi Ito and Akio Hiraki
2. Seeding With Purified Ultrafine Diamond Particles for The Diamond Synthesis by CVD  
Applications of Diamond Films and Related Materials: Third International Conference, NIST Special Publication 885, (NIST, 1995)  
Hiroshi Makita, T. Yara, N. Jang, K. Nishimura, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki
3. Ultrahigh Density Seeding with Nanocrystal Diamond Particles  
Thin Solid Films, (It will be published in May or June 1996)  
Hiroshi Makita, K. Nishimura, T. Yara, N. Jang, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki
4. The new technique of purification of nanocrystal diamond powder and property of purified nanocrystal diamond  
Diamond and Related Materials, (to be submitted)  
Hiroshi Makita, K. Nishimura, S. Hosomi, N. Jang, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki
5. Raman scattering from nanocrystal diamond particles  
Diamond and Related Materials, (to be submitted)  
Hiroshi Makita, K. Nishimura, S. Hosomi, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki



発表論文 (第一著者以外)

1. Refractometric Studies of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Solution Growth; Experimental Setup and Refractive Index Data.  
Journal of Crystal Growth, **94**. 469 (1989)  
Hiroshi Takubo and Hiroshi Makita
2. Orientation Dependence of the  $\text{CF}_3^*$  Formation in Collisional Energy Transfer Reactions;  $\text{CF}_3\text{Cl}+\text{Ar}(^3\text{P})\rightarrow\text{CF}_3^*+\text{Cl}+\text{Ar}$  and  $\text{CF}_3\text{Br}+\text{Kr}(^3\text{P})\rightarrow\text{CF}_3^*+\text{Br}+\text{Kr}$   
Journal of Physical Chemistry, **99**. 5798 (1995)  
Hiroshi Ohoyama, Hiroshi Makita, Toshio Kasai and Keiji Kuwata
3. Low Temperature Fabrication of Diamond Films with Nanocrystal Seeding  
Japanese Journal of Applied Physics, **34**. L312 (1995)  
Takuya Yara, Hiroshi Makita, Akimitsu Hatta, Toshimichi Ito and Akio Hiraki
4. Low Temperature Fabrication of Diamond Films with Nanocrystal Seeding  
日本結晶成長学会誌, **22**. 4. 325 (1995)  
Akimitsu Hatta, Hiroshi Makita, Takuya Yara, Toshimichi Ito and Akio Hiraki
5. Fabrication of Diamond Films at Low Pressure and Low-Temperature by Magneto-Active Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition  
Japanese Journal of Applied Physics, **33**. 4404 (1994)  
Takuya Yara, Motokazu Yuasa, Manabu Shimizu, Hiroshi Makita, Akimitsu Hatta, Toshimichi Ito and Akio Hiraki
6. Initial Features of Diamond Growth on Silicon  
Control of Semiconductor Interfaces, Eds. I. Ohodomari, M. Oshima and A. Hiraki, (Elsevier, Amsterdam, 1994) pp.143  
Hiroyuki Yagyū, Nobuhiro Eimori, Hiroshi Makita, Motokazu Yuasa, Manabu Shimizu, Yusuke Mori, Akimitsu Hatta, Toshimichi Ito and Akio Hiraki

出願特許

1. 親水性ダイヤモンド及びその製造方法 (出願中)  
平木昭夫, 伊藤利通, 八田章光, 牧田寛, 西村一仁, 石塚博, 細見暁



国際学会発表

1. Seeding With Ultrafine Diamond Particles for The Diamond Synthesis by CVD  
The 4th. International Conference on The New Diamond Science and Technology, Kobe, Hyogo, Japan, 18-22/July/1994  
○Hiroshi Makita, Kazuhito Nishimura, Akimitsu Hatta, Toshimichi Ito and Akio Hiraki
2. Seeding With Purified Ultrafine Diamond Particles for The Diamond Synthesis by CVD  
3rd International Conference on the Applied Diamond Films and Related Materials, NIST Gaithersburg, Maryland, USA, 21-24/August/1995  
○Hiroshi Makita, T. Yara, N. Jang, K. Nishimura, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki
3. Ultrahigh Density Seeding with Nanocrystal Diamond Particles  
13th International Vacuum Congress 9th International Conference on Solid Surfaces, Yokohama, Kanagawa, Japan, 26-29/September/1995  
○Hiroshi Makita, K. Nishimura, T. Yara, N. Jang, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki

国内学会発表

1.  $CF_3Cl+Ar^*$ 反応系における $CF_3^*$ 生成の分子配向依存性  
分子構造総合討論会・京都・1992年9月14日  
○牧田 寛, 大山 浩, 笠井 俊夫, 桑田 敬治
2.  $CF_3Cl+Ar^*$ および $CF_3Br+Kr^*$ 反応系における $CF_3^*$ ラジカル生成の分子配向依存性  
化学反応討論会・京都・1993年6月4日  
○牧田 寛, 大山 浩, 笠井 俊夫, 桑田 敬治
3. 超微粒ダイヤモンド塗布によるダイヤモンド気相合成  
第41回応用物理学関係連合講演会・東京・1994年3月28日  
○牧田 寛, 西村 一仁, 八田 章光, 伊藤 利道, 平木 昭夫
4. 超微粒ダイヤモンド種付けによるダイヤモンド気相合成II  
第55回応用物理学学会学術講演会・名古屋・1994年9月21日  
○牧田 寛, 西村 一仁, 八田 章光, 伊藤 利道, 平木 昭夫
5. 超微粒ダイヤモンド種付けによるダイヤモンド気相合成III  
第42回応用物理学関係連合講演会・東京・1995年3月29日  
○牧田 寛, 西村 一仁, 屋良 卓也, 八田 章光, 伊藤 利道, 平木 昭夫
6. 種付処理を用いたダイヤモンド低温合成  
第8回ダイヤモンドシンポジウム・東京・1994年11月24日  
屋良 卓也, ○牧田 寛, 八田 章光, 森 勇介, 伊藤 利道, 平木 昭夫



