

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05170

研究課題名（和文）液中プラズマジェット加工法の開発とダイヤモンド半導体結晶の合成

研究課題名（英文）Development of in-liquid plasma jet production method and synthesis of diamond semiconductor crystal

研究代表者

豊田 洋通 (Toyota, Hiromichi)

愛媛大学・理工学研究科（工学系）・教授

研究者番号：00217572

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、液中プラズマジェット加工装置を設計・製作し、ダイヤモンド合成を試みた。プラズマジェット発生装置については、ストレートアークジェットと磁場回転式アークジェットの2装置を開発した。液中プラズマジェット加工によるダイヤモンド合成は、実現できなかったが、基板温度のコントロールが可能になるためのプラズマジェットの安定性確保の見込みが立った。今後は、放電条件をさらに絞り込んで、ダイヤモンド合成条件である基板温度 700 ± 25 を維持できるようにする。また、現在はArが混合されていないとプラズマが安定しないので、電源動作と電極の最適化を行い、Arを用いないプラズマでダイヤモンド合成を可能にする。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまでに研究代表者が独自に開発してきた、液中プラズマCVDダイヤモンド形成プロセスを利用し、ダイヤモンドを高速形成させることである。液中プラズマCVD法は、研究代表者が発明したもので、現在プラズマ・材料関係の学会でも、研究されはじめてきており、他の研究者もナノ材料の合成などにとりかかっているが、当方のダイヤモンド結晶のようなバルク物質の高速形成に成功した例は無い。研究代表者は、液中プラズマCVD法の先駆的研究者であり、装置技術は世界で最も進んでいる。したがって、本研究により得られる結果は、すべて、後進の研究者・技術者の目標となるものであるから、学術的にも産業的にも非常に意義が高い。

研究成果の概要（英文）：In this study, we designed and constructed a in-liquid plasma jet processing device and attempted diamond synthesis. We developed two devices for plasma jet generation: a straight arc jet and a magnetically rotating arc jet. Although diamond synthesis through in-liquid plasma jet processing was not achieved, there is a prospect of ensuring the stability of the plasma jet, which would enable control of the substrate temperature. In the future, we will further refine the discharge conditions to maintain a substrate temperature of 700 ± 25 , which is the synthesis condition for diamonds. Additionally, currently, the plasma is not stable without the presence of Ar gas. Therefore, we will optimize the power supply operation and electrode design to enable diamond synthesis using a plasma without the use of Ar gas.

研究分野：特殊加工学

キーワード：液中プラズマ ダイヤモンド合成 プラズマCVD アークジェット

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、1990年頃から一貫して、ダイヤモンド合成の研究を行ってきており、実用化のためには高速合成ができないといけないと常々考えてきた。ガス中プラズマ CVD の高圧力化（2000年に3気圧まで達成）に始まり、液体中プラズマを利用することでプラズマの高密度化を予想し、液中プラズマ CVD 法を発明してダイヤモンド合成に適用してきた。しかしながら、2010年にダイヤモンド合成速度がプラズマ投入電力に律速されることを発見し、ダイヤモンド合成速度を高めるためには、プラズマへの原料供給速度と供給電力を高めることが必要条件であると確信していた。プラズマへの原料供給速度と供給電力を高めるためには、液中 DC アークプラズマジェットが最適であった。すなわち、液体中だと供給電力を高めることができ、DC アークプラズマジェット方式は、原料供給速度を高めることができるからであった。当初の準備状況としては、まず、マイクロ波液中プラズマ CVD 法によって、安定に高品質なダイヤモンドを合成できることが第一の実績であった。つぎに、液中 DC アークプラズマジェット CVD 方式によるダイヤモンド合成が、不安定でありながらも、実現できていることが第二の実績であった。液中プラズマによるダイヤモンド合成は、ノウハウが蓄積されており、合成ダイヤモンドの品質を調査することが容易にできる状態であり、本研究課題を十分に執行できる準備状況であった。

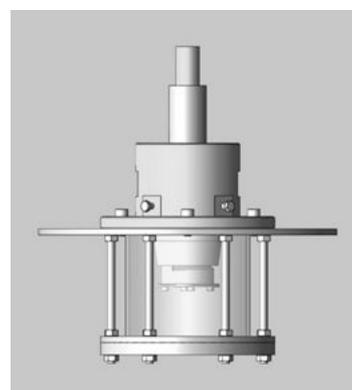
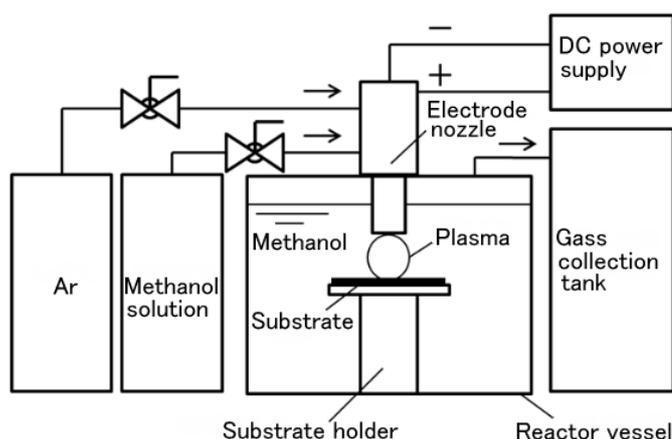
2. 研究の目的

本研究の目的は、これまでに研究代表者が独自に開発してきた、液中プラズマ CVD ダイヤモンド形成プロセスを利用し、ダイヤモンド半導体結晶を高速形成させることである。液中プラズマ CVD 法は、研究代表者が発明したもので、現在プラズマ・材料関係の学会でも、研究されはじめてきており、他の研究者もナノ材料の合成などにとりかかっているが、当方のダイヤモンド結晶のようなバルク物質の高速形成に成功した例は無い。研究代表者は、液中プラズマ CVD 法の先駆的研究者であり、装置技術は世界で最も進んでいる。したがって、本研究により得られる結果は、すべて、後進の研究者・技術者の目標となるものであるから、学術的にも産業的にも非常に意義が高い。

3. 研究の方法

[1] 液中プラズマジェット加工装置の製作

液中プラズマ CVD 法を用いた、非移行式の 10kW 液中プラズマジェット加工装置を設計・製作した。図 1 に装置の構成を示す。これまでの研究により、ダイヤモンドの体積合成速度が、プラズマへの投入電力に比例することがわかっている。将来的に工業化を目指すために、10kW の電力を投入可能な可能なプラズマジェット装置を製作する。この、プラズマジェット装置は、液中プラズマ方式を採用し、原料液体中に挿入されたプラズマジェットガンに原料液体を注入して、原料液体のプラズマを発生させて基板に照射するものである(液中プラズマジェット加工装置)。この方式は、液中プラズマ CVD 法(これまで、マイクロ波でのみ成功)の応用形であり、製作された事例はない。この方式の基盤技術は、いかに安定に、原料液体中で、原料液体のプラズマを発生させるかであり、ノズルの直径や、冷却方法、投入液体流量の最適化が必須である。なお、この液中プラズマジェット加工装置を用いると高速に物質を合成できるだけでなく、高速に有害物質を分解することもできる。



ノズル部分の設計図

図 1 液中プラズマジェットダイヤモンド合成装置
(マイクロ波合成装置の 10 倍の合成速度実現)

[2] ダイヤモンド膜の合成実験

完成した液中プラズマジェット加工装置でダイヤモンド膜の高速合成実験を行う。立方体ダイヤモンドおよび、ダイヤモンド多結晶膜の高速合成実験を行う。当初は、500W 程度のプラズマ投入電力で合成実験を行い、ノズルの改良と共に電力を 10kW まで上げていく。半導体ダイヤモンドの直接合成のためには、単結晶ダイヤモンドエピタキシーと不純物元素の導入方法を検討せねばならない。原料アルコール溶液中に混ぜる方法と、ジェットノズルの陽極内壁に不純物材料を置く方法を検討し、ダイヤモンド単結晶基板上にプラズマジェットを照射して、高速ホモエピタキシー実験を行う。

4. 研究成果

本研究で試作した装置は反応容器、電源、電極ノズル、Ar ガスボンベ、原料ガス供給用圧力容器、ガス回収装置から構成されている。電極ノズルは円筒形の銅陽極とその中心に配置された円柱状のタングステン陰極から構成される。作動流体である Ar と 170℃ まで加熱された原料ガスは、ボンベと圧力容器よりそれぞれ供給され、ノズル内部で混合された後、先端のアーク放電発生部へと送られる。発生したプラズマは先端から高速で噴出される。陽極ノズルの素材は銅であるが熱による融解が懸念される放電発生部にはタングステン管を取り付けた。DC 電源として用いた TIG 溶接機は MT-200WA (マイト工業株式会社製) である。入力電圧単相 200V で、交流及び直流の TIG 溶接・手溶接を行うことができ、作動気体流量を調節可能である。アーク放電を発生させる時の電流を設定することができる。

ダイヤモンド合成を試みる Si 基板は電極ノズル先端に固定された基板ホルダーに取り付けた。ノズル先端と基板ホルダーの間に任意の厚みを持つテフロン板を挿入することで放電発生部である電極ノズル先端と基板との距離(基板距離)を設定でき、基板温度を調節することができる。基板温度の計測では、赤外線放射温度計を用いて基板裏の温度を計測した。基板温度は、基板裏面を放射温度計(KONICA MINOLTA TR-630A)を用いて測定した。形成物の結晶構造、品質、膜厚測定には、走査型電子顕微鏡(SEM; JEOL, JSM-6060)、顕微ラマン分光分析装置(RENISHAW inVia Reflex, YAG532nm, 150mW, spot size 1.4 μm)、レーザー顕微鏡(KEYENCE, VK-X100)を使用した。

まず、ノズル先端に磁場をかけずにアークジェットを形成するストレートアークジェットで、ダイヤモンド合成を試みた。ストレートアークジェットでの成膜実験の手順を示す。サンドペーパー(#2000)で 2 分間ポリッシングを行い、メタノールとダイヤモンドパウダーの重量比が 5:1 のコロイド水で 30 分間超音波洗浄を行い、ダイヤモンド片を基板に埋め込む。前処理を行った基板を原料液体で満たした反応容器内に設置する。基板と電極との距離を調整した後で、Ar ガスの流速を 5 L/min に調整しプラズマを発生させ、1 分間加熱を行った。この操作により 700℃ 前後まで上昇させた後、原料ガスを導入し、成膜を行った。実験条件は混合溶液比(体積比)M:E=97:3, Ar ガス流量 5.0 L/min, 原料ガス流量 8.4L/min, 投入電流 15 A, 水平方向電極間距離 1.2mm, ノズル-電極間距離 1.8mm であり、基板温度は 500~700℃, 出力電力値は 367.5W で成膜した。混合溶液比(体積比)M:E=97:3 は Bachmann C-H-O diagram(1)におけるダイヤモンド形成領域である。この条件での実験で得られた薄膜の SEM 画像とラマン分光分析の結果を図 2 に示す。

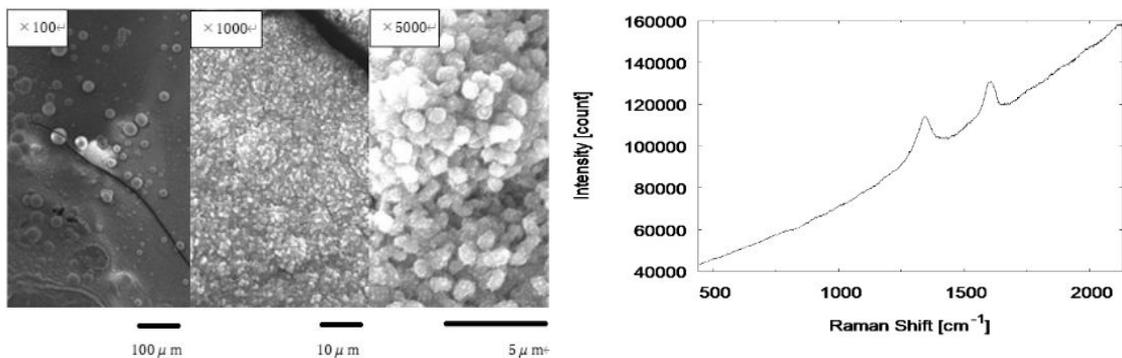


図 2 薄膜の SEM 画像とラマンシフト

SEM 画像から、結晶質の炭素堆積物が確認できた。これは合成によって生成された核であると考えられる。ラマン分光分析の結果から、1350 cm^{-1} 付近に欠陥に起因するブロードな D バンドと 1580 cm^{-1} 付近にグラファイト構造に起因するブロードな G バンドが確認されたため、SEM で確認された炭素堆積物はアモルファスカーボンであることがわかった。D バンドの強度が小さく、ブロードであった理由は合成時間の不足から十分な核生成および核成長をすることができず、核密度が小さかったことが原因であると考えられる。通常、合成開始直後は炭素の過飽和度が高く、二次核が発生しやすい雰囲気となり核生成が促進される。合成時間が増加すると、過飽和度が低下し徐々に核は発生しなくなり、既存の核の成長に移行する。本実験では合成時間が 240s と短かったため核生成後、核成長の段階に移行できなかったか、または、核成長にかけられた時間が非常に短かったと考えられる。

しかしながら、ストレートアークジェットでの成膜では、合成時間が長くなるにつれ、陽極タングステンに損傷が発生してしまう。ストレートアークジェットではアークの吸着点が一点に限定され、アークの吸着点付近の部分が集中的に高温のアークの熱を受けるからである。その結果、放電部の抵抗が上昇し、投入電力が徐々に高くなり、Si 基板の損傷につながってしまう。上下に移動できる基板ホルダーを用いることで、投入電力値の上昇に応じて基板距離を大きくするといった方法やアークの吸着点を回転させることで陽極へのダメージを分散させることのできる磁気回転アークジェットを利用するといった方法をとることによって、Si 基板が損傷することなく長時間の合成が可能になると考えられる。

そこで、本研究では、安定したアークジェットを形成するために、ローレンツ力によるアークの回転効果を利用した回転アーク式プラズマジェットの開発を行った。また、上下に移動できる基板ホルダーも採用した。磁気回転式アークジェットノズルは、本研究で独自に開発したノズルで、液中プラズマの冷却効果を利用して、通常の気中ノズルでは高温になって取り付けられない部位に強磁場の Nd 磁気回路を設置したものである。左右移動式基板ホルダーはマイクロメーターを利用した z 軸方向と、取り付け軸の回転を利用した y 軸 () 方向の基板移動が可能である。

磁気回転式アークジェットの最適磁場を求めた。(a)(b)(c) 3種類の磁場条件でアーク発生実験を行った。(a)は Nd 磁石を使用せず、陰極をノズル中心に配置したときのもの、(b)は Nd 磁石を使用せず、陰極をノズルの中心より紙面下側に配置した時のもの、(c)は Nd 磁石を使用し、陰極をノズルの中心に配置した。(a)ではノズルの中心に配置された陰極からノズル出口から見て右、左、下向きに白い光の筋が確認された。陰極と陽極の内側の面全体が等距離となっており、アークが吸着しやすい点が存在せず、アークが分散したからであると考えられる。(b)ではノズルの中心より下側に配置された陰極から紙面の下向きに白く強い光の筋が確認された。最も放電しやすい陰極-陽極間距離が最小の点でアークが発生したためであると考えられる。また、陽極タングステンから損傷が確認された。(c)ではノズルの中心に配置された陰極を中心にノズル口全体にぼんやりとした光が確認された。アークの吸着点が陽極内側面を高速回転し、アークの残像が映ったものであると考えられる。円周方向に若干のむらがあるのはアーク回転が完全に等速回転していないからであると考えられる。これらの結果より、原則として、アークは陰極-陽極間距離が最小となる点で発生するが、陰極が陽極内側面全体と等距離にある場合、磁場の印加がなければアークが分散し回転アークジェットが発生しないが、ノズル軸方向への磁場の印加があれば回転アークが発生することがわかった。

磁束条件別の放電実験より、本装置における磁気回転アークジェットの発生に適しているのは 4.0~5.7mT であることがわかった。適正磁束密度より小さい 0.0~3.1mT では、アークを回転させるのに十分なローレンツ力を発生させることができず、図 4(a)に示すような、アークの吸着点が分散した不安定なアークとなっていたことが、安定したアークジェットが発生しなかった原因であると考えられる。適正磁束密度より大きい 5.8~11.2mT では、アークに対して非常に大きなローレンツ力が加わり回転周期が小さくなる作用が発生し、アークの回転半径が小さくなる(アークが陽極に到達できなくなる)ことで間欠的で不安定なアーク放電になると考えられる。

次に、安定した磁気回転アークジェットの生成が可能だった 5.4mT の大ききで、ノズル円周方向に対する均一性が異なる磁束条件で同様に実験を行った。結果はノズル円周方向に対する均一性が高い条件でのアークジェットの方が安定性が高かった。ノズル円周方向に磁束密度のむらがある場合、アークに加わるローレンツ力の大きさがアークの回転角変化によって増減する。これにより、回転方向への加速度が小さい状態(磁束密度が小さい状態)から回転方向への加速度が大きい状態(磁束密度が大きい状態)に瞬時に移行することで急激にアークの回転半径を小さくする作用(アークが陽極に到達するのを妨害する作用)が起こる。この作用によってノズル円周方向に対して均一性の低い磁束条件では、不安定なアークジェットが発生したと考えられる。

磁気回転アークジェット方式(4.0mT の磁場条件を使用)で基板ホルダー上に基板を取り付け、任意の基板間距離、投入電流、アルゴンガス流量、アルコール混合ガス流量下でダイヤモンド成膜実験を行った。基板処理は W 基板を縦横 27×17 の大きさにカット後、#240 のやすりで基板表面に約 1 分間のポリッシングを行った。その後、基板にサイズが 0~3 のダイヤモンドパウダーを 3 分間擦りつける。最後に洗浄用 CH3OH に基板を浸して 30 分間の超音波処理を 2 回繰り返して行った。実験に用いた混合溶液比(体積比)は Bachmann C-H-0 diagram(2)におけるダイヤモンド形成領域の M:E=97:3 である。

表 1 各W基板成膜実験中の測定データ

基板番号	平均電力[W]	基板温度[]	成膜時間[s]
W3015	405.6	570~700	180
W3039	335.7	700~1000	420

基板温度は、基板裏面に対して放射温度計(KONICA MINOLTA TR-630A)を用いて測定した。成膜実験によって得られた基板上堆積物の結晶構造、品質、膜厚測定には、走査型電子顕微鏡(SEM; JEOL, JSM-6060)、顕微ラマン分光分析装置(RENISHAW in Via Reflex, YAG532nm, 150mW, spot size 1.4 μm)、レーザー顕微鏡(KEYENCE, VK-X100)を使用した。

表 1 に各 W 基板での成膜実験の諸条件を示す。

ラマン分光分析の結果から 1350 cm^{-1} 付近にグラファイト構造の乱れ、欠陥に起因するブロードな D バンドと 1580 cm^{-1} 付近にグラファイト構造に起因するブロードな G バンドが確認されたため、SEM で確認された炭素堆積物はアモルファスカーボンであることがわかった。

試料 No. W3015 と No. W3039 とともに CVD 法におけるダイヤモンド合成の理想温度とされる 700 \pm 25 には達している。それぞれの SEM 画像である図 5 と図 7 を比較すると、炭素堆積物の大きさに大きな差があることが分かる。一般的には、成膜時間が長い方が炭素堆積物は大きくなる。しかし、No. W3039 は、No. W3015 よりも 2.3 倍以上の成膜時間があるのに対し、No. W3015 の炭素堆積物の方が大きい。これらの原因として、成膜時の基板温度が関係していると考えられる。

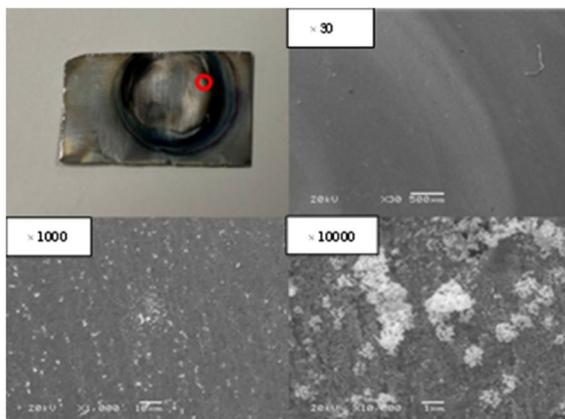


図 5 No. W3015 基板表面 SEM 画像

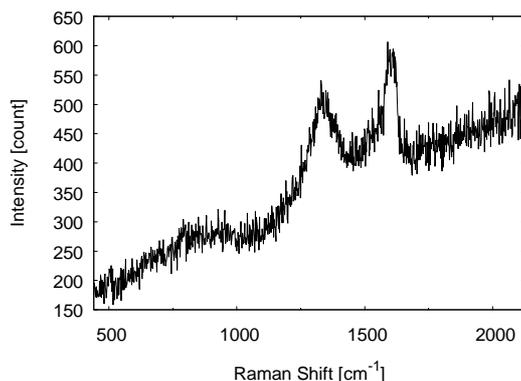


図 6 No. W3015 基板のラマンシフト

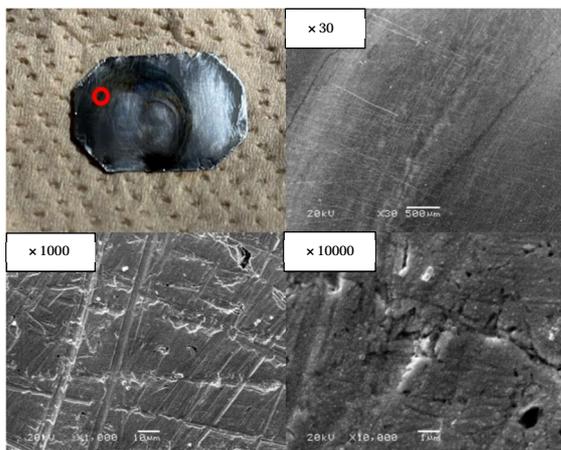


図 7 No. W3039 基板表面 SEM 画像

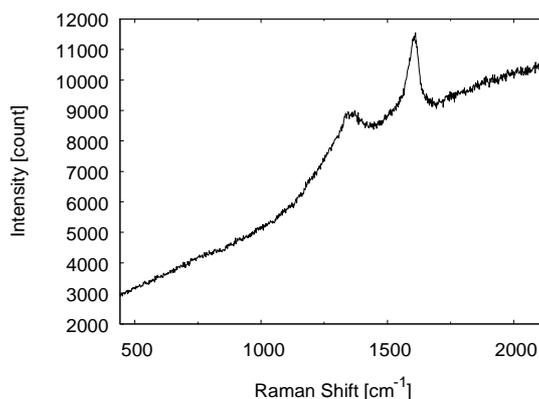


図 8 No. W3039 基板のラマンシフト

No. W3039 は基板温度が 700 付近で成膜をしている時もあったが、急激な温度変化により 1000 近くまで温度が上昇することが三度あり、850 前後での成膜が最も多かった。それに対して、No. W3015 は 650 付近で安定して成膜をしている。これらの結果から、炭素堆積物の成長には、700 \pm 25 で基板温度を保った上で堆積実験を行うことが重要であると考えられる。

本研究では、液中プラズマジェット加工装置を設計・製作し、ダイヤモンド合成を試みた。プラズマジェット発生装置については、ストレートアークジェットと磁場回転式アークジェットの 2 装置を開発した。液中プラズマジェット加工によるダイヤモンド合成は、実現できなかったが、基板温度のコントロールが可能になるためのプラズマジェットの安定性確保の見込みが立った。今後は、放電条件をさらに絞り込んで、ダイヤモンド合成条件である基板温度 700 \pm 25 を維持できるようにする。また、現在は Ar が混合されていないとプラズマが安定しないので、電源動作と電極の最適化を行い、Ar を用いないプラズマでダイヤモンド合成を可能にする。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ダイヤモンド形成デバイスおよびダイヤモンドコーティング基板	発明者 豊田洋通, 白石僚也, 島田利之	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-192474	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------