

平成21年3月31日現在

研究種目：若手研究 (B)
研究期間：2006～2008
課題番号：18760156
研究課題名 (和文) CARSによるダイヤモンド薄膜燃焼合成場の温度分布測定と合成機構の解明
研究課題名 (英文) CARS temperature measurement in diamond film forming flames and elucidation of growth mechanism of diamond films.
研究代表者 新富 雅仁 (SHINTOMI MASAHITO) 沼津工業高等専門学校・機械工学科・講師 研究者番号：40290754

研究成果の概要：燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成において、合成場の温度分布測定をレーザを用いた燃焼診断装置を使用して行った結果、計算で求めた温度分布とは差異があることが分かった。基板表面温度によりダイヤモンド薄膜の結晶状態は変化することが分かり、化学種濃度計算の比較からは、ダイヤモンドの先駆物質となる化学種は単一のものではなく、基板表面温度によって変化する可能性を見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,100,000	0	1,100,000
2007年度	900,000	0	900,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	270,000	3,170,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：ダイヤモンド薄膜・燃焼炎法・CARS・先駆物質

## 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは物理・化学的に非常に優れた性質を有しており、工業的利用価値の高い物質である。1980年代初頭に日本の研究者が中心となって低圧合成法の開発が進み、ダイヤモンドを薄膜として合成することが可能になった。これにより、切削工具のコーティングから半導体素子としての利用まで、近年急速に実用化が進みつつある。

1988年に開発された燃焼炎法は、それまでの低圧合成法とは異なり、大気開放下でのダイヤモンド薄膜合成が可能であり、しかも、合成速度が他の低圧合成法の数倍から数十倍と速く、国内外で注目を集めている。

数多くの低圧合成法が開発され、また、実用化される一方で、ダイヤモンド薄膜の合成機構については不明な点が多く、これを解明することは、合成の最適条件を詳しく知る上で最も重要な課題の一つである。

## 2. 研究の目的

本研究では、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成における温度場の影響を実験と計算の両面から明らかにし、先駆物質の同定を試みることを目的としている。そのため、CARS(Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy)による合成場の温度分布測定、化学反応解析ソフトウェアによる合成場内

の化学種濃度計算ならびに合成実験(成長速度の測定, 結晶状態および膜質の観察)の三つを統合して行い, 温度境界層がダイヤモンド薄膜の成長に与える影響, 化学種濃度と成長速度, 結晶状態ならびに膜質の関係を明確にし, 先駆物質同定を試みる.

### 3. 研究の方法

#### (1) ダイヤモンド薄膜の合成実験

図1は本研究で使用するダイヤモンド薄膜合成装置の概略図である. 原料ガスであるアセチレン, 酸素, 水素および窒素は質量流量制御装置で精密に流量を制御し, 平面火炎バーナに供給される. 平面火炎バーナの外周ノズルからは水素が流されており, 雰囲気空気と拡散火炎を形成し, 主火炎を基板表面前方に平面火炎として安定させる. なお, 基板表面温度は赤外線放射温度計を用いて測定する.

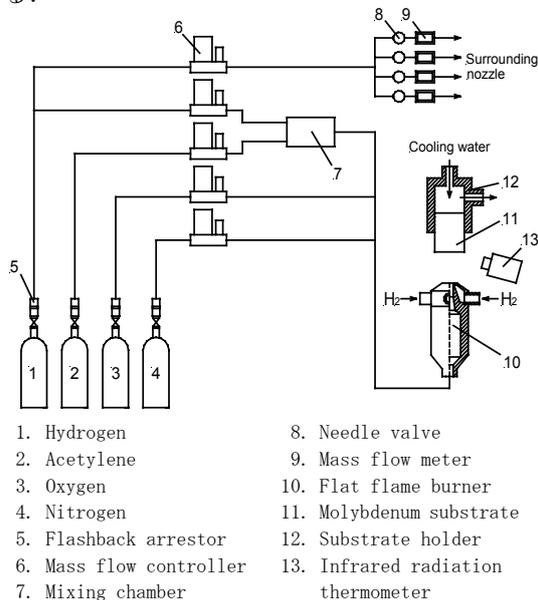


図1. 実験装置概略図

#### (2) 火炎温度測定

火炎の温度分布測定には CARS を用い, 得られた CARS スペクトルの 1/5 線幅を理論スペクトルと比較し, 温度を求める.

実際には, folded BOXCARS の位相整合条件で調整した入射レーザー光の焦点を平面火炎バーナの中心軸上に配置し, バーナから基板表面までの CARS スペクトルを採取する.

#### (3) 化学種濃度の計算

化学種濃度の計算には, 化学反応解析ソフトである CHEMKIN と CVD の反応解析アプリケーションソフトである SPIN を用いる. また, 反応については, Meeks らのアセチレン/水素/酸素火炎の反応機構(49の化学種, 221の素反応)(Meeks, E., ほか2名, Combustion and Flame, 92(1993))を用いることとした.

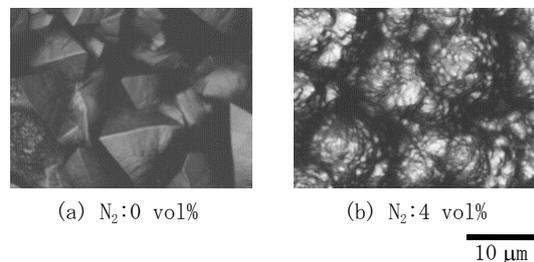
### 4. 研究成果

#### (1) 窒素添加の影響

CARS を用いて温度分布を測定する際には, 測定対象となるガスを慎重に選ぶ必要があるが, 本研究では, 空間分解能に優れた folded BOXCARS の位相整合条件で温度測定を行うため, 焦点付近においては非常に精密なレーザー光軸の調整が必要となる. 空気中に多量に存在する窒素を測定対象に選ぶことで焦点付近を直接観察しながら光軸調整が比較的容易に行えるようになるが, 燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜合成においては, 火炎中への窒素混入は成長の阻害要因とされているため, まず, 火炎中への窒素添加がダイヤモンド薄膜の成長にどのような影響を及ぼすかを調査した.

窒素添加がない場合に最適条件とされるアセチレン/酸素の当量比を 2.4 に固定した場合, 窒素添加率(体積割合)が 4%を超えると球状物質が析出するようになり, 少量の窒素添加でもダイヤモンド薄膜の成長が阻害されることが確認された(図2). これは窒素酸化物の生成に起因する実質的なアセチレン/酸素の当量比の増大が原因と考えられる.

そこで, 当量比と窒素添加率をパラメータにしてダイヤモンド薄膜の合成実験をおこなったところ, 当量比を 2.25 にまで低下させることで CARS による測定にも十分耐えうる添加率 20%にまで窒素濃度を上昇させた場合においても, ダイヤモンド薄膜が合成されることが確認できた(図3).



(a)  $N_2:0$  vol% (b)  $N_2:4$  vol%

図2. 窒素添加が結晶状態に及ぼす影響

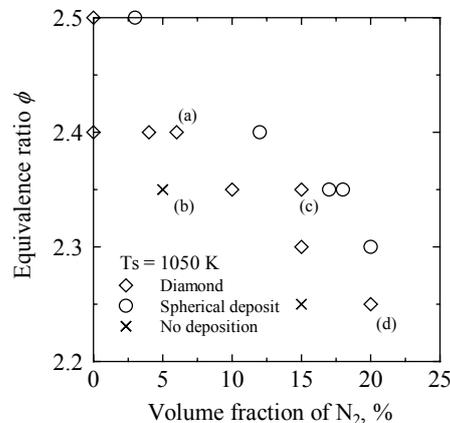


図3. 窒素添加時のダイヤモンド薄膜合成範囲

## (2) CARS による合成場の温度分布測定

原料ガスへの窒素添加率を温度測定に必要と考えられる 20%にまで上昇させてもダイヤモンド薄膜の合成が可能となったため、実際に温度分布測定に着手した。

図 4 は基板表面からの距離と温度の関係を示したものである。図中の●は、窒素 CARS による測定結果、実線は化学反応解析ソフトウェア CHEMKIN とそのアプリケーションソフト SPIN を用いて計算した結果である。バーナ出口付近の比較的低温の低い位置では温度測定に成功したが、測定点が火炎面に近づくにつれ、十分な CARS 光強度が得られなくなり、窒素添加率 20%では測定が不可能になることが分かった。

一方、化学反応計算ソフトで得られた火炎面付近の急激な温度上昇(基板表面から約 2.5 mm の位置)は CARS による測定では観察されず、比較的厚い予熱帯が存在する可能性が明らかになった。なお、目視による観察からは、火炎面は基板表面から約 1 mm の位置に存在しており、この点についても計算結果は大きなずれがあることが分かった。

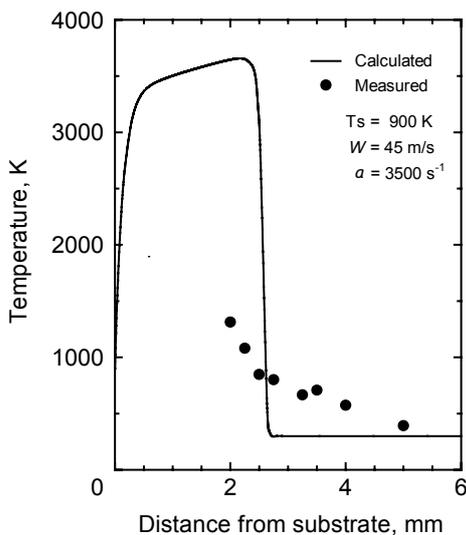


図 4. ダイヤモンド薄膜合成場の温度分布

このように、窒素 CARS では、火炎面から基板表面の間の温度分布測定は困難であることが分かった。そこで、測定対象を水素に変更することで、さらに基板表面に近い位置での温度測定を試みることにした。

原料ガスへの水素添加率を、窒素の場合と同様に 20%にしたところ、ダイヤモンド薄膜の成長速度は微減するものの、火炎の安定性に問題は生じなかった。また、CHEMKIN による化学種濃度計算からは、水素は火炎中に 30%程度の割合で存在することが確認され、CARS での温度測定の対象物質として適当であることが確認された。しかしながら、空气中に存在しない水素を測定対象とした水素

CARS において folded BOXCAR の位相整合条件を正確に調整することは非常に困難であり、現在のところ、温度測定までには至っておらず、今後の課題である。

## (3) 先駆物質同定の試み

基板表面の温度境界層内の温度勾配がダイヤモンド薄膜の成長速度や結晶状態に及ぼす影響を調査する手法の一つとして、当量比などの火炎の状態を一定に保ち、基板表面温度を変化させる方法がある。また、CHEMKIN と SPIN を用いた化学種濃度の計算を行い、実験結果と比較することで、先駆物質同定の試みを行うことも可能である。

図 5 は、当量比をパラメータとして、基板表面温度とダイヤモンド薄膜の成長速度の関係を示したものである。

当量比が 2.45 と高い場合、基板表面温度の上昇によりダイヤモンド薄膜の成長速度は急激に増加している。当量比が 2.40 の場合、基板表面温度の上昇に伴い、最長速度は増加するものの、その影響は当量比が 2.45 の場合と比較して小さくなっている。また、基板表面温度が 1100~1200 K において、基板表面温度が上昇しても成長速度は停滞する傾向がある。また、当量比が 2.35 の場合、ダイヤモンド薄膜が合成される当量比の下限近くであるため、成長速度は非常に低い値になっているが、基板表面温度が 1100 K 程度までは成長速度は増加し、1100~1200 K では基板表面温度の上昇に対して成長速度が低下する。特に 1200 K においては、何も析出しないという結果が得られた。しかし、さらに基板表面温度を上昇させることによりダイヤモンドの析出は再開された。

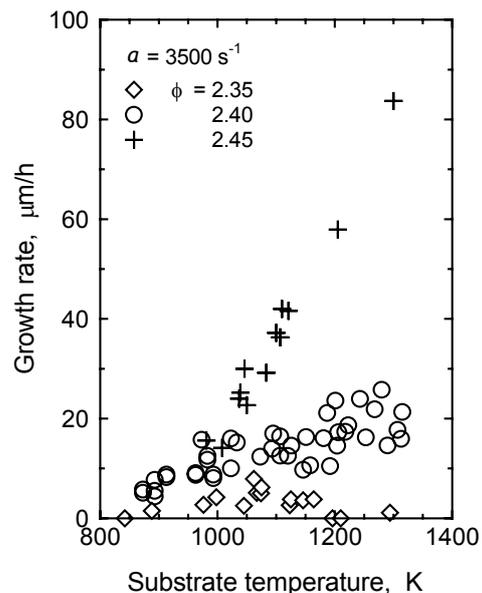
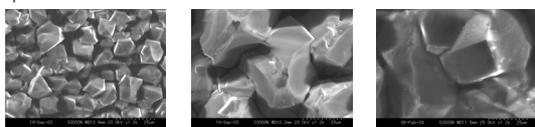


図 5. 基板表面温度と成長速度の関係

図6は、各当量比、基板表面温度における結晶状態を示したSEM写真である。いずれの当量比においても、基板表面温度が低い場合は、三角形の{111}面のみからなる結晶が析出しているのに対し、1300 Kの高温になると四角形の{100}を含んだ結晶が析出するようになる。なお、図6(h)は、当量比2.35、基板表面温度1200 Kの条件で実験を行ったものであるが、前述したとおり、析出物は存在せず、基板表面が見えるのみである。

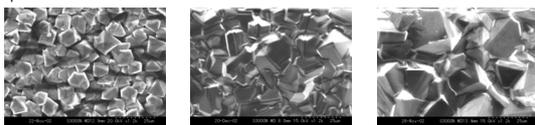
析出物の結晶面の違いは、一般にダイヤモンドの先駆物質が異なることを示唆しており、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜合成においては、基板表面温度が1200 K程度を境に先駆物質が変わることが本実験から明らかになった。

$\phi = 2.45$



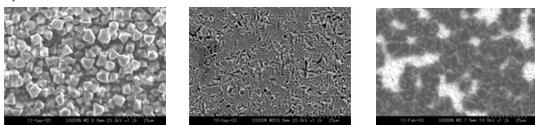
(a)  $T_s = 1100$  K (b)  $T_s = 1200$  K (c)  $T_s = 1300$  K

$\phi = 2.40$



(d)  $T_s = 1100$  K (e)  $T_s = 1200$  K (f)  $T_s = 1300$  K

$\phi = 2.35$



(g)  $T_s = 1100$  K (h)  $T_s = 1200$  K (i)  $T_s = 1300$  K

20  $\mu\text{m}$

図6. 基板表面温度と結晶状態

図7は、当量比2.40における基板表面温度と成長速度ならびに低圧合成法においてダイヤモンド薄膜の先駆物質として考えられている $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_3$ およびCの各化学種の基板表面における濃度を示したものである。なお、濃度の計算にはCHEMKINおよびSPINを用いている。

成長速度が増加するためには先駆物質濃度が高くなる必要があるため、化学種濃度と成長速度には相関関係が存在すると考えられる。

$\text{CH}_3$ は多くの低圧合成法において先駆物質であることが有力視されている化学種であるが、基板表面温度が1200 K以上では、基板表面温度の上昇とともに濃度が低下しており、成長速度の上昇を説明できない。また、 $\text{C}_2\text{H}_2$ は基板表面温度の上昇とともに濃度が増加し続けており、やはり基板表面温度1100~1200 Kにおける成長速度の停滞を説明でき

ない。さらに、Cについても、低い基板表面温度における濃度と成長速度の増減の傾向が一致しない。

このように、燃焼炎法においては、単独の化学種が先駆物質となっていることは考えにくく、基板表面温度によって先駆物質が変化していることが強く示唆される結果となった。

以上のように、先駆物質の完全な同定には至らないものの、複数の先駆物質が関与してダイヤモンド薄膜の成長に寄与していることを明らかにすることができた。

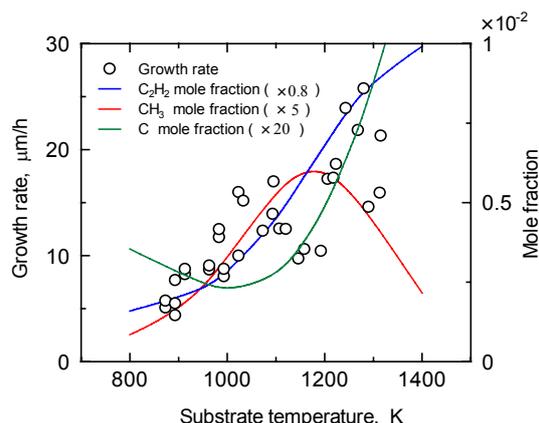


図7. 基板表面温度と成長速度ならびに化学種濃

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① Masahito Shintomi, Atsushi Makino, Nobuyuki Araki, Map of growth rate of diamond film synthesized by use of flame CVD, Proceedings of the Combustion Institute, 32, 1863-1870, 2008, 査読有

[学会発表] (計2件)

① 笹目健太, 新富雅仁, 牧野敦, 荒木信幸, ダイヤモンド薄膜の燃焼合成における窒素添加の影響, 第45回燃焼シンポジウム, 2007年12月7日, 仙台.

② Masahito Shintomi, Atsushi Makino, Nobuyuki Araki, Map of growth rate of diamond film synthesized by use of flame CVD, 32nd International Symposium on Combustion, 2008年8月7日, モントリオール.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

新富 雅仁 (SHINTOMI MASAHITO)  
沼津工業高等専門学校・機械工学科・講師  
研究者番号: 40290754