

平成22年5月31日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360331

研究課題名（和文） ナノパルスプラズマを利用したダイヤモンド膜の低温合成

研究課題名（英文） Deposition of diamond films at low substrate temperature using nanopulse plasma

研究代表者

大竹 尚登（OHTAKE NAOTO）

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：40213756

研究成果の概要（和文）：

低基板温度でダイヤモンド薄膜を合成する方法を開発した。パルス幅 $1\mu\text{s}$ 未満のナノパルス電圧をフィラメント重畳させて、メタン+水素のプラズマからダイヤモンド膜合成を試みた結果、 $-5\text{kV}$ 程度の高出力ナノパルスを援用することにより、フィラメント温度 $1500^\circ\text{C}$ 、基板温度はおよそ $400^\circ\text{C}$ でのダイヤモンドの合成に成功した。さらに、プラズマの発光の時間変化を計測し、フィラメントの低温化とともにパルス同士の相互作用が弱くなること、低温合成においては、ナノパルスによる結晶終端の水素引き抜き反応が結晶成長に大きな影響を与えていることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Synthesis of diamond films were performed at low substrate temperature by nanopulse assisted hot-filament CVD. Diamond can be deposited at substrate temperature of  $400^\circ\text{C}$  using a tungsten filament heated up to  $1500^\circ\text{C}$  with high-voltage nanopulse assistance. Moreover, optical emission spectra and time-resolution optical emission spectra measurements of nanopulse plasma give the relationship between diamond properties and chemical species existing in plasma. Atomic hydrogen plays an important role on diamond growth and diamond can be deposited with sufficient concentration of CH radicals at the afterglow of nanopulse discharge.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2008年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：プラズマ加工，ダイヤモンド，薄膜，トライボロジー，ナノパルス

## 1. 研究開始当初の背景

摺動による摩擦損失によって失われるエネルギーは全世界で年数十兆円にもものぼ

ると言われており、地球環境保全に対する科学技術の貢献が強く求められている現在、これを低減することは非常に重要な課

題である。摩擦係数の低減と究極の耐摩耗性を得るためには、表面を構成する材料として地球上で最も硬いダイヤモンドを用いるのが理想である。あらゆる摺動面がダイヤモンドになれば、摩擦係数を0.1低減するとして5兆円に相当するエネルギーを節減することができる。

以上のようにダイヤモンドを摺動物表面にコーティングする意義については科学技術者の考えの一致するところである。実際、ダイヤモンドの気相合成の研究は日本がリードする形で20年間に渡って行われ、研究開始当初は夢であったn型半導体化とデバイス応用の研究も進展するようになった。ところが、ダイヤモンドコーティングの実用はわずかな切削工具応用に限られ、殆ど進んでいないのが現状である。

ダイヤモンド薄膜コーティングの現状の致命的欠陥は、合成温度が800°C以上必要なことと付着力が弱いことにある。特に合成温度については鉄鋼材料の焼戻し温度である500°C以下にすることが機械部材への応用に必須であるにもかかわらず、その要件を満たしていない点で極めて大きい問題になっている<sup>1)</sup>。学術的見地からこの問題を精査すると、ダイヤモンド合成時のプラズマ温度と表面の成長反応の工夫が十分でない結論される。すなわち、

(1) プラズマ中の中性粒子の温度が高くないとダイヤモンドを生成されないので、単位面積あたりに大きいエネルギー投入が必要となり、結果基板温度が上昇するプロセスとなること

(2) ダイヤモンド成長のためには、成長表面を終端している水素を脱離させる必要があり、そのためには800°C程度の温度が必要なこと

である。これまでに提案されている合成方法ではこれらの問題を根本的に解決することは困難であり、新たな学術的発想による新たな合成プロセスにより、上述の二点に対してのブレークスルー技術を開発することが希求されている。

これらの学術的問題を解決するためには、気体の有するエネルギーは高く、成長表面の水素を脱離させることが可能で、しかも基板温度を上昇させない特殊なプラズマを発生させる必要があると考えた。このプラズマ発生方法についての発想は2003年6月に開催されたプラズマ化学シンポジウム (ISPC16: 500名参加) に遡る。この中で、大気圧プラズマによる薄膜合成について招待講演を行った Fraunhofer 研究

所の Klages 博士は、大気圧プラズマにより合成が困難で、かつ応用の期待されている材料として、ダイヤモンド状炭素膜とc-BN膜を挙げている<sup>2)</sup>。

これまで誘電体バリア放電を用いたDLC合成の試みなど、大気圧下でのDLC膜合成について多くの挑戦が行われていたが成功の報告はなかった。これに対して申請者らは、アーク放電に移行する前に放電を停止させることにより高エネルギーのプラズマを生成させる着想に至った。そして、これまでに従来のパルスプラズマの1/10以下の短いパルス電源、すなわちナノパルス電源を開発して、低圧下及び準大気圧下でDLC膜を合成できることに成功し<sup>3)4)</sup>、その科学的発想の妥当性を示している。

(参考文献)

- 1) 吉川昌範, 大竹尚登: 図解気相合成ダイヤモンド, オーム社(1995)
- 2) C.-P. Klages: Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by dielectric barrier discharges, *16th Int. Symp. Plasma Chem. Abstract*, pp. 771-771 (2003)
- 3) N. Ohtake et al.: Synthesis of Diamond-like Carbon Films by Nanopulse Plasma Chemical Vapor Deposition at Subatmospheric Pressure, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 11A pp.L1406-L1408 (2004)
- 4) 近藤好正, 齊藤隆雄, 寺澤達夫, 大竹尚登: SIサイリスタを用いたナノパルス電源によるダイヤモンド状炭素膜成膜, 電気学会論文誌A, vol.125[6], pp.527-532(2005)

## 2. 研究の目的

本研究は、500°C以下の低温度でかつ大気圧下でダイヤモンド薄膜を合成する方法を開発し、摺動部材に適用してその機械的特性を評価することを目的としたものである。

まず、その技術の核となる合成用のプラズマ電源を開発する。電源にはこれまで交流電流から直流電流への変換及びガス分解に用いられている静電誘導サイリスタ (Static Induction Thyristor: SI-Thy) を薄膜合成用電源として改良し、パルス幅200ns以下の短い高電圧・高電流パルスを発生させて、薄膜合成の可能なプラズマ発生条件を見出し、ついでそのパルスプラズマによりダイヤモンド表面の水素を脱離させるための条件を明らかにする。ついで、ダイヤモンド合成には表面反応の制御が必須であるので、成長表面からの水素の脱離を500°Cの低温で行うことが可能かどうかを表面分析装置

を作成して明らかにする。そして、それらの結果を基に基板温度を変化させてメタンと水素の混合ガスを原料としてダイヤモンド合成を試み、500°C程度の低温下でのダイヤモンド膜合成を試みるとともに、プラズマを空間のみでなく時間にも分解して診断することによりその合成機構を明らかにする。この際、原料ガス中のメタン濃度や酸素の添加がプラズマ中の化学種に大きく影響を及ぼすと考えられるので、これらの合成条件が生成膜にどのような影響を及ぼすかについても併せて精査する。そして、得られた膜の機械的特性、トライボロジー特性及び結晶学的特性について、詳細に検討する。

### 3. 研究の方法

まずダイヤモンド合成用の短パルス幅パルス電源を作製し、同時に熱フィラメントCVD装置を設計・試作して両者をハイブリッド化した。

ついで、開発した装置を用いて水素とメタンの混合ガスからダイヤモンド合成を試みた。この際、単一パルスの出力と繰り返し数を変化させてダイヤモンドの核生成密度及び成長速度を調べた、そのうえで、フィラメント温度を従来の2200°C程度から徐々に低下させて合成実験を行い、1500°C程度まで低下させることで、結晶を微細化させるとともに、目標の基板温度500°C以下でのダイヤモンド合成を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) 装置の試作とダイヤモンド合成

合成装置の概略を図1に示す。基板上部にタンタルフィラメントを設置しこれを2100°Cに加熱しつつ、水冷した基板台に正の

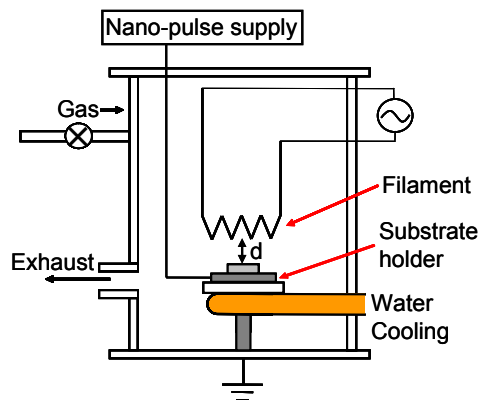


図1 合成装置概略図

パルスを印加してダイヤモンド膜を合成した。基板にはダイヤモンドパウダーを用いて傷つけ処理を施したSi(111)を用いた。基板温度は1000°C、合成圧力は100 Torr、ガ

ス流量は水素99 sccmおよびメタン0.8 sccmとした。合成はパルスの周波数を500 Hzで一定とし、出力を変化させて30分間行った。合成した膜の結晶学的特性を調べるためにラマン散乱分光分析を行った。また走査型電子顕微鏡により膜表面を観察し、結晶粒径が放電条件によってどのように変化するかを調べた。

得られた膜のラマンスペクトルを図2に示

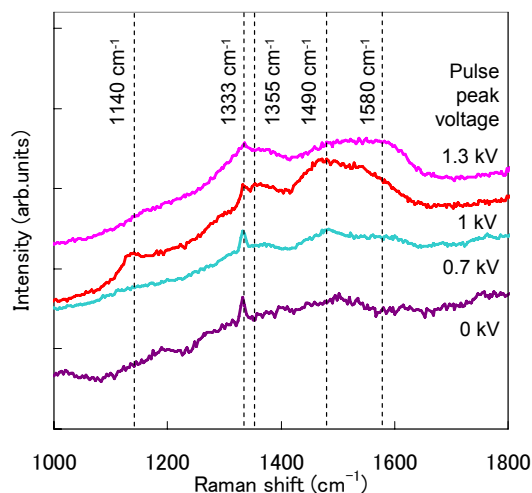


図2 生成膜のラマンスペクトル

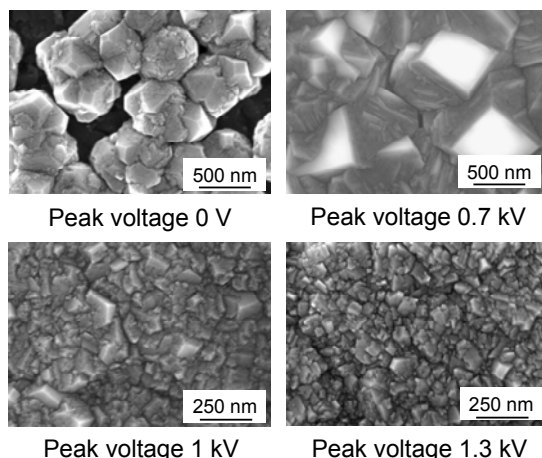


図3 生成膜のSEM画像

す。パルス出力が大きくなるとダイヤモンド(1333  $\text{cm}^{-1}$ )のピークが小さくなり、代わりに1490  $\text{cm}^{-1}$ のピークおよびピーク電圧1 kVの条件で合成した膜においては1140  $\text{cm}^{-1}$ のピークが出現することが確認された。これらのピークは結晶粒界のC-H結合に起因し、結晶粒が小型化すると出現すると言われていることから、ナノパルスを印加することにより結晶粒径が減少していることが予想される。またアモルファス成分のブロードなピークもやや大きくなっていることが確認された。

次に、走査型電子顕微鏡により膜表面を観察し、その中から無作為に10個の結晶粒を選出して平均粒径を求めた。図3にそれぞれ

の膜のSEM画像を、図4にパルス出力による平均粒径の変化を示す。

図3より、パルス出力を大きくすると結晶粒が明らかに小さくなっていることが確認できる。それぞれの膜における平均粒径はパ

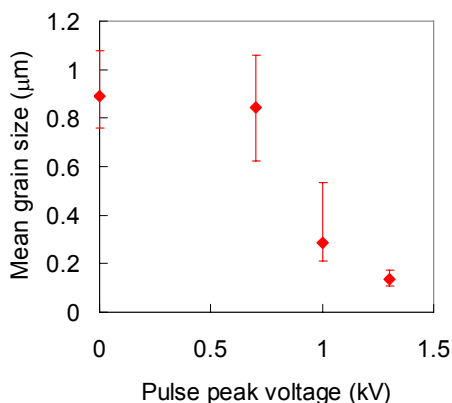


図4 平均粒径の変化

ルスを印加せずに合成した膜において 0.89  $\mu\text{m}$  であるのに対し、ピーク電圧が 0.7 kV, 1 kV, 1.3 kV の条件で合成した膜においてはそれぞれ 0.84  $\mu\text{m}$ , 0.29  $\mu\text{m}$ , 0.14  $\mu\text{m}$  であった。パルス出力を大きくすることにより、パルス未印加時と比べて平均粒径は最大 85%減少した。

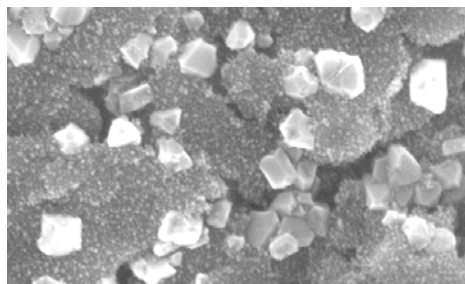
この現象は、ナノパルスを印加した瞬間に核生成に必要なラジカルが急激に増加して過飽和状態になることにより二次核の生成が促進され、既存の結晶が成長するよりも新たな結晶が生成する度合いが高くなり、結果として粒径の小さい結晶が多量に生成したものと考えられる。以上のように、パルス出力を大きくすると結晶粒径が減少することが確認され、最大で結晶粒径が約 85%減少した。この現象は、ナノパルスを基板に印加することにより二次核の生成が促進された結果であることが明らかになった。

## (2) ダイヤモンドの低温合成

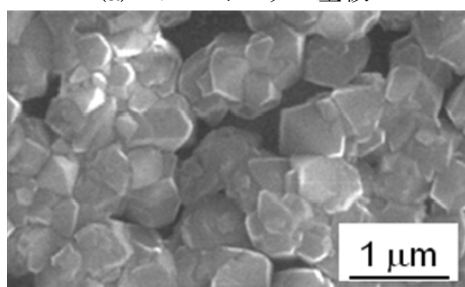
フィラメント温度を、通常の 2100°C から徐々に低下させながらダイヤモンド合成実験を行った。それに伴って、基板温度も低下する。まず 1900°C でパルス印加時のダイヤモンド合成を確認し、さらに低温化を試み、最終的に 1500°C のフィラメント温度、基板温度約 400°C でのダイヤモンド合成に試みた。

そして、フィラメント温度が 1500°C の条件で基板温度が 500°C 以下であることを確認することも兼ねて、融点が 660°C であるアルミニウム A-1050 基板への合成を試みた。基板は #2000 の研磨紙で表面を研磨した後、ダイヤモンドペーストで基板傷つけ処理を行い、超音波洗浄したものを用いた。合成後のアルミおよび Si 基板の SEM 画像を図5に、ラマンスペクトルを図6に示す。アルミ基板の場合には、Si 基板と比較してダイヤモンドの合

成量は少ないが、基板表面に溶融した跡は確認されず、基板表面温度はアルミニウムの融点 660°C 以下であることが確かめられた。そして、粒径 100 nm 以下の非常に小さいダイヤモンドが生成していることが SEM 画像より確認できる。ラマン散乱分光分析ではナノダ



(a) アルミニウム基板



(b) Si 基板

図5 アルミニウム A1050 基板及び Si 基板上に低温合成されたダイヤモンドの SEM 写真

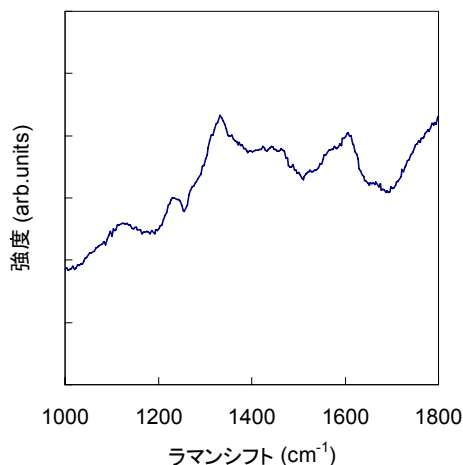


図6 アルミニウム A1050 基板に低温合成されたダイヤモンドのラマンスペクトル

イヤのピークを観測し、またダイヤモンドの位置にもピークが出現しているがややブロードである。

Si 基板上に合成した場合と比較すると、合成時間の違いにもかかわらずダイヤモンド堆積量が少ないことがわかる。これはアルミ

ニウムの熱伝導率が非常に高いため基板表面の温度がシリコン基板使用時に比べて低くなり、結晶成長しにくくなったのではないか、あるいはシリコンに比べてアルミニウム中への炭素の拡散が速く、結晶が析出しにくくなったと考えられる。

(3)ダイヤモンド合成時のプラズマ分光分析  
高時間分解能の発行分光分析を行い、図7に示すようにパルスON時にH, CHが急激に生成していることを明らかにした。そしてフィラメントの低温化とともにパルス同士の相互作用が弱くなること、低温合成においては、Hの発光強度が減少しており、このように原子状水素の少ない条件下ではある程度のCHの発光強度がダイヤモンド合成に必要なことから、ナノパルスによる結晶終端の水素引き抜き反応とCHの付着反応が結晶成長に大きな影響を与えていることを明らかにした。

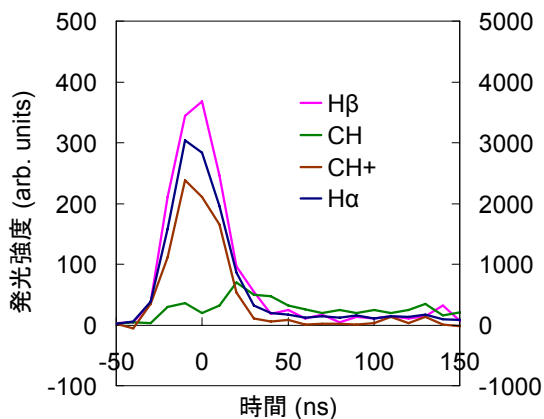


図7 フィラメント温度 1500°Cにおける発光スペクトルの時間変化

#### (4)まとめ

極短パルスを援用した熱フィラメント法によりダイヤモンド合成を行い、ナノパルスを援用することで、フィラメント温度 1500°C、基板温度 400°Cの低温でダイヤモンド合成が可能となり、また結晶粒径を小さく出来ることを明らかにした。

#### 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・学会発表] (計6件)

1. 永島清成, 望月佳彦, 大竹尚登, 熱フィラメントCVD法によるダイヤモンド合成におけるナノパルス援用効果, 2010年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, 査読無し, pp. 56-57, 2010.

2. 永島清成, 望月佳彦, 村上碩哉, 大竹尚登, 熱フィラメントCVDによるダイヤモンド合成におけるナノパルス援用効果, 第23回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, 査読無し, CD-ROM, 2009.
3. ナノパルスプラズマと熱フィラメントを併用したダイヤモンド膜の合成, 望月佳彦, 齊藤雅典, 会田敏之, 村上碩哉, 大竹尚登, 第22回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, 査読無し, pp. 70-71, 2008.
4. 熱フィラメントCVD法によるダイヤモンド膜合成における高圧ナノパルス援用効果, 望月佳彦, 齊藤雅典, 会田敏之, 村上碩哉, 大竹尚登, 2008年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 査読無し, pp. 329, 2008.
5. Effect of High-Voltage Positive Nano-Pulse Assist on the Hot-Filament CVD Diamond Growth, Yoshihiko Mochiduki, Masanori Saito, T. Aida, Hiroya Murakami, Naoto Ohtake, Abstracts of Int. Conf. IUMRS-ICA2008, 査読無し, FFP-7-1~FFP-7-1, 2008.
6. Preparation of DLC films at atmospheric pressure by nanopulse plasma CVD, Naoto Ohtake, 近藤好正, T. Saito, Masanori Saito, T. Terazawa, Proc. 18th Int. Symp. Plasma Chemistry, 査読有り, CD-ROM, 28B-p5, 2007.  
[図書] (計1件)
7. DLCの応用技術, 大竹尚登, シーエムシー出版, 2007. 306ページ

[その他]

ホームページ等

<http://www.mech.titech.ac.jp/~seikei/oh-takenaoto/ohtakenaoto/ohtakenaoto.html>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

大竹 尚登 (OHTAKE NAOTO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：40213756

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし