

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360326

研究課題名(和文)液中プラズマCVD法によるダイヤモンド形成に関する研究

研究課題名(英文)Synthesis of diamond film by in-liquid plasma CVD

研究代表者

豊田 洋通 (TOYOTA, Hiromichi)

愛媛大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00217572

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では新たな高速成膜法として、液中プラズマCVD法によるダイヤモンド薄膜形成の研究を行った。この形成法は気体よりも分子密度の高い液体中で成膜を行うため、高速成膜と基板の冷却効果が期待できる。本研究ではCuなどの金属基板へのダイヤモンド薄膜の形成を目的とし、実験条件を変化させ実験を行った。また、ダイヤモンドの結晶に配向性や単結晶膜を得ることを目的とし、ダイヤモンド基板の結晶方位を変化させてダイヤモンド形成実験を実施し、形成される結晶への影響を調べた。さらに大面積(100)ダイヤモンド基板へ成膜を行い表面を観察した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to synthesize the diamond onto various substrates using the in-liquid plasma chemical vapor deposition (CVD) method. We chose Cu and diamond substrates to form films. Diamond films were evaluated using a Raman spectroscopy and a Scanning Electron Microscope (SEM), respectively. As a result, it was possible to synthesize a polycrystalline diamond film on Cu substrates. However, film delamination has occurred after the experiment by internal stress. The film delamination is caused by the thermal stress due to the different linear expansion coefficient between the metal substrate and the diamond film. In epitaxial growth on the diamond single crystal substrate, the best orientation for epitaxial growth is found to be (100). Diamond film grown on diamond (100) substrate was smooth in surface roughness. It is also found that diamond polycrystalline film with irregularity is synthesized when the film is synthesized on diamond (111) substrate.

研究分野：特殊加工学

キーワード：プラズマ加工 材料加工・処理 結晶成長 表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、1990年頃からダイヤモンドの高速形成のための研究を始め、3気圧までの高圧を用いたマイクロ波プラズマCVD装置を開発し2000年に時速0.2mmのダイヤモンドの高速形成を実現した[1]。また、2002年には更なる高速形成が期待できる液中プラズマCVD法を世界に先駆けて発明し(図1)[2]、2008年には、0.6気圧のメタノール中プラズマを用いて、時速0.2mmのダイヤモンドの高速形成を実現した(図2)[3]。研究をさらに進め、2009年には、1990年に論文発表されて以来、研究の進展が無かった実験的なダイヤモンド形成条件を示すBachmannのダイヤモンド形成ダイアグラム[4]の統一的な物理化学的な理論説明を行い[5]、これまで使用されたことのない飲用酒などの原料物質からも、ダイヤモンドのCVD形成が可能であることを示した[6]。

一方、工業界では、ダイヤモンドの特性(最高硬度、最高熱伝導、高絶縁性、広バンドギャップ)を利用した高性能デバイス作りが期待されているが、現状の一般的なダイヤモンド形成法では、高純度の結晶を高速度で形成することは実現されていない。具体的には、常温での硬度が80GPa以上、絶縁電圧が1kV以上、熱伝導率が200W/mK以上の大面積(1cm³以上の)ダイヤモンド膜が望まれている。また、プラスチックなどの低耐熱基板上にダイヤモンド膜を形成させて保護膜とすることも望まれている。また、ダイヤモンド基板上へのホモエピタキシャル成長させる単結晶製造法ではなく、より安価で使いやすいヘテロエピタキシャル成長できる単結晶製造用基板が望まれている。

本研究では、このような工業界の要望に応じて、液中プラズマCVD法のダイヤモンド形成原理を理論説明し、高純度あるいは単結晶ダイヤモンドの高速形成を実現することを目的とする。

2. 研究の目的

ダイヤモンドは高硬度、高熱伝導性、高絶縁性、耐摩耗性、化学安定性など多くの優れた性質を持っており、切削工具やヒートシンクなど様々な製品に利用されている。現在、ダイヤモンド薄膜の最も一般的な形成法は気相プラズマCVD法である。しかし、気相プラズマCVD法は低圧力下で行われることが多いため、真空チャンバーなどの大掛かりな装置が必要であり、形成速度が遅いという欠点がある。本研究では新たな高速成膜法として、液中プラズマCVD法によるダイヤモンド薄膜形成の研究を行った。この形成法は気体よりも分子密度の高い液体中で成膜を行うため、高速成膜と基板の冷却効果が期待できる。本研究ではCuなどの金属基板へのダイヤモンド薄膜の形成を目的とし、実験条件を変化させ実験を行った。また、ダイヤモンドの結晶に配向性や単結晶膜を得ること

を目的とし、ダイヤモンド基板の結晶方位を変化させてダイヤモンド形成実験を実施し、形成される結晶への影響を調べた。さらに大面積(100)ダイヤモンド基板へ成膜を行い表面を観察した。

3. 研究の方法

(1) Bachmann C-H-O diagram

気相CVD法によるダイヤモンド形成の際には、原料ガス中の炭素、水素、酸素の元素比が非常に重要である。過去に行われた多くのダイヤモンド合成実験結果[4]を集計し、「ダイヤモンド形成領域」を示した[5]のが図1のBachmann C-H-O diagramである。本研究では、Si基板上に最も結晶性の良いダイヤモンドが形成できる溶液比率条件(メタノール:エタノール=95:5)を参考に、各基板上で結晶性の良いダイヤモンドが形成できる溶液比率条件で実験を行った。(Cu基板メタノール:エタノール=95:5、ダイヤモンド基板メタノール:エタノール=100:0)

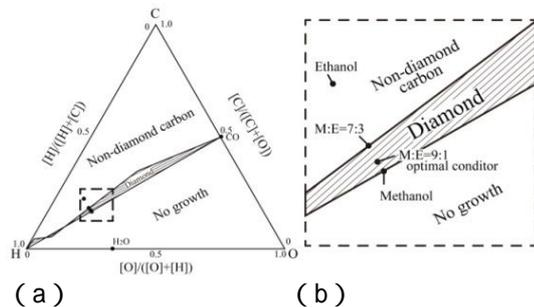


図1 Bachmann C-H-O diagram (a) と点線部の拡大 (b)。

(2) 実験装置及び方法

液中プラズマCVD法の実験装置を図2に示す。実験装置はマイクロ波発振器(2.45GHz, 最大出力1.5kW)、矩形導波管、アイソレーター、スタブチューナー、方形空洞共振器、反応容器、アスピレーター、圧力計から構成されている。反応容器には石英ガラス管(内径94mm, 高さ100mm)を使用し、方形空洞共振器から電極を通してマイクロ波を反応容器内部へ導入する。電極はタングステンをを用い、その先端にプラズマを発生させる。マイクロ波により発生する表皮電流が溶液に逃げずに効率よくプラズマへ供給できるように、電極先端以外はテフロンで被覆されている。

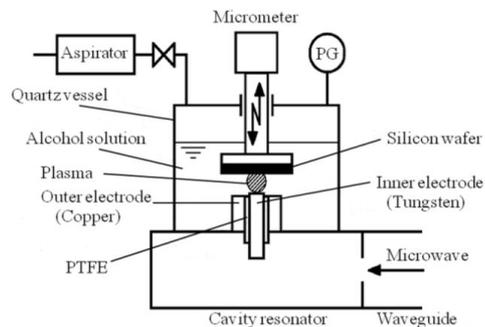


図2 実験装置

実験手順は次のとおりである．まず反応容器内にアルコール混合溶液を注ぎ入れ，設置されている基板ホルダーに基板を取り付ける．アスピレーターにより反応容器内を減圧し，基板電極間距離を 3.0mm に調整し，電極先端にプラズマを発生させる．その後，基板電極間距離を 1.5mm，圧力を 60kPa に調整し，基板を移動させ成膜を開始する．本装置では，基板裏面を放射温度計 (KONICA MINOLTA TR-630A) を用いて測定し，基板温度とした．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 μ m)，レーザー顕微鏡 (KEYENCE, VK-X100) を使用した．

4. 研究成果

(1) Cu 基板へのダイヤモンド膜の形成

これまでは Si 基板をダイヤモンド形成実験に用いていたが，ダイヤモンド形成を行う基板としての要請は金属であることが多い．本研究では，まず Cu 基板へのダイヤモンド膜の形成実験を行った．Si 基板への前処理と同様にダイヤモンドパウダーでポリッシングを行い，実験を行ったが，ダイヤモンド薄膜の形成の再現性が得られなかった．そこで，ポリッシング方法を変えて実験を行った．Si 基板へはダイヤモンド膜が形成できる事に着目し，Cu 基板表面に Si 原子を付加 (拡散) させることを目的として，本来ポリッシングを行うダイヤモンドパウダー (0~1.5 μ m) に Si パウダー (3~15 μ m) を堆積比 1:1 で混ぜてポリッシングを行った．1 分間のポリッシング後，超音波洗浄を 1 分を行い，実験を行った．一枚の基板に 2 か所成膜を行った．実験後の Cu 基板の SEM 写真と Raman 分光の結果を図 3 に示す

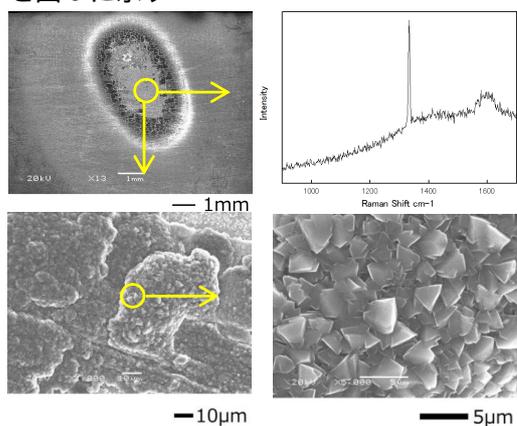


図 3 形成物の SEM 写真とラマンスペクトル

4 回成膜を行ったが 4 回全てで Cu 基板上にダイヤモンド膜を形成することに成功し，高い再現性を得られた．しかしながら成膜された後の膜は剥離が生じており，均一なダイヤモンド薄膜を成膜するまでには至らなかった．膜が剥離する原因には膜にかかる熱応力が考えられる．成膜終了後，装置の電源を OFF

にするとプラズマが消え，基板の温度が常温にもどる．そのとき成膜されたダイヤモンド薄膜と Cu 基板との線膨張係数の差による熱応力によって膜の剥離が発生していると考えられる．

(2) 単結晶ダイヤモンドの形成

これまでは，ダイヤモンドポリッシング処理を施したダイヤモンド以外の基板をダイヤモンド膜形成実験に用いていたが，結晶方位がランダムである多結晶膜が合成され，配向性が見られず，核生成密度も低かった．これらの基板はエピタキシャル成長を行う基板として適していない．そこでダイヤモンドの粒を SUS304 へ埋め込んだものを基板として，ホモエピタキシャル成長実験を行った．成膜時間は 60 分，使用する溶液は M:E=100:0，基板温度は 650 とするよう調整して実験を行った．図 4 に実験を行った基板のレーザー顕微鏡の写真を示す．

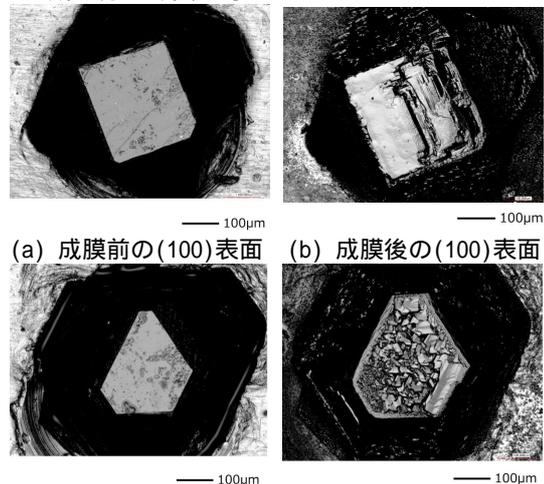


図 4 成膜前後のダイヤモンド基板のレーザー顕微鏡写真

(100) 上のダイヤモンドの表面はステップ状に成長しており平滑な面が得られ，(111) 上のダイヤモンドの合成は多結晶の膜となっている．これらは，(100)，(111) の結晶格子の違いによる原子密度の差やダングリングボンドの個数の差が関係していると考えられる (2)．また，(111) は (100) よりも表面エネルギーが低く，より原子を吸着し新たな界面を形成しやすいため，多結晶の荒い表面になったと考えられる．これらのことから，単結晶を得るのに最も適している基板表面は (100) であると考えられる．また，成膜速度を計算すると，(100) では約 32.9 μ m/h，(111) では約 32.1 μ m/h であり，面の方位を変えても成膜速度は同じである事が分かった．一辺 2mm の (100) ダイヤモンド基板を Cu 基板へ埋め込んだ基板への成膜を行った．実験条件はダイヤモンド粒への実験条件と同じく，容器内圧力 60kPa，基板電極間距離 1.5mm であり，溶液は M:E=100:0，電極には直径 4mm のタングステンを使用した．ダイヤモンド基

板裏面に Co をスパッタリング蒸着させ、そのコバルトの赤熱を放射能温度計で観察しようと試みたが 4mm 電極の許容投入電力である 350W を投入しても赤熱が確認できなかったため、最大電力である 350W で実験を行った。成膜時間は当初 60 分と予定していたが、投入電力が高く電極を被覆しているテフロンが焦げてしまったため 10 分で終了した。

レーザー顕微鏡による実験前後の基板画像を図 5 に示す(成膜された範囲は干渉縞によって黒い枠状に囲われている)。実験後の基板の拡大写真を図 6 に示す。実験後のダイヤモンド基板の表面の拡大写真を見ると表面上に基板と同じ結晶方位である(100)を持つ小さなダイヤモンド結晶がエピタキシャル成長し、それらが成長の過程で結合しさらに大きな(100)を持つダイヤモンドに成長している様子が分かる。この実験条件を維持し、成膜時間を長くすることで、より厚膜なエピタキシャル成長の膜を得ることが可能と思われる。しかし投入電力が高いため、電極を被覆しているテフロンが焦げ、10 分以上の成膜は不可能である。対処方法として 10 分間成膜を行った後、テフロンを新しいものと交換し、成膜後の基板に再度同じ実験条件で成膜を行う、もしくは高い電力を比較的長い時間投入することができる直径 6mm の電極を使用し成膜を行うことでさらに厚膜なエピタキシャル成長も可能と考えられる。

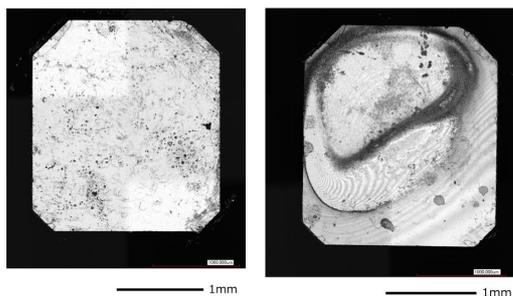


図 5 成膜前後のダイヤモンド(100)基板のレーザー顕微鏡写真

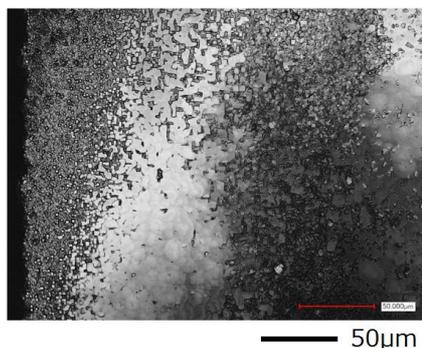


図 6 成膜後の(100)基板の拡大図

(3) 研究のまとめ

液中プラズマ CVD 法によりダイヤモンド膜形成実験を行った結果以下の結論を得た。ダイヤモンドパウダーと Si パウダーをポリッシング材料として用いることにより、Cu 基板上

にダイヤモンド薄膜の形成を行うことができた。ダイヤモンドに成膜を行うと(100)上では平滑な成長を行い、(111)上では多結晶の凹凸のある成長となるため、単結晶膜を得るためのダイヤモンドの結晶方位としては(100)上が最適である。面による成膜速度の差はなく(100)では $32.9 \mu\text{m}/\text{h}$ 、(111)では $32.1 \mu\text{m}/\text{h}$ であった。一辺 2mm の(100)ダイヤモンド基板へ、350W で 10 分間成膜を行った結果、ダイヤモンド薄膜を確認でき、エピタキシャル成長の様子を確認する事ができた。

<引用文献>

- [1] 豊田洋通, 井出 徹, 八木秀次, 垣内弘章, 森 勇藏, 精密工学会誌, 69, 10, (2003) pp.1444-1448.
- [2] 豊田洋通, 野村信福, 特許第 3624239 号, 液中プラズマ発生装置、薄膜形成方法およびシリコンカーバイト膜 (2003)
- [3] H.Toyota, S.Nomura, Y.Takahashi, S.Mukasa, Diamond and Related Materials, 17 (2007) pp.1902-1904.
- [4] P.K.Backmann, D.Leers, H.Lydtin, Diamond and Related Materials, 1 (1991) pp.1-12.
- [5] Hiromichi TOYOTA, Shinfuku NOMURA, Shinobu MUKASA, Hiroshi YAMASHITA, Tshnehiro MAEHARA, Ayato KAWASHIMA, Proceedings of the International Workshop on Plasma with Liquids (IWPL 2010), (2010) pp113-114.
- [6] 豊田洋通, 野村信福, 向笠忍, 特願 2006-340327, ダイヤモンド製造方法 (2006)
- [7] L. Wang, X.D. Zhu, Diamond Relat. Mater, 16, (2007) 637-641.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

A practical electrode for microwave plasma processes, Hiromichi Toyota, Shinfuku nomura, Shinobu Mukasa, International Journal of Materials Science and Applications, 2, 83-88, 2013, 5, 査読有

A consideration of ternary C-H-O diagram for diamond deposition using microwave in-liquid and gas phase plasma, H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, H. Yamashita, T. Shimo, S. Okuda, Diamond and Related Materials, 20, 1255-1258, 2011, 7, 査読有

〔学会発表〕(計 13 件)

Synthesis of diamond film by in-liquid plasma CVD, Hiromichi Toyota, Takuma Yanagimoto, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, The 3rd Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology, Kanchanaburi, Thailand, 2014, 12, 22

High speed synthesis method of carbon nanotubes in liquid, Hironichi Toyota, Yoshinari Kato, Hiroaki Yamamoto, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, The 3rd Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology, Kanchanaburi, Thailand, 2014, 12, 22

Study on high-speed synthesis of the silicon carbide film, Hironichi Toyota, Takuya Hashimoto, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, The 3rd Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology, Kanchanaburi, Thailand, 12, 22

液中プラズマ CVD 法によるダイヤモンド膜の形成, 豊田洋通, 野村信福, 向笠忍, 2014 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 鳥取大学, 鳥取県鳥取市, 2014, 9, 16

Deposition of 3C-SiC Using In Liquid-Plasma CVD Method, Hironichi Toyota, Nobuaki Fujiwara, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, 2nd Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology, Higashi - Hiroshima, Japan, 2013, 11, 25

High Speed Synthesis Method of Carbon Nanotubes in Liquid Phase, Hironichi Toyota, Yoshinari kato, Shin Endoh, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, 2nd Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology, Higashi-Hiroshima, Japan, 2013, 11, 25

High Speed Deposition of Diamond Film Using in Liquid - Plasma CVD Method, Hironichi Toyota, Shoma Ikeda, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, 2nd Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology, Higashi-Hiroshima, Japan, 2013, 11, 25

液中プラズマによるダイヤモンド単結晶の形成, 豊田洋通, 山形昂平, 野村信福, 向笠忍, 日本機械学会中国四国支部第 51 期総会・講演会, 高知工科大学, 高知県高知市, 2013, 3, 8

カーボンナノチューブの液中合成, 豊田洋通, 額田聡史, 野村信福, 向笠忍, 加藤吉成, 日本機械学会中国四国支部第 51 期総会・講演会, 高知工科大学, 高知県高知市, 2013, 3, 8

液中プラズマ化学蒸着における化合物半導体の高速形成, 豊田洋通, 馬場達也, 野村信福, 向笠忍, 日本機械学会中国四国支部第 50 期総会・講演会, 広島大学, 広島県東広島市, 2012, 3, 9

液中プラズマ蒸着法におけるダイヤモンドの最適生成条件の検討, 豊田洋通, 小久保光一郎, 野村信福, 向笠忍, 日本機械学会中国四国支部第 50 期総会・講演会, 広島大学, 広島県東広島市, 2012, 3, 9

Experimental Investigation of Optimal Conditions for High-Speed Diamond Synthesis by In-liquid Plasma CVD Method,

H. Toyota, S. Nomura, S. Mukasa, The 22th International Symposium on Plasma Chemistry, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2011, 9, 7

Synthesis of Diamond-like Carbon Film by the In-liquid Plasma Method, S. Mukasa, S. Nomura, H. Toyota, The 22th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2011, 9, 5

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 2 件)

名称: ダイヤモンド製造方法
発明者: 豊田洋通, 野村信福, 向笠忍
権利者: 国立大学法人愛媛大学, 株式会社豊田自動織機
種類: 特許
番号: US8,685,680
出願年月日: 2008 年 2 月 7 日
取得年月日: 2014 年 1 月 24 日
国内外の別: 国外 (米国)

名称: ダイヤモンド製造方法
発明者: 豊田洋通, 野村信福, 向笠忍
権利者: 国立大学法人愛媛大学, 株式会社豊田自動織機
種類: 特許
番号: 特許第 4930918 号
出願年月日: 2008 年 2 月 7 日
取得年月日: 2012 年 2 月 24 日
国内外の別: 国内

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.me.ehime-u.ac.jp/labo/kikais/ei/tokusyu/-homepage-top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

豊田洋通 (TOYOTA, Hironichi)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00217572

(2) 研究分担者

野村信福 (NOMURA, Shinfuku)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 20263957