

超高温技術に関する研究 (第1報)

1990

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第64号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究構成員	2
1.4 超高温研究会	2
1.5 執筆分担	3
2. 高周波熱プラズマ発生装置の開発	4
2.1 高周波熱プラズマの回路特性	4
2.2 高周波熱プラズマ発生装置の開発	6
2.3 強制対流型／レシプロ型プラズマ反応炉および100kW級トーチの開発と試作	8
2.4 燃焼炎プラズマの装置開発	11
3. 高周波熱プラズマの計測に関する研究	14
3.1 高周波熱プラズマプロセスの流速測定	14
3.2 高周波熱プラズマプロセスの発光分布測定	18
4. 高周波熱プラズマの利用技術に関する研究	23
4.1 熱プラズマによるダイヤモンドの合成	23
4.2 プラズマCVDによるホウ素薄膜の成長とその機構	27
4.3 $B_2H_6 + H_2$ 雰囲気からのホウ素薄膜のプラズマCVDにおけるジボランの熱解離から 電子衝撃解離への遷移	32
4.4 成長の見かけの活性化エネルギーの基板温度の関数としての遷移	35
5. 関連研究	41
5.1 ZrC- Al_2O_3 およびTiC- Al_2O_3 複合セラミックスの常圧焼結	41
5.2 燃焼炎によるダイヤモンドの合成	46
5.3 超微粒子窒化ケイ素の焼結と微細構造	51

6. 将来展望	57
7. 研究成果	58
7.1 発表論文	58
7.2 特許出願	60
7.3 受賞	61

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

超高温ステーションは昭和60年4月に発足した。それ以来5年間、高周波誘導熱プラズマ(以下RFプラズマと云う)を中心にその周辺技術の開発研究をしてきた。ここではRFプラズマの概歴とRFプラズマを研究課題として選定した理由を述べる。

RFプラズマにより4,000~15,000の度の超高温を発生させ、材料創製に利用する試みは比較的新しく、1961年にMITのReedがRFプラズマ熔融法により行った単結晶の育成に始まる。これを契機に、RFプラズマの特徴を活かした材料合成が目されるようになってきた。1963年にMavrodineanuらは、RFプラズマを利用した発光分析を発表した。以来この分析法は非常な発展を遂げて、発光分析の熱源として現在完全に実用化されている。しかしながら、これはRFトーチとしては非常に小形のものである。1967年代になると、RFプラズマが超高純度の材料創製に最適であることが注目され、 SiCl_4 から SiO_2 を合成する方法が報告された。我国でも光通信用や電子工業用の超高純度石英ガラスの製造が一部企業において実施されている。RFプラズマは、従来の方法ではドーブしえない添加物を、固溶させる手段としても有効である。このような意味で、Ndを SiO_2 ガラスにドーブさせ、ガラスレーザー母材として利用する研究は、RFプラズマの特性を巧みに利用するものとして高く評価されている。この他、分解反応、金属の製練、超微粒子の合成、アモルファス材料の合成などの利用技術が開発されてきた。

しかしながら、RFプラズマには次のような欠点がある。(1)熱効率が悪く、40%以下である。(2)出力は平均10kW程度と低く、外乱に対して不安定で、RFプラズマに注入する物質は微量に限られる。(3)低効率を凌駕するにたる付加価値の高い利用技術が十分に開発されていない。本超高温ステーションの研究は、これらの欠点を低減させ、RFプラズマを利用する工業技術の素地の構築に資することにある。

そのためには、まず、40kW級の出力を安定に長時間発生しうるトーチの開発が重要である。1万度以上の超高温を小さな空間にとじこめるためには、トーチの水冷法・空冷法の化学工学的検討が必要であり、トーチ中のガスの流れ、温度分布の計測が必要である。これらのデータを基にトーチのデザイン、次いでトーチと炉体の気密性、トーチ材質等が検討された。

開発したトーチは利用技術の開発へと展開される。我々は利用技術の開発過程を通じて、トーチを改良し、また利用技術へとフィードバックを重ねつつ最終的なトーチを開発した。

利用技術は、付加価値の高い材料が好ましい。我々は非酸化物非平衡物質、すなわち、ダイヤモンド、c-BNを念頭に研究を続けた。前者については世界で初めて成功したことは特筆すべきである。

1.2 研究概要

本ステーションの研究は、RFプラズマの発生装置の開発、超高温の計測技術の開発、利用技術の開発に大別される。

RFプラズマ用の高周波電源は、従来10kW~15kW程度の低出力であった。これを50kW級の中形にし、そのためのトーチ開発が、まず研究課題の1つとして取り上げた。この場合のポイントは、小さな空間に1万度以上のプラズマを如何に安定させるかであり、トーチの冷却法が問題であった。トーチ材には透明石英管を用いた。そして、2つの石英管の間を水冷し、更に内側の石英管に冷却ガス(シースガス)を巡回流式に流して空冷した。その他、プラズマを下に押し上げるプラズマガス、反応ガスをプラズマに注入するためのキャリアーガスを流すことによって、RFプラズマの位置と形状を自由にコントロールしうる方法を確立した。

これまでのRFプラズマの発生は、上から下へプラズマを押し下げる方法であり、ほとんどの場合、効率の低い自励発振器を用いていた。本来は、超高温気体(プラズマ)を下から上へ流す方が合理的であり、効率の高い他励発振器を用いる方が好

ましい。我々はこれを強制対流型RFプラズマ装置と呼び、所定通り成功裡に開発した。

RFプラズマトーチの開発改良に資するため、流速及び温度測定を行った。流速は3次元ベクトル量であるため、ベクトル成分を簡素化し、2光干渉式を用いた。その結果、RFプラズマ中に注入した炭素粒子の速度は、RFプラズマの流れとほぼ等しく、15~35m/secであった。また、RFプラズマの温度は最高部で1万2千度程度(30kW)であり、発生条件により変動することが分った。RFプラズマの下方で約5千度の領域に水冷基板を置くと、基板の直上で急激に温度低下することが判明した。これは、膜合成等において極めて重要な示唆を与えるものであり、基板の構造の重要性と、プラズマ流れに対する基板の角度の重要性が指摘された。

利用技術の開発研究においては、大きな成果をえた。すなわち、ダイヤモンドを、RFプラズマにより、1気圧~減圧下において高速合成することを世界で始めて可能にした。これは、RFプラズマ中にメタン、水素、アルゴンを注入し、モリブデンの水冷基板上に成膜するものである。メタンの代りに含酸素の炭水化物、例えば、アルコール、を用いてもダイヤモンドの合成の可能性を明らかにした。このことは非常に重要であって、アセチレンと酸素の燃焼炎においても、ダイヤモンドの合成が可能になることを示唆した。

強制対流式のトーチを用いた研究では、ダイヤモンドに次ぐ硬さを有するホウ素膜の合成研究が行われた。すなわち、アモルファス—結晶膜の遷移条件の解明、ウイスカー成長の機構解明、結晶膜の成長機構の解明等を行った。そして、c-BN膜合成の可能性を示唆した。

その他、高温発熱体開発の基礎的研究、超微粒子の合成と燃結に関する研究、微細構造の評価に関する研究等を行った。

1.3 研究構成員

超高温ステーションの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

総合研究官

守吉 佑介(昭和60年4月~現在)

主任研究官

木島 式倫(昭和60年4月~昭和61年9月)

松本精一郎(昭和60年4月~現在)

石垣 隆正(昭和60年4月~現在、(平成元年1月に主任研究官))

研究員

竹川 俊二(昭和60年4月~昭和61年3月)

石垣 隆正(昭和60年4月~平成元年1月)

小松正二郎(昭和61年7月~現在)

岡田 勝行(平成元年4月~現在)

客員研究官

明石 和夫(昭和60年4月~現在)

蛭原 健治(昭和60年4月~平成2年3月)

作田 忠裕(平成元年4月~現在)

1.4 超高温研究会

回	年月日	議 題	出席者
1	60.5.16	超高温の発生における基礎的諸問題	明石和夫(東京大学) 蛭原健治(熊本大学) 亀山哲也(化技研) 神沢 淳(東京工業大学) 吉田豊信(東京大学)
2	61.10.24	超高温の発生	明石和夫(東京大学) 蛭原健治(熊本大学) 笠松充男(電総研) 吉田豊信(東京大学)
3	62.4.27	超高温研究の基礎と応用	M.I. Boulous(シエルブルック大学) 明石和夫(東京大学) 作田忠裕(金沢大学) 福田健三(化技研) 亀山哲也() 吉田豊信(東京大学)
4	63.12.12	超高温研究の最近の話題	P. McPherson(SNRS) 明石和夫(東京大学) 笠松充男(電総研) 亀山哲也(化技研) 吉田豊信(東京大学)
5	平元.7.27	超微粒子の合成	Zheng Guo-Liang(中国科学院冶金研究所)

1.5 執筆分担

本報告書はステーションの研究者が中心に分担執筆した。担当区分は次の通りである。

第1章 守吉佑介

第2章 小松正二郎，松本精一郎，岡田勝行，

作田忠裕，守吉佑介

第3章 石垣隆正

第4章 松本精一郎，小松正二郎

第5章 石垣隆正，岡田勝行，守吉佑介

第6章 守吉佑介

第7章 守吉佑介

2. 高周波熱プラズマ発生装置の開発

2.1 高周波熱プラズマの回路特性

2.1.1 まえがき

近年、温度数万度に至る高周波誘導熱プラズマが、金属、化学ならびに各種材料生成分野で盛んに利用されるようになってきている。なかでも被膜生成の高速化、被膜の耐熱・耐磨耗性の向上といったプラズマプレーイングあるいはプラズマフラッシュ技術は特に注目されている。この誘導熱プラズマの最大の利点は、無電極で放電プラズマを維持できることであり、電極間のアーク放電を利用した直流プラズマと比較して、電極金属の蒸発によるプラズマの汚染がないためクリーンな放電域が得られる点である。

誘導プラズマの動作を左右する基本的な現象は、本質的には金属の誘導加熱の原理とほぼ同一であり、高温加熱されたプラズマ媒体は一種の良導体としてふるまい、それにより電源からパワーが注入され、自らの高温を維持しているという自己依存型のプラズマ形態である。プラズマ媒体の有する導電率は金属に比してかなり低い（Arプラズマ10000Kで2500s/m）、安定にプラズマを維持するために必要な電源の周波数、出力あるいは誘導コイルのスケール、電源のパワーなどが多少異なってくる。誘導加熱の理論によると交番磁界の印加は円柱状負荷の外側の殻の部分に渦電流の発生をもたらす。この渦電流によるジュール損がプラズマへの注入エネルギーとなる。誘導熱プラズマは比較的高い気圧の下で発生させるため、低気圧のもとでの弱電離プラズマとは注入エネルギーおよびプラズマ温度が大きく異なる⁽¹⁾。

誘導熱プラズマの点弧に際して、それを安定で効率的に維持するためには高周波電源、整合回路、プラズマ負荷との相互作用を考えることは重要である。しかしながらすでに材料生成の分野で応用されている誘導熱プラズマも、現在にいたるまで、誘導熱プラズマをひとつのシステムとしてとらえ、その周波数や出力の変化に伴う応答が十分に解析されているとはいえない。そこでここでは、プ

ラズマを均一な温度分布および導電率分布をもつ円筒状とみたとき、電源からみた等価抵抗を評価し、これを電源、マッチング回路に組み入れ、システムの全等価回路を形成する。このようにして、誘導熱プラズマシステムを回路論的に考察することが可能となる。

誘導熱プラズマの動作周波数として、1から50MHz可変とし、出力については100kWまでを考えた。種々の運転条件下において、電源からの電力注入状況や電気的パラメータを定量的に検討し、安定点弧のための指針について考察している。誘導加熱の理論を適用した詳細な計算方法は第2章に、その結果および考察を、2通りの回路について第3、第4章に示す。

2.1.2 等価回路およびコイルパラメータの設定

誘導熱プラズマシステムの等価回路を、図2.1に示す。これは、電源、LC共振回路、負荷からなる最も基本的な回路である。電源の定格は100kWで、1から50MHzまで可変であり、現存する中でも最大級に匹敵する容量で用いられているものである。Rはプラズマ等価抵抗で、この導出については2.2節で行う。誘導コイル L_0 、およびマッチングをとるための可変コイル L_a は直列に接続されている。また、まえがきでも述べたように、プラズマを円筒状の金属とみなしたときの様子を図2.2に示す。誘導熱プラズマの計算方法

誘導コイルにより発生した高周波交番磁界により、渦電流が、プラズマ円柱の外殻厚さ δ の領域に流れる。ここで δ は高周波印加に伴うプラズマの表皮深さであり、

$$\delta = (2/\mu_0 \sigma \omega)^{1/2} \quad (1)$$

で与えられる。この δ を用いたカップリングパラメータ κ は

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_p}{\delta} \quad (2)$$

であり、誘導コイル内の磁気エネルギーのプラズマ負荷への有効電力と無効電力との比を左右する重要なパラメータである。 κ の値が決定すると、図

2.3に示すような κ に依存する関数 p , q によって、 p および q 値が決まる。この関数は導電率一様の円筒状荷荷を変動磁界中に置いた場合に解析的に求められるもので、金属の誘導加熱理論に基づいている。これらは、無負荷時を $p=1$, $q=0$ とし、それぞれ無効電力、有効電力の κ に対する変化を与えている。この p , q を用いるとプラズマ抵抗 R およびカップリング係数 ξ が次のように与えられる⁽²⁾⁽³⁾。

$$R = (r_p/r_c)^2 \omega L_\theta q \quad (3)$$

$$\xi = \frac{(r_p/r_c)^2 q}{1 - (r_p/r_c)^2 (1-p)} \quad (4)$$

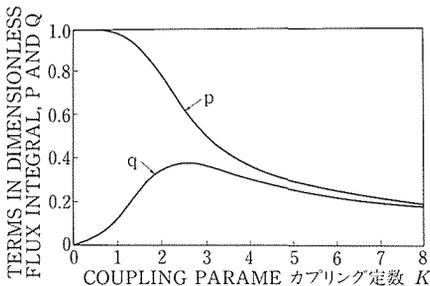
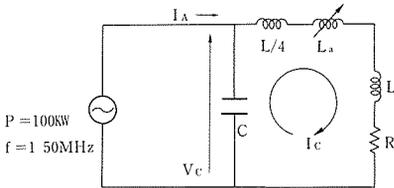
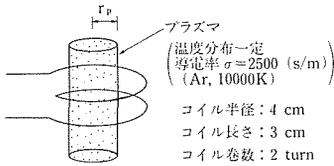
このプラズマ抵抗 R を用いれば、コイル電流 I_c 、有効電流 I_R は

$$I_c = V_c / (R^2 + (\omega^2 L_\theta^2 + \omega^2 L a^2))^{1/2} \quad (5)$$

$$I_R = W_D / V_c$$

から回路論的に求まる。また、電源からみたインピーダンス Z は

$$Z = V_c / I_R$$



で与えられる。コイルおよびコンデンサの無効電力は

$$W_R = \frac{1}{2} \omega L_\theta I_c^2 \quad (6)$$

$$= W_C$$

で与えられ、コンデンサ無効電力がコイル無効電力に等しいことを示している。放電電力 W_D は

$$W_D = W_R \cdot \xi \quad (7)$$

で与えられ、 p , q の値すなわちプラズマ半径、周波数、導電率によって有効パワーの注入量が左右されることになる。

誘導熱プラズマ特性のプラズマ半径依存性

前述の誘導コイルを対象として、高出力電源を用いた場合について計算を行った。このときの放電領域内の温度、プラズマ導電率は一様とみなしている。図2.4は13.56MHz, $V_c=20$ kVのときの各種パラメータのプラズマ半径依存性を示しているが、これらはすべて、電源周波数13.56MHzに同調している条件下での結果である。

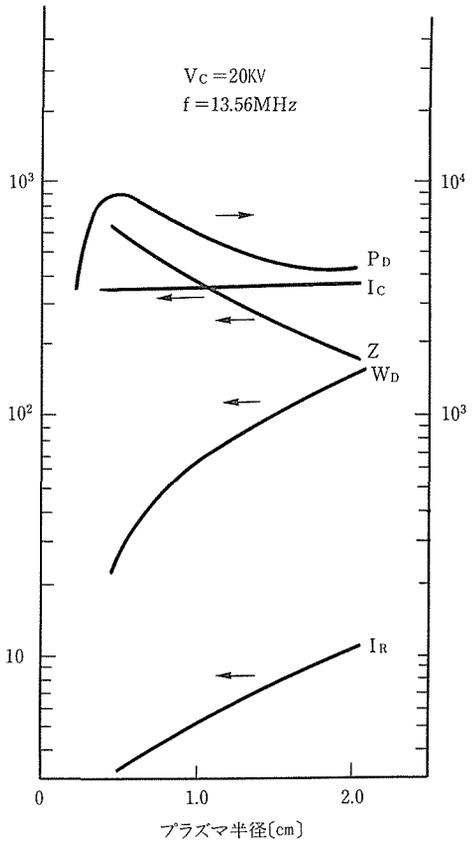


図2.4より、プラズマ半径 r_p 増加に伴い、放電電力 W_D 、有効電流 I_R は増加の傾向を示す。これは、 r_p/r_c が大きくなると磁束の鎖交する空間が増え、カップリング効果が良好になるため、より多くのパワーが注入されることを示している。 $r_p=1.5\text{cm}$ 付近で電源の定格最高出力に達し、約350Aのコイル電流 I_c が流れることがわかる。この場合、実際に電源から注入される電流は8A程度である。パワー注入状況の一つの目安となる放電電力密度 P_D ($W_D/\text{プラズマ体積}$)には 9 kW/cm^3 のピークがみられるが、これは前述した q 関数に対応しており、有効にパワーが注入できる点があることを示している。

2.2 高周波熱プラズマ発生装置の開発

2.2.1 研究目的

熱プラズマの発生法としては、直流アーク特に直流プラズマジェットと高周波導プラズマが最もポピュラーであり、おのおのその特徴を持っている。例えば、直流ジェットは電源装置が簡単で安価である、操作が易しい、ガスの流速が速い、等があり、一方、高周波誘導熱プラズマ(RFプラズマと略称)は、無電極のため不純物の混入が少ない、腐食性ガスを含むあらゆるガスが使えること、大きなフレームが得られ、反応物質のプラズマ中の滞留時間を充分長くできること等があげられる。これらを比べてみるとRFプラズマのほうが化学反応を伴う利用に対してはより大きなポテンシャルを持つと考えられるが、現在までの研究および実用化の実績は直流プラズマのほうが圧倒的に多い。この理由はRFプラズマの発生が技術的に難しく、特に反応性ガスや固体試料の多量の導入に対して弱く消滅しやすいからである。従って本研究では熱プラズマ発生装置の開発の中で特にRF熱プラズマ発生装置の開発に主たる目標をおいた。4.1の利用の項では直流プラズマジェットも用いており、技術的な改良も行ったが、ここではその点についてはふれない。

これまでのRFプラズマに関するデータを詳細に調べてみると、これまでに使われているRFプラズマの平均は比較的低く、 18 kW 程度であることがわかった。これは、反応性ガスに対する不安定性を解決する一つの方法は高出力のRFプラズマ発生技術を開発することにあることを示している。

また、これまでに使用されている周波数は、そのほとんどは $2\sim 5\text{ MHz}$ の範囲にあり、 4 MHz が一般的である。 13.56 MHz 、 27.12 MHz は、出力数 kW のICP発光分析に用いられている。一般にプラズマを種々の物質の合成にプラズマを用いると、反応の速度が格段に速くなるが、これはプラズマ中の励起種によることがわかっている。熱プラズマ中で反応性のガスを用い、それらの励起種の濃度を上げるためには、RFの電力を上げることも有効であるが、同時にRFの周波数を高くすることによって、励起を有効に行い、必要電力をさげうることも予測されている。しかしどの位の周波数がどのガスのどのような励起に良いかについては明らかでない。このような背景のもとに、高出力で高周波数(50 kW で数 $\text{MHz}\sim 15\text{ MHz}$)のRFプラズマ発生装置の開発を行うこと目標とした。

2.2.2 研究の経過と結果

①開発の方針

RFプラズマ発生装置は、RF電源、発生炉本体、RFプラズマトーチ、排気系、ガス供給系、制御(RF供給、排気、ガス供給等)装置、排ガス処理装置等より構成される。このうち高出力可変周波数RFプラズマ装置として開発要素の特に大きいものは、RF電源、発生炉本体、RFプラズマトーチ、制御装置である。RF電源については別の報告書を参照されたい¹⁾。目的の項で述べたように、これまで開発されていたRFプラズマの出力は最高でも 36 kW 迄であり、また周波数は $2\sim 5\text{ MHz}$ であった。従って、 50 kW 、 $4\sim 15\text{ MHz}$ 級の発生装置を開発することが必要である。

②トーチの開発

RFプラズマトーチの開発は発生装置の開発の中でも最重要課題である。前述のように、これまで発表されていたRFプラズマの電力は 36 kW 以下であった。より高出力、高周波数のトーチの開発のためには(1)トーチの材質、(2)ガス流によるプラズマの制御、(3)RF電力の導入の仕方の問題がある。

(1)のトーチの材質については、これまでは専ら石英管が用いられてきたが、我々は石英管より高融点の材料、アルミナ、ジルコニアについて検討したが、プラズマが直接観察可能という点から、透光性アルミナ(焼結体)をトーチの材料として選定し、詳しく検討した。しかしながら、アルミ

ナの熱膨張係数が石英より大きく熱歪みに弱いこと、アルミナ管の製造コストが高いこと、寸法精度が悪いこと等の理由により、この利用を断念した。結局、従来通り石英を用い、(2)のガスの流し方、流量を検討することにより高出力化に対応させた。また最も問題となる石英管下流のシール方法についても、種々の方法を試み、ほぼこの問題を解決した。

(2)のガス流については、3種のガス、すなわち、シースガスに旋回流、プラズマガスに軸流、反応ガスは中心より軸流を用いることにより(図2.5)、プラズマの位置、形状をコントロールすることができ、低周波数では50kWまでのプラズマ発生に成功した。なお図2.5ではガス導入に金属製の噴射管を用いているが、その前段階では石英製の同心管を用いた(図2.6)。この場合はシースガスは旋回流でなく、ガス流量も多く必要で、またプラズマの形状のコントロールも悪く、石英管が加熱により損傷しやすかった。

低周波数では、コイルによるL結合にてRF電力をプラズマに供給した。低周波では、上述のように高出力まで、対応が可能であったが、高周波側では、ガス流及び磁気圧効果によるプラズマの保持が困難であり、高出力の発生まで至っていない。この点が今後に残された問題点である。

③発生炉体の開発

発生炉体は数種製作した(例えば図2.7, 2.8)が、いずれも高出力に耐えられるよう種々の工夫がなされている。特に大型炉では、炉体全体は水

冷ジャケット付き二重管で、トーチ部は、高い周波数の電波は漏洩しやすいので電磁波シールドが行えるよう、また強力な光をシールドするよう、さらにリーク放電しにくいガスを充填できるよう密閉構造となっている。このためプラズマ監視装置がつけられている。排気系は、残留酸素や水蒸気に敏感な非酸化物超微粉の合成のために、油拡散ポンプにより 10^{-6} Torrまで真空排気できるようになっている。さらに減圧でのプラズマ発生・利用ができるように、大型のメカニカルブースターポンプと油回転ポンプを備えている。

④制御系の開発

RFプラズマ発生における制御項目としては、RF電力、整合状態、ガスの流し方及び流量、ガス圧力が考えられる。これらにより、プラズマの大きさ、形、流速分布、温度分布等が制御される。RF電力は発振機側でAGC (Automatic Gain Controle) 回路により、整合状態は整合器における自動整合回路を開発することにより行った。プラズマガス流はマスフローコントローラーの組み合わせにより、いかなる希望流量の組み合わせにも対応できるようにしてあり、ガス圧は、自動圧力調整回路により制御できる。ガス流及びガス圧の制御は光ファイバケーブルにより、RFノイズを避け、パソコンに接続され、これより制御することができる。理想的には発生するプラズマの状態(温度、形状その他)を判断し、フィードバックする制御が望ましいが、現段階では非常に難しい問題であり、今後に残された問題である。

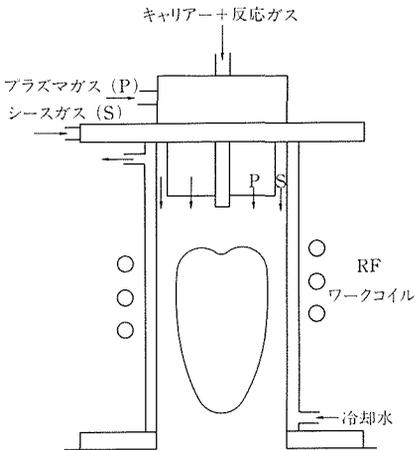


図2.5 プラズマトーチ模式図：石英同心管式ガス導入法

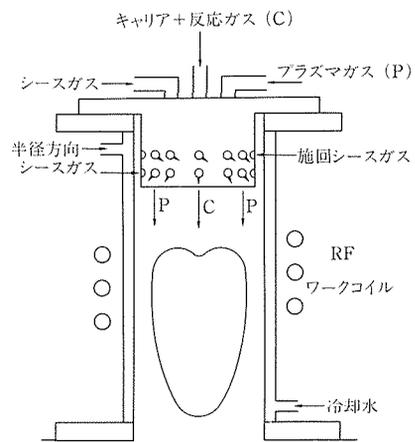


図2.6 プラズマトーチ模式図：金属製ガス噴射導入管を使用

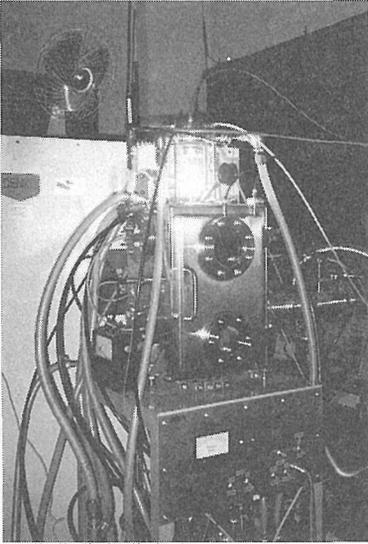


図2.7 35~40kW級 RFプラズマ発生炉

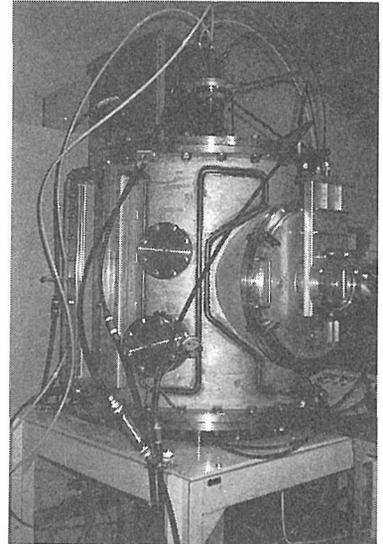


図2.8 50kW級 RFプラズマ発生炉

⑤プラズマの発生

②項で述べたようにプラズマトーチの開発に合わせて、高出力のプラズマ発生実験を繰り返し、発生技術の開発を行った。低周波数側でアルゴン-水素系ガスを大気圧にて50kWの電力にて長時間安定発生させ、また純窒素の大気圧でのプラズマを発生させることができた。さらにこのガス系において50kWまでの高出力のプラズマ発生を行うことができた。

2.2.3 考察と今後の課題

高出力のプラズマ発生を、プラズマセパレーター（トーチ壁保護のため、プラズマと壁の間に入れる水冷壁）を用いることなしに行うことができた。これはトーチのシール方法を工夫し、冷却水量を多くとれる構造にしたこと、ガス流の組合せを工夫したことにより可能になったものと思われる。その結果、トーチの構造を簡単にすることができ、また操作もより容易となった。

RFプラズマの外乱に対する不安定性は大きな問題であり、プラズマの上部から、導入できる原料の量はRFプラズマの安定性を損なわない量に限られるが、この原因はプラズマ上部の渦流が乱されること及び、反応性ガスによる大量のエネルギー消費が考えられる。本研究によって、例えばメタンを例にとれば3l/minと大量の反応性ガスをプラズマ上部から導入することが可能となったが、これはガス流の流し方の工夫と高出力電源が

利用可能となったことによる。この反応性ガスによるプラズマの不安定性という問題の解決という点では、一応の目的を達したと思われる。また比較的高い周波数を用いることにより、純窒素の1気圧のプラズマの発生が容易となったが、高周波数側では、ガス流や磁気圧効果によるプラズマの制御がうまくいかず、高出力のプラズマ発生は今後に残された問題となっている。これと関連して純水素の1気圧のプラズマ発生も残された問題となっており、この開発により、ダイヤモンド合成のさらなる高速化等の、利用技術のさらなる拡大が期待できるものと思われる。また、将来の話ではあるが、高出力熱プラズマの全自動運転も、プラズマ発生、計測技術の発展と自動制御技術の発達によって可能になるものと思われる。

2.3 強制対流型/レシプロ型プラズマ反応炉および100kW級トーチの開発と試作

2.3.1 研究目的

CVDによるファインセラミックス薄膜作成の高速化・大面積化を実現するために、高密度・大面積のラジカルフラックスを効率的に発生させる手段としては、熱プラズマプロセスが、現在のところもっとも有望であるといえる。そこで熱プラズマ発生炉に要求されるものは、

(a) 原料ガス導入時、及び定常的操業時における

プラズマの安定性。

(b) 熱プラズマにより発生したラジカルの効率的な結晶(非晶質)成長への利用。

(c) 熱プラズマ発生炉を一つの全体的な熱プロセスとしてみた場合に、熱の流れがスムーズであること。

等が挙げられる。特に(c)は、プラズマトーチ等の材料的制約もあり、プラズマからの高密度の熱フラックスを局所的に停滞させない配慮として強く要求される。しかしながら、現在の熱プラズマ反応炉はこれらの要求をすべて満足しているとは言い難い。例えばプラズマトーチ器壁を保護する方法として一般的に用いられるシースガスの導入は、技術的な煩雑さを伴うだけでなく、結晶成長の物理化学的解析を複雑化する要因の一つとなっている。また現在一般的な縦型下向きプラズマトーチは、トーチ上部に熱が滞留し易く、これを除去するためにもシースガスの導入は不可欠である。また縦型下向きトーチの有する欠陥として、意図する物質の流れの方向(下向き)と対流としての熱の流れの方向(上向き)が一致していないために生ずる擾乱の存在があり、これは熱プラズマプロセスにおける実験的再現性の低下等をもたらしていると考えられる。

そこで本研究では、熱プラズマ反応炉全体の熱の流れをスムーズで無理のないものとする方策として、強制対流型プラズマ反応炉及びレシプロ型プラズマ反応炉の可能性を検討した。これらはプラズマトーチを反応炉下部に置き、反応室上部に水冷部を設けることによって、熱プラズマ発生炉全体の熱の流れを物質移動と自然な形で一致させ、高密度ラジカルフラックスの安定供給と、高い再現性を持つプラズマパラメーターの制御をともに実現し得る熱プラズマ反応炉の新たな形態である。

研究内容としては、

(i) 4 kW強制対流型プラズマ反応炉の試作。

(ii) 15kWレシプロ型プラズマ反応炉の試作。

(iii) 100kWプラズマトーチの試作。

の三者を行った。

応用研究として、(i)の反応炉における実験的再現性の精度を例証するものとして、プラズマCVDにおける素過程の研究を行った。また(ii)の反応炉によるBN薄膜の成長の研究を行った。

2.3.2 研究方法

(a) 4 kW強制対流型プラズマ反応炉の試作

本研究では、4 kW程度の試験炉の設計試作を行った。また、B₂H₆+He (+H₂)系プラズマによるホウ素薄膜合成の素過程の研究にこれを応用し、その実験的再現性の高さを例証した。

ここに電源は13.56MHz、最大出力4 kWの他励式電源を用いた。

図2.9に試作機の設計図を示す。図2.10に試作機の使用例の概念図を示す。本試作機は入力4 kWと小規模なため、プラズマ噴出機構を自噴式とした。即ち、通常プラズマトーチでは、ガス導入時の差圧を利用してプラズマを反応室まで流出させる方式をとるが、本機では、図2.10のようにBN成型体によるプラズマ発生部から高温のプラズマが矢印Aのように噴出し、同時に矢印Bのように反応室内ガスがプラズマ発生部に吸入されることによってプラズマ炎の定常的噴出を維持するという新方式を考案、採用している。

(b) 15kWレシプロ型プラズマ反応炉の試作

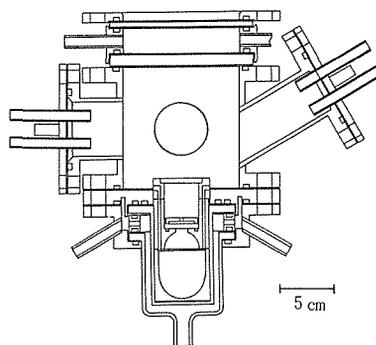


図2.9 強制対流型プラズマ反応炉

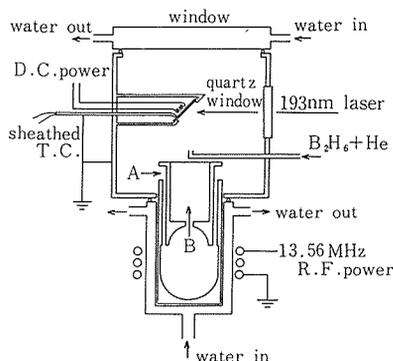


図2.10 強制対流型プラズマ反応炉の使用例

本研究では、15kW級試験炉の設計、試作を行った。また応用研究として、 $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 + \text{Ar} (+\text{H}_2)$ 系プラズマによるBN薄膜の合成を試み、高密度ラジカル源としての可能性を調べた。ここに電源は13.56MHz、最大出力15kWの他励式電源を用いた。図2.11に試作機の設計図を示す。本試作機では、15kWという比較的大きな入力における安全性を考慮し、シースガスを導入している。

(c) 100kWプラズマトーチの試作

周波数可変100kWプラズマ電源に対応するために新たにプラズマトーチを試作した。本機では従来型に比較して、各部分の設計、材質の選択においてかなり大きな改良が試みられた。図2.12にその設計図を示す。

2.3.3 研究結果

(a) 4 kW強制対流型プラズマ反応炉の試作

本機を用いて、Ar, He, N_2 , H_2 等をプラズマ発生用ガス、 B_2H_6 を原料ガスとして実験を行った結果、自噴式の場合、圧力を高くするにつれてプラズマの噴出速度が下がり、プラズマの噴出長が短くなる一方、プラズマ入力を上げることで噴出長が増加することがわかった。従って最大入力においてさえ圧力数10Torrではプラズマは発生するが噴出せず、中圧及び大気圧の実験には、更に大きな電源を必要とする。従って実験は数Torrに限定し、以下の結果を得た。

(イ) 圧力及び入力を制御することによって、プラズマの噴出長及び噴出体積が自由に制御できる。これにより平滑な結晶性ホウ素薄膜が $10\mu\text{m/hr}$ 以上で析出した。

(ロ) トーチ、反応室、上部冷却窓を含め、冷却能率は非常に高く、最大入力においても、過熱による事故は全くなかった。

(ハ) プラズマは極めて安定であり、また再現性に優れているため、本方式はプラズマプロセスにおける各種素過程の解析に適していることがわかった。ここでは、 $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{He} (+\text{H}_2)$ 系によるホウ素薄膜の成長を調べ、速度論的方法により、薄膜成長反応及び成長機構に関してプラズマ中におけるラジカルからの薄膜成長に固有の現象を認め、多くの貴重な知見を得ることができた。これによって、非平衡相物質の気相成長機構の速度論的解明においても、強制対流型プラズマ反応炉が大きな役割を果たしうることを示唆することができた。

(b) 15kWレシプロ型プラズマ反応炉の試作

本機を用いて、Ar, He, H_2 等をプラズマ発生用ガス、 BCl_3 および NH_3 を原料ガスとして実験を行った。圧力は数Torrから数百Torr、ガス流量は数SLMから20SLM、入力は数百Wから15kWまで試み、以下の結果を得た。

(イ) プラズマ噴出部にノズルを用いない場合、断

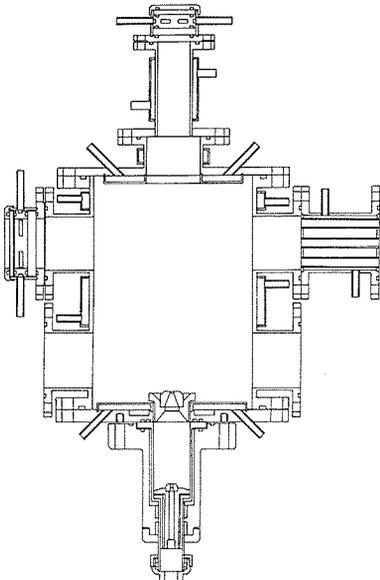


図2.11 レシプロ型プラズマ反応炉

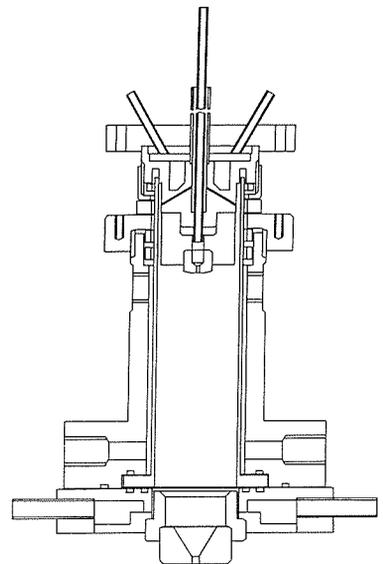


図2.12 100kWプラズマトーチ

面積35mmφのプラズマビームを得、これが円柱状のまま反応室の天井まで届く。

(ロ) プラズマ噴出部に各種口径のノズルを用いた場合、排気速度及び導入ガス流量との組み合わせにより、超音速プラズマ流を得、これは超音速に特有のダイヤモンドカット型の繰返し構造をプラズマ炎中に示した。またこれが反応室天井まで伸びる。

(ハ) BN薄膜の合成においては、基板の位置はプラズマ噴出部近傍から、反応室天井付近までを試み、それぞれの位置において従来(1000°C以上)より低い基板温度(500°C)において高結晶性のBN薄膜を作成できることがわかった。

(c)100kWプラズマトーチの試作

ここでは周波数可変100kW他励式電源を用いた。周波数は15-21MHz、ガス流量；数SLM~40SLM、圧力；数Torr~400Torr、入力；数kW~50kWにおいてプラズマの発生実験を行った。プラズマガスとしてArを用い、以下の結果を得た。

(イ) 今回の実験条件のもとでは、実験によるトーチ内壁の損傷は無く、安全にプラズマの発生が行えることが確認できた。

(ロ) また、限られた条件(例えば、21MHz、10SLM、10Torr、メカニカルブースターポンプ使用)のもとでは、ビーム状のプラズマが発生できることが見いだされた。

(ハ) より高い周波数に対しては、現在のコイル状電極では対応しきれず、新たな電極のデザインが必要である。

(ニ) 今回の実験では、より高い入力におけるマッチングがとれず、最大入力は実現できなかったが、本トーチのデザインによって100kW級の高入力に対応しうる見込みが得られた。

2.3.4 考 察

強制対流型プラズマ反応炉及びレシプロ型プラズマ反応炉は以下の利点を持つ、

(イ) 従来の縦型下向きトーチに見られるトーチ上部への熱の滞留の心配がなく、プラズマ発生部から反応室へのプラズマの流れが全くスムーズである。これらは100kW級トーチにおいても従来型に比べて高い安全性を保証するであろう。

(ロ) プラズマの反応室への引出しが従来型に比べて容易であり、プラズマ発生部と反応室の設計上の分離が容易なため、反応室における固相析出時

の各種パラメーターの制御が楽になった。これは高密度ラジカルフラックス源としての熱プラズマの利用における新たな展開を予期させる。

(ハ) プラズマの反応室への引出し効率が高いため、従来プラズマ発生部を通過する形で導入されていた原料ガスを、反応室において導入しても高密度の原料ガスラジカルを発生でき、これが高効率の原料ガスの利用を可能にする。

(ニ) 4kW強制対流型反応炉において採用された自噴式の場合、工作の容易さとともに、入力によるプラズマ噴出長及び噴出体積の制御が出来る。

また、

(ホ) 100kW級トーチの材質、デザイン等は試作機の仕様で問題がないと考えられ、これを用いたレシプロ型100kW級反応炉の実用化のめどが立った。

2.4 燃焼炎プラズマの装置開発

2.4.1 燃焼炎の研究の経緯¹⁾

人類が最初に火を使い始めたのは今から60万年前とも言われているが、燃焼を学問として最初に考えたものはアリストテレスの「四元素説」である。火は、気・土・水とともに元素としてとらえられ、この考えは2000年以上の間広く信じられてきた。17~18世紀にかけて流行したフロギストン(燃素)説を経て、ラボアジエにより、燃焼が酸素と他の元素との化学反応により生ずる現象であることが初めて明らかにされた。ファラデーが1860年に書いた「ろうそくの化学的歴史」の中で、ろうそくの炎の中でのカーボンの生成機構について述べて以来、さまざまな炭化水素の燃焼炎中におけるカーボンの生成機構についての研究がなされてきた²⁻⁴⁾。しかし、燃焼炎の中で積極的に材料を合成するという試みはあまりなされなかった。

1980年代に入り、さまざまな方法で発生させたプラズマの中で、水素希釈のメタンを原料として、ダイヤモンドが気相合成(プラズマCVD)されることが明らかとなった⁵⁻⁹⁾。ところで、燃焼も図2.13に示すように、気体の燃焼により熱電離した高エネルギー粒子(ラジカル、イオン、電子)からなる一種のプラズマであり¹⁰⁾、燃焼炎中においても適正な条件のもとでダイヤモンドが合成可能であることが示された¹¹⁾。このような燃焼炎中におけるダイヤモンドの合成は、燃焼炎を材料合成に応用した最初の例である。この燃焼炎による方

法は、プラズマを発生させる電源が必要ないこと、合成装置が簡易であること、さらに、他の気相法と遜色ない成膜速度が得られ、なおかつ高品質なダイヤモンドも合成可能であること等から、将来有力なダイヤモンドの合成方法の一つであると考えられる。

2.4.2 装置の概略

燃焼炎と一口に言っても、さまざまな炭化水素、窒素化合物(NO, NO₂, N₂O, CN等)、ハロゲン化合物(F₂, Cl₂, ClF₃等)等の燃焼炎があるが、ここに報告するものは、ダイヤモンドの気相合成を目的としたアセチレン-酸素系の燃焼炎についてである。実験はすべて大気中で行ったものである。なお、アセチレン-酸素系以外においても、例えば、エチレン-酸素系、エタン-酸素系においても、ダイヤモンドの合成が可能であることが

報告されている¹²⁾。

図2.14に装置の概略を示す。アセチレン-酸素の燃焼炎を発生させるトーチは、市販の溶接用のアセチレンバーナーである。原料ガスとして高純度酸素と工業用溶解アセチレン(純度: 91.5~98.5%)を用いた。マスフローによりガス流量を制御した。万が一、炎が逆火して流量計やポンペにまで到達するのを防ぐために、アセチレン系統に逆火防止弁を取付けた。ダイヤモンドの合成においては、銅製の基板ホルダーに基板(主として直径10mm, 厚さ0.5mmのモリブデン円板)を固定し、炎の中にさらした。基板温度の測定は赤外放射温度計を用いた。測定波長が0.8~1.1μmであるから、大気中の二酸化炭素、水の吸収帯からずれており、炎の影響は受けないので問題はない。基板ホルダーを水冷することにより、基板温度の制御を行った。

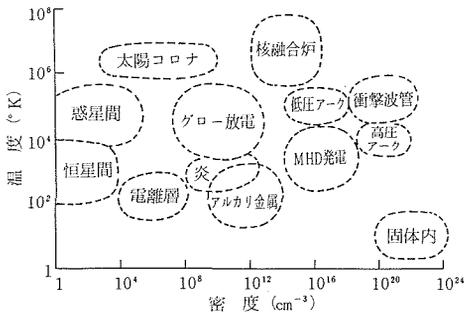


図2.13 プラズマ状態の温度と密度

2.4.3 燃焼炎の構造

図2.15にアセチレン-酸素炎の構造を模式的に¹³⁾、図2.16に実際の炎の写真を示す。炎は以下に述べるような3つの部分からなっている。

(a) 炎心(白心): 火口のところで混合されたアセチレンと酸素が着火温度まで余熱され、燃焼過程の基となる複雑な反応が起こっている。

(b) 内炎(フェザー): アセチレンと酸素が不完全燃焼を起こし、一酸化炭素と水素からなる還元炎の領域である。炎の温度が最も高くなる領域であ

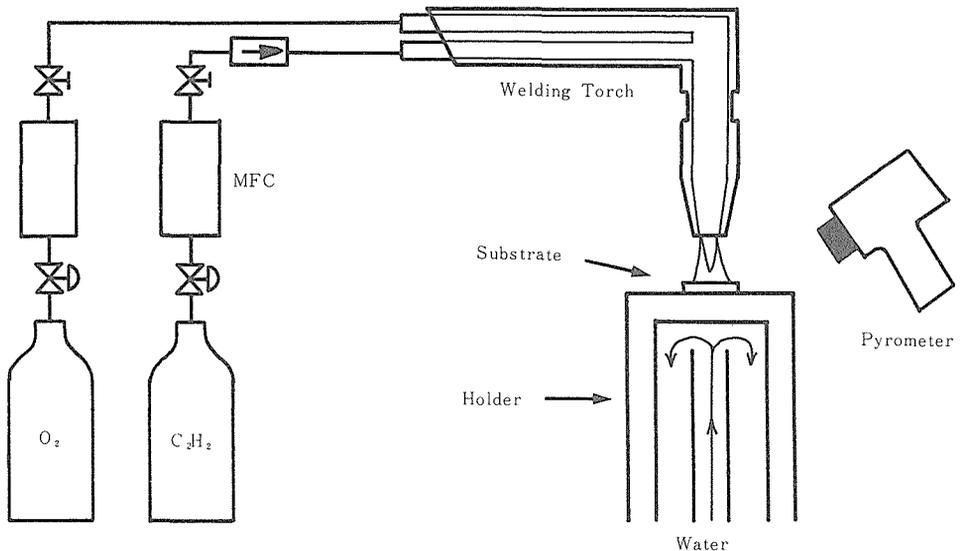


図2.14 燃焼炎装置の概略図

り、3000°Cを越えている。フェザーはガスの流量比がアセチレン/酸素 ≥ 1 、いわゆるアセチレンrichな場合にのみ現れ、フェザーの長さはガス流量比に非常に敏感である。フェザー内には、 C_2 、 C_2H 、 CH_3 、 CH 等の炭素を含むラジカルが存在する。ダイヤモンドが合成できるのはこのフェザー内である。

(c) 外炎：不完全燃焼で生じた一酸化炭素、水素が周りの空気中の酸素と反応して完全燃焼を起こし、二酸化炭素と水になる酸化炎の領域である。

2.4.4 燃焼炎の安定性

燃焼炎を安定に発生させるためには、燃焼速度とガス流速を適正な条件に保つ必要がある。炎が安定化するにはガス流速に限界があり、これを越えると、炎はバーナーの火口を離れて“吹き消え”を起こす。また、ガス流量が少なく、ガス流速が燃焼速度よりも小さくなってしまふ場合には“逆火”が生じ、炎がバーナーの火口に吸い込まれて消えてしまう。火口の径により燃焼速度を満たす

ガス流量が決まるから、最低限その条件を満たすだけの流量を流さなければならない。

最後に、本実験に対して多大なる御教授を頂きました日本工業大学広瀬洋一教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 疋田, 秋田: 燃焼概論 (コロナ社, 1982)
- 2) K.H. Homann: Combust. Flame. 11, (1967) 265
- 3) K.H. Homann and H.G. wagner: Proc. Roy. Soc. A. 307, (1968) 141
- 4) H.F. Calcote: Combust. Flame. 42, (1981) 215
- 5) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. 21, (1982) L183
- 6) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: J. Cryst. Growth. 62, (1983) 642
- 7) S. Matsumoto: J. Mater. Sci. Lett. 4, (1985) 600
- 8) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. 51, (1987) 737
- 9) K. Kurihara, K. Sasaki, M. kawarada and N. Kosino: Appl. Phys. Lett. 52, (1988) 1437
- 10) 後藤: プラズマ物理学 (共立出版, 1967)
- 11) Y. Hirose and N. Kondo: Proc. spring. Meeting. Jpn Soc. Appl. Phys. 434 (1988)
- 12) K.A. Snail, L.M. Hanssen, W.A. Carrington, D.B. Oakes and J.E. Butler: Proc. 1st Int. Conf. New Diamond science and technology. 142 (1988)
- 13) R.N. Kniseley: Flame emission and Atomic Absorption Spectrometry, edited by J.A. Dean and T.C. Rains: (Marcel Dekker, New York, 1969)

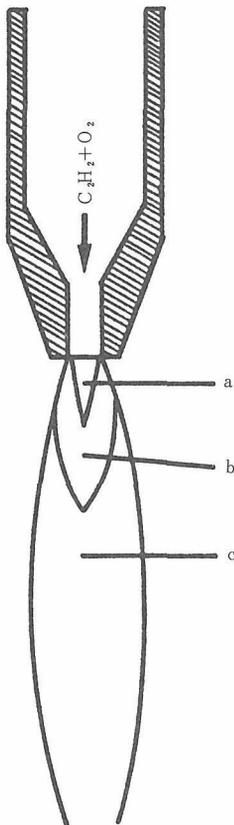


図2.15 アセチレン炎の構造 (a:炎心, b:内炎, c:外炎)

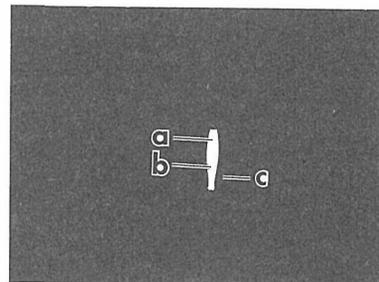


図2.16 実際のアセチレン炎 (a:炎心, b:内炎, c:外炎)

3. 高周波熱プラズマの計測に関する研究

3.1 高周波熱プラズマプロセスの流速測定¹⁾

3.1.1 はじめに

大気圧熱プラズマの発生活法の代表的なものとしては、高周波誘導プラズマとDCアークプラズマがあげられる。高周波熱プラズマでは、DCアークプラズマと比較してその流速が遅いため、中を通る化学種に効果的にその高いエネルギーを与えることが出来る。

最近、高周波熱プラズマを利用したダイヤモンド薄膜の高速合成が報告されている²⁾。この方法では、大気圧で発生したAr-H₂-CH₄プラズマの高温部に水冷モリブデン基板を挿入してその上にダイヤモンド薄膜を成長させている。いろいろな反応条件の中で、プラズマの流速も成長速度、成長形態、膜の均一性等に影響を与える。

本研究では、ダイヤモンド薄膜の熱プラズマ

CVDにおけるプラズマ流速の知見を得るため、レーザー・ドップラー流速測定 (LDV) を行った。レーザー・ドップラー法を用いた高周波プラズマの流速測定は幾つか報告されているが³⁾⁻⁵⁾、CVDプロセスの評価に用いた例はない。

3.1.2 実験

(a) プラズマトーチおよびプラズマ発生条件

図3.1に、実験に用いたプラズマトーチの概略を示した。プラズマ発生部は、2本の石英ガラス管からできていて、その間を冷却水が流れる。内側のガラス管の内径は72mmである。ガラス管の内側に、外径68mmの銅製ガス噴出部がある。

シースガスQ₃は、ガラス管の内側とガス噴出部の間を旋回流として導入される。プラズマガスは中心から15mmの位置にあげられた8個の内径1mmの穴から導入される。また、粉体のキャリアーガスは中心の内径2mmの銅製水冷管から導入された。

表3.1にプラズマ発生条件を示した。本研究では、Ar-H₂プラズマを発生させるために、シースガスに水素を混合した。

(b) シーディング粒子

レーザー・ドップラー法では、流れの中にレーザー光を散乱する粒子の存在が必要である。本実験では、Ar-H₂-CH₄からのダイヤモンド合成プロセスを模して、Ar-H₂プラズマ中にグラファイト粒子(オリエンタル産業, AT-No. 2750, 粒径28~53μm)を導入した。比較のため、アルミナ(昭和電工, K-16T, 10~44μm)での測定も行った。図3.2に用いた粉末のSEM写真を示した。

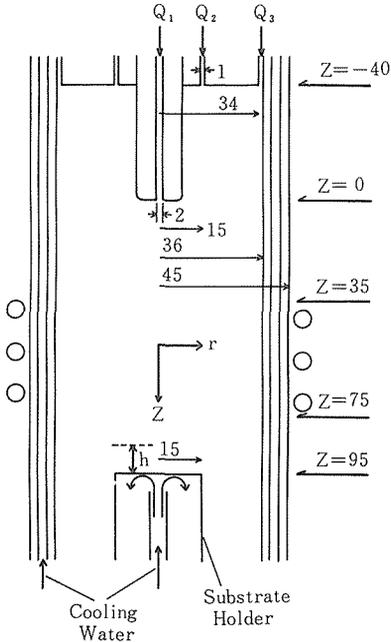


図3.1 高周波誘導熱プラズマトーチ。图中、大きさはmm単位で書かれている。

表3.1 高周波誘導プラズマの発生条件

周波数	約 2 MHz		
RFパワー	40kW		
(プレート入力)			
ガス流量			
Q ₁	Ar	2~6	1・min ⁻¹
Q ₂	Ar	3.5	1・min ⁻¹
Q ₃	Ar	26	1・min ⁻¹
	H ₂	1.5	1・min ⁻¹

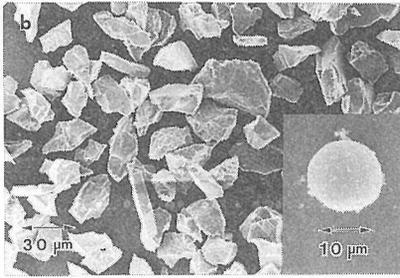
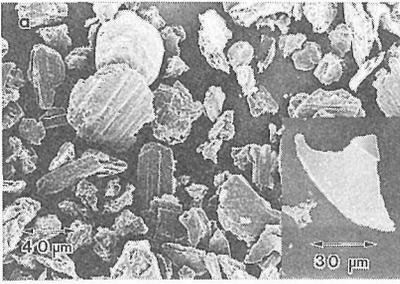
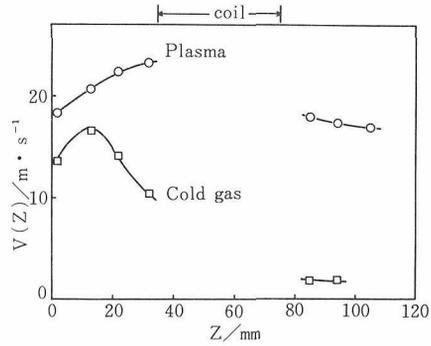
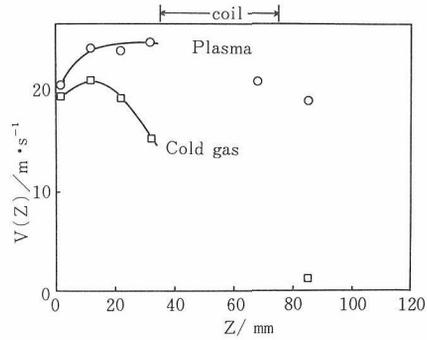


図3.2 シーディング粒子のSEM写真。図中、右下の写真はプラズマ中を通り抜けた粒子である。
(a)グラファイト
(b)アルミナ



(a)グラファイト



(b)アルミナ

図3.4 プラズマトーチの中心に沿った軸方向速度 $V(Z)$; ○: プラズマ天下, □: ガス流のみ。

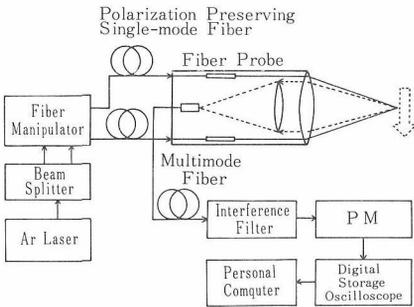


図3.3 LDV装置。

(c) レーザー・ドップラー流速測定 (LDV)

図3.3に、本研究で用いたLDVシステムを示した⁶⁾。本装置は、高周波ノイズの影響をなくすために、光ファイバー光学系で遠隔測定を行うことができる。入射レーザービームの間隔62mm、集光・受光用レンズの焦点距離~410mmから計算される測定領域の大きさは、長軸2.2mm、短軸0.14mmの楕円体となる。最大出力1.7W (514.5nm) のアルゴンレーザーを入射して、プラズマ中を流れる粒子による変調を受けた後方散乱光を光電子倍增管 [PM] で受光した。ここには、強いプラズマ発光の影響を除くために狭帯域干渉フィルターが装着

されている。PMの受光信号はデジタル・ストレージ・オシロスコープにたくわえ、パーソナルコンピュータによってFFT処理を行い、ドップラー周波数を求めた。

本実験では、熱プラズマのCVDプロセスを測定対象としたために幾つかの難しさに遭遇した。一つはシーディング粒子の形状の問題であった。図3.2(B)のアルミナ粒子のようにプラズマ中で融解・球状化するものと異なり、高温で昇華し、もとの平板状の形を保っているグラファイト粒子 (図3.2(a)) からのドップラー・バースト信号は歪んだり、変調のかかり方が少なくなる。このため、フーリエ変換を用いた信号処理を用いても流速を決められないことがあった⁷⁾。

さらに、シーディング粒子の石英ガラス管内壁への付着は散乱光の受光を妨げた。水冷基板のプラズマ中への挿入時には特に問題となった。また、基板上への粉体の堆積も測定を妨げた。このため、測定時間を短くするためサンプリング数は制約を

受けた。ここでは、通常1つのデータポイントあたり30個のサンプリングを行った。

3.1.3 結果と考察

流体にシーディング粒子を導入して行うレーザー・ドップラー流速測定では、粒子が流体の流れにのるかどうかが、得られた速度の評価に重要である。ストークスの抗力だけを考慮したとき、初速度 $U_p(0)$ をもった粒径 d_p の粒子が定常速度 U_f のプラズマ中に飛び込んだ時の速度変化は、次式のように表せる。

$$U_p = U_p(0) + (U_f - U_p(0))(1 - \exp(-t/\tau))$$

このときの時定数 τ は

$$\tau = (1/18)(d_p^2 \rho / \mu)$$

となる。ここで ρ は粒子の密度、 μ はプラズマの粘度である。グラファイト粒子 ($d_p = 35\mu\text{m}$) あるいはアルミナ粒子 ($d_p = 20\mu\text{m}$) が流速 $15\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ のアルゴンプラズマ ($5000 \sim 10000\text{K}$ で $\mu = (2 \sim 3) \times 10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$) の中に導入されたとき、流れに追従するまでの時間およびその間に動く距離は次のように見積ることができる。

グラファイト 0.5–0.7ms (7.5–10.5mm)

アルミナ 0.3–0.4ms (4.5–6mm)

従って、本実験の結果を利用するときは、プラズマ流によって粒子が加速、あるいは減速されるときの多少の遅れを考慮する必要はある。

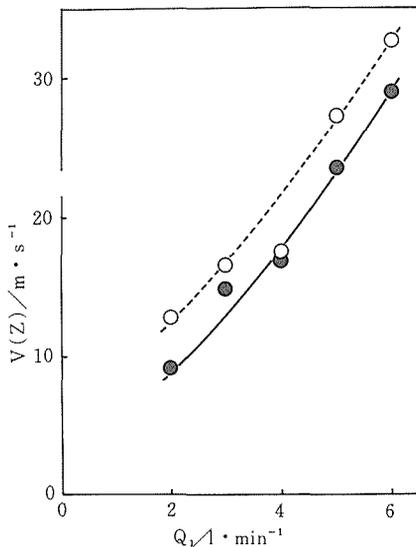


図3.5 軸方向速度 $V(Z)$ のパウダーキャリアーガス流量 Q_1 に対する依存性 (グラファイト, 測定位置: $Z = 85, r = 0$); ○: 基板挿入なし, ●: 基板挿入時。

図3.4は、プラズマトーチの中心線に沿った軸方向速度 $V(Z)$ である。図にはプラズマ点火時とガス流のみのデータが示されている。内径2mmのノズルから $3\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ の流量で噴出するガスの速度は約 $16\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ と見積れる。図のように、グラファイト、アルミナの両方とも噴出速度から加速されているのがわかる。プラズマの流速は最大で $25\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度の大きさを持っているが、これはLesinskiらが大気圧Arプラズマで報告しているプラズマ流速より大きい⁵⁾。彼らの実験条件では、プラズマ発生ガスの総流量 $79.5 \sim 82.1\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ 、パウダーキャリアーガス流量 $4.8 \sim 7.4\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ ともに本実験流量より多い。本実験ではシースガスに水素を混合しているが、プラズマ外周部に比熱の大きな気体を導入するとプラズマは熱放出量を小さくするため収縮する。この熱ピンチ効果の結果プラズマ径は細くなり、プラズマの流速は上昇したと考えられる。

図3.5に示したのは、高周波コイルの約20mm下方に水冷基板を挿入したときの基板中心からの高さ $h = 10\text{mm}$ の位置での $V(Z)$ である。図には、比較のため基板を挿入しないで同じ位置で測定した $V(Z)$ も示した。 $V(Z)$ はパウダーキャリアーガス流

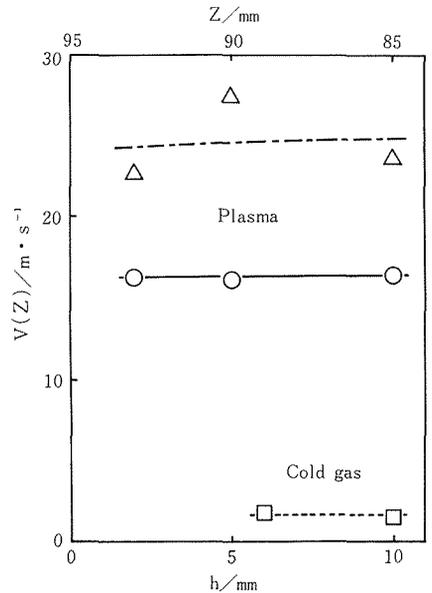


図3.6 基板近傍のグラファイトの軸方向速度 $V(Z)$: プラズマあり (○: $Q_1 = 3\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, △: $Q_1 = 5\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$), ガス流のみ (□: $Q_1 = 3\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$)。

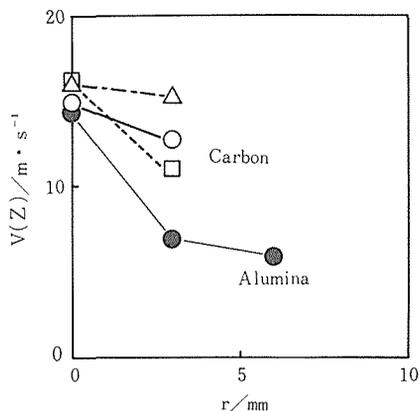


図3.7 基板挿入時の軸方向速度 $V(Z)$ の半径方向の変化：グラファイト (○： $Z=85$, □： $Z=90$, △： $Z=93$)、アルミナ (●： $Z=85$)。

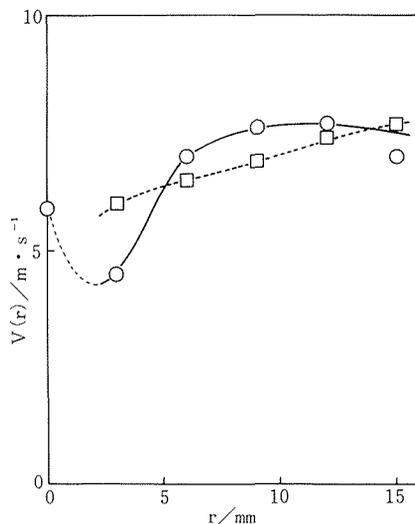


図3.9 基板挿入時のグラファイト粒子の平行方向速度 $V(r)$ の半径方向の変化 ($Z=91$, ($h=4$))。

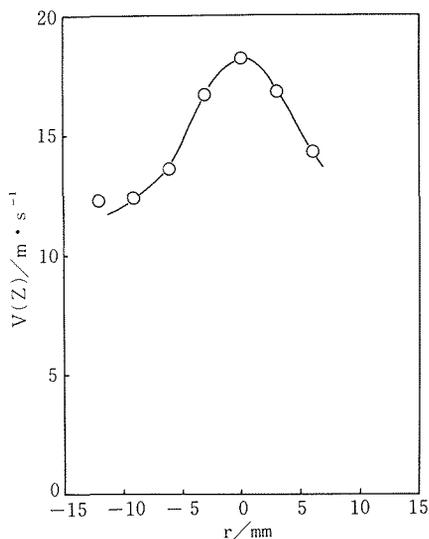


図3.8 基板の挿入がない時のグラファイト粒子の軸方向速度 $V(Z)$ の半径方向の変化 ($Z=85$)。

量 Q_1 の増加にともない大きくなっていることがわかる。また、基板の挿入により $V(Z)$ は $2 \sim 4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 小さくなっている。図3.6には、基板からの高さ h を変化させて測定した $V(Z)$ を示した。基板からの高さが $10 \sim 2 \text{ mm}$ で $V(Z)$ の変化は見られなかった。

流速 $V(Z)$ は基板近傍で急速に0に近づく。従って、上記結果はシーディング粒子が流れに十分に追従していないため得られたと考えられる。これも境界層での流速測定の難しさの一つである。

図3.7に基板を挿入した時 $V(Z)$ の半径方向位置での変化を示す。中心からはずれた位置での速度の低下がみとめられる。但し、基板の中心をはずれた場所でのグラファイト粒子の測定では、ドップラーバースト信号に変調がうまくかからず、速度を決めることが難しくなった。プラズマ中で融解して球状になるアルミナ粒子では、このようなことは起こらなかった。グラファイト粒子の測定でも、基板を挿入しないときは同じ位置で $V(Z)$ の半径方向の依存性をもとめることができた(図3.8)。プラズマの流れは基板近傍で中心からはずれた位置では、速度は平行成分 $V(r)$ を持つようになる。平板状をしたグラファイト粒子が流れ方向に平行に底面を向けてとんでいく傾向を持っている。従って、2本のレーザービームの交点を横切るときの断面形状は複数の粒子が合体したようになり、ドップラーバーストは形が歪み、変調のわかり方が不明瞭になったと考えられる。

基板上4 mmの位置で速度の平行成分 $V(r)$ を測定した結果が図3.9である。中心付近で極小を持った $V(r)$ が外側に向かって増大していく様子がはっきりと見られる。

本研究では、基板近傍の流れの情報を得ることができた。この結果を、本報告書で別に述べるプラズマ発光分析から得られた温度分布と合わせる

ことによって、プラズマの超急冷の様子が明らかになる。

(本研究は、郵政省・通信総合研究所、巖本巖氏と共同で行った。)

参考文献

- 1) T. Ishigaki, I. Iwamoto, and Y. Moriyoshi, Proc. MRS Spring Meeting, (1990), in press.
- 2) S. Matsumoto, M. Hino and K. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., **51**, 737 (1987).
- 3) G. Gouesbet, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. **B280**, 597 (1975).
- 4) G. Gouesbet and M. Trinite, Lett. Heat Mass Transfer, **4**, 141 (1977).
- 5) J. Lesinski and M.I. Boulos, Plasma Chem. Plasma Process., **8**, 133 (1988).
- 6) 巖本巖, 熊谷博, 佐川永一, 通信総合研究所季報, **35**, 121 (1989).
- 7) 巖本巖, 佐川永一, 石垣隆正, 松本精一郎, 守吉佑介, 村上秀之, 寺嶋和夫, 吉田豊信, 第五回「流れの計測大阪シンポジウム」講演予稿集, (1989).

3.2 高周波熱プラズマプロセスの発光分布測定^{1,2)}

3.2.1 はじめに

大気圧付近で発生する熱プラズマは原子と電子の温度が等しい平衡プラズマであり、その温度は10000~15000°Cにも達する。従って、その観測法として非接触な光学的方法是有力なものであるが、従来は主として、プラズマの発生状態、電力効率等を議論するためにワークコイル周辺の超高温領域の観測に重点がおかれていた。しかしながら、材料合成への応用(超微粒子、非平衡物質等)はいずれも局所的な超急冷過程を利用している。高周波熱プラズマからのダイヤモンド薄膜合成では、Ar-H₂-CH₄プラズマ中に急冷効果をもつために挿入した水冷基板上に成長させている³⁾。従って、光学計測を材料プロセスの評価に役立てようとするならば、位置分解能を持った観測が必要である。

本研究では、ダイヤモンド合成プロセスにおける化学種の温度履歴を調べることを目的とした。その手始めとして、CH₄を含まないAr-H₂プラズマ中に挿入した水冷基板のごく上の部分を発光分光法を用いて観測した。

3.2.2 実験

図3.10(a)に高周波プラズマトーチの概略を示す。プラズマ発生部は二重の石英ガラス管からなり、その間に冷却水が流れる。プラズマ発生用ガスは、シースガス(S)、プラズマガス(P)、キャリアーガス(C)が独立に制御可能である。基板ホルダー(直径30mm)は水冷構造で位置の上下が可能である。プラズマの発生条件を表3.2に示した。図3.10(b)にプラズマ発生時、水冷基板を挿入したときの写真を示した。

図3.11に入射光学系を示した。図3.11(a)の光学

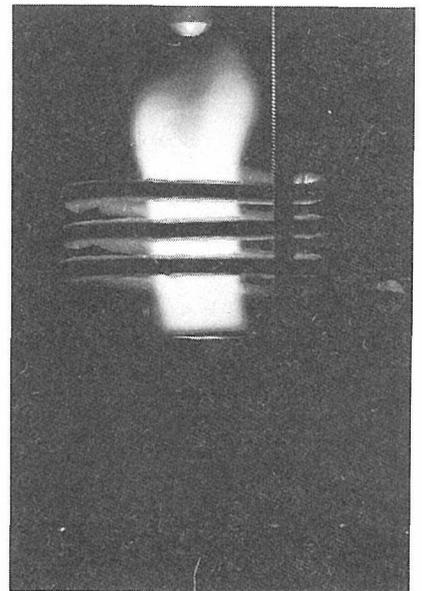
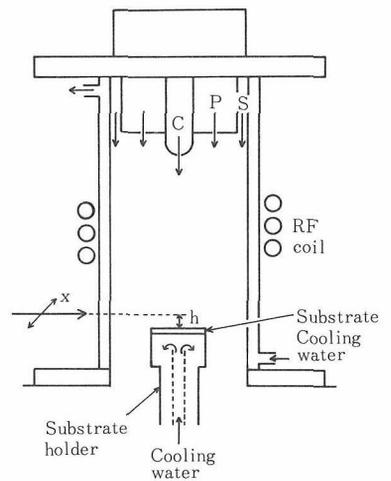


図3.10 プラズマトーチの(a)概略, および(b)Ar-H₂プラズマ中に水冷基板を挿入した様子。

表3.2 高周波誘導プラズマの発生条件

周波数	約 2 MHz		
RFパワー	32kW		
(プレート入力)			
ガス流量			
Q ₁	Ar	2.5	1・min ⁻¹
Q ₂	Ar	4.0	1・min ⁻¹
Q ₃	Ar	22	1・min ⁻¹
	H ₂	2.5	1・min ⁻¹

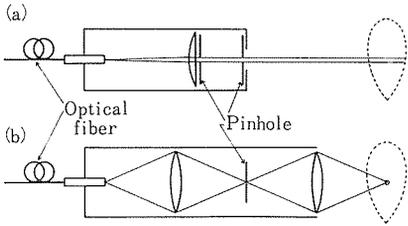


図3.11 入射光学系。

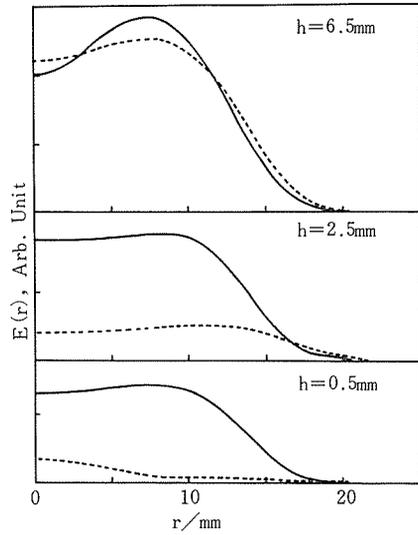
系では二つのピンホール (穴径 1mm) をコリメートして細い平行光を取り入れることができる。図3.11(b)は、2枚の凸レンズと、ピンホール (穴径 50あるいは400 μ m) を使用) からできている。プラズマ中の一点からでた光をピンホール部で集光させ、この実像をもう一度光ファイバーの端面上に集光させた。ピンホールの使用によって観測点以外の情報を少なくした。

これらの入射光学系のいずれかをX-Y-Zステージにのせ、発光分布を採取した。光ファイバーを通った光は、分光器(焦点距離 1m, 分散 8 Å/mm)で分光し、フォトダイオードアレイ検出器あるいは光電子増倍管で受けた。

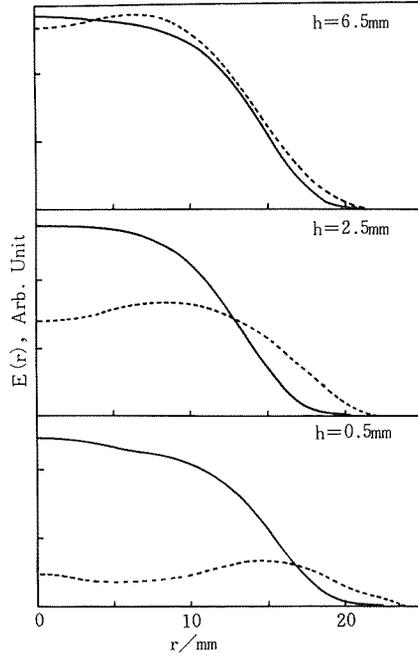
3.2.3 結果

(a) 発光強度分布

プラズマ中に水冷基板を挿入した時、その影響を受ける範囲を見積るために、図3.11(a)の入射光学系を用いて発光強度分布を測定した。ここでは、アルゴンと水素の原子スペクトル、ArI (415.86nm) と H β (486.13nm) を選んだ。図3.10(a)で、高さ一定に x 方向にとった発光強度分布 I(x) を、 $I(x) = \sum a_k x^{2k}$ ($k = 0, 1, \dots, 6$) の多項式に最小自乗法を用いてフィッティングし、Abel変



(a)Ar I



(b)H β

図3.12 RFコイル下方20mmに水冷基板を挿入したときの発光強度の半径方向分布(……)。比較のため同じ位置での基板挿入なしの分布(——)も示してある。

換

$$E(r) = -\frac{1}{r} \int_r^R \frac{dI(x) dx}{(x^2 - r^2)^{1/2}} dx$$

により半径方向の分布E(r)に変換した⁴⁾。

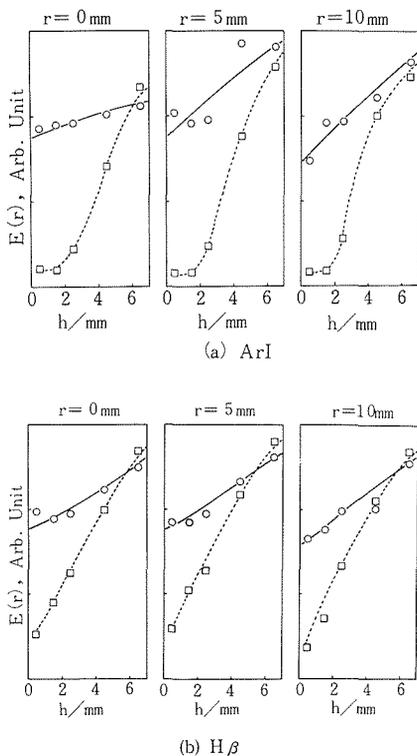


図3.13 RFコイル下方20mmに水冷基板を挿入したときの発光強度の軸方向分布(○)。□は基板挿入なしの分布。

図3.12にRFコイルの下方20mmに水冷基板を挿入したときのアルゴンと水素原子からの発光強度分布を示した。同図には比較のため、基板の挿入がないとき同じ位置でとったデータも示した。挿入がないときRFコイルから離れた位置で観測している高さ h の小さな下の図ほど、発光強度が全体として低くなっている。基板の挿入時には、高さが6.5mmの位置では挿入なしの発光強度と比較して変化はないが、それ以下の位置では発光強度は低下した。

図3.12の発光分布を高さ方向に整理し直したものが、図3.13である。プラズマの中心、中心から5mm、10mmの位置での分布が示してある。両図とも水冷基板の挿入によって急激な発光強度の低下が見られる。アルゴン原子のデータ、図(a)で、基板のごく近傍で強度分布が水平になっている部分は、図3.10(b)の写真で基板上で発光の見られない部分に相当している。但し、この水平部分の強度はガラス管からの反射光等の迷光と思われる。水素原子からの発光分布が基板のごく近くまで変化

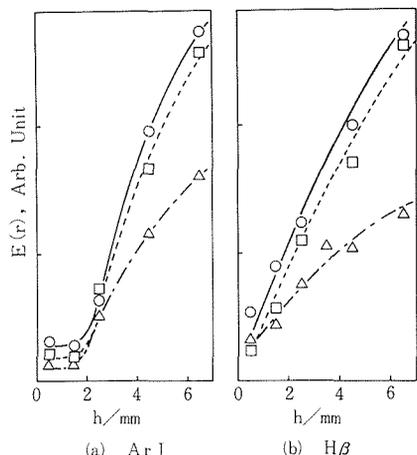


図3.14 水冷基板挿入位置を変化させたときの、プラズマ中心位置での発光強度の軸方向分布。基板挿入位置：RFコイルの下方20mm(○)、5mm(□)、35mm(△)。

なく減少しているのは、発光強度の温度特性の違いによるものである。

図3.14に示したのは、水冷基板の位置をRFコイルの下方20mm、25mm、35mmと位置を変えたときの、プラズマ中心での高さ方向の発光強度分布である。プラズマが基板挿入の影響を受け、発光強度が低下する範囲はいずれも基板上5~6mmあった。強度低下の傾きはRFコイルに近い程大きいことがわかる。

(b) 温度分布

前節で測定した発光強度分布は定性的には温度分布に相当するが、シーソガスのみに導入した水素はプラズマ中に均一に混合しているわけではないので、発光強度からそのままプラズマ温度に変換することはできない。

そこで、放射スペクトル線の強度比からアルゴンおよび水素原子の温度をもとめた。プラズマが局所的熱平衡にあるとすると、励起準位 m から下位準位 n への遷移に対応するスペクトル線の放射強度 I_{mn} は次式で表すことができる⁵⁾。

$$I_{mn} = K' \cdot A_{mn} h \nu_{mn} (g_m N_m / U_m) \cdot \exp(-E_m / kT)$$

ここで、 A_{mn} : $m \rightarrow n$ の遷移確率、 h : プランク定数、 ν_{mn} : スペクトル線の振動数、 g_m : m 準位に対する統計的重み、 N_m : m 準位にある化学種の数密度、 U_m : 化学種の分配関数、 E_m : m 準位のエネルギー、 k : ボルツマン定数である。両辺の対

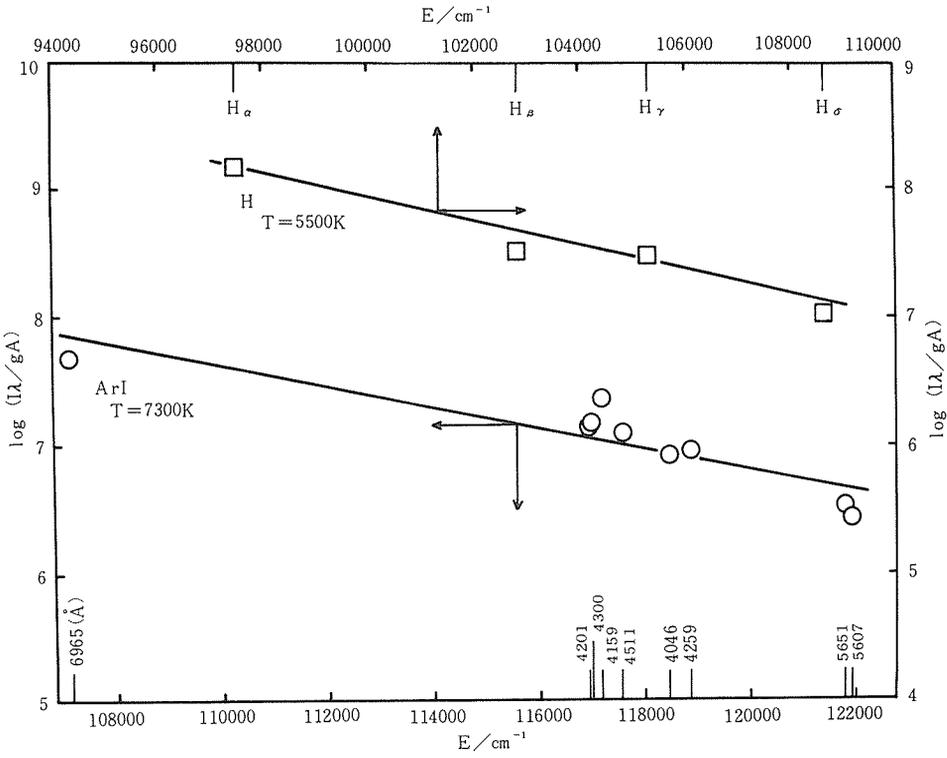


図3.15 スペクトル強度の比較によるプラズマ温度の決定。

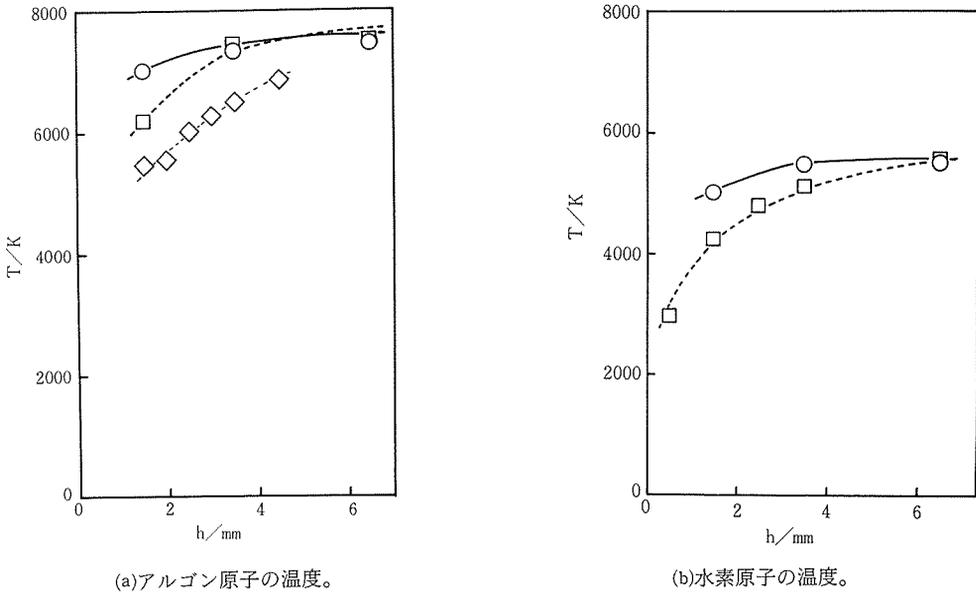


図3.16 プラズマ中心位置での軸方向温度分布。□：RFコイル下方20mmに水冷基板を挿入，○：同じ位置で基板挿入なし。(a)図で◇は、RFコイル下方25mmに水冷基板を挿入したときのデータ。

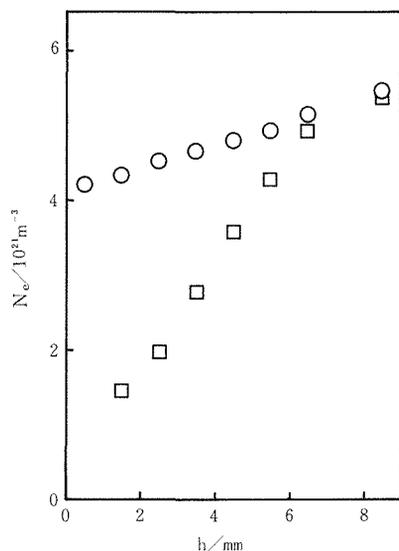


図3.17 プラズマ中心位置での電子密度の軸方向分布。
□: RFコイル下方20mmに水冷基板を挿入。
○: 同じ位置で基板挿入なし。

数をとると、

$$\log(I_{mn}/A_{mn} \nu_{mn} g_m K) = -(E_m/kT)$$

$$K = K' h N_m / U_m$$

となるので、 $\log(I_{mn}/A_{mn} h \nu_{mn} g_m)$ に対してを E_m をプロットすると直接の傾きから温度がきめられる。遷移確率およびエネルギー準位は文献6)を参照した。

測定は図3.11(b)の入射光学系を用いて行った。図3.15のようにアルゴン原子に関しては9本、水素原子に関しては4本のスペクトル線を測定して、温度をもとめた。

結果を図3.16に示す。(a), (b)を比較してアルゴンと水素の温度に差が認められる。この異なる化学種間での温度の違いに関してはあとで論じることとして、ここではそれぞれの温度のみに注目する。基板の挿入によってプラズマの温度は低下し、アルゴンでは基板からの高さが1.5—4.5mm、水素

では0.5—3.5mmのわずか3mmの間で2000K近い温度の減少が起きている。

(c) 電子密度分布

プラズマの電界中におかれた粒子はシュタルク効果によって縮退準位の分岐が起こり、結果としてスペクトル線の広がり観察される。このスペクトル線の半値幅 $\Delta \lambda_{1/2}$ ををを観測することによって、プラズマ中の電子密度 N_e を決めることができる⁵⁾。

測定は図3.11(b)の入射光学系を用い、波長分解能を上げるため光電子増倍管によって受光した。水素原子からのスペクトル線 $H\beta$ の半値幅 $\Delta \lambda_{1/2}$, Vidalらの表⁷⁾を使って電子密度 N_e を得た。

その結果を図3.17に示した。図には示さなかったが、RFコイル付近の超高温領域で得られた電子密度は $\sim 10^{22} \text{m}^{-3}$ で、高周波プラズマで報告されている結果⁸⁾と近い値を示した。図のように、基板の挿入によって電子密度にも急激な低下が認められる。

参考文献

- 1) 石垣隆正, 守吉佑介, 電気化学, 57, 438 (1989).
- 2) T. Ishigaki, Y. Moriyoshi, I. Iwamoto, Proc. MRS. Spring Meeting, (1990), in press.
- 3) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., 51, 737 (1987).
- 4) M.P. Freeman and S. Katz, J. Opt. Soc. Am., 53, 1172 (1963).
- 5) H.R. Griem, "Plasma Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, (1964), p. 269, p. 303.
- 6) W.L. Wiese, M.W. Smith and B.M. Glennon, "Atomic Transition Probabilities", NSRDS-NBS4, (U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1966).
- 7) C.R. Vidal, J. Cooper and E.W. Smith, Astrophys. J., Suppl. 25, 37 (1973).
- 8) D.V. Gravelle, M. Beaulieu and M.I. Boulos, in "Proceedings of ISPC-7", Eindhoven, July 1983, p. 718.

4. 高周波熱プラズマの利用技術に関する研究

4.1 熱プラズマによるダイヤモンドの合成

4.1.1 研究の目的

熱プラズマの利用法は大きく二つに分けられる。一つはその高温を利用するもので、すなわち、プラズマ切断、溶接、プラズマ溶射、粒子の球状化等があり、他は、プラズマの反応性を利用するもので、金属の精錬、プラズマによる気体合成、微粒子合成、膜合成等である。前者は、従来からよく研究されてきたが、後者、特に無機物質の合成の研究は、それほど多くなく、本研究はその可能性を広げるために行ったものである。

熱プラズマを用いる無機物質の合成は、炭化硅素、窒化硅素等の非酸化物合成に適しているが、これらには他の合成法が無いわけではない。従って本研究では、特にプラズマでなければ合成できない物質としてダイヤモンドを選び、その熱プラズマからの合成の可能性および合成されたダイヤモンドの特徴を明らかにすることを目的とした。

低圧、すなわち非平衡条件下でのダイヤモンド合成は、熱フィラメント法より始まって、低温、低圧プラズマを用いて行われてきたが、これらの方法では、合成速度が通常 $1\mu\text{m/h}$ 以下と遅く、より高速の合成法が求められていた。本研究は特にこの点を改良する目的で始められた。熱プラズマの発生法としては、高周波誘導プラズマと直流プラズマジェットを主として用いた。マイクロ波による熱プラズマ発生装置の製作も行ったが、利用実験は時間的な制約のため充分には行っていない。以下にその方法と得られたダイヤモンド性状について記す。

4.1.2 高周波熱プラズマ法¹⁾

ダイヤモンド合成には発生の項に記した高周波誘導プラズマトーチをいずれも用いた。ダイヤモンド合成での基板の配置を図4.1に示す。トーチは石英製水冷二重管のまわりに銅製ワークコイルが巻かれている。このトーチは真空チャンバーの上部に取り付けられており、チャンバー側から減圧

にすることにより、プラズマのガス圧を調整することができる。基板は水冷した基板ホルダーの上に固定されている。基板には主として、 20ϕ のMo板を使用した。ガス流にシースガスとしてAr ($20\sim 30\text{l/min}$)と H_2 ($4\sim 12\text{l/min}$)の混合ガスが、プラズマガスとしてAr ($1\sim 2\text{l/min}$)が、キャリアにはAr ($1\sim 3\text{l/min}$)、反応ガスには CH_4 ($0.1\sim 1.2\text{l/min}$)を用いた。シースガス中の水素はシースの役割をするとともにダイヤモンドの生成反応にも関与している。これらのガス流の値は、金属製ガス導入ノズルを用いた場合の値である。反応ガスはコイル下部から導入することもできるが、均一性が悪くなるようである。ガス圧は1気圧 $\sim 200\text{Torr}$, rf電力は周波数4 $\sim 15\text{MHz}$, プレート出力20 $\sim 70\text{kW}$ である。高周波熱プラズマでは、反応性ガスの導入によりプラズマが不安定になりやすいので、大きめの電力が必要である。基板温度はプラズマの強い発光のため光高温計では測定できなかったが、700 $\sim 1,200^\circ\text{C}$ と推定される。光ファイバー式の放射温度計を用いて基板の裏面から測定する方法では、測定精度はかなり正確で、

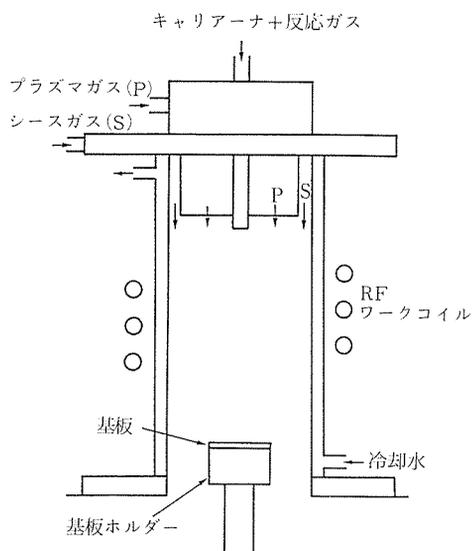


図4.1 高周波熱プラズマを用いるダイヤモンド合成の概念図

誤差は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ と報告されている²⁾。

高周波プラズマでは直流プラズマジェットと比べてフレーム径が大きいので、析出面積も大きく20mm径の基板では全面にダイヤモンドが析出した。また膜厚分布も直流ジェット程急峻でなく、基板の温度分布かあるいは高周波プラズマの表皮効果による組成分布の故か、基板の縁の部分が中心部より厚くなる場合もあった。成膜速度は結晶面のよくできたダイヤモンド膜の場合 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 程度までしか得られていないが、基板上的独立粒子の成長速度として単結晶で $3\sim 5\mu\text{m}/\text{min}$ 、多結晶で $10\sim 15\mu\text{m}/\text{min}$ が観測された。このように高周波熱プラズマからの析出は面積が広いかわりに成膜速度は遅いが、最近では、トーチ下部でプラズマを一旦絞ることによって、次項で述べる直流

ジェットと同じくらいの成膜速度が得られると報告されている³⁾。

熱プラズマではガス状の原料ばかりでなく、液体、固体原料を用いることができる。析出速度を向上させる目的でエタノールを使用した⁴⁾が、析出速度は上がらなかった。また、メタノールではダイヤモンドが析出しなかった。これらの理由は熱プラズマ中での気相種が高温での平衡組成分布に近いためであろうと推察される⁴⁾。

4.1.3 直流プラズマジェット法⁵⁾

用いた直流プラズマトーチは、図4.2のように、タングステンチップを陰極に水冷銅を陽極とする、最も基本的なものである。ダイヤモンド合成は、 $\text{Ar}-\text{H}_2$ 混合ガスを作動ガスとして、数kW～十数kWの電力でプラズマを発生し、 CH_4 等の炭化水素をプラズマ中に導入し、フレームを基板に当て析出を行った。基板は同様に真空チャンバー内に設置され、トーチはチャンバーの上部に付けられているので、析出室の圧力を1気圧～数10Torrと広い範囲で変えることができる。直流ジェットでは陽極がノズルの形になっているので、析出室を減圧にすることは比較的簡単である。ガス流の一例は、 $\text{Ar}30\text{l}/\text{min}$ 、 $\text{H}_210\text{l}/\text{min}$ 、 $\text{CH}_41\text{l}/\text{min}$ であるが、トーチの工夫によってはAr量を減らすことができる。またHeを加えることによってフレームの半径方向の温度分布が緩和された。基板温度は $600\sim 1,200^{\circ}\text{C}$ になるように、基板の位置と冷却の程度によって調節した。基板温度測定は、光高温計ではプラズマの強い光のため測定できなかったが、放射温度計(波長約 $1\mu\text{m}$)は用いることができた。

ダイヤモンドの成長速度、性状を決める最も重要な因子は気相組成と基板温度であるが、これらは供給ガスの組成、ガス圧力、放電電力、トーチ-基板間距離等によって変化した。また析出領域は、トーチの形状、ガス圧力、電力等によるが、用いた直流トーチではフレームが小さいため、直径約 $8\sim 10\text{mm}$ となり、径方向に膜厚、性状に分布を示した。成膜速度の最高値は結晶面のよくできた膜の基板中心部で約 $8\sim 9\mu\text{m}/\text{min}$ であった。

膜厚分布の不均一性を改善する目的で、図4.3のように基板に+バイアス電圧(0-500V, 0-5A)をかけた析出実験を行った⁶⁾。膜厚の不均一性は改善されなかったが、析出状態のコントロール

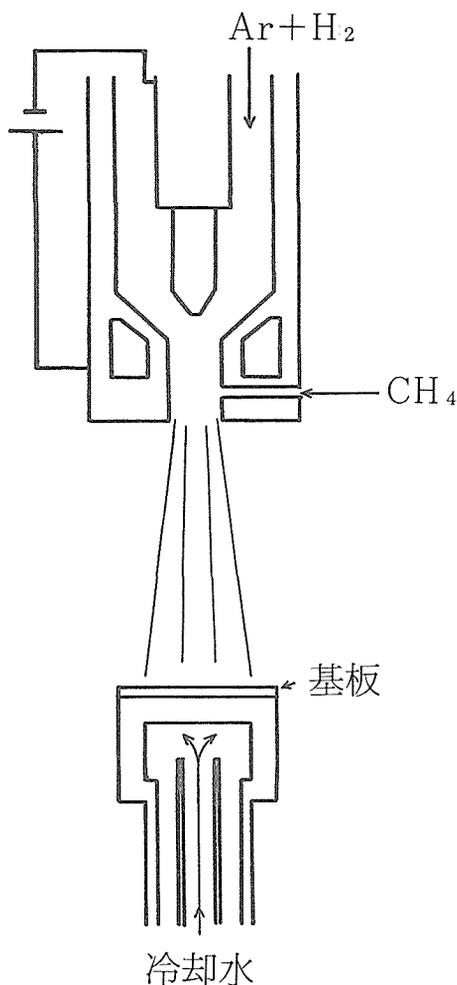


図4.2 直流プラズマジェットを用いるダイヤモンド合成の概念図

性が良くなり、析出速度も図4.4のように増加し、最高で $15\mu\text{m}/\text{min}$ の結果が得られた。これは基板バイアスによりプラズマが基板側へ伸びたことにより、基板近傍での活性種密度が増加する効果によるものと思われる。この基板バイアスにより合成中の基板温度は上昇するが、基板の代わりに基板近傍に置いたリング電極にバイアスすることにより、基板温度をあまり上昇させずに析出速度を上げることができた。

さらにこの高速性を利用して粉末ダイヤモンドの合成を試みた。これは長南らによって最初に発見されたが⁷⁾、その方法は、上記の膜合成の直流プ

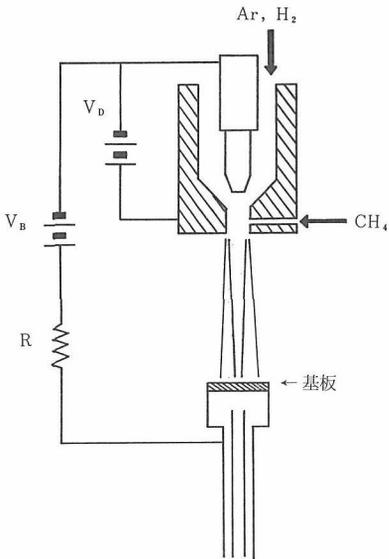


図4.3 基板バイアスを行ったプラズマジェットCVD

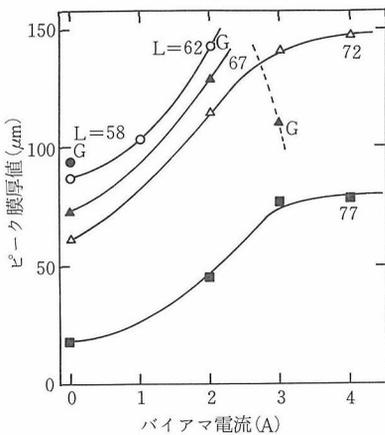


図4.4 基板バイアスによる析出速度の変化。Lはトーチ-基板間距離 (mm)

ラズマジェットを基板で急冷し、周囲の水冷却した壁に付着させて得るというものである。ただし、収率は現在の所、0.1%程度と非常に低い。

4.1.4 生成ダイヤモンド膜の性状と性質

これらの熱プラズマ法で作られたダイヤモンド膜は、本質的には熱フィラメント法や非平衡プラズマ法で作られたものと同じである。ダイヤモンドは基板上に微結晶或は微結晶の集合体の膜として得られる。図4.5に直流プラズマジェットによ

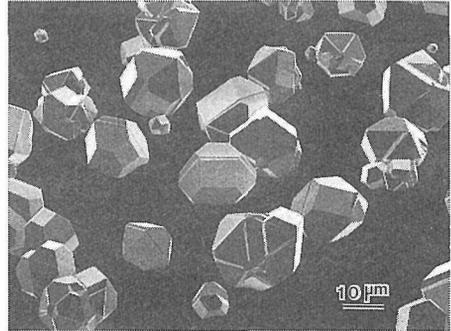


図4.5 直流プラズマジェットCVDにより得られたダイヤモンド粒子

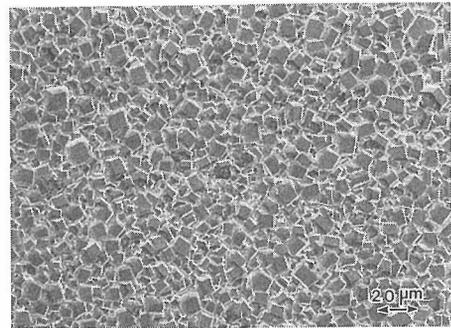


図4.6 直流プラズマジェットCVDにより得られたダイヤモンド膜

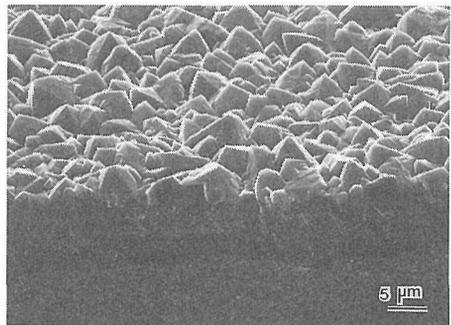


図4.7 高周波熱プラズマにより得られたダイヤモンド膜

り, Mo基板上に得られたダイヤモンド粒子の, 図4.6に同法による膜状ダイヤモンドの, 図4.7に高周波熱プラズマ法によるダイヤモンド膜のSEM像の例を示す。いずれも析出時間は10分である。CH₄/H₂比, 基板位置, 基板温度, 電力等の条件により, モルフォロジーはだんご状から自形へと変化し, また自形での(100)と(111)の面積比も変化する。非平衡プラズマではCH₄/H₂比は1%程度が良いとされているが, 熱プラズマでは10%でも自形の良く出た結晶が得られる。図4.8は, 圧力140Torrでメタン濃度を5~20%まで変化させたときの生成物のラマンスペクトルである。SEMによれば10%までは自形のでた結晶が得られている。自形の発達した結晶はX線回折では黒鉛の反射を示さないが, ラマンスペクトルでは1,333cm⁻¹付近に鋭いピーク, 1,450~1,600cm⁻¹にブロードな散乱を示すのが一般的である。条件によっては後者の散乱がほとんど無いものもできる。

直流プラズマジェット法により得られたダイヤモンド粉末は粒径0.1~0.3μmで(図4.9にSEM像を示す), 一つの粒子は多結晶体であり, TEM観察によれば中心から成長模様らしきものを示す場合と, 100Å以下の微粒子の集合体となっている場合とがある。図4.10にTEM像の一例を示す。ラマンスペクトル(図4.11)によれば, 約1,333cm⁻¹の

ダイヤモンド構造によるピークは線幅が広く, 1,450~1,550cm⁻¹のブロードな散乱および全体のバックグラウンドが高くなっており, ダイヤモンドとしての不完全性の大きさを示している。

4.1.5 今後の課題

熱プラズマを用いるダイヤモンド合成法の長所は上述のように, 析出速度が速いということである。また, 基板の傷つけ処理なしで膜になりやすい, 基板温度が1,200°Cと高めでもダイヤモンドが析出する, ダイヤモンド粉体を得ることができる等があげられるが, これらはいずれも成長の高速性に起因していると思われる。

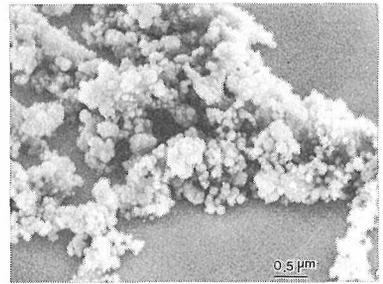


図4.9 直流プラズマジェットにより得られたダイヤモンド粉体のSEM像

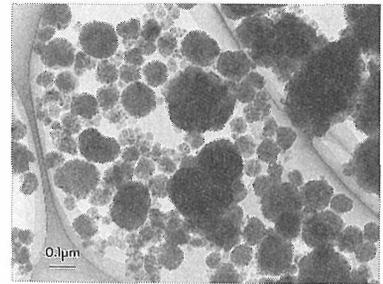


図4.10 ダイヤモンド粉体のTEM像

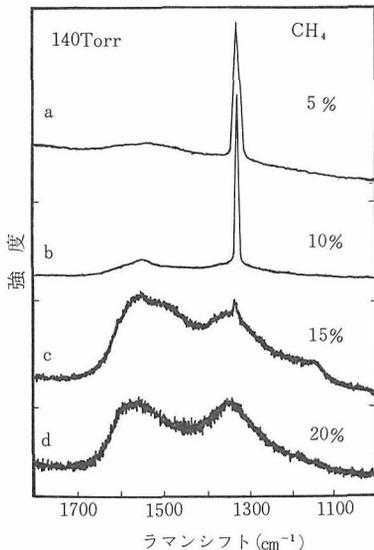


図4.8 メタン濃度による析出物のラマンスペクトルの変化。5%の場合は基板温度が低く, ダイヤモンドのピークの線幅が広がっている。

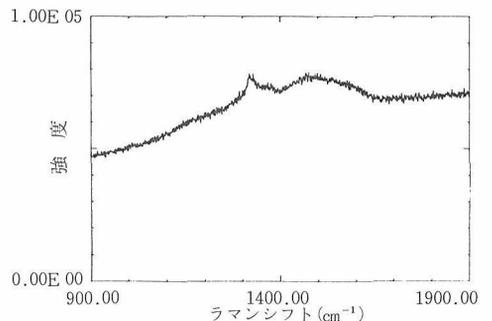


図4.11 ダイヤモンド粉体のラマンスペクトル

一方、本熱プラズマ法の難点は、気体の温度が高過ぎるため、基板温度の制御が難しいことであり、また、膜厚均一性や付着性の向上、生成結晶の完全性の向上等、解決すべき課題は残っているが、これらの点に関しても初期に比べればかなりの改善は行われている。本法はその高いダイヤモンド生成速度を利用して、厚膜コーティングや大量処理に有望であり、またプラズマ溶射に似た使い方が可能になるものと思われる。また、微粉体作成における収率の向上と粒径のコントロールを行うことができれば、粉末製造法としての可能性も残されている。

参考文献

- 1) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. 51, 737 (1987)
- 2) 小林豊彦, 中島健志, 1989年秋期応物学会予稿集, p 354 (1989)
- 3) 小林豊彦, 小野奨造, 1990年秋期応物学会予稿集, p 360 (1990)
- 4) 細谷, 松本, 守吉, 1988年秋期応物学会予稿集, p 444 (1988)
- 5) S. Matsumoto, Ext. Abstr. MRS meeting, EA-15, 119 (1988)
- 6) 松本ら, 投稿中
- 7) T. Chounan, M. Uemura, S. Futaki, S. Nishi, Jap. J. Appl. Phys. 28, L1058 (1989)

4.2 プラズマCVDによるホウ素薄膜の成長とその機構

4.2.1

結晶・非晶質の気相からの成長は、出発物質分子の化学的分解を伴う化学的気相成長 (CVD) と出発物質が気相において既に原子・原子イオン・或はそれらのクラスター等である物理的気相成長 (PVD) に大別される。前者のCVDプロセス一般では、原料ガス分子が何らかの方法で分解され、生じたラジカルと薄膜表面との化学的成長反応によって薄膜の成長が進行するが、この原料ガス分子の分解が熱分解 (pyrolysis) か、光分解 (photolysis) か、電子衝撃による分解 (electron-impact dissociation) であるかによって、熱CVD, 光CVD, プラズマCVDに分類されている。熱的化学平衡によって支配される熱CVDでは、こ

の成長反応の前駆体としてのラジカルを選ぶ自由度が低いと言わざるをえないのに対し、後二者では、少なくとも原理的にはそれを選択できる可能性がある。この成長反応を含む表面での素過程が、成長する薄膜の構造・組織・組成を決定し、さらにそれ等に依存する物性一般を決定するといつてよい。従って、それらを知ることが、気相からの新物質の合成の基礎になる。

ここでは、現在知られているうちでもっとも効率的なラジカル発生源と考えられるプラズマを用いたCVD (プラズマCVD) におけるホウ素及び窒化ホウ素薄膜の成長とその機構を研究した。効率的なラジカル発生源として、新たに強制対流型プラズマ反応炉及びレシプロ型プラズマ反応炉を開発し、ホウ素薄膜の研究には前者を、窒化ホウ素薄膜の研究には後者を用いた。成長機構の研究では特に成長反応の見かけの活性化エネルギーとモルフォロジー変化に着目し、速度論的研究を行った。またこれは次期に予定する分子化学的研究へ移行する予定である。

CVD雰囲気における結晶の成長形は、成長機構と深くかかわるため、特に取り上げた。一方、CVDにおける表面過程は、通常熱的に活性化されているが、ここでは特に紫外レーザーによるその活性化も試み、貴重な知見を得た。

4.2.2

「ホウ素薄膜のプラズマCVDによる成長」新たに開発された強制対流型プラズマ反応炉(図4.12)において、 $B_2H_6 + He(+H_2)$ 雰囲気でのrfプラズマ

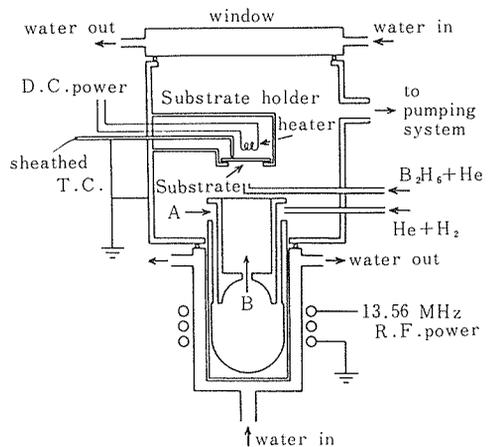


図4.12 実験装置

(13.56MHz)を発生し、圧力数百Pa、ガス流量数百SCCM、基板温度500~1,000°Cにおいて(100)を切り出したシリコン単結晶基板上(18×18×0.5mm²)に、ホウ素薄膜を成長させた。成長速度をTalystepで測定し、モルフォロジーを走査型電子顕微鏡(SEM)で、結晶構造をx線回折或は反射電子線回折(RHEED)で調べた。

「低圧B₂H₆+He+H₂プラズマにおけるアモルファス・ホウ素薄膜の成長反応に対する原子状水素の影響」

CVDによる薄膜の成長は、高圧力域においては、気相中での気相種の拡散によって律速されるが、低圧域においては成長する薄膜の表面過程によって律速される。従って、低圧域でのプラズマCVDにおいては、成長の見かけの活性化エネルギー(ΔE)を測定することによって、表面反応に関する情報を得ることができる。しかし、水素化アモルファスシリコンのプラズマCVDにおいて明らかにされているように、通常数種類のラジカルが成長反応に関与しているため、測定されるΔEはそれらそれぞれによる成長反応の平均値を反映していると考えられる。ここではΔEを系に導入されるガス流中に占める水素量(J_{H2}/J_T)の関数として測定し、得られた結果を速度論的に考察した。

4.2.3 実験

実験条件は、圧力300Pa、ガス総流量240SCCM、プラズマ入力600W、成長時間30分、導入全ガス中でのシボラン濃度0.25vol%であった。なお、ここでは、高純度ヘリウムにより予め5vol%まで希釈されたジボランを基板上に直接導入する一方、プラズマ発生用ヘリウムは水素とともにプラズマ噴出器側面より導入している(図4.12参照)。このジボラン導入法は、後で報告する他の実験における方法よりも実質的に高いジボラン濃度を基板付近において実現するため、結果的にアモルファス薄膜の成長をもたらした。

4.2.4 結果

図4.13に薄膜の成長速度のArrhenius plotを示す。水素の導入比(J_{H2}/J_T)0, 4.2, 10, 30, 50, 70, 及び90vol%において実験した。ここで直線は最小自乗法によるフィッティングの結果である。ここで見易くするために図を(a)と(b)に分けた。

図4.13の結果より求めた成長の活性化エネルギーを導入水素量の関数として図4.14に示す。

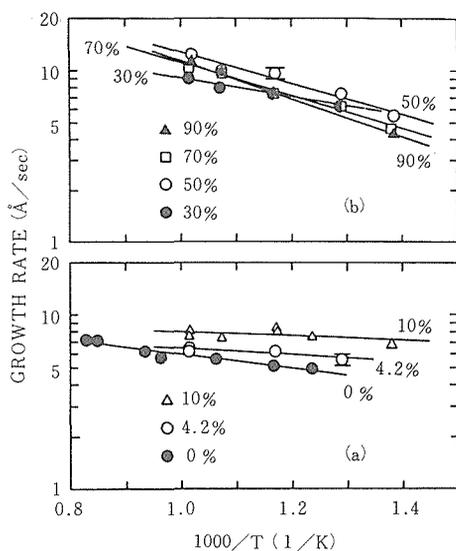


図4.13 成長速度のアレニウスプロット

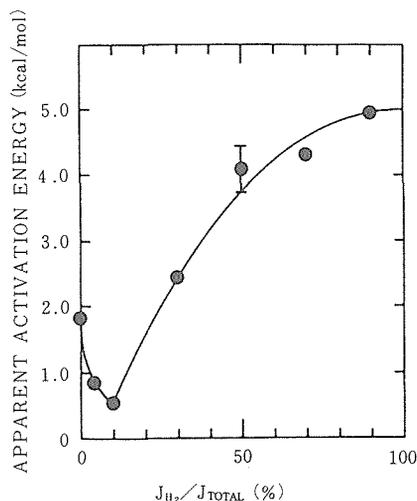


図4.14 水素導入量の関数としてのΔE

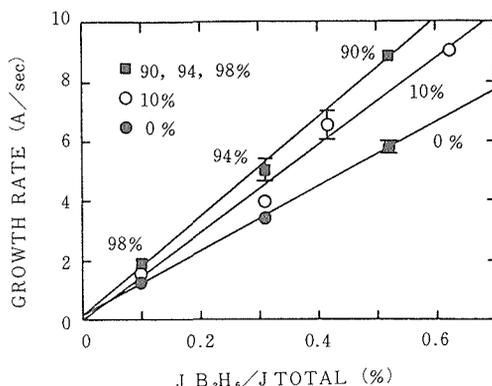


図4.15 導入ジボラン量の関数としての成長速度

図4.15は、導入ジボラン量 ($J_{B_2H_6}/J_T$) の関数として成長速度を求めた結果である。ここでは、水素導入無し、水素10vol%、及びヘリウム添加無し(水素のみでの希釈)の実験を行っており、基板温度は712°Cであった。

図4.13の試料のうち765°Cにおいて水素導入比0, 10, 30, 90vol%のものをRHEEDで調べた結果、すべて弱いハローパターンを示した(図4.16)。より高い基板温度で得られた薄膜も同様の結果を示した。従って、図4.13及び図4.14の試料はアモルファスであるといつてよい。

図4.17に、図4.13及び4.14の試料の一部のSEM像を示す。ここで水素導入量は、(a) 0 vol%, (b) 10vol%, (c) 30vol%, (d) 90vol%であった。また基



図4.16 薄膜の代表的RHEEDパターン

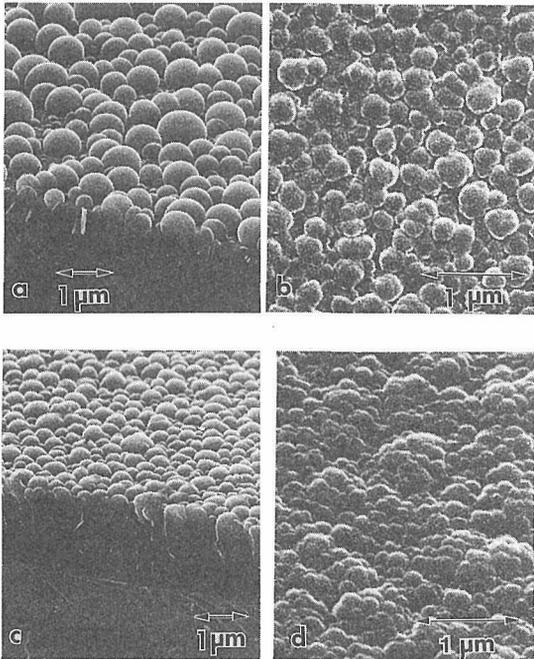


図4.17 薄膜のSEM像

板温度はそれぞれ、(a)765°C, (b)711°C, (c)711°C, (d)709°Cであった。特に図(a)と(c)では表面とともに破断面も見えている。

4.2.4 考 察

図4.14の結果は、 ΔE が導入水素量の関数として連続的に変化することを示した。これは(1)複数の成長反応が同時に進行しており、(2)測定された ΔE がこれらの反応の平均値であり、(3)さらにこれらの反応がそれぞれ自身の反応パスにおいて薄膜の成長を律速していると仮定することで説明される。これは即ち、

$$G = NA \exp(-E/RT) = \sum_{i=1}^n N_i A_i \exp(-E_i/RT) \quad (a)$$

ここでGは成長速度 (mol/m²sec), nは反応の種類, Nは反応の総数 (1/m²), N_iはi番目の反応の総数 (1/m²), Aは見かけのpreexponential factor (mol/sec), A_iはi番目の反応のpreexponential factor (mol/sec), E_iはi番目の反応の活性化エネルギーである (kcal/mol)。

まず J_{H_2}/J_T の増加に伴って各気相種の分圧が変化する;するとLangmuir adsorption isothermにしたがって、この気相種の分圧の変化が吸着層の組成変化をもたらす;これが最終的に、支配的な成長反応を他の反応に遷移させる。式(a)を踏まえた上で、以上の機構が観測された ΔE の J_{H_2}/J_T の関数としての変化をもたらしたと考えるのがもっとも妥当である。これを詳しく検討するために、次節に述べる速度論的モデルが考察された。

一方、図4.15の結果から、成長を律速する表面反応の速度が、 $J_{B_2H_6}/J_T$ に比例することが分かる。次節に示すように分圧 $[BH_2]$, $[BH_3]$ 等は $J_{B_2H_6}/J_T$ に比例することから、図4.15の結果は成長速度が $[BH_2]$, $[BH_3]$ 等に比例することを示す一方、成長反応が吸着種同志のものではないことを示している。

また図4.17に見られるモルフォロジーの J_{H_2}/J_T の関数としての変化は、上記機構による支配的な反応の遷移を反映しているものと考えられる。

ここで上の実験結果から導かれる成長機構を考察する。まず均一系反応については、以下を仮定する。

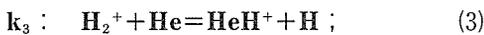
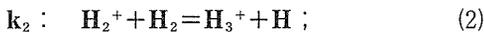
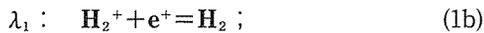
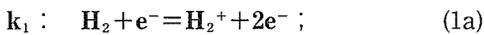
(1)イオン・分子反応については、水素及びヘリウムのみを考慮し、ボランは無視する。これはイオン化率及び $J_{B_2H_6}/J_T$ がともに低いことによる。

(2)電子的に励起されたヘリウムとの衝突による解離及びイオン化は無視する。図4.15によれば、水素の添加がボランの生成を促進しており、これは、後述するように原子状水素の効果の方が、このような効果よりも強いことを示しており、この仮定を正当化する。

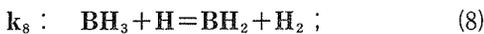
(3)BnHm ($n \geq 3$) のような高次ボランの生成は無視する。これは導入されるジボラン濃度が1 vol%以下と低いためボラン同志の衝突頻度も低いことによる。また一般に電子衝撃による分解が高次ボランの生成を妨げる傾向がある。

(4)BHn ($n = 2, 3$) のみの成長への寄与を考慮し、原子状ホウ素及びBHラジカルの寄与を無視する。これは質量分析データにおけるBH3のクラッキングパターン等によっても正当化される。

このとき $H_2 + He$ プラズマにおける重要な反応は以下のごとくである。



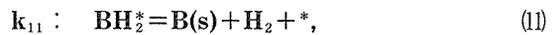
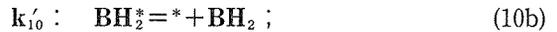
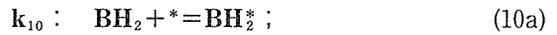
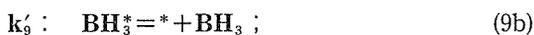
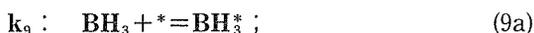
ここで λ_i によって示される反応は主に壁の上で生ずる。ボランの重要な均一系反応は以下のごとくである。



反応(6)は、図4.15において見いだされた水素添加による長応速度の増加を説明するために導入された。反応(3)が必要とするエネルギーの閾値は0.35eVであるがこれは H_2^+ の内部エネルギーから供給される。反応(3)と(2)の断面積の比は 0.07 ± 0.03 である。また k_2 は $2.11 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{molecule} \cdot \text{sec}$ である。

表面反応において、イオン爆撃による促進効果は無視できる。たとえば、エッチング反応がそれによって促進された場合、図4.15は $J_{B_2H_6}/J_T = 0$ において負の成長速度を示さなければならないが、これは生じていない。

かくして、以下の表面反応が仮定できる。



ここで*は吸着サイトを示し、 BH_3^* 等は吸着種を、 $B(s)$ はフィルムの構造中にとり込まれたホウ素原子を示す。

$H_2, H_2^+, H_3^+, H^+, H, HeH^+$ 等に定常状態を仮定し、 $1/\tau$ (τ は気相種のプラズマ中での滞在時間)が相対的に無視しうるとすれば、

$$[H] = -(k_6/2\lambda_4)[B_2H_6] + \{(2/\lambda_4)J_{H_2}/V + (k_6/2\lambda_4)[B_2H_6]\}^{1/2}, \quad (A)$$

ここで V はプラズマの体積である。

一方、 B_2H_6, BH_3, BH_2 に定常状態を仮定すると、

$$[B_2H_6] = J_{B_2H_6}/\{V(K_5[e^-] + k_6[H])\}. \quad (B)$$

(A)と(B)より、 J_{H_2} が $J_{B_2H_6}$ よりずっと大きい場合、

$$[H] = \text{const}(J_{H_2})^{1/2}. \quad (C)$$

放電を維持するためには、イオン化とガスの導入の間にバランスが取れていなければならないため、次式が成り立つ；

$$J_{H_2}/V = k_1[e^-][H_2]/\{1 + \lambda_1[e^-]/(k_2[H_2] + k_3[He])\}. \quad (D)$$

従って弱電離プラズマにおいては、

$$J_{H_2}/V = k_1[e^-][H_2]. \quad (E)$$

さらに、(C)と(E)より、

$$[H] = \text{const}(k_1[e^-][H_2])^{1/2}. \quad (F)$$

したがって、 $[H]$ は J_{H_2}/J_T の増加に伴う電子温度(T_e)の低下が無視しうる限りは、 J_{H_2}/J_T の増加とともに増加することがわかる。

B_2H_6, BH_3, BH_2 の定常状態の下では、

$$[BH_3] = (1/(2k_5[e^-] + k_6[H])[B_2H_6] \times 1/(k_9[*] + k_7[e^-] + k_8[H]), \quad (G)$$

$$[BH_2] = \{[(k_6[H]/k_{10}[*])(K_7[e^-] + k_8[H] + k_9[*]) \times 1/(1/2k_5[e^-] + k_6[H])$$

$$+ (k_7[e^-] + k_8[H])/(k_{10}[*])\} [BH_3]. \quad (H)$$

(B), (G), (H)より、 $[B_2H_6], [BH_3], [BH_2]$ がそれぞれ $J_{B_2H_6}/J_T$ に比例することが分かる。式(B)における $[e^-]$ 及び $[H]$ に与えるジボランの導入の影響はジボラン濃度が低いため無視してよい。

式より比 $[BH_2]/[BH_3]$ は $[H]$ の増加に伴って増加する。よって J_{H_2}/J_T の増加は比 $[BH_2]/$

[BH₃]を増加させ、その結果 $\theta_{\text{BH}_2}/\theta_{\text{BH}_3}$ の増加をもたらすことが分かる。図4.14における $J_{\text{H}_2}/J_{\text{T}}$ の増加に伴う ΔE の初期の減少は、この $\theta_{\text{BH}_2}/\theta_{\text{BH}_3}$ の増加に関連付けて考えることができる(ここで θ は吸着種による表面被覆率である)。即ちBH₃による成長反応の ΔE はBH₂によるそれより大きいと考えられ、支配的な成長反応が $J_{\text{H}_2}/J_{\text{T}}$ の増加に伴って、前者から後者に遷移したことが、 $J_{\text{H}_2}/J_{\text{T}}=0\sim 10\%$ における ΔE の初期の減少をもたらした主な原因と考えられる。

水素の添加に伴う[H]の増加は、 $\theta_{\text{BH}_2}/\theta_{\text{BH}_3}$ だけではなく θ_{H} も増加させる。これが $J_{\text{H}_2}/J_{\text{T}}\geq 10\%$ における ΔE の増加の原因と考えられる。即ち、水素による表面被覆率の増加に伴って、成長は式(9b)や(10b)のような吸着サイトへの拡散によって律速されるようになる。しかし上に示したように、 $J_{\text{H}_2}/J_{\text{T}}\geq 10\%$ ではBH₂が支配的である考えられるため、ここでは(10b)に議論を限定してよい。

かくして、 $J_{\text{H}_2}/J_{\text{T}}=90\%$ での ΔE の値4.97kcal/molは、図4.14における飽和傾向を考慮し、原子状水素によってほとんど被覆された表面におけるBH₂の拡散に関連付けられる。従って、支配的な律速反応が、 $J_{\text{H}_2}/J_{\text{T}}$ の10%から90%への増加に伴って、BH₂の関与する成長反応から、BH₂の表面拡散へと遷移していると考えられることができる。

$J_{\text{H}_2}/J_{\text{T}}=10\%$ における ΔE の値は0.54kcal/molと非常に低いが、これは水素化アモルファスシリコン薄膜のプラズマCVDにおける表面の脱水素反応における値、0.44kcal/molに非常に近いことが特筆される。またプラズマCVD環境においてしばしば測定されるこれらの非常に低い値を持つ見かけの ΔE については、後に別の章において詳論する。

シリコン薄膜の熱CVDにおいては、水素の吸着層がSiH₂の表面拡散を阻害することが指摘されている。しかし水素に吸着された表面におけるBH₂の拡散の場合、ジボランの橋架け結合において知られているような弱い電子欠損結合がBH₂とH*等の間に生じるため、表面拡散が可能であると考えられる。即ち、表面拡散の活性化障壁は、このような結合を切断するためのそれである一方、このような弱い結合が、BH₂等の表面拡散種の表面での拡散のための滞在時間を保証しているのであろう。

図4.15において見いだされた $J_{\text{B}_2\text{H}_6}/J_{\text{T}}$ の関数としての成長速度の水素添加による増加は、以下のように説明される。

$J_{\text{H}_2}/J_{\text{T}}$ が小さく従って $\theta_{\text{BH}_2}/\theta_{\text{H}_2} \gg 1$ の場合、成長反応(11)が律速段階となり、成長速度は、

$$\left(\frac{d}{dt}\right) B(s) = k_{11} [\text{BH}_2^*] \quad (I)$$

反応(9)~(11)において吸着種に定常状態を仮定すると、

$$\left(\frac{d}{dt}\right) B(s) = \{k_{10}K_{11}/(2k_9[*])\} (K_6[e^-] + k_7[H])J_{\text{B}_2\text{H}_6} \times 1/\{V(k_6[e^-] + k_7[H] + k_8[*])\}, \quad (J)$$

ここで $K_{10}=k_{10}/K'_{10}$ である。

反対に、 $\theta_{\text{BH}_2}/\theta_{\text{H}_2} \ll 1$ 、即ち、 $J_{\text{H}_2}/J_{\text{T}}$ が大きい領域では、式(10)のBH₂の吸着サイトへの拡散が律速段階となるので、

$$\left(\frac{d}{dt}\right) B(s) = k_{10}[*][\text{BH}_2] \quad (K)$$

これは以下のように表される。

$$\left(\frac{d}{dt}\right) B(s) = (k_{10}/k_9)(k_6[e^-] + k_7[H])J_{\text{B}_2\text{H}_6}/V \times 1/(k_6[e^-] + k_7[H] + k_8[*]) \quad (L)$$

式(J)、(L)はともに、成長速度が $J_{\text{B}_2\text{H}_6}/J_{\text{T}}$ に比例し、しかもその勾配が[H]の増加とともに増加することを示している。さらに、これらより勾配の飽和傾向も導かれ、図4.15の結果と一致している。また、式(J)、(K)によって、図4.15のグラフの直線性の良さは、[H]と[e⁻]に与えるジボラン添加の影響が無視しうるものであることを示していることがわかる。

4.2.5 結 論

B₂H₆+He+H₂雰囲気中でのプラズマCVDによって、圧力300Pa、基板温度477~927°Cにおいてアモルファスホウ素薄膜を成長させ、その成長の活性化エネルギー(ΔE)を測定した。原子状水素分圧[H]の増加に伴い、 ΔE が1.83から0.54kcal/molまで減少し、ついで、4.97kcal/molまで増加することが見いだされた。この ΔE の連続的な変化は、薄膜表面上の吸着層の組成の変化に伴う支配的な成長律速反応の遷移によるものと結論された。この[H]の関数としての ΔE の連続的な変化はこ

ここで速度論的モデルによって説明された。それによれば、 BH_3 の関与する成長過程の見かけの活性化エネルギーは1.83kcal/mol、 BH_2 の関与するそれが0.54kcal/mol、さらに水素で吸着された表面における BH_2 の拡散の活性化エネルギーが0.97kcal/molに関連付けられた。

4.3 B_2H_6+He 雰囲気からのホウ素薄膜のプラズマCVDにおけるジボランの熱解離から電子衝撃解離への遷移

一般にプラズマCVDにおいては、原料ガス分子の解離による成長反応への前駆体の形成に対して、複数の反応経路が考えられる。即ち、(1)電子衝撃解離、(2)熱的解離、(3)水素を含むプラズマにおける水素引き抜き反応の結果としての解離、(4)プラズマからの発光による光解離、(5)希ガスを用いた系におけるrare-gas sensitized dissociations、(6)電子の解離性付着、等。これらそれぞれの反応経路からの原料ガス分子の解離への寄与の比率は実験条件に依存するにせよ、通常の減圧CVDにおいては、主に電子衝撃により解離が生ずると信じてよいことは、水素化アモルファスシリコンのPECVDにおいて確立されている通りである。即ち、減圧プラズマ中で実現されている比較的高い電子温度(数eV)が、原料分子の解離性準位への電子的励起を可能にしている。

しかしながら、薄膜成長が生ずる領域において電子温度の低下が生じうるような場合には、解離反応よりも、熱力学的に安定な原料分子の再形成の方が優勢になる可能性がある。この場合には、原料分子の薄膜表面あるいは近傍での熱解離が成長反応の前駆体の形成をひきうけることになる。ジボランからのホウ素薄膜の形成の場合、ボラン分子(BH_3)の再結合が活性化エネルギーゼロの速い二分子反応であるため、このようなことが容易に生じうると考えられる。

ここでは以上の問題をプラズマ入力を外部パラメーターとして調べた。

4.3.1 実験

実験装置は図4.12のものである。圧力は200Pa、全ガス流量は200sccm、基板温度は890°C、成長時間は、ウイスキーの成長を避けるため試料によっ

て異なり、10分から45分であった。

ここでは、ガスの導入法が4-2節の実験とは異なっている。即ち、ヘリウムにより予め5%に希釈されたジボラン及びさらに希釈するためのヘリウムは共に図4.12に示された二本のパイプのうちの上側の方から直接基板に向けて導入された。この結果4-2節における方法よりも薄膜形成部での実際のボラン分圧が下がり、以下に示すように結晶性が增加している。

4.3.2 結果

図4.18に導入ジボラン量の関数としての成長速度を両対数プロットしてある。(a), (b), (c), (d), (e), (f)ではそれぞれプラズマ入力(400, 600, 800, 1000, 1200, 1600W)であった。またx線回折で調べた薄膜の構造を図中に示す。即ち、四角は配向していない菱面体晶ホウ素を、三角は、菱面体晶系で<110>に配向した薄膜を、丸はアモルファス性の薄膜を示す。また、直線は最小自乗フィッティングの結果を示す。両対数ではない通常のプロットの場合、(d), (e), (f)ではフィッティングした線は原点を通った。一方、(a), (b), (c)では、通常のプロットの場合、原点から滑らかな曲線を引くことができた。

図4.18における勾配から求めた見かけの反応次数を図4.19に示す。ここでフィッティング直線は低入力側と高入力側で、別に引いてある。この図より、約900Wにおいて、反応次数の遷移が生じていることがわかる。即ち低入力側のそれは0.4, 0.5, 0.6であるのに対し、高入力側では、1.0で一定している。後ほど見るように、低入力側のそれは0.5で一定していると考えてよい。

なお、SEMによる観察の結果、図4.19に対応し

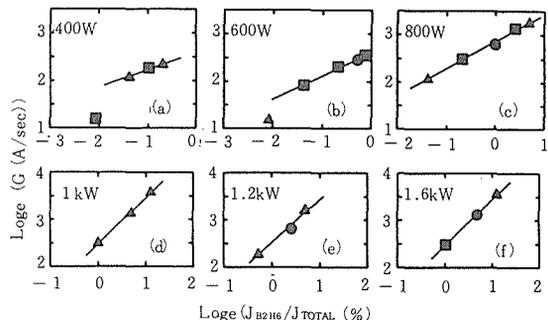


図4.18 導入ジボラン量の関数としての成長速度の両対数プロット

てモルフォロジーに顕著な違いが見られた。図4.20に低入力側 (0.4~0.8kW) の結果を、図4.21に高入力側 (1.0~1.6kW) の結果を示す。

4.3.3 考 察

プラズマ入力の増加に伴って900w付近において観察された、モルフォロジーの遷移を伴う反応次数の1/2から1への遷移を理解するために、ここでジボランの解離に関連した簡単な速度論的モデルをたて、考察の助けとしたい。

4-2節での結果は、本節の結果とは異なり、

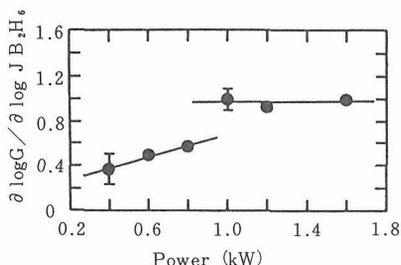


図4.19 プラズマ入力の変数としての成長反応の見かけの反応次数

測定された成長反応の次数は1のみであった。即ち、そこではホウ素原子は、表面のサイトと、プラズマ中での電子衝撃解離によって発生し表面へ供給されるBH_n (n=1,2, or 3) との反応の結果、薄膜に取り込まれると考えられた。一方、本節の前節との大きな違いのひとつは、ガスの導入法の違いにより、プラズマの導入ガスによる冷却効果が大きくなり、電子温度も低下したことが期待できる点である。電子温度の低下はさらに電子密度の低下も伴うため、本節では、前節よりもボラン分子の再結合が生じ易いと考えられる。以下に示すように、この場合、薄膜表面近傍での熱解離が支配的となり、成長反応の見かけの次数は1/2になることが速度論的考察より導かれる。

初めに電子衝撃解離よりもボラン分子の再結合の方が優勢である低入力域の場合を考察する。この場合、以下の反応が重要であると考えられる。

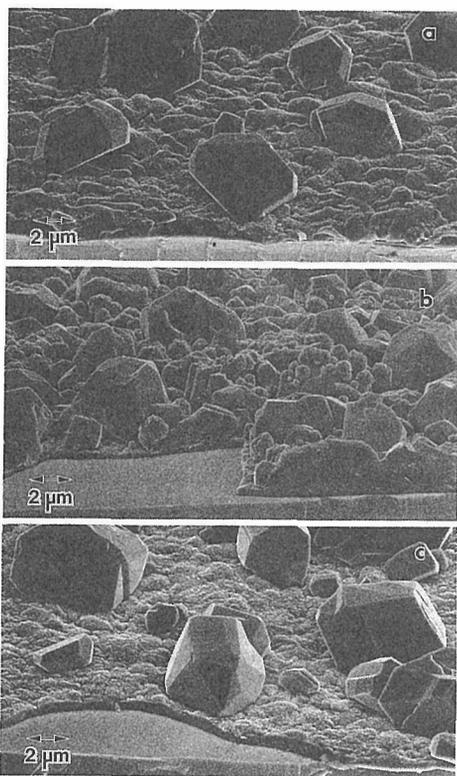
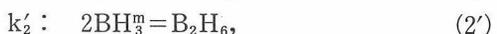


図4.20 低入力域で得られた薄膜のSEM像。(a)400W, (b)600W, (c)800W

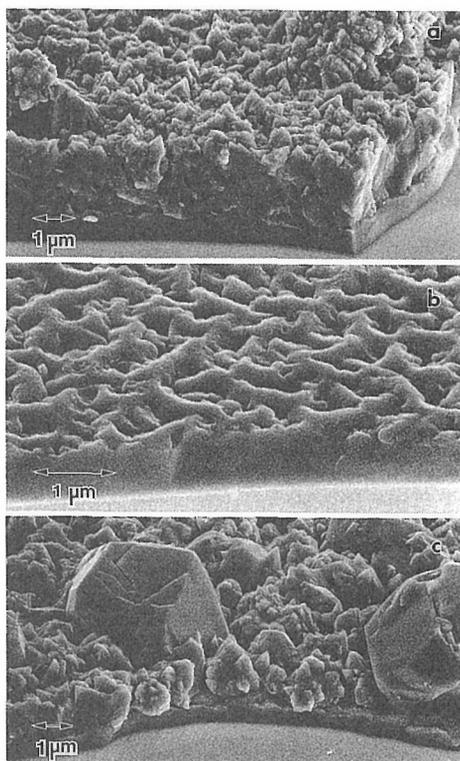
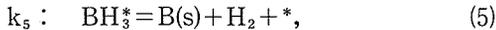
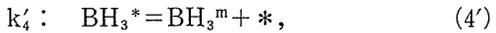
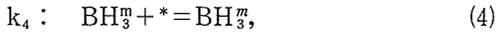


図4.21 高入力域で得られた薄膜のSEM像。(a) 1 kW, (b)1.2kW, (c)1.6kW



ここで*は表面の吸着サイトを、 BH_3^* はサイトに吸着した BH_3 を、 B(s) は薄膜構造中にとり込まれたホウ素原子を示す。、 m はその分子が表面を拡散していることを示し、肩に記号を持たないものは、ガス中の分子を示す。

このモデルは、シボランの熱分解が主にボラン分子(BH_3)を生ずる $\Delta E = 26 \text{ kcal/mol}$ の反応であることにもとづく。これは、分子線領域での熱分解の実験により、 400°C 以上で良く進行することが知られている。簡単のために、 BH_3 における比較的強い結合(105.8 kcal/mol)を考慮し、ボラン分子の更なる熱分解による BH_n ($n = 1, 2$)の発生は無視した。またここではジボランの熱分解及び再結合が表面で生じると仮定しているが、それらが気相中で生じると仮定しても以下と同様の結果が得られることは容易にわかる。

表面からの脱離を伴う表面での再結合 [反応(2')]は、剰余エネルギーを表面に与えることにより生ずると仮定した。薄膜の成長は主に中性の分子により進行すると仮定した。これら及びその他の暗黙の前提の正当性に関する議論は原論文を参照されたい。

定常状態におけるジボランの分圧は、 J/V が、 $K_2[\text{BH}_3]^2$ よりもはるかに大きいことを考慮すると、

$$[\text{B}_2\text{H}_6] = (J/V)/(k_1 + 1/t), \quad (6)$$

ここで t はジボランの薄膜育成領域における滞在時間、 J は体積 V の育成領域に流れ込むジボランの流量である。

表面拡散種に定常状態を仮定し、相対的に小さな以下の項を無視すると、

$$\{k_3 + k_4[*] - k_4k_4'[*]/(k_4 + k_5)\}[\text{BH}_3^m],$$

次式が得られる。

$$[\text{BH}_3^m] = [(k_1/k_2)(J/V)/(k_1 + 1/t)]^{1/2}, \quad (7)$$

ここで $[\text{BH}_3^m]$ 等は分子種、サイト等の表面での密度である。更に、 $[\text{BH}_3^*]$ に定常状態を仮定すると、

$$k_4[*][\text{BH}_3^m] = (k_4 + k_5)[\text{BH}_3^*]. \quad (8)$$

成長反応(5)が律速段階の場合、薄膜の成長速度 G は、

$$G = (d/dt) [\text{B(s)}] = k_5[\text{BH}_3^*]. \quad (9)$$

従って、式(6)~(9)より、

$$G = k_4k_5[*][(k_1/k_2)(J/V)/(k_1 + 1/t)]^{1/2}/(k_4 + k_5). \quad (10)$$

ここで G は熱分解が支配的な場合の成長速度を示し、反応次数 $1/2$ を与える。これはプラズマ入力 900 W 以下の結果に一致している。

次に、ジボランの電子衝撃解離がボラン分子の再結合よりも優勢な場合を考察しよう。この場合、更に以下の反応を考慮する。



定常状態において、相対的に無視しうる項を無視すると、

$$[\text{B}_2\text{H}_6] = (J/V)/(k_6[e^-] + k_1 + 1/t), \quad (12)$$

$$[\text{BH}_3] = 2(k_6/k_3')[e^-][\text{B}_2\text{H}_6], \quad (13)$$

$$[\text{BH}_3^m] = 2k_1[\text{B}_2\text{H}_6]/[k_3 + k_4[*]], \quad (14)$$

$$[\text{BH}_3^*] = k_4[*][\text{BH}_3^m]/(k_4 + k_5). \quad (15)$$

式(12)~(15)より、

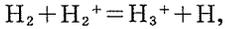
$$G_e = 2(J/V)/\{(1 + k_4'/k_5)[1 + k_3/(k_4[*])] \times [1 + (1/t + k_6[*])/k_1]\}. \quad (16)$$

ここで G_e は電子衝撃解離が支配的な場合の成長速度を示し、成長反応の次数として 1 を与える。これはプラズマ入力 900 W 以上の結果と一致している。

ジボランの熱分解の研究において、基板温度 300°C 程での 1% 以下の水素を含有するホウ素の成長の活性化エネルギーは約 10 kcal/mol と報告されている。一方、次節に示すように、我々の実験での ΔE は $0.6, 0.8$, 及び 1.0 kW においてそれぞれ $7.5, 2.0$, 及び 4.2 kcal/mol であった。次節に示すように、成長の見かけの ΔE は表面での複数の素過程の ΔE を反映しており、その解析は単純ではない。しかし、少なくとも、 0.6 kW において測定された 7.5 kcal/mol の値は、熱分解が支配的な領域のものとして、報告されている熱分解での値 10 kcal/mol に良く一致している。

式(16)に表現された G_e はジボランの電子衝撃解離から熱分解解離への遷移が生ずるような電子温度の低い臨界的な条件に適合している。従って、式(16)は 1 kW では有効であると考えられる。一方、更に高いプラズマ入力においては、イオンの役割が大きくなると考えられ、以下の速いイオン分子反応による原子状水素の発生が無視しえなくなる

可能性がある。



ここで水素分子は反応(5)及び他のボランの分解反応の結果生じ、水素分子イオンは電子衝撃イオン化により生ずる。かくして、高入力側での原子状水素の発生が無視しえない場合、前節(4-2節)で導いたGが適用できる。そこでは反応次数は1であり、本節の結果と一致している。

図4.18(a)及び(b)において最小自乗フィッティングから除外したデータは以下のように解釈できる。0.4~0.6kWにおいて、導入ボラン量の増加に伴って、それらと電子との非弾性衝突が増え、電子温度が低下する。しかし $J_{B,H_2}/J_T$ の最小値においては、未だ熱分解が支配的になる程まで電子温度の低下が進行していないため、反応次数が1/2よりも大きく、1に近いと考えられる。

最後に、プラズマ入力の変数としてのモルフォロジーの遷移と反応次数の遷移との関係について考察しておきたい。多結晶性薄膜の結晶粒径(d)は核生成頻度(R_n)と表面拡散種の拡散長により決定される。即ち、 R_n が高いほどdは小さくなる。 R_n はボランの「過飽和度」が大きいほど大きくなるが、この過飽和度は電子衝撃解離が支配的な場合の方が熱分解が支配的な場合よりも大きいと考えてよい(これはrfプラズマにおいて、電子衝撃による反応の頻度が、中性種・イオン等の反応に比べてけた違いに高いことによる)。これは、SEMによるモルフォロジーの観察結果及び速度論的考察の結果と一致している。即ち、電子衝撃解離が支配的なため過飽和度が高い高入力側においては小さいdが観察されたのに対し、熱分解が支配的なため過飽和度の低い低入力側では大きいdが観察されたことになる。

4.3.4 結 論

$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{He}$ 雰囲気によるホウ素薄膜のプラズマCVDにおける成長反応の見かけの反応次数を、プラズマ入力0.4~1.6kWにおいて測定した。ここに基板温度は890°C、圧力200Pa、全ガス流量は200sccmであった。成長の見かけの反応次数は、ボラン分圧の関数として成長速度を測定することにより求めた。

プラズマ入力の0.4から1.6kWまでの増加に伴って、約0.9kWにおいて反応次数が1/2から1へ遷移することが見いだされた。一方、これに対応して、

モルフォロジーにおいても、晶癖の発達した数ミクロンの結晶粒の支配的なものから、より小さい粒径の凝集したものへと、約0.9kWにおいて遷移していることが見いだされた。

律速段階が成長反応であり、その前駆体として BH_3 のみを仮定した、ジボランの解離を考慮した簡単な成長モデルをたてた。それによれば、低入力側で測定された反応次数1/2は熱分解が支配的な成長機構に相当し、高入力側で観察された反応次数1は電子衝撃解離が支配的な場合に相当することがわかった。

上記モデルは、低入力側でのボランの低い過飽和度を導き、観察されたモルフォロジーの遷移を説明することができた。

4.4 成長の見かけの活性化エネルギーの基板温度の関数としての遷移

$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{He}$ からのホウ素の減圧プラズマCVDにおいて、基板温度(T_s)の関数としての成長の見かけの活性化エネルギー(ΔE)と薄膜の構造を、プラズマ入力0.4kWから1.4kWの範囲において調べた。その結果、基板温度の上昇につれて、 ΔE が負の値(-2.0~-0.8kcal/mol)から正の値(4.2~20kcal/mol)に遷移することが見いだされた。簡単な成長モデルによって、この ΔE の遷移は、成長を律速する表面反応が表面拡散から成長反応への遷移を起こすために生ずるとされる。この仮説はモルフォロジーの温度変化によっても支持された。

4.4.1 実 験

実験条件は、4.3節と同様である。プラズマ入力0.4kWから1.4kWに対して、薄膜成長速度(G)を基板温度903Kから1,163Kの範囲で測定した。これまでの実験において、 T_s の範囲は、850K以上に限定している。これは、薄膜の成長機構の論議において、水素の混入を考慮しないで済むためである： T_s 850K以上ではその構造にかかわらず金属光沢を持つ硬質の薄膜が得られるのに対し、750K以下では、透明な水素化アモルファスホウ素薄膜が得られ、水素の混入が無視しえない事が赤外分光分析により見いだされている。薄膜の構造及びモルフォロジーはX線回折及びSEMにより調べた。

4.4.2 結 果

図4.22及び図4.23に、得られた結果を示す。図において、四角は結晶性の悪い多結晶性薄膜を示し、三角形は、菱面体晶系における $\langle 110 \rangle$ に配向した薄膜を示し、円はアモルファス薄膜を示す。

実験誤差を考慮しても、ここで ΔE の遷移が生じていると結論できる：最小自乗法によるフィッティングにおいてもっとも成績のよいものと悪いものを挙げれば、800Wにおける ΔE_1 (高温側での ΔE) と ΔE_2 (低温側での ΔE) の標準誤差は、それぞれ0.041と0.0089であるのに対し、一本の直線でフィッティングした場合のそれは、0.20である；1kWにおける三者の値は、0.03と0.01、及び0.06である。

ΔE の遷移が生ずる温度、 T_c を図4.22及び4.23の結果から求め、図4.24に示す。また ΔE_1 と ΔE_2 を図4.25及び4.26にそれぞれ示す。

図4.27, 4.28, 4.29に基板温度の低下に伴うモルフォロジーの変化を示す。これらは図4.22(c)の800Wにおいて作成された試料のものである。ここで基板温度は以下のとおりである：図4.27(a)

1163K, 図4.27(b)1123K, 図4.27(c)1103K, 図4.28(a)1073K, 図4.28(b)1043K, 図4.29(a)1003K, 図4.29(b)963K。この結果は T_c によって以下のようにまとめられる。 T_c よりも高い T_s 領域では、結晶性薄膜が成長する傾向があり、 T_c 近傍の T_s 領域ではさざなみ状のパターンをもちその断面にテクスチャを示さないアモルファス薄膜が成長する。さらに T_c 以下の T_s 領域では微細な粒の凝集したアモルファス薄膜が成長する。1.4kWを除き、他のプラズマ入力においても類似した傾向のモルフォロジーの変化が認められた。

4.4.3 速度論的モデル

実験結果の考察に資する意味で、ここでラジカル表面での振る舞いに関する簡単な成長モデルをたてておく。ここで前提とされる幾つかの暗黙の前提については、原論文に譲る。

図4.30に、仮定した素過程を示す。ここで X は堆積すべき物質原子、 Y は水素、ハロゲン等、 $n = 1, 2$ または3である。また XY_n^m は表面拡散している XY_n を XY_n^m はサイトに吸着した XY_n を $X(s)$ は薄膜の構造にとり込まれた X 原子を示す。それ

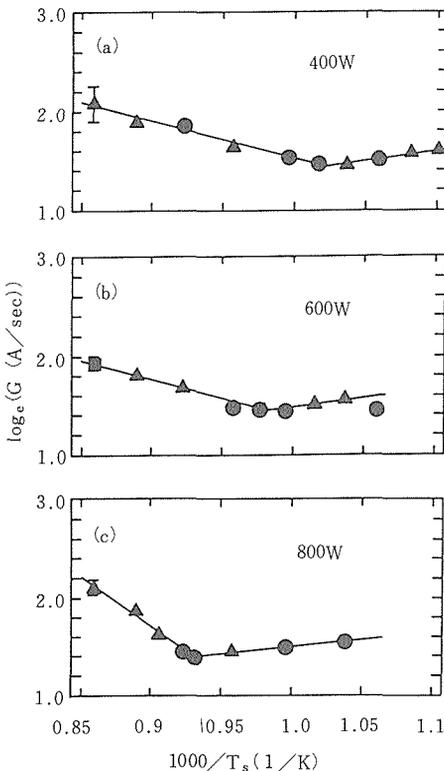


図4.22 成長速度のアレニウスプロット

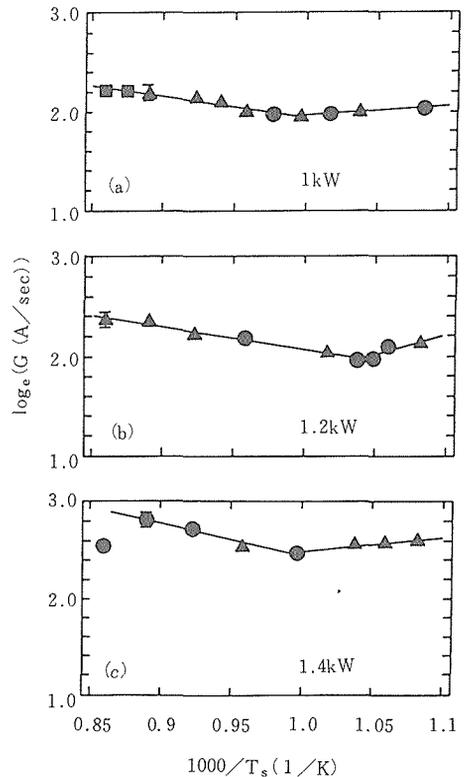


図4.23 成長速度のアレニウスプロット

それぞれの過程を反応として扱えば、それらの反応定数は、以下のとおりである。

$$k_m: XY_n = XY_n^m, \quad (1)$$

$$k_{-m}: XY_n^m = XY_n, \quad (2)$$

$$k_{im}: XY_n^m + * = XY_n^{im}, \quad (3)$$

$$k_{-im}: XY_n^{im} = XY_n^m + *, \quad (4)$$

$$k_r: XY_n^{im} = X(s) + Y_2 + *, \quad (5)$$

ここで*は吸着サイトを示す。

厳密に言えば、反応(5)は XY_2 にのみ当てはまるが、ここでの議論では問題にならない。

反応種Aの表面又は体積濃度を $[A]$ で示すと、定常状態において、

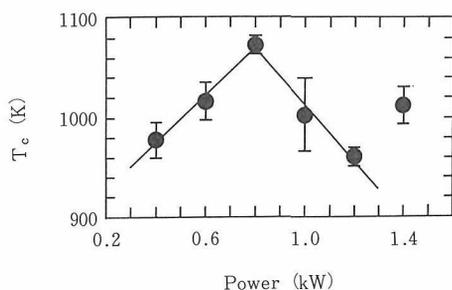


図4.24 プラズマ入力関数としての T_c (ΔE の遷移温度)

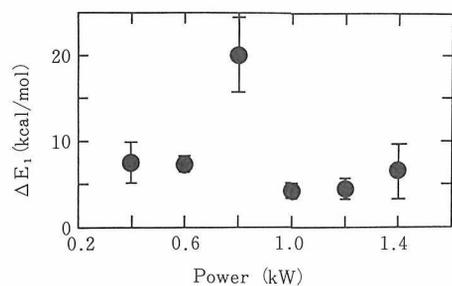


図4.25 プラズマ入力関数としての ΔE_1 (高温域での ΔE)

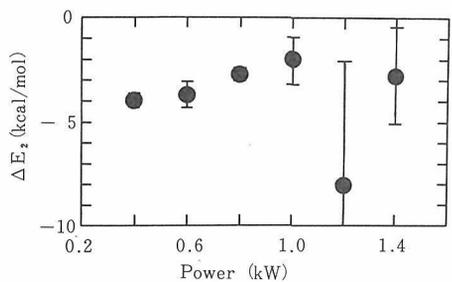
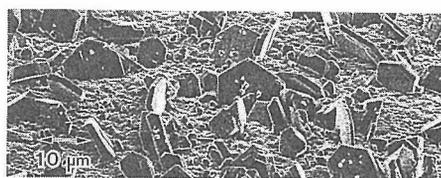
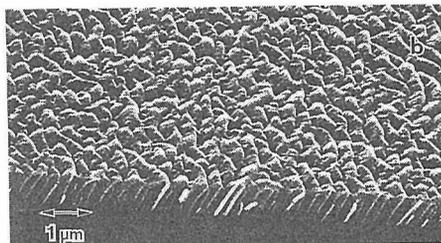


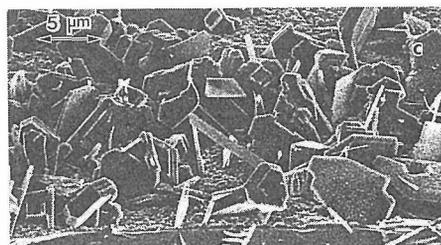
図4.26 プラズマ入力関数としての ΔE_2 (低温域での ΔE)



(a)1,163K,

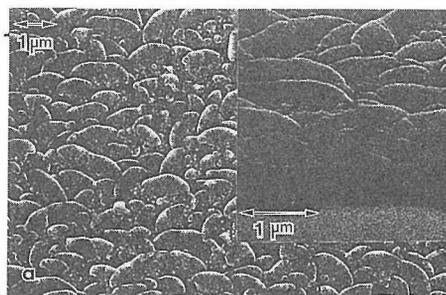


(b)1,123K,

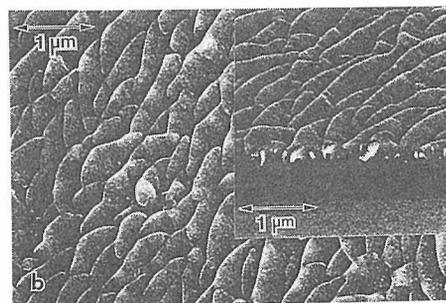


(c)1,103K

図4.27 薄膜のSEM像



(a)1,073K,



(b)1,043K

図4.28 薄膜のSEM像

$$[XY_n^m] = K_m (1 + k_r/k_{-im}) [XY_n] \cdot 1 / \{ K_{im} (K_r/k_{-m}) [*] + (K_r/k_{-im}) + 1 \}, \quad (6)$$

反応定数を絶対反応速度論等を用いて推定すると、以下の式が成り立つ。

$$K_{im} (K_r/k_{-m}) [*] \ll (K_r/k_{-im}) + 1. \quad (7)$$

従って、式(6)は簡単になり、

$$[XY_n^m] = K_m [XY_n]. \quad (8)$$

一方、

$$[XY_n^{im}] = \{ K_{im} / (1 + (k_r/k_{-im})) \} [*] [XY_n^m]. \quad (9)$$

(8)に(9)を代入し、

$$[XY_n^{im}] = \{ K_{im} K_m / (1 + (k_r/k_{-im})) \} [*] [XY_n]. \quad (10)$$

成長速度が表面拡散 (式(3)) によって律速される場合、

$$G_m = k_{im} [*] [XY_n^m], \quad (11)$$

ここで G_m は表面拡散律速の場合の成長速度を示す。

一方、成長反応 (式(5)) が律速する場合、

$$G_r = k_r [XY_n^{im}], \quad (12)$$

ここで G_r は成長反応が律速段階の場合の成長速度を示す。

ここで入射した XY_n が即時に跳ね返される場

合を考慮して係数 ϕ を導入すると、式(11)と(8)より、

$$G_m = \alpha [*] [XY_n], \quad (13)$$

$$\alpha = \phi k_{im} K_m, \quad (14)$$

$$0 < \phi < 1. \quad (15)$$

同様に、式(9)を(12)に代入し、

$$G_r = \alpha \beta [*] [XY_n], \quad (16)$$

ここで

$$\beta = (K_r/k_{-im}) / \{ 1 + (K_r/k_{-im}) \}. \quad (17)$$

式(13)から(17)に基づいて、成長速度を議論するために、反応(1)から(5)に対するポテンシャルエネルギー曲線を図4.31と図4.32のように仮定できる。これにより、おのおのの反応に対する ΔE が定義される。

これにより、 α と β があらわに表現でき、

$$\alpha = \phi A(T) \exp(-\Delta E_\alpha / (kT)), \quad (18)$$

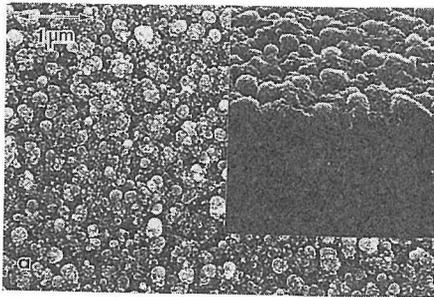
$$\Delta E_\alpha = \Delta E_{im} - \Delta E_{-m}, \quad (19)$$

$$\beta = B(T) \exp(-\Delta E_\beta / (kT)) / \{ 1 + B(T) \exp(-\Delta E_\beta / (kT)) \}, \quad (20)$$

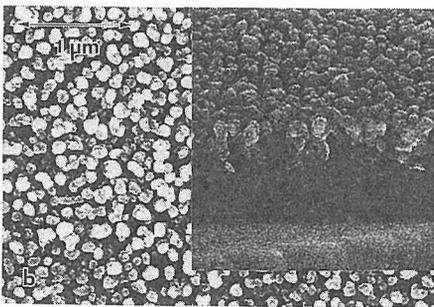
$$\Delta E_\beta = \Delta E_r - \Delta E_{-im}, \quad (21)$$

ここでpreexponential factor, $A(T)$ と $B(T)$ は温度の関数である。さらに、

$$\alpha \beta = \phi A(T) B(T) \exp(-\Delta E_{\alpha\beta} / (kT)) / \{ 1 + B(T) \exp(-\Delta E_\beta / (kT)) \}, \quad (22)$$



(a)1,003K,



(b)963K

図4.29 薄膜のSEM像

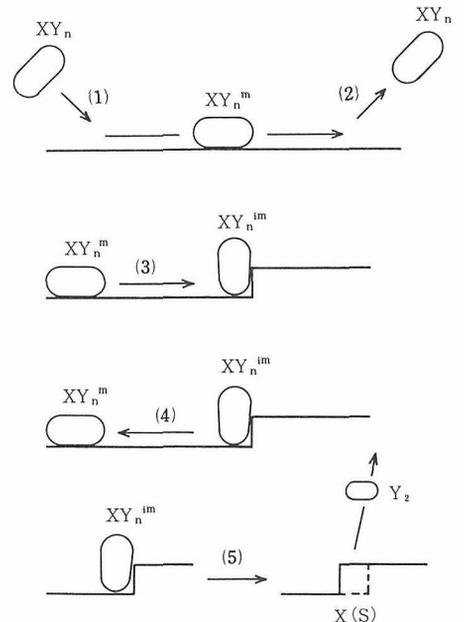


図4.30 成長モデル模式図

$$\Delta E_{\alpha\beta} = \Delta E_{\alpha} + \Delta E_{\beta 0} \quad (23)$$

これはつまり、

$$\Delta E_{\alpha\beta} = \Delta E_{im} \times \Delta E_r - \Delta E_{-m} - \Delta E_{-im0} \quad (24)$$

4.4.4 考 察

図4.32からわかるように、項 $(\Delta E_{-im} + \Delta E_{-m} - \Delta E_{im})$ は吸着エネルギーに相当するので、式(24)は、

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{reaction-limited growth}) &= \Delta E(\text{growth reaction}) \\ &\quad - \Delta H(\text{chemisorption}) \end{aligned} \quad (25)$$

一方、式(19)において、 ΔE_{im} は吸着の ΔE であり、 ΔE_{-m} は表面拡散種の表面からの脱着の ΔE である。先の節で述べたように、表面拡散をしている BH_n と表面の間には弱い相互作用があり、 $\Delta E(\text{desorption})$ はこれに相当する。

したがって、

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{migration-limited growth}) &= \Delta E(\text{chemisorption}) \\ &\quad - \Delta E(\text{desorption}) \end{aligned} \quad (26)$$

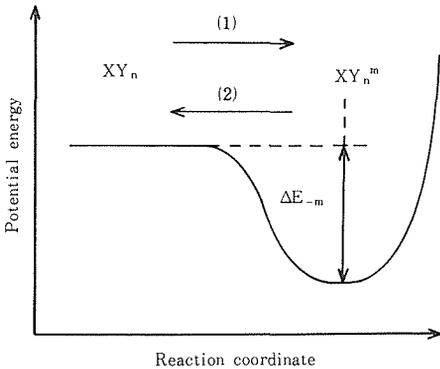


図4.31 反応(1), (2)に対するポテンシャルエネルギー曲線

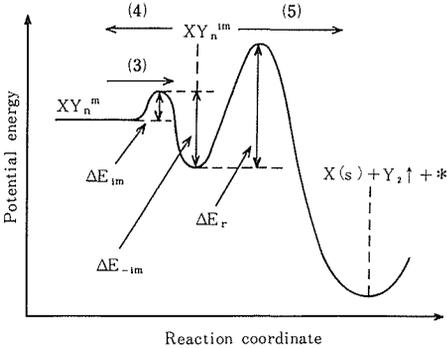


図4.32 反応(3), (4), (5)に対するポテンシャルエネルギー曲線

式(25), (26)によると、これまでに測定された異常に低い値の ΔE は、前駆体の吸着エネルギーか表面拡散種と表面の相互作用によってもたらされたものといえる。更に、これらの式において、前項が後項より小さい場合には負の ΔE が現れることがわかり、ここで測定された結果が説明できる。

T_s の ΔE に対する影響の仕方には、二通り考えられる：(1)吸着層の組成変化を通じて、(2)律速段階の表面拡散から成長反応への遷移を通じて。

吸着層の組成変化は古典的なLangmuirの等温吸着式に従うとして、この変化は、式(26)における拡散種と表面の相互作用 ($\Delta E(\text{desorption})$) を変化させる。

一方、実験結果及び我々のモデルは、以下に示すように、「律速段階遷移説」を支持する。特にモルフォロジーの T_s の関数としての変化は、 T_s の低下につれて、表面拡散が阻害される様子を如実に示している (詳しくは原論文参照)。

我々のモデルによれば、式(26)より、拡散律速の場合、 ΔE はかなり小さいか、負の値をとる； $\Delta E(\text{chemisorption})$ は吸着に際しての変形に要するエネルギーであり、これはサイトと吸着種の状態に応じて、非常に低いか、ゼロであると考えられる。一方、 $\Delta E(\text{desorption})$ は BH_n と表面との相互作用で、数十kcal/molに達しうる。従って、 -2 から -8 kcal/molの図4.26の ΔE_2 (T_c より低温側の ΔE)は「律速段階遷移説」に一致する。さらに図4.25の8から20kcal/molに達する ΔE_1 (高温側の ΔE)も同様に「律速段階遷移説」に一致する；式(25)によれば、これは、 $\Delta E(\text{growth reaction})$ が $\Delta H(\text{chemisorption})$ よりも8から20kcal/mol大きいことを示し、これは極めて理にかなった結果といえる。

4.4.5 ま と め

$B_2H_6 + He$ からのホウ素薄膜のrf-PECVDにおいて、成長の見かけの活性化エネルギー ΔE をプラズマ入力0.4kWから1.4kWの範囲において、測定した。ここで圧力は200Pa、流量は、200sccm、ジボラン濃度0.25vol%または0.5vol%、基板温度 T_s は903Kから1163Kであった。

その結果、 T_s の上昇につれて ΔE が負の値 (-2.0 から -8.0 kcal/mol) から正の値 (4.2 から 20 kcal/mol) に遷移することが見いだされた。速度論的モデルにより、この ΔE の遷移は、表面拡散

から成長反応への律速段階の遷移によって生ずることが結論された。モルフォロジーの変化の温度依存性もこの仮説を支持した。

5. 関 連 研 究

5.1 ZrC-Al₂O₃およびTiC-Al₂O₃複合セラミックスの常圧焼結¹⁻³⁾

5.1.1 はじめに

ZrC, TiC等の遷移金属炭化物は、高融点、高電気伝導性、高硬度などの優れた性質を有し、高温で安定な機能性材料として期待される。しかしながら、空気中での耐酸化性に劣る。この耐酸化性の向上を目指して、アルミナと複合化することを試みた。これは、金属の高温酸化における保護性酸化皮膜の考え方を応用したものである。炭化物の酸化を防ぐためには、この複合セラミックスは緻密なものが要求される。また、複雑形状の焼結体をつくるためには常圧焼結が望まれる。

焼結を試みるとき、遷移金属炭化物の難焼結性が問題となる。ZrCとTiCでは、ZrCの方が焼結が難しい。緻密な焼結体を得るためには、常圧焼結では2500°C以上の高温を要し、ホットプレスでも2000°C以上の温度が必要である。アルミナとの複合セラミックスの焼結においても、ZrC, TiC両系とも従来はホットプレス法が用いられてきた。

本件究では、ZrC-Al₂O₃, TiC-Al₂O₃両複合セラミックスの焼結挙動を調べ、常圧で緻密な焼結体をつくることを目的とした。

5.1.2 実 験

原料として、H.C. Stark社のZrC standard (粒径, 3~10μm), TiC c.a.s. (平均粒径, 1.5μm), および信光社のAl₂O₃ (平均粒径, 0.2μm)を用いた。ZrC, TiCの体積%がそれぞれ, 25, 50, 75%になるように秤量し、エタノール中で24時間ボールミル混合した。乾燥後、一軸(25MPa)および等方加圧成形(200MPa)して、円板状の圧粉体(相対密度: 60~65%)を得た。

焼成には高周波誘導加熱炉を用いた。図5.1のように、SiCるつぼ中にいれた試料を黒鉛サセプターに入れ、1気圧のアルゴン中、1600~1850°Cで1時間加熱した。焼結性の比較のため、ホットプレスによる焼結(30MPa, 1500~1700°C, 1時間, アルゴン雰囲気)も行った。

5.1.3 焼結挙動

(a) ZrC-Al₂O₃複合セラミックス

① 焼成中のアルミナの蒸発の抑制

図5.2に、得られた焼結体の相対密度を示した。この図には、アルミナボールミルにより混合した試料の結果を示した。ホットプレスでは、1700°CでZrCが25および50体積%の組成でほぼ100%の

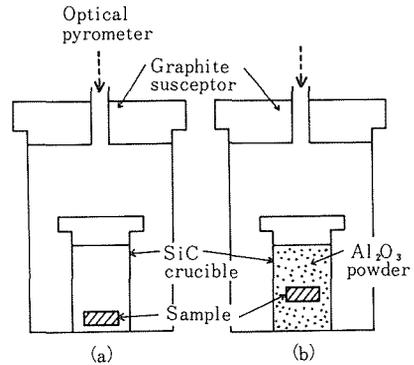


図5.1 常圧焼結における試料のセット。

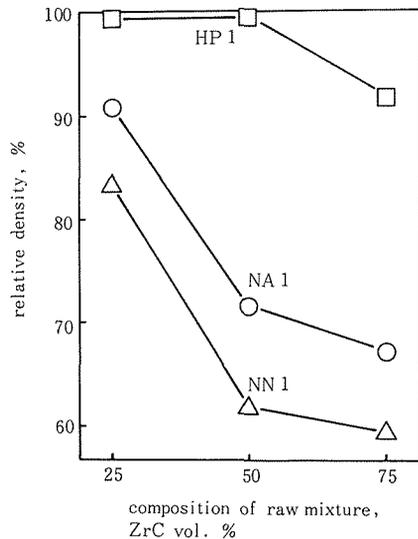


図5.2 ZrC-Al₂O₃複合セラミックス焼結体の相対密度(焼成温度, 1800°C)。HP(ホットプレス), NA(常圧焼結, アルミナ包埋), NN(常圧焼結, アルミナ包埋なし)。数字1は、アルミナボールミル混合を示す。

相対密度に達した。ZrC75体積%のものは、1900°Cの焼成を要した。

常圧焼結では、図5.1(a)のようにSiCるつぼに試料を裸のまま入れて焼成した試料(記号：NN)では、試料からの蒸発が多く、密度も上がらなかった。図5.3に示したのは、ZrC25体積%の組成の結果である。試料NN1(アルミナボール混合)では、相対密度は焼成温度の上昇とともに低下している。図5.3(c)に見られるように、焼成中の重量減少も16% (1700°C), 18% (1800°C) と大きい。焼結体のX線回折には、原料以外の生成物は認められず、アルミナのピーク強度の減少が見られた。化学分析の結果(図5.4)もやはり、試料NN-1800においてAlおよびO含量の低下を示している。

アルミナの蒸発を抑制するために、図5.1(b)に示

したように試料をアルミナ粉末に包埋して焼成を行った(記号：NA)。図5.2で、NA1試料の相対密度はNN1より上昇した。しかしながら、図5.3(c)に認められるように、この方法でも焼成中の重量減少が避けられない。したがって、NA1でも1800°Cの焼成では1700°Cより相対密度の低下が見られる(図5.3(a))。

アルミナボール混合した試料を焼成した焼結体の破断面を観察したところ、ZrCの粒成長は認められなかった。その粒径は、原料ZrCの粒径と比較して小さくなっており、原料の混合中に粉碎されていた。アルミナのみを圧粉体をSiCるつぼに入れて焼成しても、重量減少は少なかった。従って、アルミナの蒸発は共存するZrCによって促進されていることになる。そこで、アルミナと接触するZrCの表面積を減らせば、重量減少が少なくなる。試料の混合中にZrCの粉碎の程度を小さくするため、アルミナボールの代わりにナイロンボールを用いて混合した。

ナイロンボールで混合して得た試料の、焼成中の重量減少は1%以下になった(図5.3(c), NA2)。その結果、相対密度も上昇した。

ZrC粉への試料の包埋も試みたが、逆に相対密度は減少した(NZ1, NZ2)。

② ZrCへの酸素の溶解

図5.3(b)に示したように、焼結体中のZrCの格子定数は原料ZrCの値4.6974Å, ASTMデータ、

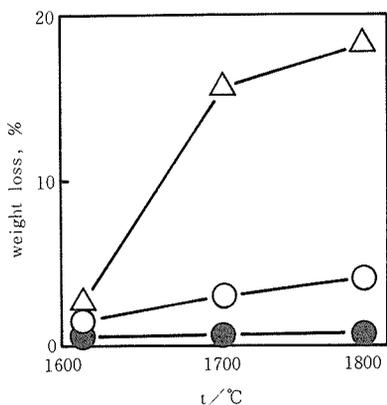
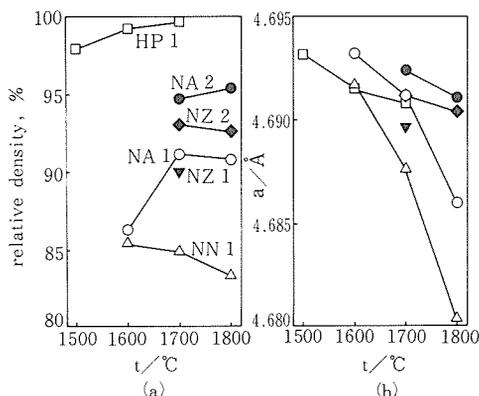


図5.3 ZrC 25体積%複合セラミックス焼結体の(a)相対密度, (b)ZrC(O)の格子定数, および(c)焼成中の重量減少。NZ (ZrC包埋), 他は図5.2と同じ。数字2は、ナイロンボールミル混合を示す。

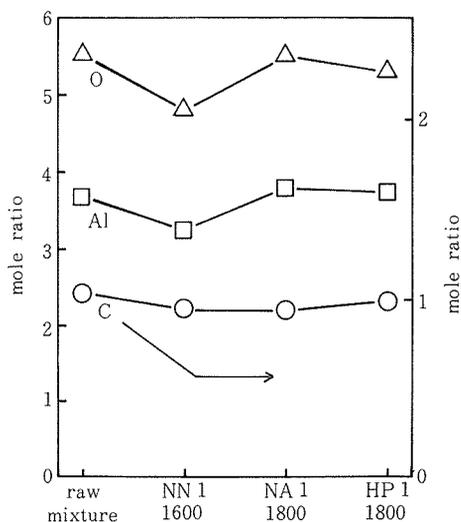


図5.4 ZrC 25体積%混合粉末およびその焼結体の化学分析結果。

4.6980 Åよりも小さくなった。また、焼成条件によって変化していることもわかる。

NaCl型構造を有するZrCは、炭素欠損型の大きな不定比性 (ZrC_x , $0.5 < x < 1$) を持つ⁴⁾。格子中の炭素はNaCl型構造を保ったまま、酸素で置換することもできる (ZrC_xO_y , $0 < x/y < 1$)^{5,6)}。格子定数も不定比性の変化、酸素置換量の変化とともに大きく変化する。不定比量 x が同じであれば、酸素溶解量 y の増加とともに格子定数は減少する⁵⁾。ZrCホスト格子に酸素が溶解したこの相は、ZrC(O)と表記できる。

化学分析の結果から計算した焼結体中のZrC(O)の組成は、 $ZrC_{0.81}O_{0.19}$ (NN1-1800), $ZrC_{0.89}O_{0.11}$ (NA1-1800), $ZrC_{0.94}O_{0.06}$ (HP1-1600)であった。酸素含有量 y は $HP < NA < NN$ の順になった。

図5.3(b)に示されたZrC(O)の格子定数は、酸素含有量 y と関係があり、小さな格子定数は酸素含有量が大きいことに相当する。図5.3(a), (b)を比較すると酸素含有量が大きいとき、焼結体の密度は低い。従って、ZrC(O)中の酸素はアルミナが蒸発しながら残していったものであるといえる。もちろんこの蒸発によって焼結は阻害される。

③ MgOの添加

焼結密度をさらに上げるために、MgO (岩谷産業MTK-30, 平均粒径 $0.2\mu\text{m}$)をアルミナの0.5重量%だけ添加した。これは、複合セラミックスのマトリックスをなしているアルミナ部分の焼結を

進行させるためである。図5.5に、ZrC25体積%の試料に対するMgOの添加効果を示す。MgOの添加により焼結体の相対密度は上昇し、1850°Cの焼成では98~99%の相対密度が得られた。図5.6に最も焼結密度の高くなった複合セラミックス断面のSEM写真を示す。

図5.5(b)からわかるように、MgO添加試料でもZrCの格子定数は変化する。ただし、MgO添加の有無で格子定数の違いは見られない。焼成中の重量減少も同じように1%以下であった。MgOの添加と、前節で述べたアルミナの蒸発抑制との関係は認められない。

また、複合セラミックス中のアルミナの粒径にも、MgOの添加の有無で変化は見られなかった。図5.7に示したのは、MgO無添加で焼結密度の上がらなかった試料の破断面のSEM写真である。図中、矢印で示したポアーはZrCとアルミナの境界に残っていることがわかる。図5.6のMgO添加の焼結体でも、わずかに残ったポアーは同じようにZrCとアルミナの境界に存在している。

MgOの添加効果について、ここでは表面および界面エネルギーによってポアーサイズの減少を検討する。ZrCとアルミナの境界にポアーが存在する様子を図5.8に示した。図(a)で、ZrCと Al_2O_3 の表

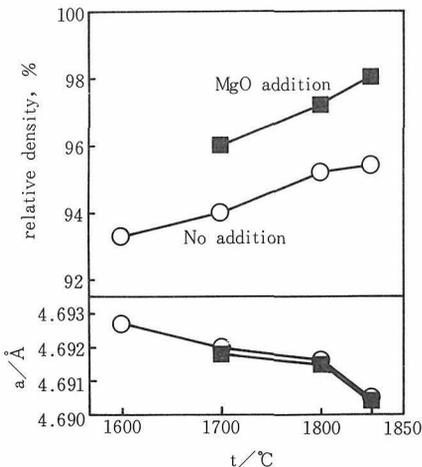


図5.5 ZrC 25体積%複合セラミックスのMgO添加効果。

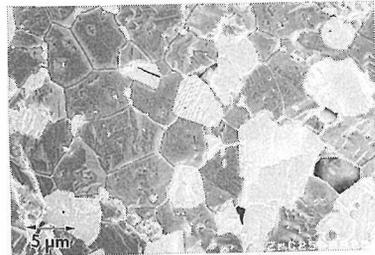


図5.6 MgO添加をしたZrC 25体積%複合セラミックス (NA2-1850°C) の熱エッチング面。

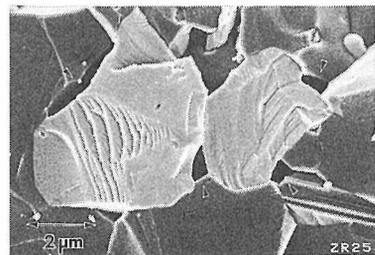


図5.7 MgO無添加のZrC 25体積%複合セラミックス (NA2-1700°C) の破断面。

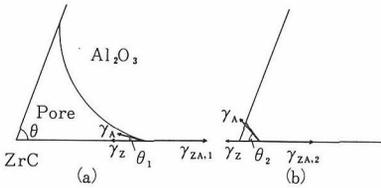


図5.8 ZrCとアルミナの境界にあるポアーの様子。

面エネルギー γ_z , γ_A は, 界面エネルギー $\gamma_{ZA,1}$ と次のような関係を持っている。

$$\gamma_{ZA,1} = \gamma_z + \gamma_A \cdot \cos \theta_1$$

ここで, θ_1 は水平面が, ZrCと Al_2O_3 の接点における接線となす角である。ポアーの大きさは γ_z , γ_A , γ_{ZA} に加えて, 二面角 θ によっても変化する。図(b)では, 界面エネルギーが表面エネルギーに対して小さくなっており, 同じ二面角に対してポアーの大きさは減少する。アルミナの焼結においても, 不純物添加効果の一つとして, ポアーの界面からの離脱(粒内ポアーの生成)を防ぐ要因に界面エネルギーと表面エネルギーの比の変化が示唆されている⁷⁾。

(b) TiC- Al_2O_3 複合セラミックス

図5.9(a), (b)に得られた焼結体の相対密度を示す。このTiC系複合セラミックスでもZrC系同様に図(a)のように, 試料をSiCのつぼ中に裸のまま入れて加熱したときには(記号NN), 焼成中の重量減少が大きく, 焼結体の密度は最高85%と上がらなかった。X線回析, 化学分析の結果より, 焼成中のアルミナ蒸発による焼結の障害が考えられたので, 蒸発を抑制するために, ZrC系同様, 図5.1(b)のように試料をアルミナ粉末に包埋して焼成した(記号NA)。その結果, 焼成中の重量減少は小さくなり(1%以下), 焼結体の密度も上昇した。さらに焼結密度を上げるため, アルミナの0.5重量%MgOを添加した(NAM)。添加効果は認められ, 図に見られるようにTiC25体積%の複合セラミックスでは, 相対密度が99%に達した。図5.10にその破断面のSEM写真を示す。

5.1.4 ZrC, TiCへの酸素の溶解の熱力学的検討

ZrC系の焼結挙動のところでも述べたような酸素の溶解は, TiC系でも見られた。TiCも, ZrC同様, NaCl型構造を持ち, 炭素欠損型の広い不定比性と炭素サイトへの酸素の溶解が報告されてい

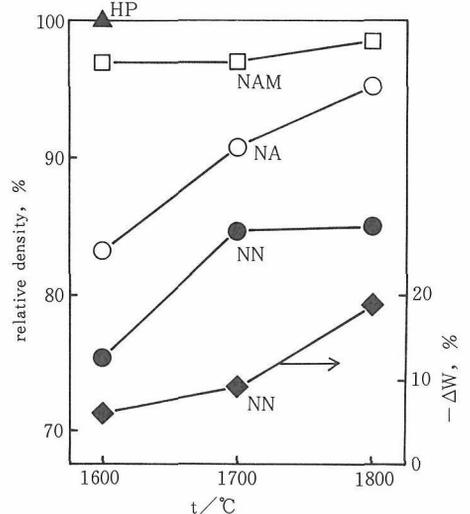
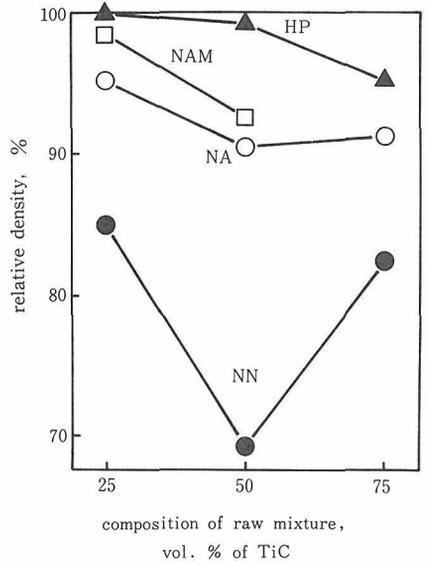


図5.9 TiC- Al_2O_3 複合セラミックスの焼結密度。(a)焼成温度1800°C, (b)TiC 25体積%。NAM(アルミナ包埋, MgO添加)(b)にはNNの重量減少も示した。

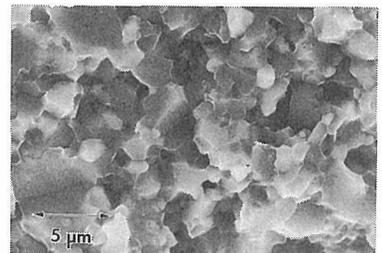


図5.10 MgO添加TiC 25体積%複合セラミックス(NAM-1800°C)の破断面。

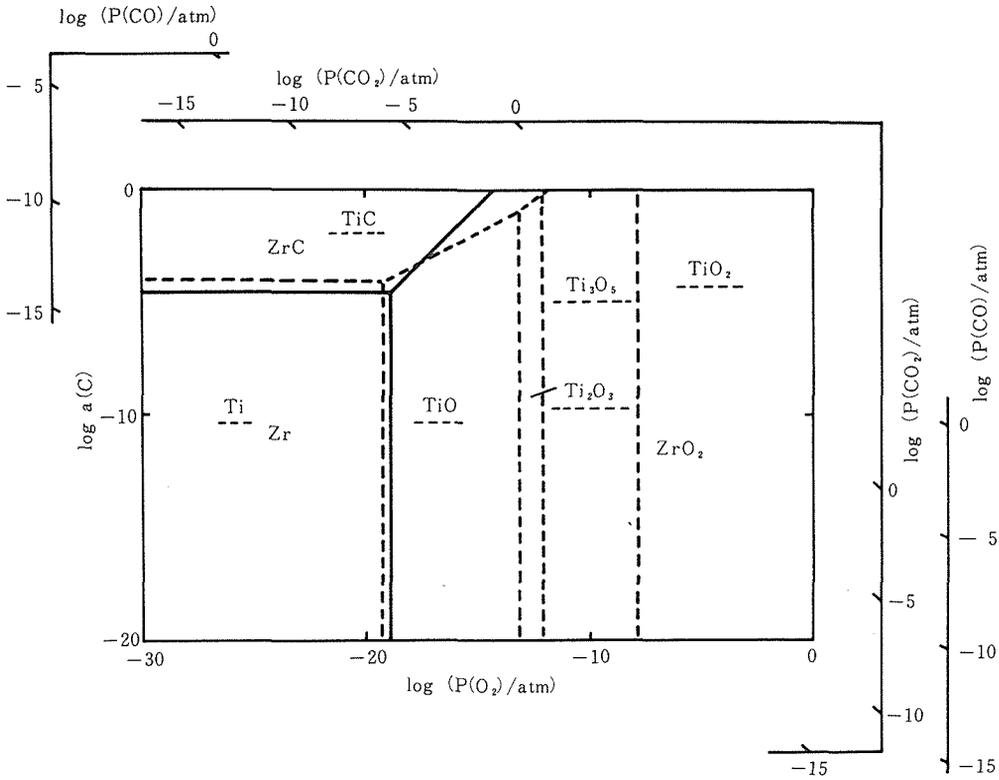


図5.11 2000KにおけるZr-C-O (実線) およびTi-C-O (点線) 両系の相関係。

表5.1 ZrC-Al₂O₃, TiC-Al₂O₃複合セラミックスの特性

	$\frac{\sigma_{RT}}{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}$	$\frac{H_V}{\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}}$	$\frac{\sigma_B}{\text{MPa}}$	$\frac{K_{IC}^{**}}{\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}}$
常圧焼結体*				
ZrC25体積% (MgO添加)	4.4	1870	396	3.9 ^{a)}
TiC25体積% (MgO添加)	5.5×10^2	2300		6.6 ^{a)}
ホットプレス焼結体				
ZrC20.4, 37.5体積% ⁹⁾		1700~1750	400~500	4.5~5.5 ^{b)}
TiC25.8体積% ¹⁰⁾		2600	635	6.16 ^{a)}
TiC ¹¹⁾ (Ni-Mo合金含有)				7.5 ^{c)}
(ZrC)	$\sim 1 \times 10^4$	2500~3000		
(TiC)	$\sim 1 \times 10^4$	1800~1900		
(Al ₂ O ₃)		~ 1800	300~400	3~5

* 本件究の結果。

** a) SENB法, b) IF法, c) CSF法。

る^{4,3)}。

TiC-Al₂O₃複合セラミックスの焼結では、TiCの原料粉としてZrCより粒径の小さなものを使用したにもかかわらず、アルミナの蒸発量は少なく、焼結体中でのTiC_xO_yの酸素含有量も小さかった (y < 0.05)。この粒径の小さな原料の使用は、後

で述べる複合セラミックスの特性に大きく影響した。

酸素の溶解に関する相違を検討するため、熱力学的検討を行う。図5.11に示したのは、P(O₂)-a(C)ダイアグラム中に書かれたZr-C-O, Ti-C-O両系の相関係を書き入れたものである。ここで、P(O₂),

a(C)は、それぞれ、酸素分圧、炭素の活量を示す。

酸素が溶解した相、ZrC(O), TiC(O)は、それぞれ、ZrC-ZrO₂, TiC-(TiO, TiO₂, Ti₃O₅)の相境界に存在する。これら相境界の位置を比較すると、TiC系の方がより高いP(O₂)側にある。現時点ではMC_xO_y (M: Zr, Ti) の幅は未知であるが、焼成中のP(O₂)およびa(C)に関する雰囲気はほぼ等しいので、TiC_xO_yにおける相境界が高酸素圧側にあることと、酸素溶解量yが小さいという実験結果は矛盾しない。

5.1.5 焼結体の特性

本件究で得られた高密度常圧焼結体の特性：室温導電率, σ_{RT} , ビッカース硬度, H_V , 曲げ強度, σ_B , 破壊靱性値, K_{IC} を表5.1に示した。

この表では、TiC25体積%常圧焼結体はホットプレス焼結体に匹敵する機械的特性を持っていることがわかる。この焼結体では、導電性TiCの細かな粒子が分散しているため、高い導電率も保持している。

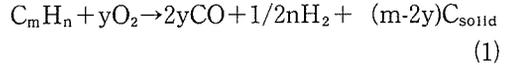
参考文献

- 1) T. Ishigaki, K. Sato, T. Sato, T. Sakai and Y. Moriyoshi, in "Proceedings of Sintering '87", edited by S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura and R. Watanabe, (Elsevier Appl. Sci., New York, London, Tokyo, 1988), p. 453.
- 2) T. Ishigaki, K. Sato, T. Sato, T. Sakai and Y. Moriyoshi, submitted for publication.
- 3) T. Ishigaki, K. Sato, Y. Moriyoshi, J. Mater. Sci. Lett., 8, 678 (1989).
- 4) E.K. Storms, in "The Refractory Carbides", (Academic Press, New York, London, 1964), p. 6, p. 18.
- 5) S.K. Sarkar, A.D. Miller and J.I. Mueller, J.Am. Ceram. Soc., 55, 628 (1972).
- 6) J. Henny and J.W.S. Jones, Tech. Rept. AERE-R4619, May 1964.
- 7) R.L. Coble, H. Song, R.J. Brook, C.A. Handwerker and J.M. Dynys, in "Advances in Ceramics, Vol. 10", edited by W.D. Kingery, (The American Ceramic Society, Columbus, 1984), p. 839.
- 8) Y.G. Zainulin, S.I. Alyamovsky and G.P. Sheveikin, J. Phys. Chem. Solids, 39, 29 (1978).
- 9) T. Zambetakis, J.L. Guille, B. Willer and M. Daire, J. Mate. Sci., 21, 1135 (1987).
- 10) R.P. Wahi and B. Ilschner, J. Mater. Sci., 15, 875 (1980).
- 11) Y.W. Mai, J.Am. Ceram. Soc., 59, 491 (1976).

5.2 燃焼炎によるダイヤモンドの合成

5.2.1 燃焼炎中でのカーボンの生成機構

炭化水素の燃焼炎におけるカーボンの生成について熱平衡の立場から考えてみると、炭化水素と酸素の反応は式(1)で表される¹⁾。



$m > 2y$ でカーボンが生成する。アセチレンの場合、 $m = n = 2$ であるから、カーボンが生成するのは $y < 1$ である。この条件はアセチレン炎の構造のところで述べた、 $C_2H_2/O_2 \geq 1$ において一酸化炭素と水素からなるフェザーが現れ、その中でダイヤモンドが合成されることと対応している。つまり、カーボンの生成で重要なパラメータである基板温度を制御することにより、カーボンが“すす”としてではなく“ダイヤモンド”として生成すると考えられる。

5.2.2 実験条件

主な実験条件を表5.2に示す。実験はすべて大気中で行った。アセチレンの流量を一定とし、酸素の流量を変化させた。また、基板の前処理効果による核形成密度の変化をみるために、ダイヤモンドペースト(粒径5~10 μ m)で研磨した場合と、研磨を行わない場合について調べた。基板温度については、燃焼炎の径が基板の大きさに比べて小さく、基板及び基板ホルダーの熱容量が小さいことから、図5.12に示すように半径方向に温度勾配が確認された。

成長した結晶は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、ダイヤモンドであることを確認するためにX線回折及びラマン散乱により評価を行った。

5.2.3 結果

5.2.3.1 ガス流量比依存性

$1 < C_2H_2/O_2 < 1.2$ では図5.13のように、表面が

表5.2 Experimental conditions

Source gases	C ₂ H ₂ , O ₂
C ₂ H ₂	2.45 (SLM)
O ₂	2.05~2.45 (SLM)
C ₂ H ₂ /O ₂	1.00~1.20
Substrate	M ₀ (10 ϕ , 0.5t)
Substrate temp. (Center)	1000~1200 (°C)

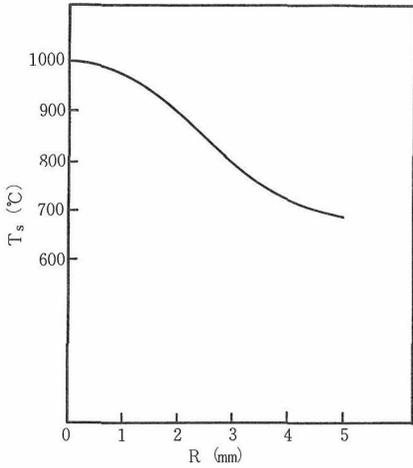


図5.12 基板表面の温度分布

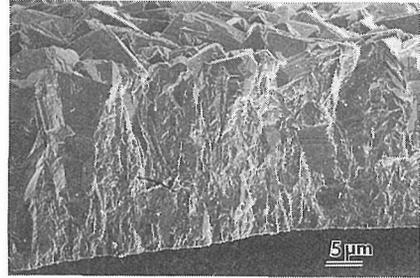


図5.13 $C_2H_2/O_2=1.1$ で堆積した多結晶膜

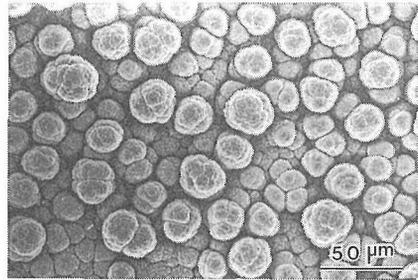


図5.14 $C_2H_2/O_2=1.2$ で堆積したボール状粒子

自形を持った多結晶膜となる。 $C_2H_2/O_2 \geq 1.2$ では図5.14のようにボール状粒子となり結晶の自形は現れなくなる。また、 $C_2H_2/O_2 \leq 1$ ではフェザーが現れずダイヤモンドの成長は確認できなかった。

5.2.3.2 基板の前処理効果

基板をダイヤモンドペーストで研磨した場合に

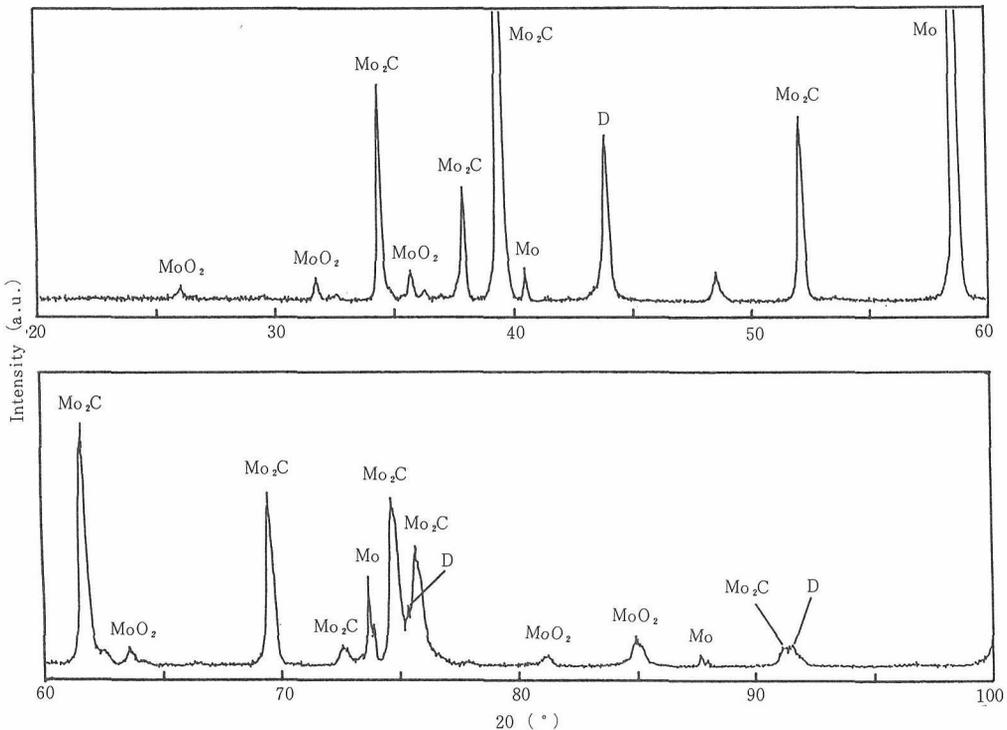


図5.15 Mo基板上に堆積した多結晶膜のX線回折図 (Dはダイヤモンドの回折線を示す。)

は核形成密度は高くなり、図5.13に示したような多結晶膜として成長する。一方、前処理を行わない場合には核形成密度が低くなり、図5.21に示すように粒子として成長する。核形成密度は約 1×10^6 個/cm² であった。

5.2.3.3 ダイヤモンドの評価

X線回折によりダイヤモンドの結晶性について、ラマン散乱により、気相合成ダイヤモンドに特徴的に見られる炭素の二重結合による欠陥や無定形炭素の存在についての評価を行った。

図5.15に、基板に成長したままの多結晶膜の代表的なX線回折図を示す。Mo、Mo₂C及びMoO₂の回折ピークとともに、ダイヤモンドの回折ピーク(D)が得られた。回折ピークから得られたd値とASTMカードの報告値との比較を表5.3に示す。両者の値はほぼ一致している。また、d値から求めた格子定数は $a = 3.5677 \text{ \AA}$ となり、報告値から求めた値 $a = 3.5667 \text{ \AA}$ にほぼ一致している。したがって、得られた結晶は立方晶ダイヤモンドであることが確認された。回折強度が報告値のものとは一致していないことから、膜は配向成長しているものと考えられる。また、図5.14のような自形を持たないボール状粒子からなる膜においても、グラファイトの(002)による回折線とともに線幅は広がるもののダイヤモンドの回折ピークが確認された。

図5.16に、図5.13, 5.14で示した膜とIIa型天然ダイヤモンドのラマンスペクトルの比較を示す。図5.13の多結晶膜においては1333cm⁻¹に鋭いダイヤモンドのピークが見られる²⁾。1550cm⁻¹付近の弱いブロードなピークは、結晶中に炭素の二重結合が存在していることを示している。また、図5.14のボール状粒子からなる膜では1360cm⁻¹と1585cm⁻¹にピークが見られるが、これは無定形炭素(非晶

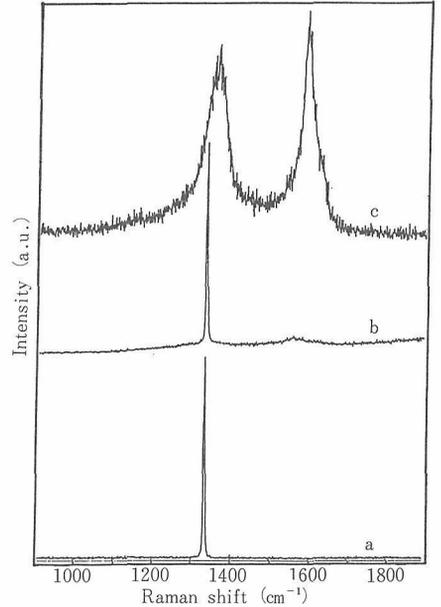


図5.16 図5.13, 5.14の膜とIIa型天然ダイヤモンドのラマンスペクトル (a: IIa型天然ダイヤモンド, b: 図5.13, c: 図5.14にそれぞれ対応する。)

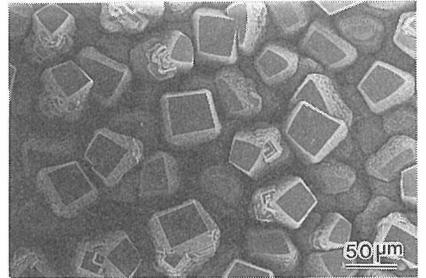


図5.17 (100)面が配向成長した多結晶膜

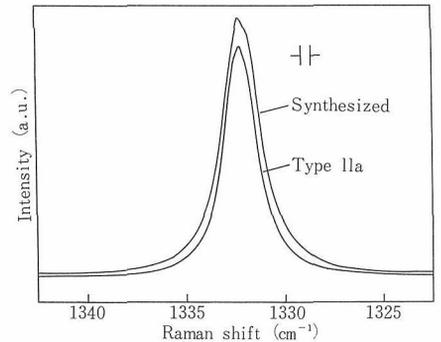


図5.18 図5.17の(100)面とIIa型天然ダイヤモンドのラマンスペクトル

表5.3 Observed interplanar spacings and reported values.

Observed		Reported (ASTM6-675)		
d(Å)	I _{ocs}	d(Å)	I/I ₁	hkl
2.06	100	2.06	100	111
1.260	40	1.261	25	220
1.078	12	1.0754	16	311
0.891	19	0.8916	8	400
—	—	0.8182	16	331

質に近いグラファイト) によるものである³⁾。

基板温度を通常の条件よりもやや高くした場合、図5.17に示すような比較的大きな(100)面が配向成長する。この(100)面のラマンスペクトルとII a型天然ダイヤモンドの(100)面のラマンスペク

トルを比較したものを図5.18に示す。両者のピークの半値幅はそれぞれ 2.4cm^{-1} 、 2.5cm^{-1} 、ピーク位置はそれぞれ 1332.2cm^{-1} 、 1332.1cm^{-1} であり、測定の分解能(0.5cm^{-1})の範囲で両者のスペクトルはほぼ同等である。したがって、燃焼炎中においても、天然ダイヤモンドに匹敵する欠陥の少ないダイヤモンドが合成可能であると言える。

5.2.3.4 ダイヤモンドのモルフォロジー

5.2.3.4.1. 結晶面の成長速度

基板の上に成長したダイヤモンドのモルフォロジーと基板温度との関係から結晶面の成長速度について考察する。燃焼炎中で合成した場合、図5.13に示したような比較的均質な膜として成長することもあるが、多くの場合、図5.19に示すように半径(r)方向にモルフォロジーの顕著な変化が見られる。中心付近では、結晶の自形は現れず面が荒れている。 $r = 1\text{mm}$ では、平滑な(100)面が現れる。 $r = 2\text{mm}$ においては、(100)面からなる多結晶面となっている。結晶面は比較的荒れており、二次核成長が起こり、双晶面が発達している。 $r = 3\text{mm}$ となると、(100)面に対して(111)面が優勢な多結晶面となっている。それぞれの部分に対応するラマンスペクトルを図5.20に示す。基板の中心から半径方向に 1333cm^{-1} のダイヤモンドのピークの強度は強くなり、炭素の二重結合による 1550

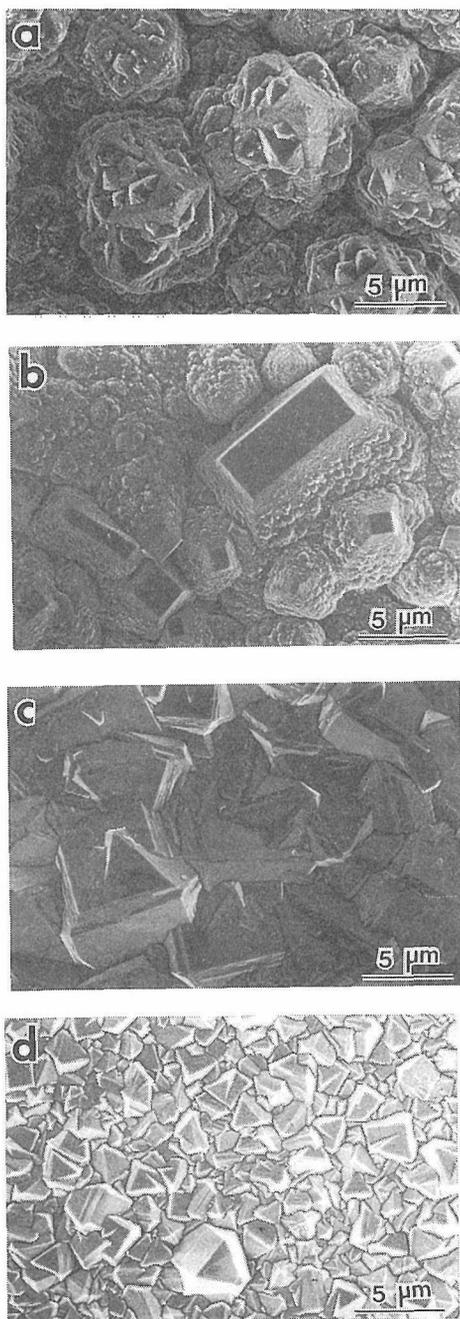


図5.19 Mo基板の上に堆積した膜の半径方向のモルフォロジーの変化 (a: $r = 0\text{mm}$, b: $r = 1\text{mm}$, c: $r = 2\text{mm}$, d: $r = 2.5\text{mm}$)

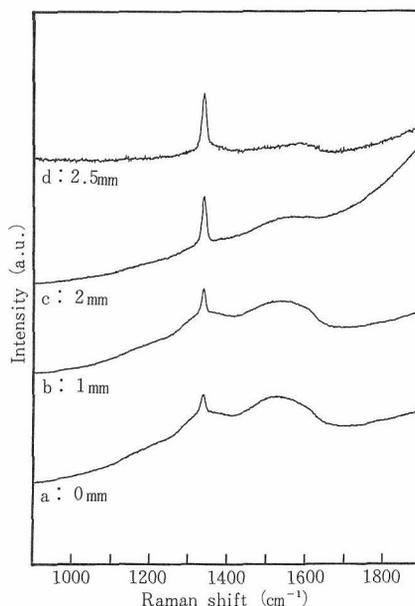
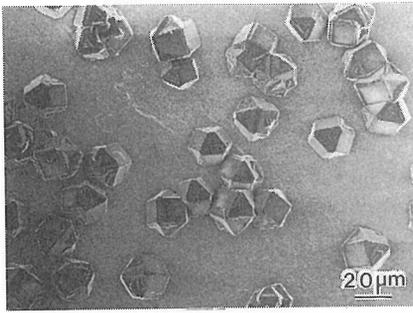
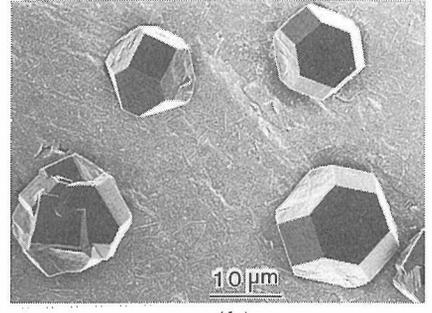


図5.20 図5.19のラマンスペクトル



(a)



(b)

図5.21 Mo基板上に堆積したダイヤモンド粒子 (a : 中心部, b : 周辺部)

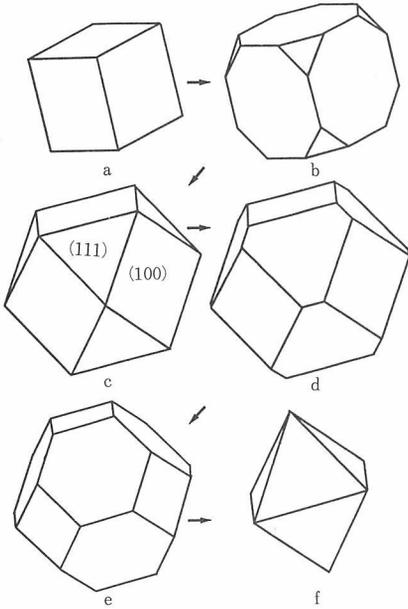


図5.22 (100), (111)面の成長速度の違いによる結晶外形の変化 (a : $R=1/\sqrt{3}$, b : $R=0.7$, c : $R=\sqrt{3}/2$, d : $R=1$, e : $R=2/\sqrt{3}$, f : $R=\sqrt{3}$)

cm^{-1} 付近のブロードなピークの強度は弱くなる。これは図5.19のモルフォロジーの変化に対応している。

ここで、(100), (111)面の成長速度をそれぞれ V_{100} , V_{111} , その比を $R (=V_{100}/V_{111})$ とする。成長速度の遅い面が結晶面として現れることになるから、基板の中心から半径方向に R は増加している。図5.12に示したように、基板温度は半径方向に低下しているから、基板温度の低下とともに R は増加することがわかる。この傾向は他の気相合成ダイヤモンドに見られるものと一致する^{4,5)}。

さらに、前処理を行わない基板上に成長した結

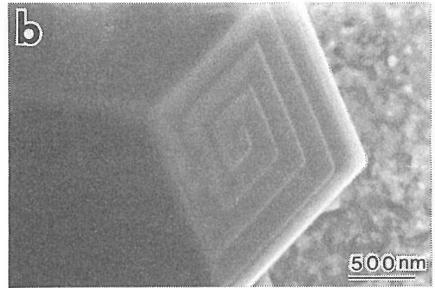
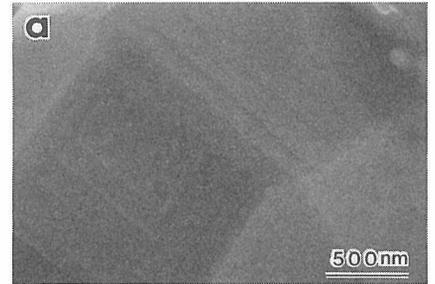


図5.23 (100) 面上に見られる成長ステップ

晶の外形の変化より、結晶面の成長速度と基板温度との関係はより一層明確となる。図5.21に、基板の中心部及びその周辺部に成長した結晶を示す立方晶で(100), (111)面からなる多面体はいわゆる cubo-octahedron で、それぞれの面の成長速度の違いにより結晶外形が変化する。図5.22に計算機シミュレーションの結果を示す⁶⁾。 $R \leq 1/\sqrt{3}$ では(100)面のみからなる六面体、 $R \geq \sqrt{3}$ では(111)面のみからなる八面体、 $1/\sqrt{3} < R < \sqrt{3}$ では(100), (111)面からなる六八面体となる。図5.21の結晶外形と図5.22の計算結果を比較すると、中心部では $R = \sqrt{3}/2$ の形がほとんどである。一方、周辺部では $R = 1, 2/\sqrt{3}$ の形となり、結晶面は中心部に比べて平滑になっている。したがって、基板の中心から半径方向に基板温度が低

下するにつれて、Rが増加することがわかる。

5.2.3.4.2 成長ステップ

結晶面に現れた成長ステップは結晶の成長機構を物語る重要な証拠の一つである。燃焼炎中で合成されたダイヤモンドには図5.23に示すような成長ステップが観測される。成長ステップは(100)面に現れることが多く(111)面にはほとんど見られない。ステップの方位は面の稜線に平行であり、特に(b)の(100)面におけるステップは螺旋状に発達しているのがよくわかる。このような成長ステップから、(100)面は螺旋転位にともなうステップを媒介とするフランク機構により成長していることがわかる⁷⁾。また、螺旋の様相がいわゆるアルキメデス型螺旋でないことからステップエネルギーに結晶異方性があることもわかる⁸⁾。

5.2.3.4.3 エッチピット

プラズマCVDにより合成されたダイヤモンドをプラズマエッチングすると、非ダイヤモンド成分がエッチングされる。針状ダイヤモンドが合成されるのはその一例である。燃焼炎中で合成されたダイヤモンドにはas-grownな状態においてもエッチピットが存在する。図5.24に示したものは(100)面にみられるエッチピットである。エッチピットの稜線が(100)面の稜線に平行であることから、エッチピットの形は(111)面からなる四角錐であることがわかる。アセチレン-酸素系においてはC/O=1と酸素の比率が大きいいため、アセチレンフェーザー中にはエッチング能力の高いOHラジカルや原子状酸素が含まれていると考えられる。そして、結晶成長を上回る形でエッチングが進行するため、as-grwonな状態においてもエッチピットが形成されるものと考えられる。

最後に、顕微ラマン測定の御協力を頂きました日本合成ゴムの木村光夫氏、真鍋裕司氏に感謝いた

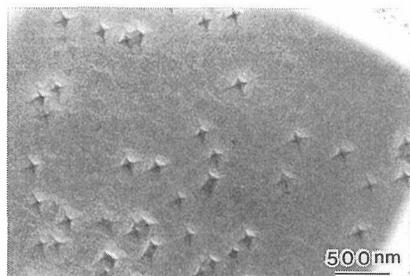


図5.24 (100)面上に見られるエッチピット

します。

参考文献

- 1) K.H. Homann: Combust. Flame. 11, (1967) 265
- 2) S.A. Solin and A.K. Ramdas: Phys. Rev. B1, (1970) 1687
- 3) F. Tuinstra and J.L. Koenig: J. Chem. Phys. 53, (1970) 1126
- 4) B.V. Spityn, L.L. Boulov and B.V. Derjaguin: J. Cryst. Growth. 21, (1981) 219
- 5) K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate and T. Horiuchi: Phys. Rev. B, 38 (1988) 4067
- 6) 桜井敏雄:コンピュータによる結晶外形の作図(信州大学教育学部紀要 第63号,1988)
- 7) W.K. Burton, N. Cabrera and F.C. Frank: Phil. Trans. Roy. Soc. A243, (1950~1951) 299
- 8) 大川章哉:結晶成長(裳華房,1977)

5.3 超微粒子窒化ケイ素の焼結と微細構造

窒化ケイ素の焼結体は、高温高強度、優れた耐熱衝撃性、可成の耐酸化性等を示すため、自動車エンジン部材その他の用途が考えられている。しかしながら、難焼結性である。この理由として、窒化ケイ素が高い分解蒸気圧を持つこと、窒化ケイ素中の Si^{+4} や N^{-3} イオンの拡散係数が極めて小さいことが考えられる。

そのため、多くの研究者は、 Al_2O_3 、 BeO 、 CeO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 などの添加物を加えて焼結したり、焼結を促進するためにホットプレスやHIPで焼結をしているのが現状である^{1~9)}。

他方、焼結理論によれば、粒径が小さくなればなる程、易焼結性になる。例えばRhodeは、2次粒子の無いイツトリウム部分安定化ジルコニアが極めて低温で理論密度になることを示している⁷⁾。また、Greskovichらは超微粒子の重要性を示している⁸⁾。我々も同様の見解から、難焼結性の窒化ケイ素焼結体の製造を試みた⁹⁾。

5.3.1 実験

RFプラズマは超微粒子の合成に最適である。RFプラズマに注入した SiCl_4 と NH_3 は、瞬時に解離、次いで電離してプラズマとなる。プラズマの温度は1万数千Kであるから、尾炎部で室温にまで急冷すると、 10^6K/sec でクエンチできる。その結果、非常に高い過飽和度を作ることができて、

微細な核が生成する。すなわち、超微粒子ができる。

このような方法でえられる超微粒子の平均粒径は $0.03\mu\text{m}$ 以下である。未反応の NH_3 や HCl を含むので、 500°C 1時間、 N_2 中で加熱する。このプロセスにおいて粒径は全く変わらない。図5.25に示すように、As-recieved窒化ケイ素はアモルファスである。そこで、種々の結晶化率を有する窒化ケイ素粉をえるため、 $1300^\circ\text{C}\sim 1450^\circ\text{C}$ 1時間～4時間、

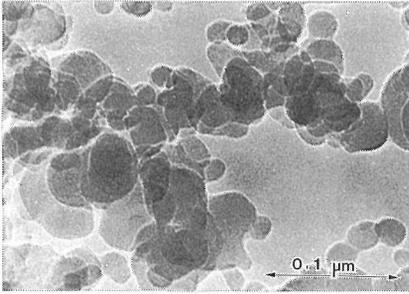


図5.25.a RFプラズマ合成の超微粒子 Si_3N_4 粒子ではコントラストがなく、アモルファスであることが分る。

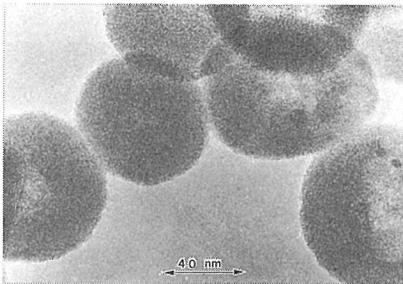


図5.25.b 超微粒子 Si_3N_4 の高倍写真、粒子中に白いコントラストがあり、不均一な組織であることが分る。

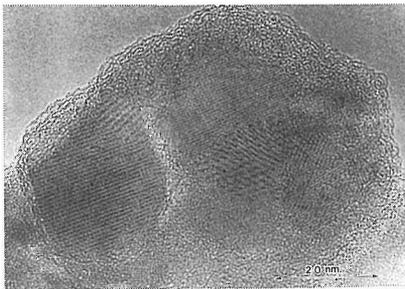


図5.26 結晶化処理後の Si_3N_4 粒子、複数の粒子が一粒子中に存在している。

N_2 中で熱処理した。図5.26にえられた粒子の写真を示す。窒化ケイ素の色は薄黄色であった。粒径は、 $0.5\sim 0.3\mu\text{m}$ であった。結晶化率はYamadaら¹⁰⁾の方法で決定した。焼結助剤として、5 wt% Al_2O_3 及び5 wt% Y_2O_3 を用いた。この助剤の時に、窒化ケイ素焼結体の強度が最も高くなる、と報告されている。¹¹⁾

焼結助剤と窒化ケイ素をアルコール中30分間混合し、乾燥後 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ で1次成形し、 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ で冷間静水圧成形し試料とした。焼結温度は $1600\sim 1800^\circ\text{C}$ であった。焼結は窒素中誘導加熱で行った。試料は、50wt% Si_3N_4 +40wt%h-BN+10wt%助剤の中に包埋して、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で定昇温して焼結した。焼結体の色は灰色であった。相対密度は、アルキメデス法で測定した。 1700°C 1時間焼結の試料を最終的には、アルゴンイオンの衝撃法で薄膜にし、SEMおよびTEMで観察した。

5.3.2 結果と考察

成形密度は焼結ち密化に大変影響する。図5.27には、試粒の結晶化度と成形密度の関係を示す。図から分るように、結晶化度40%までは成形密度が増加する。しかし、その後は一定である。結晶

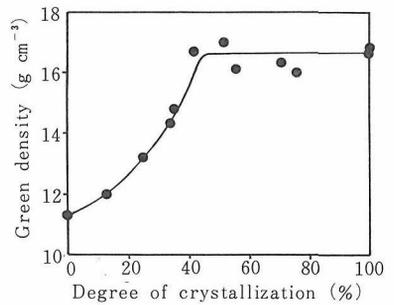


図5.27 結晶化度と成形密度の関係

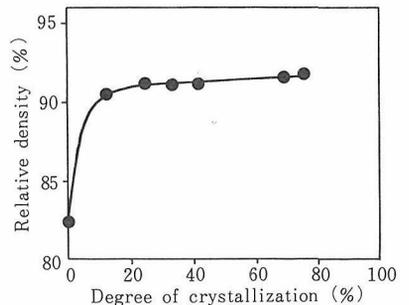


図5.28 1650°C 1時間焼結の結晶化と相対密度の関係

表5.4 Si₃N₄試料の不純物

Property	Maker and preparation method*						
	Toyosoda I	Ube I	G.T.E. C	Starck D'	Shinetsu D	Toshiba R	This work P
Impurity							
N	38.0	37.9	37.3	37.6	37.2	37.1	
O	1.6	1.1	1.5	1.4	1.5	1.7	1.4
Cl	0.09	<0.01					
Fe	0.0022	<0.01		0.04	0.02	0.007	0.00n
Ca	<0.001	<0.005	<0.0006	0.03	0.013	0.007	
Al	<0.002	<0.005	<0.0002	0.06	0.15	0.002	0.00n
C	0.17		0.10	0.43	0.18	0.93	
Degree of crystallization(%)	100	100	60	100	100	100	70
α -Si ₃ N ₄ (wt%)	89.4	96.9	>95	94.5	>92	93	>95
Average particle size (μ m)	<0.6			0.5	0.52	1.0	0.2
Specific surface area (m ² g ⁻¹)	11.9	12	4	15	13.8		

*D=direct nitridization of silicon, I=decomposition of silicon imido, R=nitridization of SiO₂, C=vapour deposition, P=plasma method.

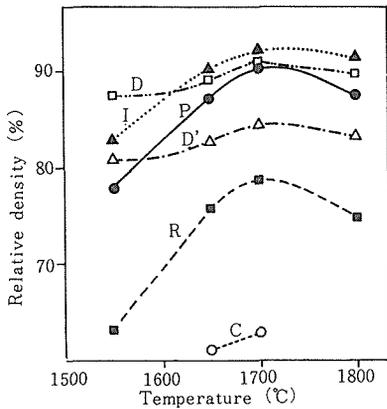


図5.29 5 wt%Al₂O₃+5wt%Y₂O₃添加Si₃N₄の焼結における温度と相対密度の関係

化と共に、2次粒子自身が焼結し、粒子になるためと考えられる。

1650°C 1時間窒素中で焼結した試料の、相対密度と結晶化度の関係を図5.28に示す。図から明らかのように、ほぼ10%の結晶化度まで、急激に相対密度が増加し、それ以上では、わずかであり、40%以上ではほぼ一定と考えられる。そこで、我々は結晶化度70%の窒化ケイ素試料に焼結助剤を加え、焼結した。この際我々の試料とその他を比較検討するため、表5.4のような種々の方々で合成した市販窒化ケイ素試料を示した。

図5.29には、1550°C~1800°Cで1時間窒素中で焼結した種々の試料の相対密度と温度の関係を示す。ここで、DはSiの直接窒(信越化学)、D'はSiの直接窒化(H.C. Starck)、RはSiO₂の窒化(東芝)、Iはシリコンイミドの熱分解(東ソー、宇部)、Pは本研究の試料である。Cは気相反応(G.T.E.)。図5.29から明らかなように、1550~1700°Cまでは温度と共に相対密度が上昇し、1700°C付近でピークになる。それ以上の温度では、相対密度が下ってゆく。前者は、液相焼結によって緻密化が進行する段階、後者は窒化ケイ素の分解蒸発が律速する段階、と考えられる。両者のかね合で、1700°C付近に相対密度のピークがあらわれたのであろう。

また、図において、DとD'が、その他の試料に比べて曲線の傾向を異にしている。温度にあまり依存しない。恐らくこの理由は、他の試料に比べて不純物濃度が高いこと、に起因する、と考えられる。そのため、より低温において、液相が生成するのであろう。表に示すように、Ca濃度が貴重なものかもしれない。

Cの相対密度が異常に低いのは、粒子の形状効果である。SEM観察は、Cが針状粒子であること示している。Rは低い相対密度を有している。これは粒径の影響である。D、I、Pの試料は、ほぼ同一の相対密度と曲線を示す。そこで、3者の

間の成形密度と相対密度の関係を詳細に調べたことを考えた。

焼結助剤 (5 wt%Al₂O₃と5 wt%Y₂O₃) の窒化ケイ素との混合は、図5.29の場合と異なり、長時間行った。すなわち、助剤と窒化ケイ素をプラスチックの容器に入れ、アルコールを添加して、12時間、窒化ケイ素のボールを用いて混合した。

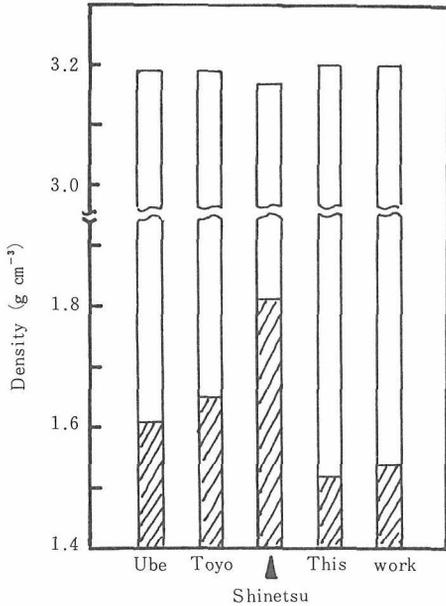


図5.30 170°C 1時間焼結の成形密度 (斜線) と焼結密度

乾燥後、2 ton/cm²で静水圧成形し、窒素雰囲気中1700°C 1時間焼結した。その成形密度と焼結密度を試料に対して棒グラフで示した(図5.30)。図から明らかなように、本実験の試料は最小の成形密度で、信越の直接窒化の試料が最大の成形密度である。前者は強固な2次粒子を有し、後者は成形密度の上る1次粒子より成っているもの、と考えられる。そして本実験の試料は、東ソーと宇部両者の中間である。最終の焼結密度は、3者共にほぼ同一である。従って、本研究の試料は易焼結性である。しかしながら、小さな成形密度からほぼ理論密度まで密化するため激しい収縮があり、焼結体に微細なき裂が生成する。易焼結性の試料を高い成形密度に成形する研究が今後必要となる。

図5.31には、3試料のSEM写真を示す。3者共ほとんど同様の微細組織を示している。平均粒径は、2 μm程である。そこで、本研究の試料を取り上げ、TEMで詳細に観察することにした。

図5.32には、典型的なTEM写真を示す。晶壁を有する角ばった粒子が黒いコントの液相に良く濡れている。粒成長は、系全体のエネルギーを下げるように、オストワルド成長 (微細な粒子が溶け、液相を拡散して大きな粒子上に析出するプロセス) によって進行するのであろう。1つの粒子を(0001)方向から観察すると、図5.33に示すよう

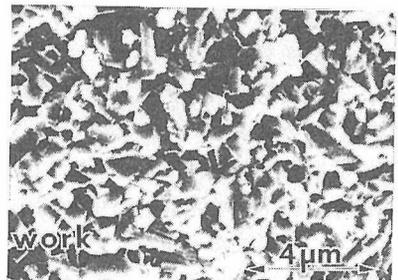
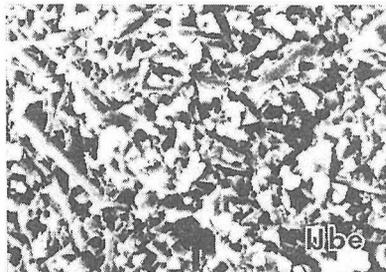
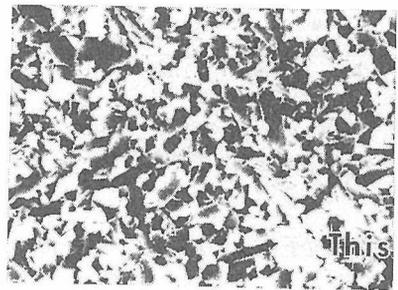
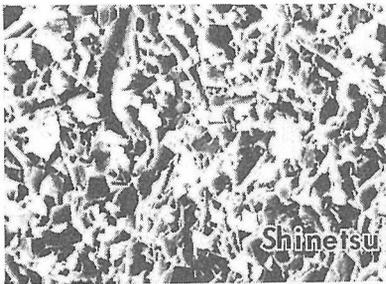


図5.31 1700°C 1時間焼結のI試料と本実験の試料のSEM写真

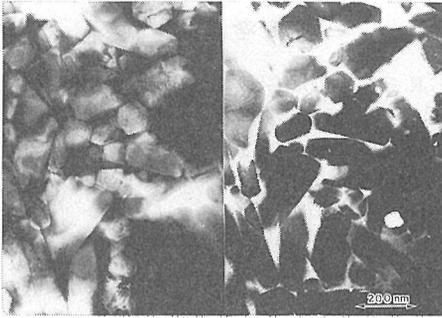


図5.32 1700°C 1時間焼結の明視野像 (左) と暗視野像 (右)

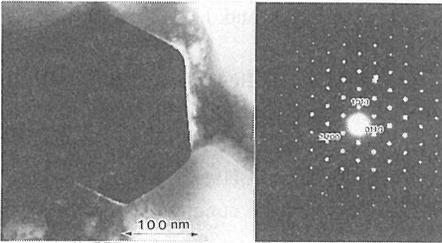


図5.33 焼結体中の1粒子を<0001>方向から観察したTEM写真と電子回析像

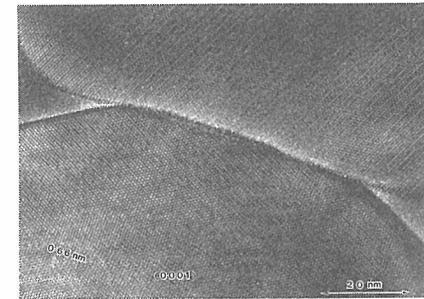


図5.34 焼結体の粒界の高分解写真, 下側の粒子を<0001>方向から撮影した。図から分るように, 2面角は小さく, 粒界が液相で濡れていることを示唆する。

に, 6角である。その粒子のまわりの液相は, 黒色であるが, その中に白っぽい部分がある。恐らく液相の中で相分離が起り, 結晶相ができたのであろう。結晶相は, 焼結中に出来たのではなく, TEMで観察中に電子ビームによって, 誘起されたものと考えられる。

図5.34には, 2粒子で作る粒界の高分解写真を示す。図の下側の粒子は(0001)面で, それに対して直角方向<0001>から電子線をあてて, 観察した。図の上側の粒子は, 下側の粒子に対して数

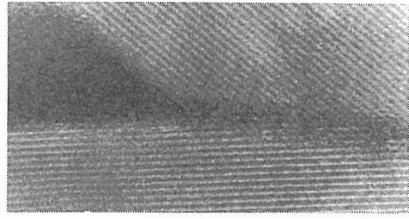


図5.35 確かにある観察条件では, 液相の黒いコントラストが粒界に侵入している。

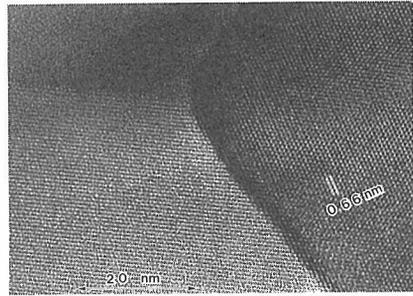


図5.36 Si_3N_4 焼結体における整合粒界右圧の粒子は完全に結合している。2面角も 60° より大きい。つまり粒界のエネルギーは固液界面のエネルギーより小さい。

度傾いている。粒界をはさんだ両粒子共に格子像が明確に見えている。二面角は, 図から明らかのように, $25\sim 30^\circ\text{C}$ で, 小さい。これは固溶界面のエネルギー(γ_{se})よりも界面エネルギー(γ_b)の方が大きいことを示している。すなわち

$$2\gamma_{s1}\cos\frac{\theta}{2}=\gamma_b \quad (1)$$

であるから,

$$\frac{\gamma_b}{\gamma_{s1}}=2\cos\frac{\theta}{2} \quad (2)$$

である。(2)式において, 大きい方の2面角 30°C をとると, $\gamma_b/\gamma_{s1}=2\cos 15^\circ=1.93$ で, γ_b が γ_{s1} より大きい。従って, 粒界の形成はエネルギー的に不利である。粒界において2粒子の直接結合はありえない。薄い液相が粒界に浸入している。図5.35に示す格子像において, 黒灰色の液相のコントラストが粒界に浸入している。また粒界の近傍をEDXSを用いて分析すると, 確かに, 液相の成分(Si, Al, Y)がバルクより高濃度である。

粒界の直接結合もしばしば観察される。これは主に整合粒界である。図5.36の写真がその1例である。A粒子とB粒子の格子像がシャープであり, 粒界においてスムーズにつながっている。2面角

は60°Cより大きい。しかしながら、MgOなどの粒界で観察される転位については、よく分らない。

5.3.3 ま と め

- (1) RFプラズマを利用して合成した Si_3N_4 粒子は非晶質であり、平均粒径300 Åである。
- (2) 結晶化した Si_3N_4 粒子は、複数の粒子から成っている。
- (3) (2)の試料に5 wt% Al_2O_3 と5 wt% Y_2O_3 を添加した Si_3N_4 は、成形密度は低いものの易焼結性であり、1700°C 1時間で理論密度に到達する。
- (4) 焼結試料における Si_3N_4 粒子は、TEM観察の結果、液相で良く濡れている。
- (5) 焼結体には、一般の2面角の小さな粒界と、2面角の大きな粒界とがある。前者の粒界は液相でぬれていて、後者は粒子同志が結合している。

参 考 文 献

- 1) G.R. TERWILLIGER and F.F. LANGE, *J. Amer. Ceram. Soc.* **57** (1974) 25.
- 2) *Idem*, *J. Mater. Sci.* **10** (1975) 1169.
- 3) R.E. LOEHMAN and D.J. ROWCLIFFE, *J. Amer. Ceram. Soc.* **63** (1980) 144.
- 4) M. MITOMO, *J. Mater. Sci.* **11** (1976) 1103.
- 5) H.F. PRIEST, G.L. PRIEST and G.E. GAZA, *J. Amer. Ceram. Soc.* **60** (1977) 81.
- 6) K.H. JACK, in "Nitrogen Ceramics", edited by F. L. Riley (Nordhoff-Leyden, 1977) p. 109.
- 7) W.H. RHODES, *J. Amer. Ceram. Soc.* **64** (1981) 19.
- 8) C. GRESKOVICH and J.H. ROSOLOWSKI, *ibid.* **59**(1976) 336.
- 9) S. FUTAKI, K. SHIRAISHI, T. SHIMIZU and T. YOSHIDA, *Yogyo-Kyokai-Shi* **94** (1986) 7.
- 10) T. YAMADA, K. MATSUI, T. KUNISAWA and Y. KAMIORI, *ibid.* **93** (1985) 394.
- 11) S. FUTAKI, private communication (1986).

6. 将 来 展 望

本ステーション発足以来、5年余りの研究において発芽した新シーズ及び次のステップへ飛躍するために必要な研究事項等について述べる

炉体のクリーン化は、不純物を制御した材料創製において、必要である。RFトーチそのものは無電極であり、ユニークな特徴であるが、その反面、炉体に全く意を尽していない現状である。特に減圧下において炉体から放出するガス対策が重要になろう。そのためには、真空シール構造、放出ガス対策として材質の検討と表面コーティング、完全な冷却システムが問題になる。

基板の温度制御が非常に難しい。RFプラズマは約1万度であるが、他方膜合成は水冷基板上に行われる。このような条件下で膜表面温度を一定に保持することは出来ない。今後、RFプラズマをパルス状での発生、基板を目的に叶うガスで空冷することなどが必要になろう。RFプラズマを利用して、高融点金属の薄膜合成は、今後有望である。高融点の金属薄膜は、広い用途が期待される。集積回路の配線材料、安定な電子放射材料としても有望である。そのためには高速成長、大面積化が何よりも要求される。

現在、使用されているほとんどのRF電源は自励方式である。この方法は、RFプラズマの発生がし易く、整合も取り易い。しかし、効率が低く、周波数の変動がある。他励方式の電源を用いると、整合が難しいと云う欠点があるものの、周波数が不変であり、信頼性の高いデータが取れる。今後益々他励方式の需要が増加すると思われる。我々は、15kW (13.56MH) の他励電源を用いRFプラズマを発生した。その威力は40kW級自励電源を用いたそれにも勝るものであった。

RFプラズマで合成されるダイヤモンドは、主に{111}面を有している。それに対して、アセチレンと酸素の燃焼炎を利用して合成したダイヤモンドは、比較的広い{100}面を有する。今後は、{100}面を更に大積面化する研究が必要である。何故なら、ダイヤモンド膜を鏡面研磨のバイトとして利用する場合、従来の合成法のダイヤモンドでは、膜表面の凹凸がはげしいために傷がつく。そこで燃焼炎合成の平らな{100}面を利用して研磨すれば、鏡面がえられるはずである。このためには、燃焼炎トーチの大型化の研究が必要である。

東京大学工学部、明石和夫教授、吉田豊信教授は、RFプラズマとDCアークを複合させ、ハイブリッド型のプラズマトーチを完成させた。これは大変安定で、世界的に大きな評価を得ている。ここにおいて、DCアークの代りに燃焼炎を用いても、同様に安定な複合型のプラズマが発生できる。今後、複合型トーチとして、完全なものにする研究が望まれる。この場合、燃焼炎の代りに高温ガスを用いても恐らく同様に可能であり、今後の一層の研究が望まれる。

RFプラズマとレーザーの複合化は、クリーンなもの同志の複合であり、非常に面白い。基板表面近傍の化学種を励起させ、それを膜合成に活す方法がある。恐らくある種の非平衡物質の合成に有効な手段となろう。

RFプラズマの発生は、依然として手動である。エレンバース・ヘラーの方程式、エネルギー方程式、電気回路記述式のそれぞれのコンピュータシミュレーションによって、種々の発生条件における作動条件を求め、自動化する研究が、今後必要になろう。

7. 研 究 成 果

7.1 発 表 論 文

- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, "Morphology of Diamond prepared in a Combustion Flame" J. Mater. Sci., in Press.
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, "Growth steps and etch pits appeared on {100} of diamonds prepared by combustion-flame deposition method" J. Cryst. Growth, in Press.
- S. Komatsu and Y. Moriyoshi, "Influence of atomic hydrogen on the growth reactions of amorphous boron films in a low-pressure $B_2H_6 + He + H_2$ plasma", J. Appl. Phys. 64(4), 1878 (1988).
- S. Komatsu and Y. Moriyoshi, "Simultaneous growth of rhombohedral and amorphous boron films in a low pressure $B_2H_6 + He + H_2$ plasma", J. Cryst. Growth 89, 560 (1988).
- S. Komatsu and Y. Moriyoshi, "Transition from amorphous to crystal growth of boron films in plasma enhanced chemical vapor deposition with $B_2H_6 + He$ ", J. Appl. Phys. 66(1), 466 (1989).
- S. Komatsu and Y. Moriyoshi, "Transition from thermal- to electron-impact decomposition of diborane in plasma-enhanced chemical vapor deposition of boron films from $B_2H_6 + He$ ", J. Appl. Phys. 66(3), 1180 (1989).
- S. Komatsu and Y. Moriyoshi, "Growth of boron whiskers and ribbons in a low-pressure $B_2H_6 + He + H_2$ plasma", J. Cryst. Growth 102, 899 (1990).
- S. Komatsu and Y. Moriyoshi, "Transition of the apparent activation energy for the growth of boron films as a function of substrate temperature in plasma enhanced chemical vapor deposition from $B_2H_6 + He$ ", J. Phys. D 23, 1244 (1990).
- S. Komatsu and Y. Moriyoshi, "Growth forms of β -rhombohedral boron whiskers and platelets prepared in a low-pressure $B_2H_6 + He$ plasma in terms of periodic bond chain method", to be published in J. Cryst. Growth.
- S. Komatsu and Y. Moriyoshi, "Effects of plasma and/or 193 nm excimer-laser irradiation on the surface in chemical vapor deposition of boron films from $B_2H_6 + He$ ", submitted.
- S. Komatsu and Y. Moriyoshi, "Growth of boron nitride films in a low-pressure $BCl_3 + NH_3 + Ar(+H_2)$ plasma", in preparation.
- 小松正二郎 "スーパーファインセラミックス制御技術ハンドブック"; 白崎, 牧島監, (サイエンスフォーラム, 1990)
- 小松正二郎 "結晶・プラズマ・人間", セラミックス, 25 (1990) 6
- T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, K. Fueki and H. Iwahara "Dissolution of Duterium into Proton Conductor $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3-\delta$ " Solid State Ionics, 21 (3), 239-241 (1986).
- 石垣隆正 "セラミックコーティングの概要" F.C. Report, 3 (7), 1-8 (1985)
- 石垣隆正 "超高温を利用した材料の合成" ファインセラミックス, 7 (1), 6-14 (1986).
- 石垣隆正 "酸化亜鉛" 光エレクトロニクス材料マニュアル, 光産業技術振興協会監修, オプトロニクス社 (1986), p.p. 407-411.
- 石垣隆正, 松本精一郎, 守吉佑介 "高周波誘導プラズマ炉" 高温学会誌, 12 (2), 49-57 (1986).
- 石垣隆正, 山内繁, 笛木和雄 "Quasi-Dynamic SIMSを用いた酸化物表面の分析" 電気化学, 55 (9), 714-715 (1987).
- 石垣隆正, 二木昌次, 松本精一郎, 守吉佑介 "高周波熱プラズマの発生とセラミック合成への応用" セラミックスデータブック'87年版, 工業製品技術協会 (1987), p.p. 138-143.

- T. Ishigaki, S. Yamauchi and K. Fueki "Diffusion Profile Measurement Using SIMS in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ " 窯業協会誌, **95** (10), 1031-1033 (1987).
- T. Ishigaki, S. Yamauchi K. Kishio, J. Mizusaki and K. Fueki "Diffusion of Oxide Ion Vacancies in Perovskite-type Oxides" J. Solid State Chem., **73** (1), 179-187 (1988).
- 石垣隆正 "超高温プラズマ反応装置とセラミックスへの応用" F.C. Report, **6** (6), 184-188 (1988).
- T. Ishigaki, K. Sato, Y. Moriyoshi, T. Sato and T. Sakai "Sintering of $\text{ZrC-Al}_2\text{O}_3$ Composites" Proceedings of Sintering'87, Edited by S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura and R. Watanabe, (Elsevier Appl. Sci., New York, London, Tokyo, 1988), p.p. 453-458.
- 石垣隆正, 守吉佑介 "高周波熱プラズマの発光分布測定" 電気化学, **57** (5), 438-439 (1989).
- T. Ishigaki, K. Sato, Y. Moriyoshi "Pressureless Sintering of $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ Composites" J. Mater. Sci. Lett., **8** (6), 678-680 (1989).
- T. Ishigaki "RF Thermal Plasma and its Application to Ceramic Processing" FC Annual Report for Overseas Readers, **1989**, 31-35.
- T. Ishigaki, I. Iwamoto, and Y. Moriyoshi "Optical Emission Spectroscopy and Laser Doppler Velocimetry for an RF Thermal Plasma CVD Process" Proc. MRS Spring Meeting (1990), in Press.
- 松本精一郎, "Chemical vapor deposition of diamond in RF glow discharge" J. Mater. Sci. Lett., **4**, 600 (1985).
- S. Matsumoto, T. Kobayashi, M. Hino, T. Ishigaki and Y. Moriyoshi, "Deposition of diamond in a rf induction plasma" Proc. 8th Int. Symp. Plasma Chem. P. 2458, Tokyo (1987).
- S. Matsumoto, M. Hino, T. Kobayashi, "Synthesis of diamond films in a rf induction thermal plasma". Appl. Phys. Lett. **51**, 737 (1987).
- S. Matsumoto, "Deposition of Diamond from Thermal Plasma", Ext. Abstr. of MRS Meeting, EA **15**, 119, Mater Res. Soc. 1988.
- S. Matsumoto, "Observation of chemically vapor deposited diamond by Raman and IR spectroscopy", Archiwum Nanki o Materialach **7** 179 (1986).
- 松本精一郎, "熱プラズマCVD法によるダイヤモンド合成" ニューダイヤモンド**4** (1) 26 (1988).
- 松本精一郎, "熱プラズマCVD法によるダイヤモンド合成" 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) p. 207.
- S. Matsumoto, "Synthesis of Diamond by Thermal Plasma CVD", New Diamond **1990**, 21 (1990).
- 守吉佑介, SHIPによる高密度焼結体の製造, 化学と工業, **38**, 616-618 (1985).
- 守吉佑介, 透明焼結体の製造, 石膏と石灰, **197**, 231-235 (1985).
- 守吉佑介, 赤石 実, 福長脩, The microstructure of WC and WC-4.3wt% Co sintered at high pressure, J. Matr. Sci., in press.
- 池上隆康, 守吉佑介, Evaluation of Grain-Growth Parameters, Am. Ceram. Soc. **68**, 597-603 (1985).
- 西野 忠, 桜井 正, 守吉佑介, 準安定 δ -炭酸バリウム組成, 窯業協会誌, **94**, 247-72 (1986).
- Y. Moriyoshi, S. Futaki, K. Sakai, and T. Sato The sintering of Ultra fine Si_3F_4 , J. Mater. Sci., **22**, 4331-4335 (1987).
- 守吉佑介, 窒化ケイ素の粒界, セラミックス**23** (3) 197-199 (1988).
- Y. Moriyoshi and S. Futaki, Proc. 8th Int. Symp. Plasma Chemistry, p. 2075~2080 (1987) Tokyo.
- 宗宮重行, 守吉佑介訳編, 「焼結ケーススタディ」内田老鶴圃 (1987).
- 守吉佑介, 二木昌次, 酒井利和, 佐藤忠夫, Proc. of '87 Inter. Sympo. & Exhibition on Sci. and Tech. of Sintering, in press.
- 守吉佑介, 高周波プラズマの基礎と応用, 化学工学, **51** (12) 881 (1987).
- 守吉佑介, 窒化ケイ素の粒界, セラミックス**23**, 197 (1988).
- 小松和蔵, 佐多敏之, 守吉佑介, 北澤宏一, 植松敬之, セラミックス材料科学入門, 内田老鶴圃

- (1981) (上下).
 E. Yasuda, S. Kimura, M. Sakaki, H. Kim, and Y. Moriyoshi, Ceramic Microstructures, Ed. Pask and Evans, Plenum Publishing Corporation, 1988.
 Y. Moriyoshi, Dislocations in MgO, in Fine Ceramics, Ed. S. Saito, Elsevier Book Comp. (1987), p. 112.
 Y. Moriyoshi, Dislocations in Mgo in Advanced Ceramics, Ed. S. Saito Oxford University Press, 114 (1987).
 Y. Moriyoshi and M. Futaki, Sintering and Microstructure of Ultrafine Si₃N₄, Proc. Sintering '87 Ed. S. Somiya et al, Elsevier Applied Science. P. 356 (1989).
 守吉佑介, MgOの転位, 石膏と石灰.
 守吉佑介, 笹本 忠, 植松敬三, 伊態泰郎, セラミックスの基礎科学, 内田老鶴圃 (1989).

7.2 特許出願

7.2.1 国内特許

60.12.27	60-295739	ダイヤモンドの合成法	松本精一郎・石垣 隆正 日野 基次・守吉 佑介 増田 安次・小倉 好次 佐藤 晃
61.11	61-252390	プラズマからのダイヤモンド合成法	松本精一郎・日野 基次 守吉 佑介・長島 隆 堤 正幸
62.12.14	62-315844	粒状ダイヤモンドの製造法	松本精一郎・守吉 佑介 瀬高 信雄
62.12.14	62-315845	高温プラズマによるダイヤモンドの製造法	松本精一郎・小林 豊彦 長南 武・守吉 佑介
62.12.16	62-317869	チタンのオキシカーバイドと酸化アルミニウムの複合焼結体の製造方法	石垣 隆正・佐藤 仁俊 守吉 佑介
63. 9.20	63-235453	ジルコニウムのオキシカーバイドと酸化アルミニウムの複合焼結体の常圧製造法	石垣 隆正・佐藤 仁俊 守吉 佑介
63. 2. 9	63-028133	燃焼炎によるダイヤモンドの合成法	守吉 佑介・二木 昌次 松本精一郎・石垣 隆正
63. 3.23	63-068857	強制対流プラズマ反応炉	小松正二郎・守吉 佑介

7.2.2 外国特許 (2件 1ヶ国)

国名	出願日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
米国	1987.10.19	109509	METHOD FOR SYNTHESIZING DIAMOND BY USING PLASMA (プラズマを用いるダイヤモンドの合成法)	松本精一郎 日野 基次 守吉 佑介 長島 隆 堤 正幸
米国	1989. 2. 9	307942	METHOD FOR PREPARING DIAMOND OR DIAMOND-LIKE CARBON BY COMBUSTION FLAME (燃焼炎によるダイヤモンドの合成法)	守吉 佑介 二木 昌次 松本精一郎 石垣 隆正 小松正二郎 瀬高 信雄

7.3 受 賞

第15回セラモグラフィック展（日本セラミックス協会）銀賞
岡田勝行，守吉佑介，堤 正幸

発行日 平成2年11月21日

無機材質研究所研究報告書第64号

超高温技術に関する研究
(第1報)

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351
