

超高温技術に関する研究
(第2報)

1993

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第77号

目 次

1. 研究概要及び構成	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	2
2. 高周波熱プラズマ発生装置装置の開発	3
2.1 はじめに	3
2.2 センターインジェクション・プラズマトーチの開発	4
2.3 パルス放電によるプラズマ発生技術の開発	6
2.4 燃焼炎プラズマの計測に関する研究	6
3. 高周波プラズマの利用技術に関する研究	10
3.1 熱プラズマ・インフライト・パウダープロセッシングに関する研究	10
3.2 ラジカルからの結晶成長—ホウ素薄膜のCVDを例として—	20
3.3 レーザアシステッドプラズマCVDによるcBNの成長	27
3.4 パルスマイクロ波放電によるダイヤモンドの合成	31
4. 直流プラズマジェットの利用技術に関する研究	34
4.1 直流プラズマジェット法における基板負バイアス下でのダイヤモンド成膜	34
4.2 直流ジェット法における基板駆動下でのダイヤモンド成膜	36
4.3 ダイヤモンド微粒子の合成と評価	38
5. 関連研究	43
5.1 燃焼炎により合成したダイヤモンドの表面モルフォロジー	43
6. 将来展望	49
7. 研究成果	51
7.1 発表論文	51
7.2 特許	52

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、平成2年3月をもって第1期の研究を終了した。引き続き、平成2年4月より第2期の研究を開始した。本来なれば、第2期の研究期間は平成7年3月までの5年間であるが、平成5年4月から先端機能性材料研究センター（Research Center for Advanced Materials）として、より時代の要請に答えた研究の展開を図るべく、組織の名称を変更し、研究対制を充実することになった。その結果、区切りを付けるため平成2年から4年までの3年間の研究成果を第2期のそれとして、報告することになったのである。そのため、研究期間が短く、内容的にややものたりないことをご容赦願いたい。

超高温（4,000～10,000℃）を用いて、新素材の合成表面加工等を行う技術は、種々の工業用原料の製造等の分野でその重要性がとみに注目されている。周知のように、超高温の発生法として近年特に注目される高周波熱プラズマ（以下RFプラズマと略称）は、次のような特徴を有している。

- ① RFプラズマ中の高エネルギーの化学種を反応に利用できる。
 - ② 酸化・還元・腐食性などあらゆる反応物及び反応条件を利用できる。
 - ③ RFプラズマは、フレームが大きく、熱容量の大きな熱源である。
 - ④ 流速が遅く、反応物のプラズマ内の滞留時間が十分長いので、プラズマを効率的に利用できる。
 - ⑤ 無電極のため、高純度物質の合成に適している。
- 上記のうち、RFプラズマ中の極めて高い反応性の化学種の利用は、新物質、新素材の合成に大きな役割をはたすものとして重要視されている。ダイヤモンド薄膜のRFプラズマによる合成は、その典型例と云えよう。その他、各種の超高純度素材の合成、超微粒子の合成、分解反応等に、これらの特徴が活用されていることは言うまでもない。

しかしながら、RFプラズマの利用技術を長期的に安定に確保するためには、RFプラズマを安定に長時間発生しうるトーチが何よりも必要になる。この意味からも、種々の目的に合うトーチの開発が研究の中心的課題になることは言うまでもない。とりわけRFプラズマ

の利用における最も重要な特性の1つは、前述のように高純度物質の製造にあるから、このためのトーチ開発は中心的な研究課題の1つである。また、RFプラズマ中の活性な化学種が種々の化学反応に関係し、熱プラズマ特有の利用技術を生み出すことから、特定の化学種を選択的に創出するトーチの開発も重要な研究課題となる。RFプラズマの温度、化学種、流れ等の計測技術の開発研究は、利用技術には結び付かないものの、学理の構築に重要である。このように、我々は、RFプラズマを中心にした超高温の発生技術の開発を重要研究課題に据え、それと平行しつつ計測及び利用技術に関する研究を柱として、行ってきたのである。

1.2 研究概要

超高温ステーションの主たる研究は、超高温発生システムの開発、計測、制御技術の開発、利用技術の開発に大別される。

超高温発生システムの開発では、高純度の素材合成用のRFプラズマトーチの開発、強制対流型プラズマトーチの開発、及びその他を行なった。RFプラズマの安定性を保持しつつ、作動ガスや原料ガス等をプラズマ中に注入するには、高周波上部に存在する渦流を保全することがポイントである。この条件を満足させつつ、効率良くプラズマの熱を利用することが必要である。このために開発したトーチがセンターインジェクショントーチである。これは渦流を保全したままの状態、RFプラズマの軸の中心部に水冷のプローブを設け、これを通して反応物を注入するのである。プローブの材質として金属が優れているが、本研究では高純度素材の合成を目指して、プローブを含む全てのトーチ材をセラミックス化することを考案した。例えば、すべて石英ガラスにすることによって、光通信用SiO₂の母材が効率よく合成できることを確認している。今後、更に研究を重ね、目的に応じたトーチ材を用いることによって、所望の高純度素材が効率よく合成できるものと期待している。

RFプラズマの安定性を確保する方法として、最も有力なものの1つは、プラズマの流れをスムーズにし、自然な流れにすることである。これはトーチを従来とは逆に反応炉の下部に置き、RFプラズマ発生炉の上部に水冷部を設けることによって、熱の対流を自然な形

にすることである。我々はこのタイプのRFプラズマ発生炉を強制対流型と呼んでいる。これは、従来型に比べて高い安定性を有すること、プラズマの反応室への引き出しが従来型に比べて容易であること、プラズマ中への反応ガス等の注入が容易なこと。プラズマフレームの形状の制御が容易なこと等の特長を有している。この構造等について述べる。

RFプラズマの計測・制御に関する研究では、センターインジェクション型プラズマトーチにおける温度、流れのコンピューターシミュレーションを成功裡に行った。RFプラズマを持続するために必要な渦流が、プローブを中心軸に沿って挿入しても、破壊されずに保持されていることが、シミュレーションの結果からも確認された。また、実測されたプラズマの温度、温度分布等も良く一致することが確認されている。これらの結果と考察について論ずる。

利用技術では、ダイヤモンド膜の合成と評価、立方晶窒化ホウ素 (cBN) の合成、セラミックス粉のRFプラズマ処理等がなされた。ダイヤモンド膜の合成と評価では、直流アーク、RFプラズマ、燃焼炎等によりダイヤモンド膜の合成を行い、その大面積化の手法、成膜温度とモルフォロジーの関係、成膜機構等について検討した。また、直流アークで合成したダイヤモンド超微粒子の微細構造をTEMで詳細に調べ、その機構について考察した。

RFプラズマと紫外レーザーを同時に照射することによって、数ミクロンオーダーのcBN粒子の合成を成功裡に行っている。この場合の紫外レーザー光照射の役割について、反応の活性化プロセスの観点から推論している。すなわち、{100}面のホウ素は容易に付加反応をし、結晶成長するが、窒素面のそれは活性化エネルギーの高いプロセスで、紫外光で励起しなければ、反応が進行しないことを論じた。

α -アルミナをRFプラズマ中を通して処理する際に生起する相転移についても論ずる。すなわち、 α -アルミナは1200°C以上で安定な相であるが、1万度以上の超高温の中を通すことによって、1200°Cよりも低温で安定な γ -アルミナが生ずる。我々は、このプロセスを *ln-flight Plasma Processing* と呼んでいるが、この特異な相転移について種々の立場から推論すると共に、えられた粒子のTEMによる評価の結果について述べる。

1.3 研究構成員

研究構成員及び客員研究官は次の通りである。
総合研究官

- 守吉 佑介 (平2年4月1日～現在)
- 主任研究官
 - 松本精一郎 (平2年4月1日～現在)
 - 石垣 隆正 (平2年4月1日～現在)
 - 小松正二郎 (平成2年7月～現在)
- 研究員
 - 小松正二郎 (平2年4月1日～平成2年6月)
 - 岡田 勝行 (平2年4月1日～現在)
- 客員研究官
 - 明石 和夫 (東京理科大学教授)
(平成2年4月～現在)
 - 加藤 昭夫 (九州大学教授)
(平成2年4月～現在)
 - 作田 忠裕 (金沢大学助教授)
(平成2年4月～平成3年3月)
 - 広瀬 洋一 (日本工業大学教授)
(平成3年4月～平成5年3月)

1.4 超高温研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
5	1990.10.14	熱プラズマの最近の進展	明石和夫(東京理科大学) 神澤 淳(東京工業大学) 作田忠裕()
6	1991.11. 8	CVDの熱化学モデルについて	K.E. Spear (Penn. State)
7	1992. 7 .16	半導体デバイスの現状と将来	針生 尚 (東北大学)
8	1992. 8 . 6	ダイヤモンドデバイスの現状と将来	藤森直治 (住友電工) 近藤久雄 (三菱電気)
9	1992.10.21	a-Siの生成機構	松田彰久 (電総研)

1.5 執筆分担

- 本報告書の執筆分担は次の通りである。
- 第1章 守吉佑介
 - 第2章 岡田勝行, 石垣隆正, 松本精一郎, 守吉佑介
 - 第3章 小松正二郎, 石垣隆正
 - 第4章 松本精一郎, 守吉佑介
 - 第5章 岡田 勝行
 - 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 はじめに

RFプラズマトーチを初めて作製し、結晶育成に応用したのはReedである¹⁾。このトーチは最も単純な形で、一端が開放の石英管に5巻の誘導コイルをまいたものである。また、ReedはPancake型と呼ばれる同心円状に誘導コイルをまいたトーチを開発しているが(図1)、基本的には前者と同様の構造である²⁾。Galtierらは、石英管を水冷する方式のRFプラズマトーチを開発し、トーチを水冷するタイプのトーチに道を開いた(図2)³⁾。Hillhouseらは、水冷銅プローブを通して、 Ti 、 O_2 粉を注入するトーチの開発をしている⁴⁾。その後、 TiO_2 や Fe_2O_3 の分解反応⁵⁾、 $FeTiO_3$ の分解反応⁶⁾、蛇紋石の分解反応⁷⁾、 $CaWO_4$ の分解反応⁸⁾などに同様のトーチが用いられ、研究が展開されている。

RFプラズマの応用として最も大きな期待が寄せられているのは、プラズマCVDである。LittleらのNOの合成トーチ⁹⁾、西村らが有機物の熱分解に応用した横型プラズマトーチ¹⁰⁾、向流式のプラズマトーチ¹¹⁾などが開発されている。そしてこれまでに SiO_2 の合成¹²⁻¹³⁾、 TiO_2 微粉の合成¹⁴⁾、 Al_2O_3 微粉¹⁵⁾、各種の炭化物¹⁶⁻²⁰⁾、窒化物²¹⁾、最近ではダイヤモンド膜等の合成にこれら

プラズマトーチが改良され、利用されている。しかしながら、トーチの基本的構造は、Reedのそれを大きく変わるものではない。

RFプラズマトーチを材料の合成に利用する場合、何よりも試料の注入時における安定性の確保が必要である。この安定性には、ワークコイル上部に存在する渦流の健全性が深くかかわっている。これまで試料の注入はRFプラズマの上部からなされているが、試料の注入をプラズマから排除しようとする渦流のために、プラズマの外側に沿って流れ、効率的な試料の注入は十分行えない。無理に注入しようとするれば、渦流を乱し、プラズマを不安定にする。そのため、図3に示すよう

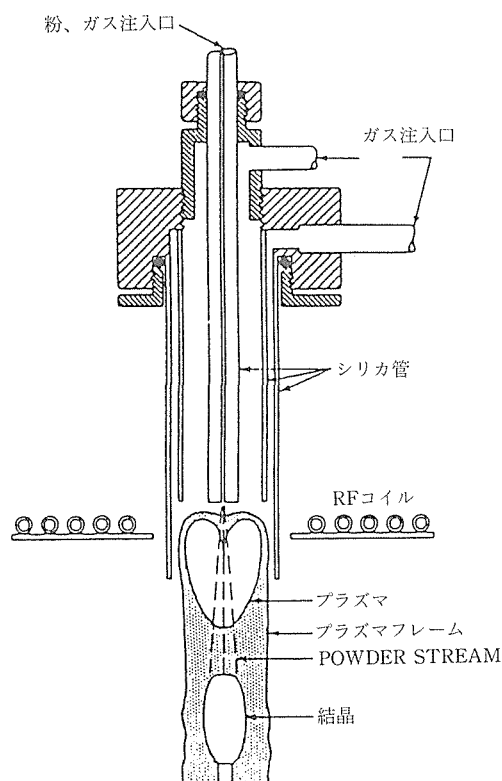


図1 R.F.プラズマトーチ

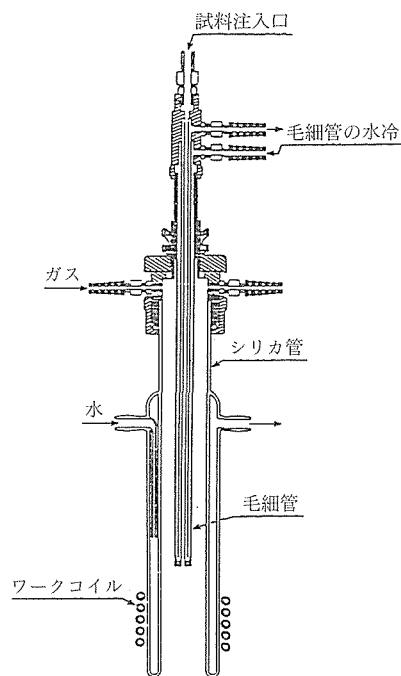


図2 R.F.プラズマトーチ

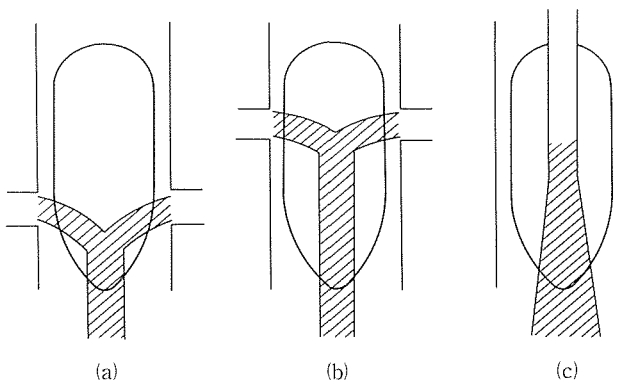


図3 試料の注入法

に、渦流の下部すなわち尾炎部から試料を注入する方法が一部には採用されてきた。しかし、この方法ではRFプラズマのエネルギーを十分活用しているとは言えない。そこで、我々は、RFプラズマの上部から中心軸にプローブを挿入し、渦流を乱すことなく、効率良く試料を注入する方法について検討してきたので、以下にその得失等について述べる。尚、RFプラズマトーチについては、明石と吉田の詳細な解説がある²²⁾。

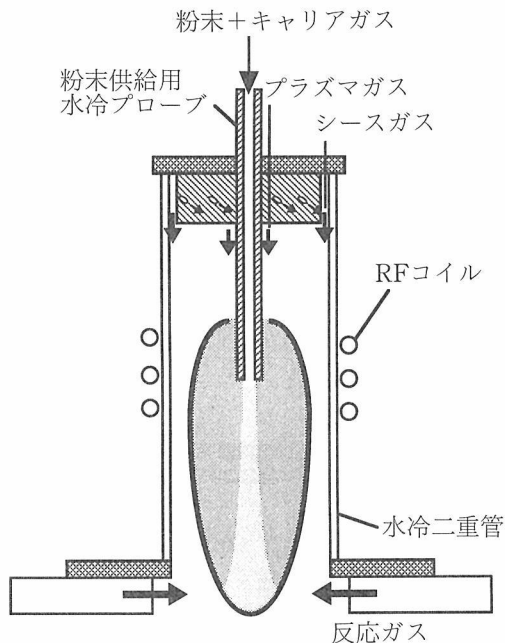


図4 センターインジェクション・プラズマトーチの概略図。

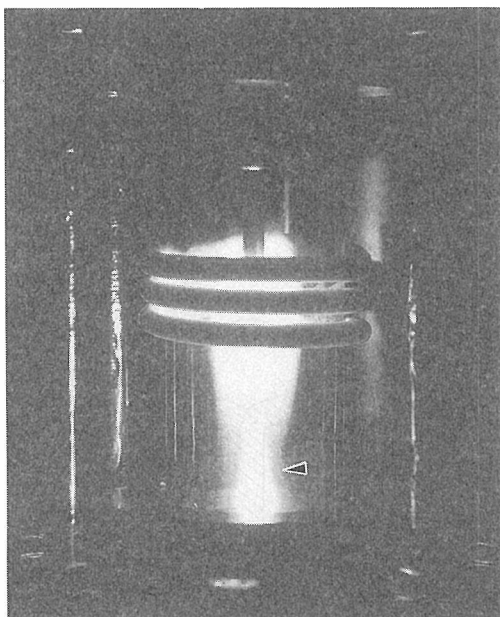


図5 プラズマ発生の様子（矢印はプラズマ中に注入された粒子表面からの放射を示す）。

2.2 センターインジェクション・プラズマトーチの開発

図4に、今回開発したセンターインジェクション・プラズマトーチの概略図を示す。全長220mmの水冷二重管は、内管は内径36mmの石英ガラス製、外管はパイレックスガラス製である。内管と外管のギャップは約2mmと小さくして冷却水の流速を大きくし、内管の温度上昇を防いでいる。また外管にパイレックスガラスを使用することにより、プラズマから放射される紫外線をカットし、実験者の皮膚を守って作業が安全になる。水冷二重管の内側にプラズマ発生ガスの分配器が置かれ、3種類的气体（プラズマガス、シースガス、キャリアガス）を流せる構造になっている。プラズマガスは中心に近い位置で軸方向に供給される。シースガスは石英ガラス製内管の内側に沿って供給される。また、シースガスを旋回流にするとプラズマ発生時の安定性が増すことが知られているので、シースガスの吹きだし方向は軸方向から60°傾けている。

本トーチの特徴は、粉末供給用プローブをRFコイルの中心位置、つまりプラズマの中心にセットしたことにある。そのために、プローブは三重水冷構造を持ったSUS製とした。RF誘導プラズマでは誘導電流はプラズマの外皮部分流れ、この部分の温度が最も高い。電流の流れる表皮の厚さは、ここで用いる2MHzの高周波では10mm程度である。従って、プローブが太すぎるとプラズマを乱す原因となるし、プローブ自身の損傷も引き起こす。そこで、キャリアガスの流れる内径を2mmとし、冷却水量を可能な限り増すために厚さ0.25mmのSUS管を用いてプローブ外径を7mmに押さえた。

また、本トーチではプラズマ下流部に半径方向にガスを注入する吹き出し口を設け、プラズマを急冷しながら反応させる構造とした。

結果と考察

図5に、本トーチでプラズマを発生している様子を示した。発生条件は、高周波周波数2MHz、プレート出力50KW、発生圧力500Torrである。ガス流量は、シースガス、(Ar: 30 L/min) + (H₂: 3.5 L/min)、プラズマガス、(Ar: 6 L/min)、キャリアーガス、(Ar: 4 L/min)である。キャリアーガスとともに粉径1.3μmのチタンカーバイド粉末を供給している。図中、下流部の矢印部分に粉末表面からの放射をみることができる。ここで用いている程度の粉径を持つ粉末をプラズマ中に供給すると、蒸発量が大きく融解・蒸発にともなう潜熱による熱消費に加えて、蒸発金属種からの大きな放射ロスのため、プラズマの温度が非常に低下

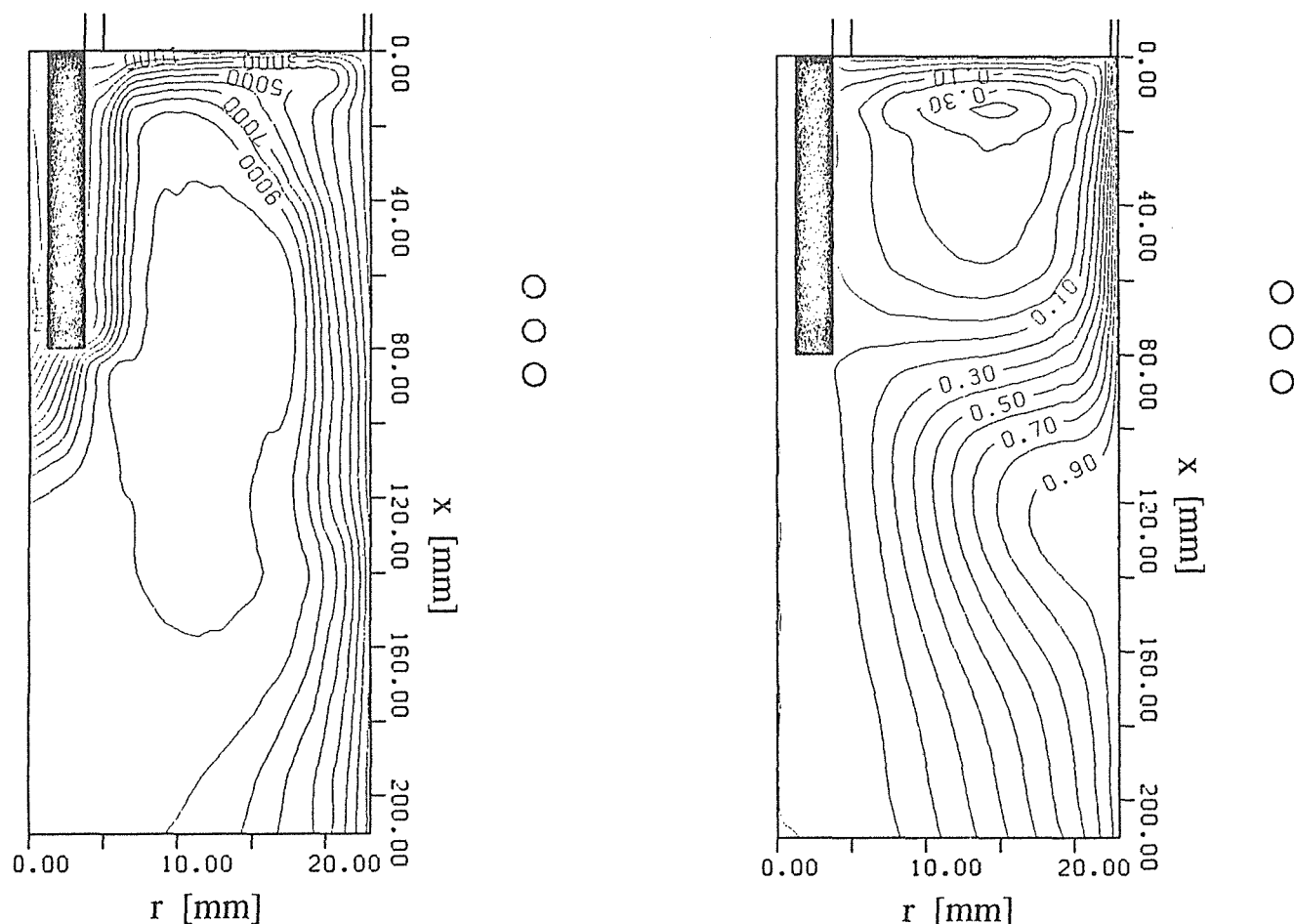


図6 数値解析により得られたプラズマの(a)温度および(b)流れの分布。高周波電力25kW，発生圧力500Torr，ガス流量，シースガス；(Ar：30 L/min) + (H₂：3.5 L/min)，プラズマガス；(Ar：6 L/min)，キャリアーガス；(Ar：4 L/min)。

する。本プラズマトーチでは、20～30g/minという大きな供給速度でチタンカーバイド粉末を供給してもプラズマは消えることなく安定状態を保つことができた。

図6に示したのは、数値解析により得たプラズマの温度(a)および流れ(b)の分布である²³⁾。温度分布に示されたように、粉末供給プローブは中心から10～15mmのところにある最高温度をもつ領域、つまり誘導電流が流れる部分から十分に離れたところにある。従って、プローブがプラズマの安定性を乱していないことがわかる。プローブの近傍では温度低下している領域が存在している。冷却水の温度上昇から評価したプローブ冷却による熱のロスは10%以下であった。流れの分布をみるとRFコイルの上方に上向きの渦が存在することがわかる。この渦がプラズマへの原料注入の際問題になる。RFコイルより上方に原料注入口を置くと、この渦により原料がはねとばされてしまい、供給がうまくいかない。また、キャリアーガスの流速を上げて無理に原料注入を行おうとすると渦が乱れプラズマも不

安定になり、最悪の場合消えてしまう。本トーチでは粉末供給プローブの下端が渦より下方にあり、粉末供給が円滑に行くことがわかる。プローブにより注入されたガスはすぐに9000K以上に加熱されており、粉末の加熱は充分に行われる。また、プローブ下流の流線をみてわかるように、キャリアーガスは加熱による膨脹のため広がりを見せている。しかしながら、多少の広がりであるので、粉末は外側に向かうことなく下方に流れる。これは、粉末のプラズマ中での温度履歴をそろえることにつながるので処理粉末の均質性向上に寄与する。

まとめ

インフライト (In-flight) ・パウダー・プロセッシングに適した熱プラズマトーチを試作した。パウダー供給プローブをRFコイル中心にセットすることにより、プラズマを乱すことなく多量の粉末を処理できるようになった。このプロセスでは、熱プラズマの持つ高温とともに、化学的に活性な化学種を利用できる。従っ

て、粉末の形態、結晶構造、化学組成を瞬時に変化させることが可能である。また、プラズマ発生に関する数値解析も、このプラズマトーチが均質な処理粉末を得るのに適したものであることを示した。

プラズマの数値解析を行っていただきました、東京工業大学・工学部、神沢淳教授、渡辺隆行助手に感謝致します。

2.3 パルス放電によるプラズマ発生技術の開発

2.3.1 高周波誘導プラズマ

アルゴンおよびアルゴン—水素ガス系においてパルス放電による高周波誘導プラズマの発生技術の開発を行った。用いた電源は15MHz、RF出力100kW、変調は周波数20Hz-50kHzの矩形波である。プラズマトーチは前報¹⁾の金属製ガス噴射導入管を用いたものとほぼ同じであり、ガス圧は1気圧—数Torrである。

測定機器が未整備であること、電源における高調波発生がやや大きいこと等のため、定量的な実験結果は得られていないが、以下に定性的な結果について記す。

- ・アルゴンガスの場合、20Hz、平均電力2kWのパルスでも大気圧までプラズマ発生は可能であるが、同じ平均電力ではデューティが低い場合は変調周波数が高い方がプラズマが消えにくい。
- ・しかし、変調周波数が高い場合はパルスの立ち上がり時の波形の乱れの影響が大きくなり、整合が悪くなり、反射電力が増加する。この改善のためには、まず測定機器の整備、きれいなスペクトルの変調波形が出るように電源を改良すること、整合器を含めた伝送系の周波数特性をパルス変調に合ったものにする等が必要である。
- ・ピークパワー一定でデューティを下げていった場合、平均電力は減少するので、プラズマの強度（発光強度でみた）が低下する。同じ位の強さのプラズマを得るためにはピーク電圧を高くする必要がある。このためおよび前項の理由により、連続波（CW）時に比ベトーチ外でのワークコイルからのリーク放電が起き易い。

2.3.2 マイクロ波プラズマ

マイクロ波放電を用いるダイヤモンド合成において、パルス放電によって基板温度を下げ質のよいダイヤモンドを得ることができると報告されているが、その報告はパルスというよりむのろ間けつ放電と言うべきものである。一方、市販のマイクロ波発振機は、マグネトロン発振の陽極電圧依存性およびその陽極印加電源の整流不完全性のために100（120）Hzあるいは300（360）Hzの繰り返し固定のパルス発振となってい

る場合が多く、CWの発生は出来ない。そこで、繰り返し、デューティ、ピーク電力、平均電力を自由に变化させたパルス放電のできるマイクロ波発振機を製作し、それらのパラメーターのマイクロ波放電に及ぼす影響について、またCW放電との違いについて検討した。

製作した発振機はマグネトロン使用で、平均出力最大5kW、矩形波変調で繰り返し5Hz—50kHz、ピーク出力5kW、立ち上がり時間2 μ s、立ち下がり約3 μ sである。ただし電源周波数による300Hzのリップルが少し入っている。

以下にこの発振機を用いて行ったパルス放電によるプラズマの特徴について定性的にまとめる。プラズマ発生装置は導波管（NJW2）のE面に垂直に石英管（外径48mm）を通す最も簡単な方式である。使用ガスは水素、ガス圧は30—80Torr、平均電力100—800W、ピーク電力500—4000Wである。

- ・800W以上の平均出力は基板温度が上昇し過ぎるため入れられない。また800W以上のピーク電力はマイクロ波入射側の管内壁近くでの放電が強くなり、均一な放電が得にくい。
- ・ガス圧が低い場合（30Torr）は、平均電力が低くても高くても（100W—300W）、ピーク電力が低い方が均一なプラズマが得られる。ピーク電力がやや高い場合は、繰り返しが高い方が良い。ピーク電力がさらに高い場合は放電が管壁に寄る。
- ・ガス圧が高く（80Torr）、平均電力が低い場合は、ピーク電力が高く、繰り返しが大か、ピーク電力は中で繰り返しが小の方が良い。ピーク電力が低いとプラズマが消えやすい。ガス圧が高く（80Torr）、平均電力が高い場合は、ピーク電力が中くらいか、ピーク電力が高く、繰り返しが大が良い。ピーク電力が小ではプラズマが管中央部に集中する。
- ・パルス放電の方が高いガス圧力まで空間的に均一なプラズマが出来る。
- ・基板温度はプラズマの空間的広がりに関係しており、基板が導波管中央部にある時はパルス放電の場合がCWの場合より低くなるが、導波管の端にある時は、パルス放電の場合がプラズマが広がってくるのでCWの場合より高くなる。

2.4 燃焼炎プラズマの計測に関する研究²⁴⁾

燃焼炎プラズマ、いわゆる火災の分光学的計測法には、吸収法、発光法、蛍光法、および散乱法などがある。特に、最近のレーザー分光学の発展により、蛍光法、散乱法による計測は大いに注目を集めてきた。各方法の詳細については適切な総説²⁵⁾が出されているの

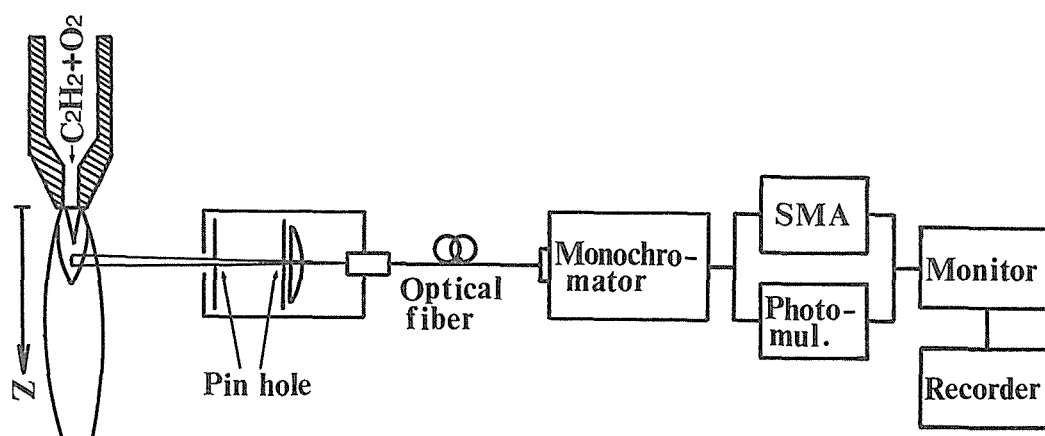


図7 アセチレン炎発光分光装置の概略図。

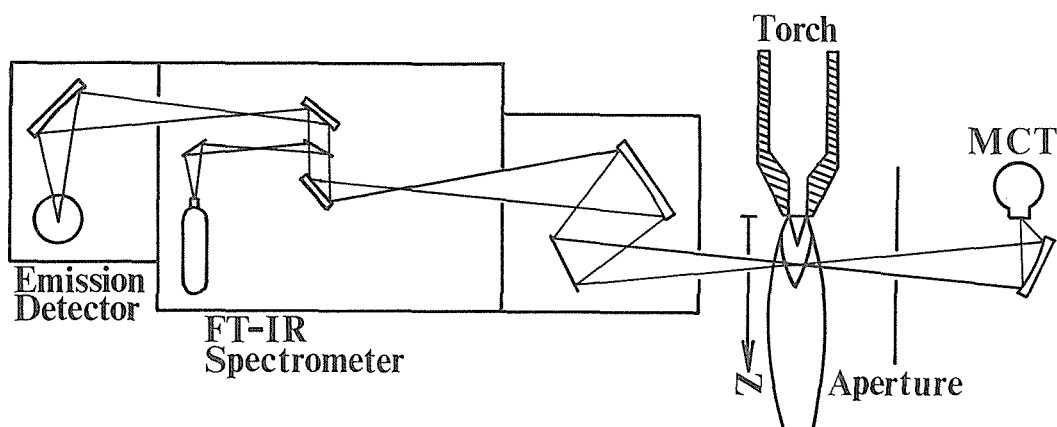


図8 アセチレン炎FT-IR分光装置の概略図。

で、それらを参照されたい。

アセチレン-酸素系の燃焼炎により大気中でダイヤモンドが合成できることが発表されて以来²⁶⁾、様々な分光法によりダイヤモンド合成条件下のアセチレン炎の計測が行われ、観測された化学種から成長機構等の検討がなされてきた²⁷⁻²⁹⁾。

本報告においては、発光分光法、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) によるダイヤモンド合成条件下におけるアセチレン炎の計測結果について報告する。

実 験

図7に発光分光装置の概略を示す。アセチレン炎からの発光は二つのピンホール (穴径1 mm) を通ることにより、観測点以外からの発光スペクトルをカットオフすることができる。光ファイバーを通った光は分光器 (Jobin-Yvon製: 焦点距離1 m, 分散8 Å/mm, グレーティング1200 grooves/mm) に導かれ、フォトダイオードアレイあるいは光電子倍增管で検出した。入射光学系をZ-Y-Zステージに載せ、アセチレン炎の伸びる方向 (Z軸) の発光分布強度を測定した。

図8にFT-IR分光装置の概略を示す。FT-IR装置は日本分光社製FT/IR-7000の光学系を改良したも

ので、検出器はHgCdTe (MCT) である。吸収スペクトルの測定においては、光源からの赤外光をアセチレン炎に焦点を合わせ、MCT検出器で受ける。発光スペクトルは吸収スペクトル測定の光学系を廻り、干渉計を通して、MCT検出器で受ける。光学系は8 mm径のアパーチャーで絞り、吸収スペクトルの測定ではアセチレン炎と検出器の間に第二アパーチャーを挿入し、アセチレン炎自身からの放射光を遮断した。発光及び吸収スペクトルをZ軸方向に、それぞれ 2 cm^{-1} 、 4 cm^{-1} の分解能で測定した。

結果及び考察

図9にダイヤモンド合成条件下における C_2^* 、 CH^* 、 OH^* のZ軸方向の発光強度分布を示す。図中の●、□、■、△は、それぞれ、 C_2^* [$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ (5165 Å)], CH^* [$A^2\Delta - X^2\Pi$ (4314 Å)], CH^* [$C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (3144 Å)], OH^* [$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (3064 Å)]を表わす。これらの発光強度分布より、 C_2 、 CH ラジカルがZ軸方向に減少していくのに対して、 OH ラジカルはアセチレン炎全体にほぼ均一に分布していることがわかる。

発光分光測定からは水素分子、あるいは原子状水素

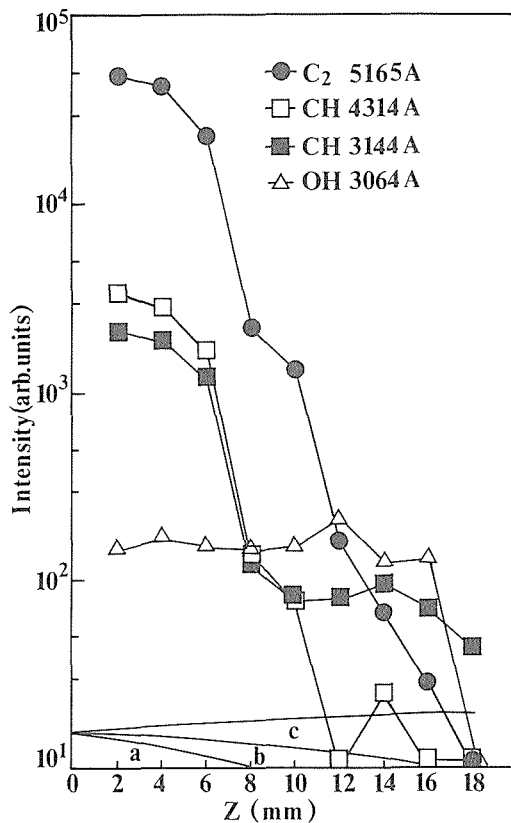


図9 アセチレン炎のZ軸方向の発光強度分布。

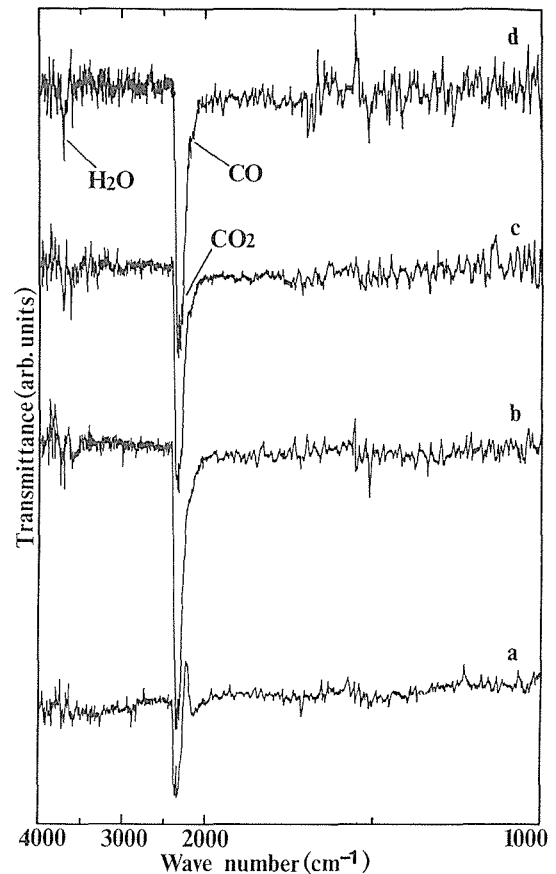


図11 アセチレン炎のFT-IR吸収スペクトル。
a, b, c, dはそれぞれ、バーナーの先端から0, 6, 9, 12mmの位置での吸収スペクトルを示す。

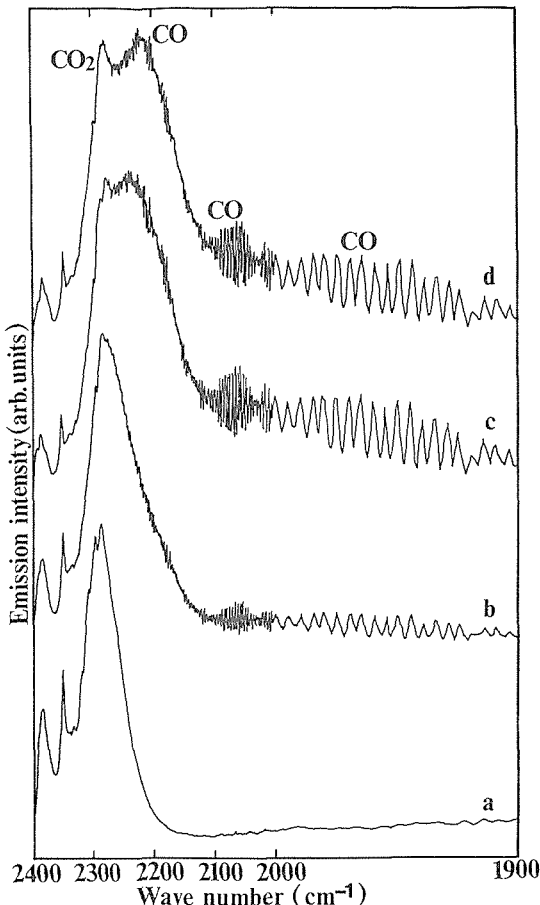


図10 アセチレン炎のFT-IR発光スペクトル。
a, b, c, dはそれぞれ、バーナーの先端から0, 6, 12, 15mmの位置からの発光スペクトルを示す。

のバルマー系列 ($H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$) の発光スペクトルは確認できなかった。アセチレン炎においては、バルマー系列の励起エネルギー (12~13eV) に相当するエネルギーを持った電子が十分に存在しないので、励起された原子状水素がほとんど存在しないものと考えられる。しかしながら、アセチレン炎のマスマスペクトル、平衡計算の結果⁴⁾より、基底状態にある原子状水素、水素分子は充分存在しているものと考えられる。

図10にZ軸方向のFT-IR発光スペクトルを示す。a, b, c, dは、それぞれ、 $Z = 0, 6, 12, 15$ mmの位置での発光スペクトルである。aにおいては CO_2 に帰属されるピークのみが $2280, 2349, 2386\text{cm}^{-1}$ に現れている。b, c, dの順に、 CO_2 のピークに加えて、COに帰属される振動ピーク ($1990\text{--}2000\text{cm}^{-1}$: $X^1\Sigma^+$ 電子基底状態のP分枝, $2046\text{--}2140\text{cm}^{-1}$: 基礎バンドの回転のP分枝, $2046\text{--}2140\text{cm}^{-1}$: R分枝) が明瞭に現れる。一方、図11に示されるZ軸に沿ったFT-IR吸収スペクトルから、 3650 及び 3760cm^{-1} 付近の H_2O による弱い吸収、 CO_2 に帰属される 2349cm^{-1} での強い吸収、及び 2143cm^{-1} でのCOによる吸収が認められる。図11 aのバーナー先端のスペクトルを除いて、観測点による差

はほとんど見られなかった。以上の発光及び吸収スペクトルより、少なくとも、アセチレン炎中のダイヤモンド成長領域には充分なCOが存在していると言える。これはアセチレン炎のマススペクトルの結果と一致するものである²⁷⁾。ダイヤモンド成長機構におけるCOの役割について考察するには他の実験データやモデリングに基づく理論計算が必要である。

結 論

ダイヤモンド合成条件下のアセチレン炎の発光分光測定より、 C_2 , CHラジカルがZ軸方向に減少していくのに対して、OHラジカルはアセチレン炎全体にほぼ均一に分布している。水素分子、あるいは原子状水素の発光スペクトルは確認できなかったが、基底状態の水素分子、原子状水素は充分存在しているものと考えられる。

FT-IR発光、及び吸収スペクトルより、アセチレン炎中のダイヤモンド成長領域には充分なCOが存在していると言える。

参 考 文 献

- 1) T.B. Reed, J. Appl. Phys., **32**, 821 (1961)
- 2) T.B. Reed, *ibid.*, **32**, 2354 (1961)
- 3) F. Galtier, F. Leprince-Ringuet, J. Reboux, R. Collongues, G. Chaudron, Bull. Soc. Chim. Fr., 1962, P. 2539
- 4) R.W.A. Hillhouse, J. Woods, Phys. Stat. Sol. (A) **46**, 163 (1978)
- 5) G.J. Davies, R.M. Jervis, G. Thursfield N.Z.Jl. Sci. **13**, 468 (1970)
- 6) G. Thursfield, G.J. Davies, Trans. Instn. Chem. Engrs, **52**, 237 (1974)
- 7) P. Meubus, Can. J. Chem. Engineering, **51**, 440 (1973)
- 8) W. Langewiesche, H. Graf, Deutsches Patent. DT 2438518, AI, Bundesrepublik Deutschland (1974)
- 9) T.M. Little, B.W. Walsh, CHEMECA '70, PP. 17~25 (1970)
- 10) 西村幸雄, 西村真, 竹下健次郎, 坂井渡, 工業化学雑誌, **73**, 1974 (1970)
- 11) B. Waldie, D.C. Eng., Trans. Instn Chem. Engrs, **49**, 114 (1971)
- 12) A. Audsley, R.K. Bayliss, J. Appl. Chem., **19**, 33 (1969)
- 13) B. Kikuchi, K. Okamura, T. Arima, FUJITSU Sci. Tech. J. **11**, 99 (1975)
- 14) P.H. Dundas, M.L. Thorpe, Chem. Eng. Progress, **66**, 67 (1970)
- 15) T.I. Barry, R.K. Bayliss, L.A. Lay, J. Mater. Sci. **3**, 229 (1968)
- 16) I.M. Mackinnon, A.J. Wickens, Chem. & Ind., 1973, 18- August p. 800.
- 17) I.M. Mackinnon, B.G. Reuben. J. Electrochem. Soc., **122**, 806 (1975)
- 18) J. Canteloup, A. Mocellin, J. Mater. Sci., **11** (1976), 2352 (1976)
- 19) C.M. Hollabaugh, D.E. Hull, L.R. Newkirk, J.J. Petrovic, J. Mater. Sci., **18**, 3190 (1983)
- 20) C.M. Hollabaugh, D.E. Hull, L.R. Newkirk, J.J. Petrovic, "RF Plasma Synthesis of Ultrafine, Ultrapure Silicon Carbide Powder," "Ultrastatstructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites," H. Ulrich (edifor), Jone Wiley & Sons, 1983, pp367~373
- 21) T. Yoshida, A. Kawasaki, N. Nakagawa, and K. Akaishi, J. Mat. Sci., **14**, 1624 (1979).
- 22) 明石和夫, 吉田豊信, 「高周波による超高温の発生・計測・利用技術に関する調査」報告書。無機材質研究所。p. 101昭和59年度。
- 23) T. Watanabe, A. Kanzawa, T. Ishigaki, and Y. Moriyoshi, Proc. Symp. in Plasma Science for Materials in Press.
- 24) K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem. Vol. 5., 1992, pp. 171.
- 25) 幸田, 田久保編: 火災の分光学的計測とその応用 (学会出版センター, 1990)
- 26) Y. Hirose and N. Kondo, Proc. Spring Meeting Jpn. Soc. Appl. Phys. pp. 434 (1988).
- 27) Y. Matsui, A. Yuuki, M. Sahara, and Y. Hirose, Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1718.
- 28) M.A. Cappelli and P.H. Paul, J. Appl. Phys. **67** (1990) 2569.
- 29) P.W. Morrison, Jr., J.E. Cosgrove, J.R. Markham, and P.R. Solomon, Roc. ICNDST-2, Washington, 1990, pp. 219.

3. 高周波プラズマの利用技術に関する研究

3.1 熱プラズマ・インフライト・パウダープロセッシングに関する研究

3.1.1 はじめに

大気圧付近で発生する熱プラズマは1万度以上の超高温を持ち、活性な化学種を有している。また、超高温領域から離れるときには $10^6 \sim 10^7 \text{ K/s}$ という超急冷が起こる。特に、直流アークプラズマと比較して、発生体積が大きく（直径20～30mm）、流速が遅い（10～20 m/s）高周波熱プラズマは、パウダー・プロセッシングに適している。

熱プラズマ中に固体粒子を供給すると、プラズマから固体粒子に大きな熱量が与えられ（熱的相互作用）、粒子は融解・蒸発する。また、超高温のプラズマ中には化学的に活性な化学種が存在するので、粒子とプラズマの間には化学反応も起こる（化学的相互作用）。この熱的、化学的相互作用と超急冷過程を利用すると通常の方法では得られない物質を作ることができる。ここでは、熱プラズマ中にアルミナのような固体粉末を供給して瞬時に粉末の性状を、形状、表面形態、化学組成、結晶構造等において改質するプラズマ・インフライト（in-flight）・プロセッシングについて述べる。

このプロセッシングのパラメーターである高周波入力、プラズマガス組成、プラズマ発生圧力、粉体の粒径を変化させると、プラズマから固体粒子への熱移動量、粒子の融解・蒸発量、反応雰囲気、冷却速度、気相中の過飽和度が変化する。これらの因子が、粉末処理粒子の性状にどのように影響するかについて明らかにしていく。

3.1.2 アルミナ粉末の熱プラズマ・プロセッシング

熱プラズマにより改質された粉末を詳細に調べることにより、プラズマと固体粒子の相互作用、冷却するときの熱履歴などについての知見を得ることができる。ここではまず、アルミナ粉末の熱プラズマ処理について述べる。アルミナは、次の理由によりプロセス評価のモデル物質として適した物質である。

- Al-O系唯一の酸化物であり、不定比性がほとんどない。したがって、プラズマ処理によって還元されない限り化学組成は一定とみなせる。
- 安定相 α （コランダム）に加えて、図1のようにたくさんの準安定相を持つ。準安定相の生成はプ

ロセスの熱履歴を反映することが知られている。

- プロセス評価に不可欠な熱力学データが完備している。

ここでは、特に、プラズマガス組成の変化による加熱効率への影響を中心に述べる。プラズマ発生ガスとして、アルゴンに水素、窒素のような二原子気体を混合すると、プラズマの熱伝導率 k が上昇する（図2）¹⁾。プラズマ中の粒子が、温度 T のプラズマと行う熱交換量 Q は次のように表せる。²⁾

$$Q = \pi d_p h_c (T - T_p) - \pi d_p \sigma_s \epsilon (T_p^4 - T_a^4) \quad (1)$$

ここで、 d_p は粒子径、 h_c は熱伝達係数、 T_p は粒子の表面温度、 σ_s はStephan-Boltzman定数、 ϵ は粒子表面の放射率、 T_a は外界の温度を表す。右辺第一項はプラズマから粒子への熱移動を表している。熱伝達係数 h_c は、 $h_c = \text{Nu} \cdot k / d_p$ （ Nu ：プラズマのNusselt数）⁽²⁾と表せるので、プラズマの熱伝導率の増加はトータル熱移動量増加につながる。

実験

実験に用いたプラズマトーチの概略図を図3(a)に示

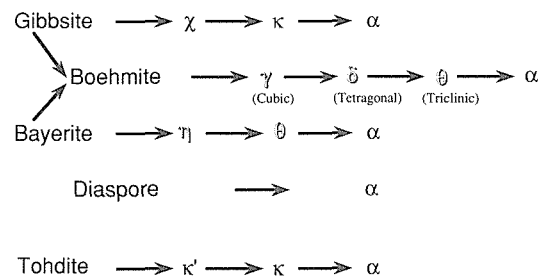


図1 アルミナの相転移系列。 γ 、 δ 、 θ 、 η -アルミナは、スピネル型あるいはその歪んだ構造、他はhcp酸素副格子を有する。

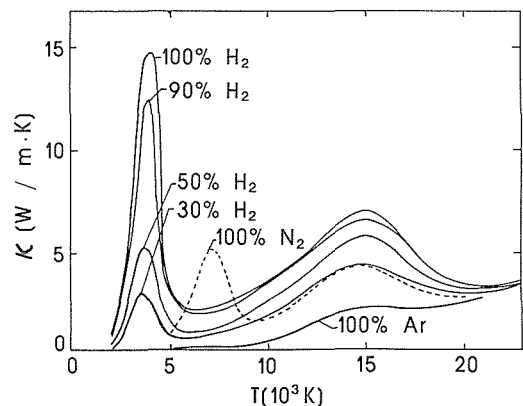


図2 プラズマの熱伝導率。

表1 アルミナ粉末処理のプラズマおよび粉末供給条件

Sheath gas (1):	Ar	Ar
[l/min] :	82	82
Sheath gas (2):	H ₂	N ₂
[l/min] :	9.6	9.6
Plasma gas:	Ar	Ar
[l/min] :	28	28
Powder carrier gas:	Ar	N ₂
[l/min] :	6.9	6.9
R.F. frequency [MHz] :	3	
Plate power [kW] :	40, 25	
Reactor pressur [torr] :	400-700	
Powder feed rate [g/min]:	1-50	

す。3種類位のガス流、シースガス、プラズマガス、およびキャリアガスを供給した。プラズマは、内径50mmの水冷石英ガラス管の中で発生した。発生条件を表1に示す。プラズマトーチの下には、内径254mm、全長1020mmの水冷チャンバーが設置されている。

α -アルミナ粉末(平均粒径, 24.5 μ m)はキャリアガスによって粉体供給プローブを通して、プラズマ中央部に供給した。この供給法の利点は第2章で述べた通りである。

プラズマ処理粉末は、図3(b)に示したように反応容器壁、反応容器底部、サイクロン、フィルターで別々に回収した。

結果と考察

プラズマからアルミナ粒子への熱移動

(a) 形状および大きさの変化

数値解析によって得た、プラズマ中にアルミナ粉末を供給したときの様子を図4に示す。ここにはプラズマトーチの中心軸にそった温度分布が示されている。粉末供給プローブの先端($Z=0.1$ mの位置)からプラズマ中に注入された粉末はプラズマから熱を受け取り温度上昇するが、逆にプラズマの温度は低下する。その度合を示すのが同図である。粉末供給速度が大きいと、1粒子あたりに伝わる熱量が小さくなりアルミナ粒子の温度上昇も小さいことがわかる。

実験に用いた原料粉末は、通常の容射粉末で、図5に示したように不規則で角ばった形をしている。プラズマ中への粉末の供給速度が大きいときには、溶融が充分ではなく角ばった粒子が見られた。供給速度を小さくしていくと溶解する割合が増し、ほぼ全ての粒子が球状化した。溶融と同時に蒸発も見られたが、特に低供給速度で著しかった。

プレートパワー40kW、圧力400Torrで発生したAr-H₂、Ar-N₂プラズマ処理では、アルミナ粒子はほぼ同じ供給速度、10g/min以下で球状化した(図5)。蒸発

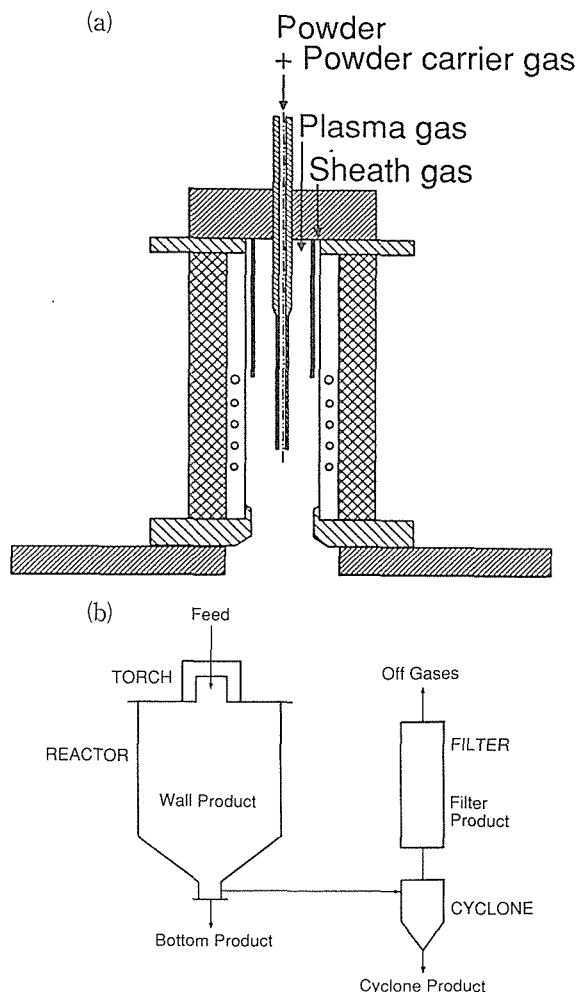


図3 実験装置の概略図。

(a) プラズマトーチ。

(b) 粉末回収系。

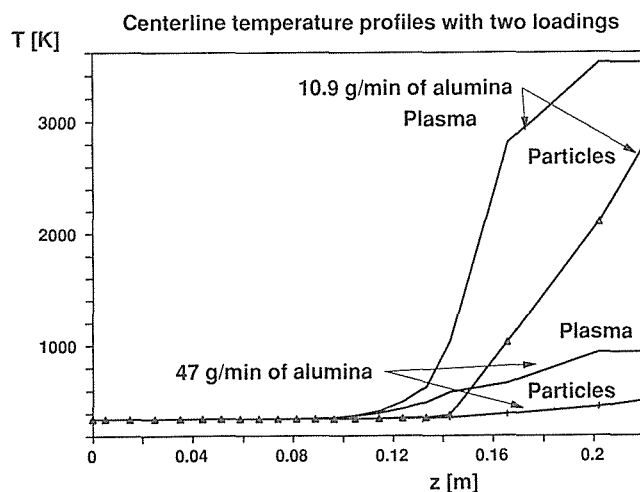


図4 粉末供給時のプラズマおよびアルミナ粒子の温度変化。

量はAr-H₂プラズマ処理の方が大きかった。図6に、沈降法によってもとめた粒度分布を示す。プラズマ処理による球状化と蒸発によって、粉末の粒度分布は小さい方へシフトする。粉末供給速度が小さくなると、

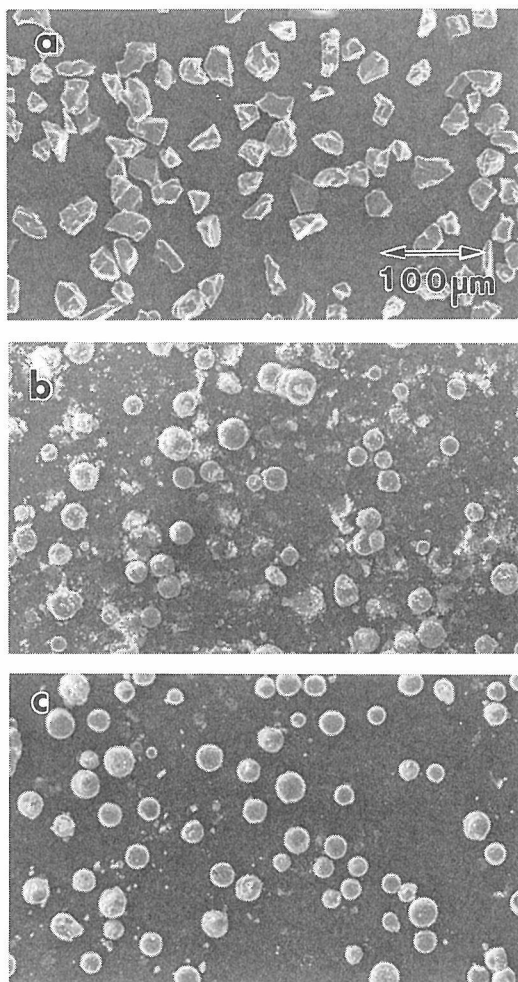


図5 アルミナ粉末のSEM写真。

- (a) 原料粉末
- (b) Ar-H₂プラズマ処理, 6 g/min
- (c) Ar-N₂プラズマ処理, 5 g/min

1粒子あたりへの移動熱量が大きくなるのに対応して、粒径も小さくなっていることがわかる。

(b) プラズマ処理アルミナの結晶相

図7に、プラズマ処理アルミナ粉末のX線回析パターンを示す。原料粉末はコランダム α 相のみからなっていたが、プラズマ処理により準安定相 γ , δ および θ 相が生成したことがわかる。これら準安定相の生成は、プラズマ中で融解したアルミナ粒子が冷却する際に、急冷により過冷却状態になること、過冷却融体中での均一核生成により固化が進行すること、準安定相の均一核生成のための自由エネルギーが安定 α 相より小さいことで、説明されてきた³⁾。

プラズマ処理粉末の構成比を評価するため、X線ピーク強度比に関して標準物質を用いたキャリブレーションを行い、 α 分率をもとめた。図8に、その結果を示す。どのプラズマ発生条件でも、粉末供給速度が小さく融解する割合が大きいときには α 分率は小さくなっているため、定性的には準安定相生成に関する上記の説明を適用可能と思われる。

(c) プラズマガス組成、発生圧力の影響

図2に示したように、水素、窒素の含有量が同であればAr-H₂プラズマはAr-N₂より高い熱伝導率を有している。(1), (2)式で示したように高熱伝導率はプラズマから固体粒子への熱移動量を大きくする。従って、アルミナ粒子は大きな熱量を受け取り、融解・蒸発量が大きくなる。図6の(a), (b)両図を比較すると、Ar-H₂プラズマで処理したアルミナ粉末の小粒径側

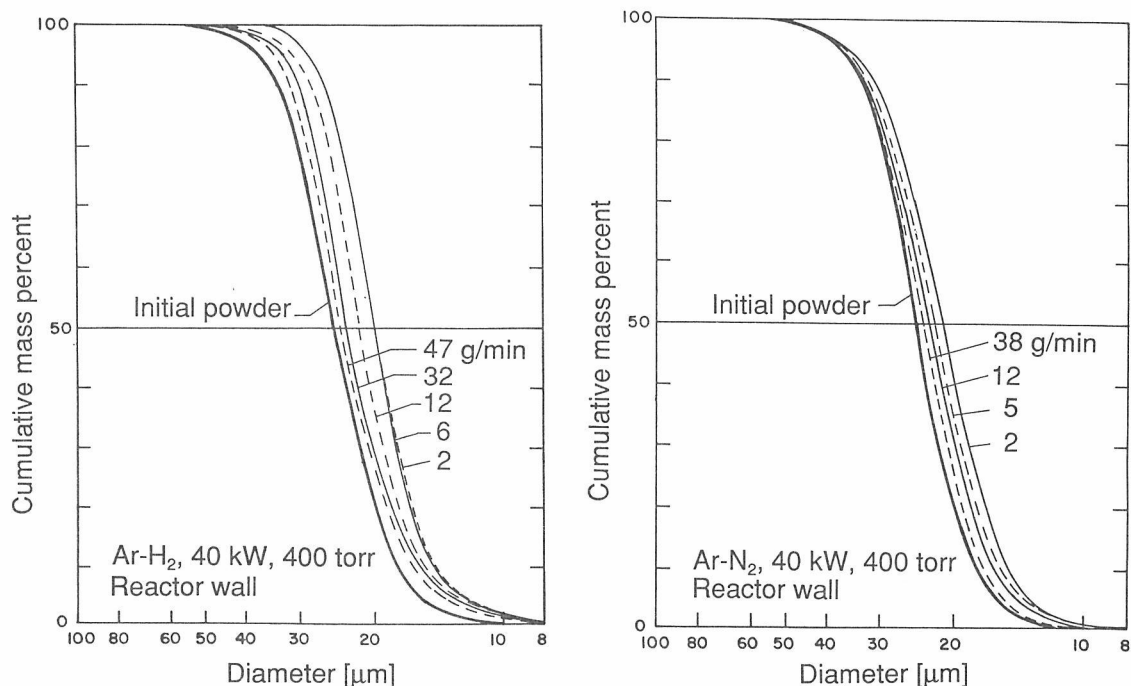


図6 プラズマ処理粒子の粒径分布。

- (a) Ar-H₂プラズマ処理粉末。
- (b) Ar-N₂プラズマ処理粉末。

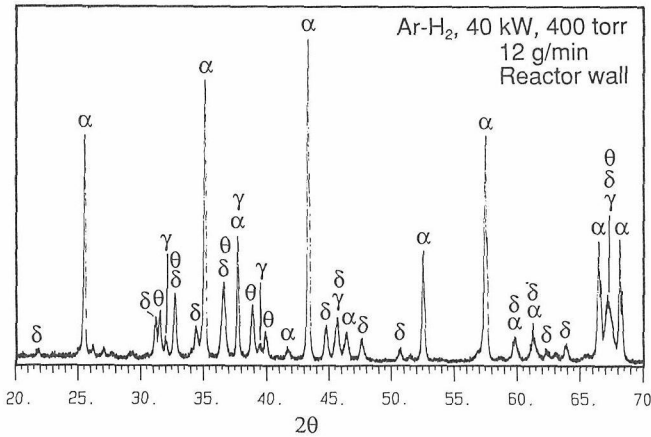
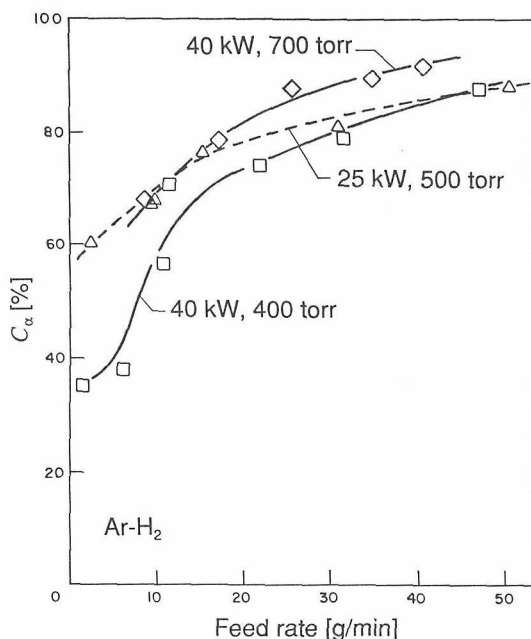


図7 プラズマ処理アルミナ粉末のX線回折図。

へのシフトが大きいことがわかる（特に、大粒径領域で）。

プラズマ発生圧力を高くすると、プラズマ流速は遅くなる。従って、アルミナ粒子の超高温領域の滞留時間も長くなる。400Torrから700torrでは2倍近くなる。このためプラズマから固体粒子への熱移動量は増加する。従って、700Torrで処理したアルミナ粉末では、400Torr処理粉末より大きな粉末供給速度でも（約20g/min）完全に球状化した。

しかしながら、図8の α 分率は700Torr処理の方が400Torr処理より大きくなっている。前説で述べた急冷時の準安定相生成説に従うなら、プラズマ尾炎部飛行中に $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ という固相転移が起きることが考えられる。尾炎部は相転移が起こり得る程に充分高温であるし、700Torrではその尾炎部中の滞留時間も長い。しかしながら、次節で述べるような粒子表面の結

図8 プラズマ処理粉末中の α 含有率の変化。

晶性の高いコランダム相の固化形態は上記の均一核生成とそれに続く相転移では説明し難い。他の考え方、例えばheterogeneousな成長過程も考慮する必要がある。

プラズマ処理アルミナ粒子の表面形態

前節で述べたように、プラズマ処理したアルミナ粉末は全体として準安定相 γ , δ , θ と安定相 α が混じったものとなった。図1中の（温度上昇に伴う） $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ という相転移系列を考慮すると、一つ一つの粒子がどの結晶相から構成されているかを調べることは、アルミナ粒子のプロセス全体での熱履歴を推定する手がかりになる。

図9にプラズマ処理アルミナ粒子に見られた典型的な表面形態を示す。(a)の粒子は α -アルミナ（コランダム）のC面（0001）をみせて固化が進行している。一方、(b)の粒子ではR面（01 $\bar{1}2$ ）の晶癖が見られる。結晶が成長するときには成長速度の小さい面が表面に現

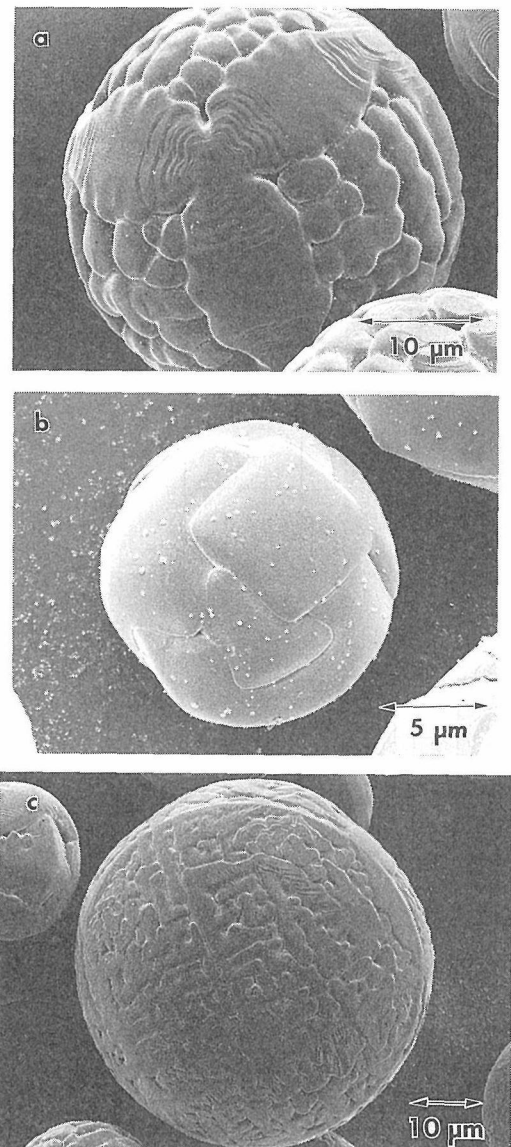


図9 プラズマ処理して球状化した粒子の表面状態。

れるが、コランダムではC面の成長速度が遅いことが知られている。本実験では、R面を見せた粒子も認められたので、この点に関して考察を試みる。

結晶が成長するときに現れる結晶面(成長が遅い面)はエネルギー的に安定な面である。図10にMackrodtによって計算された表面エネルギー⁴⁾を示す。ここには、2種類の表面エネルギーの値が計算されている。一つは結晶構造通りの理想的な原子配列を持った表面に対するもの、もう一つは緩和表面(安定表面では、理想配列から原子が少しずつシフトすることによりエネルギー緩和を行っている)に対するものである。成長速度の遅い面は、後者の緩和表面にたいする表面エネルギーの小さな面と考えられるが、実際C面が最も小さな値を持っている。理想配列表面を成長過程の遷移状態と考えると、R面は最も小さな遷移状態のエネルギーを持つことが示されている。従って、プラズマ下流部での超急冷による固化過程で、速度論的な理由によって表面にR面をみせた成長が進行したと推察できる。

図9(c)の粒子では、樹枝状の表面形態を見せている。このような形態は、気相あるいは液相からの析出速度が大きいときに表れることが知られており、急冷によ

る影響がさらに顕著にでている。また、枝が分かれたり、曲がったりする場所では大体90°の角度をなしている。ここでは、超急冷により過冷却状態になった融体中の均一核生成モデル³⁾を適用することができ、均一核生成をするときのエネルギー障壁の低い γ 相(cubic)相は δ 相(orthorhombic [ここで成長した δ 相は従来いわれているtetragonalではなかった])が成長したものと思われる。TEMによる粒子断面の観察でも、互いに成長方向が90°をなす δ 相(γ 相も少量混在)の小さなgrainが接している様子が見られた。⁵⁾

蒸発種の析出形態におよぼす気相過飽和度の影響

(a) 析出形態の変化

プラズマ中に供給されたアルミナ粒子は加熱により

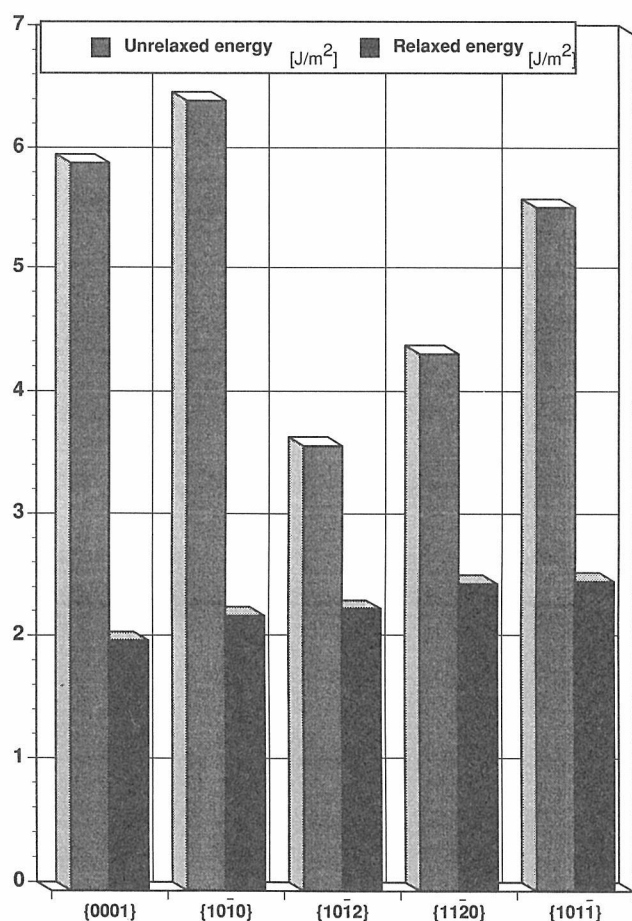


図10 アルミナの表面エネルギーの計算結果。⁴⁾

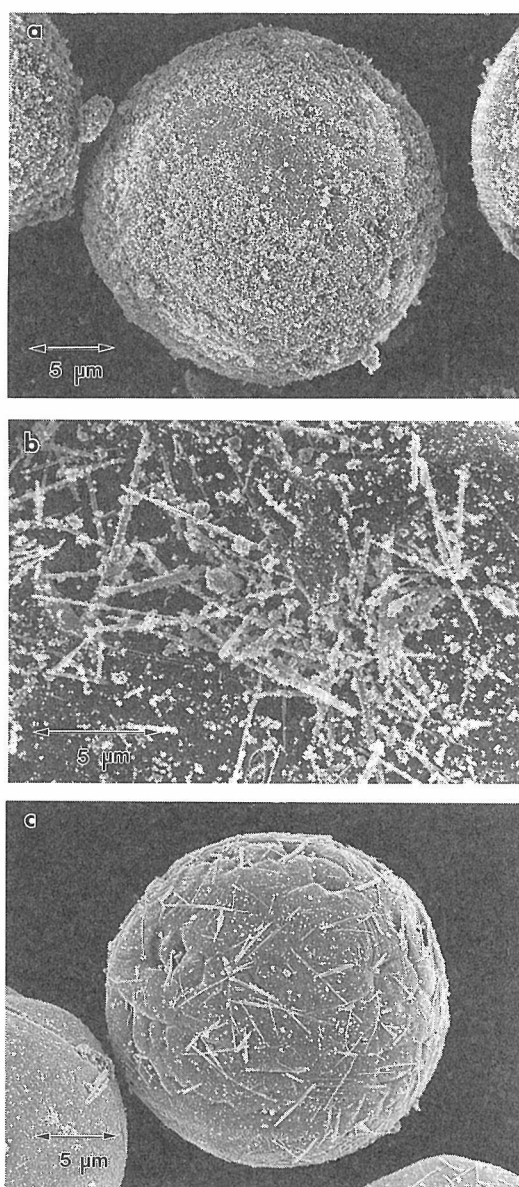


図11 球状化したアルミナ粒子表面の析出物の形態変化 (Ar-N₂プラズマ処理)。

(a) 5 g/min。

(b) 18g/min。

(c) 50g/min。

融解し、部分的に蒸発する。プラズマが急冷される際蒸発種は凝縮するが、この気相からの析出物の形態、結晶相がプラズマ条件により変化した。

Ar-H₂プラズマ処理粉末の全て、および粉末供給速度が小さいときのAr-N₂プラズマ処理粉末には、図11(a)に示したように球状化粒子とともに超微粒子の集合体が生成した。一方、粉末供給速度が10~50g/minと大きいときAr-N₂プラズマ処理粉末では、針状構造が認められた。図11(b)のような、超微粒子と針状構造のいりまじった様子から、粉末供給速度がさらに大きくなると図11(c)のように針状構造のみが生成した。

図12(a)は、超微粒子のTEM写真である。図のように、超微粒子は数百nm以下の粒径を持っている。ほとんどの粒子は球状であるが、比較的大きな粒子は多面体晶癖を見せている。図12(b)の電子線回折パターンから、超微粒子が γ , δ , θ -アルミナの混合物であることがわかる。

図13(a)は針状構造のTEM写真である。これらは直径0.1~0.3 μ m、長さが5~15 μ mであった。同図左側の電子線回折パターンから、この針状構造がウィスカーであることがわかる。電子ビームはウィスカーの軸に垂直に入射している。

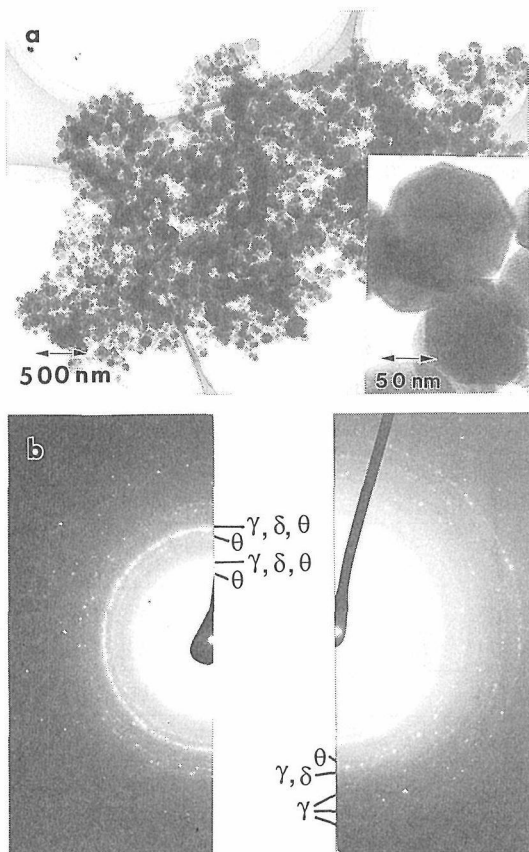


図12 Ar-H₂プラズマ処理粉末中に生成した超微粒子の(a)TEM像と(b)電子線回折パターン。

(b) 超微粒子の生成

気相からの析出においては、気相の過飽和度が核生成速度、成長形態に影響する。気相からの析出の駆動力は、次式のように自由エネルギーの差 $\Delta\mu$ として表される。

$$\Delta\mu = -kT \ln(P/P_e) = -kT \ln\alpha \quad (3)$$

ここでTは温度、PとP_eは蒸発種の分圧および平衡分圧である。 α は飽和度であり、 $\alpha-1$ が過飽和度と知られている。図14は、Ar-H₂-Al₂O₃系の平衡組成の計算結果である。Al, AlO, Al₂O, O, OH等のアルミナからの蒸発種の濃度は、アルミナの沸点以下で急激に下がる。アルミナ粒子は10000K以上の超高温領域を通過するときに蒸発するが、その蒸気圧は非常に高い。凝縮がおこる沸点付近での蒸気圧と比較すると非常に大きく、急冷されるときには気相中の過飽和度は非常に高くなる。

均一核生成理論によれば、大容積の蒸気中での球状クラスターの生成自由エネルギーは次式で与えられる。

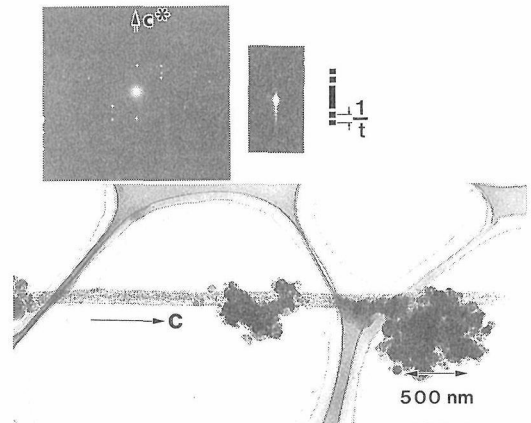


図13 Ar-N₂プラズマ処理粉末中に生成したウィスカーのTEM像と電子線回折パターン。右上部は回折パターンの拡大写真。ストリークを形成する点間隔から積層欠陥の周期がもとめられる。

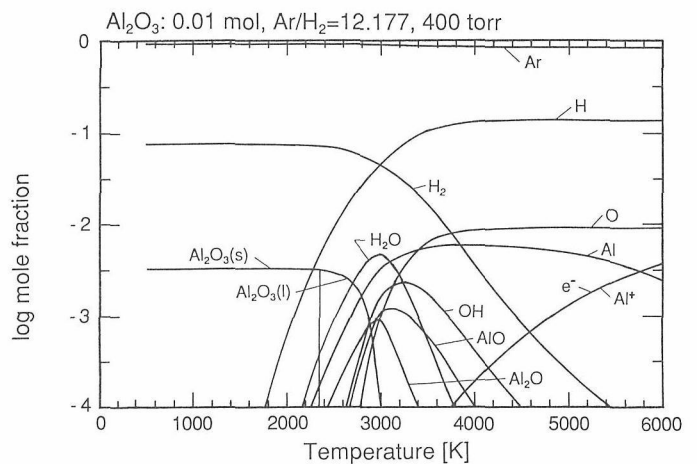


図14 Ar-H₂-Al₂O₃系の平衡組成。

$$\Delta G(r) = - (4\pi r^3 \Delta\mu / 3v) + 4\pi r^2 \sigma \quad (4)$$

ここで、 r はクラスターの半径、 v はモル容積、 σ は比表面エネルギーである。気相中の過飽和度が高いときには、(3)式からわかるように $\Delta\mu$ が大きく臨界半径 r^* が小さくなる。 r^* は、

$$r^* = 2v\sigma / \Delta\mu \quad (5)$$

で与えられる量で、球状クラスターの半径がこれを超えるとクラスターは自発的に成長して大きくなる。このときには、また r^* に対する臨界自由エネルギーも小さくなる。

プラズマが超急冷されるときには、 $\Delta\mu$ は非常に大きくなるので、アルミナの核生成とそれに続く成長は液相で起こると思われる。この超急冷下でアルミナ融液が過冷却状態となる条件では、前説で述べた α 相より小さな均一核生成自由エネルギーを持つ安定 γ 相が選択的に析出するモデルが適用できる。二つの中間相 δ 、 θ は、プラズマ尾炎部飛行中に固化した微粒子中で相転移 $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ が起り、生成したと思われる。

(c) ウィスカーの析出

図13に示した電子線回析パターンから求めた格子間隔をアルミニウムの酸化物、水酸化物、酸窒化物の文献値と比較したところ、本実験で得られたウィスカーは、表2に示したように χ あるいは κ -アルミナに近い値を持っていた。

$$\chi : a = 5.57 \text{ \AA}, c = 8.64 (17.2/2) \text{ \AA}^{6)}$$

$$\kappa : a = 9.71 \text{ \AA}, c = 17.86 \text{ \AA}^{7)}$$

χ および κ -アルミナは、 α -アルミナ同様、酸素副格

子は六方最密充填(hcp)構造をとっていることが知られている。図15に示したのは、 χ 、 κ 、 α -アルミナのhcp格子の(0001)上の単位格子である。また、同様に酸素格子がhcp構造をとっていることが知られている κ' -アルミナの単位格子も示した。 α -アルミナと、他のアルミナの違いは、 c 軸方向の積層関係の違いである。 α -アルミナが c 軸方向ABAB…積層列を持って単位格子は6層のhcp面から構成されているのに対して、 κ および κ' -アルミナは c 軸方向にABAC…積層列を有し4層のhcp面で構成されている。また、hcp酸素格子の中でアルミニウムが占める位置は、 κ -アルミナと α -アルミナで同じであり、八面体サイトの2/3を占めるという報告もある。 χ -アルミナの構造に関する詳しい報告はないが、単位格子の大きさから判断すると κ' -アルミナの基本構造に近い。

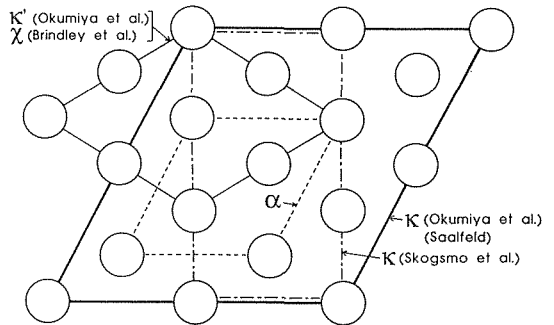


図15 hcp酸素副格子をもついくつかのアルミナの単位格子の関係。丸は酸素原子、図の面は(0001)。

表2 本研究で得られたウィスカーと、hcp酸素格子を持つアルミナおよびアルミニウム水酸化物との比較

Whisker of present work	hexagonal or orthorhombic	a=5.62(10 $\bar{1}$ 0) a=9.74(1 $\bar{1}$ 00) a=4.87	c=17.2 c=17.2	*
α	rhombohedral	a=4.758	c=12.991	$D_{3d}^6 - R\bar{3}c$ [ASTM, 10-173]†
χ	cubic	a=7.95		[Stumpfh et al., 1950]
	hexagonal	a=5.56	c=13.44	[Saafeld, 1960]
	hexagonal	a=5.57	c=8.64	[Brindley et al., 1961]
κ	hexagonal	a=5.544	c=17.86	[Saafeld, 1960]‡
	hexagonal	a=16.7	[Brindley et al., 1961]
	hexagonal	a=9.599	c=9.015	[Okumiya et al., 1971]
	orthorhombic	a=4.69	b=8.18 c=8.87	$Pna2_1$ [Liu et al., 1991]
κ'	hexagonal	a=5.544	a=5.544	[Okumiya et al., 1971]
Tohdite	hexagonal	a=5.575	c=8.761	$P6_3mc$ [Yamaguchi et al., 1964]

For the estimation of the unit cell dimensions of the present whisker, the direction of streaking is considered as c^ . In the hexagonal structure, the length of a-axis is estimated for the two cases, when the electron diffraction pattern is those on (10 $\bar{1}$ 0) and (1 $\bar{1}$ 00), respectively.

†The unit cell dimensions of α -alumina are those based on the hexagonal structure.

‡The unit cell dimensions are derived from those for the orthohexagonal structure in the reference.

図16(a)に示したのは、ウイスキーが球状化したアルミナ粒子から成長している様子である。この粒子をエタノール中に分散して超音波により表面のウイスキーと超微粒子を除去したものが図16(b)である。表面形態の節で述べたように、球状化したアルミナ粒子の表面には α -アルミナの(0001)の成長テラスA, Bが見られる。上に述べたように、 α -アルミナとウイスキーを構成するアルミナの結晶構造の違いはc軸方向の積層列の違いにあり、酵素副格子は同じhcp構造からなることを考慮すると、球状化粒子の表面がウイスキーの成長サイトを与え、ウイスキーはc軸方向に成長したと考えられる。

図13の電子線回析パターンにはストリーキングが見られる。このようなストリーキングは、結晶中に積層欠陥、双晶、析出物等の規則的な薄いドメインが存在するときに見られることが知られている。分裂したパターンの間隔から推算したこの超構造の厚さは約180 Åであり、酵素格子60~70層に相当する。

CVDでhcp構造の[0001]方向に成長した α -アルミナで成長方向に平行な積層欠陥(双晶)が存在すること、 α -アルミナの代表的な面欠陥として知られているプリズム面がc軸に平行であること、 α -アルミナのウイスキー成長方向の一つはc軸方向であることなどの報告があり、本実験で得られたウイスキーでの結果、

c軸方向の成長、c軸に平行な面欠陥の存在と一致している。

ウイスキーの成長機構については、物質によっては未だにいろいろと議論がある。例えば、 α -アルミナのウイスキーの成長機構においてもASD(らせん転移)機構、VLS(Vapor-Liquid-Solid)機構等による成長の報告がある。少なくとも信じられていることは、ウイスキーは気相の過飽和度が比較的小さいときに成長することである。本実験でもAr-N₂プラズマ中に大きな供給速度でアルミナ粉末を供給したとき、すなわち蒸発量が最も小さなきにウイスキーの成長が見られており、気相の過飽和度との関係は明らかであった。

参考文献

- 1) W.F. Athye, NASA TN, ND-2611 (1955).
- 2) P. Peoulx, J. Mostaghimi and M.I. Bulos, Int. J. Heat Mass Transfer, **28**, 1327 (1985)
- 3) R. McPherson, J. Mater. Sci., **15**, 3141 (1980).
- 4) W.C. Mackrodt, Phys. Chem. Minerals, **15**, 228 (1988).
- 5) 石垣隆正, 守吉佑介, 松井良夫, M.I. Boulos, 第31回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, p. 112 (1993).
- 6) G.W. Brindely and J.O. Choe, Am. Mineral., **46**, 771 (1961).
- 7) H. Saalfeld, N.Jb. Miner. Abh., **95**, 1 (1960).

3.1.3 熱プラズマ・プロセッシングによるチタンカーバイド粉末の組成変化

本章では、チタンカーバイドの熱プラズマ処理について述べる。前章で取り上げたアルミナは固い定比組成を持ち、一方たくさんの準安定相を有していた。アルミナと対照的なチタンカーバイドの特徴を説明するために、図1にTi-C系の相図¹⁾を示す。チタンカーバイドは広い不定比組成を持つ(TiC_x, 0.5 < x < 1)が、構造は簡単なNaCl型構造が保持される。また、チタンカーバイドは3000K以上の非常に高い融点を有する。プラズマ中で粒子が融解する時には粒子表面の温度は融点付近であるが、3000K以上の温度ではプラズマ中の活性な化学種(例えば、水素原子)が存在する。したがって、チタンカーバイドとプラズマの化学反応による組成変化を調べれば、プラズマ中の相互作用における化学的側面の情報を得ることが期待できる。

実験

本実験で用いた熱プラズマ装置は前章のアルミナ粉末処理に用いたものと同じである。

プラズマ発生条件を表1に示す。

プラズマ中に供給したチタンカーバイド粉末は日本

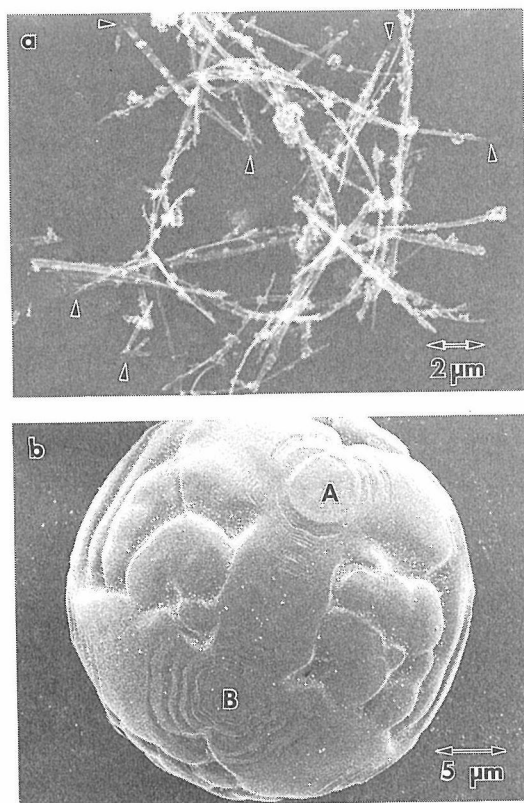


図16 (a)球状粒子表面からのウイスキーの成長と (b)球状粒子の表面形態。

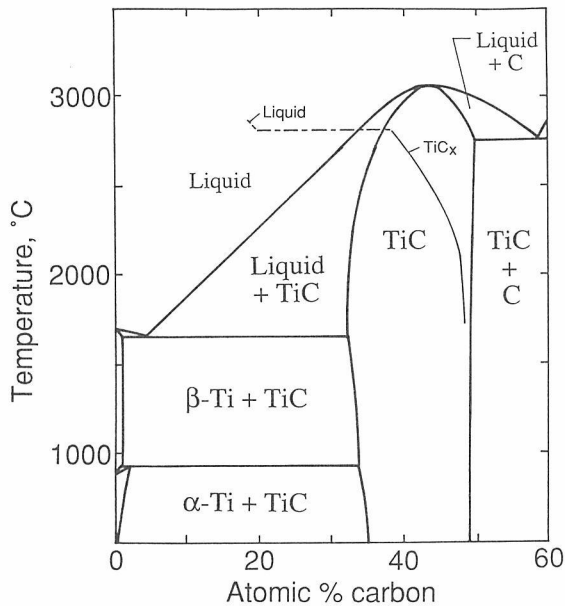


図1 Ti-C系の状態図¹⁾。図中、細線で示したのは図2の熱力学計算によって得られた不定比 TiC_x とTi-C融液中の炭素含有量の変化。

表1 チタンカーバイド粉末処理のプラズマおよび粉末供給条件

	[a]	[b]	[c]
Sheath gas (1):	Ar	Ar	Ar
[1/min] :	28	28	28
Sheath gas (2):	H ₂	H ₂	H ₂
[1/min] :	9.6	2.3	9.6
Plasma gas	Ar	Ar	Ar
[1/min] :	82	82	82
Powder carrier gas (1):	Ar	Ar	Ar
[1/min] :	6.9	6.9	5.4
Powder carrier gas (2):			CH ₄
[1/min] :			1.5
Plate power [kW] :	25		
Reactor pressure [torr] :	400~700		
Powder feed rate [g/min] :	4~40		

新金属製TiC-M (325メッシュ, 組成 $TiC_{0.95}O_{0.01}$)である。図2(a)に原料粉末のSEM写真を示す。

結果と考察

チタンカーバイドのプラズマ処理を行う際には、不定比性の変化を考慮する必要がある。図3に示したのは、Ar, H₂および不定比 TiC_x からなる系に対して計算した平衡組成である。図では、温度上昇にともないチタンカーバイドは3080Kで融解し、3130Kで蒸発する。本計算では、固相 TiC_x をTi-TiC系の正則溶液で、Ti-C融液を単純置換型溶体のモデルで近似して、炭素含有量の変化も求めた。この炭素含有量の変化を図1の中に細線で示した。固相 TiC_x 中の炭素含有量 x は温度上昇にともない徐々に減少し、さらに融解にともない

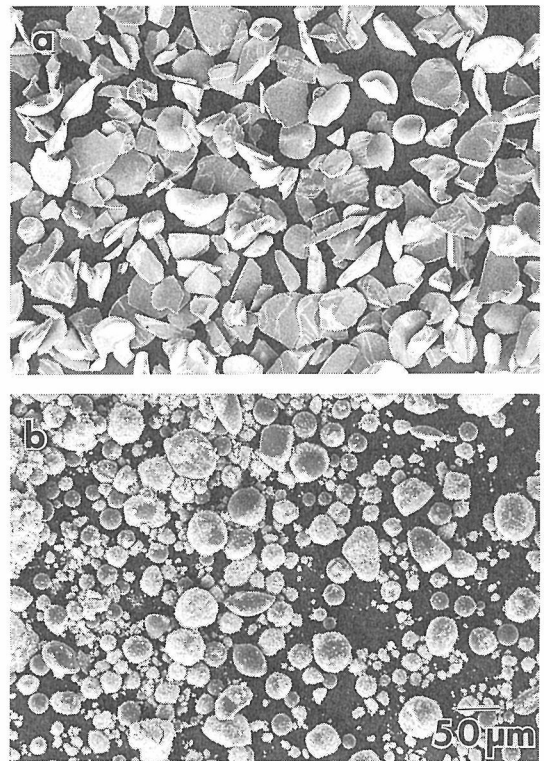


図2 チタンカーバイド粉末のSEM写真。(a)原料粉末。(b)プラズマ処理粉末[プラズマ組成；表1中の(a), プラズマ発生圧力；600Torr, 粉末供給速度；4 g/min]。

急激な減少が見られる。あとで述べるように、チタンカーバイドの融解、蒸発は系の状態によって変化する。

プラズマ処理したチタンカーバイド粉末のSEM写真を図2(b)に示した。チタンカーバイド粉末はプラズマ処理により球状化しており、また球状粒子とともに超微粒子も認められるので、プラズマ中で融解し、部分的には蒸発したことがわかる。

プラズマ処理粉末をX線回析により調べたところ、チタンカーバイド以外の結晶相は見られなかった。Ar-H₂-CH₄プラズマ処理でも結晶質炭素の回析ピークは見られなかったので、余剰炭素からは非晶質炭素が生成したと思われる。チタンカーバイドの格子定数をもとめたところ、図4に示したように、原料粉末と比較してプラズマ処理粉末の格子定数は大きくなり、さらにプラズマ処理に条件に応じて変化した。チタンカーバイドの格子定数はTiとCの構成比により変化することが知られている。¹⁾また、酸素の固溶によって格子定数は小さくなる。²⁾同図には、 $TiC_{0.95}$, $TiC_{0.94}$, $TiC_{0.93}$ の格子定数(文献値)¹⁾も示したが、プラズマ処理粉末の格子定数は $TiC_{0.96}O_{0.01}$ の組成をもつ原料粉末の値からこれらの炭素含有量の少ない組成に対する値に近づいている。従って、格子定数の変化は格子から炭素あるいは酸素が脱離したためと思われる。

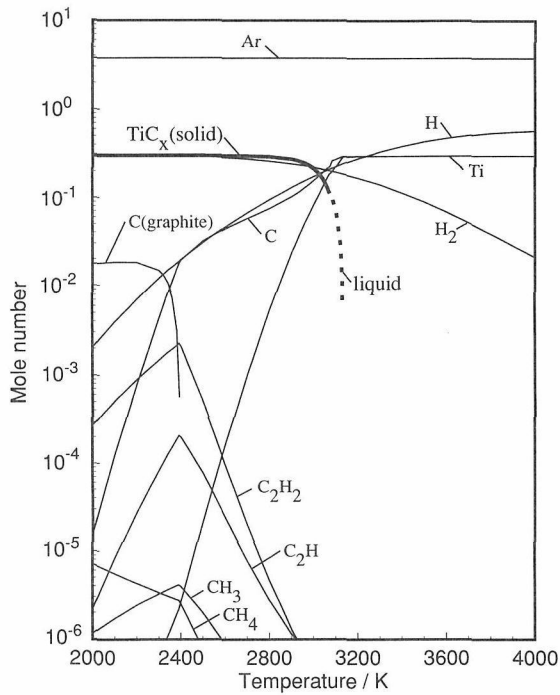


図3 Ar-H₂-TiC系の熱平衡組成 (圧力; 600 Torr, Ar; 3.78モル, H₂; 0.31モル, TiC; 0.3モル)。

プラズマ発生条件と粉末供給条件は、プラズマと固体粒子の相互作用に影響する。図4を見ると、どのプラズマ発生条件でも粉末供給速度の減少とともに格子定数の変化量が大きくなっている。これは、アルミナ粉末処理の章で述べたように、粉末供給速度の減少により一つの粒子がプラズマから受け取る熱量が増加することと対応している。また、500Torrで発生した水素含有量の異なるAr-H₂プラズマ処理粉末を比較すると、熱伝導率が高い水素含有量の多いプラズマ処理粉末の格子定数の変化が大きい。400, 500, 600Torrで発生したAr-H₂プラズマで処理した粉末を比較すると、圧力の高いプラズマ処理粉末の変化が大きい。これも、熱伝導率の増加、超高温領域の滞留時間の増加で説明される。プラズマ中にメタン, CH₄を加えた処理では格子定数の変化が小さくなっている。ここでは、メタンの分解によるプラズマ温度の低下とともに、プラズマ中の炭素原子の増加がチタンカーバイド格子からの炭素脱離を抑制するという化学的効果も働いたと思われる。

図1, および3に示した熱力学計算の結果はプラズマ処理による炭素脱離を示唆したが、これを確認するためにプラズマ処理粒子の断面を走査型オージェ電子分光法 (μ -AES) により観測した。図5に示したのはプラズマ中で部分溶解したチタンカーバイド粒子の(a) SEM像および(b)チタン, (c)炭素, (d)酸素の分布である。(a)のSEM像では、導電性樹脂に包埋し断面を鏡面

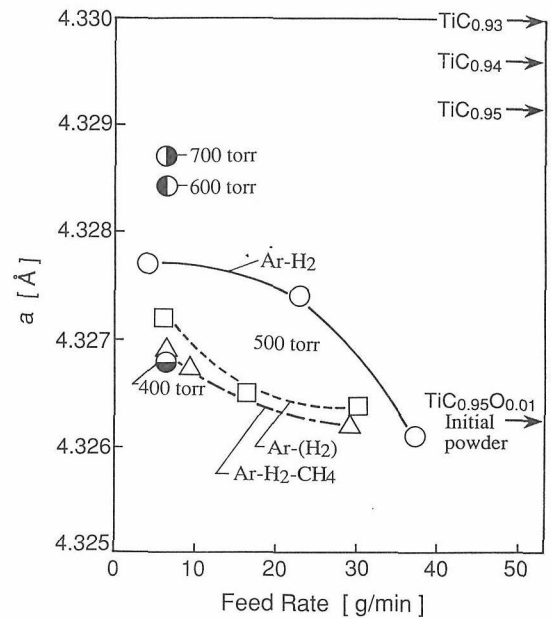


図4 プラズマ処理による格子定数の変化。○, ●, ●, ● [Ar-H₂] プラズマ組成; 表1の(a), □ [Ar-(H₂)] プラズマ組成(b), △ [Ar-H₂-CH₄] プラズマ組成(c)。

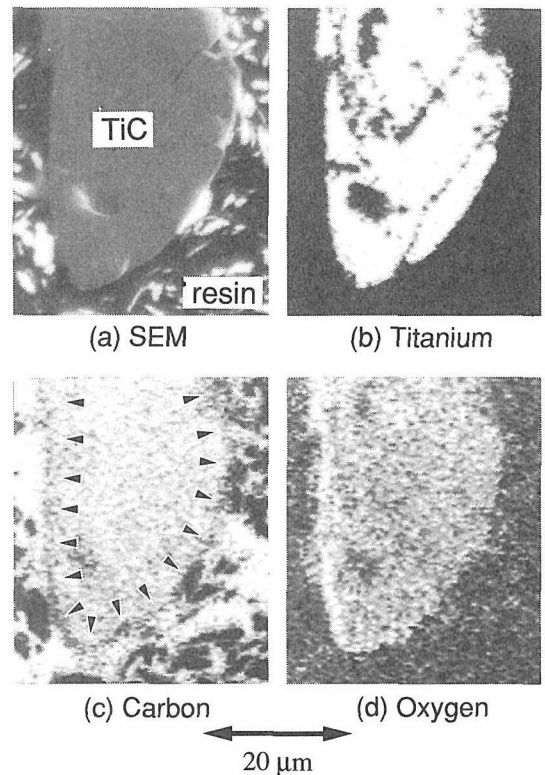


図5 μ -AESにより得たプラズマ処理チタンカーバイド粒子断面の構成原子分布。

研磨したチタンカーバイド粒子は、プラズマ中での部分溶解のため角がとれている様子がみられる。チタン原子の分布(b)を見ると、表面の窪みによるシグナルの減少している場所を除くと均一な分布を示している。しかしながら、(b)の炭素原子からのオージェ・シグナルの分布を見ると、粒子の表面から1~1.5 μ mの厚さ

でシグナル強度の低い領域（図では矢印で示したように黒く見える）が観測された。これは、プラズマ中での溶融により粒子表面に炭素欠乏層が生成したことを示す。酸素の脱離は μ -AESによる観測では証明できなかった。プラズマ処理粒子は実験後空气中に置かれていたので、チタンカーバイドの炭素欠陥サイトには多量に酸素が固溶し、表面付近の濃度増加（図(d)の白く見える層）が観測された。

本実験では、蒸発凝縮した超微粒子も化学組成も変化を示した。図6は、気相から凝縮した超微粒子のTEM写真である。超微粒子は数百nm以下の立方体からできている。電子線回折パターンは、超微粒子がチタンカーバイドからなっていることを示した。ただし、その格子定数は $4.2\sim 4.3\text{\AA}$ と非常に小さいものであった。これは、高濃度の炭素欠陥の生成と、酸素の固溶を示している（すなわち、 TiC_xO_y で x は0.5に近い）。このような超微粒子の気相からの生成は次のように説明できる。図7に示したのは、図2の計算で系の中のTiCの量を変えて得た結果である。プラズマ中でチタンカーバイド粉末は部分的に蒸発するだけなので、粒子から十分に離れた場所では蒸発種の濃度は低い。これは、図7の系内のTiCの量が少ない状態に相当する。したがって、気相からの凝縮は液相を経ずに直接固相の析出が起こる。このとき、生成する高濃度の炭素欠

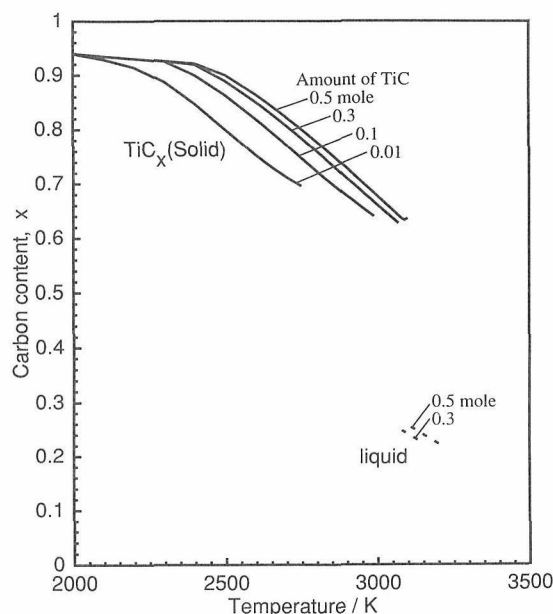


図7 系中のTiC量によるチタンカーバイドの溶融・蒸発の変化(圧力; 600Torr, Ar; 3.78モル, H_2 ; 0.31モル)。

陥はプラズマの超急冷により凍結される。このような欠陥の凍結もプラズマ合成法の特徴の一つである。

参考文献

- 1) L.E. Toth, in "Transition Metal Carbides and Nitrides", (Academic Press, New York and London, 1971).
- 2) P.P.J. Ramaekers and R. Meteslaar, Br. Ceram. Proc., 37, 119 (1986).

3.2 ラジカルからの結晶成長

—ホウ素薄膜のCVDを例として—

3.2.1 はじめに

化学的気相成長法 (Chemical Vapor Deposition, 以下CVDと略記) は、一般に、原料ガス分子を何らかの方法で分解して発生したラジカルを前駆体とする表面での成長反応による、薄膜・結晶粒等の堆積物の成長としてとらえられる (本稿では均一核生成による気相中での結晶成長は取り上げない), ここでラジカルを発生する手段としては、原料ガス分子の①熱分解, ②電子衝撃解離, ③光化学的解離等が一般的で, それぞれ①熱CVD, ②プラズマCVDおよび熱フィラメントCVD法, ③光CVDに対応する。一方, 結晶にせよ非晶質にせよ, こうして発生したラジカルが堆積物の成長に寄与するためには, 表面での前駆体ラジカルの拡散・成長反応等の表面過程が進行しなくてはならないが, その活性化は特に光照射を行わない限り通常は熱的になされ则认为られ, 光照射を伴う場合にはその

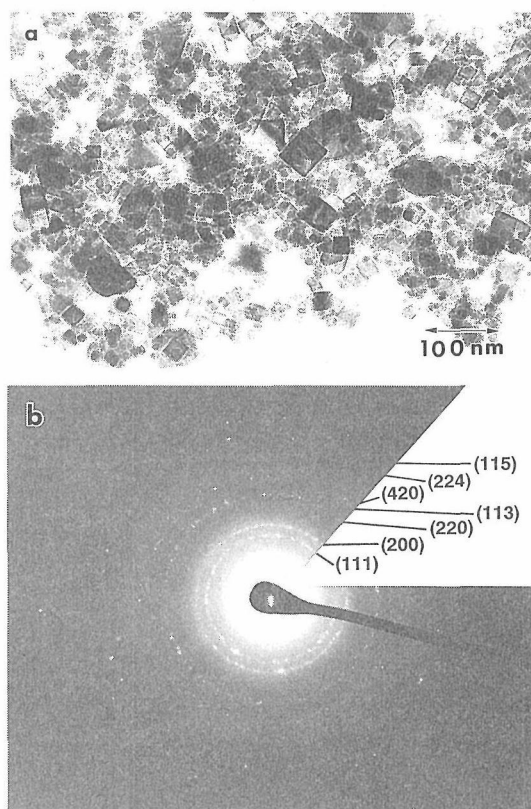


図6 気相から析出した超微粒子のTEM像(a)と電子線回折パターン(b)。

光化学的活性化の可能性も考えられる。

炭素を支配層とする「有機化学の国」を離れ、それとは似て非なる世界 (parallel world) を形成している「ホウ素の国」を訪れると、生命が地球とは別様に進化を遂げた惑星を訪れた未来の旅行者が味わうであろうような幻惑(?)を味わうことができる。筆者らは、プラズマ、レーザ等を用いたCVDという特殊なアプローチからこの国への算入を図ってきた^{1)~8)}。ここでは筆者らの得た知見を主に、ジボラン (B_2H_6) を原料ガスとするホウ素薄膜のプラズマ/レーザCVDを例として、「ラジカルを前駆体とする結晶成長」としてのCVD現象を考察してみたい。

3.2.2 成長反応の前駆体ラジカル

物理的気相成長 (PVD: Physical Vapor Deposition) による結晶成長機構に適用できるモデルとしては、半世紀近くも前にKossel機構およびFrank機構が見い出されている。すなわち、転位等の原因により結晶表面に露頭したステップに付随するキンクが表面を拡散する原子の最も安定な着き先となり、これが次々に原子を取り込むことによってステップが結晶面を掃引し、いわゆる沿面成長するというものである⁹⁾¹⁰⁾ (なお、結晶成長は大きく分けて、初期核生成と、この沿面成長の2段階に分けられると思うが、ここでは核生成の問題は取り上げない)。

一方、CVDの場合には、問題はもう少し複雑になる²⁾。まず第一に、④表面過程に参加するラジカル等の分子種あるいは原子種が複数種類あり、⑤それらが結晶表面に露頭した結合手を終端することで表面に定常的に吸着層を形成する。以下、われわれの研究を例にとると、ジボランの解離により生じた原子状水素および BH_n ($n=0,1,2,3$) 等を、少なくとも考慮する必要がある。吸着層におけるこれらの組成は、vacant siteも含め、簡便にはLangmuir adsorption isothermによって推定できる。

さらに重要なことは、多くの研究者が考えてきたように、③前駆体ラジカルが何らかの成長のためのサイトに落ち着き、ここで化学反応が生じた結果としてその材料の原子が固体格子中に取り込まれることである。図1に以上の過程の模式図を示す⁵⁾、筆者らは図1の反応(5)を成長反応 (growth reaction) と呼び、CVDを特長づけるものとして特に問題にしている。

図1のモデルでは議論を一般的なものにするために成長の前駆体ラジカルを XY_n とした、ここで、Xは成長する堆積物の構成元素、Yは通常、水素、ハロゲン等で、($n=1,2$, または3) である。 XY_n^m は表面を拡散

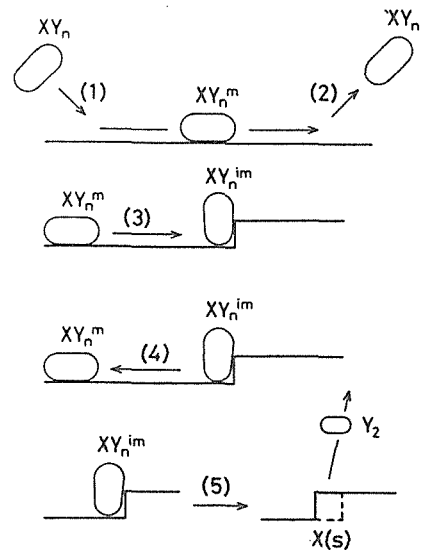


図1 CVDによる成長モデル

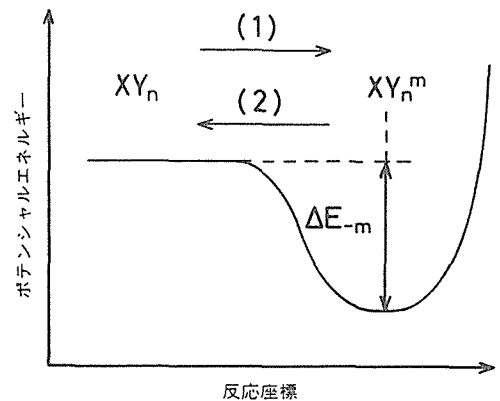


図2 図1のモデルにおける過程(1), (2)に対するポテンシャルエネルギー曲線

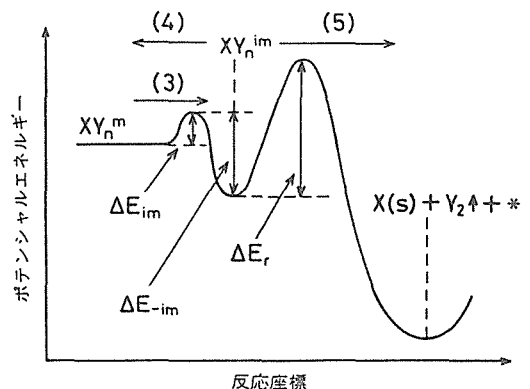
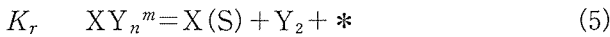
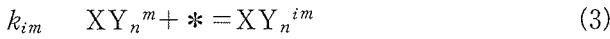


図3 図1のモデルにおける過程(3), (4), (5)に対するポテンシャルエネルギー曲線

している状態の、 XY_n^{im} は成長のためのサイトにトラップされた状態の XY_n を表し、 $X(s)$ は固体格子中に取り込まれた原子Xを表す。図1の各過程(1)~(5)は、Eyringの教科書に見られるように速度定数をもつ反応として正當に取り扱うことができる。

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



ここで*は(成長のための)吸着サイトを示す。これらの反応は以下のように記述できる。

- (1) 気相中の XY_n が表面に入射し、表面を拡散する状態 XY_n^m に移る。
- (2) 表面拡散種 XY_n^m が表面から離脱し、再び気相中に戻る。
- (3) 表面拡散種 XY_n^m が(成長のための)サイトにトラップされ動けない状態 XY_n^{im} に陥る。
- (4) XY_n^{im} がトラップされた状態を脱し、再び表面拡散種 XY_n^m になる。
- (5) サイトにとらわれた状態の前駆体ラジカル XY_n^{im} がサイトと成長反応を生じ、原子Xが膜中組織に取り込まれる一方、 Y_2 が離脱する。

図2および図3に、図1の反応(1)~(5)に対応するポテンシャルエネルギー曲線を示す⁵⁾。

このモデルがどのように応用され実験結果を説明するかを見る前に、ラジカルの発生の問題を考えておこう。

3.2.3 前駆体ラジカルの発生

一分子軌道法による予測—

一般に、熱CVDにおける前駆体ラジカルの発生は、原料分子が電子的基底状態のまま振動励起を通じて解離することが主体であると考えられる。一方、プラズマCVDでは、高い運動エネルギー(数eV)をもつ電子との非弾性衝突の結果、原料ガス分子が構造不安定な順位にまで電子的に励起され解離することが、少なくとも前駆体ラジカル発生の端緒をなすと見なすことができる。特に高周波プラズマの場合には、電子—heavy particle(原子、分子、イオン等)間の衝突頻度が、heavy particle-heavy particle間のそれをはるかに上回ることに注意しておきたい¹¹⁾。

ここでジボランを例にとろう。その安定構造は橋架け結合としてよく知られている。これが上述のように熱分解する際の遷移状態(Transition state, 以下TSと略記)を図4(a)に示す。これは半経験的分子軌道法(UHF-MNDO法)により求めたもので⁸⁾、Mappesらが定性的に予測した構造に一致している¹²⁾。図5の曲線(b)は図4(a)の破線で示したH-B間距離の関数として求めたポテンシャルエネルギー曲線である。このTSの構造にまで変型が至れば速かに2個の BH_3 (ボラン分子)に解離することがわかる。この結果、ジボラン

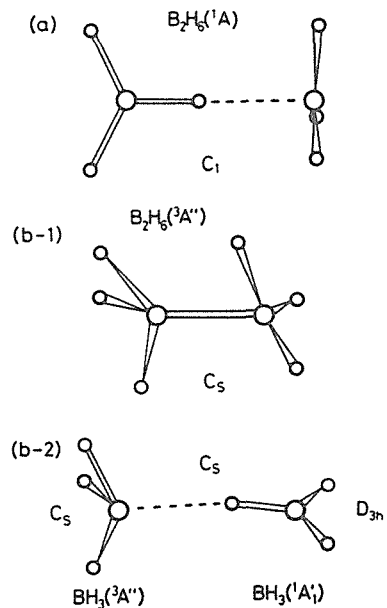


図4 各状態におけるジボランの構造

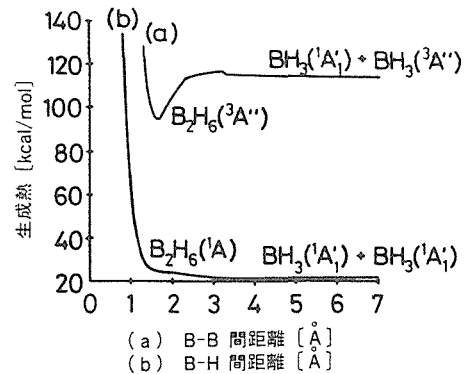
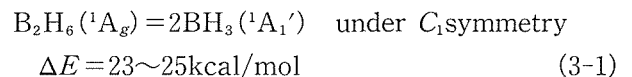


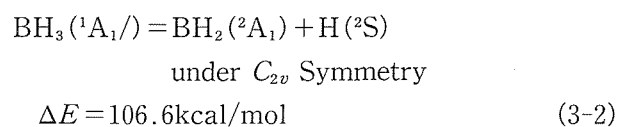
図5 ジボランの解離に対するポテンシャルエネルギー曲線

の熱分解の活性化エネルギーとして23~25kcal/molが求められるが、この値は実験値26kcal/molによく一致しているといえる¹³⁾。以上をまとめると

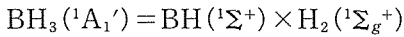


また、この反応は400°C以上でよく進行することが知られている¹⁴⁾。

式(3-1)の生成物であるボラン分子が熱分解によってさらに解離する可能性を考えてみよう。上記の計算によれば



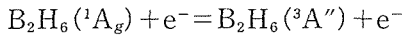
この値は、非経験的分子軌道法による H_2B-H の総合エネルギー105.8kcal/molとよく一致し¹⁵⁾、式(3-2)は、われわれの実験の基板温度領域である900°C以下では熱的に禁制であるといえる。さらに



under C_s symmetry (3-3)

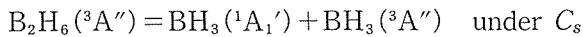
も熱的に禁制であることが同様に求められている。したがって、式(3-1), (3-2), (3-3)より、熱CVDの場合その前駆体としては、 BH_3 （ボラン分子）が支配的であると予測できたことになる。

一方、プラズマCVDの場合はどうであろうか。ここでは、電子衝撃による（最も低い励起順位である）最低三重項状態への励起を考察することで、ジボランの解離が少なくどこまで進み得るかを見てみたい。なお、より近似度の高い計算を現在準備中であるが、定性的な結論には代わりがないと考えられる。最低三重項状態の準安定なジボランとして最も低い生成熱をもつものとしては、図4（b-1）の C_s 対称のものが見い出された。ここに



$$\Delta E \geq 97.6 \text{ kcal/mol} \quad (3-4)$$

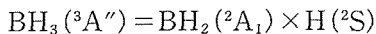
したがって、衝突にあずかる電子のエネルギーが約4 eV以上あれば、式(3-4)の電子的励起が進行し得る。この準安定ジボランの H_3 間距離に対するポテンシャルエネルギー曲線を図5(a)に示す。これより



$$\Delta E = 19.5 \text{ kcal/mol} \quad (3-5)$$

また、この反応のTSを図4（b-2）に示す。解離(3-5)は、式(3-4)で衝突のエネルギーが大きければそのまま進行するかもしれないし、あるいは改めて何らかの衝突を経て進行するかもしれないが、いずれにしても可能であることがわかる。すなわち、この結果、基底状態のボラン分子および最低三重項状態のボラン分子がそれぞれ生ずることになる。

この一方の生成物、 $\text{BH}_3(^3\text{A}'')$ 分子では、さらに解離が進むことを計算は示す。

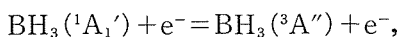


under C_1 symmetry

$$\Delta E = 14.4 \text{ kcal/mol} \quad (3-6)$$

式(3-4)における衝突のエネルギーしだいでは、式(3-4)での1回の電子的衝撃式(3-6)まで進行してしまう可能性もあるし、また、 $\text{BH}_3(^3\text{A}'')$ が脱励起しない類の非弾性衝突（電子衝撃など）を減ることで式(3-6)は進み得る。

式(3-5)のもう一方の生成物、 $\text{BH}_3(^1\text{A}_1')$ 分子の計算が示す運命は



$$\Delta E \geq 93.3 \text{ kcal/mol} \quad (3-7)$$

式(3-4)が進行する環境下では、式(3-7)が電子衝撃の結果進行し得ることがわかり、この生成物 $\text{BH}_3(^3\text{A}'')$

A'')には解離(3-6)なる運命が待っている。

以上、式(3-4)～(3-7)より、4の電子温度の分布をもつプラズマにおいては、ジボランは少なくとも BH_2 まで解離が進行することがわかる。これらの結果に関する分光学的手法等による実証的研究は、われわれにとってはこれからの課題である。

なお、光化学的解離の場合は、原料ガス分子が（一つあるいは複数の）光子を吸収し、構造不安定な電子的域順位に励起されて生ずることになるが、このとき選択側（スピンの保存等）が強く働くため、少なくとも潜在的には反応制御性の点で、そのような選択則の働かない電子衝撃解離の支配的なプラズマCVDにはない利点をもっている。

3.2.4 成長過程の律速段階

—ホウ素薄膜のプラズマCVDの場合—

以上の議論からも導かれるように、CVDにおいてプラズマを用いた場合の最も大きな効果として、その化学的環境が変わることがあげられよう。すなわち、電子衝撃解離による、より生成熱の高い（反応性の大きい）前駆体ラジカル（あるいは分子）の発生が期待できた。そのほかに、電子が正イオンに比べて著しく大きい易動度をもつことに起因して基板自体がプラズマに対して負に印加されるself-bias効果¹⁶⁾、その結果としての正イオンによる基板のion-bombardment効果があるが、ここではそれが大きな役割を果たしているとは考えられないため、取り上げない。

ここではプラズマCVDを中心に、実験結果を検討してみたい。図6にプラズマCVDの実験装置を¹⁾、図7に紫外線レーザを基板表面に導入した場合の実験配置⁸⁾¹⁷⁾を示す。

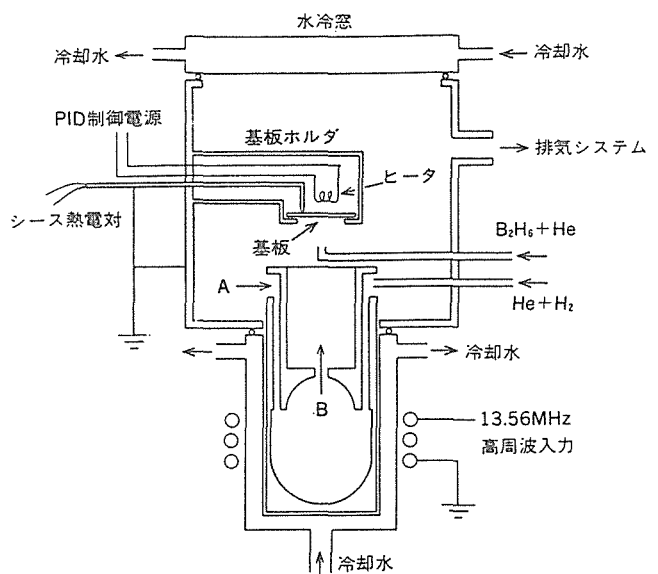


図6 プラズマCVD実験装置

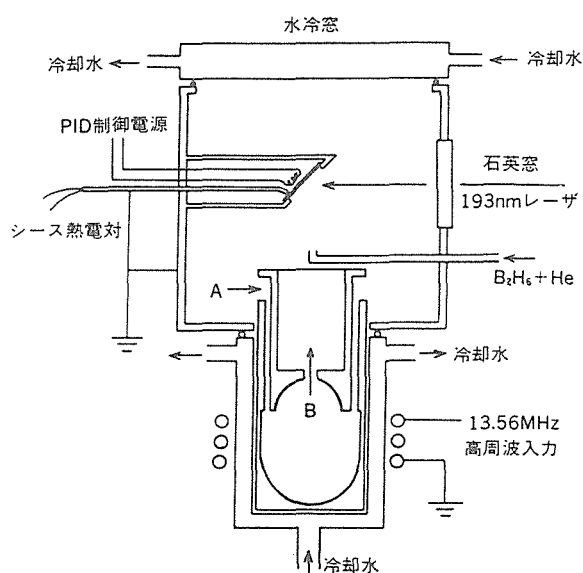


図7 レーザプラズマ複合化CVD装置

13.56MHzの誘導結合型プラズマを発生すると、プラズマが矢印Bのように噴出する。一方、反応室内のガスが矢印Aのようにプラズマ発生室に導入され、プラズマが定常的に噴出する。この反応装置はopen-flow typeで「強制滞留型プラズマ反応炉」と読んでいる。¹⁾。電源は他励式である。

実験結果

図1のモデルに従う場合、前駆体ラジカルの気相か

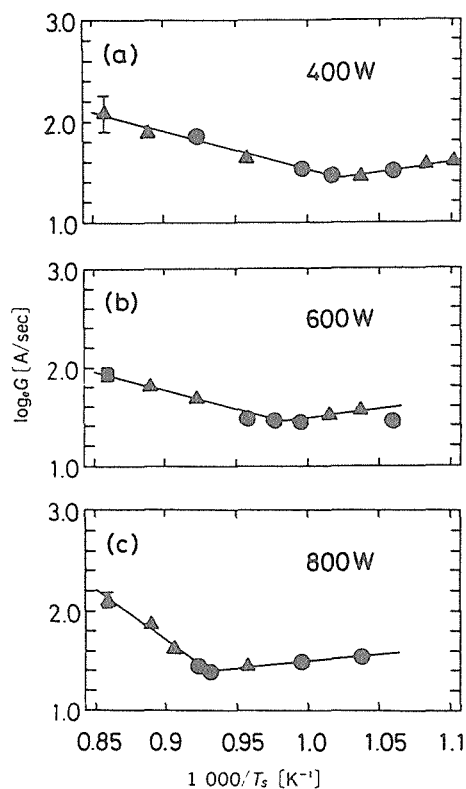


図8 プラズマCVDによるホウ素薄膜の成長速度のアレニウスプロット。ここでプラズマ入力は、(a)400W, (b)600W, (c)800W

ら表面への供給が滞らない限り、CVDプロセスによって薄膜が成長する過程を律速するのは、前駆体ラジカルのサイトへの表面拡散（反応(3)）か、サイトでの成長反応（反応(5)）のどちらかであると考えられる。この問題に関わる実験結果が得られているので以下に紹介しよう⁵⁾。

図8および図9にホウ素薄膜の成長速度の基板温度依存性をアレニウスプロットした。ここでは図6の実験装置を用い、基板にはSi(100)鏡面を用いた。全圧力200Pa, 全ガス流量200SCCMにおいて、濃度0.25vol% (He希釈) のジボランを上側のパイプから導入した

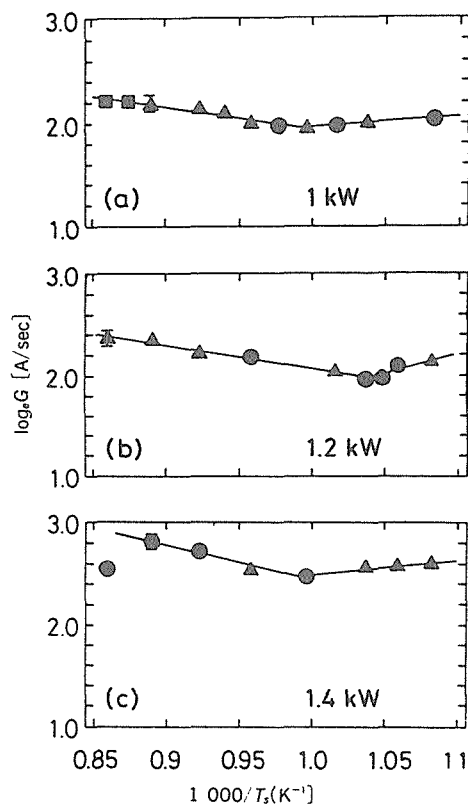


図9 プラズマCVDによるホウ素薄膜の成長速度のアレニウスプロット。ここでプラズマ入力は、(a) 1 kW, (b) 1.2 kW, (c) 1.4 kW

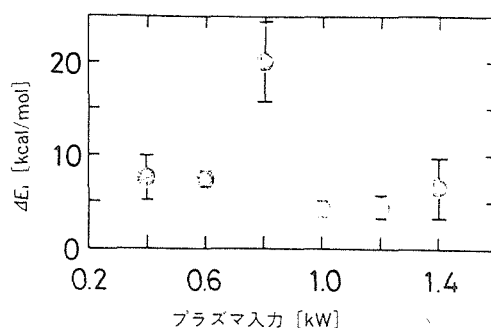


図10 図8, 図9より得られた成長の見掛けの活性化エネルギー、ここでは $T_s > T_c$ の基板温度領域における値をプロットしてある（詳しくは本文参照）

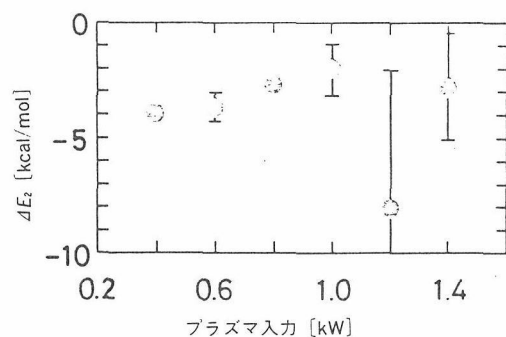


図11 図8，図9より得られた成長の見掛けの活性化エネルギー，ここでは $T_s > T_c$ の基板温度領域における値をプロットしてある（詳しくは本文参照）

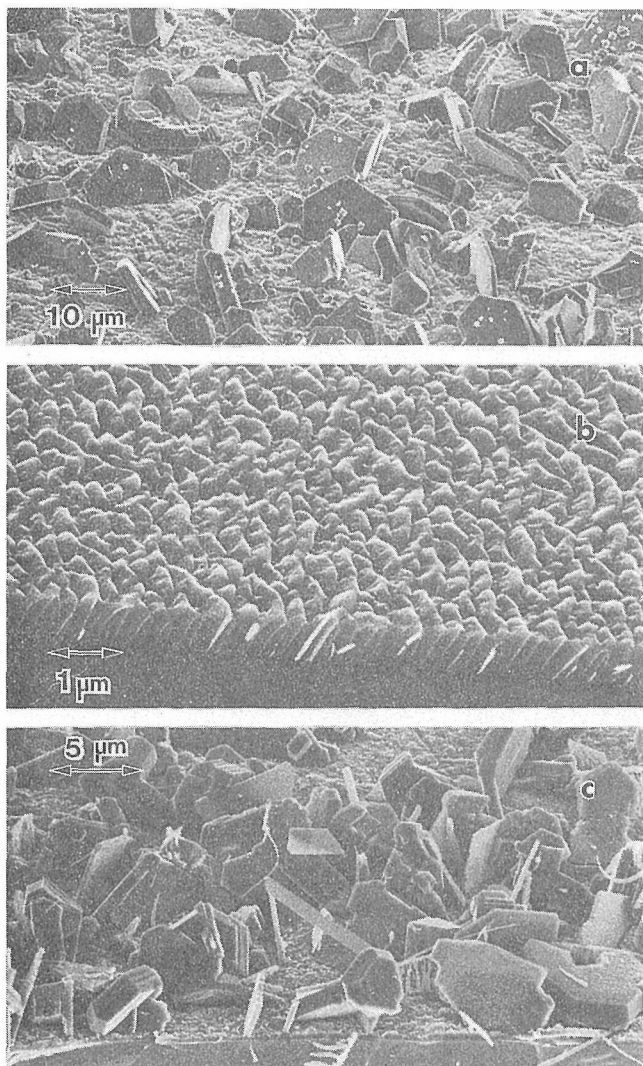


図12 $T_s > T_c$ の基板温度領域におけるモルフォロジー，基板温度は，(a)1,163K，(b)1,123K，(c)1,103K

（下側のパイプはここでは用いていない。）図8(a)，(b)，(c)ではそれぞれプラズマ入力400W，600W，800W，図9(a)，(b)，(c)ではそれぞれ1kW，1.2kW，1.4kWであった。図中，黒丸はX線回析により同定されたアモルファス薄膜を，三角は六方晶による指数付けで

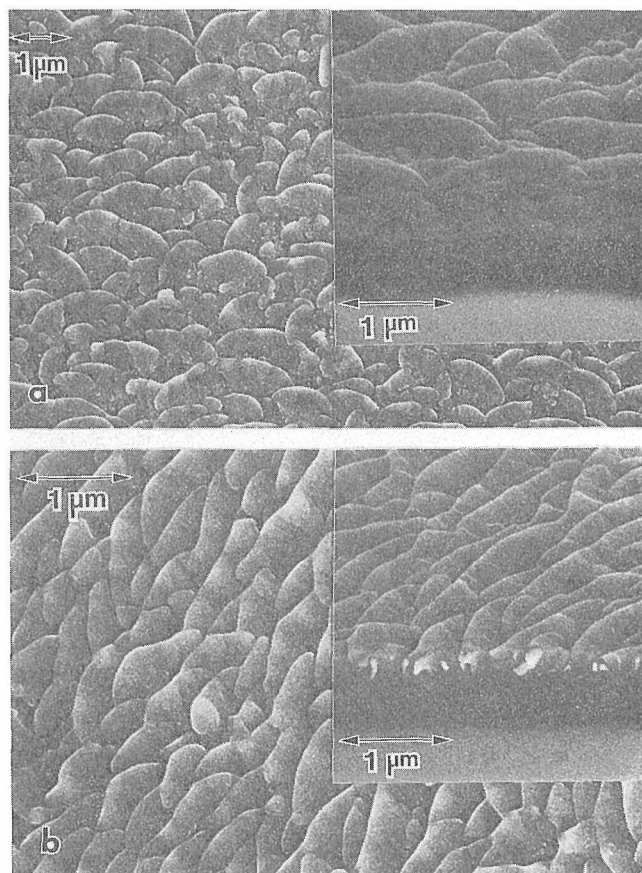


図13 $T_s = T_c$ 附近におけるモルフォロジー，基板温度は，(a)1,073K，(b)1,043K

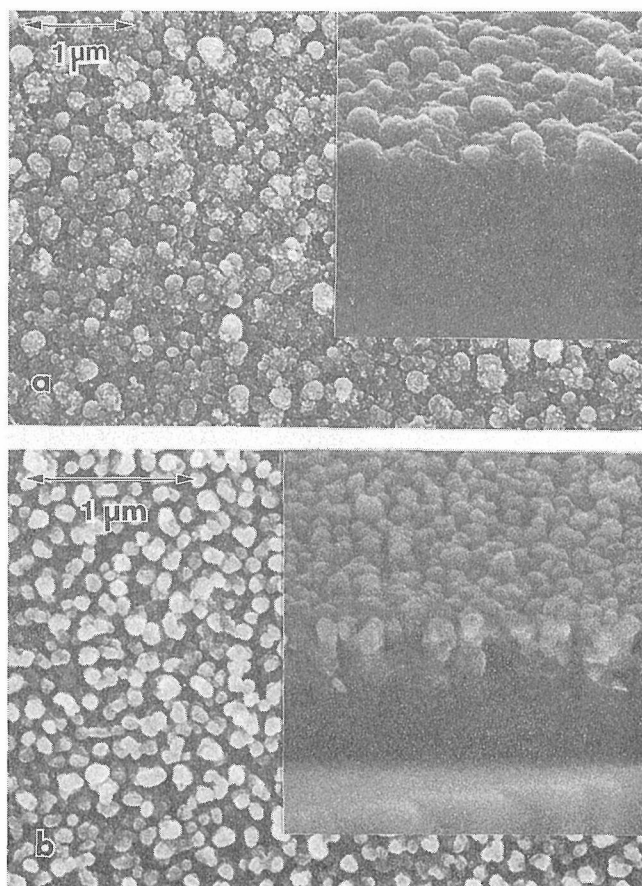


図14 $T_s > T_c$ におけるモルフォロジー，基板温度は，(a)1,003K，(b)963K

<110>に配向した多結晶性薄膜を、四角は結晶性の低い多結晶性薄膜を示している。

図中の折れたfitting lineが示すようにここで基板温度(T_s)の低下に応じてアレニウスプロットから求められる成長の見掛けの活性化エネルギー(ΔE)が正から負の値に変化していることが見いだせる。この ΔE の遷移の生じる温度を T_c とすると、 $T_s > T_c$ なる温度領域での正の値の ΔE を ΔE_1 、 $T_s < T_c$ なる温度領域での負の値の ΔE を ΔE_2 と名付けられる。これらをそれぞれ図10および図11にプロットした。

この基板温度依存性をもつ ΔE の遷移の意味を考えるうえで重要な情報を与えるのが、それに伴って生じた薄膜表面のモルフォロジーの変化である。ここで観察された傾向として、 $T_s > T_c$ では自形を示す結晶が、 $T_s = T_c$ 付近ではさざ波状のパターンを示すアモルファス薄膜が、 $T_s < T_c$ では微細粒の集合体のモルフォロジーをもつアモルファス薄膜が支配的になる。

図12～図14に、図8(c)の試料の薄膜のSEM(走査型電子顕微鏡)像を示す。すなわち図12でそれぞれの T_s は、(a)1163K, (b)1123K, (c)1103K, 図13では、 T_s は、(a)1073K, (b)1043K, 図14では、 T_s は、(a)1003K, (b)963K, これらは800Wにおいて、図12が $T_s > T_c$, 図13が $T_s = T_c$ 付近, 図14が $T_s < T_c$ にそれぞれ対応する。

基板温度の低い($T_s < T_c$), $\Delta E < 0$ の領域で観察された粒の集合したモルフォロジー(図14)は、表面に入射した前駆体ラジカル、あるいは分子の表面拡散が阻害された場合に生じると考えられる。一方、基板温度の高い($T_s > T_c$), $\Delta E < 0$ の領域で観察された自形を示す結晶が見られるモルフォロジーでは、少なくとも図1のモデルにあるような成長サイトまでの拡散(過程(3))が阻害されていないと考えられる。

成長反応律速と表面拡散律速

このモルフォロジーの遷移を伴う ΔE の遷移を図1のモデルを用いて考えてみる。ある種Aの表面あるいは体積濃度を[A]と表すことにする。いま $[XY_n]$, $[XY_n^m]$, $[XY_n^{im}]$, $[*]$ 対して定常状態を仮定し、古典速度論的考察を進めると、成長が表面拡散過程(3)によって律速される場合、および成長反応(5)によって律速される場合のそれぞれに対する成長速度として、

$$G_m = \alpha [*] [XY_n] \quad (4-1)$$

$$G_r = \alpha\beta [*] [XY_n] \quad (4-2)$$

が得られる(詳しくは原著論文⁵⁾を参照されたい)。ここに、

$$\alpha = \psi A(T) \exp(-\Delta E_a/kT) \quad (4-3)$$

$$\Delta E_a = \Delta E_{im} - \Delta E_{-m} \quad (4-4)$$

$$0 < \psi < 1 \quad (4-5)$$

$$\alpha\beta = \psi A(T) B(T) \exp(-\Delta E_{a\beta}/kT) / [1 + B(T) \exp(-\Delta E_{\beta}/kT)] \quad (4-6)$$

$$\Delta E_{a\beta} = \Delta E_{im} + \Delta E_r - \Delta E_{-m} - \Delta E_{-im} \quad (4-7)$$

式(4-4)および(4-7)により、拡散律速および成長律速の場合に測定される見掛けの活性化エネルギー(ΔE)が、それぞれあらわな形で求められた。図3からわかるように、 $(\Delta E_{-im} + \Delta E_{-m} - \Delta E_{im})$ は吸着エネルギーに対応するので、式(4-7)の意味するところは、 ΔE (reaction-limited growth)

$$= \Delta E \text{ (growth reaction)} - \Delta H \text{ (chemisorption)} \quad (4-8)$$

一方、式(4-4)の意味するところは、

$$\Delta E \text{ (migration-limited growth)} = \Delta E \text{ (chemisorption)} - \Delta E \text{ (desorption)} \quad (4-9)$$

式(4-8)および(4-9)によれば、ホウ素およびBNのプラズマCVDにおいて測定されている非常に低い値の ΔE が説明できる。すなわちこれは前駆体の吸着エネルギー ΔH (chemisorption)によるか、あるいは表面拡散する前駆体と表面との相互作用のエネルギー ΔE (desorption)によってもたらされることになる。さらに、両式において、これらの後ろの項が前の項より大きくなれば、見掛け上負の活性化エネルギーが現れることもわかる。

以上で、 T_s の関数としてのモルフォロジーの遷移を伴う ΔE の遷移を考察するための枠組みができた。結論を先に述べれば、 $T_s > T_c$ で観測された正の値をもつ ΔE は式(4-8)の反応律速の場合に対応し、 $T_s < T_c$ で観測された負の値をもつ ΔE は式(4-9)の拡散律速の場合に対応する。また、これに伴うモルフォロジーの変化も、基板温度の低下に伴う反応律速から表面拡散律速への遷移を支持する。

まず、式(4-9)を考える。第1項の吸着のための活性化エネルギーは、吸着のために分子あるいはラジカルが変型するためのエネルギーに相当すると考えられ、吸着種および吸着サイトの条件に依存するが、一般に非常に小さいか0であると考えてよい。一方、第2項の表面と拡散種の相互作用は、吸着層の存在を考慮しても数～数十kcal/molに相当する¹⁹⁾。したがって、条件にもよるが、拡散律速の場合、 ΔE が負になる公算が強い。

一方、式(4-8)では、第2項の疲なる吸着エネルギーよりも、第1項の成長反応のための活性化エネルギーのほうが大きいことが十分に予測される。よって、この場合の ΔE は正になる場合が多いと思われる。

以上の議論で問題となる式(4-8), (4-9)の個々の項の値は分子軌道法による計算から推定することも可能であり, ホウ素の場合はいまだ行っていないが, 例えばBNのCVDに関する計算では, 上の議論を支持する結果が出ている。¹⁸⁾

3.2.5 おわりに

以上, 簡単なモデルに基づく議論から, ラジカルからの結晶成長としてのCVD現象を, ジボランからのホウ素のプラズマCVDを例として考察してみた。ここで立てた枠組みを基にして, 熱CVDとプラズマCVDの場合の実験結果の違い (特にプラズマの存在による結晶化の促進)¹⁸⁾, 表面への紫外線レーザーの照射による成長反応および表面拡散の促進³¹⁾⁷⁾, CVDに特有なウィスカ成長機構⁵⁾⁷⁾等の実験結果を論ずることが可能になるが, すでに与えられた紙数も尽きたため, それらは機会を改めて紹介したいと思う。

参考文献

- 1) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: J. Appl. Phys., **64**, 4, p. 1878 (1988)
- 2) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: J. Cryst. Growth, **89**, p. 560 (1988)
- 3) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: J. Appl. Phys., **66**, 1, p. 466 (1989)
- 4) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: J. Appl. Phys., **66**, 1, p. 1180 (1989)
- 5) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: J. Phys. D: Appl. Phys., **23**, p. 1244 (1990)
- 6) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: J. Cryst. Growth, **102**, p. 899 (1990)
- 7) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: J. Cryst. Growth, **108**, p. 63 (1991)
- 8) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: Proc. 3rd Jap. Symp. Plasma Chem., in press.
- 9) 大川章哉: 結晶成長, 裳華房 (1977)
- 10) M.M. Faktor and I. Garret: Growth of Crystals from the Vapor, Chapman and Hall, London (1974)
- 11) D.L. Flamm: J. Vac. Sci. & Technol. **A4**, p. 729 (1986)
- 12) G.W. Mappes, S.A. Fridmann and T.P. Fehlner: J. Phys. Chem., **74**, p. 3307 (1970)
- 13) T.P. Fehlner and S.A. Fridmann: Inorg. Chem., **9**, p. 2288 (1970)
- 14) A.B. Baylis, G.A. Pressley, Jr. and F.E. Stafford: J. Am. Chem. Soc., **88**, p. 2428 (1966)
- 15) J.A. Pople, B.T. Luke, M.J. Frisch and J.S. Binklet: J. Phys. Chem., **89**, p. 2198 (1985)
- 16) J.L. Vossen: J. Electrochem. Soc., **126**, p. 319 (1979)
- 17) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: submitted.
- 18) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: in preparation.
- 19) ジボランの橋架け結合で知られるように, ボランの場合特に電子欠損結合が可能だが, ここで効いている可能性が

強い。

3.3 レーザアシストプラズマCVDによるcBNの成長

3.3.1 はじめに

窒化ホウ素は炭素に類似した外形(polymorphism)をもち, なかでも立法晶窒化ホウ素(cBN)は構造, 特性など種々な意味でダイヤモンドに比肩し得る物質であって, その合成の歴史も, 高压合成・気相合成ともにダイヤモンドの合成に並行して進展してきたことはよく知られている¹⁾。ここではcBNの気相合成に関するわれわれの研究の最近の進展について報告する。

以前本誌でもその一部を報告したように²⁾, ヘリウム希釈したジボランを原料ガスとするホウ素薄膜のプラズマCVDにおいて, 成長中の薄膜表面を93nmエキシマレーザーによって照射することにより, 成長反応の促進, および前駆体ラジカルの表面拡散の促進を示唆する結果が得られている³⁾⁴⁾。一方, 結晶性の高い多結晶ダイヤモンド薄膜のCVDは技術的にも学問的にも確立された分野を形成し, 産業面での応用も進みつつあるのに対し, “CVDダイヤモンド”なみの高い結晶性を示すcBNの気相合成の確立された技術はいまだ存在しないというのが現状である, このような現状を打開することを目的とし, ホウ素のCVDにおいて示唆されたような結晶成長過程の光励起効果がcBNの成長を促進することを期待して, 窒化ホウ素のレーザーアシストプラズマCVDを試み, 興味深い結果を得た⁵⁾⁶⁾。これに平行して, 「なぜcBNのCVDはダイヤモンドのそれよりも難しいのだろうか」というかねてからの疑問に答えるべく, 成長機構の研究も進めつつあり, その一端を御紹介したい。

3.3.2 実験

図1に実験結果を示す⁶⁾。水冷されたステンレスチャンバの低部に位置するプラズマソースに5 SLMのArガスをシースガスとして導入し, 発生した13.56 MHzの誘導結合型プラズマ流をメカニカルブースタポンプを含む排気系によってチャンバ側に引き出す。これにより柱状に形成されたプラズマをラジカル発生のために使用した。窒素源としてのNH₃ (10SCCM) はシースガスのArとともに導入し, ホウ素源のBCl₃ (10SCCM) はチャンバの中心軸に沿った別の配管から導入している。また, 水素 (30SCCM) を導入する場合もシースガスに混入させた。基板の設置位置は図のA, Bの2通りが可能であるが, ここではAを用いている。基板には, Si(100)を用いた。PIDコントロー

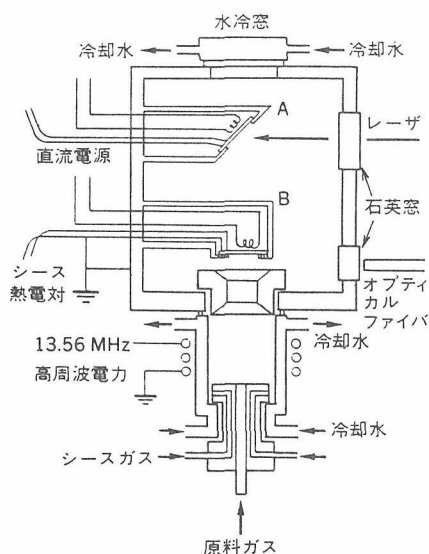


図1 実験装置

ラを用い、基板温度はプラズマの条件とは独立に制御した。図に示すように、チャンバ側面の石英窓よりArFエキシマレーザー(193.3nm, 25Hz, 10ns)を導入し、形成中の薄膜表面を同時に照射した。ここで、レーザーパルスのエネルギー密度は18~24mJ/cm²で、反応時間は1時間であった。得られた試料を透過電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、オージェ電子分光(AES)、フーリエ変換赤外拡散反射分光(FTIR-DRS)、RAMAN散乱などによって調べた。

3.3.3 実験結果

図2に、以上の試料の測定の結果得られたその構成の概念図をあらかじめ示しておく⁹⁾。試料は、①sp²結合により構成された約10nm程度の微細結晶子からなる厚さ300nmほどの薄膜部分と、②この薄膜組織に埋もれた立法晶窒化ホウ素またはウルツ鉱型窒化ホウ素(wBN)の多結晶部分、および、③直径数μmに及ぶ薄膜部の厚さよりもずっと大きな結晶子部分からなる。①の微細結晶子のsp²結合によるネットワークの積層構造にはSiCのようなpolytypismを予想しているが、詳しい解析は今後の課題である。②、③について、以下にデータを示す。また、③の大きな結晶子はレーザーの照射なしで行った対照実験では観察されず、後述するように紫外光照射の効果であると考えられる。以下、図3から図6までの試料はすべて水素を添加したレーザーアシストプラズマCVDによって得られたものである。

図3に基板温度900°C、プラズマ入力2kWにおいて得られた試料の多結晶部分の(a)透過電子線回折パターン、(b)対応する明視野像を示す。表1に図3(a)より得られた面間隔および格子定数の標準データとの比較を示

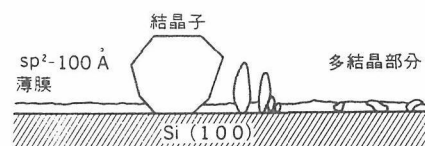


図2 試料の概念図

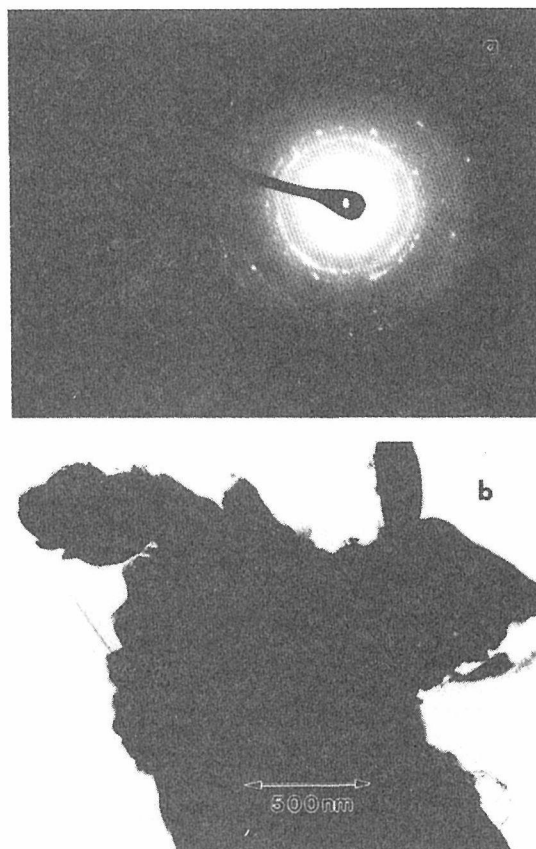


図3 基板温度900°C、プラズマ入力2kWで得られた試料の多結晶部分の(a)透過電子線回折パターン、(b)対応する明視野像

す。これらの測定は0.1mm目盛のガラススケールおよび拡大鏡を用いて行われ、有効数字は3桁である。ここに示すように、面間隔・格子定数はcBNの標準データとよく一致している。また、ネガ上に(100)禁制反射による二つのスポットが認められたが、これは試料の厚みによる二重回折と考えられる⁷⁾。類似した条件で得られた試料においても、このタイプの回折パターンが見られた。

試料の組成を調べる目的で、くつかの試料のオージェスペクトルを測定した。図4にプラズマ入力2kW、基板温度500°Cにおいて作成された試料のオージェスペクトルを示す。数%の炭素、酸素の不純物の混入が認められるが、B/Nの組成比はほぼ1:1になっていることを示す。

図5にプラズマ入力2kW、基板温度800°Cにおいて作成した試料の(a)透過電子線回折パターン、(b)対応す

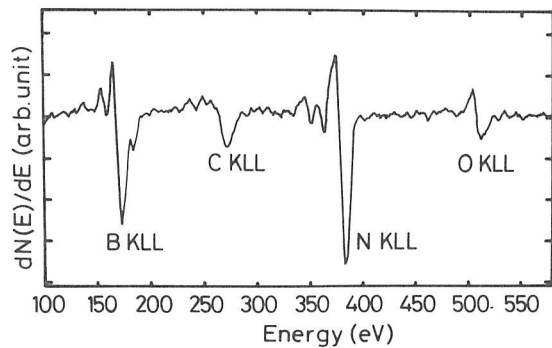


図4 プラズマ入力2 kW, 基板温度500°Cで作成された試料のオージェスペクトル

表1 図3(a)より得られた面間隔および格定数のcBNの標準データとの比較

実 測 値	JCPDS-ICDD	No. 35-1365
d [Å]	d [Å] int.	hkl
3.63		(100)
2.08	2.0872 100	(111)
1.81	1.8081 5	(200)
1.29	1.2786 24	(220)
1.10	1.0900 8	(311)
	0.9039 2	(400)
0.82	0.8296 3	(331)
a [Å]	a [Å]	
3.62	3.6158	

る明視野像, (c)SEM像を示す。表2に示すように, 図5(a)から得られた面間隔および格子定数 a , c はウルツ鉱型BNの標準データとよく一致している。明視野像(b)は多結晶部分を示しているが, SEM像(c)には数 μm の結晶子が観察される。まだこのような大きい結晶子は分布が乏しいため, これをwBNと即断することは許されないが, sp^3 結合をもつ六方晶であるウルツ鉱型結晶子の c 軸方向に伸びた姿としてこのモルフォロジーを見ることができると考えている。

図6にプラズマ入力3 kW, 基板温度500°Cで得られた試料において観察された結晶部分を示す。この場合, 核生成が円周上に沿う形で発生しているが, 同様のモルフォロジーをもついくつかの孤立した結晶子が基板温度600°Cにおいて得られている。ここではまだ核生成頻度が低く, このモルフォロジーを示す結晶子を直接メッシュ上の電子顕微鏡試料として見いだすことはできていないため直接的な断定はできないが, 以前論じたように, これを(100)面の発達したcBN結晶子とみなしている⁵⁾。

水素添加したレーザアシステッドプラスマCVDによって得られた試料のFTIR-DRSによるスペクトル

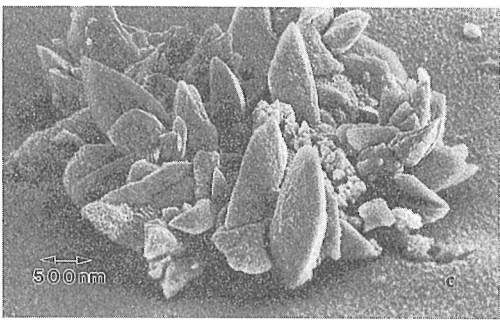
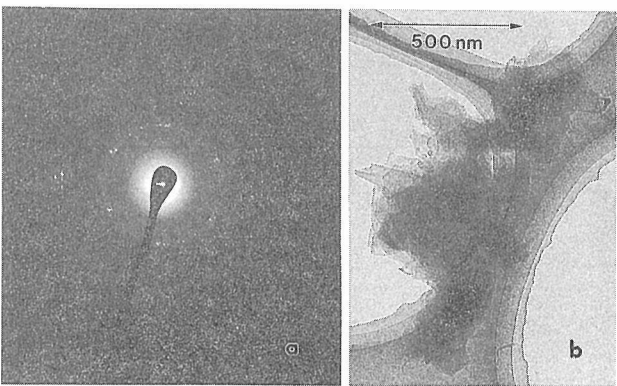


図5 プラズマ入力2 kW, 基板温度800°Cにおいて作成した試料の(a)透過電子線回折パターン, (b)対応する明視野像, (c)SEM像

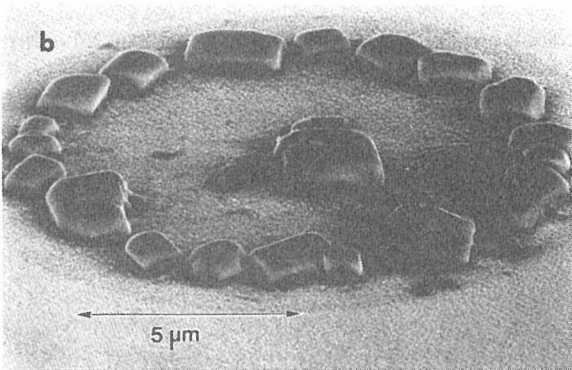
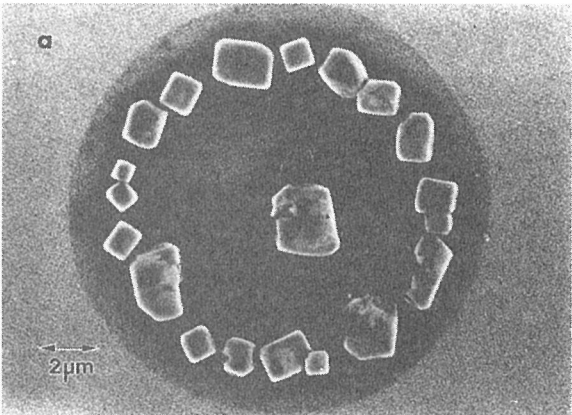


図6 プラズマ入力3 kW, 基板温度500°Cにおいて得られた試料の結晶部分

の特長はほぼ共通しているが⁶⁾, 図6の試料の場合, 818, 1105, 1319, および1561 cm^{-1} に主な吸光が見られた⁷⁾。これは図6に示したような sp^2 成分(薄膜部分)と sp^3 成分(多結晶部分および大きな結晶子部分)が混在

表2 図5(a)から得られた面間隔および格子定数 a , c とウルツ鉱型BNの標準データとの比較

実 測 値		JCPDS No. 26-0773 wBN	
d [Å]	d [Å]	int.	hkl
2.22	2.211	100	(100)
2.12	2.114	70	(002)
2.01	1.959	45	(101)
...	1.528	18	(102)
1.27	1.277	25	(110)
1.19	1.188	16	(103)
1.10	1.093	12	(112)
$a=2.55$	2.553		
$c=4.24$	4.228		

した試料の組織を反映し、両者からの吸光の重ね合わせであって、818および1319 cm^{-1} を sp^2 成分に、1105 cm^{-1} を sp^3 成分に帰することができると思われる⁵⁾。1561 cm^{-1} の吸光に関しては、 sp^2 成分の微細結晶子の周縁のダイグリングボンドを終結させている水素の振動の可能性を現在調べている。

3.3.4 分子軌道法による成長機構の検討⁹⁾

ダイヤモンドのCVD機構の研究は理論的にも実験的にも盛んであるが、cBNの気相成長機構の研究はまだほとんど進んでいないといってよい。また、cBNの表面状態に関しても、実験的な情報は乏しいようである。「なぜcBNの気相からの結晶成長がダイヤモンドのそれよりも難しいのか」を探るために、適当なクラスモデルを仮定したダイヤモンドおよびcBNの表面反応の半経験的分子軌道法によるシミュレーションを現在進めており、その概略を紹介する。ここではMNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) 法を用いた。

初めに立法晶ダイヤモンドおよびcBNの低指数面

{100}, {110}, {111} における素表面 (plain surface), ステップ, キンクそれぞれにおける反応サイトを分類した。ここで {100} における2×1再配列構造およびcBNにおける極性を考慮し、さらに水素によるダングリングボンドの終結を考慮したうえで、Kossel機構による成長を仮定すると、{110} がキンクサイトの密度が最大で、成長に大きく寄与すると予測される一方⁸⁾, {100} の反応性 (安定性) も重要である。すなわち {100} 晶癖を示すcBN粒は、{100} の安定性 (非反応性, 成長速度の遅さ) を実験的に示している。

実際、計算の結果は、ダイヤモンドの {100} 面では水素に飽和された面において脱水素反応に容易に進行し、安定なmonohydride dimer構造が出現するが、Garrisonら⁹⁾によれば、このmonohydride dimer構造においてはラジカル付加反応が容易に進行する。すなわち反応性が高い、cBNの {100} _B面においても、同様の反応が容易に進行し、ダイヤモンドと相似な再配列構造が出現することが予言された(図7, 図8)。この再配列された{100}_B面はダイヤモンドと同じように反応性が高いと考えられる。一方、{100}_N面においては、水素に飽和された構造が非常に安定であり、反応性の高い再配列構造には熱的には転位し得ないことが見いだされている。図6において観察されるような {100} 晶癖、は、以上の理由から {100} _N面である可能性が高いと考えている。

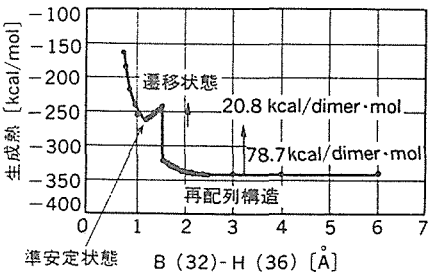


図7 cBNの {100} _Bからの水素分子の離脱のポテンシャルエネルギー表面

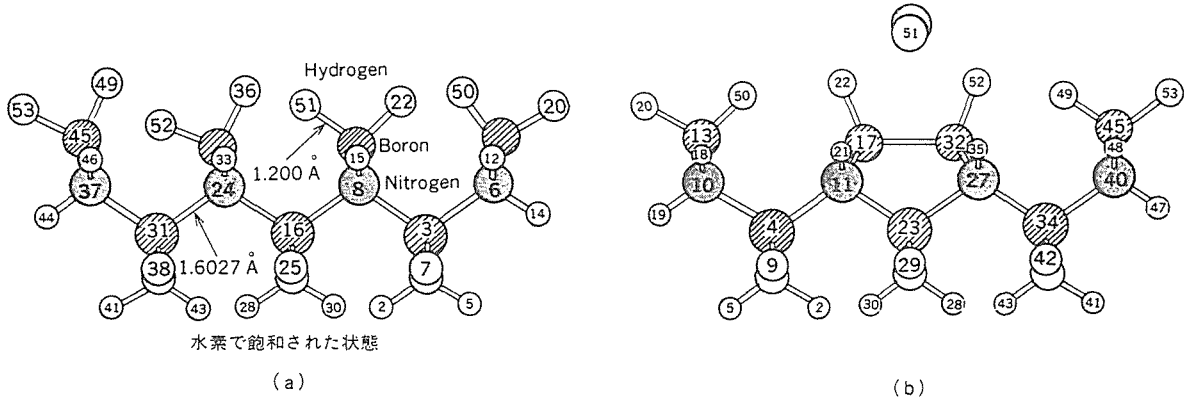


図8 cBNの {100} _Bからの水素分子の離脱反応

ダイヤモンド{110}におけるKossel機構による成長は、 $[0, 0, -1]$ ステップに付随するキンクにおいて $[1, 0, 0]$ 方向に進行する。ここでの律速反応は脱水素反応と考えられ、得られた活性化エネルギーは、53kcal/dimer・molであった。一方、cBNにおいて対応する反応は73kcal/dimer・molを要する。これらを熱的に活性化する場合、典型的な実験条件である800°C程度の基板温度において、両者の値の差がきていく可能性がある。すなわち、ダイヤモンドの場合、かろうじて熱的に許容な反応であるのに対して、cBNの場合は、熱的に禁制になってしまう可能性を現在検討している。

以上より、1) ダイヤモンドの場合{100}面が水素終結により不動態化する可能性は低いこと、一方、cBNの場合、水素終結により不動態化した{100}面の出現の可能性があることが示唆された。また、2) 予測されるキンクサイトの密度が最大なためにその成長速度がもっとも大きいと考えられる{110}のキンク位置での脱水素反応は、ダイヤモンドの場合熱的に進行可能であるのに対し、cBNの場合熱的には進行し得ないことが示唆された。193nmの紫外光照射の効果として、これらの熱的に禁制な反応を光化学的に活性化し、cBNやウルツ鉱型BNの成長を可能にすることが考えられる。この点に関しては、現在詳しい解析を進めている。

参考文献

- 1) 例えば、小松正二郎：BN膜，白崎・牧島編，スーパーファインセラミックス制御技術ハンドブック，サイエンスフォーラム（1990）
- 2) 小松正二郎：NEW DIAMOND, No. 21, p. 2 (1991)
- 3) S. Komatsu, M. Kasamatsu, K. Yamada and Y. Moriyoshi: Appl. Phys. Lett., **59**, p. 608 (1991)
- 4) S. Komatsu, M. Kasamatsu, K. Yamada and Y. Moriyoshi: J. Appl. Phys. **71**, p. 5654 (1992)
- 5) S. Komatsu, Y. Moriyoshi, M. Kasamatsu and K. Yamada: J. Phys. D: Appl. Phys., **24**, p. 1687 (1991)
- 6) S. Komatsu, Y. Moriyoshi, M. Kasamatsu and K. Yamada: J. Appl. Phys., **70**, p. 7078 (1991)
- 7) L.E. Murr: Electron Optical Applications in Materials Science, p. 291 McGraw-Hill: New York (1970)
- 8) S. Komatsu and W.A. Yarbrough, in preparation.

3.4 パルスマイクロ波放電プラズマによる ダイヤモンド合成

3.4.1 方法

発生技術の章で記したパルスマイクロ波放電をダイヤモンド合成に応用し、堆積速度、生成ダイヤモンド

の品質等に基づきパルスの効果を検討した。反応装置は導波管(NJW2)の端面にプランジャーを付けた形の放電アプリアケータに、導波管のE面に直交するよう外径48mmの石英管を立てたもの最も一般的なものである。基板位置は導波管の中心部から15mm下とした。合成条件は水素100sccmとメタン0.5sccmの混合ガスを用い、圧力30Torrにて、放電の平均電力200—400W、ピーク電力400—800W、繰り返し周波数は200Hz—5 kHzとした。比較のため平均電力のCW波も用いた。

3.4.2 結果

(a) 平均電力の効果

平均電力の上昇と共に基板温度と堆積速度が上昇する。図1は、ピーク電力400W、繰り返し5 kHzにおいてデューティを変え平均電力を変えた時の結果をまとめたものである。生成したダイヤモンドのSEMによるモルフォロジー、ラマンスペクトルを図2に示す。平均電力の上昇と共にラマンスペクトルでみたダイヤモンドの品質は急激に良くなっている。低電力での(100)面の優勢は、時間分解発光スペクトルをとった結果などから、気相中で原子状水素/炭化水素ラジカル比が小さいためであろうと推察される。

(b) ピーク電力の効果

平均電力400W、繰り返し200Hz（あるいは1 kHz、5 kHz）においてピーク電力を400—800Wに変化させた（従ってデューティが変化）場合、基板温度、堆積速度はほぼ一定であった（それぞれ、 $925 \pm 25^\circ\text{C}$ および $320 \pm 20 \mu\text{m/h}$ ）。ラマンスペクトルではピーク電力の上昇にともなって、 1333 cm^{-1} 付近のダイヤモンドの散乱の強度のわずかな減少が見られた。

(c) 繰り返し周波数の効果

平均電力400W、ピーク電力533Wおよび800Wにおいては、繰り返し、200Hz—5 kHzの範囲では、基板温

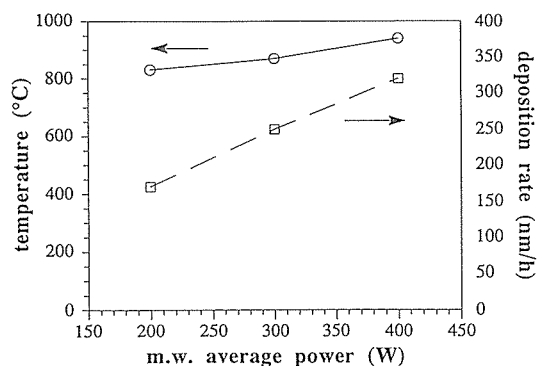


図1 ピーク電力400W、繰り返し5 kHzの時の、基板温度、ダイヤモンド堆積速度の平均電力（デューティ）依存性。

度,堆積速度共あまり変化しなかった(それぞれ, $925 \pm 25^\circ\text{C}$ および $320 \pm 20 \mu\text{m/h}$)。平均電力400W, ピーク電力800Wの時の生成したダイヤモンドのSEMによるモルフォロジー, ラマンスペクトルを図3に示す。周波数の変化による顕著な差は無いが, 低い繰り返しの方が, 粒径がやや大きく, 1333cm^{-1} 付近のダイヤモンドの散乱の強度はやや高い傾向が見られる。

以上をまとめると, 上述のパルス放電の実験範囲内

では, 堆積速度, ダイヤモンドの品質共に大きな変化は見られず, おおまかに平均電力によっているといえる。CWと比べた場合は, 品質に関してはCWの方がやや良いと言えるかもしれない。これは原子状水素等のラジカル濃度が気相中での再結合のため, マイクロ波電力と比例して増加せず, 電力に対し飽和の傾向が出てくるためと考えられる。

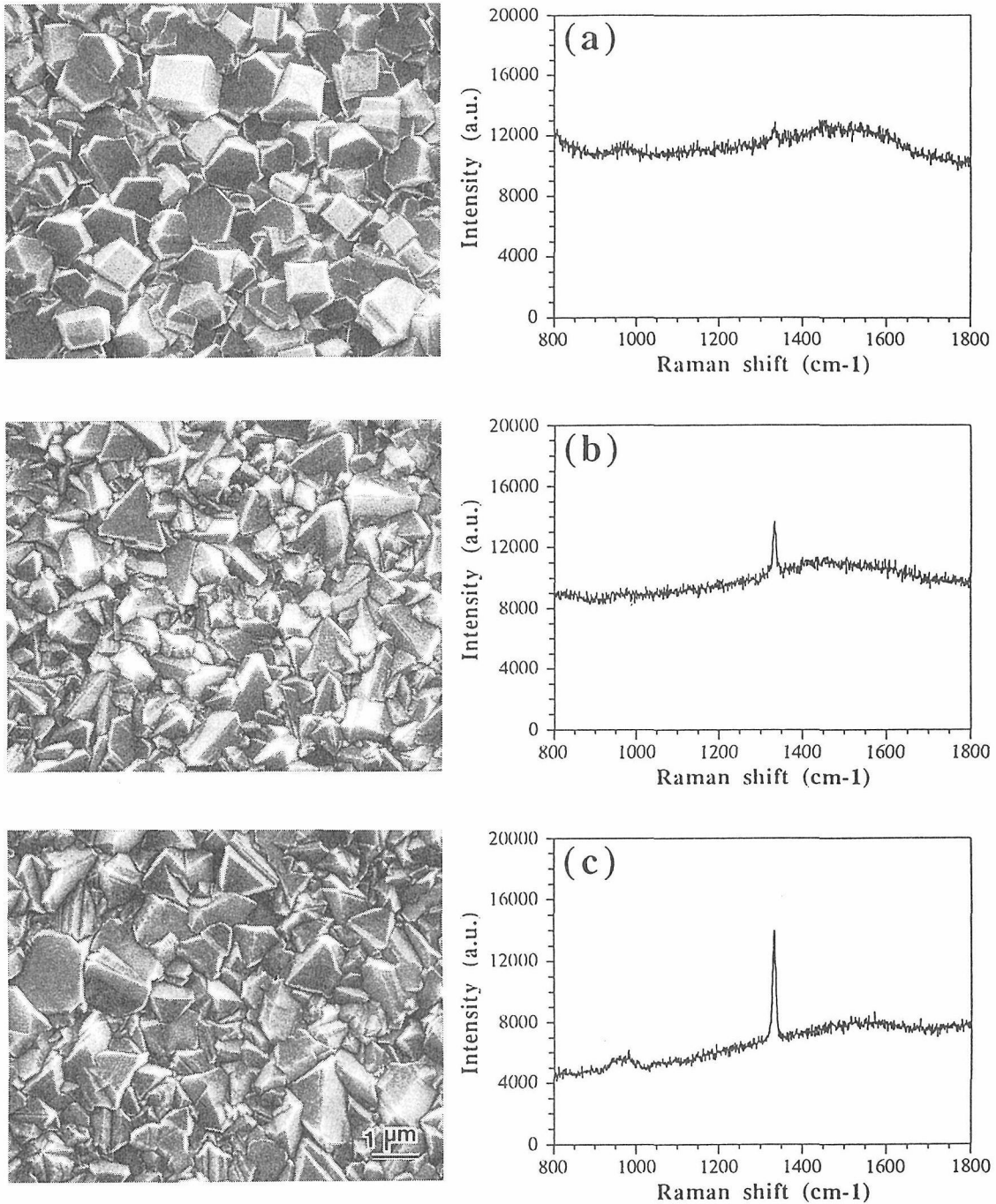


図2 平均電力を変えた時のダイヤモンド膜のモルフォロジーおよびラマンスペクトル。a) 200W (50%), b) 300W (75%), c) 400W (100%)

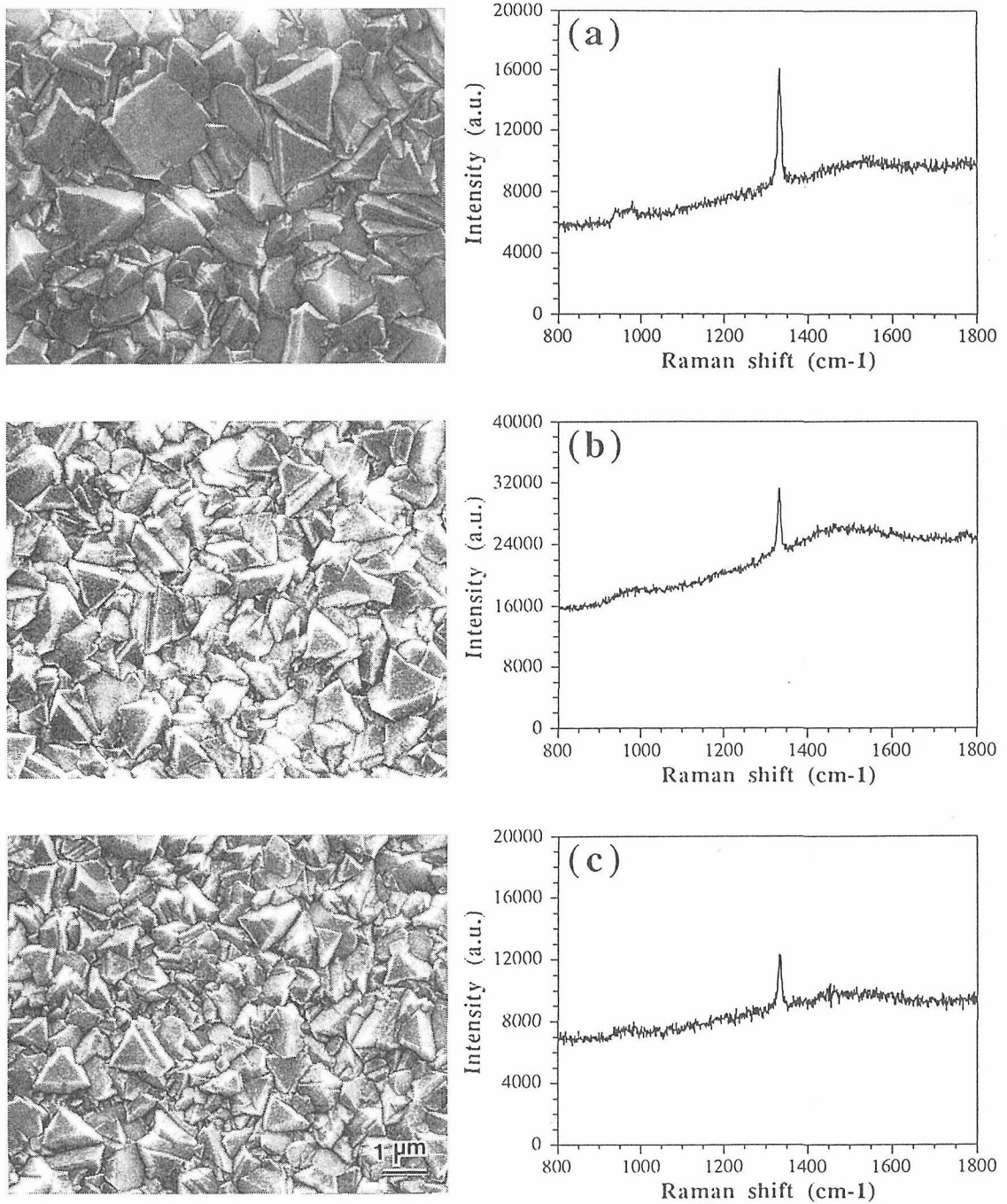


図3 ピーク電力800W, 平均電力400Wの時の膜のモルフォロジーおよびラマンスペクトルのピーク電力依存性。a) 200Hz, b) 1 kHz, c) 5 kHz

4. 直流プラズマジェットの利用技術に関する研究

4.1 直流プラズマジェット法における基板負バイアス下でのダイヤモンド成膜

直流プラズマジェットを用いるダイヤモンド合成において、基板に正バイアスをかけることにより、アークジェットと基板間に二次放電が起き、プラズマが基板側に伸びる結果、ダイヤモンドの成膜面積と成膜速度の増加が起こることを前報^{1,2)}に報告した。本報では基板に負のバイアスをかけた場合について記す。

4.1.1 方 法

基板バイアスの印加法は図1に示すとおりで、正バイアスの場合は基板とカソードの間であったが、負バイアスは基板とアノードの間にかけている。この負バイアスのV—I特性も、電圧が高くなるほど勾配が急になり放電によるものであることが示唆される。従って本方法も正確にはバイアスというより二次放電の効果といった方がよいかもしれない。プラズマ作動ガスはAr 30 SLM, H₂ 10 SLM, 原料メタンガスは0.4—0.5SLM, 析出室圧力は140Torr, ジェットの放

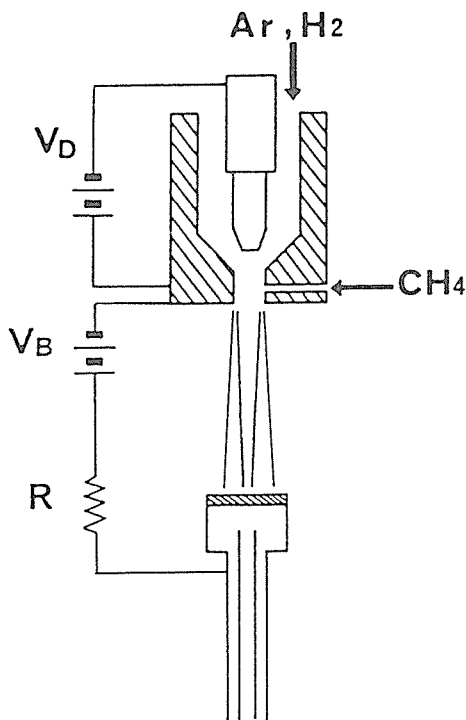


図1 基板負バイアス下でのDCプラズマジェットCVDによるダイヤモンド合成の概念図。

電電力は約10kWである。負バイアスの印加電圧、電流（ I_b ）は、0—280V, 0—0.5A（負バイアス）である。バイアス電圧を上げていった場合、負バイアスではグローの基板側への伸長は見られず、基板ホルダーのエッジの部分からスパークが起こり（約200V）、さらに上げていくと（約400V）、ジェットのフレームの先端とホルダーのエッジの間で微かな発光が現れ、さらにここにアーク放電が起こり始める。定電流制御の場合、メタンを導入すると、最初に電圧が上昇するが、すぐに下がり始め、やがて一定値に近づいていく。これは、広瀬らのアセチレントーチでの結果³⁾と一致している。

4.1.2 結 果

負バイアス印加によっては、成膜面積の増加は見られず、また膜厚分布の均一化も特に見られなかった。膜厚は $I_b=0.5A$ まではほぼ一定であるが、1Aでは下がり、これはイオンによるスパッタリングの効果が大きくなるものと思われる。

SEMによるモルフォロジーの観察では面白い結果が得られた（図2）。バイアスなしの場合は、基板中心から端に行くに従って（A→C）、結晶サイズが小さくなり、また優先的に現れる結晶面も（100）から（111）へと変化している。 I_b が、0.2A, 0.5Aへと増加するにつれ、A領域では（100）面からなるモザイク状から、ボール状のモルフォロジーへと変化している。しかし、このボール状のものは高倍率で見ると（100）及び（111）面からなる細かな結晶から成っており、各々の結晶の「100」方向がボールの表面に垂直の方向に近くなっている。B領域では0.2Aで（111）面上でのステップが多くなり、0.5Aではボール状になっているが、この場合も高倍率ではA領域と同じように細かな結晶からなっている。C領域では結晶のサイズは変わらないが、結晶表面が荒れ、細かなひだが付いたような感じに変わっている。1AではA領域では連続膜ではなく、全ての領域で自形のある結晶は見られない。

ディフラクトメーターによるX線回析では、全ての試料にダイヤモンドの生成が見られたが、グラファイトの生成は見られなかった。43.9°（111）のピークの半値幅はバイアス電流とともに大きくなっており、結晶性の低下を示している。ラマンスペクトルは、 $I_b>0.2A$ 以上では、 $1,333cm^{-1}$ のピークが弱くなり、バックグ

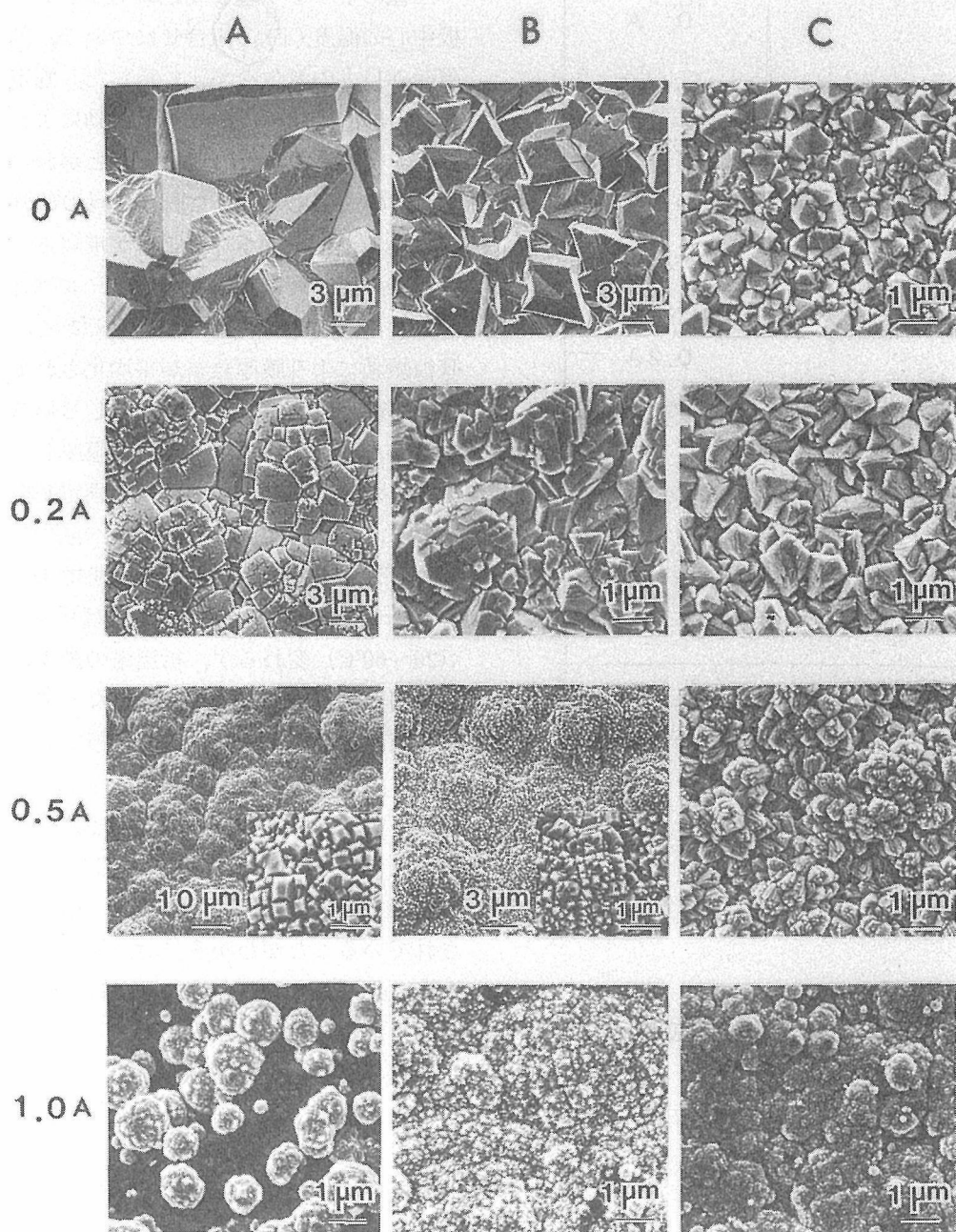


図2 基板負バイアスによる膜のモルフォロジーの変化。
A, B, Cは基板中心からそれぞれ0, 4.5, 9 mmの
位置である。

ランドが上がっている。図3にA領域からのスペクトルを示す。また $I_b = 0.1A$ では $1,000-1,700\text{cm}^{-1}$ にかけてブロードな散乱があることが特徴である。 $I_b = 0.5A$ の場合、 $1,333\text{cm}^{-1}$ のダイヤモンドのピークは弱くてもSEM像では結晶自形が見られるのが興味深い。

これらのモルフォロジーの変化や結晶の不完全性の増加は、負バイアス下でのイオンによる基板の衝撃効果によると思われる。すなわち、イオン衝撃は表面に

欠陥を生成し、二次核発生を促進し、結晶サイズが小さくなる。これは得られる膜の表面を平滑にする効果を持つ。しかし、この核発生促進の効果は、SEMに見られるボール状の構造等を考慮すると、ダイヤモンド（或は炭素）上のみに限られているようである。従って、ボール状の構造による凹凸を改善するためには最初の核発生数を増加させる必要がある。

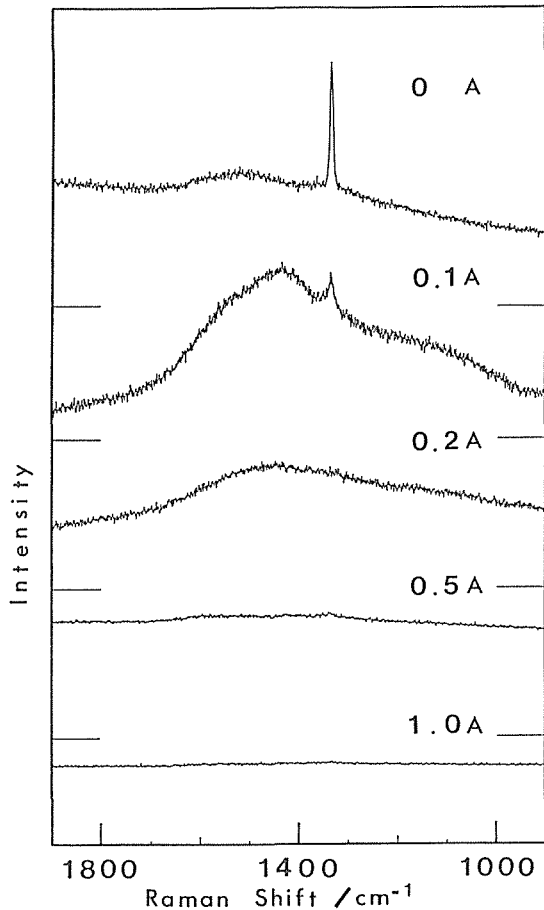


図3 基板負バイアスにより得られた膜のラマンスペクトル。バイアス電流値によりスペクトルの様子が変化している。

4.2 直流ジェット法における基板駆動下でのダイヤモンド成膜

膜厚、膜質の不均一性を改善する方法として、基板を駆動しながらダイヤモンド成膜を行った⁴⁾。

4.2.1 方法

用いた基板は20mmφ×1.5mmのモリブデン板である。これを銅製の水冷基板ホルダー上に乗せ、さらにこれを永田鉄工(株)製のXYステージ上に乗せ、二次元的に駆動しながらダイヤモンド成膜を行った。スキャンモードは、x方向に18mm動かし、y方向にピッチ3mm動かし、次に-x方向に18mm動かし、同様に繰り返すという方法である。x方向の移動速度は三種類で、0.5、5、50mm/sを、y方向の移動速度は16.7mm/sを用いた。成膜時間は、一番遅いスキャンで二往復になるように17分としたが、比較するための基板固定成膜の場合は10分である。析出室圧力は140Torrであるが、その他の条件は4.1節と同様である。

4.2.2 結果

三種のトーチー基板間距離(L)とフレーム中での基板中心の温度(T)の組合せについて、基板駆動による膜の外見上の変化を図4に示した。固定基板の時に見られる同心円状の模様は基板駆動により無くなっており、一様性が良くなっていることがわかる。しかし、50mm/sの速度で得られた膜は、縁の部分と中央部とで何らかの不均一性があることが推察される。

図4の第一列の試料について、x軸方向に膜厚のプロファイルをとった結果が図5である。この図から、基板駆動により膜厚分布が平均化されていること、また膜厚のピーク値は大幅に減少していることがわかる。しかし、駆動基板についても、膜厚が両端で0に近くなっており、また全ての領域で固定基板より低くなっており、析出量が固定基板に比べ減少しているといえる。フレームは基板の端の近くまで来ており、また端の部分のフレーム下での温度は中心部とそれほど(20~60°C)変わらず、析出量の減少は、基板駆動による何か本質的な変化が原因になっているのかわかよくわからない。より大きな基板での駆動実験が必要である。

図4の第一列の試料についてSEMによる観察の結果を図6にまとめた。A, B, Cはx=0, 4.5, 9mmの場所である。基板駆動により、結晶サイズが均一化されていることがわかる。また、結晶のモルフォロジーも均一化されており、特にCでは固定基板に比べ、結晶面であることがはっきりわかる。しかし、結晶面の平滑性は駆動基板では悪くなっており、結晶性の低下が示唆される。特に50mm/sの速度の場合それが激しく、また、A, B両領域の方がCよりも悪いように見える。A領域における結晶性の低下は、フレーム外になった時に出来る非ダイヤモンド成分が、フレーム内での堆積中には完全にはエッチングされないためと考えられる。

参考文献

- 1) 松本精一郎, 無機材質研究所研究報告書第64号(1990), P 6
- 2) S. Matumoto, I. Hosoya, T. Chonan, Jap. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2082
- 3) 広瀬洋一他, 応用物理学会1990年春期年会予稿集, p 361
- 4) S. Matsumoto, Y. Manabe, Y. Hibino, J. Mater. Sci. 64 (1992) 5985

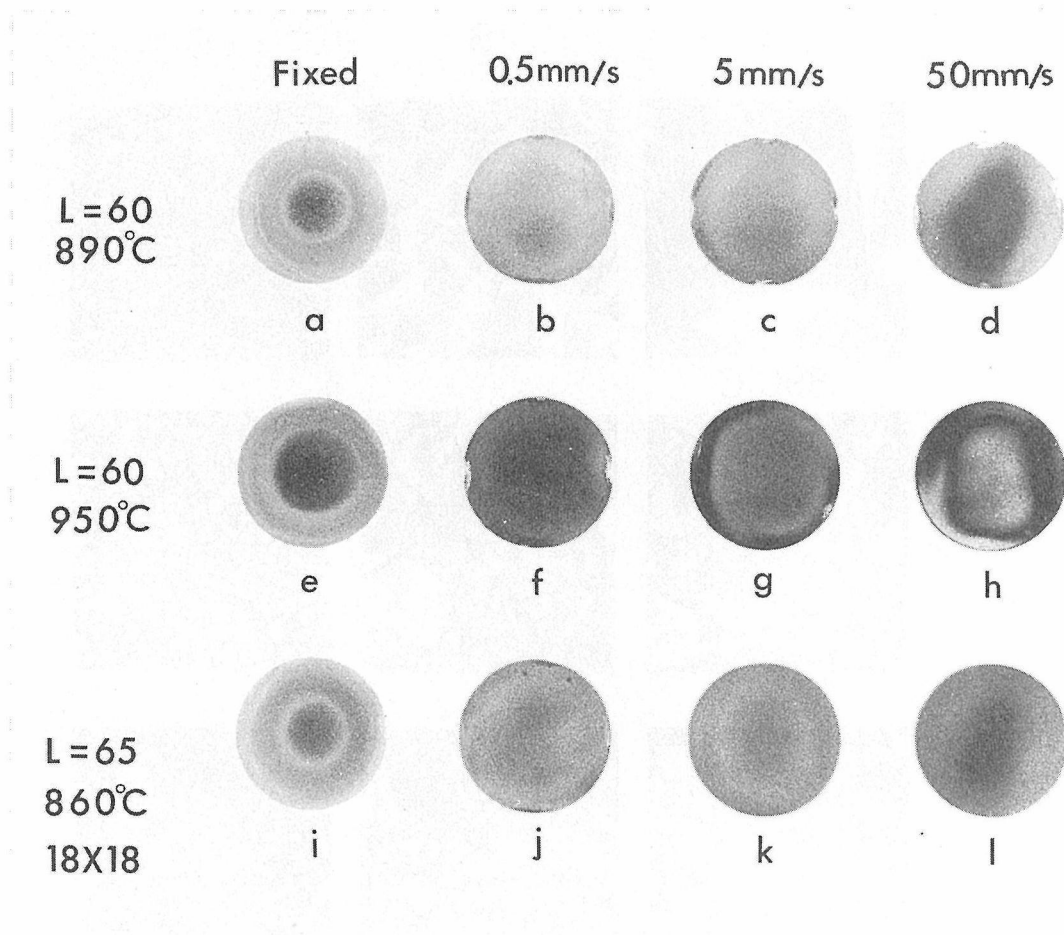


図4 種々の駆動速度，トーチー基板間距離(L/mm)，基板温度での基板駆動による成膜状態の変化。左の温度は成膜中の基板中心部の温度である。

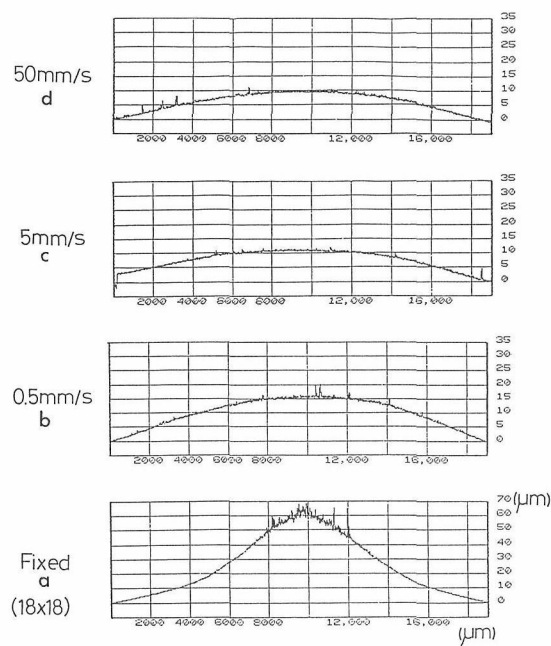


図5 基板駆動による膜厚分布の変化。a—dは写真3のa—dに対応する。析出時間は，aは10分，他は17分。

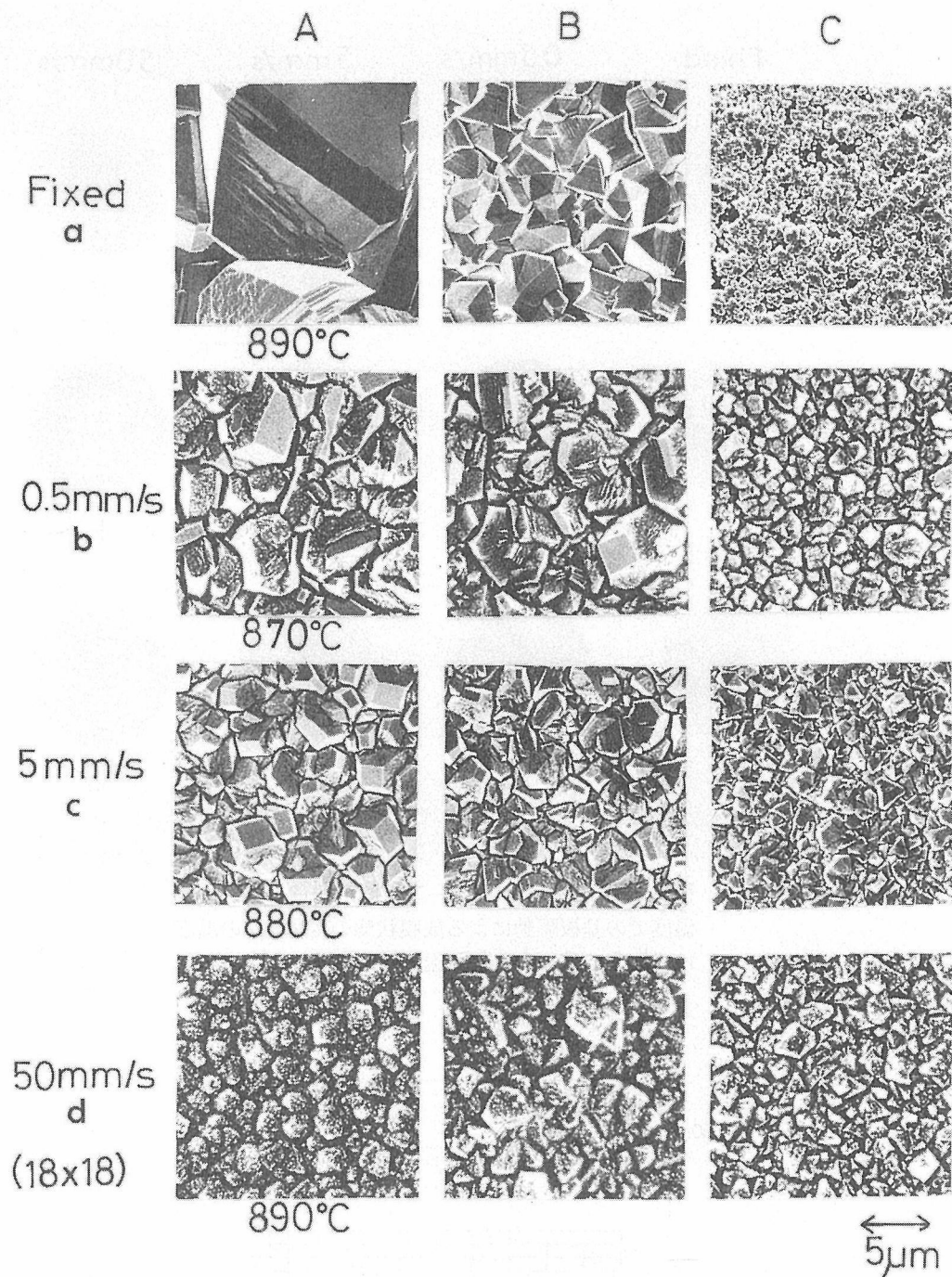


図6 基板駆動によるモルフォロジーの変化。a～dは図4のa～dに対応する。A, B, Cは基板中心からそれぞれ0, 4.5, 9mmの位置である。

4.3 ダイヤモンド微粒子の合成と評価

4.3.1 はじめに

1万数千度の超高温を発生する方法として、直流アークプラズマは最も一般的なものの1つである。電気から熱への変換効率が極めて高く、安定で操作が簡単であるなどの特徴を有している。直流アークプラズマの超高温部の流れの速度は300m/sec以上にも達する。そのため、試料をプラズマ中で超急速加熱し、それを超急冷する手段として、すこぶる便利である。ダ

イヤモンドの気相合成法はすでに報告されているが¹⁻⁵⁾、我々はこのプラズマに炭化水素と水素を注入し、それを尾炎部の水冷の銅基板上で超急冷することによって、極めて容易にダイヤモンド超微粒子の合成が出来ることを実証した。ここでは、その合成法と電子顕微鏡 (TEM) による評価及びその生成機構について述べる⁶⁻⁷⁾。

表1 ダイヤモンド微粒子の合成条件

DC power supply	8.5kW
Plasma gas Ar	20l/min
Sheath gas H ₂	4 l/min
C ₂ H ₂ gas	0.4l/min
Carrier gas Ar	4 l/min
Reaction pressure	50—200 torr

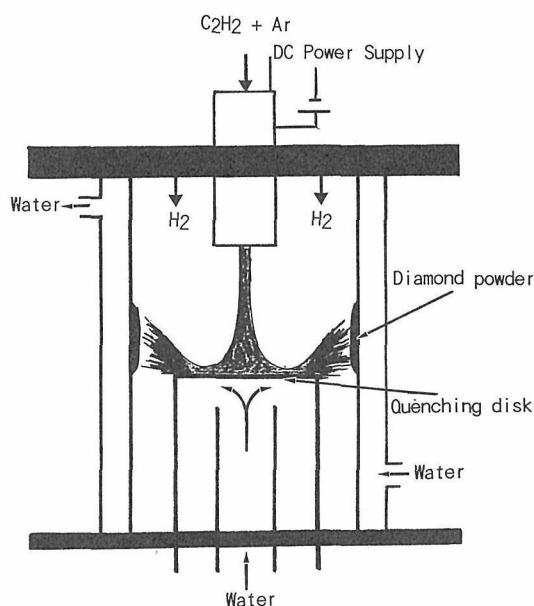


図1 ダイヤモンド微粒子の合成装置の模式図。

4.3.2 実験

実験装置はすでに報告したのでここでは省略する¹⁾。先ず反応容器を0.01torrまで減圧にしたのち、アルゴンを通して、圧力を50~200torrに保持した。直流アークプラズマの発生は25V 340Aでアルゴンを用いて行なった。原料ガスのアセチレンは陽極に設けた穴からプラズマ中に注入した。水素は直流アークトーチの外側から反応容器に注入した。ダイヤモンド超微粒子の合成条件は表1のようである。プラズマ中でアセチレンは、CH₃、CH₂、CH、H等の活性種に解離する。それがプラズマフレーム尾炎部の水冷銅基板上で超急冷され、ダイヤモンド超微粒子として核生成し、基板側面に設置した石英管上に析出する(図1)。これをラマンスペクトル、X線回折、SEM、TEM等で調べた。また、超微粒子の速度過程についても検討した。

4.3.3 実験結果

ダイヤモンド粒子の合成は表1の条件で1時間行なった。石英管上に析出したダイヤモンド微粒子は、銅基板上に析出する物質の種類に無関係であった。すなわち、基板上に析出した物質がダイヤであっても、ダイヤモンド状炭素であっても、あるいはまた有機物

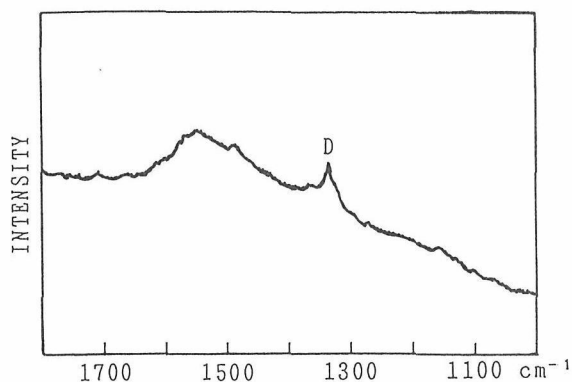


図2 ダイヤモンド微粒子のラマンスペクトル。1332cm⁻¹の鋭いピークはダイヤモンド、1540cm⁻¹付近のブロードなそれは炭素に対応している。

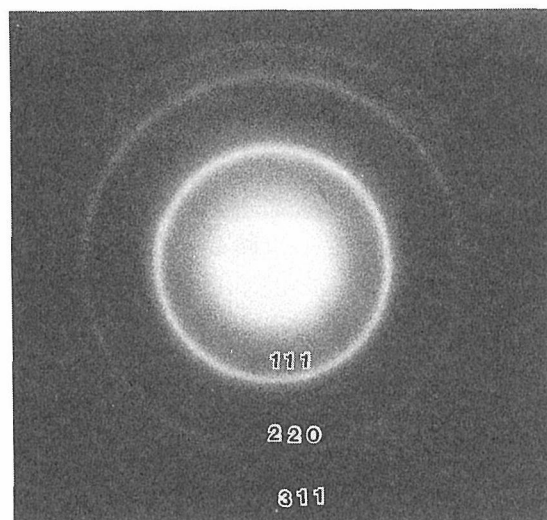


図3 ダイヤモンド粒子の電子線回折

であっても、石英管上に析出するものはダイヤモンドと同定されるものであった。このことは、基板上に析出した物質が速いプラズマの流れに吹き飛ばされ石英管上に析出したものではないことを示している。プラズマフレームが水冷銅基板近傍で急冷された時に核生成したダイヤモンド超微粒子が、プラズマの流れに運ばれて、石英管上に析出した、と考えるのが妥当であろう。

えられた粒子のラマンスペクトルを図2に示す。1,333cm近傍の鋭いピークはダイヤモンドのそれを示しており、1,540cm⁻¹近傍の幅広いそれはグラファイトを示している。すなわち、ダイヤモンド粒子はダイヤモンドとグラファイトから成る。図3には、ダイヤモンド粒子の電子線回折を示す。図から明らかなように、(111)、(220)、(311)の典型的なダイヤモンドの回折リングを示している。しかし、グラファイトのそれは全く見い出せない。恐らく量的に少いためなのかもしれない。X線回折においても(111)及び(220)に対応するピークが見瞭に観察された。

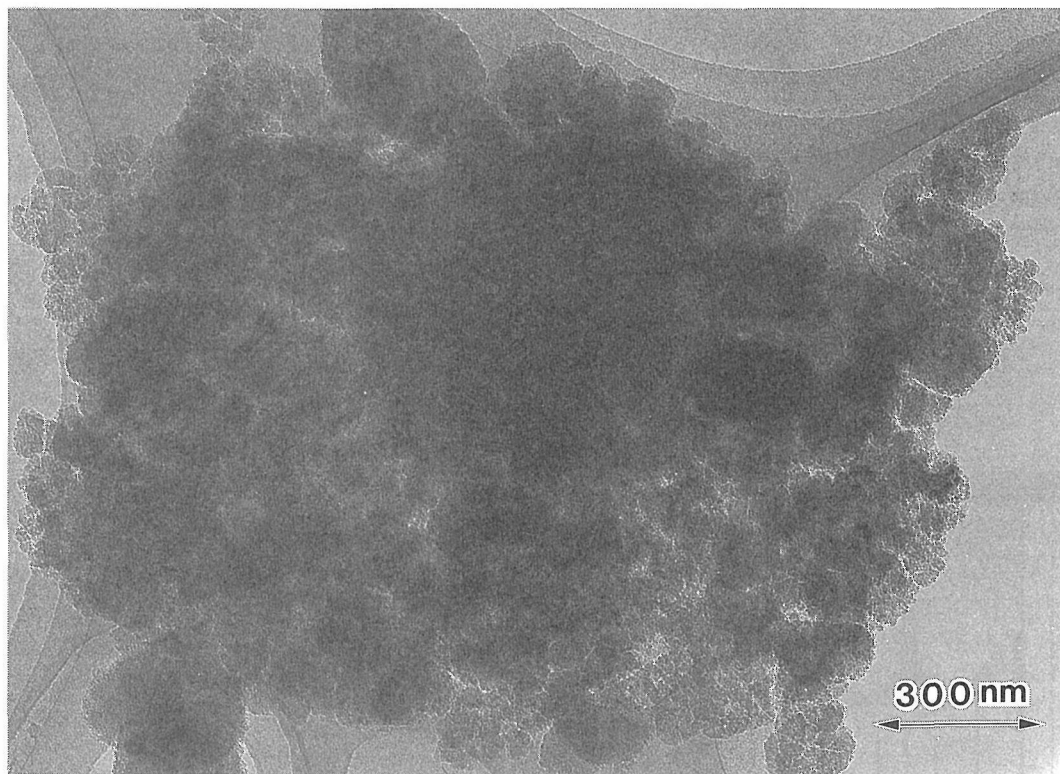


図4 ダイヤモンド粒子のTEM写真。粒子は球状で凝集している。

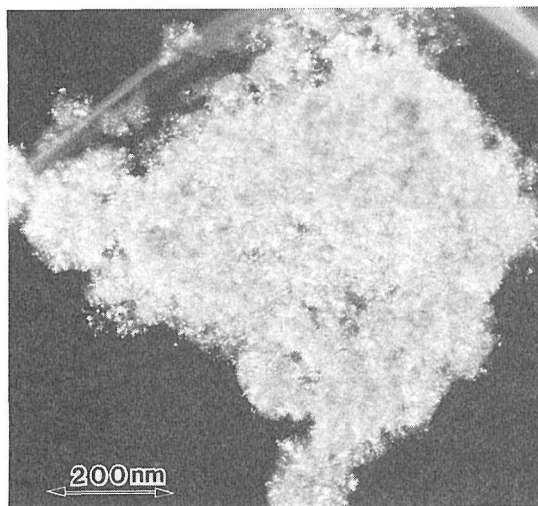


図5 ダイヤモンド粒子の暗視野像。白い粒状コントラストはダイヤモンド粒子の微結晶を示す。

図4に得られたダイヤモンド粒子のTEM写真を示す。粒子は球状で凝集している。粒径は20～300nmであった。平均粒径は80nm程である。図5に暗視野像を示す。像形成に回折ビームを用いるので、コントラストが図4の明視野像に比べて反転している。図中の小さな白いコントラストはダイヤモンドの結晶子に対応するものであり、大きさは、10nm以下である。すなわち、ダイヤモンド粒子は10nm以下の小さなダイヤモンド結晶子の凝集体である。矢印で示すように、ダイヤモンドの結晶子は粒子の中心から外側へ成長しているように観察される。このような中心から放射状の成長

は、過飽和度が高い時にしばしば起る。1つの核が生成すると、その上に次ぎ次ぎに核生成が進み、球状の粒子ができると推定される。いわゆる球晶である。

ダイヤモンド超微粒子中に混在するグラファイトの所在を明らかにするために、高分解観察をしたのが図6である。図から明らかなように、随所に格子縞が存在する。これらの格子縞は10nm以下のダイヤモンド結晶子から由来するものと推定される。他方、粒子の表面層や結晶子の間には、格子縞のない無定形の部分が存在する。これらをグラファイトと考えると、先のラマンスペクトルの結果が説明できる。このようにグラファイトは、ダイヤモンド粒子の表面部分や粒子中のダイヤモンド結晶子の間に介在するかたちで存在する。表面積や結晶子の間に存在するグラファイトの厚さは、種々の条件下で観察した結果ではほぼ同一であり、1～2nmのオーダーであった。

TEM観察の結果、ダイヤモンド粒子の多くは図6のように多結晶の粒子であるが、割合としては少ないものの、中には単結晶粒子として存在するものがある。このような粒子は、一般に粒径が小さく、40nm以下の粒径を有するものであった。図7に1例としてTEM写真を示す。写真から推定されるように、この種の粒子は、多結晶の粒子が球状であったのに対して、角状に近いものが多い。恐らく、単結晶であるが故に晶壁を示すのであろう。また、単結晶粒子中には双晶や積

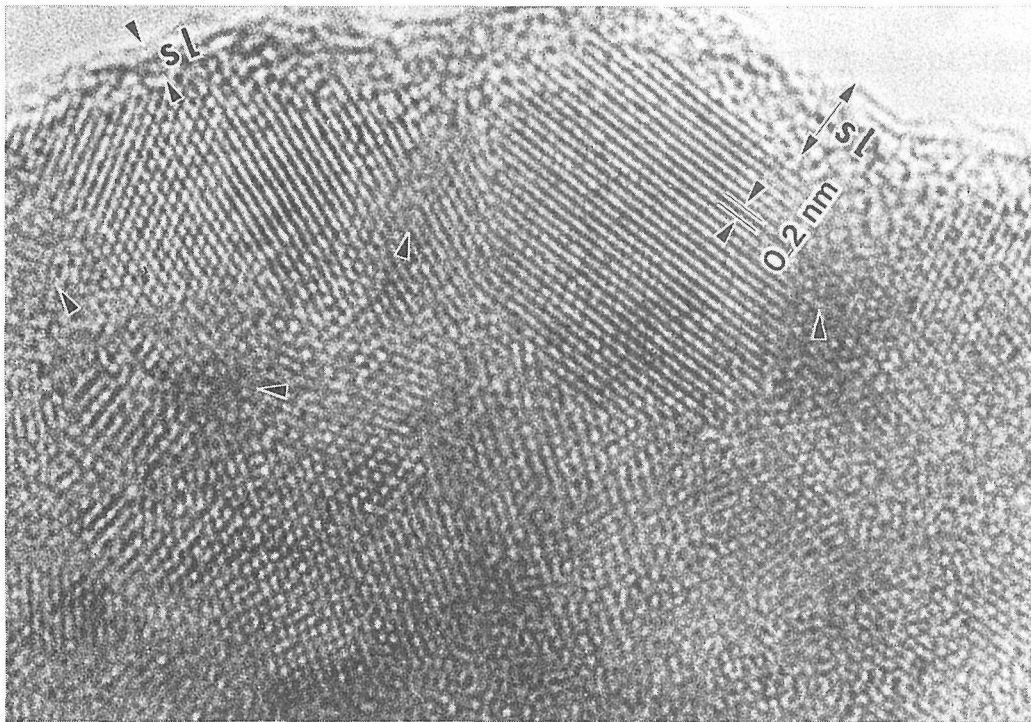


図6 ダイヤモンド粒子のTEM写真。slは粒子表面のアモルファス相を，矢印はダイヤモンド結晶粒間のアモルファス相を示す。

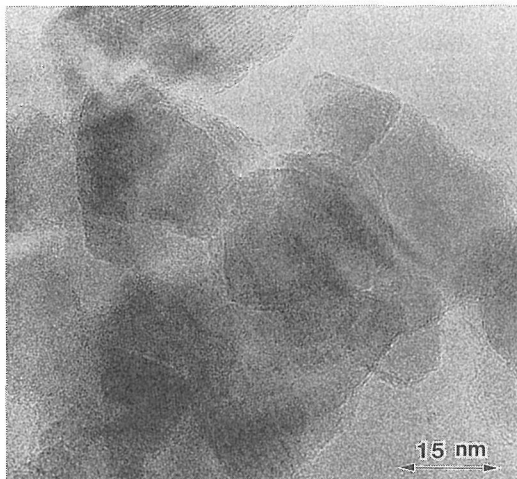
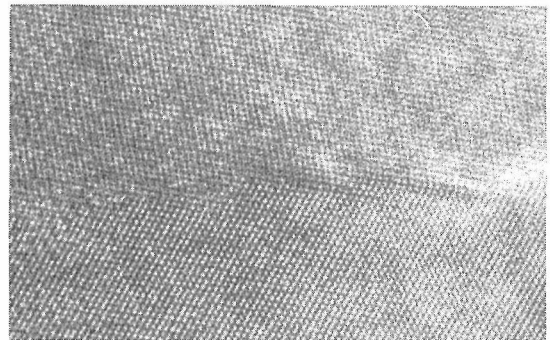


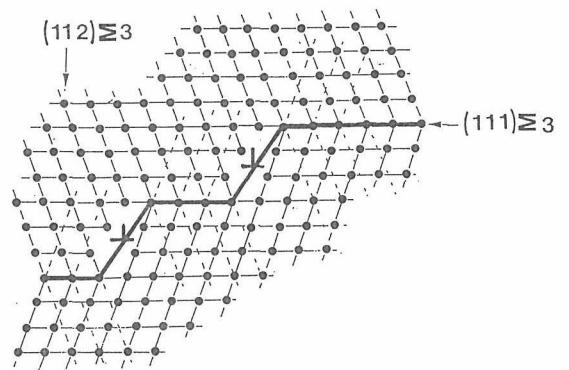
図7 ダイヤモンドの単結晶粒。ダイヤモンド粒子は微結晶の凝集した多結晶粒がほとんどであるが，この写真のように，単結晶粒のものも，わずかではあるが存在する。

層欠陥の存在を示唆するコントラストがある。

図8に1例として粒子中の双晶の写真を示す。この双晶はジグザグになっているが，双晶面そのものは $\{111\}$ 面であり，互に平行である。この双晶面は，第3番目の格子点が互に整合している $\Sigma 3$ の整合粒界に対応している。平行な双晶面の間隔は，丁度3原子層になっていて，0.612nmである。この間隔が，3原子層より小さくなったり，あるいはそれより大きくなることはない。恐らく，この3原子層が何らかの理由で，



(a)



(b)

図8 (a)結晶粒中のジグザグな双晶のTEM写真
(b)ジグザグな双晶のモデル図。

双晶面が移動する所に比較的大きなボイドがある。

エネルギー的に安定になっている，と推定される。

4.3.4 考 察

核生成の理論によれば、過飽和気体から核生成する粒子の半径 R_c は次式のように表わされる。

$$R_c = 2\gamma / DRT \ln P/P_0 \quad (1)$$

ここで、 γ は粒子の表面エネルギー、 D は密度、 P は実際の蒸気圧、 P_0 は平衡蒸気圧である。そして過飽和比 S は次のように定義される。

$$S = \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

核生成の速度、 I_v は次式で表わされる。

$$I_v \propto \exp \left(-\frac{1}{RT \ln(P/P_0)} \right) \quad (3)$$

(3)式において、過飽和比 S は指数項に入っているの、 I_v は S に敏感である。すなわち、温度が急速に下がると、 P_0 が下り S が大きくなる。その結果、 I_v が大きくなり核生成速度が増加する。この場合、 S が十分大きいと、最初に核生成した核が次の核生成のサイトとなり、次から次へと急速に雪だるま式に核生成が進み、粒子へと成長する。そのため、いわゆる球晶様の成長が期待されることになる。前略の図5で示したダイヤモンド粒子の写真は、中心から外側へ放射状の成長を示唆していた。これは、本研究におけるダイヤモンド粒子の成長が、 S の十分大きな条件下で行われていることを、示すものかもしれない。

DCアークのプラズマの速度は約300m/secである。この速度で水冷基板近傍の1cmの領域を通過する時間は約 7×10^{-5} secであり、非常に小さい。一方、本実験と同一の条件下におけるダイヤモンドの成長速度は約15nm/secである。従って、 7×10^{-5} secの間に成長する膜の厚さは約 10^{-3} nmと計算される。これはダイヤモンド

超微粒子の平均粒径80nmに比べてはるかに小さな値である。プラズマフレームが基板の近傍で急冷される時に1個の粒子として成長するのではなく、核生成した微細な結晶子がブラウン運動によって凝集し、1つの大きな粒子へと成長することを示唆するものであろう。

核生成し、それが衝突して微粒子に成長するプロセスは、流れや拡散、伝熱、消滅など複雑な過程の相互作用で進行する。しかし、実際には、微粒子の生成する基板近傍においては、温度、化学種の濃度、核や粒子の濃度にゆらぎがあり、粒子の成長速度はこれらに影響されるので複雑になると思われる。これらについて種々の速度論的試みがなされているが、不明な因子が多く、速度論的な解析は今後の問題としたい。

参 考 文 献

- 1) B.V. Deryagin and D.B. Fedoseev, Sci. A., **233**, 102 (1975).
- 2) B.V. Deryagin and D.B. Fedoseev, Ch. 4 Izd. Nauka, Moscow, USSR, 1997.
- 3) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, and N. Setaka, J. Mater. Sci., **17**, 3106 (1982).
- 4) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka, J. Cryst. Growth, **62**, 642 (1983).
- 5) S. Matsumoto, T. Kobayashi, and M. Hino, Appl. Phys. Lett., **4**, 600 (1985).
- 6) T. Chonan, M. Vemura, S. Futaki, and S. Nishii, Japan. J. Appl. Phys., **28**, L 1058 (1989).
- 7) Y. Moriyoshi, "Microstructure of Diamond Powder Prepared from Plasma CVD" in Inter. Workshop on Interface of Ceramic Materials February (1993), Sydney.

5. 関 連 研 究

5.1 燃焼炎により合成されたダイヤモンドの表面モルフォロジー

前報告書¹⁾において、ダイヤモンド合成に資するアセチレン炎の装置の概略、及び合成されたダイヤモンドの表面モルフォロジーについて若干の考察を行った。本報告書では、引き続き表面モルフォロジーの詳しい観察^{2,3)}、表面増強ラマン散乱 (SERS) の結果⁴⁾より、ダイヤモンド表面の再配列構造について考察する。

5.1.1 実 験

ダイヤモンド合成装置、及びその手順、条件の詳細については前報告書¹⁾、あるいは既報の論文^{2,5)}を参照されたい。合成されたダイヤモンドの評価法として用いたSERSについて以下に概略を述べる。

通常のラマン散乱の測定においては、300mW、5145 ÅのAr⁺レーザー光を入射光として用い、散乱光をダブルモノクロメーターで分光し、光電子倍增管で検出した。一方、SERS測定においては、as-grownのダイ

ヤモンド膜の表面に 2×10^{-5} Torr以下でAgを島状に蒸着した後⁶⁾、通常のラマン散乱の測定を行った。前述の測定条件に加えて、4880 ÅのAr⁺レーザー光、p-偏光の5145 Å (入射角約70度) についても測定を行った。

5.1.2 結 果

モルフォロジーの変化

図1(a), (b)は典型的なダイヤモンド膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真であり、基板温度がそれぞれ720°C, 1100°Cの場合である。基板温度の低い(a)においては三角形の{111}面が優勢的に現れ、基板温度が高くなるに連れて(b)のように四角形の{100}面が優勢となる。結晶成長の観点から見ると成長速度の遅い面が最終的に残るので、{111}面の成長速度に対する{100}面の成長速度は基板温度に対して負の相関関係にあることがわかる。このような基板温度に対する結晶面の成長速度の相違はそれぞれの結晶面の安定性に依るものであり、{100}面の方が{111}面よりも高温において、より安定であると推察される。

さらに、ダイヤモンド膜のモルフォロジーの基板温度依存性を図2に示す。図2(a), (b), (c), (d)の基板温度はそれぞれ、900, 1050, 1150, 1300°Cである。(a)においては{111}面が優勢であり、(b)では{111}及び{100}面が現れる。基板温度の上昇と共に(c)のように、{100}面が優勢になると同時に結晶面が荒れてくる。そして、(d)では{100}面のみが現れ、荒れた結晶面の領域が拡大している。このようなモルフォロジーの変化は前述の基板温度に対する結晶面の成長速度の変化と一致するものである。

図2のそれぞれに対応するラマンスペクトルを図3に示す。図3(a)においては1333cm⁻¹のダイヤモンドのピークのみが現れている。(b)ではダイヤモンドのピークに加えて、炭素の二重結合によると思われる1550 cm⁻¹付近のブロードなピーク^{7,8)}が僅かに現れる。(c)においてはダイヤモンドのピーク強度に対する炭素の二重結合の相対強度が大きくなる。さらに(d)においては、~1585cm⁻¹のグラファイトのsp²構造に起因するピーク⁹⁾と~1360cm⁻¹の構造の乱れたグラファイト微結晶に起因するピーク^{8,9)}が同時に現れる。このように、基板温度の上昇と共に非ダイヤモンド成分として、炭素の二重結合、そして微結晶グラファイトが生じてくる。

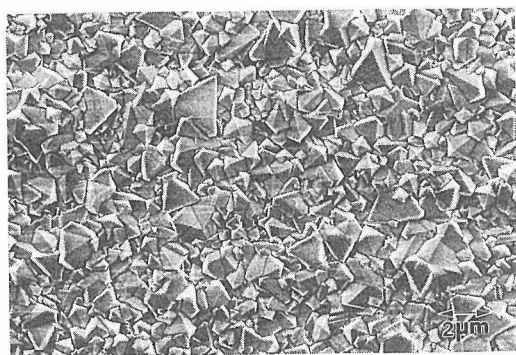


Fig. 1 (a)

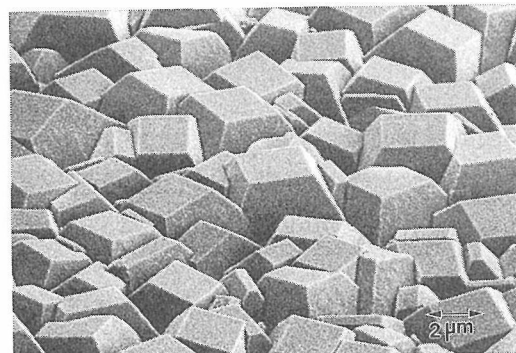


Fig. 1 (b)

図1 アセチレン炎により合成されたダイヤモンド膜のSEM写真。(a)基板温度720°Cで、{111}面優勢の膜。(b)基板温度1100°Cで、{100}面優勢の膜。

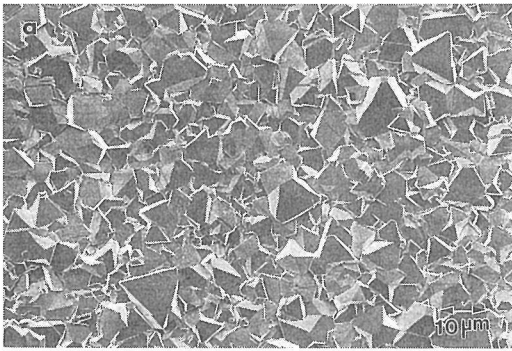


Fig. 2 (a)

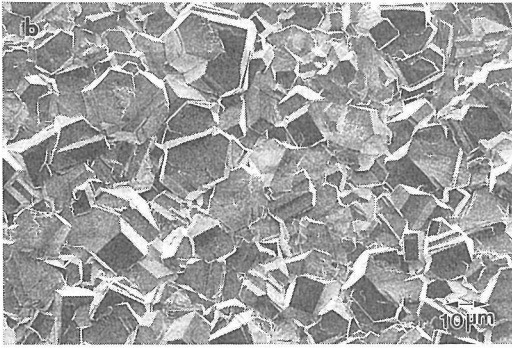


Fig. 2 (b)

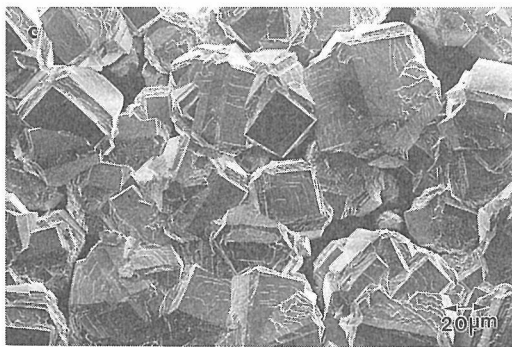


Fig. 2 (c)

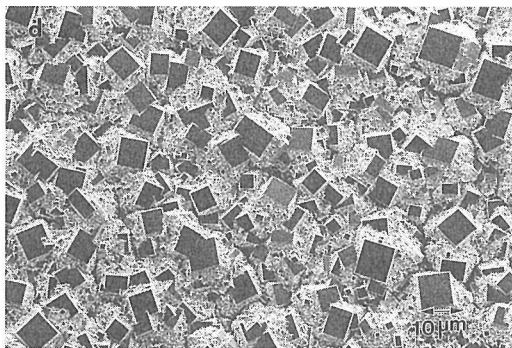


Fig. 2 (d)

図2 基板温度に対するダイヤモンド膜のモルフォロジーの変化。(a)900°C。(b)1050°C。(c)1150°C。(d)1300°C。

成長ステップ

前報告書¹⁾でも述べたように、合成されたダイヤモンドの{100}及び{111}面にはバンチングした成長ステップが観察される。図4に示すように{100}面においては、ステップの方向は{100}面の稜に平行、す

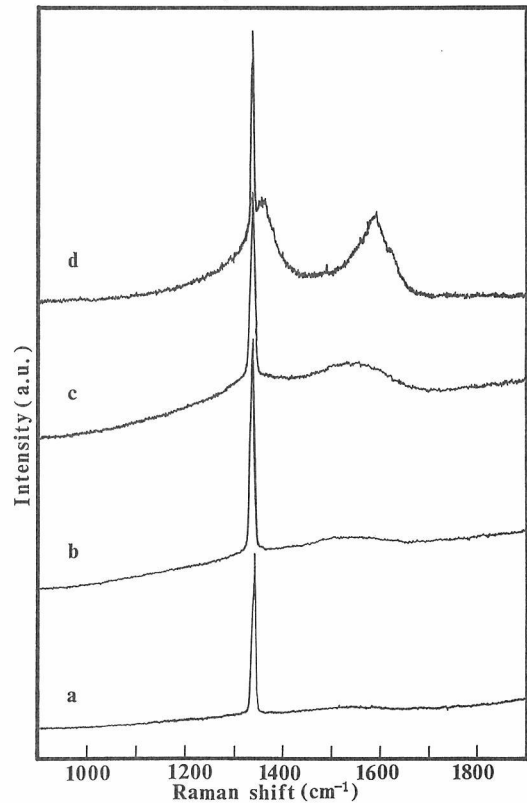


図3 図2(a), (b), (c), (d)に対応するダイヤモンド膜のラマンスペクトル。

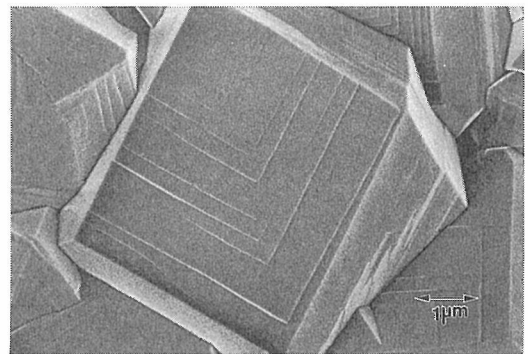


Fig. 4

図4 {100} 面上に現れた成長ステップ。

なわち<110>方向である。この<110>方向のステップは、ダイヤモンド構造結晶の{100}面上の(2×1)再配列構造モデル¹⁰⁾により説明することができる。

{100}面の最表面の原子のダングリングボンドの数が最小となるように再配列し、<110>方向に垂直に(2×1)ダイマー列が形成される(図5(a))。その上に新たなダイマー列が、もとのダイマー列に垂直に形成される。その結果、点線で示される<110>ステップが生じる(図5(b))。このような機構で生成した<110>ステップがバンチングしたものが、観察された成長ステップであると考えられる。

さらに、{111}面においても図6に示すようなバンチングしたステップが観察される。ステップの方向は

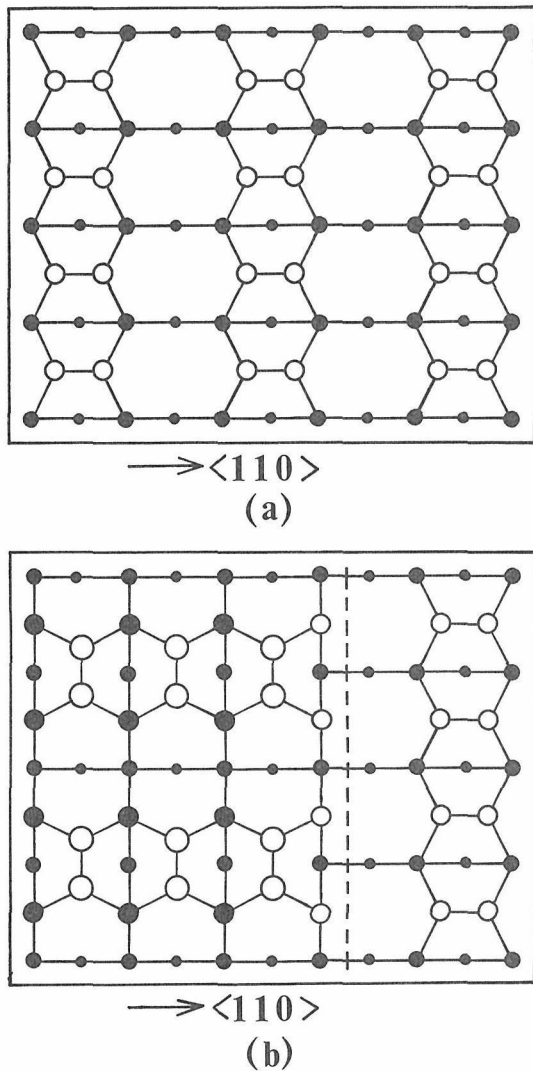


図5 {100} 表面の (2×1) 再配列構造の模式図。(a) 最表面の炭素原子が再配列して、 $\langle 110 \rangle$ 垂直にダイマー列が伸びている。(b) 新たなダイマー列がもとのダイマー列に垂直に再構成し、点線で示される $\langle 110 \rangle$ ステップが形成される。白丸の炭素はそれぞれ1つダングリングボンドをもつ。

三角形の $\{111\}$ 面の底辺に垂直、すなわち $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向である。これより、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向の面成長が最も遅いことがわかる。図6(c)においては、三つの頂点に向かうステップが見られる。再配列していない $\{111\}$ 面でのPBC (Periodic Bond Chain) 理論¹¹⁾では、成長ステップは $\{111\}$ 面の稜線に平行な正三角形を作らなければならない。観察された成長ステップの方向はPBC理論から予測されたものと逆になるので、 $\{111\}$ 面においても $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップにおいて再配列が起こっているものと考えられる。

図7に $\{111\}$ 面上での再配列構造モデル¹²⁾を示す。(a)の再配列していない $\{111\}$ 面上においては、 $[11\bar{2}]$ ステップの炭素原子は3個の炭素原子と結合し1個のダングリングボンドをもつ。一方、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップの炭

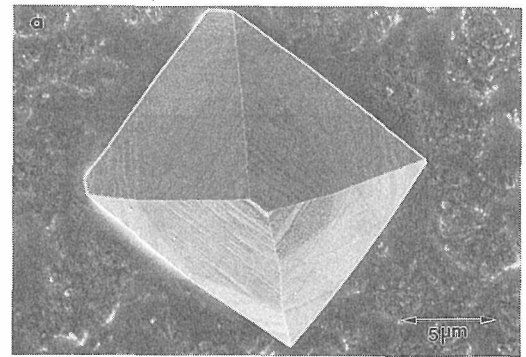


Fig. 6 (a)

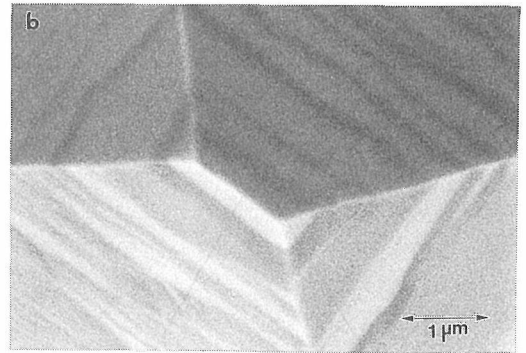


Fig. 6 (b)

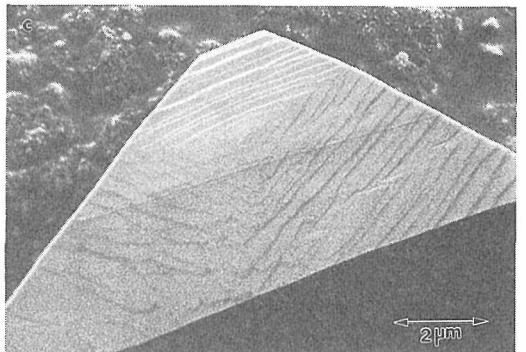


Fig. 6 (c)

図6 $\{111\}$ 面上に現れた成長ステップ。(b)は(a)を拡大したもの。(c)3つの頂点に向かうステップ。

素原子は2個の炭素原子と結合し2個のダングリングボンドをもつ。したがって、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向へのステップ移動速度は $[11\bar{2}]$ 方向よりも速くなり、面成長速度は $[11\bar{2}]$ 方向が最も遅くなる。これは観察された成長ステップと矛盾する。一方、(b)の $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップで再配列した $\{111\}$ 面上においては、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップの炭素原子は隣の炭素原子との結合が1個加わり、ダングリングボンドが1個となり安定化する。 $[11\bar{2}]$ ステップでの再配列は幾何学的に $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップよりも起こりにくいと考えられるので、結局、面成長速度は $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向が最も遅くなる。このように、 $\{111\}$ 面上に現れた成長ステップは $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップでの再配列モデルにより説明することができる。

表面増強ラマン

表面増強ラマン散乱 (SERS) においては、自由分子

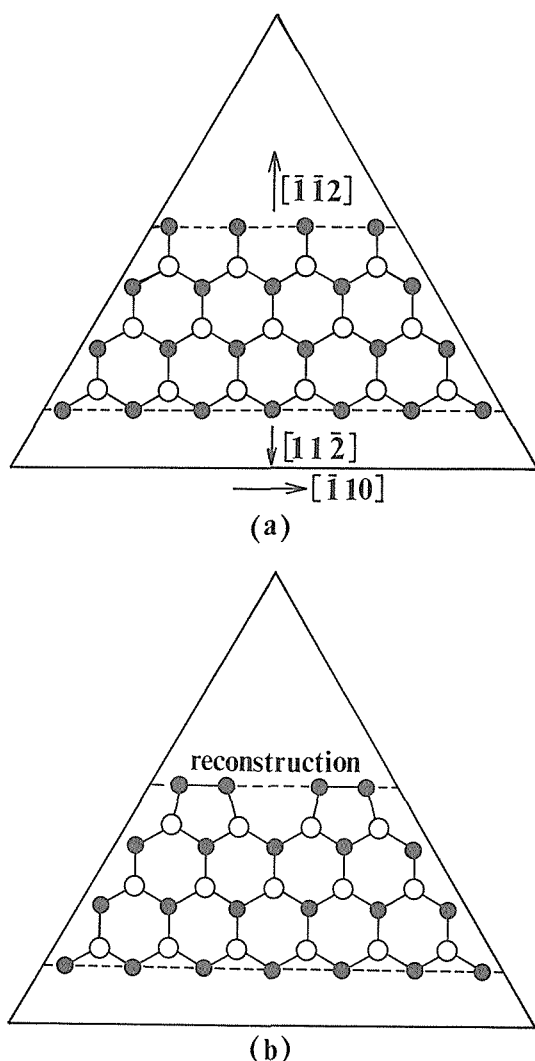


図7 {111} 表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップ再配列構造の模式図。

- (a) 再配列していない {111} 表面： $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップの炭素原子は2個のダングリングボンドをもつのにに対し、 $[11\bar{2}]$ ステップの炭素原子は1個のダングリングボンドをもつ。
- (b) $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップで再配列した {111} 表面： $[\bar{1}\bar{1}2]$ ステップの炭素原子は隣の炭素原子と新たに結合し、ダングリングボンドを1個減らす。

の散乱断面積から予測される値の $10^2 \sim 10^6$ 倍の散乱強度が得られると言われており、ダイヤモンド膜の成長ステップの表面構造のみを反映したスペクトルを得ることができる。図8(a)は通常のラマンスペクトルで、 1333cm^{-1} のダイヤモンドのピークのみが現れている。これに対して、図8(b)のSERSスペクトルにおいては、ダイヤモンドのピークに加えて、 $\sim 1580, \sim 1355\text{cm}^{-1}$ をピークとする幅広い散乱が現れる。前者のピークはグラファイトの sp^2 構造に起因し、後者のピークは構造の乱れた微結晶グラファイトに起因するものであるから、ダイヤモンド表面が、バルクの sp^3 結合とは異なった

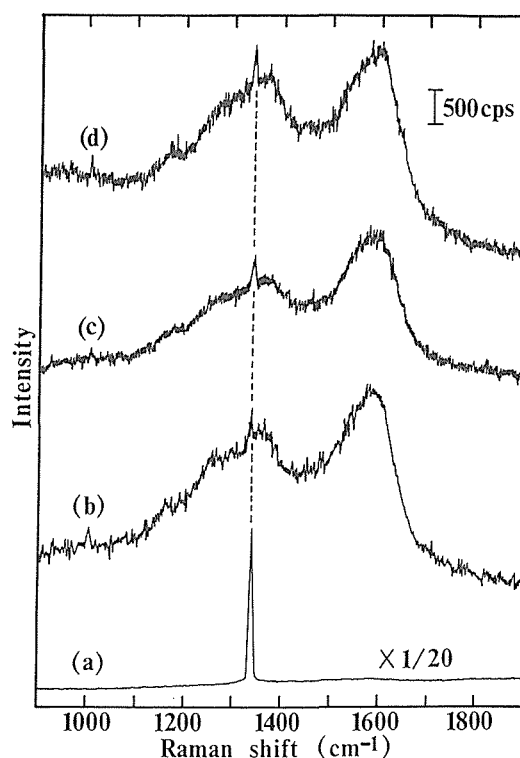


図8 ダイヤモンド膜のSERSスペクトル。
(a) 通常のラマンスペクトル。
(b) Ag蒸着後のラマンスペクトル。
(c) 4880ÅでのSERSスペクトル。
(d) p-偏光でのSERSスペクトル。

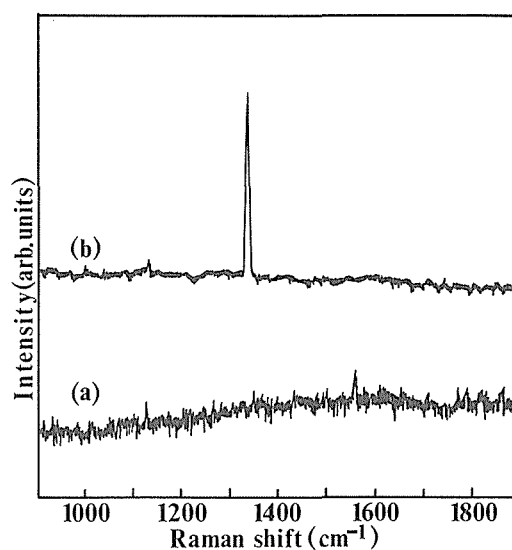


図9 (a) Mo基板のSERSスペクトル。
(b) 高压合成ダイヤモンドのSERSスペクトル。

sp^2 類似の結合をしていると考えることができる。

図8(c)に示すように、レーザー光の波長を 5145\AA から 4880\AA に変えてもピークの位置は変わらないことから、 $\sim 1580, \sim 1355\text{cm}^{-1}$ のピークの蛍光のバックグラウンドによるものではなく、ダイヤモンドの表面構造によるものであることがわかる。図8(b)はp-偏光したときのSERSスペクトルである。図8(b), (c)と比較して、

～1150cm⁻¹のショルダーがはっきりと現れている。これはポリエン構造のC-C伸縮振動¹³⁾,あるいはダイヤモンドの成長の前駆体となる構造の乱れたsp³結合をした炭素によるものであるとの報告¹⁴⁾もあるが必ずしも定説になっているわけではない。多結晶膜では結晶学的な配向性が平均化されてしまうので、{100}あるいは{111}配向膜,あるいはエピタクシャル膜において、表面構造の極性について調べる必要がある。

なお、図9の基板、高圧合成ダイヤモンドのSERSスペクトルにより、Ag真空蒸着中の炭素のコンタミネーションの影響はないことを確認している。

5.1.3 考 察

基板温度の上昇と共に、{111}面優勢から{100}面優勢へとモルフォロジーの遷移が生じる。表面の再配列を考慮に入れなければ、ダイヤモンドの気相成長においては、表面の水素終端が成長面のsp³構造を保ち、水素の引抜きがラジカルサイトを作り、そこに前駆体ラジカルが着いて成長が進んでいくものと考えられている¹⁵⁾。超高真空中でのダイヤモンド表面のESD (Electron-Stimulated Desorption) スペクトルやLEED (Low Energy Electron Diffraction) によれば^{16,17)}, ~1000°C以上において表面からの水素脱離が起こり、(2×1)周期構造を示す。実際のダイヤモンド成長雰囲気は超高真空中とは異なるが、{100}面が優勢的に現れるような1000°C以上の基板温度においては、水素脱離が起こっているものと期待される。したがって、水素脱離に伴う表面再配列を考慮に入れなければならない。

{100}面上の<110>ステップ, {111}面上の[112]ステップは、{100}面上での(2×1)表面再配列, {111}面上での[112]ステップ再配列をそれぞれ示唆している。(2×1)ダイマーを形成する炭素原子は1個のダングリングボンドをもつ。量子化学計算の結果¹⁸⁻²⁰⁾によれば、(2×1)ダイマーの最も安定な構造は水素終端した対象ダイマーであるが、清浄表面を仮定した場合には、炭素原子間の二重結合が安定構造となる。

SERSスペクトルからはダイヤモンド表面がsp²類似の構造をとることが示唆されている。このsp²類似構造は、(2×1)ダイマー構造により解釈することができる。(2×1)ダイマーの炭素原子が持つダングリングボンドが水素終端せずに、炭素原子同士π結合を形成すれば、ダイマーは二重結合、すなわちsp²類似構造をとる。したがって、成長ステップ及びSERSスペクトルより、ダイヤモンドの表面構造は水素終端せずに、

二重結合により清浄表面が形成されている可能性があると考えられる。

このような清浄表面が形成されるメカニズムについては断定できないが、アセチレン炎においては、他のダイヤモンド合成系に比べて炭素に対する酸素の比が著しく大きいことから、ダイヤモンド成長領域に存在する原子状水素のみならず、OHラジカルや原子状酸素が重要な役割を果たしているものと思われる。

5.1.4 結 論

アセチレン炎中で合成されたダイヤモンドのモルフォロジーは、基板温度の上昇と共に{111}面優勢から{100}面優勢へと変化する。

{100}面上に現れる成長ステップは<110>方向であり、(2×1)ダイマー再配列構造により説明することができる。一方、{111}面上に現れる[112]方向の成長ステップは、[112]でのステップ再配列構造に一致するものである。

SERSスペクトルより、ダイヤモンド表面はsp²類似構造となっていることが示唆され、(2×1)ダイマーは二重結合により清浄表面が形成されている可能性があると考えられる。このような清浄表面が形成される上で、ダイヤモンド成長領域に存在する原子状水素のみならず、OHラジカルや原子状酸素が重要な役割を果たしているものと思われる。

参 考 文 献

- 1) 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)
- 2) K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, J. Cryst. Growth 108 (1991) 416.
- 3) K. Okada, T. Ishigaki, S. Komatsu, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, J. Appl. Phys. 71 (1992) 4920.
- 4) K. Okada, T. Ishigaki, S. Komatsu, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 959.
- 5) K. Okada, T. Ishigaki, S. Komatsu, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, J. CVD. 1 (1992) 157.
- 6) H. Ishida, H. Fukuda, G. Katagiri, and A. Ishitani, Appl. Spectrosc. 40 (1986) 322.
- 7) W.A. Yarbrough and R. Messier, Science 247 (1990) 688.
- 8) R.E. Schroder, R.J. Nemanich, and J.T. Glass, Phys. Rev. B41 (1990) 3738.
- 9) F. Tuinstra and J.L. Koenig, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
- 10) L.J. Giling and W.J.P. van Enckevort, Surface Sci. 161 (1985) 567.
- 11) P. Hartman and W.G. Padock, Acta Cryst. 8 (1955) 49, 521, 525.
- 12) W.J.P. van Enckevort and L.J. Giling, J. Cryst. Growth 45 (1978) 90.

- 13) H. Shirakawa, T. Ito, and S. Ikeda, *Polymer J.* 4 (1973) 460.
- 14) R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, and R.E. Schroder, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 1783.
- 15) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, and N. Setaka, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3106.
- 16) A.V. Hamza, G.D. Kubiak, and R.H. Stulen, *Surface Sci.* 206 (1988) L833.
- 17) A.V. Hamza, G.D. Kubiak, and R.H. Stulen, *Surface Sci.* 237 (1990) 35.
- 18) W.S. Verwoerd, *Surface Sci.* 103 (1981) 404.
- 19) Y.L. Yang and M.P. D'Evelyn, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 2796.
- 20) H. Kawarada, K. Tsugawa, T. Hoshino, and I. Ohdomari, *Proc. 5th Diamond Symposium (New Diamond Forum, Tsukuba)* pp. 22.

6. 将来展望

RFプラズマの発生装置及び利用技術を中心に今後開発すべき課題について述べる。

まず第一に発生技術関連では、反応容器の気密と器壁の放出ガスの問題が挙げられる。気密シールとして、高分子のOリングが用いられているが、酸化物以外の高純度物質の合成には検討すべき問題を残している。特に大型の工業的生産において、問題になるように思われる。マイクロ波放電による真空シールには、セラミックスの窓材が使用される。これが誘電損失により発熱する。材質の検討と合わせ、温度制御の問題が今後の検討課題となろう。反応炉から放出するガスも不純物として作用する。炉材の適正な選定、ベーキングシステム、炉壁のコーティング等による放出ガスの低減が必要であり、また、真空ポンプによる汚染やプラズマ中の粒子による照射損傷対策も今後講ずべき問題として浮上してくるであろう。

RFプラズマの不安定性は、不整合、プラズマの電磁流体的効果、試料の注入等の外乱を原因に発生する。これを払拭するには、渦流の安定化、電磁界の印加法、試料の注入法等をコンピュータ制御し、安定化理論の構築、安定化の適正条件の探索、シミュレーション、プラズマ計測等を理論的・実験的に解明すべき課題がまだまだ残されている。それと共に新方式による各種プラズマの発生法等を鋭意研究する必要があるであろう。

RFプラズマの発生法を周波数から見ると、数MHz域が中心であり、それより低周波と高周波域が残されている。特に、前者は、大出力で大きなプラズマフレームを創出するのに適しており、実験的・理論的両面から研究が期待される。

最近、種々の方法から膜合成に寄与する化学種が特定されるようになってきた。その結果、合成において望ましい化学種だけを選択的に創出し、それによって反応効率や膜質の向上、反応機作の解明等を試みる気運が盛り上がっている。電磁界やマスフィルターを組み合わせることによって、特定の化学種だけをプラズマから抽出しうるトーチの開発が今後重要になると思われる。特に分子ビーム（MBE）や化学ビーム（CBE）用のガンの開発は興味ある問題である。

RFプラズマと紫外光の照射を併用するいわゆる光励起プロセスが注目されるようになってきた。紫外光照射のはたす役割を論理的に解明することが先ず必要

であるが、波及効果の高い利用技術に結び付く可能性があり、装置上の問題の研究開発も必要であろう。

プラズマ計測は、ややもすると派手な利用技術の後にかくれがちであるが、学理の構築・プラズマの本質の理解・成膜機構の解明等に欠かすことのできぬものである。発光分光法、レーザー応用法、探針法など装置は多彩であり、比較的高価である。しかし、このような分野の研究にこそ、国研が卒先して中心的役割を果たすべきと思うのである。最近、プラズマ中の化学種の濃度計算、化学種の構造特定等に資する汎用性の高いソフトが市販されるようになった。ある種の問題解決に重要な糸口になる場合があり、必要に応じて活用すべきであろう。

第二に、利用技術では、プラズマ中の高エネルギーの化学種を利用して、付加価値の高い新物質・新素材を合成することが何よりも求められている。マイクロ波プラズマ、RFプラズマ、熱プラズマ等によるダイヤモンド薄膜の合成は、プラズマの特性を巧みに利用したものとして、高く評価されよう。次のターゲットには、単結晶ダイヤモンド薄膜及び立方晶窒化ホウ素薄膜（cBN）の合成が浮上してくると思われる。多結晶薄膜には、粒界、双晶、積層欠陥、不純物が存在し、格子が乱れていて、デバイスとしては不適格である。適切な基板の検討をはじめとして、高純度な単結晶ダイヤモンド薄膜の合成が何よりも急務である。それと共にn型半導体ダイヤモンド薄膜合成の可能性についても黒白を付けるべきであろう。

cBNはn型、P型の半導体になり、高温での安定性等はダイヤモンドより優れている。しかし、ダイヤモンドに匹敵する薄膜の合成には、いまだ成功するに至っていない。最近、当研究所の小松らは光励起プロセスによって、ミクロンオーダのcBN粒子の合成の可能性を示した。これは誠に朗報である。今後、詳細な合成条件の特定や成膜機構の解明が急務となろう。それと共に、スパタリング、イオンプレーティング、イオンビームなど物理的方法についても、プラズマCVDなどの化学的方法と比較検討しつつ、合成条件の特定やその得失について明らかにしてゆくことが必要である。

超高温から超急冷することによって、非平衡物質の合成が可能であり、それに対する理論的考察が加えら

れている。ダイヤモンドやcBN以外の非平衡物質のプラズマ合成が今後大いに期待される。

7. 研 究 成 果

7.1 発 表 論 文

- 1) K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, "Spontaneous growth of whiskers from an interlayer of Mo₂C beneath a diamond particle deposited in a combustion-flame", J. Cryst. Growth **116** (1992) 307.
- 2) K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, "Novel etching method for MgO {100} by using a combustion-flame", J. Cryst. Growth **121** (1992) 250.
- 3) K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, "Surface and step reconstruction on {100} and {111} planes of diamonds prepared by combustion-flame deposition", J. Appl. Phys. **71** (1992) 4920.
- 4) K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, "Evaluation of the surface structure of diamond films prepared in a combustion-flame by surface-enhanced Raman scattering" Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 959.
- 5) K. Okada, S. Komatsu, and Y. Moriyoshi, "Combustion-flame deposition of diamond", J. CVD. **1** (1992) 157.
- 6) K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto, and Y. Moriyoshi, "Surface structure of diamond prepared in a combustion-flame plasma" Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem. Vol. **5.**, 1992, pp. 171.
- 7) 岡田勝行, 松本精一郎, "熱プラズマCVDダイヤモンド膜の均質化の試みと表面モルフォロジー観察", 応用物理, **61** (1992) 726.
- 8) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: J. Phys. D: Appl. Phys., **23**, p. 1244 (1990)
- 9) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: J. Cryst. Growth, **102**, p. 899 (1990)
- 10) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: J. Cryst. Growth, **108**, p. 63 (1991)
- 11) S. Komatsu and Y. Moriyoshi: Proc. 3rd Jap. Symp. Plasma Chem., in press.
- 12) 小松正二郎: NEW DIAMOND, No. 21, p. 2 (1991)
- 13) S. Komatsu, M. Kasamatsu, K. Yamada and Y. Moriyoshi: Appl. Phys. Lett., **59**, p. 608 (1991)
- 14) S. Komatsu, M. Kasamatsu, K. Yamada and Y. Moriyoshi: J. Appl. Phys., **71**, p. 5654 (1992)
- 15) S. Komatsu, Y. Moriyoshi, M. Kasamatsu and K. Yamada: J. Phys. D: Appl. Phys., **24**, p. 1687 (1991)
- 16) S. Komatsu, Y. Moriyoshi, M. Kasamatsu and K. Yamada: J. Appl. Phys., **70**, p. 7078 (1991)
- 17) 小松: NEW DIAMOND, No. 28, p. 32 (1993)
- 18) T. Ishigaki, I. Iwamoto and Y. Moriyoshi, "Optical Emission Spectroscopy and Laser Doppler Velocimetry for an RF Thermal Plasma CVD Process", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **190**, 89 (1991).
- 19) I. Iwamoto, T. Ishigaki and Y. Moriyoshi, "A Compact LDA System for Simultaneous Measurement of Velocity, Size and Temperature of Spray Particle in the RF-induced Thermal Plasma", Proc. 5th Int. Symp. on Applications of Laser Techniques, p. 285 (1991).
- 20) T. Ishigaki, J. Jurewicz and M.I. Boulos, "In-flight Spheroidization of Alumina Powders in RF Induction Plasma", Symp. Proc., 10th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Vol. 1, 1991, 1. 4-18.
- 21) T. Ishigaki, and M.I. Boulos, "In-flight Ceramic Powder Treatment in R.F. Induction Plasma", Ceram. Trans., **22**, 149 (1991).
- 22) T. Ishigaki, and M.I. Boulos, "In-flight Treatment of Alumina Powders in R.F. Induction Plasmas", Proc. Jap. Symp. on Plasma Chemistry, **4**, 181 (1992).
- 23) T. Ishigaki, Y. Moriyoshi and M.I. Boulos, "Behavior of Ceramic Powders in RF Induction Plasma", Proc. Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment, p. 369 (1992).

- 24) 石垣隆正, 松本精一郎, 守吉佑介, M.I. Boulos, “高周波熱プラズマ中でのチタンカーバイド粉末の溶融・蒸発に関する熱力学検討”, 電気化学, **61**, 253 (1993).
- 25) T. Ishigaki, J. Tanaka, T. Sato, Y. Moriyoshi and M.I. Boulos, “Modification of Titanium Carbide Powders in R.F. Induction Plasma“, Proc. Jpn. Sympo. on Plasma Chemistry, **5**, 251 (1992).
- 26) 石垣隆正, “何に見えますか? プラズマのつくる即興芸術”, バウンダリー, **8**, 44 (1992).
- 27) T. Ishigaki, Y. Bando, Y. Moriyoshi and M. I. Boulos, “Deposition from the Vapor Phase during Induction Plasma Treatment of Alumina Powders“, J. Mater. Sci., in press.
- 28) S. Matsumoto, I. Hosoya, T. Chonan, Substrate Bias Effect on Diamond Deposition by DC Plasma Jet Japan. J. Appl. Phys., **29** (1990) 2082
- 29) S. Matsumoto, Synthesis of Diamond by Thermal Plasma CVD New Diamond 1990, 21
- 30) S. Matsumoto, I. Hosoya, T. Chonan, Y. Manabe, Y. Hibino, Diamond synthesis by thermal-plasma CVD (chemical vapor deposition) Pure and Appl. Chem., **64** (1992) 751
- 31) S. Matsumoto, Y. Manabe, Y. Hibino, Diamond deposition using an X-Y stage in a d.c. plasma jet chemical vapour deposition J. Mater. Sci., **27** (1992) 5905
- 32) I. Hosoya, S. Matsumoto, Diamond Synthesis by RF Thermal CVD from Some Alcohols J. Chem. Vapor Dep., **1** (1992) 210
- 33) 松本精一郎, 熱プラズマによるダイヤモンド膜の合成, プラズマ材料科学第153委員会第9回研究会資料, (1990) P 18
- 34) 松本精一郎, 岡田勝行, 熱プラズマCVDダイヤモンド膜の均質化の試みと表面モルフォロジー観察, 応用物理, **61** (1992) 726
- 35) 松本精一郎, 熱プラズマCVD法によるダイヤモンド膜の合成, “熱プラズマの基礎と新しい利用プロセス”, 日本鉄鋼協会 (1993) P 310
- 36) S. Somiya and Y. Moriyoshi, “Sintering Key papers“ Elsevier Publishing Comp. (1990) London
- 37) 守吉佑介, “セラミックスのTEMによる評価”, 岡山ファインセラミックス研究会, **20**, 8-13 (1989)
- 38) 宗宮重行, 守吉佑介, 焼結, 内田老鶴圃 (1990)
- 39) Y. Moriyoshi, S. Komatsu, K. Okada, and T. Ishigaki, “The structural defects of a diamond film, Solid State Ionics. **49**, 175 (1991).
- 40) Y. Moriyoshi, M. Futaki, N. Ekinaga, and T. Nakata, “Sintering and microstructure of ultrafine Si_3N_4 , J. Mater. Sci., **27**, 4477 (1992).
- 41) Y. Moriyoshi, “The microstructures of ceramics, Ed. R.E. Scott, p. 69, Chapman & Hall (1992).
- 42) Y. Moriyoshi, Japanese / American Technological Innovation in Advanced Materials, Ed. W.D. Kingery, p. 147, Elsevier (1991).
- 43) 守吉佑介, Al_2O_3 及び Y_2O_3 添加 Si_3N_4 の粒界, 石田洋一他編「電子顕微鏡技法」p. 168, 朝倉書店 (1991).

7.2 特 許

- 1) 松本精一郎, 守吉佑介, 長南武, 細谷郁雄, ダイヤモンドの高速合成, 1-256766, (1990).
- 2) 松本精一郎, 長島隆, 岡田勝行, 守吉佑介, プラズマを用いるダイヤモンドの合成法, 1-280941 (1990).
- 3) 守吉佑介, 二木昌次, 松本精一郎, 石垣隆正, 小松正二郎, Method For Preparing-Diamond or Diamond Like Carbon by Combustion Flame, No 4981671, (1991).
- 4) 松本精一郎, プラズマを用いるダイヤモンドの合成法, 3-212776 (1992).

発 行 日 平成5年11月25日

無機材質研究所研究報告書第77号

超高温技術に関する研究（第2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
