

無機材研ニュース

第117号

平成元年 8 月

ダイヤモンド析出域の大面积化

第 8 研究グループ主任研究官 加茂 睦和

気相合成ダイヤモンドを工具や電子材料として使うにあたって、改良されるべき、もしくは改良が望ましい合成法の課題として、再現性、高速化、高品質化などとともに、析出域の大面积化を上げることができる。これらの課題の解決は 1 つだけでも大変であるが、実用化にあたってはこれらが複合的に関与するものと考えられ、その解決には困難が伴うことが予想される。

マイクロ波プラズマ法は、従来の方法ではマイクロ波の波長の関係で、反応管の直径を 60mm 以上にするのは難しく、析出域が狭いことは、高速化はともかく再現性に優れ、高品質ダイヤモンドの合成にもほぼ目処がつきつつあるマイクロ波プラズマ法の大きな欠点の 1 つと行うことができる。マイクロ波によるダイヤモンドの析出域の拡大を目的にプラズマの発生法とプラズマ域の拡大について検討した。またそれらのプラズマ発生法の中からダイヤモンドの合成に最も適していると考えられる方法によって、4 インチ基板上でのダイヤモンド合成を試みた。

検討したプラズマ発生法を図 1 に示す。これらの方法で発生したプラズマを、形、大きさ、反応容器中での位置について検討し、ダイヤモンド合成に適当なプラズマ発生法を選択した。

図 1 a は円筒キャビティー型で、基板を置く方向は電界に垂直となる。この方法で発生するプラズマは、投入するマイクロ波電力が大きくなるにつれ、基板の中央から端の方へ移動し、広い面積でのプラズマを得ることはできなかった。図 1 b は円筒型キャビティーではあるが、基板を置く方向は電界に平行となっている。この方法では、基板がマイクロ波の反射板となっているため、発生するプラズマは

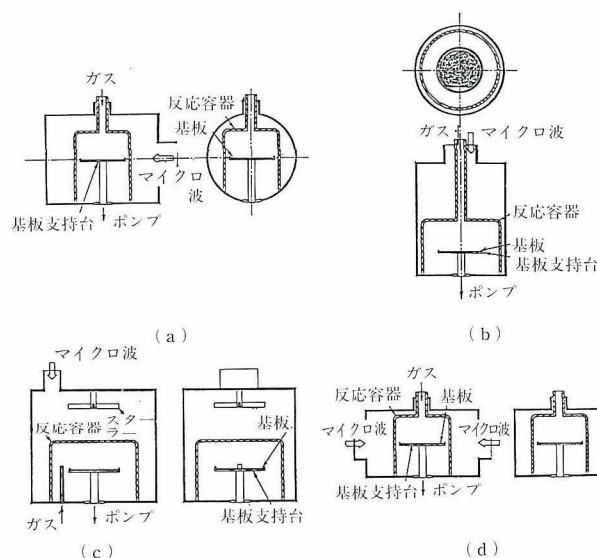


図 1 検討したマイクロ波プラズマ発生法
(a)、(b)：円筒型キャビティー、(c)：マイクロ波オープン型
(d)：矩形キャビティー

基板を覆うことがなく、ダイヤモンド生成に必要な温度にまで基板が加熱されず、補助加熱を必要とする。また基板がプラズマと接触しないため良質なダイヤモンドの生成は望めない。図 1 c はオープン型で、大きな基板を用いるには最も適している。しかしながら、この方法では基板上にプラズマを発生させることはできなかった。図 1 d は矩形キャビ

ティー型で、マイクロ波は相対する2方向から導入される。プラズマはキャビティーの中央で、幅50mm、長さ130mmと細長い形で発生する。基板は、回転を加えることによってプラズマと全面で接触し、ダイヤモンド生成に必要な700°C以上に加熱することも可能である。

以上検討した4つの方法の中で、広いプラズマが得られること、プラズマが基板と接触し補助加熱を必要とせずに基板加熱が可能なことなどから、図1dの方法が大面積化に最も適していると考えられ、この方法で4インチ基板上へのダイヤモンド合成を行なった。

基板には市販の4インチシリコンウェハを8-16 μm のダイヤモンド粉末で傷つけ処理を行なって用いた。ダイヤモンドの析出後、基板を中心から端に向かって5mm角に切断し、走査型電子顕微鏡(SEM)とラマンスペクトルでダイヤモンドの評価を行なった。ダイヤモンドの合成にあたっては、メタン濃度、ガスの流量、圧力、基板支持台の回転数、プラズマの形状などの影響について検討した。

基板上に均一な膜厚でダイヤモンドを合成するには、反応室内のプラズマ分布が最も影響を与えると予想される。反応室の中心でのプラズマ強度が異なる3種類のプラズマを用いて合成したダイヤモンドの膜厚を図2に示す。図2の(a)、(b)、(c)の順に中心部のプラズマ強度は弱くなっている。中心部のプラズマが周辺部と比べ弱いにもかかわらず、絶えず中心部がプラズマと接触しているため、周辺部より厚

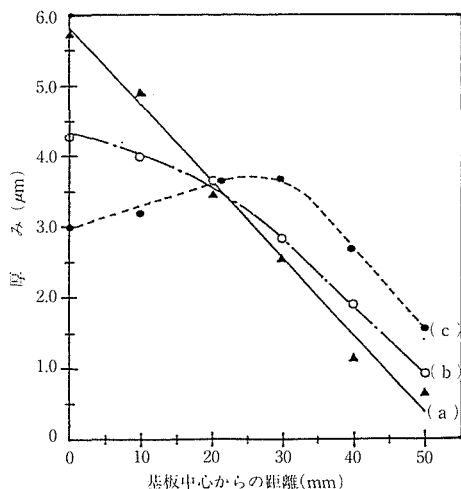


図2 中心部での強度が異なるプラズマを用いて合成したダイヤモンド膜の厚さ分析

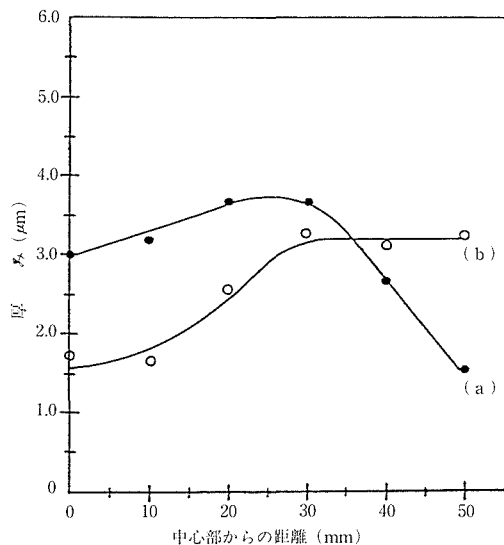


図3 発生位置が異なるプラズマで合成したダイヤモンド膜の厚さ分布

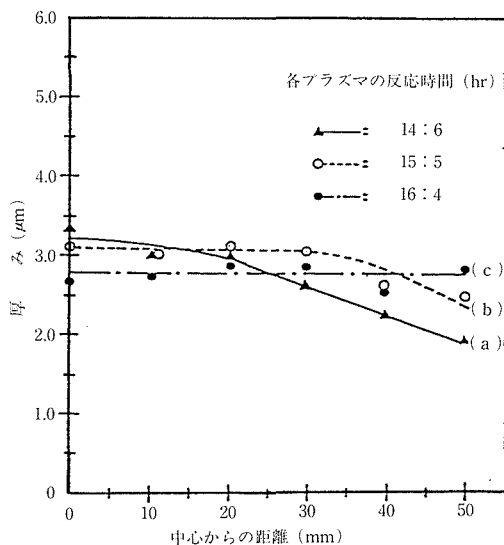


図4 図5に示すプラズマを組み合わせて合成したダイヤモンド膜の厚さ分布

くダイヤモンドが析出する傾向がみられた。

基板の中心線上と、中心線から約15mmはなれた位置にプラズマを発生させて合成したダイヤモンドの膜厚を図3に示す。この結果は、プラズマ強度の制御の他にプラズマを発生させる位置も膜厚に大きく影響することを示している。また図3から位置と強度が異なるプラズマを用い、それぞれの反応時間を

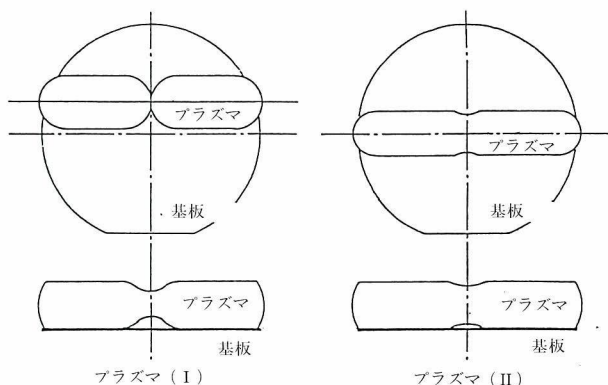


図5 図4に示したプラズマの形状

変えることによって均一な膜厚のダイヤモンドが得られることが予想される。

図4に位置と強度が異なるプラズマの反応時間を変えて合成したダイヤモンドの膜厚を示す。用いたプラズマの形状は図5に示しているが、基板上的位置と、中心部の強度が異なっている。図4中のIとIIは、それぞれ図5のIとIIのプラズマに対応し、適切な反応時間の割り振りによって4インチ基板上に均一なダイヤモンド膜が合成できることが分かる。

図4cの条件で合成したダイヤモンドのラマンスペクトルを図6に示す。基板の中心部では、周辺部と比べ黒鉛構造炭素が析出していることを示しており、膜厚は均一でも必ずしも析出層は均質とはなっ

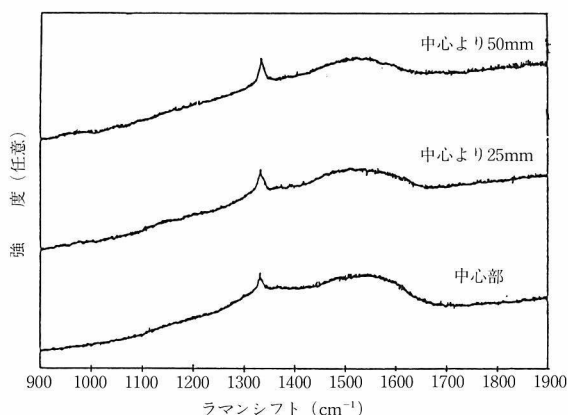


図6 図4cの条件で合成したダイヤモンドのラマンスペクトル

ていない。この原因は中心部と周辺部の温度分布の違いによるものと考えられ、改善の余地があることを示している。膜厚は必ずしも均一ではないが、4インチ基板上全面に析出したダイヤモンドを図7に、比較のためシリコン基板とともに示す。

マイクロ波の導入法を工夫することによって、これまで困難と言われていたマイクロ波プラズマ法による大面積化が可能となった。しかしながらダイヤモンドの質の目安となるラマンスペクトルは、通常のマイクロ波プラズマ法で得られるダイヤモンドと比べ必ずしも良いものではない。質の改善のためにはプラズマの制御を含め合成条件の検討がなお必要と考えられる。この方法をさらに検討改善することによってより大きな基板への析出も可能となるであろう。

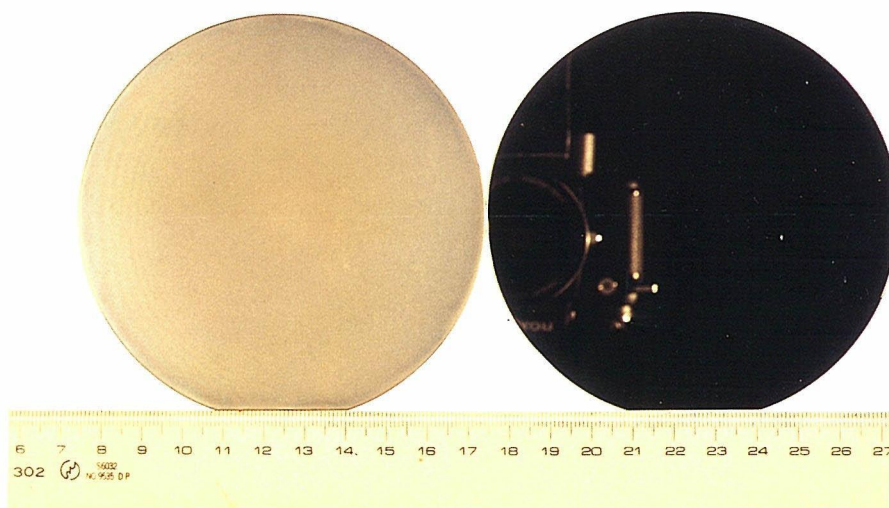


図7 4インチシリコン基板上のダイヤモンド
(左)、右はシリコン

HIPによる複酸化物の焼結

第1研究グループ主任研究官 渡辺明男

第1研究グループ主任研究官 羽田 肇

近年注目され研究が進められている焼結技術にHIP (Hot Isostatic Press) 法がある。これは100~200MPa程度の高圧ガス下で加熱・焼結する方法で(1)理論密度の焼結体が得られる、(2)粒径が小さく等方的な微構造の焼結体が得られる、(3)複雑形状の焼結体の作製が可能である、という従来の焼結技術にはない特徴がある。

HIP法には原料粉末を容器(カプセル)中に封入し高温高ガス圧下で処理するカプセル法と、原料粉末をあらかじめ仮焼結して容器を用いなくて高温高ガス圧下で処理するカプセルフリー法(ポストHIP法)がある¹⁾²⁾。

HIP法により焼結を行う場合にはまずこの両者の方法のいずれによって行うかを考える必要がある。カプセル法では通常の方法では焼結しない化合物でも緻密な焼結体を得ることができる。しかしながら、化学的・物理的に性質の異なる様々な無機化合物をHIP処理する場合には、それぞれの化合物に対して最適のカプセル材を選択しなければならない。そのためカプセルフリー法によりHIP処理をする方が多くの化合物に対しての適用は容易である。我々は主としてカプセルフリー法により実験を行い、必要がある場合にのみカプセル法により実験を行っている。以下にはカプセルフリー法によって幾つかの複酸化物をHIP処理した結果の中から特徴的な事項について述べる。

(1) 透明焼結体の作製

HIPにより得られる焼結体は粒径が小さく空孔がほとんど無いことから、光学的な異方性が少ない化

合物をHIP処理すれば容易に透明な焼結体が得られるものと推定される。

Zn_2TiO_4 は立方晶系でスピネル型構造をとる化合物である。またこの化合物はZnO成分が蒸発するため高温で焼成しても緻密な焼結体が得られないことがよく知られている。この化合物についてHIP処理を行った。

原料には共沈法により作成した Zn_2TiO_4 粉末を使用した。焼結は約 $12\text{mm}\phi \times 5\text{mm}$ の形状に50MPaで1次成型した後、静水圧下で160MPaで2次成型した。この成型体を酸素中で2時間各温度で焼結した。

この試料は800°C付近から焼結が進行し始め、1150°Cでほぼ終了し相対密度は約95%であった。1200°C以上の温度で焼結してもZnO成分が蒸発するため粒径が増大するとともに相対密度は低下する。

酸素中で焼結した試料について1150°C、120MPaで2時間HIP処理した。圧力媒体ガスにはArを使用した。

図1 aとbにHIP前と後のこの試料のSEMの結果を示す。ほぼすべての空孔が消滅している。また、空孔の除去に伴ってこの試料は透光性になった(図2)³⁾⁴⁾。同様の方法によって SrTiO_3 の透明焼結体も得られた⁵⁾。

(2) HIPにおける粒径の効果

カプセルフリー法でHIPを行う場合には、一次焼成によって相対密度92~93%の焼結体を作製することが必要であるがこうした焼結体のすべてにHIPの効果があるわけではない。

Mn-Znフェライトは焼結条件を変化させること

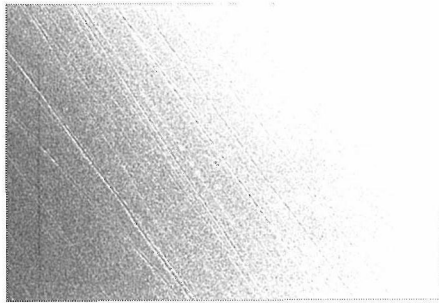
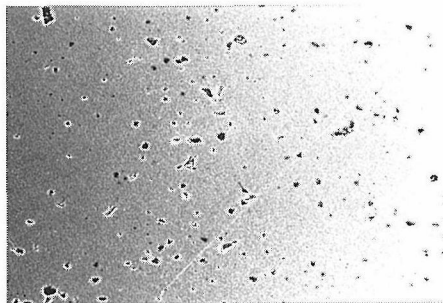


図1 HIP前(a)と後(b)の Zn_2TiO_4 のSEM写真

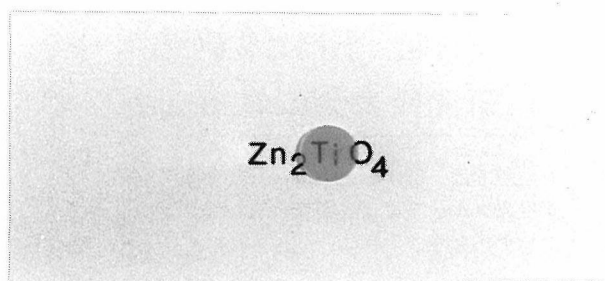


図2 Zn_2TiO_4 の透明焼結体

表1 HIP前後における相対密度の粒径の変化

サンプル 番号	HIP前		HIP後	
	相対密度 (%)	粒径 (μm)	相対密度 (%)	粒径 (μm)
1	96.6	250	95.3	330
2	98.7	260	98.7	210
3	98.8	120	98.6	123
4	98.0	60	98.4	70
5	98.9	26	99.6	35
6	98.3	9	99.9	10
7	98.5	10	99.5	10
8	97.1	5	99.8	6

によって数 μm ～数100 μm の粒径の焼結体を得ることができる。粒径を大きく変化させたMn-ZnフェライトについてHIP処理（Ar雰囲気中1200°C、100MPa、2時間）を行った。

表1に処理前後の相対密度と粒径を示す。この表から解るように粒径が小さいと相対密度はほぼ100%になるのに対して粒径が大きいとHIP効果がない。

図3にHIP後の試料の光学顕微鏡写真を示す。粒径が小さいと空孔は粒界にのみ存在するが、粒径が大きくなると粒内にほとんどが分布する。図3に見られるように粒径の大きな試料では粒界近傍の空孔のみが消滅し、内部の空孔は粒界までの拡散距離が長くなるため残存する。このように多くの粒内の空孔が残存するため粒径の大きい焼結体ではHIPによる効果は得られない。

(3) 試料の還元

カプセルフリー法では試料が直接圧力媒体ガスと接触している。そのためArを用いてHIP処理を行うと酸化物では還元されて試料が黒くなることが多い。

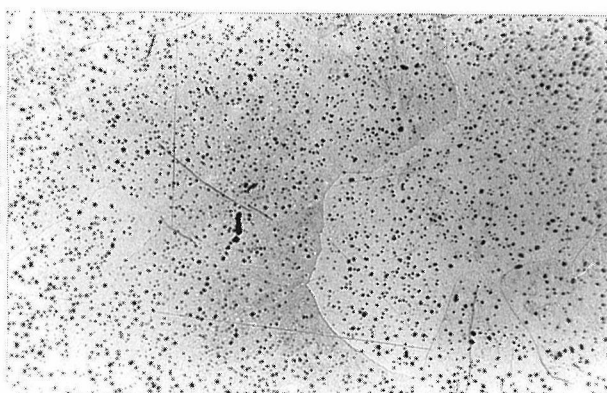


図3 HIP後のMn-Znフェライトの光学顕微鏡写真（黒線は100 μm ）

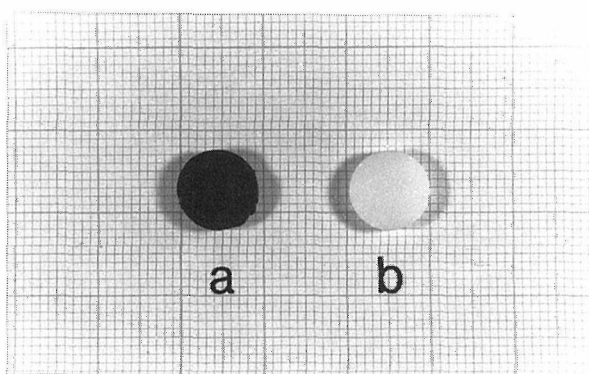


図4 HIP後の焼結体(a. アニール前、b. アニール後)

図4にHIP後の Zn_2TiO_4 の写真を示す。Tiを主成分として含む化合物は還元されやすいことは良く知られておりこの化合物もHIP後の試料は還元され黒色となった（図4 a）。この試料は空気中で800°C、1時間アニールすると容易に再酸化されてやや黄色味を帯びた白色となった（図4 b）。またHIP後の試料について行ったSEM観察では異相の析出・クラック等の還元によるダメージは認められなかった。

Mn-Znフェライトは酸素分圧によって相の状態が変化することが良く知られており、還元状態ではウスタイト相が析出する。しかしながら我々が実験した限りでは異相の析出は認められなかった。また、Ar中でHIP処理すると黒くなると言われている ZrO_2 も我々が実験した限りでは黒色化しなかった。

従来HIPは強い還元作用があると考えられていたが我々の結果はそれほど還元作用は強くないことを示している。これは当所の装置ではヒーターにPt-Rh線を、耐火物にアルミナ系酸化物を使用しているのに対して、通常のHIP装置ではヒーターや耐火物にグラファイトを使用しており、HIPによる還元作

用と考えられていたものが実際にはグラファイトのヒーターによる還元作用であることを示している。
文献

- 1) 島田昌彦, セラミックス22 (1987) 483-488
- 2) 小泉光恵他, 等方加圧技術 (日刊工業新聞社)
- 3) A. Watanabe et al., Sintering '87 p. 785-790
- 4) A. Watanabe et al., J. Mat. Sci., in print
- 5) A. Watanabe et al., 投稿中

第17回 無機材質研究所 研究発表会のお知らせ

当所では、例年のとおり昭和63年度で解散した4研究グループによる研究発表会を下記により予定しています。

記

日 時 平成元年11月28日(火)10:00~15:30
場 所 科学技術庁研究交流センター国際会議場
茨城県つくば市竹園2-20
題 目 オクトチタン酸塩に関する研究
ダイヤモンドに関する研究
炭化タンタルに関する研究
酸化ニッケルに関する研究
参加費無料 (当日会場にて受付)
詳細については、次号(第118号、平成元年10月発行)に特集する予定です。

外部発表

※投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2160	Preparation and Properties of Single Crystals of the High-TcOxide Superconductor in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System	小野 晃, 末野 重穂 岡村富士夫	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 5, L786, 1988
2161	Annealing Behavior of Twin Domains in YBa ₂ Cu ₃ O _x Crystals	沢田 勉, 武居 文彦 竹川 俊二, 北村 健二 木村 茂行, 井伊 伸夫	Technical Report of ISSP Sec. A No. 1963, 1988
2162	Twins and Intergrowth Defects in High-Tc Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Examined by High-Resolution Electron Microscopy	松井 良夫, 前田 弘 田中 吉秋, 室町 英治 竹川 俊二, 堀内 繁雄	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 5, L827, 1988
2163	HRTEM Analysis of Ordered Grain Boundaries in High Purity ALPHA-SiC	市野瀬英喜, 猪股 吉三 石田 洋一	Ceram. Microst. '86 255, 1988
2164	酸化物高温超伝導体の特性	石沢 芳夫	FC Report, 6, 2, 47, 1988
2165	Structure Analysis of Oxygen Adsorbed TiC(111) by Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy	左右田龍太郎, 大島 忠平 大谷 茂樹, 石沢 芳夫	Surface Science 199, 154, 1988
2166	Synthesis of β -SiC Powder from Organic Precursor and its Sinterability	田中 英彦, 倉地 育夫	Ceram. Int. 14, 109, 1988
2167	Surface Phonon Dispersion Curves of Graphite(0001) Over The Entire Energy Region	大島 忠平, 相沢 俊 左右田龍太郎, 石沢 芳夫	Solid State Comm. 65, 12, 1601, 1988
2168	γ -Grin Glass Rods Prepared by a Sol-Gel Method	小西 四郎, 新行内和夫 牧島 亮男	J. Non-Cryst. Sol. 100, 511, 1988
2169	Superconductivity in the Bi-Sr-La-Cu-O System	木島 剛, 田中 順三 板東 義雄	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 6, L1035, 1988
2170	A 105K Superconducting Phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System	小野 晃, 小須田幸助 末野 重穂, 石沢 芳夫	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 6, L1007, 1988
2171	Preparation and Physical Properties of Y _{1-x} Ca _{1-1x} Ba _{2-0.1x} Cu ₃ O _y	小菅 道和, 岡井 敏 高橋 恒, 太田 正恒	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 6, L1022, 1988

2172	ガラスの材料設計とエキスパートシステム	牧島 亮男	化学と工業 41, 5, 102, 1988
2173	リン酸カルシウム系セメントと生体材料への応用	門間 英毅	セラミックデータブック'88 321, 1988
2174	Photoemission study single-crystalline $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$	高橋 隆, 前田 文男 吉田 博, 岡部 豊 鈴木 孝, 藤森 淳 細谷 正一, 社本 真一 佐藤 正俊	Physical Review B 37, 16, 9788, 1988
2175	機能性ガラスの開発現況—トピックスの焦点	牧島 亮男	セラミックデータブック'88 344, 1988
2176	Pressure Dependence of the Resistivity of Superconductor $\text{Bi}_2(\text{Ca},\text{Sr})_{3-x}\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$	田村 脩蔵, 竹川 俊二 野崎 浩司, 梅園 明弘	J. Phy. Soc. Jpn. 57, 6, 2215, 1988
2177	無機イオン交換繊維	藤木 良規	繊維学会誌, 44, 7, 253, 1988
2178	Die Struktur des Dibariumkupferplatin-diyttriumoktaoxids, $\text{Ba}_2\text{CuPtY}_2\text{O}_8$	加藤 克夫, 小須田幸助 内田 吉茂, 室町 英治 福長 脩	Acta Cryst. C 44, 794, 1988
2179	Simultaneous Growth of Rhombohedral and Amorphous boron Films in a low Pressure $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{He}$ Plasma	小松正二郎, 守吉 佑介	J. Cryst. Growth 89, 560, 1988
2180	吸着とイオン交換	小松 優	SUT Bulletin 5, 8, 53, 1988
2181	Metastability of Au/Ge Multilayer Studied by Raman Scattering	佐々木芳郎, 仁科雄一郎 秋濱 良三, 岡本 庸一 貫井 昭彦	Proc. HRS 1988
2182	Application of RDF Analysis Employing Anomalous X-Ray Scattering to Structural Studies Binary $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ Glasses	貫井 昭彦, 雪野 健 長谷川 泰, 清水川 豊 森川日出貴, 小沢 春雄 宇野 良精, 大隈 一政	PF Activity Report 5, 144, 1987
2183	Fundamental Characteristics of New Powder Diffractometer	宇野 良精, 小沢 春雄 山中 高光, 大隈 一政 貫井 昭彦	PF Activity Report 5, 144, 1987
2184	Strukturelle Pathologie von Tridymiter Structural Defects in Tridymite	O. W. Florke, 貫井 昭彦	Neues Jahrbuch Miner. Abh, 158, 2, 175, 1988
2185	Microstructural Studies of Leached $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Gel	牧島 亮男, 新行内和夫 北見 喜三, 堤 正幸	J. Non-Cryst. Sol. 102, 275, 1988
2186	Synthesis of the 107K Superconducting Phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System	小野 晃	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 7, L1213, 1988
2187	Adsorbate Induced Charge-Exchange of Low-Energy He^+ Scattered from a $\text{TiC}(111)$ Surface	左右田龍太郎, 相沢 俊 三浦 浩治, 大島 忠平 大谷 茂樹, 石沢 芳夫	Nuclear Inst. and Method in Phys. Res- sarch. B 33, 374, 1988
2188	Homologous Compounds, $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=1-9$)	君塚 昇, 毛利 尚彦 松井 良夫, 白鳥 紀一	J. Sol. Sta. Chem. 74, 98, 1988
2189	電子顕微鏡の現状と将来—超伝導酸化物の研究を中心として—	松井 良夫	電子情報通信学会誌, 71, 1, 68, 1988
2190	High Resolution Electron Microscopy of Intergrowth and Modulated Structure in 110K High-Tc Superconductor $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_y$	松井 良夫, 竹川 俊二 野崎 浩司, 梅園 明弘 室町 英治, 堀内 繁雄	Jpn. J. Appl. Phys. 27, 7, L1241, 1988
2191	Pressure dependence of the Néel temperature of MnO_{1+y} measured with a strain gauge to 2 GPa	田村 脩蔵	High Temp.-High Press. 19, 657, 1987
2192	Screening of La core holes in LaAl_2	藤森 淳, 大貫 惇睦 小松原武美, 佐藤 繁	Physical Review B 37, 17, 10357, 1988

☆ MEMO ☆

運営会議

6月26日、第113回運営会議が1)平成2年度重要施策について、2)その他の議題で開催された。

研究会

5月25日、第2回新物質探索研究会が「高温超伝導体の作製」の議題で開催された。

6月21日、第49回結晶成長研究会が「オックスフォード大学における、半導体の高分解能電顕法による研究の現状」の議題で開催された。

6月26日、第41回結合状態研究会が「高温超伝導体の陽電子消滅」の議題で開催された。

人事異動

総理府事務官 船越義一（管理部会計課長）
国立防災科学技術センター管理部庶務課長に転任させる

総理府事務官 黒田勉（科学技術政策局政策課長補佐）
管理部会計課長に昇任させる

（以上平成元年6月1日付）

総理府事務官 内藤哲雄（管理部長）
長官官房秘書課企画調査官に転任させる

総理府技官 林光夫（科学技術振興局研究交流課長）
管理部長に転任させる

（以上平成元年6月16日付）

海外出張

第4研究グループ総合研究官堀内繁雄は、「第1回ヨーロッパセラミック学会会議出席」のため、平成元年6月14日から平成元年6月30日まで、フランス国、オランダ国、西ドイツ国へ出張した。

第12研究グループ研究員左右田龍太郎は、「第9回イオンビームの解析国際会議出席」のため、平成元年6月25日から平成元年7月8日まで、カナダ国、アメリカ合衆国へ出張した。

第15研究グループ主任研究官門間英毅は、「第11回リン化学国際会議出席」のため、平成元年6月30日から平成元年7月11日まで、ソビエト連邦共和国へ出張した。

来訪

7月3日、国務大臣中村喜四郎科学技術庁長官の訪問があった。



FZ法による単結晶育成の説明を聞く中村科学技術庁長官

外国人の来所

6月6日 Dr. M. Brian Maple他1名 JTEC Superconductivity panel members

6月19日 Dr. Marc Abouaf フランスパリ工科大学セラミックス成形研究グループ

6月20日 Dr. Alfred A. Manuel スイスジュネーブ大学固体物理学科
～22日

6月23日 Dr. Anne Androuais フランス国立科学研究庁東京駐在代表

6月27日 Dr. A. Danilov ソ連科学アカデミー一般物理研究所
～28日

7月5日 Dr. Marc Maurice フランス国立科学研究センター主任研究員

7月7日 Dr. Jacques Castaing他4名 日本フランスセミナー

受賞

表彰者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
三友 護	日本ファインセラミックス協会技術振興賞	窒化ケイ素及びサイアロンの焼結に関する研究	平成元年5月22日
北見喜三	日本電子顕微鏡学会技術賞	電子顕微鏡に関する卓抜な技術	平成元年5月31日

発行日 平成元年8月1日 第117号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番

電話 0298-51-3351