

氏 名 阿 部 俊 三

授 与 学 位 博 士 (工 学)

学 位 授 与 年 月 日 平 成 7 年 5 月 10 日

学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項

最 終 学 歴 昭 和 41 年 3 月

宮城県立古川工業高等学校電気科定時制課程卒業

学 位 論 文 題 目 燃 焼 炎 を 用 いた ダイヤモンドの成長法に関する研究

論 文 審 査 委 員 東 北 大 学 教 授 宮 本 信 雄 東 北 大 学 教 授 佐 藤 徳 芳

東 北 大 学 教 授 内 田 龍 男 東 北 大 学 助 教 授 末 光 眞 希

論 文 内 容 要 旨

工業用ダイヤモンドの成長法として、高圧合成法、種々の化学気相成長 (CVD) 法があげられる。高圧合成法では、平均 1 mm 程度のダイヤモンド粒子を成長させることができるがコストが高く、ダイヤモンド薄膜を得ることができない。一方、CVD法では、薄膜形成が可能であるが成長速度が遅く、装置が高価で大粒径ダイヤモンドの成長が困難である。それに対して本論文は、ダイヤモンド微結晶の大粒径化と薄膜化が燃焼炎を用いた成長法 (以下『燃焼炎法』) によって可能であることを示した。

燃焼炎法は、大気中で簡便にかつ速い成長速度 ($\sim \mu\text{m}/\text{min}$) で、ダイヤモンド微結晶薄膜・粒子の成長が行えるという最大の特徴を有し、工業的に大きな可能性を持つ。しかしながら燃焼炎法には、燃焼炎中心部で黒鉛が多く発生し、中心から周辺部に進むにつれて成長ダイヤモンド微結晶密度・寸法また堆積面積が変化するという不均一性の問題がある。

このような背景を考慮し、本論文では、従来の燃焼炎法を用いたダイヤモンド成長における基礎的な研究を行い、燃焼炎の持つ諸特性を明らかにした。さらに、いくつかの新しい燃焼炎法を提案するとともに、それらの方法によって成長したダイヤモンドの結晶性と、その成長機構を間接的に明らかにする現象を見だし、高品質ダイヤモンド微結晶の大粒径化と薄膜の大面积化の可能性を見いだした。

一般に燃焼炎は、炎の構造上三つの領域に分けられる。最も内側の白芯では、ほぼ 1 対 1 に予混合された酸素とアセチレンがまだ反応していない状態にある。中間の内炎は、不完全燃焼 (還元性領域) 状態で酸素/アセチレン ≤ 1 の条件で現れる。外側の外炎は、大気中から拡散した酸素によりアセチレンが完全燃焼 (酸化性領域) をしている酸化炎の領域である。そのうち内炎は、炭化水素系イオンからなるある種のプラズマ状態になっていると考えられる。また、内炎は還元性雰囲気であるために、ダイヤモンドの成長に必要な化学種 (ラジカル) が多く存在していると考えられる。そこで、この内炎中の適当な位置に種々の基板を設置することでダイヤモンドの成長が可能となる。

本研究では、初めにダイヤモンド微結晶の大粒径化と薄膜の大面积化のための基礎的な実験を試みた。その方法として流量比 ($\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$) の変化による基板温度特性、堆積物の表面形態について調べ、同時に火炎発光の分光分析を行い、火炎に含まれるラジカル (CH , OH , C_2) の変化量を測定することによって、基板温度、火炎中のラジカル量とダイヤモンド堆積状態との相関について明らかにした。流量比変化に対する火炎の発光スペクトルを観測することによって、ダイヤモンドの成長に適した流量比の値を見極めることが可能になった。

上記で述べたように、燃焼炎法にはいくつかの欠点がある。これらの諸問題を解決する方法として磁場印加の下で燃焼炎法を行い、さらに、燃焼炎中の外炎によって Mo 基板上に形成される生成物 (以下、これらの生成物を Mo 酸化膜

と呼ぶ)の役割に注目し、あらかじめ外炎のみを用いてMo基板上に酸化膜を形成した後に、ダイヤモンドの成長を行った。その結果、磁場印加(基板面で0.65kG)の下で燃焼炎法を行うことでより良好な薄膜経営が可能となった。すなわち、(1)堆積されるダイヤモンド微結晶薄膜中におけるダイヤモンド/黒鉛比率の向上(2)微結晶ダイヤモンド粒径の増大(3)ダイヤモンド微結晶堆積範囲の拡大が観測された。さらに、Mo酸化膜基板を使用することにより、ダイヤモンド微結晶の成長範囲、粒径、成長速度の増大および結晶性が一層向上した。特に、Mo酸化膜基板上に磁場印加の下で成長を行うことで、全く黒鉛付着のない極めて高品質のダイヤモンドが均一に成長した。得られたダイヤモンド微結晶粒子は、これまでのCVD法において報告例のない、約0.5 μ m(成長速度2.8 μ m/min)であった。これらは、磁場による燃焼炎の外炎押し出し効果、酸化膜の持つ黒鉛堆積の抑制効果ならびにダイヤモンド成長核形成の促進効果によるものであると考えられる。

これまでの研究を通して、基板入射ラジカル密度にダイヤモンド成長のための最適値があり、必要以上の高いラジカル密度はダイヤモンドではなく黒鉛の形成に寄与することが明らかになった。この問題の解決策として、一見原料ガス中の酸素/アセチレン比を高めればよいように思われる。しかし実際は、同比を高めると炎はより完全燃焼炎となって内炎領域が縮小し、基板に内炎が到達しなくなってしまう。つまり、従来の燃焼炎法では低ラジカル密度の内炎を形成するため、高酸素/アセチレン比にした場合内炎は大気からの酸素混入によって消失してしまうという欠点があった。

そこで本研究では、炭化水素ラジカル量と燃焼炎中の内外炎比を独立に変化させるものとして、不活性ガスカートン燃焼炎法を提案した。不活性ガスカートン燃焼炎法は、トーチの周囲からアルゴン(Ar)あるいはヘリウム(He)ガスまたはArとHeの混合ガスを流し、アセチレン-酸素による燃焼炎を包み込むようにした。この方法により、燃焼炎中への大気から酸素混入が阻止され、従来実現が不可能だった高酸素/アセチレン比下での内炎形成が可能となり、その結果極めて広範囲に高密度、高品質のダイヤモンド微結晶薄膜・粒子が形成された。

不活性ガスカートン燃焼炎の分光分析の結果、不活性ガスの流量を抑制することで、ダイヤモンド薄膜形成に適した低炭化水素ラジカル密度での燃焼炎が実現できることが明らかになった。また、ArとHeガスの混合ガスをカートンに用いることによって、ダイヤモンド微結晶薄膜を選択的に成長できることが実証された。特に、アモルファスSiC膜/Si基板を用いた堆積実験では、二次成長の全く存在しない100 μ mのダイヤモンド粒子を成長できた。このように、磁場印加および酸化膜予備形成なしでも高品質大粒径ダイヤモンドの成長が可能になった。さらに、従来のCVD法で得ることのできない非常に珍しい平板状六角形のダイヤモンド微結晶粒子を選択的に、かつ容易に成長させることが可能になった。

燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜形成の機構を理解し、その更なる発展を期するためには、ダイヤモンドの成長過程を直接観察することが是非とも必要である。燃焼炎法によるダイヤモンド微結晶薄膜の成長過程をその場モニターする方法として炎電流測を行った。その結果、炎電流はダイヤモンド核の形成期、ダイヤモンド粒子の成長期、ダイヤモンド薄膜化期の三段階に応じた三種類の時間発展領域を示し、同測定が表面ダイヤモンド成長過程の良いその場モニター法であることが確認された。高品質、高密度、高均一のダイヤモンド薄膜の堆積を可能にした不活性ガスカートンの効果も、内炎中の炭化水素系ラジカルの酸化が抑制された結果、その炎中での寿命が延び低密度で空間的に均一なラジカルが安定して存在するようになったためであることが、炎電流の測定から明らかになった。

従来の燃焼炎法では、大面積のダイヤモンド薄膜を得るために燃焼炎を移動させた場合、ダイヤモンドの成長と同時に外炎(酸化炎)によって、すでに成長しているダイヤモンドを酸化焼失してしまうため大面積化は困難であった。しかし、開発した不活性ガスカートン燃焼炎法を用いた場合、内炎を覆っている不活性ガスが既に成長したダイヤモンドを酸化焼失から保護する役目をしてくれるため、ダイヤモンド成長過程時の炎電流をモニターしながら、トーチまたは基板を走査することで大面積の薄膜を成長させることが可能になった。

燃焼炎法によって成長したダイヤモンド固有の結晶学的性質は、X線回折法、電子線回折法、反射高速電子回折法、ラマン分光分析法によって評価した。また、成長したダイヤモンド膜および粒子のモフォロジーは、走査型電子顕微鏡で観察した。

磁場および酸化膜下地基板を用いて成長したダイヤモンド微結晶粒子の評価では、X線回折、ラマン分光分析の結果、燃焼炎中心部およびリング部分の生成物とともにダイヤモンドであることが同定された。特にラマン分光分析では、非ダイヤモンド炭素成分の少ない高品質ダイヤモンド粒子であると評価された。

不活性ガスカーテン燃焼法によって得られたダイヤモンド微結晶薄膜の反射高速電子回折像は、電子線を反射した際チャージアップが起り、回折像を得ることは容易ではなかった。このことから、成長したダイヤモンド微結晶薄膜は高絶縁体になっていることが分かった。ダイヤモンド微結晶薄膜のX線回折では、X線回折像にダイヤモンドのピークが認められ {111} 回折線から求めた格子定数は $3.567 \pm 2 \text{ \AA}$ で、天然ダイヤモンドの値 (3.567 \AA) とよい一致を見ることができた。平板状六角形ダイヤモンド微結晶粒子のラマン分光分析の結果、ラマンスペクトルには、無定形炭素を示すラマン線が全く認められなかった。成長した平板状六角形ダイヤモンド微結晶粒子は、非ダイヤモンド炭素成分が全く存在しない、結晶性の極めて高い高品質ダイヤモンドであることが明らかになった。

以上、本論文は、主に燃焼法を用いたダイヤモンド微結晶の成長における大粒径化と、均一な薄膜の大面积化について行った結果をとりまとめたものである。これらの燃焼法を用いたダイヤモンド成長法は、これまでに類似した報告例がなく、今後、高品質微結晶ダイヤモンド薄膜および粒子形成の有力な成長法として期待できる。

審査結果の要旨

近年、気相法によるダイヤモンドの成長法の発展には著しいものがあるが、未だ、工業的に確立されたものとは言えない。その中でも、燃焼炎法を用いたダイヤモンドの成長法は最も安価で期待されている方法であるが、成長抑制に難があることが指摘されていた。本論文はこの成長抑制を可能とし、且つ大粒径で薄膜成長にも適用できる新しい成長法を提案し、世界的にも最も大粒径ダイヤモンドの成長を可能とした研究成果をとりまとめたもので、全文6章よりなる。

第1章は序論である。第2章では、 $C_2H_2-O_2$ の燃焼炎法における O_2/C_2H_2 の流量比に対する火炎の発光スペクトル、及びMo基盤の温度分布などを調べ、火炎中に存在する C_2 、 CH 、 OH などのラジカルやイオンの化学種の存在を明らかにし、流量比が0.8前後の狭い範囲で C_2 ラジカルに対応する発光スペクトルの強度が最も高い値を示し、ダイヤモンドの成長と相関することを示している。

第3章では、第2章の結果を用いて燃焼炎に磁場を印加するという成長抑制を試み、成長中黒鉛堆積の抑制効果があることを示し、極めて高品質の大粒径(約0.5mm)のダイヤモンドが成長できることを示している。この結果はダイヤモンドの成長制御という点で有用な効果である。

第4章では、大気からの酸素の混入を防ぐため、 $C_2H_2-O_2$ 炎をAr、Heガスで覆う方法(不活性ガスカートン燃焼炎法)を提案している。この方法は紫外域の発光分析の結果より CH ラジカルを抑制することを示し、 O_2/C_2H_2 の高流量比(0.9)下で内炎の形成を可能とし、極めて広範囲に高密度、高品質のダイヤモンド微結晶、薄膜を形成できることを示した。これは実用上すぐれた成果である。

第5章では、ダイヤモンド微結晶・薄膜の成長過程において、燃焼炎トーチに正の電圧を加え成長基板を負としたとき燃焼炎中を流れる炎電流をその場モニターして、成長過程を観察した結果について述べている。その結果は、炎電流が、 O_2/C_2H_2 の流量にも存在するが、主にダイヤモンドの核形成期、微結晶成長期、薄膜・大粒径期の三段階で変化し、ダイヤモンドの成長表面積とよい相関があることを示している。これは興味ある知見である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、燃焼炎法を用いたダイヤモンドの成長において、成長制御についての新しい2つの提案を行い、大粒径・薄膜ダイヤモンドの成長に成功し、半導体工学の分野を始め、ダイヤモンドを利用する電子工学分野に明るい見通しを与えたもので、電子材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の論文として合格と認める。