

理工学研究科;新

GD

0

0005500541 R

121

静岡大学附属図書館

静岡大学博士論文

燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成に関する研究



平成16年12月

大学院理工学研究科

新 富 雅 仁

目 次

第 1 章	序論	1
1 - 1	研究の背景	1
1 - 2	研究の歴史	3
1 - 3	研究の目的	5
1 - 4	本論文の構成	5
	参考文献	6
第 2 章	ダイヤモンド合成法	9
2 - 1	高圧法	10
2 - 1 - 1	膜成長法	11
2 - 1 - 2	温度差法	12
2 - 1 - 3	衝撃法	13
2 - 2	低圧法	14
2 - 2 - 1	熱フィラメント法	14
2 - 2 - 2	マイクロ波プラズマ法	15
2 - 2 - 3	高周波プラズマ法	16
2 - 2 - 4	アーク放電プラズマジェット法	16
2 - 2 - 5	燃焼炎法	18
	参考文献	20
第 3 章	実験装置, 方法および計算方法	21
3 - 1	実験装置	21
3 - 1 - 1	平面火炎バーナ	23
3 - 1 - 2	基板	24
3 - 1 - 3	基板温度の測定	25

3-2	実験方法	27
3-2-1	基板の傷つけ処理	27
3-2-2	速度勾配の設定	28
3-2-3	当量比の設定	29
3-3	結晶状態の観察と成長速度の測定	31
3-4	数値計算	32
3-4-1	CHEMKIN および SPIN の概要	32
3-4-2	計算条件	33
3-5	CARS	40
3-5-1	CARS 光の発生過程	40
3-5-2	位相整合	41
3-5-3	温度決定	43
3-5-4	CARS 装置	45
	参考文献	46
第4章	ダイヤモンド薄膜の成長	48
4-1	析出物の分析	48
4-2	火炎形状, 流速分布および析出状態の比較	50
4-3	ダイヤモンド薄膜の成長過程	53
4-4	基板表面処理の影響	56
4-4-1	傷つけ砥粒の影響	56
4-4-2	基板表面粗さの影響	58
	参考文献	59
第5章	当量比, 速度勾配ならびに基板温度の影響	60
5-1	当量比の影響	60
5-2	水素添加の影響	64

5-3	噴出し速度の影響	65
5-4	速度勾配の影響	67
5-5	成長速度分布図	68
5-6	基板温度の影響	70
5-6-1	核生成と成長	70
5-6-2	成長速度と結晶状態	71
5-6-3	基板温度と結晶状態	74
5-7	原子状水素の作用	77
	参考文献	77
第6章	合成機構に関する考察	79
6-1	先駆物質の推定	79
6-2	速度境界層厚さの影響	84
6-3	合成場の温度分布測定	87
	参考文献	89
第7章	結論	91
	謝辞	94

第1章 序論

1-1 研究の背景

地球上に存在する 100 以上の元素のうち、炭素は我々にとって最も重要な元素の一つである。我々の得るエネルギーの大部分は、炭素と水素を燃焼させることで発生させられている。しかしながら、我々は、このエネルギーを使用し続けることにより、温室効果ガスである CO_2 を大量に排出することとなり、地球温暖化とそれに起因する様々な問題に直面しつつある。これまで、化石燃料の枯渇問題の側面から唱えられてきた省エネルギーは、地球環境の保全の観点からもますます重要な課題となっている。

このような時代の中で、最も注目されている素材の一つが図 1-1 に示す炭素系材料である。例えば、炭素繊維は、軽量で強く、さらに腐食しないという点から、ゴルフクラブやテニスラケットの軽量化のみならず、航空機さらには自動車の構造材の一部として使用されるようになり、機体や車体の軽量化に大きな役割を果たし、

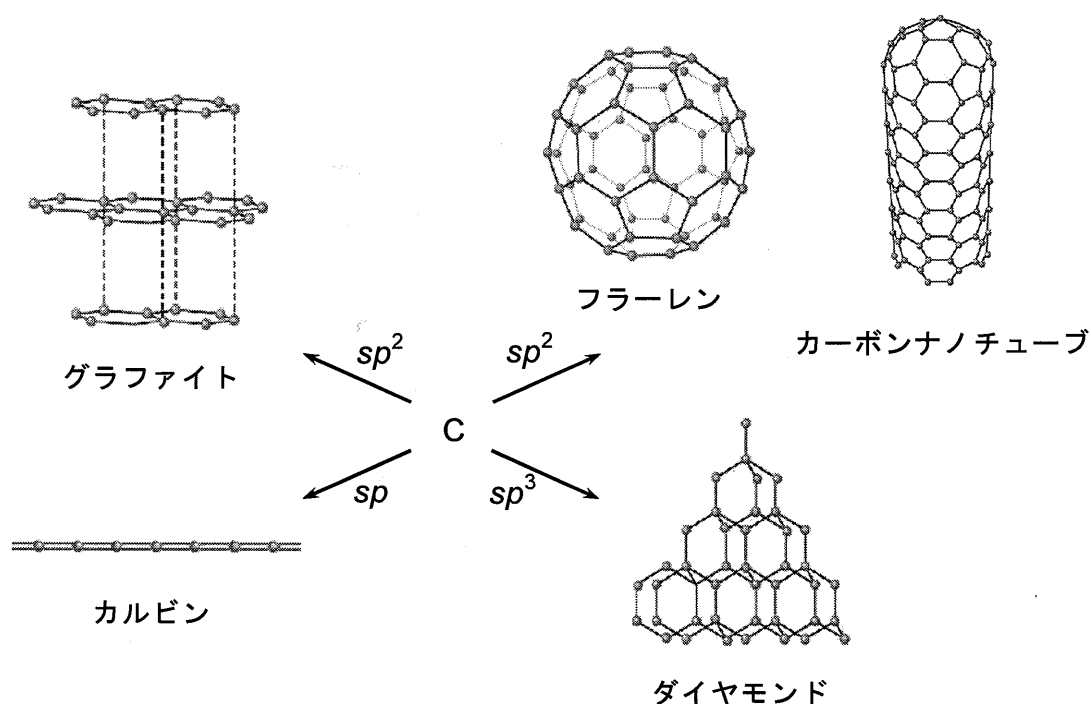


図 1-1 炭素同素体

省エネルギーの観点からも重要な素材の一つとなっている。また、近年注目を集めているフラーレンやカーボンナノチューブはさらに優れた炭素素材で、超伝導素材としての利用や燃料電池などへの適用などが可能であり、地球環境の保全の観点からも研究が行われている。さらに、*sp* 混成軌道のカルピンは、炭素繊維の2倍以上の強度を持つことや、優れた導電性を持つことから、実用化が期待される物質である。本研究でとりあげているダイヤモンドは、高い屈折率を持つことから宝石としての需要が高い物質であるが、表 1-1 に示す物性値のとおり、最高の硬度を持つことから切削工具などでの利用、最大の熱伝導率を持つことからヒートシンクとしての利用などが実用化されている。また、純粋なダイヤモンドは絶縁体として利用できるほか、不純物添加で優れた半導体特性を示すことから、高速処理が可能な半導体素子としての利用など様々な応用が期待され、また一部実用化されている。これらダイヤモンドの工業的な利用も、製品の寿命延長や消費電力の低下が期待できるもので、省エネルギーや環境保全の観点に立ったものといえる。

現在、工業的に利用されているダイヤモンドの90%以上は人工的に合成されたものであり、その合成法は一般的に高圧法と低圧法に大別することができる。高圧法は主に粒子の合成を目的とするもので、合成されたダイヤモンドは研磨剤や切削工具のチップなどに利用されている。一方、低圧法で合成されるダイヤモンドは多結晶の薄膜となることが主で、切削工具のコーティングやヒートシンク、スピーカ用

表 1-1 ダイヤモンドの物性値

ビッカース硬さ [GPa]	57 - 104
ヤング率 [GPa]	910 - 1250
圧縮強さ [GPa]	8.65 - 16.53
熱伝導率 [W/m·K]	2200
電気抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	10^{16}
禁制帯幅 [eV]	5.45
移動度 [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$]	
電子 (n)	2200
正孔 (p)	1600

表 1-2 ダイヤモンドの性質と薄膜の用途

特徴	用途
高硬度	切削工具
耐磨耗性	ボールベアリング
高熱伝導率	ヒートシンク
化学的安定性	手術用具
音の伝播速度 大	スピーカ用振動板
光透過性	X線用窓
禁制帯幅 大	半導体素子

振動板などに利用されている。また、近年、低圧法による単結晶薄膜の合成技術の開発も盛んに行われており、ダイヤモンド半導体の実用化も望まれている。表 1-2 にダイヤモンドの性質と、それを利用したダイヤモンド薄膜の代表的な用途を示す。

ダイヤモンド薄膜を合成する低圧法では、様々な種類の方法が開発されているが、本研究でとりあげる燃焼炎法は、数ある低圧法の中で唯一反応容器を必要とせず、大気開放下での合成が可能な方法である。また、その簡便性のみならず、良質なダイヤモンド薄膜を高速で合成することが可能であるため、注目を集めている合成法である。さらに、近年では、燃焼反応の数値計算技術の発達により、火炎内部における化学種濃度の計算なども可能になり、ダイヤモンド薄膜の合成機構の解明を研究する上でも、有用な方法として注目されている。

1-2 研究の歴史⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾

ダイヤモンドの人工合成の歴史は、天然のダイヤモンドが地中深くで作られるのと同じ環境を地上に再現する高温高压法で幕を開けた。19 世紀後半の Hannay や Moissan による実験がその先駆けであるが、ダイヤモンドの合成には至らなかったとされている。高温高压法によりダイヤモンドが初めて合成されたのは 1955 年のこ

とで、アメリカの GE 社が論文を発表している．なお、後にスウェーデンの ASEA 社が 1953 年に合成に成功していたことが明らかになっているが、科学文献上に現れるものは GE 社が最初である．

ダイヤモンドの低圧合成の研究は、高温高压法の研究と並行して開始されており、1956 年にはソ連物理化学研究所の Delyagin が特許を出願している．しかしながら、その後 30 年ほど目立った成果はなく、再び注目を集めるようになったのは、1981 年に日本の無機材質研究所（現：物質・材料研究機構）が熱フィラメント法⁽⁶⁾によるダイヤモンド薄膜合成に成功してからである．その後、プラズマを利用した様々な低圧法が開発される中、1988 年に日本工業大学の広瀬教授（現：東海大学教授）により、燃焼炎法が発表された⁽⁷⁾．

燃焼炎法は、前述のとおり、他の低圧法と異なって大気開放下での合成が可能であり、最低限必要なものはバーナと基板だけであること、さらには成長速度が非常に速いなどの利点があり、多くの研究者の注目を集めている．その研究内容は多岐に渡り、実験的研究では、原料ガスの比率と合成範囲を調べ、膜質に関する最適条件を調べるもの⁽⁸⁾、析出面の大面积化や膜質向上を目的とした真空容器内における合成に関するもの⁽⁹⁾、大気開放下で合成を行う際に問題となり得る窒素の影響⁽¹⁰⁾や火炎の分光分析や質量分析による火炎内の化学種の調査⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾などがある．また、計算による研究では、化学種の濃度と成長速度の比較から、ダイヤモンドの先駆物質を同定しようという試みもなされている^{(12),(14)}．

しかしながら、これら燃焼炎法の研究は、装置の簡便性から、溶接用トーチによる円すい状火炎を用いたものが大部分を占めており、燃焼炎法全般に対し一般性を有する実験結果というものがあまり存在しないのが現状である．この点に関しては Murayama らが示した平面火炎バーナによる実験⁽¹⁵⁾は、各種パラメタの影響を明確にすることが可能な方法であり、また、数値計算における火炎モデルとしての使用も可能である．さらに、大気開放下での合成における析出面の大面积化も望める方法として非常に有望である．

1-3 研究の目的

ダイヤモンド薄膜の合成を効率的に行うには、その最適条件を明らかにすることが最も重要である。燃焼炎法においては、前述のように、溶接用トーチなどで形成される円すい状火炎を用いることが多いため、成長速度などの結果は、個々の実験装置特有のものになりがちである。一方で、平面火炎バーナにより形成される平面火炎は、一次元性を有しており、その流れ場は速度勾配という単一のパラメタで特徴づけることができる。このため、得られる実験結果は燃焼炎法全般に対して普遍的なものとなり得る。さらに、一次元性を有している平面火炎は数値計算のモデルとしても利用可能である。

本研究では、平面火炎バーナを用いて実験を行い、濃度、流れ、温度の3つの因子が、ダイヤモンド薄膜の成長速度ならびに結晶状態に与える影響を調べることを目的とする。このために、原料ガスの濃度（アセチレン/酸素の当量比）、噴出し速度やバーナ-基板間距離とこれらを統合することで流れ場を定義できる速度勾配および基板温度の影響について実験を行う。また、化学反応解析ソフトウェアを用い、火炎内の化学種濃度を計算することにより、ダイヤモンドの先駆物質となる化学種の同定を試みるとともに、流れ場の影響についても計算結果の面から検討を行う。さらに、計算結果の妥当性を評価すべく、レーザを用いた非接触温度測定装置により、合成場の温度分布の測定も試みる。

1-4 本論文の構成

本論文は、全7章で構成されている。第2章以降の各章の内容は以下に示す通りである。

第2章では、ダイヤモンド合成法について述べており、高圧法ならびに低圧法の代表的な方法について説明する。特に、燃焼炎法については、より詳しく説明する。

第3章は実験装置と方法について述べ、実験に際しては重要なパラメタとなる速度勾配と当量比の定義について説明する。また、化学種濃度の計算に用いる化学反応解析ソフトウェア CHENKIN⁽¹⁶⁾と SPIN⁽¹⁷⁾についても説明し、さらに、レーザを用いた非接触温度測定装置である CARS (Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopy)⁽¹⁸⁾について説明する。

第4章および第5章では、実験結果について述べる。

第4章では、溶接用トーチを用いた場合と平面火炎バーナを用いた場合について、成長速度ならびに結晶状態の差異を示し、平面火炎の優位性を明らかにする。また、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の成長過程についても示しており、基板表面におけるダイヤモンドの核生成の観点から、基板表面性状の重要性を明らかにする。

第5章では、平面火炎バーナを用いた実験を行い、当量比、噴出し速度、速度勾配および基板温度が、成長速度と結晶状態に及ぼす影響について示す。また、当量比と速度勾配をパラメタにした成長速度分布図が作成できることも示す。

第6章は、数値計算と実験結果との比較に関する章である。基板温度をパラメタに計算を行い、実験結果と比較することにより、ダイヤモンドの先駆物質同定の試みを行う。これにより、CVD法全般において先駆物質として有力視されている化学種が、燃焼炎法においても有力な化学種であるかについて検討する。また、化学種の影響を踏まえた上で、第5章で示した速度勾配の影響に関して計算を行い、速度境界層厚さが及ぼす影響について検討を行う。さらに、CARSによる合成場の温度分布測定の試みについても示す。

第7章は総括の章である。

参考文献

- (1) 犬塚直夫, 澤邊厚仁, ダイヤモンド薄膜, 産業図書 (1987).
- (2) 吉川昌範, 大竹尚登, 図解 気相合成ダイヤモンド, オーム社 (1995).
- (3) 志村史夫, ハイテクダイヤモンド, 講談社 (1995).

- (4) Davis, R. F., *Diamond Films and Coatings*, Noyes (1993).
- (5) Liu, H. and Dandy, D. S., *Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages*, Noyes (1995).
- (6) Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M. and Setaka, N., Vapor deposition of diamond particles from methane, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21: L183 (1982).
- (7) Hirose, Y. and Kondo, N., *Extended Abstracts, 1st. Int. Conf. on the New Diamond Science and Technology*, 38 (1988).
- (8) Hirose, Y., Amanuma, S. and Komaki, K., The synthesis of high-quality diamond in combustion flames, *J. Appl. Phys.*, 68:6401-6405 (1990).
- (9) Morrison, P. W., Somashekhar, A. and Glass, J. T., Growth of diamond films using an enclosed combustion flame, *J. Appl. Phys.*, 78:4144-4156 (1995).
- (10) Schermer, J. J. and de Theije, F. K., Nitrogen addition during flame deposition of diamond: a study of nitrogen-enhanced growth, texturing and luminescence, *Diamond Relat. Mater.*, 8:2127-2139 (1999).
- (11) 広瀬洋一, 燃焼炎法を用いたダイヤモンド合成, 表面技術, 42:1212-1216 (1991).
- (12) Matsui, Y., Yuuki, A., Sahara, M. and Hirose, Y., Flame structure and diamond growth mechanism of acetylene torch, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29:1718-1724 (1990).
- (13) Löwe, A. G., Hartlieb, A. T., Brand, J., Atakan, B. and Kohse-Höinghaus, K., Diamond deposition in low-pressure acetylene flames: in situ temperature and species concentration measurements by laser diagnostics and molecular beam mass spectroscopy, *Combust. Flame*, 118:37-50 (1999).
- (14) Meeks, E., Kee, R. J., Dandy, D. S. and Coltrin M. E., Computational simulation of diamond chemical vapor deposition in premixed $C_2H_2/O_2/H_2$ and CH_4/O_2 -strained flames, *Combust. Flame*, 92:144-160 (1993).
- (15) Murayama, M. and Uchida, K., Synthesis of uniform diamond films by flat flame combustion of acetylene/hydrogen/oxygen mixture, *Combust. Flame*, 91:239-245 (1992).

- (16) Kee, R. J., Rupley, F. M., Meeks, E., and Miller, J. A., *Sandia National Laboratories Report*, SAND96-8216 (1996).
- (17) Coltrin, M. E., Kee, R. J., Evans, G. H., Meeks, E., Rupley, F. M., and Grcar, J. F., *Sandia National Laboratories Report*, SAND91-8003 (1991).
- (18) Eckbreth, A. H., *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, Gordon and Breach Publishers (1996).

第2章 ダイヤモンド合成法⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾

ダイヤモンドの合成法は，天然のダイヤモンドが産出されるのと同様の圧力下で合成を行う高圧法と，大気圧以下の圧力で合成を行う低圧法に大別することができる．一般的に高圧法は単結晶を，低圧法は薄膜を合成する方法として認識されているが，近年では低圧法による単結晶合成の研究も進められている．また，これらの方法はさらに細かく分類することができ，特に低圧法は気相成長法とも呼ばれ，化学気相成長法（CVD：Chemical Vapor Deposition）と物理気相成長法（PVD：Physical Vapor Deposition）に分類される．図 2-1 にダイヤモンド合成法の分類を示す．

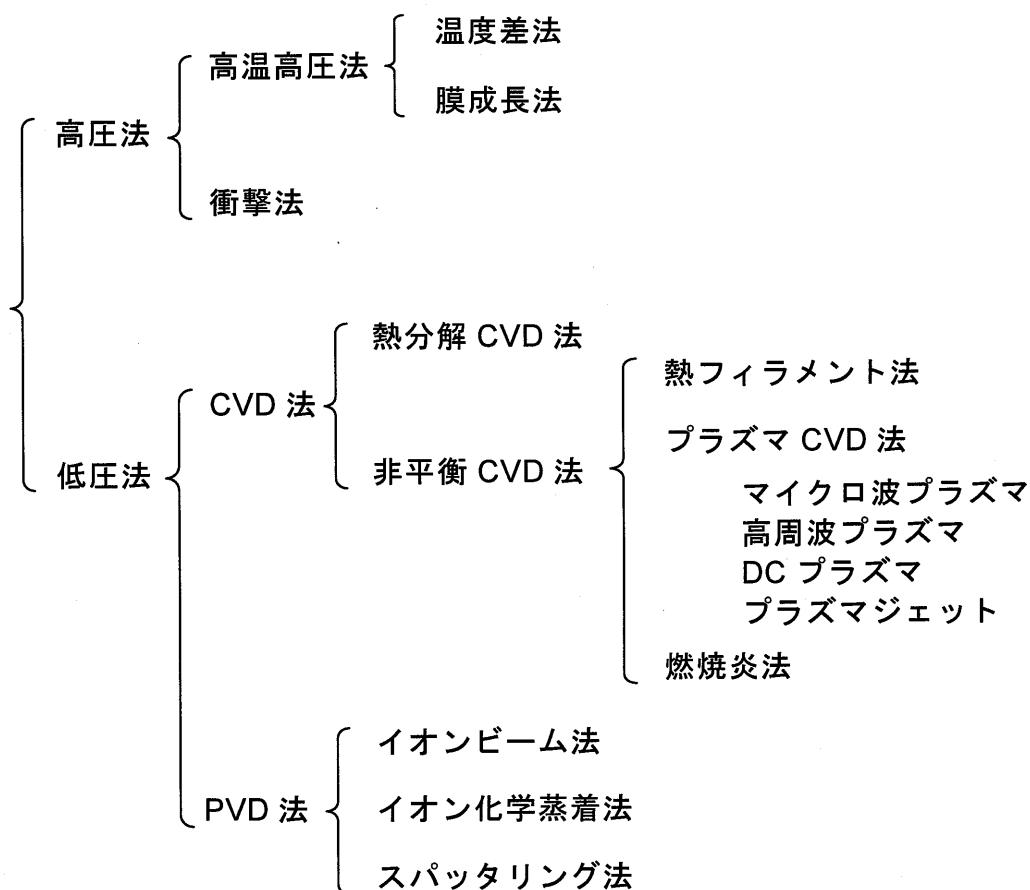


図 2-1 ダイヤモンド合成法の分類

2-1 高圧法

初期のダイヤモンド合成の試みは、当時、天然のダイヤモンドが川床で発見されていたことから、高温高圧下で行われることなく、炭素化合物を溶媒に溶かし過飽和状態にし、結晶を析出させるという方法であった。天然のダイヤモンドが高温高圧の環境下で作られていることが明らかになって以降、1880年にイギリスの J. B. Hannay は、鉄製の容器に炭素元となるパラフィン系の揮発油と骨油、金属リチウムを封入した上で加熱し、高温高圧環境を作り出す方法を試みた。また、1898年にはフランスの Henri Moissan は黒鉛容器の中に鉄と炭素を封入し、電気炉で加熱した後、容器ごと水中で急冷することで高温高圧の環境を作り出し、ダイヤモンドの合成に成功したと報告している。しかしながら、これらの方法で合成されたとされるダイヤモンドは、後の調査で天然のダイヤモンドである可能性が高いと指摘されており、現在では上記の方法でダイヤモンドの合成が可能であるとは考えられていない。一方、プレス機を用いて高温高圧環境を作り出す方法は C. Persons により研究されたが、得られた圧力は黒鉛の安定相である 1.2 GPa 程度で、ダイヤモンドの合成に必要な圧力が得られず、成功には至らなかった。

これらの研究の後に実際にダイヤモンドの合成に成功したと初めて報告したのは、1954年の米国 General Electric 社である⁽⁶⁾。GE 社は、鉄やニッケルなどの金属と黒鉛の粉末をカプセルに封入し、これを圧力 10 GPa、温度 2300 K で連続使用可能な高温高圧発生装置内に設置することにより、ダイヤモンドの合成に成功した。初期の実験では、9 GPa、2000 K の条件で数分間の合成を行い、直径 100 μm 程度のダイヤモンド粒子の合成に成功している。後にスウェーデンの ASEA 社が 1953 年 2 月にすでにダイヤモンドの合成に成功していたことを公表した⁽⁷⁾。ASEA 社は宝石用のダイヤモンドを合成することを目的としていたため、1 mm 以下の粒子が得られても成功とは考えなかった。

本節では、高圧法の代表的な方法である膜成長法、温度差法および衝撃法について述べる。

2-1-1 膜成長法

膜成長法は、粒径が 1 mm 以下のダイヤモンド単結晶を多量に合成する際に用いられる方法である。

図 2-2 に膜成長法によるダイヤモンド粉末合成装置の圧力発生室内の概略図を示す。黒鉛と鉄やニッケルなどの金属溶媒を容器に入れ、高温高圧環境に保持すると、溶融金属は黒鉛側へ浸入し、黒鉛に対し飽和状態の溶液になる。しかしながら、ダイヤモンドの飽和溶解度は黒鉛よりも小さいため、ダイヤモンドに対しては過飽和状態となり、ダイヤモンドの析出が始まる。金属膜は黒鉛側へ侵入していくように移動し、黒鉛に接した反対側にダイヤモンドが析出する。このため、金属膜の移動とともにダイヤモンドが成長するよう見え、膜成長法と命名された。「膜」の移動速度は最大で 1 mm/min 程度に達する。また、得られるダイヤモンドの結晶粒子の大きさは、「膜」の移動速度に依存し、移動速度が速い場合には結晶粒子は小さく、遅い場合には比較的大きな結晶を得ることができる。

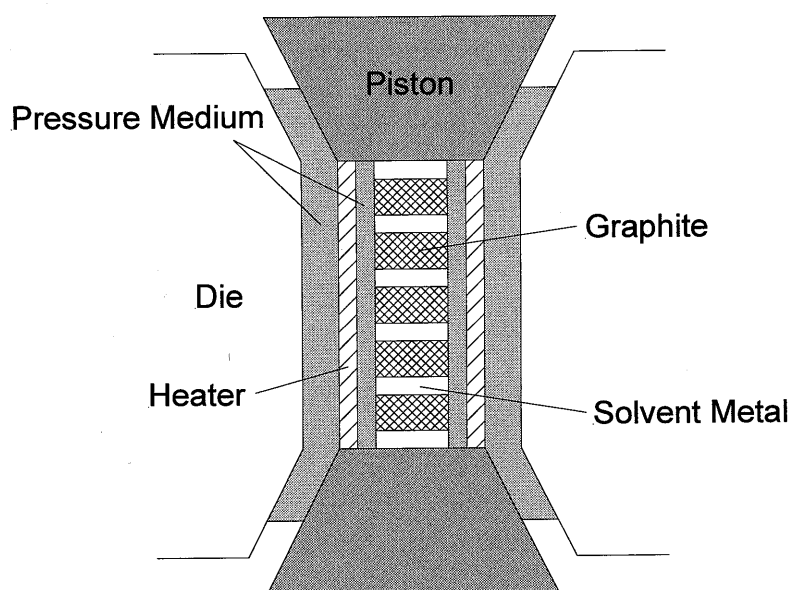


図 2-2 膜成長法

2-1-2 温度差法

温度差法は、粒径が1 mm以上のダイヤモンド単結晶を合成する際に用いられる方法である。

図2-3に温度差法によるダイヤモンド単結晶合成装置の高圧発生室内の概略図を示す。ダイヤモンドの金属溶媒への飽和溶解度は温度が高いほど大きい。そのため、種結晶側の金属溶媒温度を原料炭素側より数十K程度低温にすることで、高温側で溶解した炭素が金属溶媒中を拡散し、低温側では飽和溶液を作ることができる。種結晶の設置は多数の結晶核が発生することを抑制するためで、これにより、大型の単結晶の合成が可能となる。溶媒物質は通常鉄-ニッケル合金が用いられる。超硬合金製のピストンとダイによる加圧で内部の圧力は5 GPa、温度はヒーターを用いて1700 K程度に保ち、高温側と低温側の温度差を20 ~ 50 K に設定することで、直径5 mm程度のダイヤモンド単結晶を1週間程度で合成することが可能である。

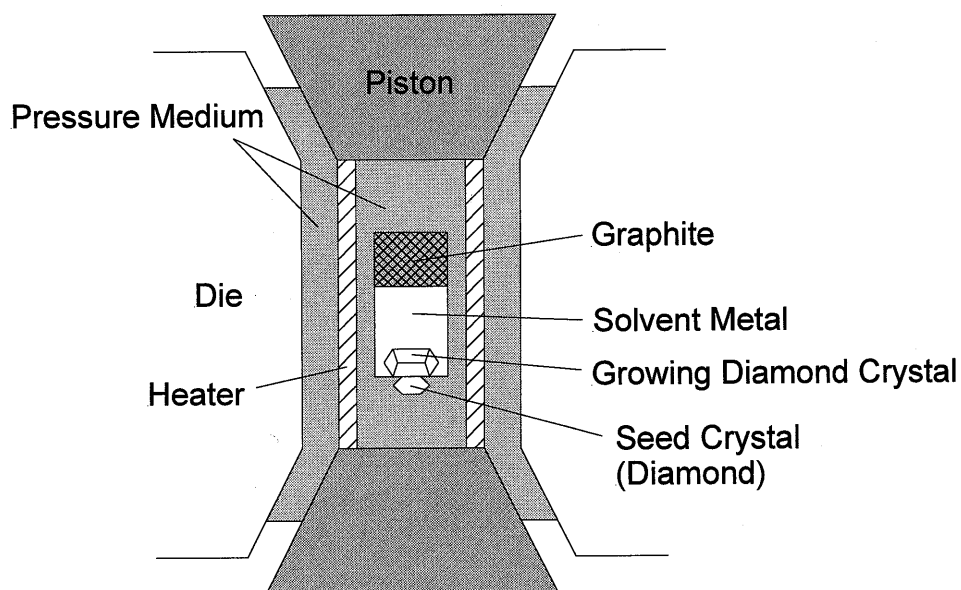


図 2-3 温度差法

2-1-3 衝撃法

上記二つの高温高压法がアンビルなどの装置により高压状態を得ているのに対し、衝撃法は、密閉容器内で爆発を起こすことにより衝撃波を形成させ、高压状態を得るものである。しかしながら、この方法では加圧時間が非常に短いため、得られるダイヤモンドは通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の多結晶体であり、用途も研磨剤等に限られることになる。また、高温高压法では、基本的に平衡状態図に基づいて溶融した炭素が冷却するにつれてダイヤモンドとして析出するのに対して、衝撃法では、グラファイトの結晶構造を 30 万気圧という衝撃圧力により半ば強引にダイヤモンド構造に変化させているという違いがある。

図 2-4 は、衝撃法的一种である飛翔体衝突法の概略図を示したものであるが、爆薬の爆発によって膨張したガスが、金属製の飛翔板を飛翔させ、グラファイト粉末製の試料に衝突させる。その圧力によって、グラファイトをダイヤモンドに変換させる。

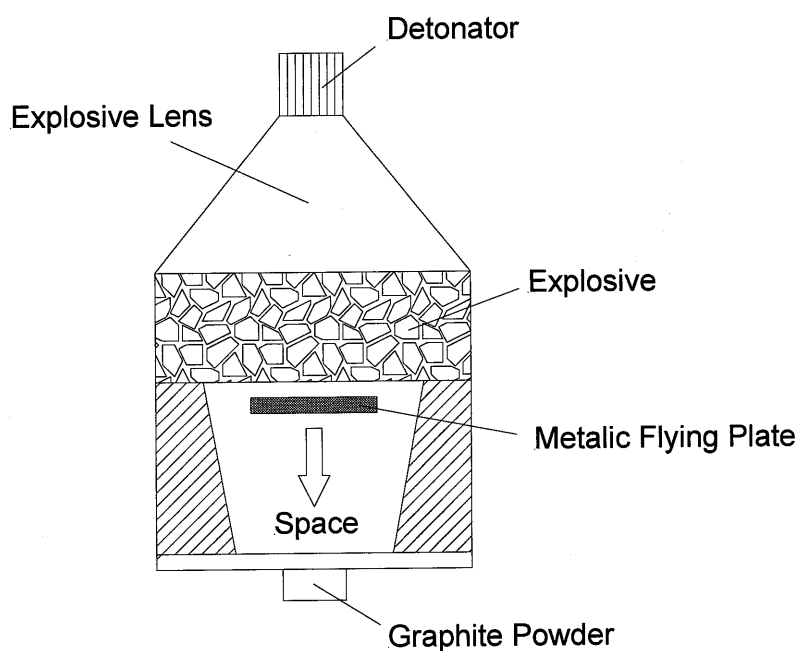


図 2-4 衝撃法

2-2 低圧法

ダイヤモンドの低圧合成法は図 2-1 に示したように，CVD（Chemical Vapor Deposition：化学気相成長）法と PVD（Physical Vapor Deposition：物理気相成長）法に大別される．前者はダイヤモンドの析出過程において化学反応を伴うもので，後者は伴わないものである．しかしながら，PVD 法では局所的にダイヤモンドの構造を含む炭素膜（DLC 膜：ダイヤモンド状炭素膜）を得ることしかできず，ダイヤモンド薄膜の合成は一般的に CVD 法によって行われる．また，低圧法で合成されるダイヤモンドは，主に多結晶の薄膜であることが高圧法との相違点である．

本節では，CVD 法について，いくつかの代表的な方法を説明する．

2-2-1 熱フィラメント法

熱フィラメント法は，1982年に日本の無機材質研究所（現：物質・材料研究機構）のMatsumotoら⁽⁸⁾によって開発されたもので，低圧法の先駆けとなった方法である．

図 2-5 に示すように，10~100 Torr の反応管内部に，コイル状に巻いたフィラメントを基板から 1~2 mm 離して設置する．フィラメントは電流を流すことによって 2300K 程度（タングステンを使用した場合）まで加熱され，同時に基板表面はその輻射熱により 900~1300 K に加熱される．原料にはメタンと水素の混合ガス（メタン濃度 1%程度）を用い，反応管へ導入する．このガスは加熱されたフィラメントによって分解・励起され，種々の化学種と原子状水素が生成される．これらの化学種のうち炭素原子を含むものが基板に付着し，ダイヤモンドが析出することになる．また，雰囲気中に多量に存在する原子状水素は，基板上でのグラファイト結合を抑制し，ダイヤモンドが選択的に成長するのに大きな役割を果たしている．この方法は装置自体の構造も簡単であり，冷却機構なしで基板温度を 900~1300 K に調節することが可能ある．そのため，フィラメントの設置方法によって様々な形状の基板にダイヤモンド薄膜を成長させることが可能である．しかしながら，フィラメント

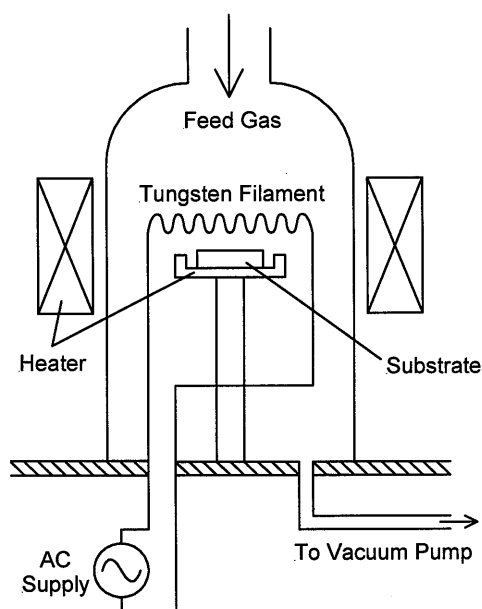


図 2-5 熱フィラメント法

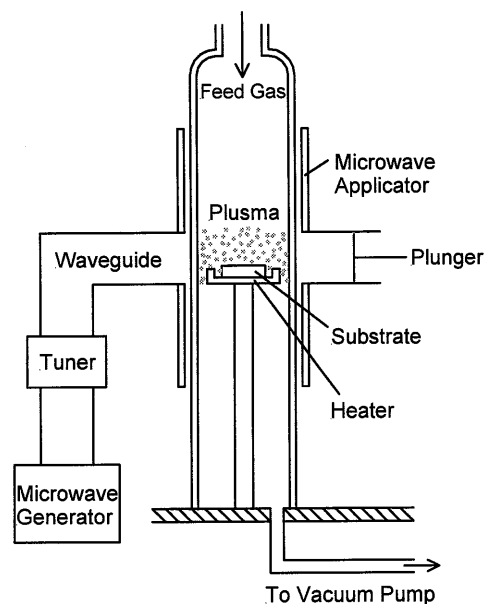


図 2-6 マイクロ波プラズマ法

が蒸発してダイヤモンド内に侵入するなどの問題点も存在する。

2-2-2 マイクロ波プラズマ法

マイクロ波によって発生させられたプラズマは、プラズマ内部のラジカル発生密度が高い。この性質を利用し、原料ガスの分解・励起を行う方法がマイクロ波プラズマ法である。

図 2-6 に示すように、マイクロ波発振機から 2.45 GHz のマイクロ波を発生させ、導波管により反応管へ導く。原料ガス（主にメタン）と水素の混合ガスを導入し、マイクロ波放電によって原料ガスを分解・励起させ、基板上にダイヤモンド薄膜を析出させる。この方法ではダイヤモンドの中に不純物が侵入する心配がなく、長時間にわたって安定した運転が可能である。基板温度も冷却なしで 1000~1300 K に調節することも可能である。しかし、複雑な形状の基板上に一様にダイヤモンド薄膜を析出させることは困難である。また、良質なダイヤモンド薄膜を析出させることは可能であるが、その際の成長速度は 1 $\mu\text{m/h}$ 以下と非常に遅いという欠点がある。

2-2-3 高周波プラズマ法

気体に 4~13.56 MHz のラジオ波を加えることによってプラズマを生成させ、原料ガスを分解・励起し、ダイヤモンド薄膜を合成する方法が高周波プラズマ法である。高周波プラズマ法の利点は、比較的容易に広範囲のプラズマを生成させることが可能な点である。図 2-7 は、高周波プラズマ法の一例であるが、誘導コイルを反応管外に設置し、このコイルに高周波を印加してプラズマを発生させる。この方法では、雰囲気圧力を 100 Torr 以上にとすると、プラズマの密度が上昇し、成長速度は、圧力の低い場合の数十倍にもなることがある。また、反応管内に電極を持たないため、合成されたダイヤモンド薄膜に不純物が侵入することがなく、高質の薄膜が合成可能である。しかしながら、ラジオ波を使用するため、電波障害の原因になるといった問題点も存在する。

2-2-4 アーク放電プラズマジェット法

CVD 法でダイヤモンド薄膜を高速で合成するためには、原料ガスを効率的に解離させ、解離した化学種を迅速に基板表面へ輸送することが重要である。このために

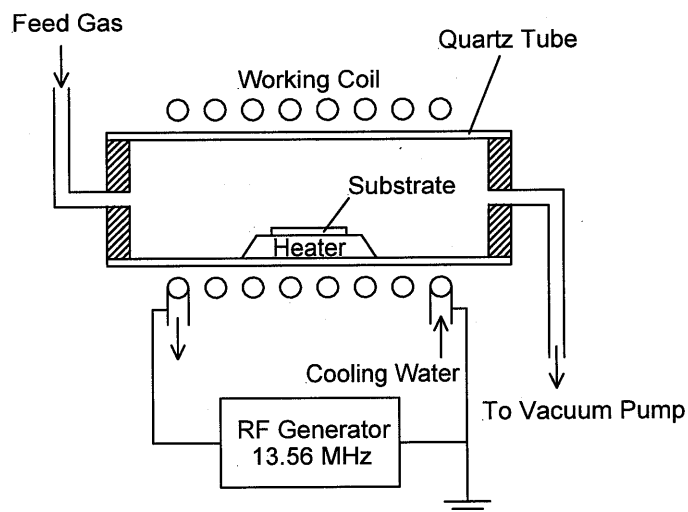


図 2-7 高周波プラズマ法

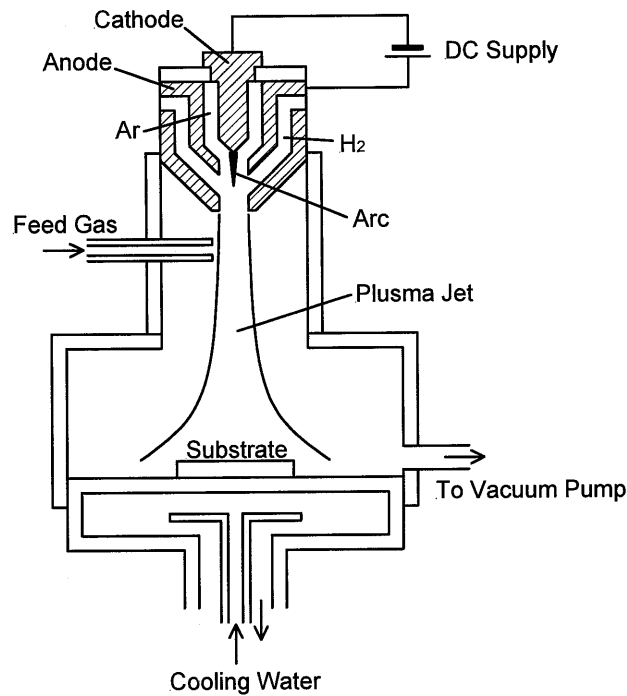


図 2-8 アーク放電プラズマジェット法

は、アーク放電プラズマを利用し、化学種をジェット状にして基板表面に供給する方法が良いと考えられ、これを具体化したものが、アーク放電プラズマジェット法である。

アーク放電は、大気圧に近い圧力下でも比較的容易に発生し、気体分子を効率的に分解することが可能である。この方法ではプラズマの温度が 10000~20000 K と非常に高くなり、励起される気体の量が多い。そのため、高速でダイヤモンド薄膜を合成させることができる。図 2-8 に示すように、筒状の陽極と棒状の陰極が一体になった電極間に、アルゴンと水素を流し、ジェット状にプラズマを発生させ、ダイヤモンドの原料ガスとなるメタンをジェット流のプラズマ内に注入する。励起された化学種は、基板表面に輸送され、ダイヤモンド薄膜が析出する。適切な条件下では、成長速度は 200 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度に達する。一方、放電距離を長くさせるために、陰極と陽極を分離する方法もある。この方法を用いると、ダイヤモンド薄膜の成長速度は、基板温度 1400 K で 1 mm/h 程度にも達する。

2-2-5 燃焼炎法

本研究でとりあげている燃焼炎法は、1988年に日本工業大学の広瀬教授（現：東海大学教授）によって初めて発表された方法である⁽⁹⁾。

これまで述べたダイヤモンド薄膜の低圧合成法は、減圧した反応容器内の還元性雰囲気中にダイヤモンドの原料ガスを注入してプラズマ状態に励起させ、基板上にダイヤモンド薄膜を析出させるものである。燃焼炎法の最大の特徴は、反応容器を必要とせず、大気開放下での合成が可能であることである。その意味では、高圧法、低圧法に対して、「常圧法」と言うことも可能である。

プラズマとは、正・負の荷電粒子が共存し、電気的には中性になっている物質（気体）のことであるが、火炎も一種のプラズマである。燃焼とは一種の酸化反応であるが、燃料と酸化剤をあらかじめ混合させた気体に着火することによって形成される予混合火炎には、完全燃焼の外炎（酸化性領域）と不完全燃焼の内炎（還元性領域）とが存在する。燃焼炎法は、火炎がプラズマの一種であり、さらに、アセチレン/酸素火炎に存在するアセチレンフェザーと呼ばれる内炎部分が還元性雰囲気となっており、ダイヤモンド合成に寄与していると考えられている化学種が豊富に存在していることを利用した方法である。

燃焼炎法の開発当初は、他のCVD法にならってメタンをダイヤモンドの原料ガスとし、メタン/酸素火炎での合成が試みられていたが、火炎温度が低いため、フィラメントによる火炎の再加熱が必要であった。ダイヤモンド薄膜の合成には成功したものの、フィラメントの消耗や基板への接触等により、質の良いダイヤモンド薄膜を再現性良く合成することは不可能であった。その後着目されたのが、溶接・溶断に用いられるアセチレン/酸素火炎であった。アセチレン/酸素火炎は火炎温度が3000 K以上に達するため、再加熱による種々の問題は解決された。ダイヤモンド薄膜の合成は、アセチレン/酸素の比率が1以上の火炎に現れるアセチレンフェザーと呼ばれる還元性雰囲気の内炎中でのみ可能で、この内部に800~1200 Kに保った基板を挿入することで、合成が可能である（図2-9）。

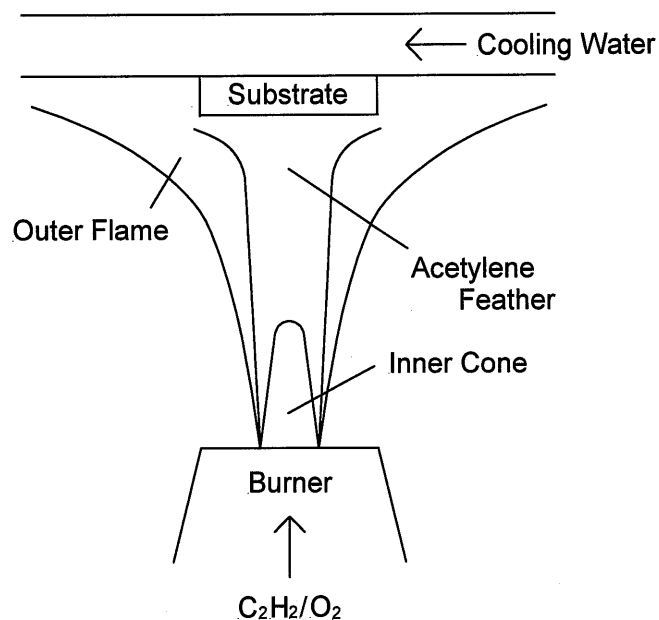


図 2-9 燃焼炎法

燃焼炎法の特長は、

- ・ 大気開放下での合成が可能であり，反応容器を必要としない
- ・ 原料ガスの励起・分解に電力を必要としない
- ・ 成長速度が最大で $200\ \mu\text{m/h}$ と非常に高速である
- ・ 合成されたダイヤモンド薄膜の質が良い

ということなどが挙げられるが，一方で，

- ・ 火炎の内炎中でしか合成ができず，析出面積が小さい
- ・ 火炎温度が高いため，基板が限定される

などの短所もある．しかし，平面火炎バーナによる合成⁽¹⁰⁾や反応容器を用いた低圧下での合成⁽¹¹⁾によって，析出面の大面积化が可能であるし， $700\ \text{K}$ 程度の比較的低い基板温度で光学的に透明な質の良いダイヤモンド薄膜の合成が可能であることも報告されており⁽¹²⁾，これらの欠点は克服されつつある．

参考文献

- (1) 犬塚直夫, 澤邊厚仁, ダイヤモンド薄膜, 産業図書 (1987).
- (2) 吉川昌範, 大竹尚登, 図解 気相合成ダイヤモンド, オーム社 (1995).
- (3) 志村史夫, ハイテクダイヤモンド, 講談社 (1995).
- (4) Davis, R. F., *Diamond Films and Coatings*, Noyes (1993).
- (5) Liu, H. and Dandy, D. S., *Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages*, Noyes (1995).
- (6) Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M. and Wentorf, R. H., Man-made diamonds, *Nature*, 176:51-55 (1955).
- (7) Liander, H., *ASEA Journal*, 28:97-98 (1955).
- (8) Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M. and Setaka, N., Vapor deposition of diamond particles from methane, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21: L183 (1982).
- (9) Hirose, Y. and Kondo, N., *Extended Abstracts, 1st. Int. Conf. on the New Diamond Science and Technology*, 38 (1988).
- (10) Murayama, M. and Uchida, K., Synthesis of uniform diamond films by flat flame combustion of acetylene/hydrogen/oxygen mixture, *Combust. Flame*, 91:239-245 (1992).
- (11) Morrison, P. W., Somashekhar, A. and Glass, J. T., Growth of diamond films using an enclosed combustion flame, *J. Appl. Phys.*, 78:4144-4156 (1995).
- (12) Hirose, Y., Amanuma, S. and Komaki, K., The synthesis of high-quality diamond in combustion flames, *J. Appl. Phys.*, 68:6401-6405 (1990).

第3章 実験装置，方法および計算方法

3-1 実験装置

図 3-1 に実験装置の概略図を示す．実験装置はアセチレン，酸素，水素および窒素の各ボンベ，質量流量制御装置，燃料混合室，燃焼器（平面火炎バーナまたは溶接用トーチ），基板および基板ホルダなどから構成されており，大気開放下に設置されている．

アセチレンは市販の溶解アセチレンを使用するが，アセトン溶媒のボンベは，供給されるアセチレンに比較的多くのアセトンが含有されるため，少なからず析出するダイヤモンドの結晶構造等に影響を及ぼす．さらには，二次圧力が不安定になることが多く，ガス流量の制御に不都合が生じるため，本研究においてはジメチルホルムアミド（DMF）溶媒のアセチレンを用いる．しかしながら，アセチレンガス中には少なからず溶媒が含まれるため，アセチレン供給系には活性炭フィルタを設置し，溶媒の吸着を行わせている．各ガスはそれぞれ，MFC（Mass Flow Controller：質量流量制御装置）（Brooks E5129，Kofloc 3610）にて所定の流量に設定し，燃焼器へと供給する．また，後述する平面火炎バーナを使用する際には，水素供給系を分岐し，外周ノズルへと導くが，供給圧安定化のためにアキュムレータを設置し，さらに4方向全て流量を調節するために，ニードルバルブと質量流量計を設置している．主ノズルへ供給するアセチレン，水素，酸素の原料ガスは，安全のため可燃ガスと酸素は燃焼器直前で混合するが，アセチレンと水素の混合は，酸素との混合部直前の燃料混合室にて混合する．なお，燃料混合室は 800 ml のステンレス容器にステンレスウールをつめたものである．また，ボンベ出口と燃料混合室出口には，逆火防止装置を設けている．燃焼器には，次節で述べる平面火炎バーナあるいは溶接用トーチを用いる．溶接用トーチを使用する際には，口径 2 mm の火口を専用の水冷ホルダに接続し，使用する．

基板には直径 15 mm のモリブデン丸棒（ニラコ 純度 99.95%）を使用し，水冷

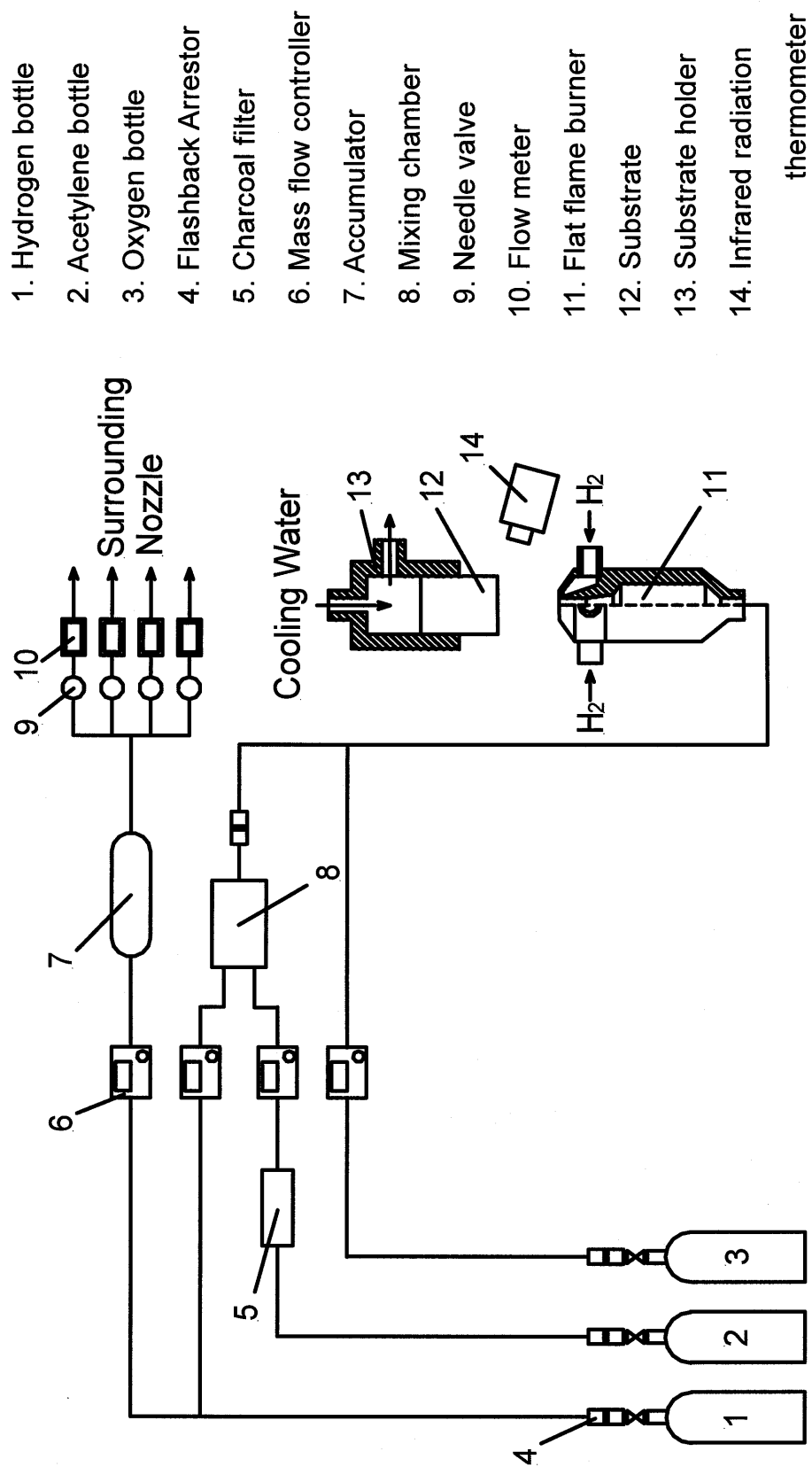


图 3-1 实验装置外略图

基板ホルダに O リングおよび芋ねじで固定している．基板の上端面は冷却水（水道水）で常に冷却される構造になっており，基板の長さおよび冷却水量を調節することにより，基板表面温度の調節ならびに制御が可能である．また，基板の温度測定には赤外線放射温度計（CHINO IR-AP2CPR）を使用する．なお，基板と燃烧器の配置については，燃烧器からのガス流が基板表面に垂直に衝突し，よどみ流れが形成されるようにする．

3-1-1 平面火炎バーナ

図 3-2 に本研究で主として用いる平面火炎バーナ^{(1),(2)}の概略図を示す．平面火炎バーナは銅製で，主に直径 2.0 mm の主ノズルとこれと同心円になる直径 3.5 mm の外周ノズル（つまり，幅 0.75 mm のドーナツ状ノズル）から構成されている．バーナ下方より直径 4 mm の導入管より供給されたアセチレン/水素/酸素予混合気は，直径 10 mm のチャンバ内部に設置された整流器（150 mesh のステンレス網）によって

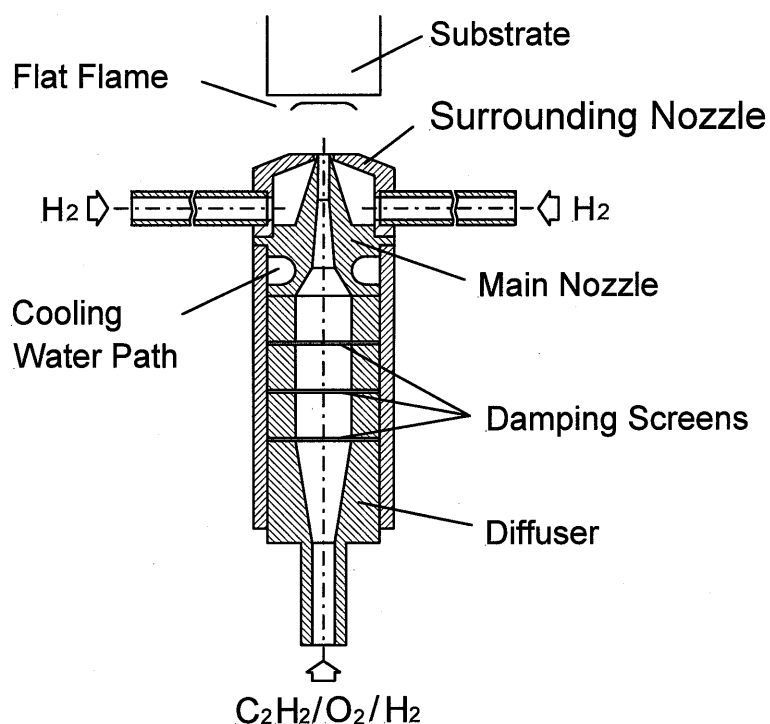


図 3-2 平面火炎バーナ概略図

整流された後、メインノズルより噴出する。主流のアセチレン/水素/酸素予混合火炎は、外周ノズルから供給される水素流によりバーナリムから浮き上がり、基板を火炎内部に挿入することで、火炎の白心部分が基板表面に平行な平面火炎として形成される。さらに、外周ノズルから供給される水素は、雰囲気空気と拡散火炎を形成するため、主流側への空気の拡散を防止し、得られるダイヤモンド薄膜の膜質向上の役割も果たす。なお、バーナ本体には、過熱による逆火を防止するための水冷機構が設けてある。

3-1-2 基板

低圧法によりダイヤモンド薄膜を合成させる場合、基板には通常シリコンやモリブデン、タングステンなどを用いることが多い。この他にも、ニッケル、銅などが用いられることもあり、さらには、超硬合金や六方晶窒化ホウ素（cBN）が用いられることもある。これらの基板材料の選択は、合成されるダイヤモンド薄膜の使用目的や合成方法によって適切に行われるべきものである。

燃焼炎法では、基板は冷却されているものの、合成開始時や終了時には一時的に 3000 K 以上の高温の火炎にさらされることもあり、基板材料には融点が高いことが求められる。また、低圧法によるダイヤモンド薄膜合成においては基板表面温度を 1000 K 前後に保つ必要があり、多くの場合、基板の冷却または加熱が要求される。したがって、使用する基板材料には熱伝導率が高いことも求められる。これらの要件を満たす材料としては、モリブデンおよびタングステンが挙げられる。表 3-1⁽³⁾ にモリブデン、タングステンおよび比較のために熱伝導率の高い銅の物性値を示す。本研究では、基板温度を変化させることによる影響に関しても実験を行うのであるが、基板温度の調節は、実験に用いる基板の長さを変化させることによって行っている。低温から高温まで様々な基板温度で実験を行うには、様々な長さの基板を準備することが不可欠である。タングステンは難削材料であることなどを考慮し、本研究ではモリブデンを基板材料として選択することとした。

表 3-1 基板材料の熱物性値

		Mo	W	Cu
融点 [K]		2894	3660	1357
熱伝導率 [W/(m·K)]	300 K	138	178	398
	1200 K	105	115	96

3-1-3 基板温度の測定

基板温度の測定には赤外線放射温度計（CHINO IR-AP2CPR，測定径 2 mm）を放射率 0.7 として使用する．この放射温度計は， H_2O や CO_2 などの燃焼ガスの放射・吸収帯の窓の波長である $2.2\ \mu\text{m}$ の赤外線を検出する PbS 素子を使用しており，燃焼ガスの影響を最小限に，火炎に取り囲まれた測定対象の表面温度測定が可能である．

ところで，物体の放射率は，その材質や表面状態によって変化することが知られている．本研究の場合，放射温度計は，実験開始直後はモリブデン基板からの放射エネルギーを検出しているものの，ダイヤモンドの析出に伴い，測定対象はモリブデン基板表面ではなく，析出したダイヤモンド表面へと変化することになり，放射率も変化するとの危惧が存在する．これに対して検討を加えるべく，熱電対による測定温度との比較実験を行った．図 3-3 は比較実験の概略図である．燃焼炎法によりモリブデン基板表面にダイヤモンド薄膜を析出させた後，その一部を剥離させ，基板表面を露出させる．基板には，後方より基板表面まで約 1mm の位置まで穴を開け，クロメル-アルメル（CA）熱電対を挿入する．基板は穿孔した耐熱性レンガに挿入し，電気炉内にて 900 K を目処に加熱する．熱電対による測定温度から定常状態になったことを確認した後，30 分間にわたり基板表面の露出部とダイヤモンド析出部を赤外線放射温度計（放射率 0.7）で測定した．結果を表 3-2 に示す．熱電対による測定温度と比較すると，基板表面の露出部分では最大で 3 K 低く，ダイヤモンド析出部分では最大で 5 K 高い値を表示している．しかしながら，その差は僅か

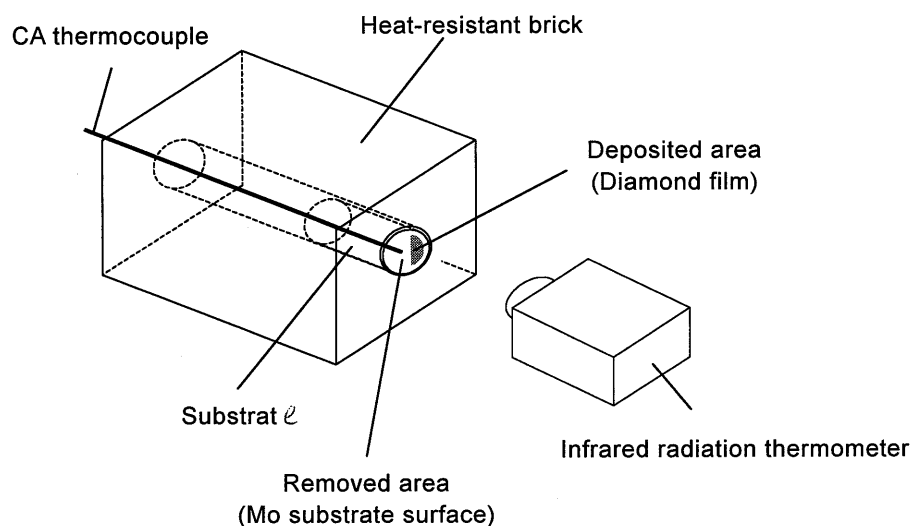


図 3-3 熱電対と放射温度計による測定温度比較実験の概略図

であり，いずれの場合も熱電対による測定値とほぼ一致していることから，本研究ではダイヤモンドの析出にともなう放射率変化は無視できるものとし，実験時間内全てにおいて，放射温度計の放射率設定は 0.7 で固定することとした。

表 3-2 熱電対および放射温度計の指示温度の比較

経過時間 [min]	熱電対 指示温度 [K]	放射温度計指示温度 ($\varepsilon = 0.7$)	
		露出部分 [K]	析出部分 [K]
0	899	897	903
5	899	897	902
10	899	897	903
15	899	896	903
20	898	896	902
25	898	897	902
30	898	896	903

3-2 実験方法

実験は以下の手順で行う．ダイヤモンド析出表面を傷つけ処理した基板をホルダに設置し，所定の速度勾配が得られるようバーナ - 基板間距離を設定する．所定の当量比の火炎を形成した後に，バーナ中心軸上に基板を挿入し，実験を開始する．実験時間は，ダイヤモンド薄膜の成長過程を調べる実験以外は，基本的に 120 分である．実験終了後は基板を取り出し，光学顕微鏡，SEM（Scanning Electron Microscope：走査型電子顕微鏡），レーザ顕微鏡を用い，結晶状態の観察や成長速度の測定を行う．

3-2-1 基板の傷つけ処理

低圧法によるダイヤモンド薄膜の合成においては，基板表面はダイヤモンドの核生成密度の増大を目的とし，傷つけ処理が施されるのが一般的である．また，平坦な（鏡面仕上げをした）基板では，実験中に合成されたダイヤモンド薄膜が基板表面から剥離することが予備実験で観察された．そこで，基板と析出物との付着力の向上も念頭におき，傷つけ処理を行うこととした．

傷つけは，以下の 2 種類の方法によって行う．

- I. 析出面を鏡面仕上げにした基板をボール盤のチャックに装着し，回転させながら，紙やすり表面に押し付ける
- II. 基板表面を鏡面仕上げにした後，耐水性紙やすり上にダイヤモンドまたはアルミナ粉末を撒き，少量の水を加え，手動によって基板表面をこすり付ける

方法 I では，基板表面に同心円状の傷を付けることが可能である．この方法は，第 4 章に記述するダイヤモンド薄膜の成長過程を調べる実験と，基板表面粗さの影響を調べる実験の際に採用している．一方，方法 II は，その他の実験全てにおいて採用している．図 3-4 は方法 II で傷つけ処理した基板表面の様子を示すが，SEM

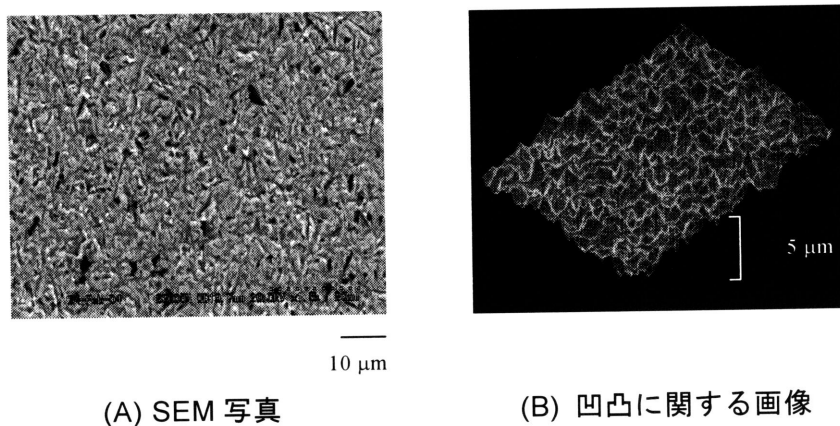


図 3-4 方法 II による傷つけ処理後の基板表面
(耐水性紙やすり #800 + アルミナ粉末粒径 15 μm)

写真ならびに凹凸に関する画像からも均一な傷つけ処理が施されていることが分かる。なお、傷つけ処理後の基板表面は、粗さ測定器またはレーザ顕微鏡を用いて表面粗さを測定している。

3-2-2 速度勾配の設定

よどみ流れにおける流れ場は速度勾配という単一のパラメタで定義できる。図 3-5 に示す 3 次元軸対称流の場合⁽⁴⁾，速度勾配 a は

$$a = W/2z \quad \dots (3.1)$$

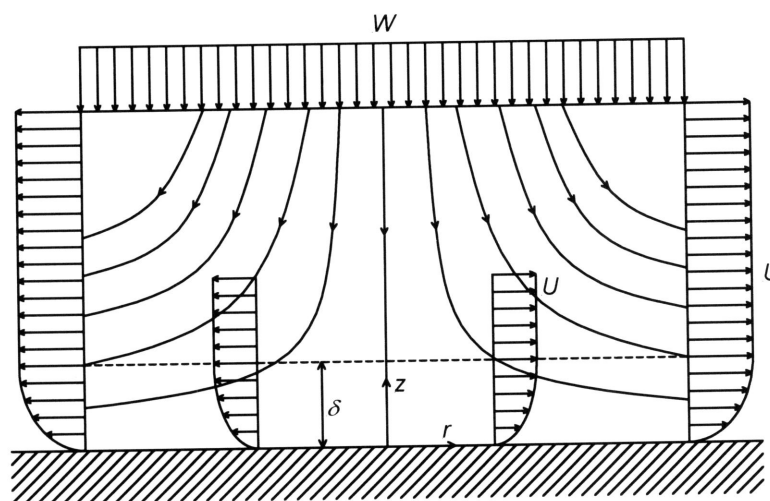


図 3-5 平面前方よどみ流れ（三次元軸対称流）

と表される。ただし、 W はよどみ点から高さ z の位置での軸方向速度である。また、速度勾配 a と速度境界層厚さ δ の間には

$$\delta \propto (1/a)^{1/2} \quad \dots (3.2)$$

の関係があり、速度勾配がダイヤモンド薄膜の合成にどのような影響を及ぼすかを調べることにより、速度境界層厚さの影響を見積もることが可能となる。

本研究において速度勾配 a は、 W を主ノズルからの原料ガスの噴出し速度、 z をバーナ - 基板間距離として計算する。速度勾配を変化させる場合は、 W または z を変化させることにより、所定の値に設定する。なお、基板ホルダは副尺付きのスケールを持つ可動台に取り付けられており、基板表面とバーナが接触する高さを基準とし、バーナ - 基板間距離 z を計測する。

3-2-3 当量比の設定

燃焼工学における当量比 ϕ の定義⁽⁵⁾は、燃空比および理論燃空比を $(F/A)[\text{kg}_{\text{fuel}}/\text{kg}_{\text{air}}]$ 、 $(F/A)_{\text{th}}[\text{kg}_{\text{fuel}}/\text{kg}_{\text{air}}]$ とすると、

$$\phi = \frac{(F/A)}{(F/A)_{\text{th}}} \quad \dots (3.3)$$

と表され、理論混合気に対する燃料の過剰度を表す指標となる。また、気体燃料の燃焼の場合、所要酸素量および理論酸素量を $v_{\text{O}}[\text{m}^3_{\text{O}_2}/\text{m}^3_{\text{fuel}}]$ 、 $v_{\text{Oth}}[\text{m}^3_{\text{O}_2}/\text{m}^3_{\text{fuel}}]$ とすると、

$$\phi = \frac{v_{\text{Oth}}}{v_{\text{O}}} \quad \dots (3.4)$$

と表される。

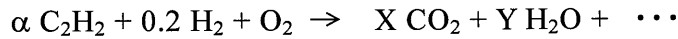
アセチレン/酸素火炎の場合、理論酸素量 v_{Oth} は $2.5[\text{m}^3_{\text{O}_2}/\text{m}^3_{\text{fuel}}]$ となるため、当量比はアセチレンと酸素の体積流量比を $Q_{\text{C}_2\text{H}_2}/Q_{\text{O}_2}$ とすれば、

$$\phi = 2.5 \times \frac{Q_{\text{C}_2\text{H}_2}}{Q_{\text{O}_2}} \quad \dots (3.5)$$

となる。

ダイヤモンド薄膜の燃焼合成に用いるアセチレン/酸素火炎は、アセチレンフェザーと呼ばれる還元性雰囲気の内炎が存在しなければならないため、混合気の当量比は一般に 2.5 以上の過濃混合気を用いるが、合成範囲は当量比が 2.5 ~ 2.8 程度⁽⁶⁾と非常に狭い。

本研究では主に平面火炎バーナを用いて実験を行うが、アセチレン/酸素火炎は燃焼速度が非常に速いため、アセチレン単独の燃料では平面火炎が形成できない。このため、アセチレン/酸素火炎に酸素流量の 20%の水素を加え、全体としての当量比を上昇させることにより、燃焼速度を低下させ、安定な平面火炎を得ている。この場合、変化させるアセチレン/酸素の流量比 $Q_{C_2H_2}/Q_{O_2}$ を α とすると、



の反応式で燃焼が起こることになるが、理論酸素量 v_{Oth} は $[m^3_{O_2}/m^3_{fuel}]$ は、燃料単位体積当たりの H_2 および C_2H_2 の体積をそれぞれ h_2 , c_2h_2 $[m^3/m^3_{fuel}]$ とすると、

$$v_{Oth} = 0.5 h_2 + 2.5 c_2h_2 \quad \dots (3.6)$$

となる。また、流量比で表示すると、

$$v_{Oth} = 0.5 \times \frac{Q_{H_2}}{Q_{C_2H_2} + Q_{H_2}} + 2.5 \times \frac{Q_{C_2H_2}}{Q_{C_2H_2} + Q_{H_2}} \quad \dots (3.7)$$

となる。一方、所要酸素量 v_O は

$$v_O = \frac{Q_{O_2}}{Q_{C_2H_2} + Q_{H_2}} \quad \dots (3.8)$$

であり、アセチレン/水素/酸素の当量比 ϕ^* は式 (3.4) より、

$$\phi^* = 0.5 \times \frac{Q_{H_2}}{Q_{O_2}} + 2.5 \times \frac{Q_{C_2H_2}}{Q_{O_2}} \quad \dots (3.9)$$

となる。前述したように、水素流量は酸素流量の 20 % とするため、右辺第1項は 0.1 となり、第2項は式 (3.5) よりアセチレン/酸素の当量比 ϕ と等しい。したがって、

$$\phi^* = \phi + 0.1 \quad \dots (3.10)$$

の関係が成り立つ。

このように、水素/酸素の流量比 Q_{H_2}/Q_{O_2} を 0.2 に固定している本研究においては、アセチレン/水素/酸素の当量比 ϕ^* を算出することは容易である。しかしながら、溶接用トーチを用いた場合は水素を添加しないこと、ダイヤモンド薄膜の燃焼合成においてはアセチレン/酸素の混合比が重要なパラメタであるということなどを考慮し、平面火炎バーナによる実験においても、当量比の算出には水素添加を考慮せず、アセチレン/酸素の当量比 ϕ を用いることとする。(この点に関しては、第 5 章で詳細に述べる。)

3-3 結晶状態の観察と成長速度の測定

実験終了後は結晶状態の観察と成長速度の測定を行う。結晶状態の観察には、光学顕微鏡、SEM ならびにレーザ顕微鏡を用いる。

本研究では、合成されたダイヤモンド薄膜を構成する個々の結晶粒子の大きさを、平均粒径として数値化しているが、これは、撮影した SEM 写真中の結晶粒子に外接円を描き、その直径を粒子径（外接円相当直径⁽⁷⁾）とし、5 個の平均をとる。

モリブデン基板上に析出したダイヤモンド薄膜は、モリブデンとダイヤモンドの熱膨張率に差があるため、その一部を容易に基板表面から剥離させることが可能である。成長速度は単位時間当たりの膜厚の増加と定義しており、その測定においては、析出物中心の一部を剥離させた基板を光学顕微鏡に設置し、析出物表面と基板表面のそれぞれに焦点を合わせ、顕微鏡ステージの移動量を読み取ることで膜厚を測定し、1 時間当たりの成長速度に換算するという方法を用いている。

3-4 数値計算

化学種濃度や境界層厚さの算出には、CHEMKIN⁽⁸⁾ならびにそのアプリケーションソフトウェアである SPIN⁽⁹⁾を用いる。

3-4-1 CHEMKIN および SPIN の概要

CHEMKIN は、素反応ベースで気相の化学反応を解析するソフトウェアで、米国 Sandia 国立研究所で開発された。また、CVD における反応のように、気相のみならず、固相 - 気相での反応が存在する場合には、SURFACE CHEMKIN⁽¹⁰⁾を用いることにより、固相表面における反応を記述することも可能である。さらに、SPIN は CVD の反応解析に特化したアプリケーションソフトウェアで、一次元のよどみ流れまたは回転円板に衝突する流れについて解析することが可能である。図 6-1⁽⁹⁾は CHEKIN,

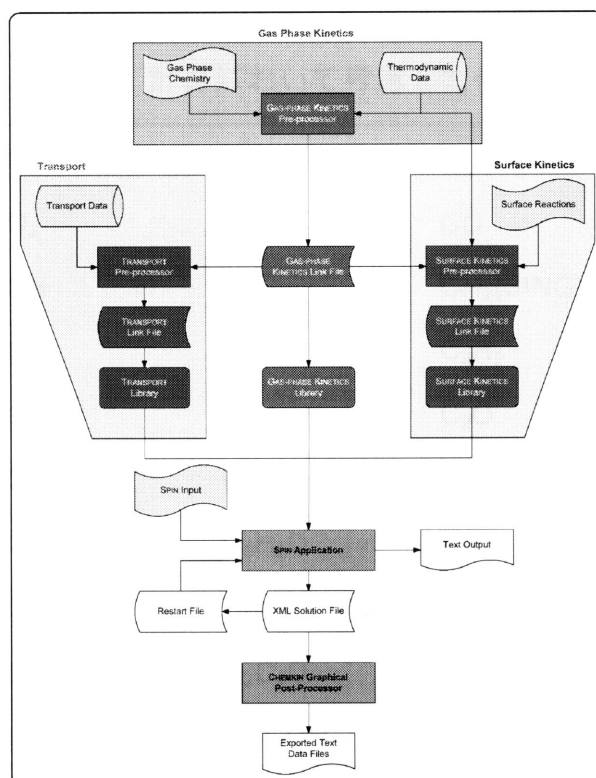


図 3-6 CHEMKIN, SURFACE CHEMKIN および SPIN の関係

SURFACE CHEMKIN および SPIN の関係を模式化したものであるが、使用者は、気相および固体表面における素反応と速度定数ならびに CVD 反応容器内の条件（原料ガスの濃度，温度ならびに流入速度，基板温度など）を記述することにより，反応場の温度，濃度，速度分布を算出することができる．

3-4-2 計算条件

計算においては，気相反応に Meeks らのアセチレン/水素/酸素火炎の反応機構（49 の化学種，221 の素反応）⁽¹¹⁾ を用いた．ダイヤモンドの先駆物質については，現在でも議論の分かれるところであり，CH₃ や C₂H₂ が有力な候補として挙げられているものの，不明な点が多いため，表面反応は考慮せずに計算を行うこととした．また，SPIN に与える条件は，実験における条件と同じである．表 3-3 に考慮する化学種を，表 3-4 に気相における素反応と速度定数を示す．

表 3-3 計算において考慮した化学種

H	H ₂	HO ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂
O	O ₂	OH	CO	CO ₂
C	CH	CH ₂	CH ₂ (SING)	CH ₃
CH ₄	C ₂	C ₂ H	C ₂ H ₂	C ₂ H ₃
C ₂ H ₄	C ₂ H ₅	C ₂ H ₆	C ₂ O	C ₃ H ₂
C ₃ H ₄	C ₃ H ₄ P	C ₄ H ₂	C ₅ H ₂	C ₅ H ₃
C ₆ H ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₆	CH ₂ CHCCH
CH ₂ CHCCH ₂	CH ₂ CHCHCH	CH ₂ CHCHCH ₂	CH ₂ CO	CH ₂ O
CH ₂ OH	CH ₃ O	H ₂ C ₄ O	H ₂ CCCCH	H ₂ CCCH
HCCHCCH	HCCO	HCCOH	HCO	

CH₂：三重項メチレン CH₂(SING)：一重項メチレン

C₃H₄：アレシ C₃H₄P：プロピシ

表 3-4 気相における素反応と速度定数 k_f ($k_f = AT^\beta \exp(-E/RT)$)

	反応	A	β	E
1	$H_2+O_2 \rightleftharpoons 2OH$	1.70E+13	0.000	47780
2	$OH+H_2 \rightleftharpoons H_2O+H$	1.17E+09	1.300	3626
3	$O+OH \rightleftharpoons O_2+H$	4.00E+14	-0.500	0
4	$O+H_2 \rightleftharpoons OH+H$	5.06E+04	2.670	6290
5	$H+O_2+M \rightleftharpoons HO_2+M$	3.61E+17	-0.720	0
	Enhanced third-body efficiencies: H ₂ O=18.6, CO ₂ =4.2, H ₂ =2.86, CO=2.11			
6	$OH+HO_2 \rightleftharpoons H_2O+O_2$	7.50E+12	0.000	0
7	$H+HO_2 \rightleftharpoons 2OH$	1.40E+14	0.000	1073
8	$O+HO_2 \rightleftharpoons O_2+OH$	1.40E+13	0.000	1073
9	$2OH \rightleftharpoons O+H_2O$	6.00E+08	1.300	0
10	$H+H+M \rightleftharpoons H_2+M$	1.00E+18	-1.000	0
	Enhanced third-body efficiencies: H ₂ O=0.0, H ₂ =0.0, CO ₂ =0.0			
11	$H+H+H_2 \rightleftharpoons H_2+H_2$	9.20E+16	-0.600	0
12	$H+H+H_2O \rightleftharpoons H_2+H_2O$	6.00E+19	-1.250	0
13	$H+H+CO_2 \rightleftharpoons H_2+CO_2$	5.49E+20	-2.000	0
14	$H+OH+M \rightleftharpoons H_2O+M$	1.60E+22	-2.000	0
	Enhanced third-body efficiencies: H ₂ O=5.0			
15	$H+O+M \rightleftharpoons OH+M$	6.20E+16	-0.600	0
	Enhanced third-body efficiencies: H ₂ O=5.0			
16	$O+O+M \rightleftharpoons O_2+M$	1.89E+13	0.000	-1788
17	$H+HO_2 \rightleftharpoons H_2+O_2$	1.25E+13	0.000	0
18	$HO_2+HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2+O_2$	2.00E+12	0.000	0
19	$H_2O_2+M \rightleftharpoons OH+OH+M$	1.30E+17	0.000	45500
20	$H_2O_2+H \rightleftharpoons HO_2+H_2$	1.60E+12	0.000	3800
21	$H_2O_2+OH \rightleftharpoons H_2O+HO_2$	1.00E+13	0.000	1800
22	$CH_3+CH_3+M \rightleftharpoons C_2H_6+M$			
	High-pressure limit:	9.22E+16	-1.174	637
	Low-pressure limit:	1.13E+36	-5.246	1704
	Enhanced third-body efficiencies: H ₂ =2.0, CO=2.0, CO ₂ =3.0 H ₂ O=5.0			
23	$CH_3+H+M \rightleftharpoons CH_4+M$			
	High-pressure limit:	6.00E+16	-1.000	0
	Low-pressure limit:	8.00E+26	-3.000	0
	Enhanced third-body efficiencies: H ₂ =2.0, CO=2.0, CO ₂ =3.0, H ₂ O=5.0			
24	$CH_4+O_2 \rightleftharpoons CH_3+HO_2$	7.90E+13	0.000	56000
25	$CH_4+H \rightleftharpoons CH_3+H_2$	2.20E+04	3.000	8750
26	$CH_4+OH \rightleftharpoons CH_3+H_2O$	1.60E+06	2.100	2460
27	$CH_4+O \rightleftharpoons CH_3+OH$	1.02E+09	1.500	8604

表 3-4 気相における素反応と速度定数 k_f ($k_f = AT^\beta \exp(-E/RT)$)

	反応	A	β	E
28	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.80E+11	0.000	18700
29	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	2.00E+13	0.000	18700
30	$\text{CH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	8.00E+13	0.000	0
31	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	2.05E+18	-1.570	29229
32	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.00E+14	0.000	0
33	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.00E+14	0.000	0
34	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7.50E+06	2.000	5000
35	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}_2$	9.00E+13	0.000	15100
36	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	1.00E+14	0.000	25000
37	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	1.00E+14	0.000	25000
38	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	2.00E+13	0.000	0
39	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	2.00E+13	0.000	0
40	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0.000	0
41	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0.000	0
42	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.00E+13	0.000	0
43	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.00E+13	0.000	0
44	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	6.30E+10	0.000	2600
45	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.48E+13	0.000	1500
46	$\text{CH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2$	1.00E+18	-1.560	0
47	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	1.13E+07	2.000	3000
48	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	2.50E+13	0.000	0
49	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{O}$	3.30E+13	0.000	0
50	$\text{CH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}$	5.70E+13	0.000	0
51	$\text{CH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}$	3.00E+13	0.000	0
52	$\text{CH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	4.00E+07	2.000	3000
53	$\text{CH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CO}$	3.40E+12	0.000	690
54	$\text{CH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2$	1.50E+14	0.000	0
55	$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	1.17E+15	-0.750	0
56	$\text{CH} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	9.46E+13	0.000	-515
57	$\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$	1.00E+14	0.000	0
58	$\text{CH} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	4.00E+13	0.000	0
59	$\text{CH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	3.00E+13	0.000	0
60	$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	6.00E+13	0.000	0
61	$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$	2.00E+13	0.000	0
62	$\text{C} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}$	5.00E+13	0.000	0
63	$\text{C} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	5.00E+13	0.000	0
64	$\text{C} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	5.00E+13	0.000	0
65	$\text{CH}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	1.10E+11	0.000	1000
66	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	5.00E+13	0.000	0
67	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	3.00E+13	0.000	0
68	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$	1.60E+12	0.000	1000
69	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	5.00E+13	0.000	9000
70	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	6.90E+11	0.000	500
71	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.90E+10	0.000	-1000

表 3-4 気相における素反応と速度定数 k_f ($k_f = AT^\beta \exp(-E/RT)$)

	反応	A	β	E
72	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$	8.60E+10	0.000	-500
73	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{OH}$	4.30E+10	0.000	-500
74	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3.43E+09	1.180	-447
75	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2$	2.19E+08	1.770	3000
76	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	3.31E+16	0.000	81000
77	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{OH}$	1.80E+13	0.000	3080
78	$\text{HCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	1.00E+14	0.000	0
79	$\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	2.50E+14	0.000	16802
	Enhanced third-body efficiencies: CO=1.87, H ₂ =1.87, CH ₄ =2.81, CO ₂ =3.0,			
80	$\text{HCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	1.19E+13	0.250	0
81	$\text{HCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{OH}$	3.00E+13	0.000	0
82	$\text{HCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	3.00E+13	0.000	0
83	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CO}$	3.30E+13	-0.400	0
84	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{M}$	6.17E+14	0.000	3000
85	$\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	1.51E+07	1.300	-758
86	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}$	2.53E+12	0.000	47688
87	$\text{HO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}$	5.80E+13	0.000	22934
88	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	5.50E-01	4.000	8300
89	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	5.40E+02	3.500	5210
90	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	3.00E+07	2.000	5115
91	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	8.70E+09	1.050	1810
92	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	1.10E+14	0.000	8500
93	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO}$	1.60E+09	1.200	746
94	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2.02E+13	0.000	5955
95	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	4.00E+13	0.000	0
96	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{M}$			
	High-pressure limit:	2.21E+13	0.000	2066
	Low-pressure limit:	6.36E+27	-2.760	-54
	Enhanced third-body efficiencies: H ₂ =2.0, CO=2.0, CO ₂ =3.0, H ₂ O=5.0			
97	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	1.00E+14	0.000	0
98	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	8.43E+11	0.000	3875
99	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}$	1.02E+07	2.000	1900
100	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}$	1.02E+07	2.000	1900
101	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	4.09E+05	2.390	864
102	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{M}$			
	High-pressure limit:	5.54E+12	0.000	2410
	Low-pressure limit:	2.67E+27	-3.500	2410
	Enhanced third-body efficiencies: H ₂ =2.0, CO=2.0, CO ₂ =3.0, H ₂ O=5.0			
103	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	4.00E+13	0.000	0
104	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	3.00E+13	0.000	0
105	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	4.00E+12	0.000	-250

表 3-4 気相における素反応と速度定数 k_f ($k_f = AT^\beta \exp(-E/RT)$)

	反応	A	β	E
106	$C_2H_3+OH \rightleftharpoons C_2H_2+H_2O$	2.00E+13	0.000	0
107	$C_2H_3+CH_2 \rightleftharpoons C_3H_4+H$	3.00E+13	0.000	0
108	$C_2H_3+C_2H \rightleftharpoons C_2H_2+C_2H_2$	3.00E+13	0.000	0
109	$C_2H_3+C_2H_3 \rightleftharpoons CH_2CHCCH_2+H$	4.00E+13	0.000	0
110	$C_2H_3+CH \rightleftharpoons CH_2+C_2H_2$	5.00E+13	0.000	0
111	$OH+C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H+H_2O$	3.37E+07	2.000	14000
112	$OH+C_2H_2 \rightleftharpoons HCCOH+H$	5.04E+05	2.300	13500
113	$OH+C_2H_2 \rightleftharpoons CH_2CO+H$	2.18E-04	4.500	-1000
114	$OH+C_2H_2 \rightleftharpoons CH_3+CO$	4.83E-04	4.000	-2000
115	$HCCOH+H \rightleftharpoons CH_2CO+H$	1.00E+13	0.000	0
116	$C_2H_2+O \rightleftharpoons C_2H+OH$	3.16E+15	-0.600	15000
117	$CH_2CO+O \rightleftharpoons CO_2+CH_2$	1.75E+12	0.000	1350
118	$CH_2CO+H \rightleftharpoons CH_3+CO$	1.13E+13	0.000	3428
119	$CH_2CO+H \rightleftharpoons HCCO+H_2$	5.00E+13	0.000	8000
120	$CH_2CO+O \rightleftharpoons HCCO+OH$	1.00E+13	0.000	8000
121	$CH_2CO+OH \rightleftharpoons HCCO+H_2O$	7.50E+12	0.000	2000
122	$CH_2CO+M \rightleftharpoons CH_2+CO+M$			
	High-pressure limit:	3.00E+14	0.000	70980
	Low-pressure limit	3.60E+15	0.000	59270
123	$C_2H+O_2 \rightleftharpoons CO+CO+H$	3.52E+13	0.000	0
124	$C_2H+C_2H_2 \rightleftharpoons C_4H_2+H$	3.00E+13	0.000	0
125	$HCCO+C_2H_2 \rightleftharpoons H_2CCCH+CO$	1.00E+11	0.000	3000
126	$H+HCCO \rightleftharpoons CH_2(SING)+CO$	1.00E+14	0.000	0
127	$O+HCCO \rightleftharpoons H+CO+CO$	1.00E+14	0.000	0
128	$HCCO+O_2 \rightleftharpoons CO_2+CO+H$	1.40E+09	1.000	0
129	$CH+HCCO \rightleftharpoons C_2H_2+CO$	5.00E+13	0.000	0
130	$HCCO+HCCO \rightleftharpoons C_2H_2+CO+CO$	1.00E+13	0.000	0
131	$HCCO+OH \rightleftharpoons C_2O+H_2O$	3.00E+13	0.000	0
132	$C_2O+H \rightleftharpoons CH+CO$	1.00E+13	0.000	0
133	$C_2O+O \rightleftharpoons CO+CO$	5.00E+13	0.000	0
134	$C_2O+OH \rightleftharpoons CO+CO+H$	2.00E+13	0.000	0
135	$C_2O+O_2 \rightleftharpoons CO+CO+O$	2.00E+13	0.000	0
136	$CH_2(SING)+M \rightleftharpoons CH_2+M$	1.00E+13	0.000	0
	Enhanced third-body efficiencies:			
	H=0.0, H ₂ O=0.0, C ₂ H ₂ =0.0			
137	$CH_2(SING)+CH_4 \rightleftharpoons CH_3+CH_3$	4.00E+13	0.000	0
138	$CH_2(SING)+C_2H_6 \rightleftharpoons CH_3+C_2H_5$	1.20E+14	0.000	0
139	$CH_2(SING)+O_2 \rightleftharpoons CO+OH+H$	7.00E+13	0.000	0
140	$CH_2(SING)+H_2 \rightleftharpoons CH_3+H$	7.00E+13	0.000	0
141	$CH_2(SING)+H_2O \rightleftharpoons CH_3+OH$	1.00E+14	0.000	0
142	$CH_2(SING)+H_2O \rightleftharpoons CH_2+H_2O$	3.00E+13	0.000	0
143	$CH_2(SING)+C_2H_2 \rightleftharpoons H_2CCCH+H$	1.80E+14	0.000	0
144	$CH_2(SING)+C_2H_2 \rightleftharpoons CH_2+C_2H_2$	4.00E+13	0.000	0
145	$CH_2(SING)+H \rightleftharpoons CH_2+H$	2.00E+14	0.000	0

表 3-4 気相における素反応と速度定数 k_f ($k_f = AT^\beta \exp(-E/RT)$)

	反応	A	β	E
146	$\text{CH}_2(\text{SING}) + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	3.00E+13	0.000	0
147	$\text{CH}_2(\text{SING}) + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	3.00E+13	0.000	0
148	$\text{CH}_2(\text{SING}) + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2$	3.00E+13	0.000	0
149	$\text{CH}_2(\text{SING}) + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	3.00E+12	0.000	0
150	$\text{CH}_2(\text{SING}) + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	2.00E+13	0.000	0
151	$\text{CH}_2(\text{SING}) + \text{CH}_2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	1.60E+14	0.000	0
152	$\text{C}_2\text{H} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{CO}$	5.00E+13	0.000	0
153	$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}$	2.00E+13	0.000	0
154	$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4.00E+07	2.000	8000
155	$\text{C}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	4.00E+05	2.400	1000
156	$\text{C}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CO}$	5.00E+13	0.000	0
157	$\text{C}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O} + \text{H}$	5.00E+13	0.000	0
158	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	4.00E+13	0.000	0
159	$\text{CH}_2 + \text{HCCO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	3.00E+13	0.000	0
160	$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}$	1.20E+13	0.000	6600
161	$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_4\text{O} + \text{H}$	6.66E+12	0.000	-410
162	$\text{C}_3\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{CO} + \text{H}$	5.00E+13	0.000	0
163	$\text{C}_3\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCO}$	5.00E+13	0.000	0
164	$\text{C}_3\text{H}_2 + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}$	3.00E+13	0.000	0
165	$\text{H}_2\text{C}_4\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCCO}$	5.00E+13	0.000	3000
166	$\text{H}_2\text{C}_4\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCCO}$	1.00E+07	2.000	2000
167	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCO}$	3.00E+10	0.000	2868
168	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}$	2.00E+13	0.000	0
169	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	5.00E+13	0.000	3000
170	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+13	0.000	0
171	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H}$	4.00E+13	0.000	0
172	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH} \rightleftharpoons \text{HCCHCCH} + \text{H}$	7.00E+13	0.000	0
173	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}$	7.00E+13	0.000	0
174	$\text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCCHCCH} + \text{H}_2\text{O}$	7.50E+06	2.000	5000
175	$\text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCCHCCH} + \text{H}_2$	2.00E+07	2.000	15000
176	$\text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+07	2.000	2000
177	$\text{H} + \text{HCCHCCH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}$	1.00E+14	0.000	0
178	$\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCCO}$	1.00E+12	0.000	0
179	$\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.00E+13	0.000	0
180	$\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}$	2.00E+13	0.000	0
181	$\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_4\text{O} + \text{H}$	2.00E+13	0.000	0
182	$\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2$	5.00E+13	0.000	0
183	$\text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}$	2.00E+13	0.000	0
184	$\text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CCCCCH} + \text{H}_2$	3.00E+07	2.000	5000
185	$\text{CH}_2\text{CHCHCH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+07	2.000	1000
186	$\text{CH}_2\text{CHCHCH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H}_2$	3.00E+07	2.000	1000
187	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$	3.00E+07	2.000	5000
188	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	7.50E+06	2.000	5000
189	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHCCH} + \text{H}$	2.00E+12	0.000	5000

表 3-4 気相における素反応と速度定数 k_f ($k_f = AT^\beta \exp(-E/RT)$)

	反応	A	β	E
190	$C_2H_2 + CH_2CHCHCH \rightleftharpoons C_6H_6 + H$	2.80E+03	2.900	1400
191	$HCCHCCH + C_2H_2 \rightleftharpoons C_6H_5$	2.80E+03	2.900	1400
192	$C_3H_4 + H \rightleftharpoons H_2CCCH + H_2$	5.00E+07	2.000	5000
193	$C_3H_4 + OH \rightleftharpoons H_2CCCH + H_2O$	2.00E+07	2.000	1000
194	$C_3H_4P + H \rightleftharpoons H_2CCCH + H_2$	5.00E+07	2.000	5000
195	$C_3H_4P + H \rightleftharpoons CH_3 + C_2H_2$	1.00E+14	0.000	4000
196	$C_3H_4P + OH \rightleftharpoons H_2CCCH + H_2O$	2.00E+07	2.000	1000
197	$C_6H_5 + OH \rightleftharpoons C_6H_5O + H$	5.00E+13	0.000	0
198	$C_6H_5 + O_2 \rightleftharpoons C_6H_5O + O$	1.00E+13	0.000	0
199	$CH_2 + C_4H_2 \rightleftharpoons C_5H_3 + H$	1.30E+13	0.000	4326
200	$CH + C_4H_2 \rightleftharpoons C_5H_2 + H$	1.00E+14	0.000	0
201	$CH_2(SING) + C_4H_2 \rightleftharpoons C_5H_3 + H$	3.00E+13	0.000	0
202	$C_4H_2 + O \rightleftharpoons C_3H_2 + CO$	1.20E+12	0.000	0
203	$C_4H_2 + C_2H \rightleftharpoons C_6H_2 + H$	4.00E+13	0.000	0
204	$C_2H_2 + O_2 \rightleftharpoons HCCO + OH$	2.00E+08	1.500	30100
205	$C_2H_2 + M \rightleftharpoons C_2H + H + M$	4.20E+16	0.000	107000
206	$C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2 + M$	1.50E+15	0.000	55800
207	$C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_3 + H + M$	1.40E+16	0.000	82360
208	$C_2H_3 + C_2H_4 \rightleftharpoons CH_2CHCHCH_2 + H$	3.00E+12	0.000	1000
209	$CH_2CHCHCH_2 + H \rightleftharpoons CH_2CHCHCH + H_2$	3.00E+07	2.000	13000
210	$CH_2CHCHCH_2 + H \rightleftharpoons CH_2CHCCH_2 + H_2$	3.00E+07	2.000	6000
211	$CH_2CHCHCH_2 + OH \rightleftharpoons CH_2CHCHCH + H_2O$	2.00E+07	2.000	5000
212	$CH_2CHCHCH_2 + OH \rightleftharpoons CH_2CHCCH_2 + H_2O$	2.00E+07	2.000	2000
213	$CH_2CHCHCH + H \rightleftharpoons CH_2CHCCH_2 + H$	1.00E+14	0.000	0
214	$H_2CCCCH + M \rightleftharpoons C_4H_2 + H + M$			
	High-pressure limit:	1.00E+14	0.000	55000
	Low-pressure limit	2.00E+15	0.000	48000
215	$HCCHCCH + M \rightleftharpoons C_4H_2 + H + M$			
	High-pressure limit:	1.00E+14	0.000	36000
	Low-pressure limit	1.00E+14	0.000	30000
216	$CH_2CHCCH_2 + M \rightleftharpoons CH_2CHCCH + H + M$			
	High-pressure limit:	1.00E+14	0.000	50000
	Low-pressure limit	2.00E+15	0.000	42000
217	$CH_2CHCHCH + M \rightleftharpoons CH_2CHCCH + H + M$			
	High-pressure limit:	1.00E+14	0.000	37000
	Low-pressure limit	1.00E+14	0.000	30000
218	$H + C_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_6$	5.00E+13	0.000	0
219	$H_2CCCCH + H + M \rightleftharpoons C_3H_4 + M$			
	High-pressure limit:	6.00E+16	-1.000	0
	Low-pressure limit	8.00E+26	-3.000	0
	Enhanced third-body efficiencies:			
	H ₂ O=5.0, H ₂ =2.0, CO ₂ =3.0, CO=2.0,			
	O ₂ =2.0, C ₂ H ₂ =2.0			

表 3-4 気相における素反応と速度定数 k_f ($k_f = AT^\beta \exp(-E/RT)$)

	反応	A	β	E
220	H2CCCH+H+M \rightleftharpoons C3H4P+M			
	High-pressure limit:	6.00E+16	-1.000	0
	Low-pressure limit	8.00E+26	-3.000	0
	Enhanced third-body efficiencies: H2O=5.0, H2=2.0, CO2=3.0, CO=2.0,			
221	H2CCCH+H2CCCH \rightleftharpoons C6H5+H	1.00E+13	0.000	0

3-5 CARS⁽¹²⁾⁻⁽¹⁸⁾

CARS とは, Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (Spectroscopy) の略である。これは, レーザを用いた計測法で, 燃焼やプラズマなどの高温場において, 非接触で場の状態を乱すことなく, 温度や化学種濃度を測定することが可能である。名称にあるとおり, 物質と光の非線形相互作用に基づくラマン散乱を利用したラマン分光法のひとつで, レーザ関連技術の発達により, 1970 年代半ばに開発されたものである。

本研究では, CARS を用い, 合成場の温度分布測定を試みており, ここでは, CARS の原理について説明する。

3-5-1 CARS 光の発生過程

図 3-7 は, CARS 光の発生過程を量子論的に表したものである。基底様態 V_0 のエネルギー準位にある分子に, 角周波数 ω_1 の光を衝突させた場合, 光の持つエネルギー $h\nu_1$ (ただし, h はプランク定数, ν_1 は入射光の振動数) を吸収した分子は, 仮想状態 I_0 に励起される。しかし, この準位に分子の实在エネルギー準位が存在しない場合, 大部分は入射光と同じ光を放出して基底状態 V_0 に戻る (レーリー散乱)。一方, 一部分は基底状態に戻らず, 角周波数 ω_2 の光を放出しながら, 第 1 振動準位 V_1 に遷移する。これがストークス散乱と呼ばれるものである。さらに, エネルギー準位 V_1

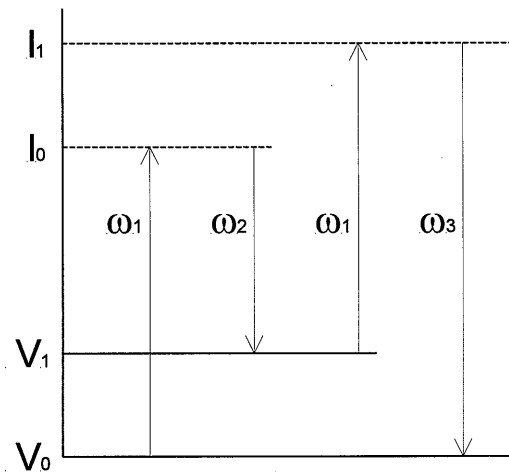


図 3-7 CARS 光の発生過程

にあった分子が、 $h\nu_1$ により仮想準位 I_1 まで励起され、 ω_3 の光を放出しながら元の基底状態に戻る。この現象が、反ストークスラマン散乱（CARS 光）である。しかも、入射光として高出力のパルスレーザを用いた場合には、通常の全方位散乱に加え、レーザと同様のコヒーレントなラマン光束を、線形ラマンよりはるかに大きい強度で生じる。

CARS 光の強度を増大させるためには、角周波数 ω_1 の光を入射させるとともに、第一振動準位 V_1 を持つ分子数を増加させる必要がある。これには、角周波数 ω_2 の光も同時に入射し、誘導ラマン効果を誘起させる方法があり、CARS による測定に採用されている。

3-5-2 位相整合

図 3-8 は、角周波数 ω_1 、 ω_2 のレーザ光を重ね合わせて共線上に配置した場合の位相整合を示したものである。この場合の CARS 光強度 I_3 は、 ω_1 および ω_2 のレーザの強度を I_1 および I_2 とすると、

$$I_3 = \text{const} \times \omega_2^3 \left| \chi^{(3)}(\omega_3) \right|^2 I_1^2 I_2 z^2 \left[\frac{\sin(\Delta k \cdot z/2)}{(\Delta k \cdot z/2)} \right]^2 \quad \dots (3.11)$$

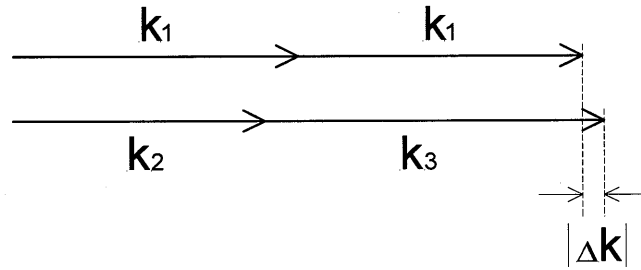


図 3-8 共線上配置の位相整合条件

で与えられる．ここで， z は試料気体中の光路長， k_i はレーザ光の波数であり，媒質の屈折率を n_i ，光速を c とすると，

$$k_i = n_i \omega_i / c \quad \dots (3.12)$$

と表される． Δk は，

$$\Delta k = 2k_1 - k_2 - k_3 \quad \dots (3.13)$$

で定義される． $\chi^{(3)}(\omega_3)$ は，3 次の非線形感受率であり，入射光 ω_1 ， ω_2 の組によって試料気体中に誘起される非線形分極の ω_3 成分を決める量である． Δk は，屈折率の分散により 0 とならないため，CRAS 光強度は光路長 z とともに周期的に増減することになる．しかし，気体においては， Δk はきわめて小さいため，その周期は通常数十 cm 以上となり，式 (3.13) の最後の因子は 1 とみなすことができる．

CARS の測定においては，図 3-8 に示すように，レーザ光 ω_1 ， ω_2 を共線上に配置して入射させるが，CRAS 光強度を高めるために，必ずレンズで集光する．得られる CARS 光の大部分は焦点付近の微小領域で発生したものとなるため，火炎内分の温度や成分濃度の分布を求めることができる．しかし，この場合の空間分解能は，レーザ進行方向長手軸方向（相互作用長）において十分短いとはいえず，レンズの焦点距離 $f = 20$ cm で 3 mm， $f = 50$ cm で 18 mm 程度と見積もりもある．より細かい空間分解能を求める場合には，図 3-9(a) に示すように，レーザ光 ω_1 ， ω_2 を分離し，四角形位相整合を満たす BOXCARS と呼ばれる方法を用いる．この場合の交差

角は，位相整合条件 $\Delta k = 0$ を満たす範囲内で変えることが可能であるため，交差領域の大きさにより空間分解能を任意に調節できる．また，図 3-9(b)に示す folded BOXCARS は，CARS 光 ω_3 の成分を ω_1 ， ω_2 と空間的に分離することができ，実際の測定において，非常に有用な方法である．本研究においても，この位相整合条件を採用する．

3-5-3 温度決定

CARS の利用が最も進んでいるのは，燃焼ガスの温度測定である．測温対象として選ばれる分子には，窒素，水素，酸素などが挙げられるが，特に窒素は，空気による燃焼においては，燃焼ガス中に高い比率で存在することや，燃焼反応にほとんど寄与することなく安定に存在することから，CARS の測温対象として選ばれることが多い．

図3-7には，CARS光の発生過程を非常に単純な形で表したが，実際には，一つの振動エネルギー準位に対して無数の回転エネルギー準位が存在する．この回転エネルギー準位まで考慮したエネルギー準位（振動回転エネルギー準位）を図3-10に示す．分子と光が相互作用するときには，選択則と呼ばれる規則があり，振動の基底状態 ($v=0$) における回転量子数 J'' と励起状態 ($v=1$) における回転量子数 J' との差が0または ± 1 の場合，遷移が可能になる．また，それぞれには名前があり，

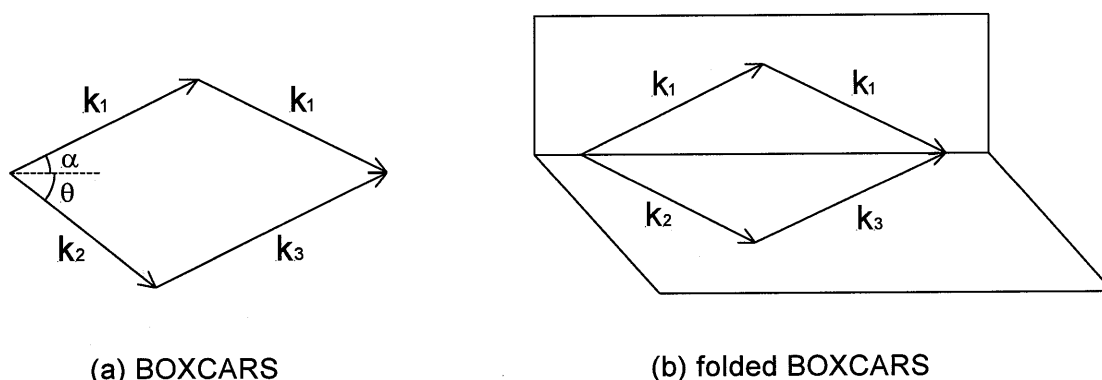


図 3-9 位相整合条件

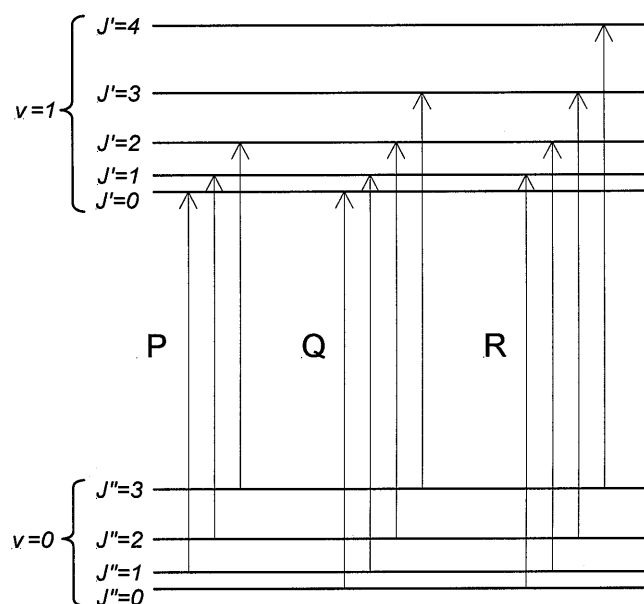


図 3-10 振動回転エネルギー準位

$$J' = J'' - 1 \quad : \text{P 枝}$$

$$J' = J'' \quad : \text{Q 枝}$$

$$J' = J'' + 1 \quad : \text{R 枝}$$

と呼ぶ。

CARSによる測定温度は、Q枝振動回転遷移を対象としたスペクトル群で決定されるが、多数のCARS線が密集しているため、通常は連続した一塊のバンドとして観測される。各準位の分子数密度は温度に依存するため、温度が変化すると、バンド全体のスペクトル波形が変化し、これにより、回転温度を決定することができる。これは、主に基本バンド ($v = 0 \rightarrow 1$) を用いてなされるが、高温（例えば窒素では1500 K以上）になれば、ホットバンド ($v = 1 \rightarrow 2$) も強度が増すため、基本バンドとホットバンドの強度比から振動温度を求めることも可能である。

任意の温度における Q 枝基本バンドの CARS スペクトル波形は、理論的に計算が可能であるため、これと計測されたバンド波形を比較することにより、温度を求めることができる。

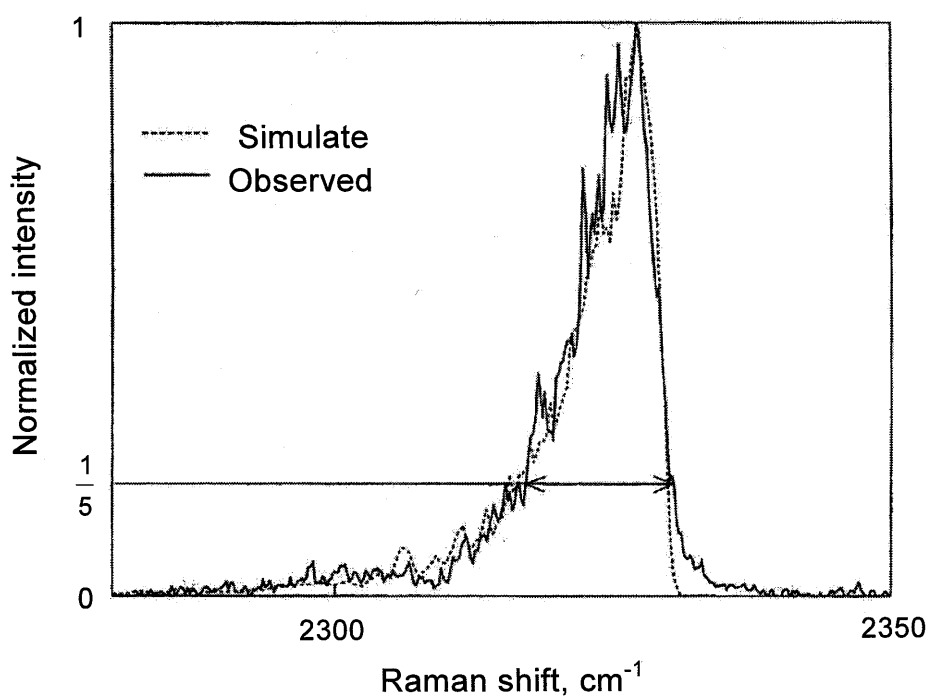


図 3-11 1/5 線幅による温度決定法

実際の温度の決定に際しては、シミュレーションスペクトルと実測スペクトルを完全比較(フルフィッティング)する方法や、バンド幅の温度依存性を利用し、CARS波形の最大強度の 1/5 線幅を比較する方法(図 3-11)などがある。

3-5-4 CARS 装置

図 3-12 は、本研究で使用した CARS 装置の概略図である。装置は主に、光源部、レーザ光を測定空間に導く光学系、発生した CARS 光を処理する検出部から構成されている。光源には、Nd:YAG レーザの第 2 高調波(波長 532 nm)とその一部で励起された色素レーザ光(波長 607 nm)を用いる。なお、色素レーザ光の波長は、測定対象を窒素としたものである。ビーム径約 5 mm の YAG レーザ光(図中実線)および色素レーザ光(図中破線)は、平行に配置された後に測定部に導かれるが、YAG レーザ光はハーフミラー(図中 HMR)にて 2 本の平行光に分割される。3 本のレーザ光は、プリズム P₉ 上にて色素レーザ光を頂点とした一辺約 15 mm の正三

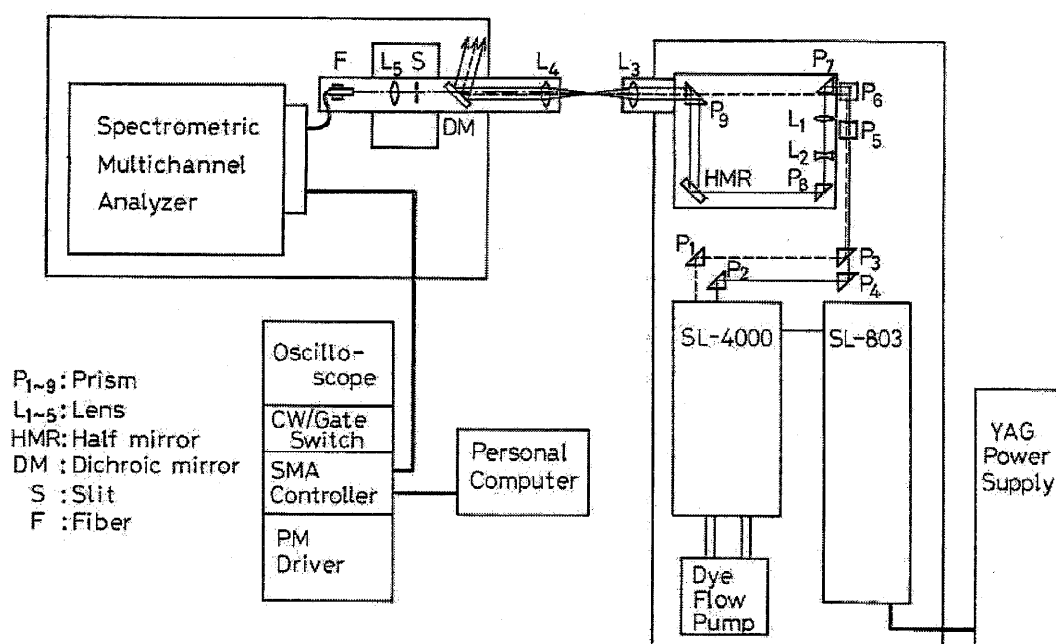


図 3-12 CARS 装置の概略図

角形状に配置され、焦点レンズ L_3 (焦点距離 300 mm) へ導かれる。焦点にて発生した CARS 光は、ダイクロイックミラー (図中 DM) にて YAG レーザ光および色素レーザー光から分離された後、マルチチャンネル分光器 (焦点距離 1000 mm, グレーティング回折格子密度 1800 本/mm, 分解能 0.15 cm^{-1}) によりスペクトル分析が行われ、この結果はパーソナルコンピュータのメモリに記録される。

参考文献

- (1) 村山元英, 内田清, 大澤克幸, 小島晋爾, 野田正治, 平面火炎によるダイヤモンド気相合成, 第 29 回燃焼シンポジウム前刷集, 154-156 (1991).
- (2) Murayama, M. and Uchida, K., Synthesis of uniform diamond films by flat flame combustion of acetylene/hydrogen/oxygen mixture, *Combust. Flame*, 91:239-245 (1992).
- (3) 日本機械学会, 伝熱ハンドブック, 丸善 (1993).

- (4) Hermann, S., *Boundary-Layer Theory*, McGraw-Hill (1979).
- (5) 小林清志, 荒木信幸, 牧野敦, 燃焼工学 基礎と応用, 理工学社 (1988).
- (6) Hirose, Y., Amanuma, S. and Komaki, K., The synthesis of high-quality diamond in combustion flames, *J. Appl. Phys.*, 68:6401-6405 (1990).
- (7) 粉体工学会, 粒子径測定技術, 日刊工業新聞社 (1994).
- (8) Kee, R. J., Rupley, F. M., Meeks, E., and Miller, J. A., *Sandia National Laboratories Report*, SAND96-8216 (1996).
- (9) Coltrin, M. E., Kee, R. J., Rupley, F. M., and Meeks, E., *Sandia National Laboratories Report*, SAND96-8217 (1996).
- (10) Coltrin, M. E., Kee, R. J., Evans, G. H., Meeks, E., Rupley, F. M., and Grcar, J. F., *Sandia National Laboratories Report*, SAND91-8003 (1991).
- (11) Meeks, E., Kee, R. J., Dandy, D. S. and Coltrin M. E., Computational simulation of diamond chemical vapor deposition in premixed $C_2H_2/O_2/H_2$ and CH_4/O_2 -strained flames, *Combust. Flame*, 92:144-160 (1993).
- (12) 大沢敏彦, 燃焼研究と CARS 法, 燃焼研究, 74:12-23 (1987).
- (13) 日本機械学会, 燃焼のレーザ計測とモデリング, 丸善 (1989).
- (14) 牧野敦, 荒木信幸, 新田豊, 三原由雅, CARS による非接触温度測定, 静岡大学工学部研究報告, 41:9-20 (1990).
- (15) 川口靖夫, 村上顯, 紺谷和夫, CARS による燃焼診断技術の研究, 機械技術研究所所報, 45:194-203 (1991).
- (16) Eckbreth, A. H., *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, Gordon and Breach Publishers (1996).
- (17) 牧野敦, 仙波將, 新富雅仁, 藤崎一, 荒木信幸, 燃焼場における CARS の空間分解能の実験的決定, 燃焼の科学と技術, 5(2): 89-101 (1997).
- (18) 本田尚士(監修), 環境圏の新しい燃焼工学, フジ・テクノシステム (1999).

第4章 ダイヤモンド薄膜の成長

本章では、まず、溶接用トーチおよび平面火炎バーナを用いて合成実験を行った上で、析出物の分析を行い、燃焼炎法によりダイヤモンド薄膜が合成されることを確認する。さらに、本研究で主として用いる平面火炎バーナの有用性を明らかにするため、両者の火炎形状、析出範囲、析出状態などを比較検討する。さらに、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の成長過程を明らかにするとともに、成長過程の初期段階において重要な要素となりうる基板表面状態の影響を調査する。

4-1 析出物の分析

燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成が、本研究の実験装置で可能であることを確かめるために、溶接用トーチならびに平面火炎バーナを用いて合成実験を行い、X線回折（XRD：X-Ray Diffraction）による分析を行った。

XRDはX線を用いた結晶解析法で、X線の回折を利用したものである。その原理はBraggの法則

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

λ ：入射光（X線）の波長

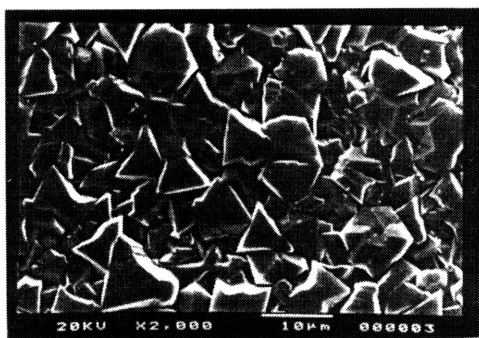
d ：結晶面の間隔

θ ：入射光の入射角

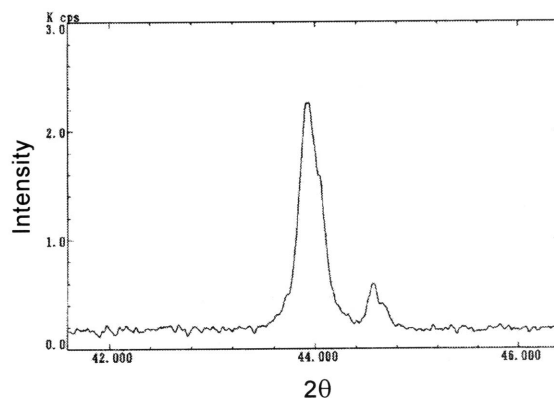
で表わされ、物質の回折像から結晶中の原子配列を調べることができる。これにより、既知の波長のX線を用い、各物質の情報が記載してあるASTM(American Society for Testing Materials)カードと比較することで、物質の同定が可能となる。図4-1にダイヤモンドのASTMカードを示す。

分析のためのダイヤモンド薄膜合成の実験条件を表4-1に、図4-2に析出物のSEM写真ならびにXRDによる分析結果を示す。

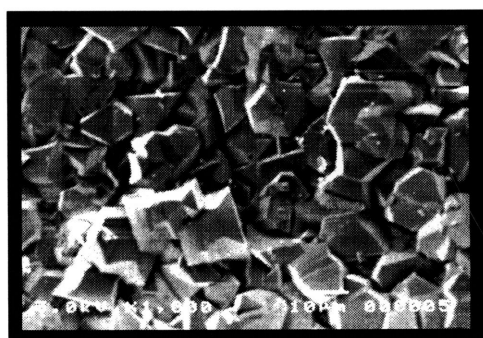
d	2.06	1.26	1.08	2.06	C						★
I/I ₁	100	25	16	100	CARBON						
					DIAMOND						
Rad. CuKα	λ 1.5405	Filter Ni			d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	
Dia. Cut off		Coll.			2.06	100	111				
I/I ₁ DIFFRACTOMETER		d corr. abs.?			1.261	25	220				
Ref. NBS CIRCULAR 539 VOL II PP 5-6 (1953)					1.0754	16	311				
					0.8916	8	400				
					0.8182	16	331				
Sys. CUBIC	S.G. O _H ⁷ - Fd3m (227)										
a ₀ 3.5667 b ₀	c ₀	A	C								
a β	γ	Z 8	Dx 3.515								
Ref. ISID.											
WINDOWELL											
# a	n = 2.4195			γ	Sign						
2V	D 3.511 mp			Color	COLORLESS						
Ref. ISID.											
SAMPLE WAS AN INDUSTRIAL ABRASIVE POWDER.											
X-RAY PATTERN AT 27°C.											



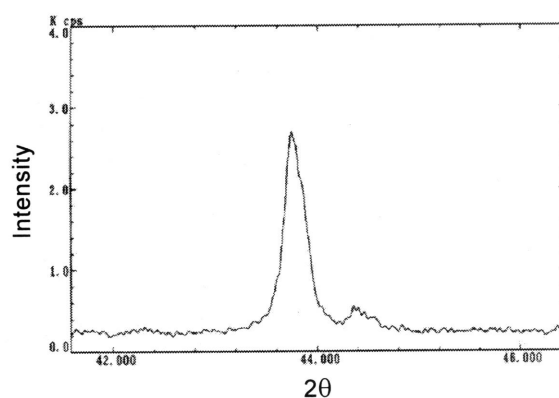
(a) SEM 写真（溶接用トーチ）



(b) XRD 分析結果（溶接用トーチ）



(c) SEM 写真（平面火炎バーナ）



(d) XRD 分析結果（平面火炎バーナ）

図 4-2 析出物の SEM 写真および XRD 分析結果

ク位置は 43.9° 付近にあり，析出物にダイヤモンドが含まれていることが確認できた．なお，回折角の誤差は，試料の取り付け角度が影響しているものと考えられる．

4-2 火炎形状，流速分布および析出状態の比較⁽¹⁾

燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜合成の特長の一つに，市販の溶接用トーチを用いての合成が可能であり，特別な燃焼器を必要としない点が挙げられる．本研究においても前節で示したとおり，溶接用トーチによるダイヤモンド薄膜の合成が可能であることが明らかになっている．しかしながら，ダイヤモンド薄膜合成における様々な影響因子について調査することを目的とした本研究においては，溶接用トーチ

チによる実験では不都合な点も数多く存在する．本節では平面火炎バーナと溶接用トーチによりダイヤモンド薄膜の合成実験を行い，火炎形状や析出物の状態の差異を明らかにする．

図 4-3 には，平面火炎バーナおよび溶接用トーチを用いた場合の基板と燃烧器の位置関係，火炎形状，基板上でのダイヤモンドの析出範囲および析出物の SEM 写真ならびに室温空気をを用いた際の燃烧器出口における流速分布を示す．図 4-3(a)~(e)

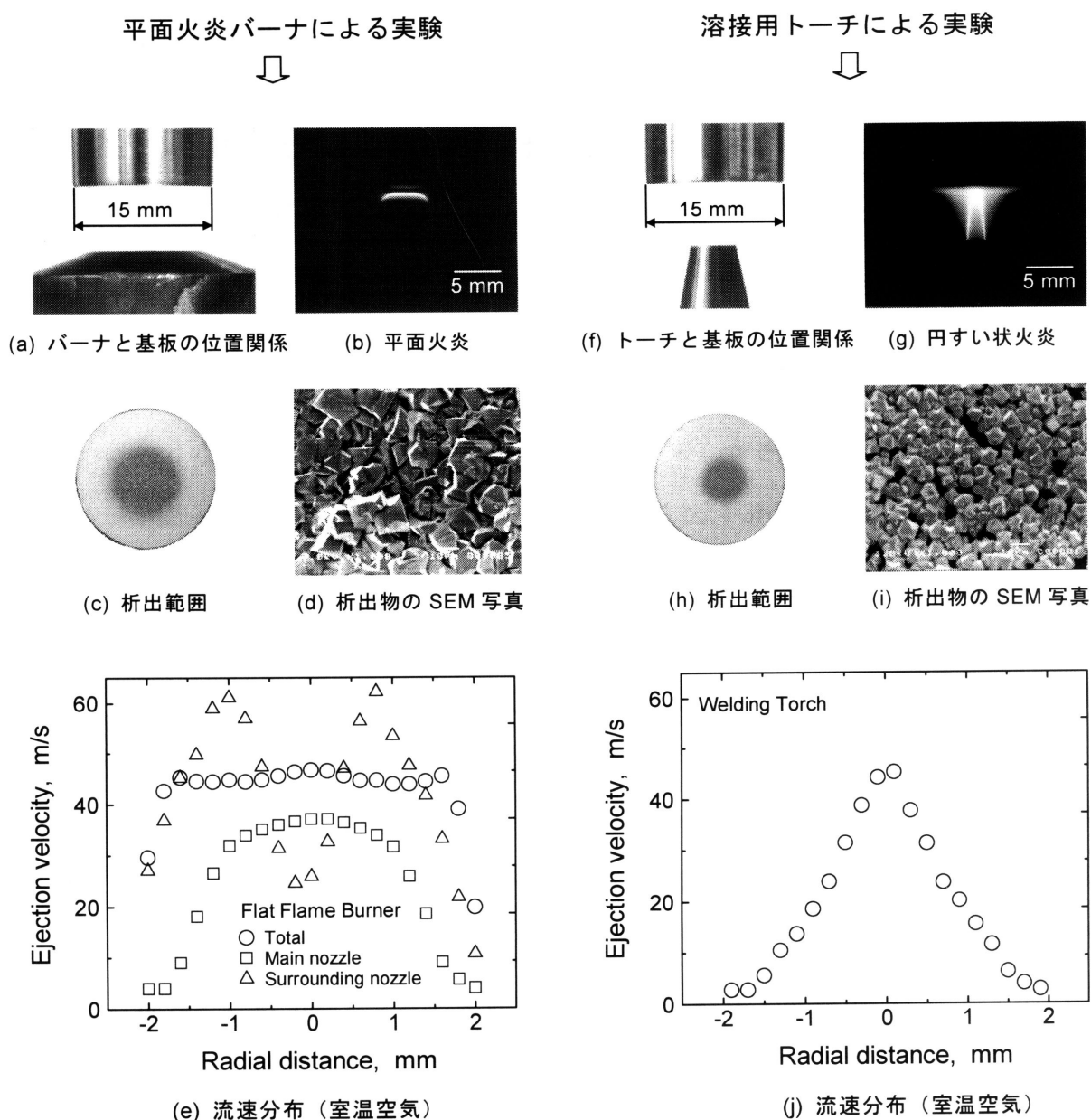


図 4-3 平面火炎バーナと溶接用トーチによる実験の比較

が平面火炎バーナを用いた場合、(f)~(j)が溶接用トーチを用いた場合である．火炎形成時はいずれの燃焼器においてもアセチレン/酸素の当量比 ϕ が 2.50，速度勾配（溶接用トーチを用いた場合は $W/2z$ を便宜的に「速度勾配」とする）が 3250 s^{-1} である．また，ダイヤモンドの合成実験については，基板温度 T_s は 950 K，析出時間は 120 分とした．

アセチレン/酸素火炎において，ダイヤモンドの先駆物質となる化学種の供給源は，アセチレンフェザーと呼ばれる内炎より上流に存在する白心部分である．平面火炎バーナを用いた場合，図 4-3(b)に示すように，平面状の白心が形成され，基板との距離が火炎全域でほぼ等しくなっていることが分かる．なお，図 4-3(b)にはアセチレンフェザーが写っていないが，これは火炎の白心部分を明瞭に撮影するためにフィルタを用いたためであり，実際には基板表面全体を覆うように存在している．図 4-3(e)に室温空気を用いた際の平面火炎バーナ出口の流速分布を示すが，一様な流速分布が得られており，平面火炎の形成に貢献していると考えられる．また，図 4-3(c)に示すように，基板表面上でのダイヤモンドの析出面積は，平面火炎の面積より僅かに広がっていることが分かる．さらに，ダイヤモンド薄膜の析出範囲内において，平面火炎と同程度の面積内では，析出物は図 4-3(d)の SEM 写真に示すような均一な結晶状態になっていることが確認できた．

一方，溶接用トーチを用いた場合，図 4-3(g)に示すように，火炎形状は円すい形をしていることが分かる．図 4-3(j)に室温空気を用いた際の溶接用トーチ出口の流速分布を示すが，この流速分布ゆえに火炎は円すい状となる．溶接用トーチを用いたダイヤモンド合成においては，白心から 1~2 mm 下流のアセチレンフェザー内部で薄膜の成長速度が最大となることが知られており⁽²⁾，この部分にさらされた基板表面上にはダイヤモンドが合成されることが確認できる．しかし，平面火炎バーナを用いた場合と比較すると，析出範囲は狭くなっており（図 4-3(h)），トーチの出口径（2.0 mm）より僅かに広い範囲でのみ析出が確認できる．また，析出範囲内においても，成長速度は半径方向に向かって減少していくことも確認した．これは火炎の白心部分の頂点と基板表面までの距離が半径方向に変化していることに起因する

ものであり、火炎温度や基板温度の分布が半径方向に存在するため、化学種濃度にも分布が生じた結果であると推測される。また、図 4-3(i)に SEM 写真に示すが、120 分の析出時間にもかかわらず、析出範囲中心においてさえ析出物は完全な膜として形成されておらず、成長速度が非常に低いことが分かる。

溶接用トーチによる実験の場合、基板を設置する際に「白心から 1~2 mm 離れた」位置を正確に測定することは困難で、実験においては、バーナ - 基板間距離として設定することとなる。ところで、当量比などの火炎の条件を変更させた場合、形成される火炎の白心の長さも変化するため、これに合わせてバーナ - 基板間距離も調整する必要がある。しかしながら、白心と基板間の距離は目視での測定しかできないため、その距離を一定に保つことは不可能である。このように、一つのパラメタの変更が実験結果に与える影響が非常に大きくなる。一方、平面火炎バーナを用いた場合、白心 - 基板間距離を任意に設定することはできないが、速度勾配というパラメタによって白心の位置は一意的に決定される。

以上の比較から、平面火炎バーナが実験条件の設定、ダイヤモンド薄膜の成長速度、膜の均一性において優位であることが確認された。また、平面火炎バーナを用いた実験では、成長速度の測定や結晶状態の観察において、析出範囲の中心を多少ずれることがあっても、測定値や観察結果に差異はなく、この点でも優位である。

4-3 ダイヤモンド薄膜の成長過程

一般的な低圧法によるダイヤモンド薄膜の合成における成長過程^{(3),(4)}は、図 4-4 に示すように、

1. 核生成
2. 核の成長
3. 粒子同士の接触
4. 膜の成長 (二次成長)

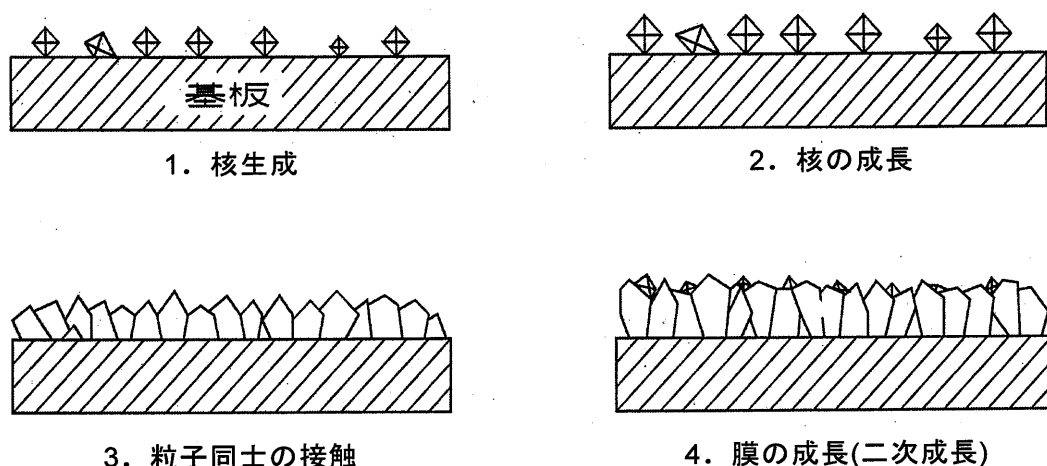


図 4-4 ダイヤモンド薄膜の成長過程

という 4 段階を経ると考えられている。

本節では，燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成における成長過程を確認するために，析出時間の経過と成長の様子を調べることにした．実験においては平面火炎バーナを用い，速度勾配 a は 3500 s^{-1} ，当量比 ϕ は 2.45，基板温度 T_s を 940 K とした．また，基板の傷つけ処理においては，ダイヤモンドの成長起点が基板表面のどの部分から始まるかを明確にするため，耐水性紙やすり (Noritake Company #400, TiC 砥粒) を用いて同心円状の傷が付くように処理した．なお，この際の算術平均粗さ Ra は約 $0.4 \mu\text{m}$ であった．

図 4-5(a)~(f) の SEM 写真は，傷つけ処理後の基板表面と火炎中での基板の設置時間 t_{depo} を 10 分，15 分，30 分，60 分，120 分としたときの析出物を撮影したものである．図 4-5(a) に示すように，実験前の基板表面には耐水性紙やすりによる筋状の傷が存在するのみである．図 4-5(b) に示すように，火炎中に基板を 10 分間設置した後の基板表面を観察すると，直径 $1 \mu\text{m}$ 程度の球状の物質が，基板表面の傷の部分に入り込むように発生することが分かる．さらに基板の設置時間を長くすると，図 4-5(c) に示すように，基板表面に生成する球状物質の総数が増加し，また既存のものは粒径が増大することが分かる．析出物の形状はこの段階においても球状のまま変化はない．しかしながら，設置 30 分後の状態を観察すると，図 4-5(d) に示す

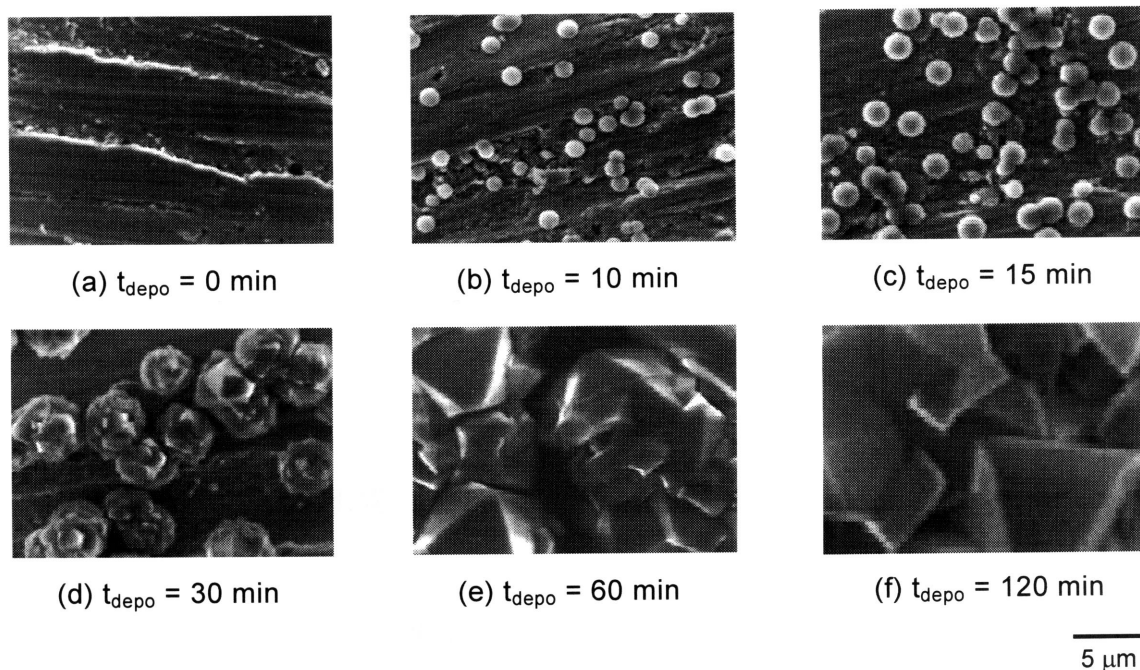


図 4-5 ダイヤモンド薄膜の成長過程

ように，球状の物質はカリフラワ状の形状に変化し，八面体のダイヤモンド結晶構造の一部が観察されるようになる．このカリフラワ状の物質の総数は，図 4-5(c) に示す設置時間 15 分のときの球状物質の総数より少なくなっていることから，いくつかの球状物質が接触してカリフラワ状の物質に成長していると考えられる．また，成長がこの段階に達すると，基板表面に新たに球状物質が生成されることがないことも確認できる．その後設置時間を 60 分とすると，図 4-5(e) に示すように， $\{111\}$ 面のみで構成される正八面体のダイヤモンド結晶粒子へと成長する．この段階においてダイヤモンドの結晶面を起点とした新たな結晶の成長（二次成長）の存在も確認できる．さらに長時間火炎中に基板を設置し続けることで，図 4-5(f) に示すように，基板表面全体に均質な薄膜が形成されていくことが明らかになった．

このように，燃焼炎法においても，他の低圧法と同様の成長過程を経ることが確認された．また，ダイヤモンド薄膜成長の起点となる核（球状物質）が基板表面の「傷」の部分入り込むように発生していることから，基板の表面状態はダイヤモンド薄膜の合成において重要な要因と考えられる．

4-4 基板表面処理の影響

前節において、燃焼法によるダイヤモンド薄膜の合成において、その成長基点となる核の生成が基板表面の「傷」の部分に起こることが明らかになった。本節では、基板表面の傷つけ処理に使用する砥粒ならびに表面粗さがダイヤモンド薄膜の成長速度と結晶状態に及ぼす影響について調査する。

4-4-1 傷つけ砥粒の影響

低圧法によるダイヤモンド薄膜合成においては、基板表面にダイヤモンド粉末を用いて傷つけ処理を施すことで、表面にダイヤモンドの核が残存し、核生成密度の向上等の効果があり、合成が行いやすくなるという知見がある。このため、多くの研究でダイヤモンド粉末を用いた基板の傷つけ処理が採用されている。しかしながら、ダイヤモンド粉末を用いて傷つけ処理を施した後の基板表面を SEM 等により観察したところ、基板表面に核となる物質の残存は見受けられなかった。また、前節からは、TiC 耐水性紙やすりにより傷つけ処理を施した基板においてもダイヤモンドは成長しており、さらに、その核成長の起点は基板の「傷」の部分であることが明確になった。このように、基板表面をダイヤモンド粒子によって傷つけ処理を行うことの必要性に対する疑問が生じてくる。このため、基板表面に非ダイヤモンド粒子で傷つけ処理を施し、検証を行った。

本実験においては、耐水性紙やすり (Noritake Company #800, TiC 砥粒) 上に平均粒径 $25\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドおよびアルミナ粉末を敷き、適量の水でスラリー状にした後に基板表面を押し付け、任意に基板を動かすことにより基板表面にランダムな傷つけ処理を施す (3-2-1 節, 方法 II)。その後、超音波洗浄器を用いて蒸留水で 15 分間の洗浄を行う。実験条件は、当量比 ϕ が 2.45, 速度勾配 a が $3500\ \text{s}^{-1}$, 基板温度 T_s は 1000 K で、析出時間を 120 分とした。

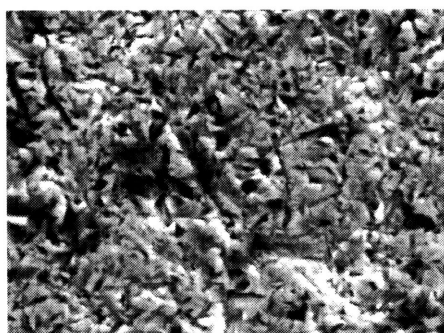
図 4-6(a)および(b)はそれぞれ平均粒径 $25\ \mu\text{m}$ ダイヤモンドおよびアルミナ粉末で

傷つけ処理を施した後の基板表面の SEM 写真である．基板の表面粗さ（算術平均粗さ Ra ）はそれぞれ $0.20\ \mu\text{m}$ および $0.22\ \mu\text{m}$ であり，いずれの場合も均一な傷つけ処理が施されており，表面の状態に大差はない．

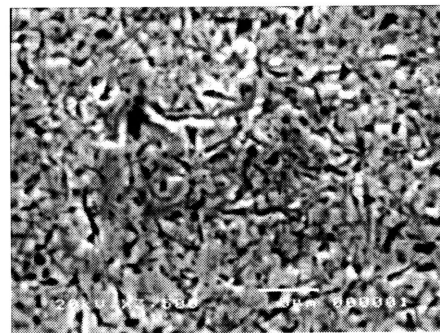
図 4-6(c)および(d)は，図 4-6(a)および(b)に示した基板を用いて合成実験を行った後の析出物の SEM 写真である．いずれの場合も結晶粒子の $\{111\}$ 面が明瞭に現れており，その平均的な粒径は約 $19\ \mu\text{m}$ であり，析出物の状態に差異はほとんど見受けられない．また，成長速度はそれぞれ $14\ \mu\text{m/h}$ と $16\ \mu\text{m/h}$ となり，やはり大きな差異はなく，基板表面粗さが同程度の場合，同様な析出状態になることが考えられる．

このように，燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成の際には，その成長に残留ダイヤモンドが影響しているとは考えられず，傷つけ処理にダイヤモンド粉末を用いる必要がないということが確認できた．

傷つけ処理後の基板表面

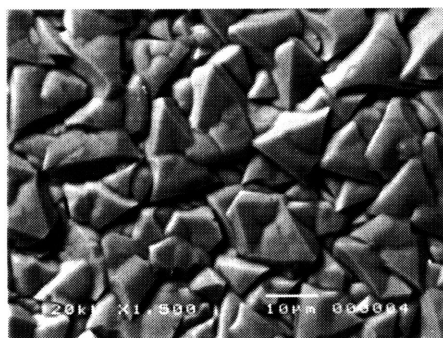


(a) ダイヤモンド粉末

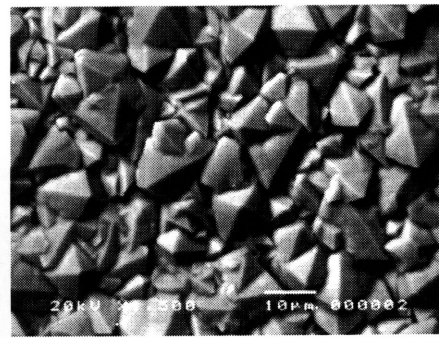


(b) アルミナ粉末

実験後の析出物



(c) ダイヤモンド粉末



(d) アルミナ粉末

図 4-6 傷つけ砥粒の影響

4-4-2 基板表面粗さの影響⁽⁵⁾

本節では、ダイヤモンド薄膜の成長速度ならびに結晶状態に及ぼす基板表面粗さの影響を示す。本研究では粒度の違う耐水性紙やすりを用いて、さらに、任意的な要素を排除するために、基板をボール盤に装着して回転させることで、同心円状の傷が基板表面に付くように配慮した（3-2-1 節，方法 I）。なお，実験は，平面火炎バーナを用いて行っており，当量比 ϕ は 2.45，速度勾配 a が 3500 s^{-1} ，基板表面温度 T_s は 940 K である。

ダイヤモンド薄膜の成長速度に及ぼす表面粗さ（算術平均粗さ Ra ）の影響を図 4-7 (A)に示す。基板表面粗さが約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の場合に薄膜の成長速度が最大になり，この表面粗さ以下では急激に，以上ではなだらかにではあるが，成長速度が低下することが分かる。

合成された薄膜の SEM 写真を図 4-7(a)~(e)に示す。基板の火炎内への設置時間は

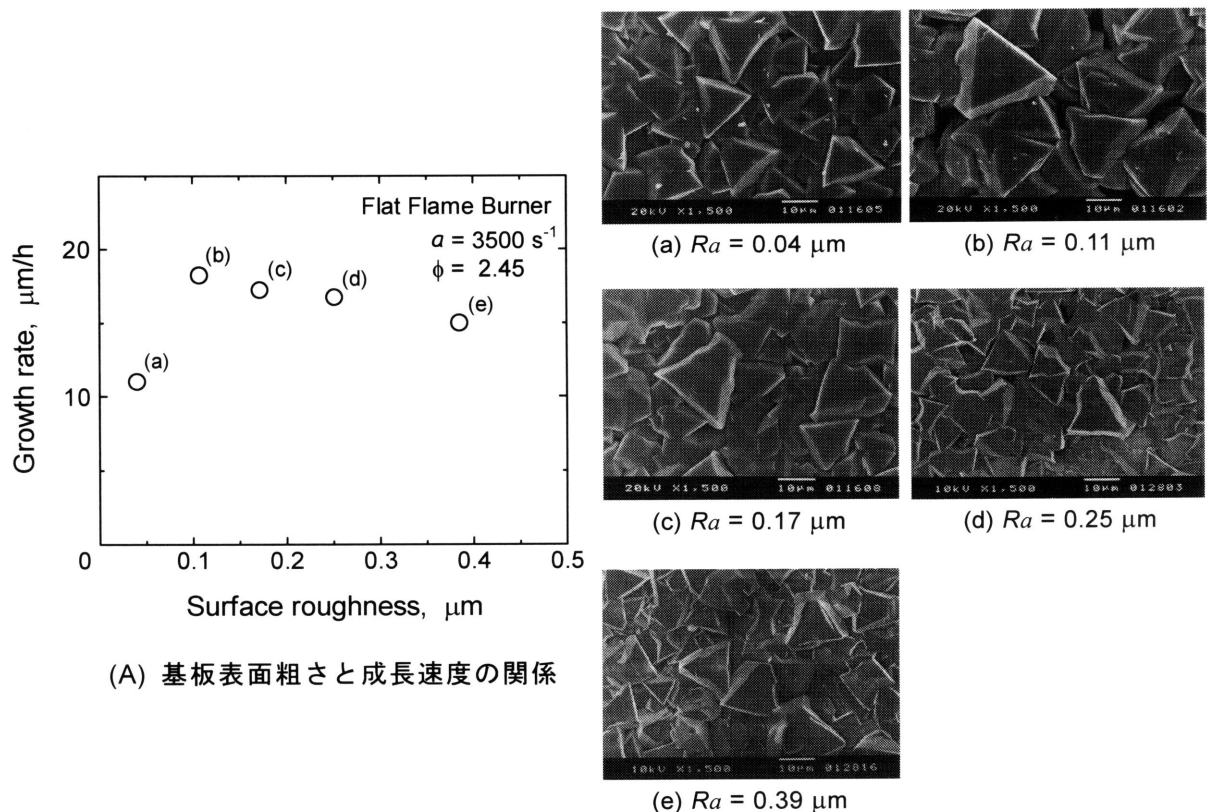


図 4-7 基板表面粗さの影響

120 分である．結晶粒径については，表面粗さ $0.1\ \mu\text{m}$ の場合（図 4-8(b)）に粒子が最も大きく成長しているものの，いずれの表面粗さにおいても結晶形状に変化はなく， $\{111\}$ 面が基板表面に平行に成長していることから，基板表面粗さは，膜質には影響を及ぼさないと考えられる．

以上，ダイヤモンド薄膜の成長速度ならびに結晶粒径については，基板表面の算術平均粗さ R_a が約 $0.1\ \mu\text{m}$ においてこれらが最大となることが明らかになった．このことは，ダイヤモンド薄膜の合成を効率的に進める上で重要な知見であると考えられる．

参考文献

- (1) 新富雅仁，牧野敦，藤井淳志，荒木信幸，ダイヤモンド薄膜の燃焼合成に及ぼす当量比，速度勾配，ならびに基板表面粗さの影響，日本機械学会論文集(B 編)，68(675): 3136-3143 (2002).
- (2) 広瀬洋一，岡田直道，小池広宣，大気中での火炎によるダイヤモンド合成，燃焼研究，80: 1-17 (1989).
- (3) 吉川昌範，大竹尚登，図解 気相合成ダイヤモンド，オーム社 (1995).
- (4) Liu, H. and Dandy, D. S., *Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages*, Noyes (1995).
- (5) 新富雅仁，牧野敦，荒木信幸，島田和彦，ダイヤモンド薄膜の燃焼合成における基板表面性状の影響，第 37 回燃焼シンポジウム講演論文集，pp.133-144 (1999).

第 5 章 当量比，速度勾配ならびに基板温度の影響⁽¹⁾⁻⁽³⁾

5-1 当量比の影響

燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成を効率的に行うには，合成可能なアセチレン/酸素火炎の当量比 ϕ について調べることや，当量比と成長速度ならびに結晶状態の関係について知ることが重要である．これらについては，いくつかの報告^{(4),(5)}があるものの，実験は溶接用トーチを用いたものであり，火炎の白心頂点と基板間の距離（または，バーナ - 基板間距離）の設定によって，その結果は大きく異なることが考えられる．本節では，平面火炎バーナによる実験を行うとともに，溶接用トーチによる実験も行い，結果の差異について検討する．

図 5-1 に，平面火炎バーナを用いた際の当量比と成長速度の関係ならびに結晶状態の SEM 写真を示す．パラメタは速度勾配で，噴出し速度 W は 40 m/s ，基板温度 T_s は 930 K である．いずれの速度勾配においても，当量比 ϕ が 2.45~2.50 の付近で薄膜の成長速度が最大となっていることが分かる．

合成された薄膜の結晶状態を図 5-1(a)~(d)の SEM 写真に示す．これらは，速度勾

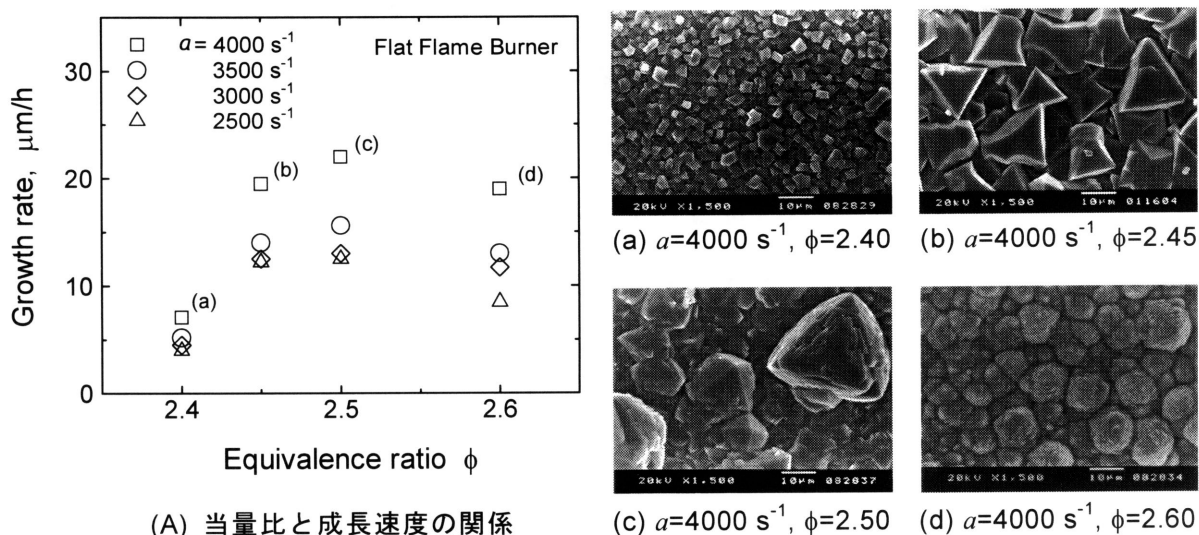


図 5-1 当量比の影響（平面火炎バーナによる実験）

配 a を 4000 s^{-1} とした場合に得られた薄膜で、記号(a)~(d) は図 5-1(A)中の(a)~(d)の実験点に対応している。図 5-1(a)は当量比 ϕ が 2.40 の場合で、結晶粒子の平均的な粒径は約 $5 \mu\text{m}$ と小さいが、結晶構造は八面体構造となっている。なお、結晶粒子の成長の度合いから判断すると、この当量比はダイヤモンド合成の下限付近と考えられる。また、個々の粒子については結晶面が鋭角をもつ結晶となっており、このことから非ダイヤモンド炭素成分の少ない薄膜形成が行われたと考えられる。

図 5-1(b)は当量比 ϕ が 2.45 の場合で、この条件下では結晶の $\{111\}$ 面（三角形の面）が基板表面に平行に成長している。結晶粒子の平均的な粒径は約 $30 \mu\text{m}$ で、やはり、いずれの結晶においても鋭角三角形の形状が明瞭に現れていることから、非ダイヤモンド炭素成分は少ないものと考えられる。

図 5-1(c)は当量比 ϕ が 2.50 の場合で、結晶粒子の大きさおよび結晶方位は $\phi = 2.45$ の場合とほぼ同一である。しかしながら、 $\phi = 2.45$ の場合には結晶の $\{111\}$ 面が明瞭であるのに対し、 $\phi = 2.50$ では $\{111\}$ 面において二次的な結晶成長が生じていることが分かる。ダイヤモンド薄膜の合成における二次成長は、結晶の粒界や結晶面の欠陥部分から起こることが知られており、このことから、 $\phi = 2.45$ に比べて $\phi = 2.50$ の場合には、合成された個々の結晶粒子の表面に格子欠陥が多く存在しており、結晶面からの二次成長が生じやすくなっていると推察される。これは、析出したダイヤモンドの結晶構造内に、非ダイヤモンドの構造が含まれていることを示唆しており、この当量比付近になると、ダイヤモンド薄膜の質が低下し始めることになる。

図 5-1(d)は当量比 ϕ が 2.60 の場合で、個々の結晶粒子は八面体構造となっていることを観察することができるものの、球形形状に近い状態であり、非ダイヤモンド成分である炭素が多く含まれていることが考えられる。しかも、平均的な粒径が約 $8 \mu\text{m}$ と小さくなることなどから判断すると、この当量比はダイヤモンド合成の上限付近であると考えられる。

以上のように、ダイヤモンド薄膜の合成が可能な当量比の範囲は非常に狭く、当量比 ϕ が 2.45~2.50 において薄膜の成長速度は最大となるものの、 $\phi = 2.50$ 以上では結晶粒子中に含まれる非ダイヤモンド炭素の成分が増加すると考えられる。このた

め、質の高いダイヤモンド薄膜の合成を効率的に進めるには、アセチレン/酸素の当量比 ϕ を 2.45 とすることが最適と考えられる。

ところで、第 3 章で述べたように、平面火炎バーナを用いた実験の際には、外周ノズルへの水素供給の他、平面火炎安定化のため、主流のアセチレン/酸素混合気にも酸素流量の 20 %の水素を添加している。この主流への水素添加の影響があるか否かを調べるため、溶接用トーチを用いた実験も試みた。

実験条件は、アセチレン/酸素の混合気の噴出し速度 W を 45 m/s とし、基板の位置は、火炎の白心部分の頂点から 1 mm 上方（目視）とした。基板温度 T_s は 1050 K である。

図 5-2 に実験結果を示す。逆火防止のため、噴出し速度を速くしており、さらに、水素添加をしていないので、平面火炎バーナによる実験の際よりも、1.2 倍程度のアセチレン流量であるにもかかわらず、成長速度の最大値は 20 $\mu\text{m/h}$ であり、平面火炎バーナによる合成で得られた最大値 22 $\mu\text{m/h}$ よりも若干小さくなっている。このことから、平面火炎による合成が非常に有意義であると言える。

流れ場に関しては、噴出し速度を 45 m/s で一定に保っているものの、当量比を増加させれば、火炎の白心部分の長さも増大する。しかし、本実験の条件は、「白心

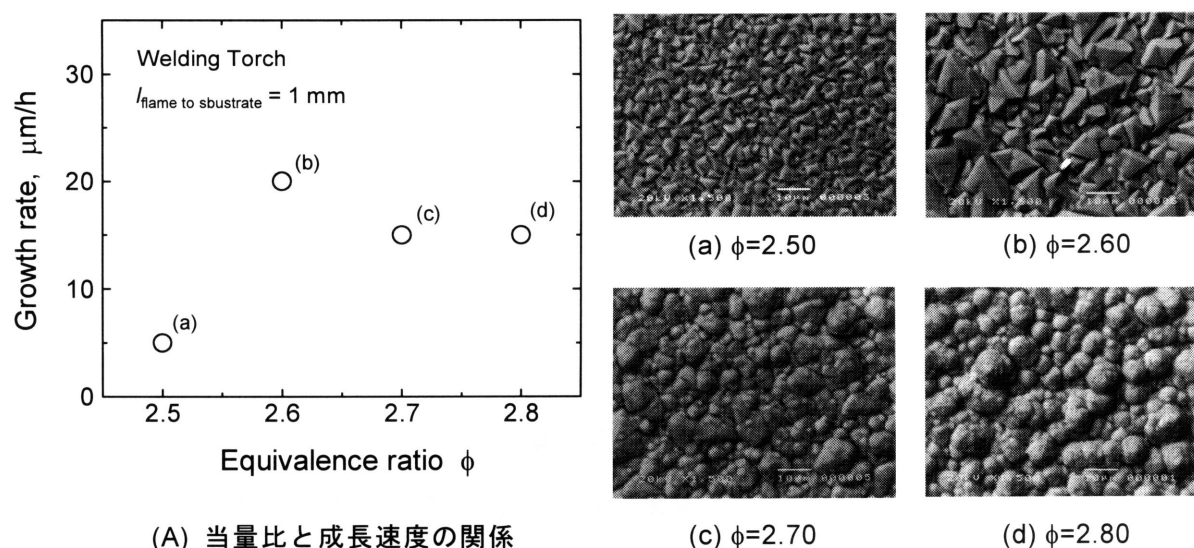


図 5-2 当量比の影響（溶接用トーチによる実験）

の頂点から基板までの距離を 1 mm で一定とする」ことであるため、仮に速度勾配として $a = W/2z$ を計算すると、当量比の増加に伴い、速度勾配は減少することになる。つまり、速度境界層厚さに代表される流れ場は変化しており、たとえ「白心の頂点から基板までの距離を 1 mm で一定」としても、合成条件が一定に保たれていないとは言えない。また、流れ場に関する条件を一定にするため、バーナ - 基板間距離を固定した場合には、当量比の変化によって、白心頂点から基板までの距離が変化することになり、化学種の濃度に関する条件が大きく変化することになり、溶接用トーチを用いた合成では、この手法は適用できない。以上のような理由により、円すい状火炎による合成実験では、結果の普遍性に問題が生じると考えられる。しかしながら、平面火炎バーナを用いることで、速度勾配というパラメタの適用が可能となり、問題の解決が可能である。

ところで、成長速度が最大になるアセチレン/酸素の当量比 ϕ は 2.6 で、平面火炎バーナにより合成した場合より+0.1 シフトしている。また、図 5-2(a)~(d)に結晶状態の SEM 写真を示すが、当量比を増加させることによる結晶状態の変化の様子は、図 5-1(a)~(d)に示した平面火炎バーナによる実験の場合とほぼ同様で、やはり、当量比のみが+0.1 ずつシフトしている。

3-2-3 節で示したように、平面火炎バーナで水素を酸素流量の 20 %添加した場合のアセチレン/水素/酸素の当量比 ϕ^* は、 $\phi^* = \phi + 0.1$ と表される。つまり、平面火炎バーナを用いた実験の際には、当量比として ϕ^* を用いれば、 ϕ^* と成長速度ならびに結晶状態の定性的傾向は、溶接用トーチによる実験の場合と一致することになる。しかしながら、平面火炎バーナにおける水素添加は、平面火炎の安定化を図るための手段であり、本質的に重要なことは、炭素源である C_2H_2 とそれを燃焼反応によって分解・励起させるための O_2 であることから、本研究では、以降の実験で平面火炎バーナを用いる場合においても、当量比の算出にはアセチレン/酸素のみを考慮した「 ϕ 」を用いることとする。この場合でも、水素を添加しない場合には、+0.1の当量比のシフトがあることを念頭においておけば、燃焼炎法全般に対する普遍的な実験結果が得られると考えられる。

5-2 水素添加の影響⁽⁶⁾

低圧法によるダイヤモンド薄膜の合成において、原子状水素はダイヤモンドの成長表面における非ダイヤモンド炭素の除去の役割を果たしており、不可欠なものである考えられている。燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜合成においては、通常この原子状水素はアセチレン分子の解離によって生成されることになる。本研究で採用している平面火炎バーナを用いた実験では、火炎安定化のために主ノズルからのアセチレン/酸素予混合気の水素を添加せざるをえない。従って、添加した水素の解離により火炎内における原子状水素濃度が増加することも考えられる。本節では水素添加がダイヤモンド薄膜の成長速度や膜質に及ぼす影響について示す。

実験条件は、アセチレン/酸素の当量比 ϕ を 2.45、速度勾配 a を 3500 s^{-1} 、基板温度 T_s を 930 K とした。

図 5-3 に水素添加率と成長速度の関係および結晶状態の SEM 写真を示す。水素添加率は、酸素に対する水素の体積流量比で示している。水素添加率の増加につれてダイヤモンド薄膜の成長速度が僅かながら減少していることが分かる。この実験においては、流れ場の変化に伴う影響を除去するため、速度勾配一定という条件を用

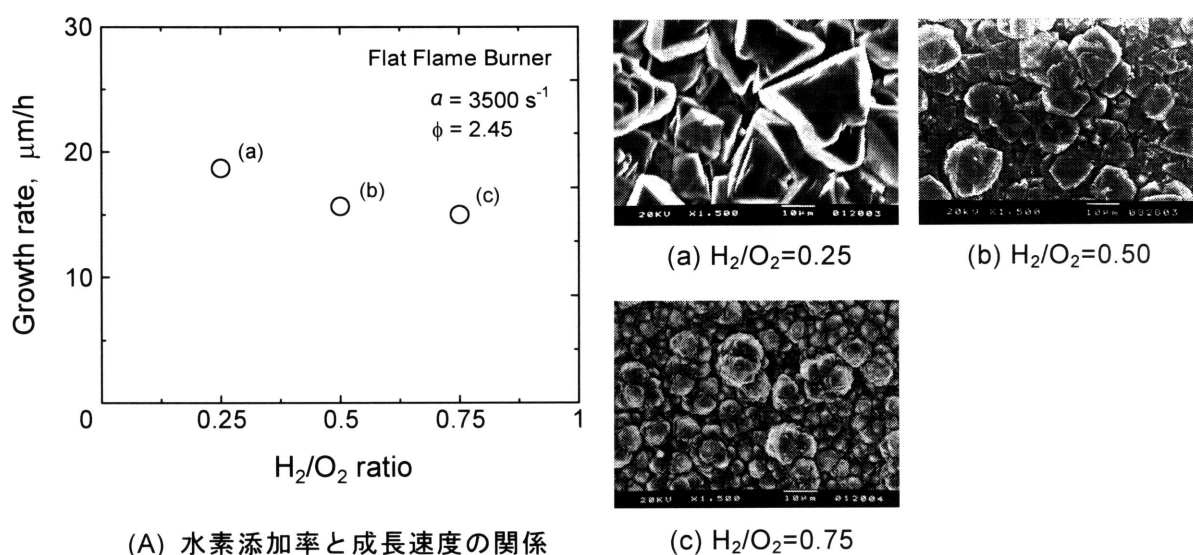


図 5-3 水素添加の影響

いている。この条件を満たすためには、主ノズルからの予混合気の流速を一定に保つ必要がある。つまり、水素添加率が増加するに従い、アセチレン/水素/酸素予混合気中のアセチレンと酸素の流量が減少していることになり（アセチレン/酸素の当量比 ϕ は 2.45 で一定に保たれているが、分子数は減少している）、これが薄膜の成長速度の低下を引き起こしていると考えられる。

合成された薄膜の SEM 写真（図 5-3 (a)~(c)）からは、水素添加率の増加にともなう結晶状態の変化が明瞭に確認できる。水素添加率が 0.25 の場合には、結晶粒子には明瞭な{111}面が現れており、図 5-1(b)に示した水素添加率 0.20 の場合と大きな差異は認められない。しかし、水素添加率が 0.50 では、結晶の粒子径は減少し、結晶面からの二次成長が顕著になっている。さらに、水素添加率が 0.75 に増加すると、ダイヤモンドの自形面はほぼ消失し、カリフラワ状の粒子が生成される。

上記のような結晶形状の変化は、前節で示した当量比の増大にともなう結晶形状の変化と同様の傾向である。これは、添加した水素の反応にも酸素が消費され、結果的に水素添加率の増加は、アセチレン/酸素の当量比の増大につながるためと考えられる。参考までに、水素添加率 0.25、0.50 および 0.75 のときのアセチレン/水素/酸素の当量比 ϕ^* を計算すると、2.625、2.75 および 2.875 となる。

ところで、水素添加量を増加させることで、原子状水素の濃度が増加し、非ダイヤモンド炭素の除去作用も促進されとの予測もあったが、結果的には合成されるダイヤモンド薄膜の膜質低下につながるということが分かった。このことは、水素添加により原子状水素濃度の増加が望めないことを意味している。つまり、平面火炎安定化のために添加せざるを得ない水素であるが、添加量は必要最低限に抑えておくべきことが明らかになった。

5-3 噴出し速度の影響

よどみ流れにおいては、速度勾配により流れ場が一義的に定義されるということ

は周知の事実である．しかも，平面火炎バーナにおいては，平面状の火炎が前方よ
 ども領域中に保持されているので，結果を速度勾配を用いて整理することはとりわ
 け有用であると考えられる．ここでは， $W/2z$ により算出される値を速度勾配 a とし
 て使用することにより，ダイヤモンド薄膜の成長速度に及ぼす流れ場の影響をより
 明確にする．なお，当量比 ϕ が 2.45~2.50 においては薄膜の成長速度が最大となるも
 のの，当量比が 2.45 の場合と 2.50 の場合とでは粒子の結晶成長に違いが生じてい
 るため（図 5-1(b)および(c)参照），ここでは，当量比 ϕ を 2.45 および 2.50 とし
 て実験を行っている．

平面火炎バーナを用い，速度勾配 a を 3500 s^{-1} ，基板温度 T_s を 940 K とした場合
 の実験結果を図 5-4 に示す．いずれの当量比においても，速度勾配を一定に保つこ
 とで，噴出し速度にかかわらず，ダイヤモンド薄膜の成長速度がほぼ同じ値となっ
 ていることが分かる．

合成された薄膜の SEM 観察については，噴出し速度 W が 40 m/s と 50 m/s の場合
 に行った．図 5-4(a)および(b)は当量比 ϕ が 2.45 の場合である．噴出し速度が異なっ
 たとしても，速度勾配が一定に保たれているならば，結晶形状，結晶方位，ならび
 に粒径（約 $30 \mu\text{m}$ ）がほぼ同じであることが分かる．しかも，結晶粒子においては

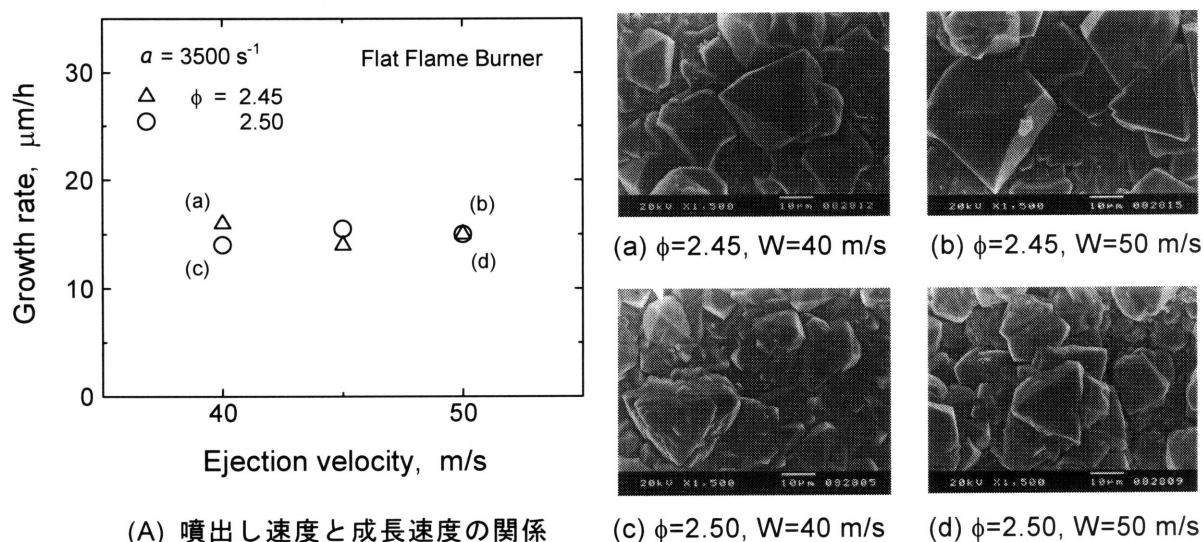


図 5-4 噴出し速度の影響

{111}面が基板表面に平行となっていること、この面において鋭角三角形の形状が明瞭に現れていること、結晶表面から二次成長が生じていないことなどについても類似性が存在している。

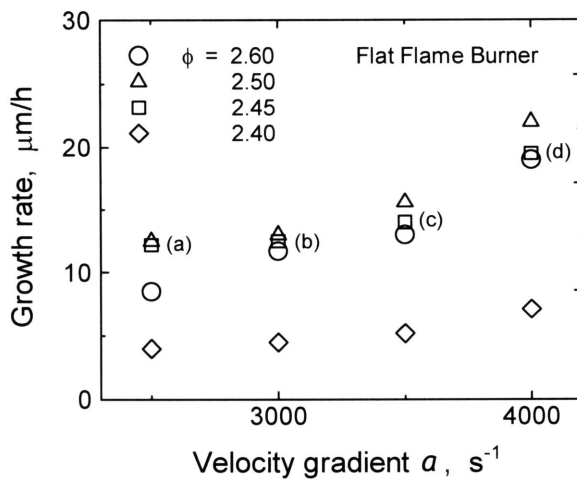
図 5-4(c)および(d)は当量比 ϕ が 2.50 の場合であるが、結晶形状、結晶方位、ならびに粒径（約 25 μm ）はほぼ同じで、やはり、噴出し速度の影響が及んではないことが分かる。なお、結晶粒子の{111}面から二次成長が生じていることも類似している。

このように、速度勾配ならびに当量比が一定のときには、平面火炎バーナを用いて合成されたダイヤモンド薄膜は、成長速度ならびに膜質（結晶粒子の形状および粒径）が共にほぼ同等であるということが確認された。燃焼炎法によるダイヤモンド合成においては、火炎の白心部分で生成されたダイヤモンドの先駆物質が、気相から基板表面へと輸送される必要があり、この点では表面近傍に形成される境界層の厚さがとりわけ重要となってくる。境界層厚さの制御には速度勾配を変化させることが有効な手段であるため、速度勾配はダイヤモンド薄膜合成における主たる影響因子の一つであると考えられる。

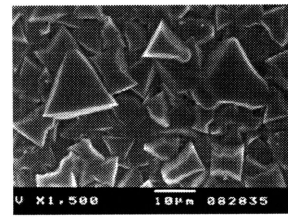
5-4 速度勾配の影響

前節において、速度勾配がダイヤモンド薄膜の成長速度に関する重要なパラメタの一つであることが明らかになった。本節においては、速度勾配と薄膜の成長速度との関係を調べた。

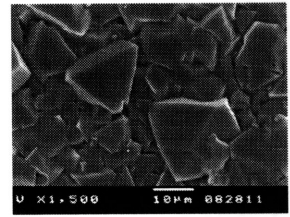
図 5-5 は実験結果である。パラメタは当量比で、噴出し速度 W は 40 m/s、基板温度 T_s は 930 K である。いずれの当量比においても、速度勾配の増加は薄膜の成長速度の増加を引き起こしている。これは速度勾配の増加が境界層厚さを低下させ、ダイヤモンドの先駆物質の基板表面への輸送を促したためと考えられる。合成された薄膜の結晶状態を図 5-5(a)~(d)に示す。これらは当量比 ϕ が 2.45 の場合で、いずれの



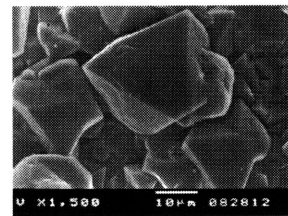
(A) 速度勾配と成長速度の関係



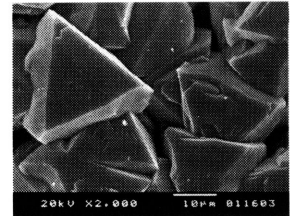
(a) $\phi=2.45$, $a=2500 \text{ s}^{-1}$



(b) $\phi=2.45$, $a=3000 \text{ s}^{-1}$



(c) $\phi=2.45$, $a=3500 \text{ s}^{-1}$



(d) $\phi=2.45$, $a=4000 \text{ s}^{-1}$

図 5-5 速度勾配の影響

速度勾配においても、結晶粒子には $\{111\}$ 面が現れており、速度勾配の変化に対して結晶形状の変化は認められない。しかしながら、速度勾配 a が 2500 s^{-1} では粒径が $11 \mu\text{m}$ 、 $a = 3000 \text{ s}^{-1}$ では粒径が $16 \mu\text{m}$ 、 $a = 3500 \text{ s}^{-1}$ では粒径が $30 \mu\text{m}$ 、 $a = 4000 \text{ s}^{-1}$ では粒径が $33 \mu\text{m}$ となり、速度勾配の増加にともない、結晶粒径が増大することが分かる。

5-5 成長速度分布図⁽⁷⁾

前節までに、ダイヤモンド薄膜の成長速度は、原料ガスの噴出し速度には依存せず、当量比 ϕ と速度勾配 a にのみ依存することを示した。本節では、この二つのパラメタを様々に変化させて実験を行うことで、ダイヤモンド薄膜の成長速度分布図を作成し、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜合成における成長速度の最適条件を調べることにする。

実験においては、アセチレン/水素/酸素予混合気の噴出し速度を 40 m/s に固定し、速度勾配 a はバーナ - 基板間距離 z を変えることによって変化させた。

図 5-6 に成長速度分布図を示す．図中の●印は実験点を示しており，数値は成長速度[$\mu\text{m/h}$]を表している．なお，平面火炎の安定限界が存在し，いずれの当量比においても，速度勾配 a が 2000 s^{-1} 以下では火炎はバーナリムに付着し， 5500 s^{-1} 以上では火炎の吹き飛び現象が起こるため，速度勾配 a の範囲は $2500\sim 5000\text{ s}^{-1}$ となっている．当量比 ϕ については，4-1 節で示したとおり， $2.4\sim 2.6$ の範囲とした．図中で，成長速度がほぼ等しくなっている実験点を結線すると，成長速度の等高線（図中実線）を描くことができ， $\phi = 2.5$ ， $a = 4000\text{ s}^{-1}$ 付近でダイヤモンド薄膜の成長速度が最大になることが分かる．

また，例えば当量比 $\phi = 2.5$ の場合，速度勾配 a が 3250 s^{-1} 付近と 4250 s^{-1} 付近では，成長速度はともに $15\text{ }\mu\text{m/h}$ 程度となることが分かる．前節において，速度勾配の増加は，速度境界層厚さの減少につながり，ダイヤモンドの先駆物質の基板表面への輸送を促進すると考えたが，速度境界層厚さの減少は，基板表面でのせん断力を増大させるため，境界層がある厚さ以下になると，ダイヤモンドの先駆物質の基板表面への付着を妨げる結果となっていると考えられる．分布図からは，いずれの当量

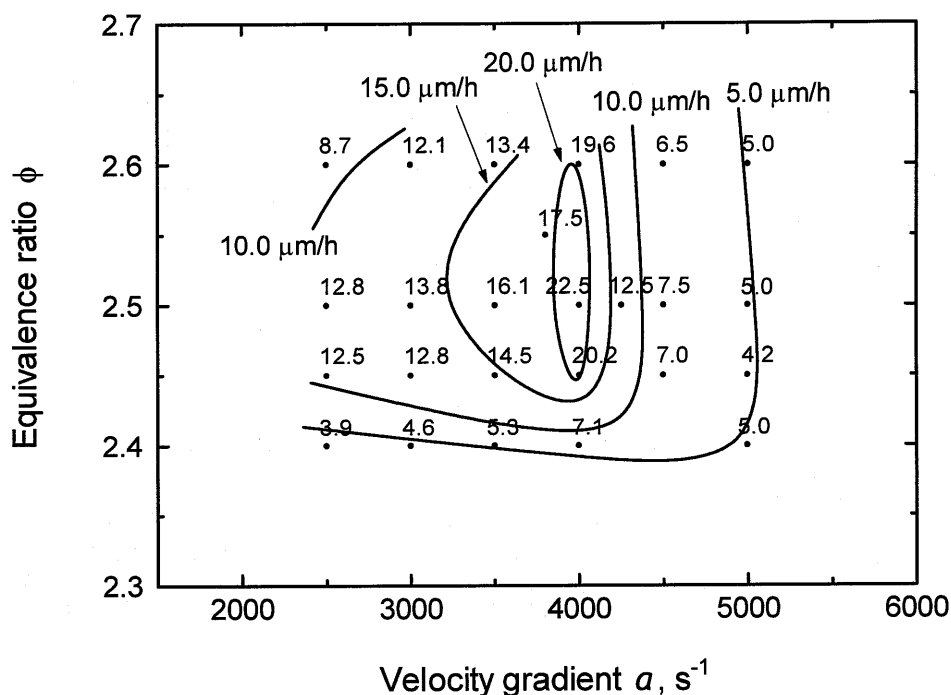


図 5-6 成長速度分布図

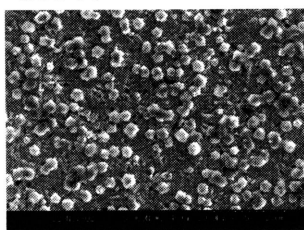
比においても、 $a = 4000 \text{ s}^{-1}$ 付近がその遷移点であることが分かる．なお，速度境界層厚さの影響については，第 6 章において，先駆物質となる化学種の可能性を検討した上で，数値計算による検討を行う．

5-6 基板温度の影響

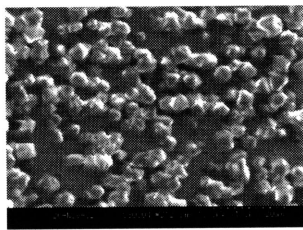
5-6-1 核生成と成長

燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜合成に関しては，その成長は，①基板表面での核生成 ②核の成長 ③粒子同士の接触 ④厚さ方向への成長という過程を経ることを 4-3 節で示した．本節では，成長の初期段階における基板温度の影響を調べるため，基板温度 T_s を 980 K ならびに 1100 K とし，その成長過程の様子を観察することとした．図 5-7 に SEM 写真を示す．なお，アセチレン/酸素の当量比 ϕ は 2.40 で，実験時間を 15，30，60 分としている．

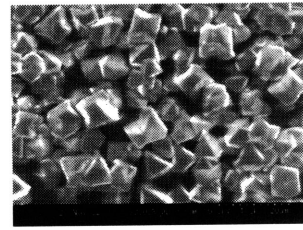
$T_s = 980 \text{ K}$



(a) $t = 15 \text{ min}$

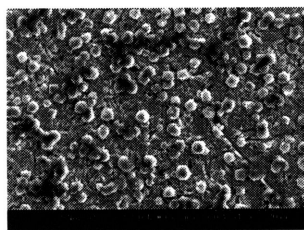


(b) $t = 30 \text{ min}$

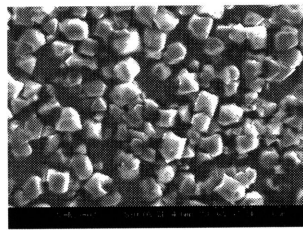


(c) $t = 60 \text{ min}$

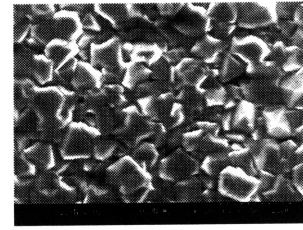
$T_s = 1100 \text{ K}$



(d) $t = 15 \text{ min}$



(e) $t = 30 \text{ min}$



(f) $t = 60 \text{ min}$

20 μm

図 5-7 低温ならびに高温基板での成長過程

図 5-7(a)および(d)に示すように、実験開始後 15 分においては、いずれの基板温度においても基板表面にダイヤモンドの核が生成されており、その数密度ならびに粒子の大きさに差は生じていない。しかし、図 5-7(b)および(e)が示すように、実験開始後 30 分においては、基板温度が高い方が個々の結晶粒子の成長は速く、大きな結晶になっている。さらに、実験開始後 60 分においては、図 5-7(c)および(f)が示すように、高温基板では析出物は膜として成長しているにもかかわらず、低温基板では所々に基板表面が見える状態で、完全な膜が形成されてはいない。

このように、基板温度の変化により、ダイヤモンド薄膜の形成時間に差が生じてくるのであるが、これは「核生成」密度が変化するためではなく、「核成長」の速度が変化するため、「粒子同士の接触」に至るまでの時間に差が生じるためと考えられる。

5-6-2 成長速度と結晶状態

図 5-8 に基板温度とダイヤモンド薄膜の成長速度の関係ならびに各当量比における基板温度 $T_s = 1000, 1200$ および 1300 K での結晶状態を示す。

5-1 節では、 930 K という比較的低い基板温度においても、当量比の違いにより成長速度に差が生じることを示したが、基板温度が高い場合には、成長速度の差は顕著になり、基板温度が 1300 K では、当量比 ϕ が 2.45 と 2.40 とで 3 倍以上の違いとなっている。

当量比 ϕ が 2.45 の場合（図中+印）には、成長速度が基板温度の上昇にともない急激に増加しており、薄膜を形成する個々の結晶粒子の大きさも増大している（図 5-8(a)~(c) 参照）。個々の結晶粒子は、基板温度が 1100 K までは三角形の $\{111\}$ 面のみが明瞭に観察されているものの、基板温度が 1200 K になると、結晶の形状は複雑になり、双晶内部には二次成長の起点となるとともに、膜質低下の原因とされる“reentry groove⁽⁸⁾”と称される「筋」が出現している。なお、基板温度 1300 K では“reentry groove”は消失するとともに、四角形の $\{100\}$ 面の存在が数多く確認すること

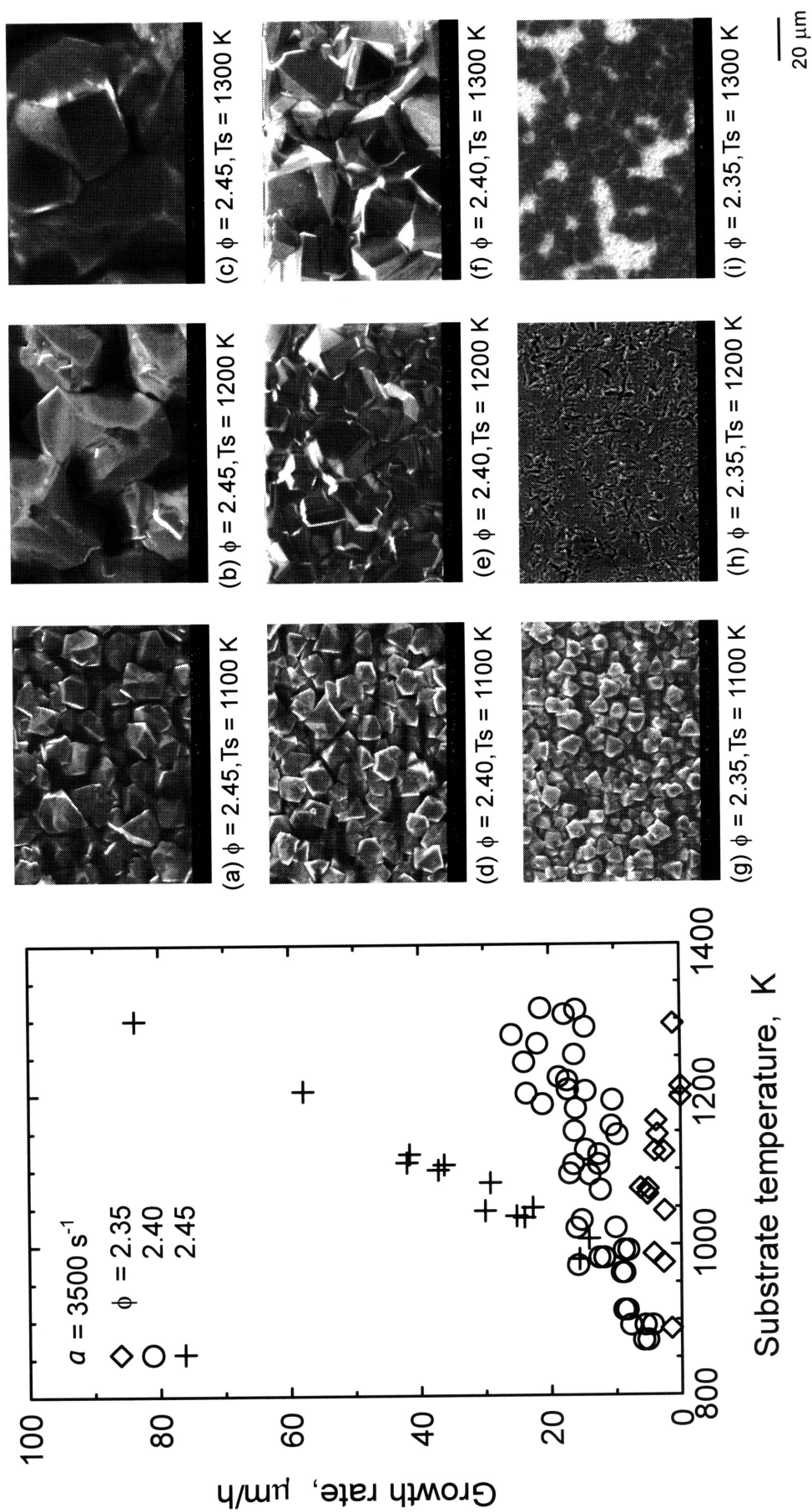


図 5-8 基板温度の影響

ができるようになる。

当量比 ϕ が 2.40 の場合（図中○印）には，基板温度が 1100 K までは，温度の上昇とともに成長速度が増加するものの，基板温度 1100~1200 K の範囲では，成長速度が一時停滞または低下する傾向が見受けられる．なお，基板温度がさらに高温になると再び成長速度は増加傾向に転じている．図 5-8(d)~(f)の SEM 写真からは $\phi = 2.45$ の場合と同様，基板温度の上昇にともなう結晶粒径の増大が観察されているし，基板温度が 1200 K のときには“reentry groove”も明らかに存在している．さらに，基板温度が 1300 K においては四角形の{100}面の出現も確認される．

当量比 ϕ が 2.35 の場合（図中◇印）には，ダイヤモンドが成長しうる当量比のほぼ下限にあたると考えられるため，成長速度はいずれの基板温度でも非常に低い値になっている．しかしながら， $\phi = 2.40$ の場合と同様に，基板温度が 1100 K 程度に至るまでは，成長速度は基板温度の上昇とともにわずかに増加し，基板温度 1100~1200 K においては成長速度が低下する傾向がある．特筆すべきは，基板温度が 1200 K の時，析出がまったく生じないという点である．なお，基板温度をさらに上昇させれば，ダイヤモンドの析出は再開されている．この傾向は図 5-8(g)~(i) に示した SEM 写真からも明らかで，基板温度 1200 K においてはモリブデン基板表面のみが撮影されているし，基板温度 1300 K においては{100}面を含む結晶粒子が析出している．

このように，いずれの当量比においても基板温度 1200 K 付近を境に結晶状態に変化が生じており，1300 K では{100}面の出現が確認された．また，当量比 ϕ が 2.35 と 2.40 においては，基板温度 1100~1200 K において成長速度が一時低下するという結果も得られた．

ところで，マイクロ波プラズマ CVD 法によるダイヤモンド薄膜の合成においては，同じ基板温度においても，原料ガス中の炭素源であるメタン濃度が低い場合には{111}面が，高い場合には{100}面が出現する⁽⁹⁾ことも知られているが，燃焼炎法の場合においては，基板温度が同じであれば，原料ガス中のアセチレン濃度（アセチレン/酸素の当量比 ϕ ）が変化しても，出現する結晶面に影響が生じておらず，膜

質制御の観点からは、燃焼炎法の方が取り扱いが容易であると考えられる。

5-6-3 基板温度と結晶状態

本節では基板温度の変化に伴う結晶状態の変化をより明確にするため、当量比 ϕ が2.40の場合について、さらに詳細に調べる。

基板温度が875 Kの場合には、図5-9(a)が示すように、析出物は完全な膜には成長しておらず、所々に基板表面が見える状態である。個々の結晶粒子は“カリフラワ状”の形状をしており、これはダイヤモンド薄膜成長の初期段階（4-3 節 図4-5(d) 参照）またはアセチレン/酸素の当量比が高い場合に出現する結晶状態である⁽¹⁰⁾。つまり、基板温度が低い場合には、実験開始後120分においても、成長は「核の成長」という初期段階にあり、このような“カリフラワ状”の結晶が析出したものと考えられる。

基板温度が1100 Kまでは、図5-9(b)および(c)が示すように、結晶はいずれも双晶を形成しているが、{111}面のみからなる単純な形状をしている。しかも、薄膜を形成する個々の結晶粒子の大きさは、基板温度の上昇とともに増大することが分かる。

基板温度が1125~1200 Kの場合には、図5-9(d)~(f)が示すように、結晶形状は基板温度の上昇にともない徐々に複雑になり、双晶の界面には“reentry groove”が出現している。しかも、基板温度が1150 Kに達すると、{111}面の多くは形状を六角形に変化させている。ここで注目すべきは、この基板温度の範囲では、個々の結晶粒子の大きさは基板温度の上昇にもかかわらず、停滞または減少する傾向が見られる点である。前節図5-8で基板温度と成長速度の関係に関して、成長速度の一時的な停滞または減少傾向を前述したが、結晶粒径に関しても同様の傾向が認められる。また、基板温度1200 Kでは、四角形の{100}面の出現も確認できるようになり、結晶面の変化に関しては Takahashi らの結果⁽¹¹⁾と一致している。

基板温度1250 Kならびに1300 Kの場合には、図5-9(g)および(h)が示すように、基板温度1200 Kにて顕著に観察されていた“reentry groove”が減少するとともに、六

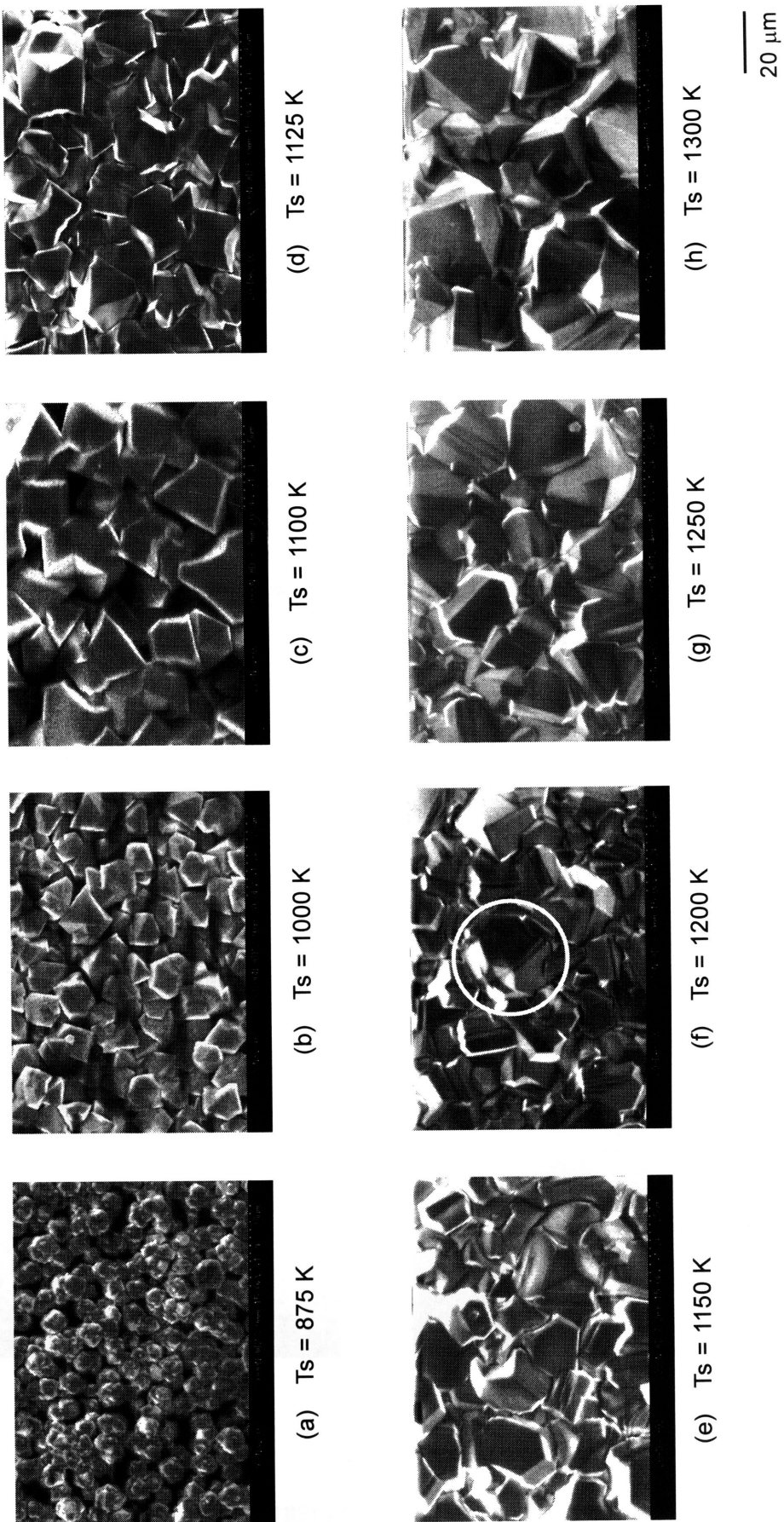


図 5-9 基板温度と結晶状態

角形の面も明らかに少なくなり、三角形の $\{111\}$ 面が再び多く出現するようになる。しかも、基板温度が 1300 K になると、 $\{100\}$ 面の出現する割合が大きくなっている。さらに、個々の結晶粒子の大きさは再び基板温度の上昇にともない増大しており、この点についても図 5-8 に示す成長速度の増加傾向と一致している。

ところで、図 5-9(f)中に白丸で囲まれた粒子は、 $\{111\}$ 面のみからなる結晶が 5 個連結した双晶で、この結晶形状は基板温度 1100~1200 K で合成されたダイヤモンド薄膜にのみ出現しており、他の基板温度では存在が確認されなかった。このことは、当量比一定の条件では、結晶形状は基板温度のみにより決定されることを示しており、基板温度の制御が膜質を左右する重要な要因であることを裏付けている。

このように、燃焼炎法によって析出するダイヤモンド薄膜の結晶形状は基板温度に依存し、基板温度 1200 K 付近を境にして、基板温度が低い場合には $\{111\}$ 面のみからなる結晶が、基板温度が高い場合には $\{100\}$ 面を含む結晶が析出することが明らかになった。

なお、図 5-10 はダイヤモンドの成長の初期段階において、基板温度が結晶形状に与える影響を調べた SEM 写真で、基板温度は 1100 K および 1200 K、析出時間は 15 分である。基板温度 1100 K の場合には、析出している結晶はすべて三角形の $\{111\}$ 面のみからなっているものの、基板温度 1200 K では六角形の $\{111\}$ 面が多く存在し、また、結晶は双晶をなしている。これらの結晶形状は図 5-9 に示す実験時間 120 分

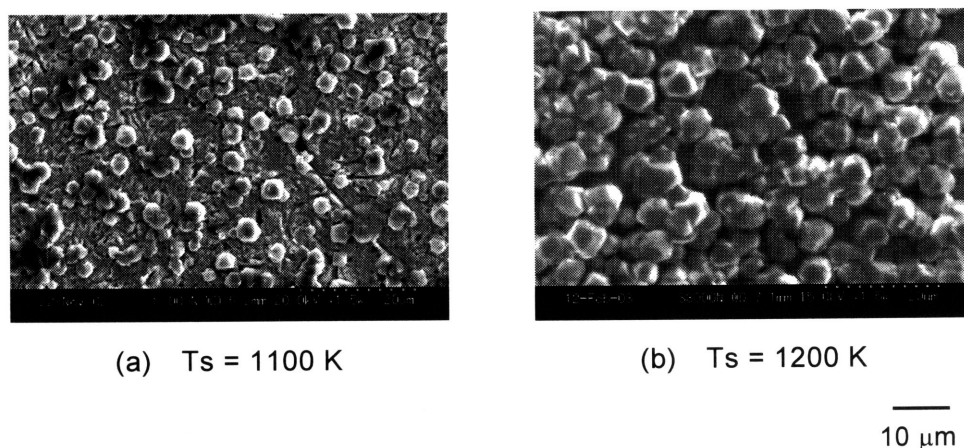


図 5-10 成長初期段階における基板温度の影響

の場合と同じであることから、ダイヤモンド薄膜の結晶形状は、成長の初期段階において、すでに基板温度のみにより決定されるということが分かる。

5-7 原子状水素の作用

低圧法によるダイヤモンド薄膜合成において、原子状水素は成長表面における非ダイヤモンド炭素の除去の役割を果たすとされており^{(9),(12)}、膜質向上の観点からも重要な化学種である。しかも、成長表面における引き抜き作用は、非ダイヤモンド炭素のみではなく、 sp^3 構造をしたダイヤモンドにも働くと考えられている。ところで、当量比 ϕ が 2.40 ならびに 2.30 と低い場合には、基板温度 1100~1200 K で成長速度の停滞または低下が確認され、特に $\phi = 2.35$ では、基板温度 1200 K で析出が全く起こらない状態となっている。この現象を検証するため、当量比 ϕ を 2.40 とした火炎でダイヤモンド薄膜を析出させた基板を、 $\phi = 2.35$ の火炎中に挿入し、基板温度 1200 K に保つという実験を行った。その結果、60 分後には析出物が完全に消失することが確認され、 sp^3 構造のダイヤモンドの引き抜き現象を直接検証することができた。このことより、成長速度の停滞または低下の傾向は、ダイヤモンドの先駆物質濃度の低下のみではなく、原子状水素によるダイヤモンドの引き抜き作用に強く影響されていると判断される。

参考文献

- (1) 新富雅仁, 牧野敦, 藤井淳志, 荒木信幸, ダイヤモンド薄膜の燃焼合成に及ぼす当量比, 速度勾配, ならびに基板表面粗さの影響, 日本機械学会論文集(B 編), 68(675): 3136-3143 (2002).
- (2) 新富雅仁, 江上智昭, 牧野敦, 荒木信幸, ダイヤモンド薄膜の燃焼合成における基板温度の影響 - 成長速度と結晶状態について -, 日本燃焼学会誌, 46(137): 169-175 (2004).

- (3) Shintomi, M., Makino, A. and Araki, N., Effects of Equivalence Ratio, Velocity Gradient and Substrate Temperature on Flame Synthesis of Diamond Films, *Inżynieria Materiałowa*, 5(142): 805-809 (2004).
- (4) Hirose, Y., Amanuma, S. and Komaki, K., The synthesis of high-quality diamond in combustion flames, *J. Appl. Phys.*, 68:6401-6405 (1990).
- (5) Zhang, B. and Chen, S, Morphological evolution of diamonds in combustion synthesis, *J. Appl. Phys.*, 79:7241-7247 (1996).
- (6) 新富雅仁, 牧野敦, 荒木信幸, ダイヤモンド薄膜の燃焼合成に及ぼす水素およびメタン添加の影響, 日本機械学会論文集(B 編), 69(678): 476-481 (2003).
- (7) Shintomi, M., Makino, A. and Araki, N., Distribution Map for the Growth Rates of Diamond Films, Synthesized in the Stagnation Flow by Use of the Flat Flame, Abstracts of Work-in-Progress Poster of 29th International Symposium on Combustion, p.173 (2002).
- (8) Angus, J. C., Sunkara, M., Sahaida, S. R. and Glass, J. T., Twinning and faceting in early stages of diamond growth by chemical vapor deposition, *J. Mater. Res.*, 7:3001-3009 (1992).
- (9) 吉川昌範, 大竹尚登, 図解 気相合成ダイヤモンド, オーム社 (1995).
- (10) Zhang, B. and Chen, S, Morphological evolution of diamonds in combustion synthesis, *J. Appl. Phys.*, 79:7241-7247 (1996).
- (11) Takahashi, H., Després, J-F. and Odawara, O., Structural dependence of combustion-flame synthesized diamond films on substrate temperature, *J. Appl. Phys.*, 85:3609-3613 (1999).
- (12) Liu, H. and Dandy, D. S., *Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages*, Noyes (1995).

第6章 合成機構に関する考察

前章までの実験結果により、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成においては、アセチレン/酸素の当量比 ϕ 、速度勾配 a ならびに基板温度が成長速度や結晶状態に影響を与えることが明らかになった。本章では、CHEMKIN⁽¹⁾ならびにそのアプリケーションソフトウェアである SPIN⁽²⁾を用いることにより、化学種濃度や境界層厚さの算出を行い、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成機構に関して検討する。

6-1 先駆物質の推定

低圧法におけるダイヤモンド薄膜の合成において、先駆物質と考えられている化学種は主に、 CH_3 、 C_2H_2 、 C_2 ならびに C などが挙げられている。また、 CH_3 ならびに C_2H_2 の影響に関しては、D'Evelyn らは、 C_2H_2 のみでは $\{111\}$ 面の結晶が出現し、 $\{100\}$ 面の出現には CH_3 が影響を及ぼしていることを示している⁽³⁾。一方、Zhang らは、濃度比 $[\text{C}_2\text{H}_2]/[\text{CH}_3]$ が高い場合に $\{100\}$ 面が出現することを示しており⁽⁴⁾、同じ低圧法においても、その手法によって結晶面に与える化学種の影響は様々である。

本節では、基板温度を変化させたときの基板表面における化学種濃度を計算し、実験で得られた成長速度、結晶面の変化の傾向と比較し、燃焼炎法におけるダイヤモンドの先駆物質の推定を行う。

計算条件を表 6-1 に示す。アセチレン/酸素の当量比 ϕ は 2.40 で、バーナ出口でのアセチレン/水素/酸素混合気の温度は 300 K とし、噴出し速度 W およびバーナ - 基板間距離 z は実験条件と同じく $W = 45 \text{ m/s}$ 、 $z = 6.43 \text{ mm}$ (速度勾配 $a = 3500 \text{ s}^{-1}$) である。

図 6-1 は、計算により得られた基板表面からの距離に対する気相の温度と半径方向速度の分布である。基板温度を変化させても気相の最高温度に影響はなく、また、半径方向速度は、基板温度の上昇に伴い若干最大値は増加するが、最大となる位置、つまり速度境界層厚さには変化がないことが分かる。

表 6-1 計算条件

当量比 ϕ	2.40
アセチレン流量 [slm]	3.77
酸素流量 [slm]	3.93
速度勾配 a [s^{-1}]	3500
噴出し速度 [m/s]	45
バーナ - 基板間距離 [mm]	6.43
基板温度 T_s [K]	800 ~ 1400

図 6-2 は、各基板温度における基板表面からの距離に対する CH_3 濃度と半径方向速度の関係を示したものである。基板温度の上昇に伴い、基板表面における CH_3 濃度は上昇するが、基板温度 1200 K でピークが現れ、さらに高温にすると、濃度が減少するという結果が得られた。

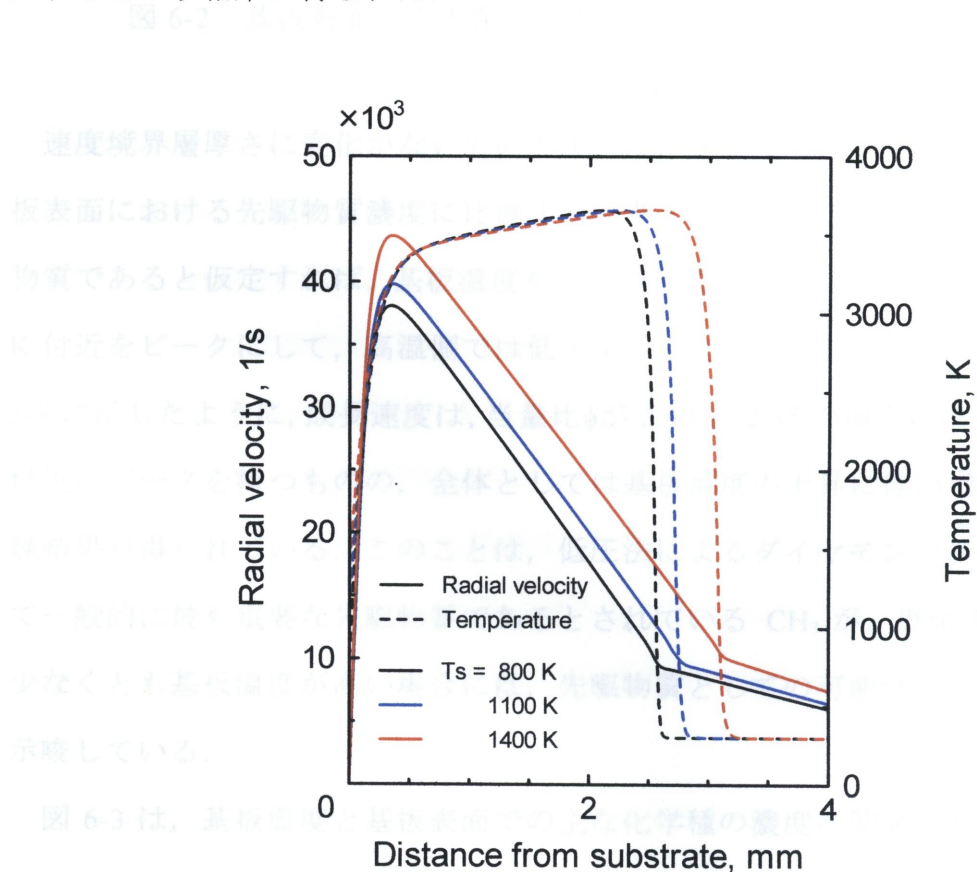


図 6-1 基板表面からの距離と半径方向速度および気相温度の関係

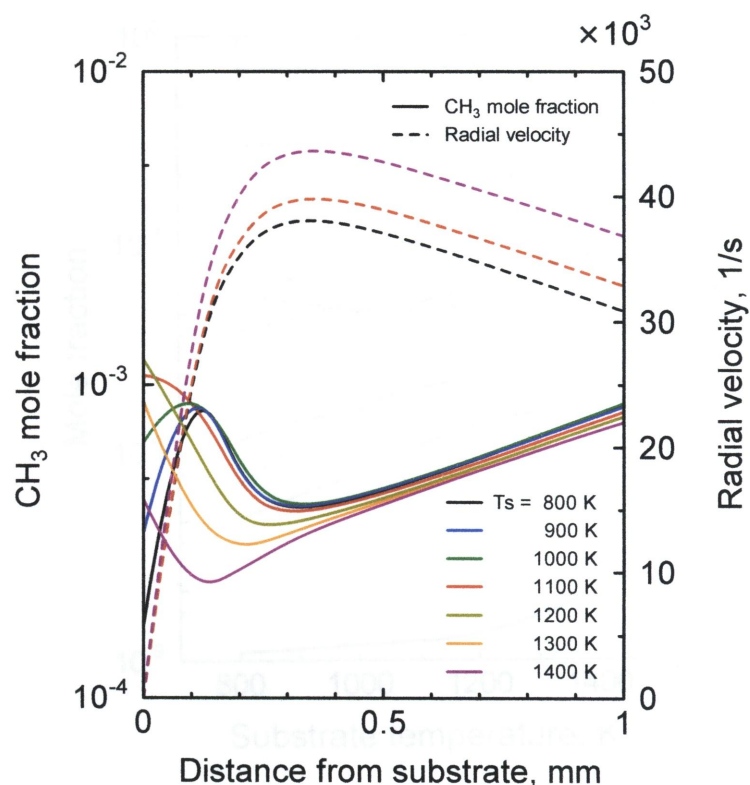


図 6-2 基板表面からの距離と CH₃ 濃度および半径方向速度の関係

速度境界層厚さに変化がないものとすれば、ダイヤモンド薄膜の成長速度は、基板表面における先駆物質濃度に比例すると考えられる。CH₃ がダイヤモンドの先駆物質であると仮定すれば、基板温度を上昇させていくと、成長速度は基板温度 1200 K 付近をピークにして、高温側では低下することが考えられる。しかしながら、図 5-8 に示したように、成長速度は、当量比 ϕ が 2.40 と 2.35 の場合には基板温度 1100 K 付近にピークを持つものの、全体としては基板温度の上昇に伴い増加するという実験結果が得られている。このことは、低圧法によるダイヤモンド薄膜の合成において一般的に最も重要な先駆物質であるとされている CH₃ が、燃焼炎法においては、少なくとも基板温度が高い場合には、先駆物質としての可能性が低いということを示唆している。

図 6-3 は、基板温度と基板表面での主な化学種の濃度の関係である。図中には、ダイヤモンドの先駆物質として現在有力視されている化学種である CH₃、C₂H₂、C₂ ならびに C の他に、ダイヤモンド薄膜の合成機構に関与している可能性が指摘され

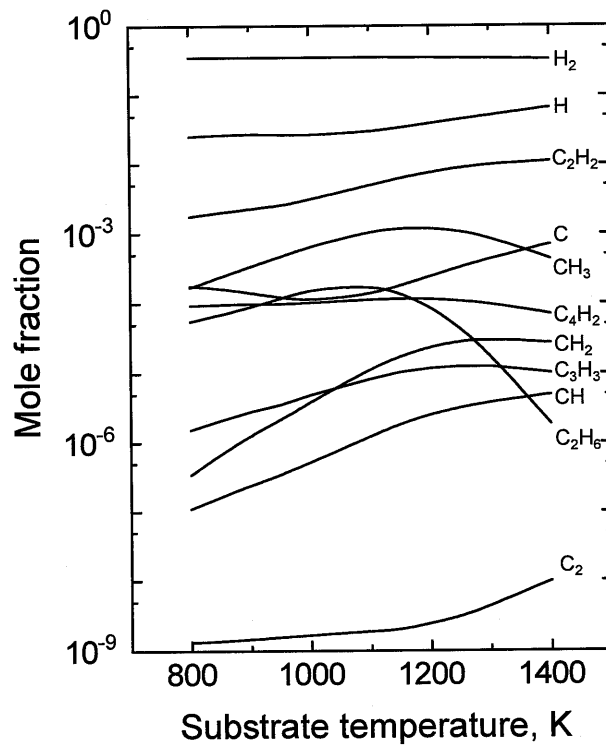


図 6-3 基板表面における主な化学種の濃度

ている C_3H_3 や C_4H_2 など⁽⁵⁾比較的大きな化学種も示している。

C_2 は、 CH_3 や C_2H_2 などの関与が有力視されている化学種と比較して、非常に低い濃度でしか存在しないことが分かり、これがダイヤモンドの主要な先駆物質であると考えすることは合理的ではない。

C_2H_2 は基板温度の上昇とともに増加する傾向があり、 CH_3 も 1150 K 程度までは基板温度の上昇とともに増加している。一方、 C は 1000 K 程度までは濃度が減少し、その後、基板温度の上昇とともに濃度が増加し、さらに、基板温度 1350 K 以上では CH_3 の濃度を上回ることが分かる。また、 C_2H_2 および CH_3 の濃度を比較すれば、 C_2H_2 が 5 倍程度高濃度で存在するが、基板温度の変化に対する濃度の変化率は CH_3 の方が急激であることが分かる。

化学種濃度と成長速度の関係を詳しく調査するために、図 6-4 に、 C_2H_2 、 CH_3 および C の化学種濃度変化（図 6-3）とダイヤモンド薄膜の成長速度（図 5-8）を重ね合わせて示す。なお、化学種濃度に関しては、成長速度の値に一致するように、図

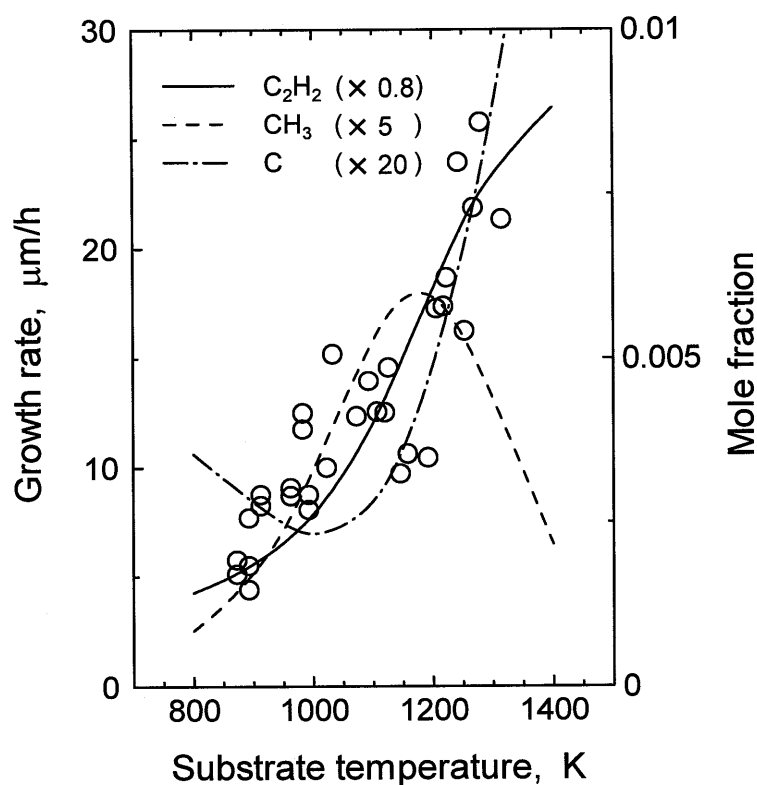


図 6-4 化学種濃度と成長速度の比較

中に表示した倍率で示している。

今回実験および計算を行った基板温度の範囲では、 C_2H_2 の濃度変化の様子が成長速度の変化と全体的に一致しているように見られる。しかしながら、1100~1200 K における成長速度の停滞または低下を説明することができない。また、 C_2H_2 が単独でダイヤモンドの先駆物質となっていると仮定すると、出現する結晶面が基板温度 1200 K 前後を境に{111}から{100}へ変化することも説明できない。したがって、 C_2H_2 がダイヤモンドの先駆物質であることを否定することはできないが、これが単独で先駆物質となり、ダイヤモンドが析出している可能性は極めて低い。

CH_3 は燃焼炎法に限らず、低圧法によるダイヤモンド薄膜合成において最も有力視されている先駆物質のひとつである。1150 K 以下の比較的低い基板温度で成長速度の分布とよく一致し、さらに、位置の差があるものの、ある基板温度で濃度のピークがあり、成長速度の傾向と一致している。一方、1200 K 以上の高い基板温度では、 CH_3 濃度は減少するものの、成長速度は増加している。以上のことから、 CH_3

は低い基板温度において、先駆物質として重要な役割を果たしていると推測できる。

さらに、C は低温側での成長速度とのずれがあるが、1150 K 以上では成長速度の分布とよく一致する。また、その濃度は基板温度 1350 K 以上で CH_3 の濃度を上回ることから（図 6-3 参照）、高い基板温度において、先駆物質としての可能性が高いと考えられる。

上記のような先駆物質としての可能性を考えると、結晶面に関しては、燃焼炎法では、 CH_3 が{111}面の出現に、C が{100}面の出現に影響を及ぼしている可能性があるかと推察できる。

以上のように、数値計算と実験結果の比較により、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜合成における先駆物質の可能性を検討してきたが、数値計算による化学種濃度の分布が、実際の燃焼場とどの程度一致するかが不明な点である。現実には濃度を測定するとすれば、非常に活性な化学種をプローブを挿入してサンプリングすることは困難であり、非接触の測定法が求められる。CARS (Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopy) は、レーザを用いた非接触温度測定技術の一つで、燃焼場やプラズマ場の温度測定が可能である。これを用いれば、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成場の温度分布を測定することも可能であると考えられ、計算により得られた温度分布と比較することで、計算結果の信頼性を検討できる可能性がある。なお、この点については、6-3 節で示す。

6-2 速度境界層厚さの影響

第 5 章において、速度勾配と成長速度の関係（図 5-5）ならびに成長速度分布図（図 5-6）を示し、速度勾配の増加に伴い成長速度も増大していくが、速度勾配 α が 4000 s^{-1} でピークを持ち、その後は速度勾配の増加とともに成長速度は減少することを明らかにした。速度勾配の増加は速度境界層厚さの減少につながり、気相中で生成した先駆物質を効率的に基板表面まで輸送することが可能になるが、過剰な

境界層厚さの減少は、化学種の残存時間の減少と基板表面でのせん断力増加につながり、先駆物質の基板への付着を妨げる可能性があると考えられる。

前節までに、基板温度が低い場合には、燃焼炎法においても CH_3 が先駆物質として有力であることを、実験結果と計算結果の比較から示した。本節では、速度勾配を変化させることによる種々の影響を、CHEMKIN および SPIN を用いた計算により明らかにし、速度勾配の及ぼす影響についてさらに検討を行う。

表 6-2 は計算条件であるが、5-4 節に示した実験における条件と同様である。

図 6-5 に基板表面からの距離と半径方向速度および気相温度の関係を示す。速度勾配の増大にともない火炎帯の位置は基板表面に近づくことが分かる。また、半径方向速度は速度勾配の増大に伴い最大値が上昇している。

図 6-6 は、図 6-5 の横軸を拡大して示したものであるが、半径方向速度の最大となる位置が、速度勾配の増大に伴い基板表面に近づき、速度境界層厚さが減少していることが分かる。

以上のように、半径方向速度の増大と速度境界層厚さの減少により、基板表面でのせん断力が大きくなることが分かる。

図 6-7 は、基板表面からの距離と CH_3 の濃度の関係を示したものであるが、火炎面の位置で急激に濃度が上昇することが分かる。しかしながら、速度勾配の違いによる最大濃度の違いはない。基板表面に近づくにつれて、いずれの速度勾配でも CH_3 濃度は減少するが、基板表面においては、速度勾配が高い場合に濃度が高くなって

表 6-2 計算条件

速度勾配 a [s^{-1}]	3000	4000	5000
噴出し速度 [m/s]	40.0	40.0	40.0
バーナ - 基板間距離 [mm]	6.67	5.00	4.00
当量比 ϕ	2.40	2.40	2.40
アセチレン流量 [slm]	3.77	3.77	3.77
酸素流量 [slm]	3.93	3.93	3.93
基板温度 T_s [K]	1000	1000	1000

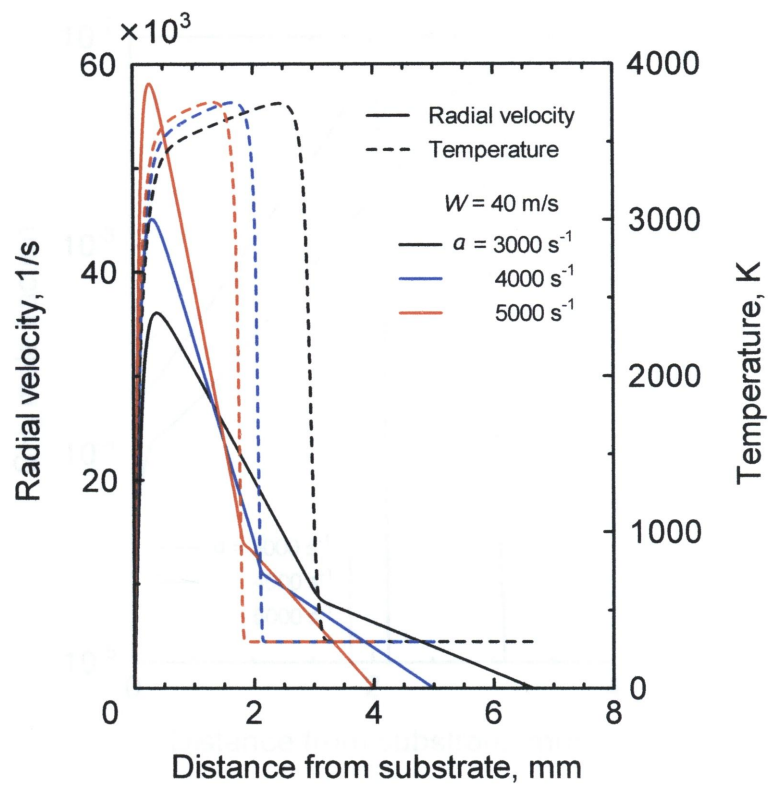


図 6-5 基板表面からの距離と半径方向速度および気相温度の関係

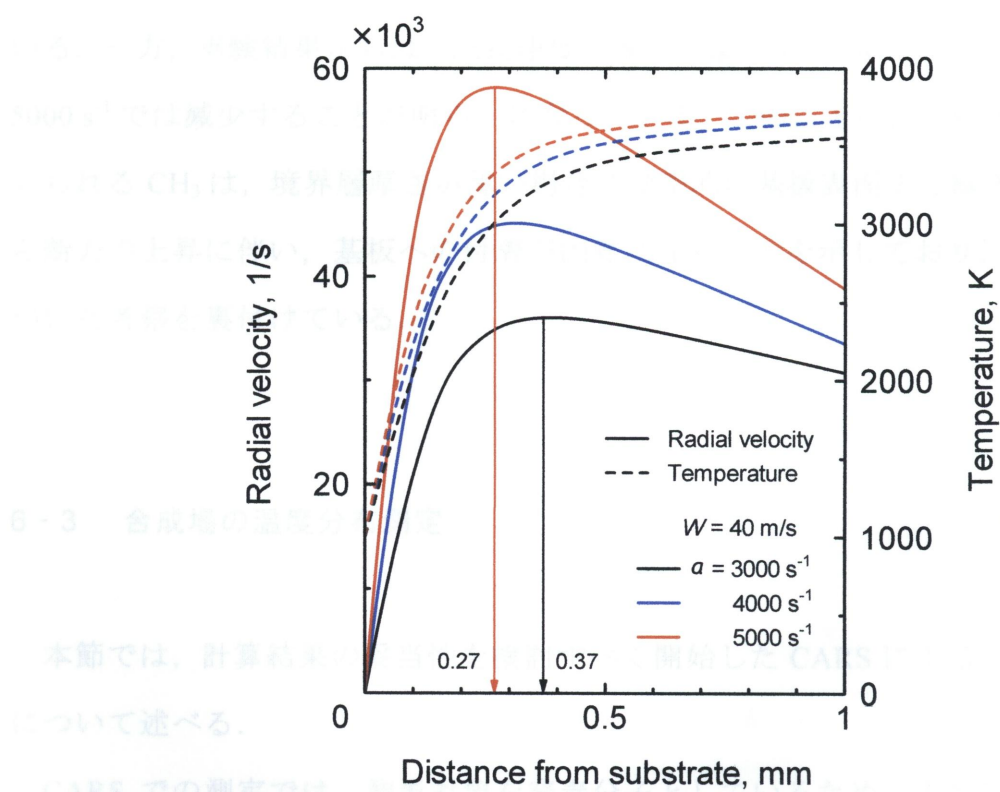


図 6-6 基板表面からの距離と半径方向速度および気相温度の関係

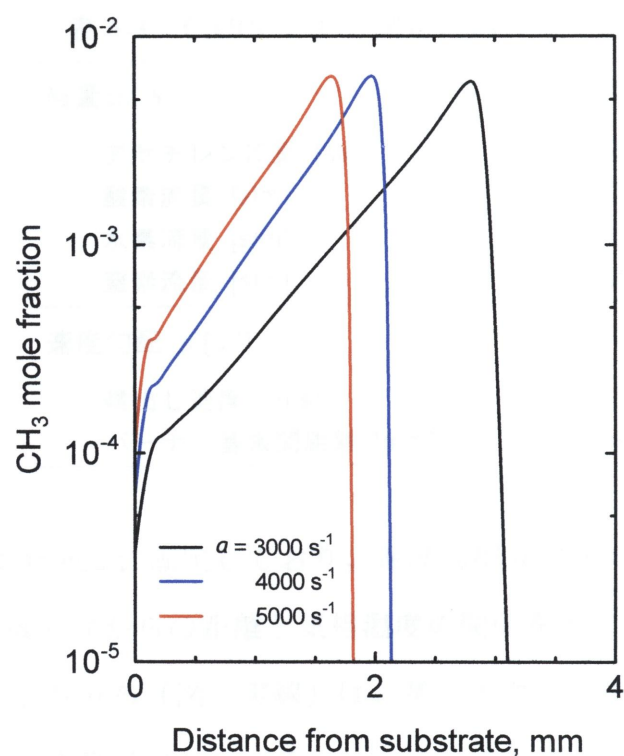


図 6-7 基板表面からの距離と CH_3 濃度の関係

いる．一方，実験結果からは，成長速度は速度勾配が $a = 4000 \text{ s}^{-1}$ で最大となり， $a = 5000 \text{ s}^{-1}$ では減少することが明らかになっている．このことは，先駆物質であると考えられる CH_3 は，境界層厚さが薄い場合に効率的に基板表面まで輸送されるが，せん断力の上昇に伴い，基板への付着が困難になることを示しており，実験結果に基づいた考察を裏付けている．

6 - 3 合成場の温度分布測定

本節では，計算結果の妥当性を検討すべく開始した CARS による気相温度の測定について述べる．

CARS での測定では，測温対象を窒素分子としているため，実験においては，当量比 ϕ を 2.45 で固定したまま，窒素を総流量の 15 % 添加している．なお，原料ガス

表 6-3 CARS による測定における実験条件

当量比 ϕ	2.45
アセチレン流量 [slm]	3.24
酸素流量 [slm]	3.31
水素流量 [slm]	0.66
窒素流量 [slm]	1.27
速度勾配 a [s^{-1}]	3500
噴出し速度 [m/s]	45
バーナ - 基板間距離 [mm]	6.43

の噴出し速度は 45 m/s に固定しており，速度勾配 a は $3500\ s^{-1}$ である（表 6-3）．

図 6-8 に，基板表面からの距離と気相温度の関係を示す．CHEMKIN および SPIN により得られた温度分布（図中実線）は，基板表面から約 2.5 mm の位置で急激に上昇しており，火炎帯（白心）がこの付近に存在すると計算されている．しかしながら，実験中の目視による観察では，火炎面は基板表面から約 1 mm の位置にあり（図 4-3(b)参照），計算結果と差異が存在する．

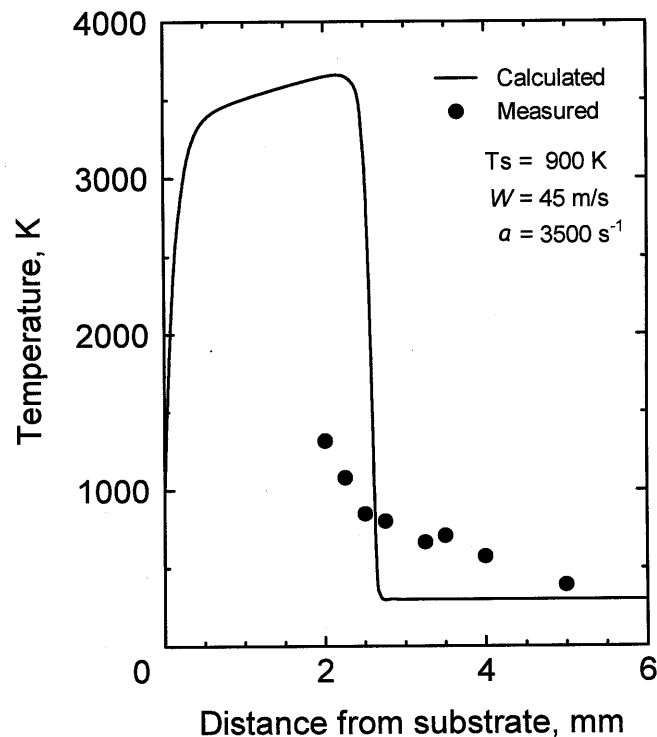


図 6-8 基板表面からの距離と気相温度の関係

CRAS により測定された温度を図中●で示すが、基板表面から 5 mm の位置で上昇し始め、反応の予熱帯が計算結果に比べると比較的広いことを示している。さらに、計算結果では、基板表面から約 2.5 mm の位置で温度の急激な上昇が存在し、火炎帯の存在を示しているが、CARS による測定では、基板表面から 2 mm の位置においても、1300 K という比較的低い温度であり、火炎面が計算得られた位置よりも基板表面に近い位置に存在することを示している。

ところで、CARS による測定値が基板表面から 2 mm 以内の点では存在しないが、これは、高温における N_2 の解離や酸化反応により十分な CARS 光強度を得るための窒素濃度が保たれていないため、温度評価に用いることのできる CARS スペクトル波形が得られないことが原因として挙げられる。また、窒素による CARS 光の波長 473 nm 付近に、アセチレン/酸素火炎の強い発光帯が存在し、CARS スペクトル波形に影響を与えるため、温度評価ができないことも挙げられる。

このように、計算結果と測定結果との間には差が生じており、さらなる測定が望まれるところであるが、測定対象を窒素以外（例えば火炎中に豊富に存在する水素）にするなどの検討が必要である。

参考文献

- (1) Kee, R. J., Rupley, F. M., Meeks, E., and Miller, J. A., *Sandia National Laboratories Report*, SAND96-8216 (1996).
- (2) Coltrin, M. E., Kee, R. J., Rupley, F. M., and Meeks, E., *Sandia National Laboratories Report*, SAND96-8217 (1996).
- (3) D'Evelyna, M. P., Grahamb, J. D. and Martinc, L. R., [100] versus [111] diamond growth from methyl radicals and/or acetylene, *J. Crystal Growth*, 231:506-519 (2001).
- (4) Zhang, J. Y., Wang, P. F., Ding, S. J., Zhang, D. W., Wang, J. T. and Liu, Z. J., Thermodynamics analyses of the effect of CH_3 and C_2H_2 on morphology of CVD diamond films, *Thin Solid Films*, 368:266-268 (2000).

- (5) Löwe, A. G., Hartlieb, A. T., Brand, J., Atakan, B. and Kohse-Höinghaus, K., Diamond deposition in low-pressure acetylene flames: in situ temperature and species concentration measurements by laser diagnostics and molecular beam mass spectroscopy, *Combust. Flame*, 118:37-50 (1999).

第7章 結論

ダイヤモンドは、物理的・化学的性質が非常に優れており、工業的利用価値の高い材料である。人工的にダイヤモンドを合成する方法の中でも、ダイヤモンド粒子の合成が可能な高圧法に対し、薄膜状のダイヤモンドの合成が可能である低圧法は、ダイヤモンドの利用形態をさらに広げている。また、数ある低圧法の中においても、アセチレン/酸素火炎を用いる燃焼炎法は、装置の簡便性、成長速度、膜質などの点から優位な方法である。しかしながら、その簡便性ゆえに、溶接用トーチによる円すい状火炎が合成に用いられるため、合成の最適条件などは、その装置特有のものになりがちであり、燃焼炎法全般における一般性を有したデータが存在しないのが現状である。

本研究では、上記の問題を解決すべく、平面火炎バーナを用いた実験を行い、当量比、速度勾配ならびに基板温度が、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜合成時の成長速度ならびに結晶状態に与える影響を実験的に調べた。また、化学種濃度の変化を計算し、低圧法によるダイヤモンドの先駆物質として可能性が高いとされている化学種について、濃度と成長速度・結晶状態を比較することにより、燃焼炎法における先駆物質としての可能性を調べた。

以下に本研究で得られた主な結果の要約を示す。

【ダイヤモンド薄膜の成長】

- ・平面火炎バーナと溶接用トーチにより、アセチレン/水素/酸素火炎を形成させて合成実験を行った結果、ダイヤモンド薄膜の成長速度、析出面積、結晶の均質性において、平面火炎バーナを用いた方が優位であることが明らかになった。
- ・燃焼炎法におけるダイヤモンド薄膜の成長過程は、他の低圧法における成長過程と同様に、1. 核生成、2. 核の成長、3. 粒子同士の接触、4. 膜の成長（二次成長）を経ることが明らかになった。
- ・基板表面におけるダイヤモンドの核生成は、基板の傷の部分に入り込むように

して開始される。

- ・基板の表面粗さが、ダイヤモンド薄膜の成長速度に影響を及ぼしており、算術平均粗さ Ra が約 $0.1\ \mu\text{m}$ のときに最大となるが、結晶形状はいずれの表面粗さにおいても同一であり、膜質には影響を及ぼさない。

【当量比，速度勾配，基板温度の影響】

- ・平面火炎バーナによるアセチレン/水素/酸素火炎を用いた実験では、アセチレン/酸素の当量比 ϕ が 2.45~2.50 のときに成長速度が最大になるが、 $\phi = 2.50$ の場合には、結晶表面からの二次成長が顕著になり、膜質が低下するため、当量比に関する最適条件は $\phi = 2.45$ である。
- ・火炎の安定化のために、平面火炎バーナによる実験では水素添加が欠かせないが、成長速度ならびに結晶状態に関しては、溶接用トーチによる（水素を添加しない）アセチレン/酸素火炎を用いた実験と定性的傾向が一致する。このことから、たとえ水素の添加があったとしても、平面火炎バーナによる実験結果は、燃焼炎法全般における普遍的なものとなり得る。
- ・溶接用トーチによる円すい状火炎による合成の際に重要な因子となる白心頂点 - 基板間距離は制御が困難である上、これを一定に保つ場合でも、流れ場の状態を一定に保つことはできない。流れ場を一意的に定義できる速度勾配というパラメタの使用は、平面火炎を用いた際にのみ有効で、しかも、燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜合成における、最も重要な影響因子のひとつである。
- ・速度勾配を一定に保つ場合、噴出し速度を変化させても、成長速度ならびに結晶状態に変化はない。
- ・速度勾配を増加させることにより、速度境界層厚さを減少させることが可能であるため、成長速度を増大させることが可能である。しかしながら、過剰な速度勾配の増加は、成長速度の低下を招く。
- ・成長速度分布図は、成長速度に関する当量比 ϕ と速度勾配 a の最適条件を求める際に有効である。

- ・成長速度は、基本的には基板温度が高い場合に速くなる。また、当量比による成長速度の差も、基板温度が高い場合には大きくなる。
- ・当量比 ϕ が2.40ならびに2.35と非常に低い場合、基板温度が1100~1200 Kにおいては、成長速度は低下する傾向がある。
- ・基板温度は結晶形状に影響を与えており、1200 Kを境界に、基板温度が低い場合には{111}面が、高い場合には{100}面が出現する。

【合成機構に関する考察】

- ・計算により算出した化学種濃度と、成長速度ならびに結晶状態の比較から、低い基板温度では、 CH_3 が主な先駆物質となり、{111}面の出現に寄与しており、高い基板温度では、Cが影響を及ぼし、{100}面の出現に寄与している可能性がある。
- ・速度勾配が大きくなると、速度境界層厚さが減少し、基板表面における CH_3 濃度は上昇する。実験では、過剰な速度勾配の増加が成長速度の低下を招くことが明らかになったが、速度境界層厚さの減少に伴う基板表面におけるせん断力の増加が、先駆物質の付着を困難にしている。
- ・計算により算出された温度分布とCARSにより測定された温度分布には差異があり、火炎帯は、計算により導かれた位置よりも基板表面に近い位置に存在すると考えられる。

以上.

謝辞

本論文は、筆者が静岡大学工学部エネルギー機械工学科在学中の平成5年より開始した「燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜の合成に関する研究」について、現在までに得られた結果をまとめたものです。

研究の遂行にあたっては、静岡大学工学部機械工学科 教授 荒木信幸 先生に終始一貫してご指導をいただきました。本論文をこのようにまとめることができたのも、大学院修士課程修了後も静岡大学における実験をお認めいただき、さらに、学生時代と変わらない懇切丁寧なご指導をいただけたからこそのもので、心より御礼申し上げます。

また、宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部 の 牧野 敦 先生には、やはり学生時代より現在に至るまで一貫してご指導いただきました。特に本論文の焦点の一つである「速度勾配」に関する着目は、牧野先生のご指導によるもので、ここに記して御礼申し上げます。

静岡大学工学部機械工学科 教授 中山 顕 先生には、論文審査委員長をお引き受けいただきました。また、特に流れ場に関する有益なご指導いただきました。ここに記して御礼申し上げます。

静岡大学工学部機械工学科 教授 長谷 隆 先生には、特に計算における素反応の取り扱いについて、ご指摘ご指導を頂きました。ここに記して御礼申し上げます。

さらに、静岡大学工学部電気・電子工学科 教授 神藤正士 先生には、プラズマに関する有益なご指導をいただき、知見を広げることができました。ここに記して御礼申し上げます。

本研究の実験装置の製作にあたっては、静岡大学工学部技術職員の島田和彦氏にご指導、ご協力いただきました。ここに記して御礼申し上げます。

平成9年度静岡大学工学研究科機械工学専攻修士課程修了の藤井淳志氏には、本研究の要である平面火炎バーナの製作にご尽力いただきました。ここ

に記して感謝申し上げます。

また、静岡大学大学院理工学研究科博士前期過程 江上智昭氏，工学部機械工学科学生の近岡貴行氏，平成 15 年度卒業の横山正憲氏には，実験の遂行にあたりご協力をいただきました。御礼申し上げます。

さらに，静岡大学工学部技術補佐員の本間寛己氏には，実験にあたり多くの助言とご協力をいただきました。ここに記して御礼申し上げます。

上記のほか，熱および物質移動研究室の諸氏には大変お世話になり，感謝申し上げます

本研究を遂行するにあたっては，著者の勤務先である沼津工業高等専門学校教職員の皆様のご協力がありました。特に機械工学科の先生方には多大なるご協力をいただきました。ここに記して御礼申し上げます。

最後に，応援をいただいた父 敬一，母 由紀子，兄 規行に謝意を記するとともに，いつも気に留めていただいております 祖父 故 永井久継 様，祖母 永井博子 様に御礼申し上げます。

平成 17 年 2 月

沼津工業高等専門学校 機械工学科

新富雅仁