

小特集 微小重力環境を利用したプラズマプロセスへの誘い

5. 微小重力下プラズマ CVD によるダイヤモンド生成

石川正道

東京工業大学 大学院総合理工学研究科

(原稿受付：2006年10月20日)

我が国初の無人型宇宙実験衛星 SFU (Space Flyer Unit) に気相成長基礎実験装置 GDEF (Gas Dynamics Experiment Facility) が搭載された。この装置では、ダイヤモンドの気相合成プロセスを解明することを目的として、放電着火、プラズマ発光分光、ダイヤモンドの気相合成実験、真空系制御など、ダイヤモンド気相合成に関わる実験が実施された。今後 GDEF に匹敵する規模の宇宙実験が実施される見通しがないことを踏まえ、SFU が達成した成果を概括して次なる展開への橋渡しとしたい。

Keywords:

plasma CVD, diamond synthesis, SFU, GDEF, microgravity

5.1 はじめに

1995年3月に宇宙実験・観測フリーフライヤ (SFU; Space Flyer Unit) が H-II ロケットにより打ち上げられた。SFU は、高度 480 km の宇宙空間を約 10ヶ月間周回し、地上からの管制のもと計 14種類の実験をすべて無人で遂行し、翌年 1996年1月にスペースシャトルによって回収された [1]。我が国が単独で開発、打ち上げ、運用を実施した宇宙実験としては極めて独自性の高いミッションであった。ダイヤモンド合成実験は、SFU 搭載実験機器部に搭載された気相成長基礎実験装置 (GDEF; Gas Dynamics Experiment Facility) を用いて実施され、世界で始めて宇宙空間で人工的にダイヤモンドを合成するという快挙を成し遂げた [2]。

ダイヤモンドは紫外光から赤外光までの幅広い透過特性をもち、さらにバンドギャップや正孔移動度が大きく熱伝導性も非常に良いことから、次世代の光学材料や電子材料として高い注目を集めてきた。このような機能性ダイヤモンドはメタンおよび水素ガスのプラズマ中における化学反応を利用した化学気相成長 (CVD; Chemical Vapor Deposition) により合成される。しかしながら、CVD 法では化学反応を引き起すために加熱することが不可欠であり、地上では熱対流による反応の擾乱を避けることはできない [3]。したがって、地上のプロセスに限ってみれば完全な拡散支配下での結晶成長は一つの夢と考えられていた。一方、宇宙の微小重力環境を利用すれば、対流の擾乱のない条件のもとで、気体の輸送過程、反応のメカニズム、核形成や成長過程などの気相成長にかかわる基本的なデータを取得することが可能となる。本章では、ダイヤモンド気相合成に成功した宇宙実験についてその運用の詳細と得られたダイヤモンドの特性について紹介する。

5.2 気相成長基礎実験装置 (GDEF)

GDEF は、微小重力および宇宙の暴露環境においてメタンを含む水素ガスプラズマの発光分光およびダイヤモンド合成を実施するために開発された宇宙実験装置である。図 1 に GDEF の外観を示す。ダイヤモンド合成およびプラズマ発光分光を行う反応容器、ガス供給ライン系 (原料ガスボンベを含む)、反応観察用 CCD カメラ、分光光度計、計測制御系、熱制御系、構造系を装備し、宇宙実験としてはこれまで例のない複雑な実験操作を可能とする無人実験システムとなった。全体は 600 mm (幅) × 600 mm (長さ) × 365 mm (高さ) の 3枚の熱管理されたプレートを L 字型に張り合わせた形状をもつ。重量は 65 kg である。

放電方式は直流放電とし、陽極はダイヤモンドの成長基板としても用いることを考慮してタンタル製とした。陽極の形状は表面積を大きくし (直径 4 mm)、支持部は細い棒状とすることによって、ダイヤモンド生成に必要な温度

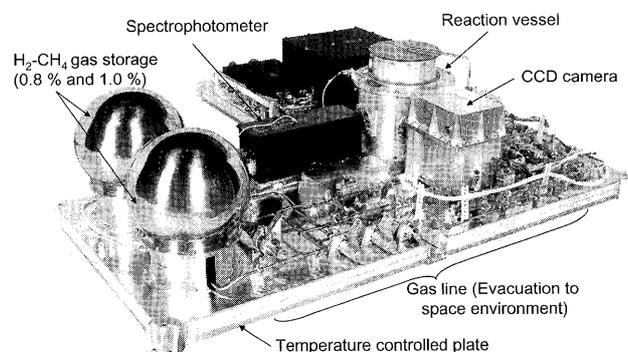
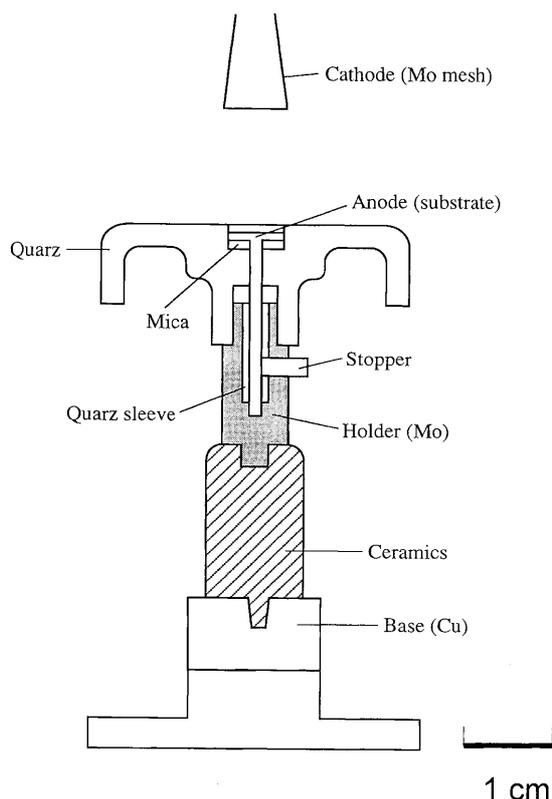


図 1 気相成長基礎実験装置 (GDEF) の外観。SFU 搭載実験機器部 (EFFU) に設置された。

800~1,000℃を維持するよう熱伝導性を抑制する工夫をした。図2(a)には電極部詳細を示した。陰極部は、電子放電部であるメッシュ状陰極(モリブデン製)、打ち上げ時の振動に耐えるようにするための振れ防止版、陰極ホルダからなる。陽極の場合と同様に放電部からの熱の散逸を減らすためにセラミックス製ナットを用いて固定した。また、陰極から反応容器上面への異常放電を防止するために電極の容器固定部にはセラミックス製の放電防止板を設けた。

(a)



(b)

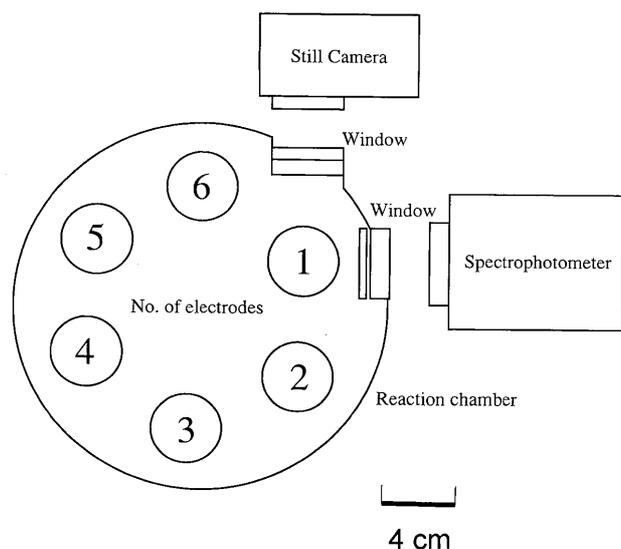


図2 直流放電用電極と反応容器内での配置。(a)陽極-陰極の構成。陽極は隣合う電極間との異常放電および温度管理を行うために工夫がこらされている。(b)反応容器内に6対の電極が設置された。番号は本文の電極番号と対応する。

反応容器は、直径275 mm、高さ183.5 mmの円筒形状(アルミ製)とし、水素/メタン混合ガスを20~50 Torrで充填し、容器内部に円環状に設置した6対の反応電極を個別に放電制御することによってダイヤモンドの生成を可能とした。6対の電極のうち、第1電極をプラズマ観察用とし、分光光度形およびCCDカメラで放電構造を観察できる配置とした(図2(b))。残る第2~6電極はダイヤモンド成長用とした。この内、第4電極および第5電極にはダイヤモンドのホモエピタキシャル成長を行うために、平板状のダイヤモンド単結晶を金蟻付けした。プラズマ観察実験は、1実験15分とし24実験を実施した。ダイヤモンド成長実験は1実験5時間とし5実験を実施した。実験条件をそれぞれ表1および表2にまとめた[2]。

表1 プラズマ発光分光実験の条件。

Parameters	Contents
Gas composition	・Hydrogen / methane gas mixture : Volume concentration of CH ₄ Nominal : 0.8%, High : 1.0% Intermediate : 0.9%
Power of plasma	・Nominal : 100 W ・High : 128 W
Gas pressure (Flow rate)	・Low : 20 Torr (20 SCCM) ・Nominal : 30 Torr (30 SCCM) ・High : 50 Torr (60 SCCM)
Gas supply	・Open or closed system
Cathode and anode	・Cathode : Molybdenum ・Anode : Tantalum
Measurements	・Spectrophotometer ・Electronic still camera
Duration	・15 minutes for each observation experiment

表2 ダイヤモンド薄膜成長実験の条件。

Parameters	Contents
Gas composition	・Hydrogen / methane gas mixture : Volume concentration of CH ₄ Nominal : 0.8%, High : 1.0%
Power of plasma	・Nominal : 100 W
Gas pressure (Flow rate)	・Nominal : 30 Torr (30 SCCM : for gas flow experiment)
Gas supply	・Open or closed system
Cathode and anode (substrate)	・Cathode : Molybdenum ・Anode : Tantalum (Anode No. 2,3,6) Ta+Diamond (Anode No. 4,5)
Duration	・5 hours for each deposition experiment

5.3 軌道上実験の実施状況

GDEFは、1995年3月18日にH-IIロケット3号機により打ち上げられ、1995年3月27日から8月14日までの延べ5ヶ月間にわたり運用された。計画された実験のほとんどにすべてに相当する全29実験および残留重力計測4実験を行い、すべて問題なく実施することができた。プラズマ発光分光の24実験のスペクトルデータおよびプラズマ放電画像データ、さらに合成された5つのダイヤモンド試料も無事回収された。

軌道上での実験手順は次のとおりである。打ち上げ時に反応容器および配管にアルゴンガスを充填したため、宇宙環境の真空を利用してライン系を排気した。プラズマ発光分光実験では、最初に4.8 Torrまで試料ガスを充填し、その後放電を開始した。放電状態のまま所定の圧力までさらに試料ガスを充填し、着火8分後より発光分光実験を15分間実施した。分光データの取得開始10分後にはCCDカメラによる発光画像の撮影も同時に行った。ダイヤモンドの成長実験も同様な手順で放電を開始し、所定圧力の到達後5時間の成長実験を実施した。実験終了後には真空引きを行い次の実験に移行した。

GDEFは、宇宙環境の真空(真空度 $=2\sim4\times 10^{-7}$ Torr)を利用した排気系をCVD実験に利用するという初の試みを行った。排気に伴うSF₆周辺への汚染の影響を計測したところ、GDEF実験時に真空度の変化はないことがわかった。また、排気操作も地上での分子ターボポンプを用いた真空ラインを利用するのと同程度か速い真空到達度を示し、宇宙環境の排気能力は、CVD実験に十分な能力をもつものと推定される。

宇宙実験の実施において地上実験と際立った違いが、プラズマの着火に認められた。地上実験では、プラズマの着火が数回に1回の割合で不安定となり、放電が開始されない状況が生じた。実施した全29回の宇宙実験において、一度も着火の失敗はなく、分光データの解析結果からみても不安定化することなく静かに放電が開始されたことがわかった。

5.4 微小重力下生成ダイヤモンドの特性

宇宙から回収した電極試料の飛行後解析により、プラズ

マ観察用の電極を含むすべての電極においてダイヤモンドが成長していたことが、表面SEM観察、ラマン分光計測および薄膜X線回折によって確認された。しかしながら、陽極面上でのダイヤモンドの生成状況を実体観察したところ電極表面上での析出は一様ではなく、不均一な成長が生じていることがわかった。図3にはタンタル基板(第3電極)および単結晶基板(第4電極)について成膜状況の例を示したとおり、生成状況は試料電極および電極面上での場所によって大きく異なった。このため、電極上の場所毎に詳細にダイヤモンド自形の観察の有無、ラマンピークの確認の有無、試料と電極との間の剥離の有無について評価を行い、結果を表3にまとめた。また、比較のために、宇宙実験と同一条件で実施した地上実験の結果を表4にまとめた。

第1電極は、プラズマ観察のために計24回の条件の異なる放電実験が行われたにもかかわらず、明瞭なダイヤモンド特有の自形をもつ結晶が確認された。図4(a)にはSEM写真を示した。ダイヤモンド粒の中央部でやや窪んだ形態をもつことから、完全な単結晶のモルフォロジーではなく、双晶など欠陥を含む成長が顕著であった。地上実験では全くダイヤモンドの生成が確認されなかったことを考えると大変興味深い。EDXによる元素分析では、炭素の他、タンタル(陽極材)およびモリブデン(陰極材)が検出された。

第2電極は、メタン濃度0.8%、電力100 W、圧力30 Torr、フロー条件下で実施された。比較的均一な膜が成長していることが確認された。結晶粒径は1 μm 程度であったが、100 nm以下の非常に小さな粒子も観察された。地上実験では、ダイヤモンドの生成はほとんど確認されなかった。

第3電極は、メタン濃度1.0%、電力100 W、圧力30 Torr、フロー条件下で実施された。第2電極同様比較的均一な膜が成長していることが確認された。また、図4(b)に示したように電極の周辺部で剥離が見られ、その断面写真からは緻密な薄膜が形成していることが確認された。膜厚は1.3 μm 程度であった。地上実験でもダイヤモンド薄膜の形成と膜の剥離が観察されるものの、宇宙実験のような緻密な膜の成長は見られなかった。また、膜厚から成長速度を比較したところ、宇宙実験では0.28 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、地上実験

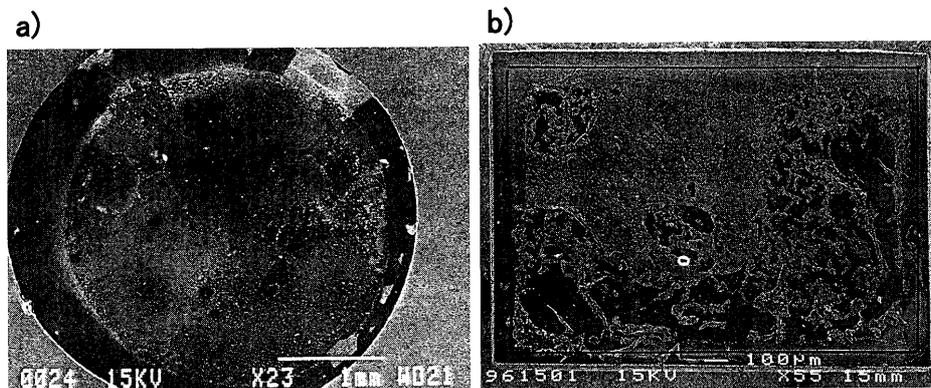
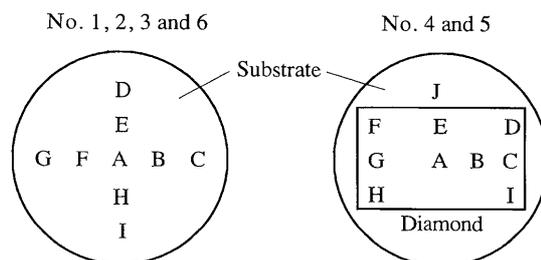


図3 陽極面上でのダイヤモンドの生成状況の実体観察。a) 第3電極(タンタル)、b) 第4電極上のダイヤモンド単結晶基板。

表3 宇宙実験で作製したダイヤモンド薄膜の評価結果。表中のアルファベットは、基板表面上の位置に対応する。表下の対応図を参照。

Elect. No. Items	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
1. SEM Observation						
Idiomorphic shape of diamond	A, B, C, D, E, F, G, H, I	C, F, H	A, B, C, D, E, F, G, H, I	A, B, C, D, E, F, G, H, I	A, B, C, D, E, F, G, H	B, F, G
Appearance of (111) facet	A, B, C, E, I		B	A, B, C, D, E, H	C, D, E, F, G	
Appearance of (111) and (100) facet			E	F		
Homoeptaxial twin on (100) face				G, H		
Presence of non-diamond carbon		A, B, C, D, F, G, H, I	A, C, F, H, I	I, J	D, F, I, J	A, B, D
Separation from substrate	Whole area	Whole area, E (凸)	Whole area, D (凸)			Whole area, E (凸)
2. Raman peak						
Broad peak of diamond	A, B, C, D, E, F, G, H	A, E, F	B, C, D, F, G	A, B, C, D, E	B, C, E, G, I, J	A, B, D, E, G, H, I
No peak	I	D		G, H (Substrate peak) F, J (No peak)	A, I (Substrate peak)	C, F

(*) The locations of A~J on the substrate.



では $1.4 \mu\text{m/h}$ と、宇宙実験での成長速度は $1/5$ と小さい値となった。この結果は、微小重力環境では、対流が抑制されることから拡散輸送支配となり、分子輸送速度が低下したことによるものと考えられるが、この他、基板温度が低くなると成長速度が遅くなることから、プラズマのエネルギーが微小重力場において分散している可能性も捨てられない。これらの結果は、次節で議論するプラズマ電子温度が微小重力場で低下することとも関係があると考えられる。第3電極に限らず宇宙実験では、図4(c)に示すようなひも状の結晶列がしばしば見られた。粒子状の結晶が連なった構造で基板から浮いた状況にあった。ラマン分光ピークの強度と形状から判断した結果、第3電極は他電極と比べて良好なダイヤモンドの成長が認められた(図5)。

第4電極および第5電極は、ダイヤモンド単結晶を基板として、メタン濃度0.8% (第4電極) および1.0% (第5電極)、電力100 W、圧力30 Torr、フロー条件下で実施された。第4電極には図4(d)に示したとおりダイヤモンド基板の方位(100)面から形成したと見られる双晶が確認できた。しかしながら、図3(b)に示したとおり単結晶基板の

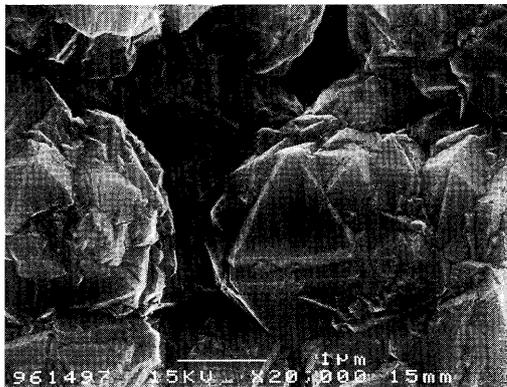
表面は不均一で多結晶化しており、完全なホモエピタキシャル成長は確認できなかった。一般的に、ホモエピタキシャル成長は、メタン濃度が4~10%、基板温度が1,000℃を超える条件が適していることが知られている。GEDF実験は、電力および搭載ガスの制約からタンタル基板での実験を中心に最適化したため、やむを得ない結果と考えられる。

第6電極は、メタン濃度0.8%、電力100 W、圧力30 Torr、閉鎖条件下で実施された。GEDF実験では、一般にダイヤモンドの成長研究がフロー条件下でなされていることから、原料ガスに流れがある条件を基本としたが、微小重力実験が対流などの擾乱がないことにその利点があると考えられたことから流れのない閉鎖系実験も実施した。結果は、結晶粒径は $1 \mu\text{m}$ 程度であり形態についてもフロー条件に相当する第2電極とおおよそ類似するものであったが、クラスタ状に盛り上がった形態がしばしば見られ、かなりの面積で剥離が観察されたことに特徴があった。また、部分的には結晶面が良好に観察される粒子が見られたが、平均すれば第2および第3電極と比べて結晶の質は悪

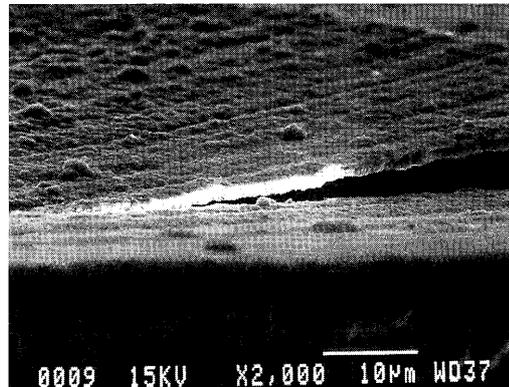
表4 地上実験で作製したダイヤモンド薄膜の評価結果. 表中のアルファベットは, 表3と同様.

Elect. No. Items	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
1. SEM Observation						
Idiomorphic shape of diamond		I	A, D, E, F, G	C, D, F, G, I	F, G, H	
Appearance of (111) facet			D, G	C, D, F	H	
Appearance of (111) and (100) facet						
Homoepitaxial twin on (100) face						
Presence of non-diamond carbon	Whole area	A, B, C, D, E, F, G, H	C, I	A, B, E, F, J	I, J	Whole area
Separation from substrate	Whole area	Whole area	Whole area	Whole area	Whole area	
2. Raman peak						
Broad peak of diamond			A, B, D, F, G, I		D	
No peak	A, B, C, D, E, F, G, H, I	A, B, C, D, E, F, G, H, I	C, E, H	A, B, C, D, E, F, G, H, I, J	A, B, C, E, F, G, H, J	A, B, C, D, E, F, G, H, I, J

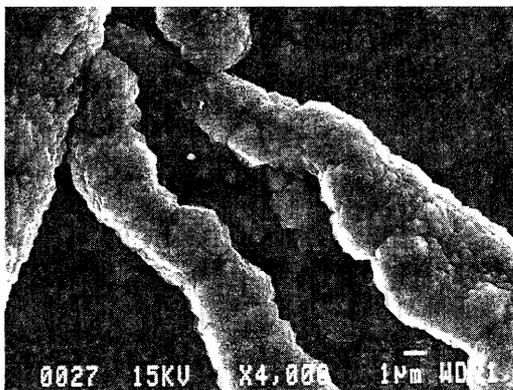
(a)



(b)



(c)



(d)

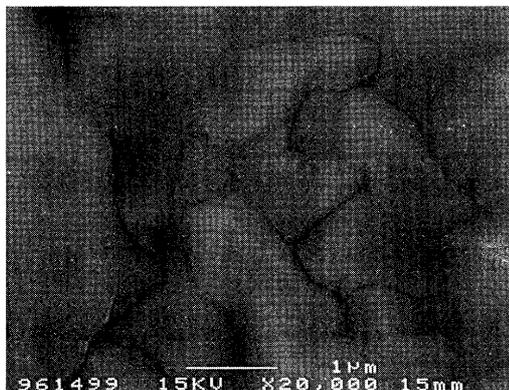


図4 宇宙空間で成長したダイヤモンドのSEM写真. (a)第1電極, (b) & (c)第3電極, (d)第4電極(ダイヤモンド基板). 実験条件の詳細は本文を参照のこと.

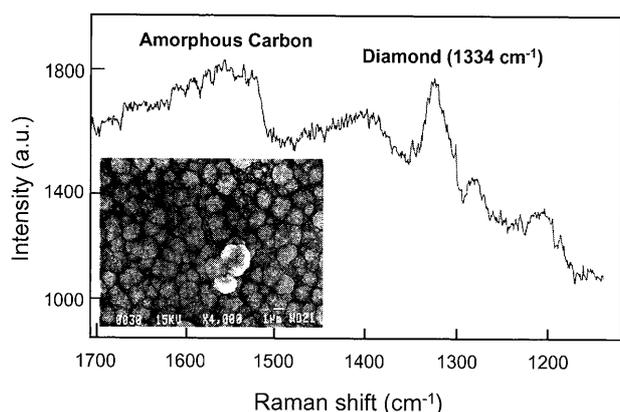
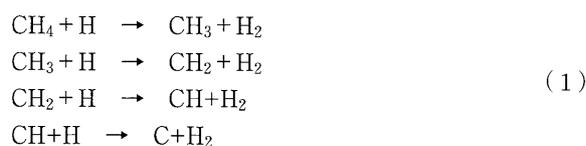


図5 ラマン分光ピークによるダイヤモンドとアモルフォス炭素の生成。第3電極で得られたダイヤモンドについて評価した。

いとみられる。

5.5 プラズマ診断による微小重力効果の評価

ダイヤモンドの成長メカニズムは原子状の水素が重要であると考えられている。水素原子は次のようなメタンの引き抜き反応によってダイヤモンドの生成を促進することができる[4, 5]。



上記の一連の反応においてダイヤモンドが生成する重要なステップはCHがCになる反応である。第3章[6]におけるプラズマの基礎物理学が明らかにしたように、ダイヤモンド成長条件において陽極上部でのプラズマの電子温度は、最大で1,500 K低下することがわかった。また、スペクトル線の強度比 $\text{CH}/\text{H}_\alpha$ は、電子温度と明瞭な相関をもち、微小重力下においては値が小さくなり、微小重力下におけるプラズマ反応の良い指標となることも示された。

次に、これらの知見と実際に作製されたダイヤモンド薄膜の膜質との関係について考察する。ダイヤモンドの品質を最も簡便に評価する方法としてラマンシフトのピーク強度と半値幅を読む方法がある。ダイヤモンド結晶内の結合は sp^3 結合であり、 sp^3 結合に起因するラマンシフトは $1,334 \text{ cm}^{-1}$ に現れる。また、気相成長ダイヤモンドではしばしば共存してあらわれるアモルフォスダイヤモンドは sp^2 結合が主となり、無定形であることから構造的制約が緩いため $1,600 \text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークとして出現する。このようなラマンシフトの特性から、 $1,334 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度が強く、半値幅が狭くなれば、ダイヤモンド構造の完全性が高いと判定することができる。図6および図7には、ラマン強度と $\text{CH}/\text{H}_\alpha$ 、および半値幅 ($\Delta\nu$) と $\text{CH}/\text{H}_\alpha$ との関係をそれぞれ示した。宇宙実験試料は、ラマン強度と $\text{CH}/\text{H}_\alpha$ 比との間には良い相関があり、 $\text{CH}/\text{H}_\alpha$ 比が増えるに従って強度は増加した。これに対して、地上実験試料は、

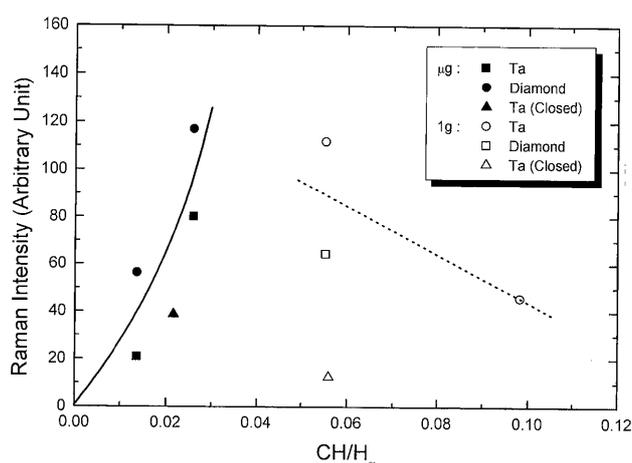


図6 ダイヤモンドのラマンピーク強度と発光分光によって得られた $\text{CH}/\text{H}_\alpha$ 比との相関。微小重力実験と地上実験で得られた試料を各種比較した。発光分光は、成長基板の直上 1.5 mm において水平方向に 4 mm、鉛直方向に 0.5 mm のスリットを通して行った。ダイヤモンドのラマンデータは、各試料最も良好な部位の値によった。

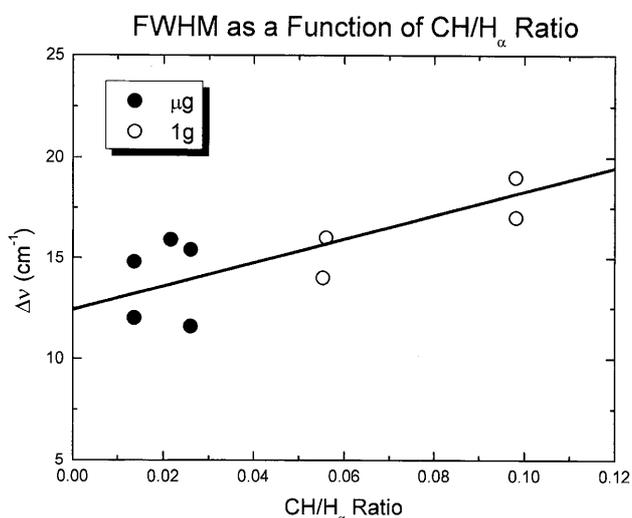


図7 ダイヤモンドのラマンピーク半値幅と $\text{CH}/\text{H}_\alpha$ 比との相関。測定位置については、図6の説明と同様とした。

ばらつきが大きく一定の傾向は見出されなかった。また、半値幅については、宇宙実験試料が一様に小さい値をとり、ダイヤモンドの完全性はより高いと判断できる。以上の結果は、宇宙実験は(1)で示したメタンの引き抜き反応においてCHが増加することによってCの形成が促進されるメカニズムを示しており、地上実験はなんらかの理由によってこのような単純な関係が成り立たないことを意味している。GDEF実験の条件において放電と基板の加熱に伴う熱対流は無視できないことが確認されており[7]、微小重力環境は対流による擾乱を抑制してプラズマ励起過程を解明するうえで優れた可能性を有していると結論することができる。

5.6 まとめ

宇宙実験で得られた重要な知見は、30 Torr という比較的低压の気相からのダイヤモンド成長およびプラズマ現象に対して微小重力の効果がダイヤモンドの品質を向上する

ように作用することが認められたことにある。従来、この圧力領域では物質移動は拡散に支配され、対流の有無はプラズマ反応や結晶成長にあまり影響を持たないと理解されてきた。微小重力効果が認められたことは、地上でのダイヤモンドプロセスの研究において対流効果は無視できず、ダイヤモンド作製との関係においてさらに注意深い考察が必要であることを意味している。もう一つの重要な知見は、プラズマの放電が宇宙で安定しており、地上でしばしば見出される異常放電がほとんど認められなかったことである。微小重力環境では地上よりも安定で再現性のよいプラズマ状態が実現できることは、今後宇宙ステーションでプラズマ実験を行うであろう研究者にとっては朗報であるに違いない。筆者は、微小重力実験を実施する度に、いつも地上実験とは異なる結果を得るという体験を何度も味わってきた[8]。GDEF 実験では、そのような感覚を最も強く認識した。2008年より日本の宇宙ステーション「きぼう」の運用が始まる。GDEF の成果が次ぎなる発展の踏み台となることを切に願うものである。

謝辞 GDEF 実験の実施にあたっては佐藤洋一郎氏(当時、

無機材質研究所)、宇宙航空研究開発機構(JAXA)をはじめ、多くの方々と関係機関の協力をいただいた。ここに深く謝意を表す。

参考文献

- [1] 清水幸夫：日本マイクロ重力応用学会誌 22, 194 (2005).
- [2] 宇宙開発事業団：気相成長基礎実験装置(GDEF) 実験成果報告, NASDA-TMR-970004 (1998).
- [3] 石川正道：日本マイクロ重力応用学会誌 16, 45 (1999).
- [4] M. Ishikawa, S. Kamei, Y. Sato, N. Fujimori, N. Koshikawa, K. Murakami and T. Suzuki, Adv. Space Res. 24, 1219 (1999).
- [5] M. Ishikawa, S. Kamei, N. Koshikawa, N. Fujimori and Y. Sato, SPIE 3792, 283 (1999).
- [6] 石川正道：プラズマ・核融合学会誌 83, 134 (2007).
- [7] 亀井信一, 石川正道, 洪川喜和夫, 村上敬司, 太田進啓, 藤森直治, 犬塚直夫, 佐藤洋一郎：日本マイクロ重力応用学会誌 9, 206 (1992).
- [8] 石川正道：化学と工業 54(5), 569 (2001).