

徳島大学・院 学 ○国安貴光 徳島大学・工学部 正 村上理一
徳島大学・院 田川憲一 徳島大学・総合科学部 小藤吉朗

1. 緒言

マイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンド薄膜をSi基板上に被覆したときのダイヤモンドの形成の様子を前報¹⁾・²⁾で報告した。本研究では、基板を純チタンに変えたときのダイヤモンド薄膜の成長過程をメタン濃度、圧力及び基板温度を変えながら検討した。

2. 実験方法

マイクロ波プラズマCVD装置は、前報で報告したものと同じである。機械加工によって12mm×12mmの寸法に切り出した純Ti基板をダイヤモンド粉を混入したエタノール中で15分間超音波洗浄し、その後、この試料をマイクロ波プラズマCVD装置の中に入れ、所定の真空圧に達した後、メタンと水素の混合ガスを流しそこにマイクロ波を当てることによってプラズマを発生させながら加熱して、混合ガスを解離させ基板上にダイヤモンド薄膜を成長させた。

ダイヤモンド薄膜をラマン分光法及びX線回折法(CuK α 線)によって計測してダイヤモンドの確認を行った。また、SEM観察を基にその粒径を測定した。さらに、ダイヤモンド薄膜の硬度と密着強度を超微小硬度計及びスクラッチ試験機を用いて評価した。

3. 実験結果及び考察

X線回折法によりダイヤモンド薄膜の構造解析を行った。図1にメタン濃度0.5%、圧力8KPa、基板温度1173Kの下で成膜

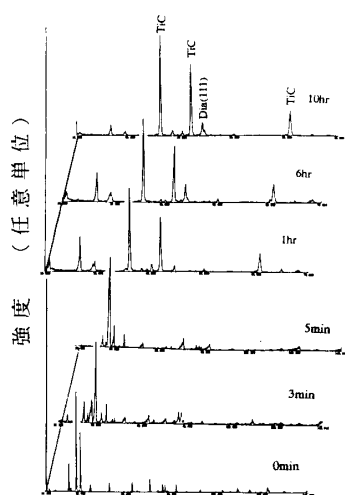


図1 ダイヤモンド薄膜のX線回折パターン

時間を変えたときのダイヤモンド薄膜のX線回折パターンの変化を示した。純Tiの回折ピークは3分間成膜しただけで一時的に低下し、その幅も広がる。成膜時間が増加すると、例えば $2\theta=38.4^\circ$ の回折ピークは再び増加し、その後低下する。成膜の初期ではCがTi中に拡散する。これらの回折ピークの成膜時間に対する変化をまとめたものが表1である。この表から1時間以上経過すると、Ti表面にTiCが形成されると判断される。また、成膜時間が6時間からTiC表面にダイヤモンド結晶からの回折ピークが現れ始める。この試料のSEM写真を図2に示す。明らかにダイヤモンド結晶粒が集合した薄膜になっている。

これらの薄膜をラマン分光分析すると、図3に示すようなラマンスpekトルが得られる。この図はメタン濃度0.5%、圧力8KPa、基板温度1173Kの下で成膜時間を変えたときのダイヤモンド薄膜についての結果である。成膜時間が4時間において 1332cm^{-1} の波数付近でスペクトルにわずかな盛り上がり現れ、6時間になると、明瞭なピークが出現する。これはダイヤモンドの存在を示唆するピークである。10時間になると、そのピークはさらに大きくなる。これらの結果から、Ti基板にも明らかにダイヤモンドが形成されることが確認できた。しかも 1500cm^{-1} の波数を中心とした幅広いピークがあり、これはダイヤモンド薄膜にアモルファスカーボン膜が混在することを示している。これらはSi基板上にダイヤモンドを形成したときのものと類似している。

このようにTi基板上に形成したダイヤモンドは、図2に示すように、ダイヤモンド結晶(平均 $1.5\mu\text{m}$)が集合して薄膜を形成しているが、その膜の幾つかの個所に周囲のダイヤモンドより約4.5倍も大きいダイヤモンド粒が見られることが、Ti基板におけるダイヤモンド結晶成長の特徴である。SEM写真からダイヤモンド薄膜表面の結晶粒径とメタン濃度及び成膜時間の関係を求めた結果をそれぞれ図4及び5に示す。図には比較のためにSi基板の結果も示した。図4は、圧力8KPa、

2θ / $^\circ$	0	3	5	60	360	600	結晶面
35.1	700	242	244	120			
36.0				2627	1262	1866	TiC(111)
38.4	2942	271	1588	223	116	103	
40.1	1739	984	437	350	67	110	
41.8				1557	1120	1353	TiC(200)
44.0					67	271	Di α (111)
60.6				480	396	423	TiC(220)

表1 成膜時間に対する強度値の変化



図2 SEM写真

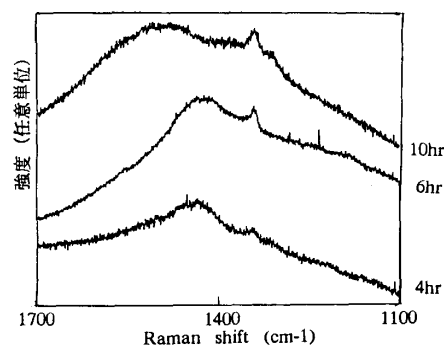


図3 ダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル

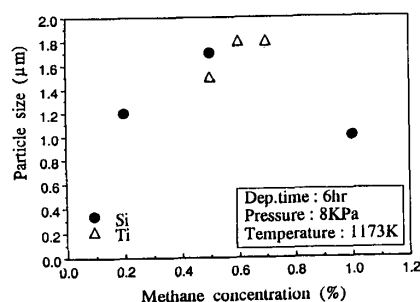


図4 メタン濃度に対する結晶粒径

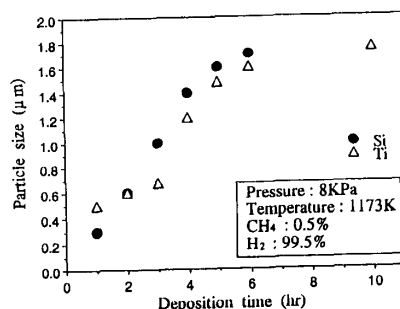


図5 成膜時間に対する結晶粒径

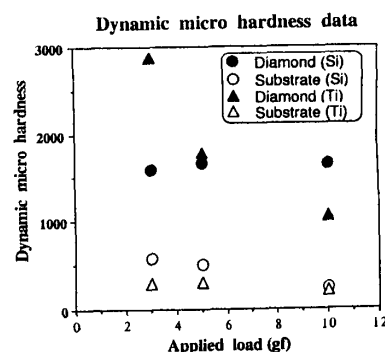


図6 ダイヤモンド薄膜の硬さ

基板温度1173K及び成膜時間6時間と一定にした場合、メタン濃度の増加につれてダイヤモンド粒は大きくなり、ほぼ0.6%及び0.7%のメタン濃度でダイヤモンド粒径は最大となった。図5からダイヤモンド結晶の成長は成膜時間とともに増加し、6時間以上になるとその粒径はほぼ1.6～1.8に飽和する傾向にあった。本研究では圧力及び基板温度の影響も調べたが、ダイヤモンド結晶の成長は主にメタン濃度、基板温度及び成膜時間の影響を顕著に受けるが、圧力の影響をあまり受けなかった。これらの結果はSiを基板にしたものとほとんど類似していた。

メタン濃度はダイヤモンド形成の重要なパラメータであり、濃度が低ければ純粋なダイヤモンドが得られ、濃度を高くすればアモルファスカarbonが増加することが知られている³⁾。本実験では0.6%及び0.7%のメタン濃度でダイヤモンド粒径が最大となっているが、これ以上濃度が高くなると前報¹⁾で報告したように、核生成密度が増加しダイヤモンド成長とともにそれらの粒子が互いに拘束されるので、結晶成長が早くから止まった結果、ダイヤモンド粒径が小さくなる。基板温度が973K及び1073Kでダイヤモンド粒が小さい。これは基板温度が低いとダイヤモンドがゆっくり成長し、1273Kでは逆に成長が早くなっているためである。

メタン濃度0.5%、圧力8KPa、基板温度1173K及び成膜時間6hrの条件で作成したダイヤモンド薄膜の硬さを超微小硬度計を用いて測った硬さの平均値を図6に示す。また比較のために前報¹⁾で報告したSi基板に成膜したダイヤモンド薄膜の硬さも併せて示した。Si基板に形成したダイヤモンド膜の硬さ

は荷重とともにわずかに増加したが、Ti基板の場合、硬さは荷重の増加につれて低下した。高い負荷荷重では基板の変形は硬さに反映した結果、低い値になったものと考えられる。負荷荷重3gfでは、ダイヤモンドの硬さは最大4800、最小1490であった。ダイヤモンドの硬さは結晶面によって異なり、(111)面は最も硬く、(100)面が最も低い硬さを示す⁴⁾。本研究で作成したダイヤモンドは図2に示すように三角形の形状をしたものが最も多く、これは(111)のダイヤモンド粒であることはX線回折の結果からも明かである。3gfの負荷荷重で得られた最も高い硬さは(111)面のものであり、低い硬さは他の結晶面の値を示すものと考えられる。この硬さの最大と最小の差は負荷荷重の増加につれて減少する傾向にあった。メタン濃度0.5%、圧力10.7KPa、基板温度1173K及び成膜時間6hrで作成したダイヤモンド薄膜について密着強度を評価した。荷重速度100N/minの条件でスクラッチ試験から求めた結果、この膜は11.7Nの臨界荷重で剥離した。Si基板でのダイヤモンド膜の密着強度は42.7Nである¹⁾ことから考えて、Ti基板に形成されたダイヤモンド膜の密着強度はかなり低いといえる。事実、Ti基板にダイヤモンドを成膜後、薄膜が自然にはがれる現象が何種類かの試料で見られた。

4. 結言

- (1) Ti基板にダイヤモンド薄膜の蒸着が可能であることが確認できた。
- (2) 硬度はかなり高い値を示したが、密着強度はかなり低い薄膜であることが分かった。

参考文献 省略