

ポピュラーサイエンス

気相からのダイヤモンドおよびダイヤモンドライクカーボンの生成

戸嶋博昭・古滝敏郎・矢口洋一

天田裕治・松本 修*

並木精密宝石(株) 〒123 足立区新田 3-8-22

* 青山学院大学理工学部化学科

〒157 世田谷区千歳台 6-16-1

(1990年11月30日 受理)

Preparation of Diamond and Diamond-Like Carbon from Gas Phase

Hiroaki TOSHIMA, Toshiro KOTAKI,

Youichi YAGUCHI, Yuji AMADA

and Osamu MATSUMOTO*

Namiki Precision Jewell Co., Ltd.

3-8-22, Shinden, Adachi-ku, Tokyo 123

* Aoyama Gakuin University

6-16-1, Chitosedai, Setagaya-ku, Tokyo 157

(Received November 30, 1990)

気相からのダイヤモンドおよびダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon: DLC) の生成方法および応用分野について紹介する。

マイクロ波プラズマ CVD 法において、炭素源としてメタンを、希釈ガスとして水素、アルゴンを用いた場合の生成物と気相中の種の関係、および炭素源としてアセトン、一酸化炭素を用いた場合の生成物と気相中の種の関係について述べる。また、低温合成に関して、炭素源をハロゲン化炭素を用いた結果について紹介する。

1. はじめに

ダイヤモンドは、硬さのみならず、熱的、光学的特性、ならびに音波の伝播速度に優れ、また、特定不純物をドーピングすると半導体特性を示すなど、他の材料では得られない多くの優れた性質を持っている。従って、これらの優れた特性の相乗効果により新しい機能材料として発展する可能性があり、膜形態のダイヤモンドが合成可能であれば、その応用は計り知れないものがある。

ダイヤモンドの合成は、1955年 GE 社の研究グループによって最初に高温高压下においてなされた。しかしながら、高温高压下における合成ダイヤモンドは、大粒の単結晶の育成に適しているが、膜状ダイヤモンドの生成には適していない。

気相からの生成に関しての研究は、モスクワの物理・化学研究所の Derjaguin, Spitsyn ら、ユニオンカーバイド社の Eversole らにより開発され、Angus らにより、気相からの生成が可能であることが立証されるに至り、急速に進展が見られるようになった。ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon: DLC) の生成に関しては、物理蒸着 (PVD) 法を用いて Aisenberg らにより、ダイヤモンドの生成に関しては、化学蒸着 (CVD) 法を用いて無機材質研究所のグループにより精力的に研究されてきた。現在、ダイヤモンドおよび DLC の生成に関しては、種々の生成方法が提案されるに至り、様々な応用が検討されている。

本稿においては、気相からのダイヤモンドおよび DLC の生成方法および応用分野について紹介する。我々が行ったマイクロ波プラズマ CVD 法において、炭素源としてメタンを、希釈ガスとして水素、アルゴンを用いた場合の生成物と気相中の種の関係について、および、炭素源としてアセトン、一酸化炭素を用いた場合の生成物と気相中の種の関係について述べる。また、低温合成に関して、炭素源をハロゲン化炭素を用いた結果について紹介する。

2. 気相からのダイヤモンドおよびダイヤモンドライクカーボンの生成方法 および応用分野¹⁾

2.1 生成方法

気相からのダイヤモンドおよび DLC の生成に関する研究としては、固体 (グラファイトなど) もしくは炭化水素を炭素源として用いイオン化し、物理的な方法により生成する物理蒸着法 (PVD 法)、およびメタンなどの気体を炭素源とし生成する化学蒸着法 (CVD 法) がなされている。

PVD 法と CVD 法の大きな特徴の差は、基板温度にあり、PVD 法の方がより低温での生成が可能であることより、様々な基板材料を用いることができる。以下、これらの生成方法および同定法に関して、簡単に紹介する。

2.1.1 物理蒸着法 (PVD)

PVD 法による生成に関しては、下記に示すように、大別して2種類の方法が報告されている。一つは、炭素源として固体炭素を用いる方法であり、もう一つは炭化水素を炭素源とする方法である。

固体炭素源を用いる方法としては、

- ① イオンビーム法
- ② スパッタリング法
- ③ イオンビームスパッタリング法

④ レーザー蒸着法

⑤ イオンブレーティング法

炭化水素ガスを用いる方法としては、

① 直流プラズマ法

② 高周波プラズマ

③ イオン化蒸着法

などが報告されている。

PVD 法の特徴は、基板温度が室温から約 500°C 程度での生成が可能であること、および生成物として主に DLC が得られることである。

2.1.2 化学蒸着法 (CVD)

CVD 法による生成に関しては下記のように大別して 3 種類の方法が報告されている。一つは炭素源ガスの熱分解を利用した方法であり、第二の方法は放電などを利用し炭素源ガスを分解生成する方法であり、第三の方法は炭素源ガスを燃焼などにより分解生成する方法である。これら进行分类すると次のようになる。

① 熱分解 CVD 法

熱フィラメント法

電子衝撃熱フィラメント法

② プラズマ CVD 法

低温プラズマを用いた方法

高周波プラズマ CVD 法

マイクロ波プラズマ CVD 法

有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法

高温プラズマを用いた方法

直流プラズマ CVD 法

直流プラズマジェット CVD 法

高周波プラズマジェット CVD 法

③ 燃焼法

CVD 法の特徴は、基板温度が 700°C 以上で主にダイヤモンドが生成されることである。

熱分解 CVD 法およびプラズマ CVD 法においては、炭素源ガスとしてメタンガスを、希釈ガスとして水素を用いたメタン-水素混合ガス系が主要な方法である。しかしながら、広瀬らにより、炭素源としてメタンの他に種々の有機化合物より生成可能であることが示されてより、種々の有機化合物および無機化合物を炭素源とする研究および添加気体の影響に関して研究がなされている。

燃焼法はアセチレン-酸素燃焼炎を利用したもので、他の CVD 法の炭素源および反応性ガスとの相違から気相中に存在する種について検討が加えられている。

2.1.3 生成物の同定法および相違

気相から生成されたダイヤモンドおよび DLC の同定方法は、電子線および X 線回折法、ラマン分光法および

ESCA (XPS) 法等によりなされている。

電子線および X 線回折法による DLC とダイヤモンドの相違は、DLC においては禁制反射回折である (100), (110), (222) 等の回折が認められることである。しかしながら、気相から生成したダイヤモンドにおいては、(222) からの回折が認められることがある。

ラマン分光法による同定では、ダイヤモンドに関しては、1332 cm^{-1} に明確なスペクトルを有しているが、DLC に関しては、1500 cm^{-1} 付近にブロードなスペクトルが認められる。

ESCA 法においては、C 1s の結合状態より、生成物の結合状態が検討されている。また、生成物のフッ素化により表面構造を推定しようとしてされている。

また、熱伝導率の測定、抵抗率の測定、屈折率の測定、硬さ測定等によりなされている。

これらの測定より、PVD 法により生成されたものは、物性値の測定よりダイヤモンドに近いが、ラマン分光の測定においては、1500 cm^{-1} 付近にブロードなスペクトルが認められる DLC の生成が主である。また、CVD 法により生成されたものは、ラマン分光の測定においては、1332 cm^{-1} に明確なスペクトルを有している物が主である。しかしながら、微量ではあるが、DLC 成分を含んでいるものが多い。

2.2 ダイヤモンドおよび DLC 薄膜の応用分野

ダイヤモンドおよび DLC の応用分野としては、電気的性質、熱的性質、機械的強度および化学的安定性などを用いた応用が考えられ一部実用化されている。

気相から生成された薄膜の応用分野としては、

① 半導体ダイヤモンド

② ヒートシンク

③ 光学窓材

④ 工具および治具

などが考えられている。この他の応用として、音響材料への応用、医療用工具、核融合炉壁および X 線リソグラフィ用窓材としても期待されている。また、DLC 膜は、磁気テープ、磁気ディスク、ヘッドなどへの保護膜として優れていることが認められており、商品化が目前にきている。

3. マイクロ波プラズマ CVD 法における生成物と気相中の種の関係

プラズマ CVD 法は、プラズマ状態にある気体中において、励起、解離およびイオン化した反応種を基板上において再結合させて膜や粉末として生成させるものであるから、プラズマ中における励起種の生成と、基板上における物質の生成反応について考慮する必要がある、い

かにしてそれらを制御した条件下において行ない、目的とする生成物を得ることができるかが重要である。

気相からの固体生成に関与する表面反応は本質的には化学反応であるから、化学反応を制御する条件、すなわち基板表面の種類と形状および表面の温度が反応を規定するが、さらに放電との関連において表面電位が反応種の選択に関与する。

プラズマ CVD 法のようなプラズマと固体表面の反応を検討する場合には、反応後の固体表面の解析や性質の測定から反応条件の最適化が図られ、反応の推測もなされてきたが、プラズマの諸性質の計測からプラズマの状態を知り、これに基づいて反応の機構を検討する必要があると生まれてきている。

一般にダイヤモンドの生成は、炭化水素のプラズマ中における励起および解離によって達成されているが、この際に炭化水素を多量の水素によって希釈することが必要である。水素の果たす役割について、実験的検証を行なうために、希釈ガスとして水素およびアルゴンを用いプラズマ状態を測定し、気相中の種と生成物の関係について検討を行なった。また、炭素源としてアセトンおよび一酸化炭素を用いた場合の生成物と気相中の種の関係について検討を行なった。

種々の物理的測定によって、プラズマ状態を知る方法をプラズマ診断と呼び、様々な手法があるが、本稿においては、発光分光分析法および質量分析法により調べた気相中の種と生成物の関係を中心に述べる。

3.1 メタン-水素およびメタン-アルゴンプラズマ²⁾

Fig. 1 に示す装置を用いて、導波管中に挿入した石英管において発生した $\text{CH}_4(5\%)\text{-H}_2$ 、および $\text{CH}_4(5\%)\text{-Ar}$ プラズマ中に置いた Si(111) に得られた生成物の表面解析結果を Table 1 に示す。 CH_4 を水素で希釈したプラズマからは粒子状のダイヤモンドが析出するが、アルゴンで希釈した場合においてはグラファイトおよびダイヤモンドの混合相が認められた。

ダイヤモンドの生成の際、 CH_4 を希釈する気体の相違によって、析出物に明らかな差異が認められること

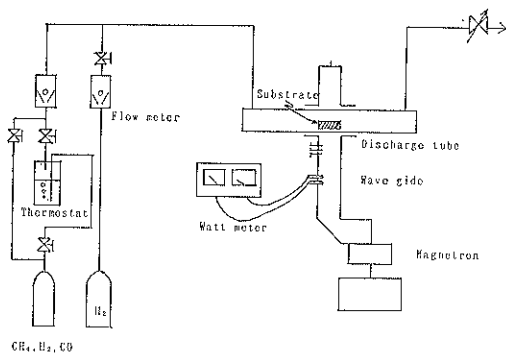


Fig. 1 Experimental apparatus for the deposition.

は、プラズマ中に生成される種が生成物の相違をもたらすことによると考えられる。したがって、プラズマ中に存在する種の状態を発光分光分析および質量分析によって調べた。

Fig. 1 の装置の導波管中のプラズマの発光によっては、Table 2 に示すように CH_4 を水素で希釈したプラズマ中においては、H が著しく強く、CH や C_2 が弱く認められている。アルゴンで希釈したプラズマ中においては、同程度に CH, C_2 , H が認められている。

Fig. 2 に質量分析装置の概略図を示す。導波管のガス下流側から、プラズマガスをオリフィスを通して差

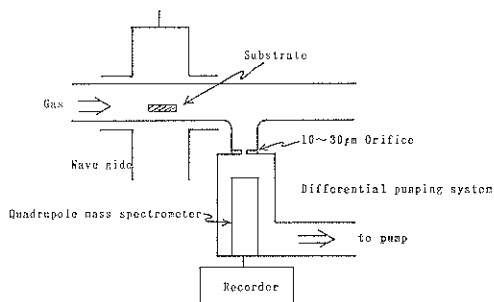


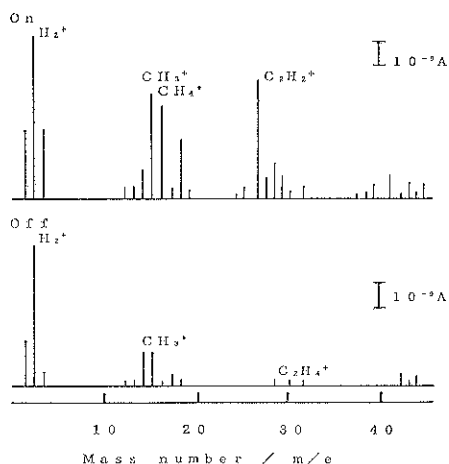
Fig. 2 Experimental set up for the mass spectroscopy.

Table 1 Species in the plasmas and in the deposits, determined by XPS and LAMMA.

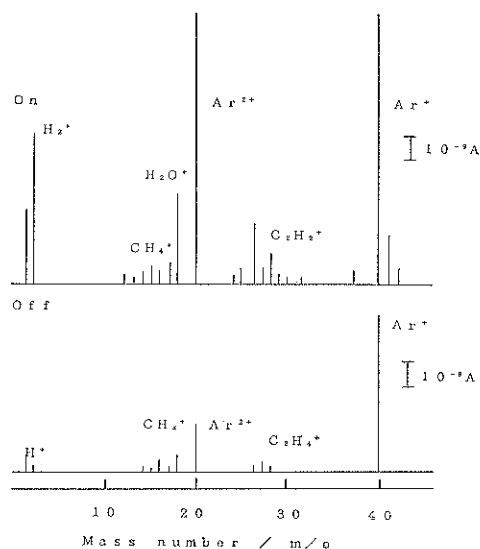
Plasma	Deposits	ESCA (XPS)	LAMMA
$\text{CH}_4\text{-H}_2$	Diamond (particle)	Diamond Graphite CH_x	C_xH_y C_x
$\text{CH}_4\text{-Ar}$	Diamond (film) Graphite	Diamond Graphite CH_x	C_x C_xH_y

Table 2 Electronic transitions in the plasmas determined by emission spectroscopy, from 600 to 200 nm.

CH ₄ -H ₂ plasma		
Species transition		
C ₂	Swan system	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$, $\Delta v=0$ (0-0)
CH	4300 Å system	$A^2\Delta - X^2\Pi$, $\Delta v=0$ (0-0, Q Heads)
	3900 Å system	$B^2\Sigma^- - X^2\Pi$, $\Delta v=0$ (0-0, Q, R Heads)
H	Balmer series	H β , H γ , H δ
C		$2s^22p(^2p)3s - 2s^22p^2$
CH ₄ -Ar plasma		
Species transition		
C ₂	Swan system	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$, $\Delta v=0$ (0-0) $D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$, $\Delta v=-1 \sim 1 (v' \leq 6)$
CH	4300 Å system	$A^2\Delta - X^2\Pi$, $\Delta v=0$ (0-0, Q Heads)
	3900 Å system	$B^2\Sigma^- - X^2\Pi$, $\Delta v=0$
H	Balmer series	H β , H γ , H δ
C		$2s^22p(^2p)3s - 2s^22p^2$
Ar		$4p(^3p) - 4s(^3p_0)$ etc.

**Fig. 3** Mass spectra of the CH₄(1 vol%)-H₂ plasma. On and off means during and before the microwave discharge.

動排気によって四重極質量分析計に導き分析した結果を、**Fig. 3** および **Fig. 4** に示す。**Fig. 3** に示したように放電によりプラズマを発生することによって、種々の活性種が認められ、特に水素で希釈したプラズマ中には、放電前の気体に比して、水素の H⁺, H₂⁺, および H₃⁺ の増加とともに、CH₃⁺ および C₂H₂⁺ の増加が認められている。一方、**Fig. 4** に示したように、アルゴンで希釈したプラズマ中には、CH₃⁺ がほとんど認められず、C₃⁺, C₂⁺, C⁺ 等の炭素種の相対的増加が認められている。

**Fig. 4** Mass spectra of the CH₄(1 vol%)-Ar plasma. On and off means during and before the microwave discharge.

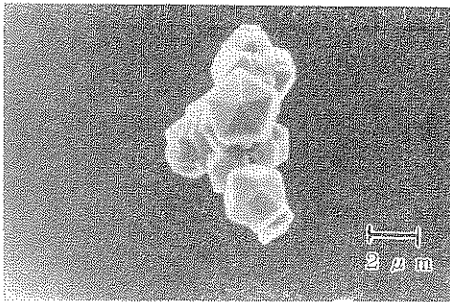
3.2 アセトン^{3,4)}および一酸化炭素⁵⁾-水素プラズマ

Fig. 1 に示した装置を用いて、**Table 3** に示す生成条件下で、生成された生成物の走査型電子顕微鏡像(SEM)を **Fig. 5** に示す。また、生成物の同定として、X線回折結果を **Fig. 6** に、および、ラマン分光測定結果を **Fig. 7** に示す。

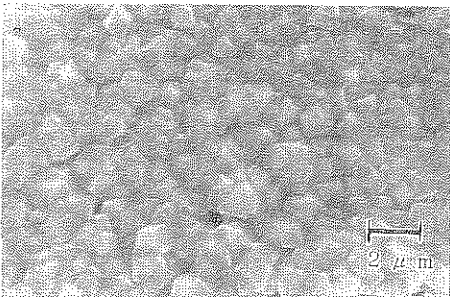
Fig. 5 より、炭素源として、メタン、アセトンおよび

Table 3 Experimental conditions.

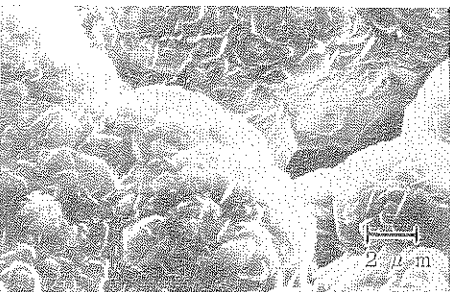
Carbon source	
Methane	: CH_4
Acetone	: $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Carbon monoxide	: CO
Substrate	
Si(100)	
Dilution gas	
Hydrogen (H_2)	
Concentration (vol%)	1.0 (CO 10 vol%)
Microwave power (W)	200
Gas pressure (kPa)	1.3
Flow rate (ml/min)	20
Deposition time (hr)	2.0
Substrate temperature ($^{\circ}\text{C}$)	800~1000



(a)



(b)



(c)

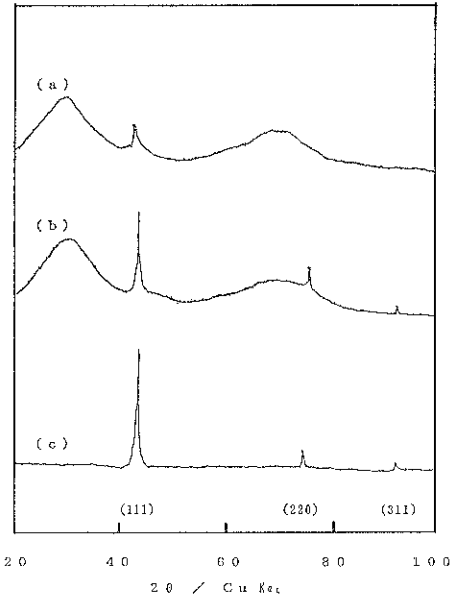
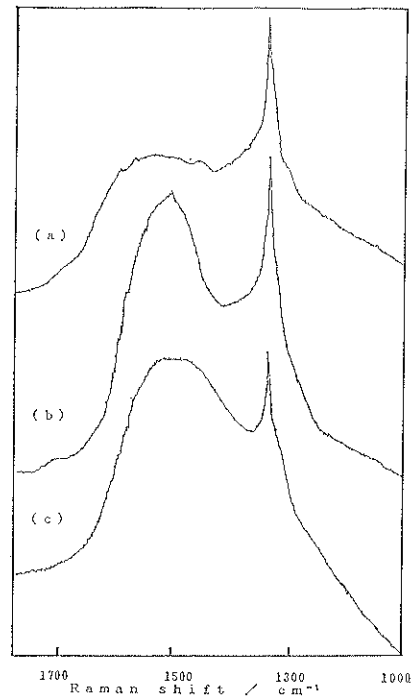
Fig. 5 Scanning electron micrographs of the deposits from (a) the CH_4 - H_2 plasma, (b) the $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ - H_2 plasma, and (c) the CO - H_2 plasma.**Fig. 6** X-ray diffraction patterns of the deposits from (a) the CH_4 - H_2 plasma, (b) the $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ - H_2 plasma, and (c) the CO - H_2 plasma.**Fig. 7** Raman spectra of the deposits from (a) the CH_4 - H_2 plasma, (b) the $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ - H_2 plasma, and (c) the CO - H_2 plasma.

Table 4 Electronic transitions in the $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (1 vol%)- H_2 plasma determined by emission spectroscopy, from 600 to 200 nm.

Species transition		
H	Balmer series	$\text{H}_\beta, \text{H}_\gamma, \text{H}_\delta$
CH	4300 Å system	$\text{A}^2\Delta - \text{X}^2\Pi$, $\Delta v=0$ (0-0, Q Heads)
	3900 Å system	$\text{B}^2\Sigma^- - \text{X}^2\Pi$, $\Delta v=0$ (0-0, Q, R Heads)
	3143 Å system	$\text{C}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$, $\Delta v=0$ (0-0, 1-1, Q Heads)
C_2	Swan system	$\text{A}^3\Pi_g - \text{X}^3\Pi_u$, $\Delta v=0$ (0-0)
CO	$\text{E}^1\Pi - \text{A}^1\Pi$ system	$\text{b}^3\Sigma^- - \text{a}^3\Pi$, $\Delta v=-2\sim 0$ (0-0, 0-1, 0-2)
		$\text{d}^3\Delta - \text{a}^3\Pi$, $\Delta v=1$ (1-0)
OH	3064 Å system	$\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$, $\Delta v=0$ (0-0, 1-1)

Table 5 Electronic transition in the CO (10 vol%)- H_2 plasma determined by emission spectroscopy, from 600 to 200 nm.

Species transition		
H	Balmer series	$\text{H}_\beta, \text{H}_\gamma, \text{H}_\delta$
CH	4300 Å system	$\text{A}^2\Delta - \text{X}^2\Pi$, $\Delta v=0$ (0-0, Q Heads)
C_2	Swan system	$\text{A}^3\Pi_g - \text{X}^3\Pi_u$, $\Delta v=0$ (0-0, 1-1)
CO	The Ångstrom system	$\text{B}^1\Sigma - \text{A}^1\Pi$, $\Delta v=-3\sim 0$
	4th positive system	$\text{A}^1\Pi - \text{X}^1\Sigma$, $\Delta v=-11\sim -6$
	$\text{E}^1\Pi - \text{A}^1\Pi$ system	$\text{b}^3\Sigma^- - \text{a}^3\Pi$, $\Delta v=-4\sim 0$
OH	3064 Å system	$\text{d}^3\Delta - \text{a}^3\Pi$, $\Delta v=1$ (1-0)
		$\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$, $\Delta v=0\sim +1$ (0-0, 1-1, 2-1)

Table 6 Relative peak height intensities of spectra in plasmas.

Species	transition	CH_4-H_2	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{H}_2$	$\text{CO}-\text{H}_2$
H : H_β		100	100	100
CH : 4300 Å	(0-0)	10	10	10
C_2 : Swan	(0-0)	20	10	20
CO : 3rd. Pos.	(0-0)*	N. D.**	5	10
OH : 3064 Å	(0-0)	N. D.	1	20

3rd. Pos. (0-0)*: $\text{E}^1\Pi - \text{A}^1\Pi$ system $\text{b}^3\Sigma^- - \text{a}^3\Pi$, (0-0)

N. D.**: could not be detected.

一酸化炭素を用いることにより、結晶質な生成物が認められた。Fig. 6 および Fig. 7 より、生成物は、ダイヤモンドであることが認められた。

発光分光分析によって、アセトン-水素プラズマ中および一酸化炭素-水素プラズマ中に認められた種および遷移を、Table 4 および Table 5 に示す。また、プラズマにおける相対的発光強度を Table 6 に示す。アセトンを用いた場合は、H原子、CH 分子、 C_2 分子、CO 分子および OH 分子が認められた。また、一酸化炭素を用いた場合は、アセトンを用いた場合と同様であった。メタンを用いた場合と比較すると、CO 分子および OH 分子の存在の違いが認められた。Table 6 に示すよう

に、メタンを用いた場合は、CO 分子および OH 分子がプラズマ中に認められないが、H原子、CH 分子および C_2 分子に対する相対強度に違いが認められなかった。

アセトン-水素プラズマおよび一酸化炭素-水素プラズマに関して、質量分析を行なった結果を、Fig. 8 および Fig. 9 に示す。Fig. 8 より、アセトンを用いた場合においては、プラズマを発生させる前においては、 CH_3^+ 、 CH_4^+ 、 C_2H_2^+ などのイオン種が認められ、プラズマを発生することにより、 CH_3^+ 、 H_2O^+ および CO^+ のイオン種が強く認められた。また、 C_2 グループのイオン種も強く認められた。Fig. 9 より、一酸化炭素を用いた場合においては、プラズマを発生させる前において

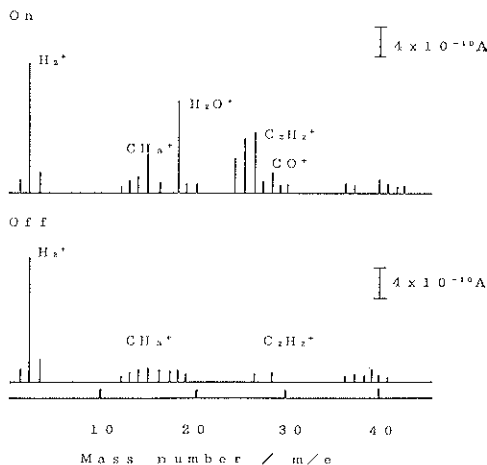


Fig. 8 Mass spectra of the $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{H}_2$ plasma. On and off means during and before the microwave discharge.

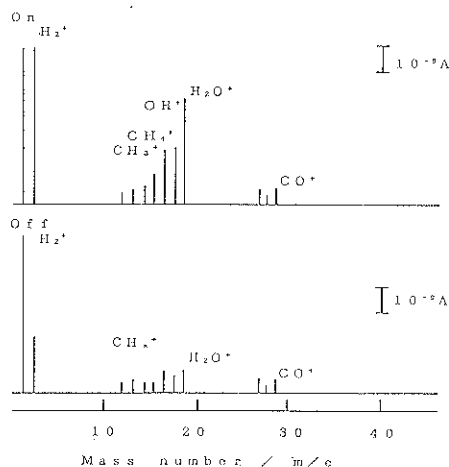


Fig. 9 Mass spectra of the $\text{CO}-\text{H}_2$ plasma. On and off means during and before the microwave discharge.

は、 CH_2^+ 、 H_2O^+ および CO^+ のイオン種が認められ、プラズマを発生することにより、 CH_3^+ 、 CH_4^+ 、 OH^+ 、 H_2O^+ および CO^+ のイオン種が強く認められた。質量分析において、メタン、アセトンおよび一酸化炭素を用いた場合に関して比較すると、プラズマを発生することにより、 CH_3^+ イオンが強くなる傾向が認められた。また、アセトンおよび一酸化炭素を用いた場合においては、 H_2O^+ イオンが認められた。

Fig. 10 にプラズマ中の種と生成物の関連性を調べる為に、アセトン-水素プラズマからの生成物の表面分析法の一つである ESCA (XPS) 測定を行った結果を示す。測定は、C 1s に対して測定した結果であり、生成直後

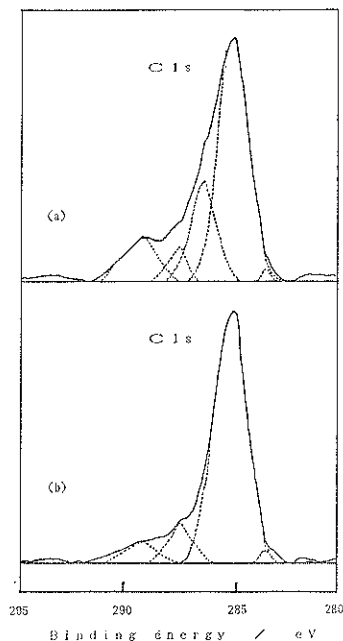


Fig. 10 ESCA spectra of the deposits from the $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{H}_2$ plasma, (a) as deposited and (b) after Ar^+ ion beam etched.

Table 7 Relative peak intensities in the ESCA (XPS) spectra of the deposit from $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{H}_2$ plasma.

Eb/eV	Bonding/species	As deposited	Etching
284.3	Graphite	3.4	6.9
285.1	$-\text{CH}_3$ (Methyl)	100	100
286.5	$-\text{CH}_2$ (Methylene)	38.4	—
287.2	Diamond	10.2	12.7
289.1	$-\text{C}=\text{O}$ (Carbonyl)	18.2	7.8

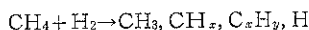
およびアルゴンイオンビームによって表面をエッチングした後の測定結果である。生成直後においては、結合エネルギー 284, 285, 286, 287 および 289 eV にスペクトルが観察された。しかしながら、エッチングにより 286 eV のスペクトルが消失し、289 eV のスペクトルが弱くなった。Table 7 に、スペクトルの帰属および相対強度を示す。各々のスペクトルは、グラファイト、メチル基、メチレン基、ダイヤモンドおよびカルボニル基にそれぞれ相当するものと考えられる。すなわち、プラズマ中に存在する種が、基板表面上にそのまま認められ、メチレン基およびカルボニル基が、表面層に薄く、弱く結合しているものと思われる。

3.3 ま と め

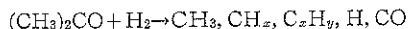
以上の結果より、種々のプラズマ中において、以下の

反応がおきていると推測される。

メタン-水素プラズマ



アセトン-水素プラズマ

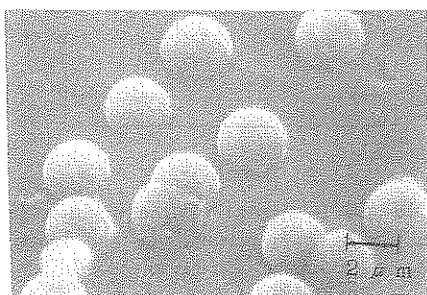


一酸化炭素-水素プラズマ

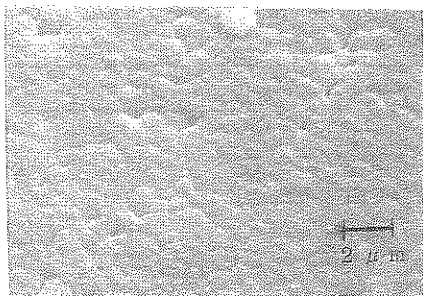


(Fischer-Tropsch 反応)

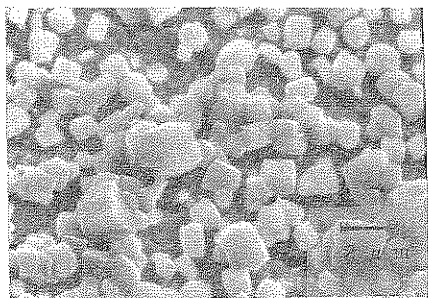
すなわち、炭素源を変えてもプラズマ中における種に違いが認められなかった。また、アセトンおよび一酸化炭素を用いた場合は、メタン-水素系に、水添加を行なった場合と同様な気相反応がおきているものと推測され



(a)



(b)



(c)

Fig. 11 Scanning electron micrographs of the deposits from (a) the Ar-CCl₄ plasma jet, (b) the Ar-H₂-CCl₄ plasma jet, and (c) the Ar-Cl₂-CCl₄ plasma jet.

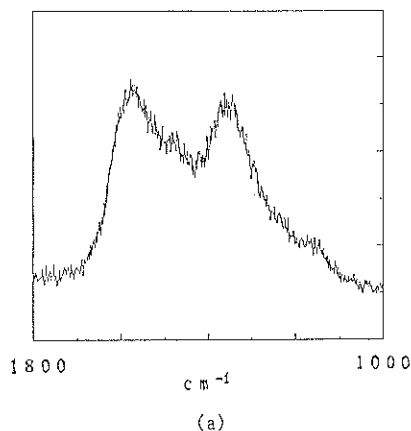
る。

気相からのダイヤモンド生成に関して、Mania⁶⁾らは、CH₃ラジカルが存在が気相からのダイヤモンドの生成に必須であると述べているが、本結果においても同様な結果が得られた。

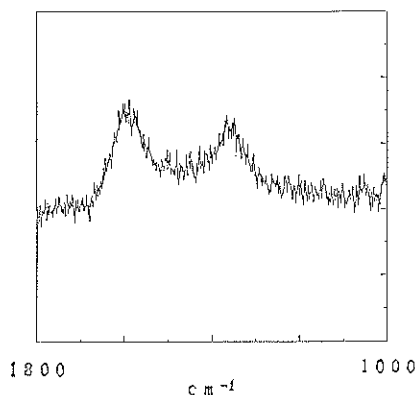
4. 低温生成に関する試み⁷⁾

炭素-水素系におけるダイヤモンドの生成に関しては、一般的に基板温度が700°C以上であることが必要とされているが、様々な手法によって、低温生成が検討されている。我々は、炭素源を現在研究されている炭化水素から、ハロゲン化炭素に変えて検討を行なったので、その結果について紹介する。

生成方法として、プラズマジェット法を、炭素源として四塩化炭素 (CCl₄) を用い、希釈ガスとしてアルゴン、水素および塩素を用いて生成を行なった。基板としては、主にモリブデンを用いた。基板温度としては、500



(a)



(b)

Fig. 12 Raman spectra of the deposits from (a) the Ar-H₂-CCl₄ plasma jet and (b) the Ar-Cl₂-CCl₄ plasma jet.

℃ 以下になるようにした。

Fig. 11 に得られた生成物の SEM 像を示す。また、希釈ガスとして水素および塩素を用いた生成物のラマン分光測定結果を、Fig. 12 に示す。顕微鏡による観察結果およびラマン分光測定結果より、希釈ガスを用いない場合においては、グラファイトが認められ、希釈ガスとして水素および塩素を用いた場合においては、他の方法で気相から生成されているダイヤモンドに類似する生成物が認められた。ハロゲンを用いた方法は Patterson⁸⁾ らにより研究されており、種々のハロゲンおよびハロゲン化炭素を用いて、低温合成可能であると報告されている。

5. あとがき

気相からのダイヤモンドおよびダイヤモンドライクカーボンの生成に関して、生成方法および応用分野に関する研究は広く行なわれている。また、本稿において述べたように、気相中の種と生成物の関係に関する研究も行なわれるようになってきた。

核発生と基板表面状態の関係、生成物の結晶性と基板依存性、基板温度依存性、炭素源による基板温度の依存性などの関係が徐々に解りかけてきており、生成が基板表面反応であることが推定される。以上のことより、核発生、成長機構および応用を考える場合基板表面上の反応を in-situ の状態で観察および観測することが今後必要ではないかと思われる。

謝辞

ラマン分光測定に御協力下さいました、日本分光株式会社大久保優晴博士に、また、低温合成に関する結果について御討議、御指導下さいました無機材質研究所佐藤洋一郎総合研究官ならびに加茂睦和主任研究官に感謝致します。

文 献

- 1) 例えば、瀬高信雄，難波義捷，松永正久，若槻雅男編集：“人工ダイヤモンド技術ハンドブック”（(株)サイエンスフォーラム，1989）。
- 2) O. Matsumoto, H. Toshima and Y. Kanzaki: *Thin Solid Films*. **128**, 341 (1985).
- 3) 戸嶋博昭，矢口洋一，天田裕治，大代 操，松本修：第四回プラズマプロセス研究会資料 (1987) p. 274.
- 4) 戸嶋博昭，矢口洋一，天田裕治，松本 修：第二回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 (1987) p. 7.
- 5) H. Toshima, T. Kotaki, Y. Yaguchi, Y. Amada and O. Matsumoto: Extended abstract of First International Conference of the New Diamond Science and Technology (ICNDST-1) (1988) p. 110.
- 6) R. Mania, L. Stobierski and R. Pampachi: *Cryst. Res. Technol.* **16**, 785 (1981).
- 7) 戸嶋博昭，古滝敏郎，矢口洋一：未発表データ。
- 8) D. E. Patterson, B. J. Bai, C. J. Chu, R. H. Hauge and J. L. Margrave: Extended abstract of Second International Conference of the New Diamond Science and Technology (ICNDST-2) (1990) p. 14.