ダイヤモンド構造の成長における負イオンの効果

学生員 井原木洋 (武蔵工業大学)

正員 湯本雅恵 (武蔵工業大学)

正員 堺 孝夫 (武蔵工業大学)

Effect of Negative Ion on Growing of Diamond Structure

Hiroshi Ibaragi, Student Member, Motoshige Yumoto, Member, Takao Sakai, Member (Musashi Institute of Technology)

The authors have studied on the growing mechanism of diamond structure using negative ions by physical vapor deposition technique. It is considered that diamond structure will be changed to graphite structure by positive ions, because ionization energy causes thermal chemical reaction. On the contrary, negative ions restrain thermal chemical reactions, because of electron affinity. From the experimental results, it is shown that negative ions were more effective than positive one to grow of diamond structure.

キーワード：ダイヤモンド，ポテンシャルエネルギー，熱化学反応，負イオン

1. はじめに

ダイヤモンドは優れた性質を持っており、新たな機能材料として注目されている。ところで、従来の PVD 法によるダイヤモンド膜の作製には正イオンが用いられており、負イオンを用いた報告は殆ど見当たらなかった。その理由は、正イオンと比較して材料プロセスに利用するための負イオンの多量発生が困難であったからと考えられる。

グラファイトにイオンを照射すると運動エネルギーの効果により変位が起こりダイヤモンド構造が成長する。ところで、正イオンは電離によって得た内部ポテンシャルエネルギーを持ち、熱化学反応を促進する効果がある。正イオン照射により熱化学反応が進行すると、照射したイオンや雰囲気中に存在する中性粒子との反応が起こり、ダイヤモンドとは異なった結合状態の物質が生成されることが考えられる。これに対し、負イオンの内部ポテンシャルエネルギーである電子親和力は、熱化学反応を抑制する効果があると考えられるので、ポテンシャルエネルギーの効果を無視した物質形成が可能になるはずである⁽¹⁾。

また、炭素は熱化学反応が進行するとグラファイト構造になるので、負イオン照射時よりもダイヤモンド構造は成長しにくいと考えられる。そこで正イオンと負イオンをグラファイト表面に照射し、イオン照射後の炭素の結合状態や構造を調べ比較した。

2. 実験の原理および方法

図 1 に実験装置図を示す。この装置は 13.56MHz の高周波によりプラズマを発生させる。生成したイオンや電子

を直流電圧を印加した加速電極にて加速し、試料に照射できるようにになっている。実験では雰囲気として H_2 と O_2 を用いた。

図 1. 実験装置図

Fig.1. Schematic diagram of experimental setup

実験条件は、加速したイオンが試料まで衝突せずに到達するように気圧 $p=13.3\text{mPa}$ 、注入電力を 25W、試料にはグラファイトを用いており、特に試料の前処理は行っていない。加速電圧の値は変位によりダイヤモンド構造を成長させるのに適当とされる 100V 前後の値にした⁽²⁾。

ところで図 1 の装置において正イオンを照射しようすると、単原子イオンである負イオンと質量が異なる分子イオンも同時に照射されてしまう。また負イオンを照射しようすると、電子も同時に照射されてしまう。そこで、平行に設置した 2 枚の永久磁石を用い、その間隔により磁

束密度の大きさを換え、照射種を制御した。これにより、正イオン照射、負イオン照射共に原子イオンのみが試料に照射されるような条件下で実験を行なった。また、正・負イオン照射にて照射電荷量を一定にするため、正イオン照射ではビームの径を狭くし、13 nA/cm²程度の条件下で実験を行なった。この条件下で実験を行なったところ、120min 以上の照射を行なっても結果に変化はみられなかったため、照射時間は 120min 一定で行なった。

イオン照射後の試料の分析には、Jackson 氏の報告³⁾を参考にして、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) の C1s スペクトル波形分離を行ない、炭素の結合状態を調べた。このとき得られたダイヤモンド構造を示す炭素 sp³ 結合のピークの大きさである Count 数を比較した。また同時に酸素と結合した炭素の量も測定し、このピークの Count 数の比較も行なった。

3. 結果および検討

H₂、O₂ プラズマ中で発生したイオンをグラファイト表面に照射し、イオン照射後に試料表面に存在するダイヤモンド構造を示す炭素 sp³ の Count 数が、どれだけ増加したかを調べた。その結果を図 2 に示す。なお図 2 の結果は 4 回の測定値を平均したもので、ばらつきは ± 400Counts 程度であった。

図 2 の結果より、H₂ 処理では負イオン照射の方が正イオン照射よりも炭素 sp³ 結合の Count 数が高くなるという結果が得られた。O₂ 処理の結果も同様で、負イオン照射の方が正イオン照射よりも炭素 sp³ 結合の Count 数が高くなる。

図 2. 炭素 sp³ 結合の Count 数の変化

Fig.2. Counts of carbonic sp³ bond

また、正イオンのポテンシャルエネルギーにより熱化学反応が促進されれば、イオン自体と、あるいは雰囲気中の粒子と反応することが考えられる。特に、O⁺イオン照射を行なうと、O⁻イオン照射の場合よりも、グラファイト表面の炭素が酸化することが考えられる。そこで、O₂ 処理後にグラファイト表面に存在する酸素と結合した炭素が、未処理のグラファイトと比較して、どれだけ増加したかを

調べた。その結果を図 3 に示す。この結果から、O⁺を照射した方が、O⁻を照射した場合よりも、明らかに酸化が進行していることが分かる。つまり、正イオンの照射により熱化学反応が進行した結果と考えられる。

図 3. 酸素と結合した炭素の Count 数の変化

Fig.3. Counts of oxygenic carbon

4. まとめ

電離電圧、電子親和力の異なる 2 種の気体 H₂ と O₂ を用い、正・負イオンをグラファイト表面に照射して炭素の結合状態の変化を測定した。その結果、負イオンを照射した場合に炭素 sp³ 結合の Count 数は多くなった。また O₂ 処理では、正イオン照射の方が試料の酸化が進行することが確認された。この結果から、ダイヤモンド構造の成長には負イオンの方が有効であった。

(平成 11 年 3 月 5 日受付)

文献

- (1) 石川順三：「負イオンの産業への応用」
プラズマ核融合学会誌 pp.1144-1149 (1996)
- (2) J Robertson : "Diamond-like carbon" Pure &
Appl.Chem., Vol.66, No.9, pp.1789-1796 (1994)
- (3) Stuart T.Jackson, Ralph G.Nuzzo : "Determining
hybridization differences for amorphous carbon
from the XPS C1s envelope" Appl.Surface.Sci., 90,
pp.1995-203 (1995)

井原 洋 (学生員) 1975 年 1 月 16 日生まれ。

1999 年 3 月武蔵工業大学大学院
電気工学専攻修士課程修了。
現在株式会社村田製作所勤務。

湯本 雅恵 (正員) (電学論 A, Vol.119-A, No.2 参照)

堺 孝夫 (正員) (電学論 A, Vol.119-A, No.2 参照)