燃焼炎法による Mo 基板表面へのダイヤモンド皮膜合成 における界面はく離に及ぼす諸影響について

Influences for Delamination of Interface of Diamond Film Synthesized Using Combustion Flame on Molybdenum Substrate Surface

高橋 護*・神谷 修*・大好 直*

Mamoru TAKAHASHI, Osamu KAMIYA and Tadashi OHYOSHI

(Received December 13, 2004)

Diamond films were synthesized on a Mo substrate using combustion flame. During cooling process, the most diamond films delaminated between the diamond film and the Mo substrate. It was caused by the thermal stresses due to a mismatch of thermal expansion between the diamond film and Mo substrate. In the previous study, a three-step synthesis method was proposed. According to the results, the delamination could be prevented to some extent, but it was not able to protect completely. Scratching treatments on the surface of the substrate and distances from inner cone to the surface of the substrate were remarked as influence factors of the delamination. Experiments were performed with changed parameters of its influence factors, and effects of influence for the delamination were discussed from experimental results. Optimal conditions of diamond film synthesized using combustion flame were discussed in terms of prevention of the delamination.

Key Words: Synthesized Diamond, Combustion Flame, Film, Delamination, Scratched Treatments, Inner Cone-to-Substrate Distances

1. 緒 言

ダイヤモンドは、高硬度、耐摩耗性、高い熱伝導率等の優れた性質を有するため、研磨や切削工具等の工業用にも幅広く利用されている。また、医療や電子工学の分野で利用が期待されており、近年、半導体や超伝導体としての電子デバイスへの応用の期待が高まっている。

化学気相堆積法（CVD: Chemical Vapor Deposition）により低圧雰囲気でのダイヤモンドの合成が可能となり、合成されるダイヤモンドは、膜状のものを合成することが可能である。著者らは、CVD 法の一種であり、大気中でアセチレン - 酸素の燃焼炎によってダイヤモンドを合成する燃焼炎法^{1),2)}に着目し、基板金属表面に直接的な接合を行ってきた^{3),4),5)}。しかし、この燃焼炎法は様々な工業的に有利な特徴を持っているが^{1),2)}、どのような因子が合成に影響を与えるか等の不明な点がある。例えば、ダイヤモンドの成長速度や結晶性の検討⁶⁾、結晶の組織に及ぼす因子の影響の検討⁷⁾等が行われているがいまだ完全にコントロールができていないのが現状である。また、ダイヤモンド合成後の冷却過程においてダイヤモンド皮膜と基板金属との線膨張係数の違いによって生じる熱応力により、ダイヤモンド皮膜と基板金属との界面はく離が問題となる。

そこで、著者らは、高温（1400K 以上）での合成では接合強度は強いが、結晶の質が低下し硬度が下がってしまい、低温（1300K 以下）での合成では良質なダイヤモンド膜が合成しやすいが、接合強度が弱いという特性^{3),4)}を用いて、ダイヤモンドの合成途中に皮膜の表面温度を 3 段階に変化させる 3 段階合成法を提案してきた⁵⁾。この方法により、ダイヤモンド合成の初期段階に緩衝層となる中間層を合成し、熱応力による界面応力を緩和して接合強度を高め、合成されたダイヤモンド皮膜と基板金属の界面はく離を防いできた。しかし、いまだ完全に界面はく離を抑えることができず、どのような因子がはく離に影響を与えているか不明である。そこで、基板金属に直接的な接合を界面はく離を完全に抑制して行うために、界面はく離に影響を与える因子を明らかにする。そのために、ダイヤモンド皮膜の合成条件である前処理としての基板表面のスクラッチング処理、および燃焼炎の白心と基板表面までの距離に注目する。燃焼炎法によるダイヤモンド膜における基板表面の粗さの影響についての報告⁸⁾や、燃焼炎の白心と基板表面までの距離を変化させダイヤモンド膜を合成した報告^{1),2),7)}はあるが、界面はく離までは考慮していない。そこで本研究では、これらのパラメータを変化させることで、燃焼炎により合成されたダイヤモンド皮膜や界面はく離にどのような影響を与えるか調べ、基板金属に直接的な接

* 秋田大学工学資源学部機械工学科（〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1）

Department of Mechanical Engineering, Akita University (1-1 Tegatagakuen-machi, Akita, Akita 010-8502, Japan)

合を界面はく離を完全に抑制して行うための最適な条件の考察を行う。

2. 実験方法

2.1 基板

ダイヤモンドを合成するための基板は、純度 99.9% モリブデン(Mo)を用い、直径 10mm 棒を厚さ約 3mm に切断して、円盤状にして使用する。Mo を基板に選択したのは、高融点金属で炭化物を作成しやすく、炭素の拡散係数が小さいためである。前処理として、基板表面をエメリーペーパーで一方方向研磨するスクラッチング処理を施す。スクラッチング処理を行い、基板表面上に意図的に凹凸を作成することで、合成皮膜の接触面積を増加させ、はく離を抑制する。また、ダイヤモンド合成の成長核として、アセトンに粒径約 $25\mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子を溶かし込んだものの中に基板を入れて、超音波洗浄器で 30 分間種付け処理を施した。

2.2 実験装置

実験装置を Fig.1 に示す。銅製のボックスに冷却水を流し、皮膜の表面温度を一定に保つ。皮膜表面温度の測定には、非接触型の赤外線放射型温度計を使用した。冷却用装置には $100 \times 100 \times 55\text{mm}$ のボックスを使用し、このボックスの中に冷却水を流し込み、反対方向から小型ポンプ（口径 25mm、吐出し量 $50\text{cm}^3/\text{s}$ 、全揚程 4m、出力 80W）で吸い出す。冷却用の支柱として直径 10mm の Mo 円柱棒をボックスの中央に通し、テーブルにフランジで固定した。この支柱の上に基板をのせ合成を行う。この際、効率良く冷却を行うため基板と支柱の間に熱伝導性の良い Ag ペーストを塗り、473K で炉内において熱し接着した。

冷却用のボックスはステージにのせて上下移動できるので、

Fig.1 Experimental equipment for diamond synthesized by acetylene-oxygen combustion flame.

冷却水面と皮膜表面の距離を変えることによって皮膜表面温度を変化させることができる。ステージにはステッピングモーターが取り付けられおり、ドライバーを介してステージコントローラーによって制御することができる。

合成燃料にはアセチレンと酸素を使用し、溶接用のバーナーに酸素 - アセチレン混合気体を導入して燃焼させた。アセチレンは燃焼時のエネルギーが高いため、フィラメント等でエネルギーを追加する必要がなく、酸素との混合ガスを燃焼させるだけでダイヤモンドを合成することが可能である。ここで、ガスボンベから供給されるアセチレンは、わずかながらアセトン等の不純物が含まれるためフィルターを通しこれを除去した後、酸素と混合して用いた。バーナーの出口径は 1mm のものを用いた。

2.3 3段階合成法

本研究における合成条件を Table 1 に示す。内炎の発生の関係から、流量比は $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2=0.8$ とした。ダイヤモンド皮膜が合成可能なこと、また、結晶形状をコントロールしやすいことから、皮膜表面温度を 1223K ~ 1423K とした。ここで、高温 (1400K 以上) での合成では接合強度は強いが、結晶の質が低下し硬度が下がってしまい、また、低温 (1300K 以下) での合成では良質なダイヤモンド膜が合成しやすいが、接合強度が弱いという特性^{3),4)}を用いて、ダイヤモンドの合成途中に皮膜の表面温度を 3 段階に変化させる 3 段階合成法を提案してきた⁵⁾。

3 段階合成法では、合成途中に皮膜表面温度を第 1 段階 1423K、第 2 段階 1223K、第 3 段階 1323K と変化させダイヤモンド合成を行う。第 1 段階では、 Mo_2C 等を含んでいるため接合強度が高くなることがわかっている⁵⁾。この第 1 段階である初期段階に緩衝層となる中間層を合成して接合強度を高め、はく離を防ぐ役割を果たす。第 2 段階では、膜質を改善するために、高純度のダイヤモンド結晶を生成しやすい 1223K で合成を行う。第 3 段階では、膜厚を得るために 1223K より合成速度の速い 1323K として合成を行う。

2.4 実験条件

本研究で用いる 3 段階合成法の合成時間⁵⁾は、第 1 段階を

Table 1 Diamond synthesized conditions.

Reaction gas	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$
C_2H_2 Flow rate, F_a	$50.0[\text{cm}^3/\text{s}]$
O_2 Flow rate, F_o	$40.0[\text{cm}^3/\text{s}]$
Flow fraction, $R_f = F_o / F_a$	0.8
Film surface temperature	1223 ~ 1423[K]
Pressure	$10^5[\text{Pa}]$

1200s, 第2段階を 1200s, 第3段階を 1200s とし, 全体の合計時間を 1 時間として合成を行う。また, どのような因子が界面はく離に影響を与えるかを明らかにするため, 次の合成条件に注目する。

本実験で用いる Mo 基板の表面をスクラッチング処理した際のエメリーペーパーの粒度の違いが, 合成された皮膜および界面はく離に影響を及ぼすと考え, それぞれ, #180, #400, #800, #1500 の 4 種類として, 基板表面処理のパラメータとする。

また, Fig.2 に示すように, 燃焼炎は白心, 内炎, 外炎からなる。合成において, 白心から基板表面までの距離を変化させることで, ダイヤモンド膜を合成することが可能な領域である内炎部分が変化することにより, 合成された皮膜および界面はく離に影響を及ぼすと考え, 白心から基板表面までの距離を変化させて合成を行う。ここで, 白心から基板表面までの距離を Fig.2 に示すように d とし, この距離 d を 1.5, 2.0, 2.5mm と変化させ合成を行う。

3. 実験結果と考察

基板表面のスクラッチング処理, および白心から基板表面までの距離 d を変化させることで, 皮膜合成および界面はく離にどのような影響があるのかを調べるために, 2.4 節の実験条件で実験を行った。その際のはく離の結果を Table2, 3, 4 に示す。それぞれ $d=1.5, 2.0, 2.5\text{mm}$ に対する基板表面処理 #180, #400, #800, #1500 のはく離の結果を示す。表中で, はく離無しとは, 界面はく離が発生せず, 基板上に皮膜が残っている状態であり, 半はく離とは, 皮膜が基板上に半分以上残っている状態であり, はく離とは, 界面はく離が発生し基板上に皮膜がほとんど残っていない状態である。また, 異常成長とは, 結晶が異常に成長した状態等の明らかに通常の状態と違った場合である。

Fig. 2 Distances from inner cone to Mo substrate.

Table 2 Results of delamination for each scratched surface of substrate at $d=1.5\text{mm}$.

	#180	#400	#800	#1500
Non delamination	55.6 %	81.8%	66.7 %	66.7 %
Half delamination	0.00 %	9.09%	16.7 %	0.00 %
Delamination	0.00 %	9.09%	16.7 %	33.3 %
Unusual growth	44.4 %	0.00 %	0.00 %	0.00 %

Table 3 Results of delamination for each scratched surface of substrate at $d=2.0\text{mm}$.

	#180	#400	#800	#1500
Non delamination	33.3 %	75.0 %	50.0 %	25.0 %
Half delamination	11.1 %	0.00 %	12.5 %	25.0 %
Delamination	33.3 %	12.5 %	37.5 %	50.0 %
Unusual growth	22.2 %	12.5 %	0.00 %	0.00 %

Table 4 Results of delamination for each scratched surface of substrate at $d=2.5\text{mm}$.

	#180	#400	#800	#1500
Non delamination	28.6 %	12.5 %	22.2 %	14.3 %
Half delamination	0.00 %	12.5 %	11.1 %	14.3 %
Delamination	57.1 %	62.5 %	66.7 %	71.4 %
Unusual growth	14.3 %	12.5 %	0.00 %	0.00 %

3.1 基板表面処理の影響

Table2, 3, 4 において, 基板表面のスクラッチング処理の影響について注目してみる。合成された皮膜のはく離について比較してみると, $d=1.5, 2.0\text{mm}$ で基板表面処理が #180 および #1500 で合成された皮膜よりも, 基板表面処理が #400 と #800 で合成された皮膜のほうが, はく離の発生が起こりにくい傾向となることがわかる。はく離の原因として, エメリーペーパーの粒度が #180 でスクラッチング処理された基板は, 他の粒度でスクラッチング処理された基板よりも基板表面の山頂部分と谷底部分の高低差が大きいため核の発生が減少し,

合成された皮膜と基板表面の接触面積が減少するために、合成された皮膜と基板表面の接合強度が低下したものと考えられる。また、基板表面の山頂部分と谷底部分の高低差が大きいため、結晶同士の結合が弱くなり、皮膜は飛び散るようにはく離した。エメリーペーパーの粒度が#1500 でスクラッチング処理された基板は、基板表面の山頂部分と谷底部分の高低差が小さくなりすぎるために、基板上に生成された核の成長が充分でないうちに、その表面上に生成された次にできた核が成長してしまう。そのまま合成が進むと、この次にできた核が基板に接触することなく隣接するダイヤモンドと結合して皮膜を形成し、先にできた核のみが基板と接触するために基板の接触面積が減少してしまう。よって、合成された皮膜と基板表面の接合強度が低下したものと考えられる。また、基板表面の山頂部分と谷底部分の高低差が小さいため、結晶同士の結合が強くなり、皮膜は飛び散ることはなく膜状のままはく離した。本実験結果より、#400 と#800 で合成された皮膜は、はく離の発生が起りにくいということがわかった。特に、基板表面処理をエメリーペーパーの粒度が#400 でスクラッチング処理された基板に合成された皮膜が、最もはく離を抑制することができた。

また、基板表面処理が#180 および#400 で合成された皮膜では、異常成長した皮膜が合成されたが、基板表面処理が#800 と#1500 で合成された皮膜では、異常成長した皮膜が合成されなかった。このことから、基板の表面処理が粗いほど、合成された皮膜は、異常成長を起こしやすい傾向にあることがわかった。その原因として、基板表面の山頂部分に堆積されたダイヤモンドの核が、谷底部分に堆積されたダイヤモンドの核よりも優先的に成長しているためと考えることができる。そのため、エメリーペーパーの粒度が#180 および#400 でスクラッチング処理された基板において、特に#180 では基板表面の山頂部分と谷底部分の高低差が大きいため、合成された皮膜が異常成長を起こしやすいと考えられる。

3.2 白心から基板表面までの距離の影響

次に、白心から基板表面までの距離 d を変化させた場合の影響に注目してみる。前節から、基板表面処理#400 のとき、最もはく離を抑制することができることが確認できたので、まず、基板表面処理#400 の場合について注目する。Table2, 3, 4 から、白心から基板表面までの距離 d が長くなるほど、合成された皮膜は、はく離の発生が起りやすい傾向となることがわかる。はく離した原因として、白心から基板表面までの距離が長くなることによって、燃焼炎中の雰囲気が最適な状態でなくなり、基板表面上において合成された皮膜の結晶の成長が充分でなく、成長が不十分な状態で合成が終了したためと考えることができる。この結果、基板表面上において合成された皮膜の結晶同士の結合力が弱くなり、また、接触面積も小さくなったため、はく離が発生しやすくなったと考えられる。また、その逆に、白心から基板表面までの距離が短くなるほど、合成された皮膜は、はく離の発生が起りに

にくい傾向となることがわかる。各基板表面処理#180 #800, #1500 に関しても、Table2, 3, 4 から、#400 の場合とほぼ同様の傾向がみられ、白心と基板表面までの距離が短くなるほどはく離の発生が起りにくいということがわかった。

そこで、白心と基板表面までの距離を 1.5mm よりも短くした場合の 1.0mm および 2.5mm よりも長くした場合の 3.0mm で実験を行ってみた。白心から基板表面までの距離が 1.0mm での合成では、合成された皮膜は、ほとんどが異常成長してしまった。異常成長した原因として、白心から基板表面までの距離が短くなりすぎることにより、合成された皮膜の結晶の成長速度が速くなりすぎ、異常成長が発生したと考えられる。また、3.0mm での合成においては、実験のほとんどではく離が発生してしまった。このことより、白心から基板表面までの距離が長くなるほどはく離が発生しやすくなることが検証された。

以上のことより、白心から基板表面までの距離が短くなるほどはく離の発生は起りにくくなり、また、白心から基板表面までの距離が長くなるほどはく離の発生が起りやすくなることがわかった。また、白心から基板表面までの距離が短くなりすぎると異常成長を起こしやすい傾向となることがわかった。白心から基板表面までの距離が 1.5mm で合成された皮膜が、最もはく離を抑制することができた。

3.3 走査型電子顕微鏡による合成皮膜の観察

3.3.1 基板表面処理#400 での合成

3.1 節の結果より、基板表面処理が#400 の条件で合成された皮膜が、最もはく離を抑制することができることが確認された。そこで、白心から基板表面までの距離を変化させた場合に、合成された皮膜がどのように影響を受けるか調べるために、基板表面処理が#400 で白心から基板表面までの距離を変化させた場合の皮膜について、走査型電子顕微鏡 (日本電子製 JSM-5800): SEM により観察を行った。合成された皮膜が異常成長している白心から基板表面までの距離が 1.0mm で合成された皮膜、最も皮膜のはく離を抑制することができた 1.5mm で合成された皮膜、皮膜のはく離を抑制することができなかった 3.0mm で合成された皮膜について観察を行った。

白心から基板表面までの距離 1.0mm で合成された皮膜の SEM 写真を、Fig.3 に示す。Fig.3 より、ある特定の結晶のみが優先的に成長していることがわかる。また、結晶の大きさにばらつきが多いことが確認された。また、図より、異常成長した結晶の形状は、立方体が重なりあっている状態となることがわかった。ここで、純度の高いダイヤモンドの形状は正八面体の形をしており³⁾、このことより、合成された皮膜は純度の低いダイヤモンドと考えることができる。

白心から基板表面までの距離 1.5mm と 3.0mm で合成された皮膜の SEM 写真の結果を、それぞれ Fig.4 と Fig.5 に示す。Fig.4 と Fig.5 から、白心から基板表面までの距離 1.5mm で合成された皮膜と、3.0mm で合成された皮膜の結晶の大きさに違いがあることがわかる。合成された皮膜の結晶の大きさ

Fig.3 SEM micrograph for #400 scratched surface of substrate at d=1.0mm.

Fig. 4 SEM micrograph for #400 scratched surface of substrate at d=1.5mm.

Fig. 5 SEM micrograph for #400 scratched surface of substrate at d=3.0mm.

を測定した結果、白心から基板表面までの距離 1.5mm で合成された皮膜の結晶は、約 $30\mu\text{m}$ に対して、3.0mm で合成された皮膜の結晶は、約 $15\mu\text{m}$ であった。以上の結果より、白心から基板表面までの距離は、ダイヤモンドの成長速度に影響を及ぼすことがわかった。白心から基板表面までの距離が、ダイヤモンドの成長速度に影響を及ぼすことは、文献^{1), 2), 9)}でも確認されている。また、それぞれの条件で合成された結晶は、正八面体の形をしており、純度が高いダイ

ヤモンドであると考えることができる。基板表面の高低差は同じであるが、白心から基板表面までの距離の違いにより成長速度が違い、距離が遠くなると成長速度が遅くなり、そのため結晶同士の結合が弱くなり、また、接触面積も小さくなり、はく離の発生が起こりやすくなると考えることができる。

3.3.2 白心から基板表面までの距離 1.5mm での合成

基板表面のスクラッチング処理の違いによるダイヤモンド皮膜のはく離に対する影響を調べるために、白心から基板表面までの距離を、最も皮膜のはく離を抑制できた 1.5mm として、基板表面処理のエメリーペーパーの粒度を変化させて合成を行った際の各基板表面処理における皮膜の SEM 観察を行った。

基板表面のスクラッチング処理を粒度が最も粗い #180 で処理した基板上で合成された皮膜の SEM 写真を Fig.6 に示す。また、その拡大図を Fig.7 に示す。Fig.6, 7 から、基板表面処理 #180 で合成された皮膜は、基板表面のスクラッチング処理によるスクラッチの方向に沿って結晶が成長していることがわかる。これは、基板表面の山頂部分に、ダイヤモンドの結晶が優先的に成長しているためと考えることができる。また、拡大した Fig.7 から、結晶自体の形状が明確でないことがわかる。

Fig. 6 SEM micrograph for #180(×100) scratched surface of substrate at d=1.5mm.

Fig. 7 SEM micrograph for #180 scratched surface of substrate at d=1.5mm.

また、基板表面処理を最も粒度が細かい#1500で処理した基板上で合成された皮膜のSEM写真を、Fig.8に示す。Fig.8から、基板の表面粗さ#180で合成された皮膜と比較して、#1500は基板表面処理の影響を受けずに成長していることがわかる。これは、基板表面処理が#180と比較して、基板表面の山頂部分と谷底部分の高低差が小さいことが原因だと考えられる。また、基板表面処理#1500で合成された皮膜は、基板の表面粗さ#180で合成された皮膜と同じように、結晶自体の形状が明確でないことがわかる。合成時間、白心から基板表面までの距離が等しい条件で合成されたFig.7の基板表面処理#180とFig.8の#1500で合成された皮膜と、最もはく離を抑制できたFig.4の#400で合成された皮膜では、基板表面処理#400で合成された皮膜の結晶の形が八面体形状であるのに対して、基板表面処理が#180と#1500で合成された結晶の形状は明確でない。これは、#180ではダイヤモンドの核の発生が少なく、#1500では核発生から成長までが充分でない状態で、白心から基板表面までの距離が比較的短い状態（ $d=1.5\text{mm}$ ）で合成を行ったため、成長速度が速く、合成された皮膜のはく離を防ぐことができたが、結晶形状が不完全のまま合成が終了してしまったと考えられる。そのために、結晶形状が明確でない状態になったと考えることができる。この原因として、基板表面のスクラッチング処理した際のエメリーペーパーの粒度の違いによる山頂部分の影響のためと考えることができる。

Fig. 8 SEM micrograph for #1500 scratched surface of the substrate at $d=1.5\text{mm}$.

4. 結 言

本研究では、アセチレン-酸素の燃焼法を用いて、ダイヤモンド皮膜を合成した。合成終了後の冷却過程における皮膜のはく離を防ぐために3段階合成法により合成を行い、基板表面処理、白心から基板表面までの距離を変化させて、はく離に及ぼす影響を考察した。その結果、以下のようなことが明らかになった。

基板表面のスクラッチング処理した際のエメリーペーパーの粒度が#400と#800で処理された基板上に合成された皮膜は、基板表面処理を#180および#1500で処理された基板上に合成された皮膜より、はく離を抑制することができた。特に、#400で処理された基板に合成された皮膜が、最もはく離を抑制することができた。また、基板の表面処理が粗いほど合成された皮膜は異常成長を起こしやすいことがわかった。

白心から基板表面までの距離が短くなるほどはく離の発生が起きにくくなり、また、白心から基板表面までの距離が長くなるほどはく離の発生が起きやすくなることがわかった。また、白心から基板表面までの距離が短くなりすぎると異常成長を起こしやすくなることがわかった。白心から基板表面までの距離を変化させることによって、合成されたダイヤモンドの成長速度に影響を及ぼすことがわかった。また、白心から基板表面までの距離が 1.5mm で合成された皮膜が、最もはく離を抑制することができた。

引 用 文 献

- 1) 広瀬洋一, 岡田直道, 小池広宣: 燃焼研究, **80**-4 (1989) 1-17.
- 2) 広瀬洋一: 日本エネルギー学会誌, **73**-11 (1994) 973-979.
- 3) 神谷修, 熊谷一男, 山辰也: 溶射, **33**-1 (1996) 1-7.
- 4) 神谷修, 堀金弘明, 石川計: 高温学会誌, **26**-4 (2000) 154-161.
- 5) 高橋護, 伊藤俊一, 神谷修, 大好直: 日本機械学会論文集 A 編, **71**-703 (2005) 578-583.
- 6) R. A. Weimer, T. P. Thorpe and A. Snail: J. Appl. Phys., **77**-2 (1995) 641-645.
- 7) B. Zhang and S. Chen: J. Appl. Phys., **79**-9 (1996) 7241-7247.
- 8) 新富雅仁, 牧野敦, 藤井淳志, 荒木信幸: 日本機械学会論文集 B 編, **68**-675 (2002) 3136-3143.
- 9) 新富雅仁, 牧野敦, 藤井淳志, 荒木信幸: 日本機械学会論文集 B 編, **69**-678 (2003) 476-481.