光透過性 CVD ダイヤモンド薄板の結晶成長*

平 田 敦** 吉 川 昌 範***

Growth of Optical Transparent CVD Diamond Thin Plate

Atsushi HIRATA and Masanori YOSHIKAWA

Deposition conditions and growth of CVD diamond thin plate that has high optical transparency have been studied. Transparent CVD diamond thin plates have been deposited at lower methane concentration of 0.6% independent of the difference of nucleation using arc discharge plasma jet CVD. The relation between the structural properties and optical performance of CVD diamond has been discussed by observation of its cross sectional structure. The cross sectional structure of CVD diamond thin plates was exposed by the techniques of the polishing and etching using a hot iron plate and hydrogen plasma, respectively. As a result, transparent CVD diamond plates grow in well-arranged way with less defects and impurities.

Key words : CVD diamond, optical transparency, crystal growth, deposition conditions, cross sectional structure

1. はじめに

高純度のダイヤモンドは、約 225 nm の紫外域から遠赤外域に至るすべての波長域で高い光透過性を示し¹⁾、現在知られている固体物質中、最も広い波長範囲にわたり透明である。これに加えてダイヤモンドは、強度や熱伝導性に優れ、熱的・化学的に安定している¹⁾ため、光学材料として有望な物質である。しかし、天然や高压合成により得られる高純度のダイヤモンドは、大きさや形状が限られるばかりでなく高価であるため光学材料には適さない。

一方、気相成長法(CVD法)により、直径100 mm、厚さ1 mmの円板状ダイヤモンド²⁾や半球形状³⁾のものも合成できるようになり、大きさや形状の面で天然や高压合成品で困難であった光学窓の作製が可能になったことから、その適用が検討されている。しかし、これまでの通常のCVDダイヤモンド薄板は黒色不透明であり、光透過性の面で不十分なのが実状である。一部で、天然IIa型ダイヤモンドに近い高光透過性を有する気相合成ダイヤモンド薄板も得られる⁴⁾ようになってきたが、一般的ではない。また、それらの合成条件については明らかにされておらず、わずかに燃焼炎法の例で示されている⁵⁾だけである。

光透過性には結晶の純度や完全性が関係するといわれており、従来から赤外分光分析やラマン分光分析などの純度からの光学物性評価が広く行われている。しかし、結晶成長と対比した検討はされておらず、合成条件の違いに起因する結晶成長の変化を観察することから評価することも重要である。

本研究は、アーク放電プラズマジェットCVD法により光透過性の高いダイヤモンドを得るための合成条件について検討し、得られた光透過性ダイヤモンドの結晶成長がどのようになっているかを、その断面組織を観察することにより調べたものである。

2. 光透過性ダイヤモンド薄板の合成

2.1 合成条件

アーク放電プラズマジェットCVD法のダイヤモンド合成では、水素ガス流量に対するメタンガス流量の割合(メタン濃度)を数%とす

ることで、ラマン分光分析やX線回折による同定で比較的良好のダイヤモンドが数百 $\mu\text{m/h}$ という高い合成速度で得られる。しかし、このような条件下で得られるダイヤモンド薄板は一般に黒色不透明である。例えば、図1に示すメタン濃度4%で合成された厚さ200 μm のダイヤモンド薄板は、肉眼観察から透光性を有しているとはいえず、赤外分光分析結果からも光透過率は0.1~0.2%と非常に低い。

高速にダイヤモンド薄板を合成すると、特定のダイヤモンド結晶が大きく成長することから結晶成長に乱れが生じる。このため合成されるダイヤモンド薄板は結晶内や粒界に不純物や欠陥を多く含むようになり、光透過性に劣ると考えられる。

このような結晶成長の状態を変えるには、まず低速でダイヤモンドを合成する必要がある。アーク放電プラズマジェットCVD法で合成速度を低くするには、原料ガスの供給量を減らす、放電電力を低くする、プラズマジェットの基板への吹き付けを弱くするなどの方法があげられる。

一方、マイクロ波プラズマCVD法でメタン濃度を变化させたときのCVDダイヤモンドの特性については、低メタン濃度で合成されるほど天然ダイヤモンドに近い密度となり⁶⁾、また熱伝導性に優れることが報告されている。これらのことから、低メタン濃度での合成

Fig. 1 A CVD diamond thin plate synthesized at methane concentration of 0.6% and its infrared transmission spectrum

* 原稿受付 平成8年2月13日

** 正会員 東京工業大学工学部(東京都目黒区大岡山2-12-1)

*** 正会員 東京工業大学大学院総合理工学研究科(横浜市緑区長津田町4259)

Table 1 Deposition conditions

Gas flow rate	
CH ₄	9.0 mL/min
H ₂	1.5 L/min
Ar	4.5 L/min
Cathode	
Anodes	0.60 L/min × 3
Electric power	10 kW
Pressure in the chamber	2.7×10^4 Pa
Distance between cathode nozzle and substrate	130 mm
Substrate material	Molybdenum
Substrate size	$\phi 20 \times 5$ mm
Substrate temperature	1000°C

Fig. 2 Infrared transmission spectra of diamond thin plates synthesized at methane concentration of 0.6% on lapped molybdenum substrates with (a) 0-1 μm, (b) 12-20 μm and (c) 44-53 μm diamond powder

はダイヤモンド本来の優れた物性を発現するのに有効な方法のひとつであるといえる。

そこで、アーク放電プラズマジェット CVD 法で、原料であるメタンガスの供給量を減らすことでメタン濃度を低くし、合成速度の低い条件下で光透過性の高いダイヤモンド薄板が合成できるかどうかについて検討した。合成条件を表 1 に示す。合成に用いた装置は、すでに報告したアーク放電プラズマジェット CVD 装置⁸⁾である。水素ガスおよびアルゴンガスの流量、放電電力、チャンバ内圧力、電極位置および陰極ノズルと基板間の距離は、これまでの高速合成とほぼ等しい値であり、メタンガス供給量のみを減らしてメタン濃度 0.6%とした。

また、結晶成長は核発生の状態によっても異なると考えられる。そこで、粒径の異なるダイヤモンド粉でラッピングした基板を用いて、基板処理による核発生の違いがダイヤモンド薄板の光透過性に与える影響についてもあわせて検討した。

2.2 メタン濃度および基板処理の影響

0-1 μm, 12-20 μm および 44-53 μm のダイヤモンド粉でラッピングした基板上にメタン濃度 0.6% でダイヤモンド薄板を合成した。これらダイヤモンド薄板の厚さは、それぞれ約 180 μm, 155 μm および 170 μm であった。なお、合成速度はメタン濃度 3-4% の場合と比較して一けた程度低く、約 10 μm/h であった。

合成したままのダイヤモンド薄板の赤外分光分析結果を図 2 に示す。厚さによって異なるが、ダイヤモンド薄板の透過率は 1-3% であることがわかる。この値は図 1 に示したメタン濃度 3-4% で得られるダイヤモンド薄板の透過率に比べて約 10 倍高く、高光透過性のダイヤモンド薄板を得るにはメタン濃度を低くして合成することが有効であることがわかる。

メタン濃度を減少させることで光透過性に優れる高品質のダイヤモンドが得られるのは、メタンガス供給量に対する放電電力の割合が高くなることから、ダイヤモンド合成に寄与する炭素原子を含む粒子の多くが活性化し、より励起されるためと考えられる。また、メタンガスに対する水素ガスの割合が高くなることから、ダイヤモンドとともに析出する無定形炭素などの炭素成分が十分に除去され

るためと考えられる。

これら 3 種類のダイヤモンド薄板の基板面側の SEM 観察写真を図 3 に示す。基板面側に現れる結晶粒の大きさは、それぞれ 80 μm, 15 μm および 40 μm 程度と異なり、核発生密度が異なることから、合成初期の結晶の成長状態は基板処理の影響を受けるといえる。この結晶粒の単位面積当たりの個数より求めた核発生密度は、それぞれ、 5×10^4 個/cm², 9×10^5 個/cm² および 1.5×10^5 個/cm² である。

図 4 に、これら 3 種類のダイヤモンド薄板のうち、12-20 μm のダイヤモンド粉でラッピングした基板上に得られたものの成長面の SEM 観察写真を示す。成長面側には自形の明りような粒径約 100 μm のダイヤモンド粒が現れている。これは、他のダイヤモンド粉でラッピングした基板上に合成されたダイヤモンド薄板についても同様で、表面形態や結晶粒の大きさに大きな違いはみられず、成長面側の結晶の成長状態は基板処理に無関係であることを示している。

また、12-20 μm のダイヤモンド粉でラッピングした基板上に合成したダイヤモンド薄板の成長面側の X 線回折結果を図 5 に示す。ダイヤモンド(111), (220), (311), (400)のピークの比は、ASTM の回折データカードにある工業用粉末ダイヤモンドのピーク比とほぼ等しく、得られたダイヤモンド薄板には特別な結晶面配向はみられない。これも、他の異なる前処理を施した基板上に合成したダイヤモンド薄板でも同様であり、結晶面配向の点でも成長面の構造は基板処理には依存しないことがわかる。

一方、合成したままのダイヤモンド薄板表面は凹凸が激しく、入射光の散乱を生じさせるため、光学部品として用いるには表面を研磨することが必要不可欠である。そこで、ヒトリファイドボンドのダイヤモンドホイールを用い、ラッピング条件の異なる基板上に合成した 3 種のダイヤモンド薄板の両面を表 2 に示す条件で研磨した。

研磨前後のダイヤモンド薄板を図 6 に示す。合成したままのダイヤモンド薄板でも下部の文字が確認できるが、研磨することにより文字が明りように観察されることがわかる。

研磨後のこれらダイヤモンド薄板の赤外吸収スペクトルを図 7 に示す。研磨されたダイヤモンド薄板の透過率は 60% 以上であり、天然ダイヤモンドに匹敵するものである。ダイヤモンド薄板の厚さの影響をなくすため同図から波長 10 μm における吸収係数を求め、これと核発生密度との関係を図 8 に示す。両面を研磨したダイヤモンド薄板の光透過性は、核発生密度によらずほぼ等しく、基板処理によらないことがわかる。

以上のことは、基板前処理以外の表 1 に示した合成条件が等しければ、合成初期の核発生の状態は異なるが、ダイヤモンドの成長状

(a) Lapping (0-1 μm)

(b) Lapping (12-20 μm)

(c) Lapping (44-53 μm)

100 μm

Fig. 3 SEM photographs of the substrate side of the diamond thin plates synthesized at methane concentration of 0.6% on lapped molybdenum substrates with (a) 0-1 μm, (b) 12-20 μm and (c) 44-53 μm diamond powder

Fig. 4 SEM photograph of the growth side of the diamond thin plate synthesized at methane concentration of 0.6% on a lapped substrate using 12-20 μm diamond powder

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of the growth side of the diamond thin plate synthesized at methane concentration of 0.6% on a lapped substrate using 12-20 μm diamond powder

Table 2 Grinding conditions

Wheel	SD400N 150V
Peripheral speed	20-30 m/s
Load	10 N
Grinding fluid	Dry

(a) As-deposited (b) After polishing

Fig. 6 As-deposited and polished diamond thin plates with high transparency

Fig. 7 Infrared absorption spectra of polished diamond thin plates synthesized at methane concentration of 0.6% on lapped molybdenum substrates with (a) 0-1 μm , (b) 12-20 μm and (c) 44-53 μm diamond powder

Fig. 8 Absorption coefficient of polished diamond thin plates

態はほぼ等しいことを示している。これは、基板処理により核発生密度が異なっても、核発生後のダイヤモンド上へのダイヤモンドの成長状態は合成条件が同じであれば等しいことを示している。

3. 光透過性ダイヤモンド薄板断面の組織

ダイヤモンド薄板の光透過性には結晶の純度や完全性が影響を与えと考えられる。メタン濃度 0.6%および 4%で合成されたダイヤモンド薄板のラマン分光分析結果を図 9 に示す。これらダイヤモンド薄板のスペクトルには約 1333 cm^{-1} のダイヤモンドを示すピークのみが観察され、ともに結晶性のよいダイヤモンドであることがわかるにとどまり、ダイヤモンド以外の炭素成分がわずかにでも存在す

Fig. 9 Raman spectra of diamond thin plates synthesized at methane concentrations of (a) 0.6% and (b) 4%

るか否かについては知ることはできない。

図 1, 2 および 7 に示した赤外分光分析からは、特定の波長域での吸収スペクトルから水素や窒素原子などの微量不純物の存在を容易に知ることができる。しかし、メタン濃度の高い条件で得られた CVD ダイアモンド薄板がなぜ黒色かという、すべての波長域にわたる光透過性の高低を決める要因について検討することは難しい。そして、赤外分光分析の手段では、不純物の存在の空間的な分布を知ることが容易でない。

一方、ダイヤモンド薄板の光透過性を評価する上で、結晶成長を把握することは重要である。この結晶成長の状態を明らかにするには、ダイヤモンド薄板の成長面観察とともに、断面の結晶組織を観察することが有効である。結晶組織を露出させるには、断面を研磨した後エッチングを施す方法がある。不純物や欠陥を多く含む領域はエッチングが速く進行するため、組織の観察より結晶成長の状態を考察できるとともに不純物や欠陥の分布状態を知ることができると考えられる。

そこで、異なるメタン濃度で合成された光透過性の異なるダイヤモンド薄板の結晶の成長状態を、断面の結晶組織より観察した。試料として、12-20 μm のダイヤモンド粉でラッピングしたモリブデン基板上に、光透過性ダイヤモンド薄板の得られるメタン濃度 0.6%、および黒色のダイヤモンド薄板の得られるメタン濃度 4%で合成した 2 種類のダイヤモンド薄板を用いた。これらのダイヤモンド薄板を YAG レーザ照射により切断⁹⁾した後、切断面を加熱鉄板で研磨する方法¹⁰⁾で鏡面に仕上げた。次に、研磨面を 300 W のマイクロ波放

(a) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.6\%$

(b) $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 4\%$

Fig. 10 Optical microphotographs of the cross section of diamond thin plates

電により 5.3 kPa の低圧下で生成した水素プラズマ中で 5 時間エッチングし、露出した断面組織を観察した。エッチング後のダイヤモンド薄板断面の光学顕微鏡写真を図 10 に示す。

メタン濃度 4% で合成されたダイヤモンド薄板には結晶粒間にわずかに空隙が存在していることがわかる。これは、ダイヤモンド薄板の切断、研磨中に粒が脱落することにより生じたものでなく、メタン濃度の高い合成条件では全体にわたって結晶の成長速度が高く、特に選択的に特定の結晶粒が急激に成長することから、成長途中で生じたものと考えられる。このような空隙の存在は、ダイヤモンド薄板内部での光の反射や散乱を引き起こすため、光透過性を低くする原因の一つである。一方、メタン濃度 0.6% で合成されたダイヤモンド薄板には空隙は観察されない。

また、メタン濃度 4% で合成したダイヤモンド薄板の断面では、メタン濃度 0.6% で合成したダイヤモンド薄板より全体にわたって凹凸が大きく、エッチング速度が高い。欠陥や不純物を含む部分でエッチングが速く進むことや結晶面によってエッチング速度が異なることなどから、メタン濃度 4% で合成されたダイヤモンド薄板の方が欠陥や不純物を多く含むと考えられる。そして、エッチングは粒内でも進行しており、欠陥や不純物は粒界、粒内ともに存在するといえる。また、メタン濃度 4% で合成されたダイヤモンド薄板では、結晶面の違いによるエッチングの度合いも大きく異なっている。

次に、断面組織の模様からそれぞれのダイヤモンド薄板の成長状態について検討する。

メタン濃度 0.6% で合成されたダイヤモンド薄板の断面組織の基板面側付近の拡大写真を図 11 に示す。このダイヤモンド薄板のひとつの結晶粒内の組織は、線状の細いエッチング痕からなることがわかる。そして、このエッチング痕は粒界部でも連続して層を成し、しま状に 2 μm から 10 μm の間隔で現れている。この組織から、核が発生した後、結晶がその大きさを増しながら重なり合い、基板垂直方向の上方に向かって層状に結晶が成長している様子が観察される。この写真から求められる核発生密度は 7×10^5 個/cm² 程度であり、図 3 から求めた結果とほぼ等しい。

そして、図 12 に示した成長面側からみた結晶粒表面の電子顕微鏡写真から、結晶粒表面には (111) の微小なステップ成長のみられる平坦面とともに、約 10 μm の大きさをもつ段差が存在することがわか

Fig. 11 Optical microphotograph of the etched cross section of diamond thin plates synthesized at methane concentration of 0.6%.

Fig. 12 Growth surface of a diamond thin plate synthesized at methane concentration of 0.6%

る。しま模様の間隔とこの段差の大きさを対比すると、断面組織に明りように観察されるしま模様は、約 10 μm の段差を構成する平坦面によって生ずるものといえ、成長過程での気相と固相との界面である成長界面に平行であることがわかる。

成長界面に平行なしま模様は、高温高压合成の単結晶ダイヤモンド¹¹⁾やメタン濃度を周期的に変化させて合成した CVD ダイアモン

Fig. 13 Growth surface of a diamond thin plate synthesized at methane concentration of 4%

Fig. 14 Schematic diagrams of the growth model of diamond thin plates synthesized at methane concentrations of (a) 0.6% and (b) 4%

ド¹²⁾にも観察されることが報告されている。筆者らも合成中に基板温度を変化させた場合、ダイヤモンド薄板断面のその時刻に対応する位置で明りようなエッチング痕が生じることを確認しており、しま模様は成長条件の変化により生ずるといえ、不純物や欠陥を含みながらステップが進行して結晶が成長したことを示すと考えられる。しま模様の間隔が一定していないことから、設定した合成条件が一定でも成長界面での環境が不規則に変動していることを示しているが、合成時にどの因子が変化したかについては明らかでない。

一方、図 10 よりメタン濃度 4% で合成されたダイヤモンド薄板でも、ひとつの結晶粒内の組織は線状の細いエッチング痕からなることがわかる。図 13 に、このダイヤモンド薄板の結晶粒表面の SEM 観察写真を示す。(100)および(111)の平坦面とともにステップ成長が観察され、このダイヤモンド薄板の線状のエッチング痕も、これら平坦面の段差が現れたものと考えられる。そして、線状のエッチング痕が現れる部分は、不純物や欠陥を含みながらステップが進行して結晶が成長したといえる。しかし、この線状のエッチング痕は、部分的には層を成しているが、全体的にみるとその傾きは不規則でかつ連続的でないことから、ひとつの結晶の成長状態が安定していないことがわかる。これは、メタン濃度が高い条件ではラジカルやイオンなどの濃度が高くなり、ある結晶面上にそれとは結晶方位の異なった核が新たに生成しやすく、各々の結晶が持続して成長しにくいとめとえられる。

以上のことから、メタン濃度 0.6% および 4% で合成された光透過性の異なるダイヤモンド薄板の結晶成長の状態を模式図で表現すると図 14 に示すようになる。図中、不純物や欠陥を多く含むエッチングの度合いの大きい粒界および成長界面を太線で表した。

メタン濃度 0.6% で合成されたダイヤモンド薄板では、成長界面は一定の傾きを保ち、結晶性の良い結晶がステップ成長する。しかし、不規則な間隔で、欠陥や不純物を他の部分より多く含みながらステップ成長する平坦面が存在する。一方、メタン濃度 4% で合成されたダイヤモンド薄板では、多くの成長過程で欠陥や不純物を取り込みながらステップ成長する。ステップ成長の向きは全体に不規則であり、粒界部は特に欠陥や不純物を多く含む。

以上、メタン濃度 0.6 および 4% で合成された光透過性の異なるダイヤモンド薄板の断面組織を観察した結果から、メタン濃度 0.6% で合成された光透過性に優れるダイヤモンド薄板は、メタン濃度 4% で合成された黒色のダイヤモンド薄板と比較してステップ間の境界に欠陥や不純物を含む割合が少ないといえ、また結晶のステップ成長が安定して持続する点で、結晶性に優れることがわかる。

4. ま と め

アーク放電プラズマジェット CVD 法により、高い光透過性を有するダイヤモンド薄板を作製するための合成条件を検討し、得られるダイヤモンド薄板の断面組織を観察して結晶の成長状態を調べた。その結果を以下に示す。

- (1) メタン濃度を 0.6% と低くして合成速度を 10 $\mu\text{m/h}$ 程度にすることにより、光透過性に優れるダイヤモンド薄板が得られる。
- (2) ダイヤモンドの成長初期では、核発生密度に依存して結晶成長するが、それ以降の成長では核発生密度によらずメタン濃度に依存して成長する。
- (3) 光透過性に優れるダイヤモンド薄板は、欠陥や不純物が少なく結晶成長に乱れが少ない。

参 考 文 献

- 1) J. E. Field, ed.: The Properties of Diamond, Academic Press, London, (1979).
- 2) R. L. Woodin, L. K. Bigelow and G. L. Cann: Synthesis of Large Area Diamond Films by a Low Pressure DC Plasma Jet, First International Conference on the Application of Diamond Films and Related Materials, (1991) 439.
- 3) 田辺敬一郎, 藤森直治: ダイヤモンド単体振動板, ニューダイヤモンド, 6, 4 (1990) 26.
- 4) G. Lu, K. J. Gray, E. F. Borchelt and L. K. Bigelow: Free-standing White Diamond for Thermal and Optical Applications, Diamond and Related Materials, 2 (1993) 1064.
- 5) 竹内貞雄, 村川正夫: 常圧チャンパーフレーム法で合成したダイヤモンド膜の特性評価, 1992 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 353, (1992).
- 6) C. Hata, M. Kamo and Y. Sato: Texture of Vapor Deposited Diamond Films as Revealed by Plasma Etching, in *Science and Technology of New Diamond*, ed. by S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshikawa, KTK Scientific Publishers / Terra Scientific Publishing Company, (1990).
- 7) A. Ono, T. Baba, H. Funamoto and A. Nishikawa: Thermal Conductivity of Diamond Films Synthesized by Microwave Plasma CVD, Jpn. J. Appl. Phys., 25, 10 (1986) L808.
- 8) 平田 敦, 吉川昌範: 1 陰極-3 陽極アーク放電プラズマによる大面積ダイヤモンド膜合成装置の試作, 精密工学会誌, 59, 5 (1993) 838.
- 9) 手塚信一, 吉川昌範: YAG レーザ照射による気相合成ダイヤモンド薄板の加工, 精密工学会誌, 56, 12 (1990) 2255.
- 10) 楊 政峰, 戸倉 和, 吉川昌範: 熱化学反応を利用した膜状ダイヤモンド研磨機の試作およびその性能, 精密工学会誌, 55, 1 (1989) 77.
- 11) H. Kanda, T. Ohsawa and O. Fukunaga: Effect of Solvent Metals upon the Morphology of Synthetic Diamonds, J. Crystal Growth, 94 (1989) 115.
- 12) N. Ohtake and M. Yoshikawa: Nucleation Effects and Characteristics of Diamond Film Grown by Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition, Thin Solid Films, 212 (1992) 112.