ダイヤモンド薄膜の燃焼合成に及ぼす水素およびメタン添加の影響*

新 富 雅 仁*¹ 牧 野 敦*²
藤 井 淳 志*³ 荒 木 信 幸*⁴Influences of Additions of Hydrogen and Methane on
the Combustion Synthesis of Diamond FilmsMasahito SHINTOMI*⁵, Atsushi MAKINO,
Atsushi FUJII and Nobuyuki ARAKI*⁵ Department of Mechanical Engineering, Numazu College of Technology,
3600 Ooka, Numazu-shi, Shizuoka, 410-8501 Japan

An experimental study has been conducted in order to elucidate influences of additions of hydrogen and methane on the combustion synthesis of diamond films. Differences between the flat flame and the conical flame are first examined, and it is reconfirmed that the velocity gradient is one of the dominant parameters in the combustion synthesis of diamond films. Additions of hydrogen and/or methane are examined on the growth rates of diamond films, crystal sizes, and morphology. These results are also confirmed by conducting the similar experiments with a welding torch, instead of the flat flame burner. It is found that an addition of hydrogen reduces the growth rate and crystal size, while that of methane enhances those although homogeneity of the diamond films is reduced.

Key Words: Combustion Synthesis, Diamond Synthesis, Flat Flame, Equivalence Ratio, Velocity Gradient, Hydrogen Addition, Methane Addition

1. 結 論

ダイヤモンドは硬度、ヤング率、熱伝導率が地球上に存在する物質中最大であり、さらに高い耐溶融性や耐摩耗性を持っている。このため、有用な工業材料として、切削工具、耐摩耗コーティング材料、ヒートシンクなど種々の用途に用いられている。しかも、今後、他分野での利用が期待されるため、人工的に、しかも安価にダイヤモンドを合成することが望まれている。

ダイヤモンドの合成方法としては、高温高压下で合成法と、化学気相成長法(CVD: Chemical Vapor Deposition)に代表される低圧下での合成法⁽¹⁾⁽²⁾とがあるが、研究の主眼は後者に置かれている。これは、後者が気相中でダイヤモンドを合成するため、任意形状物体への被膜形成や板状薄膜の形成に有利なためである。このため、気相中でのダイヤモンド薄膜合成についてはさまざまな方法が提案されており、この中には、燃焼炎を使用した方法(燃焼炎法)⁽³⁾も含まれている。

燃焼炎によるダイヤモンド合成については、薄膜成長速度が従来のCVD法に比べて十倍程度大きいという特徴があり、総説論文⁽⁴⁾⁽⁵⁾により合成可能な条件などを知ることができる。しかしながら、合成機構の詳細については不明な点が多く、火炎構造の調査⁽⁶⁾のならびに薄膜形成に及ぼす諸要因の影響⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾が調べられている段階である。なお、これらの研究により、ダイヤモンド先駆物質の可能性が高いCH₃活性基(メチルラジカル)に注目が集まるようになり、この検証のため、詳細反応モデルを用いて薄膜成長速度や火炎構造を数値的に算出すること⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾も行われている。

このように、精力的に研究が行われているものの、Murayamaら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾の研究を除けば、実験装置に溶接用トーチを用いている研究がほとんどで、装置の製作が容易なもの、流れ場の影響は複雑となり、影響因子の明確化には困難が生じているのが現状である。

本研究においては、Murayamaら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾の実験装置と同様な平面火炎バーナと従来の溶接用トーチを用いて得られる火炎によりダイヤモンド薄膜の合成実験を行い、薄膜の成長速度や結晶粒径・組織に及ぼす水素添加やメタン添加の影響を調べている。

* 原稿受付 2002年5月23日。

*¹ 正員、沼津工業高等専門学校(〒410-8501 沼津市大岡3600)。*² 正員、静岡大学工学部(〒432-8561 浜松市城北3-5-1)。*³ 静岡大学工学部。*⁴ 正員、フェロー、静岡大学工学部。

E-mail: shintomi@numazu-ct.ac.jp

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置の構成 実験装置は各種ポンプ、質量流量制御装置、燃料混合室、燃焼器（平面火炎バーナまたは溶接用トーチ）、基板および基板ホルダ、排気装置などから構成されている（図1）。燃料および酸化剤は、それぞれ、質量流量制御装置で所定の流量に設定された後、燃焼器へと供給される。なお、市販の溶解アセチレンガスは、溶媒としてアセトンが使用されているので、これを除去するために活性炭フィルタが設置されている。また、火炎安定化のために水素を、活性基の補充のためにメタンを添加しているため、燃料供給系には燃料混合室が設けられている。さらに、安全上の理由から、ポンプおよび燃料混合室の出口には逆火防止装置が設置されている。

燃焼器としては、平面火炎バーナあるいは溶接用トーチを用いており、大気中にて実験を行った。平面火炎バーナは、内周ノズル口径2.0 mm、外周ノズル口径3.5 mmで、基板に平行な火炎を形成させることができる。なお、平面火炎バーナを用いる際には外周ノズルへは水素を供給している。一方、溶接用トーチを使用する際には、口径1.8 mmの中型溶接機用のトーチ（火口番号500）を用いた。なお、このトーチで得られる火炎は円すい状火炎である。

基板は直径15 mmのモリブデン丸棒（純度99.95%）で、これは水冷式の基板ホルダに固定されている。基板上面は水で冷却される構造となっており、基板の厚さならびに冷却水量の調節により、基板表面温度の制御が可能である。なお、ダイヤモンド薄膜が成長する基板表面の温度測定には、燃焼ガスの影響を受けることが少ない赤外線放射温度計が用いられている。

2.2 実験方法 基板については、鏡面仕上げの後、にダイヤモンド粒子（粒径8~16 μm ）で傷を付け、さら

にエタノールで洗浄するという傷付け処理が施されている。実験においては、基板と燃焼器との距離を所定の値に設定し、基板ホルダとともに火炎中に挿入している。速度勾配 a (s^{-1}) については、予混合気の吹出し速度 V (m/s) と、基板と燃焼器との距離 L (m) とを用い、 $V/(2L)$ により算出している。基板表面の温度測定においては、薄膜の放射率 0.7⁽¹⁰⁾を予備的実験で確認した後に、これを用いている。

火炎中への基板の設置時間は120分間で、実験終了後には、基板ホルダとともに基板を火炎外へと移動させ、合成された薄膜の回収を行っている。合成された薄膜は熱膨張率の違いにより基板表面から容易にはく離するため、回収は容易である。また、薄膜の観察や分析の際には、回収された薄膜を厚さ1 mmのモリブデン板に接着しその供試体としている。

3. 実験結果および考察

3.1 火炎形状ならびに流速分布 平面火炎バーナを用いた場合の基板と燃焼器の位置関係を図2(a)に、火炎形成時の平面火炎の様子を図2(b)に示す。アセチレン/酸素火炎においては、内炎より上流の白心の部分がダイヤモンド先駆物質の供給源と考えられているが、平面火炎では白心と基板との距離が火炎全域で等しく、これゆえ均質薄膜の形成が可能なことを再確認した⁽¹⁰⁾。なお、火炎を浮き上がらせるための外周ノズルからの水素流は、空気と拡散火炎を形成し、アセチレン/酸素火炎への空気の拡散を防止するため⁽⁹⁾、⁽¹⁰⁾均質薄膜の形成に大きな役割を果たしている。室温空気をを用いた際の燃焼器出口の流速分布を図2(c)に示す。一様な流速分布が得られており、平面火炎の形成に貢献していると考えられる。

溶接用トーチを用いた場合の基板と燃焼器との位置関係を図2(d)に、火炎形成時の円すい状火炎の様子を図2(e)に示す。ダイヤモンド合成においては、白心から1~2 mm離れた内炎部分で薄膜成長速度が最大となることが知られており⁽⁴⁾、⁽⁵⁾、この部分にさらされた基板上にはダイヤモンド薄膜が合成されること、周辺部分では空気の拡散により成長速度が激減し、しかも非ダイヤモンド成分の成長が多くなることを再確認した。なお、薄膜の回収の際には、膜厚および膜質の違いから薄膜が破損することが多く、膜厚測定に誤差が生じるという問題も存在している。室温空気をを用いた際の燃焼器出口の流速分布を図2(f)に示す。この流速分布ゆえに、周知のことではあるが、火炎は円すい状となり、軸方向ならびに半径方向には温度・濃度分布が存在することになる。このため、ダイヤモンド合成においては、薄膜の成長が一様ではないし、影響因子の特定も容易ではなくなっている。

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental

Fig.2 Arrangements of burner and substrate, flame configurations, and velocity distributions at the exits of burners by using cold air flow; (a) arrangement for the flat flame burner when the velocity gradient is 2750 s^{-1} and the equivalence ratio ϕ is 2.50; (b) flame configuration for the flat flame burner; (c) velocity distribution for the flat flame burner; (d) arrangement for the welding torch; (e) flame configuration for the welding torch when the "velocity gradient" is 3250 s^{-1} and the equivalence ratio ϕ is 2.50; (f) velocity distribution for the welding torch.

なお、図2(b)および(e)はいずれも当量比 $\phi = 2.50$ の火炎で、断熱火炎温度は平衡計算より 3120 K と求められた。

3.2 速度勾配の影響 よどみ流れにおいては、速度勾配により流れ場が一義的に定義できることは周知の事実である。さらに、この速度勾配がダイヤモンド薄膜の成長速度に関する重要なパラメタの一つであることが前報⁽⁹⁾にて明らかになった。本報においては、速度勾配と薄膜成長速度との関係を調べた。

図3(A)は平面火炎バーナを用いた場合の実験結果である。パラメタは当量比で、吹出し速度は 40 m/s 、基板表面温度は 930 K である。いずれの当量比においても、速度勾配の増加は薄膜成長速度の増加を引き起こしている。これは速度勾配の増加が境界層厚さを低下させ、ダイヤモンド先駆物質の基板表面への輸送を促したためと考えられる。なお、 $\phi = 2.40$ では薄膜成長速度が激減しているが、これは当量比の減少にともなう酸素濃度の上昇のため、白心でのダイヤモンド先駆物質の生成が抑制されたためと考えられる。

合成された薄膜の様子を図3(a)~(d)に示す。これらは当量比 ϕ が 2.45 の場合で、いずれの速度勾配においても結晶粒子には(111)面が現れている。また、速度勾配

a が 2500 s^{-1} では粒径 (外接円相当直径) が $11 \mu\text{m}$ 、 $a = 3000 \text{ s}^{-1}$ では粒径が $16 \mu\text{m}$ 、 $a = 3500 \text{ s}^{-1}$ では粒径が $30 \mu\text{m}$ 、 $a = 4000 \text{ s}^{-1}$ では粒径が $33 \mu\text{m}$ となり、結晶粒径が増大していることがわかる。

溶接用トーチを使用した場合、厳密な意味で速度勾配を定義することはできないが、便宜的に $V/(2L)$ で算出した値を「速度勾配」として、実験結果の整理に用いることとした。

基板表面温度を 920 K とした場合の実験結果を図3(B)に示す。全体的な傾向としては図3(A)と同様な結果が得られている。 $\phi = 2.40$ では、ダイヤモンド薄膜の合成が可能な内炎部分の出現が漸続的になり、成長速度が低下する点も同様である。なお、「速度勾配」が 4000 s^{-1} では薄膜成長速度が低下しているが、これは $V/(2L)$ の増大の結果、基板が火炎中の白心に触れるためである。この点を除けば、合成された薄膜のSEM観察の結果は、平面火炎バーナを用いた実験結果とほぼ同じであった。

3.3 水素添加の影響 燃焼炎法によるダイヤモンド薄膜合成において、少量の水素の添加が非ダイヤモンド成分の除去を促し、薄膜の質的向上をもたらすことが報告されている⁽⁸⁾。一方、これによる薄膜成長速度の低下も報告されている⁽²⁰⁾。平面火炎バーナを用いての実験

Fig.3 Growth rate of diamond films as a function of the velocity gradient with the equivalence ratio taken as a parameter; (A) for the flat flame burner; (B) for the welding torch. SEM photographs are those for the diamond films obtained with the flat flame when the equivalence ratio ϕ is 2.45; (a) when the velocity gradient a is 2500 s^{-1} ; (b) $a = 3000 \text{ s}^{-1}$; (c) $a = 3500 \text{ s}^{-1}$; (d) $a = 4000 \text{ s}^{-1}$.

Fig.4 Growth rate of diamond films as a function of the hydrogen dopant ratio H_2/O_2 ; (A) for the flat flame burner; (B) for the welding torch. SEM photographs are those for the diamond films obtained with the flat flame; (a) when the hydrogen dopant ratio H_2/O_2 is 0.25; (b) $\text{H}_2/\text{O}_2 = 0.5$; (c) $\text{H}_2/\text{O}_2 = 0.75$.

においては、火炎安定化のために水素をアセチレンに添加せざるをえないので、ここでは水素添加の影響を定量的に調べることとした。

平面火炎バーナを用い、速度勾配を 3500 s^{-1} 、当量比を 2.50、基板表面温度を 930 K とした場合の実験結果を図 4(A)に示す。横軸は水素添加率で、水素と酸素との流量比である。水素添加率の増加につれて薄膜の成長速度が僅かながら減少している。この実験においては、吹出し速度を一定に保つことで速度勾配を一定にしているため、水素添加率の増加はアセチレンおよび酸素流量の減少を意味しており、これが薄膜成長速度の低下を引き起こしていると考えられる。

合成された薄膜の様子を図 4(a)~(c)に示す。水素添加率の増加にともない結晶粒径は減少している。しかも、水素添加率が 0.25 の場合には、結晶粒子に(111)面が現れているのに対し、水素添加率が 0.50 になると結晶面からの二次成長が顕著になり、0.75 の場合にはカリフラワ状⁽¹²⁾の粒子が生成されている。これはアセチレン/酸素の当量比が高い場合に見られる結晶状態であることから⁽¹²⁾、水素との反応に酸素が消費されることで、実際のアセチレン/酸素の当量比が高くなっていることが考えられる。

溶接用トーチを用い、「速度勾配」を 3700 s^{-1} 、当量比を 2.48、基板表面温度を 1000 K とした場合の実験結果を図 4(B)に示す。水素添加率が 0.55 までしか実験を行っていないが、成長速度の低下率は平面火炎バーナを用いた実験より更に顕著である。これは火炎中の白心と基板表面の距離が徐々に近接することが影響していると考えられる。一方、SEM 観察の結果は、カリフラワ状粒子を除けば、ほぼ同様であった。

以上のことから、過度の水素添加はダイヤモンド薄膜の効率的な合成には好ましくないことが判明した。

3.4 メタン添加の影響 ダイヤモンド先駆物質として CH_3 活性基 (メチルラジカル) が有力視されているが、これはメタン分子 CH_4 から水素原子を一つとった化学構造である。燃焼炎ダイヤモンド合成においてはメタン/酸素火炎を用いることも検討されたが、火炎温度が低く、不適とされている⁽⁴⁾。ここでは、火炎温度を高く保ちつつ、しかも CH_3 活性基を外から供給する一手段として、アセチレン/酸素火炎にメタンを添加し、メタン添加が薄膜の成長速度や結晶粒子に及ぼす影響を調べる。

平面火炎バーナを用いた実験においては、安定な平面火炎の形成が不可欠で、速度勾配との兼ね合いもあり、メタン添加量は制約を受ける。本実験装置においては、流量比で $[\text{CH}_4]/([\text{C}_2\text{H}_2]+[\text{CH}_4])=0.021$ が平面火炎の形成限界で、この際には速度勾配は 2470 s^{-1} が限度であった。なお、水素については、酸素流量の 50%を添加している。

メタン添加の実験結果を図 5(A)に示す。速度勾配は 2470 s^{-1} で、基板表面温度は 920 K である。横軸は当量比で、これはアセチレンと酸素のみの反応として算出している。比較のため、図中にはメタン無添加の実験結果⁽¹⁹⁾も記載してある。メタン添加の場合の成長速度は、メタン無添加で速度勾配 4000 s^{-1} の場合の成長速度とほぼ等しく、平面火炎が安定に維持されるならば、メタン添加は薄膜成長速度の増大に寄与することを意味している。

合成された薄膜の様子を図 5(a)と 5(b)に示す。図 5(a)は当量比が 2.45 の場合である。合成された薄膜のいたるところに大きな粒子 (粒径 $55\text{ }\mu\text{m}$ 以上) が観察される。図 5(b)は当量比が 2.50 の場合で、図 5(a)と同様、大きな粒子 (粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上) が観察される。また、結晶表面からの二次成長も観察される。

溶接用トーチを用い「速度勾配」を 3800 s^{-1} 、基板表面温度を 960 K とした場合の実験結果を図 5(B)に示す。メタンは、 $[\text{CH}_4]/([\text{C}_2\text{H}_2]+[\text{CH}_4])$ で 0.09 添加している。平面火炎バーナを用いた場合と同様、メタン添加により薄膜の成長速度が増加している。

合成された薄膜の様子を図 5(c)と 5(d)に示す。当量比が 2.60 の場合 (図 5(c)) には大きな結晶が観察され、径の大きな粒子が生成されるという点では平面火炎バーナでの実験結果と共通しているが、膜の均一性は悪化していると考えられる。また、当量比が 2.60 の場合には、メタン無添加であればダイヤモンド薄膜が形成されるのに対して、メタン添加ではダイヤモンドは合成されず、球状析出物が確認された (図 5(d))。

このように、メタン添加は局所的に結晶粒子の大粒径化をもたらし、ダイヤモンド先駆物質の増量に関与していることを示唆しているが、合成された薄膜の均質性に関する問題も存在し、効率的な薄膜の合成については更に検討が必要である。

4. 結 論

燃焼炎によるダイヤモンド薄膜の合成において、水素およびメタン添加の影響を調べるための実験的研究が行われた。実験においては、平面火炎バーナおよび溶接用トーチを用いて、アセチレン/酸素の予混合火炎を形成させ、基板にダイヤモンド薄膜を成長させた。

両バーナによって形成される火炎形状の違いに基づく差異を調べるため、薄膜の成長速度や結晶粒径・組織に及ぼす速度勾配の影響を調べた。その結果、 $V/(2L)$ で算出される速度勾配の増加に伴い、成長速度および結晶粒径が増大することが分かった。ただし、溶接用トーチを用いた場合、高い「速度勾配」では火炎中の白心部分と基板表面との接触が起こり、成長速度が低下するため、

Fig.5 Growth rate of diamond films as a function of the equivalence ratio when methane is added; (A) for the flat flame burner; (B) for the welding torch. SEM photographs are those for the diamond films obtained (a) when the equivalence ratio ϕ is 2.45 with the flat flame; (b) $\phi = 2.50$ with the flat flame; (c) $\phi = 2.40$ with the conical flame by the welding torch; (d) $\phi = 2.60$ with the conical flame by the welding torch.

「速度勾配」を用いて結果を整理することは困難になる。

水素およびメタン添加の影響を調べた結果、平面火炎バーナを用いた場合、過度の水素添加は膜質の低下を引き起こすことが明らかになり、本実験においては膜質の向上を示す結果は得られなかった。メタン添加によって、膜の均質性を阻害するものの、大粒径の結晶粒子の成長を促す効果があることが判明し、ダイヤモンドの先駆物質の増量を示唆している。

一方、溶接用トーチを用いた添加実験では、全般的に平面火炎バーナの場合と定性的傾向が合致する結果を得ることができるものの、白心と基板との距離の変化が、温度および化学種濃度の変化を引き起こすと考えられ、定量的な検討を困難にしている。

文 献

- (1) Spitsyn, B. V., ほか2名, *J. Cryst. Growth*, **52** (1981), 219.
- (2) Matsumoto, S., ほか3名, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982), L183.
- (3) 広瀬, 近藤, 第35回応用物理学会学術講演会 予稿集 第二分冊, (1988), 434.
- (4) 広瀬, ほか2名, *燃焼研究*, **80** (1989), 1.
- (5) 広瀬, *日本エネルギー学会誌*, **73** (1994), 973.
- (6) Matsui, Y., ほか3名, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989), 1718.
- (7) Cappelli, M. A. and Paul, P. H., *J. Appl. Phys.*, **67** (1990), 2596.
- (8) Oakes, D. B., ほか4名, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991), 2602.
- (9) Murayama, M., ほか2名, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991), 7924.
- (10) Murayama, M. and Uchida, K., *Combust. Flame*, **91** (1992), 239.
- (11) Kim, J. S. and Cappelli, M. A., *Surface Coating Technol.*, **76-77** (1995), 791.
- (12) Zhang, B. and Chen, S., *J. Appl. Phys.*, **79** (1996), 7241.
- (13) Morrison, P. W., Jr., ほか3名, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995), 4144.
- (14) Löwe, A. G., ほか4名, *Combust. Flame*, **118** (1999), 37.
- (15) Matsui, Y., ほか2名, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990), 1552.
- (16) Meeks, E., ほか3名, *Combust. Flame*, **92** (1993), 144.
- (17) Wolden, C., ほか2名, *Combust. Flame*, **96** (1994), 75.
- (18) Goodwin, D. G., ほか2名, *26th Symp. (Int.) on Combust.*, (1996), 1817.
- (19) 新富, ほか3名, *機論*, **68-675, B** (2002), 3136-3143.
- (20) 広瀬, ほか3名, 第29回燃焼シンポジウム前編集, (1991).