Fe-P, Ni-Pめっき基板上へのダイヤモンド合成

瀬川 剛央*, 高谷 松文*, 坂本 幸弘*

Diamond Synthesis on Fe-P, Ni-P Plated Substrate

Takehisa SEGAWA*, Matsufumi TAKAYA* and Yukihiro SAKAMOTO*

Diamond particles and films can be synthesized from the vapor phase using CVD, but thus far this has been subject to restrictions on substrate materials, substrate temperature, and synthesis conditions. It is especially difficult to synthesize diamond on Fe and Ni substrates because of the diffusion of carbon and other factors.

In this study, we investigated diamond synthesis on Fe-P and Ni-P alloy plated substrates from a methane-hydrogen reaction gas system using microwave plasma CVD. Deposits were characterized by SEM, XRD and Raman spectroscopy. High quality diamond deposits were recognized on the Fe-P substrates. On the Ni-P substrates, it was found that both deposition rate and nucleation density increased in comparison to Si substrate. Diamond synthesis was possible using plating substrates such as Fe-P and Ni-P alloy, which are thought to suppress the diffusion of carbon into the substrate.

Key Words : Diamond, Fe-P, Ni-P, CVD, Microwave Plasma

1. 緒 言

ダイヤモンドは、優れた物理的および化学的特性を有しているため、種々の工業的応用が考えられるが、天然および高圧合成ダイヤモンドは粒子粒であるために、その用途は限定されている。また、各種CVD^{1), 2)}により、粒子粒および膜状のダイヤモンドは得られるが、未だ基板材質、基板温度や精製領域に制限があるのが現状である。筆者らは、基板材質がダイヤモンドの生成状態に大きな影響を及ぼす³⁾という知見を得ており、特にFeおよびNiは、格子間距離および結晶構造がダイヤモンドに近く、ヘテロエピタキシャルの可能性もあるにもかかわらず、炭素の固溶度や加熱温度に対する結晶構造の変化などの要因により、ダイヤモンドの合成が困難⁴⁾である。

本報告は、FeおよびNiの合金であり、炭素の固溶度がFeおよびNiより低いFe-P⁵⁾およびNi-Pを基板材質として取り上げ、電解Fe-Pめっき、無電解Ni-Pめっきを施したSPCC鋼板、Moおよびバルク材へのマイクロ波プラズマCVDによるダイヤモンド合成について検討した。

2. 実験装置および方法

ダイヤモンド合成は、マイクロ波プラズマCVDを用いた。図1に概略図を示す。また、合成条件を表1に示す。反応ガスにはCH₄-H₂系を用い、基板温度はマイクロ波出力および圧力により変化させた。Fe-Pは、Fe-

Fig. 1 Schematic illustration of microwave plasma CVD apparatus.

Table 1 Diamond synthesis condition.

CH ₄ flow-rate (SCCM)	1
H ₂ flow-rate (SCCM)	100
Pressure (Pa)	5.3~9.3×10 ³
Microwave power (W)	350~650
Substrate temperature (°C)	850~1000
Reaction time (h)	5

3, 5, 6 wt%Pを数十μm厚電解めっきしたSPCC鋼板およびFe-12wt%Pのバルク材を基板として用いた。Ni-Pは、Ni-2, 7, 11wt%Pを数μm厚無電解めっきしたMo板およびNi-15wt%Pのバルク材を基板として用いた。また、ダイヤモンド合成前にめっき層の安定化および基板表面の清浄を目的に、H₂プラズマ処理を

*千葉工業大学 大学院 (〒275 千葉県習志野市津田沼2-17-1)
Graduate School, Chiba Inst. of Tech. (17-1, Tsudanuma
2-chome, Narashino-shi, Chiba 275)

Fig. 2 Phase diagram of Fe-P-C.

合成時と同じ基板温度で10分間行った。

生成物の評価は、SEM（日本電子（株）製/JSM-T 20）による表面観察およびラマン分光分析（SPEX社製/RAMALOG）による質の評価を行った。Fe および Ni の格子定数とダイヤモンドの格子定数がほぼ同じ値であるため、X線回折では物質の同定が困難になる。このため、生成物の評価はラマン分光分析で行った。

また、基板に用いた Fe-P に対する炭素の固溶度は、P の存在により減少することが知られており、図 2 に示す Fe-P-C の状態図とともに既に報告されている⁵⁾。図 3 に Ni-C⁶⁾ および Ni-P の状態図⁷⁾を示す。Ni-P においても Fe-P-C と同様な傾向が推測され、P を含有するこれらの合金を基板として用いた場合、ダイヤモンド合成時における基板への炭素の拡散を抑制することが示唆される。

3. 結果および考察

3. 1 生成物の評価

3. 1. 1 Fe-Pめっき基板および Fe-P パルク上へのダイヤモンド合成

図 4 は、基板温度を 850℃ 合成時間として 5 時間と一定に、3、5 および 6 wt% P の Fe-P めっきを施した SPCC 鋼基板上の生成物および Fe-12wt% P パルク上の生成物の SEM 像を示す。3 wt% P (a) では、アモルファス成分を含有したような球状生成物が観察されたが、5 wt% P (b) および 6 wt% P (c) では、明確な自形を有する粒子状ダイヤモンドが観察された。また、基板温度をさらに高めた 900、950 および 1000℃ の合成条件では、いずれの P 含有量の基板においても、(a) と同様の球状生成物が観察された。Fe-12wt% P パルクは、1000℃ を除くいずれの基板温度においても明確な自形を有する粒子状ダイヤモンドが観察された。

図 5 に基板温度と生成物の生成速度および核生成密度

Fig. 3 Phase diagram; (a) Ni-C, (b) Ni-P.

Fig. 4 SEM images of the deposits on the Fe-P substrates; (a) Fe-3 wt%P, (b) Fe-5 wt%P, (c) Fe-6 wt%P, (d) Fe-12wt%P (bulk).

との関係を示す。ダイヤモンドの明確な自形が認められた 5 および 6 wt% P 基板での生成速度は、基板温度；850℃においてそれぞれ 0.6、2.0 μm/h となり、若干 P 含有量の多い 6 wt% P の方が速く、また、P 含有量の

Fig. 5 Effect of the substrate temperature on diamond growth; (a) relation between substrate temperature and deposition rate, (b) relation between substrate temperature and nucleation density.

高いバルク材を基板に用いた場合についても実験を試みたが、900°Cにおいて1.4 $\mu\text{m/h}$ とFe-Pめっき基板上の生成物の3倍程度の値が得られ、P含有量の増加にともない析出速度の向上が認められた。また、核生成密度は生成速度に対しほぼ反比例する傾向が認められ、核生成密度は基板温度の上昇にともない大きい値を示し、P含有量による大きな差異は認められなかった。比較のため、Si基板上でのダイヤモンド合成時の核生成密度を図中に示したが、Fe-Pめっきも基板温度による挙動は、ほぼ同様の傾向であった。図6は、Fe-6 wt%P基板に基板温度を850°C、合成時間として5時間の条件で合成した生成物のラマンスペクトルを示す。1333 cm^{-1} にシャープなピークが認められ、非ダイヤモンド成分の混入が少ない高品質なダイヤモンドの生成が認められた。

3. 1. 2 Ni-Pめっき基板およびNi-Pバルク上へのダイヤモンド合成

基板温度を900°C、合成時間を5時間の一定として、2, 7および11wt%のNi-Pめっきを施したMo基板上の生成物およびNi-15wt%Pバルク上の生成物のSEM

Fig. 6 Raman spectrum of the deposit on the Fe-6 wt%P substrate.

Fig. 7 SEM images of the deposits on the Ni-P substrates; (a) Ni-2 wt%P, (b) Ni-7 wt%P, (c) Ni-11wt%P, (d) Ni-15wt%P (bulk).

像を図7に示す。いずれの基板においても、ダイヤモンドの自形面上で二次的な核発生が観察される。図8に基板温度と生成物の生成速度および核生成密度の関係を示す。P含有量の違いによる生成速度の顕著な差異は認められないが、同じ合成条件におけるSi基板上での生成速度が1.0~1.5 $\mu\text{m/h}$ である⁸⁾ことと比較すると、バルク材を除くいずれの基板においても2~6倍程度の生成速度の向上が認められた。また、核生成密度も850°Cでは未処理のSiが 10^4 個/ cm^2 であるのに対し、Ni-Pめっき基板は 10^5 個/ cm^2 、バルクでは 10^6 個/ cm^2 と向上していることが認められた。Ni-Pめっき基板を用いた際のダイヤモンド合成時には、基板温度を高くすることにより、析出速度が著しく大きくなり、基板温度の影響のあることが認められた。本装置は、基板温度を更に高くすることが困難なため、析出速度と基板温度の関

Fig. 8 Effect of the substrate temperature on diamond growth; (a) relation between substrate temperature and deposition rate, (b) relation between substrate temperature and nucleation density.

係は明らかにし得ないが、Fe-Pめっきとは異なっていた。Ni-P-Cの三元状態図が明確ではないが、Ni-P二元状態図では、本実験に用いたNi-P合金の基板温度; 900°Cで固体のNi₃Pと液体が共存しており、液相存在下では、液相流動に基づく物質移動が固相拡散と比較して著しく早いこと、および液相中における原子の拡散係数が大きいために界面における反応や粒子間の物質移動が固相に比較して早いこと³⁾などにより、短時間に炭化層が形成されるものと思われ、この固液共存下での反応がダイヤモンド合成にかかわることを考えている。

図9に代表的なNi-Pめっき基板上のダイヤモンド合成時のラマンスペクトルの測定を示す。Ni-7wt%P基板に基板温度を900°C、合成時間として5時間の条件で合成した生成物のラマンスペクトルである。1333cm⁻¹にダイヤモンドのピークが認められるとともに、1550cm⁻¹付近に若干の非ダイヤモンド成分の混入が認められるが、比較的良質なダイヤモンドの生成が認められた。このラマンスペクトルの形態は、いずれのP含有量、基板温度においても同様の傾向が認められた。

Fig. 9 Raman spectrum of the deposit on the Ni-7wt%P substrate.

3. 2 合金めっき基板上でのダイヤモンド生成メカニズム

Fe系材料へのダイヤモンド合成において、Lindlbauerら¹⁰⁾はFe基板中に炭素が飽和するまでに要する期間にCH₄-H₂が鉄蒸気に触れることによって、非ダイヤモンド成分の生成が増加すると報告している。FeとPの化合物であるFe-Pは、炭素の拡散がFe単体より少ないため、炭素が基板中で飽和するまでに要する時間が短くなる。また、P含有量が多い基板では、炭素の拡散する量は、低含有量の基板と比較して少なく、基板温度の低い時の方が高い時よりも炭素の拡散する量は少ないと考えられる。よって、Pの添加がFe系材料へのダイヤモンドの生成に有効であることが推測される。

一方、Ni-Pめっき基板上へのダイヤモンド合成は、通常ダイヤモンド合成に用いられるSiと比較して、同じ合成条件であるにもかかわらず、生成速度および核生成密度の向上が同時に認められた。これは、反応ガスのダイヤモンドへの変換効率が向上していることを示唆している。Si基板上では、SiCの形成を伴う反応が認められており³⁾、Ni基板において炭化層の形成に要する時間および気相からの炭素の拡散が、Ni-Pにより抑制されるため、見かけ上の生成速度および核生成密度の向上が認められるものと考えられる。また、基板上での二次的な核発生が認められることより、基板上での炭素の過飽和度が、Niの炭化水素に対する触媒効果¹¹⁾により高くなっていることも考えられる。Ni基板は、ダイヤモンドの生成する合成条件領域が狭いが、NiとPの化合物であるNi-Pを基板として用いることにより、Ni系材料においても、幅広い合成条件領域でのダイヤモンド合成が可能である。

4. 結 言

文 献

マイクロ波プラズマCVDにより、Fe-Pめっきを施したSPCC鋼板および無電解Ni-Pめっきを施したMo基板上へのダイヤモンド合成について検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) 電解Fe-Pめっきを施したSPCC鋼板上へのダイヤモンド合成は、ダイヤモンドの生成に対してP含有量と基板温度の影響が認められ、P含有量が高く、基板温度が低い条件で高品質なダイヤモンドが得られた。
- (2) 無電解Ni-Pめっきを施したMo基板上に生成したダイヤモンドは、Si基板へ同じ合成条件で合成した時と比較して、生成速度の向上および核生成密度の向上が同時に認められた。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ラマン分光分析を東芝タンガロイ(株) 八木 優氏、栗田宏明氏に、更にFe-P、Ni-Pバルク材を提供していただいた(合)平野清左衛門商店にご協力を頂いた。記して感謝の意を表します。

(1995年3月、(株)表面技術協会第89回講演大会にて一部発表)

(Received November 28, 1995 ; Accepted January 20, 1996)

- 1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsusumi and N. Setaka ; *J. of Mat. Sci.*, **17**, 3106 (1982)
- 2) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka ; *J. of Cry. Growth*, **62**, 642 (1983)
- 3) 坂本幸弘, 高谷松文 ; 表面技術, **44**, 811 (1993)
- 4) 樋口和夫, 野田正治 ; 表面, **29**, 766 (1991)
- 5) R. Vogel ; *Arch. Eisenhüttenw.*, **3**, 369 (1929)
- 6) 鈴木信夫 ; 金属データブック, p. 424 (日本金属学会, 1993)
- 7) 飯泉新吾 ; 金属データブック, p. 1249 (日本金属学会, 1993)
- 8) 森本信吾 ; 人造ダイヤモンド技術ハンドブック, p. 213 (サイエンスフォーラム, 1989)
- 9) 素木洋一 ; セラミック製造プロセスI, p. 35 (技報堂出版, 1984)
- 10) A. Lindlbauer, R. Halubner and B. Lux ; *Diamond Films and Tech.*, **2**, 81 (1992)
- 11) 佐藤洋一郎 ; 表面科学, **15**, (2), 27 (1994)