

金属との熱反応によるダイヤモンド表面の形状変化

千葉大学 ○上杉昇平 ◎比田井洋史 松坂壮太 千葉明 森田昇

要旨

ダイヤモンドは難加工材料であるが、鉄やニッケルを用いることで表面の摩耗や平坦化を行えることが報告されている。本研究では、それらの金属を成膜したダイヤモンドを熱処理し、表面を変化させることを目的とした。まずダイヤモンド基板に金属を真空蒸着し、加熱保持した後 SEM によって観察した。その結果、金属の種類、結晶方位によって異なる表面形状が観察された。特に(100)面とニッケルの組み合わせの時、微小な十字形の凹凸が観察された。

1. 緒言

ダイヤモンドは優れた硬度や耐摩耗性、熱伝導性、絶縁性を持つことから、工業的に需要の高い材料である。現状ダイヤモンドの加工方法には劈開や共摺り、イオンビーム加工、レーザ加工等が存在する。これらの加工によってミクロンオーダーでの加工が可能であるが、近年では更なる微細加工技術が求められている。

そこで本研究では触媒を用いた部分的な変質と変質部のエッチングによる新たな加工方法を検討することとし、まずは成膜した金属とダイヤモンドの熱反応について調査した結果を報告する。

2. 実験方法

基板には住友電気工業社製の表面に(111)面を有するダイヤモンド、(100)面を有するダイヤモンド、松波ガラス社製のガラス S9224 を用いた。またダイヤモンドとの比較のため、同素体であるカーボンガラス基板に蒸着した試料も使用した(以下カーボン基板と呼ぶ)。試料の寸法、固定方法を図 1 に示す。

蒸着には JEOL 社製真空蒸着装置 JEE-4X と INFICON 社製蒸着用膜厚モニタ Q-Pod を用いた。蒸着物質には鉄線とニッケル箔を使用した。また蒸着との比較を行うために、鉄粉を散布した試料も用いた。鉄線、ニッケル箔、鉄粉は全てニラコ社の純度 99.9% 以上のものである。よって組み合わせは 16 種類存在し、表 1 の表記で表すものとする。

次に実験手順を述べる。まずガラスとダイヤモンドを 30 分間超音波洗浄し、ダイヤモンドは図 1(d), (e) のように固定する。そして対象の金属を蒸着/散布し、700℃で 2 時間加熱保持した。加熱時における炉内の雰囲気は大气である。その後空冷し、SEM によって観察した。

3. 実験結果・考察

3.1 カーボン基板＋鉄粉散布

カーボン基板と鉄粉を用いた時の表面観察結果を図 2 に示す。図に示すように加熱後には粒状の存在が観察された。この粒について拡大し、マッピング分析した結果が図 3 である。この図より表面に見られた粒は鉄粉の凝集物だと考えられる。なお C 成分については、特徴的なマッピング分析結果は得られなかった。

3.2 ダイヤモンドの(111)面

ダイヤモンドの(111)面を基板として用いた場合の結果を示す。表 1 で述べたような 4 種類の組み合わせに対して、それぞれ加熱前と加熱後の試料を観察した。

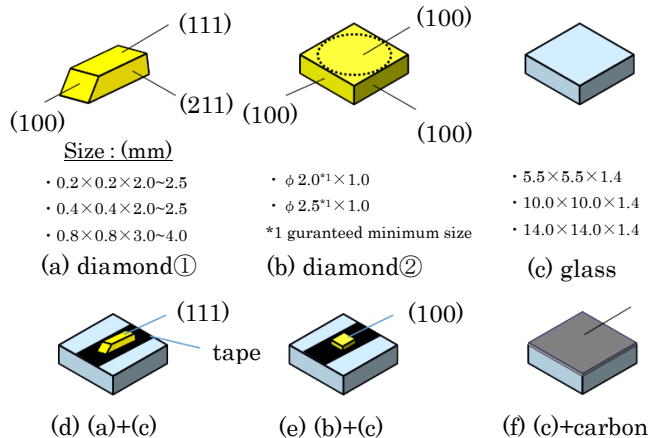


Fig. 1 Size and crystal plane of samples

Table 1 Combinations of foundation and catalysts

	nothing	Fe(S ^{*2})	Fe(E ^{*3})	Ni(E ^{*3})
Glass	Glass	Glass + Fe(S)	Glass + Fe(E)	Glass + Ni(E)
Carbon	Carbon	Carbon+Fe(S)	Carbon+Fe(E)	carbon+Ni(E)
(111)	(111)	(111) + Fe(S)	(111) + Fe(E)	(111) + Ni(E)
(100)	(100)	(111) + Fe(S)	(111) + Fe(E)	(111) + Ni(E)

*2 Sprayed *3 Evaporated

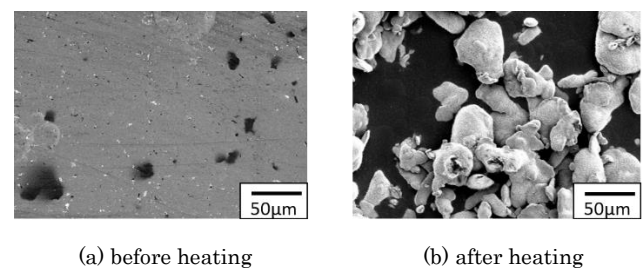


Fig. 2 Carbon + Fe(S)

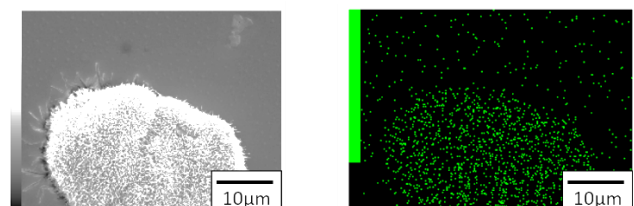


Fig. 3 Enlarged view of a grain

実験後の試料概観が図 4 であり、加熱の前後や蒸着物によって色の違いが見られた。また SEM による表面観察結果を図 5 に示す。これらの表面は 3.1 節と同様に、基板上で触媒が凝集した結果と考えられる。また凝集物の周りの表面は変化がなかったことから、金属物質は基板に影響を与えなかったものと考えられる。

3.3 ダイヤモンドの(100)面に形成した凹凸

ダイヤモンドの(100)面にニッケル箔を蒸着し加熱した結果、図 6(a)のような表面が観察された。角錐の形状に基板が凹んでいるように見られる。観察された角錐の底面は一辺 $1\mu\text{m}$ 以下であった。これは図 6(b)のような配置にある化学的に安定性の高い(111)面が表出したためだと考えられる。似た事例として水素(10%)—窒素(90%)の雰囲気中で二時間加熱保持した実験が報告されており²⁾、本実験においては大気中で加熱を行ったため、より簡易な状況でこのような凹みが形成することが判明した。

3.4 ガラス基板、カーボン基板に形成した穴

カーボン基板にニッケルを蒸着し加熱した時、図 7(a)のような表面が観察され、二種類の形状が見られた。(b)は形状①の拡大図であり、この形状は直径 $1\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ で存在していた。(c)は Si についてマッピング分析した結果であり、形状②の部分については Si 成分が少なかったことから、基板上に凝集した蒸着物の塊であると考えられる。C 成分や Ni 成分についてもマッピング分析を行ったが、特徴的な分布は得られなかった。形状①は周囲と同様に Si 成分が多く検出されているため、ガラス基板に形成した穴、傷だと考えられる。

また、同様にガラスに穴が形成された結果を図 8 に示す。(a)は鉄、(b)はニッケルをガラスに蒸着し加熱した結果である。(a)、(b)両方で穴の形成が見られたことから、これは蒸着する金属の種類に依存するものではないと考えられる。

形状①のような穴が形成した理由としては、基板上で蒸着した物質が表面張力によって粒子化し、その粒子に沿って基板が熱反応を起こしたためだと考えられる。よって膜厚によって穴のサイズを制御できる可能性が考えられる。またこの現象を活かしてダイヤモンド上においても、触媒を用いた部分的な熱による変質が可能であると考えられる。

4. 結言

- (1)熱によって蒸着膜が粒状に凝集した。
- (2)ダイヤモンド(100)面にニッケル箔を蒸着し加熱保持した結果、ダイヤモンド表面に凹凸が見られた。これは(111)面が表出した結果だと考えられる。
- (3)ガラスに金属を蒸着し加熱すると、 $1\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ の穴が形成した。これは蒸着膜が粒子化し、その粒子の形状に沿ってガラスが溶けたためだと考えられる。

参考文献

1. 渡邊幸志：化学気相合成ダイヤモンドの成長とその評価，日本真空協会 52 (2009) 6
2. 大橋達也：金属粒子によるダイヤモンド表面層の触媒化学的ナノ多孔化における結晶面依存性，第 26 回表面科学講演大会(2006)

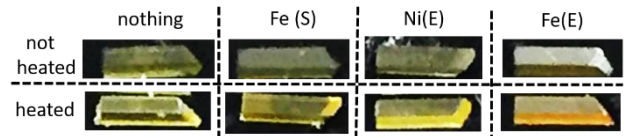


Fig. 4 Overview of samples

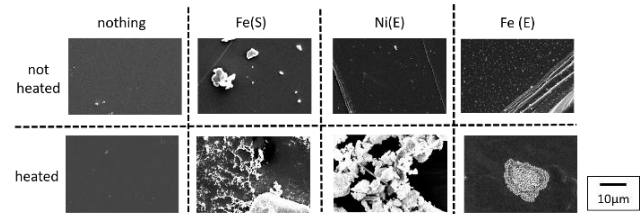
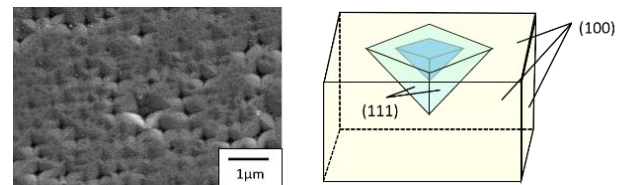
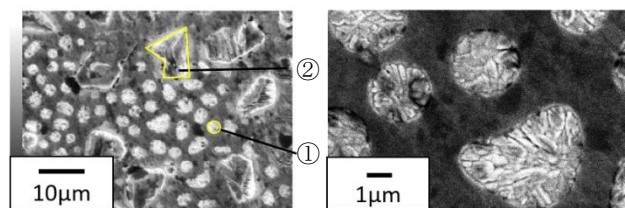


Fig. 5 SEM images of (111)-plane

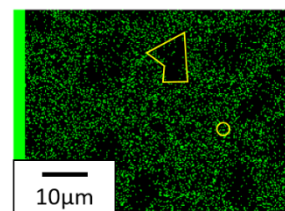


(a) heated (100) + Ni (b) relation of (100) and (111)

Fig. 6 Pyramid on (100)-plane

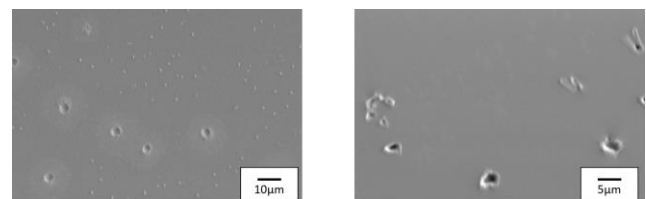


(a) heated carbon + Ni(E) (b) enlarged view of (a)



(c) X-ray map image of Si-Kα

Fig. 7 Formed holes on glass



(a) heated glass + Fe(E) (b) heated glass + Ni(E)

Fig. 8 Other examples of holes on glass