

DCメタンプラズマによるナノダイヤモンド合成に及ぼすシースの効果

Effect of sheath on the nanodiamond synthesis on Si surfaces using
the dc methane/hydrogen plasma九工大院¹, 宇部高専², 九共大総研³ ○小林友樹¹, 内田和希¹, 縄田悠人¹,
内藤正路¹, 碓智徳², 長井達三³, 生地文也³Grad. School of Life Sci. & Sys. Eng., Kyushu Inst.Tech.¹, National Institute of Technology, Ube College.²KKU Res. Institute³, ○Tomoki Kobayashi¹, Kazuki Uchida¹, Yuto Nawata¹,Masamichi Naitoh¹, Tomonori Ikari², Tatsuzo Nagai³, Fumiya Shoji³

E-mail: kobayashi-tomoki@edu.life.kyutech.ac.jp

【1】はじめに

これまで、メタン/水素混合ガスを原料とした低温プラズマを鉛直方向に柱状化し、これを高温Siウエハー表面に照射するとダイヤモンドが形成されることを報告してきた¹⁾。今回は、プラズマシースにおけるナノダイヤモンド粒子の合成と、その粒子合成におけるシースの効果について検討した。

【2】実験方法および結果

1.0%-CH₄/H₂ガスを用い、熱電子源とアノードで構成される電気回路と磁気回路を使って、 1×10^{-1} Paで励起した鉛直柱状プラズマをSi(100)基板表面上に照射した。アノード電圧・電流および基板バイアス電圧に依存して、Si基板表面直上に明瞭なプラズマシースが形成された(図1)。基板温度933℃では、プラズマ直下で形成された薄膜にナノダイヤモンド粒子の集合体が確認された(図2)。

この形成されたナノダイヤモンド粒子は、以下に示す基礎方程式(1)から、プラズマシースにおいて、ナノオニオンが基板からの熱輻射を受けて、温度が上昇し、ナノダイヤモンドに相変態したと考えられる。

$$Mc \frac{dT}{dt} = \alpha_s SR_s - \alpha_p 4SR_p - \alpha_a 4SB \approx \alpha_s S \sigma T_s^4 - \alpha_p 4S \sigma (T^4 - T_0^4) \dots (1)$$

ここで、左辺の M はシース領域に浮遊するナノ粒子の質量、 c は比熱、 T は温度である。また、右辺の第一項は、ナノ粒子が基板からの輻射熱を断面積 S で受けること、第二項はナノ粒子の全表面積 $4S$ から輻射エネルギーを放出すること、第三項はナノ粒子の全表面積 $4S$ への気体分子の衝突により熱エネルギーを失うことを、それぞれ

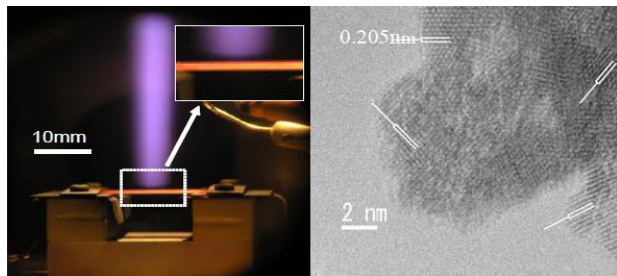


Figure1 Picture of the plasma sheath,
Substrate bias: 0V(earth)
Anode voltage – current: 100 V – 50 mA

Figure 2 HRTEM picture of nanodiamond
particles. Anode voltage-current: 100
V-50 mA. Substrate bias: 0 V.
Substrate temperature: 933 °C.

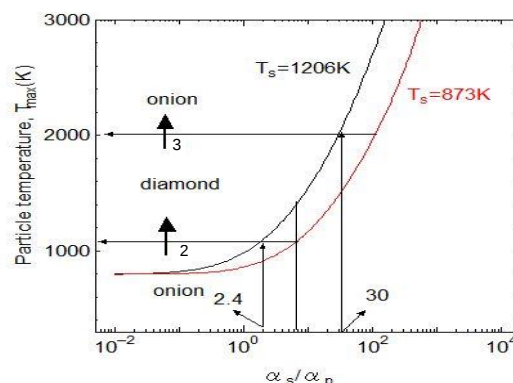


Figure 3 Dependence of the emissivity ratio on the nanoparticle temperature in sheath.

表している。本低圧プラズマ条件では、気体分子の影響は非常に小さいので右辺の第三項は無視できる。したがって、ここでステファンボルツマンの法則を適用すると、第一項は基板温度の4乗 T_s^4 、第二項はナノ粒子温度の4乗 T^4 とプラズマ温度の4乗 T_0^4 の差($T^4 - T_0^4$)に比例することになる。ここで、この方程式を $dT/dt = 0$ すなわち、ナノ粒子が最大温度 T_{max} になると仮定して解くと、ナノ粒子の最大温度は次のように表される。

$$T_{max} = \left(1 + \frac{\alpha_s}{4\alpha_p} \left(\frac{T_s}{T_0} \right)^4 \right)^{1/4} T_0 \dots (2)$$

ここで、本実験のプラズマ温度 $T_0 = 798$ [K]、基板温度 $T_s = 1206$ [K](ナノダイヤモンドの集合体が形成される)、 $T_s = 873$ [K](ナノオニオンが混在する集合体が形成される)を使って T_{max} を計算すると、図3が得られた。縦軸は粒子の T_{max} 、横軸は基板の放射率 α_s とナノ粒子の放射率 α_p の比を表す。これまでの報告^{2,3)}によれば、ナノオニオンは約800℃でナノダイヤモンドへ、また、約2000℃でナノダイヤモンドがナノオニオンに相変態する。これらの報告に基づけば、放射率比(α_s/α_p)が2.4~8の範囲であれば、本実験の観察結果は説明できる。

参考文献

1. M. Onoue et.al, Diamond & Related Materials, 27-28 (2012) 10.
2. J. Xiao et.al, Nano Letters, 14(2014) 3645.
3. Satoshi Tomita, Carbon, 40(2002) 1469.