ダイヤモンド高速合成用アーク放電 プラズマ装置の試作*

大 竹 尚 登** 栗 山 康 彦*** 吉 川 昌 範**
尾 花 博† 鬼 頭 昌 之† 齊 藤 弘†

Development of Arc Discharge Plasma Apparatus for High Rate Synthesis of Diamond

Naoto Ohtake, Yasuhiko Kuriyama, Masanori Yoshikawa
Hiroshi Obana, Masayuki Kito and Hiroshi Saito

This paper describes the development of arc discharge plasma jet chemical vapor deposition (CVD) apparatus for the high rate synthesis of diamond. Methane and hydrogen are used as source gases. In terms of generating a stabilized plasma jet, gas flow routes of the source gases are discussed. When both methane and hydrogen are supplied from cathode nozzle, the electric discharge power varies a lot from set value, and the plasma jet becomes unstable. When methane is used as an atmospheric gas and is poured into the reaction chamber, however, the stabilized plasma jet is obtained. The methane is mixed into the plasma jet, the plasma jet is sprayed onto a cool-down substrate, and a diamond film is deposited on the substrate surface. By means of this methane atmosphere technique, a diamond film is deposited on a molybdenum substrate at the growth rate of 930 $\mu\text{m}/\text{h}$. The crystallinity of the diamond film measures well by means of X-ray diffraction and Raman spectroscopy.

Key words: high rate synthesis, diamond, arc discharge, plasma jet CVD, diamond film, Raman spectroscopy

1. は じ め に

1956年に Derjaguinらによって気相成長によるダイヤモンド合成の成功が報告されて以来¹⁾, ダイヤモンドの気相合成に関する研究は急速に進展した。これまでに熱フィラメントCVD法²⁾, マイクロ波プラズマCVD法³⁾, EACVD法⁴⁾, 直流放電プラズマCVD法⁵⁾, 高周波プラズマCVD法⁶⁾, プラズマジェットCVD法⁷⁾, 燃焼炎法⁸⁾など多くの方法によってダイヤモンドの合成が報告されている。

気相合成されたダイヤモンドは, その優れた硬さ, 熱伝導率, 電気絶縁性を生かして電子基板材料, ヒー

トシク, 切削工具, 砥粒等への適用が期待されている。しかし, これまでの気相合成法ではダイヤモンドの成長速度が遅く, 実用化に際しての問題点となっている。

本研究は気相成長によるダイヤモンドの高速合成を目的に, アーク放電プラズマジェットを用いたダイヤモンド気相合成装置を試作し, その装置の性能を明らかにしながら, 合成されたダイヤモンド膜の性質および合成速度について調べたものである。

2. 試作合成用アーク放電プラズマジェット 装置の構造

本装置は, アーク放電により水素とアルゴンの混合ガスをプラズマ状態にし, それにメタンガスを挿入しながら冷却した基板の表面に吹きつけることによりダイヤモンド膜を合成させるものである。アーク放電プラズマジェット装置の概略図を図1に示す。これは直流プラズマトーチ, 真空チャンバ, 水冷基板ホルダ,

* 原稿受付 平成元年6月1日。1989年度精密工学会春季大会学術講演会(平成元年3月24日)にて発表

** 正 会 員 東京工業大学工学部(東京都目黒区大岡山2-12-1)

*** 学生会員 東京工業大学工学部

+ 正 会 員 小野田セメント(株)アイオニクス事業部(東京都江東区豊洲1-1-7)

Fig.1 Structural drawing of the plasma CVD apparatus

Fig.2 Over view of the apparatus

Fig.3 Top view of the arc generated

ガス給排気系から構成されており、その外観写真を図2に示す。

真空チャンバは、真空度を測定するためのポート、合成中の状態を観察したり基板温度を測定したりするための石英ガラス製窓、および排気ポートからなる。この真空チャンバはOリングで気密性が保たれ、また、周囲に水冷銅管を巻いて冷却されている。なお、チャンバの材料にはステンレス鋼が用いられている。

プラズマを発生させるトーチは、高速で長い状態のプラズマジェットが発生するように、電極を直角に配置しており、 $\phi 2.6$ mmの陰極ノズルからガスを噴出させることができるようになっている。そのために、プラズマジェットの長さが大気中で200 mmと長くなり、プラズマ中に異種のガスを挿入してもそのガスがプラズマ状態になる。

陰極はタングステンからなる。陰極部は、内部に3本の独立したガス流路をもち、先端に近い2流路から原料ガスを流入し、内側の流路からアルゴンガスを流入した。これにより、電極の消耗を防止することができる。

陽極は銅からなり、内部を水冷すると共に周囲にアルゴンガスを流入することによって保護した。このように電極を保護することにより、電極材料のダイヤモンド膜への混入を避けることができる。その他の電極部はクロム銅からなり、内部に冷却水を流して冷却されている。

図3に上方から観察した放電の様子を示す。アークは、陰極ノズルからガスの噴出方向に伸びたのち、弧

を描いて陽極に達していることがわかる。

発生されるプラズマジェットは高温であるため、この中に基板を挿入すると溶けてしまう。そこで、基板を接着した銅製の基板ホルダを水冷した。基板は軸方向に可動であり、軸方向の位置を陰極のノズル先端から100～150 mmに変化させることができる。

基板の接着には銀ペーストを用い、接着後60分以上大気中で乾燥させて、基板との接着強度を高めた。

ダイヤモンド合成に用いたガスは、メタン、水素、アルゴンである。このうち、原料ガスであるメタンと水素のガス流量は、マスフローコントローラを用いて制御し、アルゴンは、フロート式流量計を用いてニードルバルブによって制御した。

排気は能力 300 L/minのロータリーポンプを用い、内径30 mmの主排気路と内径3 mmの排気路からなる2系統により行った。実験前に、まず主排気路から 1×10^{-3} Torr程度まで排気し、その後主排気路を閉じてバイパスによってニードルバルブを調整しながら雰囲気圧力を制御して、合成実験を行った。このガス排気装置によって、合成中の雰囲気圧力を50～760 Torrの間で任意に設定できる。

3. ガス流入経路の検討

ダイヤモンドを合成するためには、長時間安定したプラズマジェットを発生させ、さらに基板温度をダイヤモンド生成に適した温度で一定に保つ必要がある。

本研究では、原料ガスとしてメタン、およびダイヤモンドの気相合成に必要とされる水素¹⁾を用いた。それに、放電の安定及び電極の保護のためにアルゴンガスを添加した。これらのガスのうち、水素とメタンは解離しやすく、放電を不安定にする原因となる。そこで、トーチ内のガス流入のほかに、チャンバ内へ原料ガスを流入する2本のノズルを設け、その流入位置について検討した。

トーチから水素とメタンガスを流入した場合、別に設けたノズルから水素とメタンガスを流入した場合、さらにトーチから水素を、別に設けたノズルからメタンガスを流入した場合について、放電電力の変動を測定し、その結果を図4に示す。

トーチから原料ガスを流入した(a)では出力の変動が2.5 kW以上あり、プラズマは非常に不安定である。そして、30分の連続運転でノズルが溶失した。これは、メタンガスがアーク中で分解し、内部を水冷されているノズル部で急冷されて、すすとなって付着したり、そのすすが脱落したりして、ガス流量が変化するため

Fig.4 Effects of gas-flow patterns on electric power stability

と考えられる。

それに対して、水素をトーチから、メタンガスを別に設けたノズルから流入した(b)では、メタンガスがアーク中に入らないために、出力変動が0.1 kW程度で、プラズマジェットは非常に安定している。

また、水素を別に設けたノズルから流入した(c)では、(b)の場合より変動が大きい。これは、ノズルからの水素の流量が大きいため、チャンバ内部のガスの流れが乱れ、アークが安定しないためと考えられる。

これらのことより、原料ガスの流入法として、トーチ内から水素を、別に設けたノズルからメタンガスを流入するのが適切であることがわかり、以後の実験では、(b)の方法によって行った。

4. 基板温度の設定

基板温度の測定はチャンバに取りつけた石英ガラス製の窓から光高温計により行った。この際、基板に対して直角方向から温度測定できないため、補正を行った。また、放射率は、基板上にダイヤモンドが生成す

Fig.5 Variation of substrate temperature with electric power; Ps
Fp; Gas flow-rate from anode nozzle
Ds; Distance from cathode nozzle to substrate

ることにより変化するので、あらかじめダイヤモンドが生成した後の基板の放射率を熱電対で校正し、0.5とした。そして、プラズマ自身の発光を検出しないように、合成中にプラズマを停止して、その時の基板温度を測定し、それを合成時の基板温度とした。

基板温度はプラズマ出力、陰極ノズルからのガス流量、基板位置を変えることで変化させることができる。そして、プラズマ出力は放電電流を変えることで変化させることができる。

出力を7~9kWで変化させたときの基板温度を図5に示す。出力が高くなるにつれて基板温度が上昇することがわかる。プラズマジェット径は、出力が高くなるにつれて大きくなり、8.5 kW程度で基板の大きさと等しくなる。従って、出力を8.5 kW以上にすると、プラズマジェット径が基板より大きくなり、プラズマジェットの一部分が基板にあたらないため、基板温度の上昇は小さくなる。

基板位置による基板温度の変化を図6に示す。基板がノズルから100 mm程度まで近づくと、プラズマの密度が高くなるために基板温度は急速に上昇し、それより近づけると基板温度の制御が困難になる。一方、距離が130 mm以上になるとプラズマジェットの径が小さくなって、温度が700 °C以下に低下し、ダイヤモンド合成が難しくなる。これより合成条件として110~140 mmの距離が適当であると言える。

陽極のアルゴンガス流量と基板温度の関係を図7に示す。アルゴンガスは電極の保護のほかに、プラズマジェットの密度を変化させる効果がある。流量を1.65 L/min 以下にするとプラズマジェットの径が小さくな

Fig.6 Variation of substrate temperature with distance from cathode nozzle; Ds

Fig.7 Variation of substrate temperature with gas flow-rate from anode nozzle; Fp

Table 1 Deposition condition

Gas flow rate	
H ₂	1.5 SLM
CH ₄	0.08 SLM
Ar	7.5 SLM
CH ₄ /H ₂	5.3 %
Electric power	90 A
	105 V
Atmospheric pressure	25 kPa
Distance from cathode nozzle to substrate	110 mm
Substrate	Molybdenum
	10 × 10
Substrate temperature	1000 °C
Deposition time	1 h

Fig.8 Plasma jet state during diamond deposition

(a) Surface

(b) Cross-section

Fig.9 SEM photographs of (a) surface and (b) cross-sectional view of the obtained diamond film

って密度が増し、基板温度は1100℃以上に上昇し、ダイヤモンドは合成できなくなる。

これらのことにより、本装置では、プラズマ出力、陰極ノズルからのガス流量、基板位置を変化させることによって、基板温度を700～1100℃間の任意の温度に設定できることがわかった。

Fig.10 X-ray diffraction pattern of the diamond film shown in Fig.9

Fig.11 Raman spectrum of the diamond film shown in Fig.9

5. ダイヤモンド膜の合成

本装置を用いてモリブデン基板上にダイヤモンド膜の合成を行った。その時の合成条件を表1に、合成中の様子を窓から観察した写真を図8に示す。プラズマジェットが基板に吹き付けられ、基板表面にダイヤモンドが析出している様子がわかる。

連続した1時間の合成で得られたダイヤモンド膜の表面、および基板から剥離したダイヤモンド膜の破断面のSEM観察写真を図9に示す。表面凹凸の激しい膜であるが、ダイヤモンドの自形を表す三角形を示す多くの面から成っていることがわかる。この膜の最大厚さは0.93 mmであり、1時間に0.93 mmの成長速度を得られることがわかる。この値はこれまでに報告されている値⁷⁾の5倍以上の値であり、本装置によるダイヤモンド膜の合成を高速合成と称してよいと考える。

膜のX線回折結果を図10に、ラマン分光分析結果を図11に示す。X線回折結果にはダイヤモンドのピークのみがみられ、合成された物質はダイヤモンドであると同定される。また、この膜のラマン分光分析結果では1333 cm⁻¹のダイヤモンドを示す鋭いピーク⁹⁾

のみがみられて、 1360 cm^{-1} 付近のグラファイトおよび $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 付近の無定形炭素を示すピークがまったくみられないことから、結晶性の良いダイヤモンド膜であることがわかる。

6. む す び

安定したプラズマを長時間発生させることのできる、アーク放電を用いたダイヤモンド膜高速合成装置を試作し、連続した1時間で、 0.93 mm 厚さのダイヤモンド膜を合成した。この膜は表面凹凸が激しいが、結晶性のよい膜であることがわかり、本装置は、ダイヤモンド膜を高速に合成する十分な性能を持っていることがわかった。

参 考 文 献

- 1) B.V.Spityn and B.V.Derjaguin: USSR Inv. Certif., No.339134(1956). From B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov and B.V.Derjaguin: Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces, J. Crystal Growth, 52,(1981) 219.
- 2) S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamo and N.Setaka: Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane, Jpn.J.Appl.Phys., 17,(1982) L183.
- 3) M.Kamo, Y.Sato, S.Matsumoto and N.Setaka: Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma, J.Cryst.Growth, 62,(1983) 642.
- 4) A.Sawabe and T.Inuzuka: Growth of Diamond Thin Films by Electron Assisted Chemical Vapor Deposition, J. Appl. Phys., 46,(1985) 146.
- 5) K.Suzuki, A.Sawabe, H.Yasuda and T.Inuzuka: Growth of Diamond Thin Films by dc Plasma Chemical Vapor Deposition, Appl.Phys.Lett., 50,(1987) 728.
- 6) S. Matsumoto, M. Hino and T. Kobayashi: Synthesis of Diamond Films in a rf Induction Thermal Plasma, Appl. Phys.Lett., 53,(1987) 737.
- 7) K.Kurihara, K.Sasaki, M.Kawarada and N. Koshino: High Rate Synthesis of Diamond by dc Plasma Jet Chemical Vapor Deposition, Appl.Phys.Lett., 52,(1988) 6.
- 8) 広瀬洋一, 三ツ泉 誠: 燃焼炎を利用した大気中のダイヤモンド合成, ニューダイヤモンド, 4, 3,(1988) 34.
- 9) S.A.Solin and A.K.Ramdas: Raman Spectrum of Diamond, Phys. Rev., B1,(1970) 1687.

正 誤 表

巻 号	ページ	欄	行	誤	正
55	5	916 918	右 右	<p>↓ 7</p> <p>式 (14) $\overline{(E_{ni} - E_n)^2} = \overline{E_{ni}^2} - (\overline{E_n})^2$</p> $= \frac{2(a_n^2 \overline{c_{ni}^2} + b_n^2 \overline{d_{ni}^2})}{a_n^2 + b_n^2} + O[\varepsilon^3(a_n^2 + b_n^2)]$ <p>式 (15) $\overline{(E_{ni} - E_n)^2} = 2 \overline{c_{ni}^2} = \overline{c_{ni}^2} + \overline{d_{ni}^2}$</p> <p>式 (16) $\sigma_i^2 = \frac{1}{2} \sum_n \overline{(E_{ni} - E_n)^2} \dots \dots \dots$ 同期成分</p> $+ \frac{1}{2} \sum_m \overline{(c_{mi}^2 + d_{mi}^2)} \quad (m \neq n)$ <p>……非同期成分</p>	<p>…周波数を縦軸</p> $\overline{(E_{ni} - E_n)^2} = \overline{E_{ni}^2} - (\overline{E_n})^2$ $= \frac{a_n^2 \overline{c_{ni}^2} + b_n^2 \overline{d_{ni}^2}}{a_n^2 + b_n^2} + O[\varepsilon^3(a_n^2 + b_n^2)]$ $\overline{(E_{ni} - E_n)^2} = \overline{c_{ni}^2} = \frac{1}{2} (\overline{c_{ni}^2} + \overline{d_{ni}^2})$ <p>$\sigma_i^2 = \sum_n \overline{(E_{ni} - E_n)^2} \dots \dots \dots$ 同期成分</p> $+ \frac{1}{2} \sum_m \overline{(c_{mi}^2 + d_{mi}^2)} \quad (m \neq n)$ <p>……非同期成分</p>