イオンビーム照射によるダイヤモンド膜の平滑化*

平 田 敦** 戸 倉 和*** 吉 川 昌 範***

Smoothing of Diamond Films by Ion Beam Irradiation

Atsushi HIRATA, Hitoshi TOKURA and Masanori YOSHIKAWA

In this paper, smoothing of CVD diamond films by ion beam irradiation has been described. Diamond films are synthesized by arc discharge plasma jet CVD and microwave plasma CVD. Argon and oxygen gases are used as an ionized gas. As a result, by setting up an incident angle at 0° and 80° , smooth surfaces of diamond films have been obtained. When an ion beam is irradiated to microwave plasma CVD diamond films at 80° , the surface roughness is reduced from $3\mu\text{mRmax}$ to $0.5\mu\text{mRmax}$. Moreover, the mechanism of smoothing process of diamond films has been considered and described as a simple model.

Key words: smoothing, CVD diamond film, ion beam, incident angle

1. は じ め に

気相中でダイヤモンド膜が合成できるようになり、その応用研究が進められている。この気相合成ダイヤモンドは高硬度、優れた耐摩耗性、高屈折率、光の透過性などの特性をもち、加工・医療工具や光学部品への適用が期待されている。

気相から合成されたダイヤモンド膜の表面は凹凸が激しいので、応用を図るとき膜表面の平滑化が必要となる。従来では、ダイヤモンド粉によるラッピング、加熱金属板による研磨¹⁾、レーザ照射による平坦化加工²⁾などの方法が提案されてきた。しかし、平滑化後の膜表面の損傷・変質、表面粗さの限界などが問題として残されている。

そこで、原子レベルの単位で加工されるイオンビームスパッタ加工を利用し、ダイヤモンド膜の平滑化ができないかと考えた。この方法では、イオンエネルギーが数keVであり、加工物質中にイオンが入り込む深さは数nmと比較的浅いので表面損傷が少なく、平滑化加工に適していると考えられる。Z.Tianji, その他は、

膜表面にフォトリソストを被覆することにより、酸素イオンビームを用いてCVDダイヤモンド膜のポリシングが行えることを見いだしている³⁾。

本研究は、アーク放電プラズマジェットCVD法およびマイクロ波プラズマCVD法で合成したダイヤモンド膜に、膜自体には前処理をせず種々の条件でアルゴンおよび酸素イオンビームを照射し、ダイヤモンド膜の平滑化の可能性を検討したものである。

2. イオンビーム照射

イオンビーム照射装置の概略を図1に示す。イオン源には、磁場中のサイクロトロン共鳴を利用したECRイオン銃を用いた。これは無電極放電のため、均一で長時間安定したビームが得られる特徴がある。ビーム引出し電極と被照射体試料間の距離は、試料固定の場合270mm、試料回転の場合227mmである。試料回転機構には同期モータを用い、50Hz、100Vで60rpmの回転速度が得られる。イオン電流密度は、ビーム引出し電極から180mm離れたファラデーカップで測定した。試料はセラミックヒータにより約700℃まで加熱することができる。チャンバ内にはアルゴン、酸素が導入でき、雰囲気調整が行える。

試料の気相合成ダイヤモンド膜はメタンガスと水素を原料として、アーク放電プラズマジェットCVD法およびマイクロ波プラズマCVD法によって合成した

* 原稿受付 平成3年6月10日

** 学生会員 東京工業大学工学部 (東京都目黒区大岡山2-12-1)

*** 正 会 員 東京工業大学工学部

Fig.1 Schematic diagram of ion beam sputtering apparatus

(a) Arc discharge plasma jet CVD

(b) Microwave plasma CVD

Fig.2 SEM observation and surface profile of diamond films

Table 1 Diamond deposition conditions

(a) Arc discharge plasma jet CVD

(b) Microwave plasma CVD

Gas flow rate	(Standard state)
H ₂	$1.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$
CH ₄	$0.06 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$
Ar	$6.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$
CH ₄ /H ₂	4%
Substrate	Molybdenum
Substrate temp.	1000°C

Reaction gas	H ₂ +CH ₄
Gas conc.	CH ₄ 1%
Substrate	Silicon
Substrate temp.	860°C
Gas pressure	$5.3 \times 10^3 \text{ Pa}$
Gas flow rate	$1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$
(Standard state)	

Table 2 Irradiation conditions

Ionized gas	Ar, O ₂
Acceleration voltage	1.5kV
Microwave power	100W
Pressure in the chamber	$1.3 - 2.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$
Angle of ion incidence	0°, 60°, 80°

ものである。それらの合成条件を表1に、SEM観察結果及び表面粗さの測定結果を図2に示す。表面粗さはそれぞれ約50 μmRmax, 3 μmRmaxである。

イオンビーム照射条件を表2に示す。加速電圧、マイクロ波出力、イオン化ガスのアルゴン、酸素の流量は、それぞれ最大3kV, 200W, 5.00sccm, 1.00sccmまで独立に設定できる。照射条件は、均一で長時間安定し、スパッタ加工に適当なイオンビームが得られるように設定した。試料のダイヤモンド膜は多結晶体であり、膜表面は(100)面、(111)面などが重なり合っ凹凸のある面になっている。したがって、表2のイオン入射角は厳密な表面に対する入射角ではなく、巨視的表面に対する入射角である。

3. ダイヤモンド膜の平滑化

3. 1 アーク放電プラズマジェットCVD法によるダイヤモンド膜

単結晶ダイヤモンド(111)面をイオンエネルギー1.0 keV, 1.6keVのアルゴンイオンで衝撃したとき、最大のスパッタ率は50°で起こる⁴⁾。また、(100)面における

スパッタ率は、イオンエネルギー1keVのアルゴン、酸素イオンビームを照射した場合、ともにイオン入射角60°付近で最大となる⁵⁾。

そこで、アーク放電プラズマジェットCVD法で合成したダイヤモンド膜に入射角60°でイオンビームを照射した。図3は、酸素雰囲気中でイオン電流密度1.9 mA/cm²の酸素ビームを照射したときの表面写真である。この条件では、4時間照射でも結晶粒の角がとれる程度で、照射面に大きな変化はみられなかった。しかし、詳細に観察すると結晶表面にビーム照射方向と平行なしわのような筋が観察された。これは、アルゴンイオンビームを照射したときも同様であった。また、試料を400°Cに加熱したり、雰囲気酸素からアルゴンに変えても同様であった。

そこで、イオンが試料表面に垂直に入射するように入射角を0°としてダイヤモンド膜に照射した。図4は0.4 mA/cm²のアルゴンイオンビームを8時間照射したときの表面写真である。表面凹凸は減少しているが、結晶粒間のすきまがはつきり現れている。これは、入射角0°では粒界部により多数のイオンが照射されるため、粒界部はスパッタされやすいことによると考えら

(a) Before irradiation

(b) After 4 hours irradiation

Fig.3 Irradiated surface of arc discharge plasma jet CVD diamond film by oxygen ion beam (Incident angle:60°)

Fig.4 Irradiated surface of arc discharge plasma jet CVD diamond film by Ar ion beam (Incident angle:0°)

れる。

次に、イオンが試料表面に沿って入射するように入射角80°としてダイヤモンド膜に照射した。図5は酸素雰囲気、試料を400℃に加熱して2.1mA/cm²のアルゴンイオンビームを照射したときの表面写真である。膜表面全体にイオン入射方向と平行に照射痕が形成され、入射角60°の場合より表面凸部が多く除去されることが分かる。したがって、平滑化するにはイオン入射角として60°より80°の方が適していると考えられる。24時間照射後は、表面の凹凸が15μmRmaxとなり平滑になった。入射角80°でイオンを照射した場合では、図5(c)が示すように結晶粒間のすきまは観察されず、粒界ですきまが生ずることは観察されなかった。

膜厚の除去量は、入射角80°で照射した場合ほぼ表面粗さの減少程度で平均約1.5μm/hであった。このとき、膜表面における実質的なイオン電流密度は0.36mA/cm²である。これに対し、入射角60°では1時間ではほとんど除去されない。入射角0°では平均約35μm/hと大きく、結晶粒間が大きく除去されて平滑化とは言えない。

3. 2 マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド膜

アーク放電プラズマジェットCVD法で合成したダ

イヤモンド膜における照射実験結果をもとに、マイクロ波プラズマCVD法で合成したダイヤモンド膜を試料として照射実験を行った。

イオン入射角を60°、80°で、アルゴンイオンビームを酸素雰囲気中で照射したときの表面写真を図6に示す。イオン電流密度は1.9mA/cm²である。いずれの場合でも膜表面にビーム入射方向と平行に照射痕が観察されるが、入射角80°の場合にそれが顕著である。そして、入射角80°の方がダイヤモンド膜の平滑化が進んでいる。このとき、照射面の凹凸は照射されたイオンによって生成されるしわのような筋によって決められる。

そこで入射角を80°にし、入射角が変化しないように試料を回転速度60rpmで回転させてイオンビームを照射した。イオン電流密度1.1mA/cm²の酸素イオンビームを用いたときの照射面写真を図7に示す。8時間照射後の膜表面は、方向性のない0.5μmRmaxの平滑な面になっている。

一方、試料を固定し入射角を0°として、イオン電流密度0.51mA/cm²のアルゴンイオンビームを照射したときの照射面写真を図8に示す。この場合も、7時間照射で、方向性のない0.7μmRmaxの面が得られた。そして、照射面の形状は入射角80°で試料を回転させてイオ

(a) Before irradiation

(b) After 6 hours irradiation

(c) After 24 hours irradiation

(Beam irradiation direction was changed after 12 hours irradiation)
Fig.5 Irradiated surface of arc discharge plasma jet CVD diamond film by Ar ion beam (Incident angle:80°)

ンを照射した場合と似ていた。これは、入射角 0° の場合イオンビームは膜表面に垂直に照射されるので、試料を回転させた場合と同様、膜全体に均一にイオンが照射されるためと考えられる。入射角 0° では当然イオン照射方向に平行な照射痕は形成されない。また、入射角 0° では 80° に比べ膜表面単位面積当たりのイオン電流密度は大きいので、膜厚減少は大きくなる。しかし、アーク放電プラズマジェットCVD法で合成したダイヤモンド膜でみられた結晶粒間のすきまは、マイクロ波プラズマCVD法で合成したダイヤモンド膜では観察されなかった。これは、両者のダイヤモンド膜の成長形態が異なっており、マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンドの方が緻密に成長しているためと考えられる。

3. 3 ダイヤモンド膜の平滑化機構

入射角を $0^\circ, 80^\circ$ としてイオンビームを照射することでダイヤモンド膜の平滑化が図れ、そのとき、照射面の形状は、イオン化ガス、チャンバ内雰囲気によらず

ほぼ同様であった。また、照射後の表面の各凹凸は各々結晶粒に対応していた。

図9はマイクロ波プラズマCVD法で合成したダイヤモンド膜のイオン照射前の表面形状をみるため、側面からSEM観察した結果である。結晶粒先端部の角度は 120° 前後であった。

図10は、入射角を 0° として同法で合成したダイヤモンド膜に $0.51\text{mA}/\text{cm}^2$ のアルゴンイオンビームを、図8に至る前の3時間照射したときの膜表面の写真である。結晶粒先端は尖ったまま、凹部は窪んだ状態で平滑化が進んでいることが分かる。これは、窪んだ凹部で除去された物質が拡散しにくく、表面凸部に比べ除去量が少ないためと考えられる。

また、図11は同法で合成した試料を回転させながら入射角 80° で $0.26\text{mA}/\text{cm}^2$ のアルゴンイオンビームを照射したとき、膜表面の平滑化の進行を表す表面写真である。結晶粒の先端部が少しずつ選択的に除去されていることが観察される。

Fig.6 Irradiated surface of microwave plasma CVD diamond film by Ar ion beam

Fig.7 Irradiated surface of microwave plasma CVD diamond film by oxygen ion beam (Incident angle: 80°)

Fig.8 Irradiated surface of microwave plasma CVD diamond film by Ar ion beam (Incident angle: 0°)

Fig.9 Side view of microwave plasma CVD diamond film

Fig.10 Smoothing process of microwave plasma CVD diamond film (Incident angle: 0°)

以上の実験結果及び観察結果をもとに、気相合成ダイヤモンドでも、スパッタ率はイオン入射角が大きくなるとともに増加して 50° から 60° 付近で最大となり、それ以上の入射角では急激に減少すると仮定し、平滑化の機構を膜表面の形状から考察した。ただし、ダイヤモンドの面方位によるスパッタ率の違いは考慮しなかった。図12は、その簡単な模式図である。

同図(a)は、巨視的な表面に対する入射角 60° で照射した場合である。しかし実際には、イオンビームは結晶表面に入射角 30° で照射されていることになるので、スパッタ率は小さく表面凸部の除去は進まない。図6(b)にその様子が観察される。

図12(b)の巨視的な表面に対する入射角 0° では、入射角 60° の場合と同様イオンは結晶表面に 30° で入射していることになるが、巨視的な表面に対しては垂直方向への入射であるため膜表面単位面積当たりに照射されるイオンの数は2倍となる。試料を固定したままでも膜全体に様に照射されるため、膜厚の減少を伴いながら表面凹凸が減少する。

(a) Before irradiation

(b) After 13 hours irradiation

(c) After 25 hours irradiation

Fig.11 Smoothing process of microwave plasma CVD diamond film (Incident angle: 80°)

(a) Incident angle: 60°

(b) Incident angle: 0°

(c) Incident angle: 80°

Fig.12 Smoothing mechanism of diamond film

Fig.13 Incident angles to grains after irradiation

入射角 60° で、試料を回転させながらイオンを照射しても表面凹凸は減少するが、入射角 0° の場合より長い時間を必要とする。

同図(c)の巨視的な表面に対する入射角が 80° の場合は結晶表面に対して 50° となり、スパッタ率の大きい 60° に近くなる。この条件では、結晶粒凸部にイオンが照射されて凹部には照射されないために平滑化が進行する。そして、試料を回転させることで方向性のない面が得られる。

しかし、巨視的な表面に対する入射角 0°, 80° の場合ともに、照射面はある一定の凹凸に達した後、ほとんど平滑化されない。これについて考察した。

図 13 は、図 7 および図 8 で示した実験結果をもとに、イオン照射前後の表面粗さから照射後の結晶表面に対する入射角を概算したものである。同図(b), (c)に示すように、巨視的な表面に対する入射角 0°, 80° に対し照射後の結晶表面に対する入射角はそれぞれ 8°, 75° である。平滑化にともない、結晶表面に対する入射角は巨視的な表面に対する入射角に近づき、巨視的な表面に対する入射角 0°, 80° の場合それぞれ、30° から 8° まで減少、50° から 75° まで増加することになる。

照射面の平滑化が進むと、巨視的な表面に対する入射角が一定でも結晶表面に対する入射角は変化し、それとともなってスパッタ率が小さくなるため、結晶表面の凹凸はある値で一定になってしまうと考えられる。

4. ま と め

アーク放電プラズマジェット CVD 法及びマイクロ波プラズマ CVD 法により合成したダイヤモンド膜にイオンビームを照射することでダイヤモンド膜の平滑化を行った結果、以下のことが分かった。

(1) ダイヤモンド膜の平滑化には、イオン入射角と

して 0° および 80° 付近が適している。そして、入射角 0° の場合の方が厚み方向の除去量大きい。

(2) マイクロ波プラズマ CVD 法で合成した 3 μm Rmax のダイヤモンド膜を固定したまま入射角 0° でイオンビームを照射すると 0.7 μm Rmax の面が得られた。そして、ダイヤモンド膜を回転させながら入射角 80° でイオンビームを照射すると、0.5 μm Rmax の平滑な面が得られた。

(3) 平滑化された照射面の形状は、イオン化ガスの種類やチャンバ内の雰囲気によらず、イオン入射角 0°, 80° の場合ともにほぼ同様であった。

(4) ダイヤモンド膜の平滑化機構を、膜表面の形状変化から簡単な模式図で表すことができた。

参 考 文 献

- 1) 楊 政峰, 戸倉 和, 吉川昌範: 熱化学反応を利用した膜状ダイヤモンド研磨機の試作およびその性能, 精密工学会誌, 55, 1(1989) 77.
- 2) 手塚信一, 吉川昌範: YAG レーザ照射による気相合成ダイヤモンド薄板の加工, 精密工学会誌, 56, 12(1990) 2255.
- 3) Zhao Tianji, D.F.Grogan, B.G.Bovard, H.A. Macleod: Diamond film polishing with argon and oxygen ion beams, SPIE, 1325 Diamond Optics III (1990) 142.
- 4) 宮本岩男, 谷口紀男: イオンスパッタ加工の研究 (第 2 報), 精密機械, 46, 8(1980) 1021.
- 5) T.J.Whetten, A.A.Armstead, T.A.Grzybowski and A.L.Ruoff: Etching of diamond with argon and oxygen ion beams, J.Vac.Sci.Technol., A2, (1984) 477.