1 陰極-3 陽極アーク放電プラズマによる 大面積ダイヤモンド膜合成装置の試作*

平 田 敦** 吉 川 昌 範**

Development of 1cathode-3anode Arc Discharge Plasma Apparatus
for Enlargement of Diamond Deposition Area

Atsushi HIRATA and Masanori YOSHIKAWA

In order to enlarge the diamond deposition area by arc discharge plasma CVD method, a new type of arc discharge plasma jet CVD apparatus has been developed. This apparatus has one cathode torch and three anode torches. The cathode torch is arranged perpendicularly to each of three anode torches that are arranged in axial symmetry. These torches can be moved along their own axes, so that the discharge area where the plasma jet generates can be changed. As a result, the diameter of the plasma jet has been increased by changing of the arrangement of the plasma torches and the diamond deposition area has been enlarged to 42mm diameter with the expansion of the area that the plasma jet sprays on.

Key words: arc discharge plasma, 1cathode-3anode, diameter of plasma jet, CVD, diamond, diamond deposition area

1. は じ め に

ダイヤモンド気相合成(CVD)法の研究は、1982年、無機材質研究所松本らの報告¹⁾以降著しい進展を遂げ、これまでに熱フィラメントCVD法¹⁾、マイクロ波プラズマCVD法²⁾、直流プラズマジェットCVD法³⁾、および燃焼法⁴⁾などが開発された。

これら合成法の中で、アーク放電プラズマCVD法は高速に良質のダイヤモンドを合成できる特徴をもつ。特に電極を直角に配置したアーク放電プラズマ装置では0.93mm/hの合成速度が得られている⁵⁾。しかし、プラズマジェットを基板に吹き付けるだけの方法ではダイヤモンドの合成面積がプラズマジットの太さによって決められるために大面積のダイヤモンド膜は得られにくい。

本研究は、ダイヤモンド膜の合成面積拡大を目的として、陽極を3つに分割し、陰極と陽極間の距離を広げることのできるアーク放電プラズマ装置を試作し、ダイヤモンド膜の合成面積拡大を試みたものである。陰極と陽極間の距離を広げることで生成されるプラズ

マジットの径が広がるかどうか、またそれによりダイヤモンドの合成面積を広げることができるかどうかについて検討した。

2. 1 陰極-3 陽極アーク放電プラズマCVD装置

試作した装置は4つの直流プラズマトーチ、ガス供給系、真空チャンバ、真空排気系、および水冷基板ホルダから構成されている。その概念図を図1に示す。プラズマジェットは、1つの陰極トーチと3つの陽極トーチから噴射されるガス流により生成される。その際、陰極トーチから陽極トーチより多量のガスを流すことで、陰極トーチ軸方向のプラズマジェットが生成される。そして、メタン、水素、アルゴンの混合ガスのプラズマジェットを冷却された基板に吹き付けることにより、基板上にダイヤモンドが合成される。

プラズマトーチおよび基板ホルダは真空チャンバ内に設置してあり、試作した装置を図2に示す。

3つの陽極トーチは、陰極トーチに対し直角になるように、また互いに対向せずかつ軸対称になるように120°間隔に配置してある。両電極を離して直角に配置することで、200mm程度の長い状態のプラズマジェットが生成される。陰極トーチ、陽極トーチはともに各々軸方向に移動させることができ、陰極と陽極間の距離

* 原稿受付 平成4年8月6日

** 正 会 員 東京工業大学工学部(東京都目黒区大岡山2-12-1)

Fig.1 Schematic diagram of 1cathode-3anode arc discharge plasma CVD apparatus

をえることができる。陰極にはタングステンを、陽極には銅を用いた。

電力供給系を図3に示す。プラズマトーチは各々タングステンの陰極棒と銅製の筒状陽極からなる。放電開始時には、各々のプラズマトーチで陰極と陽極の間に直流放電を起こし、独立にプラズマジェットを発生させる。ダイヤモンド合成時には、電気回路を変えることにより、陰極トーチの陰極と3つの陽極トーチの筒状陽極間で直流放電を起こさせてプラズマジェットを発生させる。したがって、直流電源は各トーチそれぞれに1つずつ、計4つ設置されているが、ダイヤモンド合成時にはそれらのうち3つが用いられる。すなわち、ダイヤモンド合成時には陰極と各陽極の3組に対して各々1つの直流電源が用いられることになるので、それらの総和が出力になる。なお、直流電源は定電流特性のものである。

ガス供給系を図4に示す。ダイヤモンド合成に用いられるメタン、水素、アルゴンの3種のガス流量はすべて、各流路に独立に設置してあるマスフローコントローラにより制御される。

陰極トーチ内部には3本の独立したガス流路があり、最も内側の流路からアルゴンガスが供給される。このアルゴンガスは電極の消耗を防止するとともに、放電を安定させる作用をする。外側の2つの流路からはアルゴンガスとともに、ダイヤモンドの気相合成に必要な水素ガス⁶⁾を供給する。陰極先端のノズルは交換でき、その径は最大6mmである。陽極トーチ内部には2本のガス流路があり、アルゴンガスのみが供給される。

Fig.2 Structural diagram of 1cathode-3anode arc discharge plasma CVD apparatus

真空チャンバはステンレス鋼製で、真空計取り付けポート、内部観察窓、ガス供給路、および排気ポートからなっている。ガス供給路からはメタンおよび水素ガスを供給した。

真空排気系は、635L/minのロータリーポンプと、内径52mmの主排気路および内径3.5mm、6.5mmの2系統の副排気路からなる。主排気路による到達圧力は約0.133Paである。ダイヤモンド合成中のチャンバ内圧力は、主排気路を閉じ、副排気路に設置されたレギュレータを調整することにより $6.67 \times 10^{-3} \sim 1.01 \times 10^{-5}$

Paの間で任意に設定できる。真空度測定には、ピラニ真空計およびマノメータを用いた。

基板に吹き付けられるプラズマジェットは $3000 \sim 4000^\circ\text{C}$ ⁷⁾に達するため、基板を冷却する必要がある。そのため、基板ホルダを銅で作製し、水を流入し冷却した。そして、基板ホルダは軸方向に位置を変えることができる。

3. ガス供給経路

試作した装置は、陰極トーチに設けた陰極導入口、陽極トーチに設けた陽極導入口および真空チャンバ壁面に設けた雰囲気導入口の3つのガス導入口をもつ。

ダイヤモンド合成にはメタン、水素、アルゴンの3種のガスを用いた。前述のようにアルゴンガスは、放電を安定させ電極を保護するため、陰極導入口および陽極導入口から供給する。

メタンおよび水素ガスは解離しやすいため、放電に大きく影響を与える。そこで、これらガスの導入口について検討した。

ダイヤモンドの合成速度を大きくするためには、なるべく多量の水素ガスを供給させ、原料のメタンガスの供給量を大きくする必要がある。そして、水素ガスは、メタンガスより流量を多くしなければならない必要から、放電に与える影響は大きい。

アルゴンガスを陰極導入口および陽極導入口からそれぞれ0.0L/min、0.1L/min供給し、さらに水素ガスを各導入口から供給したときの水素ガス流量と放電電圧との関係を図5に示す。ただし、放電電圧はプラズマトーチの配置によって変化するため、ここではプラズマトーチのノズル間の距離を最も短くし、アルゴンガスのみでの放電電圧が最小となるようにした。水素ガ

Fig.3 Wiring diagram of plasma torches

Fig.4 Schematic diagram of gas supply system

ス流量の増加にともない放電電圧は上昇し、その上昇割合は陽極導入口から供給したとき最も大きく、ついで陰極導入口から供給したときである。陽極導入口から供給すると、放電電圧の増加は著しいばかりでなく、流量0.15L/minで陽極表面および筒状陽極間の絶縁物に破損が生じた。また、陰極供給口から供給すると、流量0.60L/minでノズル部のOリングが溶解した。

雰囲気導入口から水素ガスを導入すると多量の水素を供給しても放電電圧の上昇は小さく、安定した放電が得られるので、以下の実験では水素ガスを雰囲気導入口より供給した。

メタンガスを陰極あるいは陽極導入口から供給すると、トーチのノズル内壁にすすが付着する。そして、ノズル径が小さいためすすがノズルを塞ぎ、安定したプラズマジェットが得られにくい。そこで、安定した放電が得られるように、メタンガスは雰囲気導入口から供給することにした。

本装置で生成されるプラズマジェットの観察写真を図6、図7に示す。なお図6は基板のない場合、図7は基板のある場合である。いずれもアルゴンガスは陰極供給口および陽極供給口から、メタンガスは雰囲気導入口から供給し、水素ガスは図6では陰極導入口から、図7では雰囲気導入口から供給した場合である。プラズマ内には温度分布があり、発光色からだけで励起原子の種類を同定することはできない。しかし、図6(c)および図7のプラズマ内には励起水素原子からの発光 $H\alpha$ (656nm) による赤色が観察されるので、雰囲気導入口から水素ガスを供給しても充分励起されることが分かる。また、 C_2 の発光(515nm)による緑色が観察されるので、メタンガスも同様に、雰囲気導入口から供給しても充分励起されるといえる。そして、図7で基板表面付近では緑色の発光が観察されるので、ダイヤモンドの合成される基板面でのガスの励起状態はほぼ一樣であることが分かる。

4. プラズマジェット径の拡大

試作した装置でプラズマジェットを生成させ、その直径を拡大することを試みた。

まず、放電時の出力によってプラズマジェットの形状がどのように変わるかを調べた。図8は、プラズマトーチの位置は同じで、放電時の出力を9.5kW (30A×3, 106V) と15kW (45A×3, 113V) に変えたときのプラズマジェットの観察写真である。放電電力の増加にともない発光強度は増すが、プラズマジェット径はほとんど変わらず、出力はプラズマジェット径の拡大には大きな影響を与えないことが分かる。

次に、プラズマトーチの位置を変え、プラズマジェットの形状を観察した。プラズマトーチの位置を変えると両極間の距離が変わるので、当然放電距離が変化する。陰極トーチからのプラズマジェットと陽極トーチからのプラズマジェットは、それぞれのトーチの中心軸方向に生成され、これらの中心軸の交点付近で結合している。そこで、放電距離を図2に示す x と y を加えたもので近似し、 $x+y$ を105mmと一定にして x 、 y を変化させたときに生成したプラズマジェットを図9(a), (b)に示す。放電距離 $x+y$ が一定でも、プラズマトーチの位置によってプラズ

Fig.5 Discharge voltage versus flow rate of H2 gas

(a)Ar (b)Ar+H₂ (c)Ar+H₂+CH₄

Fig.6 Plasma jets generated by 1cathode-3anode arc discharge plasma CVD apparatus

Fig.7 Plasma jet of CH₄, H₂ and Ar gases

増加し出力が上昇するが、前述のように出力の増加はプラズマジェット径の拡大に大きな影響を与えない。

5. ダイヤモンドの合成

プラズマジェット径を変化させてダイヤモンド合成を行い、得られたダイヤモンドの結晶性、形状、合成面積について検討した。その時の合成条件を表1に示す。放電電力は、プラズマジェット径によらずほぼ一定となるようにした。また、基板の位置はすべて同じ位置に設定したが、陰極トーチを移動したため陰極ノズルと基板間の距離は一定ではない。

図11は、放電距離の最も大きい表1(c)の条件で1.5時間合成したとき得られたダイヤモンドの各種位置でのSEM観察写真である。このときのプラズマジェット径は40mmで、ダイヤモンドは基板上で円形に合成され、 r はその中心からの距離を示す。プラズマジェット径内の r が15mm以下の範囲では、結晶粒は中心に近いほど大きく成長し、互いに接触してダイヤモンドが膜状になっている。プラズマジェット周辺部およびプラズマジェット径外の中心から15mm以上離れた位置では粒の成長が遅く、1.5時間の合成では膜状にならず独立した粒として観察される。

図12は、このダイヤモンドのラマン分光分析結果である。いずれの位置でも良質のダイヤモンドであり、結晶性のよいダイヤモンドが得られることが分かる。

図13に、表1(a)、(b)の条件で3時間合成したときに得られたダイヤモンドの表面形状と中心部のSEM写真を示す。プラズマジェット径を大きくすると、ダイヤモンド膜は中心部で薄くなるとともに結晶粒の小さく密に成長した膜になるが、合成面積は広がる。

(a)30Ax3, 106V (b)45Ax3, 113V

Fig.8 Effect of electric power on plasma jet

マジェットの形状は大きく変化することが分かる。

そこで、 x 、 y を独立に変化させたときに、それらがプラズマジェット径にどのように影響を与えるかについて検討した。プラズマ領域とプラズマでない領域との境は明確に定められないため、ここでは発光領域をプラズマとみなし、プラズマジェットを直径65mmの基板とともに写真撮影し、基板から約10mm離れた位置における発光領域と基板直径を写真上で比較することによってプラズマジェット径を測定した。

図10(a)、(b)はそれぞれ、 y を一定にして x を変化させたときの、 x を一定にして y を変化させたときのプラズマジェット径の変化を示す。プラズマジェット径は、いずれの場合も放電距離の増加にともない大きくなるが、 y を増加させたときの方がその増加の割合は大きい。このことより、プラズマジェット径の拡大には、プラズマジェットの軸方向の放電距離を増加させる効果より、陽極トーチをプラズマジェットから引き離すことによって径方向の放電範囲を拡大させる効果の方が大きいことが分かる。

なお、放電距離を増加させると、同時に放電電圧も

(a) $x=75\text{mm}$, (b) $x=55\text{mm}$, $y=50\text{mm}$
 $y=30\text{mm}$

Fig.9 Effect of discharge distance on plasma jet

Table 1 Deposition conditions

Gas flow rate	
H ₂	1.50L/min
CH ₄	0.03L/min
Ar	6.00L/min
Cathode	
Anodes	0.70L/min $\times$ 3
Discharge distance	
x	(a) 53mm, (b) 77mm, (c) 107mm
y	(a) 30mm, (b) 50mm, (c) 70mm
Electric power	(a) 36Ax3, 98V (b) 32Ax3, 113V (c) 30Ax3, 130V
Atmospheric pressure	$2.67 \times 10^4 \text{ Pa}$
Substrate	Molybdenum
Substrate temperature	1000°C
Deposition time	1.5h, 3h

そして、ダイヤモンドの合成範囲はプラズマジェット径より大きい。これはプラズマジェットが基板に衝突した後、基板半径方向に沿って広がるためと考えられる。しかし、径を広げるとプラズマジェット径内でも、その周辺部でなだらかに薄くなる形状になる。このときの合成量はそれぞれ約 0.18g とほぼ等しかった。

これらのことは、ダイヤモンド膜中心からの距離とダイヤモンド粒径との関係を示す図 14 からもあることができる。

膜状のダイヤモンドが合成される範囲の直径を測定してダイヤモンド膜の合成面積とし、これとプラズマ

Fig.10 Relation between diameter of plasma jet and arrangement of electrodes
Dp: Diameter of plasma jet

ジェット径との関係を示したのが図 15 である。プラズマジェット径の小さい範囲ではその径に対するダイヤモンド膜の合成面積の割合はかなり大きい。プラズマジェット径の大きい範囲ではその割合は減少する。これは、合成時間が 1.5 時間と短いために、基板周辺部ではダイヤモンドの堆積量が少なく、ダイヤモンドが膜状に形成されないためである。このことより、周辺部でダイヤモンドの成長が遅いことが分かる。これは、プラズマジェット径の拡大とともにプラズマ単位体積当たりの投入電力が低くなり、特にプラズマジェット周辺部では中央部に比べてプラズマ密度が低い状態になっているためと考えられる。しかし、図 13 から分かるように、プラズマジェットが照射される範囲では、その径によらず膜厚はほぼ一様であり、合成時間が 3 時間では合成面積がプラズマジェット径より大きくなることより、プラズマジェット径を拡大させるとともに投入電力を大きくすれば、短時間の合成でもプラズマジェット径に比例したダイヤモンド膜合成面積が得られると考えられる。

以上のことから、本合成法によってダイヤモンド膜の合成面積を広げるためには、プラズマジェット径を拡大することが有効であるといえる。しかし、得られるダイヤモンド膜は凹凸の激しい表面である。これは、

Fig.11 SEM photos of the diamond film deposited under conditions shown in Table 1(c) for 1.5 hours

Fig.12 Raman spectra of the diamond film as shown in Fig.11

(a) Diameter of plasma jet: 15mm (b) Diameter of plasma jet: 30mm

Fig.13 Surface profile and SEM observation of diamond film deposited under conditions shown in Table 1(a) and (b) for 3 hours

Fig.14 Particle size of deposited diamond: D_s versus distance from the center of diamond film: r

ダイヤモンドの成長が結晶面によって選択的に大きく成長したり、脱落が生じたりするためであると考えている。

6. ま と め

陰極1つに対し陽極を3つ有し、陰極と陽極間の距離を広げることのできるアーク放電プラズマ装置を試作し、ダイヤモンド合成を試みた。この装置では、プラズマトーチの配置を変えることで、陰極と陽極の距離を広げることができ、プラズマジェット径を拡大

Fig.15 Relation between diameter of diamond film deposition area: D_d and diameter of plasma jet: D_p

することができる。このプラズマジェット径の拡大には、陽極をプラズマジェットの中心軸より離すことが有効であり、プラズマジェット径の拡大とともにダイヤモンドの合成面積は拡大する。

参 考 文 献

- 1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane, Jpn. J. Appl. Phys., 21(1982)183.
- 2) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma, J. Cryst. Growth, 62(1983)642.
- 3) 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)437.
- 4) 広瀬洋一, 三ツ泉 誠: 燃焼炎を利用した大気中でのダイヤモンド合成, NEW DIAMOND, 4, 3(1988)34.
- 5) 大竹尚登ほか: 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, 精密工学会誌, 55, 12(1989)2163.
- 6) B. V. Spitsyn, L. L. Builov and B. V. Derjaguin: Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces, J. Cryst. Growth, 52(1981)219.
- 7) N. Ohtake, M. Ikegami and M. Yoshikawa: Numerical Simulation of Flow Field of Plasma Jet for Diamond Film Preparation, Diamond Films and Technology, 2, 1(1992)1.