ArF エキシマレーザ照射による CVD ダイヤモンドの加工*

鈴木浩明** 平田 敦*** 戸倉 和*** 吉川昌範***

Processing of CVD Diamond by ArF Excimer Laser Irradiation

Hiroaki SUZUKI, Atsushi HIRATA, Hitoshi TOKURA and Masanori YOSHIKAWA

In order to smooth the surface roughness of CVD diamond films, ArF excimer laser at the wavelength of 193 nm was directed onto the diamond films varying energy density, pulse repetition, atmosphere and irradiation angle. The difference between processing of CVD diamond by excimer laser and that of YAG laser has been discussed by investigating the minimum smoothed surface roughness and processing mechanism. As the result of smoothing by excimer laser irradiation at 80° from the normal, the surface roughness of diamond films synthesized by arc discharge plasma jet CVD and microwave plasma CVD are reduced at 2.0 $\mu\text{mR}_{\text{max}}$ and 0.3 $\mu\text{mR}_{\text{max}}$, respectively; that are smaller than the surface roughness obtained by YAG laser irradiation. Moreover, it is found that excimer laser processing of diamond films partly proceeds with breaking the bonds among carbon atoms because the temperature rising of the diamond films in excimer laser processing is much less than in YAG laser processing.

Key words: diamond, CVD, excimer laser, YAG laser, laser processing, smoothing, irradiation angle, surface roughness, processing mechanism

1. は じ め に

ダイヤモンドは高硬度、優れた耐摩耗性、高屈折率、高光透過性などの特性を持っており、また気相中から任意の形状に合成できるようになったことから、その応用研究が積極的に進められている。気相から合成されるCVDダイヤモンドは多結晶の膜状あるいは薄板状であり、その表面はでこぼこしているため、それを利用するには合成されたCVDダイヤモンドを所望の形状に切断したり、表面を平滑にしたりする加工が必要である。

ダイヤモンドを加工する方法として実用化されているものには、ダイヤモンド粉によるラッピング、ダイヤモンド砥石による平面研削があり、また、開発途中のものには加熱金属板による研磨¹⁾、レーザ利用による平滑化加工²⁾がある。これら加工のうち、CVDダイヤモンドを形状に沿って短時間に平滑にする加工には、レーザによる加工が有効であると考えられる。

レーザ加工では、一般にYAGレーザおよびCO₂レーザが使用されるが、これらの加工では加工面がかなりの高温になり、熱による影響層を発生させたりして3 $\mu\text{mR}_{\text{max}}$ 程度の仕上げ面しか得られない。波長が短く、光子エネルギー密度の大きなエキシマレーザを使用すれば、高い光子エネルギーにより表面凸部を直接分離させ、熱発生が少ない加工ができることが考えられ³⁾、ダイヤモンドの加工に適用した報告もみられる⁴⁾。

本研究は、アーク放電プラズマジェットCVD法、マイクロ波プラズマCVD法で合成したCVDダイヤモンドの表面凸部を除去するために、波長193nmのArFエキシマレーザを照射したときの諸現象を観察し、YAGレーザ照射時と比較しながらCVDダイヤモンド表面の平坦化加工を試み、その特性を明らかにしたものである。

2. 供試ダイヤモンドおよび加工用 ArF エキシマレーザ

供試ダイヤモンドは、アーク放電プラズマジェットCVD法の表1に示す合成条件で作製したダイヤモンド、およびマイクロ波プラズマCVD法の表2に示す合成条件で作製したダイヤモンドである。これらのダイヤモンドは表面凹凸がそれぞれ75 $\mu\text{mR}_{\text{max}}$ および3 $\mu\text{mR}_{\text{max}}$ のものである。なお、比較のために単結晶の高圧合成ダイヤモンドを用いた。

使用した加工用ArFエキシマレーザ発振器は、LAMBDA-PHYSIK社製LEXTRA A200であり、レーザ条件を表3に、出力特性を図1に示す。ArFガスを使用し、紫外光領域である波長193nmのレーザ光を得ることができ、パルス幅が23nsと短く、17MWの大きな尖頭値出力が得られることが大きな特徴であり、その発光範囲は5×23mmで、狭い幅方向にほぼ均一、広い幅方向にガウス分布のエネルギー分布を持っている。このレーザ光を図2に示す焦点距離98.4mmの球面レンズを使用した光学系で集光し、XYZテーブル上に固定したダイヤモンドに照射した。なお、テーブル上にはレーザ照射角度を変更できる治具を取り付けてあり、ダイヤモンドに垂直にレーザを照射したときの照射面積を4.5mm²とした。比較実験に使用したYAGレーザはTEM₀₀モード、平均出力12Wのもので、焦点距離50mmのレンズで集光して照射した。

3. CVDダイヤモンドの加工実験

3. 1 加工可能なエネルギー密度範囲

エキシマレーザをCVDダイヤモンドに照射した場合、エネルギー密度が低いと表面には変化が認められず、エネルギー密度を高くしていくと表面が変色し出す。照射回数を100回としたときの变化し出すエネルギー密度を加工限界として、加工限界値を測定した結果を図3に示す。図中の白抜きは変化が認められた最

* 原稿受付 平成6年5月31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

Table 1 Deposition conditions of arc discharge plasma jet CVD

Gas flow rate	
CH ₄	0.06 l/min
H ₂	1.5 l/min
Ar	7.5 l/min
Substrate	Molybdenum
Substrate temperature	1000°C
Pressure	26.7 kPa

Table 2 Deposition conditions of microwave plasma CVD

Reaction gas	H ₂ + CH ₄
Gas concentration	CH ₄ 1%
Substrate	Silicon
Substrate temperature	850°C
Pressure	5.3 kPa

Table 3 Laser irradiation conditions

Wave length	193 nm
Pulse width	23 ns
Pulse energy	0–400 mJ
Repetition rate	1–30 Hz
Average power	0–10 W
Focal distance of lens	98.4 mm

Fig.1 Properties of ArF excimer laser system **Fig.2** Schematic drawing of laser set up **Fig.3** Threshold energy densities of removal for 3 kinds of diamonds by excimer laser irradiation **Fig.4** Threshold energy densities of removal for 3 kinds of diamonds by YAG laser irradiation

低いエネルギー密度、黒塗りは変化が認められなかった最高のエネルギー密度である。加工可能なエネルギー密度はダイヤモンドの種類によって異なるが、繰り返し周波数には依存しないことがわかる。したがって、エキシマレーザによるCVDダイヤモンドの加工ではエネルギー密度が重要なパラメータであるといえる。

比較のためにYAGレーザ照射による加工限界を調べた。図4は、YAGレーザ照射で加工限界を調べる最適な照射方法としてダイヤモンドの送り速度を550 μm/sとし、照射回数100回での結果である。エキシマレーザの場合と異なり、繰り返し周波数が大きくなると加工可能なエネルギー密度が減少していることがわかる。これは、照射を繰り返すことによってエネルギーが熱として蓄積されるからであると考えられる。一方、エキシマレーザ照射の場合では照射を繰り返しても加工可能なエネルギー密度が変わらないのは、照射によっても温度がさほど上昇しないからと考えられる。

いずれのレーザでも、高圧合成ダイヤモンド、アーク放電プラズマジェットCVDダイヤモンド、マイクロ波プラズマCVDダイヤモンドの順で加工に必要なエネルギー密度が大きくなっている。これは、結晶性の良否による発熱の差異とも、表面凹凸による吸収率の差異とも考えられ、いずれの要因によるかは明らかでない。

3. 2 レーザ照射条件による加工量の影響

レーザ照射時に空気、酸素、アルゴン圧力 1.96×10^5 Paで吹き付けたときの、レーザ照射後の溝幅、溝深さを表4に示す。酸素の存在する酸素、空気の雰囲気では加工した溝深さは大きく、酸素の存在しないアルゴン雰囲気では溝深さは小さいことがわかる。そのときのSEM観察写真を図5に示すが、アルゴンアシストのときに溝部周辺に黒鉛が付着していることがわかる。このことからエキシマレーザ照射による加工でも、YAGレーザによる加工と同様に、酸素の存在が黒鉛の酸化を促進させ加工量を増加させることがわかる。

エネルギー密度を変化させ、溝加工を行ったときの除去深さを図6に示す。いずれのレーザでも1パルスあたりの加工量はエネルギー密度に比例して大きくなる。そして、繰り返し周波数の大きいYAGレーザの方が時間当たりの加工量は大きい、1パルスあたりの加工量はエキシマレーザの方が大きい。

繰り返し周波数を変化させたときの溝幅、溝深さを図7に示すが、繰り返し周波数の増加によって溝幅、溝深さともに増加するYAGレーザの場合と異なり、エキシマレーザ照射による加工では、繰り返し周波数を変化させても溝深さ、溝幅ともに変化はなく、前掲の図3と同じ結果を示している。

繰り返し周波数を変化させたときの溝幅、溝深さを図7に示すが、繰り返し周波数の増加によって溝幅、溝深さともに増加するYAGレーザの場合と異なり、エキシマレーザ照射による加工では、繰り返し周波数を変化させても溝深さ、溝幅ともに変化はなく、前掲の図3と同じ結果を示している。

3. 3 平滑化加工

表面あらさ約 $3 \mu\text{mRmax}$ のマイクロ波プラズマCVDダイヤモンド表面に、エネルギー密度を一定としてレーザ照射角度を変化させてレーザ照射を行い、このときの表面あらさを図8に示す。レーザ照射角度が大きくなるにつれ表面あらさが小さくなり、 80° の場合で $0.3 \mu\text{mRmax}$ になることがわかる。

レーザ照射角度を 80° とし、エネルギー密度、レーザ照射パル

Table 4 Groove depth and width of arc discharge plasma jet CVD diamond removed by excimer laser irradiation with various assist gases
Energy density: 15.9 J/cm², Repetition rate: 10 Hz
Total pulses: 5000

Assist gases	Air	O ₂	Ar
Depth μm	99	106	83
Width μm	164	154	160

Fig.5 SEM observation of surface of arc discharge plasma jet CVD diamond irradiated with excimer laser using various assist gases

ス数を変化させたときの表面あらさを図9に示す。いずれのエネルギー密度でもレーザ照射回数100回で表面あらさは急激に減少し、それ以上の照射では表面あらさの向上はさほどない。レーザ照射回数を増加させると表面あらさは逆に大きくなる傾向にすらある。これは、いずれのエネルギー密度の場合にも生じ、最小の表面あらさは $0.3 \mu\text{mRmax}$ であった。

レーザ照射面のSEM写真を図10に示す。500回のレーザ照射後には合成時の表面にあった凸部はほぼ完全に除去され、レーザ照射方向と平行に新しい溝が形成されている。この溝生成が表面あらさを大きくしている要因であると考えられる。

アーク放電プラズマジェットCVDダイヤモンド膜についても同様にレーザ照射を試みた。レーザ照射前の表面あらさは $75 \mu\text{mRmax}$ で、照射後の表面あらさ、除去深さの測定結果を図11に示す。レーザ照射により膜厚の減少を伴いながら表面あらさが向上していくことがわかり、最小の表面あらさは $2.0 \mu\text{mRmax}$ であった。

レーザ照射によってレーザ照射方向と平行に溝ができることから、これを防ぎさらに平坦な面を得るために、レーザ照射方向を25回の照射ごとに 90° ずつ変化させてマイクロ波プラズマCVDダイヤモンドにレーザ照射を行った。このときの表面あらさを図12に示す。300回の照射で、表面あらさ $0.3 \mu\text{mRmax}$ まで向上することがわかる。しかし、その後の1000回では逆に表面あらさは大きくなり、これはレーザ照射方向を変化させない場合と同じ傾向であることがわかる。

照射回数の増加によって表面あらさの大きくなる1000回照射後の表面を観察した。ところどころに四角形状の溝が観察され、その周辺のSEM写真を図13に示す。レーザ照射方向を変化させない場合にはみられなかったが、レーザ照射方向を変化させる加工によって観察された。このような形状の穴ができる原因について追跡観察を行ったところ、図14に示す過程で穴が形成されることを確かめた。CVDダイヤモンド表面に多数存在する

Fig.6 Relation between removal rate of arc discharge plasma jet CVD diamond and energy density of excimer or YAG laser

Fig.7 Relation between repetition rate and groove depth, width
Energy density: $15.9 \text{ J}/\text{cm}^2$, Total pulses: 1000

Fig.8 Surface roughness of microwave plasma CVD diamond versus incident angle of excimer laser
Energy density: $7.0 \text{ J}/\text{cm}^2$, Repetition rate: 1 Hz, Total pulses: 500

Fig.9 Surface roughness of microwave plasma CVD diamond versus total pulses
Energy density: 9.8, 7.0, $3.0 \text{ J}/\text{cm}^2$, Repetition rate: 1 Hz, Incident angle: 80°

結晶粒間の小さな穴部にレーザ照射されると、同図(a)に示すようにレーザ照射方向に平行に穴が拡大する。さらにレーザ照射方向を 90° ずらしてレーザ照射すると、レーザ照射方向と平行に穴が拡大する。この穴部の拡大によって、四角形状の穴が形成されることが考えられる。このことから、粒間に空隙の存在するCVDダイヤモンドをエキシマレーザにより平滑化するのには限界があると言える。

4. エキシマレーザによる加工のメカニズム

$1 \times 1 \times 0.4 \text{ mm}$ 程度のダイヤモンド小片に長時間YAGレーザ照射するとダイヤモンド全体が発熱し、レーザ照射部から 1 mm 離

Fig.10 SEM observation of the surface of microwave plasma CVD diamond irradiated with excimer laser
Energy density: 7.0 J/cm^2 , Repetition rate: 1 Hz, Incident angle: 80°

Fig.12 Surface roughness of microwave plasma CVD diamond versus total pulse when irradiation direction was changed at 90° per 25 pulses
Energy density: 7.0 J/cm^2 , Repetition rate: 1 Hz, Incident angle: 80°

Fig.13 SEM observation of arc discharge plasma jet CVD diamond after laser irradiation
Energy density: 7.0 J/cm^2 , Incident angle: 80° , Repetition rate: 1 Hz, Total pulses: 1000

Fig.14 Schematic drawing of the process mechanism of making square holes

Fig.11 Surface roughness and removal thickness of arc discharge plasma jet CVD diamond versus total pulses
Energy density: 5.0 J/cm^2 , Incident angle: 80° , Repetition rate: 10 Hz

Fig.15 Spectral patterns of arc discharge plasma jet CVD diamond by laser irradiation

れた部分でも熱による黒鉛化が認められる。一方、エキシマレーザ照射によって同様のことを行った場合には黒鉛化は認められなかった。これは、エキシマレーザによる加工では熱の発生が少ないからと考えられる。実際、 $4.5 \times 3.0 \times 0.4 \text{ mm}$ のCVDダイヤモンドの裏面に熱電対を接着し、3.0W、10秒間のレーザ照射を行うと、YAGレーザ照射時には 510°C まで温度上昇するが、エキシマレーザ照射時には 160°C までしか温度上昇しなかった。

YAGレーザ照射時と同様にエキシマレーザ照射時にもCVDダイヤモンド表面での発光がみられる。そこで、分光分析器によって加工時に発する光の分光を行い、その結果を図15に示す。エキシマレーザ照射時にはC, C₂, C⁺, C²⁺, O₂, COの存在が認められ、YAGレーザ照射時にはこのような物質の存在は認められない。これは、エキシマレーザの照射ではダイヤモンド結合が切断され、励起状態の炭素原子、炭素分子、炭素イオンが表面から分離されるからと考えられる。また、COのピークも存在することから励起状態の炭素と空気中の酸素が反応していることもわかる。もっとも、YAGレーザ照射時でも励起状態の炭素原子などが発生し、それが雰囲気中の酸素と反応して励起状態の炭素原子などが認められないことも考えられるが、両者を比較して、エキシマレーザ照射の方が励起状態の炭素原子などを発生する量が多いことは言える。この違いが、加工部での温度差にあらわれると考えられる。

5. ま と め

波長193nmのArFエキシマレーザを用いてCVDダイヤモンドの平滑化加工を行い、到達表面あらさおよび加工のメカニズムについて検討し、以下のことを明らかにした。

- 1) レーザ照射角度を 80° として平滑化加工を行い、マイクロ波プラズマCVDダイヤモンドで $0.3 \mu\text{mRmax}$ 、アーク放電プラズマジェットCVDダイヤモンドで $2.0 \mu\text{mRmax}$ の表面あらさを得、いずれもYAGレーザ照射による平滑化より小さいことがわかった。
- 2) エキシマレーザ照射による加工では熱の発生がYAGレーザ照射による加工の場合より少なく、ダイヤモンド結合を切断する現象も確認できた。

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) R. Srinivasan and B. Braren: Ultraviolet Laser Ablation of Organic Polymers, Chemical Reviews, Vol.89, 6 (1989) 1303.
- 4) S. M. Pimenov, A. A. Smolin, V. G. Ralchenko and V. I. Konov: Excimer Laser Processing of Diamond Films, Diamond Films and Technology, Vol.2, 4 (1993) 201.