高速回転基板上へのダイヤモンド合成*

平田 敦** 横塚智人*** 大槻 豊*** 吉川昌範**

Diamond Synthesis on a Substrate Rotated at High Speed

Atsushi HIRATA, Tomohito YOKOTSUKA, Yutaka OHITSUKI and Masanori YOSHIKAWA

Diamond films have been synthesized on substrates rotated up to 2000 rpm by arc discharge plasma jet chemical vapor deposition to determine the effects of plasma flow on the growth of diamond. Flow field of a plasma jet has been numerically simulated and variations of the flow speeds of plasma above a substrate has been predicted when a substrate is rotated about the axis of a plasma jet. Axial and radial components of the velocity of plasma increase and the temperature of plasma that reaches to a substrate becomes higher by rotating a substrate. Growth rate and grain size of diamond tend to increase at higher rotational speeds of a substrate without morphology change, and quality and thickness variations are improved. Moreover, the area where homogeneous diamond films in quality, thickness and surface roughness are deposited has been enlarged by shifting the rotational axis of a substrate from the axis of a plasma jet.

Key words: diamond, rotating substrate, arc discharge, plasma jet, chemical vapor deposition, plasma flow, numerical simulation, morphology, growth rate, thickness and quality variations

1. はじめに

ダイヤモンドの気相合成法には様々なものが提案されている。それらの方法をダイヤモンドが析出する基板上でのガス流速の大小で分類すると、熱フィラメント法¹⁾およびマイクロ波プラズマ CVD 法²⁾では反応容器内への供給ガス量が毎分数百 ml、プラズマジェット CVD 法³⁾および燃焼炎法⁴⁾では毎分 1~数十 l であり、これに対応してガス流速は前者では低く、後者では数百 m/s⁵⁾と高いという特徴がある。ガス流速の違いは基板への活性種の輸送量に影響し、実際にガス流速の高い方法では、活性種に富む熱プラズマや火炎を利用することもあるが、数百 $\mu\text{m/s}$ 以上という高い合成速度^{3), 4)}が得られており、プラズマ流れがダイヤモンドの成長にどのような影響を与えるかは興味のある課題である。そこで、アーク放電プラズマジェット CVD 法を取り上げ、同法における基板上でのプラズマ流れの変化がダイヤモンド合成に及ぼす影響について検討した。

アーク放電プラズマジェット CVD 法でプラズマ流れを変化させる方法として、ガス流量や放電電力、雰囲気圧力を変化させる方法が考えられるが、これはプラズマジェットの生成条件を変化させることであり、プラズマ中の活性種量や温度などのプラズマ状態を変えることになるため、プラズマ流れだけの影響を検討するには不適當である。一方、基板を低速で回転させる方法で、膜形成時のプラズマの不均一を解消することが行われているが、基板回転速度を高くすることでプラズマジェットの生成条件を変化させずに基板上でのプラズマ流れを変化させることができると考えられる。また、基板の回転軸とプラズマジェット中心軸との位置を変えることによっても、基板上でのプラズマ流れを変化させられる。

本研究は、アーク放電プラズマジェット CVD 法を用い、基板を高速で回転させたときの基板上でのプラズマ流れの変化を

数値解析し、高速回転基板上にダイヤモンド合成を行い、プラズマ流れがダイヤモンドの合成に与える影響について検討したものである。

2. ダイヤモンドの合成装置および合成条件

ダイヤモンド合成に用いた基板回転機構を備えたアーク放電プラズマジェット CVD 装置を図 1 に示す⁶⁾。この装置には、真空チャンバの中心軸上に 1 つのプラズマトーチが、中心軸に垂直な平面上軸対称に 3 つのプラズマトーチが配置されている。各々のプラズマトーチでプラズマジェットを生成した後、電気回路を切り替えて、真空チャンバ中心軸上のプラズマトーチの陰極と他の 3 つのプラズマトーチの円筒状陽極との間で 3 組のアーク放電を発生させ、ダイヤモンド合成用のプラズマジェットを生成させる。

ダイヤモンドの原料ガスにはメタンガスを用い、真空チャンバ壁面の導入口より供給した。その他、各プラズマトーチ内のガス導入口には放電の安定と電極保護のためアルゴンガスを供給し、ダイヤモンドの気相合成に必要な水素ガスを陰極用プラズマトーチ内のガス導入口より供給した。したがって、ダイヤモンド合成用プラズマジェットは、プラズマトーチから噴出する水素とアルゴンのプラズマジェットにメタンガスが混ざったものである。ダイヤモンドは、真空チャンバ中心軸上に置かれた基板にこのプラズマジェットを吹き付けることにより、基板表面に析出する。

基板は、真空チャンバ中心軸に平行な軸を回転軸とする回転装置を作製し、これに取り付けることにより回転させた。この回転装置は、回転軸となる水冷基板ホルダ、ベローズ、磁気流体シールおよび回転軸駆動用モータからなる。

回転軸は、モータの回転をベルトによって伝えることで駆動され、最高 3000 rpm、連続運転時で最高 2000 rpm で回転できる。基板は数千度以上の高温のプラズマジェットにさらされるため、回転軸を二重にして冷却水を供給し、基板を冷却した。基板ホルダはステンレス鋼で作製し、基板の温度がほぼ均一になる⁷⁾ようにした。また、ベローズを使うことにより、チャンバ内の

* 原稿受付 平成 7 年 8 月 9 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)

*** 東京工業大学

Fig. 1 Schematic diagram of a rotating substrate assisted arc discharge plasma jet CVD apparatus

Table 1 Deposition conditions

Gas flow rate	
H ₂	1.5 l/min
CH ₄	0.045 l/min
Ar Cathode	4.5 l/min
Anode	0.60 l/min × 3
Electric power	8.6 kW
Atmospheric pressure	26.7 kPa
Substrate material	Molybdenum
Substrate temperature	970°C
Substrate rotational speed	0, 1000, 2000 rpm

気密を保ちながら基板を約 100 mm 軸方向に動かすことができるようにした。軸受には 2つの磁気流体シール軸受を用いて、上側の磁気流体シール軸受で真空を保持し、下側の磁気流体シール軸受で冷却水漏れを防ぎ、高速回転運動を真空チャンバ内に導入できるようにした。基板は、その中心と基板ホルダ回転軸とを一致させ、高速回転下でも基板ホルダから外れないように、基板ホルダにねじによって固定した。

ダイヤモンドの合成条件を表 1 に示す。陰極用プラズマトーチのガス導入口に多量のアルゴンガスを供給することにより、プラズマは真空チャンバ中心軸に沿った方向に延び、下方に置かれた基板に到達する。水素ガスに対するメタンガスの流量比は 3% とした。基板には直径 50 mm、厚さ 5 mm のモリブデン円板を用い、その温度は基板側面に穴を開けて熱電対を挿入することにより測定した。表中の値は基板固定時の中心のものであるが、基板中心から 20 mm での温度低下は約 50°C であることを確認した。基板の回転速度は 0, 1000, 2000 rpm として、10 時間のダイヤモンド合成を行った。

3. 回転基板上のプラズマ流れの数値解析

基板回転時の基板上でのプラズマ流れを数値解析するため、プラズマジェットの流れ場・温度場の計算を、基礎式を積分によって定式化するコントロールボリューム法を用いた汎用の熱流体計算用プログラム FLUENT により行った。以下に、計算上の主な仮定を示す。

- 1) 局所熱平衡状態とする。
- 2) 圧縮性流体とし、流れは乱流の定常流とする。

Fig. 2 Schematic diagram of a calculation domain

Fig. 3 Distribution of temperature of plasma jet

プラズマジェットは低レイノルズ数の乱流であるため、乱流モデルとして汎用性の高い RNG- κ - ϵ モデル⁹⁾を用いて計算を行った。

3) 二次元軸対称問題とする。

真空チャンバ中心軸と基板回転軸を一致させ、 r - z 二次元軸対称問題とした。

4) 陽極トーチノズル形状は帯状とする。

陰極用プラズマトーチから噴出するガス流には、3つの陽極用プラズマトーチから垂直にガスが吹き付けられる。ダイヤモンド合成に用いた装置では陽極トーチノズルは軸対称に円形のものがあるが、これを陽極トーチが無限個ある極限を想定してノズル形状をモデル化し、断面積の等しい半径 10mm で幅 0.6mm の寸法の帯状とした。

5) プラズマトーチ出口の温度は分光測定により求め実験値を用いる。

計算領域の概略図を図 2 に示す。この計算領域は図 1 に示したプラズマトーチと基板ホルダを含む領域を、それら

の寸法を等しくしてモデル化したものである。なお、計算では基板直径を 100 mm とした。

計算を行うために必要なプラズマトーチ出口でのプラズマ温度は、ダイヤモンド合成条件下で生成された水素およびアルゴンのプラズマの発光中の H β (486.1nm) 線を分光計測することで測定した。まず、プラズマトーチ出口から 3 mm 離れたプラズマジェット横断面での発光を、プラズマジェット中心から半径方向に 1 mm 間隔で側面からレンズにより集光し、分光器に光ファイバを通して導いた。そして、得られた各位置での視線方向の H β 線放射輝度の空間分布から、アーベル変換⁹⁾により放出係数の半径方向分布を求めて空間分解したスペクトル線を得、水素原子のシュタルク効果により電子密度を算出し、サハの式から温度を求めた。

こうして得られた陰極用プラズマトーチノズル下方 3 mm におけるプラズマ温度の半径方向の分布を図 3 に示す。プラズマジェット中心部の温度は約 11500K であり、これまでに報告されているプラズマジェットの温度¹⁰⁾と同程度である。

ノズル出口以外の境界の温度は、基板温度を通常ダイヤモンドが合成される 1000°C とし、そのほか空間を境界とした部分についてはプラズマジェット生成時に真空チャンバ外部から挿入した熱電対により測定した値を用いた。

以上のモデルでプラズマジェットの温度場・速度場を計算し、基板を回転したときのプラズマジェットの速度変化を求めた。基板回転速度 0 および 3000 rpm のときの基板直上 1.4 mm におけるプラズマ流速の半径方向および軸方向成分を図 4 に示す。プラズマは基板に垂直に入射した後、基板半径方向外側に向かって流れることがわかる。

Fig. 4 Velocity distribution of plasma flow at 1.4 mm above a substrate

Fig. 5 Temperature distribution of plasma at 1.4 mm above a substrate

基板回転速度 0 のときの半径方向の速度成分の大きさは、基板中心から半径 10 mm 付近で最大約 70 m/s となり、その後緩やかに減少する。一方、基板回転速度が 3000 rpm では半径方向の速度は増加し、特に、最大速度を示す基板中心から 10 mm 付近で顕著である。この速度の増加は、プラズマの粘性により、プラズマが基板の回転による遠心力の作用を受けて半径方向外側に飛ばされるためと考えられる。基板中心から 10~15 mm では基板に到達するプラズマの温度が高いため、この粘性の影響が十分大きく、半径方向の速度成分の増加が大きいためと考えられる。そして、基板周辺部ほどプラズマの温度が低くなるとともに粘性が小さくなり、プラズマの半径方向速度は基板の周速が高いにもかかわらず、基板固定時に近い値となると考えられる。

軸方向の速度は、半径 10 mm の範囲で急速に減少して 0 に近づく。この速度成分も基板回転により最大 15 m/s ほど中心部で増加するが、これは半径方向の速度が増加することにより圧力勾配が大きくなり、 z 軸上基板方向にプラズマが引きつけられるためと考えられる。基板回転による周方向の速度成分は、半径 50 mm 付近でも約 2 m/s であり、半径方向および軸方向速度成分の増加に比べて低いものであった。

基板上 1.4 mm でのプラズマ温度の分布を図 5 に示す。基板回転速度が 3000 rpm では、基板固定時と比較して、半径 50 mm の範囲内で数百 K ほどプラズマ温度が上昇することがわかる。基板回転下での軸方向速度成分の増加によって、より高温のプラズマが基板中心部へ到達し、半径方向速度成分の増加によりこのプラズマがさらに外側へ広がるためと考えられる。

4. 回転基板上へのダイヤモンド合成

まず、基板の回転軸を真空チャンバ中心軸に一致させて基板を回転させながら、表 1 に示す条件でダイヤモンド合成を行った。この条件で発生するプラズマジェットは基板直上での発光領域は肉眼観察で直径約 30 mm であるが、基板に垂直に衝突したプラズマは基板表面に沿って基板中心から周辺部へ半径方向に広がって流れ、基板表面全体はほぼプラズマで覆われる。

得られたダイヤモンド膜表面の SEM 観察写真を図 6 に示す。観察位置は、基板中心および基板中心から半径距離 r が 12 mm, 24 mm の 3 か所である。

基板回転速度に関係なく、どの位置にも自形の明りようなダイヤモンド粒が析出することがわかる。また、結晶粒の形態には基板回転速度による変化はみられない。ダイヤモンド粒径は、プラズマ流れおよびプラズマ温度とも基板回転により変化の小さい $r=24$ mm で 5~10 μm 程度と、基板回転速度に関係なく同

等であることがわかる。しかし、プラズマの半径方向の速度変化の大きい $r=12$ mm では、基板回転速度の増加とともに、粒径が 5 μm から 10 μm 程度に増加することが観察され、基板中心部でも変化量は小さいながら粒径が増加することがわかる。

図 7 に、基板回転速度と基板上に析出したダイヤモンドの質量で表した合成速度との関係を示す。合成速度は、基板回転速度の増加によってわずかに増加することがわかる。

図 6 の各ダイヤモンド膜の断面形状を図 8 に示す。この断面形状は、触針式粗さ計で得られたデータに合成後の基板の反りを測定した結果を考慮し、補正したものである。同図 (a) の基板を固定したときに得られたダイヤモンド膜の断面形状は、膜厚が最大となる位置が基板中心からずれて左右非対称であることがわかる。これは、プラズマジェットが陰極トーチノズルから基板へ真空チャンバ中心軸からずれて延びており、基板への吹き付けが不均一であったためである。この非対称な断面形状は、基板回転速度の増加とともに対称な形状になり、かつ断面面積が増加することがわかる。しかし、基板回転速度によらず膜中心部で膜厚は最大となり、それらの値も約 90 μm と同等で、周辺部へと膜厚が減少する形状には変化はみられない。

以上より、基板回転速度の増加とともに粒径や合成速度、生成膜の断面面積が増加するが、これらは基板の回転により基板上でのプラズマの速度および温度が高くなり、基板への活性種の輸送量が増加したためと考えられる。そのほか、プラズマ流れや温度の変化に伴う基板温度変化の影響も考えられるが、回転時の基板温度分布を測定することは困難であり、今後明らかにしなければならない課題である。

次に、図 6 に示したダイヤモンド膜の膜質を評価するため、SEM 観察位置でラマン分光分析を行った。基板を固定した場合および基板回転速度 2000 rpm で得られたダイヤモンド膜についての分析結果を図 9 に示す。いずれの位置、基板回転速度においても 1333 cm^{-1} 付近にダイヤモンドの示す明りようなピークのみが観察され、基板を回転させることによる黒鉛、無定形炭素などの不純物の混入は認められない。基板固定で得られたダイヤモンド膜では中心ほど 1333 cm^{-1} 付近のピークが高く鋭いが、回転基板上に得られたダイヤモンド膜ではこのピーク高さの変化が小さく、膜質が均質化されている。しかし、基板固定時に比べ、回転時の膜中心部ではピーク高さが低く半値幅も広いため膜質がやや劣る傾向にあるが、これはメタン濃度等の合成条件を変化させることにより改善できると考えられる。

広い面積にわたって膜厚および膜質分布をより均等化するために、プラズマジェット軸と基板の回転軸をずらし、回転基板上にダイヤモンド合成を行った。基板回転軸の偏心量は 10 mm とし、回転速度を 1000 rpm とした。プラズマジェット軸から偏心した軸で回転させた基板上でのプラズマ流れを数値解析するには、今回行った二次元軸対称問題のモデルでは扱えなかったため、今後明らかにしなくてはならない課題である。

偏心量が 0 および 10 mm で得られたダイヤモンド膜の膜厚および表面粗さ分布を図 10 に示す。プラズマジェット軸と基板回転軸とをずらして基板を回転させることで、均一な膜厚の

Fig. 6 SEM photographs of diamond films deposited on rotating substrates at 0, 1000 and 2000 rpm

Fig. 7 Relation between rotational speeds of a substrate and growth rates of diamond films

Fig. 8 Surface profiles of diamond films shown in Fig. 6

Fig. 9 Raman spectra of diamond films synthesized at substrate rotational speeds of 0 and 2000 rpm

ダイヤモンドが広い面積にわたって合成されることがわかる。しかも、中央部での表面凹凸は小さくなる。

10 mm の偏心で得られたダイヤモンド膜の SEM 観察写真を図 11 に示す。基板全面に結晶面の明りょうなダイヤモンドが合成されていることがわかる。また、半径 15 mm の広い範囲にわたり 10~15 μm の均一な粒径のダイヤモンドが成長していることがわかる。粒径は半径 25 mm で約 5 μm まで減少するが、結晶粒の形態には変化はみられない。図 10 の表面粗さ分布は、この粒径分布に対応したものといえる。

このダイヤモンド膜のラマン分光分析結果を図 12 に示す。直径 50 mm の基板全面で 1333 cm^{-1} 付近の明りょうなピークがみられ、ダイヤモンド以外の炭素の同素体である無定形炭素、

Fig. 10 Effects of eccentricity of substrate rotation on thickness and surface roughness of diamond films synthesized at rotational speed of 1000 rpm

Fig. 12 Raman spectra of a diamond films shown in Fig. 11

グラファイトのピークはみられない。基板回転軸の偏心による合成で無定形炭素成分が混入する¹¹⁾ことが報告されているが、本合成条件下での基板回転軸偏心量は基板表面への断続的なプラズマの照射が生じない範囲内にあり、基板表面に常にプラズマが照射されているため、不純物の混入がないと考えられる。

5. ま と め

アーク放電プラズマジェット CVD 法で、基板を高速で回転させることによる基板上でのプラズマ流れの変化、およびダイヤモンド合成に与える影響について検討し、以下の結果を得た。

- 1) 基板をプラズマジェットの中心を軸として回転させたときの基板上のプラズマ流れを数値解析した結果、基板中心付近でプラズマの軸方向速度が増加し、基板中心から半径 25 mm の範囲でプラズマの半径方向速度および温度が増加することがわかった。

Fig. 11 SEM photographs of a diamond film deposited on a substrate rotating along an eccentric axis at 10 mm from the center of a plasma jet

- 2) 基板回転によるプラズマの流れの変化により、合成されるダイヤモンドの表面形態に変化はないが、粒径や合成速度が増加し、膜の断面形状や膜質が均等になる傾向がみられた。
- 3) 基板全面がプラズマで覆われる範囲内で基板回転軸をプラズマジェット軸から偏心させて得られたダイヤモンドは、粒径、膜厚および膜質の分布が広い範囲で均等化される。

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**, 4 (1982) L183.
- 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**, 6 (1988) 437.
- 4) Y. Hirose : Synthesis of Diamond Using a Combustion Flame in the Atmosphere, in *Science and Technology of New Diamond*, ed. by S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshikawa. 51. KTK Scientific Publishers Terra Scientific Publishing Company. (1990).
- 5) 大竹尚登, 池上昌之, 吉川昌範 : ダイヤモンド合成プラズマジェットの状態解析, *精密工学会誌*, **59**, 1 (1993) 131.
- 6) 平田 敦, 吉川昌範 : 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, *精密工学会誌*, **59**, 5 (1993) 838.
- 7) Q. D. Zhuang, H. Guo, J. Heberlein and E. Pfender : Effect of Substrate Temperature Distribution on Thermal Plasma Jet CVD of Diamond. *Diamond and Related Materials*, **3** (1994) 319.
- 8) V. Yakhot and S. A. Orszag : Renormalization Group Analysis of Turbulence. I. Basic Theory. *J. Sci. Computing*, **1**, 1 (1986) 3.
- 9) M. P. Freeman and S. Katz : Determination of the Radial Distribution in a Cylindrical Luminous Medium with Self-Absorption. *J. Opt. Soc. Am.*, **50**, 8 (1960) 826.
- 10) 例えば, J. McKelliget, J. Szekely, M. Vardellea and P. Fauchais : Temperature and Velocity Fields in a Gas Stream Exiting a Plasma Torch. A Mathematical Model and Its Experimental Verification. *Plasma Chem. Plasma Processing*, **2**, 3 (1982) 317.
- 11) 能登信博, 森 金太郎 : プラズマジェット CVD 法によるダイヤモンド成膜面積の拡大, *精密工学会誌*, **58**, 10 (1992) 1672.