

令和元年6月11日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18768

研究課題名(和文)長い磁力線長を持つ螺旋状プラズマを用いた高密度窒素ラジカル源の開発と応用

研究課題名(英文) Development and application of high density nitrogen radical source using helical plasma with long magnetic connection length

研究代表者

大野 哲靖 (Ohno, Noriyasu)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：60203890

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：2方向の磁場成分により生成された長い磁力線長を有する螺旋状窒素プラズマと窒素分子イオンの解離性再結合過程を利用して、高密度大容量の窒素ラジカル源を開発した。静電プローブを用いた2次元計測により、螺旋状窒素プラズマのプラズマパラメータ(電子密度、電子温度)の磁力線長ならびに中性ガス圧に対する依存性が明らかになった。また、分光計測により、生成された窒素ラジカル密度が評価された。今後、高密度の窒素ラジカル源は、切削工具や自動車等の機械部品のコーティング向け窒化膜の生成、また次世代パワー半導体として期待されるGaNの高品質化、水素燃料等に用いられるアンモニアNH<sub>3</sub>の生成への応用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

核融合発電研究で見出されたプラズマを気相中で電子とイオンの体積再結合過程で中性化する非接触プラズマという技法を活用して、窒素分子イオンプラズマから窒素ラジカル(中性)を生成することに成功している。窒素ラジカルは、材料への入射時に材料とプラズマの間に形成されるシース電界により加速される事がないため、材料に対してダメージが極めて少ない窒化膜コーティングが可能となる。本研究で開発された窒素ラジカル源は、高密度で大容量であるため、今後様々な工業分野への適用が期待される。

研究成果の概要(英文)：A high density, high capacity nitrogen radical source has been developed by utilizing the helical nitrogen plasma with long magnetic field connection length generated by the magnetic field components in two directions and dissociative recombination process of nitrogen molecular ions. Two-dimensional measurement using an Langmuir probe revealed the dependence of the plasma parameters (electron density, electron temperature) of the helical nitrogen plasma on the magnetic line length and the neutral gas pressure. The generated nitrogen radical density was also evaluated by spectroscopy.

In the future, high-density nitrogen radical sources will be used to form nitride films for coatings on cutting tools and machine parts such as automobiles, and to improve the quality of GaN expected as next-generation power semiconductors, and ammonia used for hydrogen fuel.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：窒素ラジカル源 窒素プラズマ 直流放電 螺旋状磁場 解離性再結合 単純トーラス型プラズマ発生装置

1. 研究開始当初の背景

工業的に広く用いられているプラズマを用いた薄膜形成や表面改質過程において、プラズマ中で生成された活性種（ラジカル）が重要な役割を果たしていることは広く認識されている。一方イオンは、プラズマと基板の間に生成される空間電荷層（シーブ）中の電場により加速されて基板に流入するため、生成された膜にダメージを与える。高密度のラジカル生成するためには、高密度（また比較的高い電子温度）のプラズマが必要であるが、一方イオンによるダメージが増えてしまうというジレンマが存在する。このため、プラズマと基板間に金属メッシュを挿入し負にバイアスすることによりプラズマを電位的に閉じ込め、直接基板に接触しないようにするリモートプラズマという手法が用いられている。しかし、金属メッシュを挿入することによる不純物の問題や金属メッシュ前面で加速されるイオンと中性粒子との荷電交換により生成される高エネルギー粒子の発生などの問題がある。

プラズマデタッチメント現象は、プラズマ-ガス相互作用に伴う放射および荷電交換過程でプラズマを冷却し、プラズマを低温高密度状態とし、最終的には電子-イオン再結合過程によりプラズマを気相中で消失させるというものであり(図1)、磁場閉じ込め核融合発電炉におけるプラズマ対向壁への熱負荷低減の切り札と考えられている。この時生成されるプラズマを非接触プラズマという。

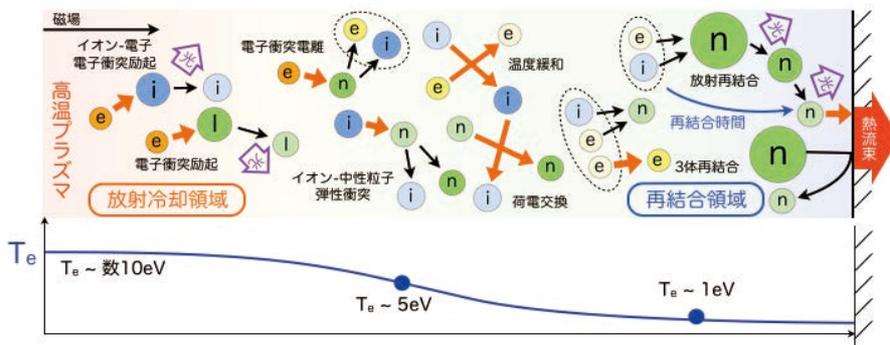


図1 非接触プラズマの発生機構

図2は直線型プラズマ装置で生成された非接触ヘリウムプラズマを示している。通常のプラズマは磁力線に沿って輸送されたプラズマがターゲット板に流入する。一方、非接触プラズマでは、ガス圧の上昇に伴い、プラズマがターゲット板から離れ、非接触状態になっていることが分かる。非接触プラズマで観測された近紫外スペクトルには電子-イオン再結合により生成された励起状態の原子（ラジカル）からの強い発光スペクトルが観測される。よって、ターゲット板前面には高密度ラジカルが存在することが分かる。以上の研究成果により、非接触プラズマをプラズマプロセス分野に応用し、イオンによるダメージがない高密度ラジカル源として利用することが考えられる。

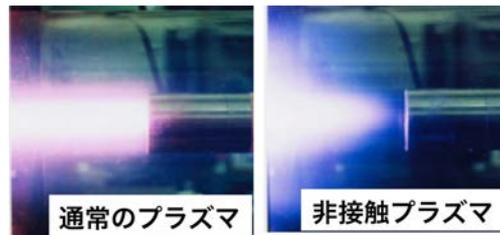


図2 非接触プラズマの写真

高密度の窒素ラジカル源は、切削工具や自動車等の機械部品のコーティング向け窒化膜の生成、また次世代パワー半導体として期待されるGaNの高品质化、水素燃料等に用いられるアンモニアNH<sub>3</sub>の生成への応用が期待される。窒化膜コーティングでは、通常、数ミクロン程度の厚膜が必要であり、処理時間を短縮し生産性を向上させるためには、高密度の窒素原子源が必要である。また、窒素源として、窒素原子を用いることで、イオンダメージのない緻密な膜材料の形成が可能と期待できる。

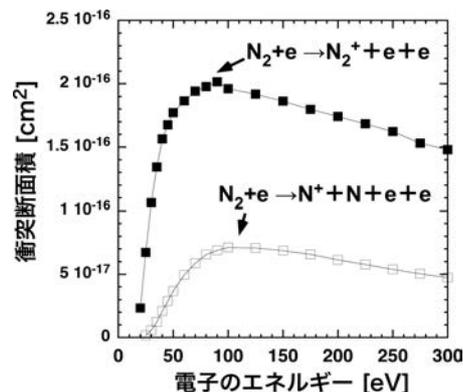


図3 窒素分子の電離衝突断面積

窒素分子の三重結合は、分子の中でも最大級の結合エネルギー（9.79eV）を持ち、極めて安定であるために、プラズマ中で解離して窒素原子を生成することが非常に難しい。図3は電子衝突による窒素分子の電離断面積を示している。電子衝突により、解離して窒素イオンが生成される断面積より、窒素分子イオン $N_2^+$ が生成される断面積の方が非常に大きい。このため、通常の放電では、主に窒素分子イオンのプラズマとなり、窒素ラジカル（励起された窒素原子）の生成は困難である。

非接触プラズマを用いて窒素ラジカル源を実現するには、窒素分子イオン $N_2^+$ を起点とした非接触プラズマの生成機構を確立する必要がある。このため、窒素プラズマの生成、磁力線方向の輸送過程、また解離性再結合過程を考慮した反応過程を学術的に明らかにする必要がある。一方、図2に示す直線型装置で発生する非接触プラズマの体積は小さく、再結合が発生する電子温度1eV以下まで低下させるために長いプラズマ長を必要とする。このため、コンパクトで大容量の非接触プラズマの生成は直線型装置では困難である。この現状を打破するために、長い磁力線長を有する螺旋状プラズマを用いることも必要である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的を図4にまとめる。改良された直流放電システムを用いて、高密度窒素分子プラズマを生成する。このプラズマを、長い磁力線に沿って輸送させる。その輸送過程で放射（励起）過程により、プラズマを冷却する。磁力線に沿ってプラズマ圧力は保存されるので、最終的には高密度で低電子温度（1 eV 以下）の窒素分子プラズマを生成することができる。低温化した電子は窒素分子イオンと解離性再結合を起こし、窒素原子（ $10^{20}m^{-3}$ 以上）を形成する。以上のように、これまでのラジカル源とは全く異なった概念を提案し、その素過程をプラズマ生成（電離）、輸送、消滅（再結合）の観点から明らかにする。

## 3. 研究の方法

図5に解離性再結合の速度係数とイオン化速度係数の比較した結果を示す。電子ビーム励起プラズマなどの高エネルギーの電子が生成可能なプラズマでは、電子衝突解離過程（ $N_2 + e^- \rightarrow N + N^+ + 2e^-$ ）を経て窒素分子を解離する。しかし、通常のプロセスプラズマの電子温度（10 eV 以下）では、解離でなく窒素分子のイオン化が支配的となる（ $N_2 + e^- \rightarrow N_2^+ + 2e^-$ ）。

一方、電離・放射冷却、イオン-中性粒子衝突の各過程により電子温度1 eV 以下までプラズマを冷却することができれば、窒素分子イオンの解離性再結合（ $N_2^+ + e^- \rightarrow N + N$ ）の速度係数が著しく大きくなる事が分かる。実験には、名古屋大学所有のプラズマ装置であるトロイダル・ダイバータ模擬実験装置 NAGDIS-T（NAGoya Divertor plasma Simulator with

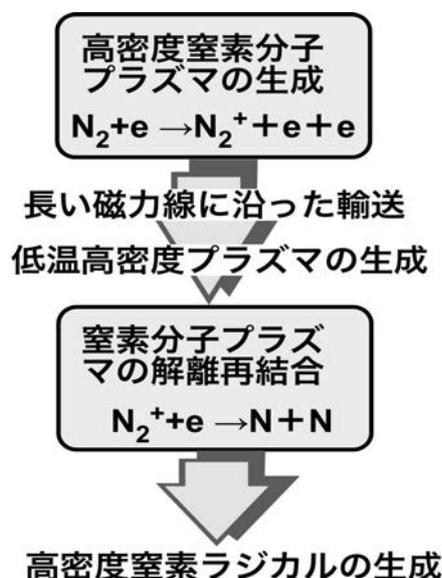


図4 本研究の目的

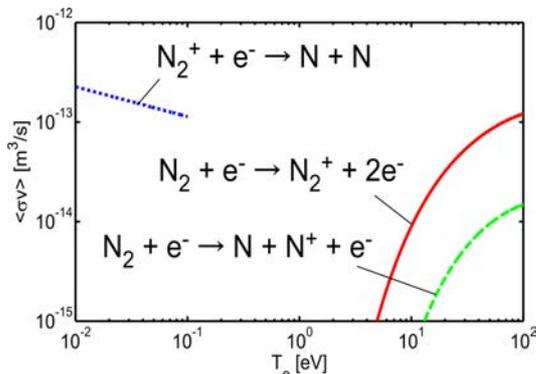


図5 電離（実線）、電子衝突解離（破線）、解離性再結合（点線）の速度係数の電子温度依存性

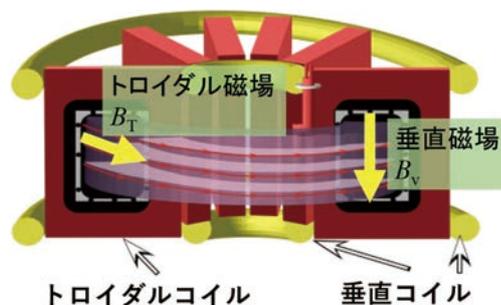


図6 トロイダル・ダイバータ模擬実験装置 NAGDIS-T の概略図

Toroidal magnetic configuration)を使用する(図6)。トロイダル磁場 ( $B_t$ ) および垂直磁場 ( $B_v$ ) の足し合わせにより螺旋状にひねられた磁場を生成することができ、水平面に対するピッチ角 ( $\theta$ ) を小さくすることで、非常に長い磁力線接続長  $L_c$  (放電部から壁までの磁力線の長さ) を実現可能な装置である。

図7(a)に放電部の写真を示す。真空容器下部に設置された陰極には、円形の六ホウ化ランタン ( $\text{LaB}_6$ ) を用いている。ヒーターにより加熱することで熱電子を放出させ、これを陽極-陰極間で加速させることで、導入した窒素ガスを電離させる。本方式により、定常的な窒素分子プラズマの生成が期待される。

プラズマパラメータの同定には、ポロイダル断面を2次元的に駆動できる静電プローブを用いた(図7(b)参照)。本プローブは陰極からトロイダル方向(装置上方から見て時計回りに90度離れている( $\phi = 90^\circ$ ))。加えて、Czerny-Turner分光器による受動分光をトロイダル角  $\phi = 240^\circ$  の位置で行った

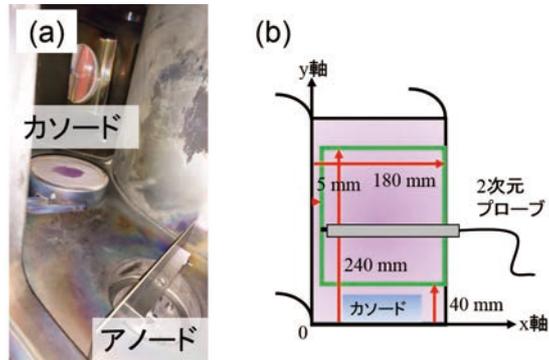


図7 (a)放電部写真、(b)2次元静電プローブの計測範囲

#### 4. 研究成果

(a) 静電プローブによるプラズマパラメータ計測による螺旋状プラズマ生成と電子温度、電子温度の評価

トロイダル磁場  $B_t = 8.3$  mT, 垂直磁場  $B_v = 0.6$  mT に固定し、ガス流量と排気速度を制御し中性ガス圧  $p$  を変化させた際の窒素プラズマパラメータ(電子密度、電子温度)を静電プローブを用いて計測を行った。このとき、ピッチ角  $\theta = 4.1^\circ$ , 磁力線接続長  $L_c = 3.88$  m である。

図8(a)に中性粒子圧力  $p = 3.1$  mTorr のときの窒素プラズマの写真を示す。放電部に繋がる1周目のプラズマ発光(写真中央~下部)と、発光強度は弱いながらも2周目のプラズマがその上方(写真中央)に確認される。このときの放電電流および放電電圧はそれぞれ  $I_d = 10$  A,  $V_d = 130$  V である。この写真より、長い磁力線長を有する螺旋状のプラズマが生成されることがわかる。

図8(b)に、イオン飽和電流  $I_{sat}$  (プラズマ密度にほぼ比例する)の2次元分布を示す。真空容器下面からの高さ  $y \sim 60$  mm および  $y \sim 220$  mm の位置に、1周目および2周目のプラズマが確認できる。半値全幅はそれぞれ約 62 mm と約 77 mm であり、半値全幅は磁力線に沿って約 2 m の距離を輸送さ

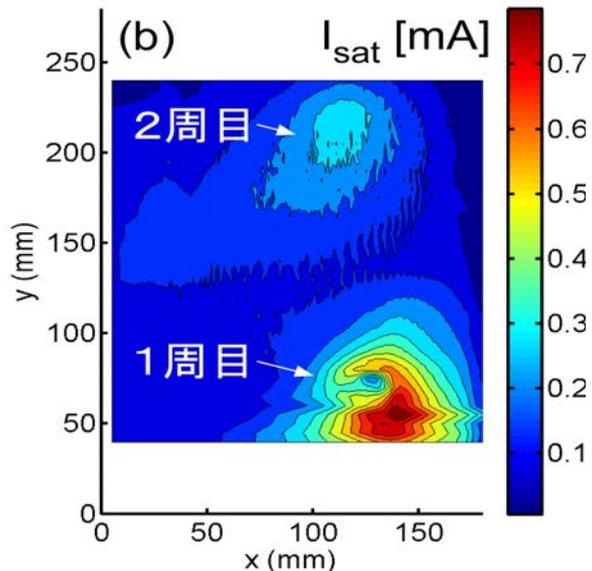


図8 (a)ガス圧 3.1 mTorr におけるプラズマ写真、(b)イオン飽和電流の2次元分布

れる過程で24%増加している。次に、 $I_{\text{sat}}$  ピーク位置における電子温度  $T_e$  および電子密度  $n_e$  の放電電力 ( $P_d$ ) 依存性を調査した。 $p = 3.1$  mTorr では1周目、2周目とも計測が行われたが、 $p = 6.7$  mTorr では2周目のみ計測している。図9(a)から、電子温度  $T_e$  は  $p = 3.1$  mTorr のとき  $P_d$  と正の相関を示し、1周目から2周目にかけて約半分に低下していた。 $p = 6.7$  mTorr では、 $P_d \sim 1$  kW のときを除き  $3.1$  mTorr のときと比べてわずかに低下した。一方、図9(b)から電子密度  $n_e$  はいずれの条件でも  $P_d$  と正の相関を示し、 $p = 3.1$  mTorr では1周目から2周目にかけて約70%減少した。加えて  $p = 6.7$  mTorr では  $3.1$  mTorr のときと比べてわずかに減少が見られた。

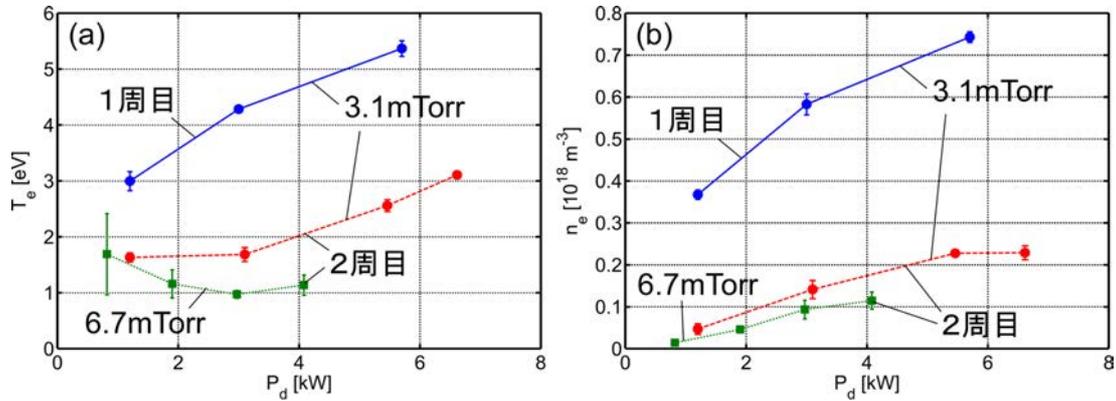


図9 ガス圧 3.1 mTorr における1周目 (実線) および2周目 (破線)、6.7mTorr における2周目 (点線) のプラズマの(a)電子温度、(b)電子密度の放電電力依存性

以上の結果から、電子温度  $T_e$  と電子密度  $n_e$  は磁力線に沿って運ばれる過程で大きく減少していることが確認された。上述の半値全幅に関する議論により拡散輸送の影響はそれほど大きくないことから、この電子温度、電子密度の減少は、再結合過程の寄与であると考えられる。さらに、高い中性ガス圧環境では、再結合過程が促進される可能性が示されている。

#### (b) 受動分光計測による窒素ラジカル密度の評価

前節の静電プローブ計測により電子温度および電子密度が評価された。本節では分光計測による原子密度評価を行なった結果を述べる。通常、再結合プラズマ中におけるポピュレーション分布は主に再結合成分によって決定され、これは原子密度に依存しないため、発光強度から原子密度を評価することは困難である。しかし、 $p = 3.1$  mTorr のとき電子温度  $T_e$  は  $2$  eV 程度以上あることから (図9(a))、ここではポピュレーション分布は電子衝突励起によって主に決まると仮定し、コロナ平衡に基づく窒素原子密度評価を行なった。

$3p \ ^4S_{3/2}$  準位の窒素原子密度  $n(3p \ ^4S_{3/2})$  は

$$n(3p \ ^4S_{3/2}) = I_{746.8}^* [N] / A(3p \ ^4S_{3/2}, 3s \ ^4S_{5/2}) \quad (1)$$

により求められる。ここで  $I_{746.8}^* [N]$  は波長  $746.8$  nm における発光強度 [ $\text{sr}^{-1} \text{nm}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]、 $A(3p \ ^4S_{3/2}, 3s \ ^4S_{5/2})$  は準位から  $3p \ ^4S_{3/2}$  準位への脱励起過程の遷移確率である。基底状態からの電子衝突励起が支配的であると仮定すると、窒素原子の基底準位密度  $n(2p \ ^4S_{3/2})$  と  $n(3p \ ^4S_{3/2})$  には次式の関係がある。

$$n(3p \ ^4S_{3/2}) = \frac{C(2p \ ^4S_{3/2}, 3p \ ^4S_{3/2})}{\sum_{<3p \ ^4S_{3/2}} A} n(2p \ ^4S_{3/2}) \quad (2)$$

ここで  $\sum_{<3p \ ^4S_{3/2}} A$  は  $3p \ ^4S_{3/2}$  準位からからの脱励起確率の総和、速度係数  $C$  は文献[8]により与えられる。分光計測位置は静電プローブ計測位置と異なることから、分光位置における  $T_e$  および  $n_e$  は1周目および2周目の計測値から内挿により求めた。

図10に基底状態窒素原子密度  $n_N$  の放電電力依存性を示す。エラーバーは内挿により求めた  $T_e$  および  $n_e$  が  $\pm 20\%$  の誤差を含むとして評価したものである。本結果より  $n_N \sim 1 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  の窒素原子密度が得られた。

本研究では、解離性再結合過程を利用した新しい高密度窒素ラジカル源の可能性を調査した。装置サイズと比べて非常に長い接続長の磁力線を有するNAGDIS-Tにおいて、窒素プラズマの生成と、そのパラメータ評価を行なった。加えて、窒素原子密度の初期的な評価を実施した。

今後は放電電極の改造を含めた放電の最適化を進めることで、より高い密度のプラズマ生成を目指す。さらに、これを1 eV以下まで冷却することで、解離性再結合過程を支配的にする。これらにより、窒素原子の高密度化を実現する。

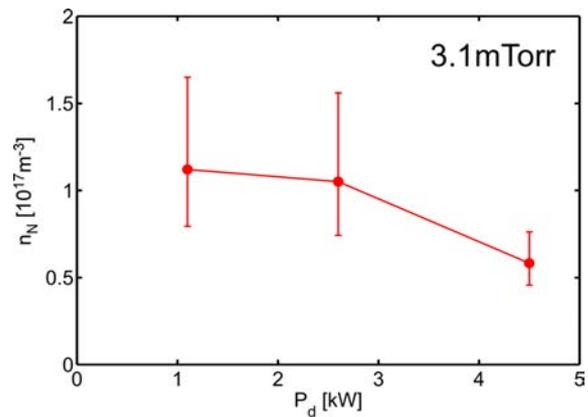


図 10 コロナ平衡モデルにより求められた基底状態の窒素原子密度の放電電力依存性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- (1) Koji ASAOKA, Noriyasu OHNO, Yuki HAYASHI, Shin KAJITA and Hirohiko TANAKA, "Generation of Spiral Shape Nitrogen Recombining Plasma for Atomic Nitrogen Source", Plasma and Fusion Research, **14** (2019) 3401069-1~6 (査読 有)

〔学会発表〕 (計 4 件)

- (1) N.Ohno, K.Asaoka, S.Kajita, H.Tanaka, Y.Hayashi, "High density and low temperature nitrogen plasmas for nitrogen atom source", 11th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials (IsPlasma2019) / 12th International Conference on Plasma- Nano Technology & Science(ICPLANT2019) (2019)
- (2) K.Asaoka, N.Ohno, Y.Hayashi, S.Kajita, H.Tanaka, "Generation of spiral shape nitrogen recombining plasma for nitrogen atom source", The 27th International Toki Conference (ITC-27) & The 13th Asia Pacific Plasma Theory Conference (APPTC2018) (2018)
- (3) 浅岡晃次, 大野哲靖, 林祐貴, 梶田信, 田中宏彦, "トーラス型プラズマ装置を用いた窒素原子ラジカル源の開発", 第 35 回プラズマ・核融合学会年会 (2018)
- (4) N.Ohno, K.Asaoka, S.Kajita, H.Tanaka, Y.Hayashi, "Generation of high density and low temperature nitrogen plasmas with spiral structure and its application to nitrogen atom source", International Conference on Open Magnetic Systems for Plasma Confinement (2018)

〔その他〕

<http://www.nuee.nagoya-u.ac.jp/labs/plaene/j-index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：田中 宏彦

ローマ字氏名：Tanaka Hirohiko

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：工学研究科

職名：助教

研究者番号 (8 桁)：60609981