

機関番号：51101

研究種目：若手研究B

研究期間：2009～2010

課題番号：21760238

研究課題名（和文） 擬火花放電プラズマ CVD 法による新たな DLC 成膜法の開発

研究課題名（英文） Study of new deposition method for the DLC thin film by using a pseudo-spark discharge CVD

研究代表者

鎌田 貴晴 (KAMADA TAKAHARU)

八戸工業高等専門学校・電気情報工学科・助教

研究者番号：50435400

研究成果の概要（和文）：

本研究では低気圧大電流放電である擬火花放電プラズマジェットをプラズマ源に用いた新たなダイヤモンドライクカーボン薄膜作製装置の開発を行った。プラズマジェット中のイオン密度は 10^{20} m^{-3} オーダーであり、高密度なプラズマが半径 50 mm 内に撃ち出されていることがわかった。プラズマジェットの撃ち出しは陽極孔、電極間距離、放電電流、ガス流に依存するが、放電電流による電磁力の効果は本実験条件では確認できなかった。成膜実験を行った結果、シリコン基板上への膜の堆積に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this research, a new thin film deposition system is developed that a diamond-like carbon film is generated by using a pseudo-spark discharge plasma jet. This discharge is a large current discharge at low pressure region. It was found that plasma of high density (the order of 10^{20} m^{-3}) was spouted out within a radius of 50 mm of the center axis for the electrodes. The ion density of spouted plasma jet depends on the diameter of anode hole, distance between the electrodes, the discharge current and the rate of gas flow. But effect of the electromagnetic force can't confirm by discharge current as large as it isn't almost influenced by the discharge current in this experimental conditions. As a result of deposition experiment, it is succeeded that the thin film deposit on the silicon substrate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：プラズマ理工学、高電圧工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：擬火花放電、プラズマジェット、イオン密度、ダブルプローブ、DLC 薄膜

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like-Carbon:DLC) 薄膜は高硬度のダイヤモンドと似た物性をもつ、水素含

有のアモルファスなカーボン膜のことである。硬度や熱伝導率が極めて高く、化学的に安定で優れた耐磨耗性と低い摩擦係数を特長とする。このような DLC 薄膜は自動車部

品、家電製品、民生機器、一般産業機械部品や生体工学分野、半導体分野など、広い分野で用いられている。この DLC 薄膜の作製法を代表するものとして、マイクロ波プラズマを使ったプラズマ化学気相蒸着(Chemical Vapor Deposition : CVD)法がある。非常に安定で、再現性が良く、純度の高い結晶や不純物の制御にも適しており、半導体としての物性にも優れた手法である。しかし、基板上での成膜が不均一であり、成膜速度が低いことが問題点として挙げられる。

そこで、本研究では擬火花放電(Pseudo-spark discharge ; PSD)プラズマジェットをプラズマ源とした新たな DLC 成膜装置を提案する。擬火花放電プラズマジェットは低気圧放電でありながら高密度なプラズマを生成できる。これに加えて、本研究では電極の形状に工夫を加えることで、プラズマを撃ち出す力に電流による電磁力が加わることが期待できるので、プラズマの流れ速度も高まる。また、本放電は低気圧放電であることからプラズマへの不純物混入が少なく、プラズマが拡散しやすい。さらに、PSDの主電子放出は γ 作用であることから、数 10 kA の高電流においてもアーク放電に比べて電極の損傷が少ない。したがって、成膜面積も広がり、且つ、プラズマへの不純物混入も少なくなる。以上のことから、PSD プラズマジェットを成膜用プラズマ源に応用することで成膜面積および膜質も得られる成膜速度の高い装置が期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、PSD プラズマジェットのプラズマ計測を行い、撃ち出しに影響を及ぼす実験パラメータについて調べ、成膜速度が高まる条件を調査することである。ここでは、陽極中心孔直径、電極間距離、放電電流、ガス流量に対する依存性について調べた。成膜速度を向上させるためにはラジカルの密度上昇が必要である。ラジカル密度はプラズマ密度の上昇とともに増加するパラメータである。そこで本研究ではダブルプローブ法を用いてプラズマジェット中のイオン密度計測を行った。また、堆積対象として Si 基板上への堆積実験を試み、成膜条件について調べるとともに、作製した膜の評価を行うことである。

3. 研究の方法

(1) 成膜速度の向上

実験パラメータとして、陽極中心孔直径、電極間距離、放電電流、ガス流量に対するプラズマジェット中のイオン密度の変化について調べた。実験ガスには水素ガスを用いた。ダブルプローブは陽極から下流 72 mm と 172 mm の 2 点に配置し、計測を行った。イオン密

度のピークをプラズマジェットの中心と考え、この 2 つの測定点のイオン密度のピークの時間差からプラズマの流れ速度 v_p を見積もった。また、プローブ電流値はイオン密度と比例関係にあることから、簡易的にイオン密度の変化をプローブ電流値(ダブルプローブのイオン飽和電流)の増減で比較した。電極形状変化に対する電界の分布を電界シミュレーションソフト(ADL 社 有限要素法電離電界解析ソフトウェア TriComp シリーズ)を用いて調べ、放電回路の回り込みについても考察を行った。

(2) DLC 薄膜成膜・評価

DLC 成膜実験は陰極中心孔径 5 mm、陽極孔 10mm の PSD 電極を用い、陽極から下流 50 mm の位置に基板ホルダーを設置し、その上にシリコン基板を置いた。材料ガスにはメタンを使用し、水素で希釈して用いた。メタンガスはニードルバルブで微量を導入し、水素ガスは面積式流量計によって、10 mL/min の流量に設定した。成膜放電回数は 200 回である。

Si 基板上にダイヤモンドの核を形成させなければ密着性の高い膜は形成されない。そこで、バイアス(電界)処理法と基板加熱の 2 通りの方法を試みた。まず、前者のバイアス処理法では、基板は常温の状態を負の高電圧(-250~400 V)を印加し、放電を 50 回繰り返し行い、核を形成させる。その後、基板印加電圧を -40 V に設定し、堆積実験を行う。もう一方の基板加熱の場合は、基板温度を 400 °C に加熱した状態で基板印加電圧を -40 V に設定し、堆積実験を行う。なお、両実験ともに膜と基板との密着性を高めるための前処理として、直径 1 μ m のダイヤモンド粒子を含む研磨剤で基板表面を粗面化し、その後、超音波洗浄器を用いてエタノールで脱脂、洗浄を行った。その他に、プラズマ生成時に窓ポートから分光器を用いてプラズマジェットの発光スペクトルを調べた。作製した試料は樹脂に埋め、研磨した後、光学顕微鏡で膜厚を調べた。

4. 研究成果

(1) 成膜速度の向上

① プラズマジェットのイオン密度計測 : PSD 電極の陽極中心孔直径 $\phi A=10$ mm、陰極孔直径 5 mm を用い、電極中心軸上 $R=0$ mm と電極中心から $R=50$ mm 離れた位置のイオン密度を計測した。実験は電極間印加電圧 -2.3 kV (陽極は接地、陰極に負の電圧印加)、放電電流は減衰振動波形で周期約 30 μ s、最大放電電流 10 kA、ダブルプローブは陽極から下流 72 mm に設置した。その結果を図 1 に示す。ダブルプローブ電流波形は放電電流のパルス毎にピークが発生している。また、プローブ電流の立ち上がり部分に鋭いスパイクが形成されている。ホロー陰極は時間の経過と

ともに極性が負と正に交互に入れ替わるので、ホロー陰極が負極性時にこのスパイクが発生していることが予想される。すなわち、陰極が負極性のときにホロー陰極内で γ 作用が活発に行われるので、その結果、イオン数が増加していることが予想される。次にイオン密度については、 $R=0$ mmにおける最大値は $2.3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 、 $R=50$ mmでは $1.3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ であった。このことから、高密度のプラズマが広範囲に撃ち出されていることがわかったとともに、放電後半でも 10^{19} m^{-3} オーダーの高いイオン密度が確認された。したがって、実験気体を変更するなど本プラズマは様々なプラズマプロセスへの応用が期待できる。

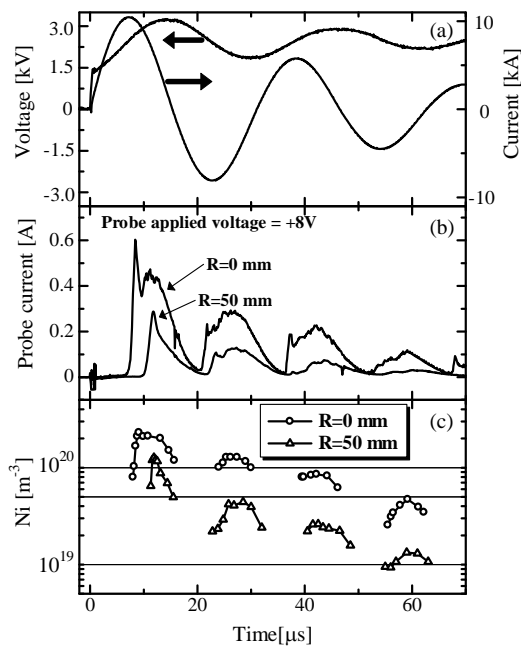


図 1 (a) 典型的電圧・放電電流波形と $R=0$ mm と $R=50$ mm 時の (b) ダブルプローブ電流波形および (c) イオン密度の時間変化

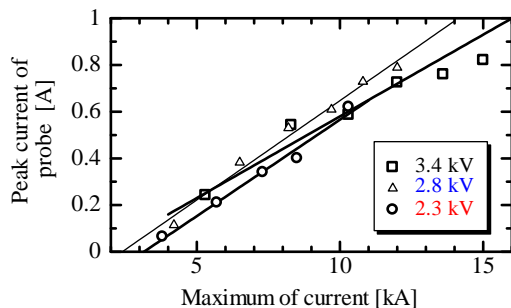


図 2 各充電電圧における放電電流の最大値に対するプローブ電流ピーク値の変化

②陽極中心孔直径：PSD 電極の陽極中心孔直径 ϕA を変化させた際のプラズマ中のイオン密度、およびプラズマの流れ速度を調べた。電極孔を変化させることで電極間で形成される放電路も変化するので、電磁力に及ぼす影響も大きいことから、その影響について調べた。電極間印加電圧 -2.3 kV、最大放電電流 10 kA である。PSD プラズマジェットのイオン密度の最大値は、 $\phi A=5$ mm で $9.6 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ であったが、 $\phi A=10$ mm では $2.3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ となり、2.4 倍の密度増加を確認した。また、 $\phi A=15$ mm ではさらに密度が 1.5 倍に高まり、 $3.4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ であった。プラズマの流れ速度 v_p についても、 $\phi A=5$ mm では $v_p=2.8$ km/s、 10 mm は $v_p=4.4$ km/s となり、 v_p の増加を確認した。次に、電界シミュレーションで陽極孔径の変化に対する電界分布を調べた結果、陽極孔径に染み込む電界の増加が確認でき、その結果、放電路の回り込みも期待できることから、電磁力の付加が期待できる。以上のことから、陽極孔径を大きくすることで撃ち出されるイオン密度が電極中心軸上で増加することがわかった。しかし、プラズマジェットの放電時の様子をデジタルカメラで撮影した結果、最もプラズマが広範囲に広がっているのは $\phi A=10$ mm のときであり、 $\phi A=15$ mm ではプラズマジェットの径が細くなっていた。このことから、プラズマへの径方向のピンチ力が径を大きくすることで強まった可能性が考えられる。今後はプローブを用いて、イオン密度の分布を計測し、確認していく。以上の結果から、成膜に適しているのは広範囲にプラズマが広がる $\phi A=10$ mm であることがわかった。

③電極間距離：PSD 電極の電極間距離を 5 mm と 12 mm で比較した。中心孔直径は陽極

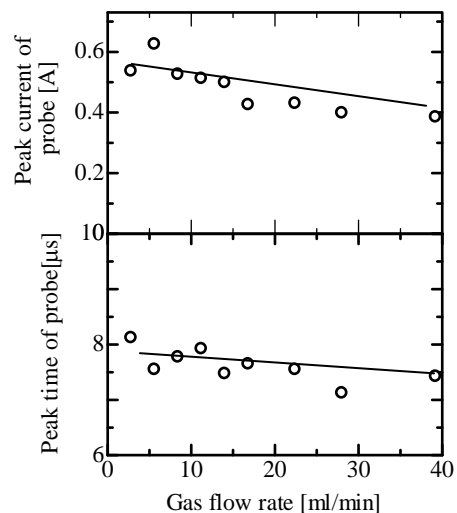


図 3 ガス流量に対するプローブ電流ピーク値およびピーク時間

が 10 mm、陰極には 5 mm をそれぞれで用い、電極間電圧 -2.3 kV、最大放電電流 10 kA である。陽極から下流 72 mm におけるイオン密度の最大値は電極間距離 5 mm において $2.3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 、距離 12 mm では $4.7 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ であり、約 2 倍増加した。また、プラズマの流れ速度は両距離ともに $v_p = 4.4$ km/s 程と見積もられ、速度に違いはみられなかった。電界シミュレーション結果においても、陽極孔へ電界の染み込みが距離 12 mm の方が少ないが、大きな違いはない。以上の結果から、電極間距離を広げることで放電体積が増加し、イオン密度が上昇したと思われる。また、電界分布に大きな差がないことから放電路もほぼ同様に形成され、その結果、プラズマ流れ速度に違いが生じなかったことが考えられる。

③放電電流：陰極孔径 5 mm、陽極孔径 10 mm の PSD 電極を用いて、放電電流値の変化に対するダブルプローブのピーク電流値を比較した。ダブルプローブを陽極から下流 72 mm の位置に設置し、印加電圧 8 V (イオン飽和が得られる電圧) にし、プローブに流れ込んでくる電流を計測した。放電電流値は放電用コンデンサの容量 (4~24 μF) を変化させることで調節した。さらに高い放電電流値を得るために電極間印加電圧も -2.3 、 -2.8 、 -3.4 kV で実験を行った。なお、コンデンサの容量を変化させることで放電電流が最大となる時間も変化することから、ここでは v_p の議論は行わない。その結果を図 2 に示す。それぞれの充電電圧において、プローブ電流のピーク値は放電電流に比例して増加している。電磁力 $F_z = j_r \times B_\theta$ の磁束密度 B は放電電流 j に比例することから、放電電流が増加するほどプローブ電流値の増加量は大きくなると考えていたが、そのような特性は得られなかった。したがって、この増加はコンデンサの容量が増加したことによって電離度が高まったことが理由として考えられる。なお、充電電圧の違いによるプローブ電流値に大きな差が見られないが、これは充電電圧が上昇することで放電電圧が低下したためである。以上の結果から、放電電流によるイオン密度の増加を確認したが、今回の放電電流値では電磁力の効果を確認することができなかった。

④ガス流量：陰極孔径 5 mm、陽極孔径 10 mm の PSD 電極を用いて、水素ガス流量を変化させた際のダブルプローブ電流のピーク値の変化について調べた。電極間電圧 -2.3 kV、最大放電電流 10 kA である。ガス流量を制御するために面積式ガス流量計を用い、 $2.8 \sim 40 \text{ mL/min}$ の範囲で変化させた。その結果を図 3 に示す。プローブ電流ピーク値はガス流量が増すほど減少する傾向がみられた。これはガス流量が多くなることで、ホロー陰極～陽

極間を通過するガスの滞在時間が短くなり、電離度が低下したことが考えられる。また、プローブ電流のピーク時間はガス流量が増加することでその効果は小さいが、早まる傾向がみられた。したがって、イオン密度はガス流量が小さい方が適していることがわかった。

(2) 成膜実験

①分光器計測：陰極孔径 5 mm、陽極孔径 10 mm の PSD 電極を用いて、メタンおよび水素ガスによって放電を形成させた際の PSD プラズマジェットの発光スペクトルを調べた。結果を図 4 に示す。この実験では基板および基板ホルダーは設置せずに、陽極から下流 22mm のビューイングポートからプラズマの発光を観測した。この結果から、水素の発光スペクトルである H_α 、 H_β の他に C_2 、C ラジカルのスペクトルを観測した。炭素のスペクトルが観測されたことから DLC 膜の生成が期待できる。しかし、炭化水素系ガスを原料とした DLC 膜形成過程で観測される CH (432 nm) を観測できなかった。これは C_2 (426 nm) のスペクトル強度が大きいことが原因として考えられる。その他にも多数のスペクトルが観測されており、陰極材料の W (タングステン)、テフロンに含まれる F (フッ素) も確認された。したがって、PSD プラズマジェットはアークに比べて電極の損傷が少ない特長があるが、大電流放電あることからプラズマ中に電極材料等からの不純物がプラズマ内に混入していることがわかった。今後は不純物混入が減少するために可能な限り放電電流を減少させるなどの対策が必要である。

②Si 基板への成膜：シリコン基板を真空容器内に設置し、DLC 薄膜の作製を試みた。なお、ラマン分光器による DLC 薄膜の確認はまだ行っていない。

バイアス処理法を用いた成膜実験では、基板表面に膜は形成されるが、基板への密着性が良い膜は得られなかった。今後、密着性が改善される実験条件を調べていく。

次に基板を 400°C に加熱した状態で成膜作業を行った結果、密着性の良い膜が得られ

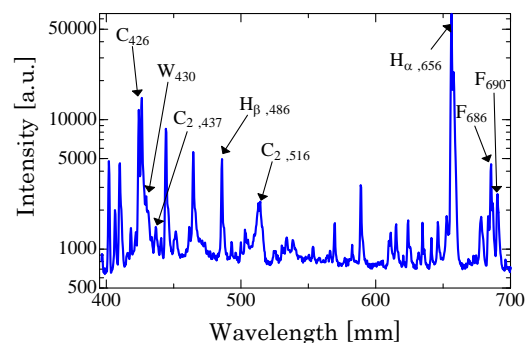


図 4 PSD プラズマジェットの発光スペクトル

た。基板ホルダー上には黒い成膜領域が円形に広がり、その直径は約 55mm であった。膜を観察すると中心付近の膜の色が少し薄く、膜厚がこの部分だけ薄いことが考えられる。これは放電気圧が低いことからイオンによる膜へのスパッタ現象が起きている可能性が考えられる。今後は基板印加電圧の変化に対する膜厚を調べ、一様な厚さの膜が生成される条件を調べる。図 5 には光学顕微鏡で膜の断面を観察した写真である。白い部分が Si 基板であり、この部分と樹脂に挟まれた黒い部分が堆積した膜だと思われる。その厚さは約 $7\mu\text{m}$ であった。成膜時間は約 2 時間であったことから、成膜速度は $3.5\mu\text{m/h}$ と見積もられた。この値は一般的な低圧 CVD 法と同程度の値であった。以上のことから、PSD プラズマジェット CVD 法による Si 基板上への膜の成膜に成功した。今後は膜をラマン分光器による分析を行うことで DLC 膜の確認を行う。また、成膜速度は一般的な CVD 法と同程度の値であったが、イオンによるスパッタ等の問題が考えられるので、実験条件の最適化を行い、成膜速度の改善は図っていく。

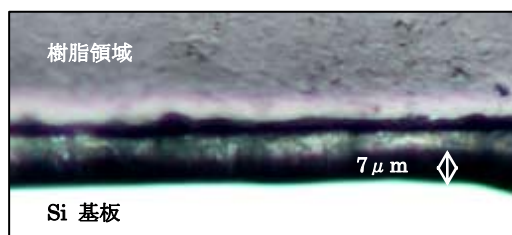


図 5 Si 基板上に堆積した膜の断面写真

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① 鎌田貴晴, 渡部政行, 藤原民也, “擬火花放電プラズマジェット電極の幾何学的形状がイオン密度に及ぼす影響”, 放電研究, 査読有, 第 52 巻, 第 2 号, 2009, pp. 51-55

〔学会発表〕(計 2 件)

- ① T. Kamada, M. Watanabe and T. Fujiwara, “An Effect for Diameter of Anode Hole on a Pseudo-spark Discharge Plasma Jet and the Deposition of DLC film”, The 7th General Scientific Assembly of the Asia Plasma and Fusion Association (APFA2009) and the Asia-Pacific Plasma Theory Conference (APPTC2009), 2009. 10, Aomori

- ② 鎌田貴晴, 渡部政行, 藤原民也, “擬火花放電プラズマジェットの基礎特性と DLC 膜作製”, プラズマ・核融合学会第 27 回年会, 2010. 12, 北海道大学学術交流会館

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鎌田 貴晴 (KAMADA TAKAHARU)

八戸工業高等専門学校・電気情報工学科・助教

研究者番号：50435400

(4) 研究協力者

藤原 民也 (FUJIWARA TAMIYA)

岩手大学・工学部・教授

研究者番号：70042207