

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560325

研究課題名(和文) 大気圧プラズマ支援CVDによるナノカーボン材料創製技術の最適化に関する基礎的研究

研究課題名(英文) Fundamental study on optimization of nanocarbon materials fabrication technique using an atmospheric-pressure plasma-assisted chemical vapor deposition

研究代表者

小田 昭紀 (ODA, Akinori)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：70335090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナノカーボン材料の創製技術であるプラズマCVDにおいて、産業界からの要請の強い高速な成膜技術確立のために、化学反応性の高いラジカルを高密度に生成できる大気圧プラズマに着目し、炭化水素ガス下での大気圧プラズマ生成が可能かをシミュレーションにより検討した。その結果、大気圧炭化水素ガスで均一なプラズマ生成には、例えば、希釈ガスに熱伝導率の高いヘリウムを大量に導入し炭化水素ガスを少量混合する等の工夫を必要であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this research project, numerical simulation of non-thermal atmospheric-pressure hydrocarbon plasmas has been conducted using a one-dimensional fluid model, in order to examine whether volumetric and radially-uniform atmospheric-pressure plasmas can be obtained. Usually, hydrocarbon plasmas at low-pressure can be utilized for the fabrication of nanocarbon materials such as diamond-like carbon, diamond, graphene, carbon nanotube, etc. As a result, it is clarified that the volumetric and radially-uniform plasmas at atmospheric-pressure hydrocarbon gas, which are suitable for novel technique of plasma CVD, can not be produced, since electron multiplication, which is important factor for plasma generation, tends to increase rapidly under atmospheric-pressure hydrocarbon condition. Therefore, we need to further investigation on this project, in order to overcome this problem.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学/電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：ナノカーボン材料 プラズマCVD 大気圧プラズマ シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

最近、従来の半導体製造技術に代表される低圧プラズマを利用したプラズマ応用技術に対し、次なるプラズマ源として非平衡大気圧プラズマ技術が有望視されている。本プラズマ技術は、上智大学の研究グループにより1988年に初めて見出された日本発のプラズマ技術であり、〔1〕低ガス圧放電時に必須であった真空装置が必要ないためコストが低く抑えられる、〔2〕従来の低圧プラズマと比較して $10^5 \sim 10^6$ 倍もの高い化学的反応性を有する、〔3〕放電電極に対し径方向に均一なプラズマが生成可能なため大面積に均一処理が可能等の特徴が挙げられる。よって、これら利点を生かし、材料プロセッシング(プラスチック材料のぬれ性の向上、液晶基板の洗浄など)、医療用器材の低温滅菌、更にはナノカーボン材料創製など幅広い分野での研究開発がなされている。

しかし、数多くの魅力ある利点を有する本プラズマ技術であるが、大気圧環境下において、その放電条件(ガス種、印加電圧、放電間隙長など)によって均一プラズマとならずに不均一プラズマ(ストリーマ)が数多く発生しプラズマの均一性が損なわれやすい欠点を持つ。特に、分子性の材料プロセスガス(例えば、 CH_4 や N_2 、 O_2 等)下でプラズマを生成した場合、不均一プラズマが発生しやすいため、大面積処理を阻害してしまう。

2. 研究の目的

本研究課題では、炭化水素ガスを原料ガスとしたナノカーボン材料創製用大気圧プラズマを研究対象とし、そのプラズマのモデリングおよびシミュレーションによる解析を通して、従来のトライアル・アンド・エラーによらずに、大面積で材料創製可能である均一な大気圧プラズマの生成技術の制御指針を見出すことを目的とする。本目的の下、その手始めに炭化水素ガスを原料ガスとした、低気圧容量結合型プラズマの空間1次元流体モデルを構築し、本プラズマの基礎特性を詳細に解析し、その上で本モデルを大気圧条件へ拡張し、均一な放電プラズマが生成可能か否かを調査・検討を行った。

3. 研究の方法

本研究課題遂行にあたり、その手始めとして炭化水素ガスを原料ガスとした、低気圧容量結合型プラズマの空間1次元流体モデルを構築したので、本モデルを以下概説する。

図1に、シミュレーションモデルの様式図を示す。2枚の平板金属電極(半径6 cm)を3 cmの間隔を空け平行に配置する。その際、両金属電極間で形成される空間(放電プラズマ空間)に対し、原料ガスである CH_4 ガスが10-100 sccmの流量で導入された状態を考える。その上で、両金属電極間に高周波電圧(駆動周波数: 13.56 MHz)を印加することにより、両電極間で径方向に均一な放電プラズマ

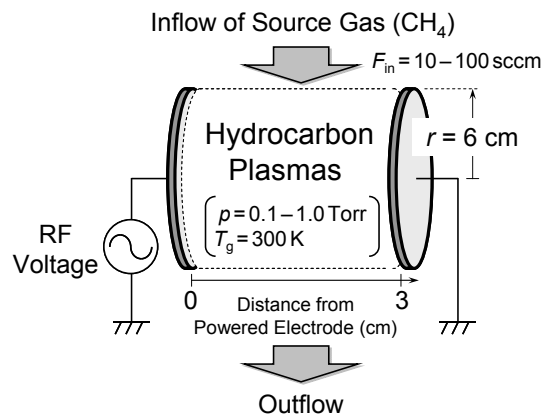


図1: ナノカーボン材料創製用炭化水素プラズマのモデル図

が生成されるとする。ここで、放電プラズマ空間内の全ガス圧力(本論文では、0.1-1.0 Torr (13.3-133 Pa))が一定に保持されるようにガス排気も考慮する。その上で、次節で述べる支配方程式を数値的に解くことにより低気圧高周波炭化水素プラズマの時間空間的な振る舞いを求めることができる。

本研究で適用した放電プラズマモデルは、疑似熱平衡近似(電子エネルギー分布がマクスウェル分布であると仮定)に基づく空間一次元流体モデルである。放電プラズマ中の各粒子種の振る舞いを流体として取り扱い、以下に示す粒子数密度連続の式((1)式と(2)式)、ポアソンの式((3)式と(4)式)、電子エネルギー保存式((5)~(8)式)の時間空間発展を空間一次元方向(図1参照)で数値的に解くことで放電プラズマのシミュレーションを行う。ここで、原料ガスの導入および排気は、対象となる粒子種に関する数密度連続の式における生成項および消滅項(滞在時間の形で考慮)でそれぞれ考慮している。

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = -\nabla \cdot \Gamma_j + G_j - L_j \dots\dots\dots (1)$$

$$\Gamma_j = W_j n_j - D_j \nabla n_j \dots\dots\dots (2)$$

$$\nabla \cdot (\nabla \phi) = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \dots\dots\dots (3)$$

$$E = -\nabla \phi \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} k n_e T_e \right) = -\nabla \cdot q_e - \Gamma_e \cdot eE - S_e \dots\dots\dots (5)$$

$$q_e = \frac{5}{2} \Gamma_e k T_e - \kappa_e \nabla T_e \dots\dots\dots (6)$$

$$\kappa_e = \frac{5}{2} k n_e D_e \dots\dots\dots (7)$$

$$\epsilon_0 = \frac{3}{2} k T_e \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 n 、 T_e 、 ρ 、 E 、 ϕ はそれぞれ粒子数密度 (cm^{-3})、平均電子エネルギー (eV)、空間電荷密度 (C cm^{-3})、電界強度 (Vcm^{-1})、電

位 (V) である。また、 W 、 D 、 Γ 、 q_e 、 κ_e はドリフト速度 (cm s^{-1})、拡散係数 (cm^2s^{-1})、粒子フラックス ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)、電子エネルギーフラックス ($\text{eV}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)、電子の熱伝導率 ($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$) をそれぞれ示す。 G 、 L 、 S_e は粒子種の生成項および消滅項 ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)、非弾性衝突による電子エネルギー損失 ($\text{eV}\cdot\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) である。 k 、 e はそれぞれボルツマン定数および電荷素量を表す。なお、中性粒子種 (非ラジカル種やラジカル種) の振る舞いは拡散のみであるため $W = 0$ と設定した。添字 j は本プラズマモデルで考慮した粒子種を表しており、特に重要と考えられる 11 種類の荷電粒子種 (e^- 、 H^+ 、 H_2^+ 、 H_3^+ 、 CH_3^+ 、 CH_4^+ 、 CH_5^+ 、 C_2H_2^+ 、 C_2H_4^+ 、 C_2H_5^+ 、 C_2H_6^+)、6 種類の非ラジカル種 (H_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8)、5 種類のラジカル種 (H 、 CH 、 CH_2 、 CH_3 、 C_2H_3) をそれぞれ考慮した。

本プラズマ中での反応過程としては以下の通りである。通常 CH_4 をはじめとした炭化水素ガスは、構成元素として炭素や水素からなるため、数多くの荷電粒子種、非ラジカル種、ラジカル種が存在する。本モデルでは、上記 11 種類の荷電粒子種、6 種類の非ラジカル種、5 種類のラジカル種による電子衝突 (運動量移行、解離 (ラジカル生成)、電離など)、電子-イオン再結合、電荷交換、中性粒子間衝突から構成される計 99 種類の反応過程を考慮した。

4. 研究成果

本章では、本研究課題遂行を通じて得られた数多くの知見のうち、ナノカーボン材料創製において極めて重要な情報である、炭化水素プラズマから成膜用基板へ入射する各種炭素を含んだ正イオンおよびラジカルの粒子フラックス (単位時間および単位面積当りの入射数) の外部実験パラメータ (入力電力密度、全ガス圧力、ガス流量) 依存性に焦点を絞り説明を行う。

図 2(a)~(c) に、炭化水素ラジカルおよびイオンにより基板へ入射する炭素フラックス (含有炭素数の重みを考慮した基板へ入射するラジカルおよびイオンフラックス) F_{Radicals} および F_{Ions} 、入射炭素フラックス比 ($F_{\text{Ions}}/F_{\text{Radicals}}$) の入力電力密度、ガス圧力、ガス流量それぞれの依存性を示す。ここで、ここで、図 2 の条件設定として、図 2(a) においてはガス圧力 0.1 Torr およびガス流量 10 sccm で一定、図 2(b) においては入力電力密度 1 Wcm^{-2} およびガス流量 10 sccm で一定、図 2(c) においてはガス圧力 0.1 Torr および入力電力密度 1 Wcm^{-2} で一定とした上で残りのパラメータを変化 (増加) させた。

図 2(a) から、約 0.2 から 1.3 Wcm^{-2} への約 6.5 倍もの入力電力密度の増加に伴い、 F_{Ions} も同程度で線形的に増加している。このとき、 F_{Radicals} はほとんど変化していない。その結果、入射炭素フラックス比は、約 10 (約 0.2 Wcm^{-2}) から約 50 (約 1.3 Wcm^{-2}) へと大幅に上昇し

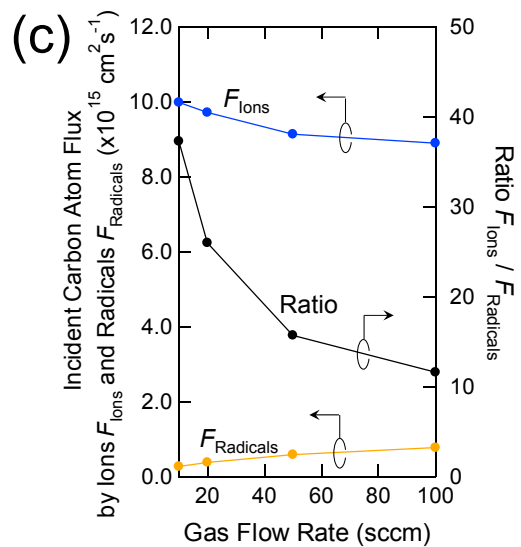
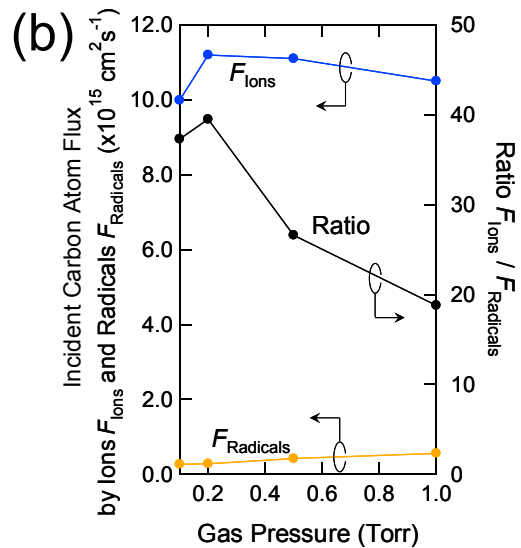
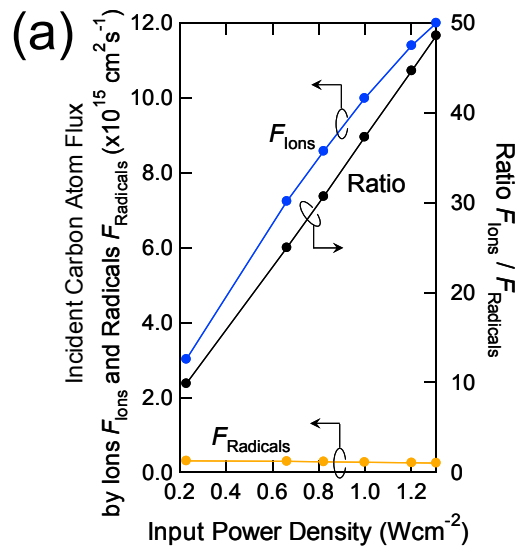


図 2 : 容量結合型炭化水素プラズマにおけるナノカーボン材料創製に寄与する炭素含有イオン種およびラジカル種の (a) 入力電力密度、(b) ガス圧力、(c) ガス流量依存性

ている。このことから、入力電力密度の増加に伴い、炭化水素イオンによる入射炭素量を増加させる働きがあることがわかる。図 2 (b) から、ガス圧力の増加に伴い、 F_{Radicals} は緩やかに増加しているのに対し、 F_{Ions} はガス圧力が 0.2 Torr のときにピークをとる上に凸の傾向を示している。そのため、入射炭素フラックス比も同じガス圧力 (0.2 Torr) でピークをとる上に凸の傾向となるが、 F_{Radicals} が緩やかに増加するため、0.2 Torr 以降で入射炭素フラックス比が急激に減少している。このとき、入射炭素フラックス比の最大値は約 40 (0.2 Torr 時) で、最小値は約 18 (1.0 Torr 時) である。図 2 (c) から、ガス流量の増加に伴い、 F_{Radicals} は先の図 2 (b) と同様に緩やかに増加し、それとは対照的に F_{Ions} は緩やかに減少している。そのため、ガス流量の増加に伴って入射炭素フラックス比は最大 36 (10 sccm 時) から最小 12 (10 sccm 時) へとおよそ 1/3 に急激に減少する。図 2 (b) および図 2 (c) に示すガス圧力とガス流量の増加は、ともに基板への入射炭素フラックス比を減少させる結果となった。本結果から、ガス圧力の増加とガス流量の増加が水素／炭素比の増加を通じ膜の軟質化に繋がる可能性を示唆している。

その他の成果として、その上で、上述の炭化水素プラズマモデルを大気圧条件に拡張し、プラズマ生成のための外部パラメータ条件 (入力電力密度、駆動周波数、流量、容器サイズ) の観点から本プラズマの基礎特性を調査した。その結果、大気圧という高ガス圧力であるがゆえに、ナノカーボンガスのみでの放電における電子生成がある電子温度 (換算電界) において急激に起こるという性質と、放電時のガス温度上昇が先の急激な電子生成を助長するように働くからであることが明らかとなった。よって、ハイドロカーボンガスでの大面積・均一な放電プラズマ生成のためには、希釈ガスとして熱伝導率の高いヘリウムを大量に導入しつつ、そこにハイドロカーボンガスを少量混合するなどの工夫を必要であろう事が示唆された。

本研究課題で得られた成果から、大気圧完了したで大面積にかつ均一なハイドロカーボンプラズマ生成にあたっての問題点を明確化でき、その上で改善策を提示できた。今後は、本研究課題から得られた知見を活かしつつ、プラズマ生成実験やそのプラズマ計測を交えて更なる検討を行う必要がある。

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 2 件)

- ① 小田 昭紀、上坂 裕之、「ダイヤモンドライクカーボン成膜用低圧 CH₄ プラズマにおける基板への入射炭素フラックスに関する数値解析」、電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌)、査読有、

Vol.134、No.1、2014、pp.53-59、DOI : 10.1541/ieejfms.134.53

- ② M. Shinohara, Y. Takami, S. Takabayashi, A. Oda, Y. Matsuda and H. Fujiyama, "Evolution of Hydride Components Generated by Hydrogen Plasma Irradiation of a Si(110) Surface Investigated With *In Situ* Infrared Adsorption Spectroscopy in Multiple Internal Reflection Geometry", IEEE. Trans. Plasma. Sci., 査読有, Vol.41, 2013, pp.1878-1883、DOI: 10.1109/TPS.2013.2263850

[学会発表] (計 1 件)

- ① A. Oda and H. Kousaka, "Numerical Simulation on Fundamental Properties in Low-Pressure Radio-Frequency CH₄ Plasmas for Diamond-Like Carbon Films", XXI Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG), 2012, P2.8.8, 2 pages (Viana do Castelo, Portugal)

[図書] (計 1 件)

- ① 山本 秀和、小田 昭紀、コロナ社、「現代電気電子材料」、2013、189 ページ

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
なし

- 取得状況 (計 0 件)
なし

[その他]

ホームページ等

<http://scdatabase.cc.it-chiba.ac.jp/cithp/KgApp?kyoinId=ymdogygygy>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小田 昭紀 (ODA, Akinori)
千葉工業大学・工学部・教授
研究者番号：70335090

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし