

平成21年5月28日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18340181  
 研究課題名（和文） ショーティングアークベースの複合プラズマ生成とその材料表面処理利用  
 研究課題名（英文） Production of Hybrid Plasma Based on Shunting Arc Discharge and its Application for Surface Treatments  
 研究代表者  
 高木 浩一（TAKAKI KOICHI）  
 岩手大学・工学部・准教授  
 研究者番号：00216615

研究成果の概要：金属線やロッドに電流を流すとジュール加熱で、材料表面から電子放出や材料の気化が起き、材料近傍の絶縁耐圧が低下し、放電へと至る。本研究では、この放電プラズマの高密度化、大体積化、複合化を目的に、磁気駆動、ロッドの長大化および並列駆動、雰囲気ガスや、電極およびロッド材の組合せによる、複合プラズマの生成を行った。窒素中で炭素ショウティングアーク放電を生成し、窒素と炭素の複合プラズマの生成に成功した。このプラズマを用いて成膜を行ったところ、N/C 比率は窒素気圧 2 Pa、ターゲット電圧-2 kV で 0.58 となった。またチタン電極と炭素ロッドの組合せで、Ti 含有の DLC 膜が堆積できた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2007年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	11,500,000	3,450,000	14,950,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：プラズマ応用

## 1. 研究開始当初の背景

金属線あるいは固体ロッド中に電流を流すとジュール加熱で温度が上昇し、材料表面から電子放出や材料の気化が起きる。これらは材料近傍の絶縁耐圧を低下させ、この結果、材料近傍に放電が生じ、アーク（ショウティングアーク）へと至る。このプラズマ生成方式は、これまで固体イオン源の代表である真空アーク放電法が有していた欠点である、1) ドロップレットの発生、2) トリガ機構が必要になるなどに対する利点、すなわち

1) ドロップレットフリー、2) 自己点火型でトリガ機構が不要などを有する。加えて、装置が安価といった利点も有する。

これまで、この新しいプラズマ発生方式を材料の表面処理に利用する目的で研究を行い、ロッド材料を含むプラズマが得られることや、プラズマイオン注入&成膜に用いることができることの実証などを行ってきた。しかし、本プラズマ生成方式の利便性を増し、表面処理への導入を実現するには、プラズマの高密度化、大容積化、複合化が望ましい。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、シャンティングアークプラズマをプラズマイオン注入&成膜 (PBII&D) に利用するための、更なる高品位化 (高密度化, 大体積化), 複合 (ハイブリッド) プラズマの生成, それを用いた PBII&D 技術の確立である. 高密度化にはプラズマの磁気駆動を利用し, 大体積化はロッドの形状により行う. 複合プラズマ生成は, 雰囲気ガスや, 磁気駆動用のレール材, ロッド材の組み合わせを変えることで行う.

## 3. 研究の方法

本研究目的を大きく分けると, 1) プラズマの大体積化, 2) 高密度化, 3) ハイブリッドプラズマ生成, 4) PBII&D 複合プロセスである. 各項目の研究の方法を以下に示す.

(1) **高密度化**: 装置に流れる電流が作り出す磁場で, シャンティングアークプラズマを駆動することにより, 基材周辺のプラズマ密度の増大化をはかる. 従来のシャンティングアーク方式に対して, 1桁以上の増加を目標とする. これに伴い, 成膜速度も1桁上げること ( $1\ \mu\text{m/h}$ 以上) を目標とする.

(2) **大体積化**: プラズマの生成にはロッドを十分加熱するためのエネルギーが必要になる. 現在のコンデンサの容量  $20\ \mu\text{F}$  を1桁上げて, ロッドの長さを増やし,  $10\times 10\text{cm}^2$  程度のプラズマを生成する. また, 金属管の内側にロッドを配することで, 内側の成膜が可能になることも, 明らかにする.

(3) **プラズマのハイブリッド (複合) 化**: シャンティングアークベースのハイブリッドプラズマの生成方式として, 1) 雰囲気ガスを変えること, 2) ロッド材とそれを支えるホルダー材料を変えることがあげられる. これらの方法で, ハイブリッド化できることと, 生成したプラズマの密度や組成の時間変化などを明らかにする.

(4) **複合成膜の実現**: 前項で生成したハイブリッドプラズマを利用して, 成膜の複合材料化を行う. 雰囲気ガスによる複合化では, カーボンロッドでシャンティングアークを発生させ, 雰囲気ガスを窒素ベースにしておく, PBII&D (プラズマイオン注入&成膜) を行うことで, CN成膜が期待できる. アークの発生条件や, 気圧などを変えることで, CN膜中の窒素含有量をコントロールできることが期待できる. また, ホルダー材での制御に関しては, カーボンロッドとチタンやタンゲステン製のホルダーを用いて, TiC や WC などの硬質成膜の可能性などについて実験的に明らかにする.

## 4. 研究成果

本研究の成果を, 前節までで述べた4項目; 1) プラズマの大体積化, 2) 高密度化, 3) ハイブリッドプラズマ生成, 4) PBII&D 複合プロセスに分けて以下に述べる.

(1) **高密度化**: 装置に流れる電流が作り出す磁場で, シャンティングアークプラズマを駆動することにより, 基材周辺のプラズマ密度の増大化およびプロセス時間の短縮を試みた. 磁気駆動型シャンティングアーク発生装置を図1に示す. 電流はコンデンサより供給され, カーボンロッドに接続されたホルダー (レール) に電流を流す. 電流はホルダーを通してロッドに流れる. ロッド部の抵抗はホルダー部に比べて大きいため, ジュール加熱が起こり, ロッド近傍に電子が発生し, アーク放電がロッドに沿って起こる. アークプラズマはホルダーを流れる電流により発生する磁場のローレンツ力を受け加速する. プラズマがターゲット方向へ加速される様子を図2に示す. 磁気駆動がない場合, 発生したプラズマは全方位へと広がるが, 磁気駆動をすることにより, 発生したプラズマは, ターゲット方向へと加速され, ターゲット近傍へ集まっていることがわかる.

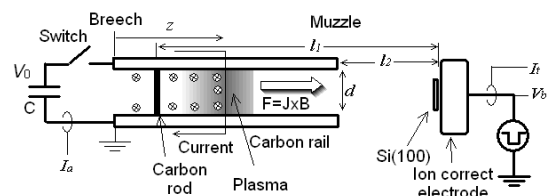


図1 磁気駆動型シャンティングアーク発生と成膜

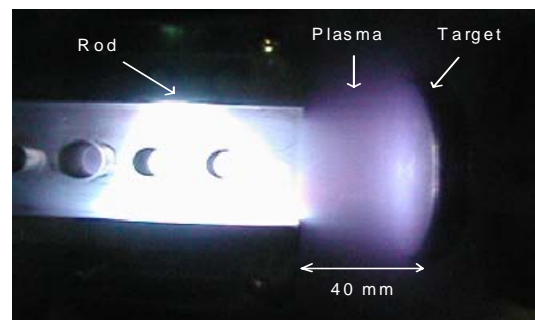


図2 磁気駆動プラズマを用い膜堆積実験の様子

磁気駆動を用いた場合の成膜時間と膜厚の関係を図3に示す. パルスの繰返しは  $8\ \text{Hz}$  としている. 図より, 5分の成膜時間で膜厚  $450\text{nm}$  となっており, 成膜時間に対して線形に増加している. 1分あたりの堆積速度は, おおよそ  $90\text{nm/min}$  となり, 磁気駆動がない場合の成膜速度,  $50\text{nm/h}$  に対して約2桁の堆積速度の増加になる. カーボン膜の成膜のラマン分光や XPS 解析の結果, 堆積膜はアモルファス状のカーボン膜となることが確認されている.

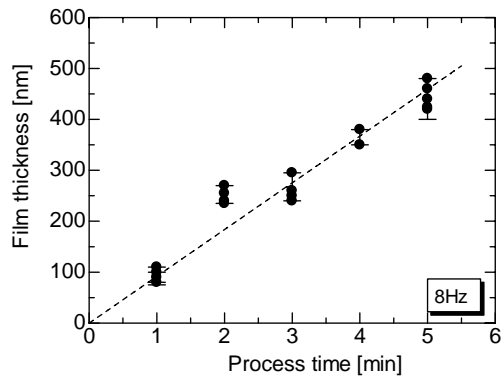


図3 磁気駆動プラズマを用いたプロセス時間と堆積膜の厚さとの関係(放電の繰返し: 8Hz)

(2) 大体積化: プラズマの生成にはロッドを十分加熱するためのエネルギーが必要になる。現在のコンデンサの容量  $20 \mu\text{F}$  を1桁上げて  $200 \mu\text{F}$  とし、それまで  $4\text{cm}$  の炭素棒でプラズマを生成していたものを、長さ  $10\text{cm}$  のロッドとし、生成されるプラズマの体積の増加を試みた。また、金属管の内側にロッドを配することで、内側の成膜についても試みた。実験装置の様子を図4に示す。電流源として容量  $200 \mu\text{F}$  のコンデンサを用いたため、蓄積エネルギーも従来の10倍になる。管の内壁処理では、ロッドを内径  $40\text{mm}$ 、長さ  $30\text{mm}$  の銅管の中心に置いた。銅管には、プラズマ発生に同期させ、電圧  $2\text{kV}$ 、幅  $10 \mu\text{s}$  の負パルスバイアスを印加して、イオンの引き込みを行った。

図5に、ロッドの長さを変えた時の電極間電圧、回路電流の時間変化を示す。電流および電圧波形は典型的なシャンティングアークの特徴を示している。すなわち、ロッドを加熱する時間領域とアーク領域に分けられることがわかる。またロッドの加熱時間はロッド長の増加に伴い増加していることがわかる。図6に、ロッド長とシャンティングアーク発生までに要したエネルギーとの関係を示す。図より、ロッド長とシャンティングアーク発生に要するエネルギーとの関係には線形的な関係が存在することがわかる。

図7に、シャンティングアークを用いた管の内壁処理実験の様子を示す。ロッドの長さ

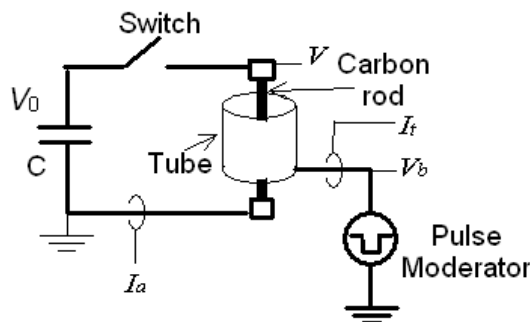


図4 大容積シャンティングアーク発生と管内壁処理

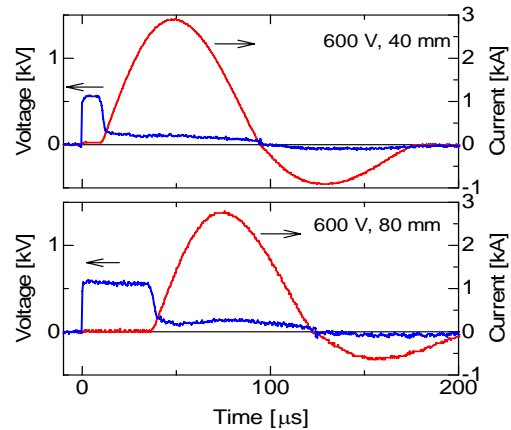


図5 ロッド長によるロッド電圧、回路電流波形の変化

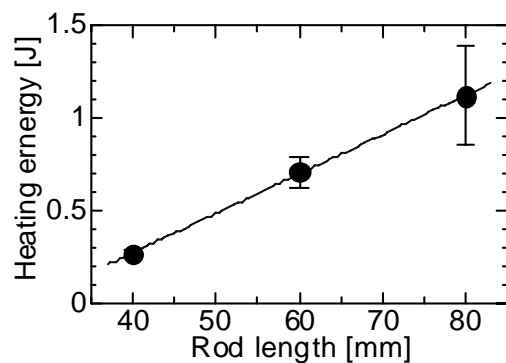


図6 加熱エネルギーとロッド長の関係



図7 管内壁処理時のプラズマの様子

は  $60 \text{ mm}$  である。写真より、プラズマは中心のロッド付近で生成した後、管全体に広がっていることがわかる。

プラズマの大容積化の手法として、シャンティングアークの並列駆動が考えられる。一つの電源で2つのシャンティングアークを起こす場合、ロッドの抵抗のバラツキによる放電開始のタイミングが異なり、両者のプラズマ密度に大きな差が生じることが予想される。そこで、インダクタの挿入により、放電発生のタイミングの差によるプラズマ密度のアンバランスの補正を行った。実験の装置図を図8に示す。また、これにより得られ

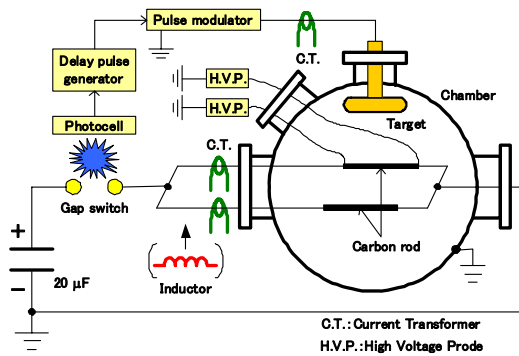


図8 ショーティングアークの並列駆動実験装置



図9 ショーティングアークの並列駆動の様子

たショーティングアークの並列駆動の様子を図9に示す。プラズマ密度や成膜速度の計測も行い、適当なインダクタの挿入により、両方のロッド近傍に置いた基板上の成膜速度をおおよそ等しくできると確認している。

(3) プラズマのハイブリッド(複合)化: ショーティングアークベースのハイブリッドプラズマの生成方式として、1) 雰囲気ガスを変えること、2) ロッド材とそれを支えるホルダー材料を変えることがあげられる。

図10に、窒素雰囲気中でカーボンロッドの周囲にショーティングアークプラズマを発生させた例を示す。実験装置は図1に示すもので、実験条件も前述の通りとなる。異なる点は、動作雰囲気を2 Paの窒素としている点になる。窒素雰囲気でも、ショーティングアークプラズマは発生し、磁気駆動も正常に動作することがわかる。

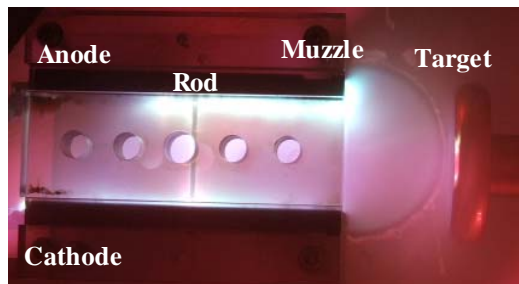


図10 窒素雰囲気中でカーボンショーティングアーク放電の発生の様子(窒素気圧:2Pa)

図11に、雰囲気中の窒素気圧に対するスペクトルの変化を示す。窒素封入をしない場合(真空動作)では、ロッド材であるカーボンの発光スペクトルが見られるが、窒素を封入することで、プラズマからの発光に、窒素のラインが確認される。また、窒素のラインは、窒素気圧が低い場合、窒素原子からの発光が確認されるのに対して、気圧の増加とともに、窒素分子からのスペクトルが支配的になる。

図12に、カーボンロッドを固定しているホルダー材をチタンへと変えた場合のプラズマからの発光スペクトルの比較を示す。ロッドホルダーは、ショーティングアーク放電発生後は電極として働く。ホルダー材の変更は、陰極側のホルダーとしている。ホルダー材をカーボンとした場合は、ロッド材およびホルダー材であるカーボンの発光スペクトルのみが見られるが、ホルダー材をチタンとすることで、プラズマからの発光に、チタンのラインが確認される。このことから、チタンとカーボンの複合プラズマが生成できていることがわかる。

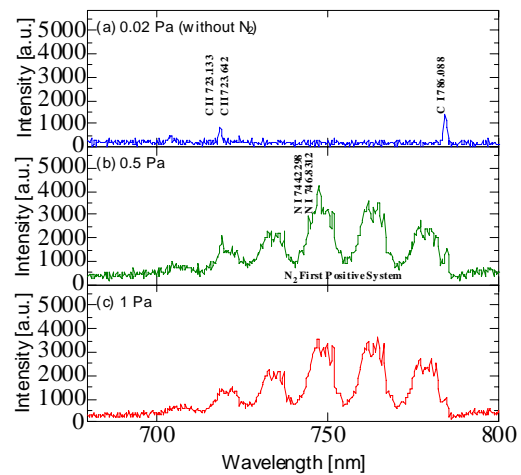


図11 窒素雰囲気ガスの気圧によるプラズマの発光スペクトルの変化

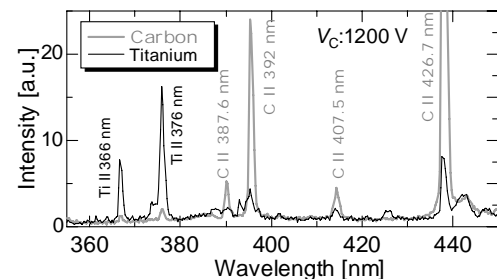


図12 ロッドホルダー材によるプラズマの発光スペクトルの変化

(4) 複合成膜の実現: 前項で生成したハイブリッドプラズマを利用して、成膜の複合材料化を実施した。雰囲気ガスによる複合化では、カーボンロッドでショーティングアークを発生させ、雰囲気ガスを窒素として窒素

含有アモルファスカーボン膜を堆積させた。また、ホルダー材をカーボンからチタンに変えてチタン含有アモルファスカーボン膜を堆積させた。

図 13 に、カーボンロッドで発生したシャンティンクアークプラズマを、真空中で、カーボンレールで磁気駆動をさせ、シリコン基板上の堆積膜のラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルより、 $1550\text{ cm}^{-1}$  に鋭いピークが、また  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近はその肩になっている。これらのスペクトルは、それぞれ  $sp^2$  グラファイト構造 (G band) と  $sp^3$  ダイヤモンド構造 (D band) を示す。これらの 2 つのピークがみられることよりアモルファス構造であることがわかる。DバンドとGバンドの強度比  $I_d/I_g$  は 0.8 となる。

図 14 に、雰囲気ガスを窒素および真空とした場合の、XPS 解析結果を示す。(a)C1s スペクトル、(b)N1s スペクトルである。XPS ターゲット印加電圧は  $-2\text{ kV}$  である。C1s スペクトルは、炭素 C-C 結合の結合エネルギー  $284.7\text{ eV}$ 、炭素と窒素および酸素の結合である  $sp^2\text{C-N}$ 、 $sp^3\text{C-N}$ 、および C-O 結合のそれぞれの結合エネルギー  $285.9\text{ eV}$ 、 $287.7\text{ eV}$ 、

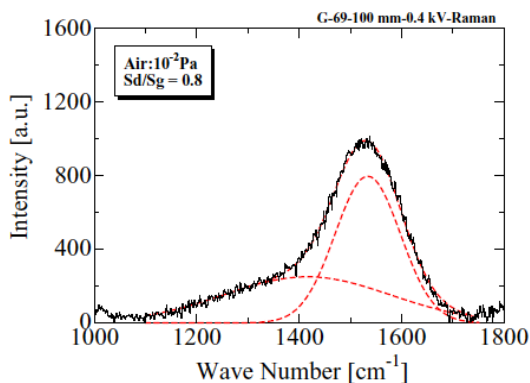


図 13 磁気駆動シャンティンクアークプラズマ堆積膜のラマンスペクトル(バイアス電圧:  $-0.4\text{ kV}$ )

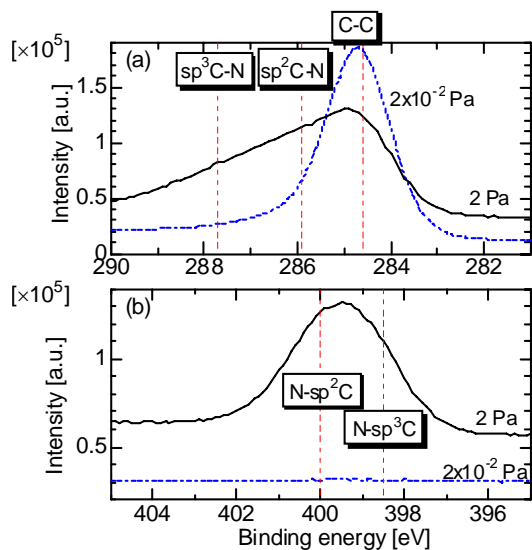


図 14 堆積膜の XPS スペクトルの窒素気圧による変化 (バイアス電圧:  $-0.4\text{ kV}$ )

および  $289.5\text{ eV}$  にピークに波形分離される。(b)N1s スペクトルは、結合エネルギー  $398.3\text{ eV}$ 、 $400.0\text{ eV}$ 、および  $402.0\text{ eV}$  それぞれにピークをもつ、N- $sp^3\text{C}$ 、N- $sp^2\text{C}$ 、および N-O 結合によるスペクトルの合成である。以上のことより、窒素中でカーボンシャンティンクアークを発生させることで、 $\text{CN}_x$  膜といった複合成膜が可能になることが確認される。

図 15 に、カーボンロッドのホルダーの材質およびプラズマへの投入エネルギーを変化させてカーボン膜を堆積させた場合の、膜の XPS 測定結果を示す。陽極・陰極に炭素を使用した場合の #1 のスペクトルは、結合エネルギー  $285\text{ eV}$  付近にピークをもつ、炭素由来のスペクトルが確認できる。陰極にチタンを使用した場合も、炭素に起因するスペクトルに加えて、 $459\text{ eV}$  付近チタン由来のスペクトルが観測され、充電電圧の上昇で、より明瞭になる。しかし、陽極側をチタンにした場合、チタン起因のスペクトル強度は減少する。両電極をチタンとした場合、最も信号は大きくなる。各試料に含まれるチタンの含有量は、陰極チタンで  $2.4\%$ 、陽極チタンで  $1.54\%$ 、両電極チタンで  $6.66\%$  となる。

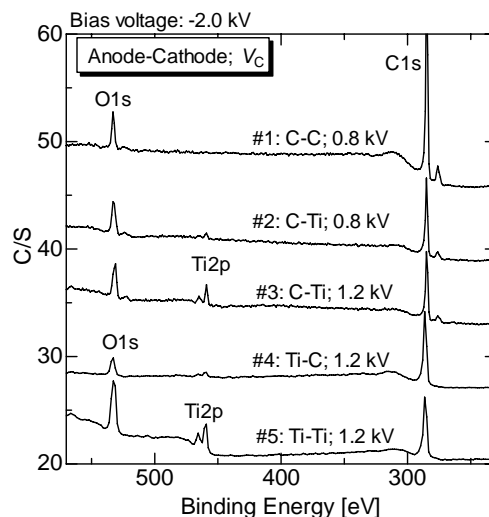


図 15 堆積膜の XPS スペクトルの電極材による変化 (バイアス電圧:  $-2.0\text{ kV}$ )

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① 高木浩一, 行村建: 解説: シャンティンクアークによる成膜プロセス, 真空, 51 巻, 2 号, pp.75-80 (2008) 査読有
- ② K. Takaki, K. Imanishi, T. Murakami, S. Mukaigawa, T. Fujiwara, Y. Suda, K. Yukimura : Production of Nitrogen-Containing Carbon Plasma Using Shunting Arc Discharge for Carbon Nitride Films, Phys. Stat. Sol. (a), 205, 971-975 (2008) 査読有
- ③ K. Imanishi, S. Mukaigawa, K. Takaki, T. Fujiwara, K. Yukimura, Y. Suda : Production of Nitrogen-Containing

Carbon Plasma Using Shunting Arc Discharge for Carbon Nitride Films, 電気学会論文誌 A, 127, 599-604 (2007) 査読有

- ④ K. Yukimura, T. Imai, K. Takaki, T. Ikehata : Hybrid Plasma Generation Triggered by a Shunting Arc Discharge Using a Positively Biased Electrode, IEEE Trans. Plasma Sci., 35, 1020-1026 (2007) 査読有
- ⑤ K. Yukimura, T. Imai, T. Ikehata, K. Takaki : Optical Observation of Emission Spectra from a Hybrid Plasma Triggered by a Shunting Arc Discharge using a Positively Biased Electrode, Plasma Processes and Polymers, 4, S124-S128 (2007) 査読有
- ⑥ O. Kumagai, T. Fujiwara, S. Mukaigawa, K. Takaki, K. Yukimura : Ion Extraction from Magnetically Driven Shunting Arc and Estimation of Ion Density at Sheath Boundary, Surface & Coatings Technology, 201, 6536-6538 (2007) 査読有
- ⑦ K. Yukimura, K. Ego, T. Imai, K. Takaki, S. Mukaigawa, T. Fujiwara : Pulsed ion extraction from a hybrid plasma using a shunting arc discharge, Surface & Coatings Technology, 201, 6520-6522 (2007) 査読有
- ⑧ K. Takaki, S. Mukaigawa, T. Fujiwara, K. Yukimura : Shunting arc-produced hybrid plasma and its magnetic drive for PBII&D, Surface & Coatings Technology, 201, 6490-6494 (2007) 査読有
- ⑨ Y. Suda, K. Yukimura, K. Nakamura, K. Takaki Y. Sakai : Deposition of tungsten carbide thin films by a simultaneous RF sputtering, Jpn. J. Appl. Phys., 45, 8449-8852 (2006) 査読有
- ⑩ K. Takaki, O. Kumagai, S. Mukaigawa, T. Fujiwara, K. Yukimura : Ion Extraction from Magnetically Driven Carbon Shunting Arc Plasma, IEEE Trans. Plasma Sci., 34, 1209-1215 (2006) 査読有
- ⑪ 熊谷倫, 向川政治, 高木浩一, 藤原民也, 行村建, 江古憲一 : 磁気駆動型シャンティングアークプラズマからのイオン引き出しとシース近辺の密度の算定, 電気学会論文誌 A, 126, 661-668 (2006) 査読有

[学会発表] (計7件)

- ① K. Takaki, K. Imanishi, T. Murakami, S. Mukaigawa, T. Fujiwara, Y. Suda, K. Yukimura : Production of Nitrogen-Containing Carbon Plasma Using Shunting Arc Discharge for Carbon Nitride Film, 9th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation & Deposition (PBII&D07), 0-1-2 (Oral), p. 44, 2007. 9. 3, Leipzig, Germany
- ② K. Takaki, K. Imanishi, S. Mukaigawa, T. Fujiwara, Y. Suda and K. Yukimura : Production of nitrogen-containing

carbon plasma using shunting arc discharge for carbon nitride films preparation, IEEE Pulsed Power and Plasma Conference (PPPS-2007), 5P01 (poster), p. 598, 2007. 6. 22, Albuquerque, USA

- ③ 今西圭吾, 村上貴之, 向川政治, 高木浩一, 藤原民也, 行村建, 須田善行 : CN<sub>x</sub> 成膜のためのシャンティングアークを用いた炭素・窒素混合プラズマの生成, 電気学会パルスパワー放電合同研究会資料, PPT-07-25, ED-07-88, pp. 35-40, 2007. 5. 25
- ④ 高木浩一, 今西圭吾, 向川政治, 藤原民也, 須田善行, 行村建 : シャンティングアークによる窒素含有プラズマ生成と CN<sub>x</sub> 成膜の適用, 第 24 回プラズマプロセス研究会 (SPP-24), P2-24, pp. 237-238, 大阪, 2007. 1. 29-31
- ⑤ K. Takaki, K. Imanishi, O. Kumagai, S. Mukaigawa, T. Fujiwara, Y. Suda, K. Yukimura : Production of Carbon Contained Nitrogen Plasma Using Shunting Arc Discharge for Carbon Nitride Film Preparation, The First Euro-Asian Pulsed Power Conference (EAPPC06), Tue-P13 (oral), pp. 92-96, 2006. 9. 19, Chengdu, China
- ⑥ 高木浩一, 今西圭吾, 熊谷倫, 向川政治, 藤原民也, 行村建, 須田善行 : シャンティングアークによる窒素含有プラズマ生成と CN<sub>x</sub> 成膜の適用, 電気学会基礎・材料・共通部門大会, ②-1, p. 90, 熊本大学, 2006. 8. 22
- ⑦ 今西圭吾, 熊谷倫, 向川政治, 高木浩一, 藤原民也, 行村建, 須田善行 : シャンティングアークを用いた窒素含有プラズマ生成と CN<sub>x</sub> 成膜への適用, 電気学会パルスパワー放電合同研究会資料, PPT-06-35, ED-06-51 pp. 37-40, 2006. 6. 30

[図書] (計1件)

- ① 行村建編著 (高木浩一, 藤原民也分筆) : 「EE Text 放電プラズマ工学」, オーム社, ISBN978-4-274-20526-2, 2008. 4. 15

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高木 浩一 (TAKAKI KOICHI)  
岩手大学・工学部・准教授  
研究者番号 : 00216615

### (2) 研究分担者

向川 政治 (MUKAIGAWA SEIJI)  
岩手大学・工学部・助教  
研究者番号 : 60333754  
藤原 民也 (FUJIWARA TAMIYA)  
岩手大学・工学部・教授  
研究者番号 : 70042207