

機関番号：13903

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560267

研究課題名 (和文) パルスプラズマアブレーション技術を導入した
プラズマプロセス装置の開発研究課題名 (英文) Development of plasma process equipment with pulsed plasma
ablation technique

研究代表者

木村 高志 (KIMURA TAKASHI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60225042

研究成果の概要 (和文) : 電熱加速型パルスプラズマ推進機をアブレーション用パルスプラズマとして、固体原料の昇華により発生した気体やそれらのイオンを基板材料へ入射することで材料プロセスを行う方式を提案する。固体原料としてテフロン (PTFE) を用いた場合、基板上に薄膜が形成された。薄膜の分析の結果、薄膜表面上で炭素とほぼ同等のフッ素が含有されていることやアモルファスカーボン膜が形成されていることがわかった。加えて、測定した膜の硬度は最大 7GPa に達した。これらの結果より、本方式を用いて、やや軟質ではあるがフッ素含有ダイヤモンドライクカーボン膜が作製可能であることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文) : Thin amorphous carbon films are deposited on silicon substrates by exposure to pulsed plasmas where the feed gas is mainly generated from the ablation of an insulator. An electrothermal pulsed plasma thruster is used as the pulsed plasma for the ablation of the insulator, and the material of the insulator rod is polytetrafluoroethylene (PTFE). X-ray photoelectron spectroscopy is used in order to understand the elemental compositions of the deposited films. The measured spectra show that the fraction of fluorine F1s is larger than that of carbon C1s. In Raman spectra, two, very broad overlapping bands, which are attributed to the G (graphite) and D (disorder) peaks, are clearly observed. The maximum hardness measured by a nanoindenter is about 7 GPa. Therefore, the films should be regarded as fluorinated DLC films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：気体電子工学

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：アブレーション、パルスプラズマ、材料プロセス、ダイヤモンドライクカーボン

1. 研究開始当初の背景

プラズマアブレーション技術により固体原料であるテフロンから発生した気体中に

は炭素原子 C、フッ素原子 F のほか CF、CF₂ などの C_xF_y が含まれることが予想できる。それゆえ、C、CF などによるフッ素含有のア

モルファスカーボン膜形成などの成膜応用や F、CF、CF₂ 等が半導体基板材料と表面反応を引き起こすことを利用した微細加工応用が期待できる。研究の背景として、下記の現状がある。

(1)アモルファスカーボン膜の持つ高硬度、低摩擦係数、高耐摩耗性などの特徴を活かした自動車部品や切削工具などの生産が期待されており、膜質の改善・制御とともに生産性向上のため様々な簡素な生産方式が模索されている。

(2)半導体集積回路の製造プロセスでは、地球温暖化ガスである PFC ガスが使用されており、PFC の代替ガスの開発や新微細加工方式の開発などが急務の課題となっている。

2. 研究の目的

プラズマアブレーション技術を用いて固体原料から発生させた気体やそれらのイオンを、材料に照射させることでエッチング（微細加工）や成膜などを行う新しい材料プロセス方式を提案し、さらに実用化に向けての基礎データを取得することを研究目的とする。

3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するために、以下に記す研究内容を主として実施にする。

- (1) アブレーション用プラズマとして着目した電熱加速型パルスプラズマ推進機の基本特性の調査
- (2) 材料プロセス応用のためのパルスプラズマ動作条件の最適化 ならびに 分析結果を通じての実用性に関する検討

4. 研究成果

(1) アブレーション用パルスプラズマ装置として、固体原料がテフロン (PTFE) である電熱加速型パルスプラズマ推進機に着目し、そのパルスプラズマの基本特性を理解する。そのため、放電電流と印加電圧

の波形等の電氣的測定、発光分光法に基づくプラズマ組成の推定を行った。実験装置の概略図を図 1 に示す。

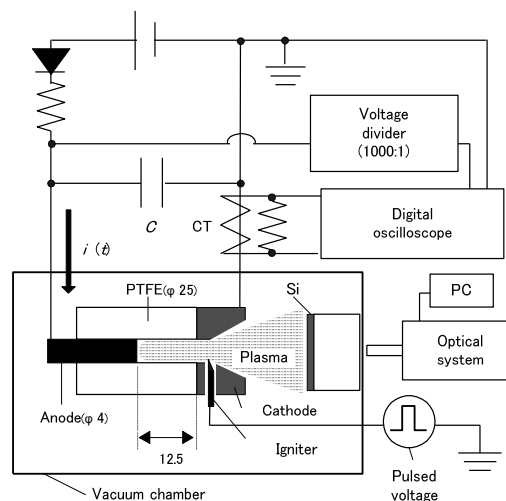


図 1 実験装置の概略図

コンデンサに蓄えられた静電エネルギーによって直径 4.2mm、長さ 12.5mm の円筒キャビティ内にパルスプラズマを 1 s 毎におよそ 30 μs の間 生成させた。測定した電流と電圧の波形より μ 秒オーダーではあるが、kA オーダーの電流が流れ、瞬時電力は最大 MW オーダーに達した。測定した電流と電圧の波形ならびに昇華による PTFE の質量減少量を基にプラズマ中の電子密度や中性粒子密度を推定したところ、推定した電子密度は 10²²-10²³ m⁻³、昇華により発生した中性粒子の密度は 10²³-10²⁴ m⁻³ の高密度であった。さらに、発光分光法に基づくプラズマ組成の推定をおこなった。図 2 に発光分光測定の結果の典型例を示す。図 2 に示すように、励起 CII や励起 FI からの発光が支配的であり、中性粒子である C や F、そして炭素イオンが高い密度で存在していることがわかる。しかしながら、励起 CF や CF₂ からの発光はほとんど観測されなかった。

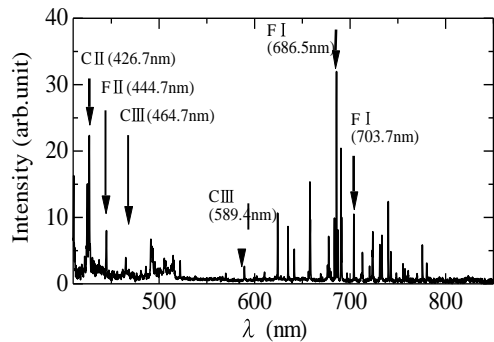


図2 発光分光測定結果の典型例

PTFE のアブレーションにより発生したガスと組成が類似と考えられる C_4F_8 を含む材料プロセス向けプラズマ中では、 CF や CF_2 ラジカルからの発光が比較的低密度の条件でさえ観測できていた。従って、PTFE の昇華により C と F が主に生成され、 CF_x ラジカルの生成率はかなり低いことが推察できた。加えて、フルオロカーボン系ガス (C_4F_8 や CF_4) を含む誘導性結合型プラズマ中へ酸素を混入した場合、 CF_x ラジカルの酸化に伴う F 原子の増加が観測できたが、アブレーション用パルスプラズマ中に希釈ガスとして Ar /酸素の混合ガスを混入してもプラズマの発光特性、特に F 原子からの発光に変化は見られなかった。この結果からも CF_x ラジカルの生成率は低いことが明らかとなった。

(2) 材料プロセスの基礎実験としてプラズマの下流部に設置したシリコン基板をプラズマ曝露した結果、シリコンがエッチングされるよりむしろシリコン基板上に褐色の薄膜が形成された。このカーボンフィルムの成膜速度はコンデンサに蓄えられた静電エネルギー E_c に強く依存する。本研究では 1 パルスあたり 1nm 以下の成膜であり、成膜速度は $0.5 - 1.0 \mu m/h$ 程度であった。実験では、10000~15000 ショット

のプラズマ曝露で、膜厚は $1.5 \sim 8.0 \mu m$ であった。

成膜の特性を把握するため、XPS ならびに Raman 分光測定を行った。図 3 に示すように XPS 測定より薄膜表面上で炭素とほぼ同等のフッ素が含有されていることが明らかになった。また、図 4 に示すように、Raman 分光測定より D バンドと G バンドの観測を通してアモルファスカーボン膜が形成されていることが明らかになった。

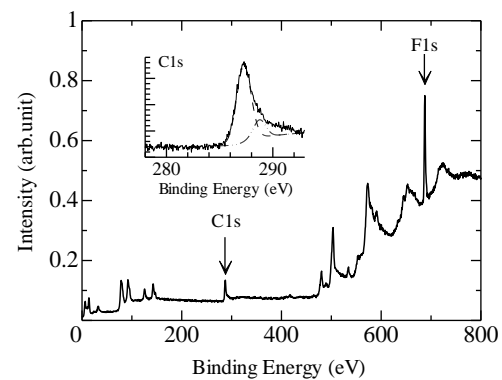


図3 XPS 測定結果の典型例

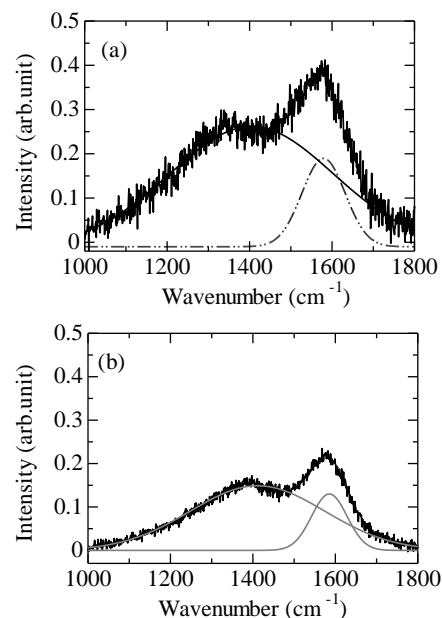


図4 Raman 分光測定結果の典型例
(a) $E_c = 2.7 J$ (b) $E_c = 3.3 J$

次に、ダイヤモンドライクカーボン膜の形成を判定するため、成膜したアモルファスカーボン膜の硬度をナノインデントにより測定した。図5に膜硬度と静電エネルギー E_c との関係を示す。静電エネルギーの増加に伴い膜硬度が急激に低下していくが、比較的低い静電エネルギー条件下で成膜した膜の硬度は最大7GPaに達した。

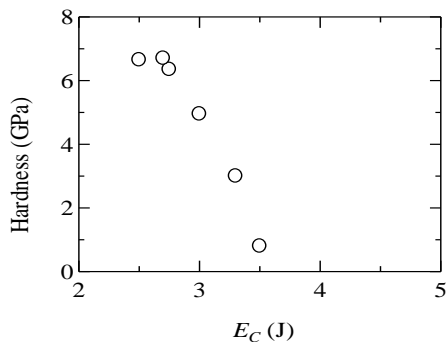


図5 膜硬度と静電エネルギーとの関係

これらの結果より、アブレーション用パルスプラズマ装置を用いて、やや軟質ではあるがフッ素含有ダイヤモンドライクカーボン膜の形成が確認できた。このフッ素含有ダイヤモンドライクカーボン膜の接触角を測定したところ110-120度の値を示し、従来の水素含有ダイヤモンドライクカーボン膜に比べ撥水性の面で優れていることもわかった。

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 T. Kimura and M. Iida,
Deposition of fluorinated diamond-like-carbon films by exposure of electrothermal pulsed plasmas,
Japanese Journal of Applied Physics、査読有、Special Issue、2011、印刷中

② T. Kimura and K. Hanaki,
Comparison of plasma parameters measured in inductively coupled Ar/C₄F₈/O₂ and Ar/CF₄/O₂ plasmas、

Japanese Journal of Applied Physics、査読有、48巻、2009、096004 (6ページ)

〔学会発表〕(計 4件)

① T. Kimura and M. Iida,
Deposition of fluorinated diamond-like carbon films using pulsed plasma thruster,
63th Gaseous Electronics Conference / International Conference on Reactive Plasmas、2010.10.5
Paris

② 飯田将康、木村高志、
パルスプラズマスラストを用いた DLC 膜の堆積、
27th Symposium on Plasma Processing、2010.2.1、
横浜

③ T. Kimura, M. Iida and A. Oda,
Application of pulsed plasma thruster to materials processing”
62th Gaseous Electronics Conference、2009.10.22、
Saratoga Spring, NY, USA

④ 木村高志、飯田将康、
アブレーション用パルスプラズマの基本特性、
平成20年度電気学会全国大会、2009.3.19、
北海道大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://plasma.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 高志 (Kimura Takashi)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60225042

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：