

平成 30 年 6 月 23 日現在

機関番号：50103

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2017

課題番号：26790065

研究課題名(和文) 大気圧下プラズマCVD法によるアモルファス炭素異方性制御技術の開発

研究課題名(英文) Development of anisotropy-control-technique of amorphous carbon by plasma CVD under atmospheric pressure

研究代表者

齋藤 誠紀(Saito, Seiki)

釧路工業高等専門学校・創造工学科・准教授

研究者番号：40725024

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：メタンガスの供給設備を整えるとともに、マイクロ波電源・導波管の組立・設置を行い、大気圧プラズマ・ジェット生成装置を完成させた。さらに、プラズマジェットの周囲にチャンバーを設置し、大気を排気し窒素ガスを充てんすることで、酸素を遮断した状態でプラズマジェットを照射する環境を整えた。大気中では酸素と結合した炭素堆積物が得られるのみであったが、酸素遮断下でのメタンプラズマ照射実験を行った結果、煤ではない炭素堆積物が基板上に点在している様子を確認できた。また、同じ照射装置を用いて、タングステン基板にヘリウムプラズマを照射した結果、タングステン表面に繊維状のナノ構造が発生することを確認した。

研究成果の概要(英文)：Plasma jet was successfully generated in atmospheric pressure by microwave excitation. A chamber was also installed surrounding the jet plasma to cut off the oxygen in surrounding atmosphere by filling nitrogen gas in the chamber. Oxidized carbon deposits are obtained by methane plasma irradiation in the air. However, carbon deposits which does not bond to oxygen atom are observed when methane plasma is irradiated in a chamber with no oxygen. In addition, it was confirmed that fibrous nanostructures were generated on the tungsten surface as a result of helium plasma irradiation to tungsten substrate by the same device.

研究分野：プラズマ材料科学

キーワード：アモルファス炭素 大気圧 マイクロ波 プラズマ

## 1. 研究開始当初の背景

プラズマ CVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) とよばれる技術では、プラズマを材料に照射し、プラズマ粒子を基板上に堆積させることで製膜する。プラズマ CVD 技術を用いたアモルファス炭素被膜技術が工業的に広く利用されている。アモルファス炭素は、優れた低摩擦性、低摩擦性、耐食性を有する。そのため、切削ドリルや摺動摩擦機械部品・エンジン部品などを被膜する用途で実用化されている。

低エネルギー (1eV 以下) で炭素を堆積させてアモルファス炭素を製膜する場合、炭素原子と炭素原子が形成する共有結合 (C-C 結合) の方向が基板面に平行になりやすいことが、分子シミュレーションを用いた数値実験で示されている。この C-C 結合の異方性は、アモルファス炭素の電気伝導特性および機械特性に影響を及ぼすと考えられる。

異方性を制御して機械部品を被膜することで、より機械特性に優れたアモルファス炭素被膜が可能になる。また、電気伝導特性・機械特性の異方性を、電子部品や MEMS (Micro-Electro-Mechanical System) 素子へ応用することも考えられる。以上のような背景のもと、C-C 結合異方性を有する炭素膜を、数値実験だけでなく現実に製造することが求められている。そして、異方性を制御できる製膜技術を確立し、応用技術の開発へと繋げることが期待できる。

## 2. 研究の目的

低エネルギー (1eV 以下) で炭素原子を堆積させてアモルファス炭素を製膜する場合、炭素原子と炭素原子が形成する共有結合 (C-C 結合) の方向が基板面に平行になりやすいことが、分子シミュレーションを用いた数値実験によって示されている。この C-C 結合の異方性は、アモルファス炭素の電気伝導特性および機械特性に影響を及ぼすと考えられる。異方性を有効利用することで、電子部品や MEMS 素子への応用、炭素被膜技術の向上などが見込める。異方性が生じるためには、堆積時のイオンエネルギーおよびフラックスが小さいことが重要である。そこで、本研究では、大気圧下プラズマ CVD 法によりアモルファス炭素製膜実験を行う。低圧プラズマと比べて大気圧プラズマのイオンエネルギーが格段に小さいことを製膜に利用する。そして、プラズマ・ジェットの中性ガス圧力を調節することで、製膜時の炭素イオンエネルギーおよびフラックスを変化させ、C-C 結合異方性を制御する技術の開発に挑戦する。さらに、分子シミュレーションを用いて異方性と製膜条件の関係を原子スケールで解明し、異方性制御技術を確立する。

## 3. 研究の方法

本研究では、大気圧プラズマ・ジェット生成装置を主に用いる。さらに、分子シミュレーションにより、製膜の素過程を解明する。まず、大気圧プラズマ・ジェットを用いて、アモルファス炭素の製膜実験を行う。そして、製膜速度の評価、電子顕微鏡 (SEM) を用いた表面観察、ラマン分光法を用いた C-C 結合成分の調査を行う。その後、イオンエネルギーを測定する技術を確立し、プラズマ・ジェットのイオンエネルギーを測定する。中性ガス圧力を制御することで、イオンエネルギーおよびフラックスを変化させる。そして、製膜時のイオンエネルギーおよびフラックスによってアモルファス炭素の C-C 結合異方性がどのように影響を受けるのかを解明する。

ユレーションにより、製膜の素過程を解明する。まず、大気圧プラズマ・ジェットを用いて、アモルファス炭素の製膜実験を行う。そして、製膜速度の評価、電子顕微鏡 (SEM) を用いた表面観察、ラマン分光法を用いた C-C 結合成分の調査を行う。その後、イオンエネルギーを測定する技術を確立し、プラズマ・ジェットのイオンエネルギーを測定する。中性ガス圧力を制御することで、イオンエネルギーおよびフラックスを変化させる。そして、製膜時のイオンエネルギーおよびフラックスによってアモルファス炭素の C-C 結合異方性がどのように影響を受けるのかを解明する。

## 4. 研究成果

### ① 分子シミュレーションによる成果

ブレナーポテンシャルを用いた炭素-水素系の分子動力学計算を行い、アモルファス炭素製膜の数値計算を行った。低エネルギー入射の場合の結合異方性を確認しただけでなく、高周波電場を印加した際にアモルファス炭素の結合成分の変化をその周波数依存性に着目して確認した。さらに、アモルファス炭素に含有される水素原子の振る舞いについて詳細に分析を行い、メタンプラズマに含まれる水素が入射した場合、水素原子のまま反射される確率が高く、CH などの炭化水素として放出する確率は低いことが分かった。また、二体衝突近似モデルに分子動力学法のポテンシャル関数を導入し、二体衝突近似法では無視される多体相互作用を取り入れることで、より精度の高い計算を高速に行う手法の開発に成功した。

### ② 大気圧プラズマ・ジェット装置の設置・改良

ヘリウムおよびメタンガスの供給設備を整えるとともに、マイクロ波電源・導波管の組立・設置を行い、大気圧プラズマ・ジェット生成装置を完成させた。そして、ヘリウムプラズマおよびメタンプラズマの点火を確認した。さらに、プラズマジェットの周囲にチャンバーを設置し、大気を排気し窒素ガスを充てんすることで、酸素を遮断した状態でプラズマジェットを照射する環境を整えることに成功した。真空ポンプ結合口に接続されているロータリポンプによって、チャンバー内を真空にする。チャンバー内の気圧は、チャンバーに設置したピラニゲージで計測した。チャンバー内を約 300 Pa 程度に減圧した後、ロータリポンプ - チャンバー間のフレキシブルチューブに接続したバルブを緩めて窒素ガスを導入する。ノズルからメタンプラズマを発生させ、試料挿入口から導入したタングステン板にメタンプラズマを照射できるように改良した。試料の挿入には、直線導入器を用いた。シリコン基板には、BNC コネクタを通してバイアス電圧を印加できるように設計した。

### ③ 大気圧プラズマ・ジェットの温度計測

静電単探針計測システムを構築した。ステ

ッピングモータを用いて探針位置を制御し、ヘリウムプラズマジェットのエレクトロ温度測定を行った。その結果、ノズル上端から高さ7.5mmにプラズマ中心が位置し、エレクトロ温度は約4.6eVであること、中心より2.5mm高い位置では、約1.7eVに温度が低下する事を確認した。炭素製膜を行う際、基板の設置高さに細心の注意を払う必要があることが示された。

#### ④ メタンプラズマ照射実験

まず、大気中でシリコン基板へのメタンジェットプラズマ照射実験を行った。発生するプラズマは二形態をとることが判明した。一つは、ノズル直上から安定してプラズマが発生する形態、二つ目は、ノズル側面から湾曲するようにプラズマが発生する形態である。前者のプラズマを基板に照射する場合、目視およびSEM像では基板表面に変化が見られないものの、EDSによる成分分析の結果、表面には炭素が多量に存在していることを確認した。一方、後者の場合、炭素を多量に含んだ黒い煤が大量に基板に堆積する。このように、大気中では安定した炭素膜が得られないことが判明した。

次に、チャンバーを設置し、酸素遮断下でのメタンプラズマ照射実験を行った。20Vのバイアス電圧をシリコン基板に印加し、30分間メタンプラズマジェットを照射した。ガス流量は3.6L/min、チャンバー内の気圧は0.2気圧程度とした。走査型電子顕微鏡(FE-SEM)およびエネルギー分散X線分光器(EDS)を用いて照射後試料の分析を行った。その結果、炭素膜の形成には至らなかったが、煤ではない炭素堆積物が基板上に点在している様子を確認できた。

#### ⑤ タングステンへのヘリウムプラズマ照射実験

設置・改良した大気圧ジェットプラズマ装置を用いて、タングステン基板にヘリウムプラズマを照射した結果、タングステン表面に繊維状のナノ構造が発生することを確認した。真空プラズマの場合、20eV程度の低エネルギーヘリウムイオンをタングステン材に照射すると、ナノメートル程度の直径を有する繊維状綿毛構造が照射面に発生することがわかっている。このようなナノ構造の応用技術が近年活発に議論されている。例えば、綿毛構造は、熱光起電力発電用の太陽光吸収体として期待されている他、光触媒、MEMS技術への応用なども期待できる。多様な応用が期待される中、大面積のナノ構造を低価格で発生させる技術が求められている。真空装置を利用する現在の生成方法では、低価格化・大面積化は難しい。そのため、本研究で用いる大気圧ジェットプラズマ装置で綿毛構造を発生できれば、産業応用につながると期待できる。

### 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14件)

- ① S. Saito, H. Nakamura, Energy absorption on the surface of bubble formed tungsten materials under plasma irradiation, Proc. 36th JSST Annual International Conference, 2017
- ② S. Saito, Education for Nuclear Fusion Technology through Collaborative Research with NIFS and Nuclear Human Resource Development Program by NIT, Proc. 2017 International Symposium on Advances in Technology Education, 2017
- ③ S. Saito, H. Nakamura, S. Yooyen, N. Ashikawa, K. Katayama, Effect of polycrystalline structure on helium plasma irradiation to tungsten materials, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 57, pp. 01AB06 (9 pages), 2017
- ④ S. Kino, E. Takada, H. Tenzou, F. Sakamoto, A. Minoda, S. Suzuki, S. Saito, I. Nakamura, C. Mouri, Y. Ohta, Nuclear Human research development in National Institutes of Technology, Proc. 2015 IEEE 7th International Conference on Engineering Education, 16-19, 2016
- ⑤ S. Saito, H. Nakamura, M. Tokitani, Comparison of induced damage, range, reflection, and sputtering yield between amorphous, bcc crystalline, and bubble-containing tungsten materials under hydrogen isotope and noble gas plasma irradiations, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 56, pp. 01AF04 (6 pages), 2016
- ⑥ S. Saito, H. Nakamura, M. Tokitani, Molecular Simulation of Hydrogen Plasma Irradiation into Bubble Formed Tungsten Material, Proc. 3rd International Conference on Advances in Electronics Engineering, 2015
- ⑦ S. Saito, K. Yoshida, H. Nakamura, Penetration of Helium Ions into Tungsten Material with Nanoporous Structure, Proc. 2015 International Symposium on Nonlinear Theory and Its Applications, 2015
- ⑧ S. Saito, M. Tokitani, H. Nakamura, Bubble formation in tungsten material under energetic helium ion injection, Proc. 34th JSST Annual International Conference, pp. 26-29, 2015
- ⑨ S. Saito, H. Nakamura, M. Tokitani, R. Sakaue, K. Yoshida, 「Determination of dynamical changes in sputtering and retention on bubble-growing tungsten under helium plasma irradiation by binary-collision-approximation-base

d simulation、Japanese Journal of Applied Physics、vol. 55、pp. 01AH07 (7 pages)、2015

- ⑩ S. Saito, M. Tokitani, H. Nakamura、Material Temperature Dependence of the Retention and Sputtering Yield of Single-Crystal Graphite under Hydrogen Plasma Irradiation、Plasma and Fusion Research、vol. 10、pp. 3403075 (4 pages)、2015
- ⑪ S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama Y. Oda, H. Nakamura、Binary-Collision-Approximation Simulation for Noble Gases Irradiation to Tungsten、Proc. 33rd JSST Annual International Conference、2014
- ⑫ S. Inabe, K. Yoshida, R. Sakaue, T. Sasamoto, H. Nakamura, S. Saito、Binary-Collision-Approximation-Based Simulation of Plasma Irradiation to Tungsten Material、Proc. International Seminar on Technology for Sustainability 2014、2014
- ⑬ S. Saito, M. Tokitani, H. Nakamura、Progress of Binary-Collision-Approximation-Based Simulation for Surface Erosion by Plasma Irradiation、Springer CCIS、vol. 474、pp. 176-186、2014
- ⑭ S. Saito, H. Nakamura, A. Takayama, A. M. Ito、Binary-collision-approximation simulation for noble gas irradiation onto plasma facing materials、Journal of Physics: Conference Series、vol. 490、pp. 012169 (4 pages)、2014

[学会発表] (計4件)

- ① S. Saito, M. Tokitani, H. Nakamura、Finite Temperature Effect on Helium Plasma Irradiation to Bubble-formed Tungsten Material、International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials 2018、Nagoya (Japan)、2018
- ② S. Saito, H. Nakamura, M. Tokitani, N. Ashikawa, K. Katayama、Molecular simulation for the investigation of helium bubble effects on plasma irradiation to tungsten material、A3 Foresight Program Workshop、Chongqing (China)、2017
- ③ S. Saito, H. Nakamura、Energy absorption on the surface of bubble formed tungsten materials under plasma irradiation、36th JSST Annual International Conference on Simulation Technology、Tokyo (Japan)、

2017

- ④ S. Saito、Education for Nuclear Fusion Technology through Collaborative Research with NIFS and Nuclear Human Resource Development Program by NIT、International Symposium on Advances in Technology Education、Singapore、2017
- ⑤ S. Saito, H. Nakamura, K. Sawada, M. Hasuo, M. Kobayashi, G. Kawamura、Development of a Model for Hydrogen Recycling on Carbon Divertor by Molecular Dynamics Simulation、16th International Conference on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications、Neuss/Düsseldorf (Germany)、2017
- ⑥ S. Saito, M. Tokitani, H. Nakamura、Grain size dependence of penetration depth of hydrogen injection into polycrystalline tungsten by binarycollision-approximation-based simulation、International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials 2017、Aichi (Japan)、2017
- ⑦ S. Saito, H. Nakamura, M. Tokitani、Plasma-Material Interaction on Tungsten Materials under Helium Plasma Irradiation、The 3rd International Workshop on Advanced Plasma Technology and Applications、Ho Chi Minh (Vietnam)、2017
- ⑧ S. Saito, H. Nakamura, M. Tokitani、Molecular Simulation of Plasma - Material Interaction for Nuclear Fusion Device、Japan-Thailand Workshop on Numerical and Experimental Approaches to Nonlinear Problems、Bangkok (Thai)、2016 [基調講演]
- ⑨ S. Saito, H. Nakamura, M. Tokitani、Effect of Helium Bubbles in Tungsten in Plasma-Material Interaction、18th International Congress on Plasma Physics、Kaohsiung (Taiwan)、2016
- ⑩ S. Saito, H. Nakamura, M. Tokitani、Simulation Study of Hydrogen Retention on Bubble-formed Tungsten Material、Plasma Surface Interactions in Controlled Devices、Rome (Italy)、2016
- ⑪ S. Saito, M. Tokitani, H. Nakamura、Retention on Bubble Formed Tungsten under Plasma Irradiation、International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials 2016、Nagoya (Japan)、2016
- ⑫ S. Saito, M. Tokitani, H. Nakamura、

- Erosion of bubble formed tungsten material、25th International Toki Conference、Toki(Japan)、2015
- ⑬ S. Saito, H. Nakamura, M. Tokitani、Molecular Simulation of Hydrogen Plasma Irradiation into Bubble Formed Tungsten Material、3rd International Conference on Advances in Electrical Engineering、Dhaka (Bangladesh)、2015
- ⑭ S. Saito, K. Yoshida, H. Nakamura、Penetration of Helium Ions into Tungsten Material with Nanoporous Structure、2015 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications、Hong Kong (China)、2015
- ⑮ S. Saito, H. Nakamura, M. Tokitani、Erosion of Tungsten Material Under Hydrogen Plasma Irradiation by Binary-Collision Approximation-Based Simulation、International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials 2015、Nagoya (Japan)、2015
- ⑯ S. Saito, M. Tokitani, H. Nakamura、Bubble formation in tungsten material under energetic helium ion injection、34th JSST Annual International Conference、Toyama (Japan)、2015
- ⑰ S. Saito, M. Tokitani, H. Nakamura、Sputtering process of tungsten material under noble gas irradiation b binary-collision-approximation-based simulation、The 13th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes、Kyoto (Japan)、2015
- ⑱ S. Saito, M. Tokitani, H. Nakamura、Retention and Erosion Processes of Graphite under Hydrogen Plasma Irradiation、24th International Toki Conference、Toki(Japan)、2014
- ⑲ S. Saito, M. Tokitani, H. Nakamura、Binary-Collision-Approximation-Based Simulation of Helium Retention in SUS316 and Tungsten under Surface Erosion by Plasma Irradiation、33rd JSST Annual International Conference、Kitakyushu (Japan)、2014
- ⑳ S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama, H. Nakamura、Molecular Simulation Study on Hydrogen Retention in Polycrystalline Graphite、International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials 2014、Nagoya (Japan)、2014
- ㉑ S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama, H. Nakamura、Study on Hydrogen Plasma-Carbon Material Interaction by

- Molecular Simulation in Submicron Scale、XXVIIUPAP Conference on Computational Physics、Boston (USA)、2014
- ㉒ 斎藤誠紀, 中村浩章, 時谷政行, 芦川直子, 片山一成、ヘリウムバブルが形成されたタングステン材のプラズマ-材料相互作用、プラズマシミュレータシンポジウム 2017、土岐、2017 [招待講演]
- ㉓ 佐藤功明, 古仲美緒, 中村浩章, 時谷政行, 矢嶋美幸, 菊池崇志, 斎藤誠紀、気圧プラズマを利用したタングステン繊維状ナノ構造生成可能性の検討、第 11 回核融合エネルギー連合講演会、福岡、2016
- ㉔ 斎藤誠紀, 中村浩章, 時谷政行、ヘリウムバブル構造の発生に伴うリテンション特性の変化、日本物理学会 第 71 回年次大会、仙台、2016
- ㉕ 斎藤誠紀, 時谷政行, 中村浩章、ヘリウムバブル形成にともなうタングステン材のスパッタリング特性およびヘリウムリテンション特性の動的変化、プラズマ・核融合学会 第 32 回年会、名古屋、2015
- ㉖ 斎藤誠紀, 時谷政行, 中村浩章、SUS316L へのヘリウムプラズマ照射の二体衝突近似シミュレーション、プラズマ・核融合学会 第 32 回年会、愛知、2014
- ㉗ 斎藤誠紀, 時谷政行, 中村浩章、プラズマ照射に伴う金属材損耗およびプラズマ粒子蓄積の動的過程解明に向けた二体衝突近似コードの改良、第 10 回核融合エネルギー連合講演会、筑波、2014
- ㉘ 斎藤誠紀, 伊藤篤史, 高山有道, 中村浩章、水素プラズマ-炭素材相互作用の解明に向けたサブマイクロメートルスケール分子シミュレーション、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島、2013
- ㉙ 斎藤誠紀, 伊藤篤史, 高山有道, 中村浩章、二体衝突近似シミュレーションを用いた希ガスプラズマ照射下におけるタングステン fuzz 形成の検討、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島、2013
- 他、学会・研究会等での発表：2018 年 2 件、2017 年 4 件、2016 年 1 件、2015 年 8 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権] (計 0 件)

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 件)

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1) 研究代表者

齋藤 誠紀 (SAITO, Seiki)  
釧路工業高等専門学校創造工学科・准教授  
研究者番号：40725024

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

高村秀一 (TAKAMURA, Shuichi)

大野哲靖 (OHNO, Noriyasu)

山田英明 (YAMADA, Hideaki)

中村浩章 (NAKAMURA, Hiroaki)

田村祐一 (TAMURA, Yuichi)