

修士論文

光電子放出を用いたパルス放電プラズマ CVD による

炭素薄膜の合成

Synthesis of Carbon Thin Films by Pulse Discharge Plasma CVD

Using Photoelectron Emission

報告者

学籍番号: 1235125

氏名: 野村 恵吾

指導教員

八田 章光 教授

令和3年2月12日

目次

目次.....	3
第1章 序論.....	1
1.1 研究背景と目的.....	1
1.2 本論文の構成.....	1
第2章 基本原理と実験装置.....	3
2.1 放電プラズマの生成原理.....	3
2.2 エキシマランプの紫外光による光電子放出.....	4
2.2.1 エキシマとは.....	4
2.2.2 紫外線照射による気体放電プラズマ生成.....	5
2.3 プラズマ CVD 法.....	6
2.3.1 パルス直流プラズマ放電.....	6
2.3.2 パルスガス供給放電プラズマ.....	8
第3章 光電子放出によるプラズマ放電.....	11
3.1 紫外線照射による直流放電の電流電圧特性.....	11
3.2 パルスガス供給プラズマ放電の再現性.....	13
3.2.1 パルスガス供給プラズマ放電の装置構成.....	13
3.2.2 パルスガスプラズマ放電の再現性.....	14
3.2.3 パルスガス放電のパルス幅依存性.....	15
3.3 パルス直流放電と再現性.....	17
3.3.1 パルス直流放電の装置構成.....	17
3.3.2 パルス放電のジッタ解消.....	18
3.3.3 パルス直流放電の放電再現性.....	20
3.4 考察.....	21
3.4.1 放電ジッタ発生の考察.....	21
3.4.2 パルスガス供給によるガス塊の挙動について.....	22
3.5 まとめ.....	23
第4章 光電子放出を用いたプラズマ CVD による炭素薄膜合成.....	25
4.1 ガラス基板への Cu/Ni のスパッタリング.....	25
4.1.1 銅ターゲットのスパッタリング.....	25
4.1.2 Ni ターゲットのスパッタリング.....	26
4.1.3 吸収分光測定による膜厚の推定.....	27
4.2 基板加熱と冷却制御.....	29
4.2.1 基板ヒーター加熱電源による電極加熱.....	30
4.2.2 Ar ガスによる基板冷却.....	31
4.2.3 プラズマ CVD 時の基板加熱と冷却制御.....	31
4.3 パルス DC プラズマ CVD による成膜.....	33

4.3.1	パルス DC プラズマの実験構成	33
4.3.2	基板加熱によるプラズマ放電への影響.....	34
4.3.3	パルス DC プラズマ CVD 法における熱 CVD の影響	35
4.4	パルスガス供給プラズマ CVD 法による炭素薄膜の合成	36
4.4.1	実験構成	36
4.4.2	パルスガス供給による炭素薄膜の合成.....	37
4.5	考察.....	38
4.5.1	パルス DC プラズマ CVD 法による炭素薄膜の生成の考察.....	38
4.5.2	電極加熱による放電電流と発光強度の低下.....	39
4.5.3	パルスガス供給プラズマ CVD 法による炭素薄膜生成の考察	40
4.6	まとめ.....	40
第 5 章	結論	41
参考文献	42
謝辞	44
研究業績	45

第1章 序論

1.1 研究背景と目的

グラフェンとは炭素原子の員環構造を2次元平面上にシート状に広下げたような、炭素原子1つ分厚さを持つナノ膜厚の物質である。グラフェンは透明かつ高い電気導電度を持つ薄膜である。現在、スマートフォンや太陽光パネルなどに使用されている透明電極にはITO(Indium Tin Oxide)が使用されている。しかし、インジウムはレアメタルであり、枯渇が懸念されていることから代替材料の開発が期待されている。候補としてグラフェンの利用が期待されている [1]。本研究室では以前より、プラズマCVD法を用いてDLC(Diamond Like Carbon)の成膜制御 [2, 3, 4]やガラス基板上へグラフェンライクなナノ膜厚の炭素薄膜の合成 [2]を試みてきた。基板上への直接、ナノ膜厚の炭素薄膜の合成を行ってきた。

本研究では、ナノ膜厚の炭素薄膜合成を高精度に制御するパルス変調プラズマCVD法の実現をするためにガス供給の最小化と放電時間の最小化を行った。ガス供給においてはパルスガス供給に同期した放電制御を行った。ガス供給の最小化では、パルスガス供給に同期した放電制御を行った。そして、放電時以外のガス供給を遮断し基板加熱による熱CVD成膜の抑制、原料ガスの効率利用を目的として、パルスガス供給によるプラズマCVD装置を構築した。放電時間の最小化では、パルス変調直流電源によって、必要最小限の放電パワーの供給を行った。しかし、短時間合成の実現において、プラズマ放電開始タイミングが再現しなかった。具体的には、ミリ秒オーダーでのプラズマ放電において、放電点火タイミングのぶれ(ジッタ)、もしくは全く放電しない問題が発生した。短時間のプラズマ材料合成プロセスでは、ミリ秒の最小時間での放電においてこのジッタはプロセス再現性が低下する。

今回、ジッタの原因はチャンバー内を通過する自然放射線(宇宙線)による初期電子供給の不足が原因と考え、紫外線を電極へ照射し、初期電子供給による解決を図った。先行研究にて光電子放出をプラズマ処理の制御に利用できることが提案されている [5]。そして、本研究ではエキシマランプを使用し、光電子放出による初期電子供給を行い、再現性の高い短時間のプラズマ放電を行った。そして、実際に炭素薄膜を合成し、膜質の評価を行った。

1.2 本論文の構成

本文の構成として、第1章では研究背景と目的を記述した。第2章では本実験で使用する装置の説明をした。第3章では、光電子放出を用いた直流放電での電流電圧特性観測、パルスガス放電とパルス放電のジッタ解消と再現について評価した。第4章では、第3章で構築したプラズマ放電を用いて、基板加熱の影響によるプラズマ放電の分析とガス加熱による合成への影響、パルスDCプラズマCVDとガスパルス供給プラズマCVDの炭素薄膜の合成評価を行った。

本論文に使用した圧力計では大気圧 (101.3kPa)を基準としたゲージ圧と真空室に対して粒子などの物質が全く存在しない絶対真空での圧力を基準とした絶対圧の2種の圧力表示がなされていた。絶対圧はゲージ圧と大気圧の和である。本論文では、絶対圧とゲージ圧の混同を避けるために圧力を全て絶対圧として記載した。

第2章 基本原理と実験装置

2.1 放電プラズマの生成原理

気体放電によるプラズマの生成原理について説明を行う。プラズマの生成において、図において電極間に電圧が印加され始めると、初期電子が電界によって加速され、気体分子と衝突し電離を起こし不安定な放電（タウンゼント放電）が発生する。この時に α 作用が発生する。

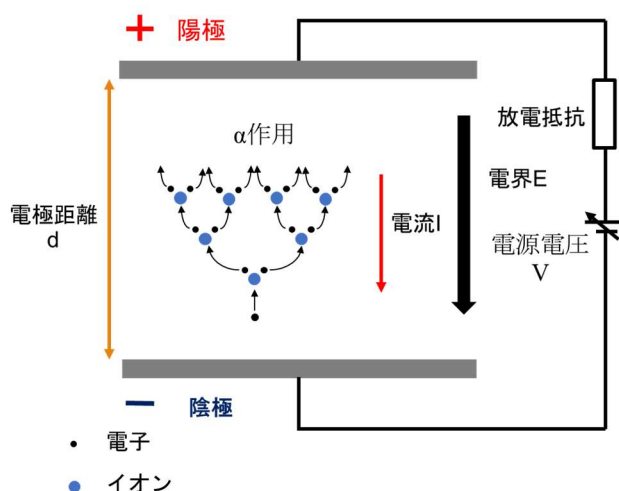


図 2.1-1 α 作用の発生

α 作用は図 2.1-1 のように供給された初期電子が電界によって加速され、電子が周りの気体へと次々と衝突し、電離させていく。この時、電子が陰極から離れるとともに指数関数的に気体が電離する。この現象が α 作用である。電離が指数関数的に発生するため、流れる電流も同様に指数関数的に増加する。そのため、電流は増幅される。ここで α 作用による電流増幅を式(1)で表す。初期電流を I_0 、電極間距離を d 、電離衝突係数を α 、電子の衝突によって増幅された電流値を I とすると

$$I = I_0 \exp(\alpha d) \quad (1)$$

となる。さらに、電離衝突係数は電界 E と圧力 p 、気体の種類によって決まる定数 A と B より、以下のように表せる。

$$\alpha = pA \exp\left(-\frac{pB}{E}\right) \quad (2)$$

式(2)は圧力 p が一定のもとでは、電離衝突係数 α は電界 E が強くなるほど大きくなることが分かる。式(1)は流れる電流 I が電界 E が強くなるほど大きくなり、指数関数的に電流が増幅されることを示している。

次に γ 作用について説明を行う。 α 作用による不安定な放電が発生した後、正規グロー放電（ α 作用による安定な放電）が発生する。この時、電流量が増加すると、電

極間の電位を一定にたもとうとして、陰極の放電面積が増加する。さらに放電電流を増やすと、電流は陰極を覆いつくし、電流面積が増加できなくなる。電流が陰極を覆いつくした後は電流の増加に伴い電極間電圧も増加するような異常グロー放電が発生する。

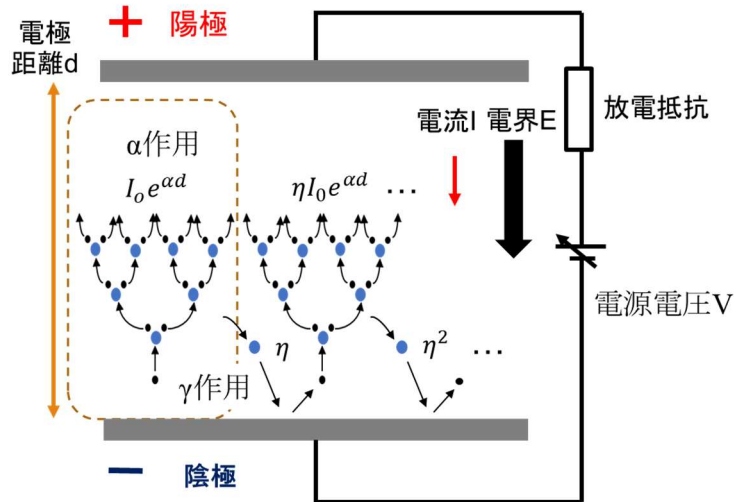


図 2.1-2 γ 作用の発生

図 2.1-2 のように、正電荷のイオンが陰極へと衝突し、2 次電子を放出することでグロー放電が発生する。イオンが陰極へと衝突して電子を放出する現象が γ 作用である。グロー放電時に流れる電流を、 γ 作用を用いて式で示す。陰極に衝突するイオン 1 個あたりが放出する 2 次電子数を γ とし、1 回に発生した α 作用にて電離したイオンが陰極に衝突して放出した 2 次電子の総数を η と置く

$$\eta = \gamma(e^{\alpha d} - 1) \quad (3)$$

次に、 η を用いて、グロー放電時に流れる電流 I は無限等比級数の和で増加し

$$\begin{aligned} I &= I_0 e^{\alpha d} + \eta I_0 e^{\alpha d} + \eta^2 I_0 e^{\alpha d} + \dots \\ &= \frac{I_0 e^{\alpha d}}{1 - \eta} \end{aligned} \quad (4)$$

と表される。式(3)より式(4)は

$$I = \frac{I_0 e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (5)$$

となる。式(5)は式(2)より、電界 E が強まり、電離衝突回数 α が増加すると式(5)の分母がゼロへと近づき、電流 I が急激に上昇する。 γ 作用によって、異常グロー放電時には電極間電圧の増加とともに放電電流の急激な上昇する。

2.2 エキシマランプの紫外光による光電子放出

2.2.1 エキシマとは

エキシマとは、安定な希ガスに高いエネルギーを与えた時に、励起した 2 原子ある

いは3原子からなる希ガスの多原子分子である。この励起した希ガスの多原子分子をエキシマと呼ぶ。エキシマが励起状態から基底状態へと遷移するとき紫外線を放出する。エキシマの寿命は数十ナノ秒程度であり、即座に安定な基底状態へと遷移する。

エキシマを利用した光源がエキシマランプである。エキシマランプとはクリプトンやキセノンなどの安定な希ガスを誘電体バリア放電にて、エキシマを発光させるランプである [6]。また、誘電体バリア放電は、大気圧程度の圧力範囲において低温プラズマを生成する放電技術である。放電時には、電極の間に石英などの誘電体を挟むまたは覆い、数10~数MHzの高周波高電圧を印加しプラズマを発生させる [7]。また、誘電体バリア放電は、交流電圧印加時誘電体表面の大部分に火花を上げない安定な針状のコロナ放電を発生させる [8]。

2.2.2 紫外線照射による気体放電プラズマ生成

光電子放出とは、金属表面などの電極に紫外線などの光を照射する事で光電子を放出する現象である。先行研究 [9, 5]として、紫外線照射による光電子制御プラズマ CVD が鷹林らによって報告されている。本研究において、同様に紫外線照射による光電子放出を利用し、初期電子の安定供給による放電再現性の高いプラズマ CVD 装置の構築を行った。

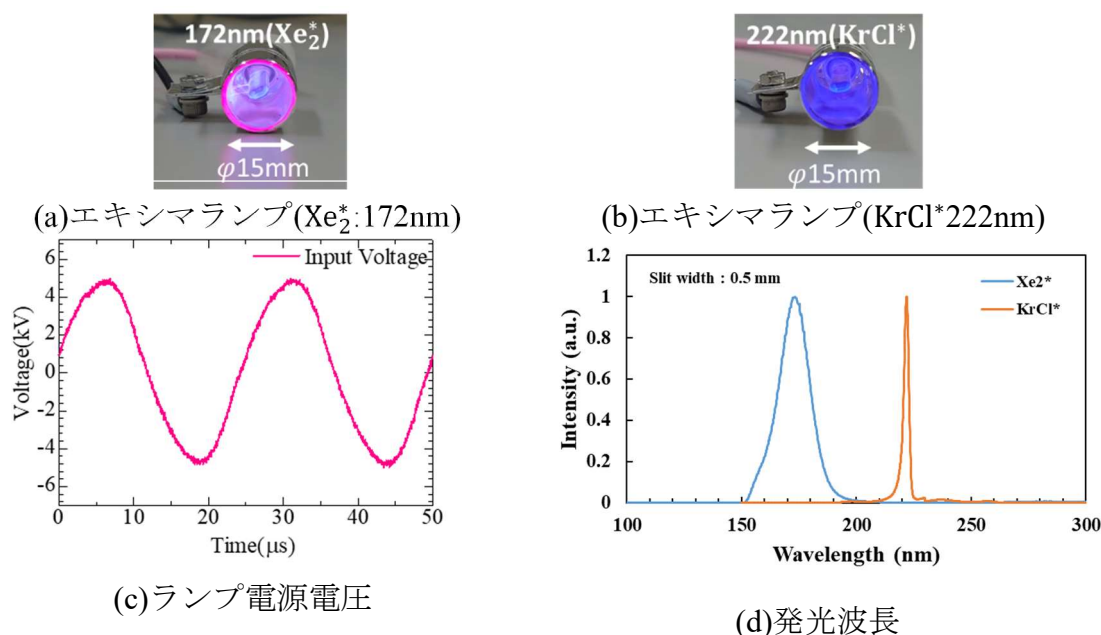


図 2.2.2-1 エキシマランプの仕様

図 2.2.2-1 にエキシマランプの仕様を示す。今回使用したエキシマランプは、発光波長 172nm と 222nm のエキシマランプ(株式会社オーク製作所:OEL-172-040FSS,OEL-222-040FSS)を使用した。それぞれのエキシマランプの照射面が直径 15mm のエキシマランプを使用した。ランプの発光には(c)の様な電源周波数が 40kHz、ピーク to ピーク電圧 10kV の電源電圧で、発光周波数は 80kHz で誘電体バリア放電している。また、それぞれのランプの発光ピークは図 2.2.2-1(d)であり、キセノンエキシマランプ (Xe₂^{*})で

はピーク波長が 172nm を中心としてブロードな広がりを持ったスペクトルを持つ。塩化クリプトンエキシマを使用したランプ(KrCl^*)では、発光波長 222nm にシャープなピークを持ったスペクトルを持つ。

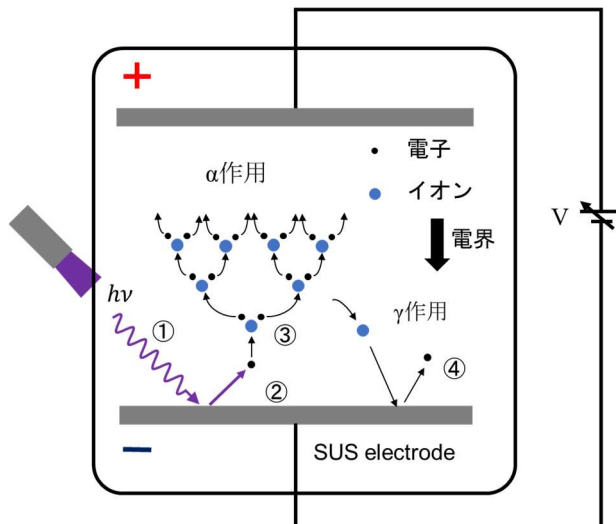


図 2.2.2-2 光電子放出によるプラズマ放電

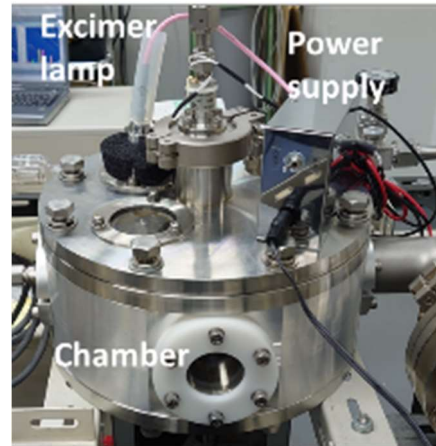


図 2.2.2-3 エキシマランプの取付

図 2.2.2-2 の様に発光波長 172nm と 222nm のエキシマランプをステンレス電極へ照射し光電子放出を狙い、図 2.2.2-3 の様にエキシマランプをチャンバーの石英窓へ直に取り付けた。この時、石英窓とエキシマランプには、周辺空気が流れ込みオゾンが生成されるのを防ぐために、シールテープを巻いた。

先行研究 [9]では、図 2.2.2-2 の様にエキシマランプにて紫外線を電極へ照射し、初期電子となる光電子を放出させる。初期電子によるイオン化を行い、初期電子が α 作用を経て電流増幅が行われる。通常の放電ではさらに電圧、電流を増加させると、 γ 作用による電子供給が支配的になり、持続的なグロー放電へ発展する。先行研究 [9]では、グロー放電の維持電圧より低い電圧で、光電子電流を種として持続的なタウンゼント放電を発生させるというアイデアを用いて高精度な成膜制御をしている。

2.3 プラズマ CVD 法

2.3.1 パルス直流プラズマ放電

従来プラズマ放電では、直流、交流、高周波、パルスなど様々な電源を使用されてきた。ここで、交流でのプラズマ放電に注目すると、パルス DC プラズマ CVD 法は RF プラズマと比較して膜成の制御性が高いとされている [10]。具体的には、パルス放電によってプラズマ放電の高速な ON と OFF 繰り返し、Duty 比を制御することにより、プラズマのラジカルの制御、電子の緩和時間による電子温度の制御などが可能であるとされている [11]。この 2 点がパルス放電の利点であるとされている。本研究では、この利点より、パルス放電を採用し、炭素薄膜成膜プロセスの精密制御を目的と

している。

本研究室ではマムンらによって電荷回生型パルス変調直流電流源が開発された [2]。今回の実験では、このパルス変調電源にて、パルス直流放電を行った。

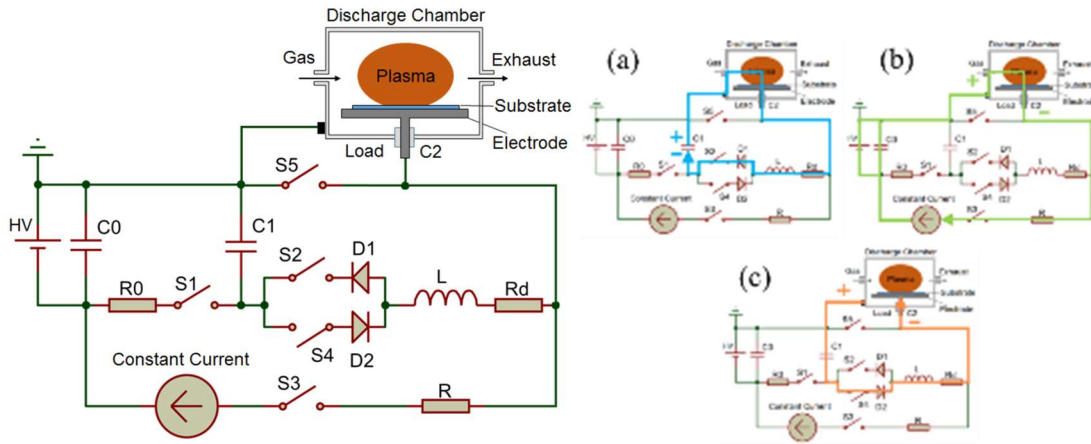


図 2.3.1-1 電荷回生型パルス変調直流電流源と動作

図 2.3.1-1 は電荷回生型パルス変調直流電流源の回路図とその動作を示した図である。この電流源では、LC 共振によって、チャンバー内の電極の電荷を急速に移動させている。そして、容量性結合チャンバーの欠点である容量性負荷に対する充放電にかかる時間を数 100ns オーダーへ最小化を実現した。パルス放電の立上がり時には図中 (a) の様に LC 共振によって電源内のコンデンサ C1 から電極容量へ電荷を急速に移動して、立上りを速くしている。また、放電中には (b) の様に定電流回路によって、設定した電流値を保つように電圧を調整する。立下り動作時には (c) の様に LC 共振によって、電極に残留する電荷を電源内のコンデンサ C1 に回生する。そうすることで、損失を減らし、放電に寄与するエネルギー効率を高めている。また、通常のプッシュプル型の電源では、周波数を高くするほど、残留電荷による損失を増やしてしまう。一方、電荷回生型パルス変調直流電流源では、大きく改善されている [2]。電荷回生型パルス変調直流電流源と各種実験装置の接続方法を記載する。

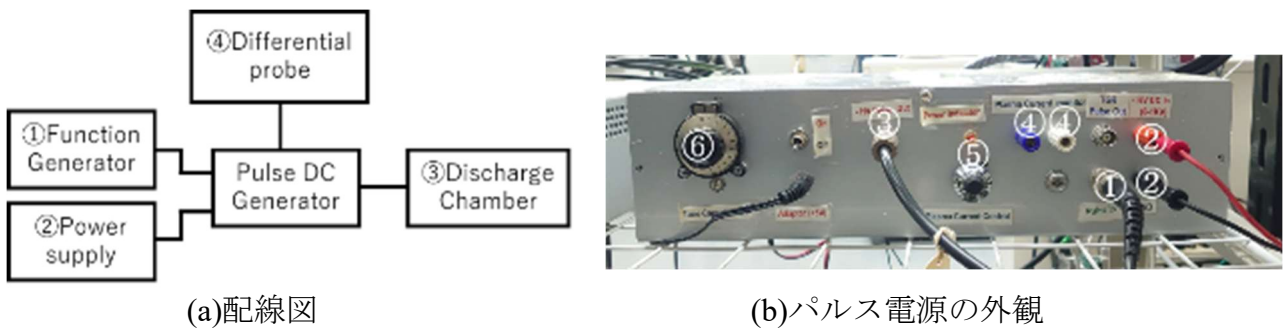


図 2.3.1-2 電荷回生型パルス変調直流電流源

図 2.3.1-2(a)は配線図と(b)は電荷回生型パルス変調直流電流源の外観図である。図よ

り、①はファンクションジェネレータからのパルス変調信号を、BNC ケーブルを介して電源へ入力している。②では、高電圧直流安定化電源より、変調前の直流高電圧を入力している。また、赤のジョンソンターミナルは負極、黒は正極(GND)へ接続する。③は高耐電圧用の同軸コネクタを介して、チャンバー電極（負極）と壁面(GND)に接続されている。④の青と白のジョンソンターミナルは図 2.3.1-1 の回路図に記されている検出抵抗 R(50 Ω)の両端に並列で接続されている。放電時には、端子両端に差動プローブを接続し、定電流動作時の放電電流を計測できる。⑤は図 2.3.1-1 の回路図中の定電流回路(Control current)の定電流出力調整用のボリュームである。⑥は図 2.3.1-1 の回路図中の可変コンデンサ C1 である。この可変コンデンサは放電電極間の容量 C2 との電荷やエネルギーの効率的な移動と回収を行っている。以上が、電荷回生型パルス変調直流電流源と各種実験装置との接続方法である。また、パルス変調電源の仕様について表 2.3.1-1 にまとめた。

表 2.3.1-1 電荷回生型パルス変調直流電流源の仕様 [2]

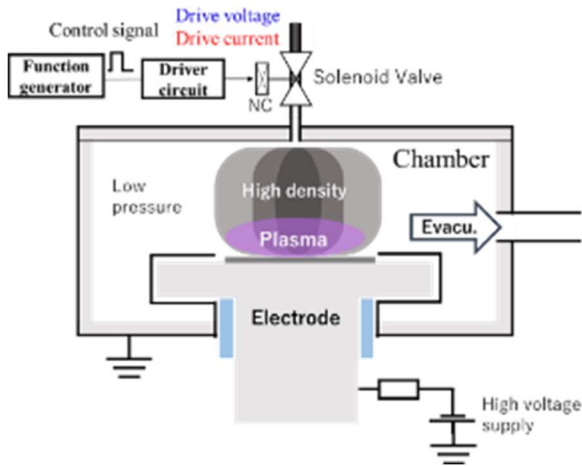
出力電圧（電源）	0-1000(-V)
出力電流（電源）	0-50(mA)
パルス変調周波数	0-500(kHz)
パルス幅	1(μs)-∞
パルス立上り時間	<500ns
パルス立下り時間	<800ns

電荷回生型パルス変調直流電流源の出力電圧は 0-1000V、出力電流は 0-50mA、パルス変調周波数は 0~500kHz、最小パルス幅は1μs、パルスの立ち上がり時間は 500ns、立下り時間は 800ns である [2]。

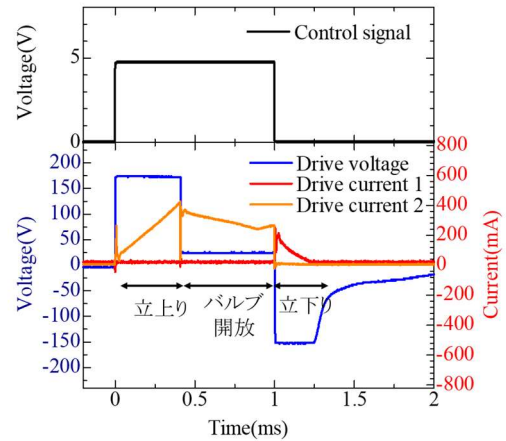
2.3.2 パルスガス供給放電プラズマ

ナノ膜厚炭素薄膜の生成に向けて、ガスの極少量供給を行うために、ソレノイドバルブを利用したパルスガス供給プラズマ CVD の構築を行った。本研究では谷添氏 [12] によって開発された、高速ソレノイドバルブ駆動回路を使用して、ミリ秒スケールのガス供給を実現した。従来連続的なガス流量制御のもと放電を行ってきた。しかし、プラズマで発生した反応活性種の滞留や余分な原料ガスの滞留、流れの影響によるガスの不均一な流れがごく薄い炭素薄膜の成長制御に不利であると考えた。パルスガス放電では、パルスの的にガス供給することで、連続ガス流での不利を解消できると考え、パルスガス放電を導入した。

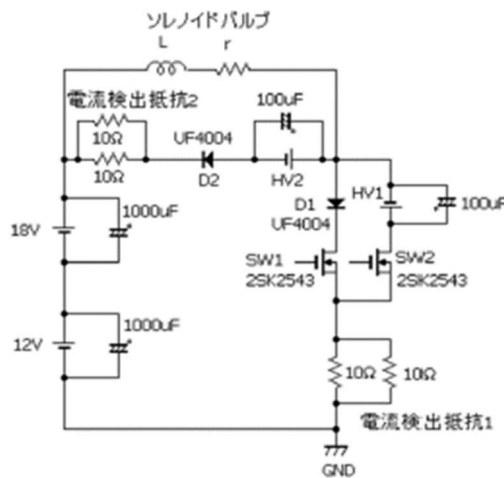
ファンクションジェネレータによって発生させた、1ms の矩形波制御信号を駆動回路に入力した時の、ソレノイドバルブの両端にかかる電圧と動作電流を下記に示す。



(a)パルスガスの装置構成



(b)バルブ制御信号と駆動電流電圧(1ms)

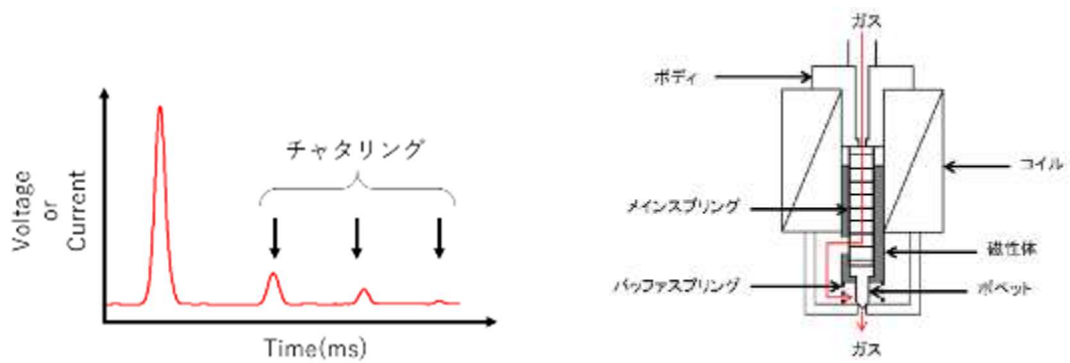


(c)高速ソレノイドバルブ駆動回路 [12]

図 2.3.2-1 パルスガス供給放電

図 2.3.2-1 の(a)パルスガス供給放電の装置構成、図 2.3.2-1 (b)にファンクションジェネレータから駆動回路に 1ms の制御信号を入れた時のソレノイドバルブの駆動電流電圧、図 2.3.2-1 (c)が高速ソレノイドバルブ駆動回路を示す。パルスガス供給放電では、ソレノイドバルブの高速駆動にて、高真空状態のチャンバーへ高密度なガスを瞬間的に供給する。そして、電極間へ供給された高密度なガスは電離し、放電を開始するが、即座に排気される。以上がパルスガス供給プラズマ放電である。

図 2.3.2-1(b)の制御信号、駆動電流電圧波形の詳細を示す。図 2.3.2-1(b)のファンクションジェネレータによって入力された信号(Control signal)を示し、青の電圧波形が図 3.4.2-1(c)の回路での制御時、ソレノイドバルブの両端にかかる電圧が出力される。赤の電流波形(Drive current1)が回路図中の電流検出抵抗 2 に流れる電流、橙の電流波形(Drive current2)が電流検出抵抗 1 に流れる電流を示している。そして、図 2.3.2-1(b)より、ソレノイドバルブは立ち上りに $400\mu\text{s}$ 時間が掛かる。その為バルブの制御パルスの最小幅は $400\mu\text{s}$ である。



(a)パルスガス供給放電の例 (b)ソレノイドバルブの断面概略図 [12]

図 2.3.2-2 ソレノイドバルブのチャタリング

図 2.3.2-2 の(a)は一回のパルスガス供給においての、電極間の放電電圧波形または放電電流波形の例である。また、図 2.3.2-2(b)はソレノイドバルブの断面図である。(a)より、一回のパルスガス供給で複数回の放電が発生した。これは、ソレノイドバルブの駆動時にメインスプリングによって、ポペットが何度も跳ね上がる [12]。そのため、ガス導入口がチャタリングの様に複数回開いているからである。

第3章 光電子放出によるプラズマ放電

本章では、連続直流放電における光電子放出の効果を検証し先行事例の再現、パルスガス放電及び、パルス直流放電のジッタ抑制効果の検証を行った。直流放電とパルスガス放電、パルス放電ではすべてチャンバー壁をグランド（接地電位）として電極に負電圧が印加されている。プラズマ CVD 時には、電離した正電荷のイオンが負電圧の印加によって、電極上の基板にイオンを向かわせ、堆積させるためである。

3.1 紫外線照射による直流放電の電流電圧特性

エキシマランプを用いた直流放電の電流電圧特性を調査した。Ar ガス圧力と放電電流範囲より、紫外線照射の有無による放電特性の変化を比較した。

直流放電の電流電圧特性において、電流範囲より大きく3つの放電領域に分けることができる。タウンゼント放電（非自続放電）と正規グロー放電、異常グロー放電である。タウンゼント放電の領域では、電極間に偶然存在する初期電子が電界によって加速され α 作用が発生する。しかし、放電が途中で消えたり、電極に到達しても後の放電が続かず、間欠的な放電となる [13]。正規グロー放電の領域では、非自続放電の電流領域より大きな電流が流れ、 α 作用と γ 作用による持続放電によりグロー放電が発生する。異常グロー放電の領域では、印加電圧を上げて電界を強めると、正規グロー放電より大きな電流が流れ、流れる電流と電極間電圧は徐々に増加する。 γ 作用による初期電子の供給が支配的となって α 作用が起こる放電である。これら3つの放電状態の放電電流電圧を確認した。

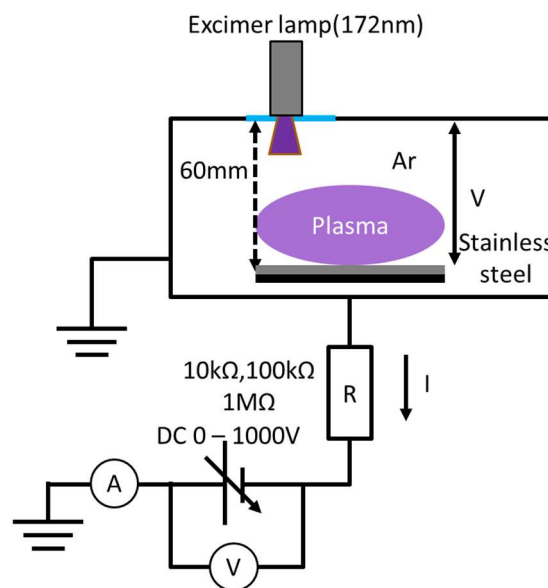
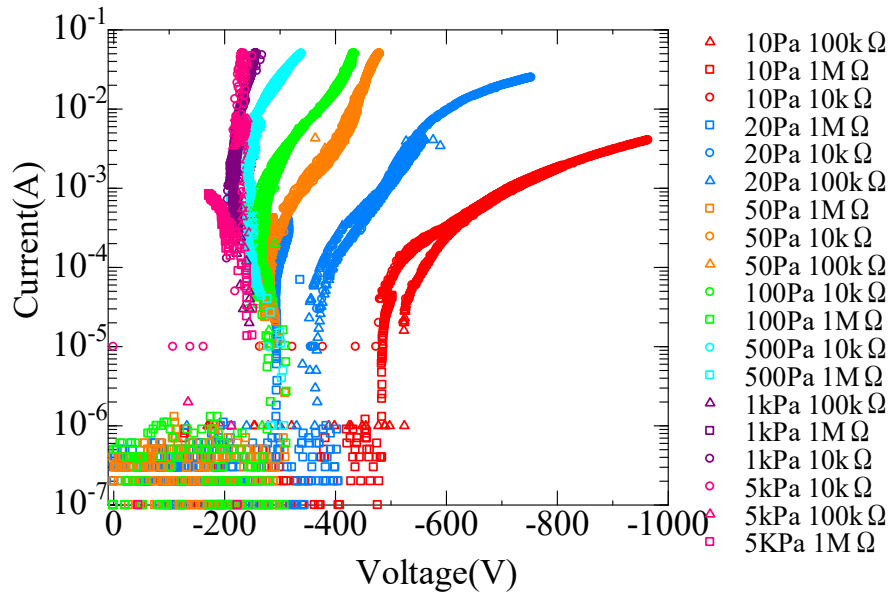


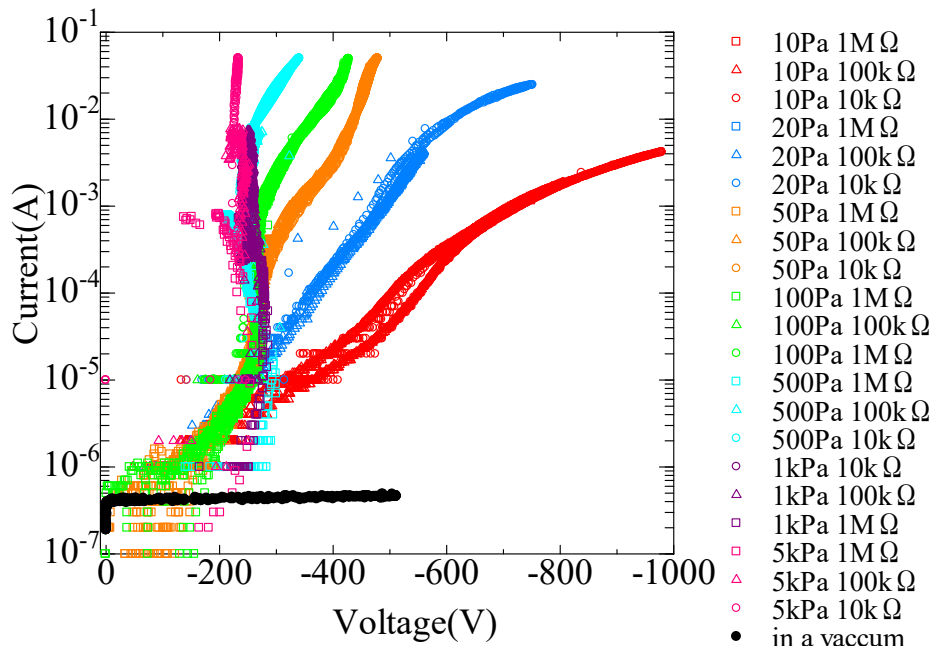
図 2.3.2-1 光電子を用いた電流電圧特性計測

図 2.3.2-1 図 2.3.2-1 は光電子を用いた電流電圧特性計測の実験構成を示す。使用

した実験装置は直流電源(TMK1.0-50K:高砂製作所、PA500-0.1A: KENWOOD)と発光波長 172nm のエキシマランプを使用した。計測にはデジタルマルチメータ(PC5000:sanwa)とデータ取得ソフト(PC Link : sanwa)を使用した。



(a)UV 照射なし



(b)UV 照射あり(172nm)

図 2.3.2-2 UV 照射による電流電圧特性

図 2.3.2-2(a)は UV 照射をしない場合と図 2.3.2-2(b)の発光波長 172nm の UV 照射した場合のそれぞれの電流電圧特性より、圧力ごとに放電範囲を示す。放電範囲は Townsend 放電と正規グロー放電、異常グロー放電の 3 つの放電領域で示す。

図 2.3.2-2(a)の UV 照射をしない場合における、電流電圧特性から圧力ごとの放電範囲を示す。タウンゼント放電の放電電流範囲を示す。10Pa と 20Pa では 10^{-7} A から 10^{-6} A の電流範囲、50Pa から 5kPa では 10^{-7} A から 10^{-5} A の範囲で非持続な不安定な放電が確認された。正規グロー放電の放電電流の範囲を示す。10Pa と 20Pa では 10^{-6} A から 10^{-4} A の電流範囲、50Pa と 100Pa では 10^{-5} A から 10^{-3} A の電流範囲、500Pa では 10^{-5} A から 10^{-2} A の電流範囲、1kPa と 5kPa では 10^{-5} A 以上で正規グローの放電を示した。10Pa では-500V、20Pa では-400V、50Pa から 5kPa では-300V 程度で放電した。異常グロー放電の放電電流の範囲を示す。10Pa と 20Pa では 10^{-4} A 以上の電流範囲、50Pa と 100Pa では 10^{-3} A 以上の電流範囲、150Pa では 10^{-2} A 以上の電流範囲で異常グロー放電を示した。10Pa から 5kPa では-200V から-1000V の電圧範囲で異常グロー放電の電流が流れた。

図 2.3.2-2(b)の発光波長 172nm の UV を照射した場合の電流電圧特性から圧力ごとに放電範囲を示す。全ての圧力において、タウンゼント放電による放電を確認できなかった。正規グロー放電の電流範囲を示す。10Pa と 20Pa では 10^{-7} A から 10^{-4} A の電流範囲、50Pa と 100Pa では 10^{-7} A から 10^{-3} A の電流範囲、500Pa では 10^{-7} A から 10^{-2} A の電流範囲、1kPa と 5kPa では 10^{-7} A から 10^{-1} A の電流範囲で正規グロー放電を示した。10Pa から 5kPa では 0 から-300V の電圧範囲で放電電流が流れた。10Pa と 20Pa では 10^{-4} A 以上の電流範囲、50Pa と 100Pa では 10^{-3} A 以上の電流範囲、500Pa では 10^{-2} A 以上の電流範囲で異常グロー放電を示した。10Pa から 5kPa では-200V から-1000V の電圧範囲で異常グロー放電の電流が流れた。また、真空状態のチャンバーに電圧を印加した時、 5×10^{-7} A 程度の光電子電流を確認できた。

紫外線照射の有無より、紫外線を照射した場合は一般的なタウンゼント放電とは異なり、2.1 節の式(1)で示したような指数関数的な電流の増加が確認できた。紫外線照射した場合、照射しない場合よりも低い電圧で持続的な電流が流れた。グロー放電や異常グロー放電の領域では、紫外線照射の有無にかかわらず同様の電流電圧範囲にて放電した。さらに、紫外線を照射し時の電流電圧特性は先行研究 [9, 5]の結果と一致しており、光電効果による電流電圧特性の再現をすることができた。

3.2 パルスガス供給プラズマ放電の再現性

パルスガス放電は高真空状態に排気されたチャンバーに瞬間的にガスを供給した。この時、チャンバーの電極と側壁には高圧電源より、直流電圧源にて電圧が印加されている。バルブの高速駆動より、バルブ出口と電極の間には瞬間的にガス塊が供給される。供給後、ガスの電離が発生し放電が開始する。しかし、排気も同時に行われているため、ガス密度は減少し続け、即座に放電が消弧する。以上のガス挙動を狙いパルスガス放電を組み込んだ。

3.2.1 パルスガス供給プラズマ放電の装置構成

パルスガス供給プラズマ放電の装置構成を下記に示す。

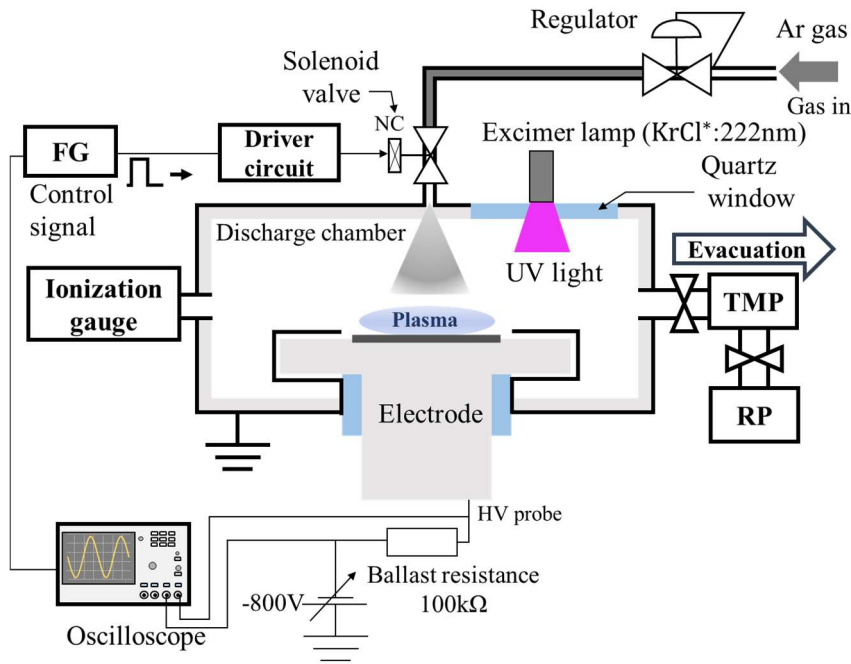


図 3.2.1-1 パルスガス供給プラズマ CVD の装置構成

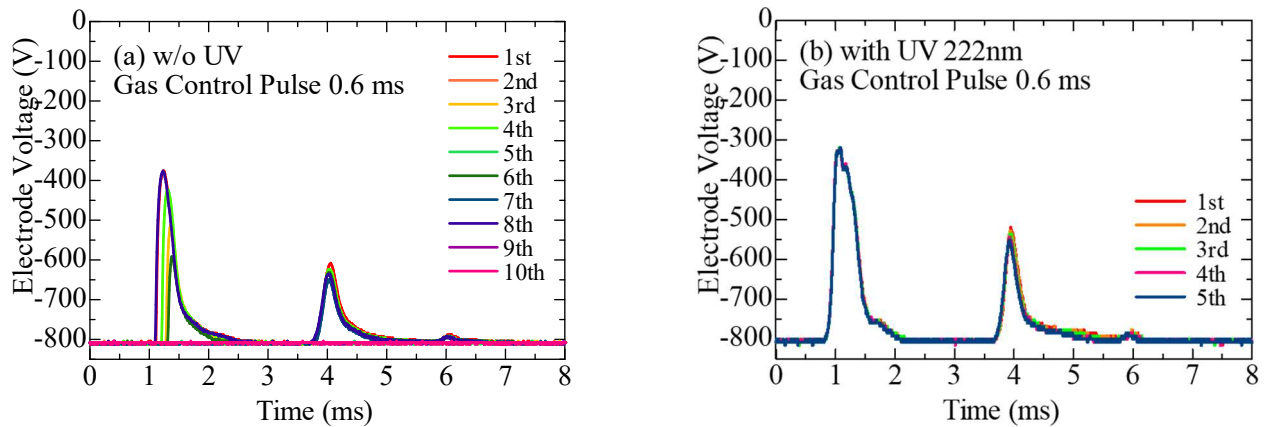
図 3.2.1-1 にパルスガス供給プラズマ放電の装置構成を示す。チャンバーの真空引きにはロータリーポンプ(RP)とターボ分子ポンプ(TMP)を使用して $3.0\sim 5.0 \times 10^{-3} Pa$ まで真空引きを行った。チャンバーの真空到達度の計測にはイオンゲージを使用した。

ソレノイドバルブ(Model number 009-1669-900:Parker Hannifin Ltd.)には、ファンクションジェネレータ(WF1974:エヌエフ回路設計ブロック)にソレノイドバルブ高速駆動回路を接続して駆動させた。ソレノイドバルブの入り口には絶対圧で Ar ガスを 400kPa 導入した。この時、Ar ガスは圧力調整器 (LR-0S:大和産業株式会社) にて調整し、圧力計測には電圧伝送型圧力伝送器 (1MPaG Model PAV-10KU : 共和産業株式会社) を使用した。

放電電極には、高圧電源 (TMK1.0-50:高砂製作所) と保護抵抗 100kΩ (定格 200W) を直列接続した。放電電圧、パルス信号はデジタルオシロスコープ(Tektronix 2014B、100MHz)を用いて計測した。また、放電電圧の計測プローブには高圧プローブを使用した。

3.2.2 パルスガスプラズマ放電の再現性

パルスガス放電では、ソレノイドバルブの高速駆動によって、1ms 以下のガス供給を行った。電極には負電圧である-800V の電圧が印加されている。



(a) UV 照射なし

(b) UV222nm 照射

図 3.2.2-1 制御信号 0.6ms のパルスガス放電

図 3.2.2-1 はパルスガス放電時の放電波形を示しており、縦軸を電極間電圧、横軸は時間を示している。図 3.2.2-1(a)では UV ランプを使用せず放電し、図 3.2.2-1(b)では UV ランプ(222nm)を負極へ照射させた状態でのパルスガス放電結果である。上記の図では、ソレノイドバルブを 0.6ms の制御信号で駆動回路を動作させ、放電電極には DC-800V を印加した。そして、放電の再現性を確認するために、図 3.2.2-1 (a)では同様のガスパルス放電を 10 回、図 3.2.2-1 (b)では 5 回行った。

UV 照射なしの場合では、約 1ms 間だけ放電プラズマが生成し、電極電圧の低下による放電を確認した。また、第 2 の波形は、おそらくバルブのチャタリングによって、ガス導入が複数回発生しているためと考えられる。UV 照射なしの場合では、第 1 の波形に、立上りの遅れが発生し、放電しない場合も見られた。

UV 照射した場合では、ジッタが抑制され、5 回の波形が重なった放電波形を観測することが出来た。また、パルスガス放電の電圧降下が最も大きい 320V にて、放電抵抗 100k Ω より、ピーク電流が 4.8mA 流れたことが確認できた。

3.2.3 パルスガス放電のパルス幅依存性

3.2.3 節ではパルスガス供給時の制御信号のパルス幅を変えた時の放電波形の変化を調査した。

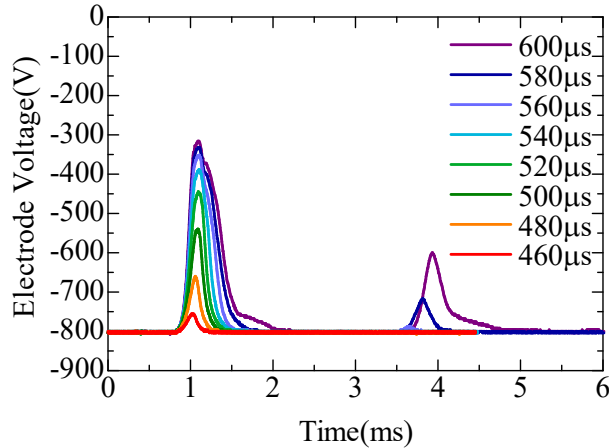


図 3.2.3-1 パルスガス放電のパルス幅依存

図 3.2.3-1 は 400kPa の Ar ガスをソレノイドバルブに導入し、制御信号のパルス幅を変えた時の放電電圧波形である。また、図中ではソレノイドバルブの制御信号として、460 μ s、480 μ s、500 μ s、520 μ s、540 μ s、560 μ s、580 μ s、600 μ sをそれぞれ導入した時の放電電圧波形を示した。実験構成としては第 3 章の図 3.2.1-1 と同様に構成した。放電電極には直流-800V を印加し、電源と電極、保護抵抗 100k Ω を直列に接続した。またエキシマランプ 222nm を使用し、電圧波形はオシロスコープにて観測した。図 3.2.3-1 より、制御信号の幅を増やすほど、放電開始した時の電圧降下が大きくなる事が確認できた。観測した電圧降下のピーク値から放電抵抗放電抵抗 100k Ω にかかる電圧を求め、オームの法則よりピーク電流を求めると、460 μ s のピーク電流は 0.4mA で 320V、480 μ s のピーク電流は 1.4mA で 660V、500 μ s のピーク電流は 2.5mA で 550V、520 μ s のピーク電流は 3.5mA で 450V、540 μ s のピーク電流は 4.1mA で 390V、560 μ s のピーク電流は 4.5mA で 350V、580 μ s のピーク電流は 4.7mA で 330V、600 μ s のピーク電流は 4.8mA で 320V であった。以上の電極電圧とピーク電流を図 3.2.3-2 のグラフにまとめる。

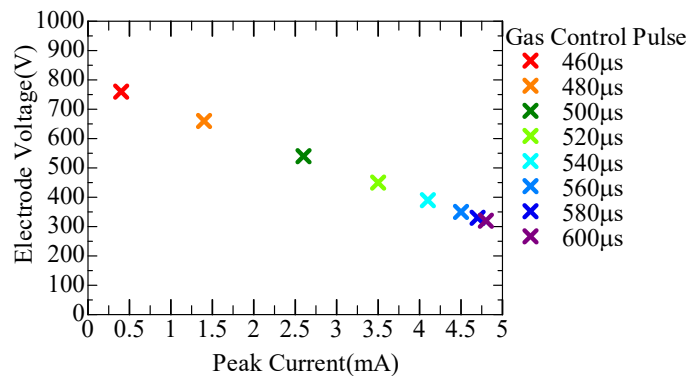


図 3.2.3-3 ガスパルス放電の電極電圧

図 3.2.3-3 に縦軸を電極電圧、ピーク電流としてグラフ上にバルブ制御信号幅ごとに電極電圧とピーク電流でプロットしたものである。図 3.2.3-2 より、バルブの制御

信号幅の増加と共に、電圧降下のピーク値の低下とピーク電流値の増加が確認された。

3.3 パルス直流放電と再現性

パルス電源にて、紫外線照射による放電ジッタの抑制による放電再現実験を行った。周波数によりパルス放電の影響と、紫外線なし、発光波長 222nm と発光波長 172nm の紫外線照射による放電の変化調べた。

3.3.1 パルス直流放電の装置構成

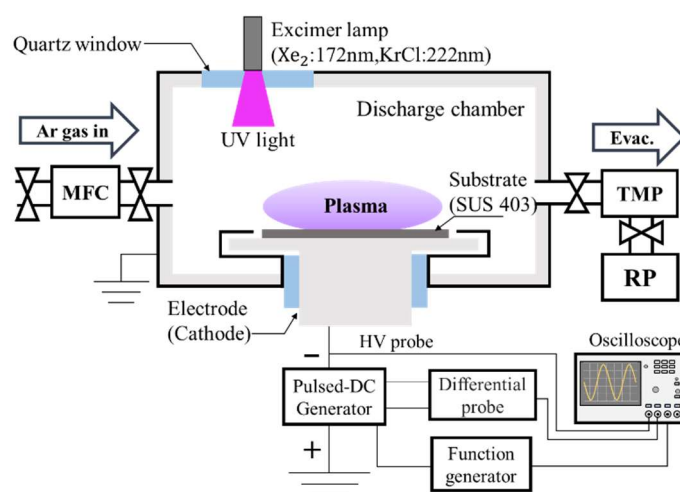


図 3.3.1-1 パルス直流放電の装置構成

図 3.3.1-1 にパルス直流放電の装置構成を示す。チャンバーの真空引きにはロータリーポンプ(RP)とターボ分子ポンプ(TMP)を使用して $3.0\sim 5.0 \times 10^{-3} Pa$ まで真空引きを行った。チャンバーの真空到達度の計測にはイオンゲージを使用した。

パルス直流放電では、パルス電源にファンクションジェネレータ (WF1974:エヌエフ回路設計ブロック) と高圧電源 (TMK1.0-50:高砂製作所) を接続して使用した。そして、パルス電源の負極をチャンバーの電極に接続し、正極を接地した。また、チャンバーの側壁は接地されている。マスフローコントローラ(MFC)を用いて、チャンバー内に Ar ガスを導入した。この時、チャンバー内の圧力をバラトロンゲージ(MKS Baratron, type: 626, range: 1-133.33 Pa) で計測をした。放電電圧、放電電流、パルス信号はデジタルオシロスコープ(Tektronix 2014B、100MHz)を用いて計測した。また、放電電圧の計測プローブには高圧プローブを使用し、放電電流の計測には差動プローブ(AP032:LeCroy Ltd.)を使用した。

3.3.2 パルス放電のジッタ解消

パルス放電のジッタの発生を、周波数ごとに調べた。それぞれ放電条件は、1kHz、10kHz、50kHz で Duty50%の矩形波で 10 回放電を行った。パルス電源の放電電圧は DC-800V、放電電流は 40mA とした。チャンバーへは、Ar ガスを流量 100sccm、40Pa を導入した。

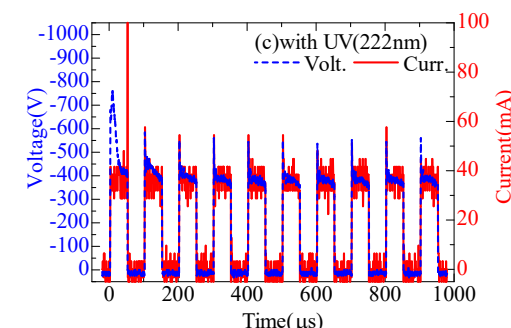
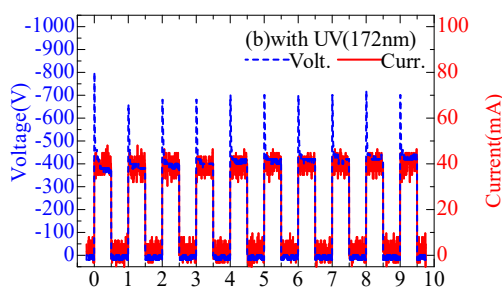
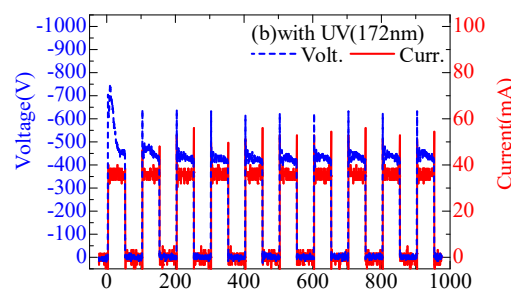
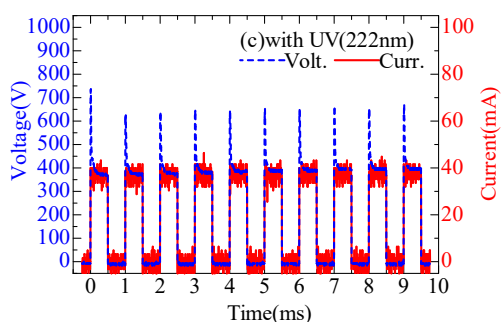
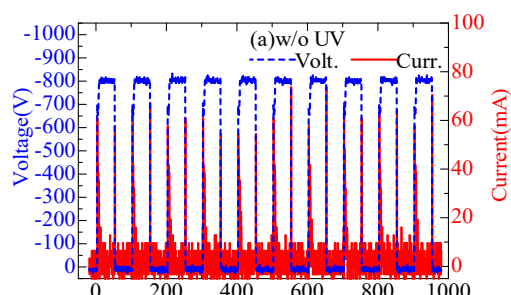
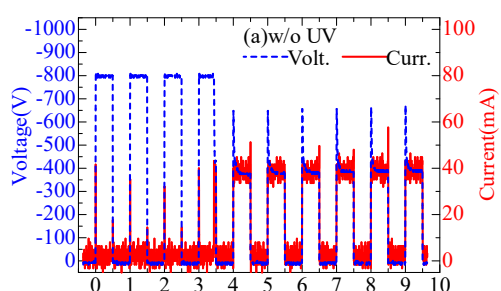


図 3.3.2-1 周波数 1kHz、Duty 比 50%のパルス放電

図 3.3.2-2 周波数 10kHz、Duty 比 50%のパルス放電

図 3.3.2-1 は周波数 1kHz、Duty 比 50%のパルス放電を 10 発放電させた時の電流電圧波形である。図 3.3.2-1(a)は紫外線照射なし、図 3.3.2-1(b)は紫外線 172nm を照射、図 3.3.2-1(c)は紫外線 222nm を照射したときの電流電圧波形を示している。紫外線を照射しない場合では、0ms から 4ms の 1 発目から 4 発目パルス放電では、電源電圧-800V が印加されたが、放電電流が流れず放電しなかった。放電開始から 4ms 後にはパルス放電の放電電圧が-400V 程度となり、放電が開始し放電電流 40mA が流れ始めた。紫外線 172nm と 222nm を照射した時の放電電流電圧波形は、1 発目のパルス放電から放電電圧が-400V かかり、放電電流 40mA も同時に流れ、遅れることなく放電した。

図 3.3.2-2 周波数 10kHz、Duty 比 50%のパルス放電を 10 発放電させた時の電流電圧

波形である。図 3.3.2-2(a)は紫外線照射なし、図 3.3.2-2(b)は紫外線 172nm を照射、図 3.3.2-2(c)は紫外線 222nm を照射したときの電流電圧波形を示している。紫外線を照射しない場合では、電圧波形より、電源電圧-800V が印加されているが、放電電流流れず 10 発のパルスは放電しなかった。紫外線 172nm と 222nm を照射した場合は、放電電流電圧波形は 1 発目のパルス放電から放電電圧が-400V かかり、放電電流も 40mA 流れ、遅れることなく放電した。

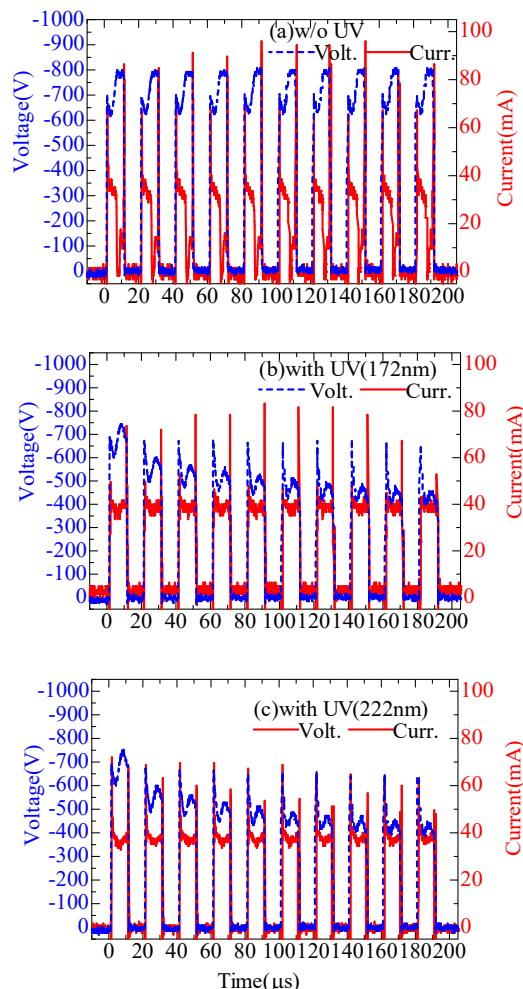


図 3.3.2-3 周波数 50kHz、Duty 比 50% のパルス放電

図 3.3.2-3 周波数 50kHz、Duty 比 50% のパルス放電を 10 発放電させた時の電流電圧波形である。図 3.3.2-2(a)は紫外線照射なし、図 3.3.2-3(b)は紫外線 172nm を照射、図 3.3.2-3(c)は紫外線 222nm を照射したときの電流電圧波形を示している。紫外線を照射しない場合では、電圧波形は各パルス放電の立上りから 6 μ s 間に-650V から-800V へ電圧変化が見られ、放電電流についても立上りから 6 μ s 間に電流が 40mA 程度流れている。これは容量結合型であるチャンバーが充電されているため電流が流れている。その後 4 μ s 間は放電電圧が-800V となり、放電発生しなかった。紫外線 172nm と 222nm を照射した場合は、1 発目のパルス放電では-600V から-700V の電圧がかかり、放電電流 40mA が流れた。2 発目以降はさらに放電電圧が-600V から-400V まで低下し、定電流制御にて放電電流 40mA 一定で流れた。

3.3.3 パルス直流放電の放電再現性

1kHz、Duty50%でのパルス放電にて、放電の再現性を確認するために紫外線照射なしと紫外線照射した（172nm、222nm）場合を比較した。比較の方法としては、紫外線照射しない場合と紫外線照射した場合でパルス放電をそれぞれ5回行い、放電電流を観測した。

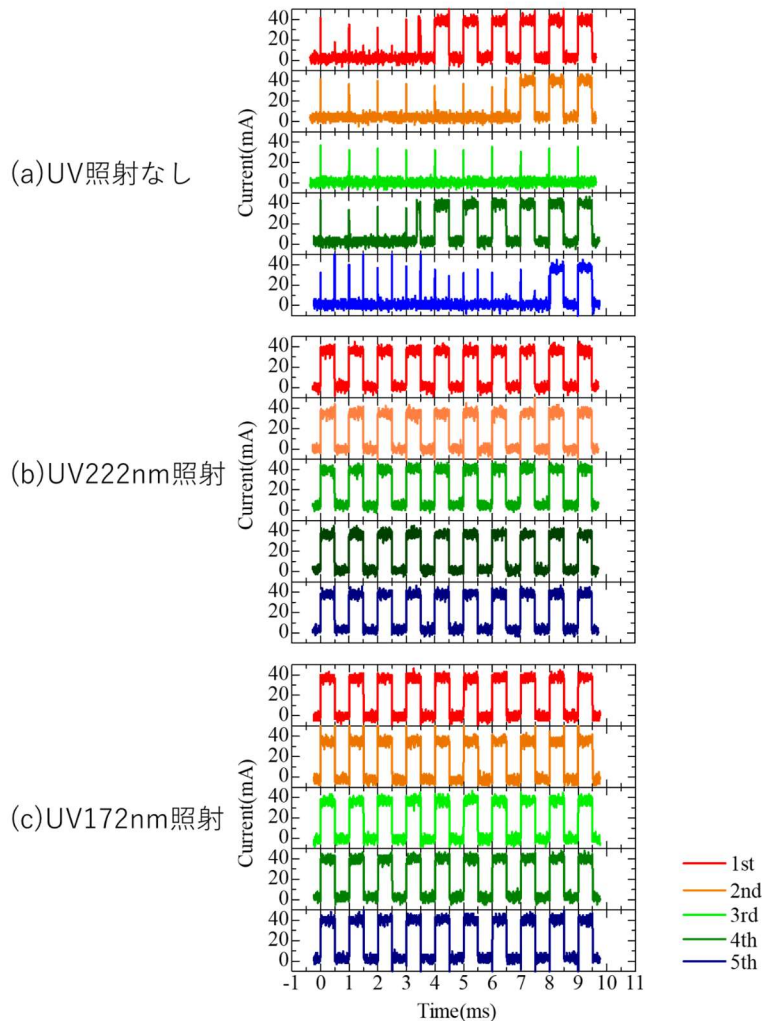


図 3.3.3-1 1kHz、Duty50%のパルス放電再現性

図 3.3.3-1 の(a)UV 照射なしのパルス放電電流を観測した結果である。図 3.3.3-1 (b) は発光波長 222nm、図 3.3.3-1 (c)は発光波長 172nm の紫外線を電極へ照射した時のパルス放電電流を観測した結果である。

UV 照射なしの場合は各放電電流 40mA の流れ始めるタイミングが一致せず、1 回目の放電では 5 発目のパルスで放電、2 回目の放電では 8 発目のパルスで放電、3 回目は放電しなかった。4 回目の放電では 4 発目のパルスの途中で放電、5 回目の放電では 9 発目のパルスで放電を開始した。よって、放電が再現しなかった。5 回のパルス放電の結果から、数 ms から 10ms の間で放電の遅れによるジッタが確認できた。

図 3.3.3-2(b)と図 3.3.3-3 の(c)より、紫外線照射により 5 回のパルス放電電流は、1

発目のパルス放電から遅れることなく放電電流 40mA が流れ始め、放電の再現性が得られた。

3.4 考察

3.4.1 放電ジッタ発生 の考察

放電ジッタ発生 の考察を行う。放電開始には初期電子の供給必要である。一般的な放電は自然放射線（宇宙線）による気体の電離によって発生した電子が、初期電子となる。自然放射線は具体的には、ガンマ線やエックス線などが存在し、実験周辺環境に降り注いでいる。ガンマ線やエックス線は電磁波であり、非常に短い波長を持ち、10nm 以下の短い波長であり、非常に高いエネルギーを持つ。これらの短波長の電磁波はアルミニウム等の金属を透過し、チャンバー内の気体をイオン化させる [14]。

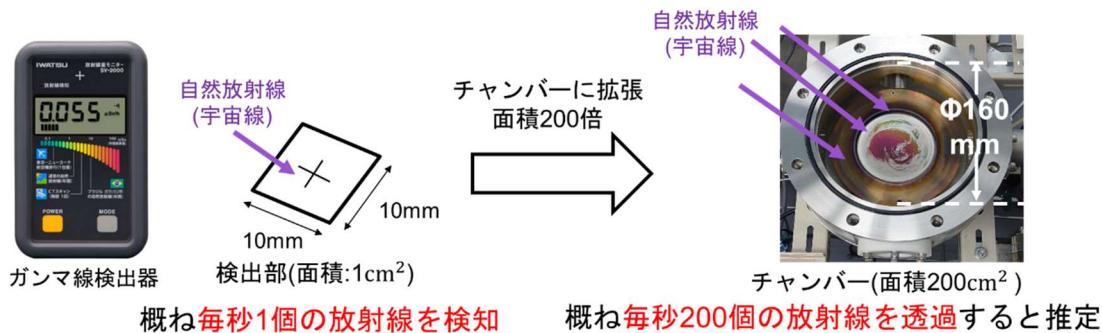


図 3.4.1-1 自然放射線の検出

実験周辺環境に照射している自然放射線を検出部の面積1cm²のガンマ線検出器 (IWATSU:SV-2000)にて計測した結果、概ね毎秒 1 個の自然放射線を検出した。チャンバー面積 200cm²に拡張すると、概ね毎秒 200 個もの自然放射線を透過すると推定できた。

図 3.2.2-1(a)と図 3.2.3-1(a)の紫外線を照射しない場合では、放電開始に数ミリから 10 ミリ秒のジッタが見られた。また図 3.2.2-2(a)、図 3.2.2-3(a)より、10kHz、50kHz の 10 発のパルス放電では放電開始をしなかった。パルス放電の実験結果より、数 ms 秒から数十 ms 秒の間に自然放射線によりチャンバー内の Ar ガスが電離していると考えられる。ここで、自然放射線による電離回数が 10ms 秒間に 1 回程度であると仮定すると毎秒 100 回程度チャンバー内で電離によって初期電子が供給され放電が発生していると考えられる。

よって、ガンマ線検出器により検出された放射線の透過頻度（毎秒 200 個程度）のオーダーパルス放電より推測した自然放射線の透過頻度（毎秒 100 個程度）のオーダーが一致する。

3.4.2 パルスガス供給によるガス塊の挙動について

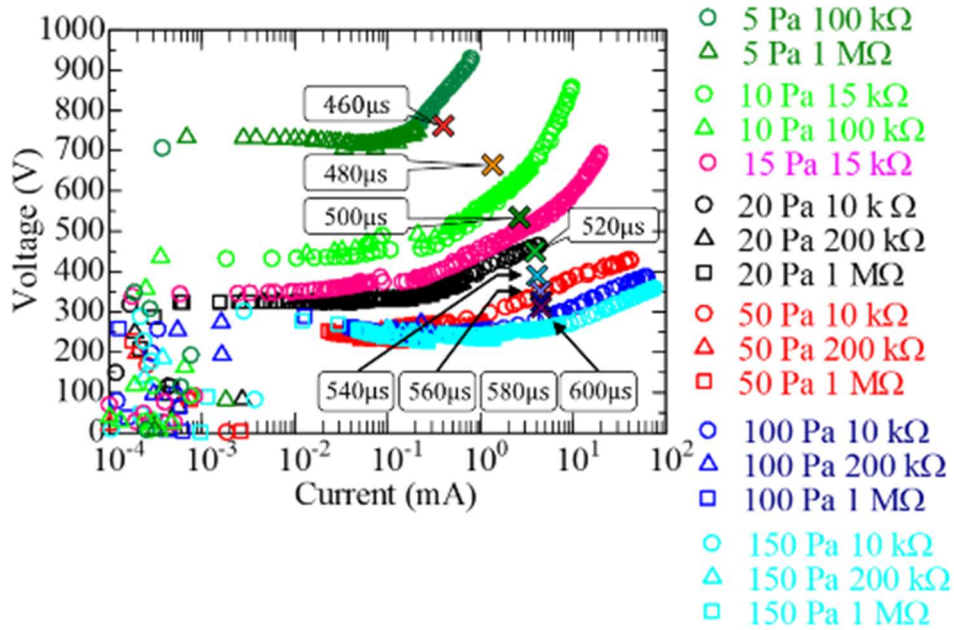


図 3.4.2-1 静止圧での Ar 直流放電の電流電圧特性 [3]

パルスガス供給のガス導入量の考察をする。図 3.2.3-3 のパルスガス放電のピーク電流と電極電圧を図 3.4.2-1 の静止圧の電流電圧特性と比較、放電波形のピーク時のガス圧を推測する。460 μ sでは 5Pa 程度、480 μ sでは 10Pa 程度、500 μ sでは 10 から 15Pa 程度、520 μ sでは 20Pa 程度、540 μ sでは 20 から 50Pa 程度、560 μ sでは 50Pa 程度、580 μ sでは 50Pa 程度、600 μ sでは 50Pa 程度であると推測される。さらにこの推測から、バルブの制御信号幅を増やすほど、バルブ駆動時間が増え、バルブ出口と電極間へのガス流入量が増加していると推測できる。

次に、パルス供給によるガスの挙動をパルスガス放電から推測する。1 発のパルスガスがチャンバーに均一に拡散した場合の圧力を見積もる。

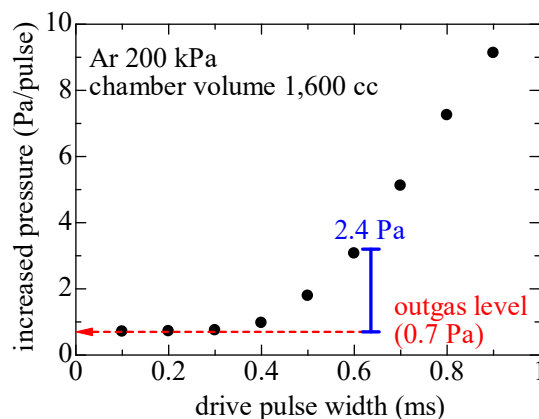


図 3.4.2-2 1 パルス当たりがチャンバーを満す Ar ガス量

図 3.4.2-2 は横軸がパルス駆動の制御信号幅、縦軸が1回のパルスガスがチャンバーを満たす圧力を実験で計測した。ソレノイドバルブの導入口に Ar200kPa 導入した時、パルス幅 0.6ms で容量 1600cc のチャンバーに真空排気をとめてパルス導入した結果、導入圧力はアウトガス 0.7Pa を差し引いて正味 2.4Pa であった。供給圧力に比例すると考える。Ar ガスが 400kPa の時には 4.8Pa と見積られる。このことから、パルス幅が 0.6ms の時、拡散後の圧力は 5Pa 以下となり、電源電圧-800V では放電が維持できなくなる。さらにターボ分子ポンプで連続排気する場合は、拡散時にはさらに低圧となる。

2.3.3 節より、Ar ガス 400kPa でバルブのパルス幅が 0.6ms の時、放電ピーク電流が流れる時の圧力は 50Pa 程度であると見積もる事が出来た。

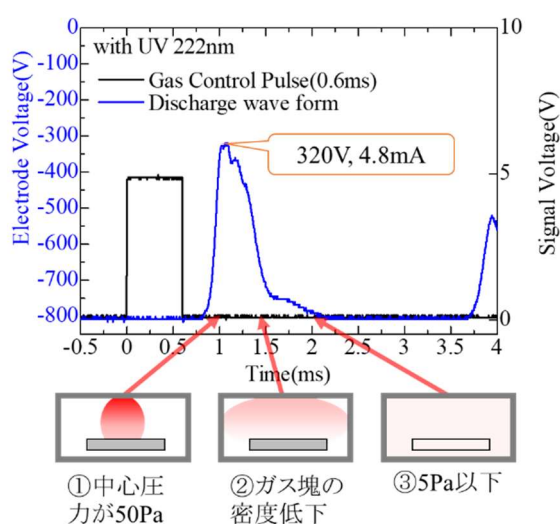


図 3.4.2-3 パルス幅 0.6ms の時のガス挙動

図 3.4.2-3 は図 3.2.2-1(b)のバルブ駆動信号 0.6ms のパルスガス放電の放電波形とパルス制御信号 0.6ms の信号を示したグラフであり、時間幅を拡大したグラフである。図 3.4.3-2 のパルスガス放電波形より、パルスガス供給の挙動を推測する。パルス導入したガスは、ガス供給後供給 0.5ms 後は①の様にバルブ出口と陰極との間にガスの塊として放電電流が最大となる。約 1ms 後、②の様にガス塊の圧力（分子密度）が急激に低下する。約 2ms 後には③の様にガスがチャンバーに拡散し、5Pa 以下となり放電が消弧する。これらを経て、拡散後は真空ポンプで徐々に排気される。以上がパルスガス供給によるガス塊の挙動についての考察であった。

3.5 まとめ

連続な直流放電において、紫外線照射によるプラズマ放電の電流電圧特性を計測し、光電子による放電特性と光電子電流の計測をすることにより、先行研究 [5, 15]の再現をすることが出来た。

光電子放出を用いて、パルス放電のジッタ解消と再現性の確認を行った。光電子放出 172nm と 222nm のエキシマランプを使用した。結果として、Duty50%、周波数 1kHz、10kHz、50kHz でのジッタの解消が見られた。そして、パルス放電の周波数 50kHz までにおいて、ジッタが解消することを確認できた。また、1kHz,Duty50%の条件で放電の再現性実験を行った結果として、紫外線を照射した状態での放電において再現性が確保できた。

パルス放電の遅れ時間によるジッタは、チャンバーを透過する自然放射線の透過頻度が小さい事が原因であり、毎秒 100~200 個程度透過していると推測できた。

また、放電時間が 1 秒以上のプラズマプロセスでは初期電子供給の揺らぎによるジッタはほとんど影響しないが、0.1 秒以下のプラズマプロセスを制御する場合には、ジッタの抑制が必要となる。

パルスガス供給放電のプラズマ放電について、発光波長 172nm と 222nm のエキシマランプを使用して放電を行った。光電放出の有無による放電ジッタの解消と再現性確認を行った。結果、紫外線照射によるジッタの解消と放電再現性が得られた。

パルスガス放電では、紫外線照射によりジッタの影響を抑制したことで、パルス駆動 0.6ms 場合のパルスガス供給によるガス挙動を放電波形より推測することが出来た。

第4章 光電子放出を用いたプラズマ CVD による炭素薄膜合成

本章では、プラズマ CVD 法にて炭素薄膜の合成するための条件の設定、パルス DC プラズマ CVD による成膜とパルスガス供給プラズマ CVD による炭素薄膜の合成を行った。本章ではプラズマの放電状況だけでなく、ガラス基板へ炭素を直接合成させるための金属の触媒作用（固溶と析出）を利用するために金属触媒のスパッタリング条件の設定、成膜後のガラス基板の冷却条件の設定を行った。

4.1 ガラス基板への Cu/Ni のスパッタリング

ガラス基板へごく薄い炭素薄膜を直接合成するためには、金属の触媒作用（炭素原子を銅やニッケルなどの金属の結晶構造に溶け込ませるような固溶）を利用する。そのために、ガラス基板上に銅とニッケルをスパッタリングによって堆積させた。

25×25mm のソーダガラス基板（S1111:松浪硝子工業株式会社）へ金属触媒として銅とニッケルをナノ膜厚で基板上にスパッタリングした。金属触媒をスパッタリングするために、QUICK COATER(SC-701HMC:SANYU DENSHI)を使用した。銅とニッケルのターゲットをそれぞれマグネトロン方式と DC2 極対向電極放電方式でスパッタリングした。先行研究 [16]より油液中の金属微粒子の濃度を吸光度より比較している。本研究では同様に堆積後の基板を分光光度計にて吸光度を測定し、堆積した金属の膜厚増加に応じて光が吸収され吸光度が上昇することを利用して、おおよその金属触媒の膜厚推定を行った。

4.1.1 銅ターゲットのスパッタリング

銅ターゲットを DC マグネトロンスパッタリング方式にて成膜を行った。ガラス基板はステージの中央に置いてスパッタを行った。ステージが汚れることを防ぐため、アルミ箔をかぶせてスパッタリングを行った。

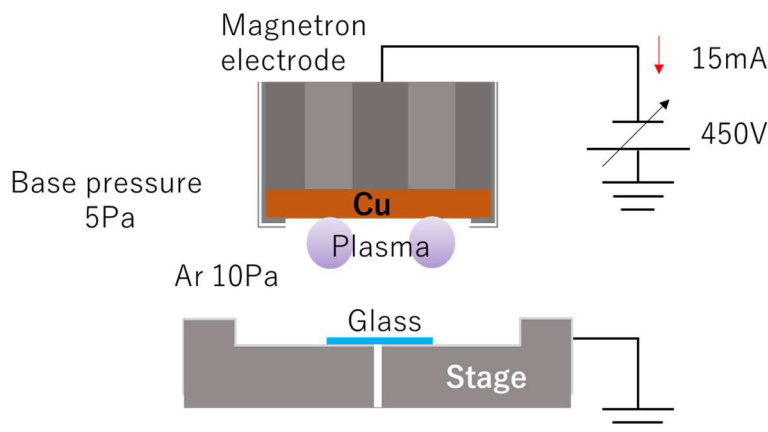


図 4.1.1-1 銅ターゲットスパッタリング

図 4.1.1-1 に銅のスパッタリング時の装置構成を示す。マグネトロン電極に、厚さ

3mm の銅ターゲットを取り付けた。スパッタリング時の条件はベース真空度を 5Pa 程度まで真空引きし、Ar ガスを 10Pa 導入、放電電圧 450V、放電電流 15mA で銅ターゲットをスパッタリングした。比較として、銅を 10 秒間、20 秒間、30 秒間スパッタした。それぞれのスパッタ後の基板を吸光度測定し、堆積した膜厚を比較した。

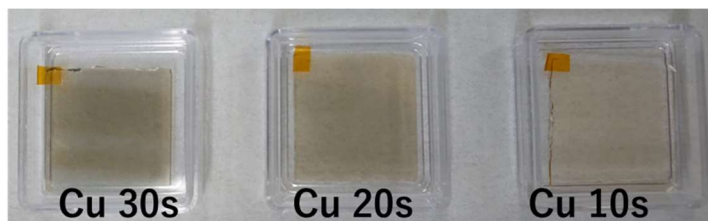


図 4.1.1-2 銅スパッタリング後の基板

図 4.1.1-2 の右の基板から銅を 10s、20s、30s をそれぞれスパッタリングした基板である。スパッタ時間を増やす程、ガラス基板に色が濃くなっていった。

4.1.2 Ni ターゲットのスパッタリング

Ni ターゲットを平行平板電極による DC2 極対向電極放電方式でスパッタリングし、ガラス基板へニッケルを堆積させた。ステージをアルミ箔で覆い、中央にガラス基板を設置した。Ni ターゲットをマグネトロン方式にてスパッタを試みたが、堆積後のガラス基板ではニッケルが円形に不均一な堆積をした。そのため、DC2 極対向電極放電方式で成膜を試みたが、20 分以上の長時間放電を行うと急激な放電電圧の上昇(1.5kV から 2kV)と放電電流の低下(5mA から 1mA)が発生したと同時に、不自然にガラス基板とステージに被せたアルミ箔が焦げ付いたように黒くなった。その為、放電が安定せず膜質の再現性に影響があると考え、安定に放電が再現できる 15 分間でニッケルをスパッタリングし、堆積した膜厚を吸光度測定にておおよその膜厚の推測を行った。

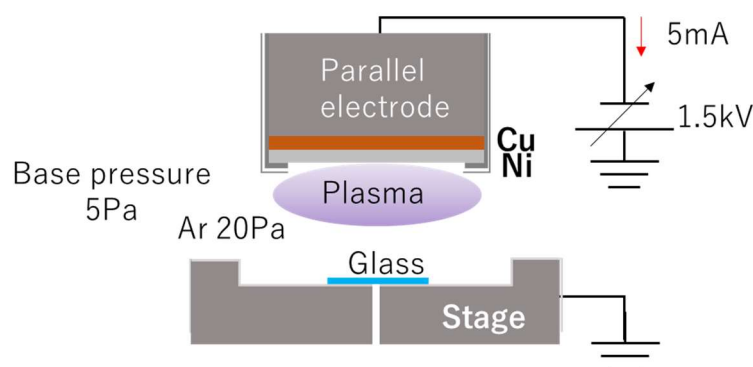


図 4.1.2-1 ニッケルターゲットのスパッタリング

図 4.1.2-1 にニッケルのスパッタリングの装置構成を示す。厚さ 1mm 直径 50mm のニッケルターゲットを使用した。平行平板電極とニッケルターゲットの間には電極と電極カバーのギャップを小さくするために、厚さ 1mm 直径 50mm の銅板を挟んだ。

スパッタリング時の条件として、チャンバー内の真空度を 5Pa 程度まで真空引きし、Ar ガスを 20Pa 導入し、放電電圧を 1.5kV、放電電流 5mA 流し、15 分間スパッタリングを行った。

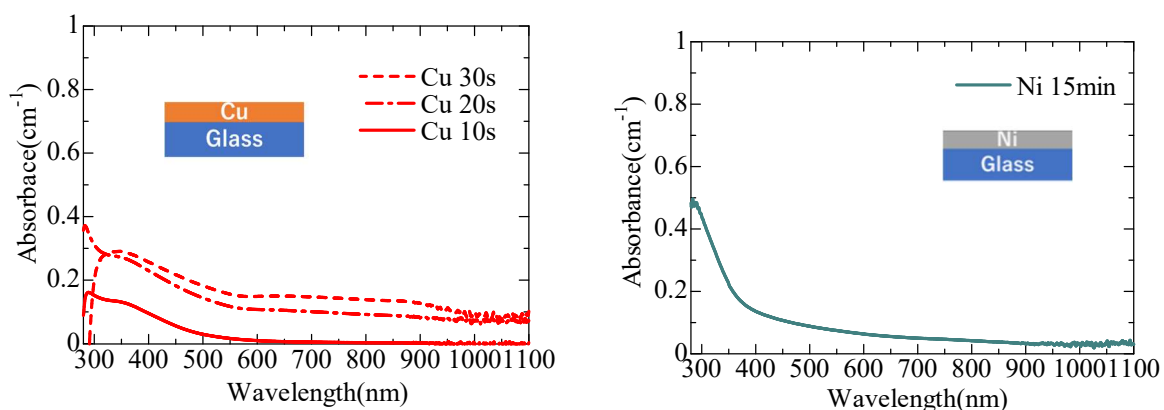


図 4.1.2-2 ニッケルスパッタリング後の基板

図 4.1.2-2 はニッケルを 15min 間スパッタリングしたガラス基板である。ガラス基板がわずかに黒みがかったような色の変化が見られた。

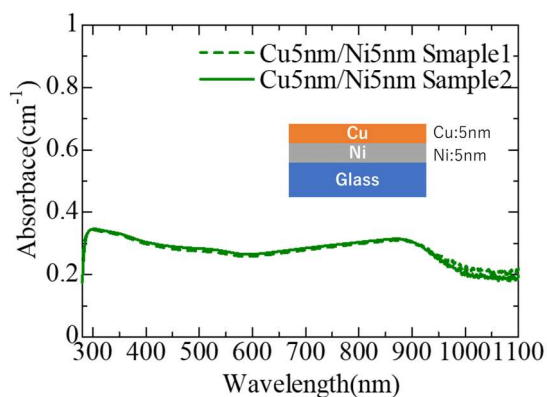
4.1.3 吸収分光測定による膜厚の推定

スパッタ後のガラス基板を紫外可視吸収分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ、UV-3900）を用いて吸光度を 280nm から 1100nm の波長域で測定した。吸光度計測時、リファレンスとして、スパッタ前のガラス基板を使用した。吸光度測定により、スパッタされた金属膜の吸光度から、おおよその膜厚の計測を行った。比較対象として他のスパッタリング装置（RF スパッタリング:先進エネルギーナノ材料研究室）にて作製した基板（ガラス基板上にニッケル 5nm、さらに銅 5nm を堆積させた基板）を用意し吸光度測定した。このニッケル 5nm と銅 5nm を堆積させた 2 枚のガラス基板と、QUICK COATER にて作製した基板の吸光度を計測し、比較することでおおよその膜厚を推測した。



(a) Cu スパッタ後の吸収スペクトル (b) Ni スパッタ後の吸収スペクトル

図 4.1.3-1 銅とニッケルスパッタ後の基板の吸収スペクトル



(a) Cu5nm、Ni5nm の吸収スペクトル

(b) Cu5nm、Ni5nm 堆積させた基板

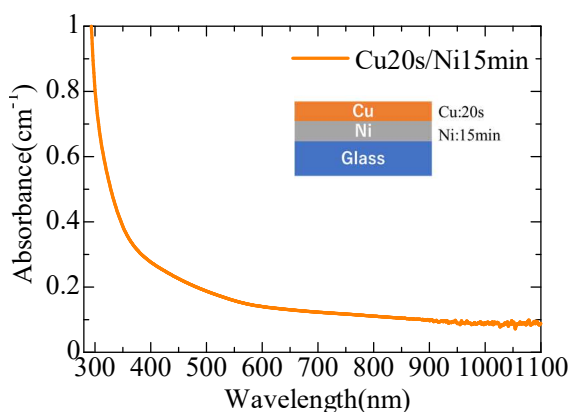
図 4.1.3-2 銅 5nm とニッケル 5nm をスパッタリングした基板

図 4.1.3-1 はスパッタリングしたガラス基板を吸収スペクトル測定した結果である。図 4.1.3-1 の(a)がガラス基板上に銅を 10s、20s、30s、図 4.1.3-1(b)はニッケルをガラス基板に 15min の吸収スペクトルを計測した結果である。図 4.1.3-2(a)はガラス基板に銅を 5nm 堆積させた後にニッケル 5nm を堆積させた基板 2 枚の吸収スペクトルを計測した結果であり、図 4.1.3-2(b)は銅 5nm とニッケル 5nm を堆積させた基板の写真である。

図 4.1.3-1(a)より、銅を 10s、20s、30s 間スパッタしたガラス基板の吸収スペクトルより、350nm から 1100nm の波長域にかけてスパッタ時間が長くなるほど吸光度が強くなる結果が得られた。スパッタ時間 20s と 30s では 280nm から 1100nm の波長域において、 0.05cm^{-1} から 0.4cm^{-1} の吸光度を持つことが確認できた。図 4.1.3-2(b)より、ニッケルを 15min 間スパッタしたガラス基板では、400nm から 1100nm の波長域では 0.05cm^{-1} から 0.1cm^{-1} の吸光度を持ち、280nm から 400nm の波長域では 0.1cm^{-1} から 0.5cm^{-1} の吸光度を持つことが確認できた。図 4.1.3-2(a)の銅 5nm とニッケル 5nm を堆積させたガラス基板の吸収スペクトルより、280nm から 1100nm の波長域において、 0.2cm^{-1} から 0.4cm^{-1} の吸光度を持つ結果が得られた。2 枚の同条件の基板吸収スペクトルは概ね一致した。

図 4.1.3-1(a)、(b)と図 4.1.3-2(a)それぞれの吸収スペクトルから、QUICK COATER にてスパッタした銅とニッケルそれぞれの吸収スペクトルを銅 5nm とニッケル 5nm を積層させた基板の吸収スペクトルと比較すると同程度もしくはより薄く銅とニッケルが堆積していると考えられる。

図 4.1.3-1(a)、(b)の吸収スペクトルの結果より、さらにニッケルを 15min 堆積させたのちに銅を 20s 間堆積させた基板を作製した。基板の吸収スペクトルを計測し、図 4.1.3-1(c)のニッケルと銅を 5nm 堆積させた基板の吸収スペクトルの比較を行った。



(a)Cu20s、Ni15min スパッタ後の吸 (b)Cu20s 間、Ni15min 間堆積させた

図 4.1.3-3 Cu20s、Ni15min スパッタリング後の基板

図 4.1.3-3(a)はニッケルを 15min 間スパッタリングした後に銅を 20s 間スパッタリングした基板の吸光度スペクトルを計測した結果である。図 4.1.3-2(b)はスパッタリング後の基板の写真である。図 4.1.3-3 の結果より、600nm から 1100nm の波長域にて 0.1cm^{-1} 程度の吸光度、280nm から 600nm の波長域にかけて 0.1cm^{-1} から 1cm^{-1} 程度の吸光度を持つことが確認できた。図 4.1.3-2 のニッケル 15min と銅 20s 間スパッタした基板を図 4.1.3-1(c)のニッケル 5nm と銅 5nm を堆積させた基板と比較すると、400nm から 1100nm の波長域にかけてニッケル 15min と銅 20s 間スパッタした基板の方が低い吸光度となった。図 4.1.3-2(b)の銅 5nm とニッケル 5nm 堆積させた基板と図 4.1.3-3(b)銅 20s とニッケル 15min 堆積させた基板の様子を比較すると、どちらも半透明であった。よって、ニッケル 15min と銅 20s スパッタリングしたガラス基板の金属触媒の厚さはおおよそ数 nm から数十 nm 程度のオーダーであると推測される。

4.2 基板加熱と冷却制御

4.2 では、基板温度制御により、基板加熱ではヒーター電源による温度制御、冷却では Ar ガスによる冷却制御を行った。以下では、加熱制御と冷却制御について示す。

炭素薄膜合成に向けて、基板加熱の再現性を向上するため、基板ヒーター電源回路 [17]を使用した。この電源の特徴として、ヒーターを目標温度まで即座に加熱し、目標の温度を一定に保ち続けるような加熱制御を可能としている。絶縁電源部によってプラズマ CVD 中でも電極内部のヒーターへ電力供給を可能としている。電源は絶縁計測部と絶縁電源部の 2 部で構成されている。

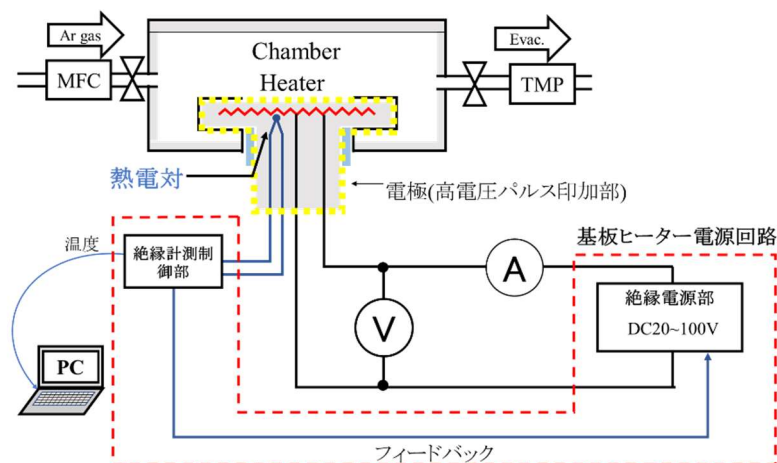


図 4.2-1 基板ヒーター電源回路

図 4.2-1 に基板ヒーター電源回路と放電電極の接続を示している。基板ヒーター電源回路は、常に電極内の熱電対によってヒーター温度を取得する。そして、取得された温度を元に絶縁計測部で定温加熱制御し、絶縁電源部にフィードバックすることで、定温加熱制御を実現している。また、放電電極内部のヒーターへ絶縁電源から電力供給を行っている。電極内部に設置されているヒーター（MBHK1.6-V100-W250-L1350: ミスミ）の仕様は、定格電圧は 100V、定格電力 250W、抵抗値 40Ω であり、絶縁電源から供給される電力は 250W（最大電流 2.5A、最大電圧 100V）である。電極加熱時の電極温度は絶縁計測部より、PC のソフトウェア（Teraterm）にて取得可能である。電極の冷却時には、マスフローコントローラ（MFC）を用いて Ar ガスを供給し、基板の冷却を行った。

4.2.1 基板ヒーター加熱電源による電極加熱

図 4.2.1 の実験構成で、ターボ分子ポンプで連続排気し真空状態でステージを 500℃ まで加熱させた後を保ち続けるような加熱制御を行った結果を示す。

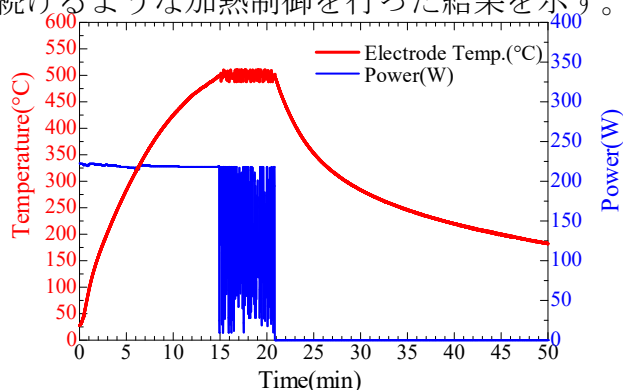


図 4.2.1 ヒーター加熱温度と供給電力

図 4.2.1 はヒーターを 500℃ に加熱した時のグラフである。赤が電極温度、青がヒーターへの供給電力である。電力の計測には、デジタルマルチメータを使用して計測した。

加熱制御の結果は図より、15分程度230Wの電力をかけ続けると、ヒーター温度が500℃に到達した。また500℃に到達したのちは、絶縁計測部のフィードバック制御（一定温度に保つための電源の出力調整制御）によって、絶縁供給部の電力出力を急激に変化させ、電極温度をほぼ500℃に保っている。電力供給21分後には電力供給を停止したため、電極温度が低下している。以上が基板ヒーター電源回路の電極加熱制御である。

4.2.2 Ar ガスによる基板冷却

グラフェンの成膜では、CVD後の金属触媒へ固溶した炭素が析出される。炭素の析出では冷却速度が重要となってくる。その為、電極を500℃に加熱したのち、加熱をやめた状態でArガスを供給し、電極を冷却した。そして、冷却速度と圧力の関係を調べた。

実験は、図4.2-1の実験構成で実験を行った。また、チャンバー内の圧力計測には0~133Paの圧力範囲はバラトロンゲージ、133Pa以上の圧力範囲はクリスタルゲージ（キャノンアネルバ:M-320XG）を使用した。

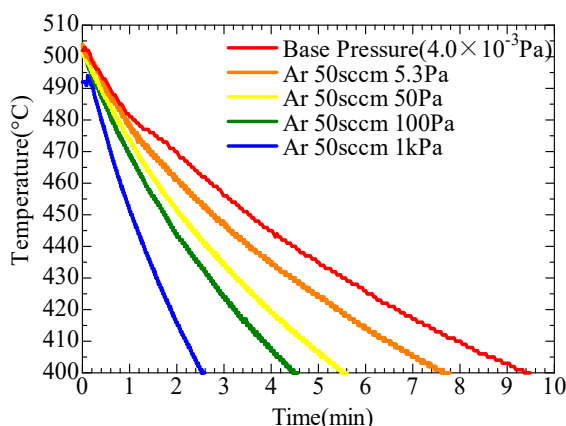


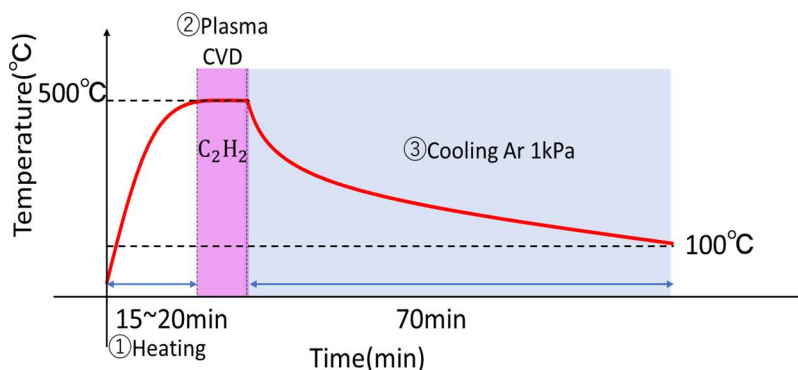
図 4.2.2-1 Ar ガス圧力と冷却速度

図4.2.2-1は、電極を500℃から400℃までArガス導入によって、電極を冷却した時のグラフである。Arガスの条件としては、Arガスの供給がない真空状態(Base Pressure)とAr5.3Pa、50Pa、100Pa、1kPaをそれぞれ流量50sccmで流した。各条件より、500℃から400℃までの冷却速度は、Arガス供給なしでは10.6℃/min、5.3Paでは13.0℃/min、50Paでは17.9℃/min、100Paでは22.7℃/min、1kPaでは36.5℃/minであった。よって、各結果より、チャンバー内のArガス圧力が高い程、冷却速度が速くなるようなガス圧力と冷却速度の依存が見られた。

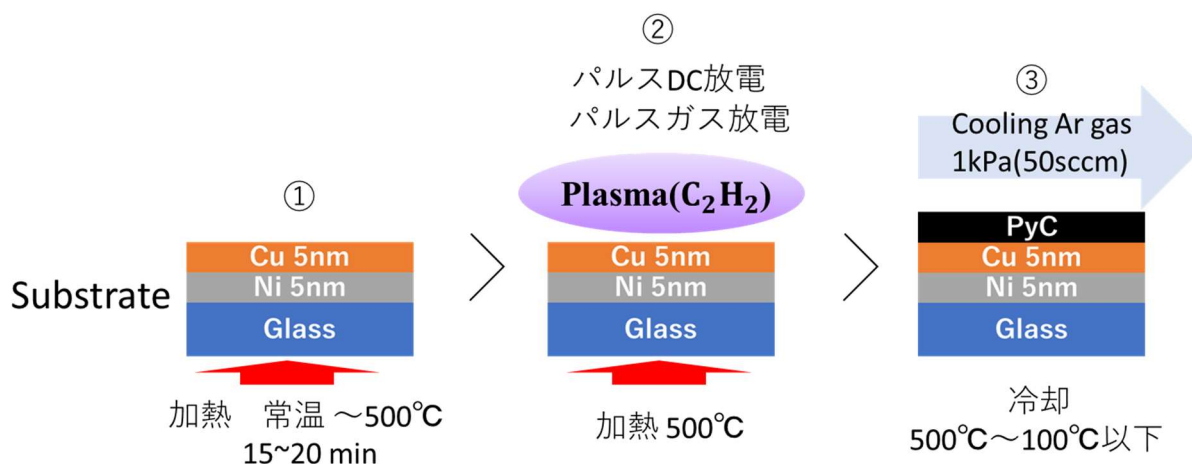
4.2.3 プラズマ CVD 時の基板加熱と冷却制御

以下、プラズマCVD時の基板加熱と冷却の手順について示す。また、基板加熱温度は500℃、基板冷却時のArガス導入圧力は1kPa流量50sccmとして冷却した。

パルス DC プラズマ CVD 法、パルスガス供給プラズマ CVD 法は図 4.1.2-1 の順序で行った。



(a) プラズマ CVD のタイミングチャート



(b) 基板の加熱と放電、冷却

図 4.1.2-1 プラズマ CVD の手順

図 4.1.2-1 の(a)にプラズマ CVD のタイミングチャート、(b)に実際の電極温度、(b)にガラス基板の加熱とプラズマ CVD、基板冷却の順序を示す。図 4.1.2-1 より、①では高真空でガラス基板を電極内部の水冷を流しながら、ヒーター加熱にて常温から 500°C になるまで 15~20 分間加熱する。その後、②の様子にステージ温度が 500°C に到達した時、プラズマ CVD を開始する。プラズマ CVD 終了後は、③の様子にヒーター電源を切り、Ar ガスを 1kPa 導入し基板冷却を行う。この時、パルス DC プラズマ CVD 法の場合、チャンバー内に残存するアセチレンガスを排気した後に Ar ガスを導入する。ステージ温度が 100°C 程度まで冷却した後に、チャンバーの排気を止めて大気開放し、ガラス基板を取り出す。以上がプラズマ CVD の順序である。

4.3 パルス DC プラズマ CVD による成膜

4.3.1 パルス DC プラズマの実験構成

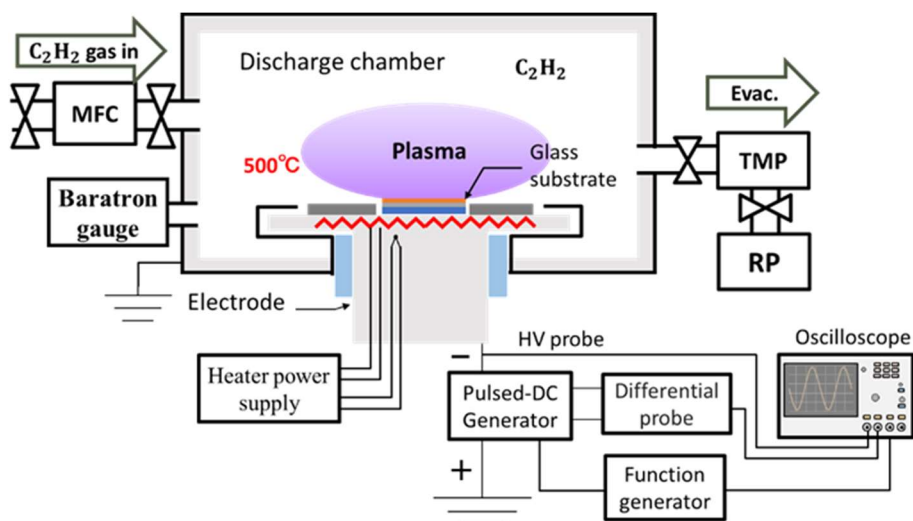


図 4.3.1-1 パルス DC プラズマ CVD の装置構成

図 4.3.1-1 にパルス DC プラズマ CVD の装置構成を示す。図 4.2.1-1 の装置構成で炭素薄膜の合成を行った。実験条件を表 4.2.1-1 に示す。サンプル 1、2、3 においてパルス電源は、放電電圧-800V、放電電流は 20mA、周波数 1.6kHz、Duty 比 20%の条件で C₂H₂ガスを放電させた。また、サンプル 4 については、C₂H₂ガスの熱分解による薄膜合成の可能性について調べた為、パルス電源を使用しなかった。サンプル 4 については C₂H₂ガスを流量 60sccm とし、50Pa の圧力で 300 秒間導入し続けた。サンプル 1、2 では成膜時間をそれぞれ、4 秒、2 秒として、成膜時間による合成の影響を比較した。サンプル 2、3 では成膜時の C₂H₂ガスの導入圧力をそれぞれ 20Pa、50Pa として、合成圧力の違いによる膜質の影響を比較した。全ての条件において、合成温度は 500°C とした。またベース到達圧力を $2.0\sim 4.0 \times 10^{-3}$ Pa として、合成を行った。

炭素薄膜の評価方法として顕微ラマン分光器（励起波長 532.08nm HORIBA JOVIN IVON HR-800）を使用して、作製された薄膜の膜構造分析を行った。

表 4.2.1-1 パルス DC プラズマ CVD 法の成膜条件

サンプル番号	C ₂ H ₂ ガス圧力(Pa)	C ₂ H ₂ ガス流量(sccm)	成膜時間	加熱温度(°C)	放電電圧(V)	放電電流(mA)	周波数(kHz)	Duty比(%)	冷却ガス(Ar)
1	20	60	4s	500	-800	20	1.6	20	1kPa (50sccm)
2	20	60	2s						
3	50	60	2s						
4	50	60	300						

4.3.2 基板加熱によるプラズマ放電への影響

基板成膜時、室温と基板加熱時(500°C)の放電状況をそれぞれ比較した時、基板加熱時の放電発光強度の低下と電流値の低下がみられた。以下では、室温(22°C)と基板加熱(500°C)での放電電流波形と発光状態から、放電ガスの加熱による気体分子密度の低下が原因と考え確認実験を行った。

サンプル1、2とサンプル3の条件はC₂H₂ガス圧力による成膜条件の比較である。一方で、電極の加熱温度によって、同じガス圧力でも放電時に流れる電流値と発光の強さが変化した。下記では、サンプル1、2とサンプル3での放電電流電圧と発光時の状態を記載する。

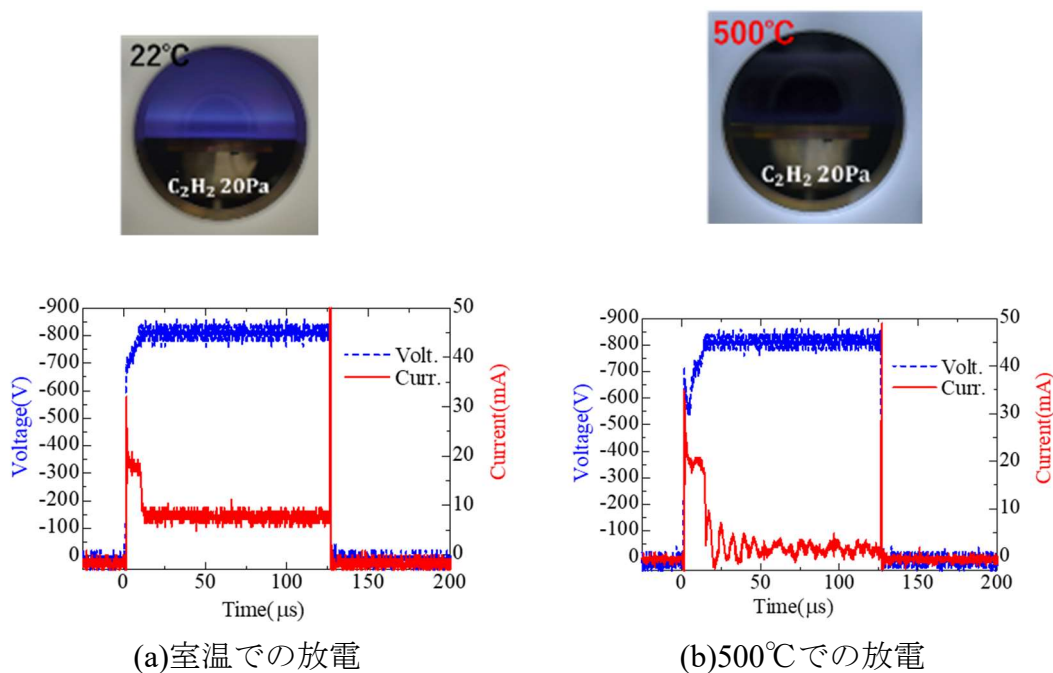


図 4.3.2-1 C₂H₂ガス 20Pa、最大放電電流 20mA、放電電圧-800V、周波数 1.6kHz、Duty20%(サンプル1、2の条件)

図 4.3.2-1 はC₂H₂ガスを流量 60sccm で 20Pa 導入し、パルス電源を最大放電電流 20mA、放電電圧-800V、周波数 1.6kHz、Duty比を 20%として放電を行った。(a)では室温 22°Cで放電を行った。(b)では電極をヒーターで 500°Cに加熱した状態で放電を行った。室温の放電では放電電流は 10mA 流れ、放電の発光を確認することが出来た。500°Cでは 2mA 程度流れ、僅かに発光が確認できた。それぞれを比較すると、電極温度が 500°Cの時、発光強度と放電電流ともに低下した。

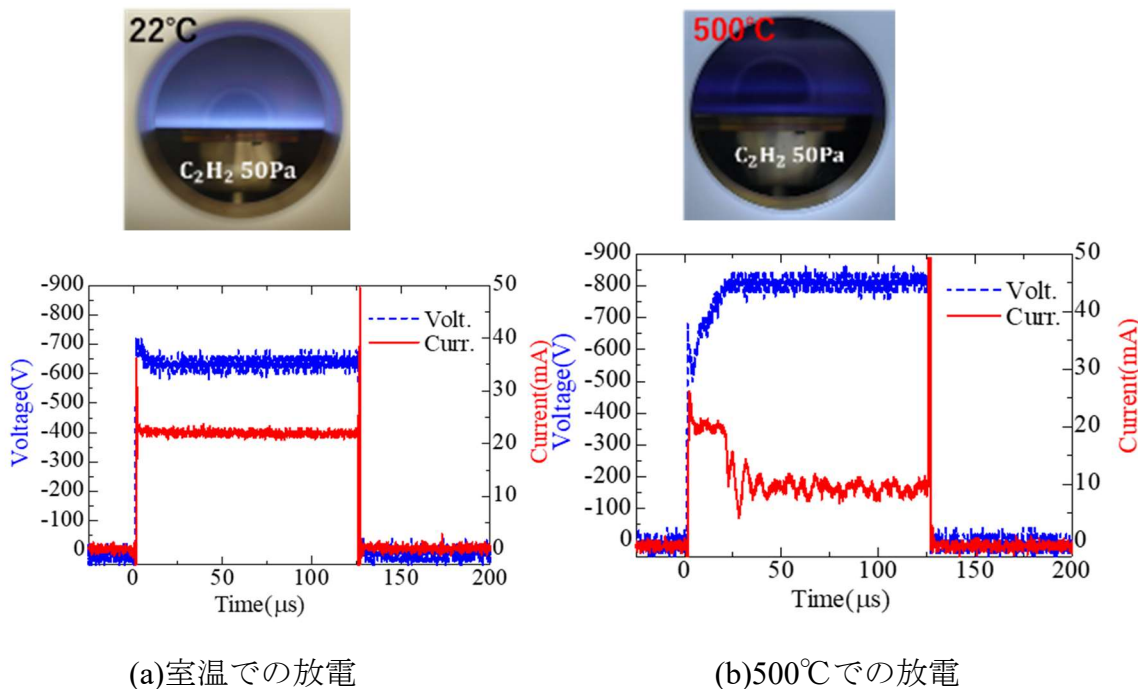


図 4.3.2-2 C_2H_2 ガス 50Pa、最大放電電流 20mA、放電電圧-800V、周波数 1.6kHz、Duty20%(サンプル 3 の条件)

図 4.3.2-2 は C_2H_2 ガスを流量 60sccm で 50Pa 導入し、パルス電源を最大放電電流 20mA、放電電圧-800V、周波数 1.6kHz、Duty 比を 20%として放電を行った。図 4.3.2-2 (a)では室温 22°Cで放電を行った。図 4.3.2-2 (b)では電極をヒーターで 500°Cに加熱した状態で放電を行った。室温での放電では、20mA 程度放電電流が流れ、 C_2H_2 の発光が見られた。また、500°Cでの放電電流は 10mA 流れた。それぞれを比較すると、電極温度が 500°Cの時、発光強度と放電電流ともに低下した。

4.3.3 パルス DC プラズマ CVD 法における熱 CVD の影響

パルス DC プラズマ放電による炭素薄膜の成膜を行った。成膜条件は 4.3.1 の表 4.2.1-1 に記載した条件で成膜した。また、成膜時プラズマ放電以外の要因で基板上に端を生成するかをサンプル 4 の条件（基板加熱による C_2H_2 ガスの熱分解の発生）にて調べた。

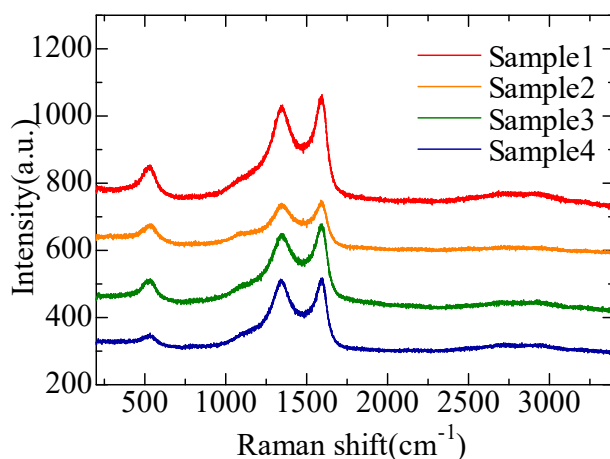


図 4.3.3-1 炭素薄膜のラマンスペクトル

図 4.3.3-1 の各サンプル 1、2、3、4 のラマン分光分析によるスペクトル計測した結果である。各サンプルにおいて、 1340cm^{-1} 付近において六員環炭素の欠陥を表す D ピーク、 1590cm^{-1} 付近に六員環炭素の伸縮振動によって現れる G ピークを確認することが出来た。また、 500cm^{-1} 付近のピークはソーダガラス基板によるものである。

サンプル 4 については、放電しない状態であっても G ピークと D ピークを確認することが出来た。

4.4 パルスガス供給プラズマ CVD 法による炭素薄膜の合成

4.4 節ではパルスガス供給プラズマ CVD 法による炭素薄膜の合成を行った。本節では、4.3 節において連続ガス流の場合では、 C_2H_2 ガス加熱による熱 CVD の発生が確認された。短時間かつ供給したガスほとんど電離されるパルスガス供給放電が有効であると考え、パルスガス供給プラズマ CVD 法による合成を行った。

4.4.1 実験構成

パルスガス放電によるプラズマ CVD を行った。また、1 回のパルスガス放電では、ガス供給量が少ないと考え、複数回パルスガス放電を行った。成膜に使用した C_2H_2 ガスは可燃性ガスであり、不安定なガスである。高温高压下では爆発を起こしやすいため注意して取り扱う必要がある。使用にあたっては 0.228MPa (ゲージ圧: 0.127MPa) を超える圧力で使用してはならない [18]。今回の実験では、 C_2H_2 ガスの圧力に十分余裕をもって 131kPa から 136kPa の圧力範囲で使用した。

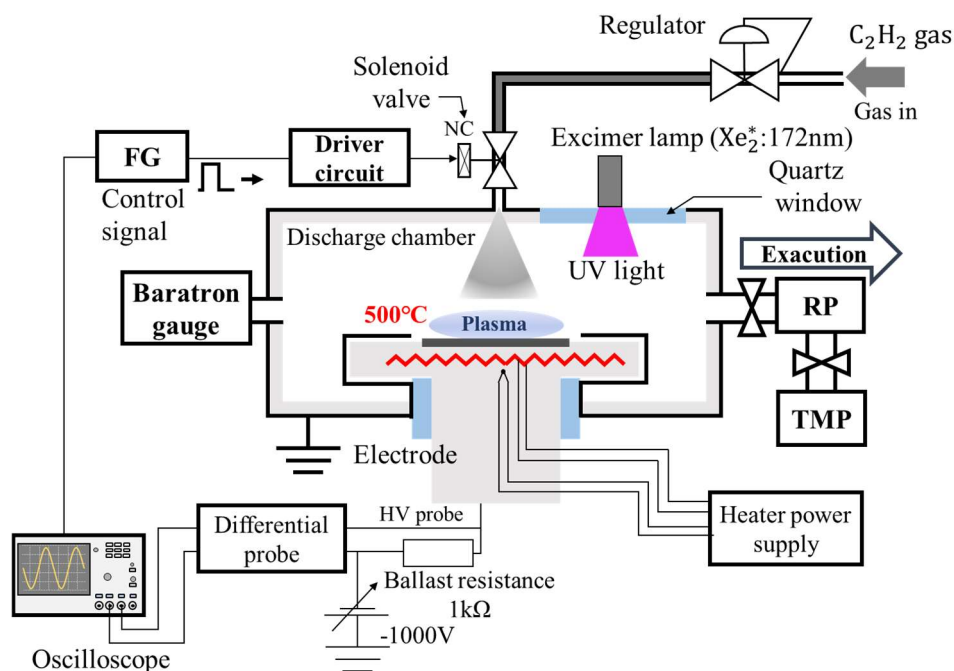


図 4.4.1-1 パルスガス供給プラズマ CVD の装置構成

図 4.4.1-1 にパルスガス供給プラズマ CVD の装置構成を示す。今回、よる炭素薄膜の合成を行った。このガスパルス供給の繰返しをそれぞれ 10、100 回とし、合成した膜質の比較をした。合成の条件は表 4.4.4-1 に示す。成膜の条件は、ソレノイドバルブの導入口に 131kPa から 136kPa (絶対圧) を導入した。バルブの制御信号は 750 μ s とし、制御信号を入力してから 500ms 後に同様にバルブ制御信号の入力を繰り返し行った。また、基板の加熱温度は 500 $^{\circ}$ C として、放電電圧は -1kV、保護抵抗は 1k Ω とした。プラズマ CVD 終了後の基板冷却として、Ar ガスを流量 50sccm で、1kPa 導入した。また、エキシマランプは発光波長 172nm を使用した。またベース圧力を $2.0\sim 4.0 \times 10^{-3}$ Pa として炭素薄膜の合成をした。

表 4.4.1-1 パルスガス供給プラズマ CVD 法の成膜条件

サンプル番号	C ₂ H ₂ ガス導入圧力 (kPa)	制御信号 (μ s)	ガスパルス繰返し回数	インターバル (ms)	加熱温度 ($^{\circ}$ C)	放電電圧 (kV)	保護抵抗 (k Ω)	Ar冷却ガス
5	131~136	750	10	500	500	-1	1	1kPa (50sccm)
6			100					

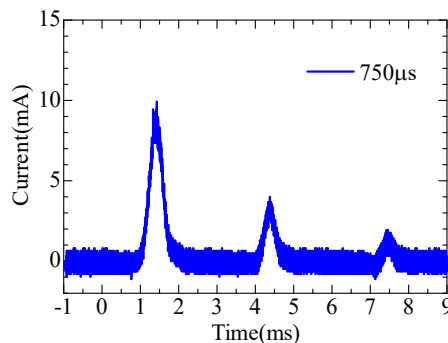
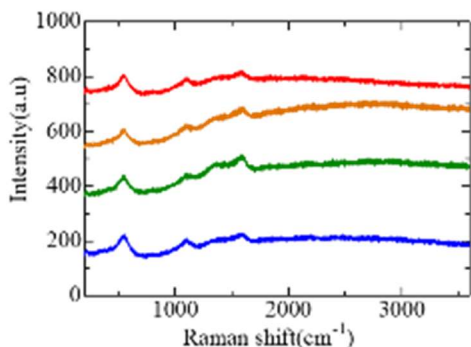
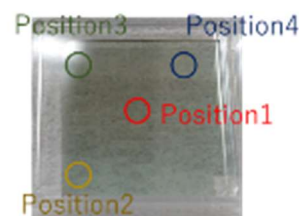


図 4.4.1-2 加熱温度 500 $^{\circ}$ C、制御信号750 μ sでのパルスガス供給放電電流
 図 4.4.1-2 は 1 回のパルスガス供給放電の放電電流を示す。パルスガス供給プラズマ CVD では図 4.2.2-2 の放電を 10 回または 100 回繰返し、炭素薄膜の合成を行った。また、それぞれの 1 回のパルスガス放電につき、500ms 間のインターバルを設けた。そして、インターバルの間に C₂H₂ ガスを排気した。

4.4.2 パルスガス供給による炭素薄膜の合成



(a)ラマン分光分析結果



(b)測定位置

図 4.4.2-1 10 回のパルスガス供給プラズマ CVD 法による合成(サンプル 5)

図 4.4.2-1 の(a)はパルスガス供給放電の繰返し回数 10 回で合成した基板を顕微ラマン分光器でスペクトルを計測した結果である。また、(b)の 4 点を測定した。ラマン分光分析の結果より、六員環炭素に見られる特徴的なピークをほとんど確認することが出来なかった。

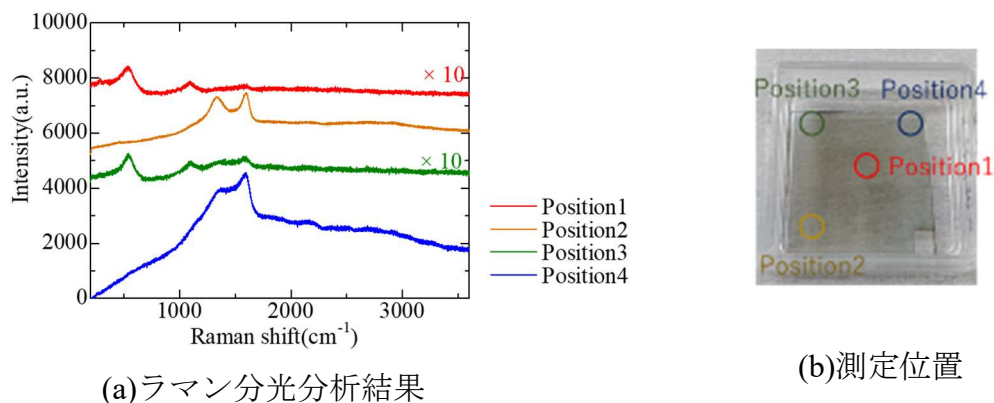


図 4.4.2-2 100 回のパルスガス供給プラズマ CVD 法による合成(サンプル 6)

図 4.4.2-2 の(a)はパルスガス供給放電の繰返し回数 100 回での合成した基板を顕微ラマン分光器でスペクトルを計測した結果が(a)である。また、(b)の 4 点をラマン分光分析した。Position1 と Position3 のスペクトルは、強度を 10 倍として記載した。ラマン分析によるスペクトル分析の結果、Position2 と Position4 において、G ピークと D ピークを確認することが出来た。Position1 と Position3 では六員環炭素に見られるピークを確認することが出来なかった。また、Position1 と Position3 のスペクトル強度は Position2 と Position4 と比較すると 10 分の 1 程度となった。

4.5 考察

4.5.1 パルス DC プラズマ CVD 法による炭素薄膜の生成の考察

パルス DC プラズマ CVD による炭素薄膜の合成結果について考察する。サンプル 4 のプラズマ放電がない場合でも G ピークと D ピークが確認されたことから、熱 CVD が発生していると考えられる。また、サンプル 4 と同等の C_2H_2 ガスを導入したサンプル 3 とサンプル 4 のラマンスペクトルを比較した場合、ほぼ同じスペクトルが得られた。このことから、少なくとも、プラズマを発生させた場合でも熱 CVD による成膜が発生していると考えられる。

また、サンプル 1 とサンプル 2 において、図 4.3.2-1(b)の放電結果より、放電電流がほとんど流れていない場合の成膜を考える。サンプル 1 とサンプル 2 のラマンスペクトルより、炭素の特徴的なピークが見られたがどちらも放電電流がほとんど流れてい

ないことから、プラズマ CVD より熱 CVD が支配的であると考えられる。

これらの結果より、今回行ったパルス DC プラズマ CVD 法による成膜では、プラズマ CVD より、熱 CVD が支配的であり、炭素の生成に大きく寄与していると考えられる。

4.5.2 電極加熱による放電電流と発光強度の低下

サンプル 1、2 とサンプル 3 での室温と基板加熱時のプラズマ放電の電流と発光強度の変化について考察する。

放電時の圧力電流電圧特性と電極温度の依存が安岡氏 [3]によって報告され、加熱による気体分子密度の低下による考察がされている。その他にもガス温度の変化によってパッシェン曲線の特性が変化するという報告 [19, 20]がされている。

ここで、気体分子密度の定性的な考察を行うために、チャンバー内での理想気体の状態方程式を考える。チャンバー圧力を P 、容積を V 、分子の数を N 、ボルツマン定数を k 、気体温度を T とすると

$$PV = NkT \quad (6)$$

である。ここで気体分子密度を n として

$$n = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} \quad (7)$$

となり、気体温度が上昇するほど分子密度が小さくなる。ここで、パッシェンの法則について考える。放電開始電圧が最小となる時の圧力よりも低い圧力範囲を考える。気体温度を上昇させると気体分子密度が小さくなり、平均自由行程が長くなる。よって、放電開始電圧が上昇してしまう。

4.2.1 節の図 4.2.1-2(a)の室温(22°C)でガス圧 20Pa の放電条件と図 4.2.1-3(b)の加熱温度 500°Cでガス圧 50Pa での放電条件を気体分子の気体分子密度を比較する。式(7)より、それぞれの条件の気体分子密度を確認する。室温 22°C(295K)でガス圧 20Pa の条件での分子密度は式(7)より 0.068 個・ m^{-3} となる。加熱温度 500°C(773K)でガス圧 50Pa の条件での気体の分子密度は 0.065 個・ m^{-3} となる。よって、上記の 2 つの条件の気体分子密度はほぼ一致している。

また、それぞれの放電電圧が-800V で放電電流 10mA 程度となっており、発光強度も同等程度となっていることから、気体分子密度と放電状態がほぼ一致していることが推測される。

よって、室温での放電と基板加熱温度 500°Cの放電において、電流と発光強度が室温と基板加熱温度 500°Cの時と比較して低下したのは、電極加熱による C_2H_2 ガスの加熱による気体分子密度の低下が原因であると推察される。

4.5.3 パルスガス供給プラズマ CVD 法による炭素薄膜生成の考察

サンプル 5 によるパルスガス繰り返し回数 10 回と 100 回による成膜での結果より、炭素薄膜のピークの有無について考察を行う。マンスペクトル 1 回のガスパルスの放電時間は図 4.2.2-1 の放電電流より 3ms 程度であり、最大電流は 10mA 程度である。ガスパルスの繰り返しが 10 回の場合では、プラズマ CVD の時間は 30ms 程度であると予想される。繰り返し回数 100 回では 300ms である。よって、30ms では炭素の特徴的なピークが確認されなかったことから、プラズマ CVD 時に放電量またはガス供給量が少く、成膜に必要な炭素供給量が少なかったと考えられる。

4.6 まとめ

ガラス基板上へ直接炭素薄膜を合成するために、スパッタリングにてガラス基板上へ銅とニッケルの金属触媒をナノ膜厚で堆積させた。金属の触媒作用を促進させるため、基板を設置するステージの加熱と冷却の制御を行った。加熱では、基板ヒーター電源回路を使用し、ステージ温度を室温から 500°C まで加熱したのちに 500°C 一定保つような制御を行った。冷却時には、冷却速度が最も早くなる Ar ガス 1kPa を供給し、基板冷却を行った。以上のガラス基板のスパッタリングと基板加熱と冷却の条件を設定した。

プラズマ CVD ではパルス放電によるパルス DC プラズマ CVD とパルスガス放電によるパルスガス供給プラズマ CVD を行った。パルス DC プラズマ CVD では、基板加熱によってガス温度の上昇に伴い C_2H_2 ガスの分子密度の低下し、放電電流の低下が発生した。パルス DC プラズマ CVD 法では連続でガスを流しているため、少なくともプラズマ CVD 以外に熱エネルギーによる C_2H_2 ガスの分解により熱 CVD が発生していることが分かった。パルスガス供給プラズマ CVD では、10 回程度のパルスガス放電ではガラス基板上に炭素が生成されず、100 回のパルスガス放電によって局所的に炭素が生成されていた。

今後の研究において、パルスガス供給によりプラズマによって分解される C_2H_2 ガスの割合を増やせるようなプラズマ CVD が望まれる。さらに、パルス放電によるガス供給の最小化とパルス電源による放電パワーの最小化を組み合わせたプラズマ CVD 法開発し、さらなる高精度な炭素薄膜の合成が期待できる。

第5章 結論

第3章ではパルスガス放電とパルス放電による最小時間の放電と直流放電の電流電圧特性の計測から、初期電子の供給不足による放電の不安定性と放電ジッタの確認を行った。実際にエキシマランプを電極へと照射させ光電子放出による初期電子供給を行った結果、パルスガス放電とパルス放電による最小時間の放電において、ジッタの解消を確認した。直流放電では、低電流低電圧領域で発生した放電のタウンゼント放電による不安定性が初期電子の供給によって、安定した持続的なタウンゼント放電している結果が得られた。初期電子の供給によって、パルスガス放電を再現性よく放電させることが可能となったため、パルスガス放電ガス挙動の解析とソレノイドバルブの駆動時間によるガス導入量の増加を調べた。ガンマ線検出器による実験周辺環境の自然放射線検出頻度と、パルス放電により発生したジッタの遅れ時間のオーダーが概ね一致し、チャンバーには毎秒 100 個の頻度で自然放射線が透過することが推測できた。以上のことから、初期電子の供給不足問題を特定し光電効果による初期電子供給にて、短時間での放電プロセス再現性を向上させることができた。

第4章では、ガラス基板上への炭素薄膜直接合成のための金属触媒のスパッタ、合成後のガラス基板冷却速度の計測、パルスガス放電とパルスガス供給による炭素薄膜の合成を行った。金属触媒のスパッタリングにて、ニッケルと銅のナノ膜厚の金属触媒をガラス基板上へスパッタした。さらに、Ar ガスの基板冷却については、導入したガスの圧力が高い程ステージの冷却速度が速くなる結果となった。パルス DC プラズマ CVD 法では、基板加熱によるガス密度の低下が原因による放電電流の低下と、プラズマを発生させた場合でも少なくとも熱 CVD による炭素の合成が発生していることが確認された。パルスガス供給プラズマ CVD 法では、ガスのパルス供給を 100 回行った時、ガラス基板上で局所的に炭素が生成されていることが確認された。

参考文献

- [1] M.Hasegawa, et al, "グラフェンの低温プラズマ CVD と透明電極応用へのロードマップ," vol. 3, no. 90, pp. 190-150, 2014.
- [2] Md. Mamun, et al, "Pulsed-DC Discharge for Plasma CVD of Carbon Thin Films," *IEEE Trans. Plasma Sci*, vol. 47, pp. 22-31, 2019.
- [3] 安岡 祐起, "“基板加熱温度制御可能かつ最小容量の DC パルスプラズマ CVD 装置の開発”, 高知工科大学 2015 年大学院修士課程修士論文, 3 2015. [Online]. Available: <https://www.kochi-tech.ac.jp/library/internal/ron/pdf/2015/03/20/1185071.pdf>. [Accessed 1 2021].
- [4] 針谷 達, "プラズマプロセスによる DLC 薄膜の成膜とナノ構造化に関する研究," 高知工科大学 2015 年度大学院博士後期課程博士論文, 3 2015. [Online]. Available: https://kutarr.kochi-tech.ac.jp/index.php?action=pages_view_main&active_action=repository_action_common_download&item_id=574&item_no=1&attribute_id=19&file_no=1&page_id=13&block_id=21. [Accessed 1 2021].
- [5] 鷹林 将, 高桑 雄二, "ダイヤモンドライクカーボンの成長機構解析と成膜制御," *炭素 2020*, vol. 2020, no. 293, pp. 80-91, 2020.
- [6] 住友 卓, "電体バリア放電を用いたエキシマランプ," *光技術情報誌「ライトエッジ」*, vol. 33, 2010.
- [7] U.Kogelschatz, "Silent discharges for the generation of ultraviolet and vacuum ultraviolet excimer radiation," *Pure & Appl. Chem.*, vol. 62, no. 9, pp. 1667-1674, 1990.
- [8] 菅井 秀郎, インターユニバーシティ プラズマエレクトロニクス, 東京: 株式会社オーム社, 2001.
- [9] T.Takami, S.Ogawa, H.Sumi, T.Kaga, A.Saikubo, E.Ikenaga, M.Sato, M.Nihei, Y.Takakuwa, "Catalyst-Free Growth of Networked Nanographite on Si and SiO₂ Substrates by Photoemission-Assisted Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," vol. 7, p. 882, 2009.
- [10] R.A.Scholl, "Asymmetric bipolar pulsed power: a new power technology," *surf.coat.Technol.*, vol. 98, pp. 823-827, 1998.
- [11] 岡本 幸雄, "プロセスプラズマの基礎," vol. 59, no. 7, pp. 161-170, 2016.
- [12] 谷添 一登, "高速ソレノイドバルブ駆動回路の作製," 高知工科大学 2015 年 学 士 課 程 卒 業 論 文 , [Online]. Available: <https://www.kochi-tech.ac.jp/library/internal/ron/pdf/2014/03/11/1150092.pdf>. [Accessed 1 月 2021].
- [13] プラズマ・核融合学会, プラズマの生成と診断-応用への道-, コロナ社, 2004.

- [14] 環境省, "放射線による健康影響等に関する統一的な基礎資料 (平成 26 年度版) 第 1 章 放射線の基礎知識と健康影響," 2014. [Online]. Available: <https://www.env.go.jp/chemi/rhm/kisoshiryo/attach/201510mat1s-01-2.pdf>. [Accessed 2 2021].
- [15] T. Takami et al., "Catalyst-Free Growth of Networked Nanographite on Si and SiO₂ Substrates by Photoemission-Assisted Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, vol. 7, pp. 882-890, 2009.
- [16] 村尾 優, "プラズマスパッタによる金属分散液の合成と評価," 3 2010. [Online]. Available: <https://www.kochi-tech.ac.jp/library/internal/ron/pdf/2009/03/42/1100247.pdf>. [Accessed 2 2021].
- [17] 野村 恵吾, "DC パルスプラズマ CVD 装置基板ヒーター電源回路の作製," 3 2019. [Online]. Available: <https://www.kochi-tech.ac.jp/library/internal/ron/pdf/2018/03/11/1190125.pdf>. [Accessed 2 2021].
- [18] 小池酸素工業株式会社, "製品安全データシート," 1995. [Online]. Available: <http://www.nikko-a.co.jp/c2h2.pdf>. [Accessed 2 2021].
- [19] Elyse Sili, Jean Pascal Cambronne, "A New Empirical Expression of the Breakdown Voltage for Combined Variations of Temperature and Pressure," *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Aerospace and Mechanical Engineering*, vol. 6, no. 3, 2012.
- [20] G. GALLI, H. HAMRITA, C. JAMMES, M.J. KIRKPATRICK, E. ODIC, Ph. DESSANTE, Ph., "Paschen's Law in Extreme Pressure and Temperature Conditions," *IEEE Transactions on Plasma Science, Institute of Electrical and Electronics Engineers*, vol. 47, no. 3, pp. 1641-1647, 2019.

謝辞

本研究を行うに当たり、おおよそ3年間にわたる長期間のご指導をしていただきました高知工科大学システム工学群八田章光教授に心より御礼申し上げます。学会発表、修士論文執筆、実験装置の使用方法のご指導など多岐に渡る学びの機会を頂き感謝いたします。今後も、学士修士の3年間の経験を幅広く生かし、活躍できるような技術者を目指します。古田寛教授には、修士論文の査読、計測装置や実験装置の使用方法のご指導にて、多岐にわたる研究のご助力して頂いた事を大変感謝申し上げます。牧野久雄教授には、ご多忙の中修士論文の添削指導をしていただき深く感謝申し上げます。

本学システム工学群福島史郎講師、山本利水元講師には就職活動にて面接指導や履歴書の添削、アドバイスなど多大なサポートをしていただいたこと、深く感謝申し上げます。

鈴木裕紀様、橋田隆助様には自身の研究活動にてご助力して頂き深くお礼申し上げます。同研究室を卒業されました、小川広太郎、林祥生様、市位裕幸様には、日々の研究や就職の悩みになどの相談に乗って頂き深く感謝申し上げます。

大学生活を送るにあたり、同研究室のメンバーである Sukma Wahyu Fitriani 博士、伊藤彰吾様、一ノ瀬傑様、滝野結公様、沢田侑斗様、野村慧梧様、西森秀人様とは、楽しく研究活動を続けることができました。ありがとうございました。大学生活を支えて頂きました両親には大変感謝申し上げます。また、本研究活動を補助して下さったシステム工学群事務室中山愛様、平石宮子様には、研究に活動にご支援とご協力いただいた関係者の皆様には深く感謝いたします。

研究業績

講演発表 (国内学会)

1. K.Nomura,Y.Suzuki,H.Yajima,and,A.Hata,” Production of Pulse Discharge Plasma Using Photoelectron Emission” SPP-38/ SPSM33,(2021.1.29 金沢大学)