ECR プラズマによる炭素コーティング*

石部 行雄**・大山 等**・岡崎清比古**・矢野 勝喜**
坂本 雄一**・野田 信明***・堀 洋一郎***

(昭和61年1月27日 受理)

Carbon Coating By Electron Cyclotron Resonance Plasma CVD

Yukio ISHIBE**, Hitoshi OYAMA**, Kiyohiko OKAZAKI**
Katuki YANO**, Yuichi SAKAMOTO**, Nobuaki NODA***
and Yuichirou HORI***

(**The Institute of Physical and Chemical Research, Wako Saitama)

(***Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Nagoya)

(Received January 27, 1986)

1. はじめに

核融合研究では、高温プラズマを得る障害の一つが、水素プラズマ中の不純物の電離や励起によるエネルギー放射損失である。不純物発生源は主にプラズマの作用するリミッターと第一壁である。ベーキングと低電子温度水素放電洗浄¹⁾によって、軽不純物(酸素・炭素)が著しく減少し、顕著な効果があった。しかし、プラズマの高温化にともない重金属の不純物が第一壁のスパッタによって増大する。従って現段階ではその制御が課題となっている。原研 DIVA につづいて、西独 TEXTOR 装置では、第一壁のカーボニゼーションによって金属不純物の制御に好結果が得られている。

われわれは名大プラズマ研の JIPP-T2U の第一壁をカーボンコーティングする目的で、理研 ECR-2 プラズマ装置によって、コーティング最適条件を得るためのシミュレーション実験を進めている。ダイヤモンド膜の生成を目標に、炭化水素ガスを用いた炭素膜の研究は広い分野で盛んに行われており、炭化水素膜から硬質炭素膜(グラファイト・ダイヤモンド等)までの生成条件とプロセスに関する多数の報告がある^{2~6)}。第一壁用炭素膜

が具備すべき性質は、1)水素イオンによる物理的・化学的スパッタ率が小さい。2)水素リサイクリング率と関係して水素濃度が小さい。3)装置運転障害となる観測窓の透明度・セラミックスの絶縁度の劣化原因とならない。4)トカマク放電による劣化被膜の除去と再処理の可能性。等で、下地温度は約300°C以下で、一様なコーティングをすることが課題となっている。実機の構造・生成条件等によって、適用できる手段はかなり制限されよう。われわれは炭化水素混合ガス系の ECR プラズマ CVD 法によってシミュレーション実験を行った。炭素膜生成に先立って、水素濃度の低い炭素膜作製条件の概要を調べるために、残留ガス分析計(RGA)を用いて水素濃度の推定を試みた。この方法は膜生成中に、“その場で”高感度で測定できる利点がある。更に実機のコーティングに適用すれば、実際の場面での水素濃度制御の測定手段として簡便で実用的な方法である。

本報告では、この水素濃度測定法とその得られた結果を中心に述べる。

2. 装 置

Fig. 1 に理研 ECR-2 装置の概要を示した。装置は放電管部・膜厚測定部(AES)とガス分圧測定部の3主要部から成る。放電管寸法は直径100 mm、長さ1000 mm である。作動条件は、到達圧力: 10^{-5} Pa, 混合ガス流入圧力: $\sim 10^{-2}$ Pa, 電子サイクロトロン(ECR)共鳴

* 昭和60年11月8日 第26回真空に関する講演会で講演会で講演(8Aa-2)

** 理化学研究所(埼玉県和光市広沢2の1)

*** 名古屋大学プラズマ研究所(名古屋市中千種区不老町)

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for carbon coating by electron cyclotron resonance plasma chemical vapour deposition.

Fig. 2 Step like change of partial pressure due to the initiation of ECR discharge.

条件は周波数2.45 GHz・磁場875Gである。試料ホルダーはバイアス電圧を掛けてイオン又は電子衝撃効果を調べるために、放電管と絶縁してある。代表的 ECR プラズマパラメータは圧力 6.7×10^{-2} Pa のもとで、 μ 波入力 100 W のとき、電子密度 $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度約 11 eV が得られている。混合ガスは最終的には図に見られるように、試料前面部附近から流している。試料寸法は 12.5×7 (mm) で、 80ϕ のホルダー上に 10 枚まで取付け可能である。ホルダー温度は表面から 2 mm 深さの位置に埋込まれた熱電対で測定する。ホルダーは内部ヒ-

ターにより室温から 550°C の温度範囲に加熱制御できる。

3. 実 験

3.1 分圧測定によるカーボン膜中の水素量の評価

低水素濃度の炭素膜作製は重要課題の一つである。Fig. 2 に 50% CH_4/H_2 の混合ガス中で、プラズマ点火前後の分圧変化を示した。プラズマ化学反応によるメタン分解物のなかで、炭素を含むラジカルは壁に付着し、水素原子は再結合して気相に戻る。放電管壁では解離水素と壁表面上の炭素との反応によるメタン生成が行われているが、RGA による測定は反応生成物の気相中の分圧測定であるから途中の反応過程には関係しない。反応系ガスと生成系物質との間に質量保存則を適用すれば炭素膜中の水素濃度を求めることができる。放電管内の消費メタンガス流量 ΔQ_{CH_4} 中の炭素は膜生成に、また水素流量の増加分 ΔQ_{H_2} はメタンガスの分解に起因するものである。これから炭素膜中の水素濃度 ($n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$) は次のように求まる。

$$n_{\text{H}}/n_{\text{C}} = (4\Delta Q_{\text{CH}_4} - 2\Delta Q_{\text{H}_2}) / \Delta Q_{\text{CH}_4} \quad (1)$$

流量測定部の概要を Fig. 3 に示す。P は測定対象となるガス分圧、C はコンダクタンス、そして S は排気速度で、suffix はそれぞれの場所の値を示す。プラズマ反

Fig. 3 Schematic diagram of flow rate measurement for composite gases by RGA.

応室の平均圧力をゲージの測定値 P_C により表わすと、ガス流量は $P_C \cdot S_{eff}$ に対象ガスの値を入れて求められる。流れは連続であるから

$$P_C C_1 = P_M (S_M + C_2) \approx P_M \cdot S_M \quad (2)$$

ただし、 $C_2 \ll S_M$ (アパーチャの直径は 1 mm.), $P_S \ll P_M$ 即ち、

$$P_C = P_M \cdot S_M / C_1 \quad (3)$$

RGA 部の P_S を用いて P_C を表わすと、Fig. 3 より

$$P_M C_2 = P_S \frac{S_A C_3}{(S_A + C_3)} \quad (4)$$

これから

$$P_C = \frac{C_3 \cdot S_M \cdot S_A}{C_1 \cdot C_2 (S_A + C_3)} \cdot P_S \quad (5)$$

排気速度と C が一定に保たれる圧力範囲では P_C と P_S の直線性が保たれる。測定によると 1.7×10^{-1} Pa の圧力まで直線性が保たれ、装置の安全運転の上限圧力 1.3×10^{-1} Pa をカバーしていることが確認された。なお測定中の RGA 内の全圧は 3×10^{-4} Pa 以下に保たれ、炭化水素の分解によるイオン源汚染速度を小さくして、感度係数を一定に保つように注意した。測定上のいま一つの問題点は気温変化によるガス流量の変動である。 6×10^{-3} Pa m³/sec のとき、室温 2°C の昇温で、2 倍の流量に変る。ニードル型リークバルブの温度を一定に保つことで問題は解決された。

水素濃度測定結果を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。水素濃度は μ 波入力の増加に対し減少し、また圧力の減少と共に減少し、メタン混合比の増加には微増する傾向が見られる。

Fig. 4 Power dependence of μ -wave on the hydrogen concentration of the carbon film.

Fig. 5 Dependence of mixing ratio of the through-pump gases on hydrogen concentration of the carbon film.

3.2 炭素膜厚測定

Fig. 6 に Ar エッチングによる膜厚測定例を示した。前処理として水素放電洗浄を 4×10^{-2} Pa の圧力で 1 時間行った。膜生成は 4×10^{-2} Pa, 25% CH₄/H₂ の混合ガスで μ 波入力 100 W, 3 時間のコーティング膜である。図中 R_G , R_{Fe} はグラファイト・鉄のエッチング速度である。膜厚は 200 Å で膜生長速度は約 1 Å/min となる。なおステンレス鋼中の Cr については分解能が充分でなく省略した。

4. ま と め

核融合第一壁へのカーボンコーティングのシミュレーション実験を理研 ECR-2 装置で始めた。

生成膜中のマクロな水素濃度を気相ガス分析から推定した。ここでは示さなかったが、膜中のミクロな水素濃

Fig. 6 Depth profile of carbon coated stainless steel observed with AES by Ar ion etching.

度測定を加速器を用いた ERD および NRS 法によって始めており、僅かな測定例であるが一致する傾向にある。この方法は実機のコーティング中の水素濃度制御に有効であろう。

水素濃度は混合ガス圧力を下げると減少し、 μ 波入力が増加によって減少する。メタン混合比を変えても変化は少なかった。この傾向は ECR プラズマの電子温度 T_e に依存すると考えられる。 T_e の測定例は 11 eV であった。水素濃度の T_e 依存性のデータは収集中である。

測定例では膜生長速度は $1 \text{ \AA/min}$ であった。吾々の装置では、生長速度はメタン流量・ガス流入位置と関連するので、測定例の条件から推定して、 $10^2 \sim 10^{-1} \text{ \AA/min}$ の範囲と思われる。前処理の水素放電洗浄によって、下地ステンレス鋼表面の酸素が著しく減少し、第一壁炭素膜表面として望ましい状態になっている。

今後は、水素濃度に関してはマクロとミクロの測定値

の比較、 T_e との関係を明らかにする。又膜のキャラクタリゼーションを行い、コーティングの最適条件を総合的に判断できるように努める予定である。

〔文 献〕

- 1) Y. Ishibe, et al.: J. Nucl. Materials 128&129 (1984) 889.
- 2) D. S. Wittmell and R. Williamson: Thin Solid Films 85 (1975) 225.
- 3) L. Holland S. M. Ojha: Thin Solid Films 38 (1976) 117.
- 4) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: J. Crystal Growth 62 (1983) 642.
- 5) A. Sawabe and T. Inuzuka; Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 146.
- 6) A. Hiraki, T. Kawano, Y. Kawakami and T. Miyasato: Solid state Communication 50 (1984) 713.