

高輝度光ビームによる薄膜形成技術に関する研究

高出力パルスレーザーを用いた長寿命H I Dランプの創成 レーザー応用表面改質装置および長寿命H I Dランプの開発

雇用研究員 増永眼鏡 取締役 村田和男
共同研究員 福井工業高等専門学校 教授 井上昭浩
共同研究員 福井大学 助教授 葛生伸

[研究の概要]

- (1) 高温度ハロゲン化金属蒸気に対する保護膜の創生
石英基板へのSiC保護膜作成と、沃化スカンジウム・沃化ナトリウム混合蒸気下での高温加速反応試験の結果、再実験含めて保護機能が確認された。
- (2) レーザアブレーションを用いた炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミなどの管球内面への成膜技術の開発
管球表面からレーザービームを透過導入し、ターゲットに照射、アブレーションによる成膜方法および電極封止管を介したビーム導入法によるレーザーアブレーション成膜の二つの方法による基礎試験を行った。
- (3) レーザアブレーションによる管球内面保護膜作成装置の開発
電極封止管を介したビーム導入法によるレーザーアブレーション成膜装置の製作を行った。
- (4) 上記結果を踏まえて、H I D発光管へのSiC膜、Si₃N₄膜、AlN膜の成膜と評価を行った結果、保護機能が低いことが判明、他への応用展開を図ることとした。

[成果展開可能なシーズ]

- (1) 任意形状管球内面へのレーザーアブレーションによる成膜技術
- (2) 析出物・カルスなど形成防止が要求される管内面への成膜
- (3) 塩害対策部品保護膜

1. はじめに

H I Dランプは高効率光源の代表として世界中で多用されているが、中でもメタルハライドランプはハロゲン化金属を用いており、その演色性、発光効率に優れている。しかしながらハロゲン化金属と発光管容器である石英とが反応し短寿命である。そこで反応防止の保護機能膜を開発し、現状1万時間前後の寿命を4万時間へと延長する技術開発を狙ったのが本研究の目的である。

耐ハロゲン性、耐アルカリ性に優れた材料としては、各種セラミクスがあるが、中でも炭化珪素、窒化珪素などの炭化物・窒化物膜を保護膜として形成する技術、およびレーザーを用いた製膜装置を開発した。

しかしながら実ランプ評価において十分な保護機能が得られず、已む無くH I D光源への実用化展開を断念した。高温度ハロゲン化金属(いわゆる塩)に対する保護機能を生かした他への展開が期待される。

2. フェーズIの研究目的および内容

高温状態のハロゲン化金属に強い表面処理法・薄膜形成法を確立すると共に、劣化機構を解析することが目的である。具体的には放電スパッター法による石英平板への成膜と、高温ハロゲン化金属蒸気に対する耐性能を確認することおプラズマ法による新成膜法の確立が、本フェーズIでの内容である。

3. フェーズIの研究成果

3.1 課題1 耐久膜の形成

平衡平面電極間に配置した石英製基板の上に、放電スパッター法により各種金属酸化物膜、窒化膜を形成し、図1に示すように石英製アンプルに成膜基板を沃化スカンジウム、沃化ナトリウムの混合塩と共に封入し、場合によっては放電管による254nmを照射しながら、1000前後での加速評価試験を行った。その結果を図2に示す。各種酸化物、窒化物の成膜そのままを左列に、254nm紫外照射のみによる膜変化を中列に、1000にて、100時間加熱後の状態を右列に示す。

この結果、アルミナ、シリカなどに比較して、窒化アルミ、窒化珪素膜は透明化しているが、基板表面の失透は少ないことが確認できた。

3.2 課題2 管球内面への製膜

従来の成膜は、平行電極間に成膜用基板を配して放電処理していたが、本研究のようにコイルを介して管球内面に成膜する方法は比較的新しい技術である。

放電製膜装置の概要を図3に示す。ジクロロジメチルシランとアルゴンを混合し一旦混合ガス溜めに貯留する。次いでその混合ガスを成膜必要な管球を介して図面左手のポンプで引き流す。管球の中央部には管球加熱及び放電によるプラズマCVDを行うためのコイルを設置している。コイルには自動整合器を介して13.56MHzの電力が300Wまで可変で印加できる。コイル通電による放電時間と成膜された膜厚の例として図4に示す。

ジクロロジメチルシランとArの混合比、



図1 反応加速試験状況

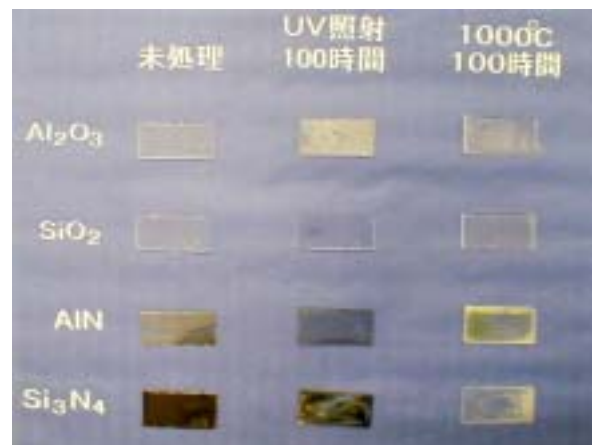


図2 平板での耐久性評価

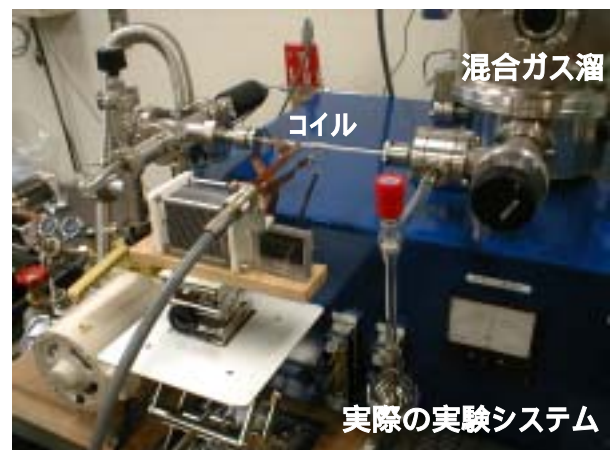


図3 プラズマ製膜装置

および放電開始時のガス圧の最適化を図った結果、混合比 1 : 1 前後、750 Pa 前後のガス圧が最適であった。図 5 には放電管直径 4 mm、放電空間長 7 mm における放電開始時電力を Ar ガスのみの場合とジクロロジメチルシラン : Ar 混合 1 : 1 の場合について示す。

実験の結果、SiC が最も耐ハロゲン化金属特性を示し、次いで窒化物などが良いことが判明した。

また劣化については、封入 Na や Sc が石英と反応し、クリストバライトを形成する模様であることが明らかになった。

3.3 課題 3 シリカガラス失透現象の解明

種々の真空度、NaI-ScI₃ の有無によって、シリカガラスに軟化と失透が観察された。大きく分けると、以下に示す A、B、C の 3 種類の性状変化に分類できた。これによって、Na⁺ と H₂O が、シリカガラスの軟化と失透を促進していることが明らかになった。これを表 1 に示す。

表 1 . 軟化と失透の起きる組み合わせ

| | NaI-ScI ₃ | H ₂ O | | | |
|---|----------------------|------------------|---|-------------|----|
| A | × | × | ➡ | 軟化 (分子量の低下) | |
| B | | × | | × | 失透 |
| C | | | | | × |

失透したシリカガラスは、すりガラスのように真っ白な外観であったが、これを顕微鏡観察すると図 2 のように、一定の大きさの粒上の突起の集合体であることが判った。更に、この突起の一つを 3 次元レーザー顕微鏡で拡大してみると (図 3、図 4)、美しい結晶であることが判明した。

X 線回折の測定により、この結晶は、シリカの 7 種の変態の中、クリストバライトであることが同定できた。この結果は、結晶が立方・等軸状であることから裏付けられる。このことを表 2 に示す。

以上のことから、シリカガラスの失透とは、シリカガラス表面に、クリストバライトの

電子顕微鏡による分析結果

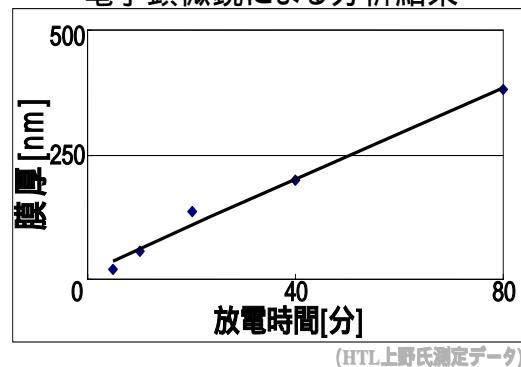


図 4 放電時間と膜厚

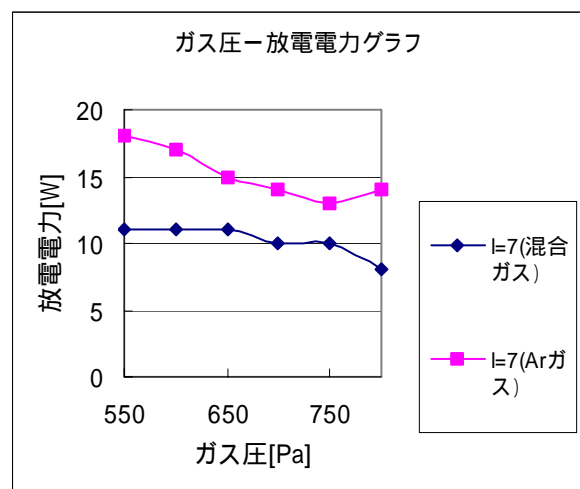


図 5 ガス圧と放電開始電力

結晶が成長する現象であるということが判った。

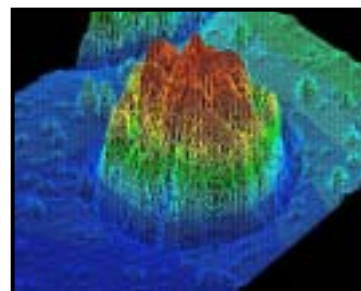
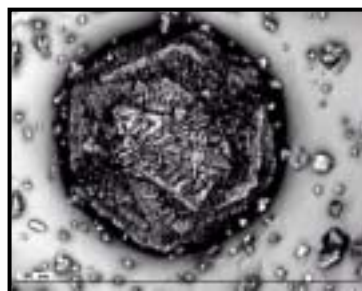
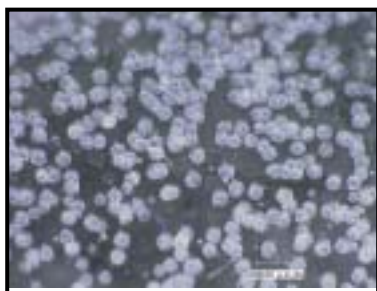


図 6 (a) 失透したシリカ
ガラス表面 (1 5 0 倍)

図 6 (b) 写真(a)の山の
一つを拡大 (2 0 0 0 倍)

図 6 (c) 写真(b)の凹凸
グラフィック図

表 2 シリカの 7 種の変態とその結晶形、安定温度 (圧力) 領域

| シリカの変態 (多 像) | 結晶形 (外 観) | 比重 | 安定領域 (: 安定 , : 準安定 , : 不安定) | | | | | | | |
|-----------------------|---------------------------|------------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | 常温 (220) 常圧 | 573 | 867 | 1050 | 1470 | 1550 | 1713 | |
| -石英 | 三方(六角柱状) | 2.65 | - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - |
| -石英 | 六方(六角両錐形) | 2.5 | - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - |
| 2-トリジマイト | 六方(六角薄板状) | 2.2 | - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - |
| -クリストパライ ト | 立方・等軸(球状) | 2.2 | - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - |
| シリカガラス | (非晶質) | 2.2 | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - | - - - - - |
| コーサイト | 単斜 [SiO ₄ 四面体] | 2.92 | (3 ~ 1 0 万気圧で安定、隕石孔で発見、長石型構造) | | | | | | | |
| ステイショバイト | 正方 [SiO ₆ 八面体] | 4.35 | (1 0 万気圧以上で安定、隕石孔で発見、ルチル型構造) | | | | | | | |

以上述べたように、フェーズ I では保護膜形成の基本条件を明らかにし、成膜の基本システムを構築すると共に、管球劣化のメカニズムを解明した。

4 . フェーズ II の研究目的及び内容

フェーズ I では SiC など保護膜形成の基本条件を明らかにし、成膜の基本システムを

構築した。そこで本フェーズIIでは紫外域高出力パルスYb:YAGレーザ照射によるアブレーションによる任意形状容器内壁面への製膜法の確立および放電スパッター法による任意形状容器内壁面への製膜技術確立を図る。そしてランプ耐久性能現状1万時間を4万時間以上に改善することを目標として研究する。

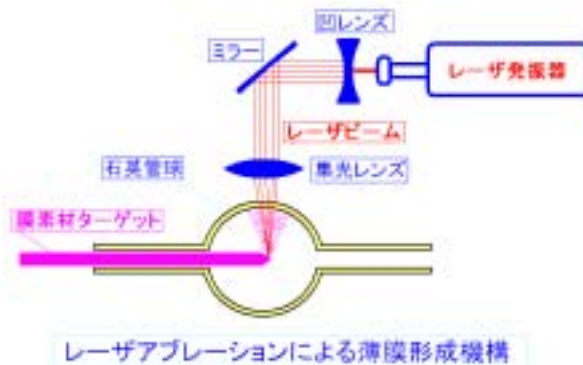


図7 レーザアブレーション製膜法1

5. フェーズIIの研究成果

5.1 課題1 レーザアブレーションによる製膜および放電法による任意形状管球への成膜

管球内面へのレーザアブレーションによる製膜方法には次に示す二通りの方法がある。

(a) 図7に示すように、透明管球の側面から、管壁を通してターゲットにレーザ

ビームを照射し製膜する方法である。照射が簡便である利点があるが、アブレーションで管壁に形成された薄膜が、レーザビームにより再アブレーションを起こし、マダラ膜形成になることを確認した。(b)図8に示すように、発光管の電極封止細管からレーザビームを導入することで、形成された薄膜をビームが通過することがなく、管壁形成薄膜の再アブレーションによる損傷を防ぐことができ、より効果的な方法であることを見出した。

レーザ発振器は、炭化珪素などのセラミックをアブレートさせる必要があるため、波長が選択できて、Q-スイッチ動作のできるNd:YAGパルスレーザを用いた。スペクトラ・フィジクス社製で、主な仕様は以下の通りである。

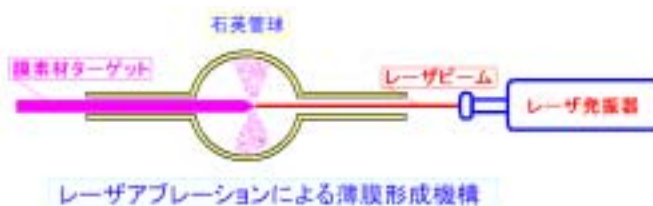


図8 レーザアブレーション製膜法2

表3 レーザ発振仕様

| | 波長 (nm) | 繰り返し周波数 (Hz) | 出力エネルギー (mJ/p) | パルス幅 (ns) |
|-------|---------|--------------|----------------|-----------|
| 基本波 | 1064 | 10 | 2000 | 8 ~ 12 |
| 第2高調波 | 532 | 10 | 1000 | 7 ~ 10 |
| 第3高調波 | 355 | 10 | 550 | 6 ~ 9 |
| 第4高調波 | 266 | 10 | 180 | 5 ~ 8 |

炭化珪素薄膜の表面の顕微鏡写真と、表面粗さ計のチャートを、図9(a),(b),(c)に示す。図9(a)は第2高調波(532nm)、同図(b)は第3高調波(355nm)、同図(c)は第4高調波(266nm)によるアブレーションによって作製した薄膜であり、拡大倍率は、すべて2000倍である。表面粗さ計の目盛りは、3種とも0~300nmである。3波長ともに薄膜の生成が認められる。いずれも膜厚は、約120nmである。3者を比

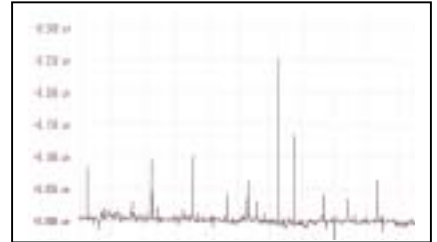


図 9 (a)第 2 高調波による製膜と表面粗さ

同図 (b)第 3 高調波による製膜と表面粗さ

同図 (c)第 4 高調波による製膜と表面粗さ

較すると、大きな違いは認められない。黒い粒子は、50 ~ 250 nm の粒径をもつクラスターである。クラスターの生成、粒径は、表面粗さ計によるデータによっても裏付けられている。紫外光、可視光のいずれの波長を用いても、クラスターは同程度に生じている。

図 10 には、本レーザアブレーション法による形成保護膜の分光透過率測定例を示す。理論的に透過率は波長の逆数に比例するので、その傾向が表れている。

5.2 課題 2 放電法による成膜

図 3 に示したプラズマ CVD 装置を用いて、図 11 に示すような放電管球内壁面への保護膜形成法を確立した。管球球形部に、放電励起用コイルを巻き 13.56 MHz 100 W 前後を印加することで、図 12 に示すように、コイルは赤熱すると共に、高周波電力により、放電管球内で放電、製膜されるものである。

この方法により成膜した例を、図 13 にしめす。上から順に、放電無し、30 秒放電、60 秒放電、120 秒放電の順であり、時間と共に膜厚が厚くなっているのがわかる。

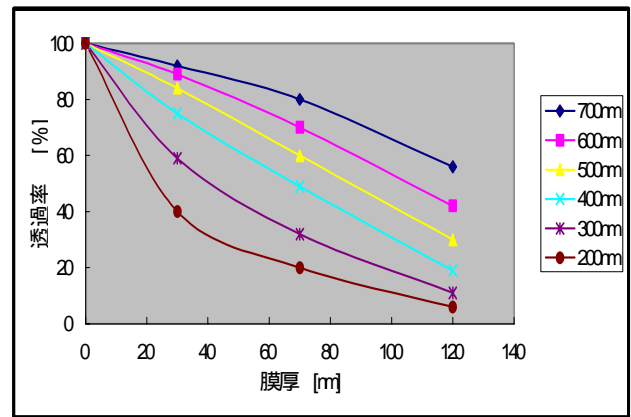


図 10 レーザ成膜による分光透過率

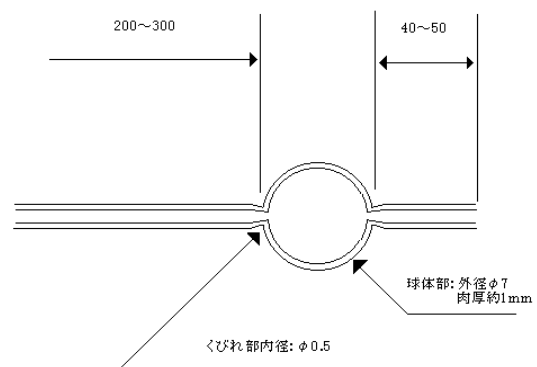


図 11 保護膜形成用放電管球

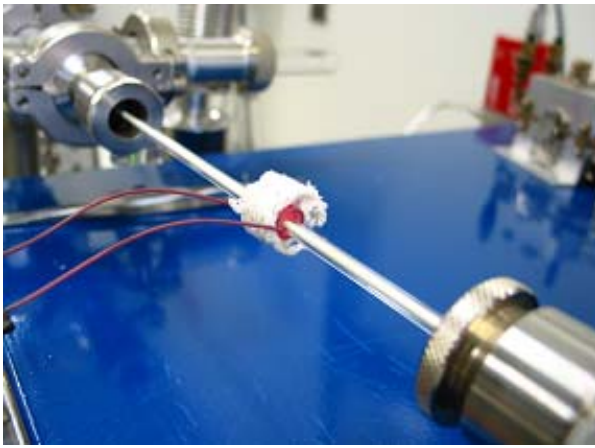


図 1 2 放電管球の高周波加熱



図 1 3 プラズマによる製膜例

5.3 課題3-1 炭化珪素薄膜の耐高温ハロゲン化金属特性の評価(1)

レーザーブレーションによる成膜状態を図 1 4 (a)に示すが、成膜直後の炭化珪素薄膜は球状シリカガラスに対して、均一に形成されている。これを沃化スカンジウム、沃化ナトリウム混合塩と共に石英アンブル中にて、1200 で30時間加熱した後の炭化珪素薄膜の状態を同図(b)に示す。薄膜が伸びて、シワのようになっている。クリストバライトの生成は全く見られない。更に1200 で100時間加熱した後の、炭化珪素薄膜の状態を同図(c)に示す。シワは更に緻密になっている。

上記図 1 4 (c)の他の位置にはクリストバライト結晶の生成が僅かに見られた。それを図 1 5 (a)および(b)に示す。(a)は1200 で100時間加熱保持した後の、炭化珪素薄膜の状態を、生成したクリストバライトを中心にして撮った写真である。同図(b)は比較対照とするために、薄膜の付いていないシリカガラス管球を同じ条件で作製し、1200 にて



図 1 4 (a)加熱前の SiC 膜
(200倍)



(b)1200 30時間
加熱後(200倍)



(c)同100時間過熱後
(200倍)

100時間加熱保持した後の、ガラス表面の写真である。倍率は共に200倍であるが、両者とも、黒い粒状の物がクリストバライトの結晶である。本来は、クリストバライト結晶は山のように盛り上がった状態をしているが(図6参照)、これらの写真を撮った顕微鏡は焦点深度が浅いために、凹凸が強調されていない平面的な写真となっている。

5.4 課題3-2 炭化珪素薄膜の耐高温ハロゲン化金属特性の評価(2)

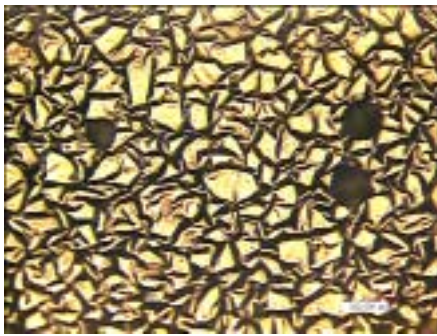
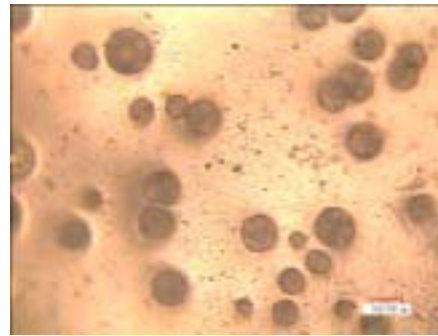


図15 (a)炭化珪素薄膜表面の
クリストバライト結晶



(b)シリカガラス表面の
クリストバライト結晶

本節では実管球に成膜し、高温度加熱による耐久性を評価した。なお、一部評価はハリソン東芝ライティングにて実施した。

プラズマ法による成膜管球に、沃化スカンジウム、沃化ナトリウム混合塩を封入し、炉加熱試験した結果を図16に示す。加熱温度1200 370時間加熱後の写真である。最上段の左右共に膜無し品であり、他はSiC膜形成品であるが、保護機能があると言い得る。

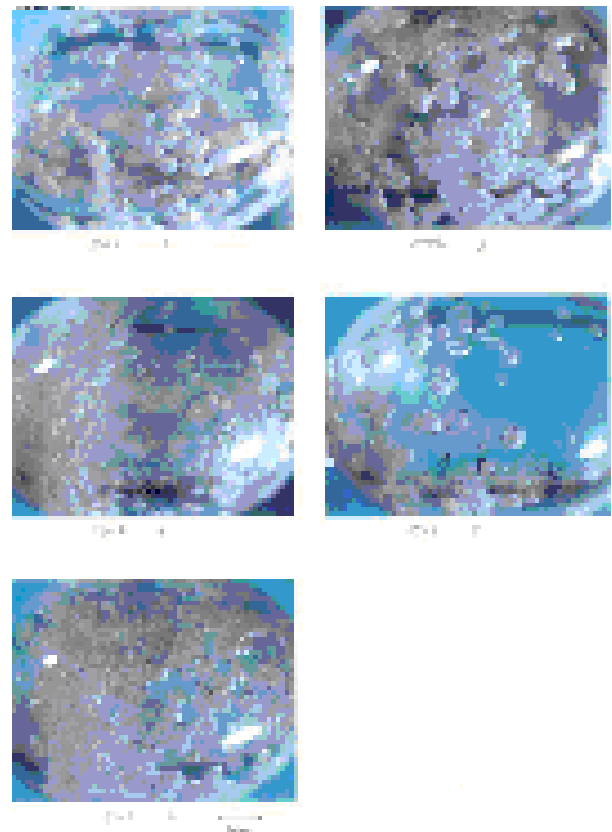


図16 プラズマ製膜による保護機能
炉過熱試験結果最上段左右とも膜無し品
中段左右とも 30 秒放電成膜品最下段
60 秒放電成膜品

5.5 課題4 レーザアブレーション装置の製作

Yb:YAGパルスレーザー照射によるアブレーション成膜では、シリコン炭化物、窒化物薄膜形成技術の基礎を確立した。

図17に作成したレーザ応用表面改質装置を示す。左手奥のレーザ発振器から放射されたビームを右手光学系、エネルギー測定系を介して、左手パソコン奥の真空チャンバーへ導入し、そのビームを中央手前の放電管電極シール管を介して、中央手前の高温電気炉内に挿入された放電管内ターゲットへ照射するものである。

このとき、右下のパソコンにより、ターゲットの回転、ターゲットの前進・後進を制御し、均一な成膜とするものである。ターゲットを回転及び移動制御することにより、複雑なガラス管形状でも、均一な製膜が可能である。

また電気炉加熱により管球を1200 まで加熱しながら成膜可能である点が特徴であ

る。図 1 8 には本装置によるレーザーアブレーションの製膜例を示す。この場合、表 3 で示した第 3 高調波を用いており、レーザー照射時間 1 0 分である。

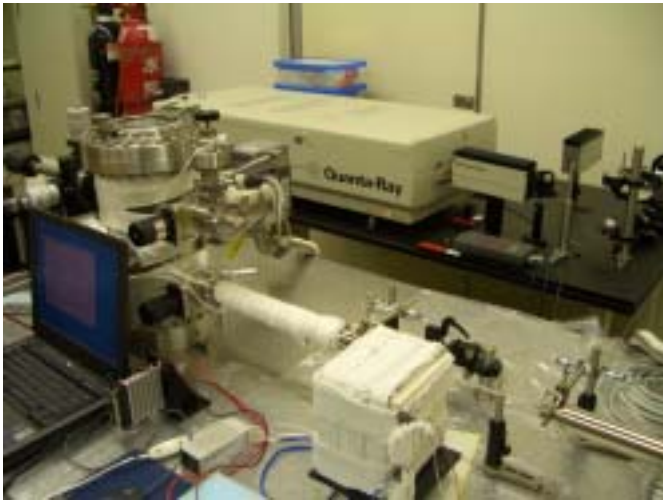


図 1 7 (a) レーザ応用表面改質製膜装置を斜め上方から見た写真

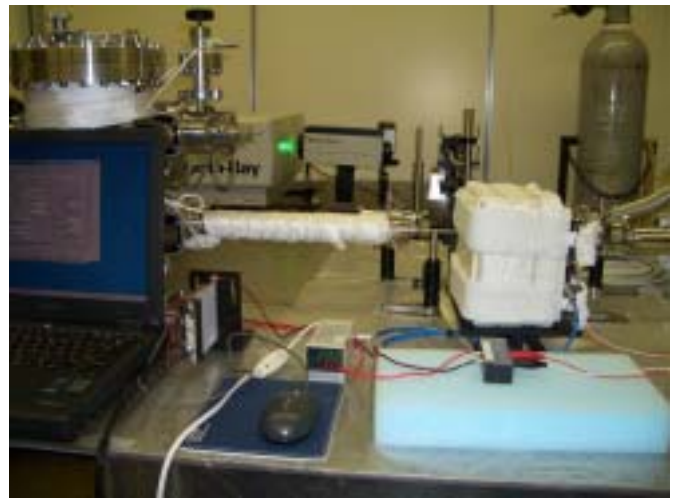


図 1 7 (b) レーザ応用表面改質製膜装置を正面から見た写真



図 1 8 (a) レーザアブレーションによる成膜例
半導体処理装置光源用

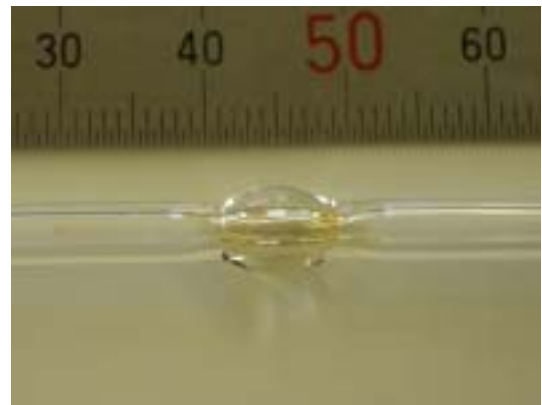


図 1 8 (b) レーザアブレーションによる成膜例
自動車用 HID 光源用

保護膜機能の確認のために、ハロゲン化金属を封入し、炉加熱による加速試験を行った結果では、上述のように、SiC 保護機能を確認した。また図 1 8 (a) に示す放電管はオーク製作所における実ランプ評価において、光束維持率改善が認められた。しかしながら、SiC 自身の可視光透過率が悪いことと、自動車用 HID 光源の実ランプ評価においては、保護機能が大きくばらついていることが明確になった。この原因として

- (a) 放電管製作プロセスにおける保護膜の燃焼消失、
 - (b) アークプラズマにより高温壁となり、保護膜の剥離脱落
 - (c) アークプラズマ紫外照射による保護膜の還元・変質劣化
 - (d) アークプラズマによる壁面の高温損傷
- などが考えられる。

6 . フェーズIII以降の計画

レーザアブレーション管球内面薄膜形成装置の実用化および管球内面製膜技術の応用展開を目指す。

レーザアブレーションによるSiCおよびAlN、Si₃N₄などの製膜装置が完成し、保護膜付きランプを試作出来るまでに至った。

しかしながら、実ランプでの保護機能にばらつきが有るために、SiC保護膜実用化は当面見合わせ、窒化物を中心に評価してゆく。

また、本保護膜は酸、アルカリ、塩などの腐食対策に有効と推定されるので、照明用管球以外への用途開拓を試みてゆく。