

氷点下マイクロプラズマの開発

寺嶋研究室 46106 石原大輔

【1. 緒言】

大気圧低温プラズマ(ガス温度 300 K~1000 K 程度)は、減圧・高温化に伴う装置上の制約がなく、常温常圧下で活性な反応場を実現できる事から、半導体デバイス・エネルギー・環境、更にはバイオ技術・医療といった幅広い分野において研究・開発が精力的に行われている。しかし、近年特に注目を集めるバイオ技術・医療で対象とする生体材料や有機材料の多くは、非常に熱に弱く、室温+数 K 程度の熱にも損傷を受けるため、大気圧低温プラズマの課題としてガス温度の更なる低温化が挙げられる。また一方、半導体デバイス分野においても基板やマスク等を冷却することで、エッチングアスペクト比の向上、及び物理吸着確率の増加・堆積速度の増加が実現でき[1]、プラズマプロセスにおける低温技術の応用が進められている。

このような状況下においてガス温度数十 K~270 K 程度のプラズマ、「氷点下プラズマ」の開発が期待される。この氷点下プラズマは、熱プラズマ(ガス温度数千 K~数万 K 程度)、低温プラズマ(ガス温度 300 K~1000 K 程度)に次ぐ、第3の温度領域(ガス温度数十 K~300 K 程度)のプロセスプラズマであり、プラズマ密度の増加等のプラズマ物性変化、物理吸着確率の増加等プロセス物性変化、及び生体材料や有機材料をはじめとする処理対象の拡大が期待できる、新領域のプロセスプラズマといえる。

本研究ではこの氷点下プラズマの開発に取り組むに際し、マイクロプラズマを用いる。数百 nm~数百 μm サイズのマイクロプラズマは、従来の数 mm~数十 cm サイズのマクロプラズマと比較して、超局在性、超非平衡性、プラズマ媒質環境の超エキソテリズム、オンデマンド性、大面積化の容易性といった優れた特徴を有すると同時に、(i) 衝突回数の低減に伴い、中性粒子の熱化が抑えられ、低温性(非平衡性)に優れる、(ii) 熱容量が小さく比表面積が大きいため、温度応答性に富む、などの氷点下プラズマ発生に優位な特性を有する。

以上を背景とし、本研究ではプロセスプラズマにおける新しい可能性を開拓すべく、氷点下マイクロプラズマの開発を目指し、①低温マイクロプラズマ開発、②低温マイクロプラズマを応用した氷点下マイクロプラズマの開発を行った。

【2. 低温マイクロプラズマの開発】

【実験】

(A) 低温マイクロプラズマの発生

本研究の基盤技術である低温マイクロプラズマの発生を行う。図1は本研究における低温マイクロプラズマ発生装置図である。

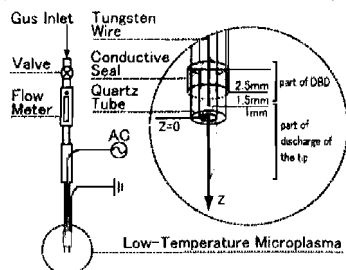


図1 低温マイクロプラズマ発生装置図

この低温マイクロプラズマは、石英ガラス管を誘電体とした、誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge: DBD)とタングステンワイヤの先端の電界集中による電極先端放電によって維持されている。本研究におけるプラズマの基本発生条件はガラス管内径 500 μm 、タングステンワイヤ径 100 μm 、プラズマガス He 1 slm、交流周数 10 kHz、印加電圧 3 kV_{p-p} である。

(B) 微細化実験

マイクロプラズマの新規性を開拓すべく、プラズマの更なる微細化を行った。また表1の条件の下、微細化に伴う放電形態の変化を電圧電流測定から評価した。

表1 微細化実験条件

	ガラス管内径	タングステン径	ガス流量	交流周波数	印加電圧
①	500 μm	100 μm	He 1 slm	10kHz	600V _{p-p}
②	500 μm	100 μm	Air 0.37 slm	10kHz	800V _{p-p}
③	約100 μm	50 μm	He 0.1 slm	10kHz	500V _{p-p}
④	約100 μm	50 μm	Air 0.04 slm	10kHz	1kV _{p-p}

DBDでは、Heを用いる事で均一に横方向に拡散した大気圧グロー(Atmospheric Pressure Glow : APG)とよばれる穏やかで均一なプラズマが発生する事が知られており[2]、表面処理等材料プロセスへの応用に向け精力的に研究開発が進められている。パッシェンの法則から導かれるパッシェンミニマム(大気圧下においては単原子ガスで約 10 μm 、分子ガスで約 30 μm [3])以下の電極間距離における放電は正抵抗特性を有し穏やかに放電が進行するため、拡散が効率的に生じ、He 以外のガスを用いた場合にも APG の発生が期待される。

(C) 低温マイクロプラズマの各種パラメータ計測

低温マイクロプラズマの知見を得る事を目的とし、各種プラズマパラメータ診断を行い、印加電圧による変化を調べた。リサーチ測定より換算電界、消費電力、さらに電子のスワームデータ[4]を用いて電子温度・電子密度を算出した。ガス温度はプラズマ噴出部において大気から混入した窒素の回転温度より算出した。

(D) ガス温度の詳細な測定

生体材料や有機材料は、室温付近±数 K~数十 K の温度範囲においてその性質がドラスティックに変化するため、プラズマ応用に際しては氷点下プラズマの発生のみならず、ガス温度の精密制御が必要不可欠である。ガス温度の精密制御の 1st STEP として、ガス温度の詳細な測定を行った。発光分光測定によるガス温度算出は現状で±10 K 以下の精度は難しく、また熱電対による測定もプラズマの熱容量が非常に小さいために、プラズマのガス温度を正確に測定できない。本研究では、絶縁性に優れ、熱応答性の高いテフロン被覆微小熱電対(精度±2.2 K)とシミュレーションによる校正を併用する事で、より高精度のガス温度測定を行った。

(E) 低温プラズマファイバーの開発

生体内を始めとする様々な環境下における三次元的微細プラズマ処理の実現を目指し、フレキシブルチューブの先にマイクロプラズマ発生装置を具備した低温プラズマファイバーの開発を行い、様々な環境下での発生を行った。

【結果】

(A) 低温マイクロプラズマの発生

図2は印加電圧によるプラズマの変化の様子である。印加電圧の増加に伴いプラズマ噴出部の長さが変化し、3 kV_{p-p}時にはガラス管先端から7 mm程度噴出している様子が観察される。He、Ar、N₂、CH₄、及び空気を使用してもプラズマの発生・安定維持が可能である。

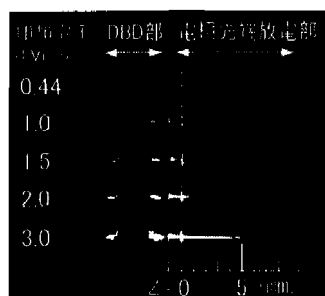


図2 印加電圧による He 低温マイクロプラズマの変化の様子

(B) 微細化実験

マイクロピペット用ブーを用い、微細石英ガラス管を作製した。現在までに最小で内径約 20 μm までの低温マイクロプラズマの発生に成功しており、この微細低温プラズマを用いる事で、例えば単一細胞へのプラズマ処理といった新しいプラズマ応用が期待できる。電圧電流測定の結果、Heをプラズマガスとして使用した場合(表1の条件①、③)は半周期に数百 ns の単一の電流パルスが確認されるAPG、乾燥空気の場合(表1の条件②、④)は1-10ns程度の複数の電流パルスが確認されるストリーマ状の DBD となった。今回の実験では微細化に伴う変化、乾燥空気による APG の発生は確認できなかった。微小ガラス管中心軸からのタングステン電極の位置がわずかなずれが、バッシュンミニマム以上の放電空間を部分的に形成し、ストリーマ形式の放電を生じたからだと考えられる。今後あらゆるガスにおける APG の開発を目指し、電極間距離(ガラス管径)の更なる微細化、及び均一な電極間距離有する電極構造の開発が求められる。

(C) 低温マイクロプラズマの診断

表2 に各種プラズマパラメータをまとめた。

表2 低温マイクロプラズマの各種プラズマパラメータ

放電形態	APG	DBD + 電極先端放電	
印加電圧 [kV _{p-p}]	0.44 ~ 1	1.5 ~ 4	
DBD部における	換算電界 E_p/N [$10^{-17}V \cdot cm^{-2}$] [Td]	~ 4.5	28 ~ 180
	消費電力 [W]	~ 5×10^{-4}	$1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$
	電力密度 [W/cm^3]	~ 1	2 ~ 10
	電子温度 [eV]	~ 2	5 ~ 13
	電流密度 [A/cm^2] (時間空間平均)	~ 8×10^{-4}	$1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$
	電子密度 [cm^{-3}] (フィラメント中) (時間空間平均)	~ 2.5×10^{13}	~ 2.7×10^{12}
ガラス管先端付近のガス温度 [K]	300	300	

印加電圧が 1kV_{p-p} 以下では、換算電界も電力密度も小さく、穏やかな APG であった。印加電圧 1kV_{p-p} 以上になると電界・電力密度共に上昇し、比較的激しいストリーマ状の DBD となった。

低温マイクロプラズマの電子温度は一般的な DBD の値(1~10 eV)と同等だが、ガス温度は 300 K(±10 K)と一般的な DBD 放電(電極間距離 1 mm、APG 370~670 K、DBD 400~600 K)[5]、電極先端放電型の 'プラズマニードル'(ガラス管内径 1 mm、350~700 K)[6]と比較しても非常に低温であった。本研究で用いる低温マイクロプラズマの低温性(非平衡性)が確認された。

(D) ガス温度の詳細な測定

熱電対の測定値、シミュレーションによる校正値、発光分光測定の見積りを比較したものが表3である。後述の水点下プラズマの結果も併せて記載している。

表3 熱電対の測定値、校正値、発光分光による見積りの比較

熱電対の測定値 (精度±2.2K)	シミュレーションによる校正 (精度±2.2K)	発光分光による見積り (精度±10K)
302.8	303.1	300
302.7	302.9	300
297	295.5	290
243	225.4	220
226	203.3	200

単位(K)

熱電対の校正値は発光分光測定の結果とも良い一致を示し、今後熱電対の精度、及びシミュレーションの精度を向上させる事で、より高精度(±0.5 K)な測定を行うことができる事が示唆された。この手法は、分子ガスを含まず回転温度からプラズマのガス温度を算出できない径においてもプラズマのガス温度の詳細な見積りができる。またマイクロプラズマ、氷点下マイクロプラズマの計測により適した、熱応答性・絶縁性・機械強度に優れたダイヤモンド微小シース熱電対の作製も行った。

(E) 低温プラズマファイバーの開発

様々な用途に応じて改良したペンシルタイプ、チューブタイプの低温プラズマファイバーを作製した[7]。これを用い、水中・液体窒素中・土中・大気中・真空中と様々な環境下においてプラズマの発生、安定維持に成功している(図3参照)。

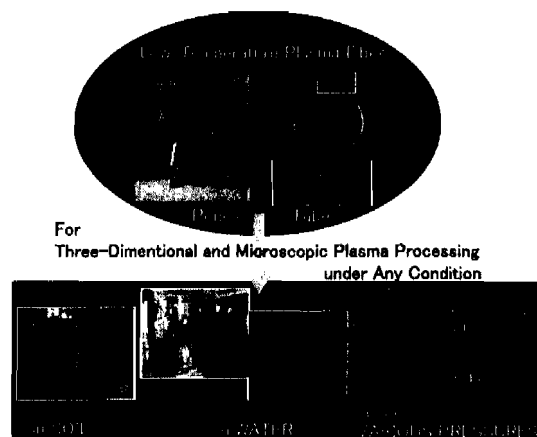


図3 低温プラズマファイバー

【3. 氷点下マイクロプラズマの開発】

【実験】

(A) 氷点下マイクロプラズマの発生

前述の低温性に優れた低温マイクロプラズマ発生装置に冷却ガスを流入する事で、氷点下マイクロプラズマの発生をおこなった。

(B) 氷点下マイクロプラズマの診断

氷点下プラズマの知見を得る事を目的とし、発光分光測定、リサーチ測定、電圧電流測定、各種プラズマ診断を行った(図4)。また材料プロセスにおいて重要となるラジカルの測定を行った。本実験では O ラジカルフラックスを定量すべく、ガラス管先端から 3mm 付近に置かれた銀電極水晶振動子(Quartz Crystal Microbalance; QCM)を用い、電極の酸化による重量変化を計測し、低温プラズマと比較した。

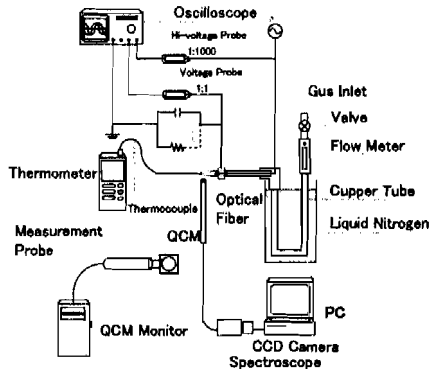


図4 大気中氷点下マイクロプラズマ発生装置と診断装置図

【結果】

(A) 氷点下マイクロプラズマの発生

図5は氷点下マイクロプラズマ発生装置と発生の様子である。大気中では霧の付着が観察されたが、安定した氷点下プラズマの発生に成功している。

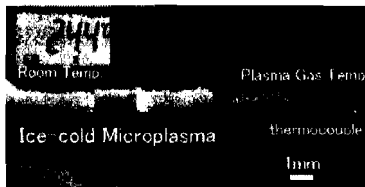


図5 大気中氷点下マイクロプラズマの発生の様子

(B) 氷点下マイクロプラズマの診断

消費電力・電子温度・電子密度に関して低温マイクロプラズマとの差異は確認されなかった一方で、窒素の回転スペクトル、熱電対測定からはプラズマのガス温度の低下が確認された(ガス温度 ~ 200 K)(表3参照)。大気中 He 氷点下プラズマにおいては、大気中 He 低温マイクロプラズマと比較して、プラズマ噴出部において He I 発光スペクトルの減少、及び空気中から混入した O I、N₂ スペクトルの発光強度が著しく増加した。特に O I (777.3 nm)/He I (706.5 nm)の強度比はガス温度の低下(300 K \rightarrow 200 K)に伴い、0.14 \rightarrow 2.35と大きく変化した(図5)。

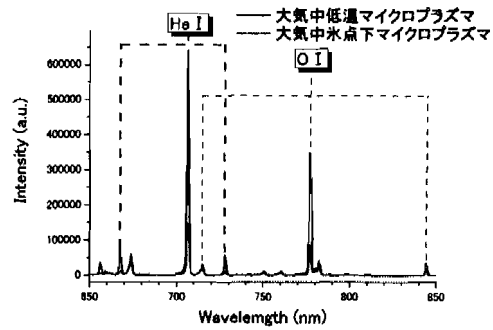


図5 氷点下マイクロプラズマと低温マイクロプラズマの発光スペクトル比較

QCMの重量変化は大気中 He 低温マイクロプラズマでは 7 ng/s、大気中 He 氷点下マイクロプラズマでは 12 ng/s となった。ここで付着確率を 1 と仮定し、氷点下マイクロプラズマ中の空気から混入した O フラックスを見積もると、 $2.3 \times 10^{17} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ となり、低温マイクロプラズマ中の O フラックス($1.4 \times 10^{17} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)と比較し 1.6 倍程度となった。発光測定でも観察された氷点下プラズマ中の O の増大に加え、低温化に伴う付着確率の増加が影響していると考えられる。氷点下マイクロプラズマは、プラズマ及びプロセス雰囲気物の物性変化をもたらす新領域のプロセスプラズマであることが確認された。

【4. 総括】

- (1) 氷点下プラズマ開発の 1st STEP として低温マイクロプラズマの発生を行った。
- (2) ガラス管内径最小 20 μm までのプラズマの微細化に成功した。プラズマの微細化に伴う放電形態の変化は今回確認されなかったが、今後パッシェンミニマム以下($< 30 \mu\text{m}$)の均一な微細電極有する DBD を用いる事で APG の発生が期待される。
- (3) またプラズマパラメータの解析を行い、低温マイクロプラズマの知見を得た。この低温マイクロプラズマは従来の低温プラズマと比較し、低温性に優れ、氷点下プラズマ発生 of 基盤技術としての優位性が確認された。
- (4) 微小テフロン被覆熱電対測定とシミュレーションを併用する事で、マイクロプラズマのガス温度の詳細な測定を行った。
- (5) プラズマの生体内等への 3 次元処理を可能とする低温プラズマファイバーの作製を行い、様々な環境下にて発生を行った。
- (6) 大気中氷点下マイクロプラズマの発生に成功した。
- (7) ガス温度の低下($\sim 180\text{K}$)に加え、大気中氷点下プラズマにおいては、発光分光測定からプラズマ中の大気中から混入した O 原子が著しく増加していた。氷点下マイクロプラズマは、プラズマ及びプロセス雰囲気物の物性変化をもたらす新領域のプロセスプラズマであることが確認された。

【5. 参考文献】

- [1] L Zach et al. Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, 19 (1965) 515
- [2] K. Kawashima, et al. Proc. 10th Symp. Plasma Chem., (1992) 295
- [3] A von Engel: "Ionized Gases", Oxford press, (1955)
- [4] H N Kuoukarpeci, et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 14 (1981) 9
- [5] 野崎 智洋ら, 高温学会誌 解説, 28(3), 2002
- [6] E. Stoffels et al. Plasma Sources Sci. Technol. 11 (2002)383
- [7] 特願2004-216572