

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

論文題目 : 氷点下マイクロプラズマの開発

指導教官 寺嶋和夫 助教授



学籍番号 : 46106

氏名 : 石原大輔

平成 18 年 2 月

CONTENTS

CHAPTER 1	INTRODUCTION	1
1-1	プラズマの基礎	1
1-1-1	熱プラズマと低温プラズマ	2
1-1-2	大気圧低温プラズマの開発	3
1-2	氷点下プラズマとは	6
1-2-1	背景① ～プラズマのバイオ技術・医療分野への応用～	6
1-2-2	背景② ～プラズマ材料プロセスと低温技術の融合～	8
1-2-3	氷点下プラズマとは	9
1-3	マイクロプラズマ	10
1-4	本研究の目的	12
CHAPTER 2	THEORY OF PLASMA DIAGNOSIS	13
2-1	リサーチ測定	14
2-2	電子温度・密度算出方法	15
2-3	レーザートムソン散乱測定	16
2-4	発光分光測定	17
2-5	QCM測定	19
CHAPTER 3	大気圧低温マイクロプラズマの開発	20
3-1	大気圧低温マイクロプラズマの発生	20
3-1-1	大気圧低温マイクロプラズマの発生	21
3-1-2	低温マイクロプラズマの微細化に伴う変化	24
3-1-3	低温プラズマファイバーの開発	29
3-2	大気圧低温マイクロプラズマの診断	30
3-2-1	大気圧低温マイクロプラズマのリサーチ測定	32

CONTENTS

3-2-2	大気圧低温マイクロプラズマの電子温度・密度見積り	33
3-2-3	大気圧低温マイクロプラズマのレーザートムソン散乱測定	35
3-2-4	大気圧低温マイクロプラズマの発光分光測定	38
3-2-4-1	大気圧低温マイクロプラズマの発光スペクトル	38
3-2-4-2	大気圧低温マイクロプラズマの各種温度測定	39
3-2-4-3	大気圧低温マイクロプラズマの顕微発光分光測定	40
3-2-5	大気圧低温マイクロプラズマの熱電対によるガス温度測定	44
3-2-6	大気圧低温マイクロプラズマの QCM 測定	46
3-3	大気圧低温マイクロプラズマの材料プロセスへの応用	49
3-3-1	カーボン系物質の水中合成実験	49
3-3-2	ポリカーボネイトの局所親水性処理実験	51
3-3-3	その他の材料プロセスへの応用	53
3-4	大気圧低温マイクロプラズマ総括	55
 CHAPTER 4 大気圧氷点下マイクロプラズマの開発		56
4-1	大気圧氷点下マイクロプラズマの発生	57
4-2	大気圧氷点下マイクロプラズマの診断	61
4-2-1	大気中氷点下マイクロプラズマの発光分光測定	62
4-2-2	大気圧氷点下マイクロプラズマの熱電対によるガス温度測定	65
4-2-3	大気圧氷点下マイクロプラズマの QCM 測定	65
4-3	チャンバー内氷点下マイクロプラズマの発生	66
4-4	チャンバー内氷点下マイクロプラズマの診断	73
4-4-1	チャンバー内氷点下マイクロプラズマの発光分光測定	73
4-5	氷点下マイクロプラズマ総括	75
 CHAPTER 5 総括		76
 APPENDIX		77
 参考文献		79
 謝辞		84

LIST OF FIGURES

CHAPTER 1 INTRODUCTION

図 1.1	物質の四態	1
図 1.2	一般的な大気圧低温プラズマとそのガス温度	4
図 1.3	DBD における電圧・電流波形と発光分布 (CH ₄ :100%)	5
図 1.4	APG における電圧・電流波形と発光分布	5
図 1.5	(a) APC 治療前の食道表在癌の様子 (b) APC 治療の様子	6
図 1.6	CHO K1 細胞をプラズマ処理した様子	7
図 1.7	(a) 基板温度-115 °C の場合(処理時間 5 分) のエッチングプロファイル (b) 基板温度 25 °C の場合(処理時間 1 分) のエッチングプロファイル	8
図 1.8	氷点下プラズマとは	9
図 1.9	誘導結合型プラズマのシミュレーション(電力密度 VS ガス温度・電子温度)	11
図 1.10	本研究の背景及び目的	12

CHAPTER 2 THEORY OF PLASMA DIAGNOSIS

図 2.1	本研究で用いた各種プラズマ診断法と導出される物性・パラメータ	13
図 2.2	V-Q リサーチ図形	14

CHAPTER 3 大気圧低温マイクロプラズマの開発

図 3.1	低温マイクロプラズマ発生装置図	21
図 3.2	低温マイクロプラズマの印加電圧による様子の変化 (a) He, (b) Ar	22
図 3.3	DBD 部における電圧-電流波形 (a) 0.44 kVp-p, (b) 1.0 kVp-p, (c) 3.0 kVp-p, (d) 3.5 kVp-p	23
図 3.4	微細化に伴う He-低温マイクロプラズマの様子の変化	24
図 3.5	微細化に伴う He-低温マイクロプラズマの電圧-電流波形の変化	

LIST OF FIGURES

(a) I.D. 5 mm, (b) I.D. 3 mm, (c) I.D. 1 mm, (d) I.D. 0.5 mm	25
図 3.6 電流パルスの半値全幅の印加電圧変化	26
図 3.7 石英ガラス管内径 5 mm と 1 mm で発生したプラズマの回転温度の比較	26
図 3.8 内径約 20 μm の低温マイクロプラズマの発生の様子	27
図 3.9 微細マイクロプラズマトーチ(石英ガラス管内径約 100 μm)	27
図 3.10 微細マイクロプラズマトーチを用いた低温マイクロプラズマの電圧-電流波形(a)と 発生の様子(b) (① He 0.1 s1m, ② AIR 0.04 s1m)	28
図 3.11 低温プラズマファイバーの開発	29
図 3.12 低温マイクロプラズマの各種診断	30
図 3.13 低温マイクロプラズマ測定系	31
図 3.14 He-低温マイクロプラズマのリサーチ図形 (a)印加電圧 1kVp-p 時 (b)印加電圧 3kVp-p 時	32
図 3.15 DBD 部における消費電力の印加電圧による変化	32
図 3.16 電子密度の時間・空間平均値及び、 電流パルス中の最大電子密度の印加電圧による変化	34
図 3.17 低温マイクロプラズマ用レーザトムソン散乱計測系	35
図 3.18 ラマン散乱光除去の様子	36
図 3.19 観察された散乱スペクトル	37
図 3.20 低温マイクロプラズマ噴出部の発光スペクトル	38
図 3.21 大気圧低温マイクロプラズマの測定スペクトルと 理論値($T_r=300\text{K}$)とのフィッティング	39
図 3.22 顕微発光分光システム	40
図 3.23 Z 方向の He 励起準位密度分布	41
図 3.24 Z 方向の He II スペクトル(656.01nm)の強度変化	41
図 3.25 R 方向の He 励起準位別密度分布	42
図 3.26 O I スペクトル(777.34 nm)の強度変化(Z 方向)	42
図 3.27 シミュレーションで用いたジオメトリー	44
図 3.28 印加電圧によるガス温度上昇変化	45
図 3.29 ダイヤモンド微小シース熱電対	45
図 3.30 銀電極 QCM のプラズマ照射後の様子	47
図 3.31 銀電極 QCM 上の重量変化	47
図 3.32 低温マイクロプラズマの水中合成実験装置図	49
図 3.33 生成物の TEM 像	50
図 3.34 ポリカーボネイトの局所親水性処理実験装置	51
図 3.35 d と接触角の関係	52
図 3.36 ペンタイププラズマファイバーによる表面処理後のポリカーボネイト	52
図 3.37 スケールマップ	53

LIST OF FIGURES

図 3.38 一般的な大気圧低温プラズマと大気圧低温マイクロプラズマ 55

CHAPTER 4 大気圧氷点下マイクロプラズマの開発

図 4.1 大気圧氷点下マイクロプラズマ発生装置	57
図 4.2 銅管概略図	57
図 4.3 銅管の冷却効果	58
図 4.4 銅管の冷却効果(CFD-ACE+による計算結果)	58
図 4.5 大気圧低温マイクロプラズマ(A)と氷点下プラズマ(B)の発生の様子	59
図 4.6 各ガス温度における電圧-電流波形 (a) 296.3 K, (b) 248.5 K, (c) 227.4 K, (d) 220.9 K	60
図 4.7 大気中における大気圧氷点下プラズマ測定系	61
図 4.8 大気中における大気圧氷点下マイクロプラズマ噴出部の発光スペクトル	62
図 4.9 大気圧低温マイクロプラズマと氷点下マイクロプラズマの比較	63
図 4.10 大気圧低温マイクロプラズマと 氷点下マイクロプラズマの He I のボルツマンプロット	63
図 4.11 大気中における低温マイクロプラズマと 氷点下マイクロプラズマの窒素の回転-振動スペクトル比較	64
図 4.12 大気圧氷点下マイクロプラズマ(a)と 大気圧低温マイクロプラズマ(b)の理論スペクトルとのフィッティング	64
図 4.13 氷点下マイクロプラズマ用チャンバー及び、測定系の概略図	67
図 4.14 氷点下マイクロプラズマ用チャンバー及び、測定系の写真	67
図 4.15 液体窒素投入後(a) 0分と(b) 5分後の資料室の窓の様子	68
図 4.16 資料室内温度の時間変化	69
図 4.17 資料室内温度 294.7 K(条件①、低温マイクロプラズマ領域)時の プラズマ発生の様子(露光時間 (a) 1/8s、(b) 1/60 s)	70
図 4.18 資料室内温度 129 K(条件④、氷点下マイクロプラズマ領域)時の プラズマ発生の様子(露光時間 (a) 1/8s、(b) 1/60 s)	70
図 4.19 資料室内温度 294.7 K(条件①、低温マイクロプラズマ領域)時の 電圧-電流波形	71
図 4.20 資料室内温度 224.7 K(条件②、氷点下マイクロプラズマ) 時の 電圧-電流波形	71
図 4.21 資料室内温度 157 K(条件③、氷点下マイクロプラズマ)時の 電圧-電流波形	71
図 4.22 資料室内温度 129 K(条件④、氷点下マイクロプラズマ領域)時の 電圧-電流波形	72
図 4.23 条件①(294.7 K, 1.1 kVp-p)と④(129 K, 1.1 kVp-p)の時の	

LIST OF FIGURES

	発光スペクトルの違い……………	73
図 4.24	条件④(-144 °C, 1.1 kVp-p)の測定スペクトルと 理論スペクトル($T_r = 180$ K)のフィッティング……………	74
図 4.25	一般的な大気圧低温プラズマと大気圧低温-氷点下マイクロプラズマ……………	75

APPENDIX

図 A.1	計算結果(O 密度変化)……………	77
図 A.2	シミュレーション結果(O_3 密度変化)……………	78
図 A.3	酸素ガス流量ごとの電極表面温度とオゾン生成のエネルギー効率の関係……………	78

LIST OF TABLES

CHAPTER 1 INTRODUCTION

表 1.1 低気圧プラズマ、相似不変量から求めた大気圧グロープラズマの比較…………… 3

CHAPTER3 大気圧低温プラズマの開発

表 3.1 大気圧低温マイクロプラズマ実験条件…………… 21
表 3.2 微細化実験における石英ガラス管の条件…………… 24
表 3.3 微細マイクロプラズマトーチを用いた低温マイクロプラズマ発生条件…………… 28
表 3.4 DBD 部における電子温度・電子密度・各種パラメータの印加電圧による変化… 33
表 3.5 発光分光測定で観察された He I の各種パラメータ…………… 39
表 3.6 顕微発光分光測定で観察された He I の各種パラメータ…………… 40
表 3.7 シミュレーションで使用した条件・及び定数…………… 44
表 3.8 熱電対の計測値、校正値、ガス温度上昇の印加電圧による変化…………… 45
表 3.10 大気圧低温マイクロプラズマの QCM 実験条件と実験結果…………… 48

CHAPTER4 大気圧氷点下プラズマの開発

表 4.1 銅管の冷却能見積もりに用いた各種物性値…………… 58
表 4.2 微小熱電対の測定値をシミュレーションにより校正した値と回転温度の比較… 65
表 4.3 ①～⑤におけるプラズマ発生条件…………… 69
表 4.4 条件①, ③, ④, ⑤における回転温度…………… 74

CHAPTER 1

INTRODUCTION

はじめに、プラズマの基礎、本研究の背景、及びマイクロプラズマについて述べる。

1-1 プラズマの基礎

正負の荷電粒子、中性粒子から構成され、集団的振る舞いをする準中性気体をプラズマと呼び、しばしば物質の第四の状態とも呼ばれる(図 1.1)。蛍光灯、PDP に代表される光応用もさることながら、プラズマはその非平衡性、高エネルギー・高化学反応性といった特徴から、半導体デバイス作製のプロセス応用、廃棄物・有害物質処理などの環境工学応用、宇宙ロケットなどの機械工学応用といった幅広い科学分野の基盤技術として展開されている。

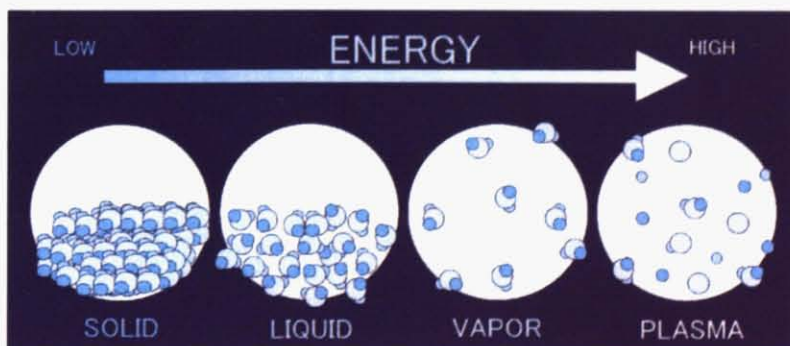


図 1.1 物質の四態

1-1-1 熱プラズマと低温プラズマ

プロセスプラズマは一般的に、電子と気体粒子との間に熱平衡が成立している熱平衡プラズマと、熱平衡が成立しない非平衡プラズマの二つに大別される。

アーク放電に代表される熱平衡プラズマは、電子温度 T_e と中性粒子のガス温度(並進温度) T_g 、回転温度 T_r 、振動温度 T_v 、電子励起温度 T_{ex} がほぼ等しい。そのため中性粒子も非常に高温になっており、「熱プラズマ」と呼ばれる。大気圧の放電では電子と気体粒子との衝突回数が多いために、一般的に熱プラズマが得られる。ところで、厳密な熱平衡状態は放射吸収過程においても詳細均衡が成立している状態で、これは天体プラズマなどでしか実現されない。一般的にプロセスプラズマにおいて熱平衡と言う時は、電離と再結合、及び励起と脱励起に関して詳細均衡が成立している状態、「局所熱平衡状態 (Local Thermodynamic Equilibrium; LTE)」を指す。熱プラズマは、溶接等の超高温熱源としての利用の他、高温超電導体や超微粒子の材料合成等に用いられる。

一方、低圧グロー放電に代表される非平衡プラズマは、電子と気体粒子との衝突回数が少ないため、電子温度が数 eV 程度と非常に高く、中性粒子のガス温度が数百 K 程度と非常に低くなっており、熱プラズマと比較して「低温プラズマ」とも呼ばれる。低温プラズマにおける各種温度は、一般的に式(1.1)の関係にある。

$$T_g > T_{ex} > T_v > T_r \geq T_g \quad \dots (1.1)$$

低温プラズマは主に、表面改質、薄膜形成、エッチング等、主に半導体デバイスの製造プロセスとして広く産業応用されている。

1-1-2 大気圧低温プラズマの開発

大気圧グロー放電に代表される、大気圧低温プラズマは、

- ・ 減圧や高温化に伴う装置の制約が少ない
- ・ プラズマの高密度化に伴うプロセス高速化が期待できる

といった優れた特徴を有しているため、環境・エネルギー・バイオ・医療分野への幅広い応用が可能であり、現在、急速に研究・開発が進んでいる。

相似則からの予想

ここで、プラズマを支配する基礎方程式から導出される相似則の観点から、低圧グロー放電と同じ状況を大気圧で作成することが可能かどうかを考える。一般的に弱電離プラズマにおいては、非弾性衝突の影響が大きいため、それに最も強い影響を与える電子温度が不変であることを考慮し、 pd 、 E/p 、 j/p^2 、 p/ω などの相似不変量が得られる (p : ガス圧、 d : 電極間距離、 E : 電界、 j : 電流密度、 ω : 角周波数)[1.1]。しかし、一方で相似則に従わない過程、特に高気圧で顕著になる非弾性衝突励起(励起粒子、準安定粒子)、フォトントラッピングが関与する現象も当然ながら存在する[1.2]。低気圧プラズマ(1Torr, 1cm³, 1mA, 10mW)、相似不変量から求めた大気圧グロープラズマ(760Torr)と比較したのが、表 1.1 である。ここからも、低圧下グロー放電を同じ放電状態を大気圧下で実現しようとするならば、非常に強烈な放電となり、定常状態ではとても実現不可能である事が分かる。[1.1]

表 1.1 低気圧プラズマ、相似不変量から求めた大気圧グロープラズマの比較[1.1]

	低気圧 グロー放電	相似不変量から求めた 大気圧グロープラズマ
圧力 p [Torr]	1	760
電極間距離 d [cm]	1	1.3×10^{-3} (13 μ m)
電場 E [V/cm]	10	7.6×10^3
電流密度 j [A/cm ²]	1	5.8×10^5
電力密度 [mW/cm ⁻³]	10	4.4×10^9

熱化の問題

次に、プラズマの熱化の問題について考えてみる。大気圧低温プラズマを実現するには、ガスが放電によって加熱されない事が必要である。電子との衝突によって中性粒子にはエネルギーが伝達されるので、電子温度とガス温度の比は式(1.2)で表される (σ : 衝突断面積、 v : 電子速度、 n : 電子密度、 m : 電子の質量、 M : 中性粒子の質量、 τ : 作動時間)。

$$\frac{T_g}{T_e} \propto \sigma v n \left(\frac{m}{M} \right) \tau \quad \dots(1.2)$$

定常放電では τ は拡散時間(Λ^2/D ; Λ は放電空間のスケール、 D は拡散係数)で、非定常放電では τ は放電時間となる。ここから大気圧低温プラズマの実現には、「(i)スケールの微小化」、「(ii)放電時間の短縮」、「(iii)滞留時間の短縮」が必要であることが示唆される[1.1]。「(i)スケールの微小化」としてはホロー陰極を用いる($\phi 100 \mu\text{m}$ 程度)[1.3]、短ギャップ(100 μm ~ 1mm程度)に高周波やマイクロ波を印加する[1.4, 1.5]といった方法、「(ii)放電時間の短縮」としては誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge: DBD)を用いる[1.6-1.8]、パルス電源を用いる[1.9]といった方法、「(iii)滞留時間の短縮」としては放電路に直行するガスを流す方法が代表的である。以下に、一般的な大気圧低温プラズマとそのガス温度を示す(図 1.2)。一般的な大気圧低温プラズマにおいては、数十 K~1000 K 程度のガス温度上昇が観察される[1.10-11]。

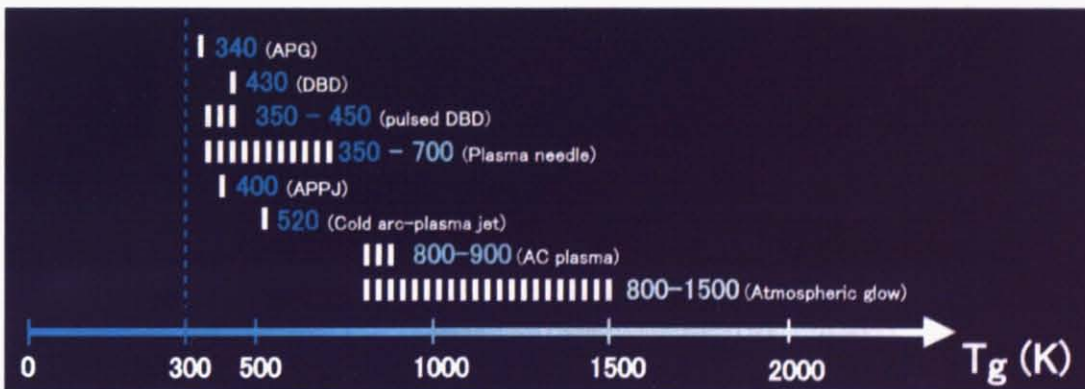


図 1.2 一般的な大気圧低温プラズマとそのガス温度 [1.10-11]

その中でも特にバリア放電方式は、He や Ar といった希ガスを用いる事で均一に広がった大気圧グロー放電(Atmospheric Pressure Glow discharge; APG)の発生に成功し[1.6]、さらに従来低圧下で行われていた多くのプラズマ処置が大気圧でも実現可能な事が判明し[1.6, 1.7]、現状で最も産業に近いとされ、注目を集めている。以下にバリア放電電極系で発生した APG と DBD について述べる。[1.8]

CHAPTER 1 INTRODUCTION

APG と DBD

DBD の特徴はストリーマ形式の絶縁破壊が生じる事で、図 1.2 に示したように直径 100 μm のフィラメント上のプラズマが時間・空間的にランダムに形成され、電極間の広い範囲を電離する。

APG は図 1.3 のように水平方向に均一な発光が観察され、印加電圧の半周期に単一の電流パルスが形成されるようになる。DBD との大きな違いは、タウンゼント形式の絶縁破壊が生じることで、放電電流が発達する前の低電流プラズマに相当する(前期グロー領域)。

He は気体中最も高いイオン化エネルギーを持つが(24.5eV)、そのすぐ下に約 20eV の準安定状態が存在するので、持続放電中においては実質イオン化には約 4eV しか必要としない。そのため He は大気中の放電開始電圧が 4kV/cm と放電開始電圧が最も低く、そのため電離増殖が穏やかに進み、放電路が拡散によって横に進み、放電の不均一性を生じさせない事が APG の生成を可能としている[1.12]。

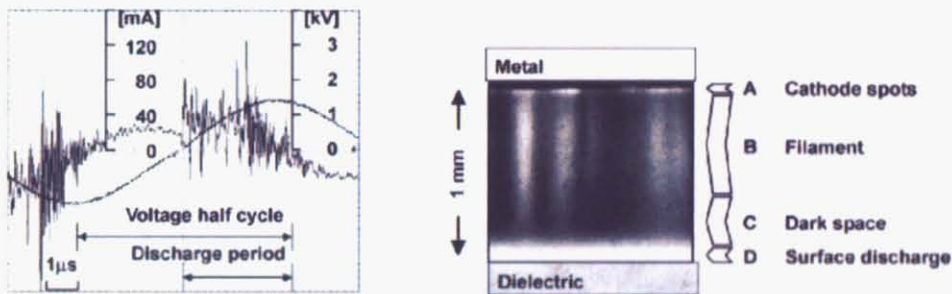


図 1.3 DBD における電圧・電流波形と発光分布 (CH₄:100%) [1.8]

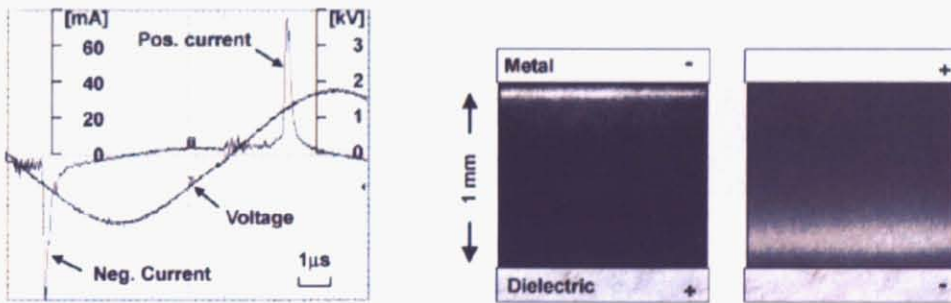


図 1.4 APG における電圧・電流波形と発光分布 [1.8]

現在 He 以外のガス、N₂ でも半サイクル当たり単一の電流パルスが確認されている。しかし生成メカニズムの観点から厳密には、このプラズマはグロー放電とは異なり、タウンゼント放電を繰り返している事がわかっており[1.13]、Atmospheric Pressure Townsend-like discharge (APT) と呼ばれる。この APT はガス中に不純物を含むような場合、放電を維持できなくなる等の問題を抱えており、実用段階にはまだ達していない。そして現在、He 以外のあらゆるガスにおける APG の研究開発が精力的に行われている。

1-2 氷点下プラズマとは

本研究では、「氷点下プラズマの開発」を行う。以下に本研究の背景を述べる。

1-2-1 背景① ～プラズマのバイオ技術・医療分野への応用～

APG をはじめとする大気圧低温プラズマの開発に伴い、現在プラズマの新しい応用に向けた研究開発も精力的に行われている。特に医療、環境、新繊維開発等の材料開発分野は学術的にも産業的にも大変注目されており、これらの分野は 2009 年には 2003 年時の約 5 倍の 100 億円市場になるという予想もされている[1.14]。

これまでも大気圧プラズマを用いた医療応用は数多く行われてきた。アルゴンプラズマ凝固法(Argon Plasma Coagulation :APC)は、これまでも外科手術時の臓器切断面止血法の一つとして用いられて来たが、内視鏡用のアプリケータの開発以降は、消火器内視鏡分野における新たな止血・凝固法としても注目を集めている。図1.4は食道表在癌のAPCを用いた治療の様子である。ここではプラズマの熱を利用し細胞を焼灼させ治療を行っている[1.15]。

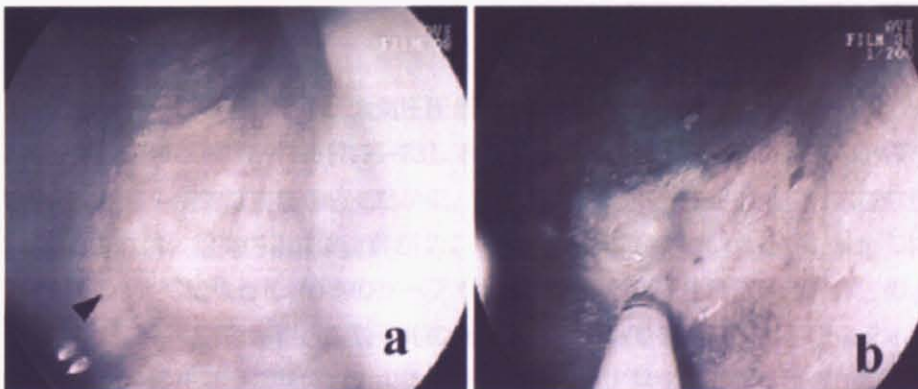


図 1.5 (a) APC 治療前の食道表在癌の様子 (b) APC 治療の様子 [1.15]

しかし近年、APC のようなプラズマの熱源として利用ではない、大気圧低温プラズマを用いた新しい医療応用に向けた研究が精力的に行われている。バクテリア・細胞の殺菌がその代表例で、医薬品・食品分野への応用はもちろん[1.16-17]、人体への熱的損傷が少ないことから医療分野へ

の応用も期待されている[1.18-1.23]。図 1.5 は CHO K1 細胞をプラズマ処理した時の様子である[1.19]。図 1.5 の 1 の領域はプラズマ照射部に最も近く、細胞の壊死が確認されている。領域 3 はプラズマ照射部から離れているため、生存している細胞が見られる。このようなバクテリアや細胞の大気圧低温プラズマ処理には、プラズマの持つ熱ではなく、含まれるラジカルが大きな役割を果たしている[1.20]。

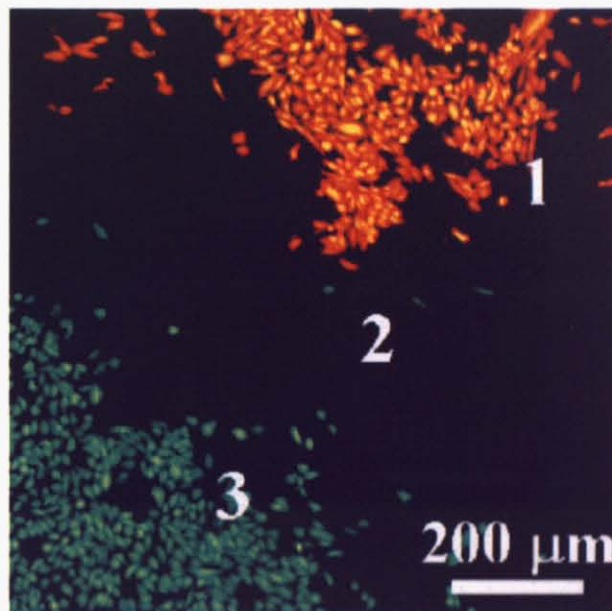


図 1.6 CHO K1 細胞をプラズマ処理した様子 [1.19]

プラズマ医療への期待が高まる中、大気圧低温プラズマの解決すべき問題として、そのガス温度による組織の破壊が挙げられる[1.21-23]。例えば、前述のプラズマによる虫歯治療への応用を考えた場合、歯髄の熱的な損傷を防ぐために、組織内部の温度上昇を抑えなければならない。Zach, Cohen によれば、組織内部温度上昇が 2.2 °C 以内ならば安全といえるが、5.5 °C になると 15 % のケースで、11 °C になると 60 % のケースで歯髄の壊死が確認される[1.24]。このように生体材料・有機材料の多くは室温付近の数十 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してしまうため、現在プラズマ照射による処理対象の温度上昇を制御する研究が精力的に行われている[1.25]。本研究ではこのような状況の下、従来の低温プラズマよりも更に低温の、ガス温度が体温・室温以下領域のプラズマを開発する事でプラズマ照射の際の温度上昇といった問題が解決されるのではないかと考えた。以上から、ガス温度が数十 K~300K 程度のプラズマ、「氷点下プラズマ」の発生が期待される。

1-2-2 背景② ～プラズマ材料プロセスと低温技術の融合～

半導体・MEMS 等のデバイスプロセス分野において、基板やレジストを低温(<-100 °C)に冷却する事で、エッチングアスペクト比の向上、堆積速度の増加が実現できる事は以前から知られており、これまでに多くの研究がなされてきた[1.26-31]。アスペクト比の増加は、基板を冷却する事でサイド・エッチングを効率的に減少させる事が出来ることによる。また堆積速度の増加は、基板の冷却による物理吸着確率の増加に起因する[1.26]。図 1.6 (a) は基板温度 -115 °Cの場合(処理時間 5 分)、(b)は基板温度 25 °Cの場合(処理時間 1 分)のエッチングプロファイルとなっている[1.31]。

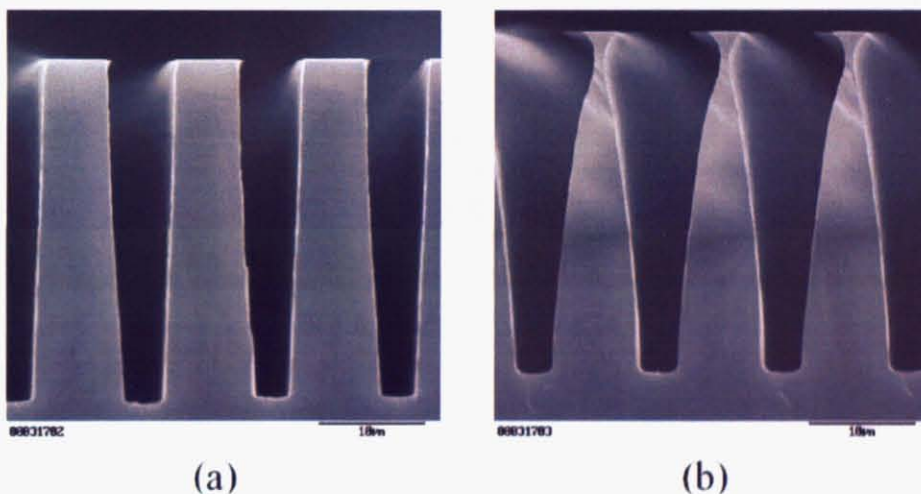


図 1.7 (a) 基板温度 -115 °Cの場合(処理時間 5 分)のエッチングプロファイル (b) 基板温度 25 °Cの場合(処理時間 1 分)のエッチングプロファイル [1.31]

このような低温技術のプラズマ材料プロセスへの応用が開発・研究されている状況下において、両者の融合を実現する、ガス温度数十 K \sim 300K 程度のプラズマ、「氷点下プラズマ」の発生が期待される。

1-2-3 氷点下プラズマとは

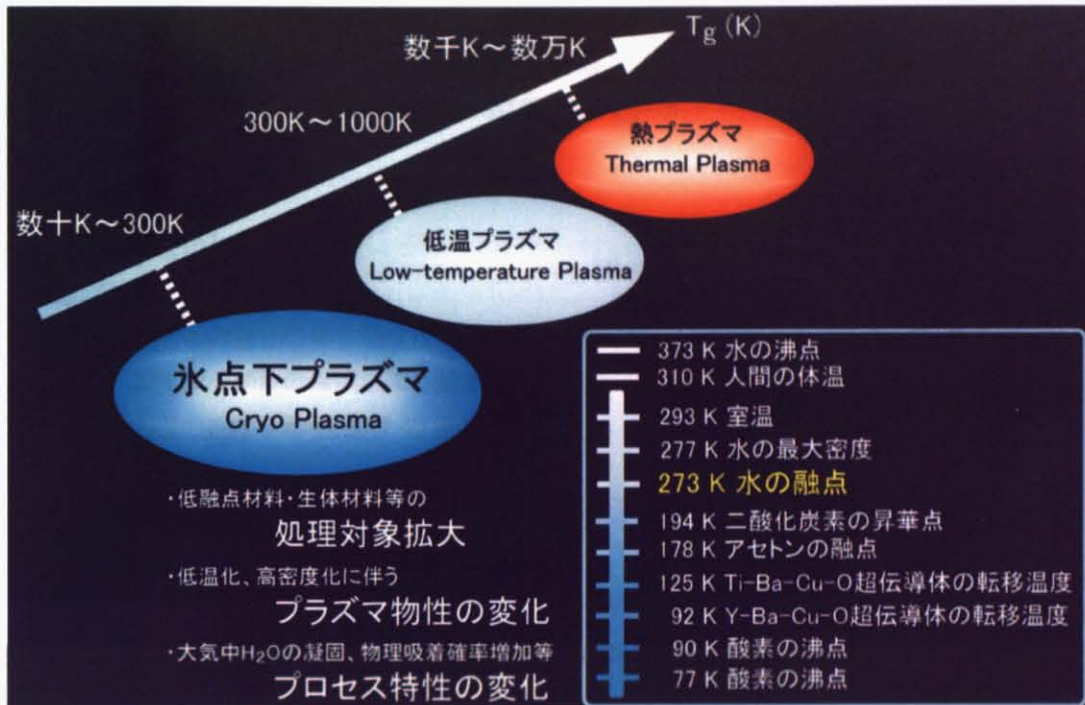


図 1.8 氷点下プラズマとは

このガス温度 数十 K~300 K 程度の氷点下プラズマは、ガス温度数千 K~数万 K 程度の熱プラズマ、ガス温度 300K~数百 K 程度低温プラズマに次ぐ、第三の温度領域のプラズマであり、低融点材料・生体材料等の処理対象拡大、低温化、高密度化に伴うプラズマ物性の変化、大気中 H₂O の凝固、物理吸着確率増加等プロセス特性の変化をもたらす、新規プラズマ材料プロセスツールとしても非常に期待される新領域のプロセスプラズマと言える。

極低温環境下における放電機構に関する研究はこれまでも行われてきたが[1.32 -1.39]、本研究の目的はこれとは異なり、新しい温度領域のプロセスプラズマの開発であり、新領域のプロセスツールの開発である。

1-3 マイクロプラズマ

本研究では「氷点下プラズマの発生」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 cm サイズのマクロプラズマと比較して、一般的に以下の特徴を有する事が知られている。

(A)超局在性 (10²～10⁵ 倍)

(B)超非平衡性 (10²～10⁵ 倍)

プラズマ空間の微細化に伴う超極在性。またそれに起因した境界としての電極や壁との相互作用の増加、クエンチ速度の増加による超非平衡性。また衝突回数減少に伴う T_g/T_e の減少によるプラズマの内部の超非平衡性(式(1.2)参考)。

(C) 高密度雰囲気における発生の容易性

パッシェンの法則から予想されるプラズマ発生空間の高密度化、超臨界流体・液体等新しい媒質中でのプラズマの発生、及びそれに伴う新規物性の発現。

(D)省スペース (10⁶～10¹⁵ 倍)

(E)低消費電力 (10⁶～10¹⁵ 倍)

本研究室ではこれらの特性を利用し、これまでにマクロプラズマでは実現不可能である、超臨界流体プラズマの発生[1.40-41]・プラズマ合成法の開発[1.42]、集積プラズマデバイスの開発、超環境適応性フレキシブルプラズマデバイス(プラズマファイバー)の開発[1.43]、材料プロセスへ応用を行ってきた。

加えて、本研究では「氷点下プラズマの発生」を達成するために、マイクロプラズマの以下の特性が期待される。

(F)低温性

マイクロプラズマは、プラズマの微細化に伴うガス温度の低下(式(1.2))により、低温性に優れ、常温常圧下以上の高密度雰囲気である氷点下プラズマの発生に適する。プラズマの微細化に伴うガス温度の低下は図 1.8 の誘導結合型プラズマのシミュレーション結果からも示されている [1.44]。内径 $d=1\text{ mm}$ と $d=5\text{ mm}$ を比較した場合、 $d=1\text{ mm}$ の方が T_e/T_g が小さく、プラズマ内部の非平衡性が高い。また電力密度(P/V)に対して、 $d=1\text{ mm}$ の場合はガス温度が非常に低く抑えられているのが分かる。

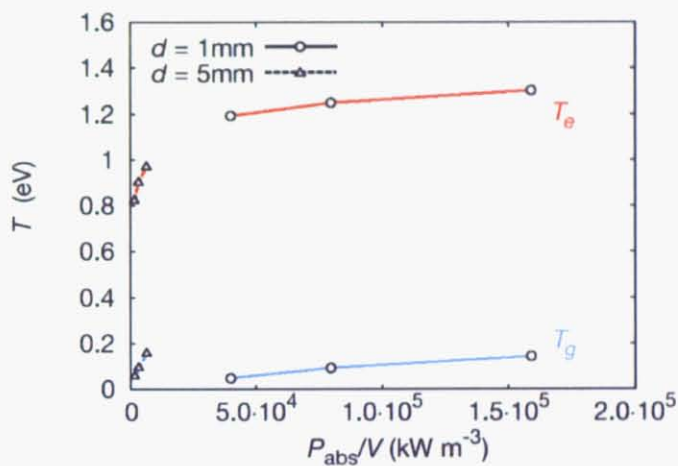


図 1.9 誘導結合型プラズマのシミュレーション(電力密度 VS ガス温度・電子温度) [1.44]

(G)温度制御性に優れる

熱容量が小さく ($10^6 \sim 10^{15}$ 倍)、比表面積が大きい ($10^2 \sim 10^5$ 倍)、温度応答性に富み、温度制御性に優れる。

1-4 本研究の目的

以上の背景の下、第三の温度領域のプロセスプラズマ、「氷点下プラズマの開発」を行う。本研究では特に、半導体産業からバイオ技術・医療分野と広範囲での応用を期待し、大気圧氷点下プラズマの開発を課題とする。

ところで図 1.2 に記載したように、一般的な大気圧低温プラズマにおけるガス温度上昇は、数十 K~多くて 1000K 以上にもなる。本研究ではまず、氷点下プラズマの開発の前に必要不可欠なガス温度上昇の少ない、優れた低温性を有する低温マイクロプラズマを開発した(CHAPTER3)。その後、その低温マイクロプラズマを応用する事で、氷点下マイクロプラズマの開発を行った(CHAPTER4)。

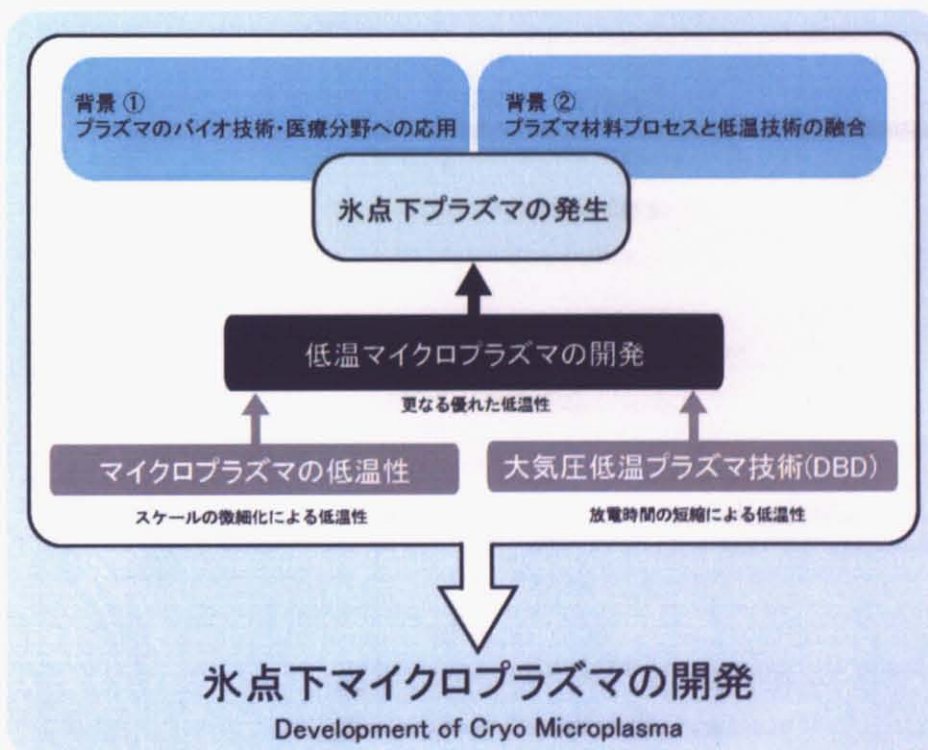


図 1.10 本研究の背景及び目的

CHAPTER 2

THEORY OF

PLASMA DIAGNOSIS

氷点下-低温マイクロプラズマの開発に際し、本研究では図 2.1 に記載された各種プラズマ診断法を用いて、その物性・プラズマパラメータを明らかにした。CHAPTER 3 では、実験に先立ち、本研究で用いた各種プラズマ診断法の原理を述べる。

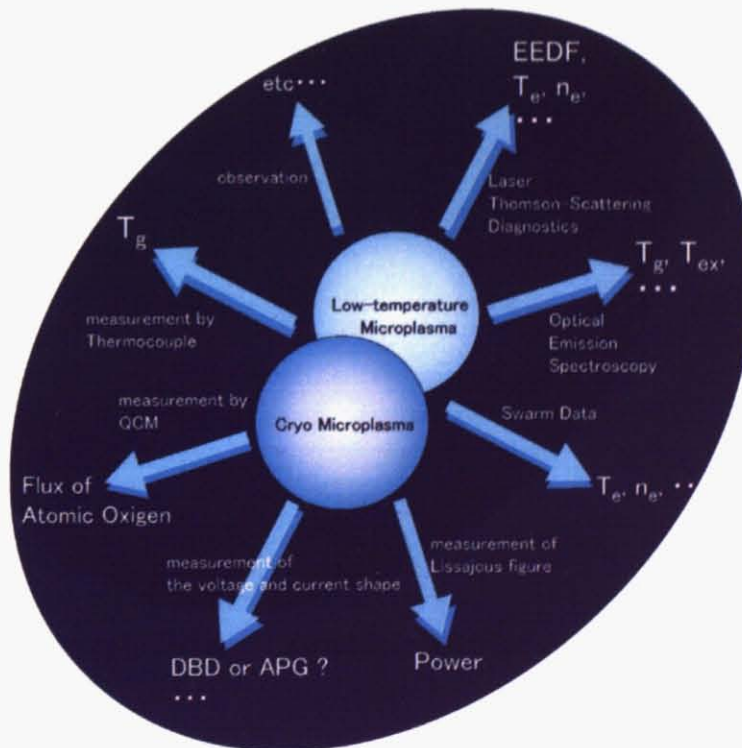


図 2.1 本研究で用いた各種プラズマ診断法と導出される物性・パラメータ

2-1 リサーチ測定

誘電体バリヤ放電のプラズマへの投入エネルギー、プラズマの消費電力はV-Qリサーチ図形を測定する事で求められる。

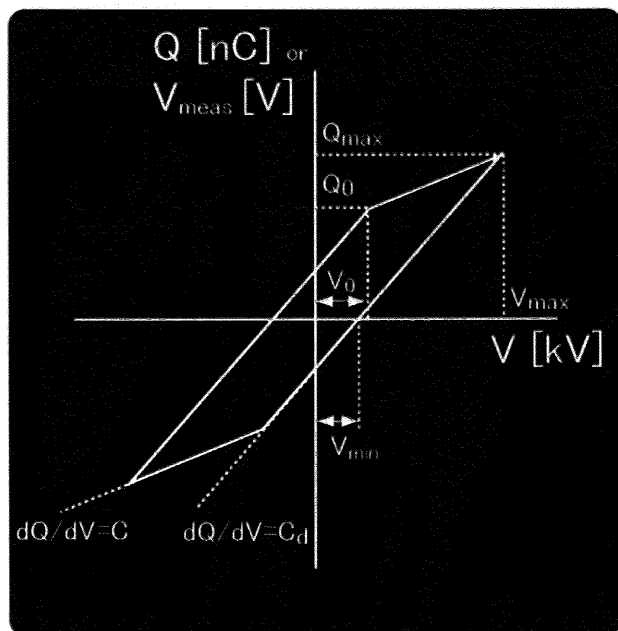


図 2.2 V-Q リサーチ図形

具体的には式(2.1)より、プラズマに直列につながれたコンデンサ(容量 C_{meas}) の電圧 V_{meas} と印加電圧 $V(t)$ の描くリサーチ図形の面積から一周期あたりの消費エネルギー E を算出する。

$$\begin{aligned}
 E &= \int V(t) dQ = C_{meas} \int V(t) dV_{meas} \\
 &= 4C_d \frac{1}{1 + C_g / C_d} V_{min} (V_{max} - V_{min}) \quad \dots (2.1) \\
 &= 2(V_{max} Q_0 - Q_{max} V_0) \\
 &\equiv \text{AREA of } Q-V \text{ diagram}
 \end{aligned}$$

この E を周波数倍する事で、消費電力を求める事が出来る。[2.1]

2-2 電子温度・密度見積り

電子密度・電子温度は、スウォームデータを用いて見積もる事ができる [2.2-4]。今回、DBD 部における電子密度・電子温度の概算を試みた。

電子温度 T_e はアインシュタインの式(2.2)

$$\frac{D_e}{\mu_e} = \frac{k_b T_e}{e} \quad \dots (2.2)$$

より概算できる。 k_b はボルツマン定数、 D_e は電子の拡散定数、 μ_e は移動度である。また、電子密度 N_e は式(2.3)で見積もる事が出来る。

$$N_e = \frac{j}{eW} \quad \dots (2.3)$$

j は電流密度、 e は電気素量、 W は電子のドリフト速度。ここで D_e/μ_e 、 W は換算電界 E/N の関数として表される(E は電場、 N はガスの数密度)。

またバリヤ放電において、放電電圧 V_g は

$$V_g = V_{\min} \frac{1}{1 + C_g/C_d} \quad \dots (2.4)$$

と表す事が出来る[2.1]。 C_g (放電空間部の静電容量)、 C_d (バリヤ部のコンデンサ容量)、 V_{\min} は、リサーチ図形より計測できる(図 2.4)。式(2.5)から E/N を求め、電子温度・電子密度を算出する(d_g は放電ギャップ)。

$$\frac{E}{N} = \frac{V_g}{d_g N} \quad \dots (2.5)$$

また同軸誘電体の静電容量は以下の式で表すことも出来る(a 内径、 b 外径、石英の比誘電率 3.5)。

$$C = \frac{2\pi\epsilon}{\ln(b/a)} \quad \dots (2.6)$$

2-3 レーザートムソン散乱測定

プラズマにレーザー光を照射すると、主に電子が光の電界によって加速度を受け、光を放射するが、この再放射光(散乱光)はプラズマ状態の情報を持っており、この散乱スペクトルから電子温度・密度を算出する事ができる。これがトムソン散乱であり、電子による弾性散乱である。

$$\alpha = \frac{1}{2k_0\lambda_D \sin(\theta/2)} \ll 1 \quad \dots (2.7)$$

式(2.7)満たす場合、デバイ距離に比べて密度揺らぎの波長が短いため、電子の自由散乱となり、スペクトルの広がり(散乱角)は電子の熱運動によるドップラー幅を示す (k_0 : 入射レーザーの波数, λ_D : デバイ長, θ : 散乱角)。そのスペクトル幅 $\Delta\lambda$ は

$$\Delta\lambda = 4\lambda_0 \sin \frac{\theta}{2} \sqrt{\frac{2k_B T_e}{m_e c^2} \ln 2} \quad \dots (2.8)$$

で表され、波長の広がり幅から T_e を求める事ができる (λ_0 : レーザー波長, k_B : ボルツマン定数, m_e : 電子質量, c : 光速, θ : 散乱角) [2.5]。

今回の測定では名古屋大学の河野らの高空間分解能トムソン散乱計測系 [2.6] を用いた。この測定系ではプラズマの散乱光は Triple-Grating Spectrograph (TGS) [2.7] に組み込まれ、内部の空間フィルタによりスペクトル中心部のレイリー散乱光成分を 10^{-6} 程度も抑制している。実際のスペクトルの解析は、波長シフトが $\pm 5\text{nm}$ を越える部分が、空気中の窒素・酸素分子による回転ラマンスペクトルのため、この部分を理論回転ラマンスペクトル [2.8] でフィッティングして差し引く事により、トムソン散乱成分を得る。

電子密度は、今回の測定ではフィッティング後のトムソン散乱成分の面積と回転ラマン成分(空気中の窒素・酸素分子を表す) との面積の比較により求めた。

2-4 発光分光測定

原子の電子励起温度算出

局所熱平衡状態ではエネルギー準位間の占有密度分布はボルツマン分布になる(N_i : 準位 i に存在する分子数, N : 分子数, g_i : 準位 i の統計重率, E_i : 基底状態から準位 i への励起エネルギー, Q : 分配関数)。

$$N_i = Ng_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) Q^{-1} \quad \dots (2.9)$$

線スペクトルの発光強度は、励起状態にある原子または分子の数に比例する。すなわち、上準位 A から下準位 B への遷移に伴う発光強度 I_{AB} は、

$$I_{AB} = const \times A_{AB} h \nu_{AB} \times Ng_A \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) Q^{-1} \quad \dots (2.10)$$

と表される(A_{AB} : アインシュタインの A 係数, h : プランク定数, ν : 放出光の振動数)。ここから、温度が高くなると、よりエネルギーの高い準位に存在する分子数が増え、その準位からの発光も強くなるのがわかる。具体的には式 (2.10) を変形し、

$$\ln(I_{AB} \lambda / g_A A_{AB}) = -\frac{E}{k_B T} + const \quad \dots (2.11)$$

縦軸に $\ln(I_{AB} \lambda / g_A A_{AB})$ 、横軸に E をとり、傾きからプラズマ中原子の電子励起温度 T_{ex} を算出する。[2.9]

実際にはプラズマが局所熱平衡状態にあるために必要な電子密度は 10^{17} cm^{-3} 以上であり、アーク放電プラズマなどを除き実現されることはない。主量子数 n が $n > 5$ のエネルギー準位について部分的局所熱平衡状態が成り立つために必要な電子密度も 10^{14} cm^{-3} 以上と見積もられ、部分的局所熱平衡状態もまたほとんどのプロセスプラズマで成立しない。そのため前述のように、この励起温度は電子温度と密接な関係を持つが、必ずしも電子温度と一致しない。またその励起温度がどの領域でのボルツマン分布を仮定したのかも注意する必要がある。

分子の振動温度

発光スペクトルにおいて回転スペクトルが分離されていない場合にも、振動エネルギーに関する温度 T_v は与えられた帯郡(sequence)のこの帯の相対強度から求めることができる。振動エネルギー準位 $v'-v''$ 間の遷移に伴う発光強度 $I^{v'-v''}$ は式(2.12)で求められる ($A_{v'-v''}$: Frank-Condon 因子, $\nu_{v'-v''}$: 遷移波数, $E_{v'}$: 振動エネルギー v' のエネルギー, h : Planck 定数, c : 光速, k : ボルツマン定数)。

$$I^{v'-v''} = A_{v'-v''} (\nu_{v'-v''})^4 \exp\left(\frac{-E_{v'} hc}{kT_v}\right) \quad \dots (2.12)$$

これを变形すると、

$$\ln\left(\frac{I^{v'-v''}}{A_{v'-v''} (\nu_{v'-v''})^4}\right) = -\frac{hc}{kT_v} E_{v'} \quad \dots (2.13)$$

が得られ、 $E_{v'}$ に対して $\log(I^{v'-v''} / A_{v'-v''} \nu_{v'-v''}^4)$ をプロットして描かれる直線の傾きから T_v を求めることができる。振動準位には回転準位が密に詰まっているため、振動スペクトルは回転スペクトルの重なりであるが、バンドヘッドの積分強度の相対値を取ることで十分な近似が得られる。[2.10]

分子の回転温度

回転温度 T_r についても P および R 枝(branch)のみが現れる 2 原子分子の $^1\Sigma - ^1\Sigma$ 遷移においては式(2.14)(2.15)が成立する (I : 発光強度, J', J'' : エネルギー準位の高い方と低い方の回転量子数, B' : J' 準位に関する回転定数, Q_r : 回転の分配関数, C : 式(2.12)の $A_{v'-v''}$ に相当する定数)。

$$I^{J'J''} = \frac{C\nu^4}{Q_r} (J'+J''\pm 1) \exp\left(\frac{-B'J'(J'+1)hc}{kT_r}\right) \quad \dots (2.14)$$

$$\ln\left(\frac{I^{J'J''}}{J'+J''\pm 1}\right) = \ln\left(\frac{C\nu^4}{Q_r}\right) - \frac{B'J'(J'+1)hc}{kT_r} \quad \dots (2.15)$$

また回転スペクトルが分離されていなくても振動-回転スペクトルの形に最も良く一致する分布する関数から T_r を求めることができる。[2.10] 前述のように、回転エネルギー状態の占有密度分布は回転温度を与えるが、回転温度は並進温度(ガス温度 T_0)と容易に平衡するとされており、これにより分子の温度を評価することができる。

2-5 QCM 測定

銀は酸素分子ではほとんど酸化されないが(高温・高圧環境下を除く[2.11])、酸素ラジカルやオゾンにより急速に酸化され、酸化銀と変化する[2.12]。銀が酸化銀と変化する微量の質量変化は Quartz Crystal Microbalance(QCM)を利用する事で、数 ng/cm² のオーダーまで測定する事が可能になる。

実際には Sauerbrey の関係

$$\Delta f = \frac{2 \times f^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu \rho}} \quad \dots (2.16)$$

(Δf : QCM の周波数変化 (Hz)、 Δm : 表面の質量変化 (g)、 ρ : 水晶の密度 (= 2.65 g/cm³)、 μ : 水晶のせん断応力 (= 2.95×10^{11} g/cms²)、 A : 表面面積 (cm²))を用いる事で周波数変化から質量変化を算出できる[2.13]。(Sauerbrey の関係は周波数変化($\Delta f/f < 0.05$)の小さい場合のみ有効。)

その QCM で測定する事で酸素ラジカルの量を評価した実験例がある[2.14-18]。以下にその手法を簡単に記載する。QCM 上に銀膜を付け、その酸素ラジカルによる重量変化を in situ で測定する。銀表面でトラップされた酸素ラジカルは、銀基板内部へ拡散していく。その拡散速度は銀内部の酸素濃度の増加にも内しだいに減少していくが、表面の反応及び拡散速度が、酸素ラジカルの到達速度より大きい間は重量変化は時間に対して直線的になり、逆に拡散速度が律速するようになると、変化は平方根となる。この前者の傾きより、酸素ラジカルの到達速度を見積もる事ができる。in-situ 計測ができず、0 ラジカルのフラックス量を計測できない場合でも、少なくとも銀と反応した 0 の量は見積もる事は出来る。

ここで、酸素ラジカルの付着確立を 1 と仮定を置いているので注意したい。また QCM は中心部と端の部分で測定感度が大きく異なる[2.19]。マイクロプラズマは QCM に対して小さいので、できるだけ全て電極中心部で処理を行うように注意を払わなければならない。

CHAPTER 3

大気圧低温

マイクロプラズマの開発

氷点下マイクロプラズマの開発、特に大気圧氷点下マイクロプラズマの開発の 1st STEP として大気圧低温マイクロプラズマの開発を行った。以下に、大気圧低温マイクロプラズマの発生(3-1)・診断(3-2)・材料プロセスへの応用(3-3)を行い、大気圧低温マイクロプラズマに関する包括的な知見を深める事を目的とする。

3-1 大気圧低温マイクロプラズマの発生

大気圧低温マイクロプラズマ発生装置を作製し、He をはじめとする各種ガスでプラズマを発生させ、また電圧-電流測定から放電形態を確認した(3-1-1)。次にプラズマの更なる微細化を試み、同時にプラズマの微細化に伴う影響を調べた(3-1-2)。さらに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標に低温プラズマファイバーを作製し、様々なエキゾチックな環境下においてプラズマの発生・維持を試みた(3-1-3)。

3-1-1 大気圧低温マイクロプラズマの発生

前述のように、一般的な大気圧低温プラズマにおけるガス温度上昇は、数十 K~多くて 1000K 以上にもなる。本研究では、大気圧低温プラズマ発生技術として代表的な DBD にマイクロプラズマを適応する事で、ガス温度上昇の少なく、優れた低温性を有するプラズマの発生を目指した。

図 3.1 は本研究で用いる低温マイクロプラズマ発生装置図である。

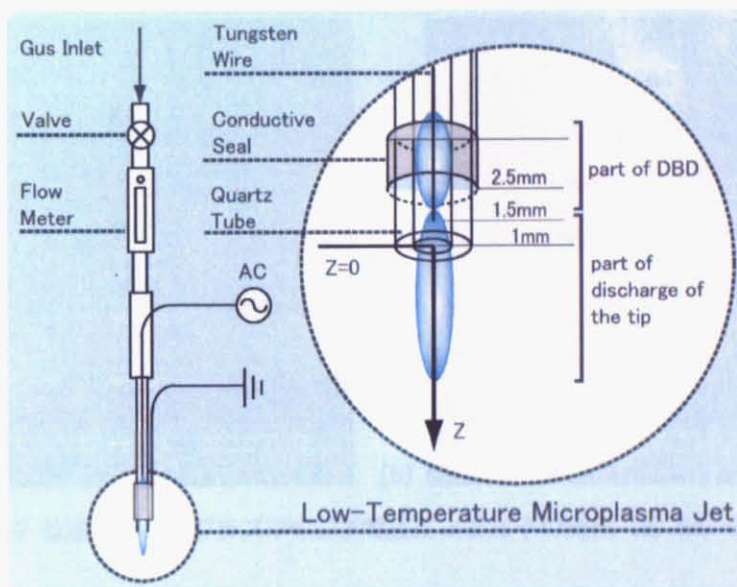


図 3.1 低温マイクロプラズマ発生装置図

本研究で扱う低温マイクロプラズマは、石英ガラス管を誘電体とした、誘電体バリヤ放電 (Dielectric Barrier Discharge: DBD)に加え、タングステンワイヤの先端の電界集中による、コロナ放電様の電極先端放電によって維持されている。表 3.1 は本研究における大気中低温マイクロプラズマ実験条件である。

表 3.1 大気圧低温マイクロプラズマ実験条件

石英ガラス管内径 [mm]	(基本条件) 0.5 0.02 - 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5
タングステンワイヤ径 [mm]	(基本条件) 0.1 ~0.05, 0.1
プラズマガス [slm]	(基本条件) He: 1.0 He, Ar, N ₂ , O ₂ , CH ₄ , Air, etc
交流周波数 [kHz]	(基本条件) 10
印加電圧 [kVp-p]	(基本条件) 0 - 4

低温マイクロプラズマの発生

図 3.2 (a)は、石英ガラス管内径 0.5mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 s1m、交流周波数 10 kHz の条件下における He-低温マイクロプラズマの印加電圧による様子の変化を表したものである。図 3.2(b)は、石英ガラス管内径 0.5mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス Ar 1 s1m、交流周波数 10 kHz の条件下における Ar-低温マイクロプラズマの印加電圧による様子の変化を表したものである。

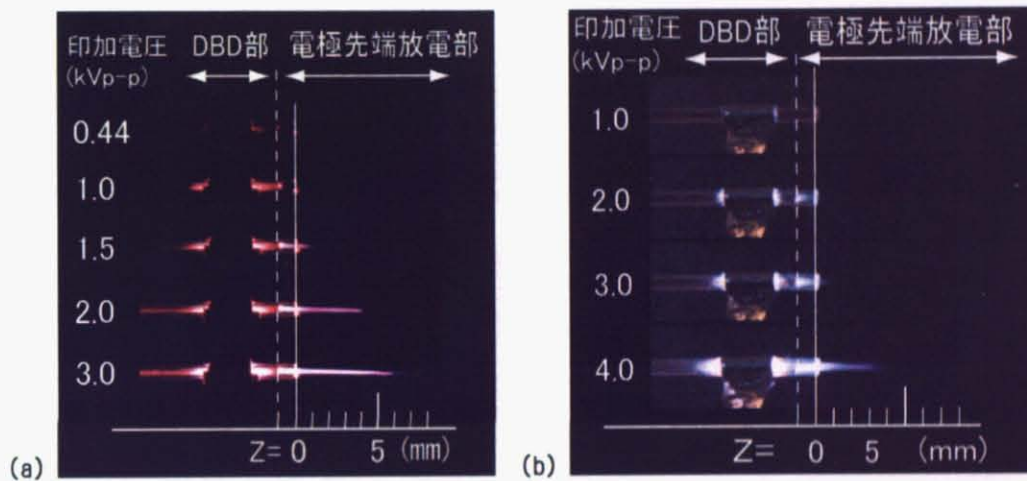


図 3.2 低温マイクロプラズマの印加電圧による様子の変化 (a) He, (b) Ar

He-低温マイクロプラズマは、印加電圧 0.44 kVp-p 付近で放電が開始し、1.0kVp-p 以上になると、電極先端放電によってプラズマ噴出部（電極先端放電部）が形成される。3 kVp-p 時にはガラス管先端から約 7 mm 程度プラズマが噴出している様子が観察される。DBD 部と噴出部はそれぞれ図 3.2 から確認できる。また Ar-低温マイクロプラズマは印加電圧 1.0 kVp-p 付近で放電が開始し、印加電圧 2.0 kVp-p 以上でプラズマ噴出部が形成される。一方 N₂、O₂、CH₄、乾燥空気等を用いた低温マイクロプラズマはプラズマ噴出部（電極先端放電部）は形成されなかった。

低温マイクロプラズマの電圧-電流特性

次に DBD 部の電圧-電流特性を計測し、DBD 部の放電形態を調べた。

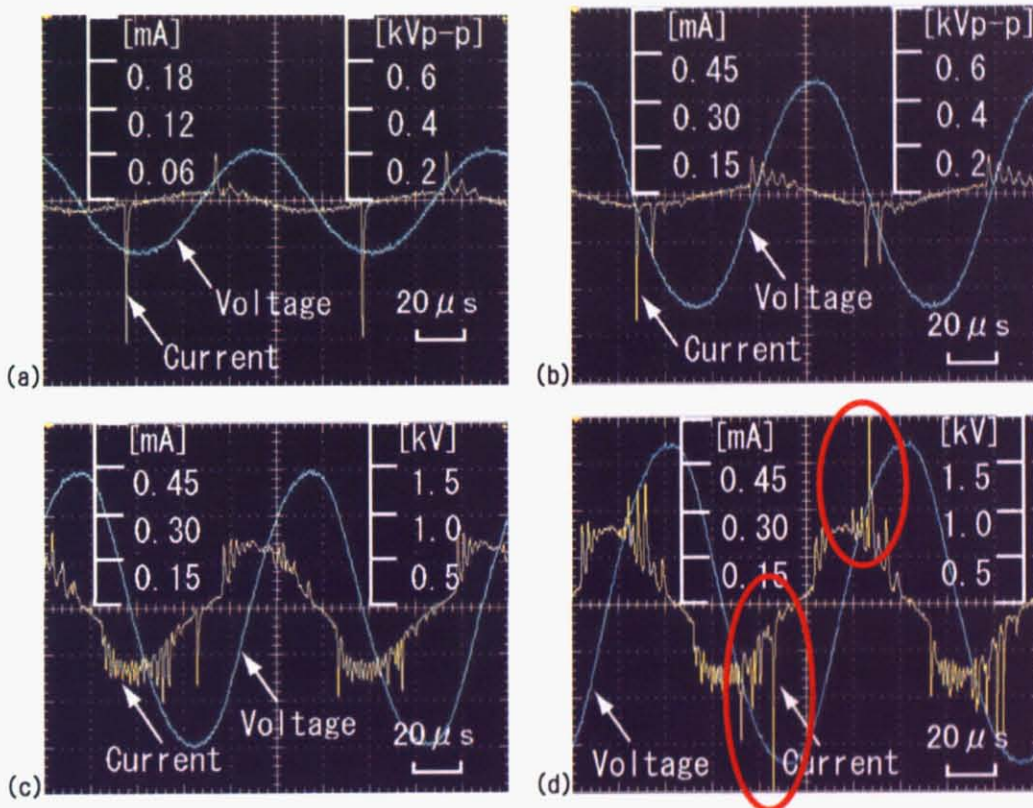


図 3.3 DBD 部における電圧-電流波形

(a) 0.44 kVp-p, (b) 1.0 kVp-p, (c) 3.0 kVp-p, (d) 3.5 kVp-p

図 3.3 (a), (b), (c), (d) はそれぞれ印加電圧 0.44, 1.0, 3.0, 3.5 kVp-p 時の電圧-電流波形である。電圧-電流波形から放電開始電圧((a) 印加電圧 0.44 kVp-p)から、印加電圧 1kVp-p ((b))付近までは、半周期に数 μ s 程度の単一の電流パルスが確認される大気圧グロー(APG)であった。印加電圧が 1kVp-p ((b))以上になると、半周期に数 μ s 程度の電流パルスが複数確認されるようになり、次第にストリーマ状の DBD へと変化していく。特に、印加電圧が 3.0 kVp-p を越えたところから、激しいストリーマ状放電((d)赤丸)が発生し、電流値が著しく増大する。

Ar-低温マイクロプラズマの電圧-電流測定からは、放電開始直後(印加電圧 1.0 kVp-p)からストリーマ状の DBD である事が確認された。Ar においても DBD 部と、プラズマ噴出部(電極先端放電部)が形成された。 N_2 、 O_2 、 CH_4 、乾燥空気等を用いた場合も同様に、APG は得られず、ストリーマ状の DBD となった。

3-1-2 低温マイクロプラズマの微細化に伴う変化

本研究で扱う低温マイクロプラズマの微細化に伴う変化を調べるために、プラズマの微細化実験を行った。

微細化に伴う He-低温マイクロプラズマの様子の変化

放電空間の微細化に伴う変化だけを調べるために、肉厚が一定でガラス管内径（外径）が異なる石英ガラス管を特注し、実験を行った。表 3.2 は、今回用いた石英ガラス管の条件である。

表 3.2 微細化実験における石英ガラス管の条件

	内径 [mm]	外径 [mm]	肉厚 [mm]
①	5	7	1
②	3	5	1
③	1	3	1
④	0.5	2.5	1

図 3.4 は表 3.2 の①～④の石英ガラス管を用い、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 slm、交流周波数 10 kHz の条件の下、プラズマを発生させた様子（印加電圧 1, 3 kVp-p）である。石英ガラス管の微細化に伴い、He の流速が増加し、プラズマが伸びている様子が確認できる。

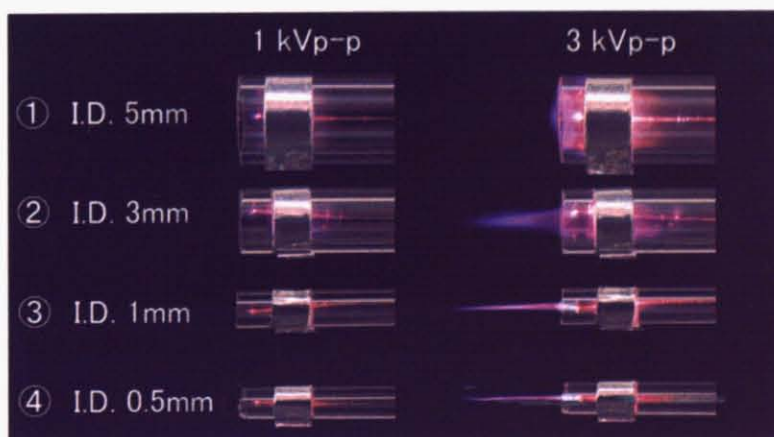


図 3.4 微細化に伴う He-低温マイクロプラズマの様子の変化

微細化に伴う He-低温マイクロプラズマの電圧-電流波形の変化

表 3. 2 の①～④の石英ガラス管を用い、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 slm、交流周波数 10 kHz、印加電圧 1.5 kVp-p の条件下、発生させたプラズマの電圧-電流波形が図 3.6 である。

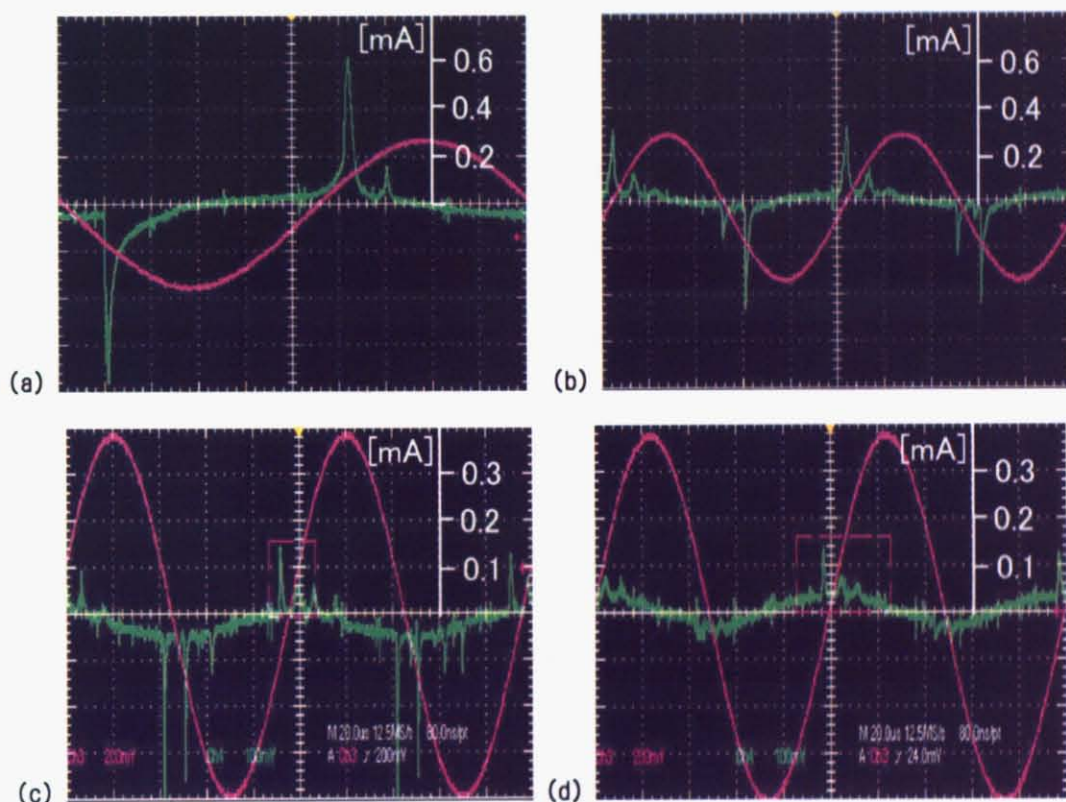


図 3.5 微細化に伴う He-低温マイクロプラズマの電圧-電流波形の変化

(a) I.D. 5 mm, (b) I.D. 3 mm, (c) I.D. 1 mm, (d) I.D. 0.5 mm

各サイズとも、印加電圧の上昇に伴い、APG から DBD へと変化していく。印加電圧 1.5 kVp-p 付近では、半周期に単一の電流パルス (APG) から複数の電流パルスが確認されるようになる

図 3.5 より微細化に伴う傾向として、電流ピーク値の縮小が確認された。またそれぞれの電流パルスの半値全幅を計測し、図 3.6 にまとめた。この結果から、微細化に伴う放電時間の短縮も確認された。

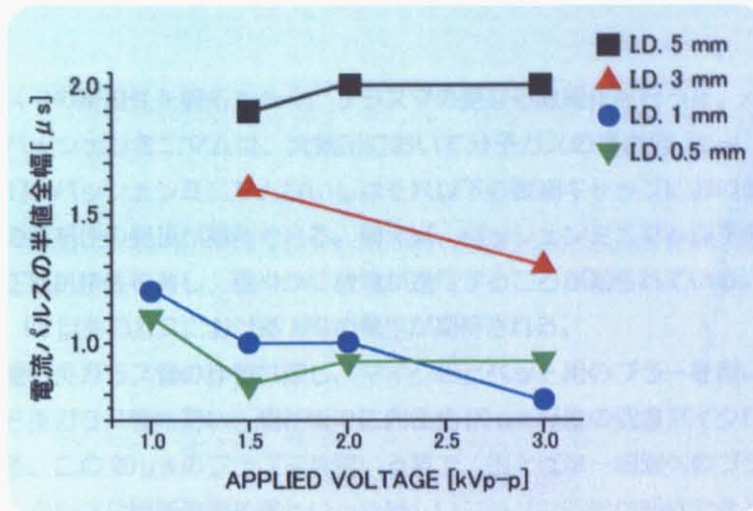


図 3.6 電流パルスの半値全幅の印加電圧変化

またプラズマ噴出部において空気中から混入した窒素の回転温度からガス温度を算出し、微細化に伴う変化を測定した結果が図 3.7 となっている。

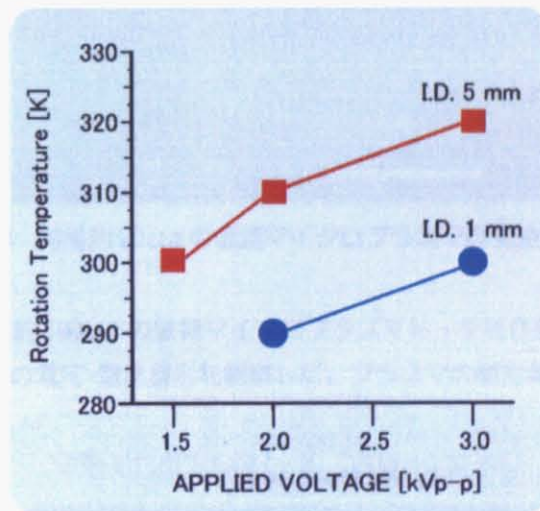


図 3.7 石英ガラス管内径 5 mm と 1 mm で発生したプラズマの回転温度の比較

図 3.7 から微細化に伴うプラズマの低温化が確認された。今回の微細化に伴うプラズマの低温化は、図 3.6 で観察された放電時間の短縮に伴う低温化のみならず、微小化（衝突回数の低減）に伴う低温化(式(1.2)参照)、接触時間の短縮（例えば、ガス流(He : 1 s1m)の DBD 部(2mm)の滞在時間は I.D. 5 mm の場合 2×10^{-3} (s)、一方で I.D. 0.5 mm の場合で 2×10^{-5} (s)となる)に伴う低温化も影響していると考えられる(1-1-2 参照)。

更なる微細化

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。パッシェンの法則から導かれるパッシェンミニマムは、大気圧において分子ガスの場合約 $10\mu\text{m}$ 、原子ガスで約 $30\mu\text{m}$ であり [3.1]、パッシェンミニマムないしはそれ以下の微細ギャップにおける放電によりマイクロプラズマの新規性の発現が期待できる。例えば、パッシェンミニマム以下のギャップにおける放電では、正抵抗特性を有し、穏やかに放電が進行するところが知られている。その結果拡散が効率的に生じ、He 以外のガスにおける APG の発生が期待される。

本研究では微細石英ガラス管の作製に際し、マイクロピペット用のブラーを用いた。このように作製した微細石英ガラス管を用い、現在までに内径約 $20\mu\text{m}$ 程度の低温マイクロプラズマの発生に成功している。この $20\mu\text{m}$ の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、低融点材料へのマスクレスな局所表面処理といった新しいプラズマ応用が期待できる。図 3.8 はプラズマガス Ar、交流周波数 10 kHz、印加電圧 1.6 kVp-p における内径約 $20\mu\text{m}$ の低温マイクロプラズマの発生の様子である。

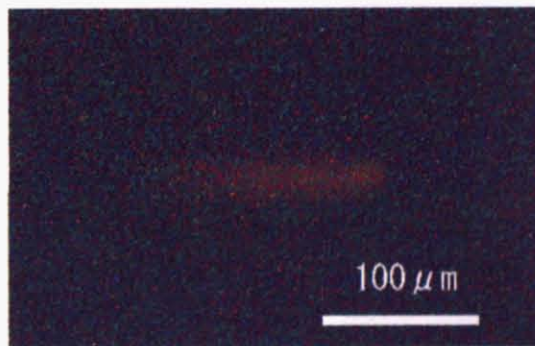


図 3.8 内径約 $20\mu\text{m}$ の低温マイクロプラズマの発生の様子

ここではガラス管内径約 $100\mu\text{m}$ の微細マイクロプラズマトーチを作製し (図 3.9)、発生させた低温マイクロプラズマの電圧-電流波形を観察した。プラズマの発生条件は表 3.3。

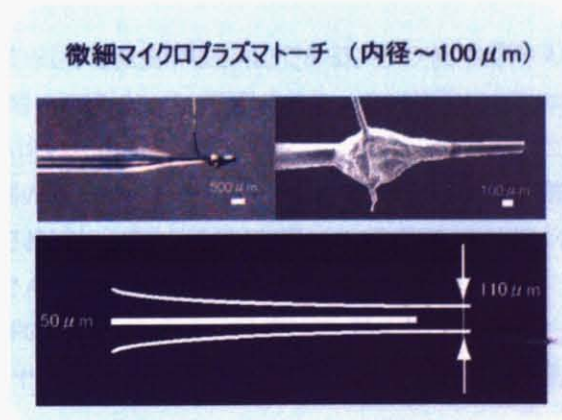


図 3.9 微細マイクロプラズマトーチ(石英ガラス管内径約 $100\mu\text{m}$)

表 3.3 微細マイクロプラズマトーチを用いた低温マイクロプラズマ発生条件

	石英ガラス管内径 [μm]	タングステン径 [μm]	ガス流量 [slm]	交流周波数 [kHz]	印加電圧 [kVp-p]
①	約 100	50	He 0.1	10	0.5
②	約 100	50	AIR 0.04	10	1

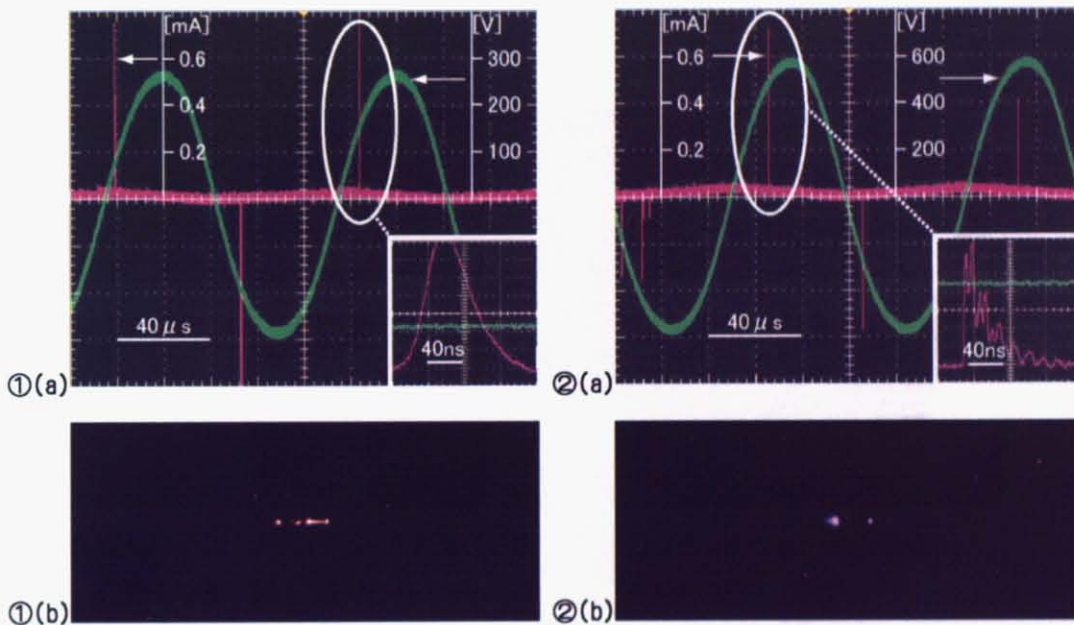


図 3.10 微細マイクロプラズマトーチを用いた低温マイクロプラズマの電圧-電流波形(a)と発生の様子(b) (① He 0.1 slm, ② AIR 0.04 slm (表 3 参照))

図 3.10 は電圧-電流波形(a)と発生の様子(b)である。①の He と②の AIR で、共に半周期に一回程度の $0.1 \mu\text{s}$ と非常に短い電流パルスが観察された。この電流パルスは①の He の場合、単一の電流パルスだが、②の AIR の場合、多数のナノセカンドパルスから構成される事が確認された。①は非常に短い放電時間の APG、②はストリーマ状の DBD である事が示唆される。今回微細化に伴う APG の発生は確認されなかったが、今後バ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。

また微細化に伴い、APG の単一電流パルスは非常に短くなっており、一般的な APG の電流パルス (\sim 数 μs) と比較して十分の一以下程度であり、図 3.5、図 3.6 の結果同様、放電時間の短縮が確認された。

3-1-3 低温プラズマファイバーの開発

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った[3.2, 3.3]。それぞれの用途に応じ、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、これまでに水中・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 3.11 参照)。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が期待される。

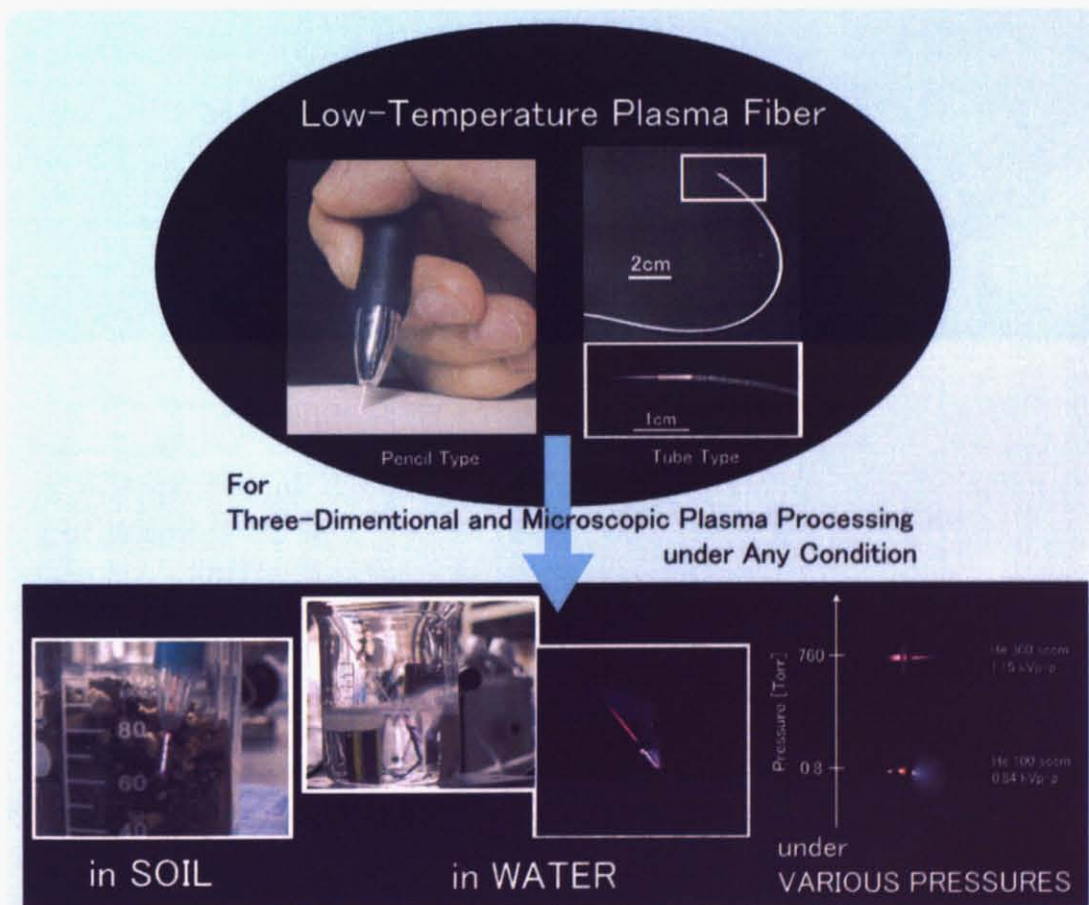


図 3.11 低温プラズマファイバーの開発

3-2 大気圧低温マイクロプラズマの診断

ここで、本研究における低温マイクロプラズマの包括的な知見を深める事を目的とし、低温マイクロプラズマの各種診断を行った(図 3.12)。

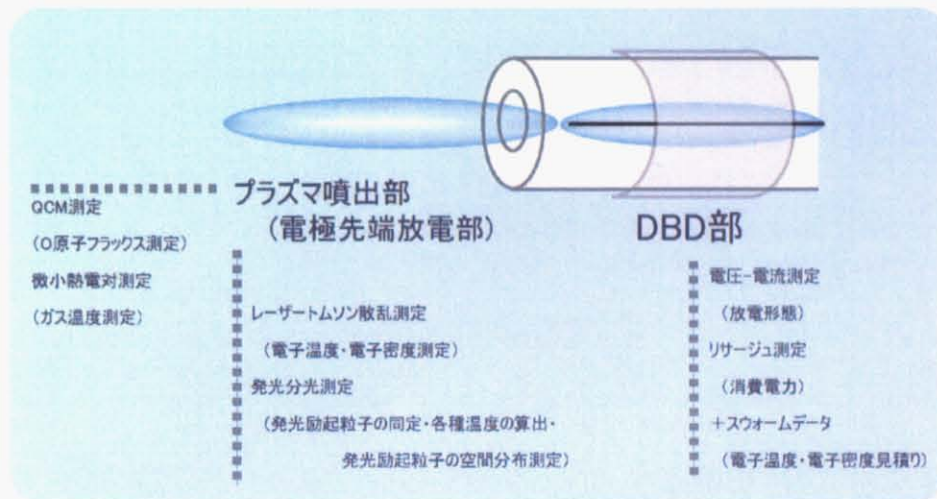


図 3.12 低温マイクロプラズマの各種診断

DBD 部のプラズマ診断

電圧-電流波形からは DBD 部の放電形態に関する知見を得た。リサーチ測定では DBD 部で消費される消費電力(3-2-1)を測定し、さらにスウォームデータを用いて DBD 部における電子温度・電子密度も見積もった(3-2-2)。

噴出部のプラズマ診断

表面処理等のプラズマプロセスにおいて、重要なプラズマ噴出部の診断を行った。最初にレーザートムソン散乱測定(3-2-3)を行い、プラズマ噴出部の電子温度・電子密度の計測を試みた。また発光分光測定により噴出部中の発光励起粒子の同定(3-2-4-1)、及び各種温度(3-2-4-2)を算出した。さらに顕微発光分光システムを用いる事で、噴出部中の励起粒子の空間分布も測定した(3-2-4-3)。バイオ技術・医療分野への応用を念頭に、微小被覆熱電対とシミュレーションを用いた校正を併用し、詳細なガス温度の測定も行った(3-2-5)。ラジカルの定量的な計測も行った。本研究では銀電極 QCM を使い、有機材料の表面処理・アッシングプロセス等で特に重要な O 原子のフラックス測定を行った(3-2-6)。

微細化に伴うプラズマパラメータの変化

微細化に伴う、各種プラズマパラメータの変化を調べた(3-2-7)。

図 3.13 の低温マイクロプラズマ測定系を用いて以下の実験を行った。

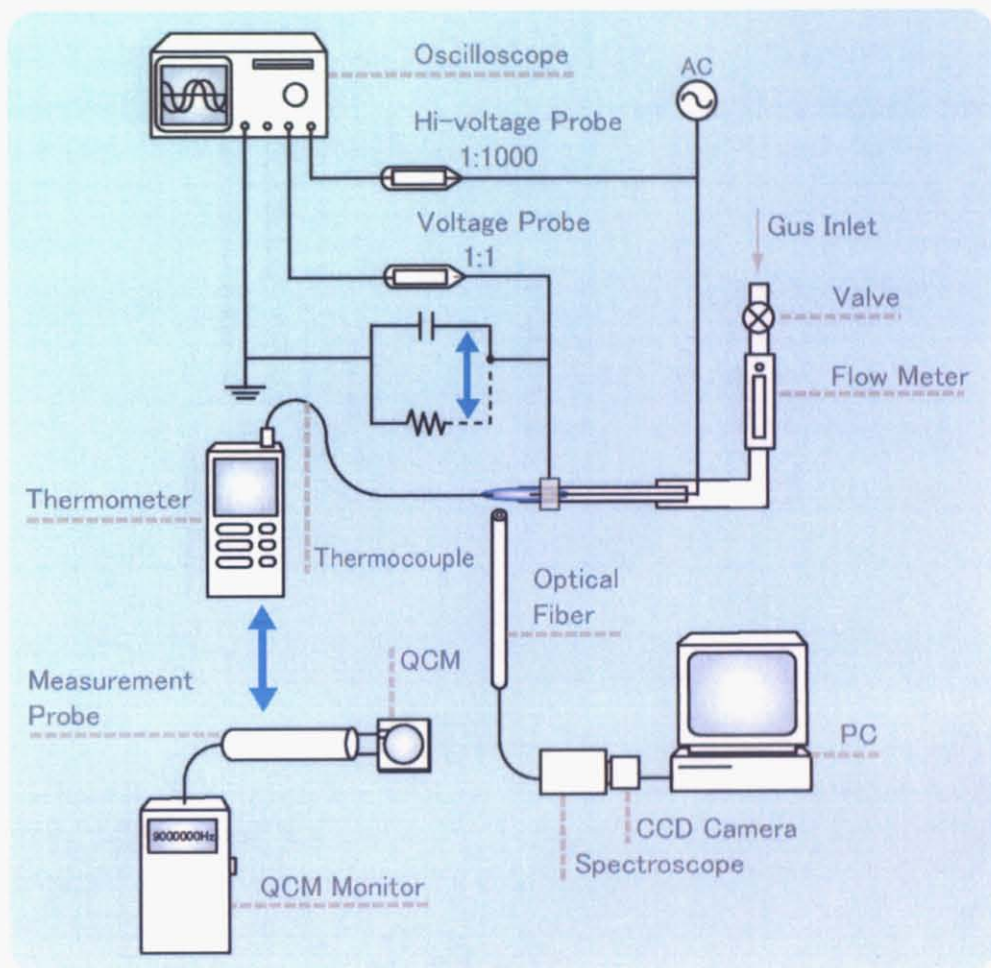


図 3.13 低温マイクロプラズマ測定系

3-2-1 大気圧低温マイクロプラズマのリサーチ測定

プラズマに直列につながれたコンデンサ(容量 C_{meas}) の電圧 V_{meas} と印加電圧 $V(t)$ の描くリサーチ図形を測定し(図 3.14)、式(2.1)より DBD 部における消費電力を算出した。石英ガラス管内径 0.5 mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 s1m、交流周波数 10 kHz の条件の下、低温マイクロプラズマを発生させ、DBD 部における消費電力の印加電圧による変化を調べた。

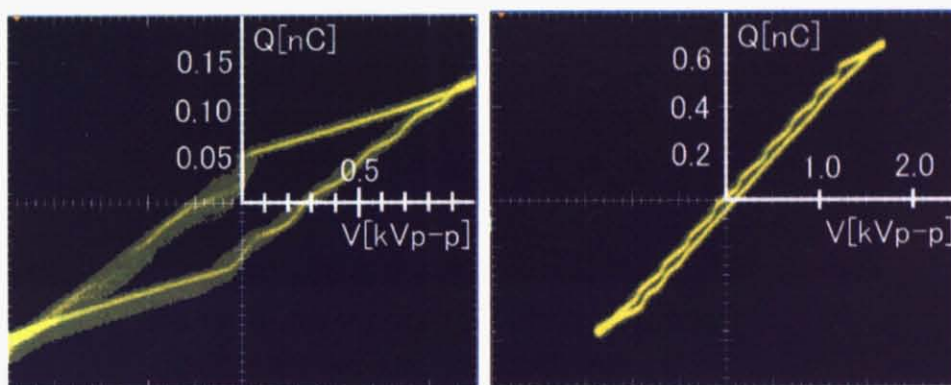


図 3.14 He-低温マイクロプラズマのリサーチ図形
(a)印加電圧 1kVp-p 時 (b)印加電圧 3kVp-p 時

図 3.14 (a)は印加電圧 1kVp-p 時の、(b)は印加電圧 3kVp-p 時のリサーチ図形である。これらから DBD 部における消費電力を求め、印加電圧による変化を表したものが図 3.15 である。ストリーマ状の電流パルスが顕著に現れ始める 3 ~ 3.5 kVp-p 付近から (3-1-1 参照)、消費電力が急増している様子が確認できる。

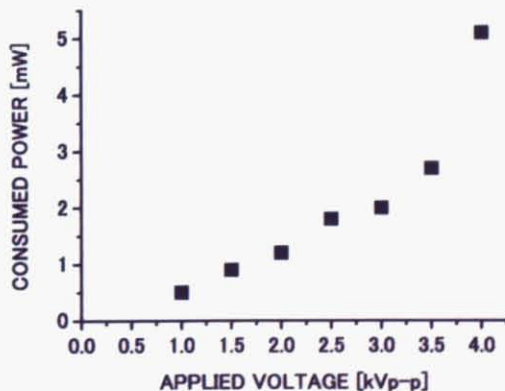


図 3.15 DBD 部における消費電力の印加電圧による変化

3-2-2 大気圧低温マイクロプラズマの電子温度・密度見積り

リサーチ測定より消費電力・ $V_{min} \cdot C_g/C_d$ を、電圧測定より電流ピーク値を計測し、スワームデータを用いて電子密度・電子温度を見積もった(2.2 参照)。石英ガラス管内径 0.5 mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 slm、交流周波数 10 kHz の実験条件の下、各種データを用い電子温度・電子密度の印加電圧による変化を調べた。

表 3.4 DBD 部における電子温度・電子密度・各種パラメータの印加電圧による変化

放電形態	APG	APG/DBD + 電極先端放電			DBD + 電極先端放電		
印加電圧 [kVp-p]	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
消費電力 [W] (※1)	5×10^{-4}	9×10^{-4}	1.2×10^{-3}	1.8×10^{-3}	2×10^{-3}	2.7×10^{-3}	5.1×10^{-3}
電力密度 [W/cm ³] (※2)	1	1.8	2.4	3.6	4	5.4	10
V_{min} [kV]	0.12	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.12
C_g/C_d (※3)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
放電電圧 V_g [kV]	0.075	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.075
E_g [kV/cm]	3.75	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	3.75
E_g/N [$10^{-17} V \cdot cm^2$] [Td]	14	10	10	10	10	10	1.4
D_e/μ_e [V] (※4)	5	4	4	4	4	4	5
電子温度 [eV]	5	4	4	4	4	4	5
電流ピーク値 [mA]	1	0.5	0.5	—	2	—	8
電流密度 [A/cm ²] (※5)	~12	~6	~6	—	~25	—	~101
(※6)	2.7×10^{-4}	6.4×10^{-4}	8.6×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.4×10^{-3}	1.9×10^{-3}	2.7×10^{-3}
W [$10^6 cm/s$] (※7)	3	2	2	2	2	2	3
電子密度 [cm ⁻³] (※8)	~ 3×10^{13}	~ 2×10^{13}	~ 2×10^{13}	—	~ 8×10^{13}	—	~ 2×10^{14}
(※9)	6×10^8	2×10^9	3×10^9	4×10^9	4×10^9	6×10^9	6×10^9

CHAPTER 3 大気圧低温マイクロプラズマの開発

- (※1) DBD 部における消費電力
- (※2) 計算には DBD 部の空間体積($5 \times 10^{-4} \text{cm}^3$)を用いた。
- (※3) リサーチ測定より計測
- (※4) 参考文献[3.4]
- (※5) 電流ピーク値から算出。放電断面積としては、フィラメント状放電の一般的な値($\varphi 0.1 \text{mm}$ 参考文献[3.5])を用いた。
- (※6) 時間的・空間的平均値。(DBD 部の消費電力密度)/ E_g
- (※7) 参考文献[3.4]
- (※8) DBD 部における電子密度。(※5)から算出。
- (※9) DBD 部における電子密度。時間的・空間的平均値。(※6)から算出。

結果を表 3.4 にまとめた。印加電圧の増加に従い、消費電力は増加する一方で、 V_{min} 、放電電圧 V_0 、換算電界 E_g/N はほとんど変化しなかった。結果、電子温度は 4~5 eV 程度と印加電圧の変化に伴う大きな変化は観察されなかった。

一方、電子密度は印加電圧増加に伴う変化が確認された(図 3.16)。印加電圧 1kVp-p から 2kVp-p までは、単一電流パルス中の電子密度に大きな変化は無く、半周期の電流パルスの回数が増加することで(図 3.3 参照)、電子密度の時間・空間平均値が増加していく。その後、印加電圧を 3 ~ 3.5 kVp-p 付近まで増加させると、ストリーマ状の激しい電流パルスが顕著に現れ始め(図 3.3 参照)、電流パルス中の電子密度も、時間・空間平均値も増加していく。

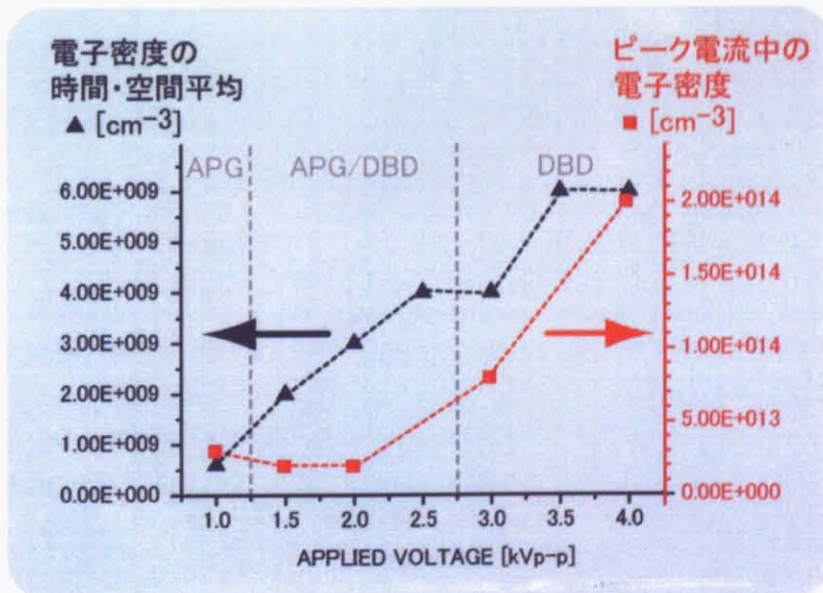


図 3.16 電子密度の時間・空間平均値
及び、電流パルス中の最大電子密度の印加電圧による変化

3-2-3 大気圧低温マイクロプラズマの

レーザートムソン散乱測定

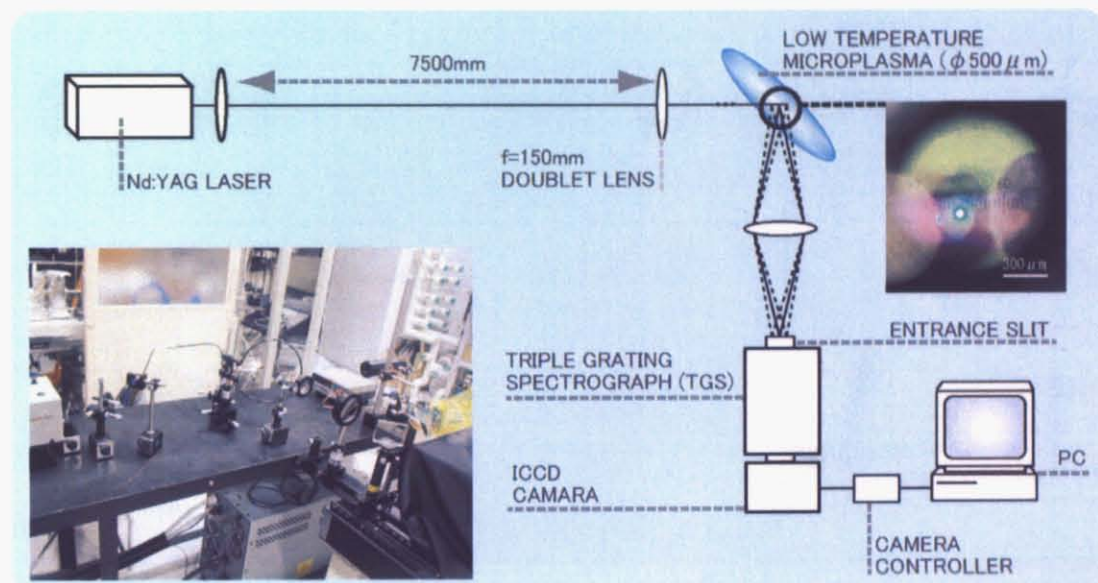


図 3.17 低温マイクロプラズマ用レーザートムソン散乱計測系

図 3.17 は低温マイクロプラズマ用レーザートムソン散乱計測系である。Nd:YAG レーザービーム(2 倍波, 532nm)を、収差の少ないダブルレットレンズを用いた 1/50 縮小光学系により、低温マイクロプラズマ噴出部中に結像させる。図 3.17 で見られるように、顕微鏡で観察したプラズマ内のレーザービームの広がりはおおよそ 0.06 mm(プラズマの幅 約 0.3 mm)程度であった。ガラス管先端からプラズマまでは約 0.5 mm の距離。低温マイクロプラズマの像はリレーレンズ系を用いて 3 重回折格子分光器(TGS: triple grating spectrograph)の入射スリット上に結像させる。TGS の出力画面にはレイリー光が取り除かれたトムソン散乱スペクトルが結像され、これを ICCD カメラで検出する。散乱光は微弱であるので、ICCD カメラの像は多数のレーザーショットにわたり積算し、S/N 比を向上させる。ICCD カメラの記録素子は 384×576pixel からなり、384pixel の辺が散乱光の波長分布を与え、576pixel の辺が 28 分割して散乱スペクトルを算出する事により、レーザービーム軸に沿って空間分解された 28 の散乱スペクトルを同時に取得する事ができる。

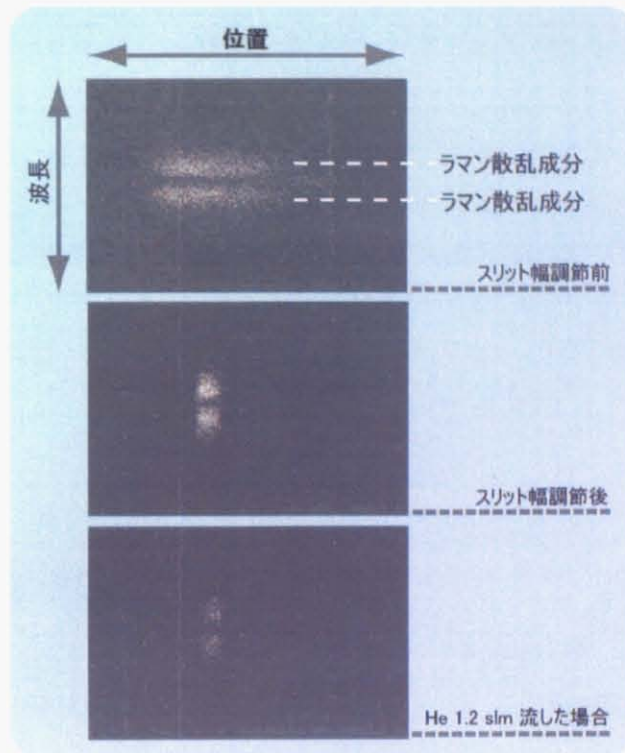


図 3.18 ラマン散乱光除去の様子

まず、ICCD カメラで観察を行いながら、図 3.18 に記載した手順でスリット幅を調節し、ラマン散乱光を除去する。図 3.18 ではスリット幅調節後、He12L/min を流す事でラマン散乱光が大きく除去されている。ラマン散乱光の除去次第で、トムソン散乱光の測定精度が大きく左右されるので、このプロセスは非常に重要である。

今回、プラズマガスとして He の代わりに Ar を用いた。Ar プラズマは He プラズマより一般的に一桁ほど電子密度が高くなる事が知られおり、トムソン散乱の信号が計測しやすいためだ。石英ガラス管内径 0.5mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、Ar 0.6 slm, 交流周波数 10 kHz, 印加電圧 3.5 kVp-p の条件の下、プラズマを発生させ、レーザートムソン散乱計測を行った。レーザーの出力は 10 mJ であった。

図 3.19 は観察された散乱スペクトルである。①～⑤では中央部にレイリー散乱光が観察される。このレイリー光はプラズマトーチのガラス管先端部から放出したものと考えられる。一方、⑥ではレイリー散乱光が観察されない事、ラマン散乱強度が著しく強くなっていることから、大気中のスペクトルである事が予想される。INTENSITY のスケールからも分かるように①～③が④、⑤、⑥に比べて、著しく INTENSITY が低いのは、前述のスリット幅の調節過程において散乱光を著しくカットされ、また Ar ガスでパージされており、空気中の分子が希薄なためにラマンスペクトルが著しく減っているからだ。

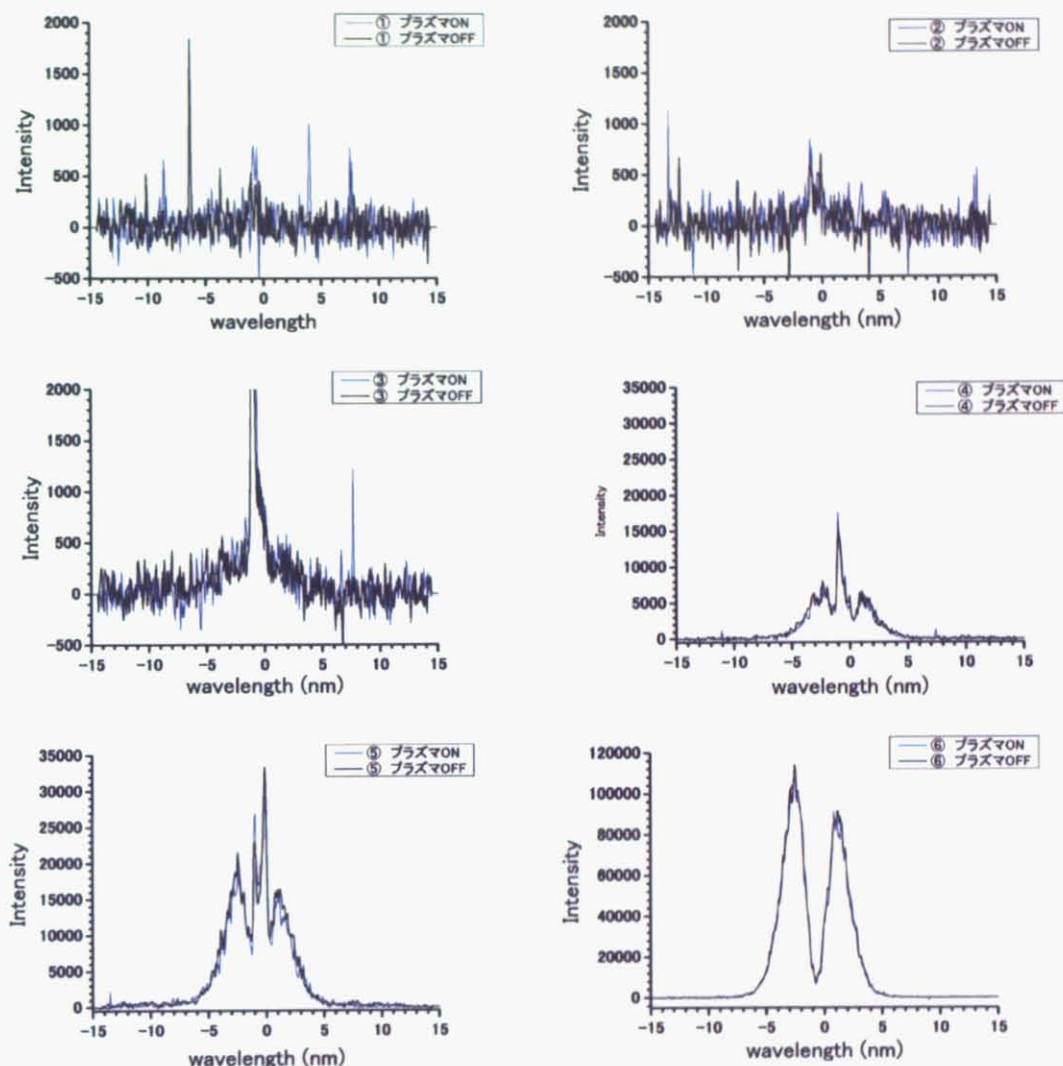


図 3.19 観察された散乱スペクトル

①～⑥の散乱スペクトルはすべて、プラズマが発生している状態(ON)と発生していない状態(OFF)で差異が観察されず、トムソン散乱が非常に微弱であることが示唆される。また、この測定系の検出限界から、本研究の低温マイクロプラズマの噴出部における電子密度は 10^{11} cm^{-3} 以下と示唆された。

3-2-4 大気圧低温マイクロプラズマの発光分光測定

発光分光測定を行い、噴出部中の発光励起粒子の同定(3-2-4-1)、及び各種温度(3-2-4-2)を算出した。さらに顕微発光分光システムを用いる事で、噴出部中の励起粒子の空間分布も測定した(3-2-4-3)。

3-2-4-1 大気圧低温マイクロプラズマの発光スペクトル

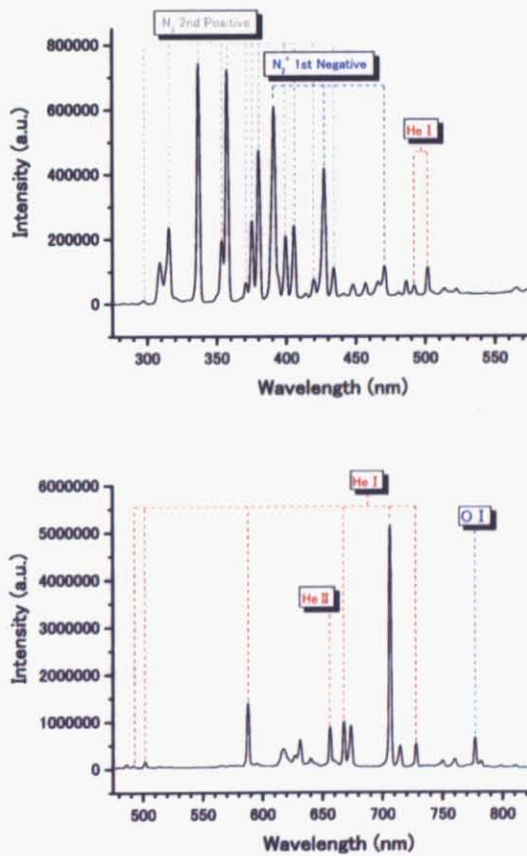


図 3.20 低温マイクロプラズマ噴出部の発光スペクトル

石英ガラス管内径 0.5 mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 slm、交流周波数 10 kHz、印加電圧 3 kVp-p の条件下、プラズマを発生させ、噴出部における発光分光測定を行った (図 3.20)。プラズマガスの He 以外にも、噴出部の発光からは N_2^+ 、 N_2 、O、He、 He^+ といった発光励起粒子の存在が確認された。

3-2-4-2 大気圧低温マイクロプラズマの各種温度測定

励起温度算出

図 3.20 で観察された He I スペクトルの各種パラメータを表 3.5 に記載した。本研究で用いる低温マイクロプラズマのような低電子密度のプラズマで $N=3, N=4$ の低励起準位においてボルツマン分布は一般的に成立しない。ボルツマン分布を仮定し、励起温度を算出してもここでは意味がないと判断し、励起温度算出は行わなかった。

表 3.5 発光分光測定で観察された He I の各種パラメータ

Wavelength [nm]	Transition Array	Multiplet	E [eV]	g	A [$/10^8s$]	分光器の efficiency	光ファイバーの efficiency
501.568	1s2s-1s3p	$^1S-^1P^0$	23.08711	3	0.1338	0.8	1
587.57	1s2p-1s3d	$^3P^0-^3D$	23.07372	15	0.706	0.8	1
667.815	1s2p-1s3d	$^1P^0-^1D$	23.07409	5	0.638	0.7	1
706.3	1s2p-1s3s	$^3P^0-^3S$	22.7185	3	0.278	0.6	0.95
728.135	1s2p-1s3s	$^1P^0-^1S$	22.92035	1	0.181	0.6	0.96

振動温度・回転温度算出

プラズマ噴出部において空気中から混入した N_2 2nd Positive Line から振動温度・回転温度の算出を行った。ボルツマンプロットより振動温度は 2700 K となった。また理論値とのフィッティングから回転温度を求めたところ、300 K (精度 ± 20 K) となった (図 3.21)。この回転温度は大気圧下において容易に並進温度 (ガス温度) と平衡に達する事が知られおり、本研究の低温マイクロプラズマが非常に低温のプラズマである事が示された。また同条件の下、印加電圧を 1-4kVp-p まで変化させても、回転温度 (ガス温度) の上昇は確認されず、300 K で一定であった。低温マイクロプラズマ噴出部におけるの低温性を確認できた。

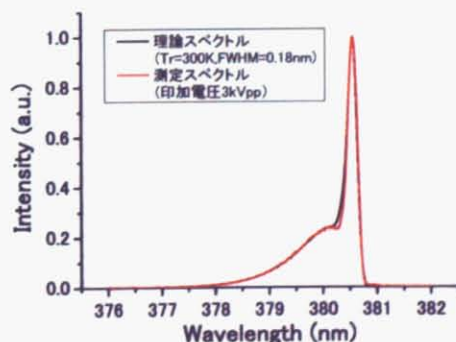


図 3.21 大気圧低温マイクロプラズマの測定スペクトルと理論値 ($T_r=300K$) とのフィッティング

3-2-4-3 大気圧低温マイクロプラズマの顕微発光分光測定

マイクロプラズマの空間分布計測に適した図 3.22 のような顕微発光分光システムを用い、プロセスに重要なプラズマ噴出部の顕微発光分光測定を行った。石英ガラス管内径 0.5mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 s1m、交流周波数 10 kHz、印加電圧 3kVp-p の条件の下、プラズマを発生させ、プラズマ噴出部の微小領域(ϕ 50 μ m \times 0.9 μ m)からの発光を Z 方向、及び R 方向(図 3.22 参照)に沿って計測し、発光強度・励起準位密度の空間分布を測定した。

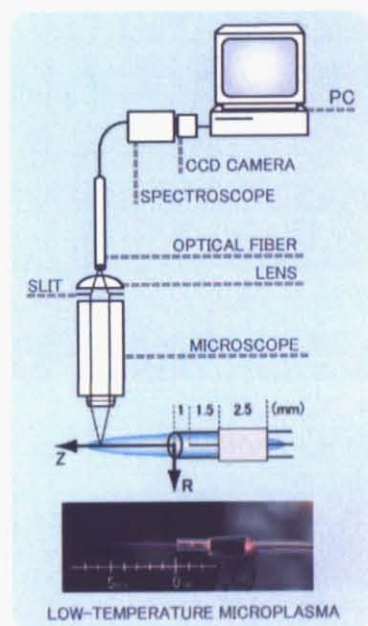


図 3.22 顕微発光分光システム

He の空間分布

He の空間分布を測定した。顕微発光分光測定で観察された He I スペクトルの各種パラメータを表 3.6 に記載した。

表 3.6 顕微発光分光測定で観察された He I の各種パラメータ

波長 [nm]	Transition Array	Multiplet	E[eV]	g	A [$/10^{-8}$ s]	分光器の efficiency	光ファイバーの efficiency
447.15	1s2p-1s4d	$^3P^0-^3D$	23.736164	15	0.251	0.65	0.99
492.193	1s2p-1s4d	$^1P^0-^1D$	23.736412	5	0.202	0.7	1
501.568	1s2s-1s3p	$^1S-^1P^0$	23.087106	3	0.1338	0.7	1
504.774	1s2p-1s4s	$^1P^0-^1S$	23.673552	1	0.0655	0.7	1
587.57	1s2p-1s3d	$^3P^0-^3D$	23.073716	15	0.706	0.65	1
667.815	1s2p-1s3d	$^1P^0-^1D$	23.074088	5	0.638	0.6	1
706.3	1s2p-1s3s	$^3P^0-^3S$	22.718501	3	0.278	0.55	0.95
728.135	1s2p-1s3s	$^1P^0-^1S$	22.920347	1	0.181	0.52	0.96

He 励起準位密度分布(Z 方向)

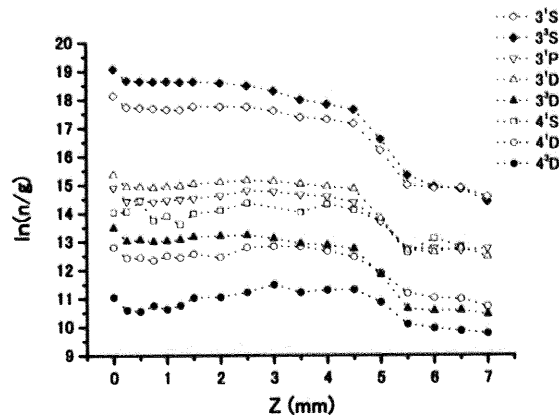


図 3.23 Z 方向の He 励起準位密度分布

図 3.23 は Z 方向の He 励起準位密度分布を表している。Z=0 から Z=0.25 にかけては全ての準位で密度が減少している。これはプラズマ噴出部(Z=0)付近の拡散の影響によるものと推測される。3¹S、3³S の低励起準位では Z 方向に関してポピュレーションの単調減少しているが、励起準位が高くなるに従い、密度が Z = 0.25 mm 辺りから増加し、Z=3~4.5 mm で密度の山を持つようになる。プラズマ内で再結合過程が進み、高励起準位の粒子が相対的に多く生成されていると予想される。

He II スペクトル(656.01nm)の強度変化(Z 方向)

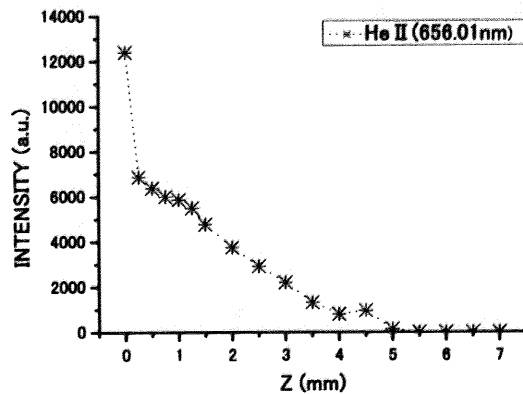


図 3.24 Z 方向の He II スペクトル(656.01nm)の強度変化

図 3.24 は Z 方向の 1 価のイオン線、He II の発光強度変化を表している。Z = 0~0.25 cm の間に発光強度の大きな減少が見られる。He I と同様、プラズマ噴出部(Z=0)付近の拡散の影響と考えられる。

He 励起準位密度分布(R 方向)

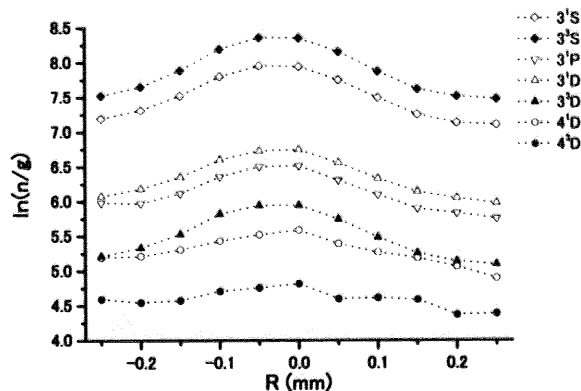


図 3.25 R 方向の He 励起準位別密度分布

図 3.25 は R 方向の He 励起準位密度分布を表しており、 $R = -0.05 \sim 0$ mm 付近で発光強度が最も強くなっている。ガラス管内のタングステンワイヤが、数十 μm 程度中心からわずかにずれている事が示唆される。

空気中分子の発光スペクトルの強度変化

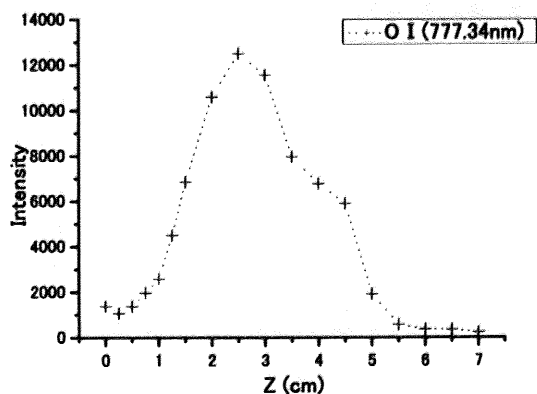


図 3.26 O I スペクトル(777.34 nm)の強度変化(Z 方向)

図 3.26 は O I (777.34 nm) の Z 方向依存性を表している。He の場合と異なり、 $Z = 0.25$ から $Z = 2.5$ にかけて単調増加する。空気中分子は徐々にプラズマ噴出部に混入し、2.5 mm 付近で最大となる事が分かった。その後、プラズマの消滅に伴い、O の密度も減少していく。窒素も同様の傾向を示す。R 方向の空間分布に関しては、空気中分子も He と同様の傾向(図 3.26)を示す。

CHAPTER 3 大気圧低温マイクロプラズマの開発

まとめ

顕微発光分光測定を行い、プラズマ噴出部における発光粒子の空間分布を測定した。 $Z=0 \sim 0.25$ mm の領域では拡散が生じ、He イオン、He 中性粒子、空気中分子の全てで密度の減少が起きた。 $Z=0.25 \sim 3$ mm では、He の低励起準位粒子は単調減少したが、高励起準位粒子は増大した。プラズマの再結合が生じ、高励起準位粒子が多く生成されている事が示唆される。その後 He の高励起準位粒子密度は 3 mm ~ 4.5 mm 付近で最大となり、その後は Z の増加と共に減少した。また空気中分子に関しては $Z=0.25 \sim 3$ mm で混入しはじめ、3mm 付近でその密度が最大となり、その後減少した。

R 方向の空間分布からはプラズマの中心軸が数十 μm 程度ずれている事が分かった。ガラス管の中心軸から、タングステンワイヤがわずかにずれている事が示唆される。

ラジカル等のプラズマを構成する粒子の空間分布に関する知見が得られたことで、今後、プロセスモニタリングの手法として材料プロセスへの展開が期待される。

3-2-5 大気圧低温マイクロプラズマの

熱電対によるガス温度測定

低温マイクロプラズマのガス温度のより詳細な測定を目指し、テフロン被覆熱電対によるガス温度測定を行った。回転スペクトルからの算出は前述のように、現状で±20K 以下の精度は難しい。また一方で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、測定値がガス温度を正確に反映しない事が考えられる。そこで本研究では、絶縁性に優れ、熱応答性の比較的高い、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(CFD-AFE+)による校正を併用することで、より詳細なガス温度測定を行った。

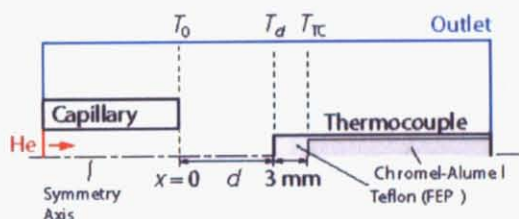


図 3.27 シミュレーションで用いたジオメトリー

表 3.7 シミュレーションで使用した条件・及び定数

Volume conditions
p0 (standard pressure): 101325 Pa
T0 (standard temperature): 300 K
Materials properties:
He (CFD-ACE+ database)
$\rho = 0.169 \text{ kg/m}^3$ (density)
$\mu = 1.86\text{E}-005 \text{ kg/m-s}$ (Dynamic viscosity)
$C_p = 5196 \text{ J/kg-K}$ (specific heat)
$\kappa = 0.1426 \text{ W/m-K}$ (thermal conductivity)
PTFE (www.wilco.co.jp)
$\rho = 2145 \text{ kg/m}^3$ (density)
$C_p = 1170 \text{ J/kg-K}$ (specific heat)
$\kappa = 0.251 \text{ W/m-K}$ (thermal conductivity)
Boundary conditions:
$p_i = 202650 \text{ Pa}$ (inlet pressure)
$v_i = 84.8826 \text{ m/s}$ (inlet velocity in x-direction)
$T_i = 50-360 \text{ K}$

石英ガラス管内径 0.5mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 slm、交流周波数 10 kHz の条件の下、プラズマを発生させ、ガラス管先端部から 3mm に置かれた熱電対

CHAPTER 3 大気圧低温マイクロプラズマの開発

の測定値の印加電圧による変化を調べた。表 3.8 は、熱電対の計測値、及びシミュレーションによる校正值、ガス温度上昇をそれぞれ印加電圧ごとにまとめたものである。

表 3.8 熱電対の計測値、校正值、ガス温度上昇の印加電圧による変化

APPLIED VOLTAGE [kVp-p]	熱電対の測定値 (K)	校正值 (K)	温度上昇 (K)
OFF	302.4	303.12	0
1	302.7	303.51	0.39
1.5	302.8	303.64	0.52
2	303.2	304.16	1.04
2.5	303.7	304.81	1.69
3	304.2	305.46	2.34
3.5	305.5	307.15	4.03
4	308	310.4	7.28

図 3.28 は印加電圧によるガス温度上昇を表したものである。

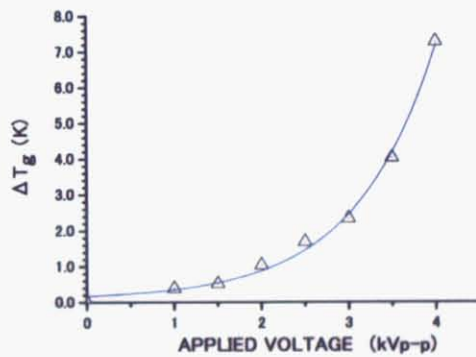


図 3.28 印加電圧によるガス温度上昇変化

印加電圧が 3kVp-p 以上になると急激にガス温度上昇が大きくなるのが確認できる。この傾向は、消費電力・電子密度と同様の傾向であり、ストリーマ状の激しい電流パルスの発生によるプラズマの熱化が示唆される。また、テフロン被覆微小熱電対より絶縁性・熱伝導性・機械強度に優れたダイヤモンドシース熱電対を考案し、開発した。

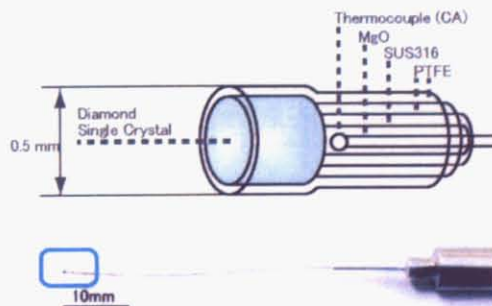


図 3.29 ダイヤモンド微小シース熱電対

3-2-6 大気圧低温マイクロプラズマの QCM 測定

プラズマ材料プロセスにおいて非常に重要な役割を果たすラジカルの定量的な計測を行った。本研究では銀電極 QCM を用い、有機材料の表面処理・アッシングプロセス等で特に重要な O 原子のフラックス測定を行った。

石英ガラス管内径 0.5mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 100 μm、交流周波数 10 kHz、プラズマガス・印加電圧・照射時間・ガラス管先端と QCM との距離は表 3.9 の条件の下、プラズマを発生させ、QCM 測定を行った。

表 3.9 大気圧低温マイクロプラズマの QCM 測定条件

No.	プラズマガス		印加電圧 [kVp-p]	プラズマ 照射時間 [s]	ガラス管先端 とQCMの距離 [mm]
	He [slm]	O ₂ [sccm]			
①	1	5	1	420 [※1]	10
②	1	50	1	10	3
③	1	10	1	10	3
④	1	-	1	10	3
⑤	1	-	1.5	10	3

[※1] in-situ測定。

No. ①

表 3.9 の条件の下、周波数変化の in-situ 測定を行った。図 3.30 は銀電極 QCM のプラズマ照射後の様子である。10 秒間に 1 回、計 420 秒(7分間)周波数変化を測定し、式(2.16)を用い重量変化に換算した。図 3.31 は銀電極 QCM 上の重量変化を表している。ここで 10 s~40s 程度までは到達速度律速の状態になっていると考えられ(2-6 参照)、この到達速度律速時の付着速度を見積もると 3.5ng/s となる。ここで、QCM に到達する O 原子はガラス管面積(1.9×10⁻³cm²)と同程度の広がりを持つ、O 原子の付着確率は 1 と仮定すると、O 原子フラックスは 6.8×10¹⁶ cm⁻³ と算出される。これは 2.94×10⁻³ %程度の酸素ガスが酸素原子に分解された計算となる。

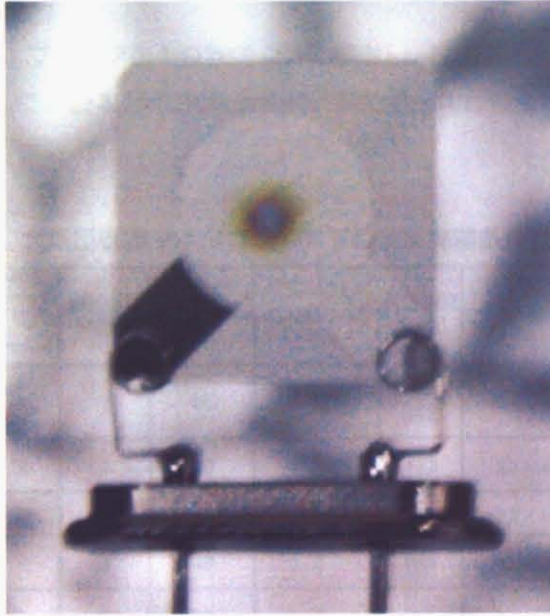


図 3.30 銀電極 QCM のプラズマ照射後の様子

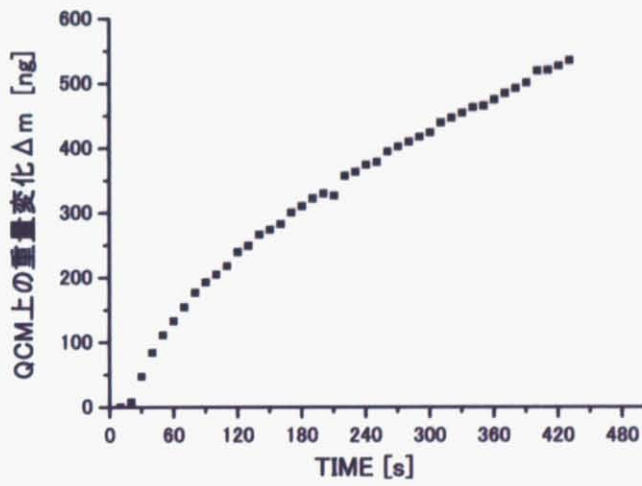


図 3.31 銀電極 QCM 上の重量変化

CHAPTER 3 大気圧低温マイクロプラズマの開発

No. ②～⑤

No. ②～⑤の条件の下、プラズマを10秒間 QCM に照射し、照射前と照射後の重量変化をより O 原子フラックスを算出した。表 3.10 に実験条件と実験結果をまとめた (No①も併せて記載した)。

表 3.10 大気圧低温マイクロプラズマの QCM 実験条件と実験結果

	プラズマガス		印加電圧 [kVp-p]	プラズマ 照射時間 [s]	ガラス管先端 とQCMの距離 [mm]	付着速度 [ng/s]	O原子フラックス [s ⁻¹ cm ⁻²] (※1)	反応率 [%] (※2)
	He [slm]	O ₂ [sccm]						
①	1	5	1	420	10	3.5 (※3)	6.8 × 10 ¹⁶	2.9 × 10 ⁻³
②	1	50	1	10	3	13.3	2.7 × 10 ¹⁷	1.2 × 10 ⁻³
③	1	10	1	10	3	11.5	2.3 × 10 ¹⁷	5.2 × 10 ⁻³
④	1	-	1	10	3	0.65	1.3 × 10 ¹⁶	-
⑤	1	-	1.5	10	3	7.1	1.4 × 10 ¹⁷	-

- (※1) O原子の付着確率を1として算出
- (※2) プラズマガス中のO₂の何%が銀電極表面に到達し、反応したか。
- (※3) in-situ測定。到達速度律速時の10s～40sの重量変化から見積もった。

①のO原子フラックスが②、③と比較して小さいのは、ガラス管先端とQCMの距離が長いので、拡散および消失している事が予想される。また②、③ではプラズマガス中のO₂流量に関わらず、O原子フラックスは2～3 × 10¹⁶ s⁻¹cm⁻²程度であった。

また④、⑤では、大気中から混入した酸素から生成されたOによる酸化が生じている。⑤の印加電圧1.5kVp-pの時は噴出部が形成され(図3.2)、銀電極表面にプラズマが照射している様子が確認できた。また噴出部が形成されない④の場合と比較すると、3mm付近のO原子フラックスは一桁ほど大きくなっていった。

3-3 大気圧低温マイクロプラズマの材料プロセスへの応用

次に実際にこの大気圧低温マイクロプラズマを用い、材料プロセスへの応用実験を行った。以下にプロセス雰囲気として水を利用したカーボン系物質の水中合成実験(3-3-1)、及び有機材料の局所表面処理の一例としてのポリカーボネートの局所親水性処理実験(3-3-2)について報告する。また本研究室で行われている、低温マイクロプラズマを用いたその他の材料プロセスへの応用についても紹介する(3-3-3)。

3-3-1 カーボン系物質の水中合成実験

低温マイクロプラズマのエキゾチック媒質中における発生の容易性という特徴を利用し、カーボン系物質の水中合成実験を行った。プロセス雰囲気としての液体の利用[3.7, 3.7]は急冷効果、合成物質の分離プロセスの容易化が期待され、最近では液体窒素中アーク放電によるカーボン物質合成研究[3.8]などへの適用が報告されている

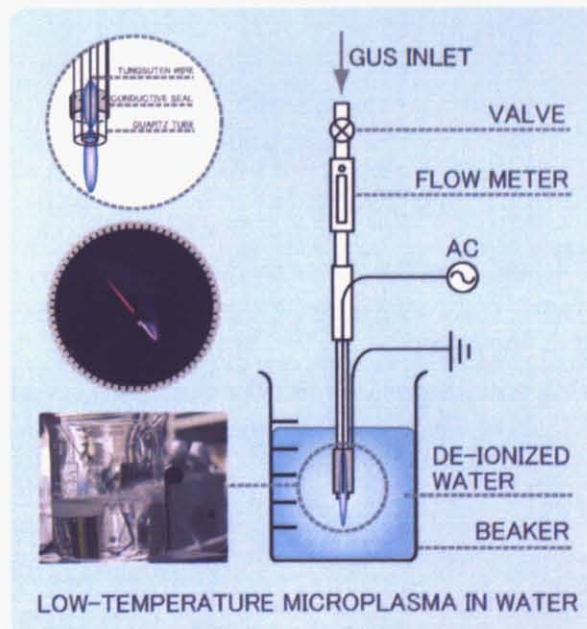


図 3.32 低温マイクロプラズマの水中合成実験装置図

CHAPTER 3 大気圧低温マイクロプラズマの開発

石英ガラス管内径 0.5 mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 slm, CH₄ 10 sccm、交流周波数 10 kHz、印加電圧 4 kvp-p の条件の下、純水中(60 ml)においてプラズマを発生させ、60 分間合成実験を行った。図 3.32 は低温マイクロプラズマの水中合成実験装置図である。

水中の生成物は、水分を除去した後、TEM(JEM-2010F; Hitachi 200kV)を用いて観察を行った。

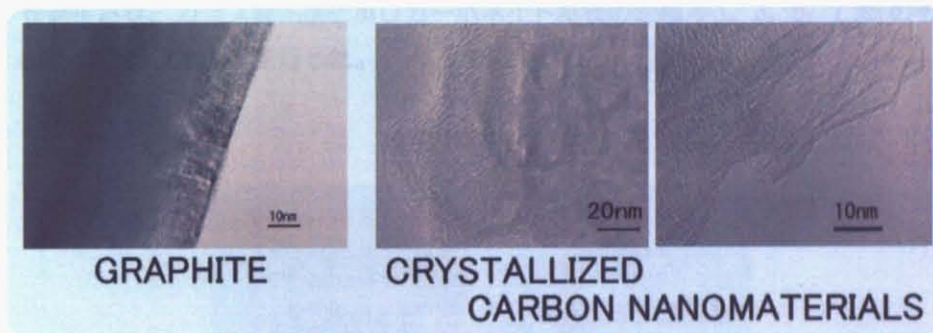


図 3.33 生成物の TEM 像

図 3.34 の生成物中のグラファイト(左図)、結晶性カーボンナノマテリアル(中央図と右図)の TEM 像であるである。無触媒・大気圧・室温という条件下の下、CH₄ からグラファイト・結晶性カーボンナノマテリアルの作製に成功した。低温マイクロプラズマの水中合成により、同様にカーボンナノチューブ、フラーレンを始めとするカーボンナノマテリアルの作製の可能性も示唆された。

3-3-2 ポリカーボネイトの局所親水性処理実験

低温マイクロプラズマを用いた有機材料の局所表面処理の一例として、ポリカーボネイト(ガラス転移温度 420 K、融点 500 K)の局所親水性処理実験を行った。図 3.35 の図はポリカーボネイトの局所親水性処理実験装置図である。石英ガラス管内系 0.5mm (外径 1 mm)、タングステンワイヤ径 0.1 mm、プラズマガス He 1 s.lm、交流周波数 10 kHz、印加電圧 3 kVp-p の条件下においてプラズマを発生させ、ガラス管先端とポリカーボネイト基板の距離 $d=1, 3, 5, 7$ mm のそれぞれの場合、60 秒間プラズマ処理を行った。

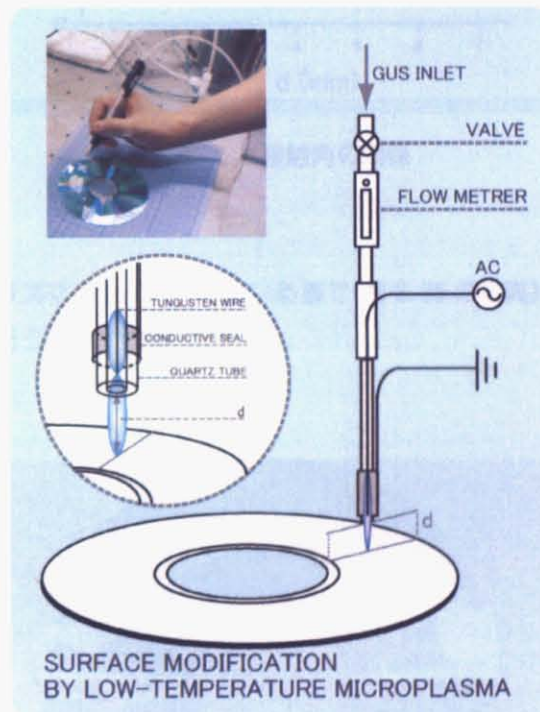


図 3.34 ポリカーボネイトの局所親水性処理実験装置

処理後の基板の上に水滴を滴下し、接触角を計測した。接触角と d の関係を図 3.36 に示す。プラズマトーチと基板の距離が 3~5mm 付近の処理で、親水性が最も向上しているのが分かる。この結果と前述の顕微分光実験の結果を併せると

- ・ N_2 密度、O 原子密度と親水性の相関性
- ・He の高励起準位密度と親水性の相関性

が示唆される。また処理後の基板をを観察しても、表面の熔融は観察されなかったことから、熱的ダメージを与えることなく低融点材料の表面処理が可能である事が確認された。

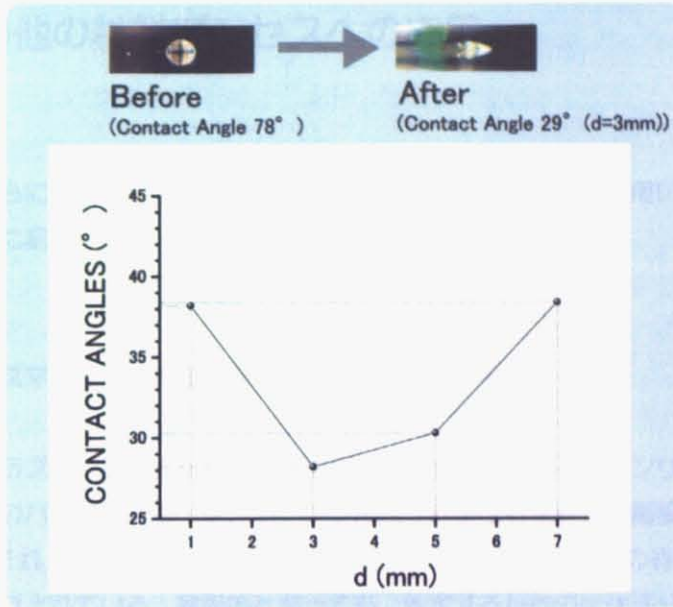


図 3.35 d と接触角の関係

また、ペンタイプのプラズマファイバーを用いる事で(図 3.35 の写真)、有機基板上に文字を描くようにプラズマ処理を行う事ができる(図 3.37)。



図 3.36 ペンタイププラズマファイバーによる表面処理後のポリカーボネイト

3-3-3 その他の材料プロセスへの応用

本研究室の野間らによって取り組まれている、低温マイクロプラズマを用いた材料プロセスへの応用研究を以下に紹介する。

低温マイクロプラズマを用いた有機材料の局所的表面改質法の開発

低温マイクロプラズマの優位性を活かした応用先の一つとしてバイオセンサー分野が挙げられる。特に、次世代のバイオセンサーは、ポータブル且つ安価な有機材料を基板材料として、たんぱく質・DNA等のそれ1分子自体がセンサー機能を持つ生体高分子をその有機基板上に局所的に固定することが望まれている。局所的と言っても、固定する目的の生体高分子によってそのサイズは変わる。例えば Lab-on-a-chip に DNA やタンパク質を集合体として一箇所に複数固定する場合は反応場の大きさは流路幅に対応して数十 μm ~数百 μm 四方である必要があるが、集合体ではなく、生体高分子を個別に固定する場合は反応場の大きさはその生体材料の大きさに依存し、1 μm 四方を切る必要がある(図 3.37)。また、次世代バイオセンサーは機能の種類を複数化(数十チャンネル~)することによって、一度の測定で多くの情報を得ることを目指している。

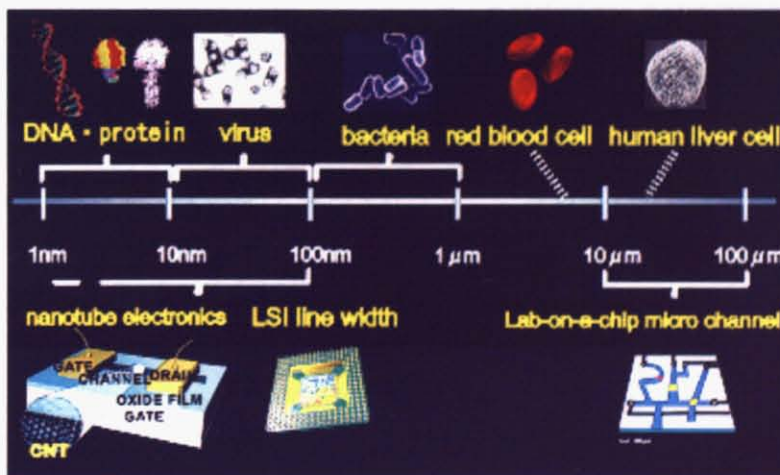


図 3.37 スケールマップ

生体高分子を有機基板上に失活させずに固定するには、基板表面の微小領域の生体適合性や親水性を向上させる等、固定する生体高分子に応じて適切な反応場を局所的に作製(表面改質)す

CHAPTER 3 大気圧低温マイクロプラズマの開発

る必要がある。微小領域の表面加工において、半導体デバイスならばフォトリソグラフィーが非常に有効な手段である。しかしながら、リソグラフィー技術は局所反応場の作製を行うには適切ではない。なぜなら①マスク作製・レジスト塗布・露光・表面処理・アッシングと多段階の工程を経るために時間がかかる、②アッシングの際、作製した局所反応場を荒らす可能性がある、③複数の異なるチャネルを任意の場所に局所的に作製するのは操作上困難などの問題が残されているからである。

以上を背景として、この研究では次世代のバイオセンサーのように温度変化に敏感な有機材料上に微小領域反応場の作製が必須な分野において基盤技術となる、有機材料の局所的表面改質法の開発を目的としている。

これまでに大気圧付近 (720 Torr) で NH_3/He -低温マイクロプラズマを発生し、有機材料表面に窒素官能基を表面修飾することによって親水性を持つ局所的反応場を作製した。

XPS によって被処理プラズマ重合スチレン膜 (PPS 膜) の局所反応場の 3 次元解析を行った結果、直径数百 μm 、深さ方向 2~3 nm に窒素官能基が局所修飾されていることがわかった。

低温マイクロプラズマを用いた PPS 被膜表面弾性波 (Surface Transverse Acoustic Wave; STW) 素子の表面処理では、PPS 膜表面に局所的 (ϕ 500~600 μm) に pg オーダーの表面反応場プロセスを実現した。作製した局所表面反応場は水分の吸着性が向上していると考えられ、今後マイクロサイズの湿度センサーとしての応用が期待できる。

今後 ϕ 20 μm の低温マイクロプラズマを用いて同様の処理を行い、有機材料表面に ϕ 20 μm 程度の疎水性局所表面反応場を作製すれば、1 個の動物細胞 (平均サイズ 20 μm) の局所表面反応場への吸着性を向上させることができる。

さらに、用途に合わせて機能の異なる局所反応場を多数、一有機基板上に作製すれば、一度の測定で多くの情報を得られる多機能集積バイオセンサーの高速プロセスが実現可能となる事が示唆されている。

3-4 大気圧低温マイクロプラズマ総括

氷点下プラズマ開発の 1st STEP として、大気圧下(高密度雰囲気)においても優れた低温性を有する、低温マイクロプラズマの開発を行った。He-低温マイクロプラズマは、印加電圧 3kVp-p 以下ではストリーマも発生せず、穏やかな APG 様の放電であり、消費電力、電子密度、ガス温度の上昇(～2.5 K)も非常に小さい事が分かった。

特にガス温度は、一般的な DBD(電極間距離 1 mm、APG 370–670 K, DBD 400–600 K)[3.9]、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)[3.10]と比較しても非常に低温であり、優れた低温性を有する事を確認した(図 3.38)。

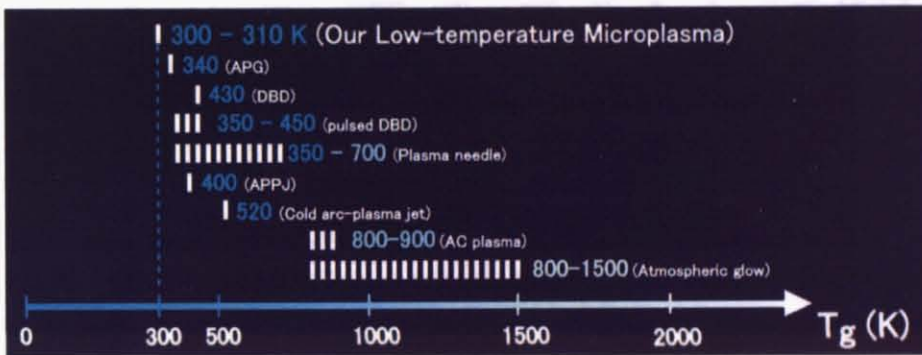


図 3.38 一般的な大気圧低温プラズマと大気圧低温マイクロプラズマ[3.11-12]

この低温マイクロプラズマは、現在までにガラス管内径最小 20 μm 中における発生に成功している。この 20 μm の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、低融点材料へのマスクレスな局所表面処理といった新しいプラズマ応用が期待できる。プラズマの微細化に伴う、放電時間の短縮等の影響によるプラズマの低温化も確認できた。今回微細化に伴う APG の発生は確認されなかったが、今後バツシェンミニマム以下(<30 μm)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。またこの低温マイクロプラズマの一形態として、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、様々なエキソチックな環境下にて発生を行った。

低温マイクロプラズマを用いた水中合成実験では、常温・常圧・無触媒という環境においてカーボンナノマテリアル作製の可能性を確認した。ポリカーボネイトの局所親水性処理実験では空気中より紺有した N₂ 密度、0 原子密度と親水性の相関性、及びプラズマガス中の He の高励起準位密度と親水性の相関性が確認され、同時に顕微分光法を用いたプロセスモニタリングの優位性も確認した。低融点材料の表面処理にも低温マイクロプラズマが使用可能である事を確認した。また QCM を用い、これら有機材料の表面処理等で重要になる 0 原子フラックス量も測定した。

低温マイクロプラズマの発生・診断・応用と一連の研究を行い、包括的な知見を深めた。