

平成 18 年度 修士論文

低温マイクロプラズマを用いた
有機材料局所的表面改質法の開発

指導教官 寺嶋 和夫 助教授



2006 年 1 月 31 日

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
物質系専攻

学籍番号 46131

氏名 野間 由里

目次

1	序論	3
1.1	プラズマの基本的性質と分類	3
1.2	低温プラズマにおける材料プロセス	6
1.2.1	低温プラズマにおける材料プロセスの基本	6
1.2.2	低温プラズマにおける材料プロセスの動向	11
1.3	有機材料表面改質	12
1.3.1	有機材料表面改質の基本	12
1.3.2	有機材料表面改質の動向	14
1.4	低温マイクロプラズマ	15
1.5	本研究の目的	16
1.5.1	実験装置	18
2	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマの発生と診断	22
2.1	緒言	22
2.2	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマの発光分光測定	22
2.2.1	実験	22
2.2.2	実験結果・考察	24
2.3	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマの消費電力測定	27
2.3.1	実験	29
2.3.2	実験結果・考察	29
2.4	まとめ	35
3	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマによる被処理有機材料の XPS 測定	36
3.1	緒言	36
3.2	被処理有機材料表面の XPS スペクトル比較	38
3.2.1	実験	38
3.2.2	実験結果・考察	42
3.3	表面処理範囲 2次元マッピング	44
3.3.1	実験	44
3.3.2	実験結果・考察	44
3.4	XPS 角度分解法による深さ方向分析	48
3.4.1	実験	51
3.4.2	実験結果・考察	51
3.5	まとめ	59

4	600MHz STW 素子による NH ₃ /He-低温マイクロプラズマによる表面処理効果測定	60
4.1	緒言	60
4.2	N ₂ O 官能基表面局所修飾による重量変化	64
4.2.1	実験	64
4.2.2	実験結果・考察	66
4.3	被表面処理 STW 素子の湿度特性	68
4.3.1	実験	68
4.3.2	実験結果・考察	68
4.4	まとめ	72
5	総括と展望	73
6	謝辞	74

図目次

1	第4の物質の状態「プラズマ」	5
2	種々のプラズマ密度と温度	5
3	4つの代表的な低温プラズマ	10
4	スケールマップ	17
5	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマ発生システム概略図	19
6	低温マイクロプラズマトーチ拡大・断面図	19
7	印加電圧の低いときと高いときの低温マイクロプラズマの違い	20
8	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマ	21
9	NH ラジカル発光分光スペクトルの印加電圧依存性	25
10	NH ラジカル発光分光スペクトルの NH ₃ 流量依存性	25
11	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマ (C ³ Π _u → B ³ Π _g) の発光スペクトルフィッティング	26
12	DBD の電流-電圧測定概念図	31
13	電荷-電圧 (リサーチ) の概念図	31
14	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマ消費電力測定概略図	32
15	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマのリサーチ図形	33
16	低温マイクロプラズマトーチの先端断面図	33
17	印加電圧に対する NH ₃ /He-低温マイクロプラズマの消費電力	34
18	印加電圧に対する NH ₃ /He-低温マイクロプラズマの電子温度及び電子密度	34
19	pp-styrene 膜作製装置概略図 [39]	40
20	pp-styrene 膜作製のための Si 基板配置図	40
21	作製した pp-styrene 膜の AFM による評価	41
22	被処理 PE, PS, pp-styrene 膜の XPSN _{1s} スペクトル比較	43
23	被処理 PE, PS, pp-styrene 膜の XPSO _{1s} スペクトル比較	43
24	d = 4 mm、1 sec 処理における N _{1s} 、O _{1s} マッピング	45
25	d = 4 mm、10 sec 処理における N _{1s} 、O _{1s} マッピング	46
26	d = 6 mm、10 sec 処理における N _{1s} 、O _{1s} マッピング	47
27	XPS による被処理 pp-styrene 膜の N _{1s} 角度分解測定	53
28	XPS による被処理 pp-styrene 膜の O _{1s} 角度分解測定	53
29	d = 4 mm、t = 1 sec 処理のときの層モデルフィッティング	54
30	d = 4 mm、t = 10 sec 処理のときの層モデルフィッティング	55
31	d = 6 mm、t = 10 sec 処理のときの層モデルフィッティング	56
32	各処理における N _{1s} 、O _{1s} の深さ方向の層モデル	58
33	(上) SAW, STW 素子の概略図 (下) STW 素子を伝播する STW モードの波の概念図	62

図目次

34	245MHz STW 素子の IDT 拡大図	63
35	600MHz STW 素子のチップ部分拡大図	65
36	STW 素子上 pp-styrene 膜表面処理・共振周波数測定装置概略図	65
37	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマ処理による pp-styrene 被膜 600MHz STW 素子の 共振周波数変化	67
38	被処理 STW 素子湿度実験セットアップ概略図	70
39	被処理 STW 素子湿度実験 1 回目	71
40	被処理 STW 素子湿度実験 2 回目	71

表目次

1	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマの NH ラジカル発光スペクトル測定の実験条件 . . .	22
2	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマの N ₂ 2nd Positive System バンドスペクトル測定 の実験条件	23
3	NH ₃ /He-低温マイクロプラズマの消費電力測定の実験条件	29
4	NH ₃ と He の D_e/μ_e と W の値	30
5	主な表面分析法	36
6	pp-styrene 膜作製の実験条件	38
7	XPS 測定試料の NH ₃ /He-低温マイクロプラズマ表面処理実験条件	39
8	PE, PS の NH ₃ /He-低温マイクロプラズマ表面改質実験条件	39
9	pp-styrene 膜の NH ₃ /He-低温マイクロプラズマ表面改質実験条件	39
10	被処理 PE, PS, pp-styrene 膜の XPS 測定結果	42
11	フィッティングより算出した各パラメータの値 (d = 4 mm, t = 1 sec)	57
12	フィッティングより算出した各パラメータの値 (d = 4 mm, t = 10 sec)	57
13	フィッティングより算出した各パラメータの値 (d = 6 mm, t = 10 sec)	57
14	実験使用 600MHz STW 素子の特性	64
15	STW 素子上 pp-styrene 膜の NH ₃ /He-低温マイクロプラズマ表面改質実験条件 . . .	64
16	被処理/未処理 STW 素子の RH 9% での共振周波数変化率	69

1 序論

1.1 プラズマの基本的性質と分類

物質は温度が上昇すると、固体、液体、気体という状態を経てさらにはプラズマという状態になる(図1)。物質の三態と呼ばれる固体、液体、気体に対してプラズマはそれらとは異なる性質をもつことから物質の第四状態とも呼ばれる。プラズマは気体が電離した状態であり、プラズマ中には高速で運動する電子の他にイオン、ラジカル、励起分子、紫外光が存在する。もっと狭義の意味ではそれら荷電粒子や中性粒子の集まりが全体的には電氣的に中性に保たれている状態を指す。そしてこの荷電粒子や中性粒子が電離、励起、再結合、解離、付着などの過程を通して互いに相互作用することを利用して様々な反応を起すことが可能となる。

プラズマは一般的にプラズマ密度 個/ m^3 と様々な荷電粒子の平均エネルギーもしくは温度 eV によって基本的性質が異なる(図2)。密度については $1 m^3$ 当たり 10^3 個と希薄な星間プラズマから 10^{25} 個のアーカ放電プラズマまで 20 桁近くも変化している [1]。温度についても $100 K$ 程度の低温から、 $10^8 \sim 10^9 K$ の超高温の核融合プラズマまで広く分布している。一般にプラズマ中には、電子、正イオン、中性粒子の3種類の粒子が存在する。それぞれの密度を n_e, n_i, n_n とすれば $n_e \approx n_i$ (準中性であって、電離する前の気体分子の密度は $(n_e + n_i)$ である。そこで、どの程度電離しているかの度合いは電離度

$$\beta = \frac{n_e}{n_e + n_i} \quad (1)$$

と定義される。太陽のコロナや核融合炉のプラズマは 100% 電離しており、 $\beta = 1$ の完全電離プラズマとなる。数 % 以上電離している場合 ($\beta \gtrsim 10^{-2}$) を強電離プラズマ、炎の中のようにプラズマがほとんど電離していない場合 ($\beta \lesssim 10^{-3}$) を弱電離プラズマという。

電子、イオン、中性粒子間の衝突がきわめて頻繁に行われる強電離プラズマでは、平均電子温度 T_e 、平均イオン温度 T_i 、平均中性子温度 T_n が $T_e \approx T_i \approx T_n$ の関係、すなわち T_e, T_i, T_n が平衡に達するプラズマを平衡プラズマあるいは熱平衡プラズマという。大気圧付近で発生させた熱平衡アーカプラズマでは平均電子温度 $T_e = 0.1 \sim 2 eV$ 、荷電粒子密度 $n = 10^{14} \sim 10^{19} cm^{-3}$ である。

一方、電子は加速されるが、イオンや中性粒子と衝突をしないためにエネルギーの授受をしない弱電離プラズマでは電子、イオン、中性粒子の平均温度はプラズマを発生させる条件により大きく異なる。その場合、平均電子温度 T_e は平均イオン温度 T_i と平均中性子温度 T_n よりはるかに高い。このように $T_e \gg T_i, T_n$ の関係、すなわち T_e と T_i, T_n が平衡に達していないプラズ

1 序論

マを非平衡プラズマあるいは低温プラズマという。低圧の低温グロープラズマでは平均電子温度 $T_e = 1 \sim 10 \text{ eV}$ 、荷電粒子密度 $n = 10^8 \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ である。

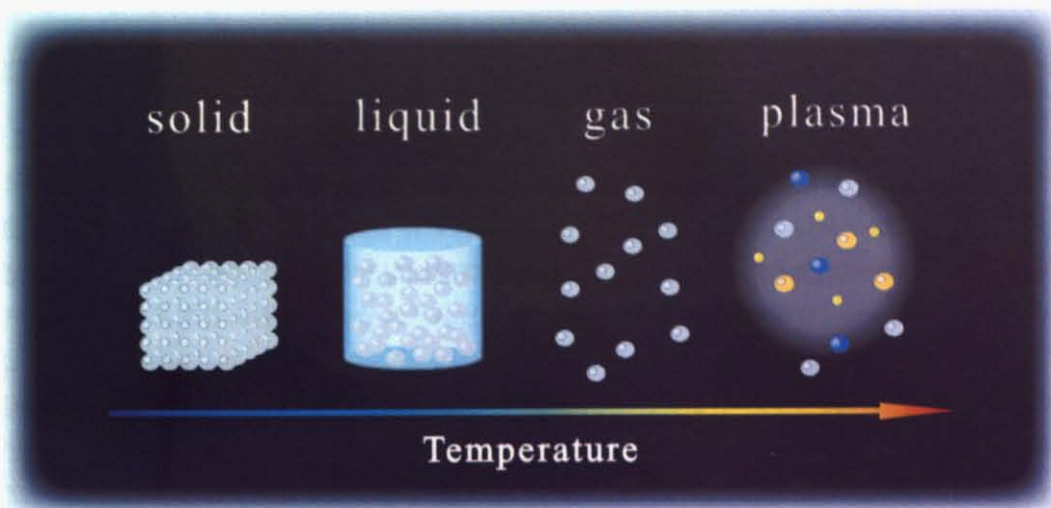


図1 第4の物質の状態「プラズマ」

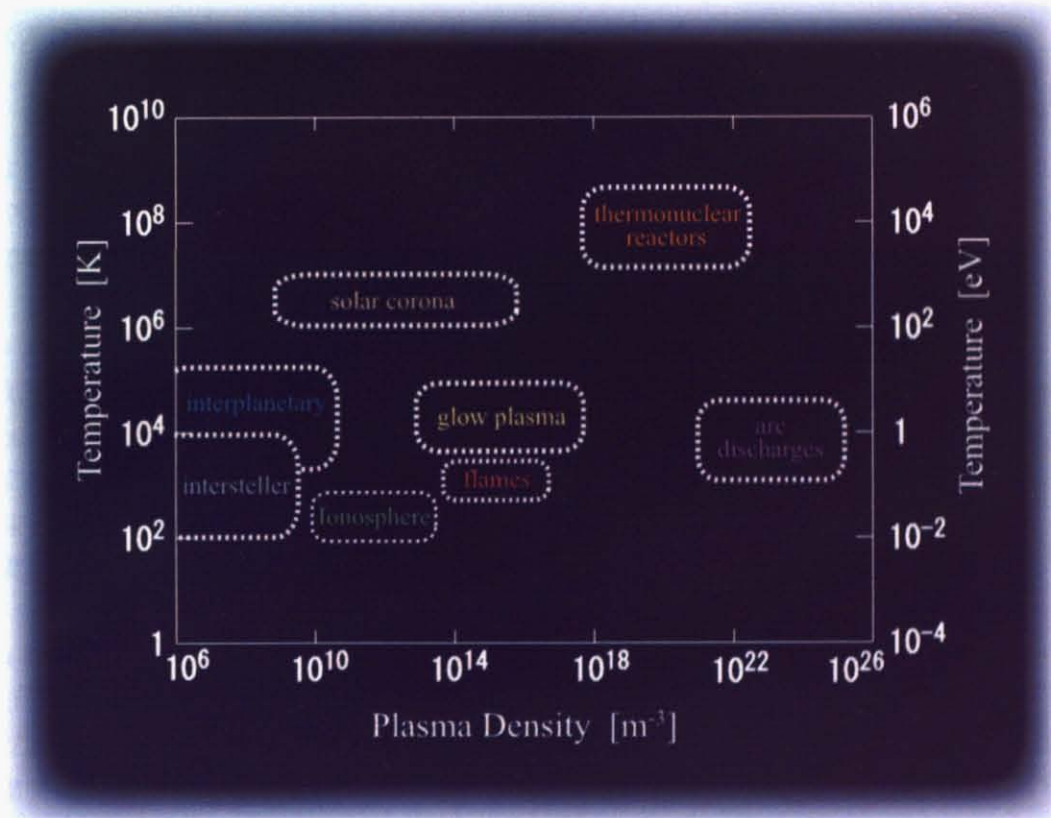


図2 種々のプラズマ密度と温度

1.2 低温プラズマにおける材料プロセス

1.2.1 低温プラズマにおける材料プロセスの基本

[2] 低温プラズマとは電子温度は数万 K (数 eV) である一方、ガス温度、イオン温度がたかだか数百 K 程度である、両者の温度が異なる非平衡プラズマをさす。この非平衡性は、荷電粒子であるイオンと電子の運動エネルギーは印加電磁界によって熱運動エネルギーを得るが、質量の軽い電子は衝突によるエネルギー損失がほとんどないのに対してイオンの場合、他の重い粒子（中性粒子など）との衝突による運動エネルギーの交換（損失）が進むことに起因する。しかしその高い電子温度故、低温プラズマ中には電離によって生じた電子、イオンそしてこれらによって二次的に生じたラジカル、励起分子、光子など、化学反応を引き起こす活性種が多数、しかもきわめて幅広いエネルギー分布をもって存在している。例えば、プラズマ中の電子は Maxwell-Boltzmann 分布で近似されるが、その裾野は数十 eV にも達する。普通の化学反応では $1 \sim 2 eV$ で十分であるのでこの高いエネルギーを活用すれば、通常の方法では進行しないような困難な化学反応でも起すことができ、また非常に遅い反応でも速やかに起すことができる。

さらに低温プラズマの場合、電子のみが高いエネルギーを有しており系全体は熱平衡プラズマのように高温にはならない。したがって、有機物質や生体物質など熱に弱い物質でも低い温度で反応や、加工を行うことが可能となり、熱変形を嫌う微細加工や有機材料加工分野にも応用することができるのである。以下が低温プラズマを活用したプロセスの応用例である。

●プラズマ CVD

気相中に存在する物質が化学反応によって、固体物質として堆積することを CVD(chemical vapor deposition) という。プラズマ CVD では、プラズマを利用した化学反応によって物質を製作する。広義のプラズマ CVD では高温のプラズマあるいは低温プラズマを用いた CVD のことを意味する。しかし、一般的にはプラズマ CVD は低温プラズマを用いた CVD のことをさし、膜状物質を得るために利用される。

●イオンプレーティング

低温プラズマ中のイオン化した粒子を薄膜形成に利用する物理的薄膜形成法。イオンプレーティングはこれまで必要であっためっき液が不要となるドライな系での金属膜の形成方法である。固体潤滑膜を得るための方法として、耐摩耗性、密着性に優れた金属膜を形成するために考案された。

●スパッタリング

スパッタリングとは低温プラズマ中においてイオンや原子など数十 eV 以上の運動エネルギーを持つ粒子が固体に衝突し、固体表面から固体を構成する原子または分子などを弾き飛ばす現象をさす。半導体産業において用いられる高融点金属、各種セラミックスなどの薄膜作製に欠かすこ

とのできない工業技術の一つとなっている。スパッタされる粒子の大部分は中性であるが、一部はイオン（二次イオン）として放出される。これは、二次イオン質量分析法 (secondary ion mass spectrometry : SIMS) の信号として、膜の深さ方向の微量な元素分析や組成分析に役立っている。

●プラズマ重合

低温プラズマ中に存在する様々な活性種をもとにした重合反応によって、従来不飽和結合や特定の反応基をもたない有機分子でも直接高分子薄膜化することができたり、液体や固体分子にプラズマを発生させることにより重合を行うこともできる。このプラズマ重合法とプラズマ CVD 法には明確な違いはないが、プラズマ CVD 法は対象とする構成最小単位が無機化合物を中心とする原子の繰り返しからなる膜の作成法であるのに対し、プラズマ重合法は、対象とする構成最小単位が有機分子（モノマー）である。

●プラズマ表面改質

プラズマ表面処理とは、固体被処理物を非重合性ガスのプラズマ雰囲気中にさらし、その表面の性質を物理的あるいは化学的に変化させる方法である。改質されるのは最表層のみで、プラズマ重合のように表面に薄膜を堆積したり、エッチングのように表面から取り除いたりしない表面改質法である。プラズマ表面処理の際に用いる非重合性ガスは不活性ガスと反応性ガスの2種類に分類され、前者の場合は主に固体表面のスパッタエッチングや表面で生成した近くのラジカル同士が再結合する CASING (cross-linking by activated species of inert gas) が起こり、後者は主に表面に官能基が付与される。

●プラズマエッチング

プラズマエッチングとはドライプロセスであり、気相中の活性種の物理的、化学的作用によって機材物質を除去する技術である。半導体や光デバイスなどの微細加工の要となっている技術である。

次に現在広く使われている低温プラズマの中で、発生、維持の方法が異なる4つの代表的なプラズマについて述べる。プロセスの対象となる材料（薄膜や被加工物となる基板には絶縁物も含まれるため、いずれの例も放電空間に絶縁物を置いてもプラズマが維持できる高周波の放電である。[3]

■ 容量結合型高周波放電プラズマ

図3 (a) に示すような、二つの対向電極に MHz 以上の高周波を印加して電極間にプラズマを発生させる方式である。放電に際しては、一方の電極と電源との間にコンデンサが接続されもう一方の電極は容器とともに接地されるため、通常高周波を印加する電極よりも接地電極の面積が広い。この電極配置は直流低気圧放電の場合と同じであるが、放電維持の機構は異なる。直流低気圧放電の場合、放電の維持には陰極降下領域で加速されたイオンの陰極への衝突による2次電子放出が必要であるが、容量結合型高周波放電の場合には、この電極からの2次電子放出がなくても自続放電を開始・維持することができる。また、この容量結合型高周波放電には、自己バイアスと呼ばれる負の直流電圧が高周波電極に現れる。自己バイアス発生の原因は高周波印加電極の面積 A_1 が接地電極の A_2 に比べて小さいことに起因し、高周波印加電極の直流平均電圧を \bar{V}_1 、接地電極の直流平均電圧を \bar{V}_2 とすると

$$\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^4 \quad (2)$$

の関係が成立する。

■ 誘導結合型高周波放電プラズマ

図3 (b) のように容器に隣接したコイルに高周波電流を流し、発生する磁束の変化により誘起される電界でプラズマを発生する方式で ICP とも呼ばれている。例えば円筒状コイルが巻かれた円柱状プラズマの場合、電源から円筒状コイルに方位角方向に高周波電流を流れると磁束の時間変化によってプラズマ内にコイル電流とは逆の方向に誘起起電力を発生し、表皮厚さと呼ばれる、プラズマ表面の厚さ δ [式 (3)] の領域内に高周波電流が流れ、電力が供給される。

$$\delta = \frac{c}{\omega_{pe}} \left(\frac{2\nu_{eg}}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

ここで ν_{eg} は電子の衝突頻度、 ω_{pe} はプラズマ周波数である。

■ マグネトロン放電プラズマ

正イオンが衝突して二次電子放出を起こす陰極の表面に磁界を印加することによって、衝突電離に寄与する電子を補足し、高密度のプラズマを発生する方式である。直流放電を利用するものと高周波放電（高周波電圧を印加すると電極が陰極となる）を利用するものがある。（図3 (c)）このタイプの放電では $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ ドリフト効果により電子が陰極表面に補足され、陰極への高密度のイオン粒子束のためにスパッタリングを生じる。この特性を利用して、直流放電では Al や W などの金属薄膜の堆積を、高周波放電は金属薄膜以外に酸化膜や窒化膜などの絶縁性薄膜の堆積を行うこと

ができる。

■ 電子サイクロトロン共鳴プラズマ

印加磁界に平行な方向に伝播する電磁波の中の右回り偏波の電界は、電子の旋回方向と同じであり、 ω_{ce} を電子のサイクロトロン角周波数とすると $\omega = \omega_{ce}$ のとき電子が共鳴的に電磁波電界からエネルギーを獲得する。この共鳴現象を利用して発生するプラズマが、電子サイクロトロン共鳴プラズマ (ECR プラズマ) であり、 0.1 Pa 程度の高密度プラズマを発生できる特徴を有している。図3 (d) に ECR プラズマ発生装置の概略図を示す。プラズマの発生に際して、電磁波はプラズマによる共鳴点付近での反射を避けるため、強い磁界の方から入射される。

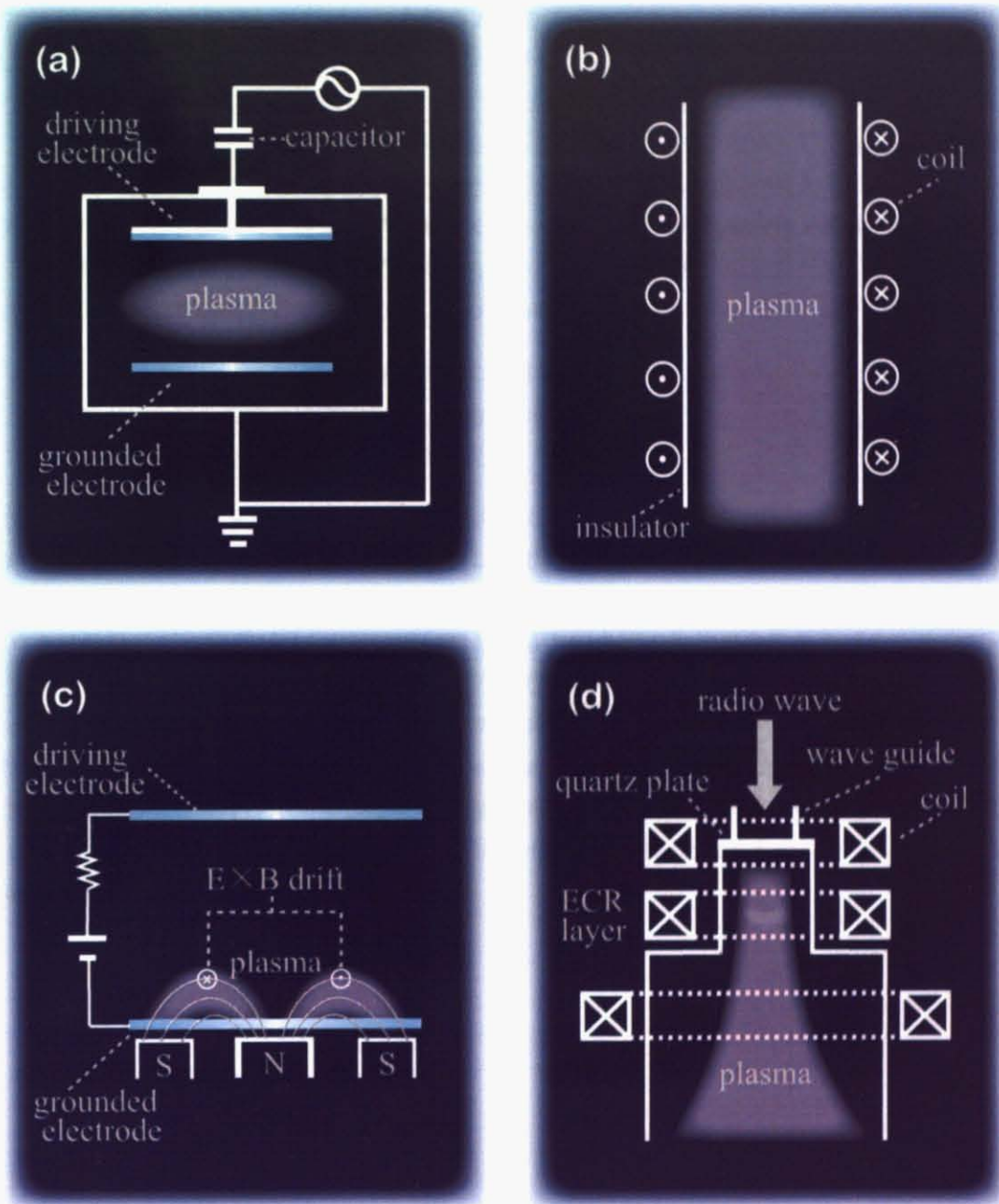


図3 4つの代表的な低温プラズマ

1.2.2 低温プラズマにおける材料プロセスの動向

これまで、プラズマ材料プロセスではプラズマを大容積あるいは大面積で均一に生成し、その中に被加工対象全体を浸してプロセスを行う方式を追求してきた。しかし一方で近年では固体物理、固体科学、生命科学、環境科学などの理学分野や材料工学、電子工学、機械工学などの工学分野でマイクロ/ナノスペースにおけるテクノロジーが注目を集めている。それ故プラズマについても「必要な場所に必要な大きさの必要な処理をするためのプラズマを生成」し、微小領域で極微量の材料合成、超微細加工あるいは化学分析などを行うという新しい動向が見える。プラズマのサイズを縮小化することによって従来のプラズマスケール則に則った超高密度性・超非平衡性・超局所性といった特異物性ととも従来からのプラズマスケール則から外れた新規物性が現れることも期待されている。具体的な研究としては主に3つにわけられている。

1. 微小空間でプラズマを安定且つ高効率に生成する研究
2. そのようなプラズマに関する新しい物性の研究
3. それを材料プロセスへ応用展開する研究

実際に、これらサブミクロンスケールプラズマの研究によって既に実現している材料プロセスへの応用展開の例として微細加工ではマスクレスでのエッチング [4]、薄膜堆積では膜厚が数ナノメートルのポリマーやダイヤモンドなどの有機薄膜の作製 [5],[6]、物質創成では様々なナノ構造物質やナノ微粒子の作製 [7],[8]、表面改質に関しては人口血管の生体適合性をあげるためのマイクロプラズマを用いた表面改質 [9] やマイクロプラズマを用いた生体細胞処理 [10],[11],[12],[13][14] などの生体治療目的の研究などがある。我々の研究室においても熱電子援用型マイクロプラズマ (Thermoelectron-enhanced micrometer-scale plasma; TEMP) が開発され [15],[16]、それを用いたマイクロプラズマ CVD や液中環境下物質合成の研究が行われてきた [17]。そしてこれらサブミクロンスケールプラズマの研究の成果は 21 世紀の中心基板技術となるポテンシャルを秘めていると考えられる。

1.3 有機材料表面改質

1.3.1 有機材料表面改質の基本

有機材料の表面を所望の特性を持つよう改質できれば、さらに高次の機能発現が期待され、一層広い分野での応用が可能となる。低温プラズマを用いた有機材料表面改質によって有機材料表面に付与される機能として、次のようなものがあげられる [18]。

1. 接着性、耐水・耐溶媒性、耐薬品性、親水・疎水性、防曇・防滴性、塗装性など（バルク材料・フィルムなど）
2. 染色性、撥水性、防縮性、耐摩耗性など（繊維）
3. 抗血栓性、生体適合性など（医用材料）

低温プラズマ処理法が有機材料の表面改質に有利なのは次にあげるような点である。

1. ドライプロセスであり、省エネルギーかつ無公害で安全なこと
2. 全ての高分子材料に適用可能であること
3. 改質反応が表面のみで起こり、材料のバルク特性には影響しないこと
4. 改質条件により得られる表面特性を制御できること
5. 複雑な形状の材料にも、用意にかつ均一な改質を行えること

低温プラズマによる表面改質には、ガスの種類により二つに大別される。一つはヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスで化学的に反応しないもので、他の一つは H_2 , O_2 , N_2 , H_2O , NH_3 , CF_4 のように重合はしないが化学反応をするものである。

●不活性ガスプラズマによる表面改質

不活性ガスのプラズマ中ではどんな条件下でも化学的反應は起こらないが、原子は励起され、一部イオン化し、高いエネルギーを有する。これらの励起原子が主に物理的に表面で反応する。具体的には高分子表面への活性粒子の衝突により表面に凹凸が生じ、接着性を向上させることができる。高分子表層の「汚れ」を取り除くことにより親水性を向上させることもできる。また、高分子表面で化学結合を切断し、その結果ラジカルが生成してその後に架橋反応やグラフト重合を引き起こすための活性点を作製することができる。

●反応性ガスプラズマによる表面改質

反応性プラズマの最もよく知られている反応はエッチングである。一般に有機高分子にたいしては O_2 が良いエッチングガスになり、半導体表面の自然酸化膜、不純物炭素などの除去には水素プラズマが用いられることもある。エッチングと並んで重要な反応性プラズマの効果は官能基の付与である。特に極性基 ($-OH$, $>C=O$, $-COOH$, $-NH_2$ など) の生成は、非極性高分子表面の性質を大きく変えることになり、その結果親水性、接着性向上に寄与する例は数多く報告されて

いる。このような官能基の付与は、表面の性質を変えるだけでなく、それを利用して、例えばもともとの官能基のない表面にカップリング剤を導入するなどして、さらにそこから種々の化学反応を起すことが可能であり、表面改質の幅を広げることができる。

1.3.2 有機材料表面改質の動向

プラズマによる有機材料表面改質においても近年のマイクロ/ナノテクノロジーが発展するにつれて微小領域化が求められるようになってきた。その実現の先には2つの大きな可能性がある。一つは微小領域表面改質された有機材料に生体材料や無機材料を融合させることによって次世代バイオセンサーや有機半導体などのマイクロ/ナノデバイスを作製ができる可能性である。もう一つは微小化したプラズマの特異物性や新規物性を活かして新しい機能を持った有機材料の作製ができる可能性である。現段階ではどちらの可能性も実現すべく、同時平行で研究開発が進められている。いずれにせよ、有機材料の微小領域表面改質を実現するためには、プロセスプラズマサイズが微小であることと熱によって表面にダメージを与えないように低温であることが必須である。

微小な空間で気体放電によってプラズマを生成するには、雰囲気圧力を高くする必要があり、例えば放電ギャップが $100 \sim 1 \mu\text{m}$ の領域では $1 \sim 100$ 気圧の高圧下での放電現象を扱うことになる。高圧下でも低温を保てる非平衡プラズマの発生法としては

1. 電極間に誘電体などの絶縁物を挿入する「バリア放電」
2. 著しい不平等電界を形成する「コロナ放電」
3. 短パルス電圧 ($ns \sim \mu s$) を印加する「パルス放電」

に大別できる。いずれもストリーマコロナ安定に発生し、スパークへの進展を避ける方法である。以下に各発生法について記す。

●バリア放電

この放電では放電ギャップの間に誘電体があるために、放電はアークなどの定常放電に遷移せず、 ns 程度の短時間継続するパルス性のマイクロ放電が次々と誘電体表面に生じる。この過渡プラズマの気体温度は低く抑えられ、電子温度のみが高い状態 $1 \sim 10 \text{ eV}$ にあり、大気圧熱非平衡プラズマである。[19]

●コロナ放電

電極のまわりの電場が著しく不均一で圧力が高い場合、コロナ放電と呼ばれる微弱な不安定放電が起こる。その典型的な例は接地した広い平板電極に対向する針状の電極に正電圧を加えた空気中の大気圧コロナ放電である。印加電圧を上げるに従い、グローコロナ（膜状コロナ）→ブラシコロナ→ストリーマコロナと進展し、ストリーマコロナは針の先端から伸びた発光部が平板電極までつながら、多くの糸状の発光部に分かれてパルス状に点滅を繰り返す非平衡プラズマである。

●パルス放電

$ns \sim \mu s$ の速い立ち上がりのパルス電圧を印加することによって重いイオンを加速することがなく、温度の上昇を起こさない軽い電子のみを加速し、スパーク開始電圧まで上昇しないような波

形の電圧を加えて大気圧で非平衡プラズマを発生させる方法である。

1.4 低温マイクロプラズマ

本研究で用いる低温マイクロプラズマ (数百 nm ~ 数百 μm) は従来のマクロプラズマ (数 cm ~ 数 m) と比較し、超高密度・超局所的・超非平衡であり、大気圧下でもわずかな電力 (数 mW) と原料ガスで高密度プラズマを発生できるため省エネルギー、省コスト、高速のプロセスが期待されている。さらに、このマイクロプラズマはプラズマを微小化することによって ϕ 数 ~ 数百 μm 範囲内の任意の場所へマスクなしの局所的な 2 次元、3 次元表面改質の実現 (局所性) が可能とされている。また、プラズマ熱容量の微小化に伴うプラズマ温度の低温化 (氷点下も含む) も可能とされ (低温性)、特に、室温 (300 K 程度) 付近での数 K の温度変化に敏感な生体高分子を含む、有機材料表面の局所表面改質をする際の温度精密制御への応用が大いに期待される。

1.5 本研究の目的

この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 4)。

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 [20]。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. 複数の異なるチャン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、本研究では低温マイクロプラズマの高反応性に加え、局所性と低温性という優位性に焦点を当て、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を開発することを最終目的とする。具体的には、まず低温マイクロプラズマを発生し、その物性を調べる。次に有機材料表面に窒素官能基を低温マイクロプラズマで表面修飾することによって水分子の吸着性を向上させる局所的反応場 (直径数百 μm) を作製した。また、作製した局所的反応場の物性を調べ、その上で局所的反応場としての有効性を評価した。

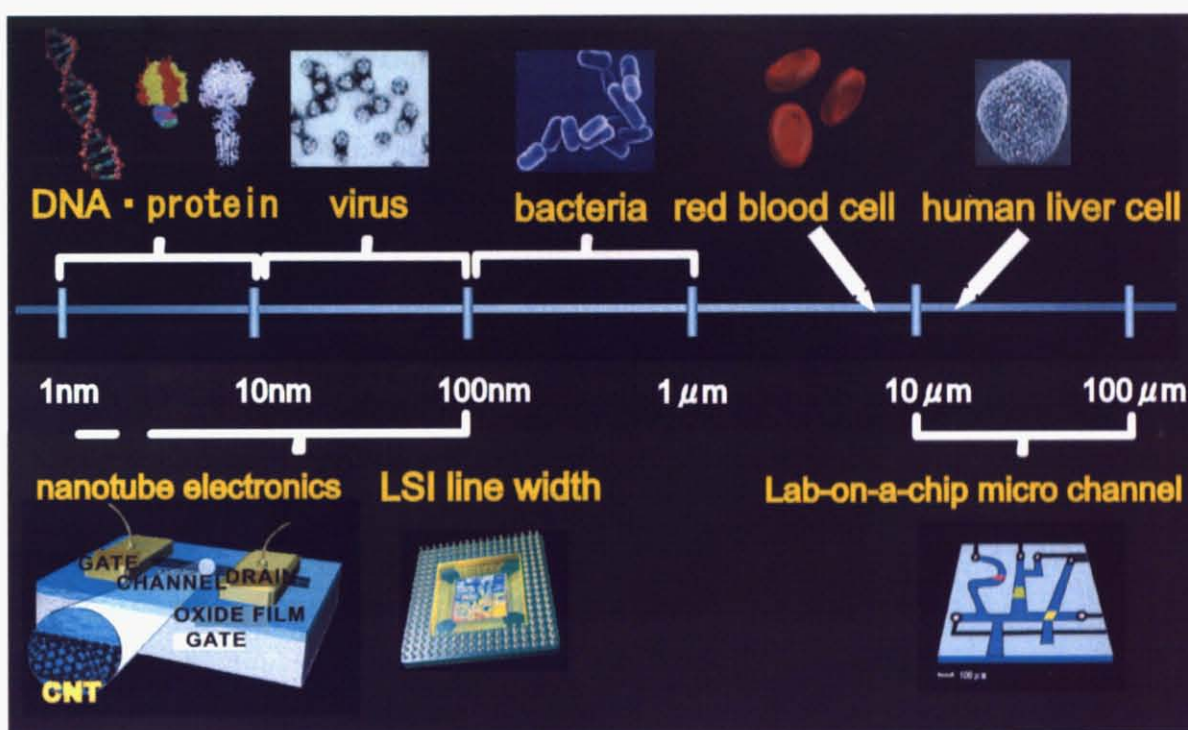


図4 スケールマップ

1.5.1 実験装置

図 5 は NH_3/He -低温マイクロプラズマの発生システムの概略図である。発生システムは信号源・増幅器・チャンバマイクロプラズマトーチ・気体冷却器・ロータリーポンプから構成されている。マイクロプラズマトーチの拡大図及び断面図は図 6 の通りである。マイクロプラズマはトーチの先端の石英管内で発生し、石英管外へ噴出する。石英ガラス管内に挿入したステンレスワイヤをドライブ電極とし、石英ガラス管のまわりの導電性ペーストをアース電極とした。

また、この低温マイクロプラズマの発生原理は誘電体バリヤ放電とコロナ放電とのハイブリッドである。印加電圧が低いときにはアース電極付近でバリヤ放電のみが発生するが、印加電圧を徐々に高くしていくとバリヤ放電に加えてドライブ電極であるステンレスワイヤ先端からコロナ放電が発生する(図 7)。アース電極を接地しなくてもコロナ放電は発生するが、接地している方がしていないときに比べて印加電圧が低くてもコロナ放電が発生する。これはバリヤ放電によって発生した高エネルギー電子などがあらかじめ存在することによるものだと考える。前者の状態ではマイクロプラズマは石英管外へ噴出しない。有機材料局所表面処理は後者のハイブリッド状態のプラズマで行った。

このシステムを用いて実際に NH_3/He -低温マイクロプラズマの発生させた実際の様子は図 refaz である。この状態は誘電体バリヤ放電とコロナ放電とのハイブリッドのマイクロプラズマである。尚、有機材料局所表面処理の際にはマイクロプラズマの対面に基板ホルダーを設置し、マイクロメータでトーチ先端からと基板までの距離 d を調節した。また、原料ガスとして NH_3 と He の混合気体を用いており、マイクロプラズマを発生させる雰囲気は $\text{NH}_3 : \text{He} = 1 : 10$ となっている。

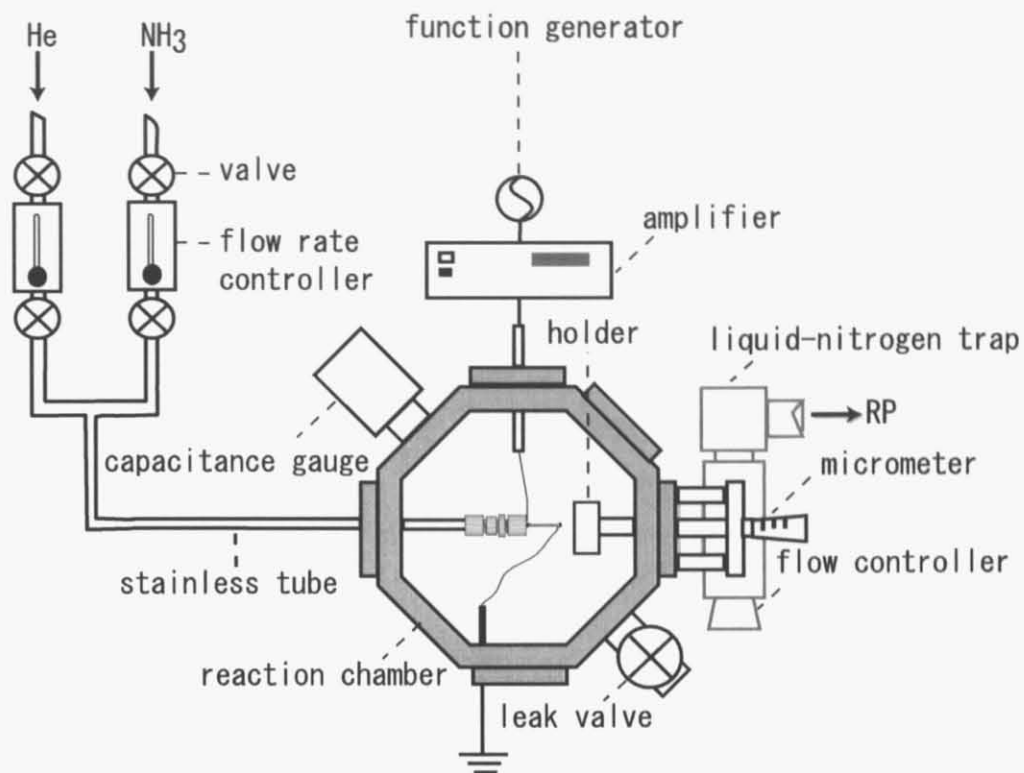


図5 NH₃/He-低温マイクロプラズマ発生システム概略図

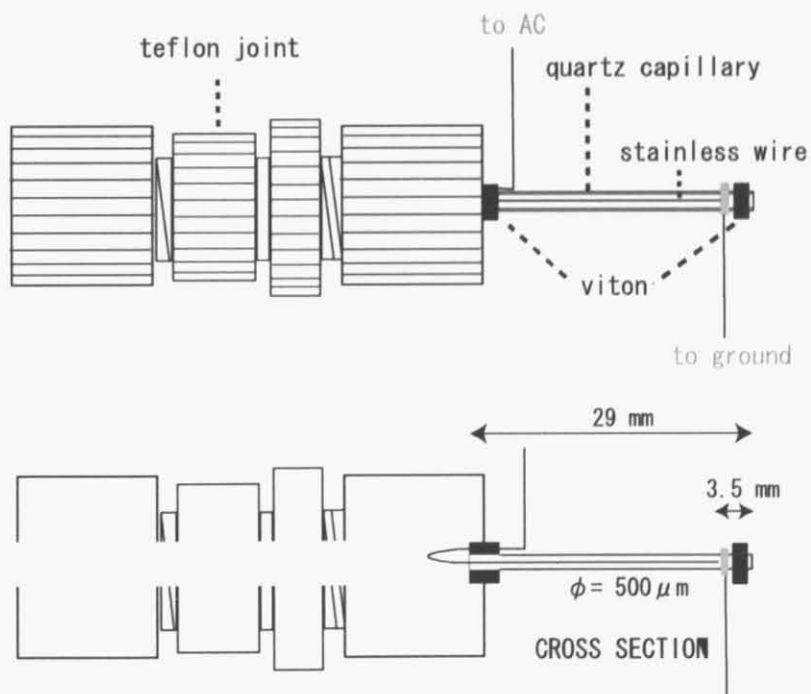


図6 低温マイクロプラズマトーチ拡大・断面図

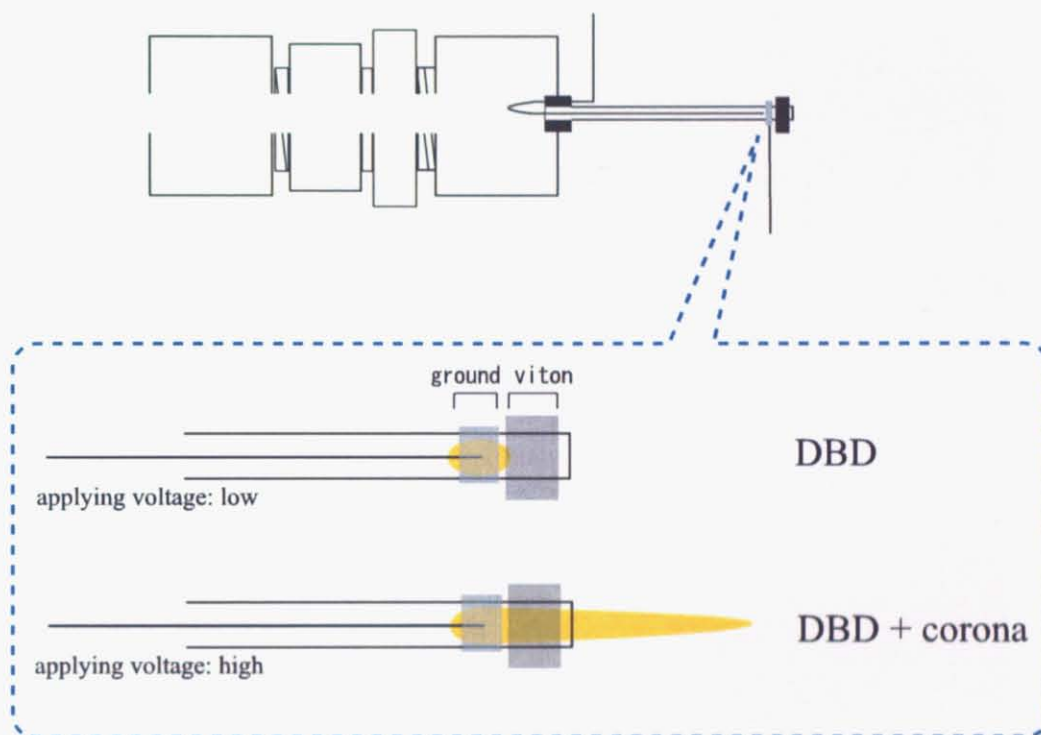


図7 印加電圧の低いときと高いときの低温マイクロプラズマの違い

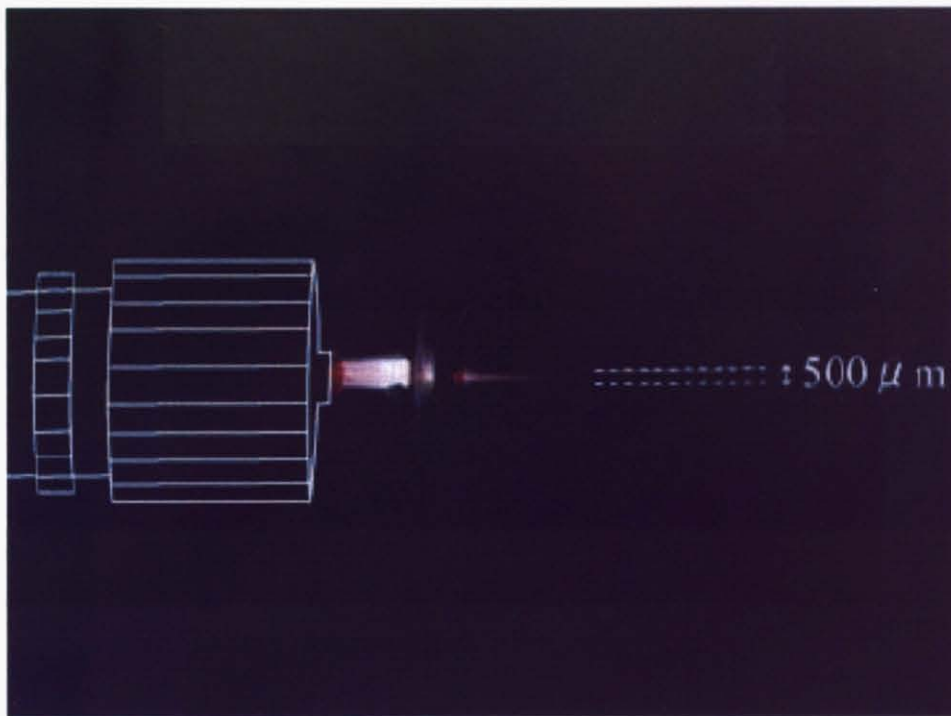


図8 NH₃/He-低温マイクロプラズマ

2 NH₃/He-低温マイクロプラズマの発生と診断

2.1 緒言

プラズマの状態は、原子、イオン、電子などの密度と、それら粒子の持つエネルギーで決まる。これらの内部状態量は、気体の種類、圧力、放電電流など、プラズマの発生法に依存する外部パラメータによって支配される。これらの調整可能な外部パラメータとプラズマの内部状態量の関係を明らかにし、目的に応じた特性のプラズマを発生・維持することが実用上ベストである。ここではNH₃/He-低温マイクロプラズマの発光分光測定と消費電力測定を行い、プラズマの外部パラメータを変化させることによって内部状態量を測定した。

2.2 NH₃/He-低温マイクロプラズマの発光分光測定

発光分光測定は、スペクトル線を同定することにより、プラズマ中にどのような種類のイオン、原子、分子が存在するかを観測するのに非常に有用な手段である。観測によってプラズマを擾乱することはなく、ある程度の空間分解能が得られることが特徴である。本研究では、有機材料の窒素官能基表面修飾の際、窒素官能基の中でも特に親水性を向上させるアミノ基を修飾するのに重要な役割を果たすNHラジカル [21] の発光スペクトル (336 nm) に注目した。また、窒素 2nd Positive System ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) の発光バンドスペクトルから回転温度をもとめることによってNH₃/He-低温マイクロプラズマのガス温度を見積もった。

2.2.1 実験

(A) NHラジカル発光スペクトル測定

有機材料の窒素官能基表面修飾に重要な役割を果たすNHラジカルの発光スペクトル(336nm)の印加電圧依存性、NH₃流量依存性を発光分光分析により測定した。発光分光測定には Acton Research Corporation SpectraPro-300i monochromator (焦点距離 300 mm、回折格子溝数 1200 本/mm) を使用した。スペクトルの強度より、有機材料の表面修飾に適切な印加電圧・NH₃流量 (He 流量 $Q_{He} = 200\text{ sccm}$ は固定) を決定した。実験条件の詳細は表1の通りである。

表1 NH₃/He-低温マイクロプラズマのNHラジカル発光スペクトル測定の実験条件

圧力 (Torr)	石英管内径 (μm)	ステンレスワイヤ $\phi(\mu\text{m})$
720	500	300

印加電圧 (kV)	周波数 (kHz)	He 流量 (sccm)	NH ₃ 流量 (sccm)
1.4~ 1.9	7	200	5~ 10

(B) N₂ 2nd Positive System 回転温度測定

窒素 2nd Positive System (C³Π_u → B³Π_g) の発光バンドスペクトルから回転温度を求めようとした場合、回転順位は密に詰まっているため、ピークを完全に分離することができない。そこで、ある回転温度に対するスペクトル分布を計算しておき、これを実験スペクトルと比較することで実験での回転温度を決定する [22],[23]。

具体的には、ある回転温度を仮定した各回転構造の分岐の波長 $\lambda_{n''',\nu''',j'''}^{n',\nu',j'}$ に対する強度 $I_{n''',\nu''',j'''}^{n',\nu',j'}$ を足し合わせる。しかし、それぞれの分岐はドップラー効果によるガウス形の広がりと同様に自然放出及び衝突によるローレンツ形の広がりを一緒に持つことから両者を合成したスペクトル線のフォークト (Voigt) プロファイルを仮定しなければならない [24]。すると各分岐の波長に対する強度 $I_{n''',\nu''',j'''}^{n',\nu',j'}$ は以下の式のように表され、実際にはこれを足し合わせて各回転温度に相当するスペクトル分布を求めて実験で得られたスペクトル分布と比較する。

$$I(\lambda) = I_{n''',\nu''',j'''}^{n',\nu',j'} \left((1 - M) \exp \left[- \left(\frac{\lambda - \lambda_{n''',\nu''',j'''}^{n',\nu',j'}}{FWHM} \right)^2 \ln 2 \right] + M \frac{1}{4(\lambda - \lambda_{n''',\nu''',j'''}^{n',\nu',j'}/FWHM)^2 + 1} \right) \quad (4)$$

また、一般的には圧力が高く、粒子同士の衝突が多い系ではガス温度は回転温度に近くなるとされる [25]。そこで窒素 2nd Positive System (C³Π_u → B³Π_g) の発光バンドスペクトルから求めた回転温度をガス温度とした。以下の表 2 に NH₃/He-低温マイクロプラズマの N₂ 回転温度を求めた際の実験条件を記す。

表 2 NH₃/He-低温マイクロプラズマの N₂ 2nd Positive System バンドスペクトル測定の実験条件

印加電圧 (kV)	周波数 (kHz)	He 流量 (sccm)	NH ₃ 流量 (sccm)
1.7	10	200	5

2.2.2 実験結果・考察

(A) NH ラジカル発光スペクトル測定

発光分光分析により、印加電圧を増加し (1.4 kV → 1.9 kV)、NH₃ 流量が減少する (10 sccm → 5 sccm) ほど NH ラジカルの発光強度は増加した (図 4・図 5)。この傾向は、印加電圧の増加に伴い、NH₃ 一分子に衝突する高エネルギー電子の数が増加し、分解反応が促進されたことと、NH₃ 流量の減少に伴い、ペニング効果が効率的に起こることによると考える。この結果と、NH₃/He-低温マイクロプラズマのステンレスワイヤと導電性ペーストの間で直接放電 (経路外放電) を起こさない条件を考慮に入れて有機材料の表面修飾に適切な条件を決定した。

(B) N₂ 2nd Positive System 回転温度測定

次に、マイクロプラズマ中の N₂ 2nd Positive System ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) 発光スペクトルバンド測定より得られたのスペクトル強度分布をあらかじめある温度を仮定して計算された理論値のスペクトル強度分布と比較し、フィッティングを行った結果 (図 11)、本研究における NH₃/He-低温マイクロプラズマガス温度は $T_g \simeq T_r \simeq 290\text{ K}$ (誤差 $\pm 20\text{ K}$) となった。室温付近であるため、有機物表面改質の際、熱的ダメージは低減されると考えられる。

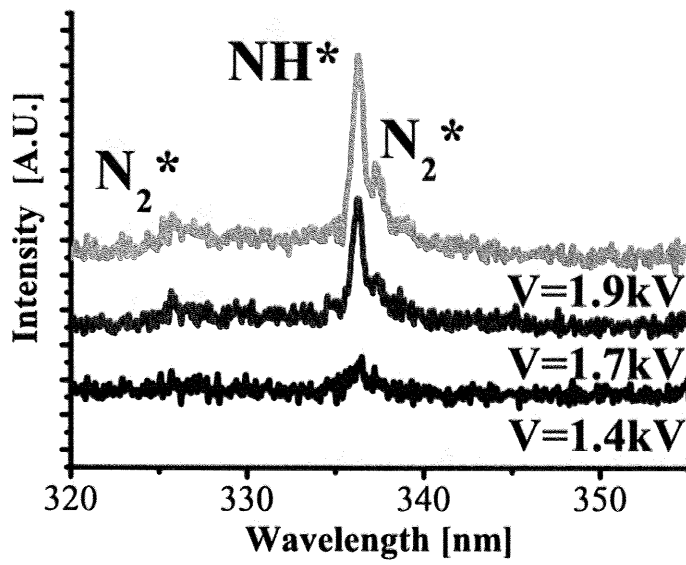


図9 NH ラジカル発光分光スペクトルの印加電圧依存性

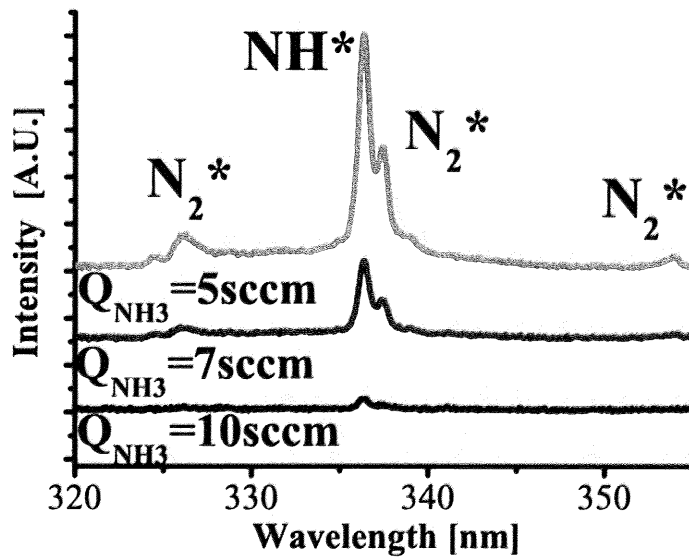


図10 NH ラジカル発光分光スペクトルのNH₃ 流量依存性

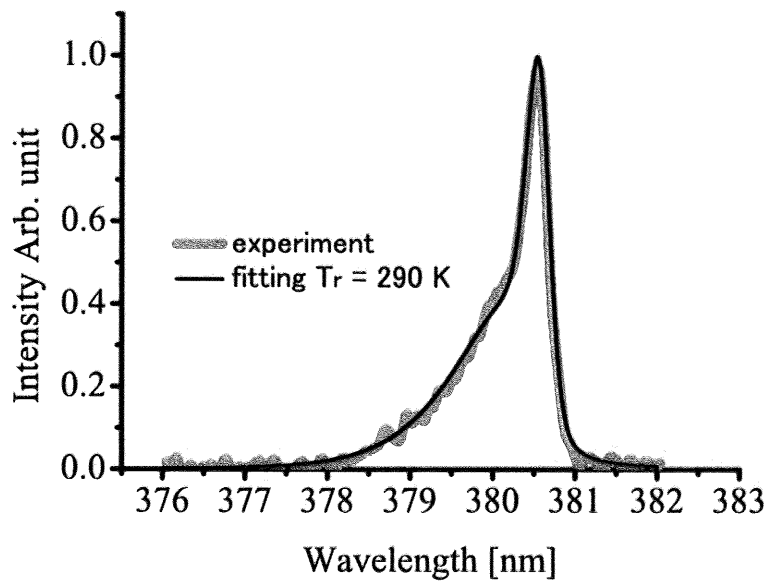


図 11 NH₃/He-低温マイクロプラズマ ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) の発光スペクトルフィッティング

2.3 NH₃/He-低温マイクロプラズマの消費電力測定

通常、DBD では多数のマイクロ放電が ns オーダーで生成・消滅を繰り返す。DBD の放電電圧 V_d は主に原料ガスの組成、ガス密度、そして電極間距離によって決まる。典型的な DBD の例では 10^6 本単位時間・単位平方センチメートル発生し [26]、この数は主に電力密度に依存する。

そして DBD で発生するプラズマに消費される電力を実験より求めるためにはこの ns オーダーで生成・消滅を繰り返す多数のマイクロ放電の消費電力をもとめることになり、困難とされてきた。そこで Manley[27] をはじめとしてその後多くの研究者たちは DBD の電荷-電圧測定を行うことにより DBD の平均消費電力を決定する方法を確立した。その方法は時間積分された電流値、すなわち電荷量を測定することがキーポイントとなる。

図 12 は時間に対する DBD の印加電圧と電流を測定すると得られる一般的な図である。マイクロ放電による電流は放電ギャップにかかる電圧の大きさが V_d に到達したときのみ変位電流の上に現れる。高周波を使用しているので操作周波数 1 周期にあたり 2 度マイクロ放電による電流が観測される。また、DBD の電極と直列にテストコンデンサー C_{test} を置き、この C_{test} の電圧を印加電圧に対して測定する。すると、 C_{test} の電圧にキャパシタンス値をかけることによって C_{test} に貯められる電荷量が得られる。印加電圧に対してこの電荷量をプロットするとリサージュ図 13 が得られ、この面積が DBD で発生するプラズマの操作周波数一周期当たりの消費電力 P に相当する。この面積は以下の式のように表される。

$$P = \oint V(t)dQ = C_{test} \oint V(t)dV \quad (5)$$

リサージュ図の 1 → 2, 3 → 4 のフェーズはギャップ間でマイクロ放電が発生しているため、図の直線の傾きは誘電体のキャパシタンス C_g に相当する。一方、それ以外のときはマイクロ放電は発生していないので、直線の傾きは (2 → 3, 4 → 1) 放電ギャップのキャパシタンス C_d 誘電体のキャパシタンス C_g 両方の合成キャパシタンス C に相当する。 C_g, C_d とともに V_{max}, V_{min} を用いて式 (5) を変形すると、

$$P = 4C_d \frac{1}{1 + C_g/C_d} V_{min}(V_{max} - V_{min}) \quad (6)$$

となる。一般的に放電電圧 V_d は V_{min} と値が近く [28]、

$$V_d = \left(\frac{1}{1 + C_g/C_d} \right) V_{min} \quad (7)$$

と表されるので、これを用いて式 (6) を変形すると、

$$P = 4C_d V_d \left(V_{max} - \left(1 + \frac{C_g}{C_d} \right) V_d \right) \quad (8)$$

そして最終的にはこれに操作周波数をかけることによって単位時間当たりの消費電力を求めることができる。

$$P_{sum} = \frac{1}{T} P = fP \quad (9)$$

また、このリサージュ図の形は放電に関して大事な情報を含んでいる。理想的なコンデンサーのリサージュ図は完全な直線になり、抵抗のリサージュ図は楕円になる。ほとんどの DBD (オゾン発生器、エキシマーランプ) ではリサージュ図は平行四辺形となるが、例えば無声放電励起による CO₂ レーザーのリサージュ図は楕円となる。これは放電ギャップ間にイオンが常に残っていることを示唆している [29]。

ところで、放電電圧 V_d と単位時間当たりの消費電力 P_{sum} がわかれば、これらを用いてプラズマの電子温度、電子密度を推定することが可能である [30][31]。まずは、

$$\frac{E}{N} = \frac{V_d}{dN} \quad (10)$$

より換算電界を求める。ここで d は放電ギャップ長である。この換算電界の値より電子の拡散定数と移動度の比 D_e/μ_e 及び電子のドリフト速度 W を決定する。次に以下の式 (11) を用いて消費電力 P_{sum} より電流密度 j を算出する。ただし、ここで算出される j は時間的・空間的平均の値である。 S は電極の面積とする。

$$\frac{j}{S} = \frac{P_{sum}}{V_d} \quad (11)$$

以上、求められた $D_e/\mu_e, W, j$ を以下の式に代入することによって電子温度、電子密度を見積もることができる。式 (12) はアインシュタインの式であり、 k_b はボルツマン定数である。

$$\frac{D_e}{\mu_e} = \frac{k_b T}{e} \quad (12)$$

$$N_e = \frac{j}{eW} \quad (13)$$

2 NH₃/He-低温マイクロプラズマの発生と診断

2.3.1 実験

NH₃/He-低温マイクロプラズマの総消費電力を求めるために、NH₃/He-低温マイクロプラズマの電荷 - 電圧測定を行った。図 14 に電荷 - 電圧を測定するシステムの概略図を示す。ここで、 C が、NH₃/He-低温マイクロプラズマに相当する。 C_{test} に貯められる電荷量をプラズマ電極にかかる電圧の関数としてプロットするとリサージュ図形が得られる。このリサージュ図形の面積から総消費電力を求めた。以下に実験条件を示す。

表 3 NH₃/He-低温マイクロプラズマの消費電力測定の実験条件

印加電圧 (kV)	周波数 (kHz)	He 流量 (sccm)	NH ₃ 流量 (sccm)
1.27 ~ 1.9	7	200	5

2.3.2 実験結果・考察

リサージュ図形 (図 15 : 印加電圧 1.9 kV の場合) の面積からもとめた、印加電圧に対する NH₃/He-低温マイクロプラズマの消費電力は図 17 のようになった。例えば消費電力が 6.2 mW のときは単位体積当たりの消費電力は 2.1 W/cm³ となった。この単位体積当たりの値は従来の大気圧・低気圧マクロプラズマの値と比較して変わらないことから同程度の表面修飾効果が示唆される。しかしながら、総消費電力の値は従およそ一万分の一から千分の一になる。つまり、プロセスへの応用の際、マクロプラズマをマスキングして局所的に表面処理するよりも、NH₃/He-低温マイクロプラズマを用いて局所的に表面処理する方が大幅な省エネルギーが実現できるといえる。

また、各印加電圧に対して NH₃/He-低温マイクロプラズマの消費電力の電子温度、電子密度を算出すると、図 18 のようになる。ただし、ここでは NH₃/He-低温マイクロプラズマ発生部分の電極が理想的に図 16 のような同軸になっていると仮定し、 $C_g/C_d = 0.39$ とした。さらに、NH₃/He-低温マイクロプラズマは NH₃ と He の混合ガスのプラズマであるが、プラズマ発生部分では NH₃ は He に対しておよそ 2.5% しか含んでおらず、各ガスにおける電子の拡散定数と移動度の比 D_e/μ_e 及び電子のドリフト速度 W [32][33] も以下の表 4 より

表4 NH₃ と He の D_e/μ_e と W の値

原料ガス	換算電界 (Td)	D_e/μ_e (V)	W (cm/s)
NH ₃	245	5	2.5×10^7
He	245	11	7×10^7

といずれの値もオーダーは変わらないので、100% He のガスとして算出している。算出した結果、電子温度 T_e は 10^5 K (10 eV ~) オーダー、電子密度 N_e は 10^7 cm⁻³ オーダーとなる。この時間的・空間的平均の値なので、プラズマ中ではさらに高い値になると考えられる。実際に比較のためミネソタ大学の Mangolini[34] による DBD のリサーチグラフより上述の方法で電子密度、電子温度を算出したところ、グローモード・フィラメントモードのいずれも電子温度 T_e は 10^4 K (1eV ~) オーダー、時間的・空間的平均電子密度 N_e は 10^7 cm⁻³ オーダーとなった。通常、DBD のプラズマは平均電子温度 $T_e = 1 \sim 10$ eV、荷電粒子密度 $n = 10^{14} \sim 10^{15}$ cm⁻³ である [35] ことから本研究における NH₃/He-低温マイクロプラズマの電子温度、電子密度も従来の DBD と同程度だと示唆された。

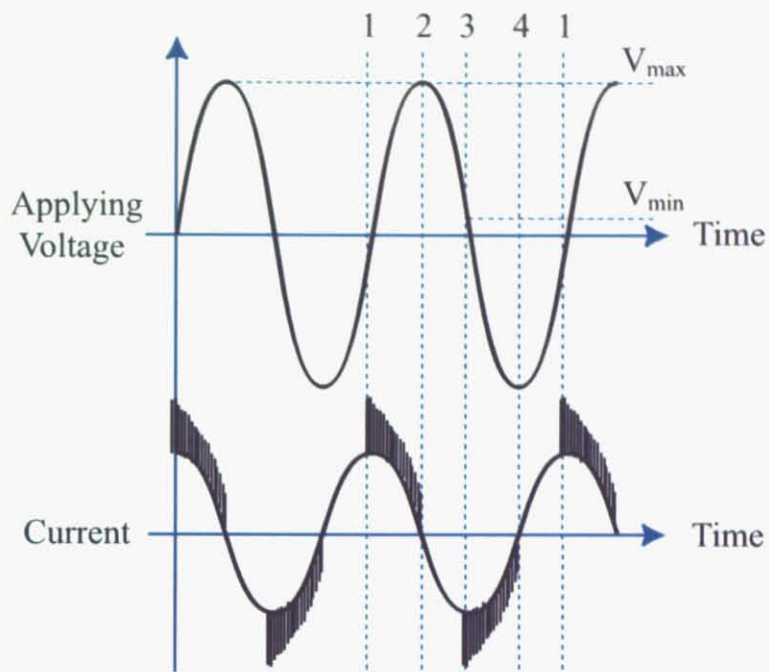


図 12 DBD の電流-電圧測定概念図

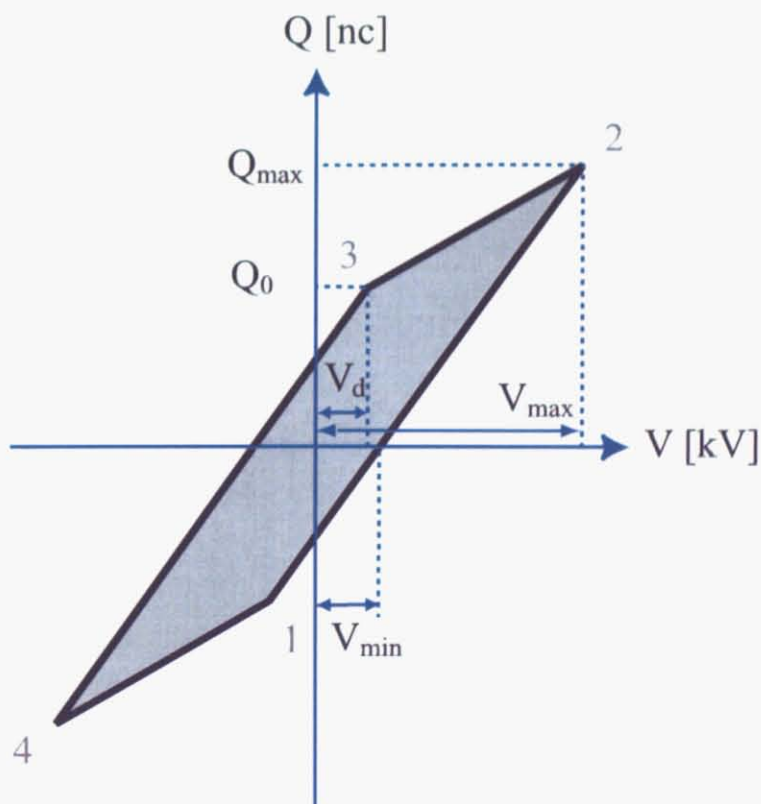


図 13 電荷-電圧 (リサージュ) の概念図

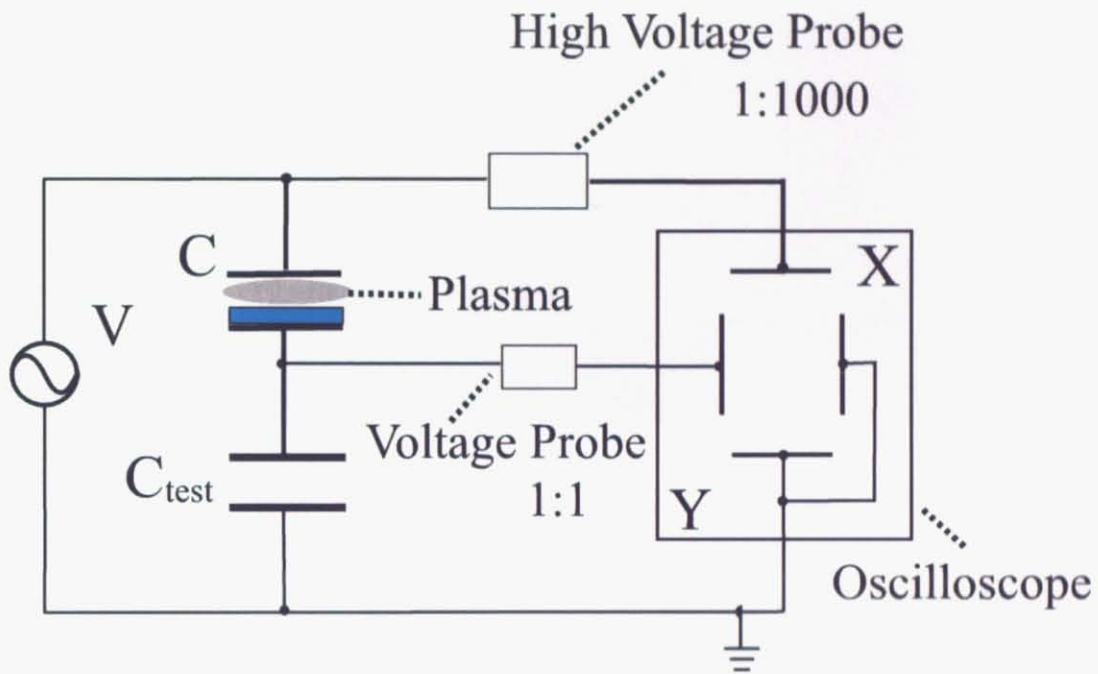


図 14 NH₃/He-低温マイクロプラズマ消費電力測定の概略図

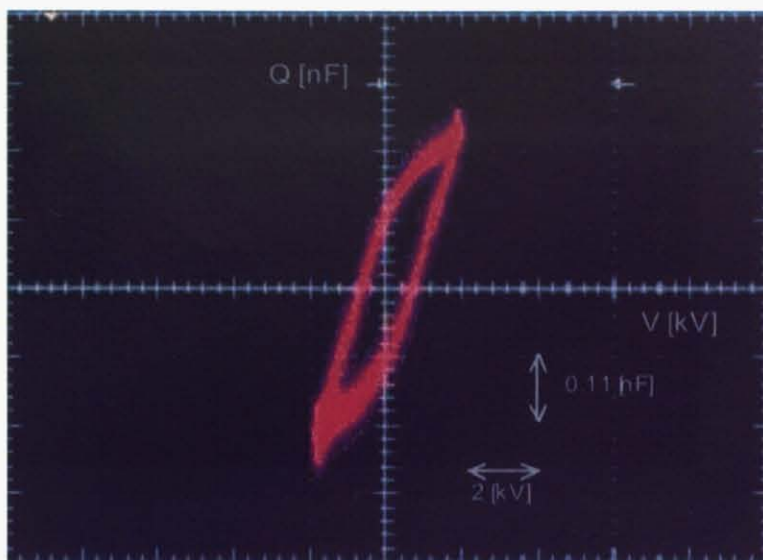


図 15 NH₃/He-低温マイクロプラズマのリサージュ図形

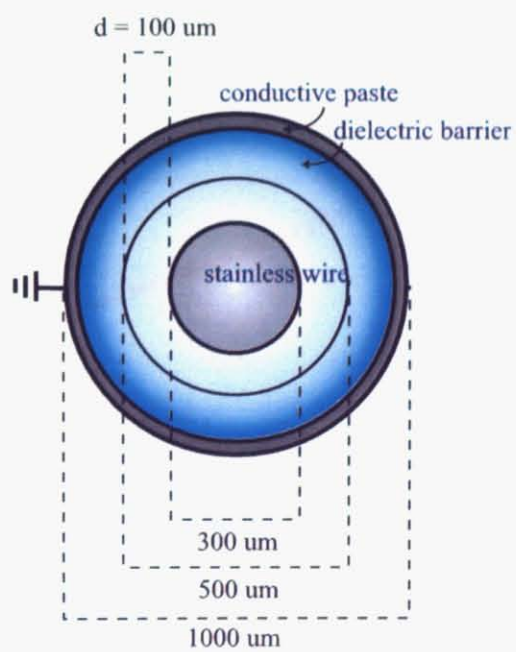


図 16 低温マイクロプラズマトーチの先端断面図

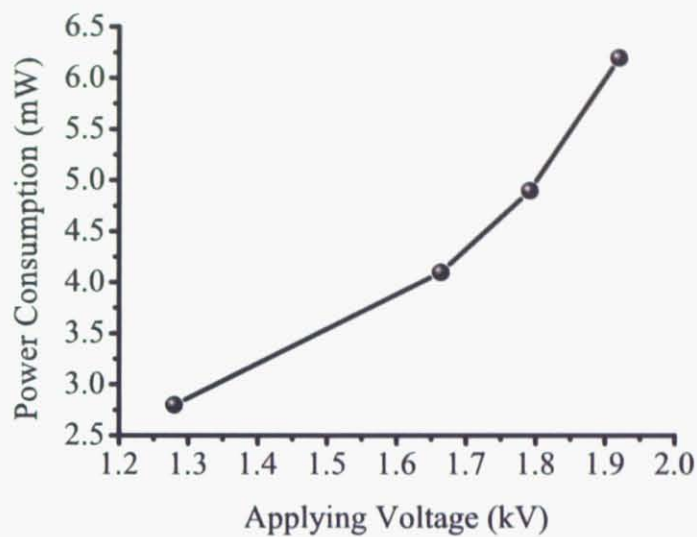


図 17 印加電圧に対する NH₃/He-低温マイクロプラズマの消費電力

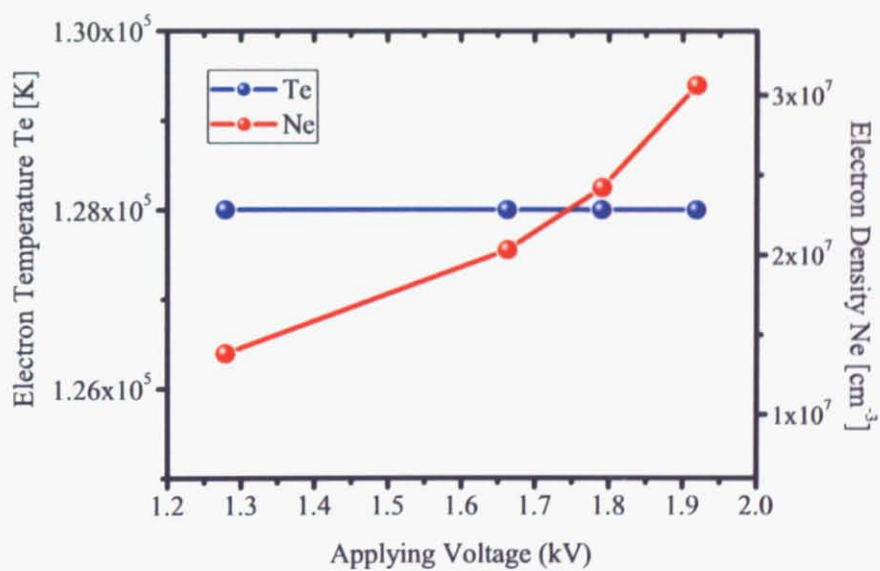


図 18 印加電圧に対する NH₃/He-低温マイクロプラズマの電子温度及び電子密度

2.4 まとめ

本研究における NH₃/He-低温マイクロプラズマでは・・・

1. 印加電圧を増加し (1.4kV → 1.9kV)、NH₃ 流量が減少する (10sccm → 5sccm) ほど NH ラジカルの発光強度は増加する。
2. 温度は $T_g \simeq T_r \simeq 290K$ (誤差 $\pm 20K$) となった。
3. 消費電力の単位体積当たりの値は従来の大気圧・低気圧マクロプラズマの値と比較して変わらないことから同程度の表面修飾効果が示唆され、マスクを必要としない省エネルギープロセスであることがわかった。
4. 電子温度 T_e は $10^5 K$ (10eV ~) オーダー、電子密度 N_e は 10^7 cm^{-3} オーダーとなり、従来の DBD と同程度だと示唆された。

3 NH₃/He-低温マイクロプラズマによる被処理有機材料の XPS 測定

3.1 緒言

固体表面の組成、構造、電子状態など調べることは半導体、セラミクス、触媒など各種材料や物質の機械的、光学的、電気的性質あるいは腐食、吸着、触媒作用、電極反応を知る上で必要不可欠である。下表は物質の表面状態を調べる分析法をまとめたものである [36]。

表 5 主な表面分析法

励起源	発生する信号源	方法名	主に得られる情報
赤外線	赤外線	赤外全反射法 (ATR), 高感度反射法	有機物の化学構造
紫外線	光電子	真空紫外電子分光	元素組成, 結合状態
X 線	光電子	光電子分光 (XPS)	元素組成, 結合状態
	二次 X 線	蛍光 X 線分析	元素組成
電子	反射一次電子 オージェ電子	低速電子エネルギー損失スペクトル (LEES)	吸着状態
		オージェ電子分光 (AES)	元素分析, 結合エネルギー, 結合状態
	イオン	スパーク源質量分析	微量の元素組成
	固有 X 線 光	電子線マイクロアナライザー (EPMA) 発光分光分析	微小部元素組成 元素組成
イオン	反射イオン 二次イオン	イオン散乱スペクトル (ISS)	元素組成
		二次イオン質量分析 (SIMS)	微小部の元素組成 深さ方向分布
		イオンマイクロアナリシス (IMA)	
荷電粒子	固有 X 線	荷電粒子励起 X 線分析 (PIXE)	微量の元素組成

3 NH₃/HE-低温マイクロプラズマによる被処理有機材料の XPS 測定

本研究では、有機材料の局所表面状態を測定するのに顕微 XPS (PHI QUANTUM 2000) を用いた。X 線源は単色化された AlK_α (1486.6 eV) 線である。顕微 XPS を用いることの優位性は、

1. 中和銃の使用により絶縁体の分析が可能
2. 微小領域測定が可能 (最小 X 線径 $\phi = 10\mu\text{m}$)
3. 表面から数 nm 程度の深さの表面分析が可能
4. 角度分解法によって非破壊で深さ方向分析が可能

などである。

X 線光電子分光法の原理について簡単に以下に記す。原子に X 線や波長の短い紫外線などを照射すると、軌道電子は原子核の束縛を離れて放出される。この現象は光電効果と呼ばれ、放出された電子は光電子というが、その運動エネルギー E_k と、あてた電磁波のエネルギー $h\nu$ 、電子の結合エネルギー E_b との間にはエネルギー保存則により、

$$E_k = h\nu - E_b \quad (14)$$

の関係がある。そこで試料原子から放出される種々の光電子の運動エネルギーを順次測定記録すれば、光電子スペクトルを得ることができ、上式の関係からそれぞれの E_b がわかる。 E_b は各元素の軌道原子に特有な値をもっているため、これを解析して、その構成元素を知ることができる。さらに光電子スペクトルは測定試料部分の化学結合の影響を受け、化学シフトを生じる。従って化学結合状態分析も可能である。尚、本研究における XPS 測定では測定対象である試料が絶縁体の有機材料なので中和銃を用いてチャージアップを防いだ。中和銃は低エネルギーの電子を試料表面に照射する。高分子などの絶縁体に X 線を照射すると試料表面が帯電する。帯電は観測される光電子スペクトルにエネルギー値のシフトあるいはスペクトルの幅の広がりなどの悪影響を与える [37]。中和銃で～数 eV 程度の低エネルギー電子を照射することによってこの帯電を安定化させる [38]。

3.2 被処理有機材料表面の XPS スペクトル比較

3.2.1 実験

測定実験にあたって、ポリエチレン (polyethylene; PE)、ポリスチレン (polystyrene; PS)、プラズマ重合スチレン (plasma polymerized styrene; pp-styrene) 膜を NH₃/He-低温マイクロプラズマ表面処理した試料を作製した。PE、PS は SANPLATEC 社のものを 10 mm 角 (厚さ 0.5 mm) に切断して使用し、pp-styrene 膜はモノマースチレンのプラズマ重合で作製した。pp-styrene 膜の作製方法は以下の通りである。

pp-styrene 膜作製

図 19 のセットアップの容量結合型 RF 放電 [39] で発生させたモノマースチレンのプラズマで、10mm 角の Si ウエハ上に pp-styrene 膜を作製した。作製した際、電極上の Si 基板配置の様子は図 20 のようになっている。プラズマ重合を行う前に He プラズマで表面をクリーニングをした。具体的な pp-styrene 膜作製の実験条件を以下の表 6 に示す。また、作製された pp-styrene 膜は、エリプソメータと原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) で評価を行った。

表 6 pp-styrene 膜作製の実験条件

原料ガス	印加電力 (W)	周波数 (MHz)	圧力 (Pa)	処理時間 (sec)
styrene monomer	100	13.65	100	15

エリプソメータでは膜の光学定数を測定することにより膜厚を求め、AFM では膜の表面の構造を観察した。その結果、膜厚は平均 69nm となり、膜表面は図 21 のようにスムーズな表面であることが明らかになった。

実験 (XPS 測定)

PE, PS 及び作製した Si ウエハ上の pp-styrene 膜の表面を NH₃/He-低温マイクロプラズマで表面改質し、XPS で表面分析した。具体的にはトーチ先端から基板までの距離 d や処理時間 t をパラメータとして表面修飾された窒素や酸素の原子濃度を調べるために C1s、N1s、O1s のスペクトル測定を行った。測定点は未処理のサンプルを除き、各被処理サンプルにおいてマッピング (後述) により得られた局所表面改質範囲の中で最も N_{1s} の信号強度が大きかった点を使用した。測定サンプルは、

3 NH₃/He-低温マイクロプラズマによる被処理有機材料の XPS 測定

表 7 XPS 測定試料の NH₃/He-低温マイクロプラズマ表面処理実験条件

基板の種類	基板までの距離 d (mm)	処理時間 t (sec)
PE	0.5	10
PS	0.5	10
pp-styrene	未処理	
pp-styrene	4	1
pp-styrene	4	10
pp-styrene	6	10

尚、以下の表 11、表 9 に表面改質の際の NH₃/He-低温マイクロプラズマ実験条件を示す。

表 8 PE, PS の NH₃/He-低温マイクロプラズマ表面改質実験条件

圧力 (Torr)	印加電圧 (kV)	周波数 (kHz)	He 流量 (sccm)	NH ₃ 流量 (sccm)
720	1.9	7	200	5

表 9 pp-styrene 膜の NH₃/He-低温マイクロプラズマ表面改質実験条件

圧力 (Torr)	印加電圧 (kV)	周波数 (kHz)	He 流量 (sccm)	NH ₃ 流量 (sccm)
720	1.7	10	200	5

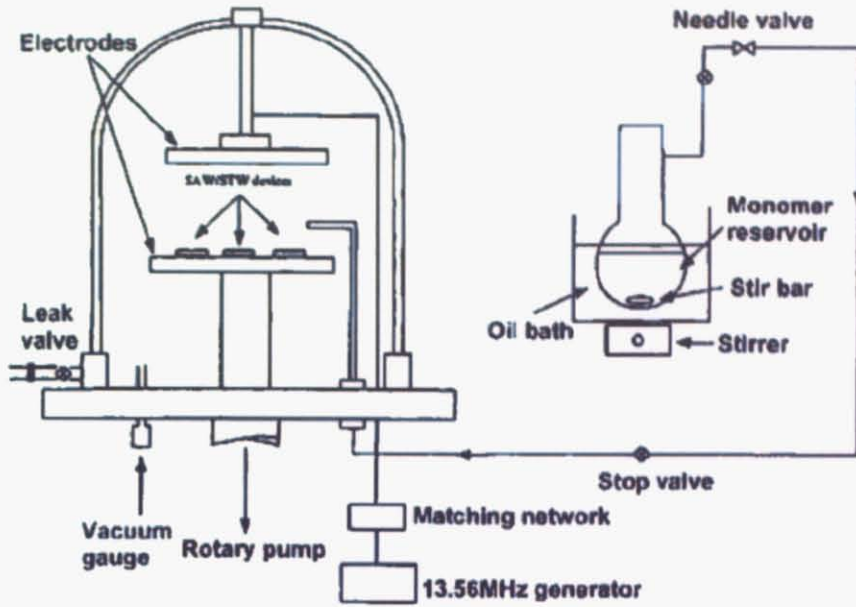


図 19 pp-styrene 膜作製装置概略図 [39]

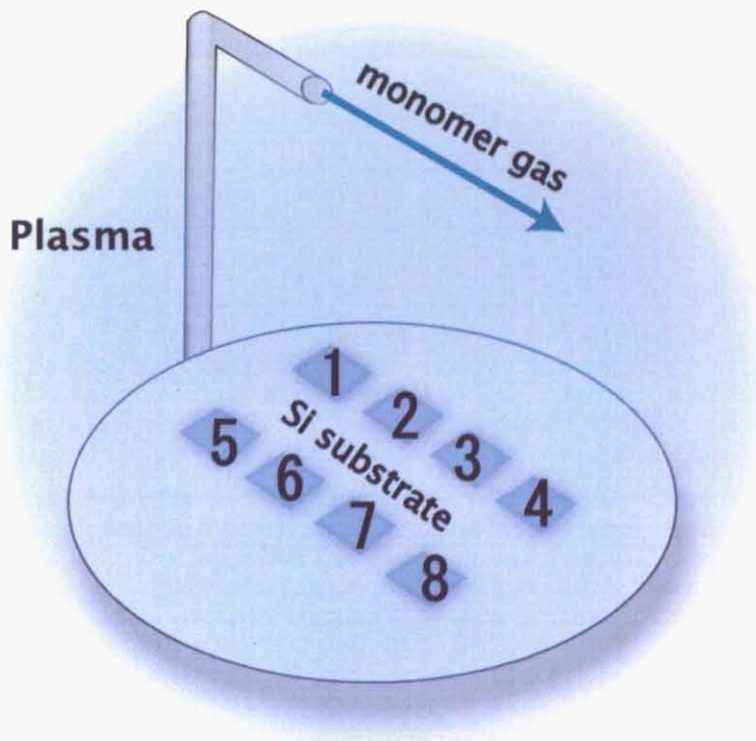


図 20 pp-styrene 膜作製のための Si 基板配置図

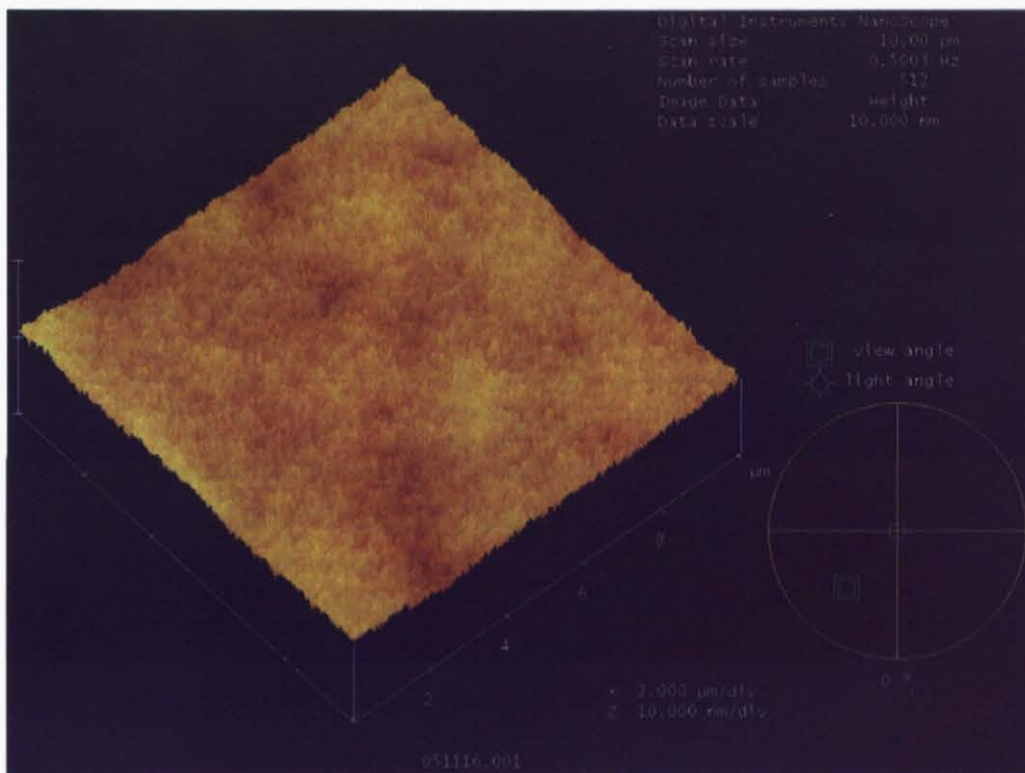


図 21 作製した pp-styrene 膜の AFM による評価

3.2.2 実験結果・考察

表 10 の XPS による C_{1s}、N_{1s}、O_{1s} のスペクトル測定の結果より、pp-styrene 膜は表面改質の際にトーチ先端から基板までの距離 d が小さくなるほど、そして処理時間が長くなるほど窒素、酸素官能基表面修飾の割合が増加することが明らかになった。酸素はプラズマで処理を行う際に有機材料内に残っていた水分や酸素、またはチャンバー内残留酸素が分解したり、処理後に大気中で残留ラジカル酸素が反応したりすることによって混入すると考えられる。

表 10 被処理 PE, PS, pp-styrene 膜の XPS 測定結果

基板の種類	基板までの距離 (mm)	処理時間 (sec)	C(%)	N(%)	O(%)
PE	0.5	10	91.04	1.58	5.26
PS	0.5	10	83.37	5.32	11.31
pp-styrene	未処理		95.24	0	4.76
pp-styrene	4	1	90.52	1.35	8.13
pp-styrene	4	10	81.65	5.64	12.71
pp-styrene	6	10	90.32	1.71	7.97

また、PE、PS、pp-styrene 膜における N_{1s}、O_{1s} のスペクトル (図 22、23) を比較すると pp-styrene 膜は PS と同程度各ピークが化学シフトしており、PE より高エネルギー側に化学シフトしている。前者の理由として、pp-styrene 膜も PS もスチレン系であることが起因すると考えられる。後者の理由として、PE は、NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理によって CNH₂ など電子結合エネルギー (binding energy; BE) が低い化学結合が主に生成し、PS や pp-styrene 膜は CONH₂、C(COOH)NH₂ など BE がより高い化学結合が主に生成されたと考えられる [40],[41],[42]。

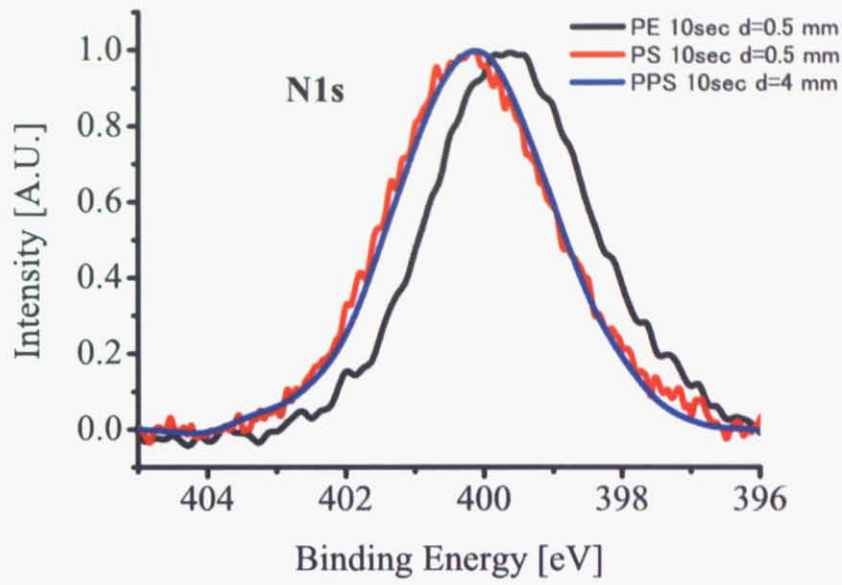


図 22 被処理 PE, PS, pp-styrene 膜の XPS $\text{N}1s$ スペクトル比較

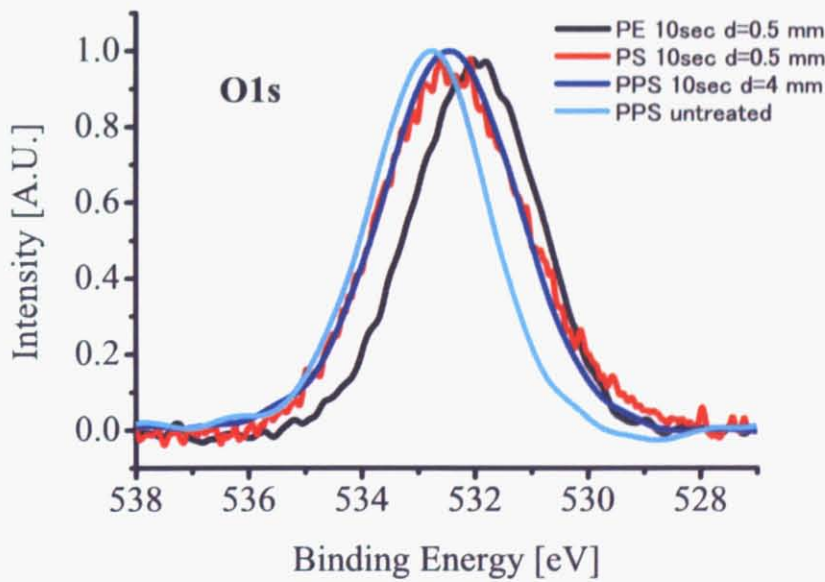


図 23 被処理 PE, PS, pp-styrene 膜の XPS $\text{O}1s$ スペクトル比較

3.3 表面処理範囲 2 次元マッピング

3.3.1 実験

NH₃/He-低温マイクロプラズマで表面改質した pp-styrene 膜において表面改質の局所性を視覚化するために、300 μm 間隔で N_{1s} と O_{1s} の信号強度を測定し、その結果をマッピングした。そして処理効果の距離依存性 (d = 4, 6 mm) と処理時間依存性 (t = 1, 10 sec) を調べた。

3.3.2 実験結果・考察

マッピングの結果 (図 24、25、26)、d = 4 mm, t = 1, 10 sec 及び d = 6 mm, t = 10 sec の条件での処理において窒素官能基はマイクロプラズマトーチ先端の石英管内径に相当する直径 500 μm の円の範囲程度に局所的に修飾されていることが示唆された。また、酸素官能基修飾範囲の方が窒素官能基修飾範囲に比べて広がるのが速いことがわかった。これは C-O や C=O などの酸素を含む分子間結合エネルギーの方が C-N など窒素を含む分子間結合エネルギーよりも低く、安定であることに起因すると考える。

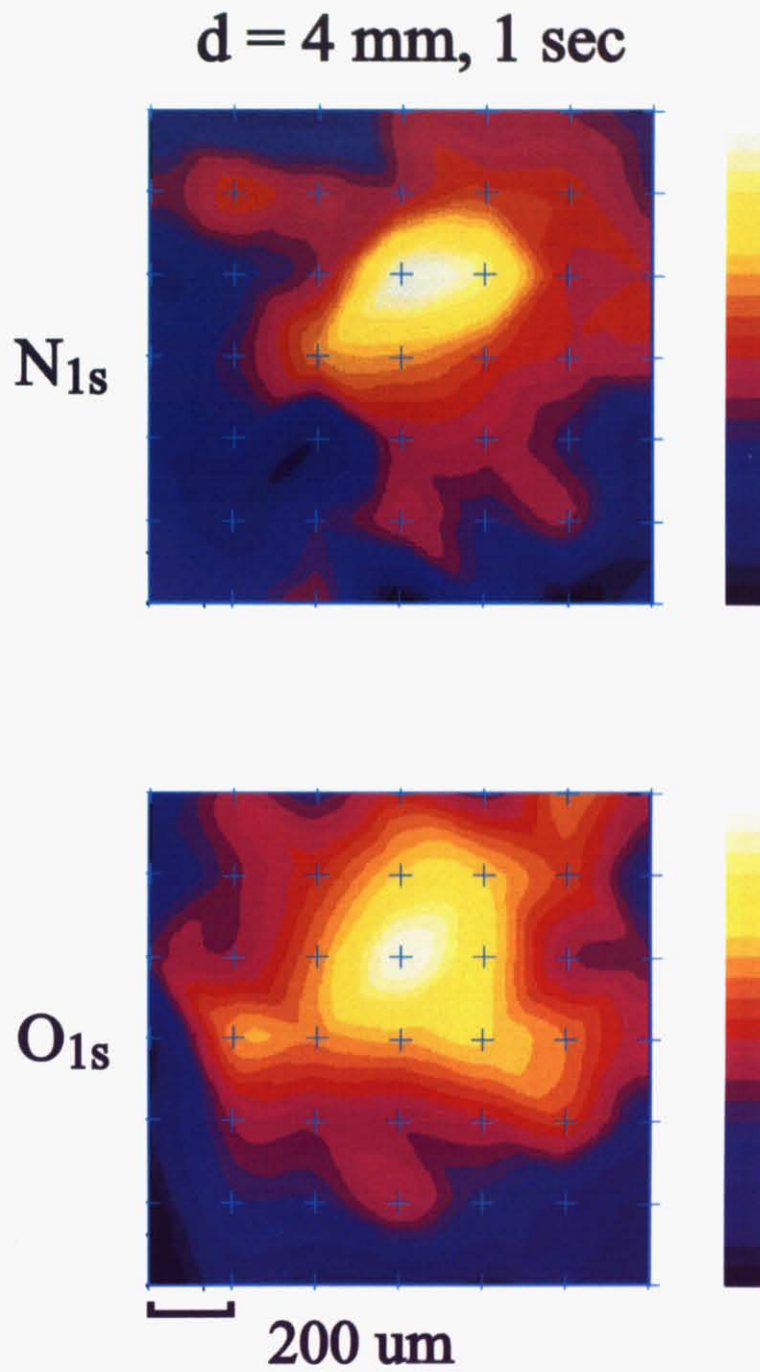


図 24 $d = 4 \text{ mm}, 1 \text{ sec}$ 処理における N_{1s} 、 O_{1s} マッピング

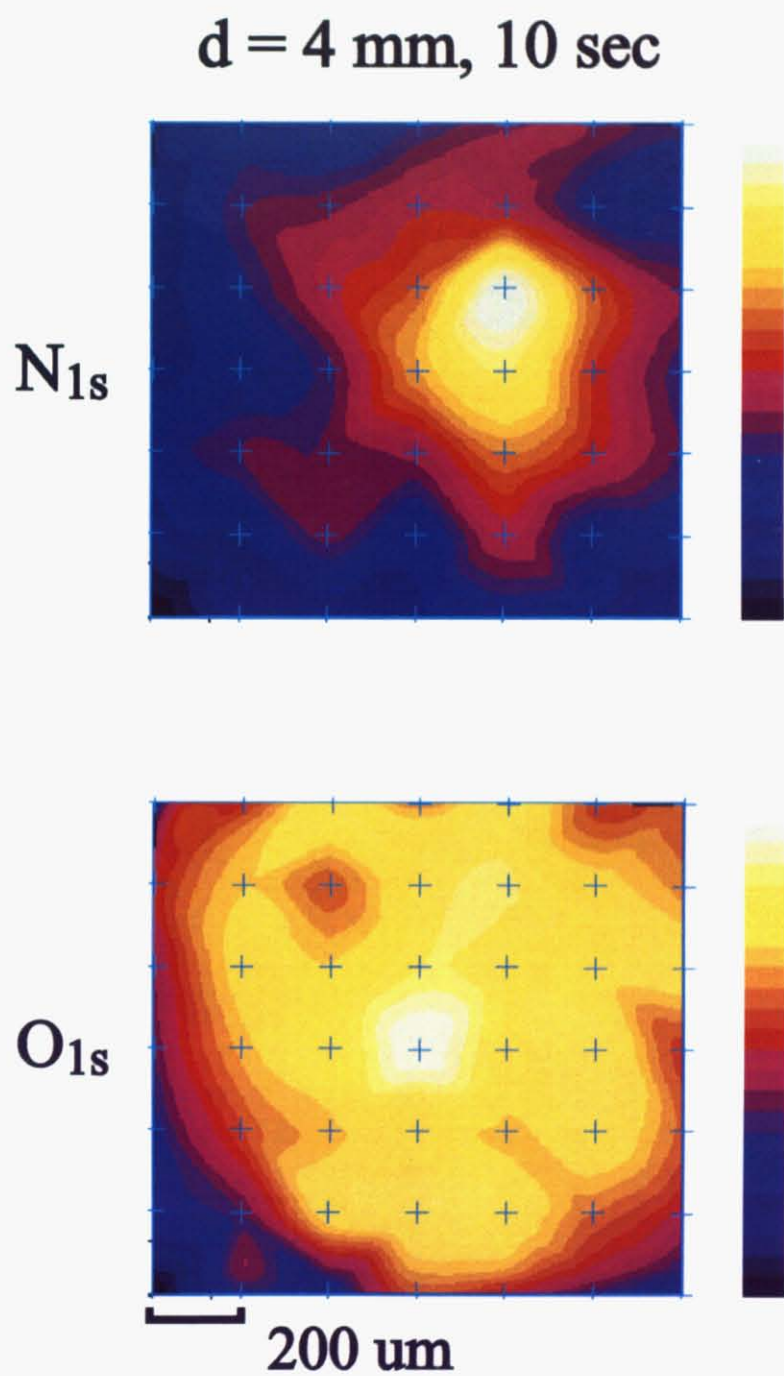


図 25 d = 4 mm, 10 sec 処理における N_{1s} 、 O_{1s} マッピング

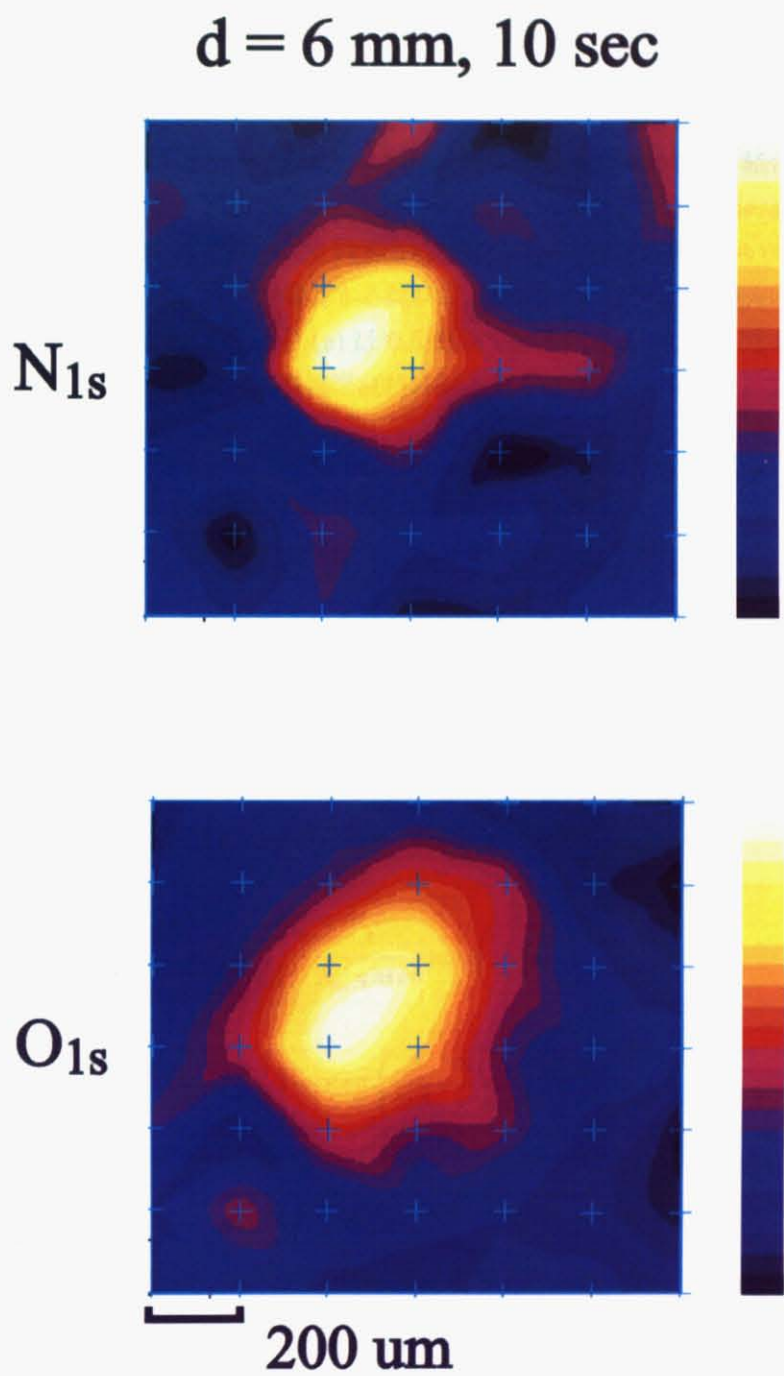


図 26 $d = 6 \text{ mm}, 10 \text{ sec}$ 処理における N_{1s} 、 O_{1s} マッピング

3.4 XPS 角度分解法による深さ方向分析

XPS はスパッターによる普通の深さ方向分析方法の代替法として電子取り出し角を変化させる方法や、電子のエネルギーを変化させる方法がある。スパッタリングではイオンエッチングによりアトミックミキシング、選択スパッタリングなどの現象が伴う。これらにより測定中に試料が変質することになり、得られた情報が元の電子状態や濃度を正確に反映していない場合が生じる。これに対して電子取り出し角を変化させる角度分解法は非破壊で元の試料の化学結合状態を維持したまま深さ方向の情報を得ることができる。この方法は、 $< 3\lambda$ つまり薄い層の深さ方向分析に対して有効である。実際この方法でプラズマ被表面処理有機材料の深さ方向について考察を行っている文献は [43],[44],[45] である。今、対象とする試料が、深さ方向（試料の法線方向） z に対して元素 i の濃度分布 $C_i(z)$ をもつとする。 $C_i(z)$ はモル分率である。元素 i のある光電子ピークに着目し、その測定強度を I_i 、元素 i のバルク標準試料の対応する強度 I_{i0} とすると、 I_i と I_{i0} の強度比は次式で与えられる。

$$\frac{I_i}{I_{i0}} = \int_0^{\infty} C_i(z) \frac{1}{\lambda_i \sin\theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_i \sin\theta}\right) dz \quad (15)$$

ここで、 λ_i は元素 i の着目する光電子の非弾性平均自由行程、 θ は電子の取り出し角である。

● 1層モデル

例えば 3λ の中に元素 N が入っている層が (a 層と名付ける) あり、その a 層の中では N の濃度が一定であると考えられる場合 ($C_i(z) = C_i$)、 N の光電子ピーク測定強度は

$$\begin{aligned} \frac{I_N^a}{I_N^0} &= C_N^a \int_0^{d_1} \frac{1}{\lambda_{a,N} \sin\theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{a,N} \sin\theta}\right) dz \\ &= C_N^a \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{a,N} \sin\theta}\right) \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

● 2層モデル

3λ の中に元素 N が入っていて、かつ、その N の異なる濃度の層が二層 (a 層、 b 層) あり、各層の中では N の濃度が一定であると考えられる場合 ($C_i(z) = C_i$)、 N の光電子ピーク測定強度は

$$\begin{aligned}
 \frac{I_N^a + I_N^b}{I_N^0} &= C_N^a \int_0^{d_1} \frac{1}{\lambda_{a,N} \sin\theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{a,N} \sin\theta}\right) dz + C_N^b \int_{d_1}^{d_2} \frac{1}{\lambda_{b,N} \sin\theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{b,N} \sin\theta}\right) dz \\
 &= C_N^a \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{a,N} \sin\theta}\right) \right\} + C_N^b \left\{ \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{b,N} \sin\theta}\right) - \exp\left(-\frac{d_2}{\lambda_{b,N} \sin\theta}\right) \right\} \\
 &= C_N^a \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda \sin\theta}\right) \right\} + C_N^b \left\{ \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda \sin\theta}\right) - \exp\left(-\frac{d_2}{\lambda \sin\theta}\right) \right\}
 \end{aligned} \tag{17}$$

ここでは、 $\lambda_{a,N}$ は N の光電子が a 層中を脱出するときの非弾性平均自由行程、 $\lambda_{b,N}$ は N の光電子が b 層中を脱出するときの非弾性平均自由行程を示す。しかし、近似で $\lambda_{a,N} = \lambda_{b,N} = \lambda$ とする。

● 3層モデル

3λの中に元素Nが入っていて、かつ、そのNの異なる濃度の層が三層(a層、b層、c層)あり、各層の中ではNの濃度が一定であると考える場合($C_i(z) = C_i$)、Nの光電子ピーク測定強度は

$$\begin{aligned}
 \frac{I_N^a + I_N^b + I_N^c}{I_N^0} &= C_N^a \int_0^{d_1} \frac{1}{\lambda_{a,N} \sin\theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{a,N} \sin\theta}\right) dz + C_N^b \int_{d_1}^{d_2} \frac{1}{\lambda_{b,N} \sin\theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{b,N} \sin\theta}\right) dz \\
 &\quad + C_N^c \int_{d_2}^{\infty} \frac{1}{\lambda_{c,N} \sin\theta} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{c,N} \sin\theta}\right) dz \\
 &= C_N^a \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{a,N} \sin\theta}\right) \right\} + C_N^b \left\{ \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{b,N} \sin\theta}\right) - \exp\left(-\frac{d_2}{\lambda_{b,N} \sin\theta}\right) \right\} \\
 &\quad + C_N^c \exp\left(-\frac{d_2}{\lambda_{c,N} \sin\theta}\right) \\
 &= C_N^a + (C_N^b - C_N^a) \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda \sin\theta}\right) + (C_N^c - C_N^b) \exp\left(-\frac{d_2}{\lambda \sin\theta}\right)
 \end{aligned} \tag{18}$$

$\lambda_{c,N}$ は N の光電子が c 層中を脱出するときの非弾性平均自由行程を示す。しかし、近似で $\lambda_{a,N} = \lambda_{b,N} = \lambda_{c,N} = \lambda$ とする。

3 NH₃/HE-低温マイクロプラズマによる被処理有機材料の XPS 測定

今回の場合、光電子を発生するのは C,N,O の3つである。わかっている値は XPS 測定において $\sin\theta$ を変化させたときの結果より与えられる各元素の測定範囲内 ($< 3 \lambda$) の原子比率である。原子比率は測定強度に比例 ($C \propto I/S$ S は感度係数) するので上3モデルの左辺はいずれも原子比率に置き換えることができる。そして各元素の原子比率測定結果を用いて各元素について最も当てはまる層モデルのもと、フィッティングを行い、各層におけるその元素の原子比率と各層の深さ/非弾性平均自由行程を求める。

3.4.1 実験

NH₃/He-低温マイクロプラズマで局所表面改質した $d = 4 \text{ mm}$, $t = 1, 10 \text{ sec}$ 及び $d = 6 \text{ mm}$, $t = 10 \text{ sec}$ のサンプルを XPS で角度分解測定を行った。測定点は各サンプルにおいてマッピングにより得られた局所表面改質範囲の中で最も N_{1s} の信号強度が大きかった点を使用した。測定角度は $\theta = 17.5, 30, 44.4, 64.2$ であり、それぞれ $\sin\theta = 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ に対応している。なお、角度分解法では θ を小さくするほど極表面の情報が得られるが、 θ があまり小さくなると光電子の全反射や、レンズの取り込み立体角に影響が出てくるため、留意する必要がある。

3.4.2 実験結果・考察

角度分解測定の結果をまとめたのが図 27, 28 である。この 2 つの図より、被処理サンプルに関してはトーチ先端から基板までの距離 d や処理時間によらず光電子の試料表面に対する取り出し角 θ が小さくなるほど N_{1s} , O_{1s} の原子濃度が増加していることから窒素と酸素は極表面近傍に存在していることがわかる。

次に、各処理 ($d = 4 \text{ mm}$, $t = 1, 10 \text{ sec}$ 及び $d = 6 \text{ mm}$, $t = 10 \text{ sec}$) における N_{1s} , O_{1s} の角度分解測定の結果を最適な層モデルでフィッティングを行った。最適な層モデルを選択する際に、未処理の pp-styrene 膜には N は修飾されていないがあらかじめ O が修飾されていることと、プラズマ表面処理による N 修飾は膜の極表面で起こることを考慮した。N を 2 層モデルでフィッティングしても 1 層モデルでの結果とほぼ同じになるため、N の 1 層モデルの仮定は正しいと考える。O は、処理が及んでいない比較的深い部分での濃度と、処理されている部分での濃度は違うと考える 2 層モデル、それに加えてちょうど過渡的な中間の濃度の部分もあると考える 3 層モデルを仮定した。尚、2 層モデルでは $d_2 = \infty$ (式 eqrefmmm の 3 層モデルではあらかじめ $d_3 = \infty$ としている) とした。そこで N は 1 層モデルでフィッティングを行い、O は 2 層以上のモデルでフィッティングを行った。

フィッティングの近似直線には式 (16)~(18) を用いており、フィッティングの結果は図 29~図 31 のようになった。この結果より得られた近似直線の係数を用いて局所表面改質部分の各元素における原子濃度や処理深さなどのパラメータの値を算出した。その結果をまとめたのが表 11~表 13 である。また、各元素の非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path; IMFP) はどの層でも等しいとし [46]、NIST の IMFP データベースより N_{1s} は 34.14 \AA 、 O_{1s} は 30.84 \AA とする [47]。

ここで、得られた各処理 ($d = 4 \text{ mm}$, $t = 1, 10 \text{ sec}$ 及び $d = 6 \text{ mm}$, $t = 10 \text{ sec}$) における各元素 (N、O) の原子濃度や処理深さなどの表 11~表 13 のパラメータの値をもとに局所表面改質部分を z 方向に図示したのが図 32 である。N の修飾は深さ方向は全処理に共通して $2 \sim 3 \text{ nm}$ 程度である。全処理の O 最下層の原子濃度は未処理の膜の O 原子濃度 (4.76%) とほぼ同程度である

3 NH₃/HE-低温マイクロプラズマによる被処理有機材料の XPS 測定

ことがわかった。また、O の修飾深さは処理時間が短く ($d = 4 \text{ mm}$, $t = 1 \text{ sec}$)、トーチ先端と基板までの距離 d が小さい ($d = 6 \text{ mm}$, $t = 10 \text{ sec}$) と、極表面での O の原子濃度の層とさらに深い未処理部分での O の原子濃度の層との間に過渡的な O の原子濃度の層が現れることがわかった。また、処理時間が他の処理と比較して十分に長い ($d = 4 \text{ mm}$, $t = 10 \text{ sec}$) と過渡的な O の原子濃度の層はない。

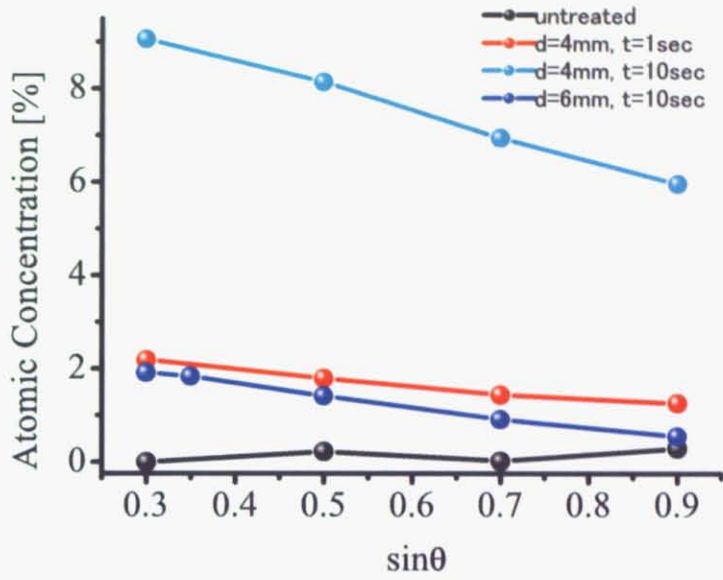


図 27 XPS による被処理 pp-styrene 膜の N_{1s} 角度分解測定

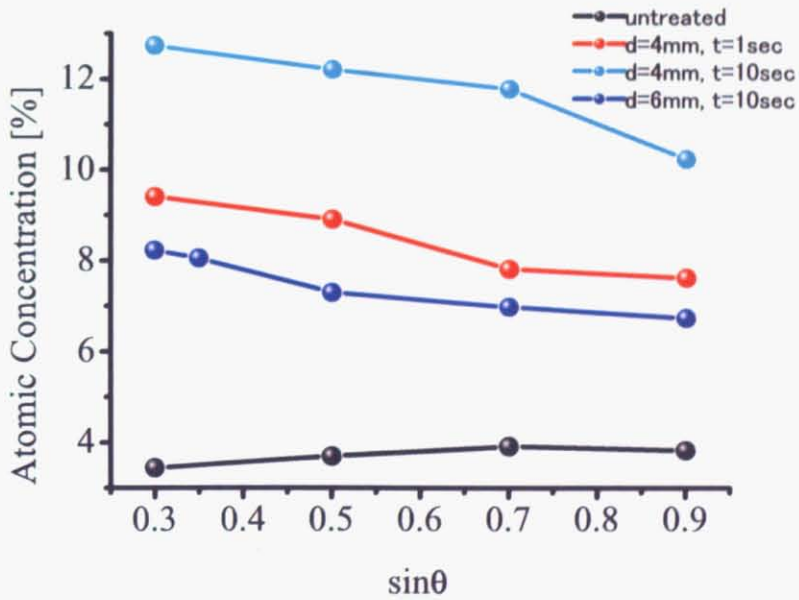


図 28 XPS による被処理 pp-styrene 膜の O_{1s} 角度分解測定

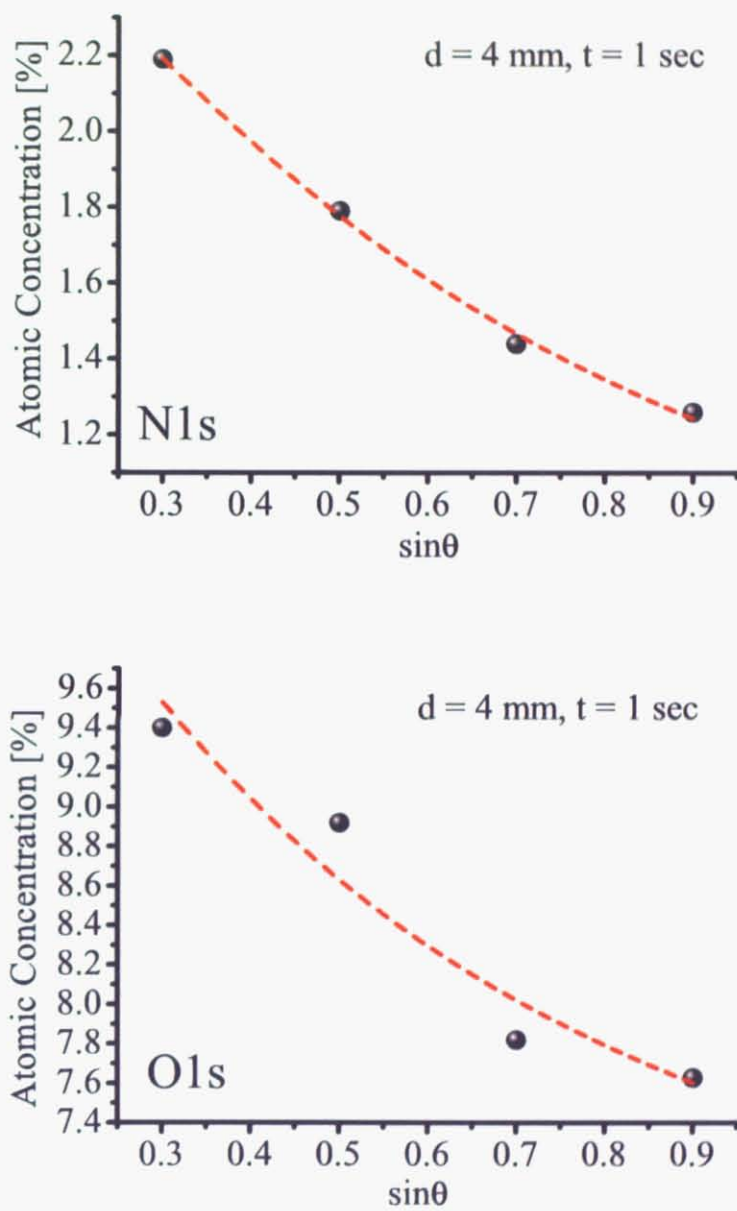


図 29 d = 4 mm、 t = 1 sec 処理のときの層モデルフィッティング

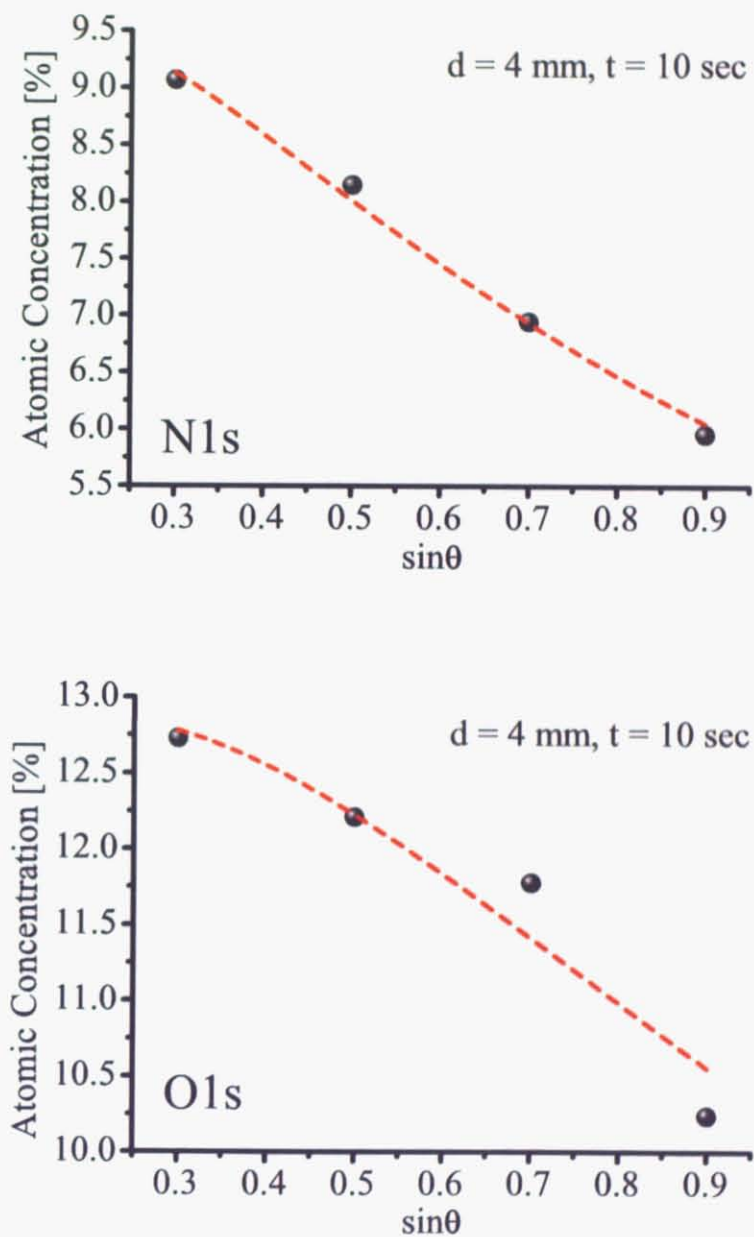


図 30 $d = 4 \text{ mm}$ 、 $t = 10 \text{ sec}$ 処理のときの層モデルフィッティング

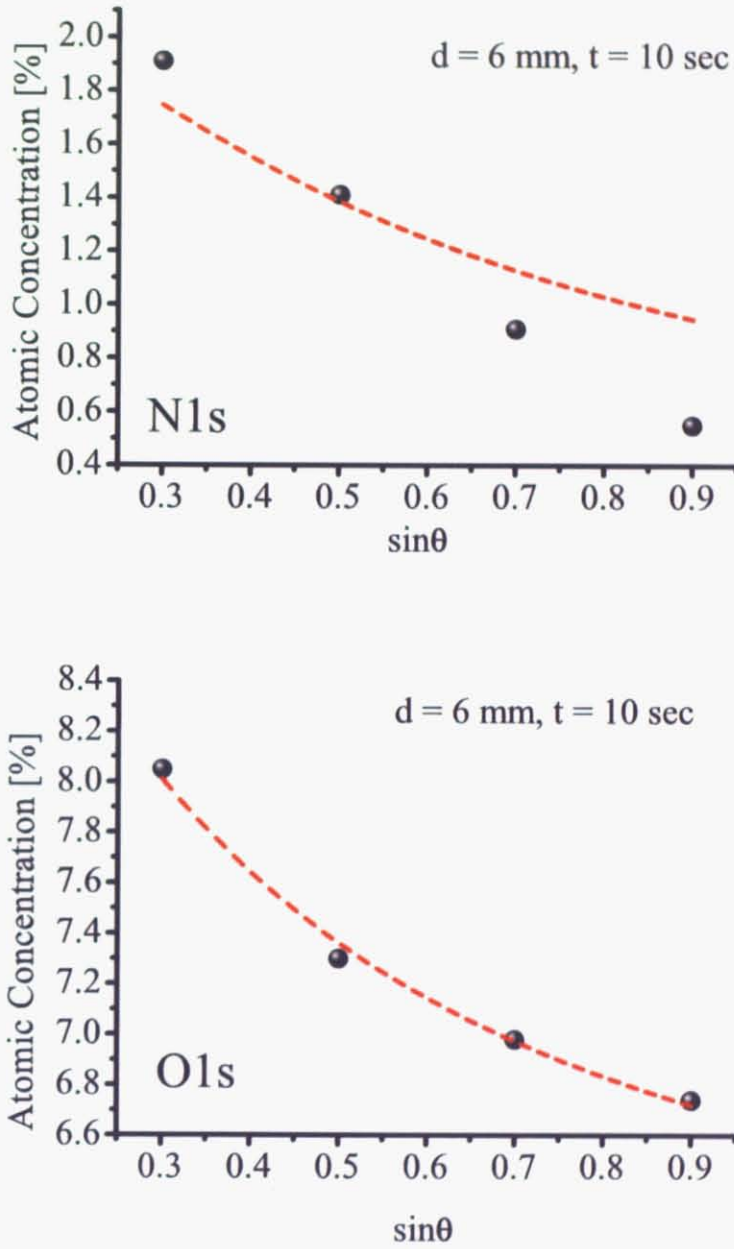


図 31 d = 6 mm、t = 10 sec 処理のときの層モデルフィッティング

3 NH_3/HE -低温マイクロプラズマによる被処理有機材料の XPS 測定

表 11 フィットティングより算出した各パラメータの値 ($d = 4 \text{ mm}$, $t = 1 \text{ sec}$)

$d = 4 \text{ mm}$, $t = 1 \text{ sec}$		
N_{1s} (1層モデル)	C_N^a	2.52 %
	d_1/λ	0.61
O_{1s} (3層モデル)	C_O^a	10 %
	C_O^b	17 %
	C_O^c	5.54 %
	d_1/λ	0.27
	d_2/λ	0.37

表 12 フィットティングより算出した各パラメータの値 ($d = 4 \text{ mm}$, $t = 10 \text{ sec}$)

$d = 4 \text{ mm}$, $t = 10 \text{ sec}$		
N_{1s} (1層モデル)	C_N^a	9.63 %
	d_1/λ	0.89
O_{1s} (2層モデル)	C_O^a	12.9 %
	C_O^b	3.02 %
	d_1/λ	1.29

表 13 フィットティングより算出した各パラメータの値 ($d = 6 \text{ mm}$, $t = 10 \text{ sec}$)

$d = 6 \text{ mm}$, $t = 10 \text{ sec}$		
N_{1s} (1層モデル)	C_N^a	2.08 %
	d_1/λ	0.55
O_{1s} (3層モデル)	C_O^a	9 %
	C_O^b	11 %
	C_O^c	5.11 %
	d_1/λ	0.5
	d_2/λ	0.48

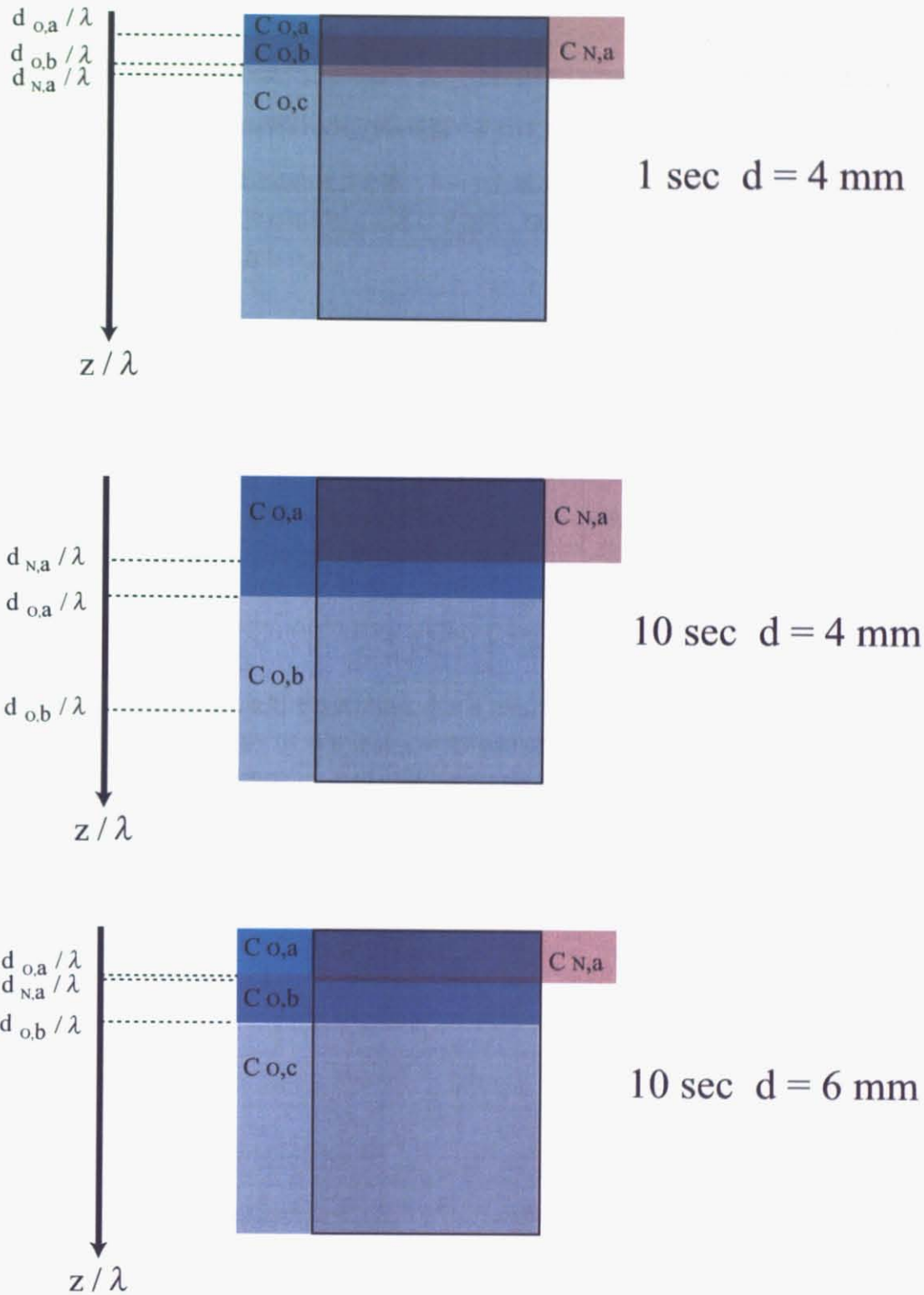


図 32 各処理における N_{1s} 、 O_{1s} の深さ方向の層モデル

3.5 まとめ

本研究における有機材料の NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理の XPS 測定結果より...

1. pp-styrene 膜は表面改質の際にトーチ先端から基板までの距離 d が小さくなるほど、そして処理時間が長くなるほど窒素、酸素官能基表面修飾の割合が増加することが明らかになった。
2. PE は、CNH₂ など電子結合エネルギー (binding energy; BE) が低い化学結合が主に生成し、PS や pp-styrene 膜は CONH₂、C(COOH)NH₂ など BE がより高い化学結合が主に生成されたと考えられる。
3. マッピングでは $d = 4 \text{ mm}$, $t = 1, 10 \text{ sec}$ 及び $d = 6 \text{ mm}$, $t = 10 \text{ sec}$ の条件での処理において窒素官能基はマイクロプラズマトーチ先端の石英管内径に相当する直径 $500 \mu\text{m}$ の円の範囲程度に局所的に修飾されていることが示唆された。
4. N の修飾は深さ方向は全処理に共通して $2 \sim 3 \text{ nm}$ 程度である。
5. O の修飾深さは処理時間が短く $d = 4 \text{ mm}$, $t = 1 \text{ sec}$ 、トーチ先端と基板までの距離 d が小さい ($d = 6 \text{ mm}$, $t = 10 \text{ sec}$) と、極表面での O の原子濃度の層とさらに深い未処理部分での O の原子濃度の層との間に過渡的な O の原子濃度の層が現れることがわかった。

4 600MHz STW 素子による NH₃/He-低温マイクロプラズマによる表面処理効果測定

4.1 緒言

本研究では STW 素子という表面弾性波センサーを用いて、pp-styrene 膜の NH₃/He-低温マイクロプラズマの表面改質による重量変化及び表面改質部分の水分子吸着性向上の効果を測定した。

弾性波センサーは、その振動・波動モードにより多種類あるが、いずれも振動体に接した物質の弾性的・電气的変化を実時間で検出するものである。現在このセンサーを用いて物質の物理・化学的变化や、膜物性の研究、そして分子種や分子濃度の測定などが行われている。このように、弾性波センサーはセンサーの種類と測定対象が多様である。1959年に水晶バルク振動子の電極上での物質吸着が発振周波数の変化として検出できることが見出されたことから [48] 研究が始まった。この物質吸着による周波数変化は発振周波数の2倍に比例するので、高周波デバイスである SAW 素子を化学センサーに応用することが 1979年 Wohltjen らにより行われた。[49] これらの素子は特定の物質に選択性を持った有機・無機薄膜を素子上に堆積させることによって、その特定の物質の吸着量を検出することが可能である [50],[51],[52],[53]。素子を高周波化すると同じ重さの物質が吸着しても高周波弾性波センサーの方がより大きな共振周波数変化を得られるため、微量物質を検出できる。今後高周波弾性波センサーは医用、食品、環境、気象などさまざまな分野に応用されると期待されている。

弾性波素子は励振モードがバルク波と表面波の2つに大きく分類される。バルク波が励振モードの弾性波素子は一般的に水晶振動子 (Quartz Crystal Microbalance; QCM) と呼ばれている。表面波が励振モードの弾性波素子には SAW 素子や STW 素子などがある。SAW 素子や STW 素子では電極指 (Interdigital Transducer; IDT) が表面波の励振に使用される。図 33 が SAW 素子や STW 素子の典型的な素子概略図である。素子は基板である水晶、IDT, 反射器から構成される。実際の STW 素子の IDT 部分を拡大した写真が図 34 である。

SAW 素子と STW 素子の違いは、波の変位が SAW 素子は波の進行方向軸と素子に垂直方向軸からなる面内で生じ、STW 素子は波の進行方向軸と素子に平行な軸からなる面内で生じる。SAW 素子の表面波は素子に垂直な成分があるため、気相のみでしか用いられないのに対し、STW 素子は表面波が雰囲気との界面で波が伝播するため、液相でも用いることができる [54]。この波の変位方向の違いは素子の材料である水晶の加工の仕方により生じる。SAW 素子では水晶は ST-cut で、その表面波速度は 3156 m/s であり、STW 素子では AT-cut の 5100 m/s となっている [55]。表面波の周波数は IDT の間隔によって制御ができる [56]。本研究では IDT の間隔が 4.25 μ m の 600MHz の STW 素子 (日本無線株式会社) を使用した。基本的には素子表面に質量増加がある

4 600MHZ STW 素子による NH_3/HE -低温マイクロプラズマによる表面処理効果測定

と、表面波伝播速度が小さくなり、素子の共振周波数が減少する。また、IDT の間隔を縮小し素子が小さくなるほど素子表面の重量増加によつての共振周波数の減少率が大きくなり、感度が良くなる。特に近い将来、主流になる GHz オーダーの STW 素子上に反応場を作製するにはマイクロプラズマを用いることが適当であると言える。

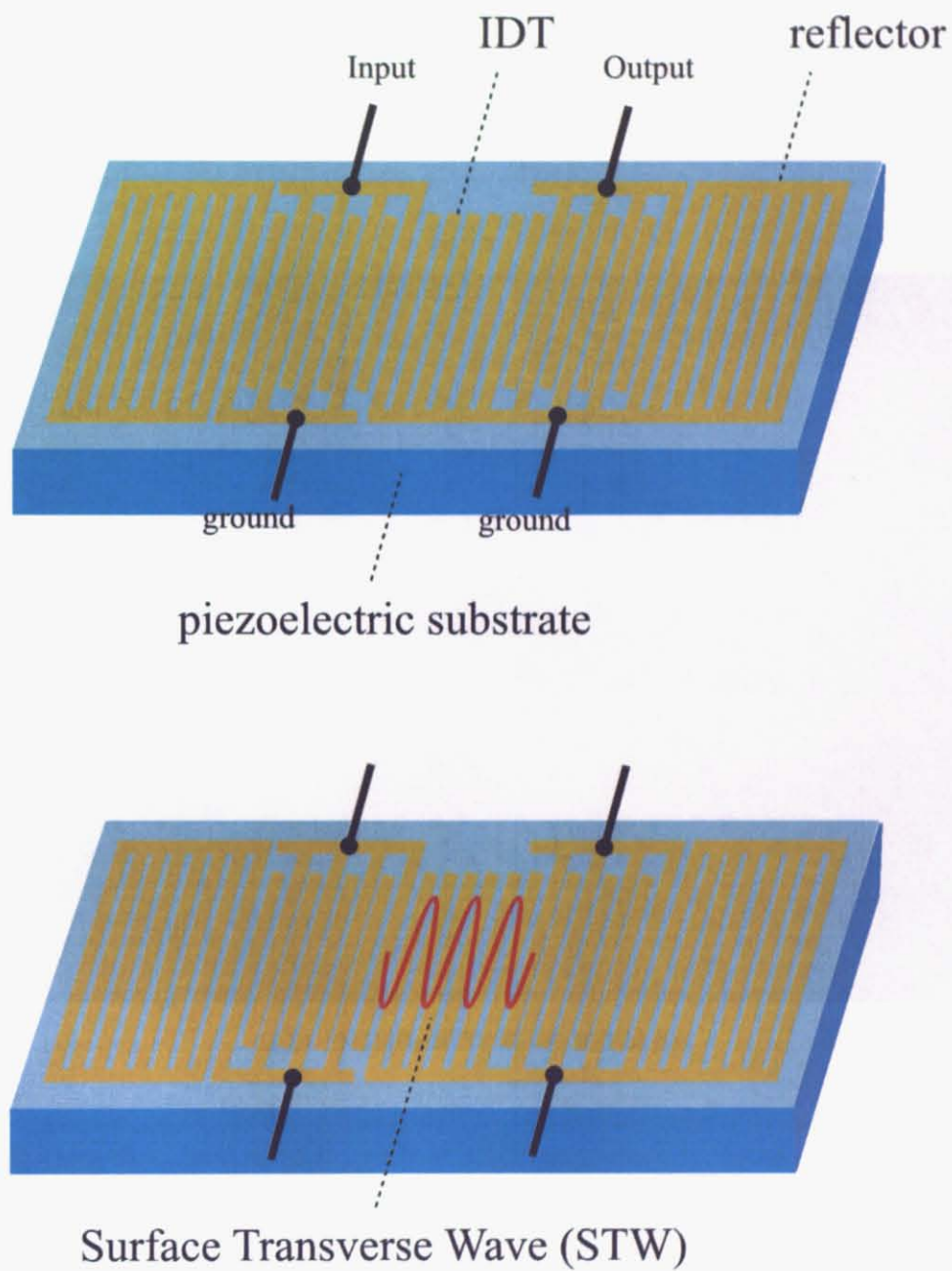


図 33 (上) SAW, STW 素子の概略図 (下) STW 素子を伝播する STW モードの波の概念図

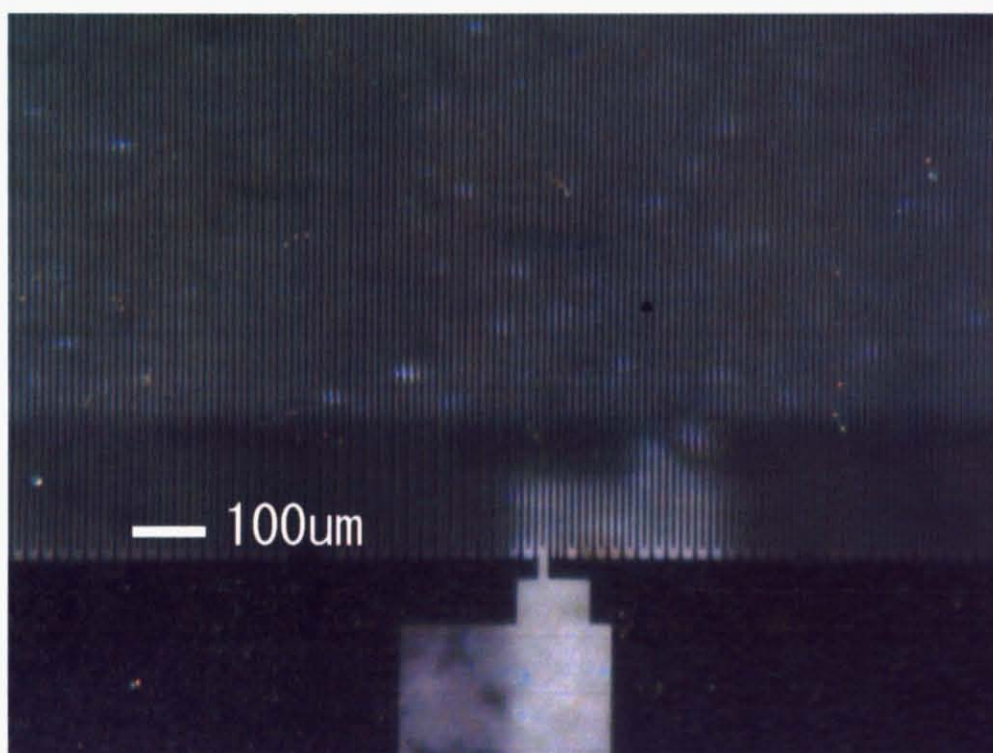


図 34 245MHz STW 素子の IDT 拡大図

4.2 N,O 官能基表面局所修飾による重量変化

ここでは 600MHz STW 素子表面弾性波センサーを用いて、pp-styrene 膜の NH₃/He-低温マイクロプラズマに表面改質による重量変化を測定した。

4.2.1 実験

プラズマ重合スチレン膜で被覆された 600MHz STW 素子のチップ部分 (図 35) を処理時間や距離をパラメータとして NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理し、素子の共振周波数変化を in-situ で測定した (相対湿度 RH~0%)。図 36 に処理の際のセットアップ概略図を示す。具体的には、トーチ先端から基板までの距離 4 mm と 6 mm を距離のパラメータとし、途中何度か処理を止めて共振周波数を測定しながら、合計 300 sec 処理を行った。各条件のもと、2つ素子を処理し、共振周波数変化率は各条件ごとに平均をとった。そこから N,O 修飾による平均重量増加分を計算した。実験に使用した 600MHz STW 素子の詳細を以下の表 14 に示す。また、NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理の条件を表 15 に示す。

表 14 実験使用 600MHz STW 素子の特性

未処理素子共振周波数 (MHz)	素子表面積 (cm ²)	pp-styrene 膜厚さ (nm)
600	5.2×10^{-3}	60 ~ 70

表 15 STW 素子上 pp-styrene 膜の NH₃/He-低温マイクロプラズマ表面改質実験条件

圧力 (Torr)	印加電圧 (kV)	周波数 (kHz)	He(sccm)	NH ₃ (sccm)	基板までの距離 (mm)
720	1.7	10	200	5	4

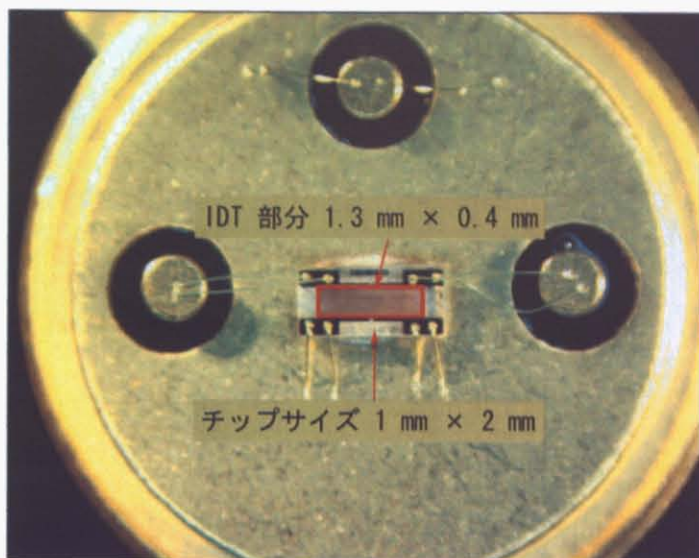


図 35 600MHz STW 素子のチップ部分拡大図

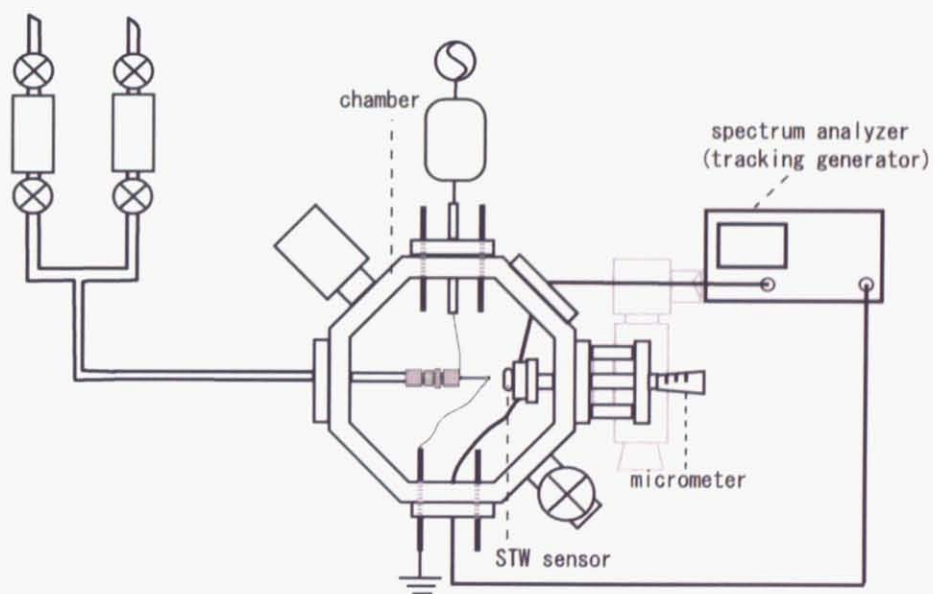


図 36 STW 素子上 pp-styrene 膜表面処理・共振周波数測定装置概略図

4.2.2 実験結果・考察

共振周波数シフト Δf は処理時間にほぼ比例して減少し、また、トーチ先端から素子表面までの距離が短くなるほどその比例係数は小さくなることが明らかになった (図 37)。ここでの Δf は同条件で処理した 2 つの素子の平均の値である。また、比較的短い処理時間のときは STW 素子のチップ部分がマイクロプラズマの面積よりも小さいために、均一に処理ができていないと考える。STW 素子は表面を均一に処理できないと信号を正しく検出できないことから十分に長い処理時間をもって測定を行い、処理時間 0 sec の時の Δf を 0 に固定した線形近似直線をひくことによって処理時間が短いときの Δf を推測する。

その結果、 $d = 4 \text{ mm}$, $t = 1 \text{ sec}$ 処理で N,O が $\phi 500 \sim 600 \mu\text{m}$ の範囲に局所表面に修飾されることによって $\Delta f = 1.52 \times 10^3 \text{ Hz}$ 変化すると推測される。600MHz STW 素子では 1 cm^2 に 2.75 pg の重量増加があると、 1 Hz 減少する [57] ので、 $\Delta f = 1.52 \times 10^3 \text{ Hz}$ の変化は $8.1 \sim 11.6 \text{ pg}$ の N,O 修飾による局所表面改質場を作製したことに対応する。

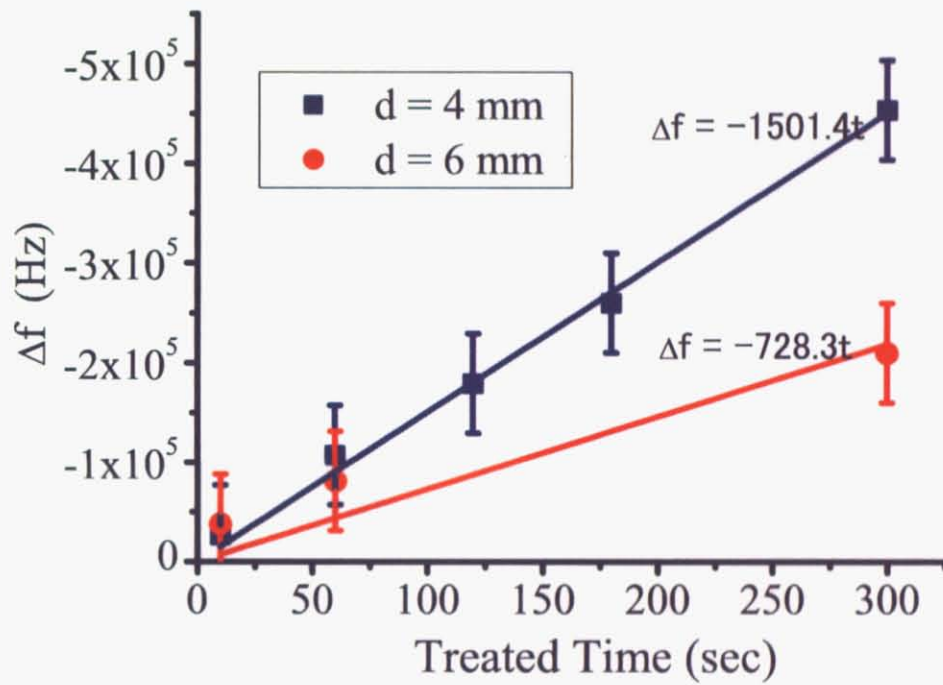


図 37 NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理による pp-styrene 被膜 600MHz STW 素子の共振周波数変化

4.3 被表面処理 STW 素子の湿度特性

ここでは 600MHz STW 素子表面弾性波センサーを用いて、pp-styrene 膜の NH₃/He-低温マイクロプラズマに表面改質による表面改質部分の水分子吸着性向上の効果を測定した。

4.3.1 実験

まず、未処理 STW 素子 (pp-styrene 膜のみ) 及び $d = 4 \text{ mm}$, $t = 300 \text{ sec}$ と $d = 6 \text{ mm}$, $t = 300 \text{ sec}$ の NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理 STW 素子の RH 9 % における共振周波数変化測定を行った。測定系の概略図は図 38 の通りである。測定チャンバーの中に同時に 3 条件の STW 素子を入れ、窒素で 180 分間パージし、続いて 60 分間 RH 9 % の雰囲気にし、その後再び 180 分間窒素でパージした。その間の共振周波数の変化を記録した。この実験は再現性を見るために 2 回行い、2 回とも同じ素子を用いた。次に、湿度を変化させたときの共振周波数変化率の結果から処理素子における吸着水分重量増加率を算出した。尚、共振周波数変化率は 2 回の測定の平均をとった。さらに、XPS による結果と併せて NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理による有機材料表面への水分子吸着性向上効果の考察をした。

4.3.2 実験結果・考察

未処理 STW 素子 (pp-styrene 膜のみ) 及び $d = 4 \text{ mm}$, $t = 300 \text{ sec}$ と $d = 6 \text{ mm}$, $t = 300 \text{ sec}$ の NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理 STW 素子を測定チャンバーの中に入れ、窒素で 180 分間パージし、続いて 60 分間 RH 9 % の雰囲気にし、その後再び 180 分間窒素でパージしている間の共振周波数変化率の記録は図 39、図 40 である。図 39 が 1 回目の測定、図 40 が 2 回目の測定で、再現性が確認された。共振周波数変化率 Δf はこの湿度実験での各素子の最大共振周波数 f_{max} とそのときの f によって以下の式 (19) のように表せる。

$$\Delta f = \left(\frac{f - f_{max}}{f_{max}} \right) \times 10^6 \quad (19)$$

RH 9 % の最大共振周波数変化率を各素子に関してまとめたのが表 16 である。そして各処理条件の 2 回の測定の平均共振周波数変化率を未処理のものと比較することにより吸着水分重量増加率を算出した。その結果、 $d = 4 \text{ mm}$, $t = 300 \text{ sec}$ の処理では未処理のときと比較して 2.63 倍、 $d = 6 \text{ mm}$, $t = 300 \text{ sec}$ の処理では 1.59 倍になった。

これを XPS のマッピングの結果と対応させると、 $d = 4 \text{ mm}$, $t = 1 \text{ sec}$ の NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理によって作製した局所表面反応場 ($\phi 500 \sim 600 \mu\text{m}$) においても水分子吸着量が 2.63 倍になると考えられ、水分吸着率を向上させる局所的反応場の作製が示唆される。実際には、1 sec 処理でも均一に処理ができる、IDT 間隔を縮小し、素子サイズをさらに縮小した共振周

4 600MHZ STW 素子による NH₃/HE-低温マイクロプラズマによる表面処理効果測定

波数が GHz オーダーの STW 素子で検証する必要がある。また、2回の測定結果とも全素子共通して窒素パージを行っているときは共振周波数変化率が右肩下がりであるが、これは窒素パージによって膜中の残留ガスもしくは水分が抜けることに起因すると考える。

表 16 被処理/未処理 STW 素子の RH 9% での共振周波数変化率

実験条件	湿度実験 1 回目 Δf (ppm)	湿度実験 2 回目 Δf (ppm)	平均 Δf_{avg} (ppm)
未処理 (pp-styrene 膜のみ)	1.64	3.91	2.78
d = 4 mm, t = 300 sec	6.29	8.29	7.29
d = 6 mm, t = 300 sec	3.36	5.54	4.4

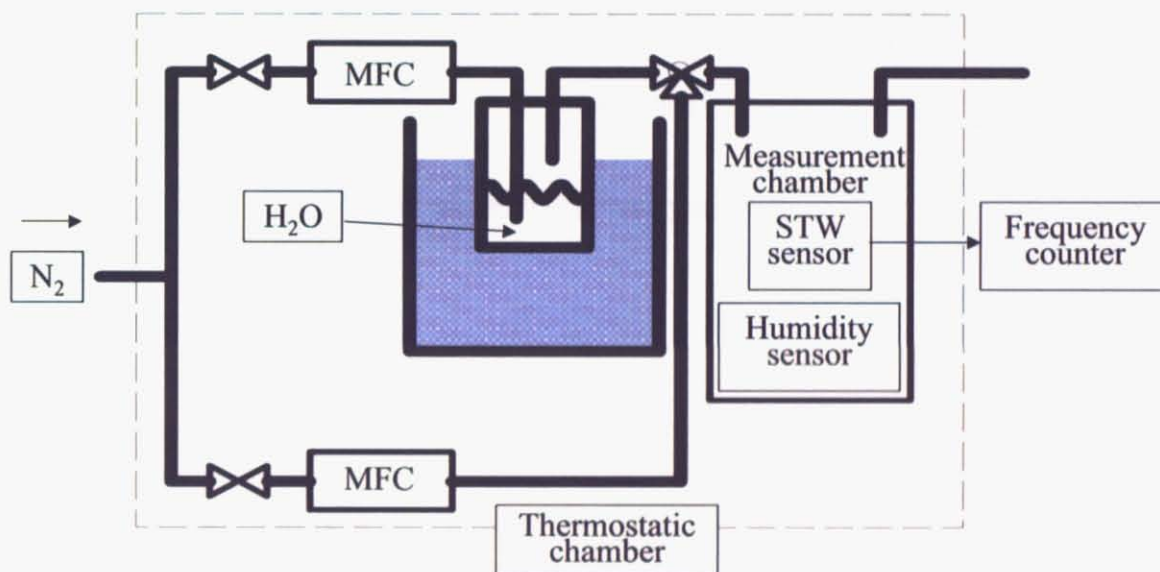


図 38 被処理 STW 素子湿度実験セットアップ概略図

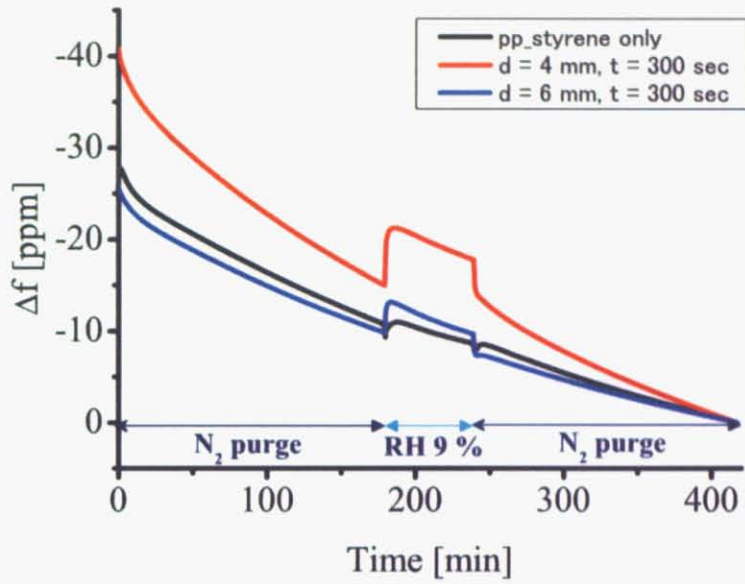


図 39 被処理 STW 素子湿度実験 1 回目

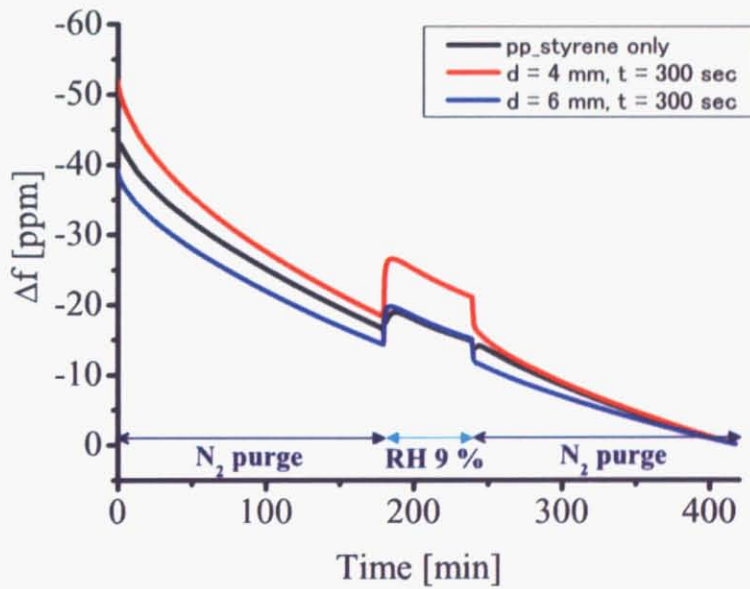


図 40 被処理 STW 素子湿度実験 2 回目

4.4 まとめ

本研究における pp-styrene 被膜 600MHz STW 素子の NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理では…

1. 共振周波数シフト Δf は処理時間に比例、トーチ先端から素子表面までの距離に反比例して減少する。
2. $d = 4 \text{ mm}$, $t = 1 \text{ sec}$ の処理は 8.1~11.6 pg の N,O 修飾による局所表面改質場の作製に対応する。
3. NH₃/He-低温マイクロプラズマ処理によって作製した局所表面改質場 (ϕ 500~600 μm) の水分子吸着量が未処理のときと比較して 2.63 倍になると考えられ、水分吸着率を向上させる局所的反応場の作製が示唆された。

5 総括と展望

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 pp-styrene 膜の局所反応場の 3 次元的解析を行った結果、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。本研究のマイクロプラズマを用いた pp-styrene 被膜 STW 素子の表面処理では、pp-styrene 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。

今回は XPS や STW 素子にて表面物性を測定するために検出限界を考慮して ϕ 500 μm の低温マイクロプラズマを使用した。現在 ϕ 20 μm の低温マイクロプラズマの発生に成功している。例えばこれ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だろう。

6 謝辞

本研究は 2004 年 4 月から 2006 年 1 月にかけて、東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻、先端プロセス物性学研究室において行われました。本研究の遂行にあたり、数々の御助言、丁寧な御指導をしていただきました指導教官である寺嶋和夫助教授に深く感謝いたします。チャレンジな研究生生活を送ることができ、日々大変充実しております。また、本研究を始めるにあたり、実験のセットアップにご協力していただいたり、貴重な御助言をしていただいた片岡様に感謝いたします。片岡様には実験結果についてのディスカッションをする訓練をしていただきました。XPS 測定では測定から解析まで貴重な御助言・ご協力をしていただいた生産技術研究所小田研究室の東技官に感謝いたします。東技官には XPS データを通して起こっている現象に気づき、推測することの魅力や大切さを教わりました。STW 素子上の膜作製等に関して貴重な御助言・ご協力をしていただいた産業技術総合研究所の黒澤茂先生、また川嶋様をはじめとする黒澤研究室の皆様に変感謝いたします。特に、皆様に実験やディスカッションのチャンスを何度も与えてくださったことにお礼を申し上げたいと存じます。そして STW 素子をご提供いただいた日本無線の奈良様には STW 素子に関しての貴重な御助言・ご協力をいただいた上に何度も理解できるまで教えてくださったことに大変感謝いたします。

研究室の皆さんには研究だけでなく様々なご協力をいただき大変感謝しております。金助手には研究に関して御助言をしていただき感謝しております。スベンさんには ITPX2e の使い方や英語を教えていただき、また研究生生活の先輩として様々なアドバイスをいただき感謝しております。笹居さん、宮副さんには装置の使い方や的確なアドバイスをいただきありがとうございます。いつも 2 人の背中を見て成長しております。石原君、澤田君には 2 年間寺嶋研での研究生生活を通して本当にお世話になりました。二人と時を同じくして研究生生活を送れたことを非常に誇りに思います。久保君、崔君にも実験のご協力をいただき、感謝いたします。また、緒方君、菊池君の研究に対する熱心さを見ていつも刺激を受けています、感謝いたします。松本さん、竹内さんには研究生生活が円滑に送れるよう様々なご配慮をいただき大変感謝しております。皆様どうもありがとうございます！

最後に、研究生生活を支え、日々応援してくださっている両親の野間弘道、弘佳に心をこめて感謝いたします。

2006 年 1 月

参考文献

- [1] 菅井秀朗. プラズマエレクトロニクス. インターユニバーシティ. オーム社, 2000.
- [2] 長田義仁. 低温プラズマ材料化学. 産業図書株式会社, 2002.
- [3] 赤崎正則, 村岡克紀, 渡辺征夫, 蛭原健治. プラズマ工学の基礎 (改訂版). 産業図書株式会社, 2002.
- [4] H. Yoshiki, K. Ikeda, A. Wakaki, S. Togashi, K. Taniguchi, and Y. Horiike. *J. Appl. Phys.*, Vol. 42, p. 4000, 2003.
- [5] S. Kurosawa, H. Harigae, H. Aizawa, J. H. Park, H. Suzuki, and K. Terashima. *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, p. 2406, 2002.
- [6] R. M. Sankaran and K. P. Giapis. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, Vol. 18, pp. 273–276, 2005.
- [7] 笠木泰雄. 東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文, 2003.
- [8] T. Nozaki, D. Asahi, and K. Okazaki. SPSM – 18 要旨集, p. 104, 2005.
- [9] J. L. Lauer, J. L. Shohet, R. M. Albrecht, C. Pratoomtong, R. Murugesan, S. Esnault, J. S. Malter, R. D. U. H. von Andrian, Bathke, and S. B. Shohet. *J. Appl. Phys.*, Vol. 96, p. 4539, 2004.
- [10] I. E. Kieft, J. L. V. Broers, V. Caubet-Hilloutou, D. W. Slaaf, F. C. S. Ramaekers, and E. Stoffels. *Bioelectromagnetics*, Vol. 25, pp. 362–368, 2004.
- [11] I. E. Kieft, E. P. Laan, and E. Stoffels. *New Journal of Physics*, Vol. 6, p. 149, 2004.
- [12] E. Stoffels, R. E. J. Sladek, I. E. Kieft, H. Kersten, and R. Wiese. *Plasma Phys. Control. Fusion*, Vol. 46, pp. B167–B177, 2004.
- [13] E. Stoffels, I. E. Kieft, and R. E. J. Sladek. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 36, pp. 2908–2913, 2003.
- [14] R. E. J. Sladek, E. Stoffels, R. Walraven, J. A. Tielbeek, and R. A. Koolhoven. *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 32, No. 4, p. 1540, 2004.
- [15] T. Ito and K. Terashima. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, p. 2648, 2002.
- [16] Y. Shimizu, T. Sasaki, T. Ito, K. Terashima, and N. Koshizaki. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 36, p. 2940, 2003.
- [17] D. Ishihara, Y. Kasaki, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, and K. Terashima. *unpublished*.
- [18] 明石和夫, 服部秀三, 松本修. 光・プラズマプロセッシング. 日刊工業新聞社, 1986.
- [19] 野崎智洋, 岡崎健. 高温学会誌, Vol. 28, No. 3, pp. 113–121, 2002.
- [20] 軽部征夫. バイオセンサー. CMC テクニカルライブラリー 113. シーエムシー出版, 2002.
- [21] F. Arefi-Kohsari, J. Kurdi, J. Tatoulian, and J. Amouroux. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 142–144, pp. 437–448, 2001.

- [22] L. Fremmhold. *Ann. Phys.*, Vol. 48, p. 407, 1968.
- [23] 飯田修一監修. 第2版 電磁気学 下. パークレー物理学コース. 丸善株式会社, 1989.
- [24] 山本学, 村山精一. プラズマの分光計測. 日本分光学会 測定法シリーズ 29. 学会出版センター, 1996.
- [25] O. Motret, C. Hibert, S. Pellerin, and J. M. Pourvesle. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 33, pp. 1493–1498, 2000.
- [26] J.J. Coogan and A.D. Sappey. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 24, p. 91, 1996.
- [27] T.C. Manley. *Trans. Electrochem. Soc.*, Vol. 84, p. 83, 1943.
- [28] H. E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, and J. F. Behnke. *Vacuum*, Vol. 71, pp. 417–436, 2003.
- [29] U. Kogelschatz. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 23, No. 1, p. 1, 2003.
- [30] K. Takaki, D. Taguchi, and T. Fujiwara. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 20, pp. 1590–1595, 1987.
- [31] K. Takaki, J. Chang, and K. G. Kostov. *IEEE Trans Dielect. Insul.*, Vol. 11, No. 3, pp. 481–490, 2004.
- [32] V. Lisovskiy, S. Martins, K. Landry, D. Kouai, J-P. Booth, and V. Cassagne. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 38, pp. 872–876, 2005.
- [33] H. N. Kucukarpaci, H. T. Saelee, and J. Lucas. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 14, pp. 9–25, 1981.
- [34] L. Mangolini. Experimental study of atmospheric pressure glow discharges controlled by dielectric barrier. University of Minnesota.
- [35] B. Eliasson and U. Kogelschatz. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 19, pp. 309–322, 1991.
- [36] 田中誠之, 飯田芳男. 機器分析 (改訂版). 基礎化学選書 7. 裳華房, 1985.
- [37] D. S. Everhart and C. N. Reilley. *Anal. Chem.*, Vol. 53, pp. 665–676, 1981.
- [38] 日本表面科学会編. X線光電子分光法. 表面分析技術選書. 丸善株式会社, 2003.
- [39] S. Kurosawa, T. Hirokawa, K. Kashima, H. Aizawa, D.S. Han, Y. Yoshimi, Y. Okada, K. Yase, J. Miyake, M. Yoshimoto, and J. Hillborn. *Thin Solid Films*, Vol. 374, pp. 262–267, 2000.
- [40] M. Tatoulian, O. Bouloussa, F. Moriere, F. Arefi-Kohnsari, J. Amouroux, and F. Rondelez. *Langmuir*, Vol. 20, pp. 10481–10489, 2004.
- [41] J. B. Lynch, P. D. Spence, D. E. Baker, and T. A. Postlethwaite. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 71, pp. 319–333, 1999.
- [42] N. Inagaki, K. Narusima, N. Tuchida, and K. Miyazaki. *J. Appl. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, pp. 3727–3740, 2004.
- [43] R. W. Paynter and H. Benalia. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 136, pp. 209–220, 2004.
- [44] R. W. Paynter. *Surface and Interface Analysis*, Vol. 33, pp. 14–22, 2002.
- [45] R. W. Paynter, M. Menard, and H. Benalia. *Plasma Process. Polym.*, Vol. 1, pp. 111–122,

- 2004.
- [46] P. J. Cumpson. *Surface and Interface Analysis*, Vol. 31, pp. 23–34, 2001.
 - [47] C. J. Powell and A. Jablonski, 2000. NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, SRD 71, US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithsburg, MD.
 - [48] G. Sauerrbrey. *Zeitschrift fur Physik*, Vol. 155, pp. 206–222, 1959.
 - [49] H. Wohltjen and R. Dessy. *Anal. Chem.*, Vol. 51, No. 9, pp. 1458–1464, 1979.
 - [50] E. Radeva and L. Spassov. *Vacuum*, Vol. 51, No. 2, pp. 217–220, 1998.
 - [51] I. D. Avramov, M. Rapp, S. Kurosawa, P. Krawczak, and E. I. Radeva. *IEEE Sensors Journal*, Vol. 2, No. 3, p. 150, 2002.
 - [52] M. Penza and V. I. Anisimkin. *Sensors and Actuators*, Vol. 76, pp. 162–166, 1999.
 - [53] C. Caliendo, E. Verona, and V. I. Anisimkin. *Smart Mater. Struct.*, Vol. 6, pp. 707–715, 1997.
 - [54] S. Shiokawa and J. Kondoh. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. J78-C-1, No. 11, p. 573, 1995.
 - [55] I. D. Avramov, IEEE member, S. Kurosawa, M. Rapp, P. Krawczak, and E. I. Radeva. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Vol. 49, No. 4, p. 827, 2001.
 - [56] F. S. Hickernell, editor. *Surface acoustic wave devices: a rewarding past, a significant present, and a promising future*. 12th Int. Conf. Microwaves and Radar.
 - [57] 谷津田博美, 奈良誠, 小貝崇, 愛澤秀信, 黒澤茂. 水晶基板上を伝播する横波型弾性表面波を利用したセンサの検討. 圧電材料・デバイスシンポジウム 2006.