

大気圧プラズマと熱の協奏効果によるナノ加工法の開発

長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センター

助教 中山 忠親

(平成 17 年度奨励研究助成 AF-2005027)

キーワード：大気圧プラズマ、ナノ加工

1. 研究の目的と背景

1.1 研究の目的

プラズマ現象におけるシミュレーションにおいては、荷電粒子のシミュレーションとなるが、これは粒子自体が外部に電磁界を形成することからこの電磁界を外場に繰り込む必要があり、膨大な計算時間を要している。これに対し、近年、計算機演算速度の向上に起因し、様々なプラズマ現象の粒子シミュレーションを行うことが可能となってきた。このことから、様々なプラズマ現象の解明がなされ、その中で、通常減圧下においてしか実現しないと思われてきたグロー放電、ストリーマー放電などの非平衡プラズマを大気圧という極めて高い濃度の物質中で得るという大気圧プラズマを形成することが出来るという予見が見いだされており、これに基づいた電源開発や電極構造の最適化などの技術改良によって大気圧プラズマの実現が果たされてきている。

著者らは、このような大気圧プラズマは極めて高い電子温度に起因して、種々の材料を分解することが出来ることを見いだしており、本研究開発においては、ナノ加工法としての本プラズマの優位性を明らかにするために、加工に適した大気圧プラズマの電源及び電極設計を行うところから研究を着手した。続いて、実際のプラズマ形成を行い、この技術を材料加工に適用することを目的として研究開発を行ったのでここに報告する次第である。

1.2 大気圧プラズマについて

大気圧でのプラズマと言えば、通常、雷のようなアークプラズマが思いたる。このアークプラズマの特徴は、電子温度はそれほど高くないが、分子温度としては極めて高く、例えば高融点金属の溶解などに実用化が進められている。これに対し、本研究開発で取り組むプラズマはストリーマー放電やグロー放電が主たる放電形式からなるプラズマであり、その電子温度が極めて高い代わりに、逆に分子温度としてはそれほど高くない。このため、物質を溶解するほどの力を持たないが、分子間の結合を切る効果は極めて高い状態であるといえる。

このような特性を有する大気圧プラズマを合成するためには、先ず前提条件として、パッシェンの法則に従って

空気中での放電を開始させるに足る電圧を印加する必要がある。ここで、空気を例にとると、湿度によっても大きく異なるものの、概ね $5 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^7$ V/m という極めて高い電圧印加が求められる。しかしながら直流電界のように定在的にこのような高いエネルギーを空気中に印加しつづけると、系内の荷電粒子密度が増大してゆくために、インピーダンスは時間を追うにつれて低下していくために、電流が直接的に流れるという現象が生じる。特に、スタティックな雰囲気中においては同現象が極めて顕著に発生する。これがいわゆるアーキングという現象であり、スパッタなどの製膜時にしばしば形成する現象である。通常、このようなアーキングは忌避されているが、むしろこの現象を積極的に利用するものがアークプラズマ法もしくはプラズマトーチ法である。このようなアーキングへの移行を避けるためのコンセプトとしては主として以下のような手法が考えられている。1. 電極を誘電体（絶縁体）で覆うことにより、系内のアーキングを抑制する（誘電体バリア放電）2. 高速にスイッチングの出来るパルス電源を用いることで、アーキングに移行する前に高電圧を遮断する。3. 系内の雰囲気を高速で置換するために高速のガス流雰囲気でのプラズマ形成を試みる。である。ここで、1. の誘電体バリア放電においては、プラズマ形成により誘電体からのデブリが形成し、これがプロセス時にコンタミネーションとして問題となる。2. の高速のパルス電源においては、アーキングを抑制するためには遅くともサブマイクロ秒でのスイッチングが必要となるために、電源構成が極めて高価になってしまう。3. の高速流量中でのプラズマ形成においては、プラズマを形成するために単なる大気圧中でも既に高電圧が必要なのに対して更なる高電圧場の形成が必要となるために、高価な電源を用いるか、マイクロプラズマと呼ばれるような極めて微細な領域でのプラズマ形成しか実現的ではないという問題がある。そこで、本研究開発においては、これらの問題点を克服する事を目的とし、2. の高価なパルス電源を用いる代わりに、GHz 帯域のマイクロ波電源を利用し、なるべく太い同心円状電極を利用したプラズマ場内に適切な流量からなる気体を導入することで大気圧プラズマを形成することを試みた。

2. 研究方法

2.1. プラズマ形成のための数値解析

前項までに示したように、本研究開発においては、ナノ加工を実現するために安価でかつ比較的大きな面積へとプラズマ形成を行うためのプラズマ電極設計を行うところから研究を開始した。このために荷電粒子シミュレーションを行い、電極構造の最適化を行った。電界・磁界中の荷電粒子運動は以下の差分方程式(1)を数値的に解くことによって得ることが出来る。

$$m \frac{\mathbf{v}(t+\Delta t) - \mathbf{v}(t)}{\Delta t} = Ze(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1)$$

しかし、この数値解析においては、荷電粒子自体が生じる電磁界の形成を無視しているためにその解は実際の系内の挙動とは異なることが多い。そこで、一つ一つの荷電粒子(実際にはある空間内に存在する n 個の粒子をまとめて計算する)を考え、これらから発せられる電磁界も繰り込んだ計算が必要となる。一つ一つの荷電粒子に対しては下記のような方程式(2)が成り立つ。

$$m \frac{d\mathbf{v}_n}{dt} = Ze(\mathbf{E}_n + \mathbf{v}_n \times \mathbf{B}_n) \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{E}_n はその電子が受ける電磁界であり、その値は式(3)で表される。

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{E}_n^0 + \sum_{i \neq n} \mathbf{E}_n^i \quad (3)$$

従って、式(3)の場合の中で式(2)で示す粒子が動き、これによって新たに形成される電磁界を繰り込んでいくことでシミュレーションを行うことが出来る。本研究開発におけるシミュレーションにおいては、荷電粒子シミュレーションコード MAGIC を用いて計算した。計算は様々な電極計上およびガス流量に対して行われたが、ここでは最終的に到達した電極構造における解(図1)を紹介する。

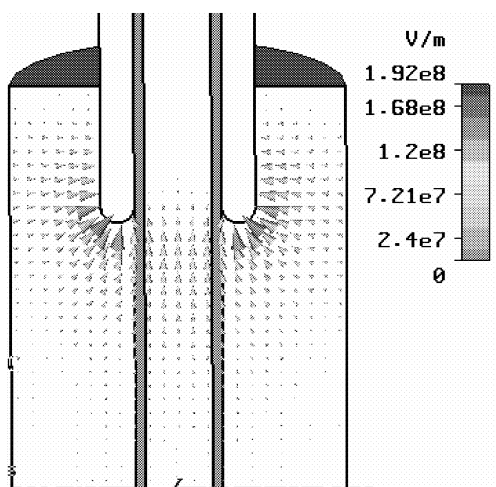


図1、荷電粒子シミュレーションによる電極構造最適化の結果例。電極中心部において、 1×10^8 V/m 以上の電界形成が可能であることを示している。

図1においては、円筒形状の電極を用い、その内部直径

を 11mm ϕ とすることによって、本研究開発で志向する大気圧プラズマの形成が可能であることを示している。なを、この際の電源出力としては、2.45GHz で 370W の高周波電源を用いている。以上のように、本研究開発においては、大気圧プラズマを形成するための電源及び電極構造について数値的な解を得てから実験を行うことにより、より効果的に研究を行うことが出来た。

2.2. 大気圧プラズマ装置の試作

前項において策定された電源および電極構造を実現するために、電極および電源を作製した。これを用いることにより、図2のような大気圧プラズマの形成に成功している。本プラズマの特徴は、電極の外にプラズマを形成させるというリモートプラズマ方式を用いていることである。このことで、ワーク材を電源内部に導入することなくプラズマによるナノ加工を施すことが出来るために、電極周りにデブリが付着することがない。デブリが電極に付着すると、そこに向かってアーキングが発生して過大電流が電源内に流れるために安全装置が働き、実験が停止してしまうために、本リモートプラズマ方式を用いることによって継続的に実験を行うことが可能となった。また、図より示されるとおり、本系は完全に大気中にさらされていることから、ワーク材の形状、面積にとらわれずに実験を行うことが出来、非常にハンドリングが良い。また、プラズマ発生のための雰囲気ガスは、アルゴン、ヘリウムなどの様な希ガスのみならず、単純に大気でもかまわない他、CVD 原料ガスのようなものでも、いずれのガスにおいてもプラズマ形成が可能であることを確認している。但し、その際に安定的にプラズマを形成するための流速および電界強度はガス種類によって異なる。例えば空気においては流量として 1.5L/min 以上、マイクロ波出力として 290W 以上の印加が必要であった。将来的にはベルトコンベア方式により連続的にナノ加工を行うことも可能であると考えている。このことは、真空を要していた従来までのプラズマエッチングなどと比べると非常に高い優位性を示しているといえる。

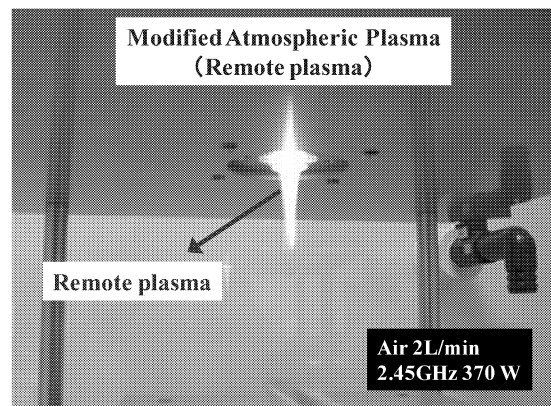


図2、本研究開発によって形成された大気圧プラズマ(リモートプラズマ方式)の図、中心のジェット様のものが大気圧プラズマ場である。

但し、本プラズマにおいては、例えば空気をガスとして用いた場合は NO_x が形成し、酸素をガスとして用いた場合には大量の O_3 の形成が認められるため、開放系での利用においては、このような有害ガスの発生に注意する必要がある事が明らかとなった。

2.3. プラズマの特性解析ならびにナノ加工性検討手法

前項までで得られた大気圧プラズマをナノ加工に供するためにプラズマの特性をプラズマ発光分光分析により行った。プラズマ発光分光分析は、リモートプラズマ部においてオーシャンオプティクス社製 USB2000 分光器を用いて測定した。測定に供した光ファイバ系は 0.5mm ϕ である。測定は in situ で行われ、経時変化も確認しているが、今回の結果においては少なくとも 30 分は定常にプラズマが出力出来ることを明らかとしている。

ナノ加工性の評価については、銅およびタングステンの細線(0.1mm ϕ)および、表面を酸化させた銅板ならびにポリマーへのプラズマ照射による変化により行った。

3. 実験結果と考察

3.1. 大気圧プラズマの特性解析

本研究開発において開発された大気圧プラズマをナノ加工に移行させるに際し、先ず、このプラズマ場の特性を解析するために、プラズマの発光分光分析を行った。プラズマ形成は前述の通り空気などを用いても可能であるが、プラズマ計測においては空気のような混合ガスでは分光結果の解釈が困難であるために主としてアルゴンガスを用いている。図3にアルゴンガスおよびアルゴンガスに有機金属錯体で、ニッケルの CVD 膜作製の原料として用いられるニッケルアセチルアセトナトを混合したガスによるプラズマ発光分光分析の結果を示す。

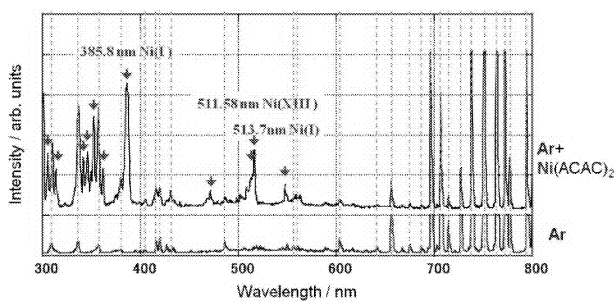


図3. アルゴン(下段)およびアルゴンにアセチルアセトナト錯体を混合したガス(上段)における大気圧プラズマの発光分光分析結果

図より分かるとおり、 Ar^+ からの発光が示されているほか、ニッケルアセチルアセトナトを混合したガスにおいては、これが完全に乖離し、500nm 付近に C_2 による発光が確認されたほか、 Ni(I) からの発光なども確認されている。このことから、本プラズマにより、単原子(Ar)の乖離作用のみならず、比較的大きな分子数を有する分子も乖離させ

るに十分なエネルギーを有していることが明らかとなった。このことにより、本プラズマ状態は原子レベルでの乖離作用を利用したナノ加工に供するに足るエネルギーを有していることを確認した。

3.2. 金属細線への大気圧プラズマ照射

ナノ加工性能を確認するために、プラズマ場中に銅およびタングステンの細線を導入した。挿入したことに伴い、表面から気化している様子が観察された。周辺部に付着物が形成されたため、これを走査型電子顕微鏡で観察を行ったものを図4, 5, に示す。

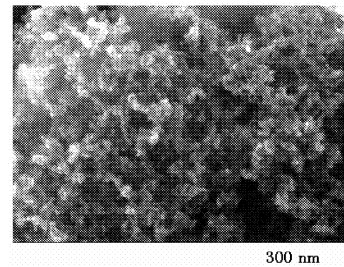


図4. 銅細線を大気圧プラズマに導入した後に形成した付着物のSEM像

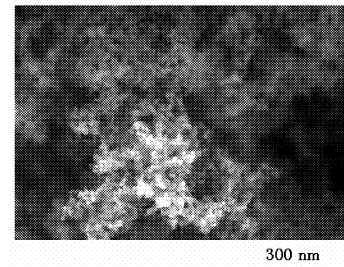


図5. タングステン細線を大気圧プラズマに導入した後に形成した付着物のSEM像

図4, 5, より分かるとおり、付着物はナノ粒子となっていることが確認された。この形成メカニズムは明らかとなっていないが、電子温度は高いが、実温度(温度計で測定できる温度)が低いプラズマであるために、単純に大気圧プラズマの効果だけではこのような現象は説明できない。ここで、ワイヤーがこのような急速に気化する現象はワイヤーが十分に長い状態の場合にのみ発生することを見いだした。これは、リモートプラズマ系外に若干漏洩しているマイクロ波が導電細線に照射され、これが十分長いワイヤの場合は別の端がアースと同等の状態になったためにワイヤ内に誘導電流が形成されたために誘導加熱の効果も相乗的に発現したためであると考えられる。このような現象は当初計画したときには想定し得なかった現象である。この現象をうまく活用すれば、導電体の加工に対し、プラズマの効果と誘導加熱の協奏作用による高速なナノ加工が可能となることを見いだされた。

3.3. 表面が酸化した銅板へのナノ加工例

ナノ加工の効果を検証するために、空気中でのアニールにより酸化処理を施し、0.5 ミクロン程度の酸化被膜をつけた銅板に対して、Ar ガスを用いてプラズマ照射を行った。10 分間プラズマ照射をした前後のデジタルカメラ写真を図 6 に示す。図より分かるとおり、約 10 分間のアルゴンガス照射により、表面の酸化銅被覆がほぼ完全に除去できることを確認した。

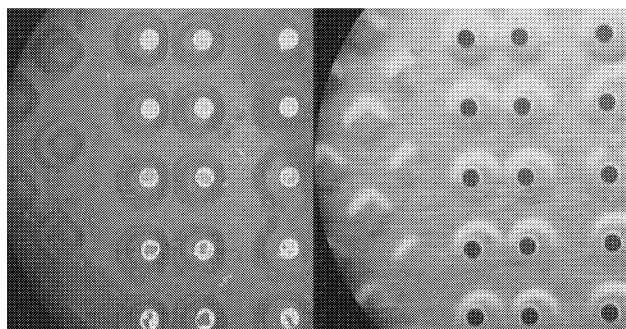


図 6. 大気圧プラズマ処理を施した銅板のデジタルカメラ写真。左図は照射前、右図は照射後。

このことから、本プロセスは表面のナノ～マイクロメートルレベルでのエッチングに優れた手法であることを見いだした。本プラズマは低温であるため、プラスチック基板上のセラミックス被覆あるいは金属被覆を除去するための手法として有効であるということが見いだされた。但し、本手法においては長時間のプラズマ照射により、空気中の酸素に起因すると思われるせっかく除去した部分に対して酸化皮膜の再形成が生じる可能性があることも確認されており、反応系全体を Ar のような不活性な雰囲気にした方が好適であると考えられ、機構上の改良を更に続ける必要があると思われる。

3.4 ポリマー上への大気圧プラズマ照射例

繊維の撥水性と疎水性は繊維の種類による表面エネルギーに立脚した問題であるが、このような素材の効果に加え、ハスの歯に見られるように表面形状をナノレベルで凸凹にすることにより構造的に表面エネルギー状態を制御することで撥水性や親水性を制御できることが知られている。本プラズマにおいてこのようなナノレベルの凸凹が出来れば繊維への撥水性および疎水性制御方法として優れた手法となりうる。この見地に基づき、フッ素を 1% 含んだアルゴンガスプラズマを繊維に照射する実験を行った結果を図 7 に示す。図より分かるとおり、照射前に親水性であった布を疎水化することが出来ることを確認した。これは、繊維表面をフッ素により疎水化するという物質変化に加え、表面の構造を変化させるという双方の効果に起因した効果であると考えられる。この結果から、本プロセスが低温プロセスであることにより、金属、セラミックスなどの高融点材料への加工性はもちろんのこと、低融点性の物質へのナノレベル微細加工法としての優位性が

あることが確認されたといえる。

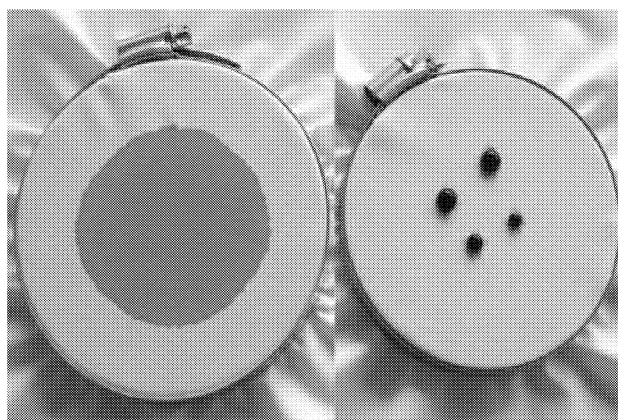


図 7. 撥水性ポリマー状へのフッ素含有大気圧プラズマの照射例。右のように疎水性が付与されたことが示された。

4. まとめ

高周波電源と電極構造を計算機シミュレーションにより最適化することにより、大気圧中でのストリーマー放電並びにグロー放電による大気圧プラズマの形成に成功した。得られたプラズマ状態をプラズマ発光分光分析により測定したところ、本プラズマ中においては単原子のみならず、分子状物質や金属元素も乖離し、活性化していることが示された。このプラズマ中に金属、絶縁物、ポリマーを作用させることにより、いずれの材料においても表面加工されることが示された。以上の事により、大気圧プラズマ法の特長を生かしたナノ加工が可能となり、新たなプラズマエッチング手法としての本手法の特性を明らかにすることが出来た。

5. 謝辞

本研究を行うに当たり、財団法人天田金属加工機械技術振興財団より奨励研究助成金を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。また、実験に協力された本学学生、横尾知行君、井口祥一君、鈴木俊太郎君、篠田俊介君に感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) 中山忠親、関野 徹、楠瀬尚史、新原皓一:日本鉄鋼協会第十二回ヤングサイエンティストフォーラム講演テキスト, (2005), 12-15
- 2) 中山 忠親, 横尾知行, 江 偉華, 篠田俊介, 末松久幸, 鈴木常生, 新原 皓一:平成 18 年電気学会基礎・材料・共通部門大会 講演予稿集, (2006) P-4.
- 3) 中山忠親, 江 偉華, 横尾知行, 末松久幸, 鈴木常生, 新原皓一:日本金属学会春期大会講演予稿集(2006) 448.
- 4) 中山忠親, 江 偉華, 横尾知行, 末松久幸, 鈴木常生, 新原皓一:日本応用物理学会 北陸・信越支部講演大会講演予稿集(2007) E-01.