

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：13801
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2017～2019
課題番号：17H03156
研究課題名(和文) ナノスケール微細加工および組成分析可能な大気圧プラズマ照射プローブ顕微鏡の開発

研究課題名(英文) Development of a microfabrication/analysis system using a probe microscope capable of irradiating an atmospheric pressure plasma jet

研究代表者
岩田 太 (Iwata, Futoshi)
静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：30262794
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧プラズマジェット(atmospheric pressure plasma jet :APPJ)を局所的に照射することで、表面微細加工と加工状態の組成分光分析が可能なナノ加工・分析システムを開発した。本装置は先端に微小開口を有するナノピペットをプローブとする走査型プローブ顕微鏡により高精度に位置決めされたナノピペット先端からAPPJを局所照射する。プラズマ原料ガスに反応性ガスを少量添加することで、活性種による加工効率の向上を実現した。また、高周波プラズマを照射可能にすることで、加工効率を向上させた。さらにプラズマ発光分光により、加工現象を分析する装置を開発し、その有効性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気圧プラズマジェット (Atmospheric pressure plasma jets: APPJs) はその多様な特徴から表面改質、プラズマCVD、殺菌・滅菌など幅広い分野で様々な応用が研究されている。APPJは大気圧下で生成されることから、シンプルで低コストな装置構成での微細加工システムを実現した。APPJのサブマイクロスケールでの微細加工を扱った本研究成果は微小電気機械システムなどのマイクロデバイスの低コスト且つ簡易的なプロセスでの試作品作製への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：By locally irradiating an atmospheric pressure plasma jet (APPJ), we have developed a nanofabrication/analysis system capable of surface microfabrication and composition spectroscopic analysis of the fabrication state. This system locally irradiates APPJ from the tip of the nanopipette, which is positioned with high precision by a scanning probe microscope that uses a nanopipette with a microscopic aperture at the tip. By adding a small amount of reactive gas to the plasma source gas, we have improved the processing efficiency due to active species. In addition, processing efficiency was improved by enabling irradiation with high-frequency plasma. Furthermore, we have developed a device that analyzes fabricating phenomena by plasma emission spectroscopy and demonstrated its effectiveness.

研究分野：精密工学，応用物理

キーワード：大気圧プラズマ 走査型プローブ顕微鏡 ナノピペット 微細加工

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、大気圧プラズマジェット (Atmospheric pressure plasma jets: APPJs) はその多様な特徴から表面改質、プラズマ CVD、殺菌・滅菌など幅広い分野で様々な応用が研究されている。APPJ は大気圧下で生成されることから、真空装置が不要であり、シンプルな装置構成での生成が可能である。また、APPJ は放電ノズルからジェット状に伸長するため、照射範囲を局在化することが可能となる。このことから、APPJ を用いた微細加工技術が開発されている。従来研究のプラズマ加工サイズは主にサブミリメートル程度であるため更なる微細化が期待されている。マイクロやサブマイクロメートルサイズでの加工が実現できれば、特に微小電気機械システム (Micro Electro Mechanical Systems: MEMS) などの微細デバイスの試作品作製への応用が期待できる。こうした微細加工技術として、これまでに我々はサブマイクロメートル程度の微小開口を先端に有するナノピペットを用いることで、大気圧プラズマジェットを先端開口から照射できるシステムを開発し、局所的に基板表面に照射することで、レジスト膜表面をサブマイクロスケールで微細加工が可能であることを実証した。しかしながら、扱えるプラズマが低周波低温プラズマに限っており、相互作用の弱さから加工可能な材料には制限があり、加工効率も低い状態であった。また、プラズマ照射加工中の材料との相互作用は明らかになっておらず、加工現象を分析し評価する必要がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は先端に微小開口を有するナノピペットをプローブとする走査型プローブ顕微鏡を用いて、ナノピペット先端から大気圧プラズマを局所照射することで、表面微細加工と加工状態の組成分析が可能なナノ加工・観察および分析システムを開発することである。走査型プローブ顕微鏡により高精度に位置決めされたナノピペットプローブ先端から大気圧プラズマを局所照射することで、マスクレスでの微細加工を実現する。プラズマ原料ガスに試料との反応性のガスを少量添加することで、活性種による加工効率の向上を実現する。また、低周波低温プラズマに加えて高周波誘導結合プラズマを照射可能にすることで、加工効率を向上させる。さらに加工中のプラズマ相互作用によるプラズマ発光分光など加工中の現象を観察可能な分析法を開発し、プラズマ科学・加工学における本装置の有効性を示す。

3. 研究の方法

APPJ の局所照射による微細加工において、He や Ar とした原料ガスをナノピペットに導入し、数 kHz の高電圧パルスを印加することでピペット内に低周波の低温プラズマを励起させ、ピペット先端開口からプラズマジェットを照射する技術を実現した。加工効率を向上させるために、原料ガスに微量の反応性ガスを添加することで、原料ガスのみで生成された APPJ では加工が困難であった材料の微細加工を実現した(図 1 参照)。また、プラズマ密度を上げるために低周波低温プラズマに加えて、誘導結合プラズマ

(Inductively Coupled Plasma, : ICP) を用いた高周波プラズマを照射可能なシステムを構築した。高周波プラズマは、ナノピペット周囲に配置したコイルに高周波電圧を印加した誘導結合により原料ガスを励起させる必要がある。そこで高周波電圧を誘導結合用コイルに印加するための自動整合装置を構築し、インピーダンスマッチングさせることで誘導結合させ、プラズマ生成を実現した。低周波の低温プラズマに加えて、高周波プラズマを照射可能なシステムとすることで、それぞれの照射による加工特性や加工効率を比較し、高周波プラズマによる加工効率の優位性を確認した。その後、この加工システムの加工精度の向上のために、開発した低周波および高周波プラズマ照射可能なナノピペットプラズマ照射源を走査型プローブ顕微鏡 (SPM) に実装し、ピペット先端の高精度な位置決めと、照射後の加工表面を観察するシステムを構築した。さらに照射したプラズマと加工材料との相互作用を評価可能な分析手段としてピペット先端のプラズマ光を顕微分光するシステムを構築し、加工効率と発光スペクトルの相関の評価に取り組んだ。

4. 研究成果

1) 添加ガスによる加工効率向上

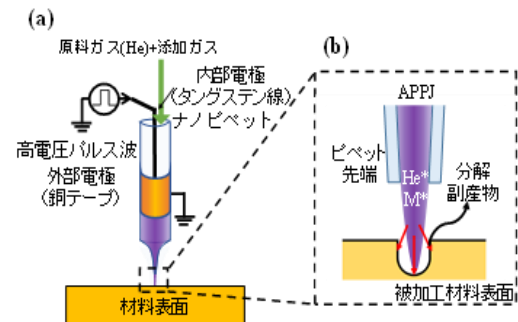


図1 局所的 APPJ 微細加工原理
(a) APPJ 生成方法, (b) 添加ガスを用いた APPJ による除去加工の原理

本研究で使用する APPJ は誘電体バリア放電の原理を用いて生成される。まず、ナノピペット内部にプラズマ化させる原料ガスを導入する。ナノピペット内部には高電圧電源と接続されたタングステン線が挿入されており、内部電極として機能する。外部には GND に接続された銅テープが巻かれており、外部電極として機能する。内部電極に高電圧パルス波を印加することで、電極間で放電が起こり、原料ガスがプラズマ化し、先端からジェット状に射出される。原料ガスにはプラズマ生成に一般的に用いられる He を用いた。APPJ によりその内部に含まれる添加ガス成分が励起され、ラジカル M^{*} が生成する。このラジカル M^{*} が試料と化学反応を起こすため、APPJ が照射された領域では試料が分解され、除去加工が達成される。本研究では高分子膜の加工効率を向上させるために、He 原料ガスに活性種として微量の酸素ガスを添加することで、He 原料ガスのみで生成された APPJ では加工が困難であったアクリル樹脂膜に対して除去加工を実現した(図 2 参照)。その他、添加ガスとして水蒸気を加えることで、反応性が高いヒドロキシルラジカルを用いた加工法も実現した。APPJ を照射しながらナノピペットを任意に移動させることで、ライン加工の描画を実現した。これらの結果により、高分子材料のサブマイクロメートルでのマスクレス微細加工の実現において重要な知見を得た。

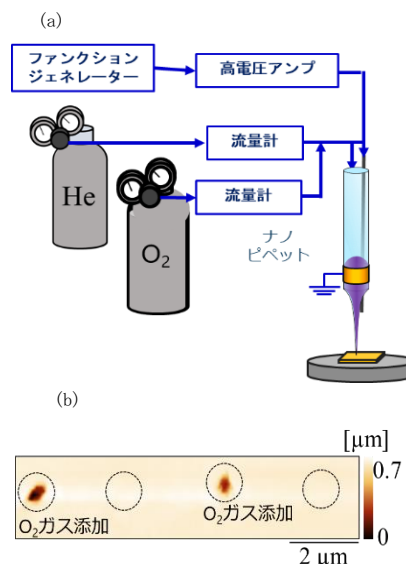


図 2 添加ガスによる加工効率の向上
(a) 装置構成, (b) 添加ガスをを用いた APPJ による除去加工結果
酸素を添加した時のみ加工痕を確認

2) 高周波プラズマの複合化による加工効率の向上

ナノピペットをプラズマ照射用のノズルとして用いた大気圧高周波プラズマ局所照射装置を開発した。また、加工試料には低周波プラズマでは加工効率が低いとされるアクリル樹脂膜 (Polymethyl methacrylate: PMMA) を用いた。低周波プラズマと高周波プラズマの加工痕を比較することで、加工効率の向上を確認した。

本装置は、低周波プラズマをイグナイターとして用い、高周波プラズマを生成した。高周波プラズマは高温であるため、融点が高い石英製のナノピペットをノズルとして用いた。ナノピペット内部にワーキングガスとして Ar を導入した。ナノピペット内部に挿入した針電極に低周波高電圧を印加することで、ナノピペット内部に低周波プラズマが生成される。この状態でナノピペットに設置された銅コイルに高周波電流を印加することにより、誘導電流が発生し、高周波プラズマが照射される。

本装置で生成された高周波プラズマを用いてアクリル樹脂膜の除去加工を行った。低周波プラズマのみを照射した場合と低周波プラズマおよび間欠的に高周波プラズマを照射した場合のエッチング深さの比較を行った。図 3 に 2 つの条件で加工した PMMA 表面形状を示す。また、それぞれのエッチングプロファイルの AFM (Atomic Force Microscope) 像を示す。これらの結果から、高周波 APPJ を照射した加工痕のエッチング深さの方が深いことがわかる。低周波プラズマのみの場合に比べて高周波プラズマを照射した場合ではエッチングレートが 9 倍向上した。

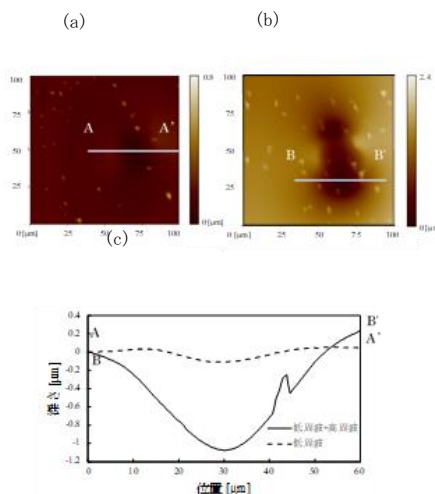


図 3 高周波 APPJ プラズマによる加工効率向上
(a) 低周波 APPJ での加工痕, (b) 高周波 APPJ での加工痕, (c) それぞれの断面プロファイル
高周波 APPJ での加工効率向上を確認

3) APPJ 加工過程における局所的なプラズマ発光分光装置の開発

微細加工中のプラズマ発光の分光分析を行うことで、プラズマによって励起された活性種の発光量を測定した。これによって、添加ガス流量と活性酸素種の生成量の関係および、加工効率の関係を評価した。ピペット開口から伸長した APPJ は、空気中のガスを電離および励起させる。電子が基底状態に遷移する際に、放射された光の波長は励起種ごとに固有であるため、分光器を用いることで、励起した原子を特定することが可能である。本研究ではナノピペット先端から照

射されているプラズマの発光分光分析を行った。ナノピペットの開口径はサブマイクロメートルと小さく、発光強度も微弱である。そのため、対物レンズを用いてプラズマ発光を集光し、分光器に入射させた。図4に示す装置構成において、ピペット下方のミラーに映るピペット先端のプラズマ光に焦点を合わせる光学系を用いて光ファイバの径 400 μm のコア部に入射し、分光器 (FLAME-S, Ocean Optics) によって分光分析を可能とした。

APPJ によって PMMA を加工する際は、He ソースガスに加えて酸素を反応性ガスとして少量添加し、活性酸素種のスペクトル強度から生成量を計測した。本研究では、PMMA のエッチング加工に主に起因していると考えられる 0(777~779 nm) の発光強度を計測した。また、プラズマ中の励起種と加工深さとの関係性を評価するため、PMMA のエッチング加工と同時にプラズマ発光分光測定を行った。実験結果として、印加電圧 3.5 kV pp においては、0 の発光量の増減に伴って PMMA の加工効率が変化したことが確認された。0 の発光量および加工効率は酸素添加量の増加に伴い、一旦、増加するが、さらに添加量を増やすとプラズマ発光強度が低下し、加工効率および 0 の発光量は減少することが分かった。このことから加工効率の向上には添加ガス量の最適化が必要であるとの知見を得た。

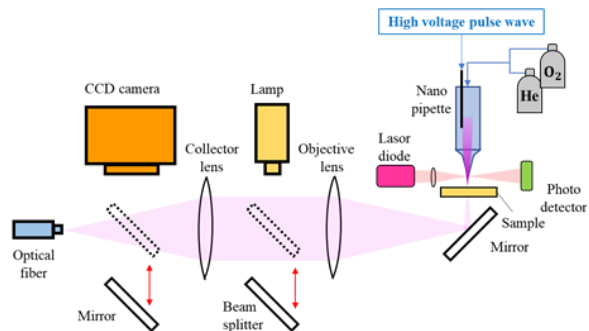


図4 APPJ 微細加工機に複合化したプラズマ分光装置
対物レンズにより、ピペット先端の微小開口での APPJ プラズマ発光の分光分析が可能

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 S. Yamamoto, D. Morimatsu, A. Nakamura, A. Ogino, M. Nagatsu, F. Iwata
2. 発表標題 Fine processing of polymer by localized atmospheric pressure plasma jet using helium source gas mixed with reactive gas
3. 学会等名 The25th International Collquium on Scanning Probe Microscopy(ICSPM) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Yamamoto, D. Morimatsu, H.Nakamura, A. Ogino, M. Nagatu, F. Iwata
2. 発表標題 Fine processing of polymer surface by irradiating local atmospheric pressure plasma jets using helium source gas mixed with water vapor
3. 学会等名 The28th International Symposium on Micro-NanoMechatoronics and Human Science(MHS) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本 将, 森松 大亮, 中村 篤志, 荻野 明久, 永津 雅章, 岩田 太
2. 発表標題 走査型ナノピペットプローブ顕微鏡を用いて局所照射した水蒸気添加の大気圧プラズマジェットによるポリマー表面の微細加工
3. 学会等名 2017年精密工学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 F. Iwata
2. 発表標題 Fine processing of materials by localized atmospheric pressure plasma jet using a scanning nanopipette probe microscope
3. 学会等名 The 3rd international symposium on "Recent Trends in Elucidation and Function Discovery on Next Generation Functional Materials・Surface/Interface properties" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩田 太
2. 発表標題 Nano fabrication and manipulation using scanning probe microscopes with nanopipettes
3. 学会等名 ナノ学会主催 ナノ構造・物性-ナノ機能・応用部会合同シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Yamamoto, D. Morimatsu, M. Shimomura, A. Ogino, M. Nagatsu, and F. Iwata
2. 発表標題 Fine positioned deposition using a localized atmospheric pressure plasma jet irradiated from a nanopipette
3. 学会等名 The8th International Conference on Positioning Technology (ICPT2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Yamamoto, D. Morimatsu, M. Shimomura, A. Ogino, M. Nagatsu, and F. Iwata
2. 発表標題 A novel fine deposition technique using ananopipette probe microscope capable of irradiation of alocalized APPJ
3. 学会等名 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 将, 森松 大亮, 下村 勝, 荻野 明久, 永津 雅章, 岩田 太
2. 発表標題 大気圧プラズマジェット照射可能な走査型ナノピペットプローブ顕微鏡を用いたシリコン酸化物の局所堆積法の開発
3. 学会等名 2018年精密工学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 将, 森松 大亮, 下村 勝, 荻野 明久, 永津 雅章, 岩田 太
2. 発表標題 ナノピペットを有するプローブ顕微鏡を用いた大気圧プラズマジェットの局所照射による微細堆積加工法の開発
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 戸田 竣, 下村 勝, 荻野 明久, 永津 雅章, 中澤 謙太, 岩田 太
2. 発表標題 ナノピペットノズルを有する大気圧高周波プラズマジェット局所照射装置の開発と表面微細加工への応用
3. 学会等名 2019年度精密工学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸田 竣, 岩田 太
2. 発表標題 大気圧高周波プラズマジェットを用いた微細除去加工法の開発
3. 学会等名 新領域研究会2019東京
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	永津 雅章 (Nagatsu Masaaki) (20155948)	静岡大学・電子工学研究所・特任教授 (13801)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	下村 勝 (Shimomura Masaru) (20292279)	静岡大学・創造科学技術大学院・教授 (13801)	
研究 分 担 者	荻野 明久 (Ogino Akihisa) (90377721)	静岡大学・工学部・准教授 (13801)	