

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400533

研究課題名(和文) 大面積から小面積まで可変の紫外光発生高気圧面生成プラズマ源の研究

研究課題名(英文) High pressure and flat panel plasma sources for ultraviolet light-emitting from a large area to a small area

研究代表者

文 宗鉉 (MOON, Jonghyun)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：30514947

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：均一性に優れた先鋭な $\mu\text{m}$ から $\text{nm}$ サイズ構造作製が容易なマイクロエレクトロメカニカルシステム技術の一種、転写モールド法を用いることで、数百から数 $\text{kV}$ の高電圧印加による突起の破壊にならない高硬度・高化学安定性のあるアモルファスカーボン等の材料からなる転写モールド法微小突起陰極アレイプラズマ源を作製した。基底部長さ $1570\text{nm}$ から $41\text{nm}$ まで微小化した場合の放電開始電圧は $201\text{V}$ から $160\text{V}$ と低くなり、放電電流変動率は $1.8\%$ となり、従来の誘電体バリア放電の $0.5\text{--}2.1\text{kV}$ 、 $2\text{--}6\%$ と比較して、非常に低電圧駆動と高い安定性を持つ転写モールド法微小突起陰極アレイプラズマ源の試作が成功した。

研究成果の概要(英文)：Stable, low breakdown voltage discharges and nano-structured cathode arrays have been developed by using Transfer Mold emitter fabrication method and amorphous carbon thin film having a high hardness and a high chemical stability to realize highly efficient and reliable ultraviolet light-emitting plasma sources. Nano-structured Transfer Mold cathode array plasma sources having emitter sizes of as small as  $41\text{ nm}$ , exhibited the extremely low breakdown voltages and the small discharge current fluctuations of as low as  $160\text{ V}$  and  $1.8\%$ , being compared with  $0.5\text{--}2.1\text{ kV}$  and  $2\text{--}6\%$  of conventional dielectric barrier discharges.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：基礎・放電プラズマ MEMS 高気圧プラズマ 微小突起アレイ陰極 紫外光

### 1. 研究開始当初の背景

紫外光は、水銀蒸気と希ガスの混合気体をプラズマにより励起することで人工的に発生することができる。ガス圧力が数 Torr 程度と低圧下での放電を利用した低圧水銀ランプは発光効率がよく、紫外光励起蛍光体と組み合わせた蛍光ランプとして、古くから照明機器に利用されている。近年、紫外光の利用は照明機器から工業や医療など広がりを見せている。工業分野においては、200nm 以下の波長を持つ真空紫外光は大面積ディスプレイ基板や半導体フォトマスクの精密光洗浄用やプラスチック等の表面改質用光源が利用されている。ディスプレイ基板や半導体フォトマスクや基板上的レジソ残物は、84.3、140.5、97.6 kcal/mol の結合エネルギーを持つ C-C、C=C、C-H 等の有機ポリマーですが、166.7kcal/mol の光エネルギーの波長 172nm の真空紫外光を用いて有機ポリマーの結合が酸化分解されて洗浄する。医療分野において紫外光は、紫外光やオゾンによるドライ殺菌・滅菌に応用され、薬品殺菌や熱殺菌に比べて高速かつ低コストで処理ができるという利点を持ち、人体患部の直接殺菌も可能である。この殺菌作用は、医療だけでなく食品分野や水質浄化を始めとする環境分野でも応用が進められている。このように多岐に渡って利用される水銀ランプ紫外光源であるが、環境汚染が問題となっている水銀を使用しない新たな紫外光源の開発が急務となっている。また、多様化する紫外光応用分野から高出力化の要請があり、その形状も従来の球・管型から大面積平面型や小容積型などの様々な形状の高性能紫外光源が切望されている。高性能紫外光源として、励起状態にある多原子分子（エキシマ）からの紫外発光を利用したエキシマランプが活発に研究・開発されている。しかし、従来の紫外発光技術では、平板型誘電体バリア放電は、導体電極が誘電体で覆われているため、放電には高電圧が必要という欠点がある。マイクロホローカソードアレイは、シリコンを電極材料として用いており、高気圧放電に適し、ハロゲンガスに対しても化学的に安定な電極材料を利用することができないという問題点がある。

マイクロエレクトロメカニカルシステム（MEMS）技術を用いて、高硬度・高化学安定性材料を用いた大面積から小面積まで可変の紫外光発生高気圧面生成プラズマ源の実現が可能であるという考えに至った。

材料の選択性が極めて精密位置制御による  $\mu\text{m}$  から  $\text{nm}$  サイズの構造作製が容易な MEMS 技術の一種、転写モールド法を用いた均一性に優れた先鋭微小突起アレイを作製し、突起アレイ型誘電体バリア放電による面生成プラズマ源の開発に関して、世界に先駆けて提案・実践しており、国内外において類似の研究は存在しない。

本研究では、大面積から小面積まで可変の

紫外光発生高気圧面生成プラズマ源を目指し、MEMS 技術の一つである転写モールド法を用いた突起アレイ型誘電体バリア放電プラズマ源の開発を目的とする。

転写モールド法は鋭い底部を持つ凹型シリコン鋳型に任意の材料を充填し剥離することで、 $\mu\text{m}$  から  $\text{nm}$  スケールに及ぶ様々な大きさの先鋭な微小突起アレイを均一に大面積から小面積まで可変で作製することができる。そこで、数百 Volt の高電圧印加による突起の破壊にならない高硬度・高化学安定性のあるアモルファスカーボン等の材料を用いて、先鋭かつ均一な微小突起アレイを有する陰極および陰極陽極対を作製し、電界の集中による放電開始電圧の低減を図り、高耐久性・低電圧駆動高気圧面生成プラズマ源を実現する。このプラズマ源を用いて、高圧アルゴンガスやキセノンガスをプラズマ化することで数百 Torr の高気圧面生成エキシマ紫外光源の開発を試みる。これにより、大面積ディスプレイ基板や半導体フォトマスクの精密光洗浄、プラスチック等の表面改質、医療用紫外線診断・治療デバイスの作製基礎技術の開発を目指す。

### 2. 研究の目的

本研究は、均一性に優れた先鋭な  $\mu\text{m}$  から  $\text{nm}$  サイズの構造の作製が容易なマイクロエレクトロメカニカルシステム技術の一種、転写モールド法を用いることで、数百から数 k Volt の高電圧印加による突起の破壊にならない高硬度・高化学安定性のあるアモルファスカーボン等の材料からなる、微小突起アレイを作製し、突起アレイ型誘電体バリア放電による面生成プラズマ源の実現を目指す。

### 3. 研究の方法

転写モールド法を用いて、均一性に優れた先鋭微小突起アレイを作製し、基底部長さ  $1.6\mu\text{m}$  から  $50\text{nm}$  までの高気圧プラズマ生成用微小突起陰極アレイの作製を試みる。高硬度・高化学安定性のあるアモルファスカーボン等の材料とし、作製条件と電極材料作製プロセスとの関係を調べる。電極材料作製条件・組成等が放電開始電圧特性に及ぼす影響、放電電流安定性・均一性等との関係を究明、突起陰極アレイプラズマ源を作製し、低電圧駆動・高効率な数百 Torr の高気圧面生成エキシマ紫外光源の実現を目指す。

微小突起アレイ高気圧プラズマ源の場合、微小突起にはイオンの衝突や電界放出に比べて大きな電流が流れることによる加熱が生じることが予想され、微小突起の熱容量を大きくする必要がある。そこで、陰極材料としては、アモルファスカーボン等を候補とする。アモルファスカーボン（誘電率：5.0）は、高熱伝導度、高化学耐性材料のため、数百 Volt の高電圧印加による突起の破壊にならない高硬度・高化学安定性材料としては有

望である。

成膜方法としては、本研究ではバイアス電圧による幅広い膜質制御が可能で、水素フリーの硬質薄膜を形成できるプラズマ CVD 法によりアモルファスカーボン薄膜の形成を行い、プラズマ放電開始電圧と電流安定性を考慮し、最適組成を決定する。

微小突起陰極アレイの作製は、Si 鋳型内に陰極材料を形成し Si 鋳型除去して作製する方法 (Si 鋳型内形成型) 及び超精密鍍金で形成・Si 除去後、突起型 Ni 基板上に陰極材料を被覆形成し作製する方法 (被覆型) 等を試みる。陰極材料として高硬度・高化学安定性なアモルファスカーボン等を候補とする。耐腐食性に優れ、高硬度であるアモルファスカーボン薄膜は、プラズマ CVD 法により、水素含有量ゼロ%のアモルファスカーボンを試作する。平板基板での予備実験の後、(1)へ適用・結果をフィードバックして最適条件を探る。真空一貫エミッタ作製評価システムを用い、放電特性の評価を行う。放電に伴って高密度イオンが先鋭な陰極へ衝突するために、a-C を用いた場合にでも微小突起の劣化が生じる可能性がある。放電後の陰極を走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) による形状評価及び X 線光電子分光 (XPS) 装置による元素分析を行い、放電による陰極の構造及び組成への影響などを考慮し、最適組成を決定する。

(1) 転写モールド法微小突起陰極アレイプラズマ源開発：転写モールド法と電子ビーム露光法により基底部長さ H25 年度は 400nm ~ 1600nm、H26 年度は 400nm ~ 100nm、H27 年度は 100nm ~ 50nm の 3 段階で Si 鋳型及び被覆型の微小突起アレイプラズマ源を開発する。

(2) 高硬度・高化学安定性陰極材料の開発：陰極材料として高硬度・高化学安定性なアモルファスカーボン等を候補とする。アモルファスカーボン薄膜は、プラズマ CVD 法により、基板印加電圧・基板温度を変更して、アモルファスカーボンを試作する。平板基板での予備実験の後、(1)へ適用・結果をフィードバックして最適条件の電極材料を探る。

(3) 放電特性及び陰極材料の評価・解析：高耐圧電流電圧特性計測システムにより放電特性の評価を行う。微小突起陰極アレイの形状最適化を進めると共に、プラズマ生成用電極における微小突起が放電開始電圧等に及ぼす効果についても明らかにする。

#### 4. 研究成果

均一性に優れた先鋭な  $\mu\text{m}$  から nm サイズの構造作製が容易なマイクロエレクトロメカニカルシステム (MEMS) 技術の一種、転写モールド法を用いて、低仕事関数・耐環境性エミッタ材料としてアモルファスカーボン薄膜を Si 鋳型内に形成する。アモルファスカーボン薄膜は誘電体バリア放電に必要な微小突起陰極上誘電体層としての役割を担っている。更に金属支持層を充填、保持基板

を接着した後 Si 溶解除去を用い Si 鋳型を除去する。転写モールド法エミッタ作製技術と電子ビーム露光法により 400nm ~ 1600nm の Si 鋳型、100 nm ~ 400nm の Si 鋳型、50nm ~ 100nm の Si 鋳型を試作し、それぞれ基底部長さ 370nm ~ 1570nm、100nm ~ 370nm、41nm ~ 100nm、先端曲率半径 3.8nm ~ 7.8nm、2.9nm ~ 3.8nm、2.8 ~ 2.9nm の先鋭性に優れた転写モールド法微小突起陰極アレイプラズマ源の試作が成功した。

次に、この陰極と対向する位置にモリブデン製メッシュ陽極を配置し、2 ~ 10kPa の高気圧アルゴンガス雰囲気中で誘電体バリア放電によるプラズマの生成を行った。陽極-陰極間に 2 kHz、300 V の電圧を印加した結果、電極間に均一にプラズマが生成された。

更に、基底部長さ 1570nm から 370nm まで、370nm から 100nm まで、100nm から 41nm まで微小化した転写モールド法微小突起陰極アレイプラズマ源の放電開始電圧は、それぞれ 201.3V から 179.4V、179.4 から 166.6V、166.6V から 160.0V となり、微小化により先端先鋭性が向上し電界集中係数が増加したため、より放電開始電圧は低くなり、既存の誘電体バリア放電などの 0.5-2.1kV と比較して転写モールド法微小突起陰極アレイプラズマ源の放電開始電圧は、低い良好な値である。

更に、放電電流変動率は 1.8% となり、既存の誘電体バリア放電電流変動率の 2-6% と比較して、転写モールド法微小突起陰極アレイプラズマ源は、非常に高い安定性を示す。

本研究により、均一性に優れた先鋭な  $\mu\text{m}$  から nm サイズの構造作製が容易なマイクロエレクトロメカニカルシステム (MEMS) 技術の一種、転写モールド法を用いて高気圧面生成プラズマ源を実現し、高効率な新しい紫外光源デバイスの作製することが期待される。例えば、大面積ディスプレイ基板や半導体フォトマスクの精密光洗浄、プラスチック等の表面改質用従来の球・管型紫外光ランプに取って代わる革新的デバイスと成りうる。また、医療用紫外線診断・治療デバイス、殺菌・滅菌用デバイスとして極めて重要な紫外光源を高性能にすることで、先進的医療機器の創出の可能性を秘めており、医学と工学、プラズマ科学の発展に寄与するという学術的・学際的に大きな意義がある。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

文宗 茲、中本 正幸、転写モールド法極微小エミッタアレイの放電電流安定性、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集、査読有、76 巻、2015、06-078

文宗 茲、中本 正幸、転写モールド法極微小エミッタアレイの放電特性、第 75 回応用

物理学会秋季学術講演会予稿集、査読有、  
75 巻、2014、07-104

文宗鉉、中本正幸、転写モールド法アモル  
フアスカーボンエミッタアレイの放電特  
性、第 61 回応用物理学会春季学術講演会  
予稿集、査読有、74 巻、2014、07-110

〔学会発表〕(計 3 件)

文宗鉉、中本正幸、転写モールド法極微小  
エミッタアレイの放電電流安定性、第 76  
回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9  
月 15 日、名古屋国際会議場、名古屋

文宗鉉、中本正幸、転写モールド法極微小  
エミッタアレイの放電特性、第 75 回応用  
物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 19  
日、北海道大学札幌キャンパス、北海道札  
幌市

文宗鉉、中本正幸、転写モールド法アモル  
フアスカーボンエミッタアレイの放電特  
性、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、  
2014 年 3 月 17 日、青山学院大学、相模原

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

〔その他〕

ホームページ

<http://www.rie.shizuoka.ac.jp/advancednanomachining.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

文 宗鉉 (MOON, Jonghyun)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：3 0 5 1 4 9 4 7

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

中本 正幸 (NAKAMOTO, Masayuki)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：1 0 3 7 7 7 2 3