

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：15101
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2013～2014
 課題番号：25630329
 研究課題名(和文) 極低温プラズマによる次世代材料の表面改質・加工プロセスのための現象論的取り組み

 研究課題名(英文) Phenomenological approach to low temperature plasma for surface change of next-generation material

 研究代表者
 川添 博光 (Kawazoe, Hiromitsu)

 鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

 研究者番号：40260591

 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)： SWPの物理特性を解明するため、単純形状チャンバのSWP発生器を構築し、銅表面のぬれ特性を調査した。SWP特性を従来手法(ボルツマンプロット、PAP、ダブルプローブ)、新たにCR(衝突-輻射)モデルを構築して電子温度を探った。二波長マッハツェンダ法の可能性についても調査した。ぬれ特性はチャンバ内位置によって変化し、電子励起温度はArが約4000Kで、酸素より2000Kほど高い。電子密度は10の(11～12)乗個/ccで中央部が高い。CRモデルから電子温度は26700Kと推定され、これはダブルプローブによる28400Kに近い。二波長マッハツェンダ干渉法は干渉縞が観測されその可能性を確認した。

研究成果の概要(英文)： SWP(Surface Wave Plasma) generator with a cylinder chamber was constructed to investigate the plasma characteristics. Wettability of a copper plate was estimated by the contact angle of a water droplet on the plate. The SWP characteristics was studied by such the conventional methods as the Boltzman plot, the PAP(Plasma Absorption Probe) and the double probe methods, and the new technique of the CR(Collisional-Radiative) method. Furthermore, a two-wave Mach-Zehnder interferometry was also applied to the SWP.

The wettability changes in the location of the SWP chamber and the electronic excited temperature of argon plasma is about 6000K, which is 2000K higher than oxygen plasma. The electron number density is 10^{11-12} /cc and the higher density was found along the center axis of the chamber. The CR model estimates the electronic temperature to be 26700K and is very close to the temperature by the double probe. The two-wave interferometry was conformed to be an useful technique.

研究分野：流体工学、航空宇宙工学

キーワード：低温プラズマ 表面波プラズマ 低電離プラズマ 電子密度 電子温度 表面改質

1. 研究開始当初の背景

プラズマの重粒子温度が低い SWP (表面波プラズマ) は、金属や無機物のほか熱に弱い有機物や生物試料に対しても効果的であり、エッチング、薄膜形成、低温焼結、殺菌といった表面加工のほか、食品・医療面での応用が期待される。このため産業界では、将来の新加工技術の一つとして有望視されている。しかしながら SWP の物理特性はよく分かっておらず、試行錯誤的な加工技術の利用法となっている。

高温プラズマについては、実験や統計的解析からその特性が解明されつつあるが、低温でさらに低電離のプラズマ、特に SWP の物理特性について実験的また数値解析的に明らかにした研究報告は少ない。さらに表面改質とこのプラズマ特性を関係づけた報告はほとんどみられない。

一方、産業界ではさまざまな形状のチャンバを用い、投入電力、ガス流量、ガス流入と流出方法などを試行錯誤的に変化させ、安定した効果の高い SWP を形成している。また、試行錯誤的にチャンバ内の効果的な加工位置や改質材料のサイズを探索し、SWP による材料加工を行っている。一方、SWP 処理後の材料についても、その全てが有効活用できるわけではなく、多くは材料中央部分を利用し、他の部分は不採用になっている。

そこで本研究による SWP の物理特性が解明され、その物理特性と表面改質の関係が明らかにされると、チャンバでの SWP の形成法 (電力、ガス流量、ガス導入法など)、材料の大きさとチャンバ内での設置位置に関する貴重な情報となる。また、本研究の解析手法が有用となると、産業界への波及効果も大きく、それぞれの要求に応じた SWP 生成法が可能になる。そして将来、産業界主導の活発な解析法の探求、新たな材料加工法、新材料の創成につながるものと期待される。

2. 研究の目的

SWP の物理特性を従来手法 (プローブ探査)、および数値計算から求める数値スペクトルと光学計測による計測スペクトルをフィッティングする CR (Collisional-Radiative: 衝突輻射) モデル解析により明らかにする。従来法では電子励起温度および電子数密度を、CR 法では電子数密度と電子温度を求める。また、表面改質への高効率利用の観点から、改質チャンバ内のプラズマ特性の空間分布と材料のぬれ特性の関連について調査する。これら実証データに基づくプラズマ特性の解析手法提案、さらにその手法による有益なデータ蓄積する。

3. 研究の方法

アルゴン、窒素、酸素の各気体とその混合気体を使い、SWP 発生装置を製作し、単純形状チャンバ内に SWP を生成する。まず安定した SWP 発生条件を探索する。次にプラズマ条

件 (供給電力、Ar/酸素比率とその流量) と表面の改質状況 (ぬれ特性で評価) を調べる。円筒チャンバの内部に正方形ステージを設置し、資料の設置位置とぬれ特性を調査する。

プラズマの代表的な物理特性について、分光計測に基づき、ボルツマンプロット法による電子励起温度を、さらに PAP (Plasma Absorption Probe) 法^{[1],[2]}で電子密度の計測を試みる。ただしこの方法は探針プローブ法であるため、プローブの存在が電子密度に影響を及ぼすことが考えられる。

最後に本研究の目玉となる電子密度、電子温度、イオンエネルギーについて斬新な実験的手法を用いて調査する。具体的には、

(1) C-R モデルを用いた電子密度と電子温度の推定: SWP 気体は化学的平衡状態かつ衝突輻射反応が支配的であると考えられるため、C-R (衝突輻射) モデルを用いた解析を行う。C-R モデルは電子温度と電子密度をパラメータとして数値スペクトルが計算できる。このスペクトルを実験による計測スペクトルでフィッティングし、SWP の電子密度と電子温度の高精度推定が可能と考えられる。特に、PAP 法のような探針プローブ法ではないため流れに対する影響がない。

(2) 二波長マッハツェンダ法による電子密度の計測: マッハツェンダ法はプローブ光が重粒子と電子により屈折するため、屈折率変化による干渉縞の変位から重粒子と電子の密度を計測する。本研究では、電子の屈折率のみがプローブ光の波長依存性をもつことを利用し、異なる2波長のプローブ光を使って電子数密度を求める。

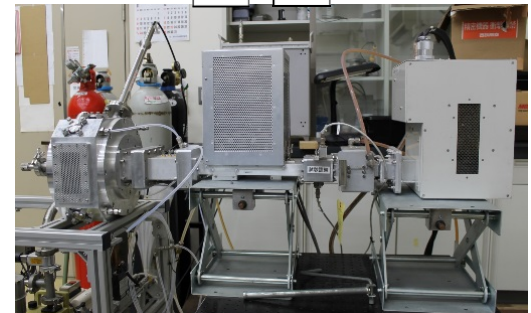
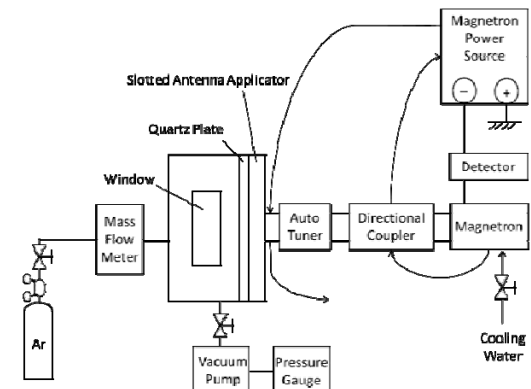


図1 SWP 発生装置の構成図と装置写真

4. 研究成果

(1) 平成 25 年度の第 1 目標となる単純構造

の表面波プラズマ (SWP: Surface Wave Plasma) 発生装置を構築した(図 1 参照)。10mm×45mmのスロットアンテナを通し、内径220mm、高さ130mmの円筒形の単純形状チャンバ内にSWPを発生した。このチャンバには2つの光学計測窓用と6カ所からの探針プローブ挿入口を配置した。

(2) 作動ガスにアルゴン、酸素、窒素および窒素とこれらの混合ガスを用い、供給電力とガス流量を変えて安定したSWPの発生条件を探索し決定した。このSWP安定条件のもと(供給電力0.5kW、全ガス流量400cc/min.)、チャンバ内に材料表面改質のためのステージ(一辺120mmの正方形、チャンバ底面からの高さ75mm)を設置し、異なる4カ所に銅板をおいて、そのぬれ特性を調査した。ぬれ特性は顕微鏡を利用した画像解析によるぬれ角で評価した。(図2参照)

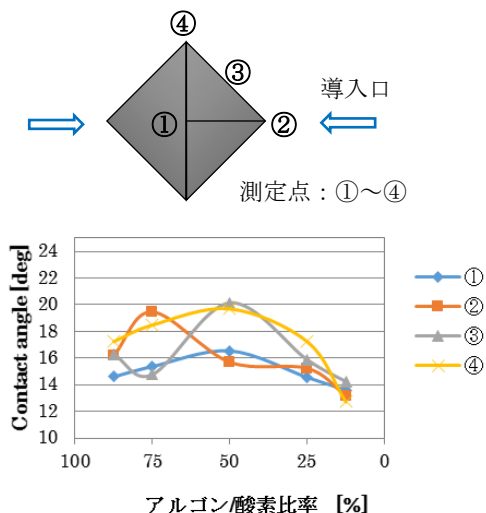


図2 チャンバ内位置によるぬれ角変化

(3) ボルツマンプロットによる電子励起温度の計測では、Arプラズマについては5600~6200Kの範囲で、酸素プラズマについては4000~4300Kの範囲でチャンバ内を推移する(図3参照)。温度の位置による変動幅はArが大きい。

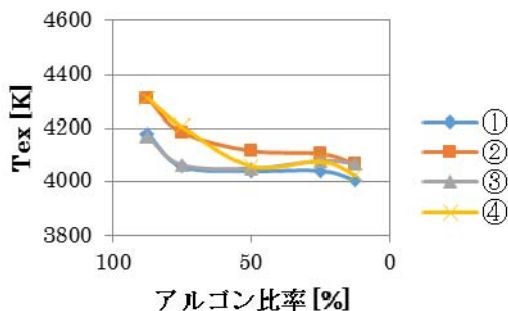


図3 酸素原子の電子励起温度の分布

(4) PAPによりチャンバ内電子密度を計測したところ、1cm³あたり1.5~2.8×10¹¹個であ

り、またステージの位置によって変化することが確認された(図4参照)。ただしPAP法は探針試験のため、プローブの存在による電子密度への影響が不明である。

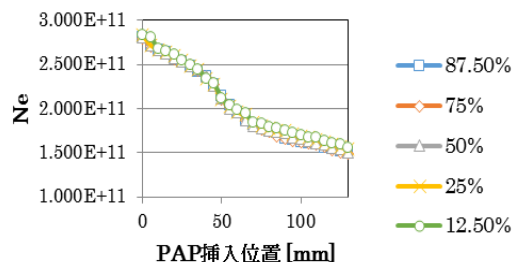


図4 PAP法による電子数密度

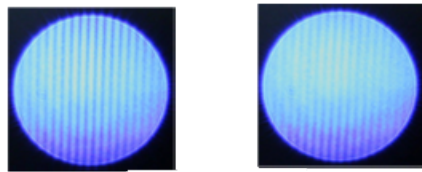
(5) CRモデルには素過程を利用した原子モデルの構築が必要なため、作動ガスをArに限定した。安定したSWP発生条件のもと(0.4kW, 48cc/min., 32Pa)、(4)のPAP法により電子密度の測定を行った。その結果、電子密度は10¹¹~10¹²個/cm³の範囲にあることが分かった。これをもとに支配的な素過程を検討したところ、4f*, 5p*が支配的であるとした。なおこの条件下において発生したSWPは、620~760nmの赤色を示すスペクトルが強く発光し、これに400~500nmの青色を示すスペクトルがわずかに混じる状況となっている。なお、電離したAr IIのスペクトルも確認できた。

(6) (5)の結果を受け、計測不能な波長域を除いた10個のエネルギー準位のスペクトルデータを対象とし、分光計測を行った。分光計測より取得した準位数密度比Nを代入し、エネルギー流入と流出の差が0になる箇所を探すと、その結果として電子温度が2.3eV、K換算によると約26,700Kの温度になっていることが判明した。

(7) (6)の結果の妥当性を推察するために、ダブルプローブ法による探針法で電子温度の計測を試みた。その結果、チャンバの中心部で約28,400Kとなり、(5)の結果の妥当性が推察される。

(8) 2波長レーザ(λ=473nm青色、λ=532nm緑色)を用いた非接触診断のマッハツェンダ干渉計を構築した。これを蝟燭の炎、および表面波プラズマに適用した。以下の結果を得ている。

- ・本研究で構築したマッハツェンダ干渉計による干渉縞の計測は可能である(図5参照)。
- ・理論に基づき解析プログラムを作成したところ、屈折率の算出は可能である。ただし、干渉計による検出感度および測定精度の問題から、SWPにおける電子密度の正確な計測には至っていない。
- ・なおSWPへの適用では、上述のCR法およびプローブ法の結果に比べ、一桁ほど小さい値(約1/60)となった。



$\lambda = 473 \text{ nm}$



$\lambda = 532 \text{ nm}$

Plasma on Plasma off

図 5 Interference fringes

<引用文献>

- [1] J. Ishikawa, et al., Axial magnetic field extraction-type microwave ion source with a permanent magnet, Rev. Sci. Instrum. 55, 449、1984.
- [2] 菅井秀郎, プラズマ吸収プローブによるプロセスプラズマの電子密度測定, プラズマ・核融合学会誌, 2002.
- [3] T. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 47, 265 (1979).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- 1) H. Kawazoe, S. Takeuchi, G. Yamada, M. Setou, Spectroscopic diagnostics of weakly-ionized argon surface wave plasma based on CR model, 42nd European Physical Society Conference on Plasma Physics, No. P2-304, pp. 1-4, 2015. (accepted)
- 2) G. Yamada, S. Ago, H. Kawazoe, and S. Obayashi, Generation Mechanism of Precursor Electrons ahead of a Hypersonic Shock Wave in Argon, Journal of Fluid Science and Technology, Vol. 9, No. 5, JFST0070, 2014.
- 3) 瀬藤真実, 吾郷祥太, 野宮崇史, 竹内 新, 山田剛治, 川添博光, CR モデルを用いた弱電離アルゴン表面波プラズマの分光診断, 日本機械学会 中国四国支部 第 52 期総会・講演会 講演論文集 (CD-ROM), No. 145-1, pp. 1-2, 2014.
- 4) G. Yamada, S. Otsuta and H. Kawazoe, Temperature Evaluation of CO₂-N₂-Ar Plasma Flows Using the Area Intensity Method, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space

Sciences, Aerospace Technology Japan, Vol. 12, pp. 89-96, 2014.

- 5) 竹内 新, 瀬藤真実, 吾郷祥太, 野宮崇史, 山田剛治, 川添博光, 表面波プラズマの分光計測とプラズマ吸収プローブによる電子密度の解析, 日本流体力学会 年会 2013 講演集 (CD-ROM), No. 195, pp. 1-4, 2013.
- 6) S. TAKEUCHI, M. SETOU, G. YAMADA and H. KAWAZOE, Fluid Characteristics of Surface Wave Plasma from the Viewpoint of Material Surface Modification, 40th European Physical Society Conference on Plasma Physics, No. P-37, pp. 1-4, 2013.

[学会発表] (計 5 件)

- 1) H. Kawazoe, S. Takeuchi, G. Yamada, M. Setou, Spectroscopic diagnostics of weakly-ionized argon surface wave plasma based on CR model, 42nd European Physical Society Conference on Plasma Physics, June 22 ~ 26, Lisbon, Portugal, 2015.
- 2) 瀬藤真実, 吾郷祥太, 野宮崇史, 竹内 新, 山田剛治, 川添博光, CR モデルを用いた弱電離アルゴン表面波プラズマの分光診断, 日本機械学会 中国四国支部 第 52 期総会・講演会, 鳥取市, 2014 年 3 月 6 日~3 月 7 日.
- 3) 竹内 新, 瀬藤真実, 吾郷祥太, 野宮崇史, 山田剛治, 川添博光, 表面波プラズマの分光計測とプラズマ吸収プローブによる電子密度の解析, 日本流体力学会 2013 年会講演会, 東京都, 2013 年 9 月 12 日~9 月 14 日.
- 4) 瀬藤真実, 竹内新, 野宮崇史, 山田剛治, 川添博光, アルゴン SWP の電子数密度と電子励起温度計測による特性考察, 航空宇宙流体科学サマースクール, 岩手, 2013 年 8 月 5 日~8 月 7 日.
- 5) S. TAKEUCHI, M. SETOU, G. YAMADA and H. KAWAZOE, Fluid Characteristics of Surface Wave Plasma from the Viewpoint of Material Surface Modification, 40th European Physical Society Conference on Plasma Physics, July 1~5, Helsinki, Finland, 2013.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)
なし

○取得状況 (計 0 件)
なし

[その他]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川添博光 (KAWAZOE, Hiromitsu)
鳥取大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号： 40260591

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

山田剛治 (YAMADA, Gouji)
鳥取大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号： 90588831