

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 9 月 11 日現在

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06859

研究課題名(和文) 大気圧マイクロ波水蒸気プラズマによる高密度かつ高純度活性種の生成と応用

研究課題名(英文) Atmospheric-pressure plasma process using high-density and high-purity water-derived reactive species produced by a water-vapor microwave plasma

研究代表者

鈴木 陽香 (SUZUKI, Haruka)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：80779356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧プラズマプロセスにおいては、プラズマに大気が入ることにより、プロセス条件の制御が困難であることから、本研究では、簡易な設備で外気を遮断し高密度かつ高純度の活性種を利用する大気中プラズマプロセス技術の確立を目的とした。マイクロ波放電による水蒸気プラズマの周囲に円錐状水流を設けることにより、プラズマへの大気混入を抑制することに成功した。また、本研究のプラズマ装置を用いたフォトリソ除去に成功した。水流による遮蔽がない場合、水蒸気プラズマに大気中の大気が入り、除去処理が行えなかったことから、水流による大気遮蔽の効果と水由来活性種の生成量の増加が示された。

研究成果の概要(英文)：Atmospheric pressure plasma sources in air-shielded environment by water flow were developed for plasma process utilizing water-derived reactive species without air contamination in the atmosphere. A microwave-excited water-vapor plasma source in a space shielded by cone-shaped water flow was developed using a coaxial waveguide with a ring-shaped slot to use high-density hydroxyl radical without air contamination at atmospheric pressure. Water vapor plasma without the air was successfully realized by the pulsed microwave discharges. Production of hydroxyl radical was confirmed from the optical emission from the plasma. As an application example of the water-vapor plasma in the air shield environment, atmospheric pressure photoresist removal treatment was demonstrated.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：大気圧マイクロ波プラズマ 水蒸気プラズマ 大気遮蔽 アッシング

1. 研究開始当初の背景

大気圧プラズマは真空装置を用いず、従来の減圧プラズマと比較して高い密度のプラズマを生成できることから、表面処理などの様々なプロセスへの応用が期待され、研究が進められている。大気圧プラズマ装置の多くは希ガスを主とした放電ガスに対し少量のプロセス用分子ガスを添加したものを大流量で用いており、分子ガスのみを用いた大気圧プロセスプラズマ装置は放電の困難性からあまり多くない。そのため、大量の希ガス使用によるコスト増加、プロセスに必要な活性種を十分に利用できないといったことが問題となる。また、大気中でのプロセスは外部環境により意図しない化学反応が生じるため、排気システムを備えた大型真空容器が必要となる。以上のような状況により、大気圧プラズマプロセスの処理効率や汎用性が制限されているため、外部環境の影響を抑制し、高純度・高密度の活性種を利用する大気中プラズマプロセス技術を確立することが求められている。

2. 研究の目的

本研究代表者はこれまでにマイクロ波を用いた高密度大気圧プラズマの生成と応用について研究を進めてきた。その中で、導波管壁に設けたスロットアンテナにより希ガス (He, Ar) だけでなく、100%の分子ガス (N_2 , O_2) を用いた高密度プラズマの安定生成に成功するなど、マイクロ波放電が安定した分子ガスプラズマ生成に有効であることを示している。希ガスプラズマを生成した際に、プラズマの発光計測をおこなったところ、He スペクトルの他に、O、 N_2 、H のスペクトルが確認され、空気や水蒸気が He プラズマに混入していることが示唆された。そのため、プラズマ計測やプロセス実験の際にはプラズマ生成部の前面に真空容器を設けるなどして実験環境の制御をおこなった。このような構造物は実際のプロセスの自由度を制限する、フットプリントや設備費の増加という点で好ましくなく、簡易な設備で外気を遮断することにより大気中のプロセス環境を制御できないかと考えた。

また、本研究代表者は水中気泡内プラズマによる液体処理とその物理・化学的反應過程の理解のための研究も進めてきた。水を用いたプラズマは OH ラジカルなど反応性の高い活性種を豊富に生成することから、有機物分解などの様々なプロセスへの応用が期待されるが、気液相が混在することにより放電空間が複雑化しプラズマ計測及びプラズマの制御が困難となっていた。

そこで、本研究では簡易な設備で外気を遮断することにより大気中のプロセス環境を制御し、高密度かつ高純度の活性種を利用する大気中プラズマプロセス技術の確立を目的とした。具体的には、プラズマ及びプロセスに

おける処理部の周囲に流水を用いてシースを形成し、外気を遮断することにより大気中のプロセスにおいても外部環境の影響が抑制できると考えた。更に、100% 水蒸気を放電ガスとして用いてマイクロ波プラズマを生成することにより、純度の高い水由来の活性種を効率的に大量生成し、高速表面処理プロセスが実現を目指した。

3. 研究の方法

まず、誘電体バリア放電によるプラズマジェットの周囲に円筒状水流シースを形成できる簡易装置の製作を行い、ヘリウムガスを用いてプラズマ生成をおこなった際の、水流による大気遮蔽の効果について発光分光により調査をおこなった。

次に、同軸型導波管を用いて外部導体と内部導体のギャップにリング状の大気圧マイクロ波プラズマを生成し、導波管外部導体の周囲に流路を設け、送液ポンプにより純水を送ることでプラズマ生成部周囲に円筒状水流シースを形成した。また同軸導波管には気密窓を挿入することによって大気の混入を抑制した。生成されたプラズマの発光を観測することにより大気 (N_2) のプラズマへの混入を定性的に評価した。

また、恒温槽を用いて純水を加熱し、高温高圧水蒸気を発生させ、これを放電ガスとして用いることにより、100%水のみで形成されたプラズマ生成を試み、同様に大気混入抑制の効果进行调查した。更に、このプラズマ装置を用いたフォトレジスト剥離 (高速アッシング処理) 実験を試みた。

4. 研究成果

水流による大気遮蔽の効果を確認するために、Fig.1 のような誘電体バリア放電型のプラズマジェット装置を構築した。放電部は、外径 2.6 mm、厚さ 0.5 mm の石英ガラス管に 2 つの銅板電極を巻きつけた構造とし、一方を

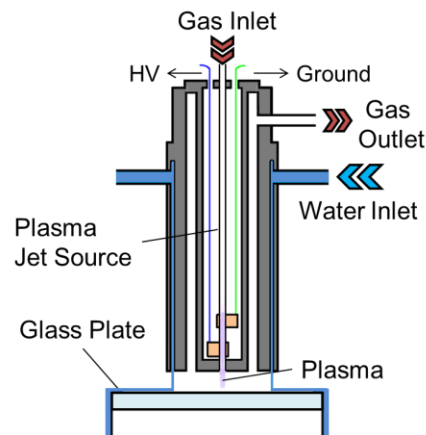


Fig. 1. 円筒状水流生成構造を配したプラズマジェット実験装置図

接地電極とした。マスフローコントローラを用いて、ガラス管上部から He ガス（流量：1.0 slm）を導入し、電極間に高電圧バイポーラパルス（ピーク電圧：15 kVpp、パルス周波数：10 kHz、パルス幅：5 μ s）を印加することによりプラズマジェットを生成した。電極と電源の間には放電の安定化抵抗（20 k Ω ）を設けた。このプラズマジェットをアクリル管で製作した三重管構造の円筒状水流生成装置に導入した。円筒状水流は三重構造の外管と中管のギャップ（内径 45 mm、幅：0.5 mm）に水（流量：3.2 L/min）をポンプによって導入することによって生成され、プラズマジェット下部に配置したガラス板との間に大気遮蔽空間を生成することが可能である。遮蔽空間の残留大気は He ガスによって置換され、三重構造の中管と内管の間から逆止弁を介して放出される。プラズマからの発光を側方より小型分光器を用いて観測をおこなった。Fig.2 にプラズマジェット周囲に生成された円筒状水流を示す。

Fig.3 に(a)水流による遮蔽がない場合と(b)ある場合における He プラズマジェット発光スペクトルを示す。水流がない場合 (Fig.7(a))、放電ガスである He (667.8 nm、706.5 nm) の他に、強い N₂ や O (777 nm) スペクトルが確認できる。一方でプラズマジェット外部に円筒状水流がある場合 (Fig.7(b))、N₂ 発光は完全に抑制され、He (587.6 nm、667.8 nm and 706.5 nm) と H α (656.3 nm) が確認できる。

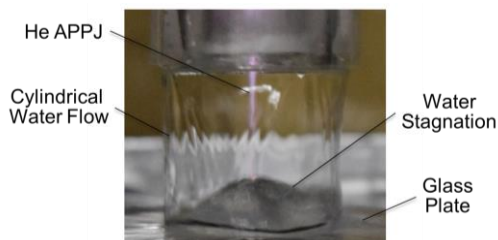


Fig. 2. プラズマジェット周囲に生成された円筒状水流

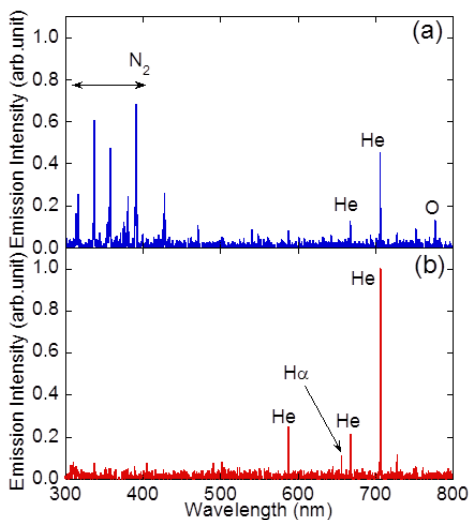


Fig. 3. (a)水流による遮蔽なしの場合、(b)遮蔽ありの場合の He プラズマジェットからの発光スペクトル

以上の結果より、プラズマ周囲の円筒状水流による大気混入抑制の成功が示されたが、Fig.2 からわかるように、円筒状水流内部のプラズマジェット下方に水溜まりが発生している。この水溜まりは活性種の基板への到達を妨げるため、本水流生成装置構造では表面処理応用には不適であることが明らかとなった。

そこで、Fig.4 に示すように改良型的水流生成部を配したマイクロ波放電を用いた水蒸気プラズマ生成装置を製作した。2.45 GHz マイクロ波（ピーク電力：1.3 kW、パルス周波数：20 kHz、Duty 比：20-60%）を石英窓により封止された同軸導波管に入射し、先端のリング状スロット（内径：9.5 mm、幅：0.2 mm）にプラズマが生成される。放電ガスには水蒸気を使用した。水蒸気は水を加熱し、水容器内圧力を 0.15 MPa とし、150 $^{\circ}$ C に加熱したマスフローにより導入した。また、凝結を防ぐため導入経路も同様に 150 $^{\circ}$ C に加熱した。放電前には水流内空間のガス置換に He ガスを用いた。円筒水流内の水溜まり発生を防ぐため、プラズマ生成部周囲の水流路は 30 度の円錐状（内径：92 mm、幅：0.5 mm）とした。プラズマからの発光はプラズマ装置下部に配した石英板を通して小型分光器により観測をおこなった。本プラズマ装置の応用の一例として、Si 基板上のフォトレジスト除去実験をおこなった。

Fig.5 にプラズマ生成部周囲の円錐状水流を横方向から撮影したものを示す。カーテン状の水流が生成されていることが確認できる。He によるガス置換後に生成された水蒸気

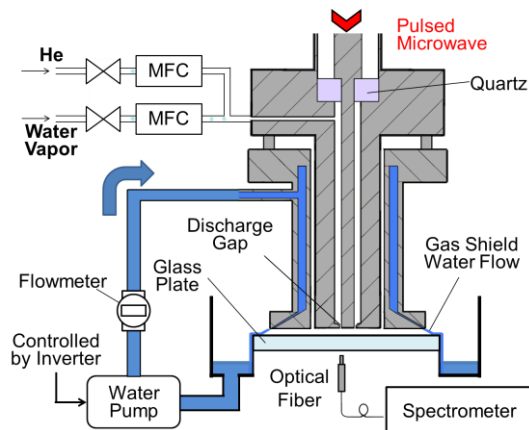


Fig. 4. マイクロ波励起水蒸気プラズマ生成装置

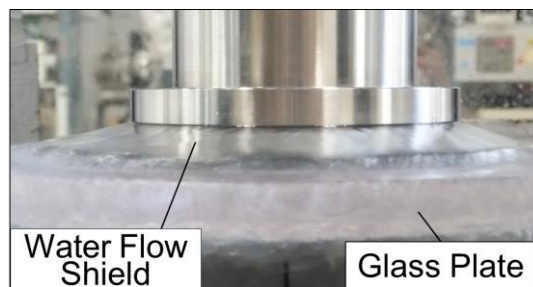


Fig. 5. マイクロプラズマ周囲に生成された円錐状水流

ラズマを、ガラス板を通して下方向から撮影したものを Fig.6 に示す。均一なリング状のプラズマが生成されており、また、その発光が明瞭に確認できることから、水たまりの発生が抑制されたことが示唆される。

水流による大気遮蔽の効果を確認するために、小型分光器を用いてプラズマ発光の観測をおこなった。Fig.7(a)水流による遮蔽がない場合と(b)ある場合における水蒸気プラズマ発光スペクトルを示す。水蒸気流量は 300 sccm であり、マイクロ波のピーク電力は 1.3 kW、パルス周波数は 20 kHz、Duty 比は 20% とした。水流がない場合 (Fig.7(a))、水蒸気放電であるにもかかわらず、水由来の発光は殆ど観測されず、強い N₂ 発光のみが観測された。一方で、水流がある場合 (Fig.7(b))、N₂ 発光は観測されず、水由来の発光である OH (306-309 nm)、H α (656.3 nm)、H β (486.1 nm)、O (777, 844 nm) などのスペクトルが観測されたことから、水流によって放電空間への大気混入が抑制されたことが示唆される。



Fig. 6. マイクロ波励起水蒸気プラズマ

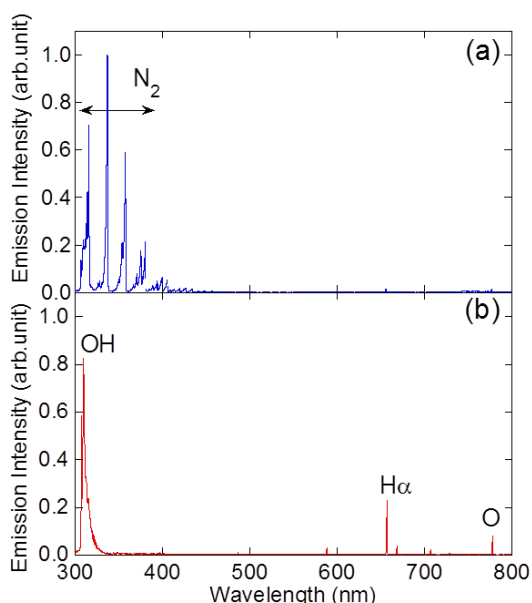


Fig. 7. (a)水流による遮蔽なしの場合、(b)遮蔽ありの場合のマイクロ波励起水蒸気プラズマからの発光スペクトル

本研究のプラズマ装置の応用の一例として、Si 基板上的のフォトレジスト除去実験をおこなった。Si 基板をプラズマ下部に配置し、スロットとの距離を 1.0 mm として、放電ガスである水蒸気流量を 50 sccm とした。また、未処理基板のレジスト厚さは 1.1 μm であった。Fig.8 にプラズマ照射時間に対するレジスト厚さの変化を示す。パルス放電の Duty 比は 20-60% とした。いずれの Duty 比条件においても、レジスト除去はプラズマ照射時間とともに進行し、時間とともに除去速度が上昇した。この要因として、プラズマ照射により基板表面温度が上昇し、レジスト分解が促進されたと考えられる。また、Duty 比の増加に伴い処理速度が増加しており、Duty 比 60% の条件において、30 s で完全にレジストが除去されたことから、時間平均処理速度は 2.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ となる。水流による遮蔽なしの条件で同様の実験をおこなった場合、レジストは殆ど除去されなかった。これは、水蒸気プラズマへ大気が混入することにより、OH ラジカルなどの酸化活性種生成が抑制されたためと考えられる。

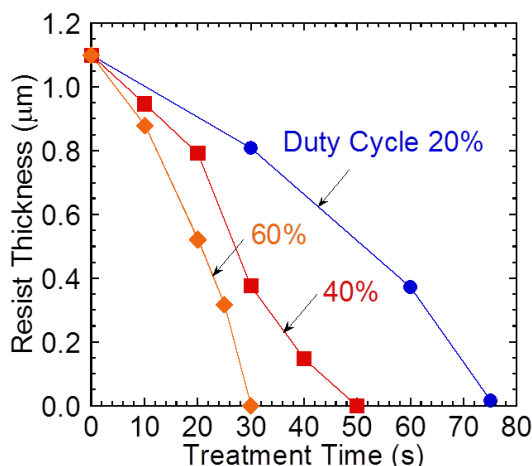


Fig. 8. マイクロ波励起水蒸気プラズマ

まとめ

本研究では簡易な設備で外気を遮断することにより大気中のプロセス環境を制御し、高密度かつ高純度の活性種を利用する大気中プラズマプロセス技術の確立を目的とした。マイクロ波放電による水蒸気プラズマの周囲に円錐状水流を設けることにより、プラズマへの大気混入を抑制することに成功した。また、本研究のプラズマ装置の応用展開例として、フォトレジスト除去の実験を試みた。フォトレジストが塗布された基板を水流内の水蒸気プラズマ直下に置き、プラズマを照射することによって、レジストを分解、除去することに成功し、処理速度は従来技術と比較しても速いことが確認された。また、水流による遮蔽がない場合、水蒸気プラズマに大気中の大気が混入し、アッシング処理が行えなかったことから、水流による大気遮蔽の効果と水由来活性種の生成量の増加が示された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Hikaru Senba, Haruka Suzuki, and Hirotaka Toyoda, "Atmospheric pressure water-vapor plasma in an air-shielded environment by water flow" to be published in Jpn. J. Appl. Phys. (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

- ① Haruka Suzuki, Hikaru Senba, and Hirotaka Toyoda, "Water-vapor Atmospheric Pressure Microwave Plasma in an Air- Shielded Environment by Water Flow" ISPlasma2018 / IC-PLANTS2018, Meijo University, Nagoya, Japan, 06P29, March 6, 2018.
- ② Hikaru Senba, Yosuke Koike, Haruka Suzuki, and Hirotaka Toyoda, "Shielding of plasma jets from ambient air by water flow curtain" ISPlasma2017 / IC-PLANTS2017, Chubu University, Aichi, Japan, 02P60, March 2, 2017.
- ③ 鈴木 陽香, 仙波 輝, 豊田 浩孝, "水流遮蔽水蒸気マイクロ波プラズマの生成とその応用" Plasma Conference 2017, 21P-120, Nov. 21, 2017.
- ④ 仙波 輝, 小池 洋右, 鈴木 陽香, 豊田 浩孝, "水流により遮蔽された空間での水蒸気マイクロ波プラズマ生成" 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 7p-A413-8, Sep. 7, 2017.
- ⑤ 鈴木 陽香, "高速表面処理に向けた新しい大気圧プラズマ源の開発" プラズマ材料科学 153 委員会 30 周年記念講演会 プラズマ材料科学の未来, pp.71-72, Jul. 21, 2017.
- ⑥ 仙波 輝, 小池 洋右, 鈴木 陽香, 豊田 浩孝, "水流により遮蔽された空間での大気圧プラズマジェット生成" 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-P1-4, Mar. 14, 2017.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.nuee.nagoya-u.ac.jp/labs/toyodalab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 陽香 (SUZUKI, Haruka)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80779356

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

仙波 輝 (SENBA, Hikaru)