

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 6月 4日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360356

研究課題名（和文） クライオプラズマの創製とその材料加工プロセスへの応用

研究課題名（英文） Generation of cryoplasma and its application to materials processing

研究代表者

寺嶋 和夫（TERASHIMA KAZUO）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：30176911

研究成果の概要（和文）：

材料プロセスプラズマの新しい可能性を開拓すべく、熱プラズマ、低温プラズマに次ぐ、第3の温度領域のクライオマイクロプラズマの創製、診断とその材料加工プロセスへの応用を行った。具体的には、プローブ法、発光分光法による誘電体バリア放電クライオヘリウムプラズマの電子密度、電子温度の計測、従来法では不可能であった熱的な損傷に敏感であるポーラスマテリアルなどに対する低襲性プラズマ加工プロセスの開発などを行った。

研究成果の概要（英文）：

In this project, continuing to thermal plasma and low-temperature plasma, plasma with a third range of gas temperatures  $T_g < 300$  K including plasma gas temperature below freezing point was developed. In the following, we call this plasma “cryoplasma” to distinguish it from conventional thermal and low-temperature plasmas. For example, we have studied the continuous gas temperature-dependent generation and of a cryoplasma jet in a broader temperature range from 296 down to 5 K. The optical emission and I-V characteristics of the cryoplasma were also measured and analyzed. Moreover, plasma processing at cryogenic temperatures tremendously suppresses the depth penetration of plasma radical species within nanoporous materials to demonstrate that this confining effect is surprisingly unrelated to changes in the phase diffusivity of radical species gas, but is determined by the increase of the sticking coefficient and the radical recombination and reaction factors, favoring an early irreversible surface adsorption of the plasma radical species.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2010年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料科工・処理

キーワード：プラズマ処理・レーザー加工

## 1. 研究開始当初の背景

現代の先端材料開発・探索において、材料加工技術、なかでも、エビタキシー技術に代表されるナノ空間制御ビームプロセス技術に関する研究が精力的に進められている。固体、液体、気体に続く第4の物質の状態であるプラズマの持つ高い反応性、非平衡性などの特長を用いた“プラズマプロセッシング”は、機能性金属材料、半導体などの高機能性材料・デバイス開発において最も不可欠なプロセスツールとなっており、その高速化、低環境負荷化など、さらなるプロセスの高度化へ向けた各種の新規プロセスプラズマ開発の研究が日夜続けられている。その中の一つが、大気圧グローの創製を契機として、大気圧から減圧雰囲気に至る、いわゆるプラズマ高圧環境における低温（非平衡）プラズマ（ガス温度 300K~1000 程度）、および、その材料プロセス応用の研究が精力的に進められている。本プラズマは、高価な高真空システム・高温化に伴う装置上の制約が少なく、比較的、常温・常圧近傍での活性な反応場の実現が可能となり、半導体デバイスなどの情報デバイス分野、エネルギー・環境分野、さらには、バイオ・医療分野など幅広い領域分野において注目されている。しかしながら、それらの実用化を考える際には、未だ多くの解決すべき問題が残されている。そのなかでも大きな課題として“熱制御”の問題が挙げられている。例えば、バイオ・医療分野への実用化を進める場合、その主役となる生体組織や有機材料の多くが熱的に非常に弱いため、プラズマのさらなる低温化が求められている。プラズマの虫歯治療への適応を考えると、歯髄の熱的な損傷を防ぐために組織内部の温度上昇を 2.2°C以内に抑えなければならない。

## 2. 研究の目的

本研究は、材料プロセスプラズマの新しい可能性を開拓すべく、①“熱プラズマ(ガス温度数千 K~数万 K 程度)”、②“低温プラズマ(ガス温度 300K~1000K 程度)”に次ぐ、第3の温度領域—ガス温度 数 K~300K 程度—のプロセスプラズマ(“クライオマイクロプラズマ”)の創製(図1参照)とその材料加工プロセスへの応用を世界に先駆けて行うものである。クライオプラズマについて、その(A)安定発生、(B)プラズ

マ診断(ガス温度、電子温度、電子密度などの測定)、(C)ポーラス材料の材料加工技術(表面アッシング、表面改質)への応用を目指した。

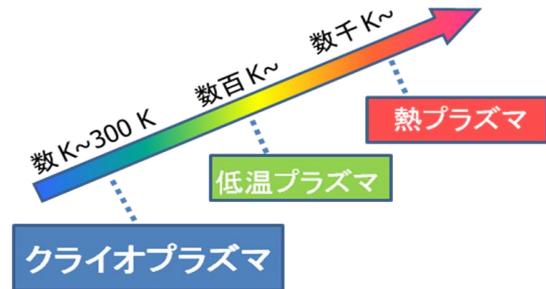


図1 クライオプラズマ  
—第3のガス温度領域のプラズマ—

## 3. 研究の方法

プロセスプラズマ装置開発を通じたクライオプラズマの創製、および、そのプラズマ物性測定、プロセス応用を主に行った。

### (1)クライオプラズマの創製

以下のようなプラズマ発生法を用いて、各種のクライオプラズマの創製を試みる。高圧雰囲気での安定性、制御性に富む、DBD(誘電体バリア)放電を基本にした、(A)キャピラリジェット型、(B)平行平板型、(C)マルチホール型、の各種プラズマ、について、プラズマ電源としては、既存の交流(1~30kHz 程度)、および、ナノ秒パルス電源を適宜選択して用いる。プラズマチャンバーとしては、①液体窒素温度(77K)対応型クライオプラズマ発生チャンバー、および、②液体ヘリウム温度(4K)対応型クライオプラズマ発生チャンバー、を用い、プラズマガスとしては温度領域に対応した、He, Ne, Ar, Xe, Air, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>などの各種のガス、その混合ガスを用い、各種プロセス条件下(ガス種、ガス圧、電力、電圧、電極・コイル形状など)におけるクライオプラズマ発生特性を詳細に調べた。

### (2)クライオプラズマ診断：

上記の研究で発生させた各種のクライオプラズマのプラズマ物性(電子密度、電子温度、電界強度など)について、ガス温度(クライオ温度)をパラメータにして、発光分光測定装置、マイクロプローブ測定装置、電圧・電流測定装置、レーザーラマン分光測定装置、

高速カメラなどを用いて明らかにし、それらの相互の関係を検討した。

### (3) 材料加工プロセスへの応用

低誘電率材料であるナノポーラス物質の材料加工技術について、半導体のアッシングプロセスへの応用を進めた。各種のプロセス条件、とりわけ、ガス温度をパラメータにしたプロセス状態変化の解析、および、プロセス後の構造解析により評価した。

## 4. 研究成果

クライオプラズマの創製、そのプラズマ診断、プロセス応用の研究を進めた。

### (1) クライオプラズマの創製とその診断

各々のプロセス条件によるプラズマの安定的な発生、および、発光分光、I-V 測定などのプラズマ診断を進め、数々の知見を得た。例えば、ヘリウムガスにおける 40K 以下の原子間力の変化に対応したプラズマパラメータ（電子温度、結合パラメータなど）の変化の理論的解析を進め、プラズマのガス温度の低下に伴い、プラズマを構成する粒子の運動エネルギーの低下による自己組織化パターンの形成や自己組織化の根源である相互作用の増大というマクロとミクロの現象の出現の物理的な描画を得ることに成功した（図2参照）。これにより、以上のような相互作用の増大に伴うクライオプラズマの放電モードなど様々な特性変化が確認されたクライオプラズマは、従来から報告されている高密度プラズマ、すなわち、ガス温度が室温以上で大気圧近傍のガス密度の大きいプラズマ、とは異なるユニークな特性を有することが実験、理論の両面で確かめられた。

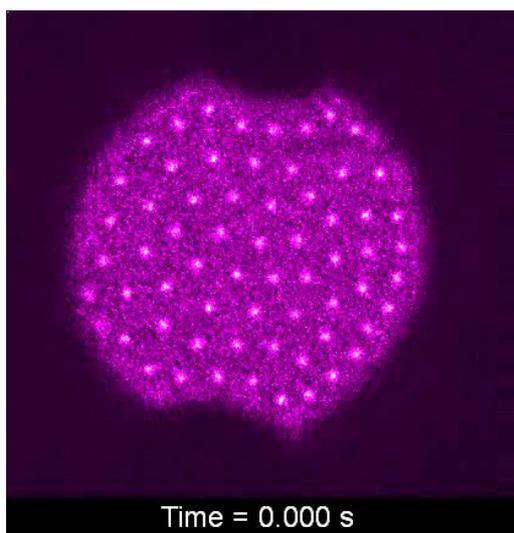


図2 クライオプラズマ中に現れた自己組織化パターンに形成

### (2) 材料加工プロセスへの応用

低誘電率材料であるナノポーラス物質の材料加工技術について、半導体のアッシングプロセスへの応用を進めた。各種のプロセス条件、とりわけ、ガス温度をパラメータにしたプロセス状態変化の解析、および、プロセス後の構造解析を行った。解析方法としては、XRD、XRR、XPS、AFM、EELS、FE-SEM、ラマン分光などを用いた。その結果、室温に比べ、クライオプラズマ（ガス温度 200K）の熱ダメージ（構造変化）の低減が、実験的に確かめられた。また、輸送速度論モデルによる理論的な解析も進めた。

## 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 8 件）

① Sven Stauss, Norihito Ebato, Fumito Oshima, Hitoshi Muneoka, David Pai and Kazuo Terashima  
Uniform, filamental and striped dielectric barrier discharge cryoplasma generated in helium atmosphericS  
IEEE on Plasma Sci. Techno. 39(2011) 2184-2185.  
[査読有]

② Francesca Iacopi, Jai Hyuk Choi, Kazuo Terashima, Philip M. Riceb and Geraud Dubois  
Cryogenic plasma for controlled processing of nanoporous materials  
Phys. Chem. Chem. Phys. 13(2011) 3634-3637.  
[査読有]

③ Yuri Noma, Jai Hyuk Choi, Hitoshi Muneoka and Kazuo Terashima  
Electron density and temperature of gas-temperature dependent cryoplasma jet  
J. Appl. Phys. 109(2011) 053303.  
[査読有]

④ 宗岡均, 寺嶋和夫  
クライオプラズマが切り開くナノポーラスマテリアルプロセッシングの新展開  
(Novel nanoporous material processing developed by cryoplasma)  
化学工学誌, 第 75 巻・第 6 号 (2011) p. 359-361.  
[査読有]

⑤ Jai Hyuk Choi, Yuri Noma, Masaki Sano and Kazuo Terashima  
Analysis of time-resolved optical emission of He cryoplasma at atmospheric pressure  
J. Phys. D: Appl. Phys. **43** (2010) 072001.  
[査読有]

⑥ 寺嶋和夫  
マイクロプラズマとは — サステナブル社会を支える新しい基盤科学技術 — 材料の科学と工学 Vol.47 No.3 (2010) 99-101.  
[査読なし]

⑦ Jai Hyuk Choi, Yuri Noma, and Kazuo Terashima  
Optical and electrical analysis of a temperature-dependent mode transition of a helium cryoplasma  
Plasma Sources Sci. Technol. **18** (2009) 025023.  
[査読有]

⑧ 野間由里、崔宰赫、佐野正樹、寺嶋和夫  
極低温環境下でのプラズマの特性変化と自己組織化  
J. Plasma Fusion Res. Vol.85, No.8 (2009) 526-531  
[査読有]

[学会発表] (計 4 件)

① Terashima, K., Noma, Y., Choi, J.-H., Stauss, S., Iacopi, F. and Muneoka H  
Cryoplasmas: Fundamentals & Applications  
The 8th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP2012), 2012/1/16, Nara, Japan [Invited].

② K.Terashima, S. Stauss  
High-Density-Medium Plasma-Supercritical Fluid Plasma and CryoPlasma - its physics and application to material processing - GEC(Gas Electronics Conference) 2011, 2011/11/15, (2011) Salt Lake City, USA.  
[Invited].

③ Hitoshi Muneoka, Jai Hyuk Choi and Kazuo Terashima  
Characteristics of cryoplasma below boiling temperature of N<sub>2</sub>  
GEC(Gas Electronics Conference) 2010, , DTP-229 ,2010/10, (2010), Paris France..

④ F. Iacopi, J. H. Choi, H. Muneoka, S. Mori, K. Terashima, M. Rice, L. Krupp, & G. Dubois  
Breakthrough reduction of low-k damage with

cryoplasma ashing  
Advanced Metallization (ADMETA) international conference 2010, 2010/10/21 (2010),Tokyo Japan. [Invited]

[図書] (計 1 件)

① 「大気圧プラズマの技術とプロセス開発」  
宗岡均、寺嶋和夫  
”第IV編 第6章 先進材料プロセスにおけるガス温度制御型プラズマ — クライオプラズマを例として —”  
CMC 出版 沖野晃俊 監修 (2011) p. 220-228

[その他]  
ホームページ  
<http://www.plasma.k.u-tokyo.ac.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
寺嶋 和夫 (TERASHIMA KAZUO)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授  
研究者番号：30176911

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし