

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246120

研究課題名(和文)クライオプラズマ材料プロセス学の創成

研究課題名(英文)Creation of cryoplasma materials process science

研究代表者

寺嶋 和夫(Terashima, Kazuo)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：30176911

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、プラズマ材料プロセス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の温度領域のプラズマであるクライオプラズマの材料プロセス学—クライオプラズマ材料プロセス学の創成を目指し、クライオプラズマの創製、診断、材料加工プロセスへの応用を行った。具体的には、誘電体バリア放電などによるクライオプラズマの創製、発光分光法、レーザー吸収法、レーザー干渉法などによる電子密度、電子温度、ガス温度などの計測、熱的な損傷に敏感であるポーラスマテリアルに対する低襲性プラズマ加工プロセスとしての低誘電率ポーラスマテリアルのプラズマアッシングプロセス開発などの基礎プロセス研究を行った。

研究成果の概要(英文)：In this project, continuing to thermal plasmas and low-temperature plasmas, plasmas with the third range of gas temperatures $T_g < 373\text{K}$ including plasma gas temperatures below freezing point have been studied in order to create cryoplasma materials process science. In the following, we call this plasma "cryoplasma" to distinguish it from conventional thermal and low-temperature plasmas. For example, we have studied continuous gas temperature-dependent generation of a cryoplasma jet in a broader temperature range from 350K down to 20 K. The various plasma diagnostics, such as probe method, optical emission method, laser absorption method and laser interferometry, have also been performed to estimate the various plasma properties, such as electron density and temperature. Moreover, as one example of plasma processing at cryogenic temperatures to resist to thermal damages, porous materials ashing process in the field of semiconductor device processing has been developed and studied.

研究分野：プラズマ材料科学

キーワード：クライオプラズマ 材料プロセス

1. 研究開始当初の背景

先端材料開発において、材料加工技術、なかでも、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“プラズマ材料プロセス”は、半導体、ナノマテリアルなどの高機能性材料・デバイス開発において不可欠なプロセスツールとなっており、その高速化、低環境負荷化などプロセスの更なる高度化へ向けた新規プロセスプラズマの開発研究が続けられている。その中で大きな研究課題となっているのが、プロセスにおける熱制御の問題である。とりわけ大気圧グローの創製を契機とした、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、および、その材料プロセスの研究における熱制御の問題である。このようなプラズマ、プラズマプロセスは、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・常圧近傍での活性化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・医療分野などの幅広い領域分野において注目されているが、それらの実用化を考える際に“熱制御”の問題の解決が切望されている。例えば、ポーラス材料や、バイオ医療分野への実用化を進める場合の主役となる生体組織の多くが熱的に非常に弱く、プラズマのさらなる低温化が求められている。プラズマ歯治療を考える場合、歯組織(歯髄)の熱的な損傷を防ぐために組織内部の2以内の温度上昇の抑制が必要不可欠とされる。このような熱問題の解決、解決を導く学理の創成が強く切望されている。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマ材料プロセス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の温度領域のプラズマであるクライオプラズマの材料プロセス学・クライオプラズマ材料プロセス学の創成を目指し、クライオプラズマの創製、診断、材料加工プロセスへの応用を行った。

3. 研究の方法

ヘリウム、アルゴン、窒素、酸素、これらの混合ガス系を用い、誘電体バリア放電、平行平板電極パルス放電、ナノパルス放電などによるクライオプラズマ(ガス温度20K~373K)の創製、プローブ法、発光分光法、レーザー吸収法、レーザー干渉法などによるプラズマ診断(電子温度、電子密度、ラジカル密度、ラジカル寿命、中性ガス温度評価)、計算シミュレーション、及び、プロセス応用としての熱的な損傷に敏感であるポーラスマテリアルに対する低襲性プラズマ加工プロセスとしての低誘電率ポーラスマテリアルのプラズマアッシングプロセス開発など

の基礎プロセス研究を行った。

4. 研究成果

(1)ヘリウム、アルゴン、窒素、酸素、これらの混合ガス系を用い、誘電体バリア放電、平行平板電極パルス放電、ナノパルス放電などによるクライオプラズマ(ガス温度20K~373K)の創製を行った。超臨界流体環境下での新しい放電モードの発見などの成果を挙げた。

(2)プローブ法、発光分光法、レーザー吸収法、レーザー干渉法などによるプラズマ診断(電子温度、電子密度、ラジカル密度、ラジカル寿命、中性ガス温度評価)を通じ、各種のプラズマ内部状態の温度依存性を調べ、クライオプラズマにおける低温プラズマ化学反応の律速反応の温度依存性を初めて明らかにするなどクライオプラズマの基礎研究に大きく寄与した。また、低温特有の現象の一つとしての超臨界状態でのプラズマの特性も明らかにした。特に、ヘリウムの臨界点付近での放電開始電圧の特異性を電子の平均自由行程の密度揺らぎに起因する増大で理論的に説明することに成功するなど、低温に特有のプラズマ基礎物性も明らかにした。

(3)熱的な損傷に敏感であるポーラスマテリアルに対する低襲性プラズマ加工プロセスとしての各種の低誘電率ポーラスマテリアルのプラズマアッシングプロセス開発、酸素ラジカルの基礎プロセス(密度、フラックス)解析などの基礎研究などを通じて、クライオプロセスのプロセス優位性の顕在化を図った。

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 17件)

1. H. Muneoka, K. Urabe, S. Stauss, and K. Terashima: Micrometer-scale electrical breakdown in high-density fluids with large density fluctuations: Numerical model and experimental assessment, Phys. Rev. E, 査読有, 91 (2015) 042316
2. D.Z. Pai, S. Stauss, and K. Terashima, Field-emitting Townsend regime of surface dielectric barrier discharges emerging at high pressure up to supercritical conditions, Plasma Sources Sci. Technol., 査読有, 24 (2015) 025021.
3. K. Urabe, H. Muneoka, S. Stauss, and K. Terashima: Microscopic heterodyne interferometry for determination of

- electron density in high-pressure microplasma, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 査読有, 23 (2014) 064007.
4. H. Muneoka, K. Urabe, J. H. Choi, S. Stauss and K. Terashima, Experimental and numerical investigation of time evolution of discharge current and optical emission in helium-nitrogen cryoplasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 査読有, 23 (2014) 065038.
 5. D. Lacoste, A. Bourdon, K. Kuribara, K. Urabe, S. Stauss, and K. Terashima: Pure air-plasma bullets propagating inside microcapillaries and in ambient air, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 査読有, 23 (2014) 062006 (6pp).
 6. S. Himeno, T. Kato, K. Urabe, S. Stauss, S. Kato, H. Muneoka, M. Baba, T. Suemoto, and K. Terashima, Anomalous behavior of the cavitation bubble observed in pulsed laser ablation of Ni in liquid CO₂ near the critical point, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 査読有, 42 (2014) 2630 (2pp).
 7. 宗岡均, 寺嶋和夫: 超臨界流体プラズマの絶縁破壊・ナノ物質合成と密度揺らぎ (Breakdown Phenomena and Nanomaterial Syntheses in Supercritical Fluid Plasmas), *J. Plasma Fusion Res.*, 査読無, 90 (2014) 384-391
 8. S. Stauss, C. Ishii, K. Kuribara, K. Urabe, and K. Terashima: Propagation of a Dielectric Barrier Discharge in a Multichannel Mixing Chip Microreactor, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 査読有, 42 (2014) 2358 (2pp).
 9. K. Urabe, T. Akiyama, and K. Terashima, Application of phase-modulated dispersion interferometry to electron-density diagnostics of high-pressure plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 査読有, 47 (2014) 262001 (5pp).
 10. S. Stauss, D.Z. Pai, T. Shizuno, and K. Terashima: Nanosecond pulsed electric discharge synthesis of carbon nanomaterials in helium at atmospheric pressure from adamantane, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 査読有, 42 (2014) 1594 (8pp).
 11. S. Stauss, C. Ishii, D. Pai, K. Urabe, and K. Terashima: Diamondoid synthesis in atmospheric pressure adamantane-argon-methane-hydrogen mixtures using a continuous flow plasma microreactor, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 査読有, 23 (2014) 035016 (7pp).
 12. D. A. Lacoste, H. Muneoka, T. F. Guiberti, D. Z. Pai, K. Urabe, S. Stauss, and K. Terashima; Effect of light irradiation on Townsend breakdown in gaseous and supercritical helium at 5.2 K, *Plasma Sources Sci. Technol.* 査読有, 23 (2014) 012002(5pp).
 13. H. Muneoka, K. Urabe, S. Stauss, and K. Terashima; Breakdown Characteristics of Electrical Discharges in High-Density Helium Near the Critical Point, *Appl. Phys. Express*, 査読有, 6 (2013) 086201.
 14. K. Urabe, H. Muneoka, S. Stauss, and K. Terashima; Development of Near-Infrared Laser Heterodyne Interferometry for Diagnostics of Electron and Gas Number Densities in Microplasmas, *Appl. Phys. Express*, 査読有, 6 (2013) 1261018(4).
 15. S. Stauss, S. Mori, H. Muneoka, K. Terashima, and F. Iacopi; Ashing of photoresists using dielectric barrier discharge cryoplasmas, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 査読有, 31 (2013) 061202.
 16. S. Stauss, H. Muneoka, N. Ebato, F. Oshima, D. Z. Pai, and K. Terashima: Self-organized pattern formation in helium dielectric barrier discharge cryoplasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 査読有, 22 (2013) 025021.
 17. D. A. Lacoste, H. Muneoka, D. Z. Pai, S. Stauss and K. Terashima: Breakdown characteristics of a nanosecond-pulsed plasma discharge in supercritical air, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 査読有, 21 (2012)052003.
- [学会発表](計 23 件)
1. 宗岡 均, 占部 継一郎, シュタウス スヴェン, 寺嶋 和夫; 高圧気体・超臨界流体中における密度揺らぎのスケール依存性を考慮した放電モデルの構築 (Development of Electrical Discharge Model for High-pressure Gases and

- Supercritical Fluids Taking into Account Dependence of Density Fluctuation on Considered Volume), 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 3月11日-14日, 2015年, 東海大学湘南校舎(神奈川県平塚市)
2. 寺嶋 和夫, シュタウス スベン, 占部 継一郎, 石井 千佳子, 大島 郁人, 加藤 智嗣; 超臨界プラズマによるダイヤモンドモイド合成法 (Preparation method of diamondoid by supercritical fluid plasma), 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 3月11日-14日, 2015年, 東海大学湘南校舎(神奈川県平塚市) [Invited]
 3. 松林 康仁, 占部 継一郎, シュタウス スヴェン, 寺嶋 和夫; 超臨界流体を用いた擬似微小重力環境下ダストプラズマの創製 (Dusty Plasmas under Pseudo-microgravity Condition in Supercritical Fluids) 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 3月11日-14日, 2015年, 東海大学湘南校舎(神奈川県平塚市)
 4. 宗岡 均, 占部 継一郎, シュタウス スヴェン, 寺嶋 和夫; ヘリウム窒素混合ガスを用いたクライオプラズマ放電機構のガス温度依存性 (Dependence of the discharge mechanism of cryoplasmas generated in He/N₂ on the plasma gas temperature), Plasma Conference 2014, 11月18日-21日, 2014年, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)
 5. 占部 継一郎, 秋山 毅志, 白井 直機, 富田 健太郎, 村上 朝之, 寺嶋 和夫; 位相変調 2 倍高調波干渉計を用いた高気圧プラズマ電子密度診断研究とその展開 (Development of electron-density diagnostics in high-pressure plasmas using phase-modulated dispersion interferometry), Plasma Conference 2014, 11月18日-21日, 2014年, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市)
 6. H. Muneoka, K. Urabe, S. Stauss, and K. Terashima; Experimental and Numerical Investigation of the Dependency of Reaction Dynamics on the Plasma Gas Temperature in He/N₂ Cryoplasmas, 67th Annual Gaseous Electronics Conference, November 2-7, 2014, Raleigh, USA
 7. D. A. Lacoste, A. Bourdon, K. Kuribara, K. Urabe, S. Stauss, and K. Terashima; Air-Plasma Bullets Propagating Inside Microcapillaries in Ambient Air, 67th Annual Gaseous Electronics Conference, November 2-7, 2014, Raleigh, USA
 8. K. Urabe, T. Akiyama, and K. Terashima; Phase-modulated dispersion interferometry for electron-density determination of high-pressure plasma, 67th Annual Gaseous Electronics Conference, November 2-7, 2014, Raleigh, USA
 9. Y. Matsubayashi and K. Terashima; Fine Particle Plasmas in Supercritical Fluids
15th Workshop on Fine Particle Plasmas, October 16-17, 2014, 核融合科学研究所(岐阜県土岐市)
 10. 占部 継一郎, 秋山 毅志, 寺嶋 和夫; 位相変調 2 倍高調波干渉計による高気圧プラズマ電子密度計測 (Diagnostics of electron density in high-pressure plasma using phase-modulated dispersion interferometry), 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 9月17日-20日, 2014年, 北海道大学(北海道札幌市)
 11. K. Terashima, and S. Stauss; Plasmas in High-Density-Media: Supercritical Fluid Plasma, 14th International Conference on Plasma Surface Engineering, September 15-19, 2014, Garmisch-Partenkirchen, Germany [Invited]
 12. H. Muneoka, K. Urabe, S. Stauss, and K. Terashima; Dependency of Reaction Dynamics on Plasma Gas Temperature in He/N₂ Cryoplasmas, 12th APCST / 27th SPSM, August 31-September 5, 2014, Adelaide, Australia
 13. H. Muneoka, K. Urabe, S. Stauss, and K. Terashima; Electric breakdown model for micrometer gap discharges in fluctuating fluids near the critical point, The IUMRS International Conference in Asia 2014, August 24-30, 2014, 福岡大学(福岡県福岡市)
 14. 宗岡 均, 占部 継一郎, シュタウス スヴェン, 寺嶋 和夫; 液体窒素温度(77 K)以下のヘリウム/窒素混合ガス中におけるクライオプラズマ反応機構 (Cryoplasma Chemistry in He/N₂ Gas below Temperature of Liquid Nitrogen (77 K)), 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 3月17日-20日, 2014年, 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市)

15. K. Urabe, H. Muneoka, S. Stauss, and K. Terashima: Production and Relaxation Processes of Metastable Helium Atoms in Cryoplasmas between 5 K and Room Temperature, ISPlasma 2014/IC-PLANTS 2014, March 2-6, 2014, 名城大学 (愛知県名古屋市)
16. H. Muneoka, K. Urabe, J. H. Choi, S. Stauss, and K. Terashima: Characterization of helium cryoplasmas below 60 K with continuous gas temperature control, 8th International Conference on Reactive Plasmas and 31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31), February 4-7, 2014, 福岡国際会議場 (福岡県福岡市)
17. H. Muneoka, K. Urabe, S. Stauss, and K. Terashima: Electrical Breakdown Characteristics in Fluctuating Fluids near Gas-liquid Critical Point of Helium, The 66th Gaseous Electronic Conference, Princeton, September 30 - October 4, 2013, NJ, USA
18. H. Muneoka, K. Urabe, S. Stauss, and K. Terashima: Electrical discharges in a fluctuating helium fluid near the critical point, The 12th Asia Pacific Physics Conference, July 14-19, 2013, 幕張メッセ (千葉県千葉市)
19. H. Muneoka, S. Stauss, N. Ebato, and K. Terashima: as-temperature-dependent self-organized pattern formation in helium dielectric barrier discharge cryo-microplasmas, The 7th International Workshop on Microplasmas, May 20-23, 2013, Beijing, China
20. H. Muneoka, K. Urabe, S. Stauss, and K. Terashima: Microplasma breakdown voltages in helium in the vicinity of the critical point, The 7th International Workshop on Microplasmas, May 20-23, 2013, Beijing, China
21. 宗岡均; 臨界点近傍を含むヘリウム流体中のプラズマ発生プロセス, 2013年春季第60回応用物理学会学術講演会, 2013年03月29日, 神奈川工科大学 (神奈川県厚木市)
22. D. Lacoste: Breakdown characteristics of nanosecond pulsed plasma discharges

in supercritical carbon dioxide and supercritical air, 51st AIAA Aerospace Sciences Meeting, 2013年01月10日, Grapevine, Texas, USA

23. 寺嶋和夫: ガス温度制御型プラズマを用いた先端材料プロセス開発 - クライオプラズマを例として -, 第12回プラズマ新領域研究会 (電気学会プラズマ/パルスパワー合同研究会との合同研究会), 2012年12月11日, 東京大学本郷キャンパス (東京都文京区) [Invited]

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

寺嶋研究室ホームページ
<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

研究者番号：

(3)連携研究者
なし

研究者番号：