

大気圧非熱平衡マイクロ波放電を用いた
長尺高密度プラズマに関する研究

鈴木 陽香

目次

第 1 章 序論

1.1 研究背景	1
1.2 本研究の目的及び意義	13
1.3 本論文の構成	14
参考文献	15

第 2 章 ループ導波管を用いたラインプラズマの生成

2.1 はじめに	19
2.2 ループ型導波管による進行波電力の重畳	22
2.3 ループ導波管内の電力計測及びプラズマ生成実験	26
2.4 実験装置	30
2.5 高速度カメラによるプラズマの観測	32
2.6 スロット内電界強度分布のシミュレーション	40
2.7 まとめ	42
参考文献	44

第 3 章 発光分光法によるプラズマパラメーター計測

3.1 はじめに	45
3.2 窒素スペクトル計測によるガス温度評価	46
3.2.1 電子状態	48
3.2.2 振動状態	48
3.2.3 回転状態	49
3.2.4 発光強度	50
3.3 Stark 分光による電子密度計測	54
3.3.1 Gaussian プロファイル	55
1) 装置広がり	55
2) Doppler 広がり	56
3.3.2 Lorentzian プロファイル	56
1) 自然広がり	57
2) Van der Waals 広がり	58
3) Stark 広がり	60
3.4 実験装置	62

3.5	実験結果	66
3.5.1	ガス温度計測	66
3.5.2	電子密度計測	71
3.6	まとめ	74
	参考文献	75
第4章 スロット内のプラズマ挙動の調査		
4.1	はじめに	77
4.2	移動型プラズマの発光計測	78
4.3	スロット内小型プラズマの電界シミュレーション	80
4.4	連続の式を用いた移動型プラズマのシミュレーション	82
4.5	まとめ	91
	参考文献	92
第5章 希ガスを用いた大気圧ラインプラズマによる表面処理実験		
5.1	はじめに	93
5.2	PET フィルム表面親水化处理	93
5.2.1	概要	93
5.2.2	実験装置	94
5.2.3	処理速度と空間分布の調査	96
5.3	酸化銅還元実験	99
5.3.1	概要	99
5.3.2	実験装置	99
5.3.3	処理速度の調査	101
5.4	まとめ	103
	参考文献	104
第6章 扁平導波管による窒素プラズマ生成		
6.1	はじめに	105
6.2	電磁界シミュレーションによる扁平導波管の設計	107
6.3	実験装置	110
6.4	窒素プラズマ生成実験	112
6.5	まとめ	115
	参考文献	116

第 7 章 総括	
7.1 本研究のまとめと成果	117
7.2 今後の展望	120
付録	123
謝辞	125
研究業績	126

1.1 研究背景

低温プラズマによる半導体加工、薄膜形成、表面改質や洗浄といったプロセスはエレクトロニクスデバイス製造工程において必要不可欠な基盤技術である[1,2]。このようなプラズマは低圧力放電によって生成されることが一般的であるが、エレクトロニクス製品の需要の拡大から、真空機器を備えた製造装置の大型化が進んでおり、プロセスの高コスト化が問題視されていた。そのため、近年では大気圧のような高圧力下で生成される低温プラズマに注目が集まっている[3,4]。大気圧下で生成される低温プラズマは真空機器を用いないことからプロセスの単純化や低コスト化が可能であり、減圧プラズマと比較して高密度の反応性粒子を生成できるためプロセス速度の向上が期待できる。さらに、減圧プラズマと同様、低温で試薬を用いないことから、熱ダメージが低く有害性の低い処理が期待でき、材料の表面処理[5-12]の他に、物質合成[13,14]、成膜[15-21]、殺菌[22,23]、医療[24]、農業や食品分野などへの様々な応用が可能である。

プラズマの特性的なパラメーターとして電子温度 T_e とイオン温度 T_i 、中性粒子(ガス)温度 T_g がある。図 1.1 にガス圧力に対する電子温度 T_e とガス温度 T_g の一般的な関係を示す[25]。プロセスプラズマは外部電界によって加速された高エネルギー電子がガス粒子に衝突し、電離することによって維持されている。通常の減圧プラズマプロセスにおいては、1~数 100 Pa の圧力でプラズマ生成が行われるため、電子とガス粒子間の衝突が多くない。そのため、電子はあまりエネルギーを失わず、ガス温度は室温程度に保たれるため、 $T_e \gg T_g$ となり、低温なプラズマとなる。しかしガス圧力が高くなってくると粒子間の衝突が多くなり、

電子とガス粒子のエネルギーが平衡状態 ($T_e \sim T_g$) に近づいてき、熱プラズマとなる[26]。そのため、大気圧下において低温プラズマを生成するためには、熱化を防ぐために以下のような手法がとられる[27]。

- 不平等電界の形成（コロナ放電）
- 短パルス（10 ns~10 μ s）による放電
- 電極間に誘電体を挿入（誘電体バリア放電）
- 電極及びプラズマの外部からの冷却

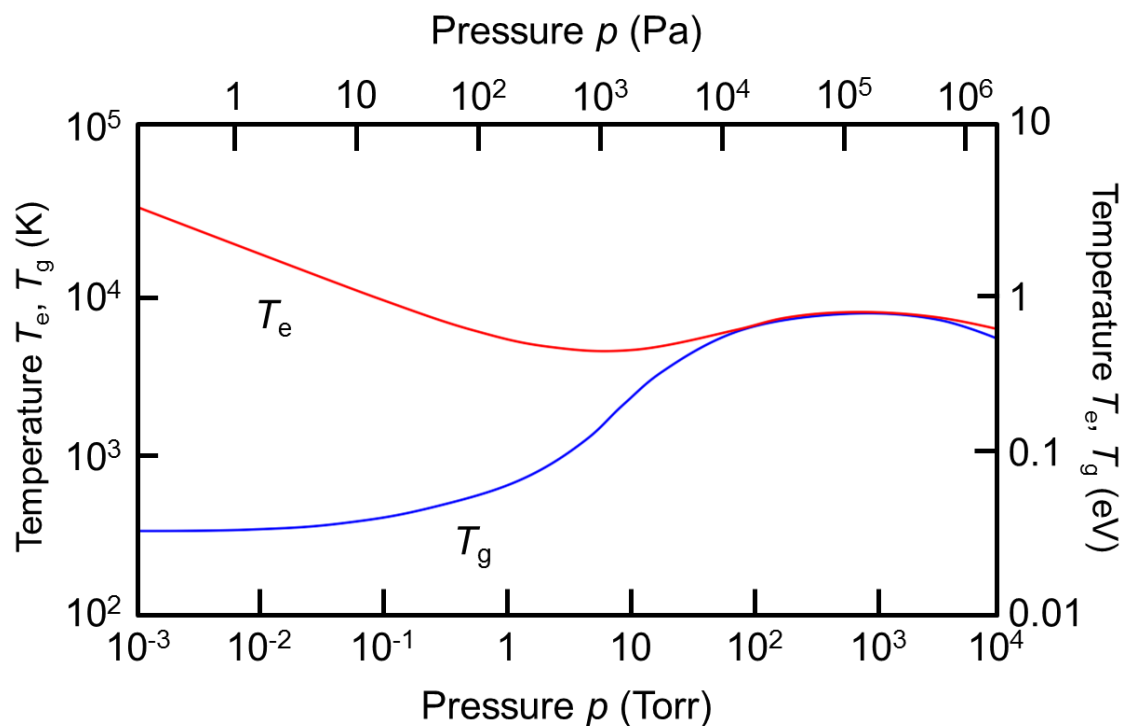


図 1.1 ガス圧力に対する電子温度 T_e とガス温度 T_g の関係 [25]

以下にその代表例を挙げる。

【コロナ放電】

コロナ放電の模式図を図 1.2 に示す。平板電極に対向し針電極を設置し(電極間隔 5~15 mm)、高電圧を印加すると電極の周りに極めて不均一な電界が発生し、針電極先端からグロー状の発光が見られるようになる[28,29]。このような形状から、プロセスへの応用は容易ではないが、電極をアレイ化することでプラズマの面積化が可能となり、ポリマー表面の改質に用いられている[30]。その他に、シリコンウェハの熱酸化プロセスにおける SiO_2 膜成長促進[31]、羊毛の防縮加工[32]が報告されている。電流の変化が 10^{-10} ~ 10^{-5} A の範囲では電圧は 2~5 kV 内ではほぼ一定であるが、電流が 10^{-5} A を超えると、電流の増加とともに電圧が増加し放電がストリーマ状もしくはアーク状となり、電極や処理基板へのダメージが問題となるため、短パルス電圧を印加する手法も用いられる。この場合、通常のコロナ放電の 10 倍以上の電圧印加が可能である。プラズマ密度は 10^{15} ~ 10^{19} m^{-3} 程度であり、針電極から離れるにしたがって低下し、図 1.2 のドリフト領域において 10^{12} m^{-3} 未満で、ガス温度は 300~500 K 程度と低温である[28]。

【誘電体バリア放電】

誘電体バリア放電の模式図を図 1.3 に示す。二枚の平行金属平板の両方、もしくは一方をガラスなどの誘電体で覆い、放電ガスを電極間に流す。一般的に電極間距離は数~10 mm 未満で、10~20 kV 程度の交流電圧(周波数 50 Hz~10 kHz)を印加すると微小で短時間(10~100 ns)のフィラメント状放電(直径~100 μm)が電極間に時空間的にランダムに多数発生する。このような繰り返しのパルス放電になるのは、誘電体がチャージアップされることにより外部電界を打消し、放電を妨げる働きのためである[28,33]。放電ガスにヘリウムを用いると均一なグ

ロー状の放電が得られる[34]ほか、電圧波形、周波数、電極形状、誘電体材料を選択することにより空気、窒素、アルゴン等様々なガスでグロー状放電を生成できることが報告されている[35]。プラズマの大面积化が比較的容易であり、材料表面の洗浄などに用いられるが、不純物の混入によりプラズマが不均一化しやすく、分子性ガスを用いた放電では特に顕著であるため、成膜プロセスには不向きである[27,36]。プラズマ密度はフィラメント状放電の最大値は 10^{20} m^{-3} 程度[37]であるが、時空間的な平均値は $10^{12} \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ [38-40]と低く、ガス温度は 300~600 K[41-44]である。処理基板を電極間に挿入する場合は、面均一で薄い誘電体に限られ、ダウンフローを利用する場合は活性種密度が低下することにより処理効率が低下することが問題となる。

【プラズマジェット】

プラズマジェットの模式図を図 1.4 に示す。このプラズマ源は同軸状の電極によって構成され、ヘリウムなどのガスフロー ($\sim 10 \text{ m/s}$) が用いられる。RF 電圧 (100~250 V) を印加すると電極間で放電が発生し、ガスフローに沿ってノズルからプラズマが吹き出す。吹き出したプラズマの密度は $10^{17} \sim 10^{18} \text{ m}^{-3}$ [28]と高くないが、電極内ではより高い密度のプラズマが存在していることが想定される。また、希ガス及び酸素の混合ガス放電において、コロナ放電や誘電体バリア放電と比較して同等以上の酸素活性種が計測されており[28]、このプラズマ源を用いたエッチングや CVD プロセスに関する研究が報告されている。ガス温度は 300~1000 K 程度[28,45]である。このほかに、ガラス管の外部に電極を取り付けた誘電体バリア放電型のプラズマジェット[46]もあり、どちらも小型で操作性に優れるが大面积化には難がある。

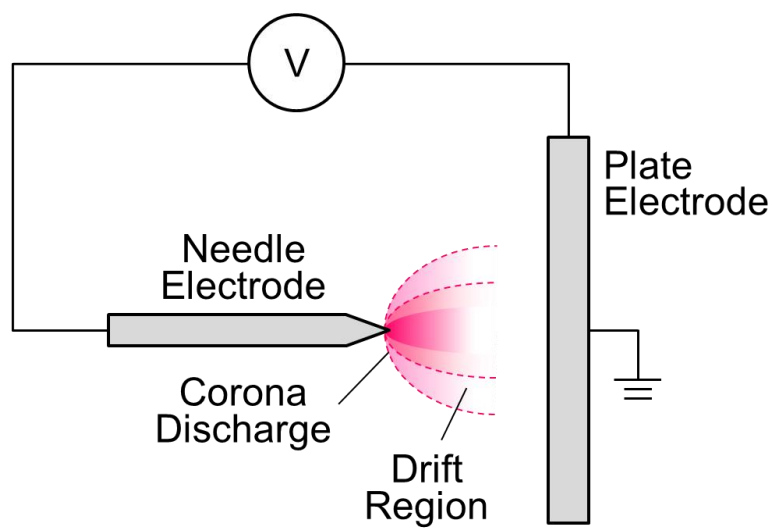


図 1.2 コロナ放電

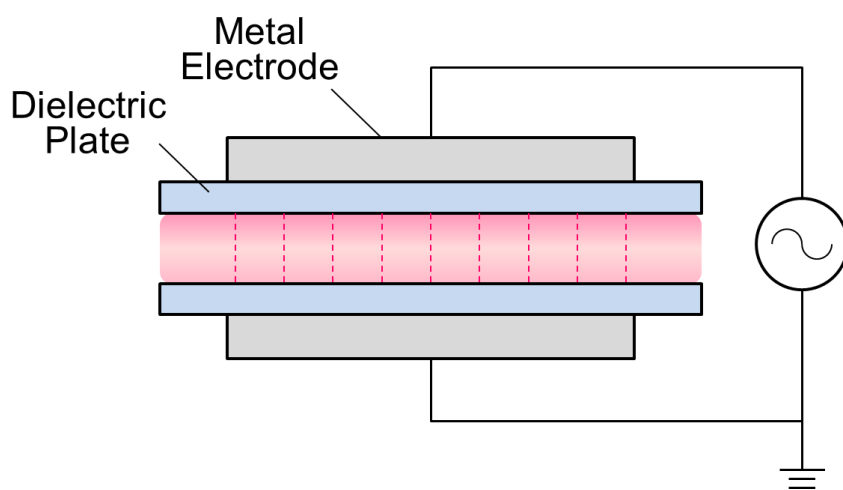


図 1.3 誘電体バリア放電

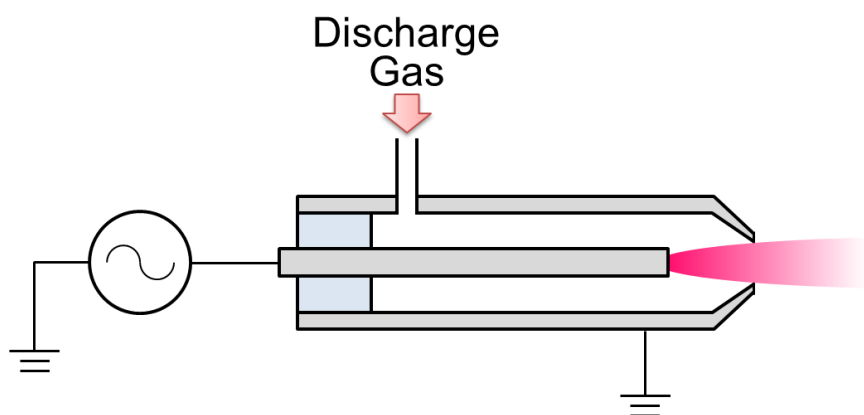


図 1.4 プラズマジェット

さて、産業応用において、処理対象物とともにプラズマ源を大型化することはコストと生産効率の観点から重要な課題である。これを解決するために、上記のようなプラズマ源について、単体そのものを大型化するか、複数の小型プラズマ源を組み合わせる方法が提案[33]されているが、空間均一性が不十分な場合も多く、またこれらのプラズマ源はプラズマ密度が 10^{18} m^{-3} 未満と高くないため、十分な処理効率が得られないことが問題となる。特に、大気圧プラズマ CVD や材料表面の還元処理など、高い活性種密度を要求するようなプロセスにおいては、避けられない課題である。さらに、ヘリウムやアルゴンなど高価な希ガスを放電ガスとして多量に使用することが多いため、結果的に高コストなプロセスになる可能性がある。しかし、分子ガスを放電ガスに用いることは、分子の内部エネルギーが高いために希ガスと比較して放電が困難になることに加え、プラズマが熱化・不均一化しやすいという問題点がある[27,33,47]。

そこで、上記のようなプラズマ源の代替案として、スロットアンテナ励起による大気圧マイクロ波放電に着目した。このプラズマ源の基本的特性と構造を以下に示す。

【スロットアンテナ励起マイクロ波放電】

マイクロ波放電では一般的に 2.45 GHz のマイクロ波が用いられるが、イオンはこの周波数の電界に追従できず、電子も捕捉されるため、電極が不要で（放電が電極材料に依存しない）、マイクロ波の電界によって加速された電子が中性粒子との衝突電離により形成される[48]。このような放電では、電子加熱が効率的に行われるため、低電圧で安定して高密度のプラズマを生成しやすい。電子と中性粒子の衝突周波数を ν_m とすると、電子の速度 v_e は Langevin の式から

$$m_e \frac{dv_e}{dt} = -eE - m_e v_m v_e \quad (1.1)$$

により求められる。ここで、 m_e は電子の質量、 E はマイクロ波電界であり、

$$E = E_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (1.2)$$

となる。式(1.1)及び式(1.2)より

$$v_e = \frac{eE_0}{m_e \sqrt{\omega^2 + v_m^2}} \sin(\omega t + \theta - \varphi) \quad (1.3)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{\omega}{v_m}$$

大気圧のように $v_m \gg \omega$ となる場合、 $\varphi \sim 0$ となることから、

$$v_e = \frac{eE_0}{m_e \sqrt{\omega^2 + v_m^2}} \sin(\omega t + \theta) \quad (1.4)$$

となる。ここで、マイクロ波の1周期 T の間に電子が獲得する電力 W は

$$W = \frac{1}{T} \int_0^T e E v_e dt = \frac{(e E_{eff})^2}{m_e v_m} \quad (1.5)$$

$$E_{eff} = \sqrt{\frac{v_m^2}{v_m^2 + \omega^2}} E_0$$

となる。電子はマイクロ波の1周期の間に加速と減速を経験するが、中性粒子と衝突することにより運動エネルギーが増加し、そのエネルギーが励起や電離のエネルギーを超えると非弾性衝突を生じる。

一般的に電力の供給（電界の集中）はアンテナによって行われる。ここでは、導波管壁スロットアンテナについて述べる。幅 a (x方向)、高さ b (y方向) の方形導波管内の TE_{10} モードの電磁波は波動方程式を解くことにより、以下の式(1.6)~(1.11)のようになる[49,50]。

$$H_x = jH_0 \frac{ka}{\pi} \sin \frac{\pi}{a} x e^{j(\omega t - kz)} \quad (1.6)$$

$$H_y = 0 \quad (1.7)$$

$$H_z = H_0 \cos \frac{\pi}{a} x e^{j(\omega t - kz)} \quad (1.8)$$

$$E_x = 0 \quad (1.9)$$

$$E_y = -jH_0 \frac{\omega \mu a}{\pi} \sin \frac{\pi}{a} x e^{j(\omega t - kz)} \quad (1.10)$$

$$E_z = 0 \quad (1.11)$$

電磁波は管内の壁を反射しながらz方向に伝搬する。任意の位相における電界及び磁界分布の模式図を図 1.5 に示す。一方で、電磁波が導波管壁面に当たるとその表面に電流が発生する。その電流の流れは磁力線に対して垂直であり、式 (1.6)~(1.8)より図 1.6 のような分布をとる。導波管の両側面（短辺）においてはy方向に、幅広面（長辺）において中心部はz方向に、端部ではx方向に流れている。これらの壁面電流を妨げるように横切ってスロットを切った場合、具体的には図 1.7 のように両側面においてz方向、幅広面の中心部においてx方向、端部においてz方向にスロットを切ると、電流の連続性からスロット内に変位電流が発生する[51]。この電界によってプラズマ生成が可能となる（図 1.7）。このようなマイクロ波放電は、後述の例のように、ガス温度は数 1000 K 程度と高めではあるが、比較的安定して高密度（ $> 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ）で長パルス（10 μs ）~CW 放電という長時間のプラズマ生成が可能である。スロットアンテナ式マイクロ波プラズマ源の多くは導波管終端の短絡壁面にスロットアンテナを設けるか（図 1.8(a))、導波管終端を短絡し、管内に発生する定在波の腹の位置にスロットを設けることによって（図 1.8(b))、スロット内に強い電界を発生させ安定で効率的なプラズマ生成を行うことが一般的である[51,52]。

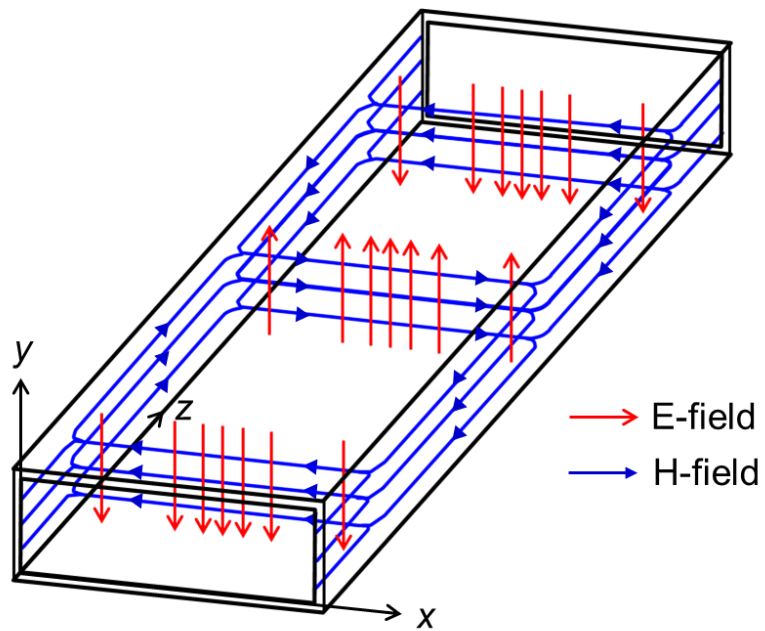


図 1.5 TE_{10} モード電磁界分布

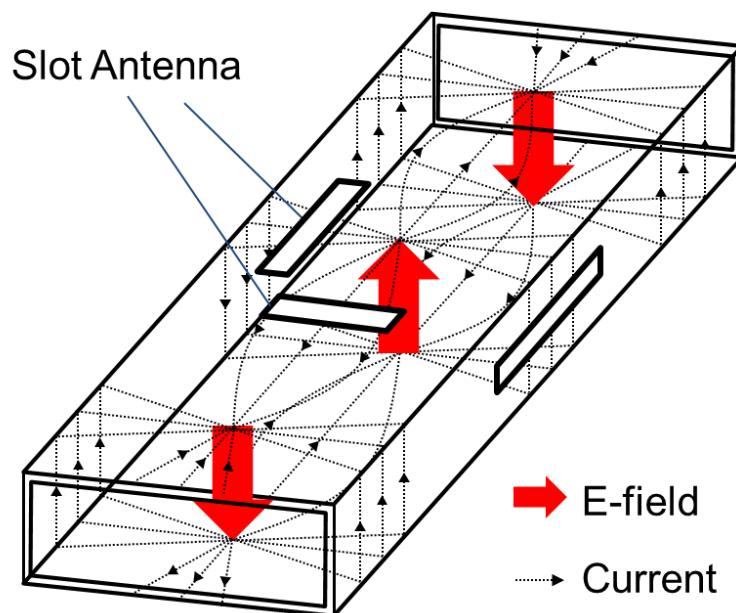


図 1.6 TE_{10} モード電磁界分布

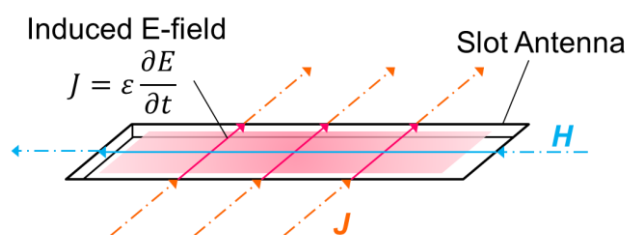


図 1.7 スロットアンテナにより励起される電界

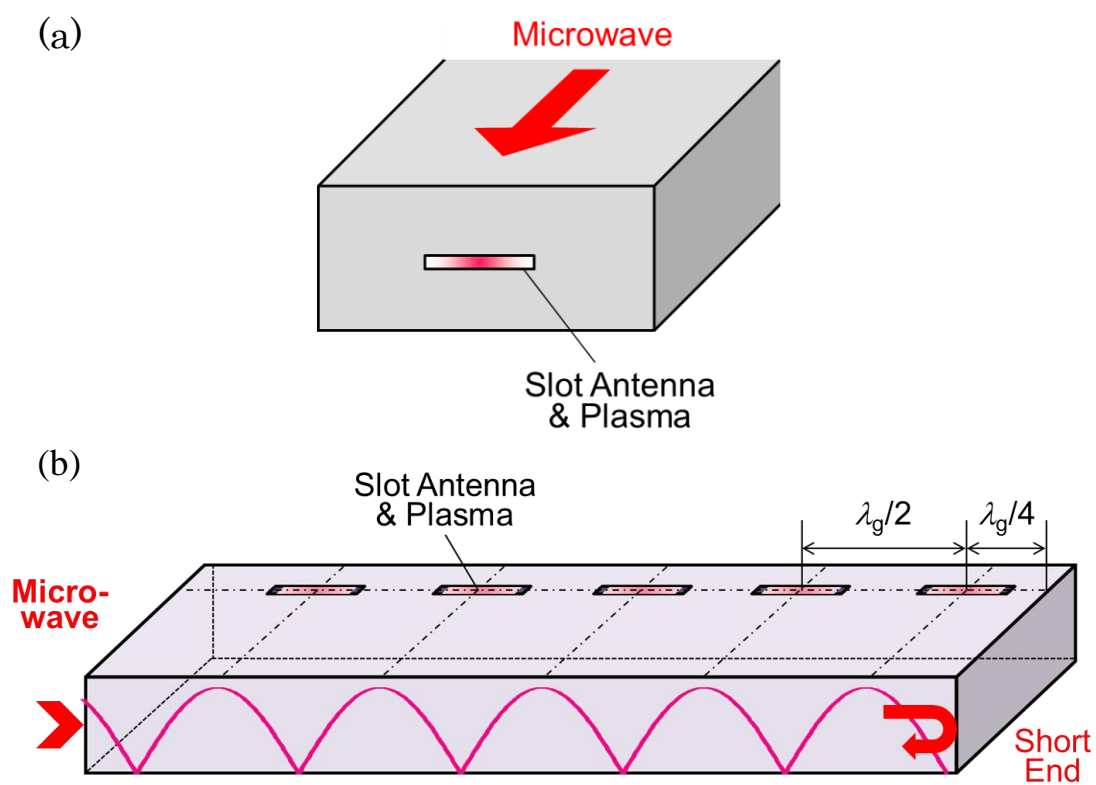


図 1.8 スロットアンテナプラズマ(a)終端型, (b)定在波型

マイクロ波放電によるプラズマ生成は、1990 年代半ばには減圧系プラズマにおいて、導波管に設けたスロットアンテナから誘電体板に電力を供給する表面波プラズマという形で研究が行われていた[53,54]。大気圧への展開は 2000 年ごろから始まっており、導波管壁に石英管を貫通させガスを流してトーチ状のマイクロ波プラズマを生成する手法[55,56]や、ストリップラインを用いた手法[57]が提案されている。スロットアンテナを用いた手法については、2001 年に名古屋大学の河野らが 2.45 GHz マイクロ波放電により導波管終端に設けた幅 100 μm 、長さ 1 cm のスリット状のアンテナにおいて CW 放電で乾燥空気によるプラズマの生成について成功している。このプラズマのガス温度は 1500~2000 K 程度であり、電子密度は 10^{21} m^{-3} 程度と報告されている[58]。

また、名古屋大学、東京エレクトロンの研究グループでは 10 GHz マイクロ波放電によるライン状のプラズマ生成に成功した。装置図を図 1.9 に示す。2 ラインの導波管の終端を短絡し、両幅広面に 1 m に渡って互い違いに 41 個のスロットを配置し、基板をラインと垂直に走査することにより、線均一な処理を試みた。電子密度は $5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 程度、ガス温度 1000 K 程度であった[59]。しかし、各スロットアンテナが定在波の腹の位置に従って設置されているため、プラズマの長さや生成位置はマイクロ波の波長に強く依存しており、プラズマは空間的に不連続である。

当研究室においても導波管終端に設けたスロットアンテナによるパルスマイクロ波大気圧窒素プラズマの生成に成功しており、電子密度は 10^{20} m^{-3} 程度であった[60]。両プラズマ源のパワー密度は $\sim 0.1 \text{ MWcm}^{-3}$ であり、仮にスロット長を 1.0 m、幅を 0.1 mm、板厚を 0.5 mm とした場合、5 kW で 1 m の分子ガスプラズマ生成が行えることを示唆している。

以上のように、大気圧マイクロ波放電によるプラズマはガスの種類によらず安定して長時間の放電が可能であり、電子密度も 10^{20} m^{-3} 以上と高いため、大気圧プラズマプロセスに対して有効なプラズマ源であることが期待される。一方で、プラズマのサイズや分布は波長に対して強い依存性があることから、マイクロ波放電によって大面積（または長尺）で空間均一なプラズマを生成するのは困難である。

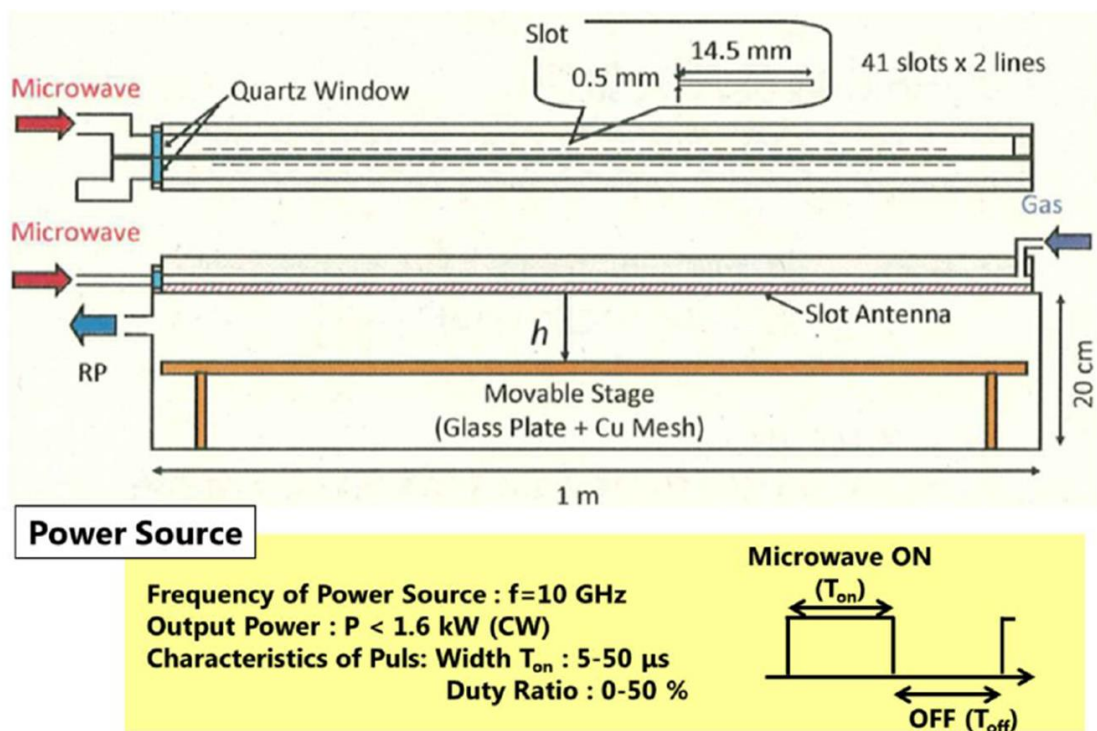


図 1.9 スロットアンテナ励起 10 GHz 大気圧マイクロ波プラズマ装置概略図[59]

1.2 本研究の目的及び意義

前節で述べたように、効率的で低コストの大気圧プラズマプロセスの発展のためには高プラズマ密度で大面積かつ空間均一な低温大気圧プラズマ源の実現が重要である。コロナ放電、誘電体バリア放電、及びプラズマジェットは低ガス温度で大面積化が比較的容易であり、フィルムの表面洗浄や改質など一部のプロセスにおいて実用化がなされている。しかし、より高速なプロセスや、材料表面の還元処理、プラズマ CVD による成膜プロセスなどにおいては、上記のプラズマ源のプラズマ密度では不十分である。これに対して、マイクロ波放電は長パルス~CW 放電で高密度プラズマの生成が容易であるため、非常に高密度の活性種生成による高速なプロセスが期待できる。また、従来のプラズマ源では困難であった分子ガスを用いた高密度プラズマ生成も容易に行うことができる。一方で、プラズマの生成位置及び大きさがマイクロ波の波長に強く依存するため、大面積化が困難であるという課題がある。

そこで、本研究では大気圧下において高プラズマ密度、低ガス温度かつ空間均一の 1 次元長尺なプラズマ（以下、ラインプラズマと呼ぶ）をマイクロ波により生成する方法を開発し、プラズマの特性の調査と低温プロセスという観点から工業的有用性の実証実験を行うことを目的とする。また、1.1 節で述べたように、現在の大気圧プラズマ源の多くはヘリウムやアルゴンなどの高価な希ガスを放電ガスとして大流量で使用しており、結果的に高コストなプロセスになる可能性がある。本研究では分子性ガスのみによる低温ラインプラズマ生成を行うことをもう一つ目的とする。このような長尺かつ高プラズマ密度を持つ大気圧プラズマ源はこれまでになく、この研究開発によって従来の大気圧プラズマプロセスの技術を飛躍的に向上させ、高い化学反応性を活かした新たな応用の開拓が可能となると考えられる。

1.3 本論文の構成

本論文は 7 章から構成されている。本章では大気圧プラズマの発展について紹介し、そのプロセスの利点について説明した。効率的なプロセスのためには高密度・大面積（長尺）・空間均一な低温プラズマ源が要求されており、これまでに提案されている種々のプラズマ源についてその特徴と問題点を述べた。これに対して大気圧マイクロ波プラズマの優位性と問題点を説明し、本研究の目的と研究の意義について述べた。

第 2 章では、本研究で用いる新規マイクロ波長尺ラインプラズマ生成装置の概要を説明する。また、本プラズマ装置によってヘリウム及びアルゴンガスを用いたラインプラズマを生成し、高速度カメラを用いてプラズマの挙動や時空間的発展について観測し、プラズマの基本的な特性を明らかにする。

第 3 章では、生成されたラインプラズマの物理的特性を明らかにすることを目的とし、特にプロセスにおいて重要なパラメーターである電子密度、ガス温度に着目し、非接触計測である発光分光法により計測を行う。

第 4 章では、第 2 章で述べるプラズマの挙動について、そのメカニズムの理解を深めるため、電磁界シミュレーション及び一次元の拡散シミュレーションを用いて調査する。

第 5 章では、本研究のプラズマ源の応用へ可能性について検討することを目的とし、低温材料表面処理実験の例として樹脂フィルムの表面親水化処理実験及び酸化銅膜の還元処理実験を行う。

第 6 章では、アンテナの構造を見直すことによって、窒素ガスのみを用いたラインプラズマ生成を目指す。また、生成されたラズマのガス温度を、発光分光法を用いて計測を行う。最後に、第 7 章で本研究の成果を総括し、今後の研究課題について述べる。

参考文献

- [1] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2005) 2nd ed., pp.1-6.
- [2] P. Chabert and N. Braithwaite: *Physics of Radio-Frequency Plasmas* (Cambridge University Press, UK, 2011) pp.3-9.
- [3] A. P. Napartovich: *Plasmas Polym.* **6** (2001) 1.
- [4] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince: *Spectrochim. Acta B* **61** (2006) 2.
- [5] M. Iwasaki, H. Inui, Y. Matsudaira, H. Kano, N. Yoshida, M. Ito, and M. Hori: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 081503.
- [6] M. J. Shenton and G. C. Stevens: *J. Phys. D* **34** (2001) 2761.
- [7] M. J. Shenton, M. C. Lovell-Hoare, and G. C. Stevens: *J Phys. D* **34** (2001) 2754.
- [8] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, and U. Lommatzsch: *Int. J. Adhes.* **24** (2004) 171.
- [9] U. Kogelschatz: *Plasma Chem. Plasma Process.* **23** (2003) 1.
- [10] O. Goossens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. Van de Leest, and C. Leys: *Surf. Coatings Technol.* **142–144** (2001) 474.
- [11] Y. Sawada, H. Tamura, M. Kogoma, M. Kawase, and K. Hashimoto: *J. Phys. D* **29** (1996) 2539.
- [12] S. Tajima S. Tsuchiya, M. Matsumori, S. Nakatsuka, T. Ichiki: *Thin Solid Films* **519** (2011) 6773.
- [13] O. Smiljanic, B.L. Stansfield, J.-P. Dodelet, A. Serventi, and S. Désilets: *Chem. Phys. Lett.* **356** (2002) 189.
- [14] R. M. Sankaran, D. Holunga, R. C. Flagan, and K. P. Giapis: *Nano Lett.* **5** (2005)

- 537.
- [15] R. Thyen, A. Weber, and C.-P. Klages: *Surf. Coatings Technol.* **97** (1997) 426.
 - [16] Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, and S. Martin: *Surf. Coatings Technol.* **200** (2005) 1855.
 - [17] Y. Mori, K. Yoshii, H. Kakiuchi, and K. Yasutake: *Rev. Sci. Instrum.* **71** (2000) 3173.
 - [18] A. Pfuch and R. Cihar: *Surf. Coatings Technol.* **183** (2004) 134.
 - [19] T. Nozaki, K. Ohnishi, K. Okazaki, and U. Kortshagen: *Carbon* **45** (2007) 364.
 - [20] R. P. Cardoso, T. Belmonte, F. Kosior, G. Henrion, and E. Tikhon: *Thin Solid Films* **519** (2011) 4177.
 - [21] D. Merche, N. Vandencastele, and F. Reniers: *Thin Solid Films* **520** (2012) 4219.
 - [22] M. Laroussi: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **24** (1996) 1188.
 - [23] T. Akitsu, H. Ohkawa, M. Tsuji, H. Kimura, and M. Kogoma: *Surf. Coat. Technol.* **193** (2005) 29.
 - [24] J. F. Kolb, A.-A. H. Mohamed, R.O. Price, R.J. Swanson, A. Bowman, R.L. Chiavarini, M. Stacey, and K.H. Schoenbach: *Appl. Phys. Lett* **92** (2008) 241501.
 - [25] 菅井秀郎, プラズマエレクトロニクス (オーム社, 東京都, 2000) p.94.
 - [26] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2005) 2nd ed., pp.7-11.
 - [27] 野崎智洋, 大気圧プラズマ反応工学ハンドブック～反応過程の基礎とシミュレーションの実際～ (株式会社エヌ・ティー・エス, 東京都, 2013) 第1編 第2章.
 - [28] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **26** (1998) 1685.

- [29] J. S. Chang, P. A. Lawlwss, and T. Yamamoto: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19** (1991) 1152.
- [30] E. Neagu: *Mater. Lett.* **21** (1994) 119.
- [31] M. R. Madani and P. K. Ajmera: *J. Electron. Mater.* **22** (1993) 1147.
- [32] 田原 充: 静電気学会誌 **31** (2007) 42.
- [33] E. E. Kunhardt: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **28** (2000) 189.
- [34] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki: *J. Phys. D* **21** (1988) 838.
- [35] F. Massines, N. Gherardi, N. Naude, and P. Segur: *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47** (2009) 22805.
- [36] N. Gherardi, S. Martin, and F. Massines: *J. Phys. D* **33** (2000) L104.
- [37] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli: *J. Phys. IV* **7** (1997) C4-47.
- [38] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R.B. Gadri, P. Ségur, and C. Mayoux: *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 2950.
- [39] N. Gherardi and F. Massines: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **29** (2001) 536.
- [40] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, and A. Ricard: *Surf. Coat. Technol.* **174-175** (2003) 8.
- [41] O. Motret, C. Hibert, S. Pellerin, and J.M. Pouvesle: *J. Phys. D* **33** (2000) 1493.
- [42] M. Spaan, J. Leistikow, V. Schulz-von der Gathen, and H. F. Dobeles: *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** (2000) 146.
- [43] N.K. Bibinov, A. A. Fateev, and K. Wieseemann: *Plasma Sources Sci. Technol.*: **10** (2001) 579.
- [44] G. Nersisyan and W. G. Graham: *Plasma Sources Sci. Technol* **13** (2004) 582.
- [45] J.L Walsh and M.G. Kong: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 111501.
- [46] M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finantu-Dinu, D. Korzec, and J. Engemann: *IEEE*

- Trans. Plasma Sci.* **33** (2005) 310.
- [47] J. Park, I. Henins, H. W. Herrmann, and G. S. Selwyn: *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 15.
 - [48] 電気学会・マイクロ波プラズマ調査専門委員会: マイクロ波プラズマの技術 (オーム社, 東京都, 2003) pp.12-14.
 - [49] 後藤俊夫 他: 電気磁気学 (昭晃堂, 東京都, 1993) pp.193-196.
 - [50] 岡田文明: マイクロ波工学 基礎と応用 (山海堂, 東京都, 2004 年) pp.156-166.
 - [51] 電子情報通信学会: アンテナ工学ハンドブック (オーム社, 東京都, 2008 年) 2nd ed. pp.154-157.
 - [52] Z. Zakrzewski and M. Moisan: *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** (1995) 379.
 - [53] F. Werner, D. Korzec, and J. Engemann: *Plasma Sources Sci. Technol.* **3** (1994) 473.
 - [54] D. Korzec, F. Werner, R. Winter, and J. Engemann: *Plasma Sources Sci. Technol.* **5** (1995) 216.
 - [55] A. Rodero, M.C. Quintero, A. Sola, and A. Gamero: *Spectrochim. Acta B* **51** (1996) 467.
 - [56] C.-K. Chen and J. Phillips: *J. Phys. D* **35** (2002) 998.
 - [57] J. Kim and K. Terashima: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 191504.
 - [58] A. Kono, T. Sugiyama, T. Goto, H. Furuhashi, and Y. Uchida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L238.
 - [59] H. Itoh, Y. Kubota, Y. Kashiwagi, K. Takeda, K. Ishikawa, H. Kondo, H. Toyoda, and M. Hori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 11NE01.
 - [60] H. Toyoda: 6th *International Conference on Plasma-Nano Technology & Science*, 2013, I-05.

第 2 章

ループ導波管を用いたラインプラズマの生成

2.1 はじめに

前章で述べたように、従来のスロットアンテナ式マイクロ波プラズマ源の多くは導波管終端を短絡し、管内に発生する定在波の腹の位置にスロットを設けることによって、スロット内に強い電界を発生させ安定したプラズマ生成が可能となる。定在波の腹・節の発生する位置は短絡端からの距離と波長によって決まるため、仮に波長を超える長さのスロットを設けたとしてもスロット内に電界強度分布が発生するため空間連続的なプラズマを生成することは困難である。この問題に対して、東海大学の研究グループ[1,2]は導波管の幅を狭くすることによって管内波長を増加させる方法を提案している。導波管内の波長 λ_g は式(2.1)によって定義される[3]。

$$\lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - (\lambda_0/2a)^2}} \quad (2.1)$$

ここで、 λ_0 は自由空間波長 (=122 mm, 2.45 GHz、 a は導波管幅である。導波管幅 a が狭くなり、遮断波長 ($\lambda_0/2 = 61$ mm) に近づくほど管内波長は図 2.1 のように長くなり、定在波波長も長くなる。この方法によって減圧下において長尺スロットでの均一放電に成功している。しかし、カットオフ付近ではわずかな管幅 a の変化に対して管内波長が大きく変化するため、導波管の製作精度が問題となる。プラズマの発生によってもインピーダンスが大きく変化するため、大気圧下においてはプラズマ生成が不安定になることが予想される。また、誘電体を導入した場合は波長が短縮されるため、連続的な長尺プラズマの生成は困難となるなど、制約が多い。

そこで、定在波を用いず進行波のみによるマイクロ波プラズマ生成を行うという着想を得た。その方法の一つとして、図 2.2 のように終端にダミーロードを接続することによって反射するマイクロ波を低減させることが挙げられる。この場合、スロット長は波長に依存することはなくなるが、入射パワーを長尺のスロットに対して空間均一に投入することは容易ではない。大半のパワーはプラズマに吸収されることなくダミーロードで損失するか、導波管内の電力が距離に従って低下することによりプラズマの均一性が損なわれるため[4]、現実的ではない。以上のことから、効率的で空間均一なプラズマを生成するには、定在波を発生させず、パワー損失を低減させることが重要となる。

本章では、定在波を発生させない、つまり進行波のみによる効率的なプラズマ生成を実現するために、新たに考案したループ型の導波管を用いたラインプラズマ源について、その仕組みを述べるとともに、プラズマの特性について高速度カメラを用いて調査を行ったので、その結果について述べる。

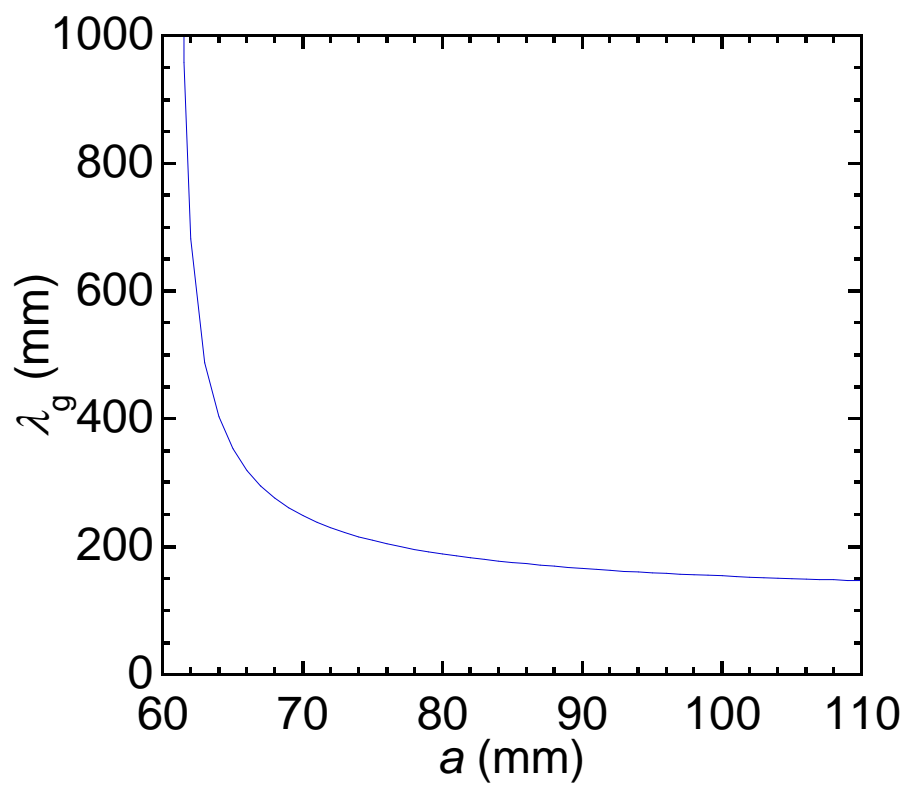


図 2.1 導波管幅 a に対する 2.45 GHz マイクロ波管内波長

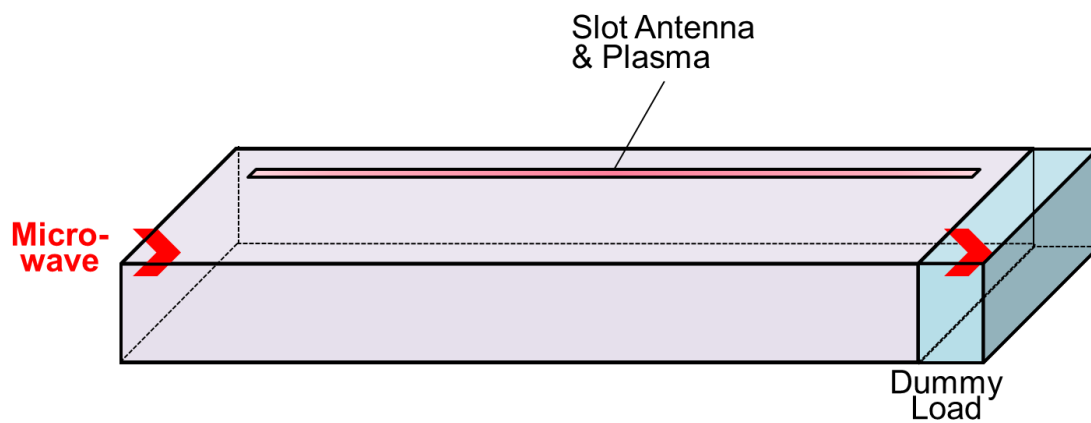


図 2.2 ダミーロードを用いた進行波ラインプラズマの生成

2.2 ループ型導波管による進行波電力の重畳

前節で述べたように、空間的に連続なプラズマを生成するためには定在波ではなく進行波のみによって均一な電界を導波管内及びスロットに作ることが重要である。図 2.3 に本研究で用いる(a)新規ラインプラズマ源及び(b)マイクロ波流れの概略図を示す。本装置はループ型とした導波管にマイクロ波サーキュレーターを挿入した構造となっている。マイクロ波サーキュレーターは 3 ポートの非可逆素子[5]で、図 2.3(a)に示したポート①から②に、②から③に、③から①に出力を行う。このサーキュレーターのポート①に整合器 (EH チューナー) を接続する。電源から供給されたマイクロ波電力は、整合器、サーキュレーター (ポート①→②) を通り、ループ導波管を一周した後再びサーキュレーター (ポート③→①) を通り整合器に戻る。ここで、整合器により電源側と負荷側 (ループ導波管) の整合を取ると、整合器に戻ってきた電力を再びループ導波管側へ反射し、電力はサーキュレーターポート①から②へ出力されループ導波管へと流れる。図 2.3(b)に示すように、ループ内のマイクロ波電力は常に赤矢印のように同一方向に流れるため、導波管内に定在波は発生せず、マイクロ波がお互いに重なり合うことにより管内にエネルギーを蓄えることができる。

EH チューナーの特性は S パラメーター[6]により式(2.2)のように表せる。

$$S_{mn} = |S_{mn}|e^{j\theta_{mn}} \quad (2.2)$$

この時、 m と n はポート番号である。EH チューナーは 2 ポートの可逆素子であり、 S 行列は対称でユニタリ行列となるため、以下のようなになる。

$$S_{22} = S_{11} \quad (2.3)$$

$$S_{12} = S_{21} \quad (2.4)$$

$$|S_{22}|^2 + |S_{12}|^2 = 1 \quad (2.5)$$

図 2.3(b)のように EH チューナーの電源側のポートを 1、ループ導波管側のポートを 2 とすると、上記の S パラメーターを用いることにより、ループ導波管内の電力の平方根 I_L は式(2.2)を用いて以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
 I_L &= S_{21} I_0 \sum_{k=0}^{\infty} S_{22}^k e^{jk\theta} = \frac{S_{21}}{1 - |S_{22}| e^{j\theta'}} I_0 \\
 &= \frac{|S_{21}| e^{j(\theta_{21} + \theta'')}}{\sqrt{1 - 2|S_{22}| \cos \theta' + |S_{22}|^2}} I_0, \\
 \theta' &= \theta + \theta_{22}, \quad \theta'' = \tan^{-1} \left(\frac{|S_{22}| \sin \theta'}{1 - |S_{22}| \cos \theta'} \right)
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

この際、 I_0 は入射電力の平方根、 θ はループ導波管を一周した時に生じる位相ずれを示す。ただし、伝送路におけるエネルギー損失はないと仮定する。式(2.6)において $\theta' = 0$ の場合、つまり初めに電源から出力されループ導波管に入射するマイクロ波と、EH チューナーによって反射され再びループ導波管に入射するマイクロ波の位相の差が 0 となる時、ループ導波管内の電力 $|I_L|^2$ は式(2.5)及び式(2.6)から次のような式となる。

$$\begin{aligned}
 |I_L|^2 &= \frac{|S_{21}|^2}{(1 - |S_{22}|)^2} |I_0|^2 \\
 &= \frac{1 - |S_{22}|^2}{(1 - |S_{22}|)^2} |I_0|^2 = \frac{1 + |S_{22}|}{1 - |S_{22}|} |I_0|^2
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

ここで、 $|S_{22}|$ が 1 に近づくとき電力利得 $|I_L|^2 / |I_0|^2$ は図 2.4 のように増加する。つまり、ループ導波管内のマイクロ波電力の位相がお互いに同じ値になり、電源側への反射が 0 となる場合、電力の利用効率が最大となる。この整合についての考え方は第 1 章で述べた終端型や定在波型といった従来のマイクロ波プラズマ装置と変わらないが、導波管内のマイクロ波の空間分布において違いがあ

る。定在波型では $1/4$ 波長毎に腹と節が交互に発生する。それに対して、ループ型では管内で同一方向に伝搬するマイクロ波が重なりあうことによって管内の電磁界は時間平均的に空間均一な分布となる。この時、ループ導波管壁に長尺のスロットを切ることによって、スロットに沿って空間均一な電界が発生し、効率的なライン状のプラズマ生成が期待できる。

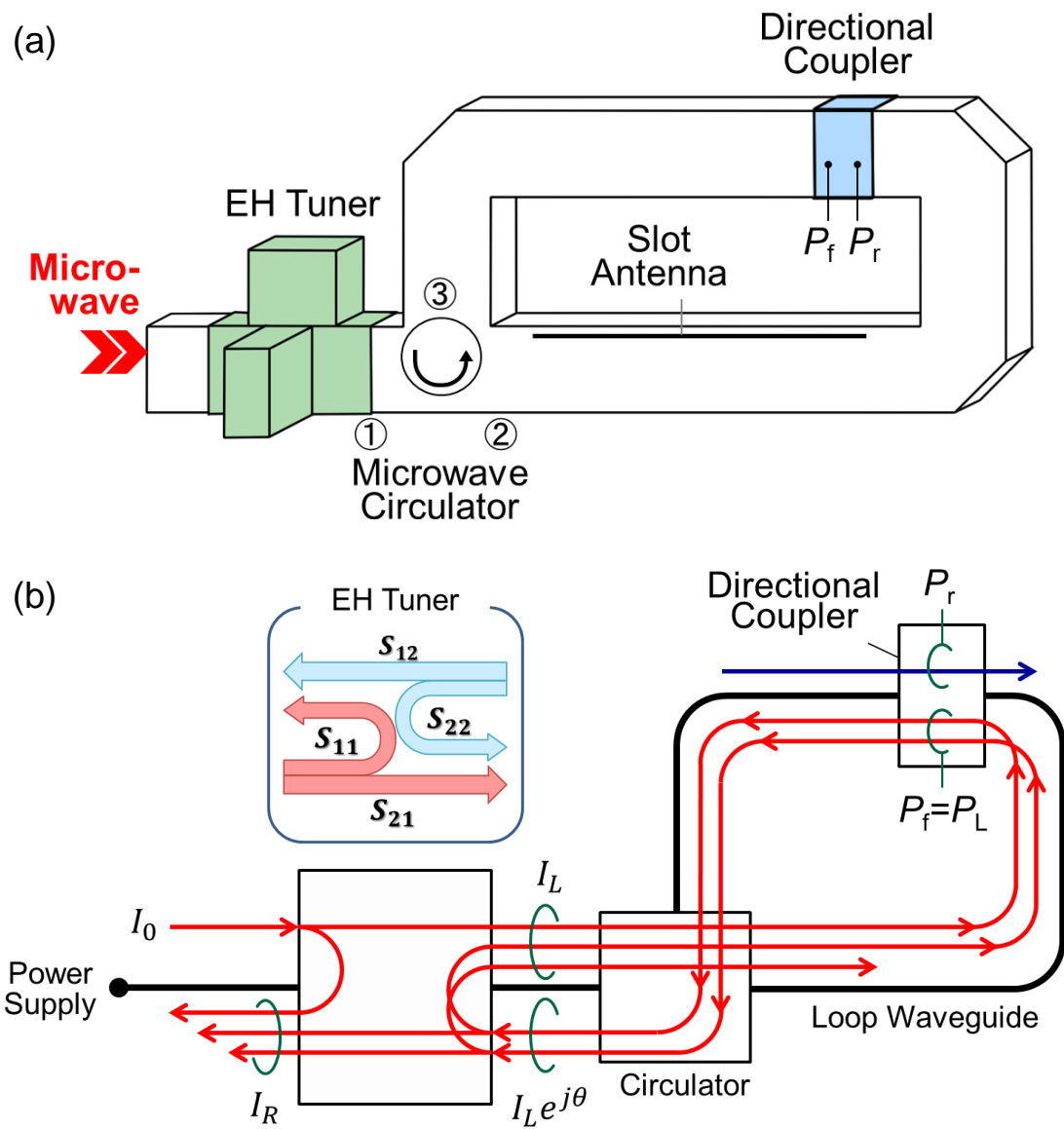


図 2.3 (a)新規ラインプラズマ源, (b)マイクロ波流れ概略図

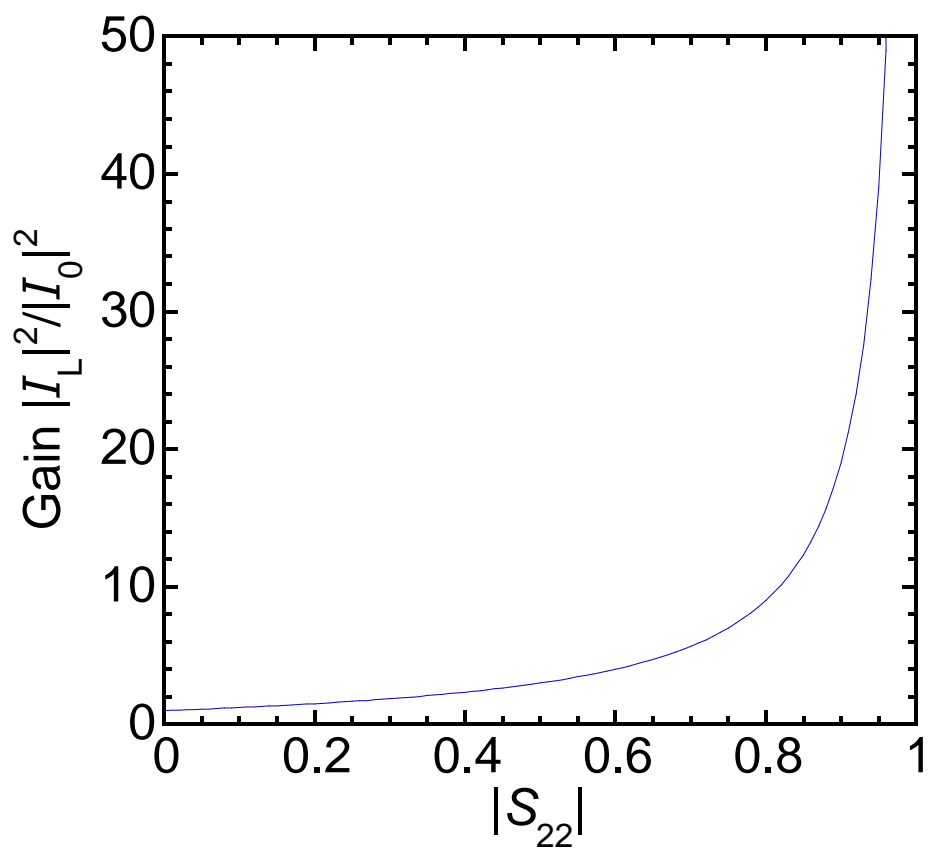


図 2.4 S パラメーター S_{22} に対する電力利得

2.3 ループ導波管内の電力計測及びプラズマ生成実験

前節のコンセプトを実証するために、図 2.3 の装置においてスロットを塞ぎ実験を行った。電源にはパルスマイクロ波電源を使用し、ピークパワー380 W、パルス周波数 20 kHz、一周期に対するパルスオン時間の比を示すデューティー比を 20%とした。この時のループ導波管内の進行波及び反射波電力（図 2.3 において進行波 P_f ：左回り、反射波 P_r ：右回り）をパワーモニター（クリスタルマウントと方向性結合器）及びオシロスコープにより計測をした。EH チューナーは導波管の E 面と H 面に設けられた二つのプランジャーによって構成されているが、プランジャーを導波管面（E 面及び H 面）と同じ位置に固定することによって、EH チューナーが挿入されていない場合と同等の条件にした。これを不整合条件と呼ぶ。この時のループ導波管内の進行波電力 P_f 及び反射波電力 P_r を図 2.5(a)に示す。反射波電力 P_r は 20 W 以下と、ほぼ完全に抑制されており、ループ導波管内に定在波が発生していないことがわかる。また、不整合条件においてマイクロ波電力はループ導波管を一周した後、電源側に戻り再びループ導波管に戻ることはない。そのため、ループ導波管内の進行波電力 P_f は入射電力 380 W とほぼ同じ値となっている。次に、EH チューナーを調整し、電源への反射電力がほぼ 0 になるようにした場合を整合条件と呼ぶ。電源への反射電力は電源に取り付けられたパワーモニター及びオシロスコープにより計測した。この時の、ループ導波管内の進行波電力 P_f 及び反射波電力 P_r を図 2.5(b)に示す。不整合条件と同様に反射波電力 P_r は抑制されているが、進行波電力 P_f は電源入射電力の約 3 倍に増幅されていることが確認できる。

以上の結果は、このループ導波管による装置構成が 2.2 節に示したコンセプトを実現するものであることを明確に示している。理想的には、電力増幅は無限大となるはずだが、本実験で 3 倍となった原因として次のようなことが考えら

れる。まずは整合の精度の問題である。本実験ではクリスタルマウントによって計測された電源への反射電力がオシロスコープの表示上で 0 となるように、EH チューナーのプランジヤー位置の調整を手動で行っている。そのため、プランジヤーの位置が理想的な条件とずれている可能性がある。また、高周波電流は表皮効果から表面層 ($\sim \mu\text{m}$) に集中して流れているため、管内壁の導電率低下（表面状態の悪化）によって容易に電力が減衰する。特に本実験のような、長尺の導波管を用いる場合は顕著であると考えられる。さらに増幅率を高めるためにはインピーダンスの整合性を向上させることはもちろんであるが、導波管内での損失を低減することが重要であると考えられる。

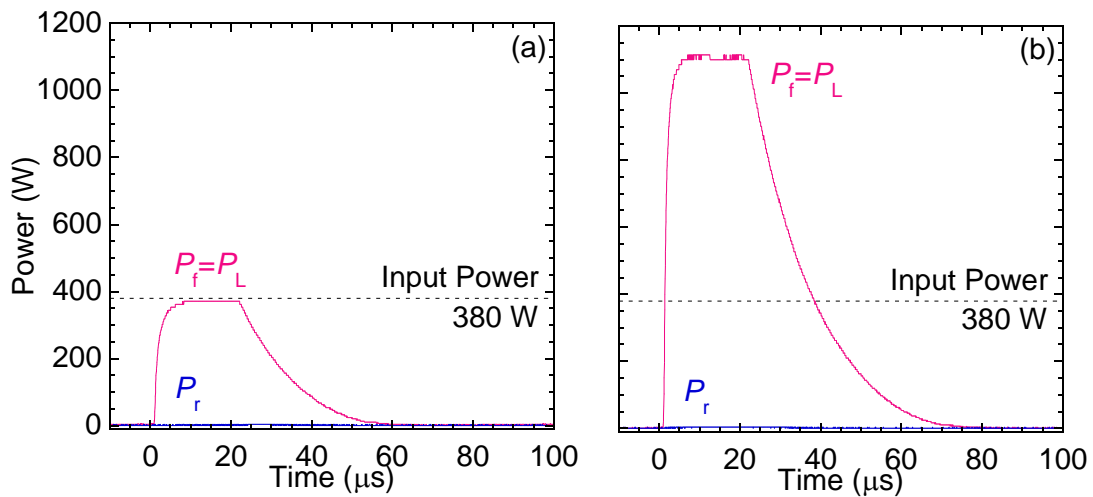


図 2.5 ループ導波管内パルスマイクロ波電力波形
(a)不整合条件, (b)整合条件

次にループ導波管の一部に長さ 22 cm、幅 0.5 mm、厚さ 0.5 mm のスロットアンテナを設け、マイクロ波のピーク電力 0.5 kW、パルス周波数 20 kHz、デューティ比 40%としてスロットアンテナによるラインプラズマ生成を行った。放電ガスにはヘリウム 0.6 slm を使用し、ガスはループ導波管側面に開けた 2 つの小穴から管内に導入し、スロットアンテナから吹き出すようにした。デジタルカメラの露光時間を 100 ms としてプラズマを撮影したものを図 2.6(a)に示す。網目状に見えるものはマイクロ波シールド用の銅メッシュである。マイクロ波は図の左から右へと導波管内を流れており、長さ 20 cm 程度のほぼ均一なプラズマが生成されていることが確認できる。また、肉眼で確認した場合でもプラズマは直線状につながって生成されているように見えた。しかし、カメラの露光時間を短くしていった場合、ライン状のプラズマが実際には途切れていることが確認された。図 2.6(b)~(h)はデジタルカメラの露光時間を 50 ms、20 ms、10 ms、5 ms、2 ms、1 ms、0.5 ms としてスロット全体を撮影したものである。

この時の一つのプラズマ長さを露光時間に対してプロットすると図 2.7 のようになる。赤線はデューティ比 50%、青線はデューティ比 20%の場合である。近似線の切片から一つのプラズマのサイズはおよそ 7 mm で、高デューティ比の場合にサイズがわずかに増加していることが確認できる。

瞬間的にはプラズマが途切れているにもかかわらず、長露光時間の場合や肉眼で観察した場合にプラズマがつながって見えることについて、次節において高速度カメラを用いてさらに調査をする。

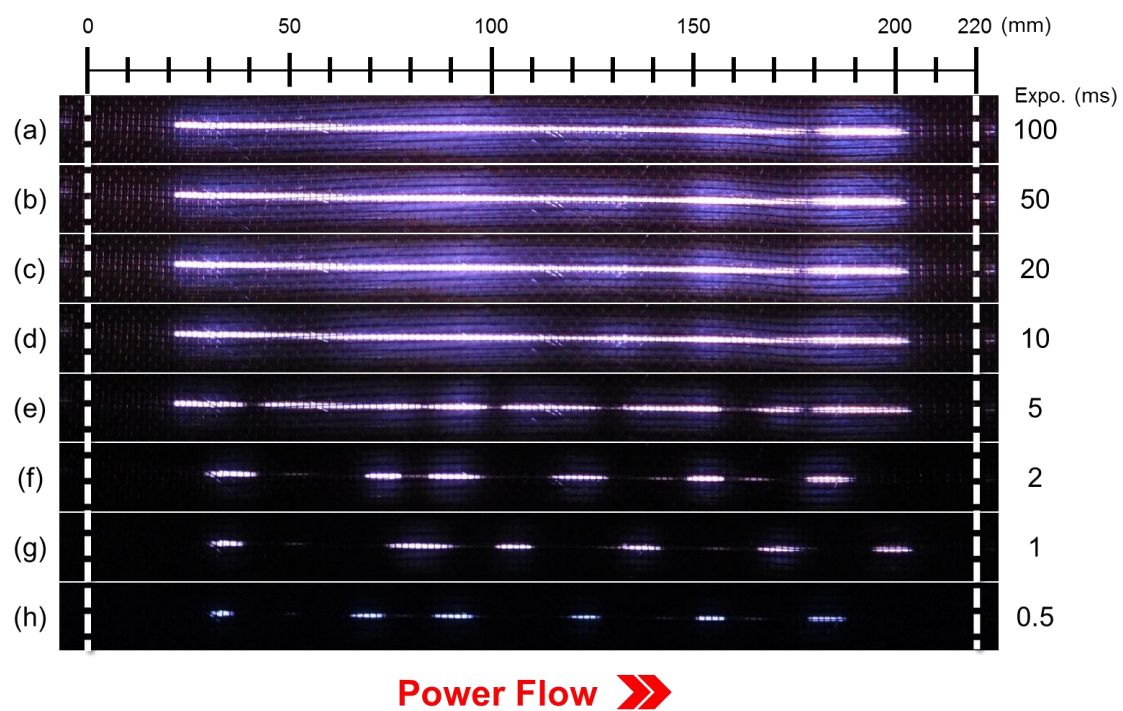


図 2.6 ヘリウムプラズマ発光画像

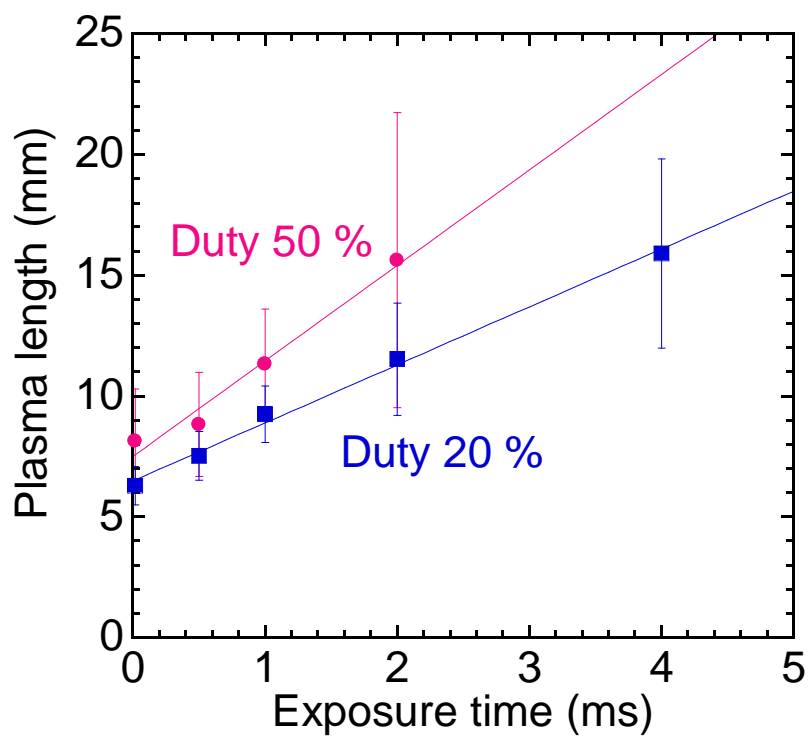


図 2.7 露光時間に対するプラズマ長さの変化

2.4 実験装置

図 2.8(a)に実験装置の概略図を、(b)にスロットアンテナ部の断面図を示す。基本的な構造は前節で説明した通りであり、ループ導波管 ($109.2 \times 54.6 \text{ mm}^2$) 及びマイクロ波サーキュレーター、整合器 (EH チューナー) から成り、パルスマイクロ波電源 (2.45 GHz、ピーク電力: 1.0 kW 又は 2.0 kW、パルス周波数: 20 kHz、デューティー比: 20~100%) が接続されている。電源からのマイクロ波電力及びループ導波管内電力は方向性結合器及びクリスタルマウントによってモニターされている。スロットは導波管壁 (E 面) に長さ 60 cm、厚さ 1.0 mm でアルミ製の導波管 ($96 \times 27 \text{ mm}^2$) の中央部から 40 mm の位置に切られている。スロット幅は 0.1 ~ 0.7 mm で可変となっており、すきまゲージを用いて調節を行っている。スロットアンテナを含むループ導波管の一部を二つの気密窓導波管によって真空封止し、テーパ導波管によりループ導波管と接続し、導波管の前面にはチャンバー ($100 \times 18 \times 12 \text{ cm}^3$) を設ける。チャンバーの前面にはプラズマ観察用のガラス窓を取り付ける。チャンバー及び真空封止された導波管はスロットを介して接続されており、この空間をチャンバーに取り付けたロータリーポンプによって一度排気を行う。これにより、大気の影響を受けずガス純度を保ったままの実験が可能となる。排気後、放電ガス (ヘリウム又はアルゴン) をスロット背面の導波管壁に設けた 33 個の小穴から真空封止部にマスフローコントローラーを用いて流量 5.0 slm で導入する。真空封止部の圧力は圧力センサーによってモニターし、圧力が 100 kPa (大気圧) となるようにガスを充たす。マイクロ波電力を印加することによりスロット内にプラズマが発生するが、この様子を高速度カメラ (Keyence VW-9000) によって観測を行った。

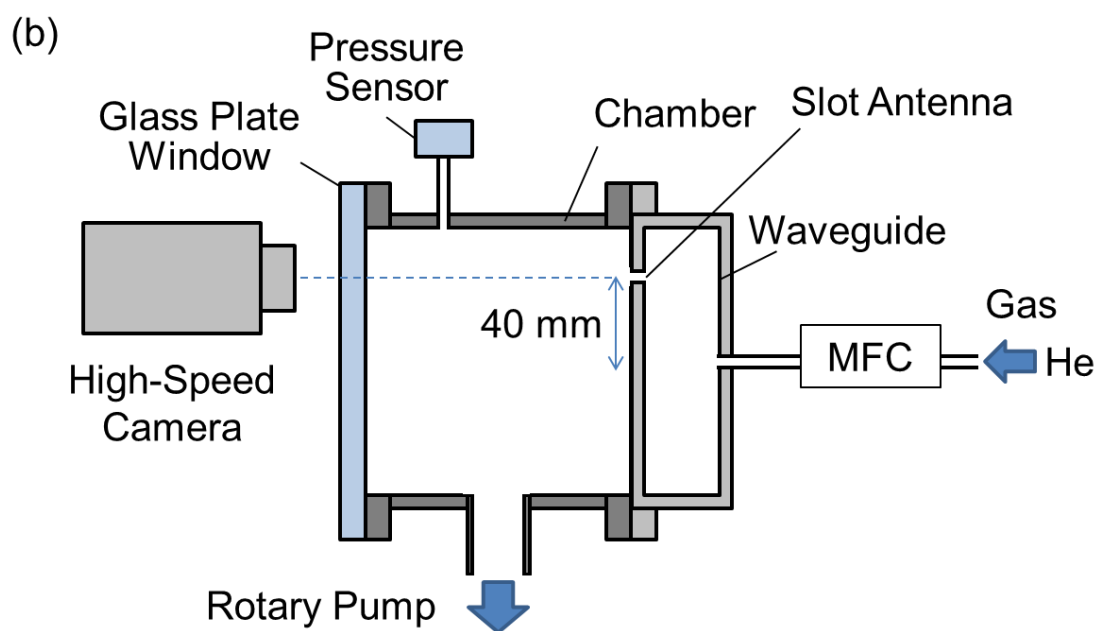
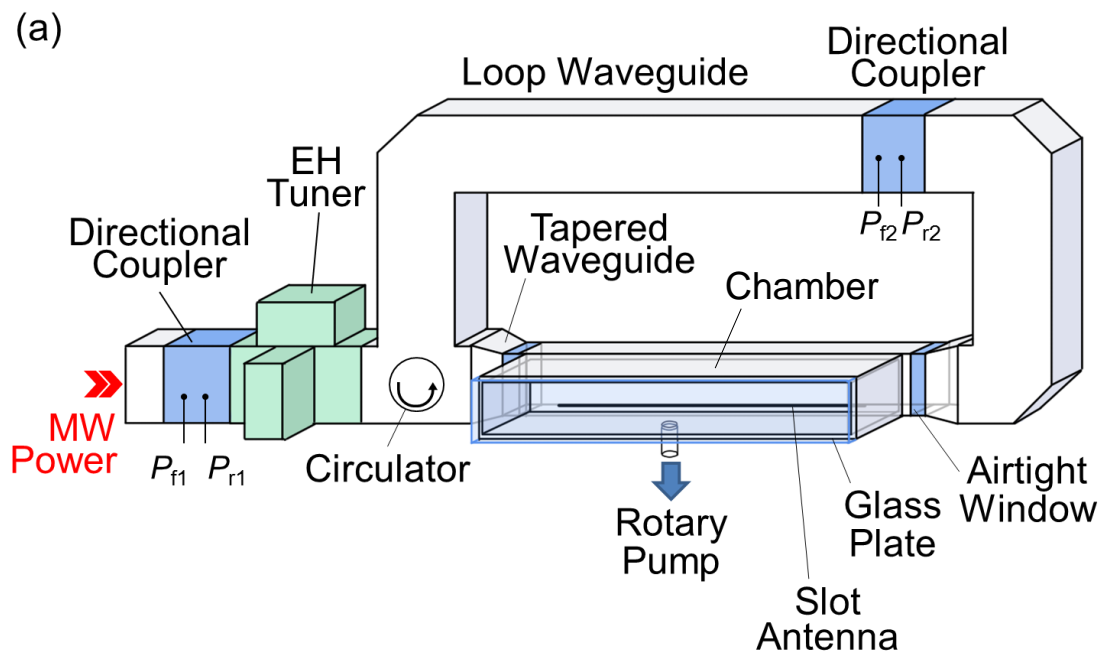


図 2.8 (a)実験装置概略図, (b)装置断面図

2.5 高速度カメラによるプラズマの観測

デジタルカメラの露光時間を 100 ms としてプラズマを撮影したものを図 2.9 に示す。実験条件は表 2.1 にまとめる。マイクロ波電力は左から右へ流れている。プラズマの長さは 50 cm 程度でほぼ空間的に連続であるが、約 4 cm ごとに発光強度の空間分布が見られる。

次に同様の条件において、スロット中央部10 cmについて高速度カメラによりプラズマの観測を行った。図2.10は高速度カメラによって得られた4枚の連続画像を並べたものである。カメラのフレームレートは6,000 fpsで露光時間は50 μ s とした。図からわかるようにプラズマはスロット内で空間連続ではなく、多数の小さなプラズマがマイクロ波の進行方向に沿って移動していることが確認された。また、アルゴン放電においても同様の現象が確認された。サーキュレーターの向きを変えマイクロ波の進行方向を逆向きにした場合でもこのプラズマの動きはその進行方向に従うことが確認されていることから[7]、移動方向はマイクロ波進行方向によって決定されていると言える。画像からプラズマの速度、長さ、お互いの間隔はそれぞれ20 m/s、1 cm弱、3 cm程度である。前章で短露光時間においてプラズマが途切れ途切れである一方で、長露光時間では連続的に見られたのは、プラズマがスロット内を高速で移動することによって時間平均的にプラズマが空間的に連続であるように見られたためであると考えられる。このようなプラズマを「移動型ラインプラズマ」と呼び、その移動の原理については第4章で議論する。また、図2.9で見られた発光強度分布については、デジタルカメラの露光時間は100 msであり、プラズマの移動速度（移動距離: 2 m）と比較して十分に長いために、本実験で得られた移動速度や間隔から説明することは困難である。そこで、スロット全体について高速度カメラによって観測を行ったところ、プラズマの速度に空間分布が発生していることが確認された。

これが図2.9のような発光強度空間分布を発生させる原因となっていることが示唆される。例えば、局所的に移動速度が遅い場所が発生すると、そこでの時間平均的な発光強度は増加する。この移動速度の空間分布が発生する原因についても第4章で述べる。プラズマ同士の間隔が約3 cmとなる原因については明らかになっていないが、この値は2.45 GHzのマイクロ波の波長（12.2 cm）の四分の一程度となっていることから、スロット内に一つの小型のプラズマが発生するとその箇所だけ周囲とインピーダンスが異なるため微小な反射波が発生し、これによりスロット内に微小な定在波が発生することにより、次のプラズマの生成個所が決まると考えられる。

表 2.1 実験条件

ピーク電力	: 1.0 kW
パルス周波数	: 20 kHz
デューティー比	: 20%
スロット幅	: 0.1 mm
放電ガス	: ヘリウム, 5.0 slm

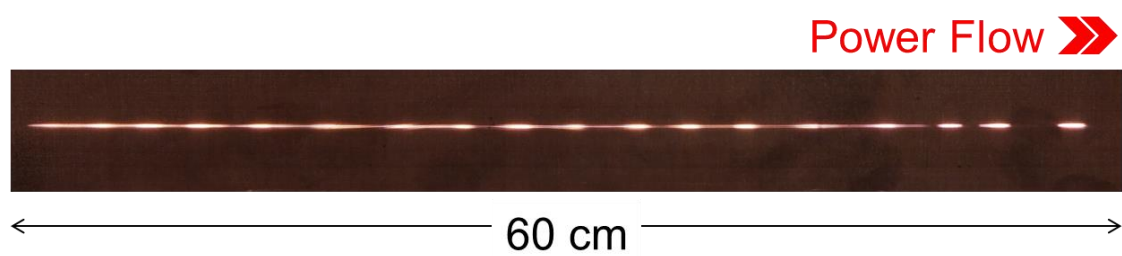


図 2.9 プラズマ発光写真（露光時間 100 ms）

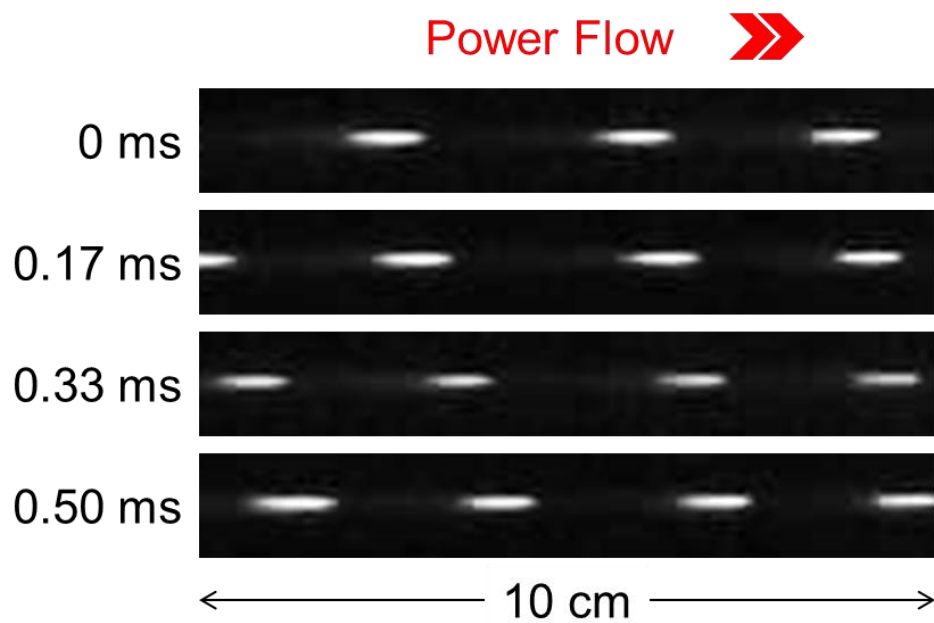


図 2.10 スロット中央部プラズマ発光写真（露光時間 50 μ s）

次に、プラズマの挙動についてさらに調査をするために、デューティー比やスロット幅を変化させてプラズマの観測を行った。先ほど述べたプラズマの移動速度の空間分布の影響を抑えるため、スロット中心部 20 cm を移動するのに要した時間から空間平均的な速度を求めた。高速度カメラのフレームレートは 6,000 fps で露光時間は 50 μ s とした。図 2.11 はスロットの幅を 0.1 mm から 0.7 mm まで変化させた時のデューティー比に対するプラズマ移動平均速度の計測結果である。実験条件を表 2.2 にまとめる。プラズマ移動速度はどのスロット幅においてもデューティー比にほぼ比例しており、スロット幅が狭くなるほど速度が増加している。まず、デューティー比に対してプラズマの速度が比例増加する原因はパルスマイクロ波の電力を用いているためと考えられる。高速度カメラのフレームレートは 6,000 fps と放電のパルス周波数 20 kHz と比較して小さく、そのため高速度カメラで得られる連続画像はマイクロ波パルスのオン時間とオフ時間両方含んだ情報となり、時間平均的な速度を観測していることになる。ここから、プラズマはオン時間のみに移動していると考え、オン時間の増加、つまりデューティー比の増加に比例して観測される移動速度は増加し、真の移動速度はデューティー比が 100% (CW モード) 時の速度であると考えることができる。

次に、高速度カメラ画像からプラズマの発光領域（発光強度の最大値に対して 10%以上）からプラズマの長さを求めた。ピーク電力 1.0 kW としてスロット幅を 0.1 mm から 0.7 mm まで変化させた場合（プロット、実線）とピーク電力 2.0 kW としてスロット幅を 0.1 mm とした場合（白抜きプロット、点線）のデューティー比に対するプラズマ長さを図 2.12 に示す。パルス放電のデューティー比の増加にともない、どのスロット幅においてもプラズマが伸展していることがわかる。スロット幅を狭くした場合、ピーク電力を増加させた場合で

もプラズマ長さは進展している。スロット幅 0.1 mm の場合、高デューティー比条件（1.0 kW で>80%、2.0 kW で>60%）でプラズマ長さは急激に増加しており、1.0 kW の場合はデューティー比 92%で真に空間的に連続なラインプラズマとなった。このようなプラズマを「直線ラインプラズマ」と呼ぶ。

スロット幅 0.1 mm、デューティー比を 100%（CW 放電）、放電ガスにヘリウム及びアルゴンを用いた場合、スロット全体のプラズマ発光の様子を図 2.13 に示す。撮影にはデジタルカメラを使用し、露光時間を 10 ms とした。また、両図下部のグラフは高速度カメラによって撮影された露光時間 50 μ s の場合の発光強度を分布図として表したものである。どちらの放電ガスにおいても、プラズマは熱化することなく、スロット両端部近傍において発光強度分布の変動がみられるものの、スロット中央部において途切れることなく 40 cm 程度の空間均一な直線ラインプラズマの生成に成功している。また、図 2.9 の移動型ラインプラズマの発光写真と比較して、空間均一性が向上している。

表 2.2 実験条件

ピーク電力	: 1.0 kW or 2.0 kW
パルス周波数	: 20 kHz
デューティー比	: 20~100%
スロット幅	: 0.1~0.7 mm
放電ガス	: ヘリウム, 5.0 slm
高速度カメラ	
露光時間	: 50 μ s
フレームレート	: 6,000 fps

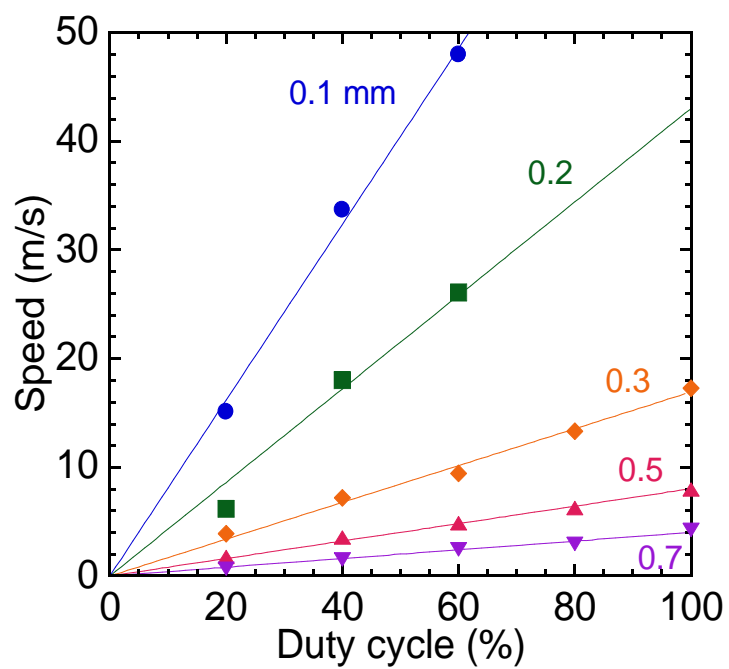


図 2.11 デューティー比及びスロット幅に対するプラズマ移動速度

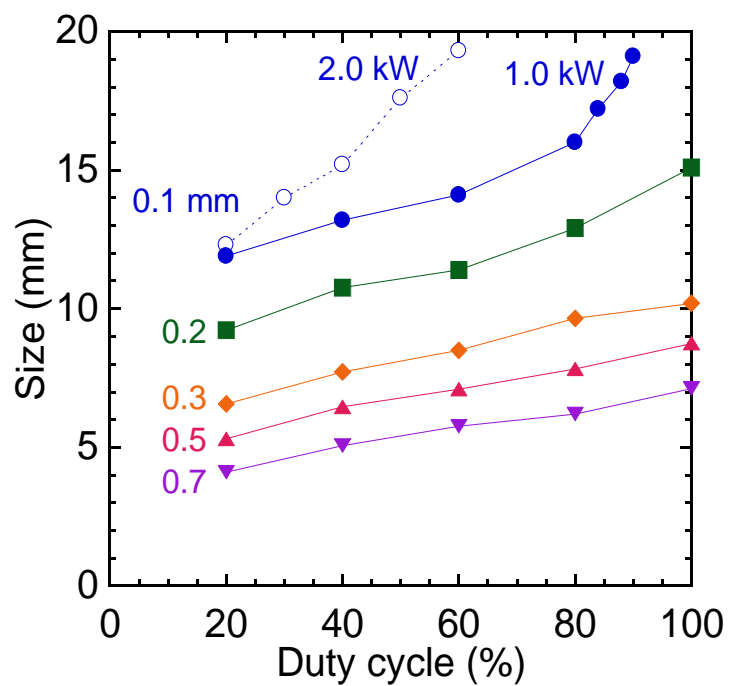


図 2.12 デューティー比及びスロット幅に対するプラズマ長さ

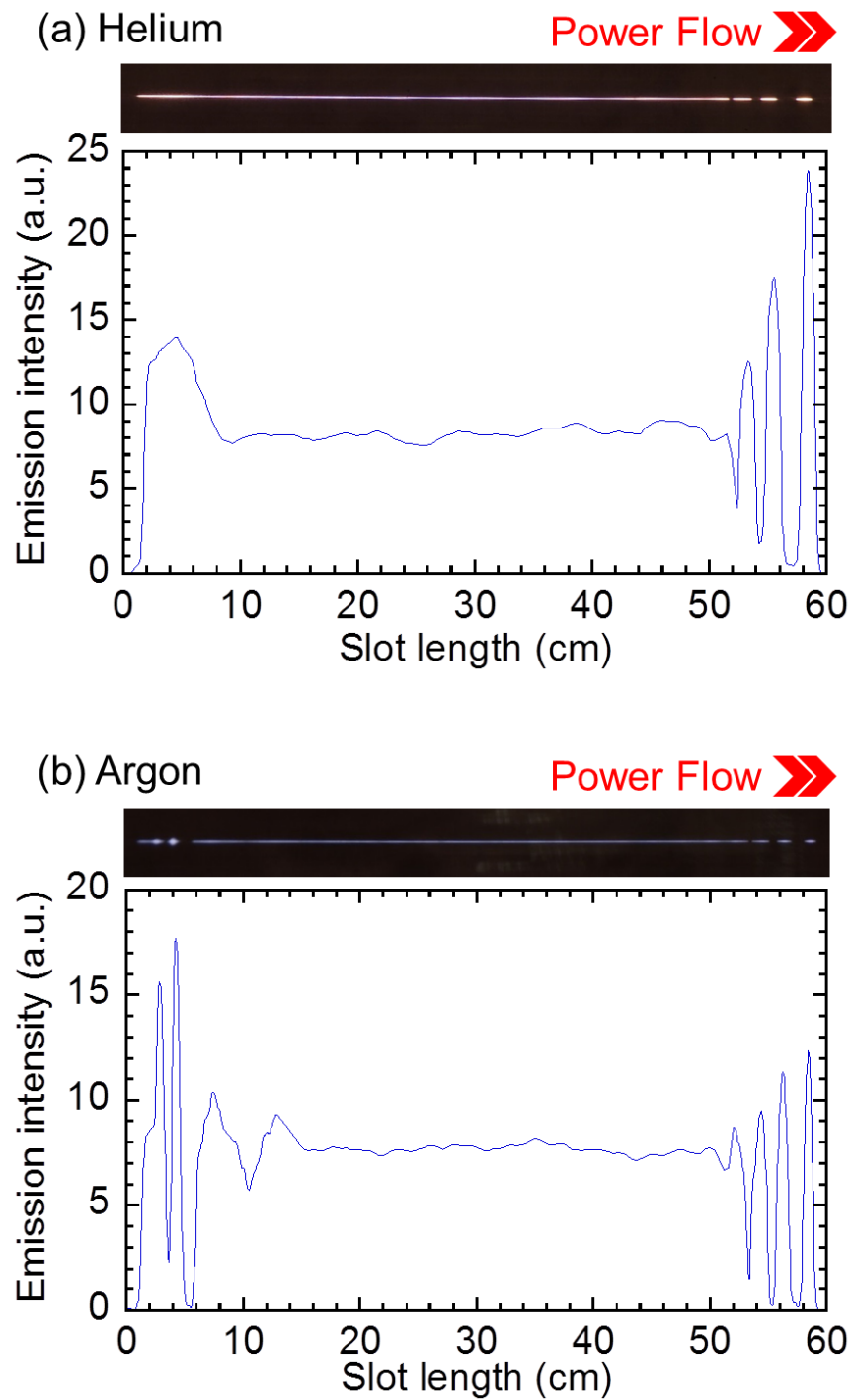


図 2.13 CW ラインプラズマ発光写真及び強度分布
(a)ヘリウム放電, (b)アルゴン放電

以上の結果より、スロット幅の減少、デューティー比の増加、ピーク電力の増加といったスロットに対する電力密度が増加する場合においてスロット内のプラズマの長さが増加し、移動型ラインプラズマから直線ラインプラズマへと変化することが示された。今回は 0.1 mm 幅のスロットのみで直線ラインプラズマ生成に成功したが、それより大きいスロット幅の場合でもピーク電力の増加によって直線ラインプラズマの生成が可能であると考えられる。

一方で、移動型から直線へと変化が生じる条件を定量的に議論することは次の理由から現状では困難である。スロット幅を拡大すると、導波管外側に向かってマイクロ波が漏れやすくなることにより、スロットの電界強度が低下し、スロットからの放射による損失が大きくなる。また、プラズマの表面積、体積の比が変化するため、プラズマの消滅レートや温度、密度が変化していると考えられる。そのため、スロット幅の変化によってプラズマ維持に必要な電力が大きく変化すると考えられる。実際に、スロット幅を 1/2 にしてもプラズマの長さは 2 倍とはなっていない。移動型から直線へと変化が生じる条件を明らかにするためには、今後、スロット幅及びデューティー比一定の条件でピーク電力を変化させた場合のプラズマ長についての調査が必要であると考えられる。

また、同様の装置構成において、窒素 (5.0 slm) によるプラズマ生成を試みたところ、スロットに小型のプラズマが多数生成されたが、移動することはなく、電力の増加によっても移動型及び直線ラインプラズマの生成には至らなかった。これは、分子ガスが希ガスと比較して放電が困難であり、現状の装置においては分子ガスプラズマ生成を行うには不十分であると考えられる。そのため、スロットでの電界強度や導波管内の表面電流密度を高める装置改良が必要であると考えられる。これについては第 6 章で述べる。

2.6 スロット内電界強度分布のシミュレーション

前節で示したように、0.1 mm 幅スロットの直線ラインプラズマ生成においては、スロット中央部では均一であるのに対して、スロット両端部に発光強度の乱れが見られる。この原因として、本節ではスロット中のプラズマ内の電界強度分布に着目し、電磁解析ソフト CST MW STUDIO を用いてマイクロ波電界シミュレーションにより調査を行った。

CST MW STUDIO は商用ソフトであり、FI 法（Finite Integration Technique: 有限積分法）及び PBA 法（Perfect Boundary Approximation Technique: 完全境界近似法）を組み合わせた高周波三次元電磁界解析を行っている。シミュレーションモデルとして、長さ 100 cm の導波管に幅 0.5 mm、厚さ 1.0 mm、長さ 60 cm 又は 80 cm のスロットを設け、スロット内にプラズマを模擬する抵抗性導体を設置した。プラズマの導電率 σ_p は式(2.8)によって表される[8]。

$$\sigma_p = \frac{e^2 n_0}{m_e \nu_m} \quad (2.8)$$

ここで、 e は素電荷、 n_0 はプラズマ密度、 m_e は電子の質量を表す。また ν_m は電子と中性粒子の衝突周波数を表し、以下のようなになる[9,10]。

$$\nu_m = \frac{v_e}{\lambda_m} = \frac{\sqrt{8k_B T_e / \pi m_e}}{\lambda_m} = \frac{6.69 \times 10^5 \sqrt{T_e}}{\lambda_m} \quad (2.9)$$

$$\lambda_m = \frac{k_B T_g}{pA} \quad (2.10)$$

λ_m は電子と中性粒子衝突の平均自由行程、 v_e は電子の平均熱速度、 k_B は Boltzmann 定数、 T_e は電子温度、 T_g はガス温度、 p は圧力、 A は衝突断面積である。それぞれの値を、 $n_0 = 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 、 $T_e = 2 \text{ eV}$ 、 $T_g = 400 \text{ K}$ 、 $p = 10^5 \text{ Pa}$ 、 $A = 5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ とすると式(2.8)~式(2.10)からプラズマ導電率は $\sigma_p \sim 3.28 \text{ S/m}$ と

なり、この値を電磁界シミュレーションに用いる。

図 2.14 にスロット長を 60 cm とした場合を赤線で、80 cm とした場合を青線で、スロット内の電界強度分布計算結果を示す。マイクロ波電力は左から右へ流れており、スロット両端に電界が高い部分が確認できるが、スロット中央部は比較的均一な分布となっており、図 2.13 で示す直線ラインプラズマの発光強度分布の特徴とよく一致している。このことから、発光強度分布はスロット内の電界強度分布に強く依存していることが示唆される。このスロット両端の変動については、スロット端部においてインピーダンスが大きく変化するため微小な電界の乱れが生じているためだと考えられるが、これを低減させる方法はシミュレーション及び実験のどちらにおいても見出されていない。しかし、スロット長さを延長することによって電界強度が比較的均一な領域が拡大できることが図 2.14 から確認でき、ラインプラズマの均一な発光領域も容易に延長できることが示唆される。

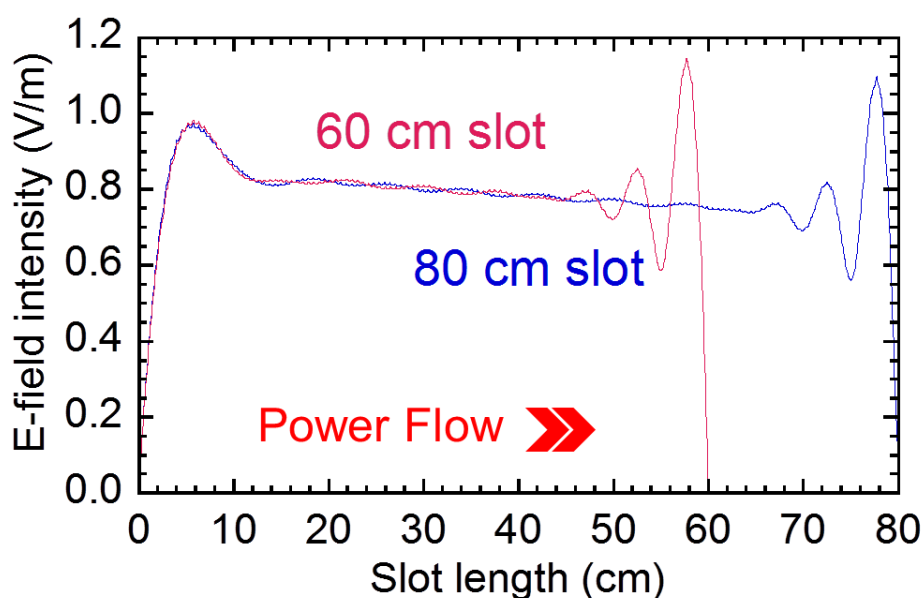


図 2.14 スロット内電界強度計算結果

2.7 まとめ

本章では、進行波のみによる効率的なプラズマ生成を実現するために、新たに考案したループ型の導波管を用いたラインプラズマ源の仕組みを述べ、ループ導波管内に電力が蓄えられ増幅されることを実証した。導波管の長手方向に沿ってマイクロ波波長を超える長さのスロットを切ったところ、電力の印加によりスロット内にヘリウム又はアルゴン放電によるプラズマが生成された。高速度カメラでプラズマの観測を行ったところ、電力の条件によって、スロット内に発生した多数の小型プラズマがマイクロ波進行方向に高速で移動することにより時間平均的に空間連続のように観測される「移動型ラインプラズマ」と、プラズマの長さが伸びることにより個々のプラズマ同士がつながる「直線ラインプラズマ」の二つの放電モードが存在することが確認された。

プラズマの移動速度はマイクロ波パルス放電のデューティ比の増加に比例して増加しており、これはパルスオン時間のみにプラズマが移動していることを示唆している。さらに、スロット幅を狭くすることによって、プラズマの速度は増加する傾向にあった。

プラズマの長さもデューティ比や電力に対して増加しており、高デューティ比条件ではスロット内の個々のプラズマがつながり一直線状となっていたことから、放電モードの移行については電力密度に強く依存していると考えられる。特に、直線ラインプラズマを生成したい場合は、十分な電力を投入するか、スロットでの電流密度を高かめることが重要であると考えられる。

また、移動型ラインプラズマの移動する方向はマイクロ波の進行方向に依存していることが明らかとなっているが、移動のメカニズムやスロット幅に対する依存性、速度に空間分布が見られる原因などは依然として不明である。これについては、第4章において議論する。

デューティー比 100%、CW 放電によるプラズマ生成を試みたところ、プラズマは熱化することなく、スロット長 60 cm において 40 cm 程度の直線ラインプラズマが確認された。これにより、電力をパルス化する必要がなくなるため、パルス化装置が不要になることから、装置の簡略化とプロセスの処理効率の向上が期待される。

同様の装置構成において、窒素によるプラズマ生成を試みたが、移動型及び直線ラインプラズマの生成には至らなかった。分子ガスはプラズマ生成が困難であり、スロットでの電界強度や導波管内の表面電流密度を高める装置改良が必要であると考えられる。これについては第 6 章で述べる。

参考文献

- [1] T. Fukasawa, S. Fujii, and H. Shindo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 1945.
- [2] Y. Kimura, H. Kawaguchi, S. Kagami, M. Furukawa, and H. Shindo: *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 126002.
- [3] 安達三郎, 佐藤太一: 電波工学 (森北出版株式会社, 東京都, 2008) p.39.
- [4] A. Hatta, T. Sakai, K. Kawamura, J.-S. Oh: *IEEJ Trans. Fund. Mater.* **131** (2011) 344.
- [5] 安達三郎, 佐藤太一: 電波工学 (森北出版株式会社, 東京都, 2008) pp.46-47.
- [6] 岡田文明: マイクロ波工学 基礎と応用 (山海堂, 東京都, 2004 年) pp.116-126.
- [7] H. Toyoda: 66th Annual Gaseous Electronics Conference, 2013, PR1.1.
- [8] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2005) 2nd ed., p.96.
- [9] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2005) 2nd ed., p.37.
- [10] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2005) 2nd ed., p.45.

第 3 章

発光分光法によるプラズマパラメーター計測

3.1 はじめに

前章では、進行波のみによりマイクロ波プラズマ生成を行うループ導波管を用いたラインプラズマ源の仕組みを述べ、プラズマの特性について高速度カメラを用いて調査を行った。本章では、生成されたラインプラズマの物理的特性を明らかにすることを目的とし、特にプロセスにおいて重要なパラメーターであるプラズマの中性（ガス）粒子の温度と電子密度に着目し、光学的手法により計測する。

プラズマの光学的計測法として、レーザ誘起蛍光法(LIF)、レーザ散乱法、吸収分光法、発光分光計測法など様々な種類の計測技術が発達してきた[1-4]。その中での発光分光計測は、プラズマから放射される光を分析することでプラズマ内部の情報を引き出す科学的な方法であり、プラズマやプラズマ生成装置に直接干渉しないため、プラズマの擾乱や汚染を避けてプラズマを診断することができる。また、市販された性能のよい分光計測装置を購入すれば、簡単に実験データを取ることができるというメリットがある。しかしながら、分光器を利用して取得できるデータは、特定の波長の発光強度やプラズマの発光スペクトル分布であるため、それらから知りたいプラズマパラメーターを導き出すには、プラズマ発光の背景にある物理現象を適切に理解しておく必要がある。

以下、3.2 節では発光分光法によるガス温度計測、3.3 節では電子密度計測に関わる物理現象及び計測原理について述べる。

3.2 窒素分子スペクトル計測によるガス温度評価^[5-7]

窒素のような二原子分子は、原子と同様に電子の励起に加え、二原子の重心の周りに回転する回転運動と、原子間隔が平衡位置を中心に伸び縮みする振動運動が生じるため、一般的なエネルギー準位は図 3.1 のようになる。シングルフライムは上準位、ダブルフライムは下準位、 ν 、 J はそれぞれ振動量子数、回転量子数を表し、 A 、 B は電子状態を示す。励起した分子は原子と同様に発光を伴って低準位へ遷移する。この遷移は、①異なる電子状態の準位間、②同じ電子状態で異なる振動準位間、③同じ電子及び振動エネルギー状態で異なる回転準位間によって生じ、対応した線スペクトルが観測される。これらの線強度は、詳細については後述するが、ガス分子の速度分布の広がりを示す並進温度、振動準位間及び回転準位間の占有密度によって定義される振動温度及び回転温度に依存している。分子スペクトルの発光分光によってガス温度を推定する場合、回転温度を並進温度の近似値として扱う方法がしばしば用いられている。しかし、一般的な分光器では分解能が不十分であることが多く、さらに線スペクトル自体も種々の要因によって広がるため、測定されるスペクトルは回転構造が分離不可能であることが多い。そのため、分光データベースと分光器の分解能を元にスペクトル分布をシミュレーションし、その結果を実験で観測されたスペクトルと比較することによって回転温度が評価される。

一般的な分子スペクトルのエネルギー準位の値 E は電子、振動、回転のエネルギーの和によって与えられる。

$$E = E_e + E_\nu + E_J \quad (3.1)$$

ただし、 e 、 ν 、 J は電子、振動、回転状態を表す。その詳細と発光強度について以下に述べる。

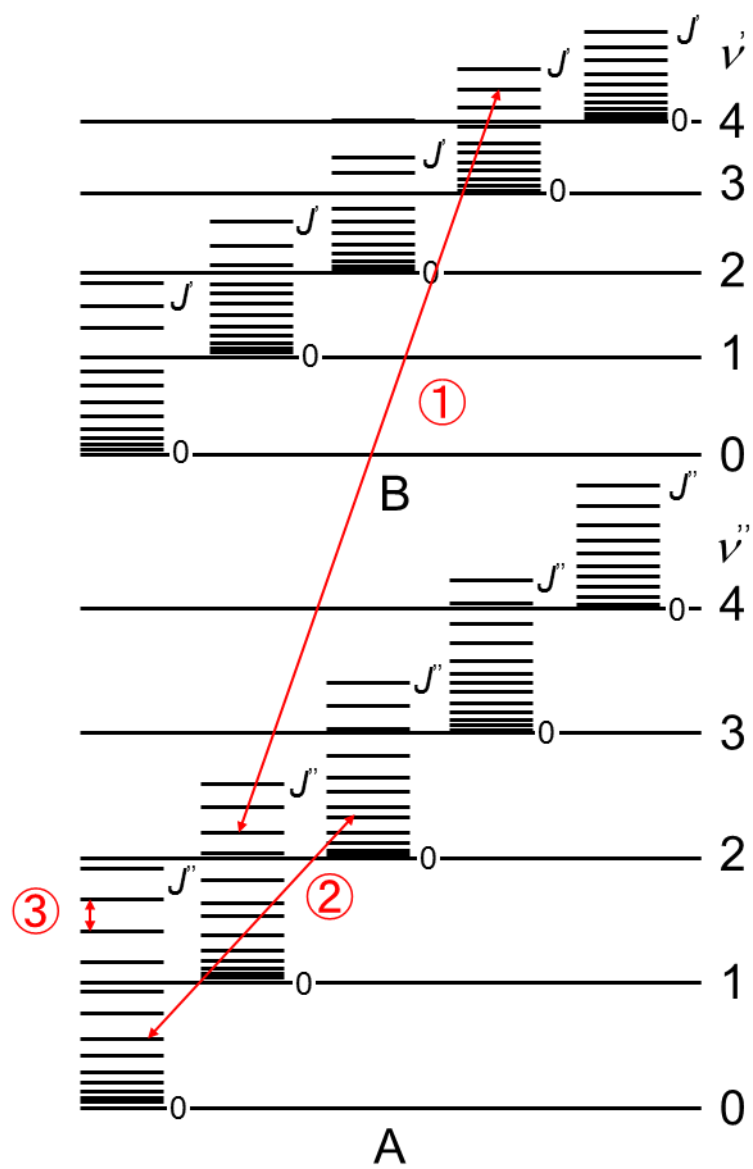


図 3.1 一般的な分子のエネルギー準位図

3.2.1 電子状態

分子も電子励起準位を持ち、二原子分子からなる場合、電子は軸対称な場の中を運動するので軸に沿っての電子の軌道角運動量ベクトルが支配的となり、それに対応する量子数 Λ が0及び正の整数値を取る。 $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ に対応する電子準位はそれぞれ、 $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ と名付けられる。分子の場合の全角運動量の量子数 Ω は電子スピンを考慮すると

$$\Omega = \Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots \quad (3.2)$$

で与えられる。ただし、 S は電子スピンの合成角運動量の量子数であるので、 $2S + 1$ の値に対応して多重項が生じる。その選択規則は以下のようになる。

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad (3.3)$$

$$\Delta S = 0 \quad (3.4)$$

3.2.2 振動状態

振動エネルギー E_v は Schrödinger 方程式より

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_B}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.5)$$

となる。 v は振動量子数であり、0及び正の整数値を取る。実際の分子は非調和部分を含んでいるので、それを考慮してエネルギー値を求めると

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - y_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \quad (3.6)$$

と書くことができる。第一項は角振動数 ω_e の調和振動子のエネルギーと同じで、第二項以下は原子を結びつける力が非線形であることによるもので、 ω_e 及び x_e 、 y_e は、分子の種類によって決まる値である。調和振動子の場合、選択規則は $\Delta v (= v' - v'') = \pm 1$ となるが、非調和の場合は $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$ も取り得る。

3.2.3 回転状態

回転エネルギー E_J は Schrödinger 方程式より

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2\mu a^2} J(J+1) \quad (3.7)$$

となる。 μ は換算質量（窒素の場合は $1/2$ ）、 J は回転量子数であり正の整数値を取る。実際の分子は原子間距離が伸び縮みする非剛体回転子であり、これを考慮してエネルギーを求めると

$$E_J = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (3.8)$$

と書くことができる。 B_v 及び D_v は分子の種類によって決まる値で以下のように近似できる。

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \dots \quad (3.9)$$

$$D_v = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} + \dots \quad (3.10)$$

B_e は平衡核間距離における慣性モーメントから導かれる量である。分子が振動すると、平均として核間距離がわずかに伸び慣性モーメントが大きくなり、反比例して B_v は小さくなる。この影響が第二項以下となる。振動量子数 v がゼロでも零点振動により B_v は B_e よりわずかに小さくなる。よって二項以下は分子の回転で遠心力により核間距離が伸び慣性モーメントが大きくなる効果を表す。 B_e 及び α_e は ω_e 、 x_e と同様にいくつかの分子気体励起状態について既に求められている[8]。以上の遷移は選択規則 $\Delta J(=J' - J'') = 0, \pm 1$ に従って生じる。（ただし $J' = J'' = 0$ を除く）

3.2.4 発光強度

二原子分子の電子遷移スペクトルは、多数の回転準位間の遷移が近接して存在するバンド構造をもち、分子の輻射遷移の線強度 I は次式で与えられる。

$$I(n', \nu', J' \rightarrow n'', \nu'', J'') = h\nu A(n', \nu', J' \rightarrow n'', \nu'', J'') N_{n', \nu', J'} \quad (3.11)$$

ここで、 $I(n', \nu', J' \rightarrow n'', \nu'', J'')$ は括弧内の遷移に伴う放射束で、 n 、 ν 、 J はそれぞれ電子状態、振動、回転の量子数、 A は遷移確率、 $N_{n', \nu', J'}$ は遷移の上準位状態の数密度である。振動及び回転の準位密度分布がそれぞれ振動温度 T_v 、回転温度 T_r の Boltzmann 分布に従うとすれば上準位状態数密度 $N_{n', \nu', J'}$ は

$$N_{n', \nu', J'} = N_{n'} \exp(-E_{\nu'}/k_B T_v) (2J' + 1) \exp(-E_{J'}/k_B T_r) \quad (3.12)$$

となる。 $N_{n'}$ は ν や J には依存しない定数で、 $E_{\nu'}$ 及び $E_{J'}$ はそれぞれ振動、回転準位のエネルギーレベルである。一方、遷移確率 A は次のように表すことができる。

$$A(n', \nu', J' \rightarrow n'', \nu'', J'') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3 g_{n'}} \frac{1}{2J' + 1} \sum_{i' i''} \left| R_{i' i''} \right|^2 q_{\nu' \nu''} S_{J' J''} \quad (3.13)$$

ここで、 $\sum_{i' i''} \left| R_{i' i''} \right|^2$ は遷移のモーメント、 $g_{n'}$ は電子状態 n' の統計重率、 $q_{\nu' \nu''}$ は Franck-Condon 因子、 $S_{J' J''}$ は Hönl-London 因子である。式(3.12)及び式(3.13)を式(3.11)に代入すると以下の式ようになる。

$$\begin{aligned} I(n', \nu', J' \rightarrow n'', \nu'', J'') &= \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3 g_{n'}} \sum_{i' i''} \left| R_{i' i''} \right|^2 N_{n'} q_{\nu' \nu''} \exp(-E_{\nu'}/k_B T_v) S_{J' J''} \exp(-E_{J'}/k_B T_r) \\ &= K_{n' n''} I_{\nu' \nu''} I_{J' J''} \end{aligned} \quad (3.14)$$

ただし、 $K_{n' n''}$ は振動及び回転量子数に依存しない定数で、

$$I_{\nu' \nu''} = q_{\nu' \nu''} \nu^4 \exp(-E_{\nu'}/k_B T_v) \quad (3.15)$$

$$I_{J' J''} = S_{J' J''} \exp(-E_{J'}/k_B T_r) \quad (3.16)$$

と表すことができる。

窒素分子の電子エネルギー準位図及び窒素分子プラズマのスペクトルをそれぞれ図 3.2 及び図 3.3 に示す。窒素分子の場合、近紫外領域の 2nd positive system と呼ばれる $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ の遷移が比較的容易に解析ができる。 C 及び B は電子励起準位に与えられた名称、 Π は量子数 $\Lambda = 1$ の準位、その左肩の数字は $2S + 1$ (つまり三重項)、右下の文字は対称性を示す。2nd positive system (図 3.3) を拡大してみると図 3.4 のようになっている。2nd positive system ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) のそれぞれのスペクトルピークは表 3.1 に対応しており、同一の振動遷移におけるスペクトル形状は回転線の強度分布によって決まる。よって一つの振動遷移に着目した時、本実験においては $\Delta v = -2$ ($v' = 0 \rightarrow v'' = 2$) を用いるが、その発光強度は回転線強度 (式(3.16)) に比例し、回転準位のエネルギーレベル $E_{J'}$ は式(3.8) を用いて式(3.17)のように表される。各係数は文献値[8,9]を用いる。

$$I' \propto S_{J'J''} \exp(-E_{J'}/k_B T_r) \quad (3.17)$$

$$E_{J'} = B_v J'(J' + 1) - D_v J'^2 (J' + 1)^2$$

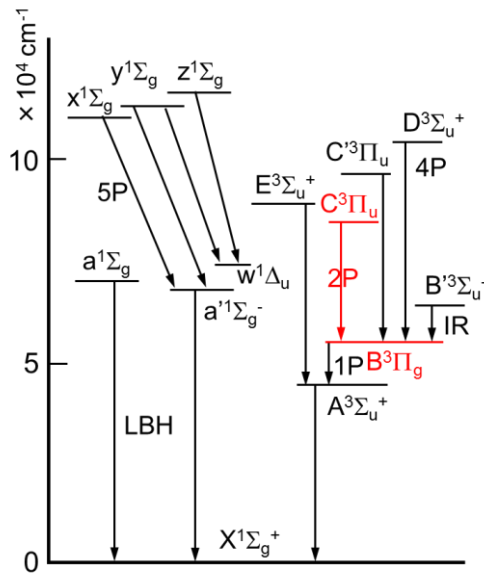


図 3.2 窒素分子の電子エネルギー準位図

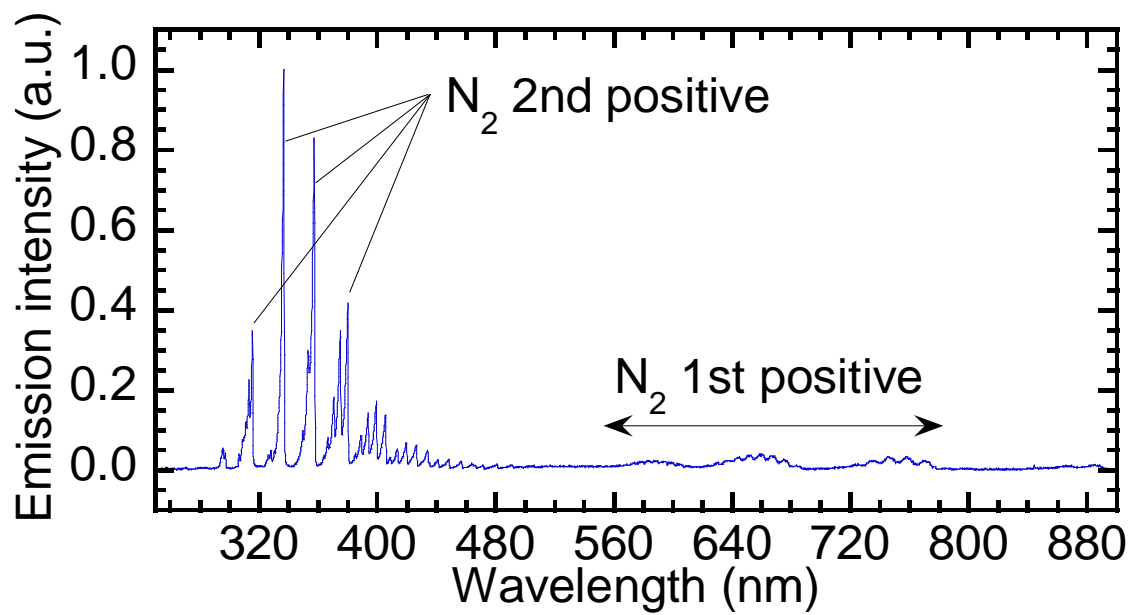


図 3.3 窒素プラズマのスペクトル一例

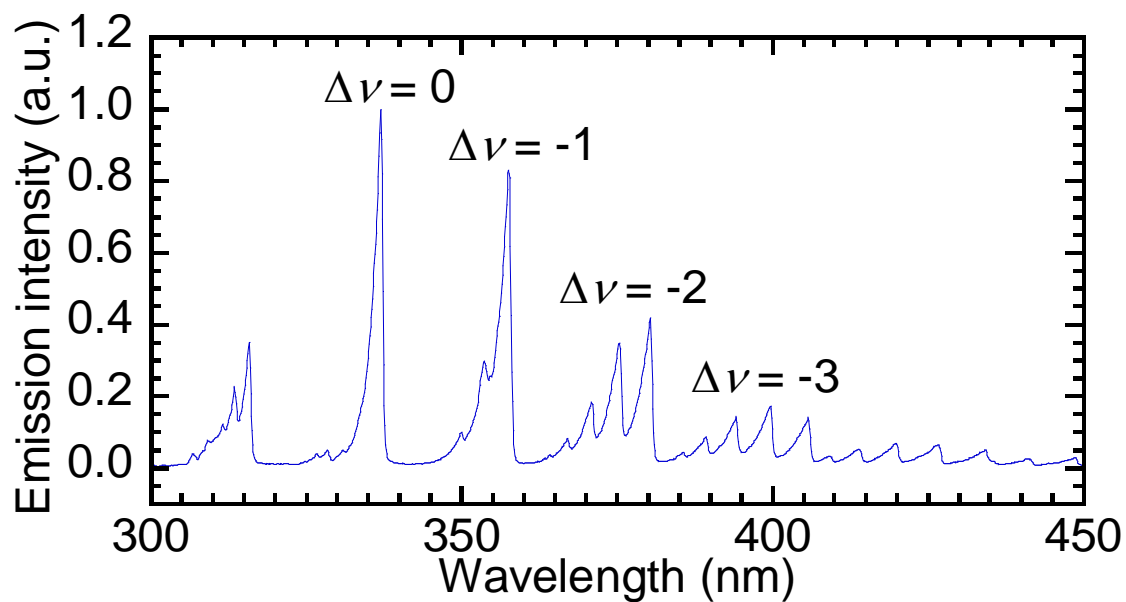


図 3.4 N_2 2nd positive system

表 3.1 N₂ 2nd positive system[10]

Sequence	Transition ($\nu' - \nu''$)	Wavelength (nm)
$\Delta\nu = 0$	0 – 0	337.1
	1 – 1	333.9
	2 – 2	330.9
	3 – 3	328.5
$\Delta\nu = -1$	0 – 1	357.7
	1 – 2	353.6
	2 – 3	350.0
$\Delta\nu = -2$	0 – 2	380.5
	1 – 3	375.5
	2 – 4	371.0
	3 – 5	367.2
$\Delta\nu = -3$	0 – 3	405.9
	1 – 4	399.8
	2 – 5	394.3
	3 – 6	389.5
$\Delta\nu = -4$	0 – 4	434.3
	1 – 5	427.0
	2 – 6	420.0
	3 – 7	414.1

3.3 Stark 分光による電子密度計測

プラズマの電子密度を光学的手法により計測する場合、波長 4861.3 \AA の H_{β} (4-2) スペクトルの線プロファイル进行分析する手法が用いられる。 H_{β} スペクトルを用いる理由とし以下が挙げられる[11,12]。

- 自己吸収による光減衰が小さい
- 電子密度の変化量に対して、線幅が大きく変化する
- ion-dynamics によるスペクトル変形が小さい
- 可視域で他の線から孤立している

プラズマ中の原子からの発光を分光器により観測すると、ある広がりを持ったスペクトルが観測され、この広がりには複数の原因が存在する。以下に、 H_{β} スペクトルの広がりについて言及し、各要素について広がり量の評価方法を示す。なお、ヘリウムに水素を微小添加 (0.2%) した放電について検討する。

一般的に H_{β} スペクトルの線プロファイルは Gaussian 関数のプロファイルと Lorentzian 関数のプロファイルに大別され、この 2 つのプロファイルを Voigt 関数で畳み込むことで H_{β} スペクトルを再現することができる[13]。Voigt 関数 $V(\lambda)$ の近似式を次に示す。

$$V(\lambda) = (1 - \eta)G(\lambda) + \eta L(\lambda) \quad (3.18)$$

ここで、 λ は波長であり、 $G(\lambda)$ は Gaussian 関数、 $L(\lambda)$ は Lorentzian 関数を示し、パラメーター η は Gaussian と Lorentzian の線幅への寄与の割合を表している。つまり、 $\eta = 0$ の場合は純粋な Gaussian プロファイル、 $\eta = 1$ の場合は純粋な Lorentzian プロファイルとなるが、実際には両者の中間の値を取るのが一般的である。

Voigt 関数プロファイルの FWHM の $\Delta\lambda_{\text{Voigt}}$ は Gaussian プロファイルの FWHM である $\Delta\lambda_G$ 、Lorentzian プロファイルの FWHM である $\Delta\lambda_L$ を用いて次のように書ける[14]。

$$\Delta\lambda_{\text{Voigt}} \approx \frac{\Delta\lambda_L}{2} + \sqrt{\frac{\Delta\lambda_L^2}{4} + \Delta\lambda_G^2} \quad (3.19)$$

3.3.1 Gaussian プロファイル^[13,15,16]

Gaussian プロファイルを持つスペクトル拡がりには

- 装置拡がり $\Delta\lambda_{\text{Instrument}}$
- Doppler 拡がり $\Delta\lambda_{\text{Doppler}}$

の二つが主に挙げられ、Gauss 拡がり $\Delta\lambda_G$ は次式で表現することができる。

$$\Delta\lambda_G = \sqrt{\Delta\lambda_{\text{Instrument}}^2 + \Delta\lambda_{\text{Doppler}}^2} \quad (3.20)$$

1) 装置拡がり

まず、装置拡がりについて述べる。スペクトルの線幅を測定する場合には測定系の装置に起因して線拡がりが生じる。主に分光器の分解能が大きく寄与しており、この拡がりを装置拡がりという。装置拡がりとは水銀ランプからの水銀原子発光を分光器で観測し、その発光スペクトルを Voigt 関数によって Gaussian 関数と Lorentzian 関数のプロファイルに分離することにより得られる。Gauss 拡がりとは式(3.20)のように表されるが、水銀発光における Doppler 拡がりには十分に小さいため、Voigt 関数分離で得られた Gauss 拡がりとはほぼ装置拡がりと同じ

2) Doppler 拡がり

次に Doppler 拡がりについて述べる。プラズマ中の各々の粒子（原子あるいは分子）は不規則な熱運動をしている。Doppler 拡がりとはその熱運動により粒子は Doppler 効果により光の観測者に対して生じるスペクトルの拡がりである。プラズマ中で発光している粒子の持つ速度が Maxwell 分布に従っていると仮定すると、Doppler 拡がりの FWHM $\Delta\lambda_{\text{Doppler}}$ は次式で表すことができる。

$$\begin{aligned}\Delta\lambda_{\text{Doppler}} &= \frac{1}{2}\lambda_0\sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T_g\ln 2}{mc^2}} \\ &= 7.16 \times 10^{-7}\lambda_0\sqrt{\frac{T_g}{M}} \text{ (Å)}\end{aligned}\tag{3.21}$$

ここで、 λ_0 (Å) は発光の中心波長、 T_g (K) はガス温度、 M (g/mol) は粒子の質量を表す。大気圧プラズマ中で発光する H_β スペクトル (λ_0 : 4861.3 Å) の条件を式(3.21)に代入すると次のようになる。

$$\Delta\lambda_{\text{Doppler}} = 3.48 \times 10^{-3} \sqrt{T_g} \text{ (Å)}\tag{3.22}$$

3.3.2 Lorentzian プロファイル^[13,15-17]

Lorentzian プロファイルを持つスペクトル拡がりには

- 自然拡がり $\Delta\lambda_{\text{Natural}}$
- Van der Waals 拡がり $\Delta\lambda_{\text{VW}}$
- Stark 拡がり $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$

が主に挙げられ、Lorentz 拡がり $\Delta\lambda_L$ は以下のような式で表現することができる。

$$\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_{\text{Natural}} + \Delta\lambda_{\text{VW}} + \Delta\lambda_{\text{Stark}}\tag{3.23}$$

共鳴拡がり $\Delta\lambda_{\text{Resonance}}$ という、同種の粒子の衝突による拡がりもあるが、本実験

では発光粒子（水素）の添加量が微小であるため、影響は無視する。

1) 自然広がり

まず、自然広がり $\Delta\lambda_{\text{Natural}}$ について述べる。自然広がりとは量子力学的な広がりとも言われ、不確定性原理によって説明される。ある励起準位のエネルギー値 E を Δt の時間内に測定しようとする場合のエネルギー精度を ΔE とすると、不確定性原理によって次式が成り立つ。

$$\Delta E \Delta t \sim \frac{h}{2\pi} \quad (3.24)$$

励起準位の寿命が τ である場合、 E の観測時間は寿命とみなすことができるので、式(3.24)は次のようになる。

$$\Delta E \sim \frac{h}{2\pi\tau} \quad (3.25)$$

この励起準位から規定準位に遷移するスペクトル線を考えると、基底準位の寿命は無限大で、エネルギー幅はゼロなので、このスペクトル線の広がり $\Delta\nu$ は

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{2\pi\tau} \quad (3.26)$$

で与えられる。従って励起準位の寿命 τ が短いほど線幅は大きくなる。また、二つの励起準位間 $u-l$ のスペクトル線の幅は次式で与えられることがわかる。

$$\Delta\nu_{un} = \frac{1}{2\pi} \left(\sum_{n<u} \frac{1}{\tau_{un}} + \sum_{n<l} \frac{1}{\tau_{ln}} \right) \quad (3.27)$$

また、波長表記 $\Delta\lambda_{\text{Natural}}$ に変換すると、次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \Delta\lambda_{\text{Natural}} &= \lambda_{ul} \frac{\Delta\nu_{un}}{\nu_0} \\ &= \frac{\lambda_{ul}^2}{2\pi c} \left(\sum_{n<u} A_{un} + \sum_{n<l} A_{ln} \right) \end{aligned} \quad (3.28)$$

ここで、 A は Einstein の A 係数であり、 H_{β} スペクトルの場合は、 $\lambda_{ul} = \lambda_0 = 4861.3 \text{ \AA}$ 、エネルギー準位 $(u - l) = (4 - 2)$ で、それぞれの遷移に対する Einstein の A 係数を以下の表 3.2 に示す。またこれらを式(3.28)に当てはめることにより $\Delta\lambda_{\text{Natural}} = 6 \times 10^{-4} (\text{\AA})$ となる。

表 3.2 水素スペクトルの Einstein A 係数[18]

Energy level ($n' - n''$)	Wavelength (\AA)	Einstein's A (s^{-1})	
4-3	18751.3	8.9860×10^6	Paschen series
4-2	4861.35	8.4193×10^6	Balmer series
4-1	972.517	1.2785×10^7	Lyman series
2-1	1215.670	4.6986×10^8	Lyman series

2) Van der Waals 広がり

Van der Waals 広がりとは Van der Waals 力によって引き起こされるもので、これは中性粒子間で働く力のことである。プラズマ中では、発光粒子と基底状態の中性粒子間に生じる Van der Waals 力によって発光原子のエネルギー状態が変化する。Van der Waals 広がり $\Delta\lambda_{\text{VW}}$ は次式で表される。

$$\Delta\lambda_{\text{VW}} \approx 4.09 \times 10^{-13} \lambda_0^2 (aR^2)^{2/5} (T_g/\mu)^{3/10} n_{\text{He}} \quad (3.29)$$

λ_0 は発光波長、 $a (\text{cm}^3)$ は中性粒子の平均分極率で、ヘリウムの場合は $a = 1.38 \times a_0^3$ となる。 T_g はガス温度、 $\mu (=0.8)$ は発光粒子と衝突対象 (ヘリウム) の換算質量、 $n_{\text{He}} (\text{cm}^{-3})$ はヘリウムのガス密度である。 $R (\text{cm})$ は発光原子の半径で、水素原子の電離エネルギーと H_{β} の低準位状態のエネルギーから

$$\overline{R_\alpha^2} \approx \frac{1}{2} \frac{E_H}{E_\infty - E_\alpha} \left[5 \frac{z^2 E_H}{E_\infty - E_\alpha} + 1 - 3l_\alpha(l_\alpha + 1) \right] a_0^2 \text{ (cm}^2\text{)} \quad (3.30)$$

で与えられる。ここで、 E_H 及び E_∞ は水素原子及び発光原子の電離エネルギーである。また、 E_α は発光の遷移の上準位エネルギー、 l_α は角量子数、 z は有効電荷の数 ($z = 1$, 中性粒子の発光; $z = 2$, イオンの発光)、 a_0 (cm)は Bohr 半径を示す。 H_β スペクトルの場合は、 $E_H = E_\infty = 13.6 \text{ eV}$ 、 $E_\alpha = 12.75 \text{ eV}$ 、 $z = 1$ である。また、 H_β スペクトルのすべての発光線の準位及び相対強度比は表 3.3 のようになる。多重項 ($2S + 1 = 7$) であり、 $l_\alpha = 0, 1, 2$ となるため、式(3.30)から $\overline{R_\alpha^2} = 648, 600, 504$ となる。それぞれの発光線の強度比から $\overline{R_\alpha^2}$ に重みづけして平均値を求めると 520 となる。ヘリウムのガス密度 n_{He} (cm^{-3})を理想気体方程式から次のように表す。

$$n_{\text{He}} = p / k_B T_g \quad (3.31)$$

p (MPa) は圧力で、 $p = 0.1$ である。以上の条件から式(3.29)は

$$\Delta\lambda_{\text{VW}} = 20.8 / T_g^{7/10} \quad (3.32)$$

表 3.3 H_β スペクトル波長及びエネルギー準位 [16]

Wavelength (Å)	A_{ul} (s^{-1})	Upper level	Lower level	g_u	g_l	Relative intensity (%)
4861.2785	1.718×10^7	$4d^2D_{3/2}$	$2p^2P_{1/2}^0$	4	2	25.5
4861.2869	9.668×10^6	$4p^2P_{3/2}^0$	$2s^2S_{1/2}$	4	2	14.4
4861.2883	8.593×10^5	$4s^2S_{1/2}$	$2p^2P_{1/2}^0$	2	2	0.6
4861.2977	9.668×10^6	$4p^2P_{1/2}^0$	$2s^2S_{1/2}$	2	2	7.2
4861.3614	2.062×10^7	$4d^2D_{5/2}$	$2p^2P_{3/2}^0$	6	4	45.9
4861.3650	3.437×10^6	$4d^2D_{3/2}$	$2p^2P_{3/2}^0$	4	4	5.1
4861.3748	1.719×10^6	$4s^2S_{1/2}$	$2p^2P_{3/2}^0$	2	4	1.3

3) Stark 広がり

最後に、Stark 広がり $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ について述べる。Stark 広がりとは Stark 効果によって引き起こされるもので、これは発光粒子が周囲の電界の影響を受けてエネルギー準位が分裂しスペクトルが分裂する現象である。プラズマ中には正と負の電荷が同量存在するため、これらの荷電粒子が作り出す電界によってスペクトルに広がりが生じる。つまりこの広がりを評価することによりプラズマ密度を評価することができる。Stark 広がり $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ と電子密度 n_e (cm^{-3}) の関係を次に示す。

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 2.5 \times 10^{-9} a_{n'n} n_e^{2/3} \quad (3.33)$$

ここで、 $a_{n'n}$ は遷移 $n' - n$ に対するパラメーターで、電子密度及び電子温度及に対して報告されており、本実験ではその文献値[19]を外挿することによって求める。電子温度を 10,000、15,000、20,000 K として横軸 $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ 対して縦軸 $\log(n_e)$ とすると図 3.5 のようになる。

実験では、計測された H_β スペクトルの半値全幅 $\Delta\lambda_{\text{Voigt}}$ (式(3.19)) から Gauss 広がり $\Delta\lambda_G$ (式(3.20)) を差し引き、Lorentz 広がり $\Delta\lambda_L$ を求める。そこから、自然広がり $\Delta\lambda_{\text{Natural}}$ 及び Van der Waals 広がり $\Delta\lambda_{\text{Van der Waals}}$ を、 $\Delta\lambda_L$ (式(3.23)) から差し引くことにより Stark 広がり $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ を求めることができる。

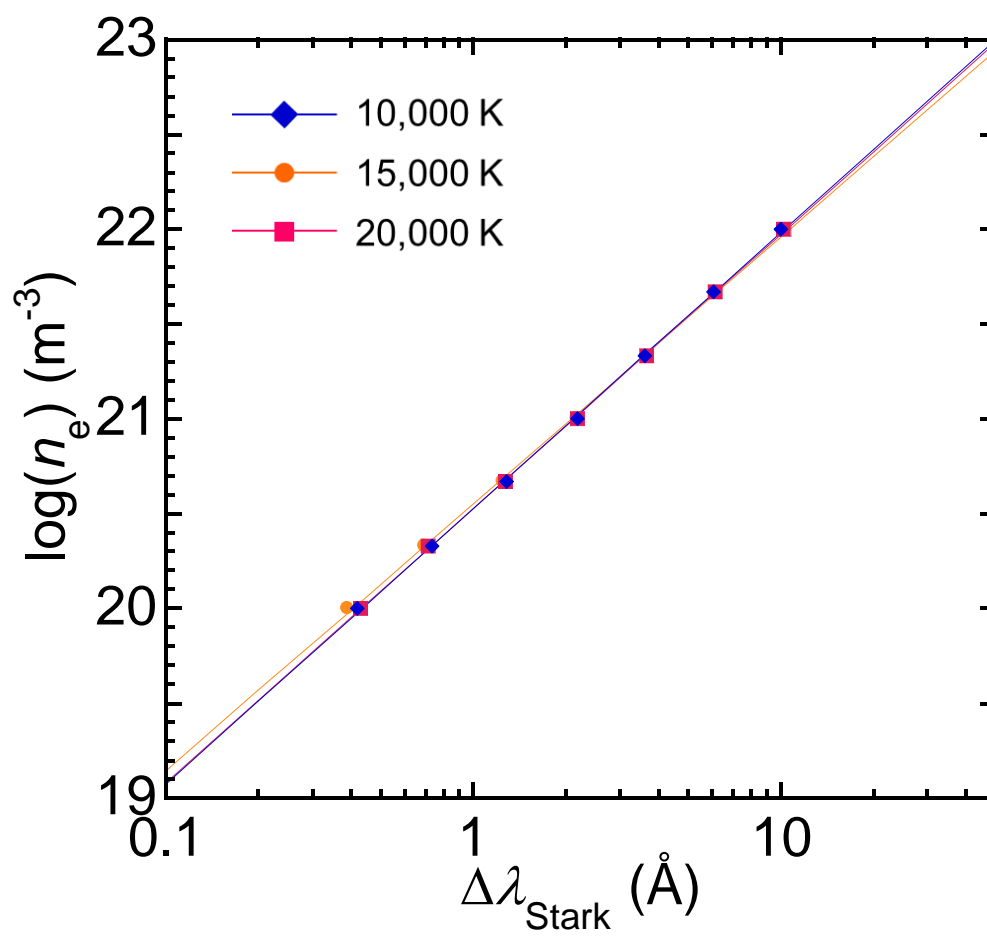


図 3.5 Stark 拡がり $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ に対する電子密度 [19]

3.4 実験装置

図 3.6 に実験装置の断面概略図を示す。ピーク電力を 1 kW として、ヘリウム 5 slm に窒素 10 sccm 又は水素 10 sccm を混合した放電ガスをガス導入口から導波管及びチャンバーに導入する。プラズマ発光は凸レンズ(焦点距離 $f = 60$ mm)によって光ファイバーに集光し、ICCD カメラ付き分光器によって発光分光計測を行う。この流量は、雰囲気ガスに対して 0.2% と極めて少量であるため、プラズマを乱していないと考えられる。

分光器 [4,20,21]

分光器の仕組みについて図 3.7 にその概略図を示す。①スリットから入射した光は、②コリメータミラーで平行光線となり③回折格子に導かれる。回折格子は図 3.8 のように溝が掘られており、回折格子の各溝で回折された光は干渉することによって、特定の波長の光が特定の方向へ反射する。この反射光は④フォーカシングミラーによって、⑤CCD ポートに集光され、回折格子の溝と垂直方向が波長情報、平行方向が空間情報となるが、一般的には空間情報の信号は積分され発光強度として表す。

分光器の主な光学的性質は分散・分解能・明るさによって表すことができ、これらは回折格子などの分散素子及び分光器を構成しているすべての素子の光学的特性が関係してくる。まず図 3.8 のように、回折格子に入射角 α で入射した光は回折角 β で射出され、これを式に表すと次のようになる。

$$d(\sin \alpha \pm \sin \beta) = \kappa \lambda \quad (3.34)$$

ここで、 d (mm)は回折格子の溝間隔、 κ ($= 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)は回折次数、 λ は波長である。ただし、 $\kappa = 0$ の場合 (0 次光) は全ての波長が同じ方向へ直進するため

波長分離ができず、 $\kappa \neq 0$ の場合は、入射角 α を一定として、回折角 β が波長によって異なるため波長分離が可能となる。ここで、式(3.34)の両辺を λ で微分すると次式のようになる。

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{N\kappa}{\cos\beta} \quad (3.35)$$

ただし、 $N(=1/d)$ は 1 mm 当たりの回折格子の溝本数である。また $d\beta/d\lambda$ は角分散と呼ばれ、これによって波長変化 $d\lambda$ に対する回折角度変化 $d\beta$ が得られる。スペクトル結像面 (CCD ポート) における長さを x とし、結像系の焦点距離を f とすれば、式(3.35)の両辺に f をかけて

$$f \frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{N\kappa f}{\cos\beta} \quad (3.36)$$

となる。ここで、 $f \cdot d\beta = dx$ とすると、式(3.36)は次のように書ける。

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{\cos\beta}{N\kappa f} \quad (3.37)$$

$d\lambda dx$ は逆線分散と呼ばれ、スペクトル結像面 (CCD ポート) における単位長さあたりの波長差を示す。つまり出射スリット幅 (または CCD の 1 画素のサイズ) dx が小さくなるほど、出射される波長幅 $d\lambda$ は狭くなり、分解能が向上するが、無限に向上するわけではなく、波長幅 $d\lambda$ は有限の値であり下限値が存在する。分解能の基準を Rayleigh の基準で考え、スリットは無限に狭く、光は完全な単色光とし、スリットで回折された光は分散素子の幅が有限であることによって起こる回折のみで考えると分解能 $\lambda/\Delta\lambda$ は、回折格子の幅を W とすると

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = N\kappa \times W \quad (3.38)$$

として表すことができ、分光器の分解能は次数 κ と回折格子の溝総本数 $N \times W$

の積となる。しかし、実際には回折格子以外の光学素子の影響、例えば、

- 光源からの光は広がりをもつ
- スリットはある幅をもつ
- 分光器の開口における回折
- 光学系の収差
- 光学調整

などが挙げられるが、これらによって分解能 $\lambda/\Delta\lambda$ は式(3.38)で表されるものより悪くなることが一般的である。

本研究においては、Princeton Instruments の SpectraPro-500i、焦点距離 0.5 m、回折格子 1800 groove/mm 及び 3600 groove/mm の分光器を用いる。また、分光器に取り付けられた ICCD カメラは Princeton Instruments の ICCD-576 (pixel size: $22\times 22\text{ }\mu\text{m}^2$) を用いている。

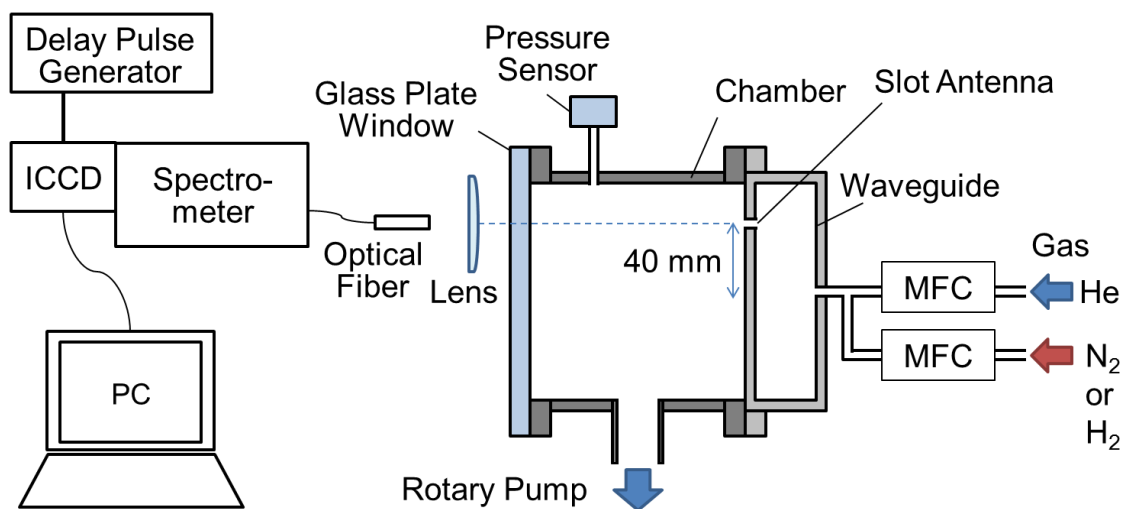


図 3.6 実験装置概略図

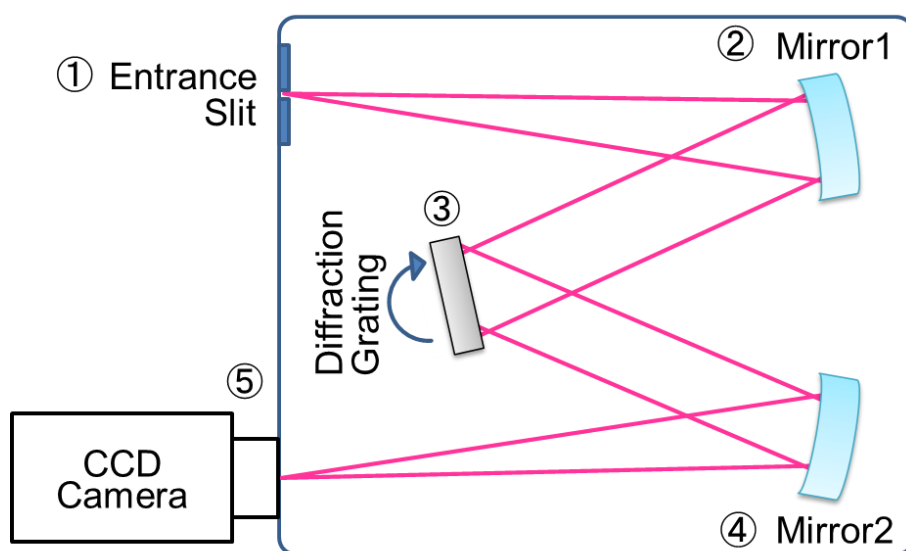


図 3.7 Czerny-Turner 型分光器

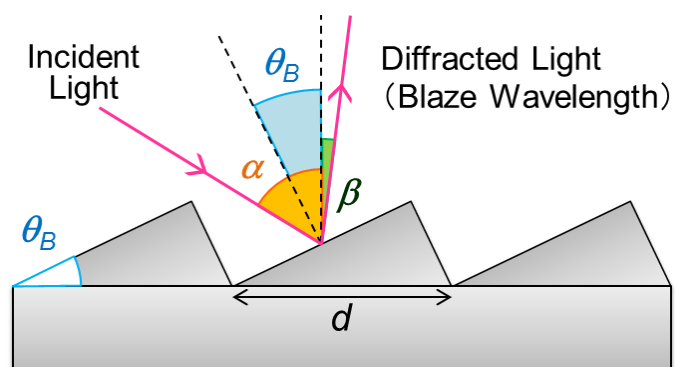


図 3.8 反射型回折格子

3.5 実験結果

3.5.1 ガス温度計測

まず、ガス温度の計測結果について述べる。実験条件は表 3.4 にまとめる。スロット幅 0.1 mm の場合について、図 3.9(a)にヘリウム CW 放電時（デューティ比 100%）における窒素の 2nd positive system ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) のスペクトル及び、フィッティングシミュレーション結果を示す。実線が実験結果、破線がシミュレーション結果である。スペクトルの半値全幅は 1.7 \AA であり、回転温度 T_r 400 K のシミュレーション結果とよく一致している。ガス温度が 400 K と非常に低い温度であった理由については、まず電力密度が他のマイクロ波プラズマ源と比較して小さいことが挙げられる。河野らの研究グループ[22]ではマイクロ波を用いた 0.1 mm ギャップのヘリウム放電において電力密度 1 MWcm^{-3} でガス温度が 1000 K 程度であった。また、熱輸送のシミュレーションからガス温度のパワー密度に対する依存性を示しており[23]、ヘリウム放電において電力密度 $0.1\sim 1 \text{ MWcm}^{-3}$ でガス温度が 600~1000 K の範囲で変化する結果となっている。本研究ではスロット内の容積（幅 $0.1\times$ 厚 $1.0\times$ 長 600 mm^3 ）で投入電力 1.0 kW を割ると 16.7 kWcm^{-3} となっており、低い電力密度でプラズマを維持できている結果としてガス温度が低くなっていると考えられる。また放電ガスとして比熱容量が非常に高いヘリウムを用いたことによる影響も大きいと考えられる。図 3.9(b)にデューティ比 100%として、アルゴン放電（アルゴン 5.0 slm、窒素 10 sccm）を行った場合の窒素スペクトル及びシミュレーション結果を示す。回転温度 T_r は 600 K と、ヘリウム放電の場合よりも 200 K ほど増加している。

表 3.4 実験条件

ピーク電力	: 1.0 kW
パルス周波数	: 20 kHz
デューティー比	: 20, 60, 100%
スロット幅	: 0.1~0.7 mm
放電ガス	: ヘリウム or アルゴン, 5.0 slm 窒素, 10 sccm

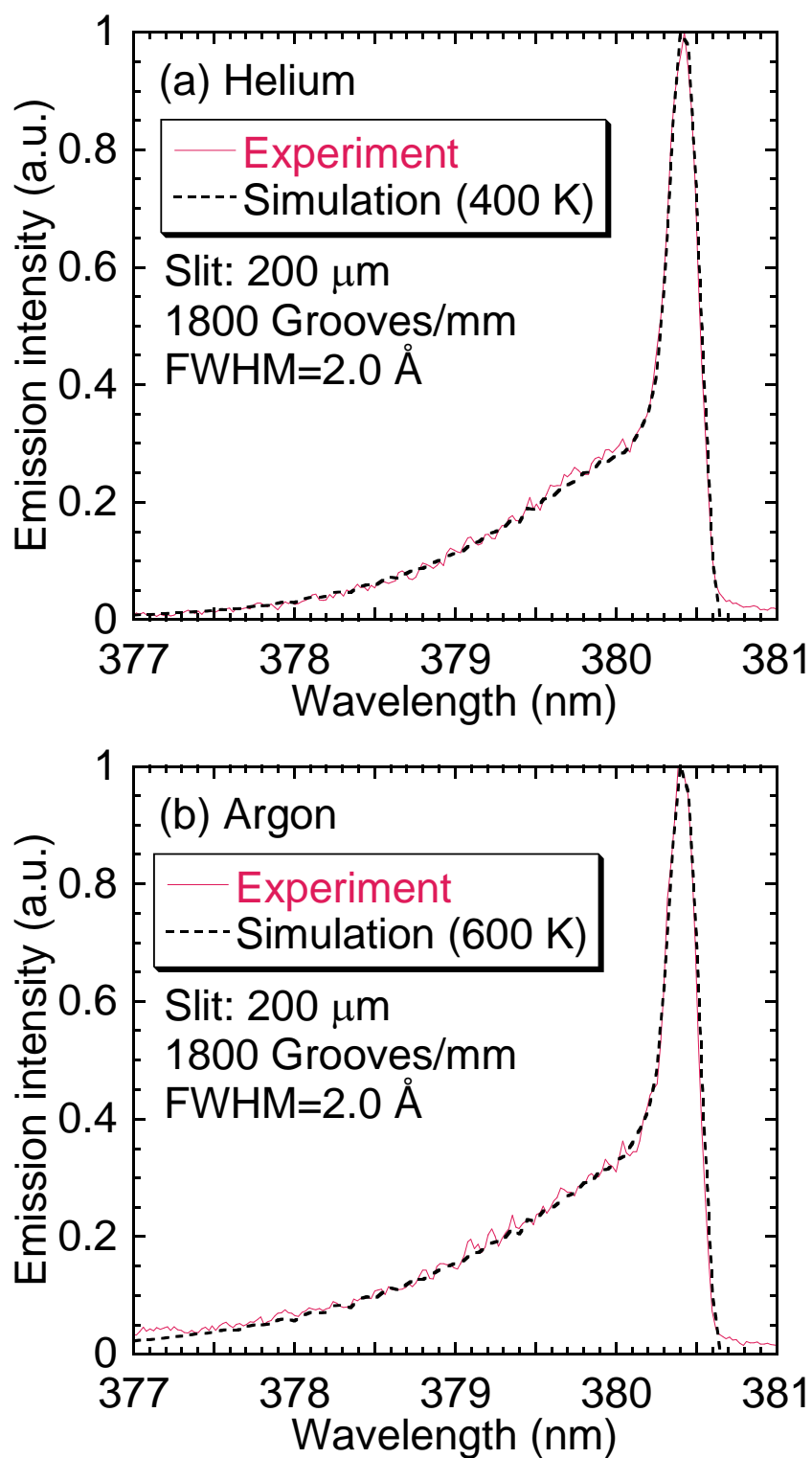


図 3.9 窒素スペクトルとフィッティングシミュレーション結果
(a)ヘリウム放電, (b)アルゴン放電

次に、デューティー比 100%として、スロット幅変化させて、ガス温度の計測を行った。図 3.10 にその結果を示す。スロット幅 0.1 mm の条件では直線ラインプラズマで、0.3 mm 及び 0.5 mm においては移動型ラインプラズマである。また、移動型ラインプラズマの、一つのプラズマ内の温度の空間分布は考慮しない。図からわかるようにスロット幅の増加とともにガス温度が 400 K から 620 K まで増加している。この原因として、プラズマがアンテナ（金属板）と接触することによる冷却の効果が考えられる。具体的には、(プラズマの体積)/(接触面積)の比はアンテナの厚みが一定のため、スロット幅の増加とともに増加し、アンテナへの熱の逃げが少なくなると考えられる。さらに、本実験においてはガス流量を一定としているため、スロット幅を変化させた際にスロットにおけるガス流速が最大 5 倍変化していることから、ガス温度に対して影響があると考えられる[24]。

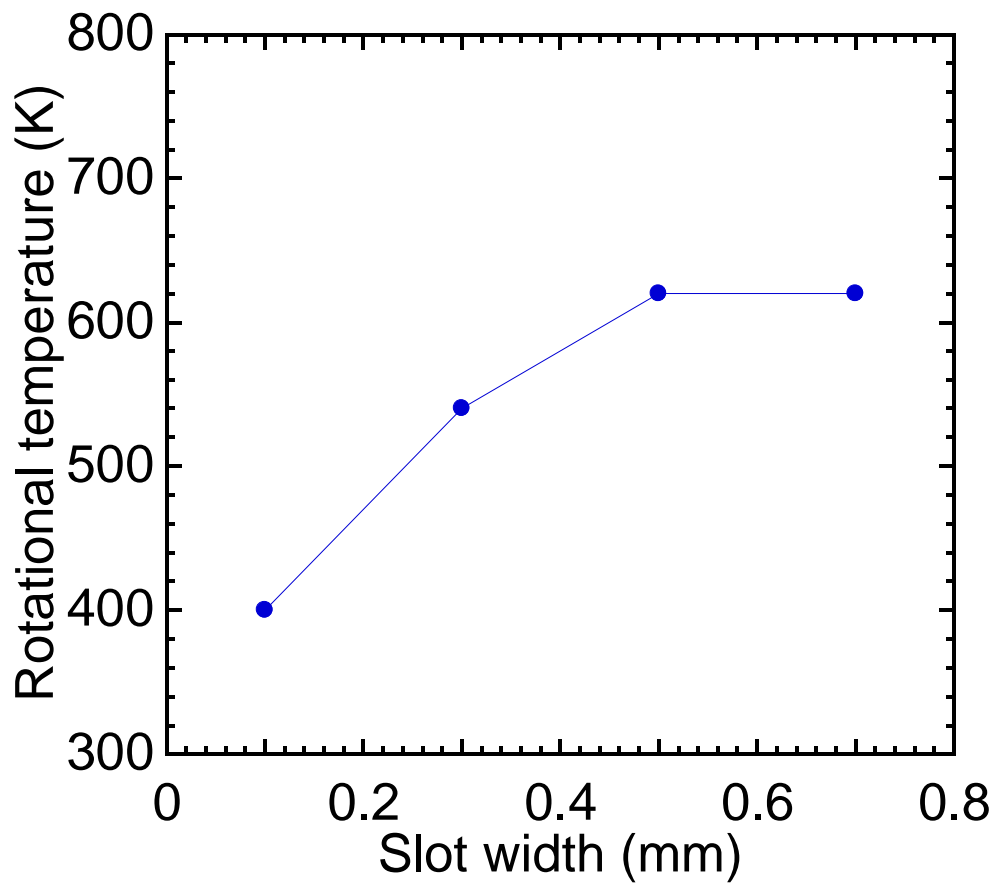


図 3.10 スロット幅に対する回転温度変化

3.5.2 電子密度計測

次に、電子密度の計測結果について述べる。実験条件は表 3.5 にまとめる。パルス放電においてはパルス立ち上がり初期におけるマイクロ波電界によって Stark 効果が引き起こされるが、プラズマ密度の増加とともにマイクロ波がシールドされマイクロ波による電界は低下する。Stark 拡がりに対するこの影響を避けるためパルス立ち上がりから 10 μs 後にゲート幅 100 ns として計測を行った。この時間領域においてはマイクロ波による電界の影響はほぼ打ち消されていることがこれまでの研究で確認されている[25,26]。

スロット幅を 0.1 mm とした場合について、図 3.11 に CW 放電時（デューティ比 100%）における H_{β} スペクトルを示す。スペクトルの半値全幅は 0.86 \AA であった。

表 3.6 にデューティ比を 100% として、スロット幅を変化させた際の H_{β} スペクトルの半値全幅、装置拡がり $\Delta\lambda_{\text{Instrument}}$ 、Doppler 拡がり $\Delta\lambda_{\text{Doppler}}$ 、自然拡がり $\Delta\lambda_{\text{Natural}}$ 、Van der Waals 拡がり $\Delta\lambda_{\text{VW}}$ を示す。ガス温度は図 3.10 の結果を用いている。ここから Stark 拡がりを求め、電子密度に換算すると図 3.12 のようになる。電子密度は直線ラインプラズマ（スロット幅 0.1 mm）の場合、 $1.2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ と比較的高密度のプラズマが生成されていることが確認された。また、スロット幅の増加とともに電子密度は $1.2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ から $5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ 程度まで減少している。これは、ガス温度の増加によってガスが膨張しガス密度が低下した結果、電離レートが低下したためであると考えられる。同じような現象がマイクロ波パルス放電でも観測されており[25,26]、パルス放電中のガス温度の上昇による電子密度の低下が示唆される。また、前章で述べたようにスロット幅の増加によりスロット内の電界強度が低下するため、電子温度の低下による影響も示唆される。

表 3.5 実験条件

ピーク電力	: 1.0 kW
パルス周波数	: 20 kHz
デューティー比	: 20, 60, 100%
スロット幅	: 0.1~0.7 mm
放電ガス	: ヘリウム, 5.0 slm
	水素, 10 sccm

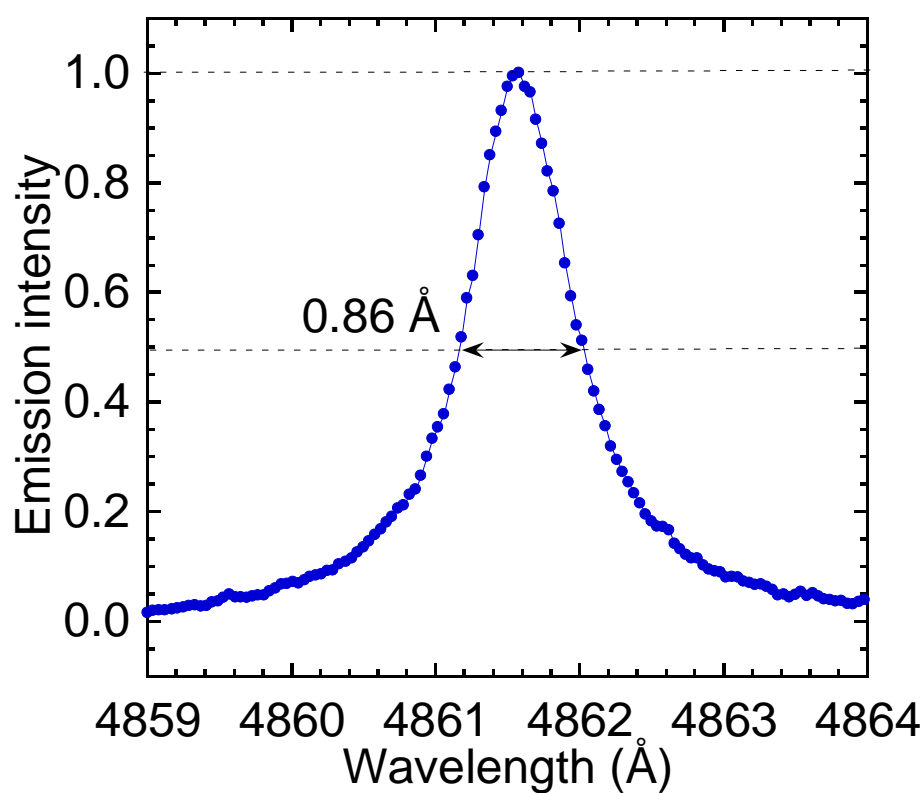


図 3.11 H_{β} スペクトル一例

表 3.6 スロット幅変化に対する各種広がり

Slot width (mm)	ガス温度 (K)	H_{β} FWHM (Å)	Gauss 広がり $\Delta\lambda_G$		Lorentz 広がり $\Delta\lambda_L$	
			装置 $\Delta\lambda_{\text{Instrument}}$ (Å)	Doppler $\Delta\lambda_{\text{Doppler}}$ (Å)	自然 $\Delta\lambda_{\text{Natural}}$ (Å)	Van der Waals $\Delta\lambda_{\text{vw}}$ (Å)
0.1	400	0.86	0.24	0.07	6×10^{-4}	0.31
0.3	540	0.76	0.24	0.08	6×10^{-4}	0.25
0.5	650	0.70	0.24	0.09	6×10^{-4}	0.22

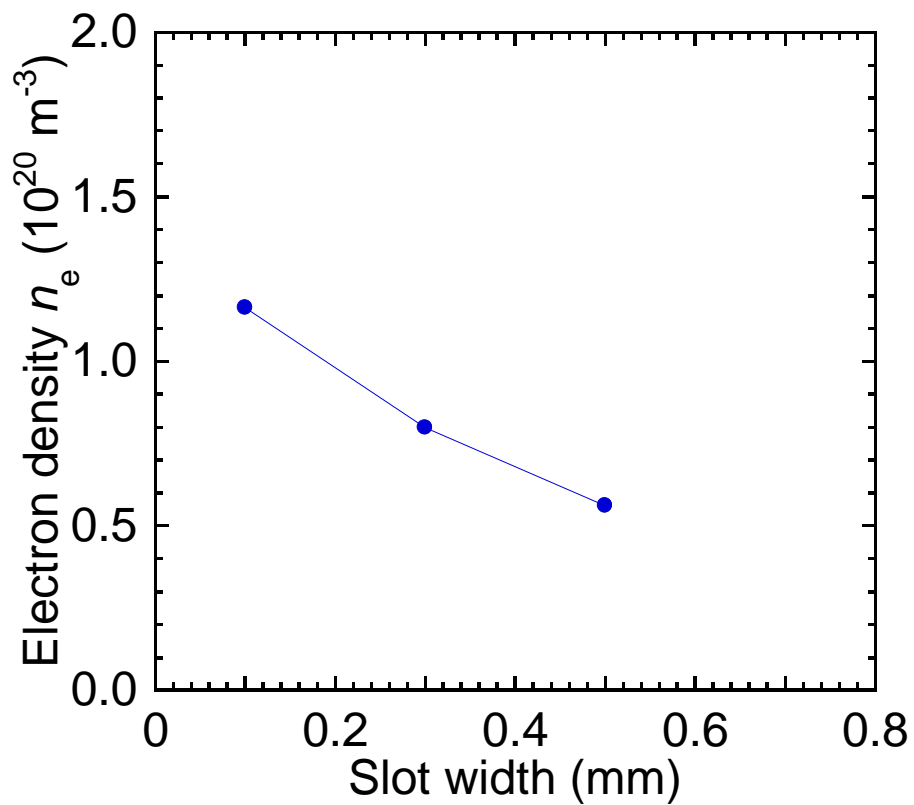


図3.12 スロット幅に対する電子密度変化

3.6 まとめ

本章では、生成されたラインプラズマのプラズマパラメーター、特にプラズマの中性（ガス）粒子の温度と電子密度に着目し、発光分光法により調査を行った。ガス温度は窒素スペクトルの回転温度から評価を行い、CW 放電でスロット幅 0.1 mm において、ヘリウムプラズマの場合 400 K、アルゴンプラズマの場合 600 K であった。スロット幅を 0.1 mm から 0.7 mm まで増加させた場合、ガス温度はヘリウム放電で 400 K から 650 K まで上昇した。これは、スロット幅の変化に伴うプラズマ長さの変化により、アンテナへの放熱やガス流速に対するガスの置換時間が変化したことによるものと考えられる。

電子密度は、スロット幅を 0.1 mm から 0.7 mm まで増加させた場合、 $1.2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ から $5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ 程度まで低下した。これは、ガス温度の上昇によってガスが膨張しガス密度が低下した結果、電離レートが低下したためと考えられる。

本実験の結果は、過去の大気圧マイクロ波プラズマに関する研究と比較すると、ほぼ同等の電子密度であり、ガス温度は低かった。また、パワー密度も過去の研究が 0.1 MWcm^{-3} 程度であるのに対して、本研究は 16.7 kWcm^{-3} と低いパワー密度で効率的な低温プラズマ生成ができていることが示された。

参考文献

- [1] プラズマ・核融合学会: プラズマ診断の基礎と応用 (コロナ社, 2006)
- [2] 小野 亮, 大気圧プラズマ反応工学ハンドブック～反応過程の基礎とシミュレーションの実際～ (株式会社エヌ・ティー・エス, 2013) 第1編 第10章.
- [3] U.Czarnetzki, D.Luggenholscher, and H.F. Dobeles: *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 4592.
- [4] 中原勝儼: 分光測定入門 (学会出版センター, 1987).
- [5] H. Akatsuka: *IEEJ Trans. FM* **130** (2010) 892.
- [6] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2005) 2nd ed., pp.236-240.
- [7] 後藤俊夫, 森正和: 量子エレクトロニクス (昭晃堂, 1998) pp.15-21.
- [8] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (Krieger Publishing Co., Florida, 1950) 2nd ed. p.552.
- [9] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (Krieger Publishing Co., Florida, 1950) 2nd ed. p.208.
- [10] S. D. Popa, P. Chiru, and L. Ciobotaru: *J. Phys. D* **31** (1998) L53.
- [11] J.M. Luque, M. D. Calzada, and M. Saez: *J. Phys. B* **36** (2003) 1573.
- [12] C. Yubero, M. D. Calzada, and M.C. Garcia: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 2249.
- [13] Q. Wang, I. Koleva, V.M. Donnelly, and D.J. Economou: *J. Phys. D* **38** (2005) 1690.
- [14] R. Payling, D. Jones, and A. Bengtson: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry* (Wiley, New York) chap. 8.5.
- [15] A. Ionascut-Nedelcescu¹, C. Carlone, U. Kogelschatz, D.V. Gravelle, and M.I

- Boulos: *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 063305.
- [16] C.O. Laux, T.G. Spence, C.H. Kruger, and R. N. Zare: *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** (2003) 125.
- [17] 後藤俊夫, 森正和: 量子エレクトロニクス (昭晃堂, 1998) pp.44-45.
- [18] NIST Atomic Spectra Database : <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [19] M.A. Gigos and V. Cardenoso: *J. Phys. B* **29** (1996) 4795.
- [20] 森 一二夫, 島田 竜太郎, 斎藤 敬, 大気圧プラズマ反応工学ハンドブック
～反応過程の基礎とシミュレーションの実際～ (株式会社エヌ・ティー・エ
ス, 2013) 第3編 第2章.
- [21] 山本学, 村山精一: プラズマの分光計測 (学会出版センター, 1995).
- [22] A. Kono, T. Sugiyama, T. Goto, H. Furuhashi, and Y. Uchida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**
(2001) L238.
- [23] A. Kono, T. Shibata, and M. Aramaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 940.
- [24] A. Kono, J. Wang, and M. Aramaki: *Thin Solid Films* **506-507** (2006) 444.
- [25] K. Egashira, T. Murase, and H. Toyoda, *Proc. 30th Symp. Plasma Processing*, 2013,
p. 141.
- [26] H. Toyoda: *6th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science*,
2013, I-05.

第 4 章

スロット内のプラズマ挙動の調査

4.1 はじめに

第 2 章で述べたように、ラインプラズマは電力の条件によって、多数の小さなプラズマがスロット内に発生し、ループ導波管内におけるマイクロ波進行方向と同じ方向に移動する「移動型ラインプラズマ」と、プラズマの長さが伸びることにより個々のプラズマ同士がつながる「直線ラインプラズマ」の二つの放電モードがあることが確認された。モードが移行する条件は電力密度に強く依存していることが示唆され、プラズマの移動速度はマイクロ波パルス放電のデューティー比の増加とともに比例的に増加しており、これはパルスオン時間のみにプラズマが移動していると考えられる。しかし、移動のメカニズムやスロット幅に対する依存性、速度に空間分布が見られる原因などは依然として不明である。この放電機構の解明はプラズマの安定的な制御のために重要な知見である。

本章では、まず移動型ラインプラズマの個々のプラズマ一つに着目して、高速ゲート ICCD カメラにより発光計測を行う。また、これまでに得られたプラズマパラメーターを用いて、電磁界シミュレーション及び一次元拡散モデルによるシミュレーションを行い、放電機構解明のための端緒を開く。

4.2 移動型プラズマの発光計測

移動型ラインプラズマのスロット内での挙動について調査するために高速ゲート ICCD カメラ（浜松ホトニクス C2925-01, C4347）を用いてプラズマの観測を行った。入射電力（CW）1.0 kW、スロット幅 0.5 mm 放電ガスにはヘリウム 5.0 slm を使用し、カメラゲート幅 100 ns としてスロット中央部の撮影を行った。上記条件でのプラズマ平均移動速度は第 2 章の図 2.11 から 8 m/s で、撮影中の移動距離は 0.8 μm と非常に短いため、撮影される映像に対して影響はないものとする。発光強度及びスロット長手方向に対する発光強度分布（幅方向に対して平均）をそれぞれ図 4.1(a)及び(b)に示す。マイクロ波電力は左から右へ流れており、発光強度はマイクロ波進行方向に対して、つまり下流側で増加していることがわかる。発光強度 I は単位体積当たりのプラズマから時間あたりに脱励起によって発せられる光のエネルギーによって決まり、特に最も単純な見積もりにおいては次の式で表す励起レートに依存することが知られている[1]。

$$I \propto n_g n_e k_{ex}(T_e) \quad (4.1)$$

ここで n_g はガス密度、 n_e は電子密度、 $k_{ex}(T_e)$ は励起の反応速度定数を表し、電子のエネルギー T_e に依存する。つまり、移動する一つのプラズマ内で空間的に発光強度の分布が見られたことは、電子密度や電子エネルギーに空間分布が発生し、励起レートに空間分布が生じたためと考えられる。この空間分布を生み出す要因の一つとしてプラズマ及びその周辺での電界強度分布の変化に着目した。

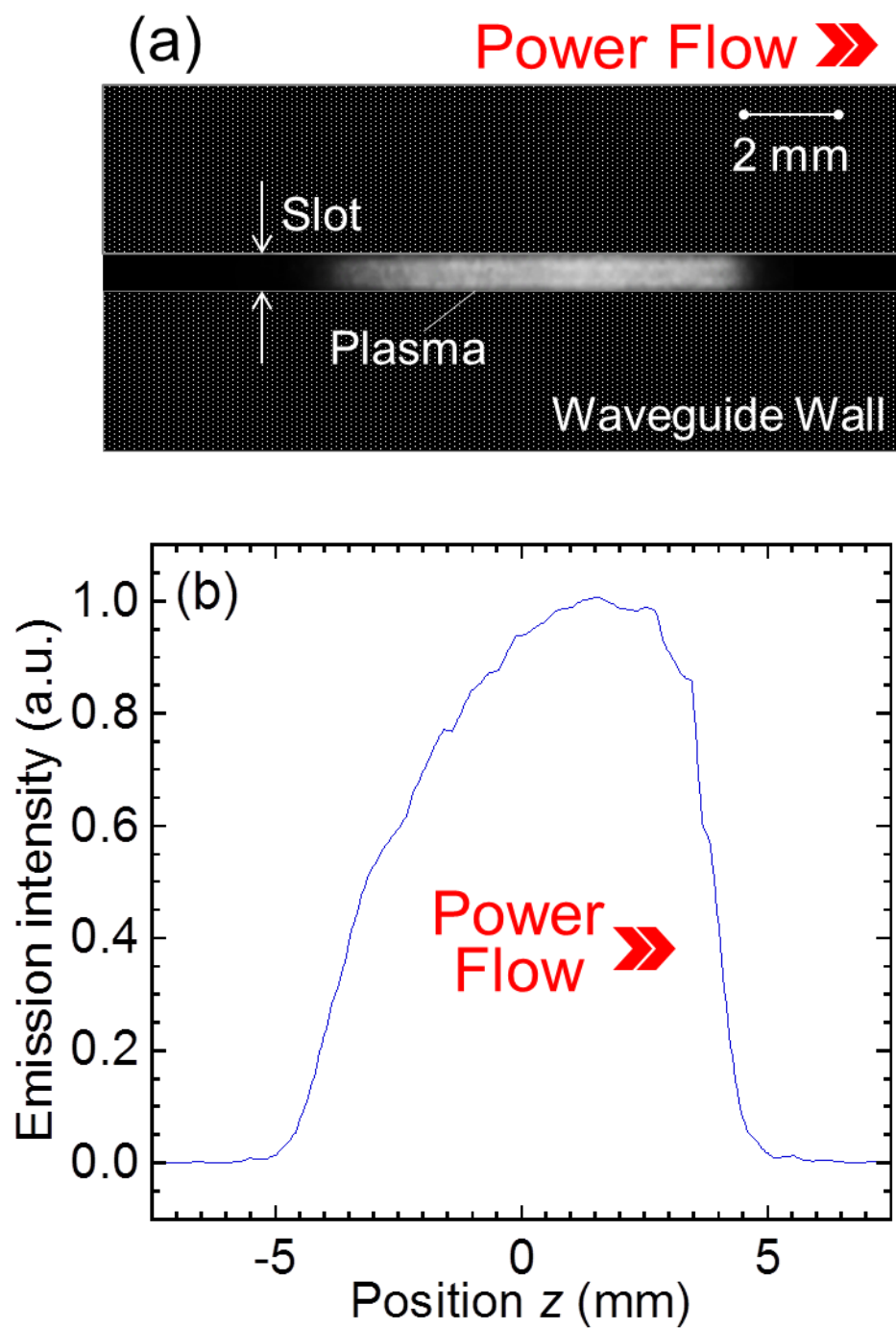


図 4.1 移動型プラズマ(a)発光写真, (b)発光強度分布

4.3 スロット内小型プラズマの電界シミュレーション

スロット内のプラズマ周辺の電界強度分布について、電磁解析ソフト CST MW STUDIO を用いたマイクロ波電界シミュレーションにより調査を行った。シミュレーションモデルを図 4.2 に示す。長さ 60 cm の導波管に幅 0.5 mm、厚さ 1.0 mm のスロットを設け、スロット内中央部にプラズマを模擬する長さ 8.0 mm の抵抗性導体を設置した。プラズマの導電率は式(2.8)より、第 3 章での結果から $n_0 = 1.2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 、 $T_e = 2 \text{ eV}$ 、 $T_g = 620 \text{ K}$ 、 $p = 10^5 \text{ Pa}$ 、 $A = 5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ とすると、 $\sigma_p \sim 5 \text{ S/m}$ となり、この値を電磁界シミュレーションに用いる。

図 4.3 にスロット内の電界強度分布計算結果を示す。マイクロ波電力は左から右へ流れており、プラズマがない場合、電界強度はスロット内ではほぼ一定である。一方で、プラズマがある場合は、プラズマがない場合と比較して、プラズマ内及びその周辺で電界強度が低下している。これは、スロット内にプラズマという導電体が挿入されたことによって、電磁波をシールドするためである。例えば、金属のような導電率が高い ($\sigma > 10^7 \text{ S/m}$) 物質が挿入された場合は、電界強度は 0 となる。プラズマ内 ($-4 \text{ mm} < z < 4 \text{ mm}$) の電界強度に着目してみると、上流側 ($z = -4 \text{ mm}$) に対して下流側 ($z = 4 \text{ mm}$) の電界強度がわずかに増加している。誘電率や導電率が異なった媒質のものが接続している場合、その境界面で電磁波が反射することが知られており、上述のシミュレーション結果もプラズマの端部において微小な反射波が生じ電界強度が乱されたためであると考えられる。上流側 ($z = -4 \text{ mm}$) においては、プラズマがないスロット部分からプラズマ部分へとマイクロ波が流れ、導電体として振る舞うプラズマによってスロットが短絡されているようになり、マイクロ波が反射され電界強度が低下していると考えられる。プラズマの左側 ($z < -4 \text{ mm}$) を見てみると、電界強度が増加しており、反射波の発生が示唆される。一方で、下流側 ($z = 4 \text{ mm}$)

においてはプラズマ部分からプラズマが存在しないスロット部分へとマイクロ波が流れることにより、その境界面は開放端のように振る舞っているため電界強度が $z > 4 \text{ mm}$ に対して増加したと考えられる。以上のようにプラズマの両端における反射率がマイクロ波上流側と下流側で異なることにより、スロット内のプラズマ中において電界強度の不均一な空間分布が発生し、4.2 節で示したような発光強度の空間分布につながっていると考えられる。

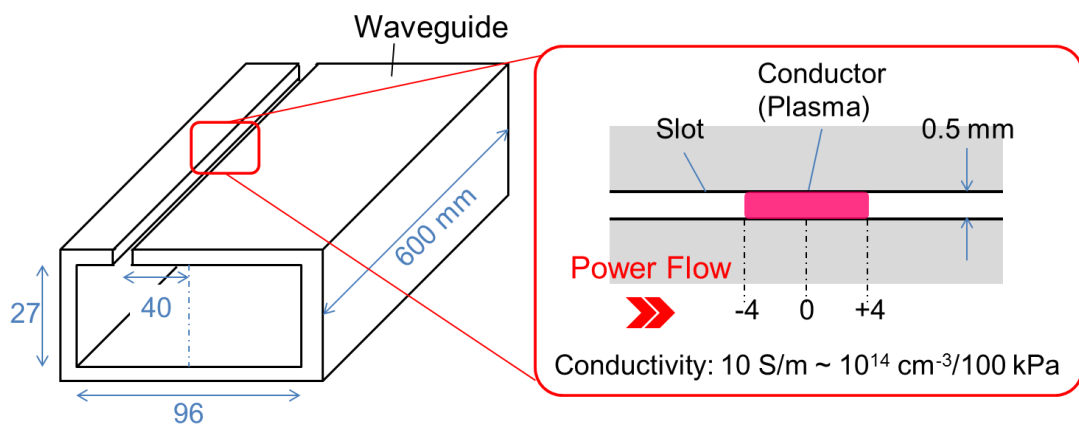


図 4.2 電磁界シミュレーションモデル

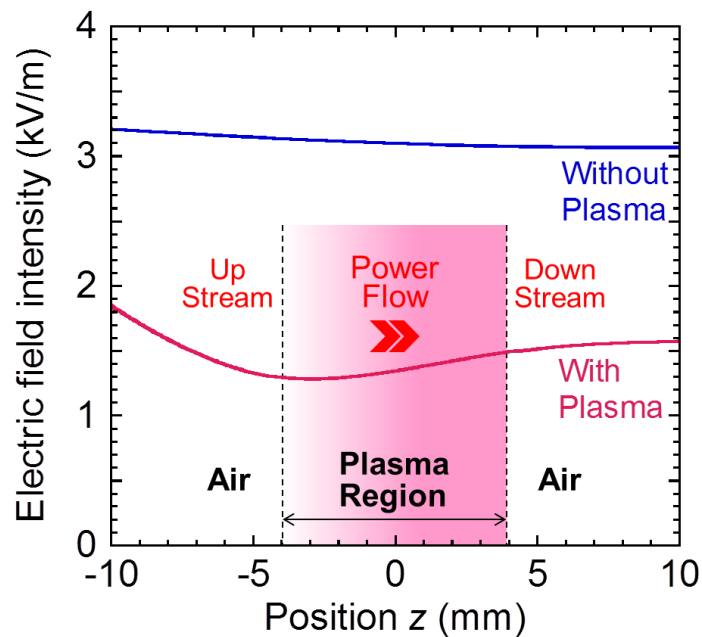


図 4.3 スロット中央部電界強度分布

4.4 連続の式を用いた移動型プラズマのシミュレーション

これまでに述べたように、プラズマの移動の方向及び速度はマイクロ波の進行方向、マイクロ波電力、スロット幅に依存する。しかし、その移動速度は 10 m/s 程度であり、マイクロ波の伝搬速度である 10^8 m/s と比較しては非常に遅い。4.2 節では一つのプラズマ内に発光強度の空間分布が存在していることが明らかとなったが、これは 4.3 節で述べたように励起レートが電界強度分布に依存しているためと考えられる。そこで、励起レートに空間分布が発生した場合、プラズマがどのような振る舞いをするか、拡散モデルを用いて数値計算によりシミュレーションを行い、これまでの実験結果との比較を行った。

シミュレーション手法

シミュレーションモデルを図 4.4 に示す。スロットに垂直な方向を x 、スロット法線方向を y 、スロット長手方向（マイクロ波進行方向）を z とし、 $t = 0$ でのプラズマ中心位置を $z = 0$ とする。プラズマ移動について次のような連続の式[2]を用いて解析を行う。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_a \nabla^2 n + S \quad (4.2)$$

ここで、 n はプラズマ密度、 D_a は両極性拡散係数、 S は気相の反応レートであり、これを表 4.1 にまとめる。簡単化のため、電離及び再結合以外の反応は無視する。

表 4.1 大気圧 He プラズマの気相反応

No.	Reactions	Rate coefficient	Ref.
(1)	$e + \text{He} \rightarrow \text{He}^+ + e + e$	Cross section & EEDF data	3
(2)	$e + \text{He}^* \rightarrow \text{He}^+ + e + e$	Cross section & EEDF data	4,5
(3)	$e + \text{He}_2^* \rightarrow \text{He}_2^+ + e + e$	$9.75 \times 10^{-10} T_e^{0.71} \exp(-3.4/T_e)$	6
(4)	$e + e + \text{He}^+ \rightarrow \text{He}^* + e$	$6.0 \times 10^{-20} (T_e/T_g)^{-4.4} (\text{cm}^6 \text{s}^{-1})$	7
(5)	$e + \text{He} + \text{He}^+ \rightarrow \text{He}^* + \text{He}$	$1.0 \times 10^{-26} (T_e/T_g)^{-2.0} (\text{cm}^6 \text{s}^{-1})$	8
(6)	$e + e + \text{He}_2^+ \rightarrow \text{He}_2^{**} + e$	$4.0 \times 10^{-20} (T_e/T_g)^{-4} (\text{cm}^6 \text{s}^{-1})$	7
(7)	$e + \text{He} + \text{He}_2^+ \rightarrow \text{He}_2^{**} + \text{He}$	$5.0 \times 10^{-27} (T_e/T_g)^{-1} (\text{cm}^6 \text{s}^{-1})$	7
(8)	$e + \text{He}_2^+ \rightarrow \text{He}_2^*$	$5.0 \times 10^{-9} (T_e/T_g)^{-1} (\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$	4
(9)	$\text{He}^* + \text{He}^* \rightarrow \text{He}_2^+ + e$	$2.9 \times 10^{-9} (T_g/0.025)^{1/2} (x=0.3)$	4,7
(10)	$\text{He}^* + \text{He}_2^* \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He} + e$		4,7
(11)	$\text{He}_2^* + \text{He}_2^* \rightarrow \text{He}_2^+ + 2\text{He} + e$		4,7

さらに、モデルを簡単化するため以下のような仮定を行った。

- 1) プラズマ中のイオンとして He_2^+ のみを考える。大気圧下において He^+ イオンは即座に分子性のイオン He_2^+ に変化する。[7,8]
- 2) 両極性拡散係数 D_a は以下のような式で表す。

$$D_a \approx \mu_i \frac{k_B T_e}{e} \quad (4.3)$$

ここで、 μ_i はイオンの移動度、 T_e は電子温度 ($\sim 2 \text{ eV}$) である。 He_2^+ イオンの移動度 μ_i は文献値[9]より、 $4.88 \times 10^{20}/n_g \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$ であり、 n_g はガス密度である。

- 3) 上記の仮定より、表の気相反応(4)及び(5)は無視する。また、電子衝突による電離反応(1)~(3)のうち、(2)及び(3)は(1)と比較して値が小さいため、無視する。再結合反応(6)~(8)を比較すると、(6)及び(8)は(7)と比較して値が小さいため、無視する。また、(9)~(11)で示す重粒子衝突は考慮しない。以上により、気相反応として次の二つの反応を考える。

- (1) $\text{e} + \text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e} + \text{e} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{e} + \text{e}$ (電子-原子の衝突電離反応)
- (7) $\text{e} + \text{He} + \text{He}_2^+ \rightarrow \text{He}_2^{**} + \text{He}$ (電子-イオンの再結合反応)

- 4) ガス温度 T_g はスロット内で一定とし、図 3.10 から推定する。ガス密度 n_g は理想気体方程式 ($n_g = p/k_B T_g$) から求め、圧力 p は 100 kPa とする。

以上のような仮定に基づき、式(4.2)を z 軸に対して一次元の表現にする。

$$\frac{\partial n(z, t)}{\partial t} = D_a \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{d_x^2} - \frac{1}{d_y^2} \right) n(z, t) + g_0 G(z, t) - k_{re} n_g n(z, t)^2 \quad (4.4)$$

右辺第一項は拡散項、第二項は電離による生成項、第三項は再結合による消滅項を示すものである。ここで、 g_0 は電離レート、 k_{re} は再結合レート、 d_x 及び d_y はスロット幅及びスロット厚さ (1.0 mm) である。電離レートは断面積データ[3]

及び $T_e = 2 \text{ eV}$ の場合の電子エネルギー分布関数から $g_0 = 1.23n_g \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ と推定した。規格化された電離レートの空間分布関数 $G(z,t)$ は図 4.1 の発光強度の空間分布から推定する。再結合レートは参考文献[7]から $k_{re} = 2.16 \times 10^{-31}T_g$ とする。

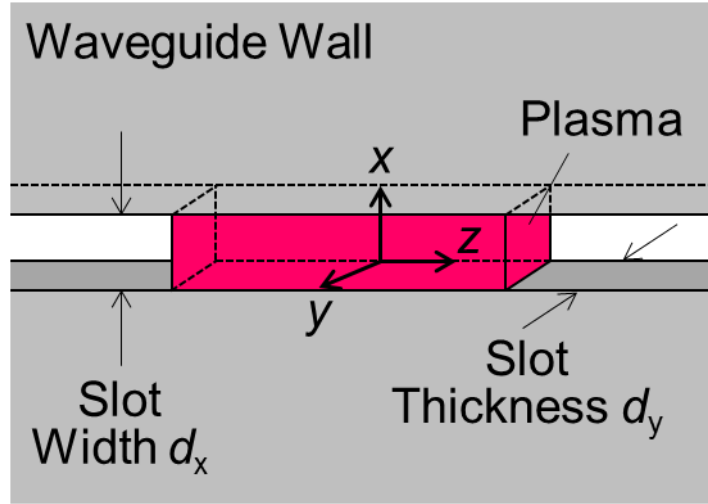


図 4.4 拡散シミュレーションモデル

このモデルは有限差分法[10,11]を用いて数値計算を行う。差分法は偏微分方程式の数値解法の一つである。今、位置 z と時間 t がそれぞれの領域、 $0 \leq z_i \leq z_M$ 、 $0 \leq t_j \leq T$ において図 4.5 のような格子網を考える。各格子点の座標を (z_i, t_j) として、格子間隔は z が Δz 、 t 方向が Δt とする。 $z_{i+1} = z_i + \Delta z$ 、 $t_{j+1} = t_j + \Delta t$ となる。ここで、格子点に密度関数 n を考え、 $n_{i-1,j}$ 、 $n_{i,j}$ 、 $n_{i+1,j}$ を用いて $(z, t) = (z_i, t_j)$ での n の一階微分、二階微分を求める。 $n_{i+1,j}$ と $n_{i-1,j}$ を $n_{i,j}$ の周りでテイラー級数に展開する。

$$n_{i+1,j} = n_{i,j} + \Delta z \frac{\partial n}{\partial z} + \frac{(\Delta z)^2}{2!} \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \frac{(\Delta z)^3}{3!} \frac{\partial^3 n}{\partial z^3} + \dots \quad (4.5a)$$

$$n_{i-1,j} = n_{i,j} - \Delta z \frac{\partial n}{\partial z} + \frac{(\Delta z)^2}{2!} \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - \frac{(\Delta z)^3}{3!} \frac{\partial^3 n}{\partial z^3} + \dots \quad (4.5b)$$

式(4.5a)及び式(4.5b)から、二次以上の項を切り捨てて、 $(z, t) = (z_i, t_j)$ における n の z 方向の微分係数 $\partial n / \partial z$ を求めると、

$$\frac{\partial n}{\partial z} = \frac{n_{i+1,j} - n_{i,j}}{\Delta z} \quad (4.6a)$$

$$\frac{\partial n}{\partial z} = \frac{n_{i,j} - n_{i-1,j}}{\Delta z} \quad (4.6b)$$

式(4.6a)を前進差分、式(4.6b)を後退差分と呼ぶ。本章では前進差分法を用いる。

また式(4.5a)及び式(4.5b)を足し合わせると次のようになる。

$$\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = \frac{n_{i+1,j} - 2n_{i,j} + n_{i-1,j}}{(\Delta z)^2} \quad (4.7)$$

式(4.6a)及び式(4.7)を用いて式(4.4)を差分化すると

$$\frac{n_{i,j+1} - n_{i,j}}{\Delta t} = D_a \left(\frac{n_{i+1,j} - 2n_{i,j} + n_{i-1,j}}{(\Delta z)^2} - \frac{1}{d_x^2} - \frac{1}{d_y^2} \right) n_{i,j} + S \quad (4.8)$$

となる。また次のように条件を定める。

初期条件

$$\begin{aligned} n_{i,0} &= n(z, 0) \\ \left\{ \begin{array}{ll} = 0 \text{ (m}^{-3}\text{)} & (z < -4, 4 < z) \\ = 10^{20} \text{ (m}^{-3}\text{)} & (-4 \leq z \leq 4) \end{array} \right. \quad (4.9) \end{aligned}$$

境界条件

$$\begin{aligned} n_{0,j} &= n(0, j) = 0 \text{ (m}^{-3}\text{)} \\ n_{M,j} &= n(M, j) = 0 \text{ (m}^{-3}\text{)} \end{aligned} \quad (4.10)$$

計算のフローチャートを図 4.6 に示す。時間幅 $\Delta t = 10^{-8}$ s、メッシュ幅 $\Delta z = 0.02$ mmとする。

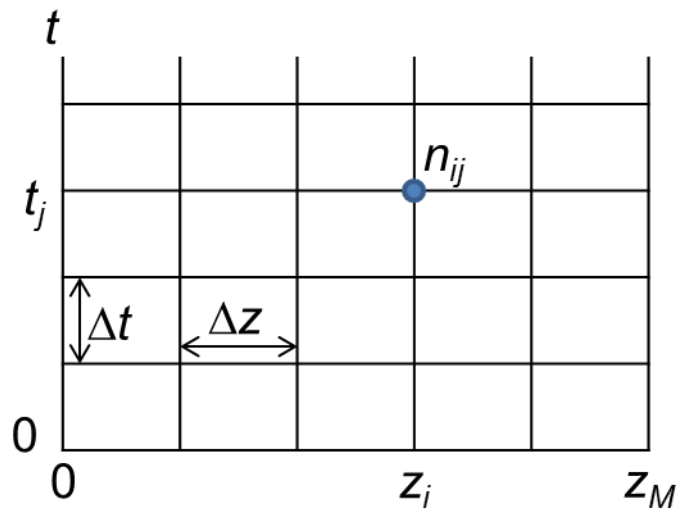


図 4.5 時空間格子図

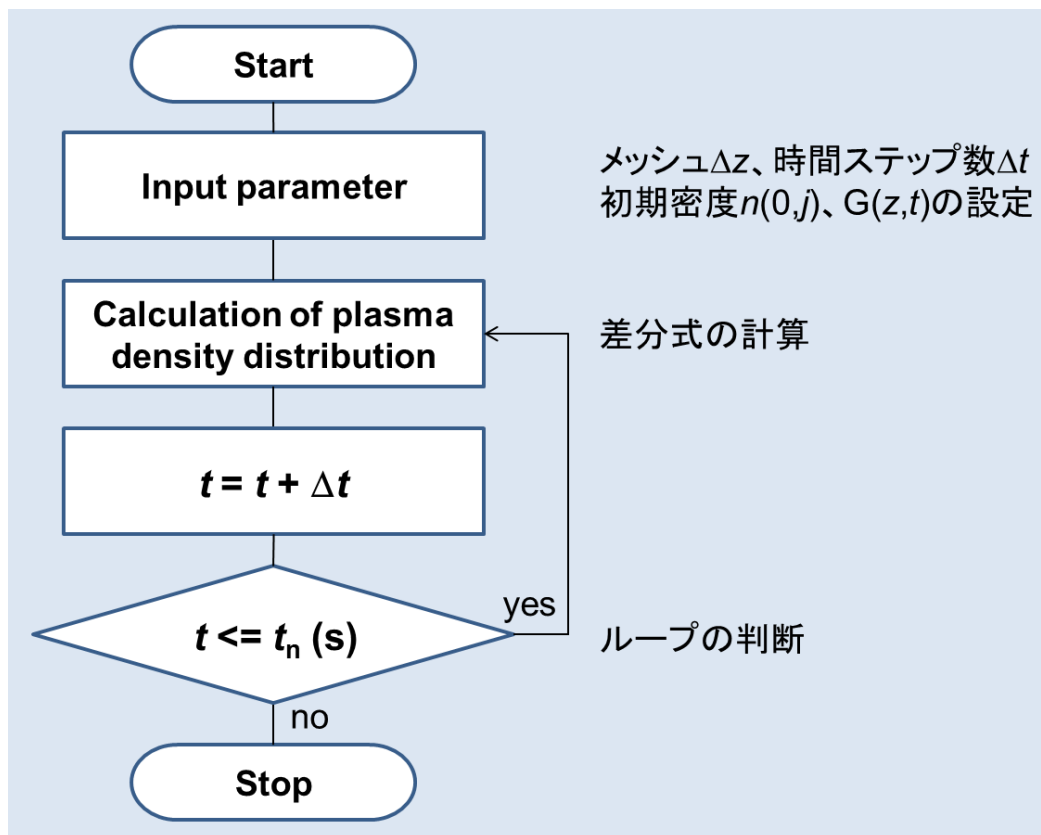


図 4.6 計算フローチャート

シミュレーション結果

スロット幅を 0.3 mm として計算したプラズマ密度分布時間変化（計算開始から $\Delta t=50, 100, 200, 300 \mu\text{s}$ 後）を図 4.7 に示す。時間とともにプラズマが初期の位置から $+z$ 方向へ移動しており、実験結果とよく似た傾向を示している。スロット幅を 0.1、0.3、0.5 mm として計算した結果と、第 2 章で示したデューティ比 100% の場合のプラズマ速度の実験結果（図 2.11）を図 4.8 に示す。移動速度はスロット幅の増加とともに減少しており、実験結果とよく似た傾向を示している。シミュレーション結果と実験結果の差異の原因としては、本研究のシミュレーションではこれまでに述べてきたように、条件を非常に簡単化しており、実際の条件（電子温度、気相反応、電離レート及びガス温度の空間分布等）とは異なっているためであると考えられる。しかし、このように簡単化したシミュレーションにおいても実験結果をある程度再現できていることから、移動型プラズマの移動のメカニズムは、スロット長手方向に対してプラズマ内に電離レートの空間分布が発生し、プラズマの生成と拡散消滅がプラズマの両端で異なっていることに起因するものであると言える。

また、第 2 章で述べた、スロット内で移動速度の空間分布が発生する原因は、スロット内には多数の小型プラズマが発生しているために、それぞれの小型プラズマ周辺で電界強度が変化し、スロット内の電界強度が均一ではなくなるためと考えられる。これは、プラズマ同士の距離にも依存すると考えられる。さらに、第 2 章で述べたスロット終端での微小なマイクロ波反射による電界の乱れの影響も考えられる。具体的には、スロット内に微小な定在波状の分布が発生することによって、プラズマの移動速度がスロットの位置によって変化すると考えられる。

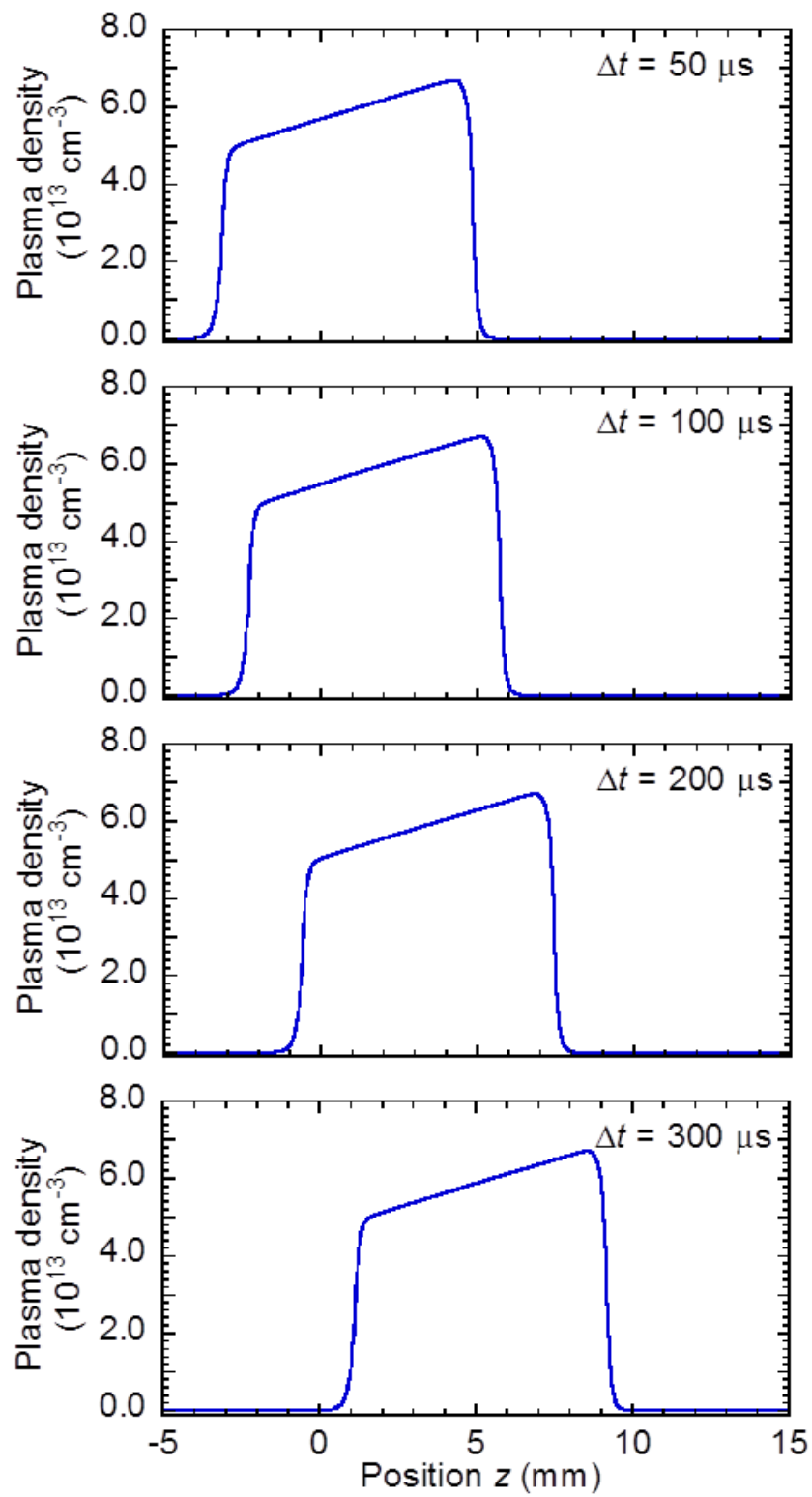


図 4.7 プラズマ密度空間分布時間変化

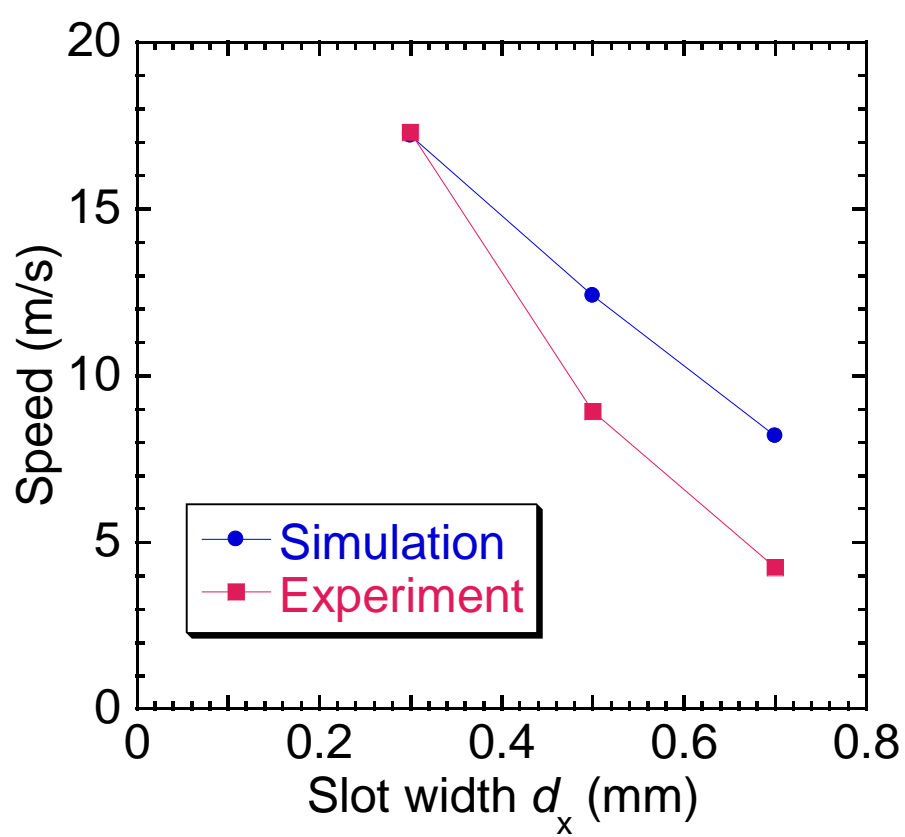


図 4.8 スロット幅に対するプラズマ移動速度変化

4.5 まとめ

本章では移動型プラズマの移動メカニズムの解明を目的として、まず高速ゲート ICCD を用いて移動する一つのプラズマの発光計測を行ったところ、プラズマ内で空間的に発光強度の分布が見られた。これは、電子密度や電子エネルギーに空間分布が発生し、電離（及び励起）レートに空間分布が生じたためと考えられる。

この原因として、プラズマ及びその周辺での電界強度分布に着目した。電磁界シミュレーションを用いて導波管及びスロットと移動型プラズマ模擬したモデルを構築し、スロット内の電界強度を計算により求めたところ、一つのプラズマ内で電界強度分布が生じた。具体的には、導波管内のマイクロ波流れの下流側において上流側よりも電界強度が増加しており、この不均一な電界強度分布が上記の発光強度の分布を生成していると考えられる。

そこで、一次元拡散モデルを用いて、一つのプラズマ内に電離レートの空間分布が発生させた際、プラズマ密度空間分布の時間変化を計算した。単純化したシミュレーションにおいても実験結果をある程度再現できていることから、移動型プラズマの移動のメカニズムは、スロット長手方向に対してプラズマ内に電離レートの空間分布が発生し、プラズマの電離・再結合と拡散の速度がプラズマの両端で異なっていることに起因するものであると言える。

また、第2章で述べた、スロット内で移動速度の空間分布が発生する原因は、スロット内には多数の小型プラズマが発生しているために、それぞれの小型プラズマ周辺で電界強度が変化するために、スロット内の電界強度が均一ではないためと考えられる。また、第2章で述べたスロット終端での微小なマイクロ波反射による電界の乱れの影響も考えられる。

参考文献

- [1] プラズマ・核融合学会: プラズマ診断の基礎と応用 (コロナ社, 2006) p.106.
- [2] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2005) 2nd ed., pp.30-31.
- [3] I. Bray and A.T. Stelbovics: *Phys. Rev. A* **46** (1992) 6995.
- [4] L.L alves, G. Gousset, C.M. Ferreira: *J. Phys. D* **25** (1992) 1713.
- [5] A.J. Dixon, M.F.A. Harrison, and A.C.H. Smith: *J. Phys. B* **9** (1976) 2617.
- [6] S. Rauf, and M.J. Kushner: *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 3460.
- [7] R. Deloche, P. Monchicourt, M. Cheret, and F. Lambert: *Phys. Rev. A* **13** (1976) 1140.
- [8] F. Emmert, H. H. Angermann, R. Dux, and H. Langhoff: *J. Phys. D* **21** (1998) 667.
- [9] Q. Wang, D.J. Economou, and V.M. Donnelly: *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 023301.
- [10] 水島 二郎, 柳瀬眞一郎: 理工学のための数値計算法 (数理工学社, 2002) pp.121-129.
- [11] 藤井孝藏: 流体力学の数値計算法 (東京大学出版会, 1994).

第 5 章

希ガスを用いた大気圧ラインプラズマ による表面処理実験

5.1 はじめに

前章では、希ガスを用いたラインプラズマの電子密度とガス温度を発光分光法により求めた。その結果、40 cm 長の空間均一で高電子密度 ($\sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$)、低ガス温度 ($\sim 400 \text{ K}$) のプラズマが 1.0 kW の CW 放電で生成できることが明らかとなった。本章では、本研究のプラズマ装置の工業的プロセスへの適応性について検討するために、低温材料表面処理の例として、比較的容易に実験を行うことができる樹脂フィルムの表面親水化処理及び酸化銅膜の還元処理を行い、その効果について確かめる。本装置ではスロット内でのみプラズマ生成を行い、スロット前面に設置した基板にガスフローによってラジカルのみを照射する構造となるリモートな処理であるため、基板に対しての放電によるダメージを低減した高速処理が期待できる。

5.2 PET フィルム表面親水化処理

5.2.1 概要

表面親水化処理は、成膜の前処理としての基板の印刷性や接着性の向上、防曇・防汚性の向上、帯電防止を目的として行われる[1,2]。親水化の機構は、表面の油分などの有機物汚れを分解・除去する表面洗浄と、表面にヒドロキシル (OH) 基、カルボニル (CO) 基、カルボキシル (COOH) 基、アミノ (NH_2) 基等の親水基を形成する表面改質によって説明される。表面親水化処理の手法として、化学蒸着、紫外線照射、エッチングが挙げられる[1,2]が、プラズマを用いること

によって紫外線とプラズマ中の活性種の両方による高速な処理[2-7]が可能となり、コロナ放電や誘電体バリア放電を用いた技術が実用化されている。本実験では、基板に熱に弱い材料である樹脂フィルム(PET フィルム)を用いることにより、本研究のラインプラズマ装置の低温性を評価する。

5.2.2 実験装置

図 5.1 に実験装置の概略図を示す。プラズマ装置の基本的な構造はこれまでと同様である。また、第 2 章の図 2.13 のように、スロットアンテナの両端付近ではプラズマが不均一な部分が見られるため、シャッターを取り付けることで、均一性の高い中心部分のみを用いて処理を行った。PET フィルムは、樹脂製の移動式ステージに取り付け、スロットに沿って走査しながらプラズマを照射することで、1 回の実験で処理時間を変えた測定を行った。処理面には厚さ 2 mm のスペーサを設けることで、プラズマとフィルムとの距離を 2 mm とした。放電ガスには希ガスに窒素を微量添加したものを用いた。酸素や水素添加による実験の方がより高い親水化効果が得られるという報告[8]もあるが、本実験では比較的安全性が高くプラズマ生成が酸素添加、水素添加と比較して容易な窒素を使用している。

基板の濡れ性は接触角の計測により行った。固体、液体、気体の界面張力が釣り合うとき、これらの関係は以下の Young の式[9]を用いて表すことができる。

$$\gamma_{sg} = \gamma_{lg} \cos \theta + \gamma_{sl} \quad (5.1)$$

ここで、 γ_{sg} 、 γ_{lg} 、 γ_{sl} は図 5.2 に示すように、それぞれ固体-気体、液体-気体、固体-液体の界面張力を表す。また、角度 θ は液体の縁に引いた接戦と固体表面とのなす角を表す。固体と液体を引き離すのに必要な仕事 W を考えると、

$$W = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} \quad (5.2)$$

この式に、式(5.1)を代入すれば次のように書くことができる。

$$W = \gamma_{lg}(1 + \cos \theta) \quad (5.3)$$

この式から、角度 θ が小さいときは W が大きくなり、引き離すのに必要な仕事が大いことを表すので、親水性となり、角度 θ が大きいときは逆に水をはじく疎水性を示す。接触角の測定には $\theta/2$ 法を用いた。概略図を図 5.3 に示す。重力を無視できるような微小液滴形状は、その側面は円の一部と仮定でき、 $\theta = 2\theta_1$ になるという考え方から、液体の縁と頂点を結ぶ直線の、固体表面に対する角度 θ_1 を求め、それを二倍するという方法で接触角を求めた。また、これに接触角計（協和界面科学, CA-D）を用いた。

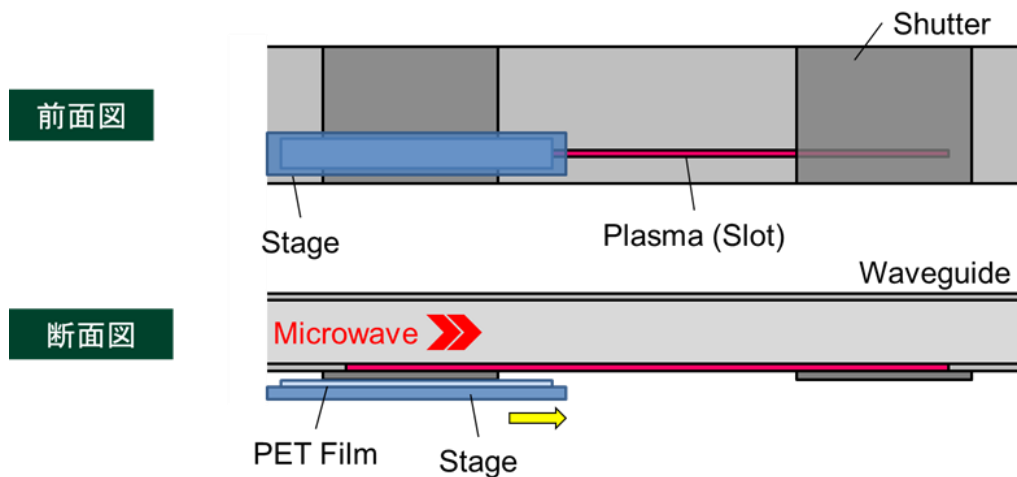


図 5.1 実験装置図

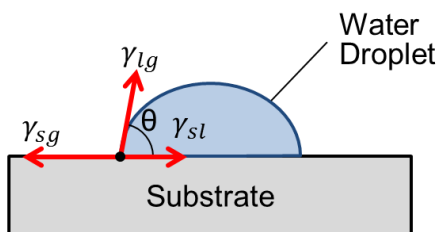


図 5.2 界面張力と接触角

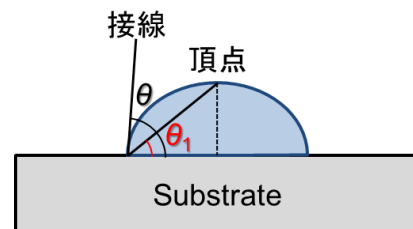


図 5.3 $\theta/2$ 法

5.2.3 処理速度と空間分布の調査

処理時間による接触角の変化について、図 5.4 に示す。プラズマは一直線状のラインプラズマである。また、実験条件は表 5.1 にまとめる。プラズマの照射によって処理時間 5 秒程度で接触角は 80°から 30°まで低下しており、親水化が確認された。また、基板への熱ダメージや変形は確認されなかったことから、耐熱性の低い材料への応用が可能であることが示唆される。

表 5.1 実験条件

マイクロ波電力	: 2.0 kW (CW, 直線)
スロット	: (幅)0.1 mm, (長)60 cm
スロット-基板距離	: 2.0 mm
放電ガス	: ヘリウム, 5.0 slm 窒素, 50 sccm

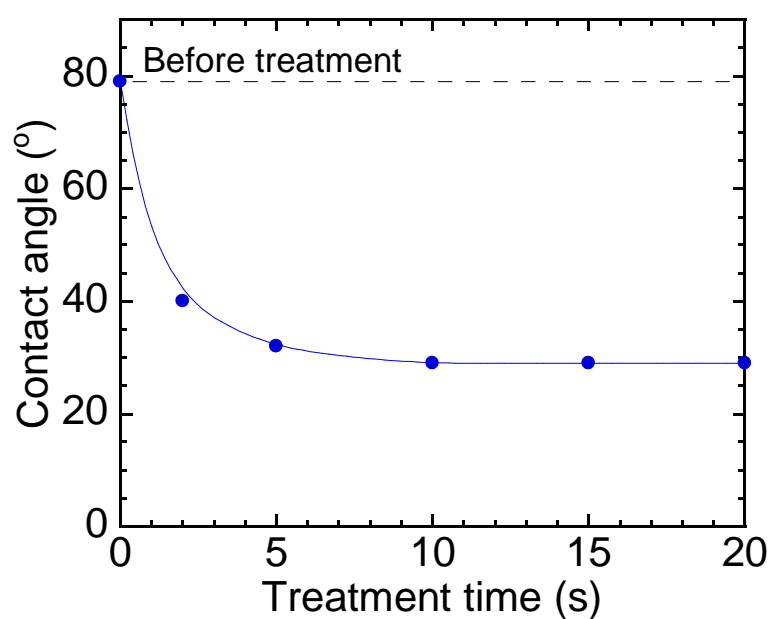


図 5.4 処理時間に対する水接触角の変化

次に、90 cm スロットによる長尺ラインプラズマによりフィルム表面処理を行い、親水効果の空間均一性について調査した。なお、本実験のプラズマは移動型ラインプラズマである。スロット位置に対する接触角を図 5.5 に示す。また、実験条件を表 5.2 にまとめる。5 秒の処理で親水性の向上が確認され、接触角の空間分布は 80 cm に渡ってほぼ均一であった。以上の結果より、移動型のラインプラズマではあるが、大面積表面処理への応用が可能であることが示唆される。

Roll-to-Roll プロセスを仮定した時、基板の送り速度を 1 m/min として、処理面積をスロットの周り 1 cm とすると、処理時間は 0.6 s となる。今後、ガス種や基板位置の最適化によって 10 倍以上の処理速度の向上が必要である。

表 5.2 実験条件

ピーク電力	: 2.0 kW (パルス、移動型)
スロット	: (幅)0.1 mm, (長)90 cm
パルス周波数, デューティー比	: 80 kHz, 25%
処理時間	: 5 秒
スロット-基板距離	: 2.0 mm
放電ガス	: アルゴン, 6.3 slm ヘリウム, 630 sccm, 窒素, 70 sccm

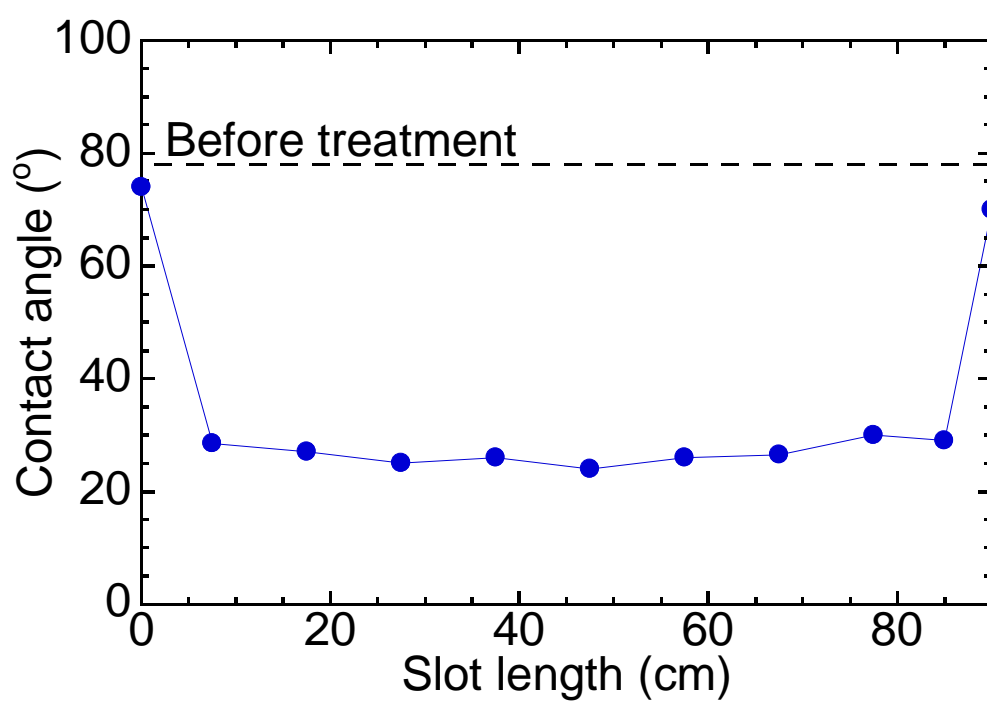


図 5.5 スロット位置に対する水接触角

5.3 酸化銅還元実験

5.3.1 概要

銅は導電性に優れており、配線など電子デバイス製造では幅広く用いられているが、酸素と反応し表面に酸化膜ができやすい材質である。酸化膜の除去は、プラズマに水素を添加し、解離させることによって水素ラジカルを生成し表面の酸素を次のような反応で取り除くことによって還元を行う。



親水化処理は比較的密度の低いプラズマでも行うことが可能であるが、酸化膜除去処理は高密度活性種を必要とする[10,11]ため、プラズマ密度は 10^{20} m^{-3} 以上が望ましい。つまり、この実験によって本研究のプラズマ装置の活性種密度の高さを示すことができる。

5.3.2 実験装置

図 5.6 に実験装置の概略図を示す。プラズマ装置の基本的な構造はこれまでと同様である。酸化銅基板のサイズは長 25×幅 15×厚 0.7 mm^3 で、60 cm スロットの中心位置に設置し、処理面には厚さ 1.0 mm のスペーサを設けることで、プラズマと基板との距離を 1.0 mm とし、処理時間を変化させた実験を行った。

基板は図 5.7 に示すように、シリコンウェハ上に熱酸化膜、バリアメタル、銅薄膜を 120 nm 堆積させたのち、熱酸化によって酸化膜 60 nm を生成する。

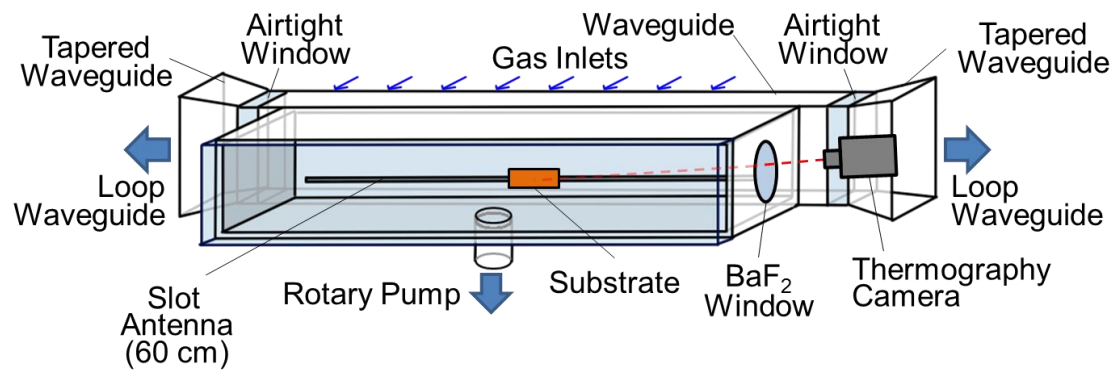


図 5.6 実験装置概略図
(スロットアンテナ部拡大図)

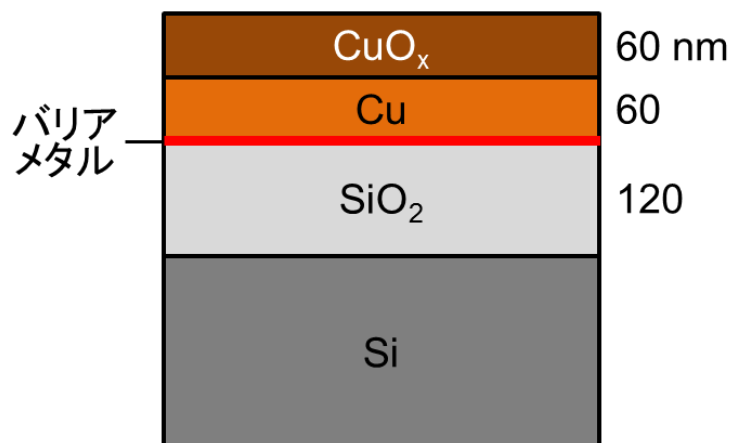


図 5.7 酸化銅膜構造

5.3.3 処理速度の調査

基板はスロット中央部に設置しており、その他の実験条件を表 5.3 にまとめる。処理面の写真を図 5.8 に示す。スロット幅を 0.3 mm、デューティー比を 30% とし（移動型ラインプラズマ）、放電ガスにはヘリウム又はアルゴンを用い、水素ガスを 1% 添加した混合ガス 5.0 slm を使用した。処理時間 30 秒程度で酸化銅基板のプラズマ照射された部分の色がスロットに沿って変化しており、還元の効果を確認できる。本実験では処理後の膜の元素分析を行えていないが、30 秒~1 分で厚さ 60 nm の酸化膜を還元できたと仮定すると、処理速度は 1~2 nm/s ということになる。この値は先行研究[11]と比較して十分の一程度であったが、先行研究はスポット状での処理でプラズマ照射中央部の温度上昇が大きかったのに対して、本実験ではプラズマ照射部が大きく、低温で、スロットアンテナに沿って比較的均一な処理ができていることから、大面積の処理が期待できる。また、放電ガスによる違いは殆ど見られなかった。

表 5.3 実験条件

ピーク電力	: 2.0 kW
スロット幅	: 0.3 mm
パルス周波数	: 20 kHz
デューティー比	: 30%
スロット-基板距離	: 1.0 mm
放電ガス	: ヘリウム or アルゴン, 5 slm
	水素, 50 sccm

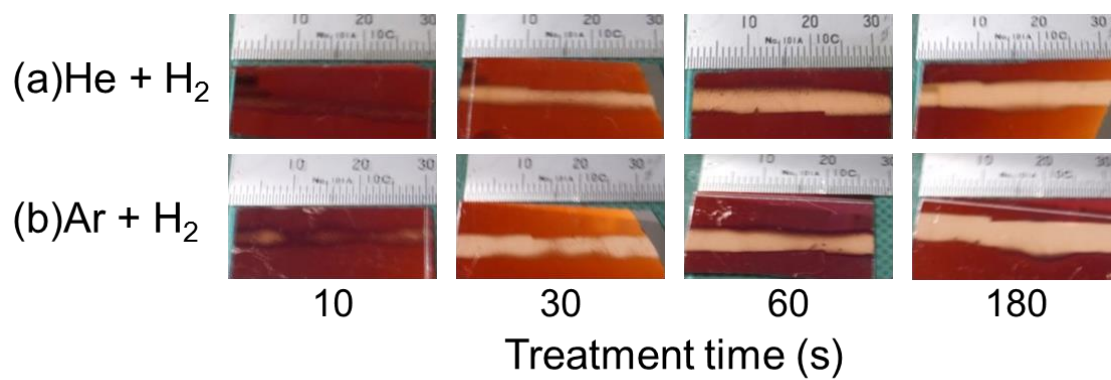


図 5.8 CuO_x 基板処理表面写真

5.4 まとめ

本章では、本研究のプラズマ装置の工業的プロセスへの適応性について検討するために、低温材料表面処理の例として、比較的容易に実験を行うことができる樹脂フィルムの表面親水化処理及び酸化銅膜の還元処理を行い、その効果について調査した。表面親水化処理では、処理時間 5 秒程度で親水性の向上が確認され、基板への熱ダメージは確認されなかった。また、スロットに沿った空間分布もほぼ均一であった。酸化銅膜の還元処理では、プラズマが照射された部分に沿って基板の色が変化しており、処理時間 30 秒~1 分程度で還元の効果を確認でき、その処理速度は 1~2 nm/s と推定された。

今後、基板へのダメージ、処理速度、処理の空間分布、処理性能向上のための条件最適化等、さらなる調査が必要であると考えられる。

参考文献

- [1] 井出 文雄: 高分子表面改質 (近代編集社, 1987 年)
- [2] 小川 俊夫: 高分子の表面改質・解析の新展開 普及版(シーエムシー出版, 2012 年) 第 1 章.
- [3] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, and U. Lommatzsch: *Int. J. Adhes. Adhes.* **24** (2004) 171.
- [4] N.-Y. Cui and N.M.D. Brown: *Appl. Surf. Sci.* **189** (2002) 31.
- [5] C. Cheng, Z. Liye, and R.-J. Zhan: *Surf. Coat. Technol.* **200** (2006) 6659.
- [6] 桑畑 周司, 大山 龍一郎: 表面科学 **30** (2009) 174.
- [7] D. Lee and S. Yang: *Sensor Actuator B* **162** (2012) 425.
- [8] 義久 久美子, 吉村 昭彦, 柴森 康裕, 瀧上 健児, 久保田 伸彦: *IHI 技報* **52** (2012) 65.
- [9] 田中 一義, 田中 庸裕: 物理化学 (丸善, 2010) p.452.
- [10] Y. Sawada, H. Tamura, M. Kogoma, M. Kawase, and K. Hashimoto: *J. Phys. D* **29** (1996) 2539.
- [11] S. Tajima S. Tsuchiya, M. Matsumori, S. Nakatsuka, T. Ichiki: *Thin Solid Films* **519** (2011) 6773.

第 6 章

扁平導波管による窒素プラズマ生成

6.1 はじめに

第 2 章で述べたように、ループ導波管装置を用いたヘリウム及びアルゴン放電によるラインプラズマ生成に成功している。しかし、これらの希ガスは高価であり、結果的に高コストなプロセスになる可能性がある。特に、ヘリウムは新興国での需要が伸びている一方で生産量の増加が追い付いておらず、近年世界的なヘリウム不足に陥っている。日本は国内のヘリウム需要を 100% 輸入に依存しており、ここ 10 年での輸入量は $12.6 \times 10^6 \text{ m}^3$ (2004 年) から $10.3 \times 10^6 \text{ m}^3$ (2014 年) と緩やかに減少しているが、単位量当たりの価格は 360 円/ m^3 (2004 年) から 1100 円/ m^3 (2014 年) と急激に高騰しており、今後も価格の高騰が見込まれている [1]。また、実際のプロセスにおいては放電ガスにプロセス用のガス、例えば CVD の材料ガスや、表面処理のために窒素や酸素、水素などの分子ガスを添加する必要がある。そのため、本研究のラインプラズマ源も分子ガスを用いてプラズマを安定生成することが要求される。

しかし、第 5 章での実験においても分子ガス添加やスロットの長尺化によりプラズマが一直線状にならなかった。また、同様の装置構成において、窒素のみによるプラズマ生成を試みたが、図 6.1 (実験条件は表 6.1) のように、移動型及び直線ラインプラズマの生成には至らなかった。分子ガスは希ガスと比較して内部エネルギーが高く、放電により大きなエネルギーが必要となるため、プラズマ生成が困難であり、スロットでの電界強度や導波管内の表面電流密度を高める装置設計が必要であると考えられる。また、分子ガス放電ではヘリウム放電と比較してガス加熱が起こりやすく [2,3]、結果として金属でできたスロッ

トアンテナに熱的なダメージやひずみが生じることがある。そのため、アンテナを冷却すること重要となってくる。

本章では、分子ガスによるプラズマ生成のために電磁界シミュレーションを用いて、本研究で用いているプラズマ装置の改良を行い、純窒素でのプラズマ生成を試みる。具体的には、導波管構造を見直すことにより、導波管内の電流密度増加を狙う。また、生成されたプラズマのガス温度を、発光分光法を用いて計測を行う。

表 6.1 実験条件

ピーク電力	: 2.0 kW
パルス周波数	: 20 kHz
デューティー比	: 40%
スロット幅	: 0.1 mm
放電ガス	: 窒素, 5.0 slm
露光時間	: 500 ms

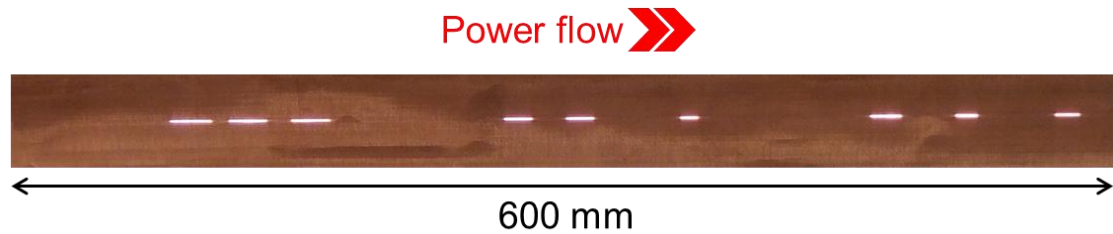


図 6.1 窒素放電によるプラズマ生成

6.2 電磁界シミュレーションによる扁平導波管の設計

第 1 章で述べたように導波管壁の表面電流密度は磁界強度に依存する。特にスロットを導波管長辺 (E 面) の端部付近、もしくは短辺 (H 面) に伝搬方向に沿って切る場合、伝搬方向に平行な (z 方向) 磁界強度が重要となる。まず、導波管長辺を一定に保ったまま導波管短辺の長さを変化させた場合、磁界強度がどのように変化するかを CST MW STUDIO を用いて計算した。導波管の長辺は 96 mm とし、スロット位置である $x = 80$ (導波管中心から $\Delta x = 40$) おける導波管内の z 方向磁界強度を導波管短辺 b (mm) に対して求めた。その結果を図 6.2 に示す。磁界強度は導波管短辺の長さ b の減少とともに増加しており、東芝規格導波管 ($b = 27$) に対して半分の高さの導波管 ($b = 13.5$) にした場合、磁界強度は約 1.4 倍となっている。

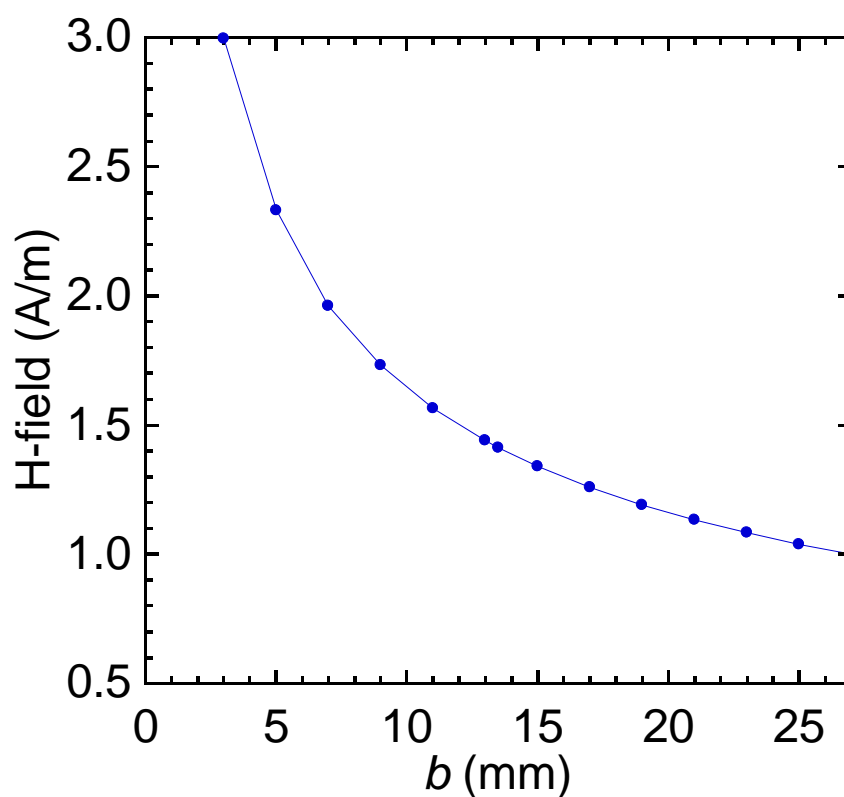


図 6.2 導波管高さに対する z 方向磁界強度

異なる形状の導波管同士を接続する場合、それぞれの特性インピーダンスの違いから接続境界面で電磁波反射が生じ、結果として電力の損失や発熱、回路の破損が起こる危険性がある。特に、本研究においては定在波の低減を目指す構造となっているため、導波管同士の整合性の向上は不可欠である。そこで二つ導波管の間に整合用の導波管を挿入するのが一般的である[4]。ここでは整合用導波管の一つであるテーパー導波管を用いる。テーパー導波管はテーパー構造によりインピーダンスの不整合を緩和するものである。整合器設計のシミュレーションモデルを図 6.3 に示す。東芝導波管 ($96 \times 27 \text{ mm}^2$) に扁平導波管 ($96 \times 13.5 \text{ mm}^2$) を接続するため、その間に長さ z (mm) のテーパー導波管を設ける。東芝導波管側を port1 とし、扁平導波管側を port2 として、長さ z を変化させた際、反射率を示す S パラメータ S_{11} の大きさを CST MW STUDIO を用いて計算した。その計算結果を図 6.4 に示す。導波管の管内波長は式(2.1)で表され、東芝規格 ($a = 96 \text{ mm}$) の場合 $\lambda_g = 159 \text{ mm}$ となる。長さ z の増加にともない S_{11} は減少傾向にあるが、特に z が $\lambda_g/2$ 及び λ_g となった時に低下しており $z = \lambda_g/2$ で $S_{11} = 0.04$ で反射波の抑制が確認できる。

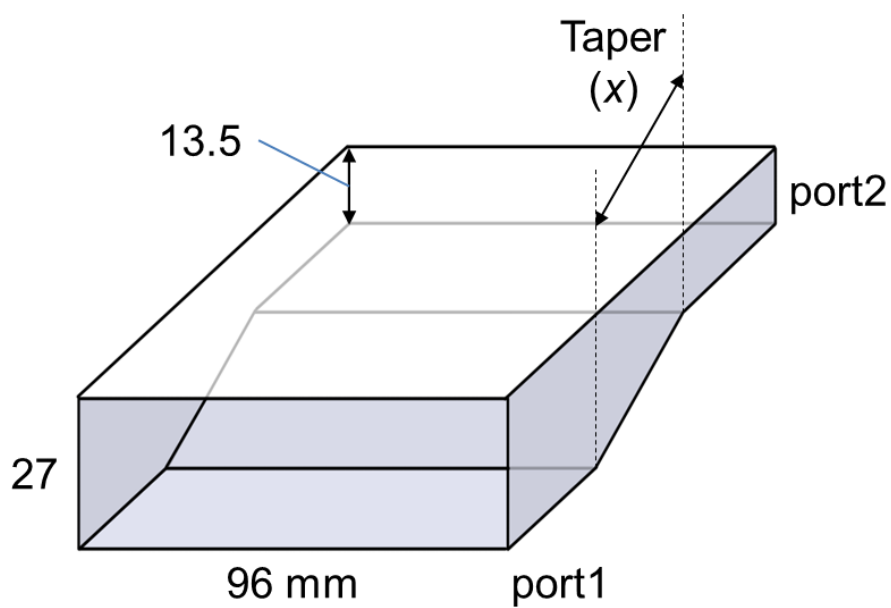


図 6.3 整合用テーパ導波管シミュレーションモデル

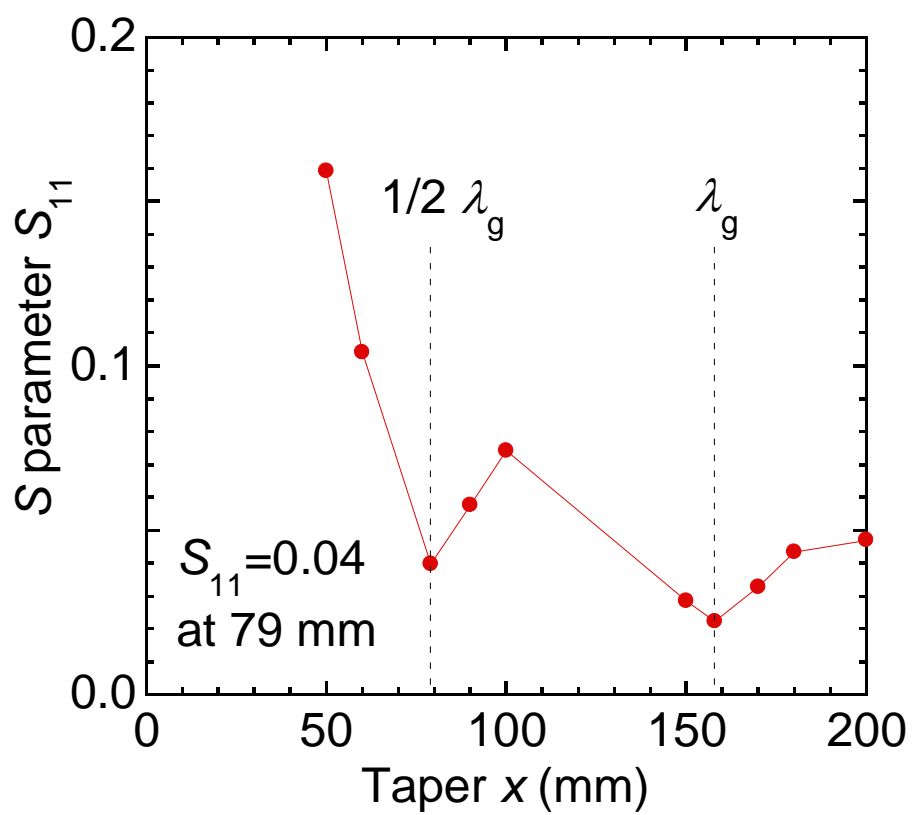


図 6.4 テーパー導波管長さに対する S パラメータ— S_{11}

6.3 実験装置

図 6.5 に実験装置の概略図を示す。ループ導波管の一部に扁平導波管を挿入し、両端にテーパ導波管を取り付け東芝規格導波管に接続した。扁平部は $96 \times 27 \times 400 \text{ mm}^3$ となっており、テーパ導波管の長さは 80 mm である。その前面に銅製のアンテナを設け、アンテナには冷却のために銅パイプを図のようにはんだ付けし、冷却水（10 °C）を流した。放電ガスはループ導波管側面に開けた 2 つの小穴から管内に導入し、スロットアンテナから吹き出すようにした。その他の実験条件を表 6.2 にまとめる。

表 6.2 実験条件

ピーク電力	: 1.0～2.5 kW
パルス周波数	: 50 kHz
デューティー比	: 50, 100%
スロット幅	: 0.1 mm
放電ガス	: 窒素, 2.0 slm

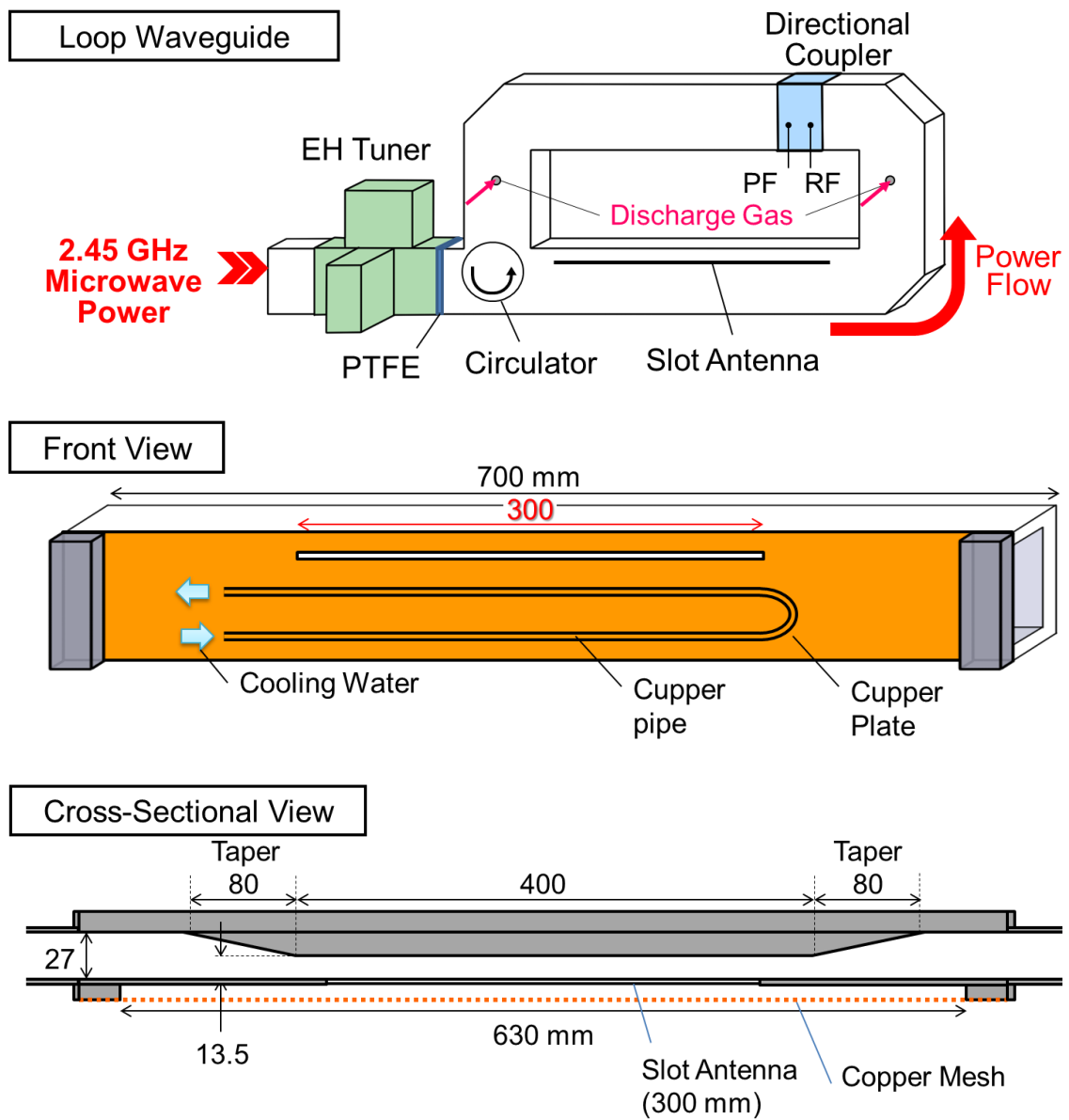


図 6.5 実験装置概略図

6.4 窒素プラズマ生成実験

まず、マイクロ波の電力（ピーク）を 1.0~2.5 kW で変化させながら、パルス放電（周波数 50 kHz、デューティー比 50%）及び CW 放電（デューティー比 100%）条件でプラズマ生成を行い、発光の様子についてデジタルカメラを用いて観測を行った。カメラの露光時間は 20 ms とした。その結果を図 6.6 に示す。パルス放電、CW 放電どちらの条件においても、プラズマは移動型とはならず、電力の増加とともにプラズマが伸展した。また、パルス放電に対して CW 放電の方がプラズマは伸展しており、電力 2.0kW 及び 2.5 kW において 15 cm 程度のラインプラズマとなっており、両電力条件の差はほとんど確認できない。第 2 章 2.6 節で述べたようにスロット長が 60 cm の場合、プラズマ長は 40 cm 程度で、スロット両端部近傍では発光強度分布の変動が見られた（図 2.13）。また第 4 章で述べたように、スロット両端部では電界強度の乱れが生じており、これがスロット両端部におけるプラズマの不均一性につながっていると考えられる。以上より、本実験では 30 cm スロットを用いているため、プラズマの最大長が 15 cm となることも妥当と考えられ、スロット長の延長により更に長尺のラインプラズマ生成が期待できる。

次に、第 3 章で述べた窒素スペクトル発光分光を用いてガス温度の計測を行った。放電の条件は電力 2.5 kW（CW）、窒素 2.0 slm で、分光器のグレーティングは 1800 line/mm、スリット幅は 200 μm とした。得られたスペクトルとフィッティングシミュレーション結果を図 6.7 に示す。ガス温度は 1400 K であり、他の分子ガスマイクロ波プラズマ[5,6]と比べて同等かそれ以下の温度であった。

プラズマが移動型とならなかった原因については、低電力の場合（1.0~1.5kW）でも一つのプラズマのサイズが 15~20mm 程度と第 2 章の移動型ラインプラズマのサイズ（図 2.12）と比較して大きく、第 4 章で述べたようなプラズマ内での

電界強度の強弱の影響が小さくなったためと考えられる。ガス温度も、第 3 章で述べたヘリウム放電の場合と比較して高くなっているため、局所的にガス密度が低下し放電の生成及び維持が容易になったためとも考えられる。

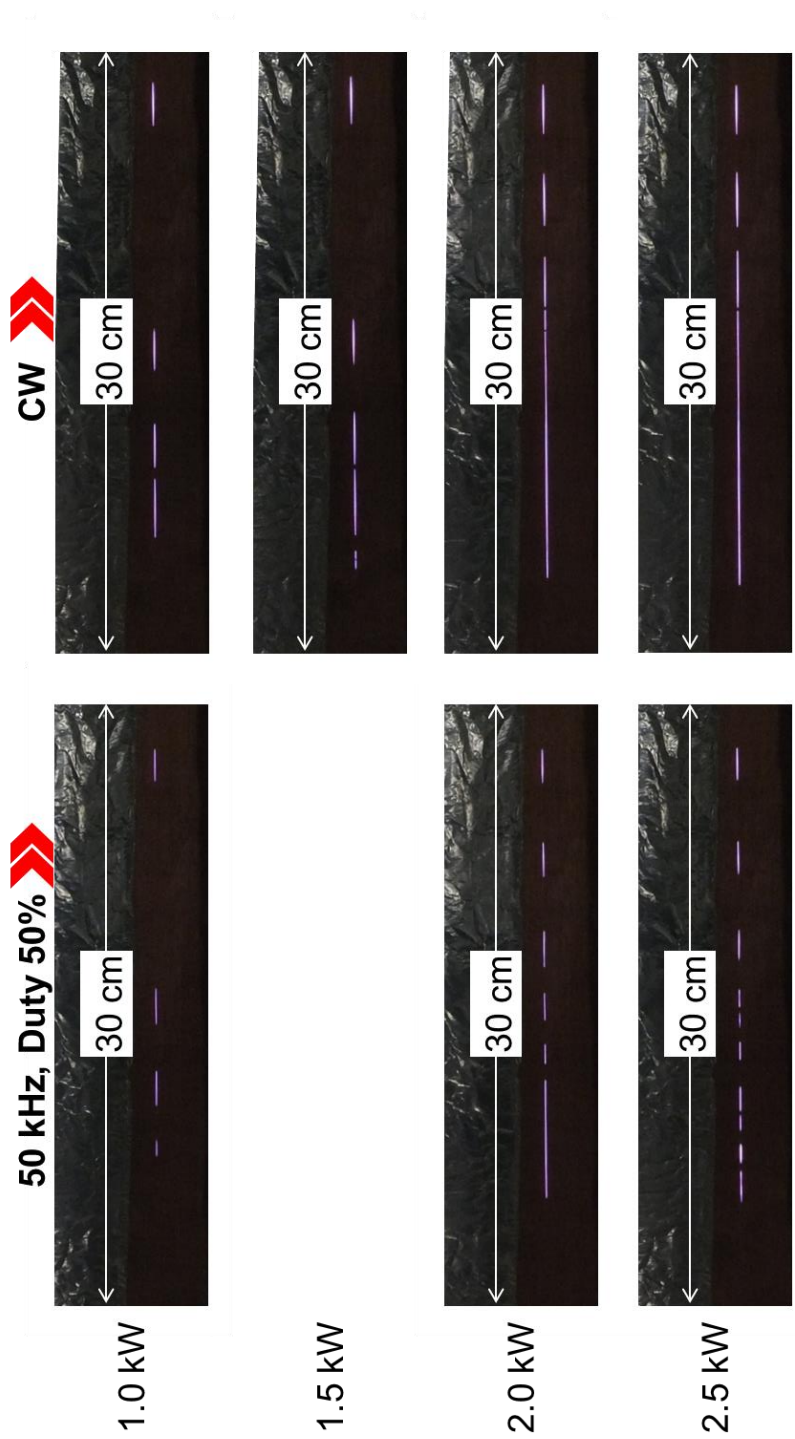


図 6.6 窒素プラズマ発光写真

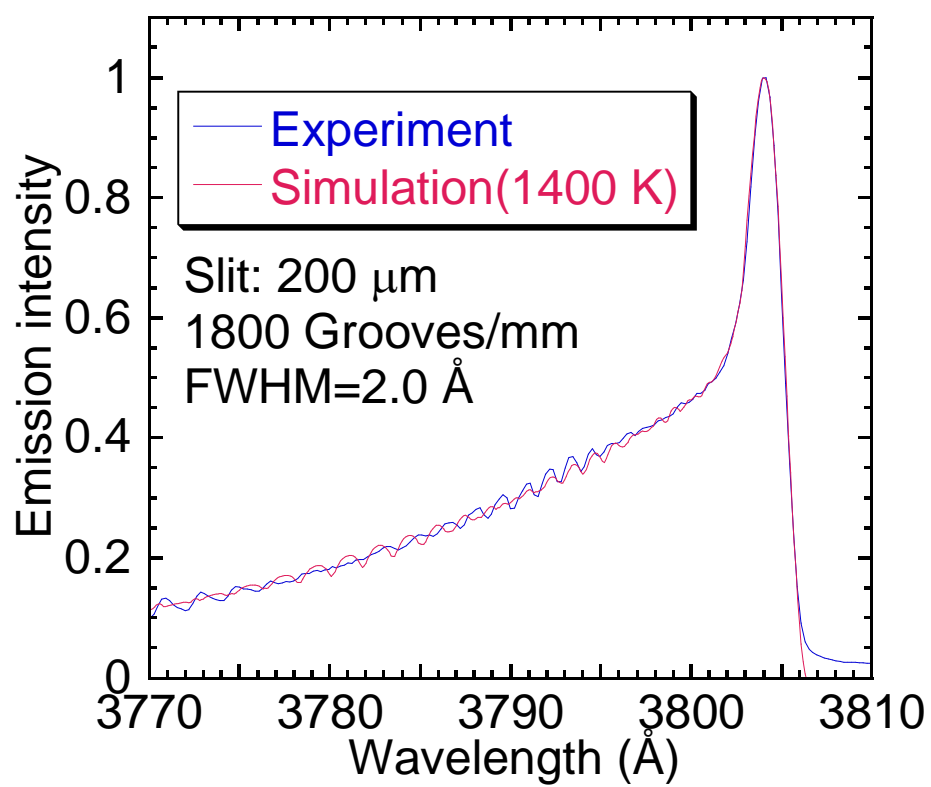


図 6.7 窒素スペクトル及びシミュレーション結果

6.5 まとめ

電磁界シミュレーションを用いて、導波管の高さを狭めることによって導波管内の電流密度の向上を確認した。そこで、導波管の高さを通常のもののお二分の一とした扁平導波管及び整合器の設計、製作を行い、純窒素でのプラズマ生成を試みた。その結果、30 cm スロットにおいて電力 2.0 kW (CW) で長さ 15 cm 程度のラインプラズマの生成に成功した。発光分光法により、このプラズマのガス温度を評価したところ 1,400 K であった。また今回の実験では電子密度の計測は行えていないが、第 3 章で示した希ガス放電と同等の発光強度であることから、比較的高密度のプラズマが生成できていることが示唆される。このような、分子ガスによる長尺で高密度、非熱平衡のプラズマ源はこれまでにないものである。また、以上の結果は、放電条件のガスについての制約を低減させ、本研究のプラズマ源の用途を著しく拡大させることを示唆しており、このプラズマ源を用いたより低コストで高速なプロセスが期待できる。

参考文献

- [1] 財務省貿易統計, <http://www.customs.go.jp/toukei/srch/index.htm>
- [2] E. E. Kunhardt: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **28** (2000) 189.
- [3] J. Park, I. Henins, H. W. Herrmann, and G. S. Selwyn: *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 15.
- [4] 安達三郎, 佐藤太一: 電波工学 (森北出版株式会社, 東京都, 2008) p.19-20.
- [5] A. Kono, J. Wang, and M. Aramaki: *Thin Solid Films* **506-507** (2006) 444.
- [6] K. Egashira, T. Murase, and H. Toyoda, *Proc. 30th Symp. Plasma Processing*, 2013, p. 141.

7.1 本研究のまとめと成果

効率的で低コストの大気圧プラズマプロセスの発展のために、高プラズマ密度で大面積かつ空間均一な低温大気圧プラズマ源が要求されている。マイクロ波放電は長パルス～CW で高密度プラズマの生成が容易であるため、高密度の活性種生成による高速なプロセスが期待できる。また、従来の大気圧プラズマ源では困難であった分子ガスを用いた高密度プラズマ生成も容易に行うことができる。一方で、プラズマの生成位置及び大きさがマイクロ波の電磁界分布に強く依存するため、大面積化が困難であるという課題があった。そこで、本研究では大気圧下において高プラズマ密度で低ガス温度の空間均一な長尺ラインプラズマを生成する方法を開発し、プラズマの特性の調査と、低温プロセスという観点から工業的有用性の実証実験を行った。

第 1 章では、大気圧プラズマの発展について紹介し、そのプロセスの利点について説明した。効率的なプロセスのためには高密度・大面積（長尺）・空間均一なプラズマ源が要求されており、これまでに提案されている種々のプラズマ源についてその特徴と問題点を述べた。これに対して大気圧マイクロ波プラズマの優位性と問題点を説明し、本研究の目的と意義について述べた。

第 2 章では、従来型マイクロ波プラズマ源で用いられていた定在波ではなく、進行波のみを利用することによってプラズマを生成するループ導波管を用いた新規装置について説明した。これにより実際に定在波を低減し、マイクロ波がループ導波管内で重畳することによる電力増幅ができていることを確認した。また、本プラズマ装置によってヘリウム及びアルゴンのラインプラズマを生成

し、高速度カメラを用いてプラズマの時空間的發展について調査した。その結果、電力の条件によって、「移動型ラインプラズマ」と「直線ラインプラズマ」の二つの放電モードが存在することが確認された。

「移動型ラインプラズマ」では、スロット内に多数の小型のプラズマが発生し、それらが電磁波伝搬方向へ高速で移動することによって、直線状であるかのように観測された。プラズマの移動速度はマイクロ波パルス放電のデューティ比の増加に比例して増加しており、パルスオン時間のみにプラズマが移動していることが示唆された。更に、スロット幅を狭くすることによって、プラズマの速度は増加する傾向にあった。

プラズマの長さもデューティ比や電力に対して増加しており、高デューティ比条件ではスロット内の個々のプラズマがつながり一直線状となる「直線ラインプラズマ」となっていたことから、放電モードの移行については電力密度に強く依存していると考えられる。

第 3 章では、生成されたラインプラズマの物理的特性を明らかにすることを目的とし、特にプロセスにおいて重要なパラメーターであるガス温度と電子密度に着目し、光学的手法により計測を行った。ガス温度は窒素スペクトルの回転温度から評価を行い、CW 放電でスロット幅 0.1 mm において、ヘリウムプラズマの場合は 400 K、アルゴンプラズマの場合は 600 K であった。ガス温度はスロット幅を増加させた場合はヘリウム放電で 620 K まで上昇した。これは、スロット幅の変化に伴うプラズマ長さの変化により、アンテナへの放熱やガス流速に対するガスの置換時間が変化したことによるものと考えられる。

電子密度はスロット幅 0.1 mm で $1.2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ で、スロット幅を増加させると $5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ 程度まで低下した。これは、ガス温度の上昇によってガスが膨張しガス密度が低下した結果、電離レートが低下したためであると考えられる。

本実験の結果より、効率的で低温かつ高密度のプラズマ生成ができていることが示された。

第 4 章では、第 2 章で述べた「移動型ラインプラズマ」について、その移動のメカニズムの理解を深め、安定したプラズマ生成を行う知見を得るため、電磁界シミュレーション及び一次元の拡散シミュレーションを用いて調査を行った。まず、高速ゲート ICCD を用いて移動する一つのプラズマの発光強度分布計測を行ったところ、プラズマ内で空間的に発光強度の分布が見られた。これは、電子密度や電子エネルギーに空間分布が発生し、電離（及び励起）レートに空間分布が生じたことを示唆している。そこで、電磁界シミュレーションを用いて、導波管及びスロットと移動型プラズマを模擬したモデルを構築し、スロット内の電界強度を計算により求めたところ、一つのプラズマ内で電界強度分布が生じた。具体的には、導波管内のマイクロ波流れの下流側において上流側よりも電界強度が増加しており、この不均一な電界強度分布が上記の発光強度の分布を生成していると考えられる。

一次元モデルを用いて、一つのプラズマ内に電離レートの空間分布を発生させた際、プラズマ密度空間分布の時間変化を連続の式から計算した。単純化したシミュレーションにおいても実験結果をある程度再現できていることから、移動型プラズマの移動のメカニズムは、スロット長手方向に対してプラズマ内に電離レートの空間分布が発生し、プラズマの電離・再結合と拡散の速度がプラズマの両端で異なっていることに起因するものであると言える。

第 5 章では、本研究のプラズマ装置を用いた低温材料表面処理実験の導入的な実験として樹脂フィルムの表面親水化処理及び酸化銅膜の還元処理を行った。表面親水化処理では、処理時間 5 秒程度で親水性の向上が確認され、基板への熱ダメージは確認されなかった。また、スロットに沿った空間分布もほぼ均一

であった。酸化銅膜の還元処理では、プラズマが照射された部分に沿って基板の色が変化しており、処理時間 30 秒程度で還元の効果が確認できた。本研究のプラズマ装置を用いた高速、低温で大面積の大気圧表面処理プロセスが期待できる。

第 6 章では、プロセスの低コスト化を目指し、これまで希ガスで行ってきたプラズマ生成を分子ガスによって行うために、電磁界シミュレーションを用いて、本研究で用いているプラズマ装置改良を行った。これにより製作された装置を使用し、窒素でのプラズマ生成を試みたところ、30 cm スロットにおいて電力 2.0 kW (CW) で長さ 15 cm 程度のラインプラズマの生成に成功した。発光分光法により、このプラズマのガス温度を評価したところ 1,400 K であり、窒素プラズマとしては比較的低温であった。この結果は、本研究のプラズマ源の用途を著しく拡大させるものであり、より低コストで高速なプロセスが期待できることを明示している。

以上のように、本研究の大きな成果として、従来では難しかった高密度、低ガス温度、空間均一な長尺ラインプラズマ生成を実現し、分子ガスのみによる安定したプラズマ生成が可能となったことが挙げられる。これにより、本研究の進行波型マイクロ波ラインプラズマは新しい大面積大気圧プロセス用プラズマ源として有望であることが示された。

7.2 今後の課題

前節で本研究の成果について述べたが、本論文には以下に列挙する課題が残されている。

- (1) 安定したラインプラズマの生成には十分な電力密度が必要であると結論付けたが、本論文におけるラインプラズマの最大長は希ガスで 40 cm 程度、

窒素ガスで 15 cm 程度であった。今後、ラインプラズマの更なる長尺化、または低パワーでのプラズマ生成にあたっては、導波管内の電界強度や導波管内の表面電流密度をより高める装置改良が必要である。本論文では導波管断面構造を扁平にすることによって、電磁界強度の向上を示したが、この方法には限界があるため、スロットアンテナ部のみに電界集中が生じるような構造について検討をするべきである。

- (2) 本論文において、二つの表面処理への応用実験を行い、処理の有効性が確認された。次のステップとして、処理速度、処理の空間分布、基板へのダメージについての調査及び条件の最適化が課題となる。また、分子ガスプラズマを用いた新規応用への展開も期待される。具体的には高速な酸化、還元及び窒化プロセスが挙げられる。また、水蒸気プラズマによる大流量廃液処理なども考えられる。
- (3) 本論文において、発光分光による電子密度及びガス温度の計測を行ったが、実際のプロセスにおいて重要な活性種の密度については明らかとなっていない。特に、大気圧のような衝突過多の環境においては活性種の拡散が減圧プラズマと比較して小さいため、プラズマと処理基板との距離がプロセス効率に大きな影響を与える。そこで、プラズマ（スロット）からの距離に対する活性種密度の空間分布を調査し、プロセス効率と併せた統一的な見解を示すことは重要な課題である。

諸定数及び記号

a_0	Bohr 半径	0.529×10^{-10}	(m)
c	光の速さ	3.0×10^8	(m/s)
e	素電荷	1.60×10^{-19}	(C)
k_B	ボルツマン定数	1.38×10^{-23}	(J/K)
m_e	電子質量	9.109×10^{-31}	(kg)

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始懇切丁寧なご指導、ご助言及びご鞭撻を賜りました名古屋大学大学院工学研究科 豊田 浩孝 教授に深甚の謝意を表します。

本論文をまとめるにあたり多くの有益なご教示をいただきました、名古屋大学未来社会創造機構 堀 勝 教授、名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター 関根 誠 特任教授、東北大学大学院工学研究科 金子 俊郎 教授にお礼申し上げます。

本研究において共同研究者として、多大なご協力を頂きました東京エレクトロン株式会社及び名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター 伊藤 仁 特任教授、実験の遂行にあたりご助力を頂きました名古屋大学大学院工学研究科修了生の中野 優 氏に心より感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、ご協力を頂きました名古屋大学全学技術センター 技術専門員 高田 昇治 博士に感謝いたします。

日頃の研究室活動をはじめ様々な面においてお世話になりました豊田研究室 博士課程前期課程 古賀 翔太 氏、瀬高 健太 氏、西川 拓 氏、福井 崇史 氏、滝藤 奨 氏、巢山 拓 氏、山本 匡毅 氏、学部4年生 仙波 輝 氏、新實 敏樹 氏、濱田 大地 氏、及び研究室秘書の和田 尚子 氏に感謝いたします。

最後に、名古屋大学で生活を送るにあたり、温かく見守ってくれた両親を始め、家族に感謝の意を込めて謝辞とさせていただきます。

2016 年 3 月

研究業績

	論文題目	発表の方法及び時期	著者	章
	I. 学術論文			
1	New line plasma source excited by 2.45 GHz microwave at atmospheric pressure	<i>Applied Physics Express</i> Vol.8 pp.036001-1 - 036001-4 (2015)	<u>H. Suzuki</u> S. Nakano H. Itoh M. Sekine M. Hori H. Toyoda	2
2	Characteristics of an atmospheric-pressure line plasma excited by 2.45 GHz microwave travelling wave	<i>Japanese Journal of Applied Physics</i> Vol.55 pp.01AH09-1 - 01AH09-6 (2016)	<u>H. Suzuki</u> S. Nakano H. Itoh M. Sekine M. Hori H. Toyoda	2,3,4
	II. 国際会議			
1	Electromagnetic Simulation of Long-Slotted Waveguide Antenna for Production of Meter-Scale Plasma under Atmospheric Pressure	<i>66th Annual Gaseous Electronics Conference</i> CT1. 47 (Princeton, NJ, USA, Oct. 2013)	<u>H. Suzuki</u> S. Nakano H. Itoh M. Sekine M. Hori H. Toyoda	2
2	Meter-Scale Production of Atmospheric Pressure Microwave Plasma by Travelling Wave	<i>8th International Conference on Reactive Plasmas and 31st Symposium on Plasma Processing</i> p.37 (Fukuoka, Japan, Feb. 2014)	<u>H. Suzuki</u> S. Nakano H. Itoh M. Sekine M. Hori H. Toyoda	2,4

	論文題目	発表の方法及び時期	著者	章
3	Production of High-Uniform Microwave Line Plasma at Atmospheric Pressure	<i>6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitride and Nanomaterials / 7th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science</i> 03pP22 (Nagoya, Japan, Mar. 2014)	<u>H. Suzuki</u> S. Nakano H. Itoh M. Sekine M. Hori H. Toyoda	2,5
4	Spatiotemporal resolved investigation of atmospheric pressure line plasma	<i>6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitride and Nanomaterials / 7th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science</i> 03pP23 (Nagoya, Japan, Mar. 2014)	S. Nakano <u>H. Suzuki</u> H. Itoh M. Sekine M. Hori H. Toyoda	2,4
5	Pseudo-Continuous Meter-Scale Microwave Plasma Production under Atmospheric Pressure	<i>67th Annual Gaseous Electronics Conference</i> SF2. 5 (Raleigh, NC, USA, Nov. 2014)	H. Toyoda <u>H. Suzuki</u> S. Nakano H. Itoh M. Sekine M. Hori	2,4
6	Gas Temperature Measurement in Atmospheric- Pressure Microwave Line Plasmas	<i>7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitride and Nanomaterials / 8th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science</i> A5-P-01 (Nagoya, Japan, Mar. 2015)	<u>H. Suzuki</u> S. Nakano H. Itoh M. Sekine M. Hori H. Toyoda	2,3, 5

	論文題目	発表の方法及び時期	著者	章
7	Application of Atmospheric-Pressure Microwave Line Plasma for Low Temperature Process	68 th Annual Gaseous Electronic Conference / 9 th International Conference on Reactive Plasmas/33 rd Symposium on Plasma Processing KW4. 4 (Honolulu, HI, USA, Oct. 2015)	<u>H. Suzuki</u> S. Nakano H. Itoh M. Sekine M. Hori H. Toyoda	3,5
	III. 国内会議			
1	新規アンテナ構造を用いたメートル級マイクロ波大気圧ラインプラズマの生成	第 74 回 (2013 年秋季) 応用物理学会学術講演会 19p-C1-8 (同志社大学, Sep. 2013)	<u>鈴木 陽香</u> 中野 優 伊藤 仁 関根 誠 堀 勝 豊田 浩孝	2
2	進行波重畳によるメートル級マイクロ波大気圧ラインプラズマの生成	平成 25 年度電気関係学会東海支部連合大会 D1-6 (静岡大学, Sep. 2013)	中野 優 <u>鈴木 陽香</u> 伊藤 仁 関根 誠 堀 勝 豊田 浩孝	2
3	パルスマイクロ波励起大気圧ラインプラズマの空間分解計測	第 61 回 (2014 年春季) 応用物理学関係連合講演会 17p-F3-1 (青山学院大学, Mar. 2014)	<u>鈴木 陽香</u> 中野 優 伊藤 仁 関根 誠 堀 勝 豊田 浩孝	2,4

	論文題目	発表の方法及び時期	著者	章
4	メートル級マイクロ波ラインプラズマの均一性評価	第 61 回 (2014 年春季) 応用物理学関係連合講演会 17p-F3-2 (青山学院大学, Mar. 2014)	中野優 鈴木陽香 伊藤仁 関根誠 堀勝 豊田浩孝	2,5
5	Plasma movement mechanism in pseudo-continuous meter-scale atmospheric-pressure line plasma	第 75 回 (2014 年秋季) 応用物理学会学術講演会 17p-S10-4 (北海道大学, Sep. 2014)	<u>H. Suzuki</u> S. Nakano H. Itoh M. Sekine M. Hori H. Toyoda	2,4
6	Generation of atmospheric-pressure line plasma with narrow gap slot antenna	Plasma Conference 2014 19pF-5 (Toki Messe, Niigata, Nov. 2014)	S. Nakano <u>H. Suzuki</u> H. Itoh M. Sekine M. Hori H. Toyoda	2
7	大気圧マイクロ波ラインプラズマにおけるプラズマ挙動シミュレーション	第 62 回 (2015 年春季) 応用物理学関係連合講演会 12p-P9-3 (東海大学, Sep. 2015)	鈴木陽香 中野優 伊藤仁 関根誠 堀勝 豊田浩孝	2,3, 4
8	マイクロ波大気圧ラインプラズマによる低温表面処理	第 76 回 (2015 年秋季) 応用物理学会学術講演会 15p-2V-21 (Nagoya Congress Center, Sep. 2015)	鈴木陽香 中野優 伊藤仁 関根誠 堀勝 豊田浩孝	3,5

	論文題目	発表の方法及び時期	著者	章
9	大気圧マイクロ波放電による長尺ラインプラズマの生成と基礎特性	第 32 回プラズマ・核融合学会 年会 26pC07 (名古屋大学, Nov. 2015)	鈴木陽香 中野優 伊藤仁 関根誠 堀勝 豊田浩孝	2,3, 4

受賞

- 若手学会発表賞“大気圧マイクロ波放電による長尺ラインプラズマの生成と基礎特性”，第 32 回プラズマ・核融合学会 年会, 26pC07, (名古屋大学, Nov. 2015)

