

固相微粒子プラズマの生成と浮遊する微粒子表面への炭素コーティング

表面物性工学研究室 16M807 陳 天鵬

指導教員：井上 雅彦 教授， 田口 俊弘 教授， 神嶋 修 教授

1. はじめに

微粒子を含んだプラズマのことを微粒子プラズマと呼ぶ。プラズマ中で微粒子は負に帯電することが知られている。微粒子雲は粒子間のクーロンエネルギーと熱運動エネルギーの大小関係により、気相、液相、固相を示す。微粒子プラズマの研究は、宇宙塵の研究から始まったが、1980 年代後半からは半導体プロセスに関連して広がった。プラズマ中の微粒子の挙動を制御することは、半導体製造などの工学的応用面において大変重要である。当研究室では、2000 年より微粒子プラズマの研究を始めた。当初よりアルコールガスのプラズマを用いることで、微粒子表面にダイヤモンドをコーティングするアイデアを持っていた。このアイデアを実現するためには、安定に再現性よく固相微粒子雲を生成する技術と、浮遊する微粒子を確実に回収する技術確立する必要がある。2014 年に手作りの RF 高周波電源を用いて、安定に固相微粒子雲を生成できるようになった。さらに 2015 年には、テフロンチューブを微粒子雲に接近させると浮遊する微粒子がチューブ内に吸い込まれてゆく現象を偶然に発見した。これら二つの技術の確立により微粒子表面へのダイヤモンドコーティングへの準備が整ってきたといえる。

そこで本研究では、プラズマ中での微粒子の挙動制御のために固相微粒子雲の形成プロセスや微粒子の回収プロセスを理解すること、また、それらの現象を利用して浮遊する微粒子表面に炭素を堆積させることが可能かどうか確認することの二つを目的とした。

2. 微粒子の生成と回収

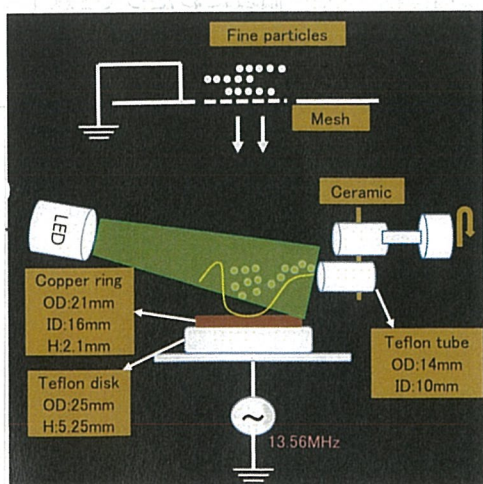


Fig. 1 実験装置の模式図

当研究室で製作した 13.56MHz の高周波電源を用いてプラズマを発生させる。リング電極はテフロン板の上に置かれていて、これがブロッキングキャパシタの役割を果たすので、リング電極はマイナスにバイアスされる。

ここでアルミナの微粒子を上から落とすとプラズマ中でマイナスに帯電してシース領域に浮遊する。ここで LED で照明するとチンダル現象により浮遊した微粒子を観察できる。テフロンチューブを微粒子雲に接近させると浮遊する微粒子がチューブ内に吸い込まれていく。

2.1 微粒子雲のトラップ位置

微粒子雲は、基本的にシース領域に発生する電界中において、電界による上向きの力と重力による下向きの力が釣り合うことによって浮遊すると考えられる。この場合、微粒子雲はシース領域とプラズマ本体の間に閉じ込められる。もしそれが正しければ、微粒子雲と電極との距離は、シースの厚さにほぼ対応するはずである。シースの厚さはチャイルド・ラングミュア理論によると圧力の平方根にほぼ逆比例している。このことを確認するために、真空度を変化させた時の、微粒子雲の浮遊高さの変化を調べた。放電ガスとして空気 ($N_2 \sim 80\%$, $O_2 \sim 20\%$) 微粒子として Al_2O_3 微粒子 ($1 \sim 100 \mu m \phi$) を用いた時の圧力 200Pa から 40Pa までの浮遊高さの変化を Fig. 2 に示す。微粒子雲の浮遊高さは、圧力の平方根にほぼ逆比例しており、シース厚みに比例して変化していることが確認できた。従って、微粒子雲はシースとプラズマ本体の境界付近(シース内)に浮遊していると考えられる。

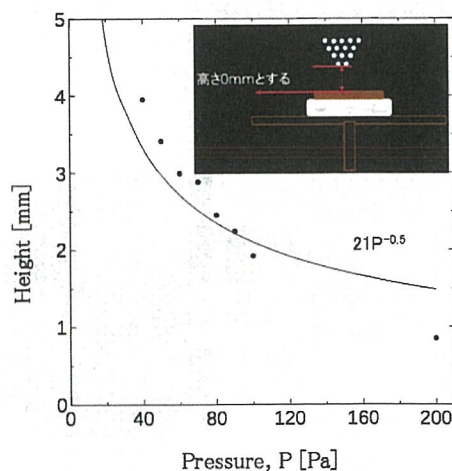


Fig. 2 微粒子浮遊高さの圧力依存性

2.2 微粒子とシース間に働く力

浮遊する微粒子雲にテフロンチューブを近づけると、微粒子雲がチューブ内部へ引き込まれる。(Fig. 3(a)) ここでは放電ガスとして空気、微粒子として Al_2O_3 微粒子を用いた。プラズマ中ではテフロンチューブも負に帯電するので、当初はチューブ内部が正に帯電するのではないかと推測した。これを確かめるために、テフロンチューブの代わりにテフロン棒を近づけたところ、微粒子はテフロン棒の断面部分に引きつけられてゆく様子が観測された。(Fig. 3(b)) 断面部分のみが正に帯電している可能性が考えられたので、全面が同電位となるアルミ棒

を近づけてみたところ、やはり微粒子雲が引き寄せられた。(Fig. 3(c)) このときアルミ棒は電氣的には浮遊しており、負に帯電しているはずである。残された可能性として、これらのチューブや棒などの表面付近に形成されるシースの正電荷に引き寄せられたと考えられる。

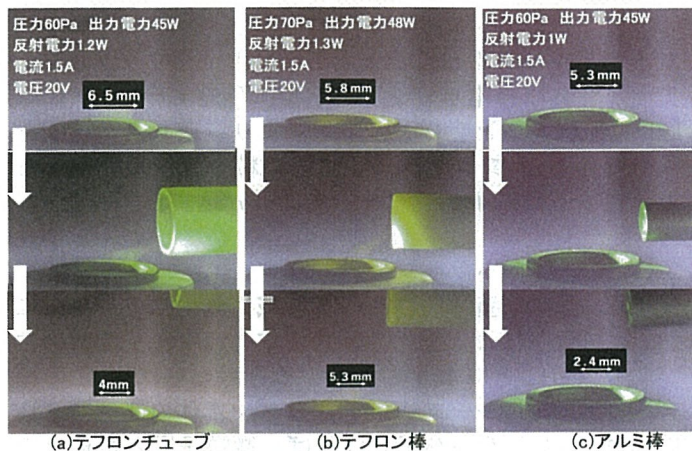


Fig. 3 浮遊する微粒子雲の回収

2.3 微粒子サイズの自己選別

本研究で使用した走査電子顕微鏡 (SEM) には測長機能が付属しており、これを利用して微粒子のサイズ分布を調べた。Fig. 4 の SEM 写真に示すように微粒子に外接する円を設定し、その直径を微粒子サイズとした。まず、原料の 100 個の TiO_2 と 100 個の Fe 微粒子をランダムに選択し、それらの直径を計測した。 TiO_2 微粒子と Fe 微粒子を回収し、SEM を用いて回収した TiO_2 微粒子と Fe 微粒子の中でそれぞれ 100 個のサンプルをランダムに選択し、直径を計測した。放電ガスとして空気を用いている。プラズマ投入前と浮遊・回収後の Fe 微粒子のサイズ分布を Fig. 4 に示す。 TiO_2 微粒子では $\sim 37 \mu\text{m}$ 、Fe 微粒子では $\sim 28 \mu\text{m}$ くらいのサイズの微粒子プラズマが選択的に生き残り、浮遊することがわかった。

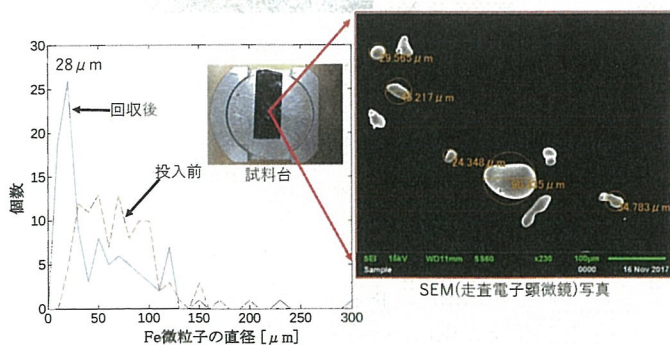


Fig. 4 Fe 微粒子サイズの自己選別

3. 浮遊する微粒子表面への炭素コーティング

実験条件は出力電力が 44~50W 反射電力が 1.1~1.8W, 圧力 35~45Pa でエタノールガスを使用する。実験材料は TiO_2 微粒子 ($5\sim 200 \mu\text{m} \phi$) Fe 微粒子 ($1\sim 250 \mu\text{m} \phi$) を使用した。30 分, 60 分, 90 分, 120 分の炭素をコーティングする実験をして微粒子を回収した。 TiO_2 微粒子の中で各時間帯の 10 個のサンプルをランダムに選択し、そのサンプルの分析エリア (Fig. 5 の写真参照) を EDS 元素分析を行い、炭素の質量割合の 10 個の平均値および 10 個の中での最大値と最小値をグラフにした結果を Fig. 5 に示す。

結果として TiO_2 微粒子表面では、表面の炭素濃度は成長時間とともに単調に増加していったが、Fe 微粒子ではあまり増加せず、不規則な変化が見られた。

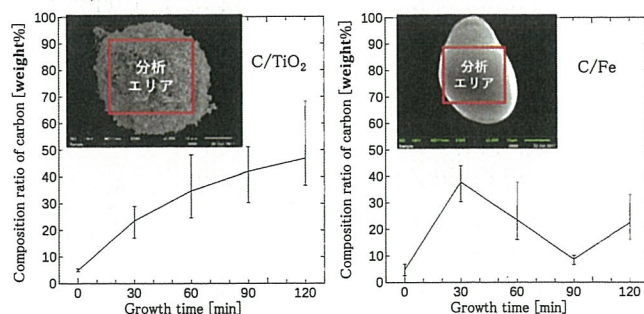


Fig. 5 浮遊する TiO_2 微粒子 (左) と浮遊する Fe 微粒子 (右) 表面の炭素の濃度変化 (10 個の平均値)

4. 結論

まず、プラズマ中での微粒子の挙動制御のために固相微粒子雲の形成プロセスや微粒子の回収プロセスを理解することについて、微粒子雲の浮遊高さとチャンバー内圧力の関係から、微粒子雲は、電極表面付近に形成されたシースとプラズマ本体との境界付近 (シース内) にトラップされることが示唆された。また、負に帯電した電力電極と負に帯電した微粒子との間にも正に帯電したシースを介して引力が働くことが確認された。同様にテフロンチューブ自身も負に帯電するが、その表面はシースで覆われており、そこに微粒子雲がひきつけられるものと思われる。

次に浮遊する微粒子表面に炭素を堆積させることが可能かどうか確認することについて、 TiO_2 微粒子と Fe 微粒子をエタノールガスのプラズマ中で浮遊させ、プラズマ CVD 法により微粒子表面への炭素コーティングを試みた。 TiO_2 微粒子表面では、表面の炭素濃度は成長時間とともに単調に増加していったが、Fe 微粒子ではあまり増加せず、不規則な変化が見られた。この違いの原因の一つとして二次電子収率の違いが考えられる。 TiO_2 の二次電子収率が全エネルギー領域にわたって 1 以下であるのに対し、Fe の二次電子収率は 1 を越す。プラズマ中の固体表面への電子電流とイオン電流は平衡状態では等しくなるため、二次電子収率が大きい場合はイオン電流すなわち C+イオンの流入が小さくなり、炭素の堆積速度が遅くなるものと思われる。

学会発表

- 1) 陳天鵬, 井上雅彦, 唐木裕馬, 橋本優真
「ダストプラズマクーロン結晶の生成とダスト微粒子の回収」
2016 年度真空表面科学合同講演会,
2016 年 11 月, 名古屋国際会議場
- 2) 陳天鵬, 井上雅彦,
「浮遊するダストプラズマ微粒子への炭素コーティング」
2017 年度実用表面分析講演会 PSA-17,
2017 年 11 月, 御殿場高原 時之栖