メゾ空間プラズマの材料表面処理への利用 ープラズマチップ(集積プラズマプロセスデバイス装置)を例にしてー

寺 嶋 和 夫*

*東京大学大学院 新領域創成科学研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

Application of Mezzo-Space Plasma to Material Surface Treatment ーDevelopment of Plasma Chipー

Kazuo TERASHIMA*

*Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo (7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656)

Key Words : Nano-Space Plasma, Mezzo-Space Plasma, Surface Treatment, Plasma CVD, Plasma Chip

1. メゾ空間ーマクロ空間とナノ空間の中間領域ーでのプラズマ

近年、固体物理・化学、生命科学、あるいは、電子工学、材料工学といった多くの科学技術の分野において、数マイクロメートル(μm)以下、ナノメートル(nm)に至る超微細空間(ナノスペース)での理工学が注目を集めている。私達が普段接しているマクロスケールの世界では見ることができない量子効果などの新奇な現象が次々と発見されるとともに、ナノデバイス、ナノ材料プロセッシングなど、現実の産業技術への応用もすでに展開され、21世紀の基盤科学技術としての“ナノ空間サイエンス&テクノロジー(ナノサイエンス、ナノテクノロジー)”という新たな学問フィールドの創成に至っている。

一方、20世紀の初頭に界面化学の祖ーラングミュアーーにより名づけられた“プラズマ”は、21世紀を迎えた現在までに、サブミリメートルからメートルの実験室プラズマや、自然界プラズマや宇宙プラズマのようなキロメートルから何光年にも至る巨大なプラズマのように、主に、肉眼で容易に確認できる領域よりも大きな領域に広がっており、微小空間、特に、数マイクロメートル以下の超微細空間ーナノ空間(スペース)ーでのプラズマについての知見は皆無に近い状態である。

以上のような状況の中、我々のグループでは、世界に先駆け、
① 超微細空間のプラズマはいかなる特異物性を持ち得るのか？
② またその微細プラズマはいかなる工学的応用ができるのか？
という理学的および工学的な興味の下、プロセスプラズマ、宇宙プラズマ、自然界プラズマ、核融合プラズマに次ぐ第五のプラズマとして、従来、未開拓であったマイクロメートル以下、ナノメートル領域に至る、いわゆる超微細(ナノ)空間における“超微細プラズマ科学”の創生を最終目標として研究を進めている^{1),2)}。

この超微細空間でのプラズマ発生の際には、強電磁界、高圧力の環境が必要とされ、それに伴ない、量子論的效果の出現(例えば、トンネル電離による電離エネルギーの低下)や、超臨界流体

(クラスター流体)における非平衡プラズマの発生といった、従来のマクロ空間でのプラズマとは全く異なる、新しい物理・化学現象を伴ったノーベルプラズマの生成が期待されている。

実際に、最近、我々のグループにより、超臨界流体 CO_2 中での放電プラズマ発生(数 μm 以下のギャップでの直流放電)実験において、臨界点(臨界温度: 304.2 K , 臨界圧力: 72.9 atm)付近でプラズマ開始電圧が、従来の相似則から大きく外れ、著しく低くなる(20%以下)という極めて特異的な現象が発見された³⁾。

一般に臨界点近傍では、原子・分子間で量子力学的なクラスターリング反応が進んでおり、そのクラスターの揺らぎとの関連から議論されている。このような原子、分子、クラスター、電子、イオンなどが混在する新しい複雑系でのプラズマ現象(励起現象)に対して、新たな学問分野の創生が大いに待望される。

一方、マクロスケール空間のプラズマから、ナノ空間のプラズマに移る境界領域(中間領域)、すなわち、“メゾ空間”にはマイクロメートルオーダーのプラズマというものが存在する。

この領域では、従来の理論的枠組内でのプラズマが主役であり、物理や化学といったサイエンスの上での新しい興味深い現象の出現の可能性は低い。しかしながら、単純な相似則により、通常のマクロプラズマに対して 1000 倍以上にも達するプラズマ密度の増大など、工学的に非常に有意な物性の発現が容易に予想され、広範囲の分野でのこのプラズマ応用に対する期待は大きい。

実際、プラズマディスプレイなどの光応用、バイオチップやマイクロマシンの念頭においた μTAS (micro total analytic system)や MEMS(micro electro mechanical system)などのプロセス応用はすでに産業化のフェーズに達しており、その大きさが数 mm から百 μm 程度のスケール領域に広がるため“マイクロプラズマ”と呼ばれ、注目されている。

図 1 は、主なマイクロプラズマ、ナノプラズマの発生法とそのプラズマのスケール(大きさ)についてまとめたものである。

2. マイクロプラズマの発生と物性

微小スケールのプラズマの発生における問題点として、プラズ

図1 主なマイクロ/ナノプラズマ

図2 プラズマチップのコンセプト

マ発生のための極微小空間ギャップ作製法の開発が挙げられる。

この問題に関して、我々のグループにより、まず、SPM (Scanning Probe Microscope) 技術を利用することにより、プローブ-基板間に 800 nm までの微小ギャップをつくり、そこに直流プラズマを発生させることに成功した⁴⁾。次に、微細加工リソグラフィ技術を用いた基板上にプラズマ発生用の微小空間作製法を開発した^{5),6)}。SiO₂ 基板上に Pt をスパッタリングリソグラフィして作製した微小ギャップ基板電極 (Coplanar film electrodes) 間にプラズマを発生させる。現在、0.5 μm–80 μm ギャップの基板電極を、電極材料として、Pt 以外にも Au, W などを用いて作製している。この基板電極は、前述の SPM を用いた方法と比べて、① 制御性の良い微小ギャップ (10 nm オーダー) の創製、② 電極形状の自由度の大きさ、さらには、③ プラズマ発生電極の集積化の容易性、といった特長を有する。

実際に各種の気体雰囲気中 (He, H₂ など) で、この基板電極を用いたマイクロプラズマの発生を行い、パッシェンの法則 (Paschen's law) が 5 μm という狭い領域まで拡張できることを示した。また、H₂–1 atm 雰囲気、Pt 10 μm gap 基板電極、入力電圧 450 V にて発生させたマイクロプラズマについて各種プラズマパラメータの測定を行い、バルマー-β (486 nm) におけるシュタルク広がり測定から、半値幅 0.60 nm であり電子密度約 $4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 、2 μm × 2 μm 平板プローブを用いたシングルプローブ法から、電極間隙上方 20 μm の位置では、電子密度が 10^{18} – 10^{19} m^{-3} という測定結果を得た。一方、H₂–1 atm, 10 μm gap, 電極間電圧 350 V の条件にて行った PIC-MCC 法による計算機シミュレーションの結果では、シース厚がギャップ間隔の半分以上を占めており、光学顕微鏡下観察により確認された陰極シース厚の厚さを裏付ける結果となっている。また、バルク部の電子密度は $3-4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ であった。以上の結果から、マイクロプラズマの電子密度はマクロなものと比べると非常に高いことがわかれるとともに、マクロなプラズマをスケール則により縮小化したような構造をしていると考えられる^{5),6)}。

3. プラズマチップ-集積プラズマプロセスデバイス装置-

このマイクロプラズマの材料プロセスへの応用として、微小プラズマを基板上に集積化したプロセス装置-プラズマチップ-を提案し、その開発を進めている^{7),8)}。プラズマチップとは、基板上にマイクロプラズマプロセス装置を配列・集積化し、同時に大量のプロセス処理を行うプロセス装置である (図2 参照)。

プラズマの微小化にともなうプラズマ密度の増大に起因した

① プロセスの高速化。に加え、

② μm 級の多数並列処理化によりプロセスの劇的な高効率化。

が期待される。実際に、プロトタイプとして、10 μm gap 基板電極を用いた 2 × 2 配列マイクロプラズマによる CH₄–H₂ ガス系プラズマ CVD 実験の同時発生を行った。堆積条件は、全圧 1 atm, CH₄ ガス比 15%–75% 入力電圧 550 V–700 V であり、Pt 陰極を堆積基板として用いた。実験パラメータによりグラファイト、アモルファスカーボン、などの各種の炭素膜の作製が認めれた。たとえば、ラマン分光結果から算出した D ラインに対する G ラインの割合の電圧、ガス比依存性より 650 V, CH₄ 濃度 30% 付近にて最も sp³ 結合の割合が高い硬質炭素膜が作製された。堆積時間数秒の間に、異なる 4 サンプルの同時作製に成功した本実験は、初期開発装置という大きな意味を持つとともに、プラズマチップ、さらには極微細プラズマの可能性の高さを示している。

4. おわりに

本稿では、メゾ空間プラズマの研究の位置付け、物性、そして、プラズマチップ (集積プラズマプロセスデバイス装置) を例にした表面処理プロセスへの応用研究について紹介させていただいた。21 世紀の IT 時代を牽引する“半導体デバイスチップ”、バイオ時代の基礎となる“バイオ (DNA) チップ”、に続く、第 3 のチップとしてこの“プラズマチップ”が 21 世紀の効率よい材料開発の有力なプロセスツールになることを、また、読者のみなさまの興味を惹くことを願って結びとさせていただきます。

(2001-10-5 受理)

文 献

- 1) 寺嶋和夫, 伊藤剛仁; プラズマ・核融合学会誌 76, 471 (2000)
- 2) 伊藤剛仁, 寺嶋和夫; 応用物理, 70, 448 (2001)
- 3) T. Ito and K. Terashima; Proc. 15th Int. Conf. on Plasma Chemistry (Oleons, 2001) 2763-2768
- 4) K. Terashima, L. Howald, H. Haefke, and H. Guentherodt; Thin Solid Films, 281-282, 634 (1996)
- 5) T. Ito, T. Izaki and K. Terashima; Proc. 14th Int. Symp. Plasma Chem. (ISPC 14), Prague, 1999, p. 967
- 6) T. Ito, T. Izaki and K. Terashima; Surf. Coat. Technol. 133-134, 497 (2000)
- 7) T. Ito, T. Izaki and K. Terashima; Thin Solid Films, 386, 300 (2001)
- 8) T. Ito and K. Terashima; Thin Solid Films, 390, 234 (2001)