

固相微粒子プラズマの発生と浮遊する微粒子の回収¹

Generation of solid-phase fine particle plasmas and collection of levitating fine particles

井上雅彦² 摂南大学理工学部電気電子工学科

唐木裕馬 摂南大学理工学部電気電子工学科

陳 天鵬 摂南大学理工学研究科生産開発工学専攻

INOUE, Masahiko Department of Electrical and Electronic Engineering,
Faculty of Science and Engineering, Setsunan University

KARAKI, Yuma Department of Electrical and Electronic Engineering,
Faculty of Science and Engineering, Setsunan University

CHEN, Tianpeng Graduate School of Science and Engineering, Setsunan University

Abstract

In the present study, we investigated the mechanism for the formation of solid-phase fine particle plasmas and for the collection of levitating fine particles using the Teflon tube in order to control the behavior of fine particles in plasma. From the experimental results, it was suggested that the fine particle cloud is trapped in the plasma sheath formed near the surface of the electrode. And it was confirmed that the attractive force also works between the negatively charged particle-collector and negatively charged fine particles via the positively charged plasma sheath near the surface of the collector. It was also confirmed that carbon coating of TiO₂ or Fe fine particles can be established by the CVD (Chemical Vapor Deposition) method making use of ethanol gas. This will be the first step for diamond or DLC (diamond-like carbon) coating of fine particles.

キーワード: 微粒子プラズマ, プラズマシース, ダイヤモンドコーティング,
プラズマ-固体表面相互作用

Keywords : fine particle plasma, plasma sheath, diamond coating, plasma-solid surface interaction

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, あるいはダストプラズマと呼ぶ。プラズマ中で微粒子は電子やイオンなどの荷電粒子との相互作用により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との大小関係により, 気相, 液相, 固相を示す。特に固相では, 条件が整うと微粒子が規則正しい配列を示すことがあり, これをクーロン結晶と呼ぶ。微粒子プラズマの研究は, 宇宙の星間雲や原始惑星系円盤など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おけるダスト付着の問題に関連して広がりを見せた。1986年にはクーロン結晶形成の可能性が理論的に示され¹⁾, 1994年に日本, ドイツ, 台湾で同時期にクーロン結晶が実験的に確認された^{2,3,4)}。プラズマ中の微粒子の挙動を理解し, 制御することは宇宙物理や結晶物理などに関連した基礎物理学的な面のみならず, 核融合炉や半導体製造におけるプラズマ中のダストの除去, 新材料創成, 宇宙ダストを推進剤とするエンジン (スターダスト推進器) の開発などの工学的応用面においても大変

¹ 【原稿受付】2019年8月28日, 【掲載決定】2019年12月25日

² 【主著者連絡先】井上 雅彦 摂南大学, 教授 e-mail: m-inoue@ele.setsunan.ac.jp
〒572-8508 大阪府寝屋川市池田中町17-8, 摂南大学理工学部 電気電子工学科

重要であり、今後ますます発展して行くことが予想される。

我々は1999年より微粒子プラズマの研究を開始し、2000年にはRFスパッタ蒸着装置を用いて固相微粒子プラズマの観察に成功した⁵⁾。その後、専用実験装置を製作し研究を続けているが、2014年には手作りのRF電源が完成し、銅リング電極をテフロン板に載せる方法で安定に固相微粒子プラズマを発生できるようになった⁶⁾。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^{7,11)}。ただし、そのメカニズムはまだよくわかっていない。微粒子のコレクタとしては、佐藤（東北大、2004年）らによって開発されたNFP（Negatively-charged Fine Particle）コレクタ^{8,9)}が良く知られている。このコレクタは中空円筒形電極に正電位を印加することで負に帯電した微粒子を効率良く回収することができる。これに対して我々の手法はまったく電源を用いることなく微粒子を回収できる。我々の一連の研究の最終的な目標は、エタノール等の放電ガスを用いることにより、浮遊する微粒子の表面全面にダイヤモンドあるいはDLC（diamond-like carbon）を均一にコーティングすることである。これが実現すれば潤滑剤不要のマイクロボールベアリングや精密研磨加工用の砥粒への応用などが期待できる。このためには、(1)安定に再現性良く固相微粒子雲を生成する技術⁶⁾、(2)浮遊している微粒子を確実に回収する技術^{7,11)}、(3)微粒子表面に炭素を堆積する技術^{12,13)}、(4)微粒子表面に堆積した炭素をダイヤモンド化する技術が必要となる。特に(2)は、コーティング処理した微粒子とコーティング処理していない微粒子を混合させないために重要である。

本論文では、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. 微粒子プラズマの生成原理

2-1 シースの形成（プラズマ-固体表面相互作用）

気体の放電によって発生したプラズマ中には一般に正イオンと電子が同数含まれ、電気的に中性となっている。しかしイオンと電子では質量が大きく異なるため、熱速度は電子の方が圧倒的に速い。このためプラズマ中に固体を入れると固体表面には電子がイオンよりも頻繁に到着し、固体は負に帯電する。プラズマは伝導体であるため、基本的にプラズマ中に電位勾配は発生しないが、上で述べた事情により固体表面近傍ではプラズマ中央部から固体表面に向かう電界が発生している。この電界によって電子はプラズマ側に戻され、逆に正イオンは固体表面に向かって加速される。このためプラズマの端（固体表面近傍）では正イオンの密度が電子密度より高くなる。この領域をプラズマシース、または単にシース（sheath）と呼んでいる。シースの厚み d はチャイルド・ラングミュア則より、

$$d \sim \lambda_D \left(\frac{eV}{kT} \right)^{\frac{3}{4}}, \quad \lambda_D = \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 kT} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 d はシースの厚み、 λ_D はデバイ長、 e は電子の電荷、 V は電極に印加される電圧、 k はボルツマン定数、 T は電子温度、 n_e は電子密度、 ϵ_0 は真空の誘電率である。プラズマ中に投入された微粒子の表面近傍にも同様にシース領域が発生する。平衡状態では固体表面に流入する正イオン電流と電子電流が等しくなっている。

2-2 RF放電による自己バイアスの発生と微粒子の浮遊

本研究で採用している放電電極の配置は容量結合型のRFスパッタ蒸着装置の電極配置と基本的に同等である。容量結合型RFスパッタ蒸着装置では、接地電極に基板を、また電力電極側に蒸着材料（ターゲット材料）をセットする。電力電極はブロッキングキャパシタを介して13.56MHzの高周波電源に接続される。RF放電によりプラズ

マが発生すると、先に述べたようにプラズマ中央部の電位は接地電極に対して正電位となる。電力電極側の電位は RF 電源の出力に応じて振動するが、ブロッキングキャパシタにより DC 電流がカットされているため負の自己バイアス電位 V_{DC} が発生する¹⁰⁾。これにより電力電極の平均電位は V_{DC} となる。プラズマ中の正イオンは重く、高周波数で振動する電界にはほとんど追従できないため、平均電位により加速され、電力電極にセットされた蒸着材料に衝突する。これによりスパッタされた蒸着材料が接地電極側の基板に蒸着される。

本研究では図 2(a)に示すように電力電極としてテフロン板を介して銅リングを置いた。このテフロン板がブロッキングキャパシタの役割を果たし、銅リングに負の自己バイアス電位が発生する。これにより負に帯電した微粒子雲がクーロン反発力により銅リング上のシース領域内に浮遊すると考えられる。各微粒子間にもクーロン反発力が働いており、微粒子はプラズマ中で分散するが、銅リングにより形成した碗状のポテンシャル内に閉じ込められる。

3. 実験装置

3-1 真空排気系

実験に用いた真空排気系の模式図を図 1(a)に示す。真空容器には、上部と側面に内部観察用のビューイングポート（203φおよび115φ）と側面に LED 照明光導入用ビューイングポート（70φ）が取り付けられている。メインバルブを介して油回転ポンプにより大気圧から 1Pa 程度まで排気可能である。容器内の真空度はクリスタル真空計によりモニターできる。容器内真空度はメインバルブ（排気速度調整）とバリアブルリークバルブ（ガス導入量調整）により制御できる。

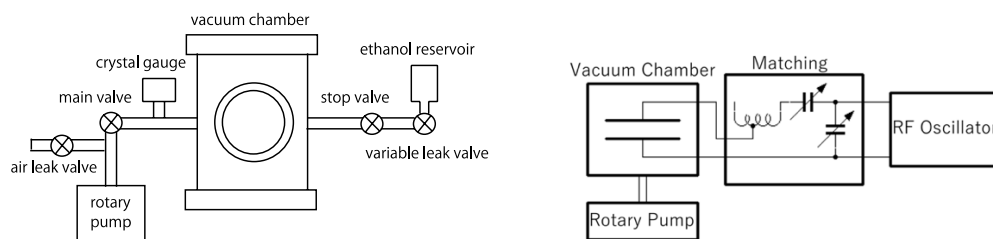


図 1(a) 微粒子プラズマ生成装置：真空排気系 (b) 微粒子プラズマ生成装置：ブロックダイアグラム

3-2 電極配置

図 2(a)に真空容器内の電極配置等を示す。先に述べたように、基本的には容量結合型 RF 放電を用いている。円板状の電力電極上に厚み 5.25mm のテフロン円板を置き、その上にミニコンフランジ用の Cu ガスケット（16mmφ）をリング電極として載せている。テフロン板がブロッキングキャパシタとして働き、Cu リング電極に負のバイアス電圧が発生するようになっている。上部の接地電極中央部はステンレス製のメッシュとなっていて、これを通して微粒子をプラズマ中へ投入する。微粒子はステンレスメッシュの籠に入れ、この籠を上部ビューイングポートの外側に置いた磁石の磁力により、上部ビューイングポートの内側にぶら下げている。真空容器外側の磁石を動かすことで、真空容器内の微粒子籠を揺すり、微粒子をプラズマ中に投入する。固相微粒子プラズマの観察例を図 2(b)に示す。

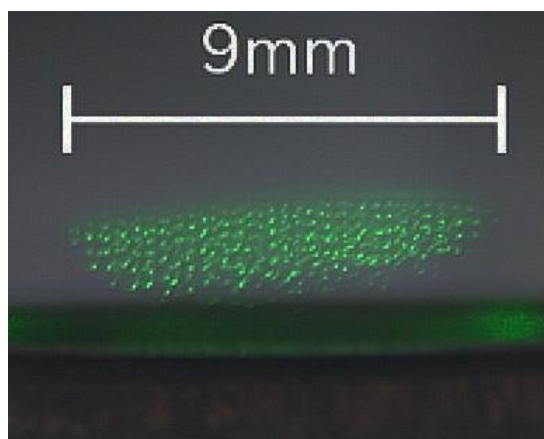
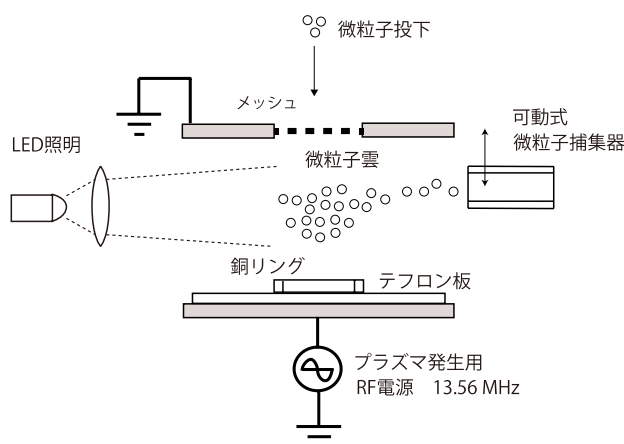


図 2(a) 微粒子プラズマ生成装置：真空容器内の電極配置 (b) 固相微粒子プラズマ観察例

放電ガス：空気 86Pa, 微粒子： Al_2O_3 (1~100 $\mu\text{m}\phi$), RF 有効電力 42W

3-3 高周波電源

RF 放電に使用する 13.56MHz, 500W の高周波電源を本実験用に設計し, 製作した. 回路構成は, 13.56MHz (5W) の高周波発振回路 (図 3(a)) と, E 級電力増幅回路 (図 3(b)), 自作の高耐圧バリコンと大電力用コイルを用いたインピーダンスマッチング回路 (図 3(c)) からなる. 内蔵した SWR メータにより入射電力, 反射電力, 有効電力のモニターが可能となっている.

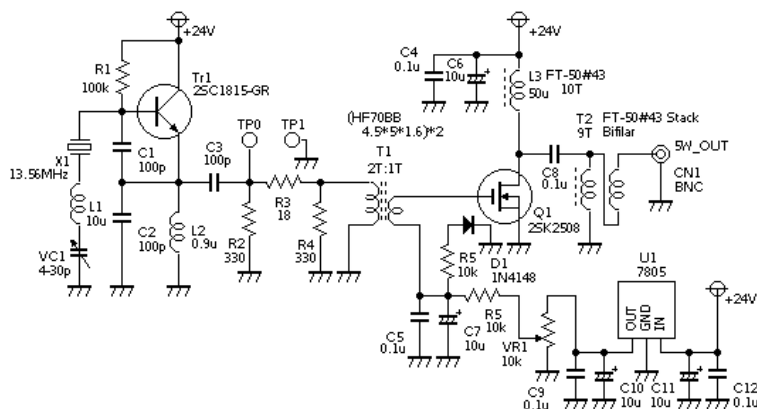


図 3(a) 高周波発信回路 (13.56MHz, 出力 5W)

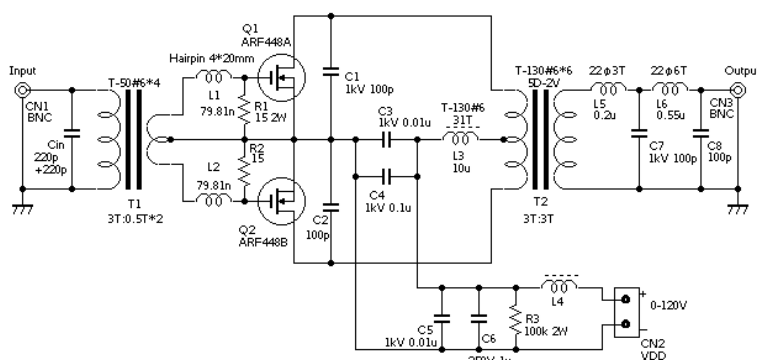


図 3(b) E 級増幅パワーアンプ回路 (13.56MHz, 最大定格出力 500W)

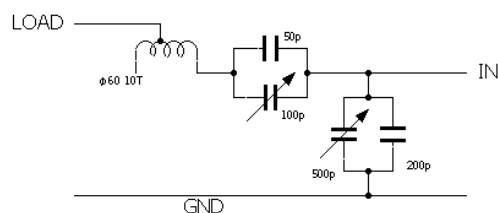


図3 (c) インピーダンスマッチング回路 大電力・高耐圧のコイル及びバリابلコンデンサは自作

3-4 微粒子雲の観察

リング電極の上方に浮遊した微粒子雲を高輝度LED (OSG5XAAC11, 緑) で側面より 70 φ のビューイングポートを通して照明し, 側面のビューイングポート (115 φ) からチンダル現象を用いて微粒子雲を観察する. 真空容器内壁での照明光の反射があると背景が明るくなって微粒子が見えにくくなるので, 容器内壁や電極にはアカダック (炭素を主成分とする導電性の黒色塗料) を塗布している. 観察例を図2(b)に示す.

3-5 微粒子の回収器

先に述べたように, 微粒子は接地電極のメッシュ部からプラズマに投入する. その一部がイオン化して浮遊するが, 放電を止めると落下して, 最初に投入した際にイオン化せずに落下した微粒子と混ざってしまう. このため, 浮遊している状態の微粒子をプラズマ中から直接回収する必要がある. 微粒子の回収には佐藤らによって開発された, 正電位を印加した中空円筒電極を使う NFP (Negatively-charged Fine Particle) コレクタ⁸⁾がよく知られているが, 本研究ではテフロンチューブを微粒子雲に近づけて回収する方法を用いた¹¹⁾. 図4に示すように回転導入器の軸の先にテフロンチューブ (14mm φ) を取り付け, さらにセラミックスパイプ (5mm φ) を介してテフロンチューブ (14mm φ) を取り付けている. 回転導入器を回すことでテフロンチューブを微粒子雲に近づけることができる. なお, プラズマ中では, このテフロンチューブは負に帯電しているはずであり, なぜ負に帯電した微粒子が引き込まれてゆくのかまだ明らかになっておらず, 本研究ではメカニズム解明のため実験的な検討を行った.

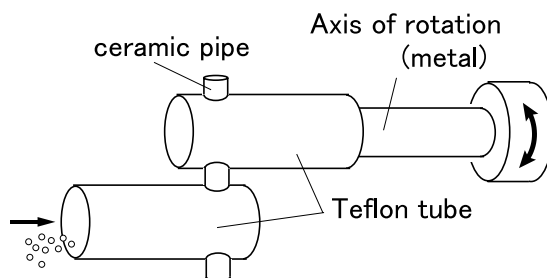


図4 微粒子回収器

4. 微粒子プラズマの生成

4-1 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内に閉じ込められる. もしそれが正しいければ, 微粒子雲と電極との距離はシースの厚さにほぼ比例するはずである. シースの厚さはチャイルド・ラングミュア理論によると(1)式に示すように電子密度 n_e の平方根に逆比例しているので, 真空容器内のガス圧力の平方根にほぼ逆比例することになる. このことを確認するた

めに、容器内の真空度を変化させたとき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 ～80%, O_2 ～20%)、微粒子として Al_2O_3 ($1\sim100\ \mu m\phi$) を用いた。RF 発振器の有効電力は 45～55W である。結果を図 5 に示す。微粒子雲の浮遊高さはガス圧力の平方根にほぼ逆比例しており、シース厚みにほぼ比例して変化していることが確認できた。従って、微粒子雲はシース領域内に浮遊していると考えられる。

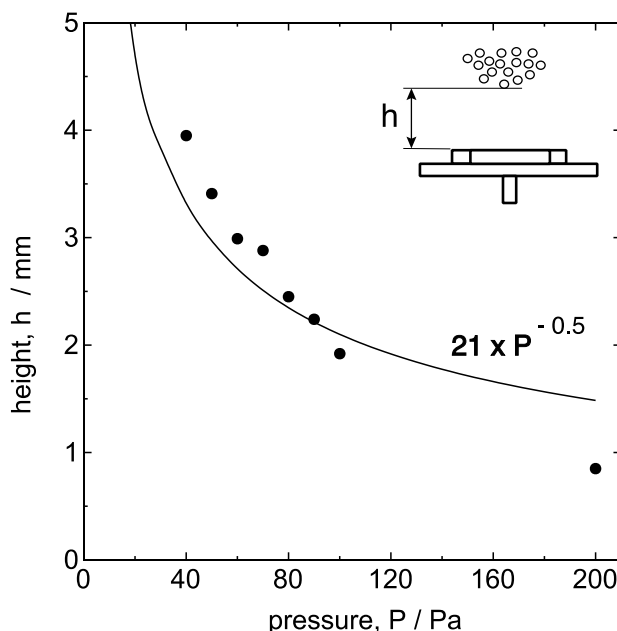


図5 微粒子浮遊高さの圧力依存性 放電ガス：空気 微粒子： Al_2O_3 ($1\sim100\ \mu m\phi$) RF 有効電力：45～55W

4.2 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図 6(a) 中段に示す様に微粒子雲がチューブ内部に引き込まれた。ここでは放電ガスとして空気、微粒子として Al_2O_3 ($1\sim100\ \mu m\phi$) 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はずなので、微粒子がテフロンチューブに引き込まれるのは大変不思議に思われる。テフロンチューブの内部が正に帯電している可能性が考えられたため、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、微粒子は図 6(b) に示すようにテフロン棒の断面付近に引き寄せられて行く様子が観察された。ここでも断面のみが正に帯電している可能性が考えられたので、全表面が同電位となるアルミ棒を近づけたところ、図 6(c) に示すようにやはり微粒子雲が引き寄せられた。このときアルミ棒は電氣的に浮遊しており、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。この引力の傍証として、図 7 を示す。ここでテフロンチューブの下に微粒子雲が浮遊しているが、この場所では重力も、チューブと微粒子間に働くクーロン反発力もいずれも下向きなので、シースと微粒子間に上向きの引力が働いていることがわかる。各微粒子自身もシースをまとっているので、微粒子間ポテンシャルは斥力ポテンシャルではなく、斥力と引力からなるレナード・ジョーンズ型のポテンシャルとなっているものと思われ、これが微粒子雲の凝集に寄与している可能性が考えられる。

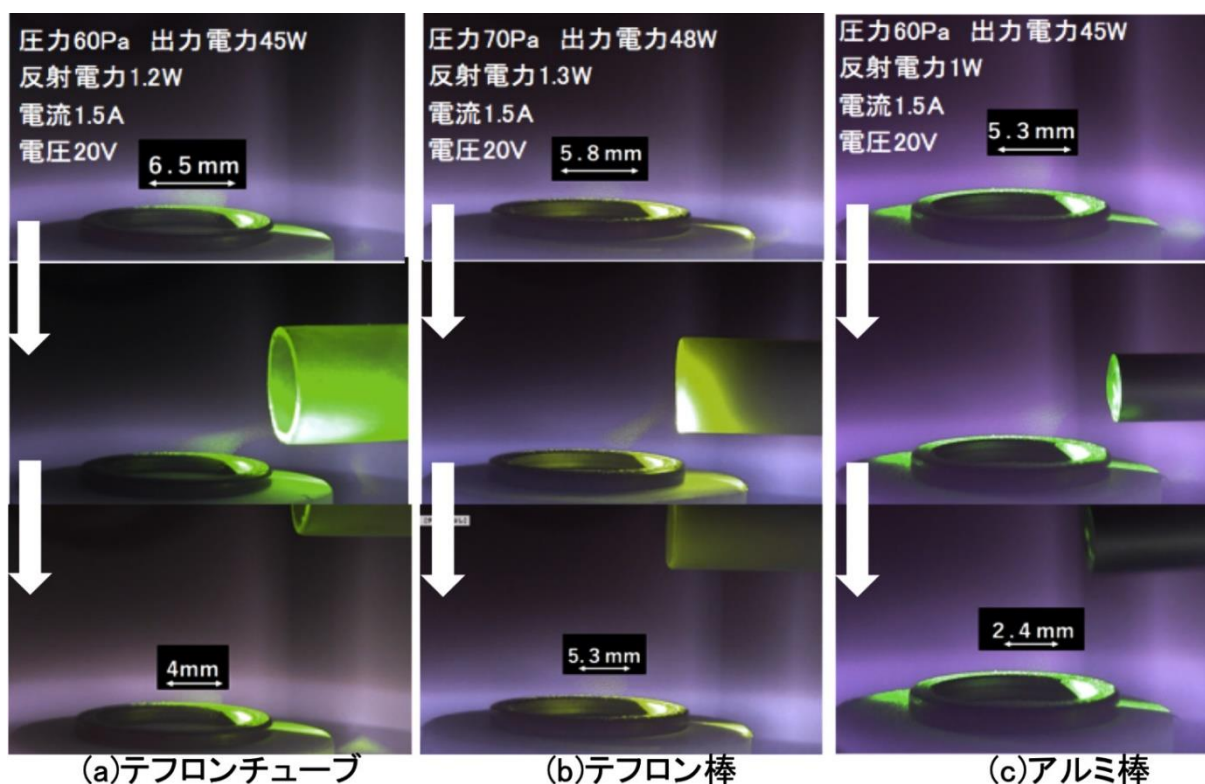


図6 浮遊する微粒子雲の回収 放電ガス：空気，微粒子： Al_2O_3 ($1\sim 100\mu\text{m}\phi$)

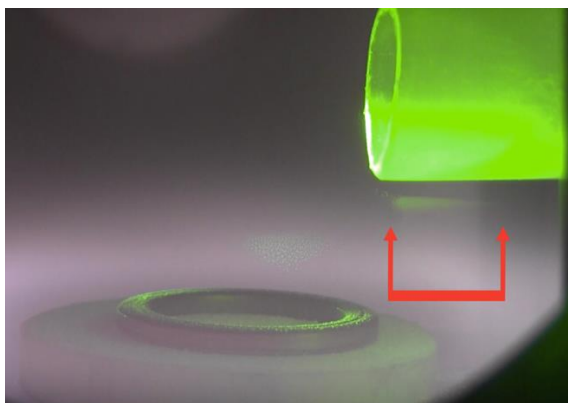


図7 テフロンチューブの下方にぶらさがるように浮遊する微粒子雲

4.3 微粒子サイズの自己選別

走査型電子顕微鏡 SEM (Scanning electron microscope) (JSM-6510LA, 日本電子) の測長機能を用いて微粒子のサイズ分布を調べた。図 8, 図 9 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 微粒子と 100 個の Fe 微粒子をランダムに選択し、それらのサイズを測定した。これらの原料微粒子をプラズマに投入後、テフロンチューブに回収し、回収した TiO_2 微粒子と Fe 微粒子をそれぞれ 100 個づつランダムに選択し、サイズを測定した。放電ガスとしては空気を用いている。プラズマ投入前と浮遊・回収後の微粒子のサイズ分布を図 8, 図 9 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が選択的に生き残り、浮遊することがわかった。ただし、ガス圧やガスの種類を変えた場合、シース内の電界強度や微粒子の

帯電量も変化することが予想され、生き残りサイズも変化するものと考えられる。

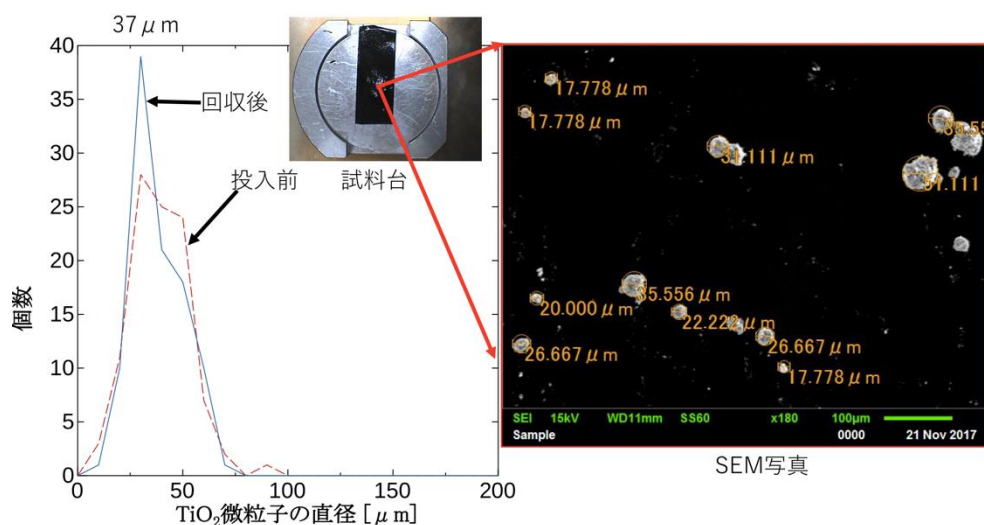


図 8 TiO_2 微粒子サイズの自己選別 (粒子数 100 個)

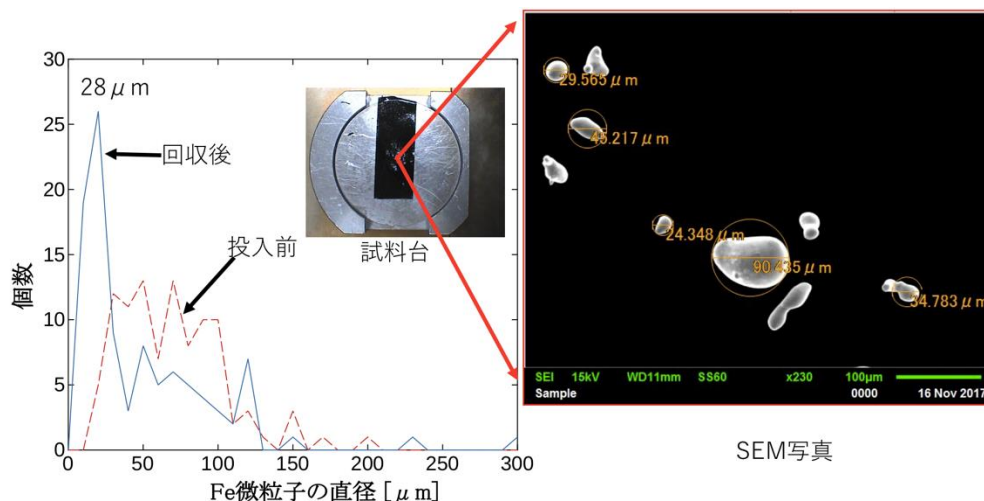


図 9 Fe 微粒子サイズの自己選別 (粒子数 100 個)

4.3 浮遊する微粒子表面への炭素コーティング

実験条件としては、RF 電源の出力電力が 44～50 W、反射電力が 1.1～1.8 W、圧力 35～45 Pa で、エタノールガスを使用した。微粒子の材料は TiO_2 微粒子 (5～200 μm φ) と Fe 微粒子 (1～250 μm φ) を使用した。プラズマ中で生成された C^+ イオンが微粒子表面に堆積するはずである。コーティング時間 (微粒子の浮遊時間) を 30 分、60 分、90 分、120 分と変化させて、微粒子を回収後、各コーティング時間ごとに 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を EDS 分析した結果を図 10、図 11 に示す。結果として、 TiO_2 微粒子表面では、表面の炭素濃度はコーティング時間と共に単調に増加していったが、Fe 微粒子表面ではあまり増加せず、不規則な変化が見られた。いずれにせよ、CVD 法により微粒子表面に炭素を堆積させることは可能であることが確認できた。

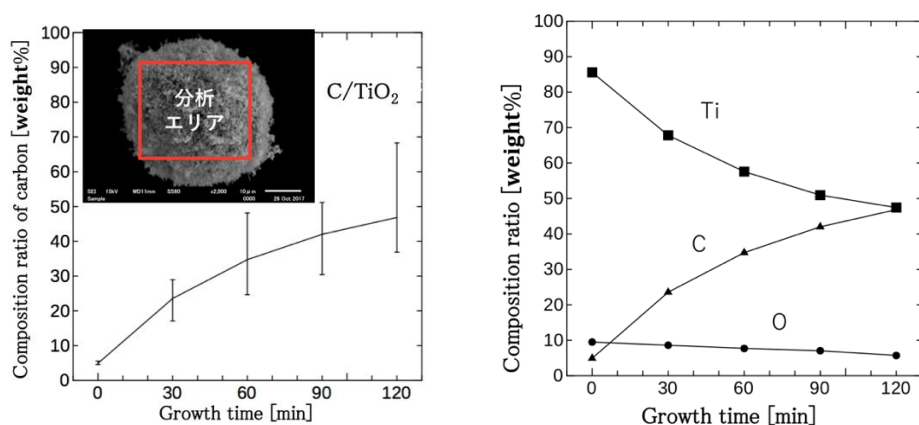


図 10 TiO₂微粒子表面の炭素濃度の変化

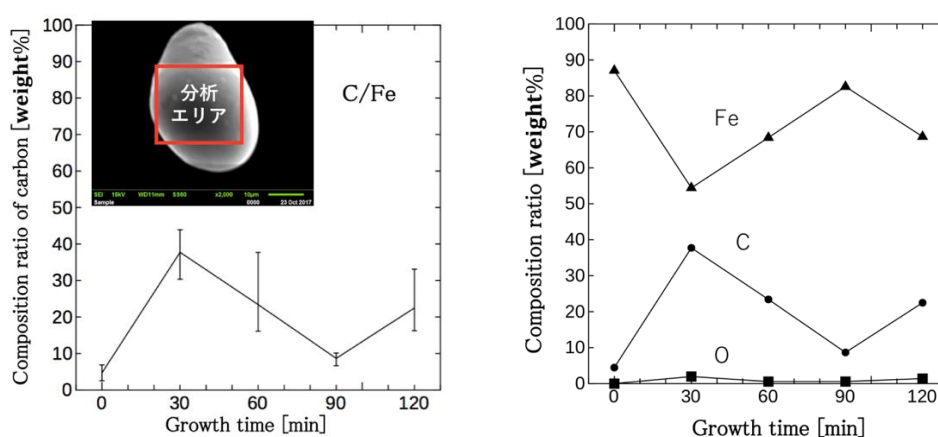


図 11 Fe 微粒子表面の炭素濃度の変化

5. 考察・今後の展開

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メカニズムや微粒子の回収メカニズムを理解することについて述べる。微粒子雲の高さと真空容器内圧力の関係から、微粒子雲は電極表面付近に形成されたシース領域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、そこに微粒子雲が引きつけられるものと思われる。微粒子自身もシースに覆われているため、微粒子間にも引力が働き、これが微粒子雲の凝集に寄与しているものと思われる。また微粒子雲が固相化する際に比較的サイズのそろった微粒子が生き残ること、すなわちサイズの自動選別が行われることも確認できた。

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の確認について述べる。TiO₂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 (Chemical Vapor Deposition) 法により微粒子表面への炭素コーティングを試みた。TiO₂微粒子では、表面の炭素濃度はコーティング時間とともに単調に増加したが、Fe 微粒子ではあまり増加せず、不規則な変化が見られた。この違いの原因のひとつとして、これらの微粒子材料の二次電子収率の違いが考えられる。TiO₂の二次電子収率が一次入射電子の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¹⁴⁾。プラズマ中の固体表面へ流入する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のではない

かと思われる。なお、微粒子に流入する電子の入射エネルギーは不明であるが、非常に小さい値であると予想される。

今回、微粒子表面への炭素の堆積が確認できたが、これを結晶化して、ダイヤモンドあるいは DLC (Diamond-like Carbon) 膜をコーティングするためには、通常は基板を高温に加熱するのだが、本研究の場合、基板は空中に浮遊しており、加熱がむずかしい。室温で結晶成長させるエピタキシャル成長法が有力となるのではないかと考え、現在実験を準備中である。

謝辞

本研究の一部は科学研究補助金（基盤研究(C)，田口俊弘，井上雅彦「格子状クラスタープラズマの生成とレーザーとの相互作用に関する研究」，2007-2008 年）の援助を受けて行われた。このプロジェクトの研究代表者である本学教授 田口俊弘先生には、本研究を始めるきっかけを与えていただき、またご専門のプラズマ計算機シミュレーションの立場から、多くの実りある議論やアドバイスをいただきました。同先生に深甚の謝意を表します。

参考文献

- (1) H. Ikezi, “Coulomb solid of small particles in plasmas”, *Phys. Fluids*, 29 (1986), pp.1764-1766.
- (2) Y. Hayashi and K. Tachibana, “Observation of Coulomb-Crystal Formation from Carbon Particles Grown in a Methane Plasma”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994), pp.L804-806.
- (3) H. Thomas, G.E. Morfil, V. Demmel, J. Goree, B. Feuerbacher, and D. Mohlmann, “Plasma Crystal: Coulomb Crystallization in a Dusty Plasma”, *Phys. Rev. Lett.*, 73 (1994), pp.652-655.
- (4) J.H. Chu and I. Lin, “Direct observation of Coulomb crystals and liquids in strongly coupled rf dusty plasmas”, *Phys. Rev. Lett.*, 72 (1994), pp.4009-4012.
- (5) 森口幸一, 「ダストプラズマ クーロン結晶の観察-ダイヤモンド微粒子の大量合成に向けて-」, 2000 年度 摂南大学卒業研究論文, (2001).
- (6) 唐木裕馬, 「ダストプラズマクーロン結晶の生成」, 2014 年度摂南大学卒業論文, (2015).
- (7) 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微粒子の回収」, 2016 年度真空表面科学合同講演会, 2016 年 12 月, 名古屋国際会議場.
- (8) Y.Kurimoto, N.Matsuda, G. Uchida, S.Ishizuka, M.Suemitsu, N.Sato, “Fine particle removal by a negatively-charged fine particle collector in silane plasma”, *Thin Solid Films*, 457(2004), pp.285-291.
- (9) プラズマ・核融合学会, 「プラズマプロセス技術」, 森北出版, (2006).
- (10) 行村健, 「放電プラズマ工学」, オーム社, (2008).
- (11) 橋本優真, 「ダストプラズマクーロン結晶の生成と微粒子の回収」 2015 年度 摂南大学卒業論文 (2016).
- (12) 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).
- (13) 陳天鵬, 「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」, 2017 年度 摂南大学 修士学位論文 (2018).
- (14) COMPRO database of Surface Analysis Society of Japan, standard spectra of Fe and TiO₂ by K.Goto.