

# 非平衡プラズマが拓くパラダイム —薄膜トランジスタ形成から医療、異材接合まで—



特集  
接合科学研究所  
産学連携シンポジウム

大阪大学接合科学研究所 エネルギー変換機構学分野 准教授 竹中 弘 祐氏  
大阪大学接合科学研究所 エネルギー変換機構学分野 教授 節原 裕 一氏  
名城大学理工学部 教授 内田 儀一郎氏  
株式会社イー・エム・ディ 社長 江部 明 憲氏

## 1. はじめに

プラズマは自然界に広く存在し、太陽や恒星の内部は非常に高温でほぼ完全なプラズマ状態になっていて、熱核融合反応が生じ熱源となっている。さらに、電離層などの宇宙空間もプラズマ状態にあり、宇宙物質の99%以上がプラズマ状態にある。

気体放電でつくられるプラズマは、LSI（大規模集積回路）などの最先端エレクトロニクスデバイスを作製するうえで欠かせない技術である。さらには環境工学の分野では有害物質のプラズマ除去や、エネルギー開発の分野では超高温超高密度プラズマの閉じ込めによって核融合を実現し恒久的なエネルギー源として利用する研究も進められている [1]。

プラズマ生成において、低気圧下で生成したプラズマは、荷電粒子とガス分子の弾性衝突の際イオンは、運動エネルギーの多くをガス分子へ移行するのに対し、電子のエネルギー損失は小さいため、イオン温度やガス温度（室温程度）よりも電子温度が高い（ $1\sim 3\text{eV} = 10000\sim 30000^\circ\text{C}$ ）、熱的に非平衡なプラズマが容易に生成される。しかしながら、衝突頻度の高い大気圧下では、電子からガス分子へのエネルギー移行が進む結果、熱的に平衡な熱プラズマへと至りやすい。したがって、大気圧下で非平衡プラズマを持続的に生成するためには熱化の抑制が重要であり、(1) ジュール加熱を低減するために電流を抑制する、(2) 放電をパルス化してオフ時間を作る、(3) 熱を放散しやすいような構造とする等の工夫により様々な形態の大気圧非平衡プラズマ生成が実現されてきている。近年、この熱的なダメージを与えず大気圧環境下で表面処理が可能な、大気圧非平衡プラズマの基礎的研究およびその応用が広く展開されている。なかでも、大気圧非平衡プラズマの医療応用研究が精力的に推進され、大気圧非平衡プラズマに起因して生成される活性種と細胞と

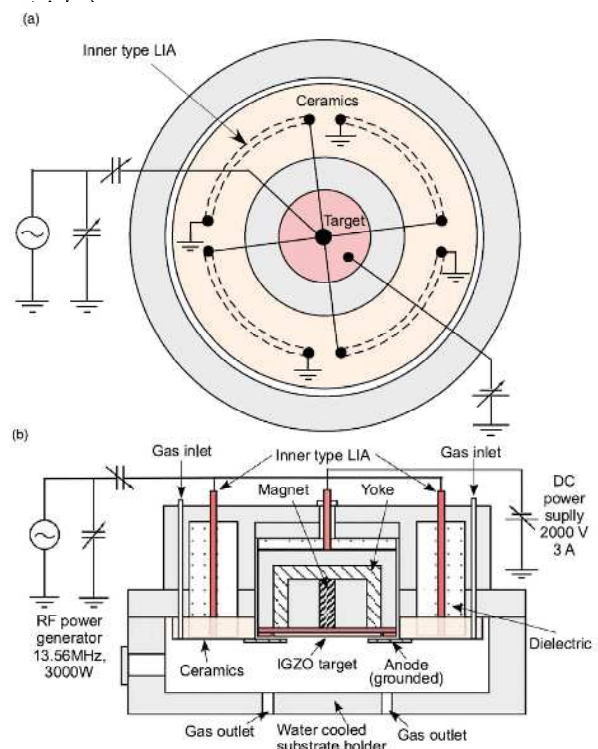


図1 プラズマ支援マグネトロンスパッタシステム  
(Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics).

誘起することにより、例えば、がん細胞の死滅効果等の新しい治療法の可能性を期待される成果が報告されている [2]。

本報告では、これまでに当研究室で開発してきた独自のプラズマ生成制御技術を活用して、メートル級の超大面積プラズマ源の開発ならびに機能性材料の低温かつ低ダメージでの高品位プロセスの実現に資する先進的な表界面制御プロセスの開発に関する研究、および放電の高度時空間制御ならびに生体分子との相互作用の解明に基づく系統的研究により、生体適合性に優れた革新的医療用大気圧非平衡プラズマ源の開拓に向けた研究成果、さらにはこの新し

い大気圧非平衡プラズマ源を用いた応用研究として金属樹脂のプラズマ熱圧着による新しい接合プロセスの開発を行ったので報告する。

## 2. 低インダクタンスアンテナを用いた機能性材料の低温・低ダメージプロセスの開発

これまでに当研究室ではソフトマテリアルとプラズマとの相互作用に関する実験から、プロセスにおけるイオンエネルギーの低減により、有機分子へのプロセス損傷の抑制が可能であることを示してきた。そこで、ここでは低ダメージのプラズマをスパッタ製膜プロセスに重畳した反応性スパッタ製膜プロセスへの応用について紹介する。

近年、フラットパネルディスプレイの性能の向上に伴い、画素駆動素子へのニーズの多様化が顕著である。4K8K 地上波放送に向けた高精細化、大画面化、ハイフレームレート化に伴って、画素駆動素子である薄膜トランジスタ (thin film transistor: TFT) には優れた電気的特性が求められる。また、耐衝撃性・可搬性の高いフレキシブルディスプレイの開発も活発に進められており、基板に有機材料を用いることを念頭に置いて、低温での高移動度 TFT 形成への要求も高まっている。これらの要求を満たす材料としてアモルファス In-Ga-Zn-O 系酸化物半導体 (a-IGZO) が注目されている。a-IGZO 薄膜をチャンネル層に用いた TFT (IGZO TFT) は、室温で製膜しても高い電界効果移動度を有し、可視光で透明といった特長を持つ [3]。しかし、現状の製造プロセスでは、TFT 動作の安定性および大面積基板上での均一性を確保するため 400 °C 以上の高温熱処理が必要であり、有機材料を基盤として用いるフレキシブルディスプレイへの適用は困難である。

そこで本研究では、高移動度 IGZO TFT の低温形成を目的に、高密度の誘導結合プラズマをスパッタ放電に重畳させることで、反応性の向上、低ダメージかつ高スループットを実現可能なプラズマ支援反応性スパッタリング製膜法を用いた a-IGZO 薄膜形成およびそれらの薄膜をチャンネル層として用いた TFT の作製を行っている。また、IGZO TFT の低温形成に向けたポストプロセスとして、プラズマの高い反応性を利用したプラズマ照射処理を行っている。

本実験では、高密度プラズマをスパッタ放電に重

畳することにより、気相のイオン化とラジカル生成 (反応性分子の解離) を促進し、薄膜の高品質化と製膜速度の向上に資することが期待される。真空隔壁に低インダクタンスアンテナ [4] が埋め込まれたアンテナ系 (埋込型) を用いた反応性スパッタプロセス (図 1) を用いて実験を行った。反応容器に全圧を制御しながら、Ar+O<sub>2</sub> 混合ガスを供給して高周波電力 (13.56 MHz) を投入してプラズマを生成し、In-Ga-Zn-O<sub>4</sub> の焼結体で形成されたスパッタターゲットに直流電圧を印加することで製膜を行った。a-IGZO 薄膜後の後処理として 8 本の LIA が配置されているプラズマ源を用いて Ar+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 混合ガスを供給して全圧を 1.3 Pa とし高周波電力 (13.56 MHz) を投入して誘導結合プラズマを生成し、プラズマ照射処理を行なった。

プラズマ照射処理および熱アニール処理の処理温度を変えたときの IGZO TFT の電界効果移動度の変化を図 2 に示す。熱アニール処理では、いずれの温度においても、プラズマ支援スパッタ製膜法を用いた TFT の方が高い移動度を示した。このことから、プラズマ支援スパッタ製膜法は、従来の製膜法に比べて、優れた TFT を作製できる可能性がある。さらに、プラズマ支援スパッタ製膜法で製膜した a-IGZO 薄膜にプラズマ照射処理もしくは熱アニール処理を行ってから IGZO TFT を作製した場合、熱アニール処理では移動度は高々約 10 cm<sup>2</sup>/Vs であったのに対し、プラズマ照射処理では図 3 に示す

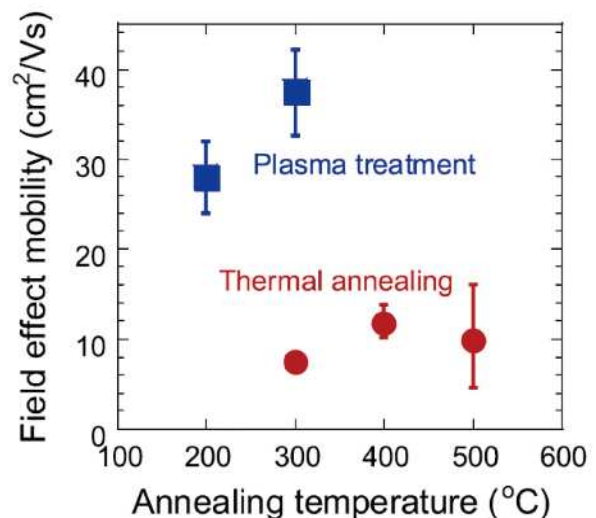


図 2 後処理工程の異なる IGZO TFT における電界効果移動度の処理温度依存性 (Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics).

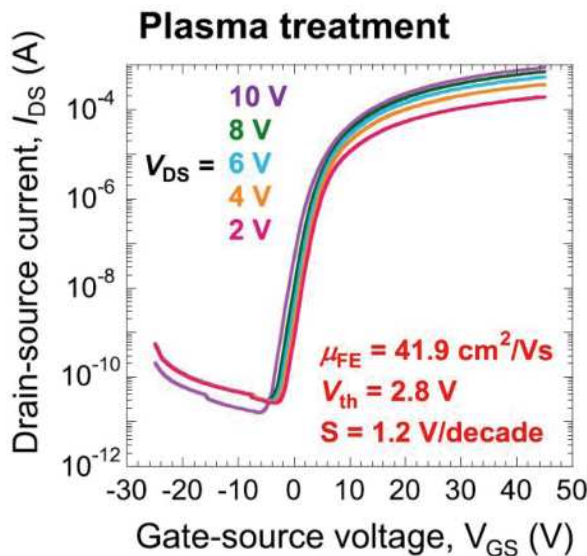


図3 プラズマ照射処理後のIGZO TFTの伝達特性  
(Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics).

ように約  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を示した。また、プラズマ照射処理の場合、処理温度が  $200^\circ\text{C}$  の場合においても  $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を示したが、熱アニール処理の場合は TFT として機能しなかった。これらのことから、プラズマ支援スパッタ製膜法で製膜した a-IGZO 薄膜にプラズマ照射処理を行えば、高い移動度を有する IGZO TFT を作製できることを示している。加えて、従来の熱アニール処理では TFT として機能しなかった処理温度 ( $200^\circ\text{C}$ ) においても、プラズマ照射処理を行うことにより高い移動度を有する TFT を作製できることを示した。以上の結果より、プラズマ支援スパッタ製膜法とプラズマ照射処理が、現行のプロセスを凌駕する、低温形成に有効なプロセスであることを示した。[5]

### 3. 医療応用に向けた大気圧非平衡プラズマジェットの開発とその応用

近年、大気圧非平衡プラズマの医療・バイオ応用研究が精力的に進められている。大気圧非平衡プラズマはガス温度は室温である。一方、電子温度は  $1 - 3 \text{ eV}$  (約  $10,000 \sim 30,000^\circ\text{C}$ ) と高いため、電子が酸素分子や水分子などと解離・励起衝突することで、化学的に活性な  $\text{H}_2\text{O}_2$  や  $\text{OH}$  などの活性酸素 (ROS: Reactive Oxygen Species) を大量に生成できることが大きな利点である。また、電子だけでなく生成された He や Ar などの放電ガスのイオンや準安定粒

子も、水分子と化学反応し、多種多様な ROS を気相中および溶液中に生成できる。このプラズマで処理した溶液を細胞に投与する間接照射に関する研究が注目を集めている。本研究室では、プラズマ中やプラズマ照射した溶液中で生成される多種多様な活性種を能動的に制御可能な大気圧非平衡プラズマジェットを開発し、その大気圧非平衡プラズマジェットを用いて作製したプラズマ処理溶液による、がん細胞殺傷効果について調べた。

まず、はじめにプラズマの医療応用を念頭に、大気圧非平衡プラズマの評価および新規プラズマ源の開発を念頭に、反応性ラジカルの高効率生成を目指し、高周波電圧を用いて駆動する新規プラズマジェットを開発した。活性酸素種生成の指標となる  $\text{O}$ 、 $\text{OH}$  の発光強度と放電に使用した高周波電圧との関係性を評価した結果、kHz オーダーでの放電電圧に比べ、MHz オーダーでは十分に低い電圧で駆動できることが明らかになり、さらに MHz オーダーのプラズマジェットにおいては、低電圧にもかかわらず非常に高い  $\text{O}$ 、 $\text{OH}$  の発光強度が観測された。この結果は、高周波電圧駆動のプラズマジェットが、低電圧でより高密度の活性酸素種を生成可能であることを示唆している。[6]

そこで本研究で開発した高周波電圧駆動の大気圧非平衡プラズマジェットを用いて、プラズマ照射により溶液中の物質がどのように酸化・分解するのかを明らかにし、さらにプラズマを照射した溶液をがん細胞に投与し、がん細胞殺傷効果について調べた。細胞と溶液との反応を調べるために用いられる細胞培養液に大気圧非平衡プラズマジェットを照射し、その細胞培養液をがん細胞に投与することにより調べた結果、本プラズマジェットを照射した細胞培養液においても十分ながん細胞殺傷効果が認められた。そこで、プラズマ照射によって細胞培養液内に生成される活性酸素種 (ROS)・活性窒素種 (RNS) の量を調べるとともに、および、プラズマと細胞培養液に含まれる成分、特にアミノ酸およびグルコースに着目して、それらの分解・酸化の挙動を計測した。プラズマ照射後の細胞培養液を、液体クロマトグラフ質量分析装置を用いて成分質量を詳細に計測した結果、細胞培養液中に含まれる物質の中で、メチオニンとトリプトファン、グルタミンに関しては、明らかな分解・酸化に起因する変化を観測した。そこ

でこれらのどの物質ががん殺傷効果に寄与するか同定するために、メチオニンとトリプトファン、グルタミンを単独で含む溶液にプラズマを照射し、それぞれをがん細胞に投与しがん殺傷効果を調べた。

プラズマ照射アミノ酸水溶液をがん細胞に投与してから24時間後に、がん細胞のアルデヒド脱水酵素(ALDH)活性度フローサイトメトリーで評価した。ALDH高活性の細胞は、増殖能の極めて高いがん幹細胞に相当する。通常の細胞培養液と比較して、プラズマ照射メチオニン水溶液とプラズマ照射トリプトファン水溶液においては、ALDH高活性領域の細胞の数が大きく減少し、がん幹細胞の割合が通常の細胞培養液の26.7%から、プラズマ照射メチオニン水溶液の5.9%、プラズマ照射トリプトファン水溶液の6.5%へと大きく減少した。この結果は、プラズマ照射メチオニン水溶液とトリプトファン水溶液が、がん幹細胞の殺傷に有効であることを示唆している。以上より、プラズマ照射により構造が変化したメチオニンとトリプトファン由来の生成物が、がん細胞、特にがん幹細胞の殺傷に大きく寄与することが示唆された[7]。

#### 4. プラズマ熱圧着法による金属と樹脂の接合

自動車産業や航空宇宙産業では、車体や機体の軽量化のために有機材料や炭素繊維強化樹脂(carbon fiber reinforced plastic: CFRP)の利用が検討されており、金属材料と有機材料との接合プロセスの開発が強く求められている。これまで、金属材料と有機材料との接合では、接着剤を用いた接着法や、リベットやカシメを用いた機械的締結法が用いられてきた。しかしながら、接着法では接着材の経年劣化や有機溶媒の環境への影響が懸念されており、機械的締結法は工程の効率化が困難であり、それぞれの問題を抱えている。また、これらの接合法は接着剤やリベット材等の消耗品が必要であり、コストの面で不利である。消耗品を必要としない接合プロセスの一つとして、熱圧着法があり、すでに高周波加熱やレーザー加熱を用いた熱圧着法などが研究されているが、いずれも適用範囲が一部の熱可塑性樹脂に限定される問題点がある。そこで、本研究では大気圧非平衡プラズマジェットを用いた接合プロセスである「プラズマ熱圧着法」の開発を行い、本接合法を用いた金属-有機材料接合の実現とその接合メカ

ニズムの解明に関する研究を行った。

まず、プラズマ熱圧着法と抵抗加熱による熱圧着法で接合した金属-有機材料接合の接合強度の比較を行った。はじめに、ステンレス(SUS304)とPCを用いてプラズマ熱圧着法、抵抗加熱による熱圧着法と接着法で接合を行い、引っ張りせん断応力を測定してそれぞれの接合強度の比較を行った結果、プラズマ熱圧着法で接合した試料は、抵抗加熱による熱圧着法、接着法で接合した試料に比べ、接合強度が格段に向上し、熱圧着法の8.2倍の接合強度を示した。さらに、Cu, Ti, Al, Al合金、炭素鋼とPCを用いたプラズマ熱圧着法で接合を行い、引っ張りせん断応力を測定して接合強度の比較を行った結果、全ての組み合わせにおいて熱圧着法では全く接合できなかったが、プラズマ熱圧着法を用いることにより、高い接合強度を実現した。この結果は、金属・有機材料へのプラズマ照射が接合強度の向上に有効であることを示している。そこで、プラズマ照射による金属・有機材料表面への影響を調べるため、それぞれの材料の表面分析を行った。プラズマ照射前後の金属表面をSEM, AFMで観察した結果、プラズマ照射後は照射前に比べて、表面粗さが増大していることが明らかになった。また、SEM-EDXの結果、表面の酸素原子数濃度がプラズマ照射後に増大し、それらの増大と接合強度の向上に相関があることも明らかとなった。また、有機材料表面においては、PCにおいてプラズマ照射後に、表面をXPS及びFT-IRで測定を行ったところ、C=Oなどの酸素官能基が付与されていることが明らかになった。これらの結果から、プラズマ熱圧着法を用いることによる接合強度の向上は、プラズマ照射による金属材料表面の表面粗さの向上による物理的な効果(アンカー効果)と、それぞれの材料表面に付与された酸素官能基による化学的な効果との相乗効果によるものと考えられる。

#### 5. おわりに

本稿では、薄膜トランジスタから、プラズマ医療、金属樹脂異材接合まで非平衡プラズマを用いた幅広い応用例を述べた。これまで主に半導体製造プロセスで用いられてきたプラズマプロセス技術が、近年の大気圧非平衡プラズマ生成技術の発展により、医療応用など新しい応用展開を見せている。しかしな

から大気圧非平衡プラズマと材料との相互作用の点については不明な部分も多く、これらの解明が進展すれば、さらなる新しい応用研究の発展につながると期待される。

#### 参考文献

- [1] 菅井秀郎編, プラズマエレクトロニクス (オーム社, 東京, 2005) 著
- [2] S. Toyokuni, Y. Ikehara, F. Kikkawa and M. Hori: *Plasma Medical Science* (Academic Press, 2017).
- [3] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11 (2010) 044305.
- [4] Y. Setsuhara, T. Shoji, A. Ebe, S. Baba, N. Yamamoto, K. Takahashi, K. Ono, and S. Miyake, *Surf. Coat. Technol.* 174–175 (2003) 33-39.
- [5] K. Takenaka, M. Endo, H. Hirayama, G. Uchida, A. Ebe, and Y. Setsuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, (2019) 090605/1-5.
- [6] G. Uchida, T. Ito, J. Ikeda, T. Suzukui, K. Takenaka and Y. Setsuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 096201/1-6.
- [7] G. Uchida, Y. Mino, T. Suzuki, J. Ikeda, T. Suzuki, K. Takenaka and Y. Setsuhara, *Sci. Rep.* 9 (2019) 6625/1-17.

