

報告番号	甲 第 11459 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 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

氏 名 鈴木 陽香

### 論 文 内 容 の 要 旨

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。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。このような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、熱ダメージが低く低有害性の処理が期待でき、材料の表面処理の他に物質合成、成膜、殺菌、医療、農業や食品分野などへの様々な応用が可能である。

産業応用においては、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。コロナ放電や誘電体バリア放電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を求める場合や、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、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は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問題があった。

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 1 次元

長尺なプラズマ（以下、ラインプラズマと呼ぶ）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うことを目的とした。また、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した。

本論文は7章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

## 第1章 序論

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、本研究の目的について述べた。

## 第2章 ループ導波管を用いたラインプラズマの生成

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。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。

本章では、進行波のみを重畳することによってプラズマを生成する新規装置について説明し、この装置によって実際に定在波を低減し、進行波重畳による電力の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時空間的発展について調査した。その結果、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一直線状に観測される「移動型ラインプラズマ」と、個々の移動型プラズマの長さが伸びることによりプラズマ同士がつながる完全に一直線状となる「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。

移動型ライン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、スロット幅を狭めることにより、移動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ー比や電力に対して増加しており、高デューティー比条件ではスロット内の個々のプラズマがつながり完全に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。

### 第3章 発光分光法によるプラズマパラメーター計測

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 400 K、アルゴンプラズマの場合 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よるプラズマ長さの変化によりプラズマへの投入パワーが変化したことと、ガス流速に対するガスの置換時間の影響が示唆される。

電子密度はスロット幅 0.1 mm において  $1.2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$  程で、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と考えられる。

以上より、本研究のプラズマ装置で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 スロット内のプラズマ挙動の調査

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に生じる、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、プラズマの電離及び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考えられる。

## 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

本章では、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、応用例としてPETフィルム表面親水化処理と酸化銅膜還元処理の実験を行った。

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還元成功しており、その処理速度は 1~2 nm/s であると考えられる。

以上より、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 扁平導波管による窒素プラズマ生成

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。以上の結果は、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。

## 第7章 総括

本研究の成果を総括し、今後の展望と研究課題について述べた。本論文では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、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。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になると考えられる。

今後、ラインプラズマの更なる長尺化と生成効率の向上が要求されるとともに、実用化を目指した処理速度、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、プロセスにおいて重要な活性種密度の計測が課題となる。