

報告番号	甲 第 12294 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 スロット励起高密度マイクロ波プラズマの生成と樹脂表面処理への応用に関する研究
(Study on Production of High Density Microwave Plasma with Slot-excited Antenna and its Application to Polymer Surface Treatment)

氏 名 笹井 建典

論 文 内 容 の 要 旨

ユビキタス社会到来のなか、エレクトロニクス産業ではディスプレイ等の情報家電の大型化・薄肉化・軽量化・高精細化・低価格化等が進展している。これに伴い、利便性や生産性に優れる製品が求められており、これらの要求に呼応してロール・ツー・ロール等、設備投資の費用対効果や生産性に優れるフレキシブル・プリンタブルエレクトロニクスが注目されている。一方、自動車産業においては、排気ガス規制・蒸散規制等の環境関係法規制や環境対策への意識の高まり等から、ハイブリッド車(HEV)、プラグインハイブリッド車(PHEV)、電気自動車(BEV)、燃料電池車(FCV)等の環境対応車が急速に普及し、自動車の電動化が加速している。さらに、安全運転・自動運転支援システム等の導入により搭載される電子機器が増え車体重量増加要因となっており、車体重量低減や燃費向上に向けた軽量化が必須な状況にあり、今後、さまざまな車載品の軽量・薄肉化が進むと考えられる。また、地球温暖化対策・環境改善の観点から、製品そのものだけでなく製品製造時においても環境に優しい“ものづくり”が重要となっており、官民挙げての環境対策、特に今後の製品製造時における CO₂ 排出や環境負荷物質（有機溶剤等）の蒸散を抑制する装置・製法の開発が求められている。

このような状況の下、車体軽量化を実現させるための異種材料接着や省エネルギー化に利用可能なナノ材料（薄膜・粒子）の開発等は今後さらに重要性を帯びると考えられるが、環境にやさしい製法でこれらのプロセスを実現する装置としてプラズマプロセス装置は極

めて有用な製造装置と考えられる。また、さまざまなプラズマ生成手法の中でも、高プラズマ密度によって処理速度が速く、大面積化や 3 次元処理が可能で、イオン衝撃ダメージや不純物汚染の少ないプラズマ生成法として、本研究では表面波プラズマ等のマイクロ波プラズマ生成法に着目する。そして、次世代エレクトロニクスや次世代自動車の製造プロセスに適した新しい減圧表面波プラズマ及び大気圧マイクロ波プラズマ生成法を考案し、そのプラズマ生成機構を明らかにするとともに、これらの装置を用いた表面処理効果を実証することを目的とする。

本論文は、6 章から構成されており、以下に、各章の概要を述べる。

第 1 章 序論

本章では、「次世代エレクトロニクス動向」、「次世代自動車動向」、「環境動向」等から、ユビキタス社会の到来、ディスプレイ等の大型化・薄肉化、自動車の電子化、排ガス・蒸散規制強化、環境に優しい“ものづくり”の必要性を述べ、これらに対応する表面改質や薄膜形成法として、プラズマ表面改質・プラズマ薄膜堆積の有用性およびプラズマ応用の重要性を示した。さらに、現在採用されている減圧プラズマ生成法と大気圧プラズマ生成法を概観し、各プラズマ生成法の特徴・課題を紹介するとともに、これらのプラズマ生成法の中における、表面波プラズマ等のマイクロ波プラズマ生成法の特徴を示し、本研究の目的を述べた。

第 2 章 測定および評価方法

本章では、減圧マイクロ波プラズマの特性評価に向けプラズマ計測・診断法として用いたラングミュアプローブ法について述べた。また、樹脂表面の評価方法として、マイクロ波プラズマ処理後の樹脂表面親水性評価のために用いた水接触角測定法、樹脂フィルム表面に析出した基材由来のノジュールの分解効果を検証するために用いた走査型プローブ顕微鏡 (SPM)、樹脂表面の化学修飾の観点から樹脂表面の改質効果を検証した X 線光電子分光法 (XPS)、スパッタ堆積プロセスにて酸化膜を成膜した際の膜結晶性を評価するために用いた X 線回折分光法 (XRD) 等について述べた。

第 3 章 マイクロ波カプラーによる表面波マイクロ波プラズマの低圧維持

本章ではまず、ロール・ツー・ロールスパッタ堆積プロセスの具現化や品質・生産性向上に向けたスパッタ堆積プロセス直前のノジュール分解・不純物除去・表面改質の必要性を説明した。その後、ロール・ツー・ロールスパッタ堆積プロセスと同一圧力である 1Pa 以下の圧力で表面処理を支援するプラズマ源として開発した新しい表面波プラズマ (SWP) 源の開発をおこなった成果について述べた。1Pa 以下の圧力での表面波プラズマ生成を実現するため、スロットアンテナからの電力放射方向と表面波伝播方向を合致させることにより表面波伝播を易化するマイクロ波カプラー (MMC) を提案し、0.6Pa の低圧プラズマ

維持および $3 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ の高電子密度を実証することにより、従来型 SWP に対する MMC-SWP の優位性を示した。また、MMC-SWP を用いて 0.6Pa の低圧において樹脂フィルムを処理した結果、高速でノジュール除去が可能であることを示した。これらの研究成果から、同一プロセスチャンバー内で、スパッタ堆積プロセスと共用できる表面改質プラズマ源としての MMC-SWP の実用性を示した。

第4章 RFとマイクロ波電力の重畳による絶縁膜の無磁場均一スパッタ成膜

第3章で開発した MMC-SWP のさらなる応用として、本章では MMC-SWP と RF バイアス電力の組み合わせにより無磁場で均一なスパッタ堆積プロセスを可能とする新たなスパッタリング装置（無磁場表面波スパッタリングプラズマ：MF-SSP）を提案し、その応用として絶縁膜スパッタリングの低圧均一成膜性や結晶性等の研究成果を示した。まず、MMC-SWP と RF バイアス電力の組み合わせにより、マグネトロンプラズマを使用することなく無磁場かつ 0.5Pa 未満の低圧力において、10cm×10cm の空間内で不均一性 5%以下の均一なスパッタ堆積速度が実現できることを示した。また本装置を用いて、200°Cの基板温度で MgO 膜をスパッタ堆積し、(100) の高配向性と均一成膜性を示した。これらの結果から、MF-SSP が均一で低ダメージのスパッタ成膜のための有望なスパッタ装置であることを示した。

第5章 誘電体板共振構造による大気圧マイクロ波プラズマの生成と

高分子表面処理への応用

本章では、高分子チューブの表面処理に向け、同軸導波管を用いたリング型大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）の研究成果について述べた。なお、大気圧プラズマ生成機構の研究は、一般的にフィルム等の平坦な表面改質が多いが、管状・筒状の外周（表面）への研究は見受けられない。そこで、表面改質効果の高い大気圧マイクロ波プラズマをリング状に生成できれば、高分子チューブの曲線形状の表面の均一な処理を実現でき、高分子チューブの積層（複層高分子チューブの界面接着）において接着成分を用いることなく、環境に優しい表面改質製法となると考え、APMP 生成機構と高分子表面への応用について研究した。新たな装置構成として、（1）大気圧プラズマ生成を易化する空洞共振器反射板としての機能、および（2）放電ギャップの正確なアライメントを実現するための支持構造、の2つの機能を併せ持った誘電体板を同軸導波管に導入することを提案し、シミュレーション解析結果から誘電体板の最適位置が存在することを示すとともに、同一構造のプラズマ装置を用いた実験において誘電体位置とプラズマ生成条件の比較をおこない、シミュレーション結果の妥当性を示した。また、本プラズマ装置の有用性を検証するために、このリング型 APMP を用いたエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）の表面処理効果を検証し、数秒以内の短時間プラズマ照射で表面改質効果が確認された結果を示した。さらにリング型 APMP の新たな応用展開例として、硝酸銀水溶液等にリング型 APMP

を照射し、金属ナノ粒子合成が可能であることを示した。

第6章 結論

本研究を総括し、結論および今後の展望について述べた。本論文では、次世代エレクトロニクスや次世代自動車の製造プロセスに適したさまざまな樹脂表面処理プロセスを想定した新しい減圧表面波プラズマ及び大気圧マイクロ波プラズマ生成法を考案し、そのプラズマ生成機構を明らかにするとともに、これらの装置を用いた表面処理効果の実証実験を行った。ロール・ツー・ロールスパッタプロセスのような低圧力での樹脂表面処理を可能とする MMC-SWP を実現し、さらに無磁場均一スパッタリングの可能性を示すとともに、大気圧プロセスで高分子チューブの表面処理を可能とする新たなリング型 APMP を開発した。これらの成果は、さまざまな樹脂表面処理の今後のさらなる展開を可能とするものである。

今後のロール・ツー・ロールプロセスなどの樹脂表面処理プロセスでは、より広幅または高速処理が求められると考えられ、プロセススループットの向上に向けたさらなるプラズマの高密度化や高活性種密度化が今後の課題である。また、リング型大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) に関しては、高分子チューブの表面処理に向けた実用化ならびに広径化の研究を進めるとともに、APMP をブラッシュアップしたナノ粒子合成の研究を図りたい。