

# 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

笹 井 建 典

# 目次

## 第1章 序論

1.1 プラズマ技術が果たす役割と期待	1
1.2 外部環境動向変化	4
1.2.1 エレクトロニクス産業を取り巻く環境・動向	4
1.2.2 自動車産業の外部環境変化	7
1) 自動車販売台数の推移	7
2) 駆動系の変遷	8
3) 自動車総市場における環境対応（電動）車の販売台数推移	8
4) 車載エレクトロニクス動向	9
5) 自動車の新たな潮流	10
6) 軽量化の進展	10
7) 燃費規制	11
8) 蒸散規制対応	13
1.3 プラズマ生成機構・特徴	15
1.3.1 表面改質法の種類と特徴	15
1.3.2 減圧プラズマ生成機構	17
1) 容量結合型プラズマ	17
2) 誘導結合型プラズマ	19
3) ヘリコン波プラズマ	19
4) ECR プラズマ	22
5) 表面波プラズマ	24
6) プラズマ表面改質効果基本検証	25

1.3.3	大気圧プラズマ生成機構	27
1)	コロナ放電	27
2)	誘電体バリア放電	27
3)	大気圧高周波プラズマジェット	28
4)	大気圧マイクロ波プラズマ	29
1.4	研究の目的とその内容	32
1.5	本論文の構成	35
	参考文献	37

## 第2章 測定および評価方法

2.1	プラズマ計測・診断	40
2.1.1	ラングミュアプローブ法	40
2.1.2	QMS(四重極型質量分析器)	43
2.2	樹脂表面の評価	47
2.2.1	水接触角の測定	47
2.2.2	走査型プローブ顕微鏡 (SPM)	49
2.2.3	X線光電子分光法 (XPS)	51
2.2.4	X線回折分光法 (XRD)	52
	参考文献	54

## 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

3.1	はじめに	55
3.2	表面波の特性	56

3.3	マイクロ波カプラ (MMC) .....	59
3.4	シミュレーション解析によるコンセプトの検証.....	62
3.5	実験装置・方法.....	69
3.6	ラングミュアプローブを用いた電子密度測定.....	72
3.6.1	従来型SWPのマイクロ波電力・圧力依存性.....	72
3.6.2	MMC-SWPのマイクロ波電力・圧力依存性.....	74
3.6.3	MMC-SWPの幅方向の空間分布.....	76
3.7	MMC-SWPによる表面改質効果の検証.....	78
3.7.1	フッ素樹脂表面改質効果.....	78
3.7.2	ポリエステル表面改質効果.....	81
3.8	まとめ.....	86
	参考文献.....	87

## 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

4.1	はじめに.....	90
4.2	実験装置.....	92
4.3	プラズマ密度の空間分布.....	94
4.4	スパッタリング可能な最低圧力の検討.....	94
4.5	スパッタ成膜速度.....	98
4.6	O <sup>+</sup> イオンエネルギー分布測定によるターゲット表面電位評価.....	101
4.7	膜質評価 (結晶性) .....	104
4.8	まとめ.....	105
	参考文献.....	107

## 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

5.1	はじめに	110
5.2	同軸型誘電体板共振器	112
5.2.1	設計コンセプト	112
5.2.2	構成案・シミュレーションモデル	113
5.2.3	電磁界シミュレーション概略	115
5.2.4	終端部表面電流とプラズマ生成の関係	117
5.3	実験装置	118
5.4	APMP による ETFE の改質	119
5.4.1	プラズマ照射時間の影響	119
5.4.2	プラズマ照射距離の影響	122
5.4.3	He 流量の影響	123
5.4.4	接着性改質効果	124
5.4.5	APMP による ETFE 改質のまとめ	127
5.5	APMP による金属微粒子の合成	128
5.5.1	APMP による Ag 微粒子の合成	128
5.5.2	APMP による Au 微粒子の合成	130
5.5.3	APMP による Ag・Au 微粒子の合成	132
5.5.4	APMP による金属ナノ粒子合成のまとめ	137
5-6.	まとめ	138
	参考文献	140

## 第 6 章 結論

6.1 本論文の総括	143
6.2 結論	144
6.3 今後の展望	145
謝辞	146
研究業績	147

### 1.1 プラズマ技術が果たす役割と期待

近年、エレクトロニクス産業は、周知の通り韓国・台湾・中国等の台頭により競争が激化し低価格化が進み、収益が低下する一方で、BRICs や東南アジアをはじめとする新興国等で需要が拡大している。このような中、競争力強化・収益改善に向け、エレクトロニクス産業では、半導体等を中心とした枚葉式生産の面積化が進んでいる。また、エネルギー政策・省エネ・低炭素社会・ユビキタス社会の実現等により、次世代エレクトロニクス産業として、軽くて薄くフレキシブルで割れにくいフレキブルエレクトロニクスや投資の少ない有機材料を深化させたプリンタブルエレクトロニクス（有機エレクトロニクス）が注目されている。例えば、ハイガスバリアフィルム上に ITO 透明導電膜（透明電極）が積層された機能性フィルムを基材とした軽くて薄くフレキシブルで割れにくい「薄膜太陽電池」、「携帯情報端末」、「モバイル P C」、「有機 E L」等が枚葉やロール・ツー・ロール製法等にて開発されている。このような状況の下、表面改質や成膜の面積化・高速化、設備のコンパクト化やロール・ツー・ロール対応が求められており、それに伴う新たなプラズマ生成制御等への期待は想像に難くない。

一方、自動車産業においては、欧州での内燃機関自動車（ガソリン車・ディーゼル車）の新規販売を禁止する方針の表明（2040～）や主要自動車メーカーの電気自動車参入への表明等により、電動（EV）化が加速している。例えば、フランスやイギリスでは、地球温暖化や大気汚染の改善を目的として、2040 年には内燃機関自動車（ガソリン車・ディーゼル車）の新規販売を禁止する方針を

表明しており、特にイギリスでは、**2050** 年までにほぼ全ての自動車を排気ガス  
の出ないゼロエミッション車にすると公約に掲げている。さらに、オランダや  
ノルウェーに至っては、**2025** 年までに内燃機関自動車（ガソリン車・ディーゼ  
ル車）の販売を禁止する動きがあり、ドイツやインドでも **2030** 年に同様の規制  
導入が検討されている。なお、電動化車両の普及を促す取り組みは世界最大の  
自動車市場である中国などでも広がりつつあり、中国では自動車メーカーに一定  
台数の電動車の生産や販売を義務づける環境規制を **2018** 年にも導入する見込  
みとなっている。また、パリ、マドリード、メキシコシティ、アテネ等の都市  
では、**2025** 年までに市街地中心部へのディーゼル車乗り入れを禁止する計画を  
発表している。さらに、自動車メーカーでも電動（EV）化に向けた戦略を打ち出  
している。例えば、スウェーデンのボルボは、ディーゼル車やガソリン車の段  
階的な終了計画を打ち出し、**2019** 年以降に発売する全車種（計 **100** 万台）を電  
動化（BEV、PHEV、HEV）した車両の販売を目指している。独フォルクスワ  
ーゲンも **2025** 年までに **30** 車種以上の電気自動車を投入する計画で生産台数の  
約 **25%**（**200**～**300** 万台）の販売を目指している。また、ホンダは **2030** 年に世  
界販売の **2/3** を電動化車両に切り替え、トヨタ自動車は **2050** 年にガソリン車を  
ほぼゼロにする計画を打ち出す等、各自自動車メーカーで戦略の練り直しが図られ  
ている。そのため、調査会社のブルームバーグ・ニューエナジー・ファイナン  
ス（BNEF）によると、**2040** 年に世界の新車販売における電気自動車の比率が  
**54%**に達するとの見通しが発表されている。このように、自動車の電動（EV）  
化が進展すると考えられるが、普及のためには、電動（EV）化の課題である走  
行距離（電費）の向上を解決することが重要である。そのためには、車両の軽  
量化ならびにエアコンやヒータの使用電力の出威厳等の対策が必要となる。軽  
量化のためには、ボディーのカーボンファイバー強化樹脂（CFRP）化等、様々



な努力が重ねられているが、エレクトロニクス製品も例外ではなく、フレキシブル化等の軽量化が進むと推定される。また、エアコンやヒータの使用電力の抑制のためには、コックピット等、車全体の遮熱が重要であり、一部遮熱用途に ITO ナノフィラーを用いた遮熱ガラス等が採用されている。そのため、透明性と機能を両立する遮熱ナノ微粒子が電動（EV）化進展に重要であり、合成に向けてプラズマへの期待が高まっている。

また、電動（EV）化の加速に加え、車載のエレクトロニクス（電子）化が進展している。特に、衝突回避・車線逸脱防止等の安全運転支援システム(ADAS)の搭載が著しく進展しており、一部の先進国では、事故回避に向け、標準化が検討されている。また、近い将来、自動運転支援システムも普及の様相を呈しており、これらシステムに必須のカメラ・ミリ波レーダー・センサー類とともに、電子制御ユニット（ECU）等の電子部品の需要が拡大しており、これらに使われる半導体等の電子部品の需要が拡大しており、これら生産に向け、プラズマの利用が益々重要となることが予想される。

さらに、周知の通り、京都議定書やパリ協定等により、地球温暖化に対する国際的な取り組みが進められている。また、製造業でも企業責任として、製造時に排出される CO<sub>2</sub>や蒸散付加物質の低減に取り組んでいる。具体的には、生産時間の短縮・工程の簡素化・利用効率の向上等による生産性の改善や再生利用エネルギー等によるクリーンエネルギーの活用を進めている。このような中、溶剤や廃液を低減や蒸散の抑制も求められており、溶剤等を使用するウェットプロセスから、プラズマを活用したドライプロセスへの移行も進むと予測される。

これに対し、ガソリン車やディーゼル車等の内燃機関車も 2030 年までは、現状同等以上の生産を推移し、また、電動（EV）化によっても BEV 車（Battery

Electric Vehicle) を除き、内燃機関も併用した自動車が生産される。そのため、環境規制・蒸散規制に配慮した製品製造が必要であり、上述の環境に優しいモノ造りの考えも合わさって、プラズマ利用は、今以上に、重要と確信している。

## **1.2 外部環境動向変化**

### **1.2.1 エレクトロニクス産業を取り巻く環境・動向**

先述の通り、エレクトロニクス産業は、近年、韓国・台湾・中国等が技術力を高め、市場で圧倒的な競争力を発揮している。そのため、競争が激化し、商品を市場に投入した後、年月を掛けてシェアを拡大しながら利益を確保する従来型の仕組みが破綻してしまい、製品寿命が極端に短くなっている。このように、市場構造が変化し同じ製品が市場で長続きしなくなったため、収益確保はもとより、研究開発に要した投資さえ回収することが容易ではなくなっている。

また、従来の産業構造は、総合技術を有するメーカーがプロセスイノベーションを推進し、開発・量産ともに競争優位性を保持し先導していたが、軽薄短小や高性能化に伴い真空装置やリソグラフィ等の巨大投資が増え続けている。そのため単独では巨大投資を賄えなくなり、生産システムが変遷し合併や分業体制等、産業構造が変革したが、投資回収に向け連続生産が必要となり、需要過多となっても生産を調整することができず収益を圧迫している。

さらに、従来のシーズオリエンテッド型プロセスイノベーションでは、収益を得ることが難しくなっており、何を開発するかニーズ提案型のプロダクトイノベーションが重要となっているが、従来のような明確なターゲットが見当たらず、高付加価値化・高収益化を阻害する要因となっている。

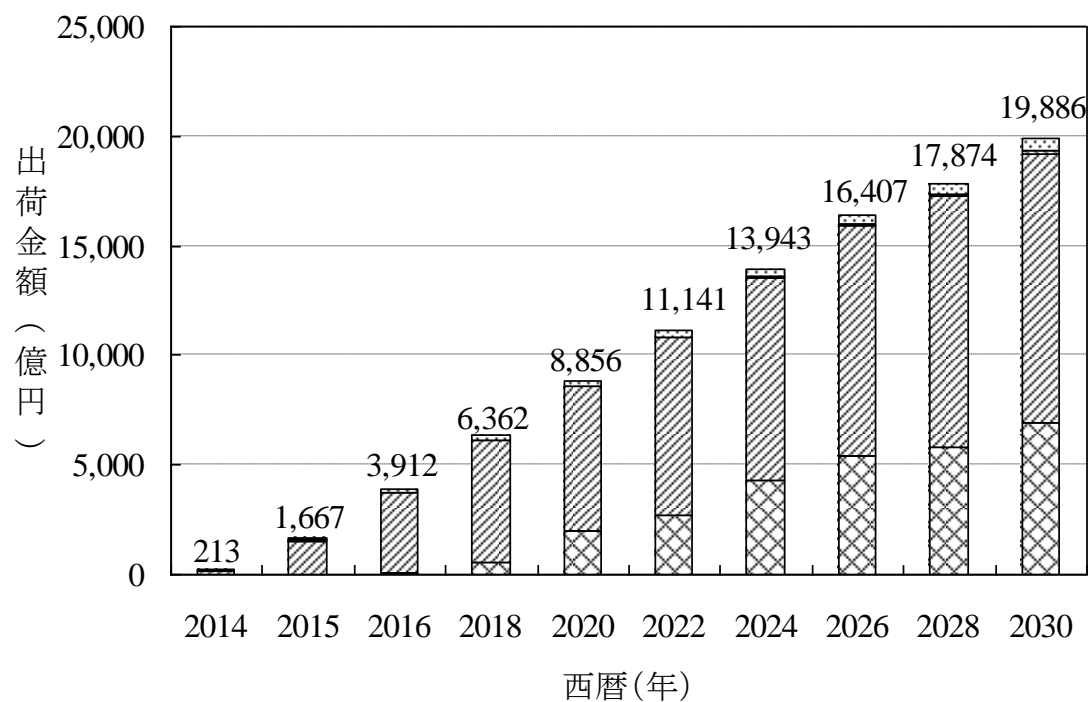
これに対し、大面積生産により、生産性を高め、収益率を向上させること

や付加価値の高い次世代エレクトロニクス商品の開発が重要となる。

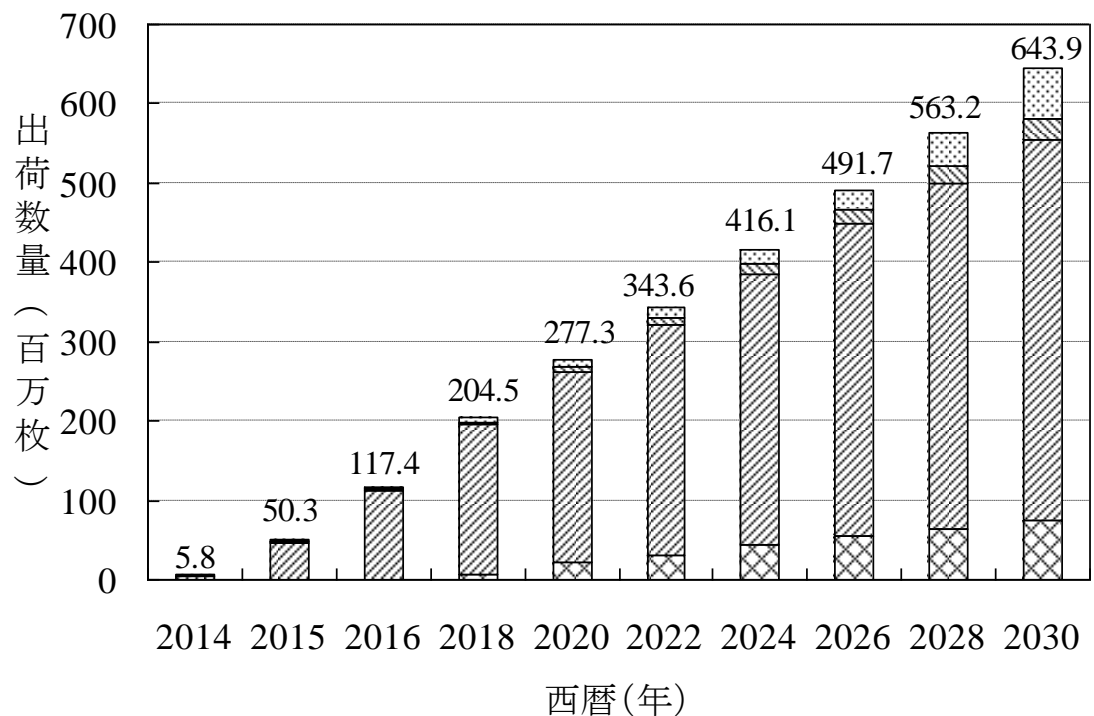
そのような中、エネルギー政策・省エネ・低炭素社会・ユビキタス社会の実現等により、次世代エレクトロニクス産業として、軽くて薄くフレキシブルで割れにくいフレキブルエレクトロニクスや投資の少ない有機材料を深化させたプリンタブルエレクトロニクス（有機エレクトロニクス）が注目されている。

特に近年のディスプレイの進化は目覚ましく、ブラウン管からプラズマディスプレイへ、また、液晶ディスプレイへと進化を遂げている。その中で、昨今の液晶ディスプレイは、大型化や LED バックライト、4K・8K に代表されるように高画質化が進展している。その一方で、低価格化が進み、プラズマディスプレイからの撤退や海外製品の流入により、ディスプレイ自身が儲からない商品となりつつある。このような中、高付加価値ディスプレイとして、薄肉・軽量でフレキシブルな有機 EL ディスプレイ(AMOLED)が韓国を中心に商品化されつつある。特に、出荷数量は年々増加し、2030 年には、ワールドワイドで、市場規模が約 2 兆円になると予想されている。そのため製法として、ロール・ツー・ロールに代表されるフレキシブル・プリンタブル化が進展すると予測されている<sup>1)</sup>。

なお、ロール・ツー・ロール製法で成膜や印刷等を行う場合、ボビンに巻かれたフィルム基材を繰り出し成膜や印刷等を行う直前に品質を確保するために、フィルム基材（ベースフィルム）に付着しているコンタミの除去、フィルム基材の平滑化、成膜材料とフィルム基材との接着性向上に向けた表面改質等の処理が必要である。特に、減圧下でロール・ツー・ロールにてハイバリア膜や透明電極等をスパッタ成膜する場合、低圧で上記表面処理能力に富み環境に優しいプラズマ表面処理が有用と考えられる。



■ 大型AMOLED ■ 中小型AMOLED ■ PMOLED ■ 電子ペーパー



■ 大型AMOLED ■ 中小型AMOLED ■ PMOLED ■ 電子ペーパー

図 1-1. 有機エレクトロニクスディスプレイの市場規模 <sup>1)</sup>

## 1.2.2 自動車産業の外部環境変化

周知の通り、地球温暖化の問題、限りある化石燃料に対する危機感、安全性・快適性の向上、自動運転等の視点から、自動車産業は、駆動系・システム等において各種著しく変貌しつつあり 100 年に 1 度の変革期といわれており、以下に今後の自動車動向を述べる。

### 1) 自動車販売台数の推移

下記にワールドワイドのエリア別総市場予測を示す。日本市場は、リーマン・ショックからの回復基調にあるものの、リーマン・ショック前の 600 万台をピークに、人口減・若者の自動車離れ等により、販売量が減少傾向にある。一方、世界的には、BRICS（ブラジル・ロシア・インド・中国・南アフリカ）をはじめとする新興国や東南アジア等の発展途上国の成長により、自動車産業は、益々発展（2030 年には、2015 年の 1.5 倍弱まで堅調に推移）すると予想されている。

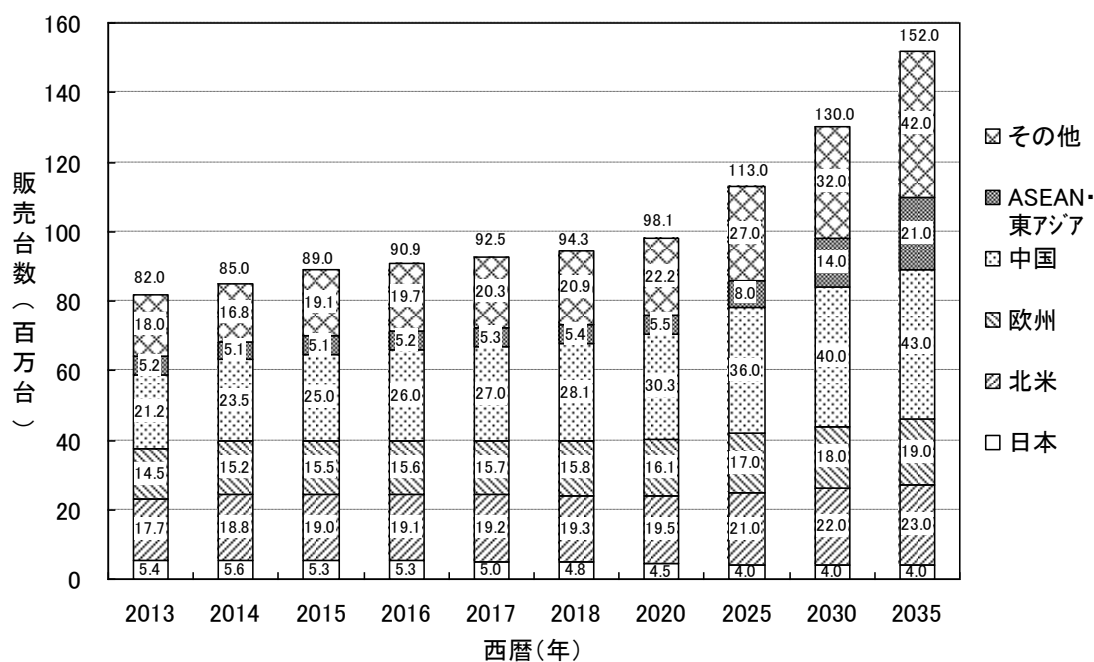


図 1-2. エリア別自動車総市場規模推移<sup>2)</sup>

## 2) 駆動系の変遷

図 1-3 に、ガソリン (GS)・ディーゼル等を燃料とする内燃機関車 (以下、内燃車と略す) と HEV・EV 等の環境対応車 (電動車) の世界販売台数を示す。この図からも解るように、環境対応車 (電動車) の販売台数は、年々増加傾向にあり、2025 年～2030 年以降に、電動化が急激に進む傾向にある。一方従来の内燃車の販売台数は、2025 年～2030 年まで、堅調に推移するものの、その後、電動車の進展に伴い、販売台数は、減少すると予想されているが、2030 年までは、内燃車が全体のかんりの割合を占めている。

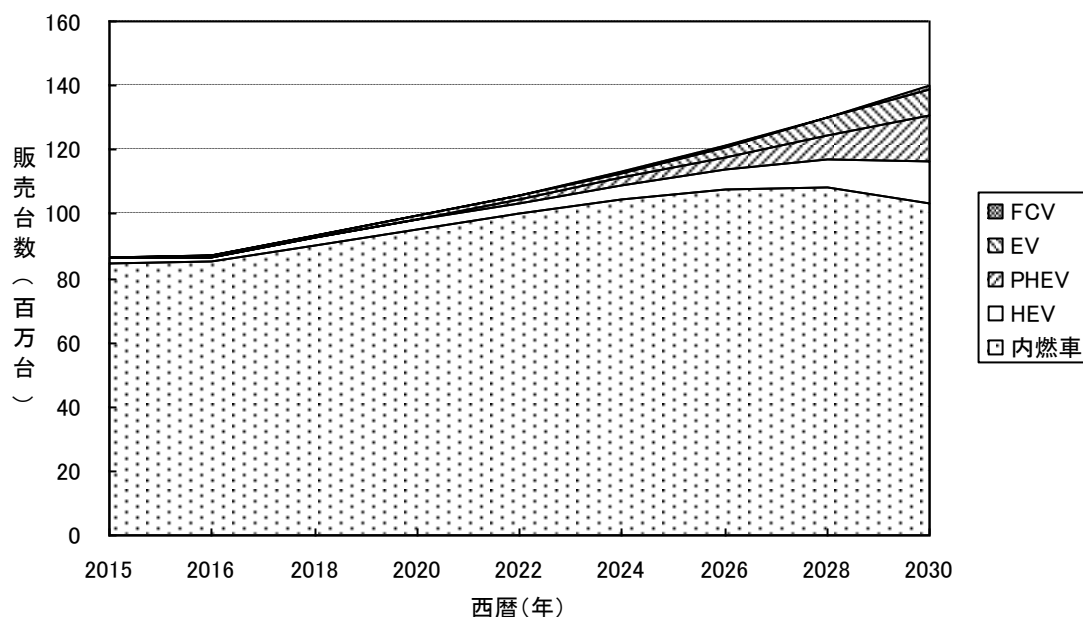


図 1-3. エリア別自動車総市場規模推移 <sup>3)</sup>

## 3) 自動車総市場における環境対応 (電動) 車の販売台数推移

(電動車: HEV、PHEV、EV、FCV、48V マイルドハイブリッド車)

トヨタのプリウスに代表されるハイブリッド(HEV)車やテスラモータ・日産の電気自動(EV)車を皮切りに、自動車の電動 (EV) 化が進展しており、2030 年には、自動車総市場の約 1 割 (1,268 万台/年) が電動 (EV) 化する

ると予想されている。しかし、昨今では、VW が自社販売の 25%を BEV (Battery Electric Vehicle) 車への置き換えを宣言しており、トヨタも 2020 年までに BEV 車への本格投入を表明しており、そのため自動車の電動(EV) 化販売比率が益々加速するものと考えられる。

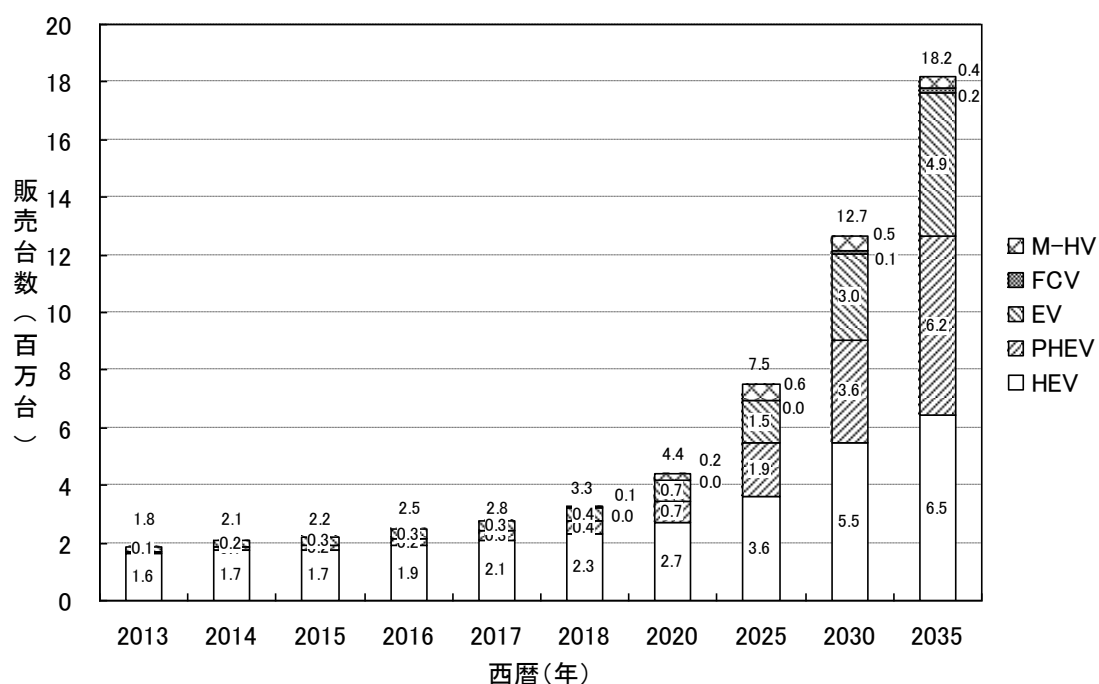


図 1-4. 自動車総市場における環境対応（電動）車の販売台数推移 <sup>4)</sup>

#### 4) 車載エレクトロニクス動向 <sup>5)</sup>

自動車の電子制御は、近年目覚ましいものがあり、車載コンピュータ (ECU : Electronic Control Unit) は 20 個/台以上搭載されている。また、電子部品の占める割合は、コスト比率で、エンジン車で最大 30%、ハイブリッド車では 50%、電気自動車では 70%に達しており、電動 (EV) 化に伴い、車載エレクトロニクス化が著しい。

さらに、先述の衝突回避、パーキングアシスト、アクティブ・クルーズ・コントロール、車両全周囲認識、ナイトビジョン等の安全運転や自動運転

等の先進運転支援システム(ADAS)の普及に伴い、ミリ波レーダー・カメラ・センサー等の搭載が増大するとともに、今後ヘッドライトコントロール、ヘッドアップディスプレイ(HUD)、パネルの電子化、ディスプレイによる制御等、自動車が電子化する。また、コネクティッド化により高速で大容量の車載ネットワークやインターフェースが求められている。さらに、スマートフォン・タブレット PC(Personal Computer)等の携帯機器との連動等、電子化ニーズが多様化している。

## **5) 自動車の新たな潮流**

このように、衝突回避、パーキングアシスト、アクティブ・クルーズ・コントロール、車両全周囲認識、ナイトビジョン等の安全運転や自動運転等の先進運転支援システム(ADAS)が想定以上に搭載されつつあり、2030年には、5,800万台／年まで普及する様相を呈しており、大規模市場化が予想されている<sup>4)</sup>。

また、昨今トレンドの自動運転・電動(EV)化・コネクティッド等に伴い、自動車産業は、今後大きく変遷すると言われており、変遷に沿った開発が肝要である。

## **6) 軽量化の進展**

昨今、内燃車、電動車に関わらず、環境配慮・燃費向上の観点から自動車の軽量化が加速している。例えば、ボディ・ガラス窓の樹脂化(CFRP含)や異種金属との接合等、多種多様の軽量化が進められている。そのような中、配管も例外ではなく、欧州を皮切りに、金属配管・金属タンクが樹脂化されている。なお、蒸散規制や耐候性等を満足するために、樹脂材



料の複層化等が進められている。例えば、燃料配管において、燃料の蒸散を抑えるフッ素樹脂配管の周りに耐候性を担保するためポリアミド 12 (PA12) 等が積層されている。

## **7) 燃費規制**

地球温暖化問題への世界的な意識の高まりから、温暖化ガス排出量の約 15%を占める自動車に対する大幅なエネルギー効率の改善を実現すべく、自動車の燃費改善・CO<sub>2</sub> 排出削減を目的とした燃費規制が各国で導入され、年々厳しくなっている。そのため自動車メーカ各社は、内燃機関技術の改善に加えて、EV（電動）化・軽量化等の様々な、技術開発を進めている。

燃費規制の算出には、1km 走行当たりの CO<sub>2</sub>排出量が用いられており、欧州では、車両の CO<sub>2</sub>排出量 (g/km) は、「欧州新燃費測定方法」(New European Driving Cycle : NEDC) と呼ばれる試験モードで測定された排気ガス量、汚染密度、汚染濃度、走行距離を用いて算出される。なお、欧州では、乗用車について、新車の企業別平均 CO<sub>2</sub>排出量を、2015 年までに 130g/km 以下、2021 年までに 95g/km 以下とする目標を設定しており、2025 年以降の目標値についても欧州議会で検討されている。

### **【CO<sub>2</sub>排出量の算定式（欧州）】**

$$\text{CO}_2\text{排出量 (g/km)} = \text{排気ガス量 (L)} \times \text{汚染密度 (g/L)} \\ \times \text{汚染濃度 (ppm)} \cdot 10^{-6} \div \text{走行距離 (km)}$$

一方、米国では、乗用車及び小型トラックについて、車両の CO<sub>2</sub>排出量 (g/mile)は、市中走行モードと高速道路走行モードの 2 種類の条件で以下の 4 つの値（燃料中の炭素含有割合、炭化水素排出量、一酸化炭素排出量、二酸化炭素排出量）を測定し、市中走行モードの測定結果に 0.55 を、高速

道路走行モードの測定結果に 0.45 を乗じ、足し合わせたものを採用しており、新車の企業別平均 CO<sub>2</sub>排出量を 2016 年までに 155g/km 以下、2025 年までに 101g/km 以下とする目標を設定している。

【CO<sub>2</sub>排出量の算定式（米国）】

CREE:排ガス中の炭素含有物質の合計

CWF:テスト燃料中の炭素含有割合

HC:炭化水素排出量(g/mile)

CO:一酸化炭素排出量(g/mile)

CO<sub>2</sub>: 二酸化炭素排出量(g/mile)

$$\text{CREE (g/mile)} = (\text{CWF}/0.237 \times \text{HC}) + (1.571 \times \text{CO}) + \text{CO}_2$$

〔CREE:排ガス中の炭素含有物質の合計、CWF:テスト燃料中の炭素含有割合、HC:炭化水素排出量(g/mile)、CO:一酸化炭素排出量(g/mile)、CO<sub>2</sub>: 二酸化炭素排出量(g/mile)〕

なお、企業別平均 CO<sub>2</sub>排出量とは、CAFE（企業別平均燃費基準、Corporate Average Fuel Efficiency）方式による燃費を CO<sub>2</sub>排出量で換算したもので、車両重量の区分毎に燃費を評価していた従来方式（車両の重量区分毎に現状最も燃費が優れた車種を基準に取り、規制が行われる数年後の技術的進歩による改善率を考慮した上で、事前に燃費規制の基準を決定していたトップランナー方式で、実際の出荷台数を加味した平均燃費が車両重量の区分毎に燃費規制値をクリアできたかを評価）に対して、CAFE 方式は、自動車会社毎に異なる燃費規制値が設定され、その自動車会社自身が規制値をクリアできたかが評価される。そのため規制の達成・未達成は企業イメージに直結する一方で、地球温暖化対策としての絶対的な CO<sub>2</sub> の削減には直接繋がりにくい。この歯止めとして、年々厳しくなる燃費規

制は、車両が重いクルマほど燃費改善率が高くなるように設定されており、メーカーとしては大型車といえども車両の軽量化は必須となっている。このように、CAFE（企業別平均燃費基準）方式は、国際基準に配慮しており、米国、欧州、中国では既に CAFE 方式を採用し、世界的に広まっている方式で、日本でも 2020 年から採用される。なお、2020 年の CO<sub>2</sub>排出目標は、日本 $\leq 122\text{g/km}$  以下、中国 $\leq 117\text{g/km}$  以下となっている。

これとは別に、カリフォルニア州大気資源局(CARB) が定めるカリフォルニア州の規制をはじめとする 10 州が採用する ZEV（Zero Emission Vehicle） 規制は 2017 年後半から強化され、メーカーは一定以上の BEV（Battery Electric Vehicle）や PHEV（Plug-in Hybrid Electric Vehicle）等を販売することが義務付けられるため、各社は対応を迫られている。これら規制により、今後自動車メーカーは、内燃機関の改善や電動（EV）化により対応が進められている。

## **8) 蒸散規制対応**

自動車（内燃機関車）からは、排出ガスとは別にガソリン燃料等の環境負荷物質（VOC）が蒸散している。蒸散の種類は、走行時、停止直後、駐車時、給油時の 4 つに分類され、それぞれに対しての排出量が規制されている。なお、発生要因は、材質による透過、活性炭キャニスタの容量を超えて発生するもの、燃料漏れ、給油時の燃料タンク内気化成分が追い出されて発生する等、様々な要因がある。そのためカリフォルニア州大気資源局(CARB)や米国による走行時ロス規制（ $\leq 0.05\text{g/mile}$ ）等の規制が設けられている。

このような状況の下、自動車の燃料系ホースにおいて、軽量化や燃料蒸

散抑制のため、従来の鋼管やゴムホースから樹脂チューブへの置き換えが進んでいる。なお、従来の樹脂チューブは、PA11 や PA12 等の単層品により構成されていたが、LEV2・LEV3 規制以降、内層に燃料蒸散を抑制する樹脂が設けられており、その外層に PA12 等の樹脂が積層された複層構造となっている。しかし、内層に用いられる蒸散抑制層は、ETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）等、難接着性のため、酸変性された ETFE 等を用いて、外層と共押出成形時に熔融接着させている。

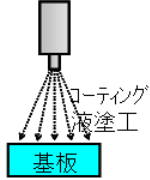
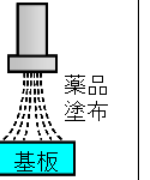
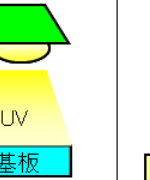
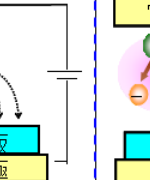
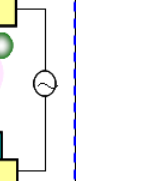
なお、ETFE 等を酸変性するためには、二軸押出機等を用いて、無水マレイン酸やカルボン酸等を原材料の ETFE 等と熔融混練し、変性しているが、混練に熱エネルギーを要したり、工程ロスが発生したり、ガスが発生する等、環境的に好ましいとは言えない。また、表面のみに接着成分が必要なのに対し、場合によっては、内部まで変性されるため、材料が経年劣化する可能性もあり、内層外周のみを変性するようにできれば、環境にも優しい改質方法となる。内層樹脂の外周のみ表面改質する方法には、プラズマ改質等が有益である。

## 1.3 プラズマ生成機構・特徴

### 1.3.1 表面改質法の種類と特徴

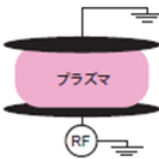
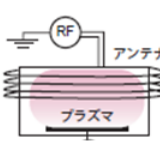
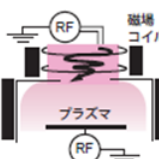
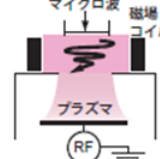
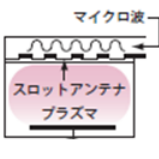
プリンタブルエレクトロニクスやフレキシブルエレクトロニクスの進展に向け、生産性やコストの観点から、ロール・ツー・ロール連続成膜プロセスによる高機能性フィルムの開発が進められている。当該開発において、ロール・ツー・ロール連続成膜プロセスに用いられるフィルム基材（ベースフィルム）への表面改質や機能性薄膜形成技術の開発が重要である。地球温暖化対策として、エレクトロニクス産業はもとより、自動車産業等、各種産業において、CO<sub>2</sub>の排出や環境負荷物質等の蒸散等を抑制する環境に優しい革新的な技術が必須である。

そこで、このような観点から、世の中の表面改質（成膜含）について見てみると、塗布・ゾルゲル、エッチング、UV、コロナ放電、プラズマ等が代表的な改質法が知られている（図 1-5）。

	塗布・ゾルゲル	エッチング	UV	コロナ放電	プラズマ
構成・手法	 コーティング液塗工 基板 スパッタ式のコーティングにより、被膜を形成する	 薬品塗布 基板 酸・アルカリ等で表面を凹凸・化学反応させる	 UV 基板 UVで表面の分子を切断	 基板 電極 雷放電にて表面を凹凸・分子切断する	 電極 基板 電極 プラズマにて表面を凹凸・化学反応・成膜させる
特徴	製法が簡易 被膜を形成 クラックが入りやすい VOC対策必要	製法が簡易 基材ダメージ大 VOC対策必要 成膜不可	製法が簡易 クリーニング効果有 改質効果小 成膜不可 改質に時間がかかる	製法が簡易 異常放電多発 局部処理 ピンホール発生 成膜不可	表面を改質 成膜可能 真空プラズマは減圧設備要 大気圧プラズマはガス流量大

**図1-5. 表面改質法の種類と特徴**

その中で、環境に優しく（有機溶剤等の薬品を使用せず所要率が高い）表面改質と成膜が可能なプラズマに着目した。

方式	CCP 〔容量結合型 プラズマ〕	ICP 〔誘導結合型 プラズマ〕	HWP 〔ヘリコン波 プラズマ〕	ECR 〔電子サイクロトロン 共鳴プラズマ〕	SWP 〔表面波 プラズマ〕
構成					
放電圧力 (Pa)	10～100	0.05～100	0.05～1	0.05～0.5	5～100
プラズマ密度 ( $m^{-3}$ )	～ $10^{16}$	～ $10^{18}$	$10^{18} \sim 10^{19}$	～ $10^{18}$	～ $10^{18}$
大面積化	可	不可	不可	不可	可
3次元対応	不可	可	可	可	可
イオン衝撃ダメージ	大	小	大	大	小
不純物汚染	有	無	無	無	無

**図1-6. プラズマ生成の種類と特徴<sup>6)</sup>**

そして、プラズマ生成の種類と特徴（図 1-6）から、プラズマ密度（反応性）が高く、大面積化や 3 次元対応が可能で、イオン衝撃ダメージや不純物汚染の少ない表面波プラズマ等のマイクロ波プラズマが特に有用と考えられる。なお、図 1-6 記載の 3 次元対応は、減圧下でのプラズマ生成空間から 3 次元品外周への表面改質が可能と考えられるものを可と表現した。特に、表面波プラズマにおいて、スロットアンテナを対抗して配置した場合、体積の大きなものの表面改質が可能となる<sup>21)</sup>。

### 1.3.2 減圧プラズマ生成機構

#### 1) 容量結合型プラズマ(CCP)<sup>7~9)</sup>

真空チャンバー内に金属等の導電性の平行平板型電極を設置し、整合器と直流阻止コンデンサを介して高周波電力(13.56MHz)を掛けることによってプラズマを生成する。このタイプのプラズマを容量結合型プラズマ(CCP: Capacitively Coupled Plasma)と呼び、その由来は電極間に生成したプラズマを一種の誘電体と見なすと平行平板型コンデンサを構成していることによる。

一般的なプラズマ生成条件は、圧力: 10~100Pa, 電極間隔: 1~10cm程度で、容易に大口径プラズマを生成できるため、表面処理、薄膜形成、エッチング等に多用されている。

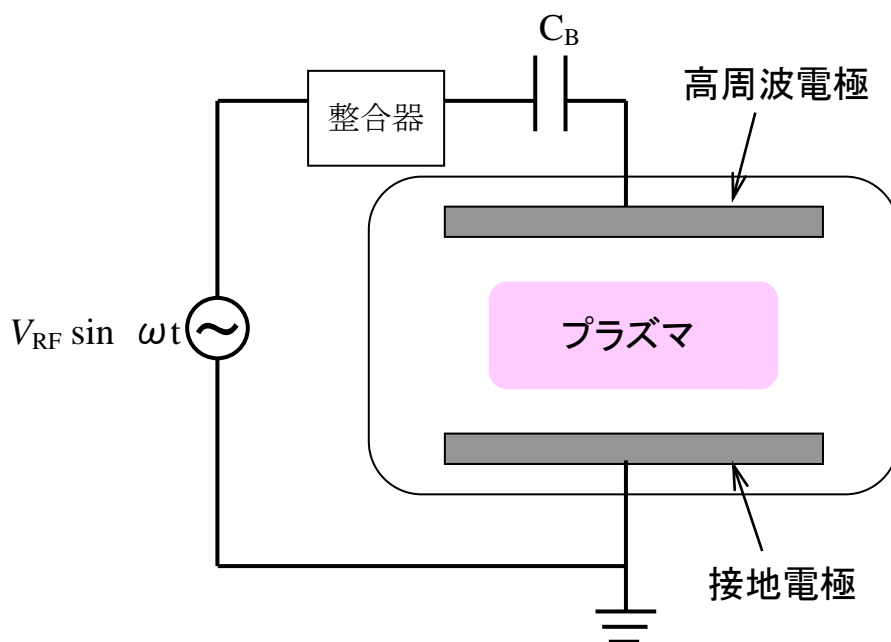
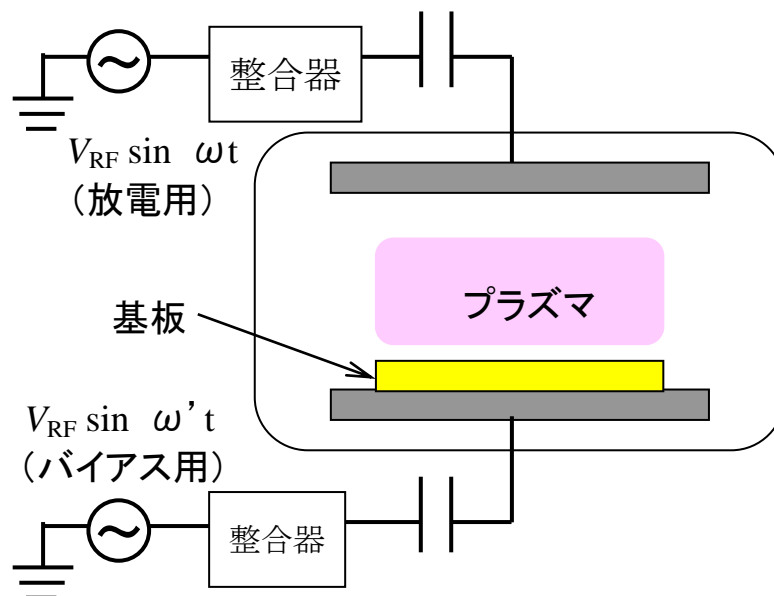


図1-7. 標準型

構成は、一般に図 1-7 のように、片側の電極を接地し、反対の電極（高周波電極）に RF を加える。このように容易にプラズマ生成ができるものの、

電子密度は  $10^{16}\text{m}^{-3}$  程度とあまり高くない。

このとき、高周波電極の面積は、設置電極面積よりも小さくなるため、負の直流電圧（自己バイアス）が発生し、プラズマと高周波電極とのシース間にかかる電圧で正イオンは高周波電極面に加速される。そのためイオン衝撃の効果を利用する場合には、基板を高周波電極側に配置し、イオン衝撃を避ける場合には接地電極側に配置する。しかし、この標準型の容量結合型プラズマ装置では、RF 電力を変化させたとき、イオンエネルギーとイオンフラックスを独立に制御できないため、基板をバイアスする方法として、図 1-8 のように、プラズマ生成のための RF 電源とは別に、RF (MHz 帯) 電源を設置する方法が用いられている。しかし、容量結合型プラズマは、プラズマ電位が高く、フィルム等の有機物に表面改質すると表面の凹凸が大きくなってしまう。また、容量結合型プラズマに高電圧バイアスを印加すると表面の凹凸が大きくなるため、フレキシブルディスプレイ用高透明フィルム基材の表面改質には注意が必要である。



**図1-8. 2周波型**



## 2) 誘導結合型プラズマ(ICP)<sup>7, 10~11)</sup>

図 1-9 のように、円筒型のガラス管にコイルを巻いて 13.56MHz の RF 電力をかけると、減圧状態でガラス管の内部にプラズマが容易に生成される。これは、アンテナ電流がつくる磁界  $H$  によって放電するものであり、磁界の時間変化が電界を誘導し、その電界で電子を加速してプラズマを維持することから、誘導結合プラズマ (inductively coupled plasma、略称：ICP) と呼ばれている。

なお、プラズマ密度： $10^{17} \sim 10^{18} \text{m}^{-3}$ 、プラズマサイズ：直径 30cm 程度、圧力範囲：1~40Pa 程度と、容易に大口径・高密度プラズマが得られるため、近年、半導体等のプラズマプロセスに多用されている。

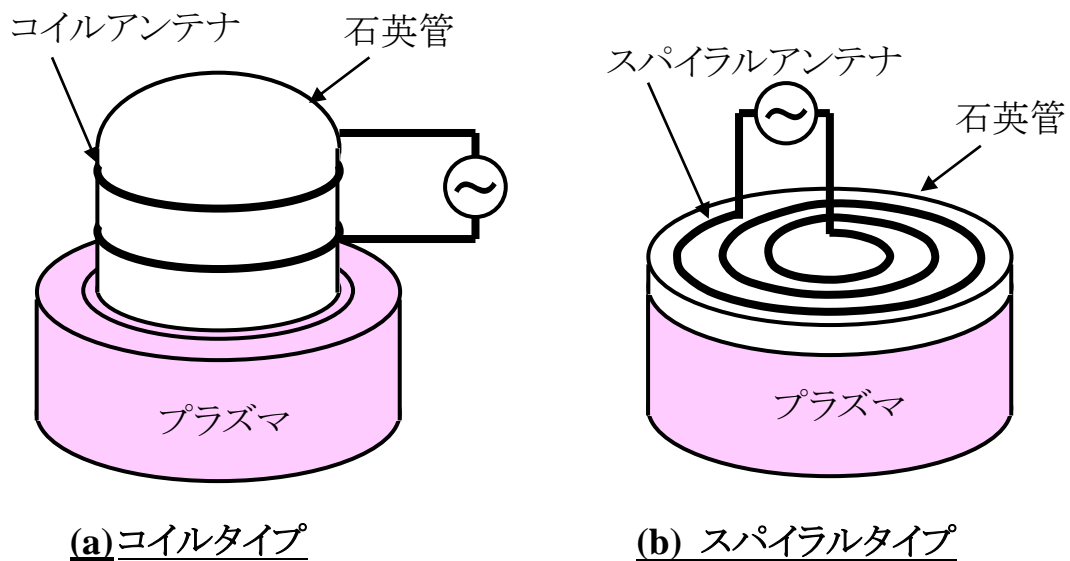


図1-9. 誘電結合型プラズマの概要

## 3) ヘリコン波プラズマ<sup>8, 10~13)</sup>

ヘリコン波とは磁化プラズマ中における軸方向に伝搬する右回りの円偏波の低周波部の波動である。磁場中において、電子サイクロトロン周波数より十分低い周波数 ( $\omega \ll \omega_c$ ) の高周波電流 (RF 電流) を励起用アンテナ

に流すことにより、ヘリコン波が励起され、ヘリコン波を介してプラズマ中の電子にエネルギー輸送され、低圧力でも高密度のプラズマを容易に生成することができる。このようにして生成するプラズマをヘリコン波プラズマ (helicon wave plasma) と呼ぶ。

図 1-10 に、ヘリコン波プラズマ装置の概略を示す。直径 10cm 程度の石英管の周りに、アンテナを設置し、弱い磁界 (10mT 程度) 中に、RF 高周波電力 (13.56MHz、数 kW) を印加すると、1~5Pa の圧力において  $10^{18}$  ~  $10^{19}\text{m}^{-3}$  の高密度プラズマが生成される。

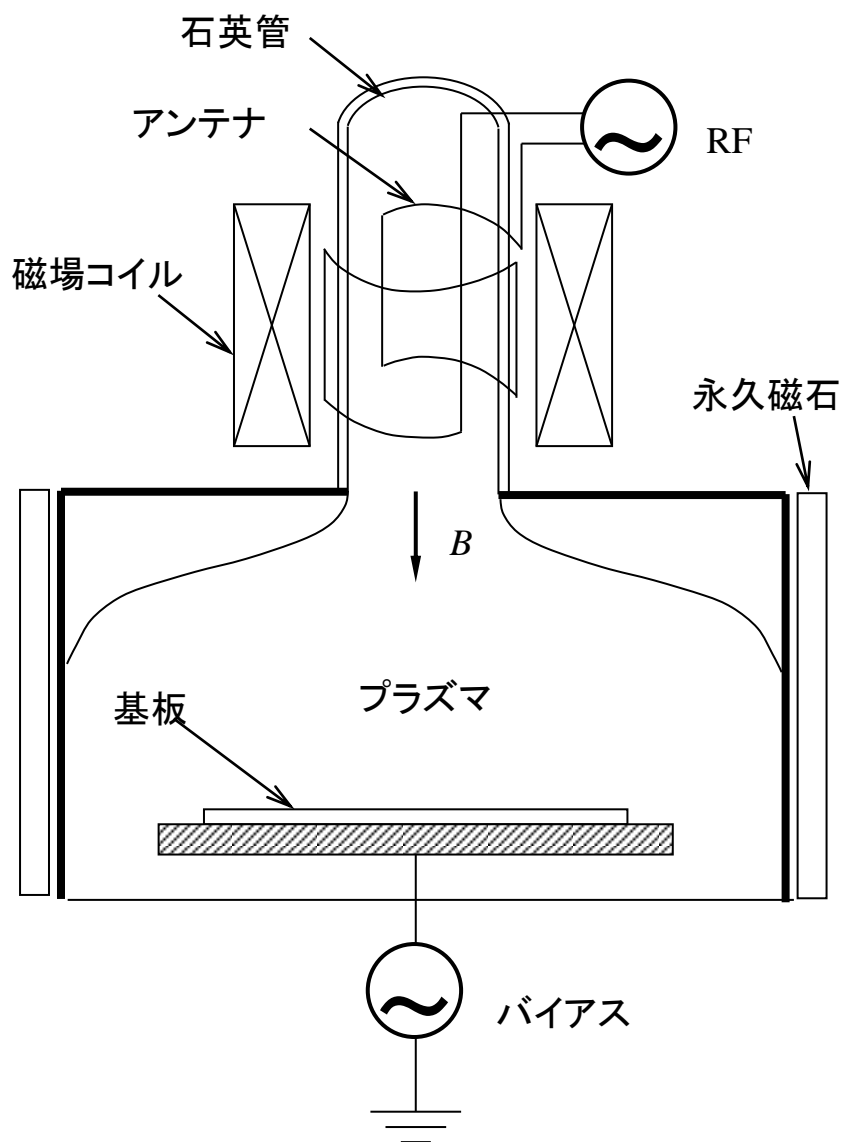


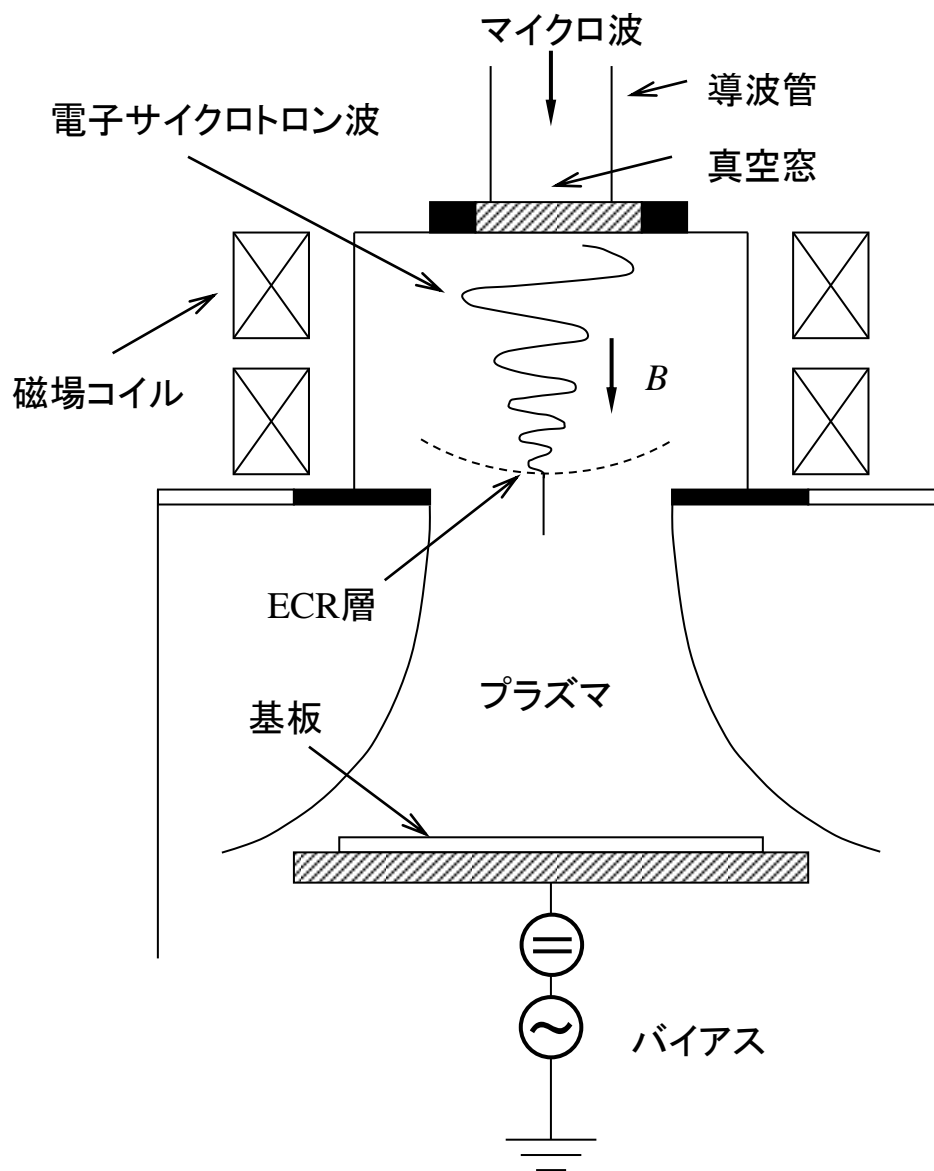
図1-10. ヘリコン波プラズマ装置概略

#### 4) ECR プラズマ<sup>14~15)</sup>

マイクロ波プラズマは、高密度で表面改質効果が高いが、低圧でのプラズマ生成・維持に課題がある。この課題に対し、磁場を利用した電子サイクロトロン共鳴（ECR : electron cyclotron resonance）を併用して、マイクロ波プラズマを低圧力で高密度に生成する方式が開発され、ECR プラズマと呼ばれている。

以下に原理を示す。磁場により、電子はローレンツカを受け、磁力線に巻きついて回転運動を行う。その電子サイクロトロン共鳴周波数は、 $\omega/2\pi = eB/2\pi m_e$  の式で求められる。例えば、電子サイクロトロン周波数が 2.45GHz の場合、共振する磁力は、 $B=87.5\text{mT}$  となる。つまり、磁場で 2.45GHz の変動電場により、電子が ECR 加速される。このように、 $\omega$  と  $\omega_c$  が一致するとき、電子の共鳴的加速が起こり、高い運動エネルギーを得るので、電子サイクロトロン共鳴と呼ばれている。故に、これを利用する ECR プラズマ装置では、マイクロ波エネルギーを吸収した高速電子が頻繁に電離を行うので、低圧力でも高密度プラズマが得られる。

図 1-11 に、ECR プラズマ装置の代表例を示す。1kW 程度のマイクロ波 (2.45GHz) を真空窓から注入し、その近傍に 100mT 程度の磁場を掛けると、磁場が 87.5mT となる位置で、電子サイクロトロン共鳴により、低圧力 (0.05~1Pa) でも高密度 ( $= 10^{17}\text{m}^{-3}$ ) のプラズマを安定的に生成することができる<sup>87)</sup>。但し、面積に制約があり、シリコンウエハー等のバッチ式もしくは枚葉式生産には向くものの、幅の広いロール・ツー・ロールには、不向きである。



**図1-11. ECRプラズマ装置の概要**

## 5) 表面波プラズマ(SWP)<sup>16～20)</sup>

従来無磁場タイプのマイクロ波プラズマは、殆ど直径数 cm 以下の円筒状プラズマの生成に関するものであったが、プロセス用にニーズの高い大面積化を達成するために、近年、図 1-12 のように、導波管壁に設けた細長いスロットアンテナやランチャーから石英窓を通して真空チャンバー内にマイクロ波を導入する方式の表面波プラズマが開発された。なお、磁場を用いなくても高密度プラズマの生成が可能なことから、近年、半導体プロセス等で注目されている。

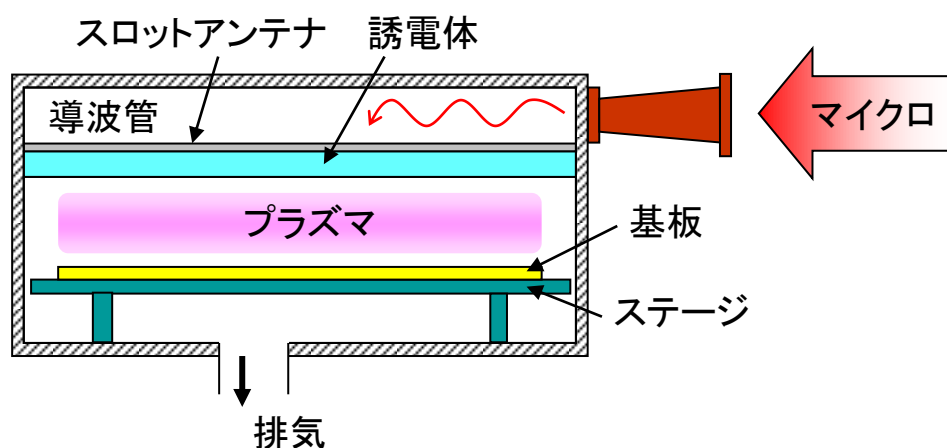


図1-12. 表面波プラズマ装置の概略

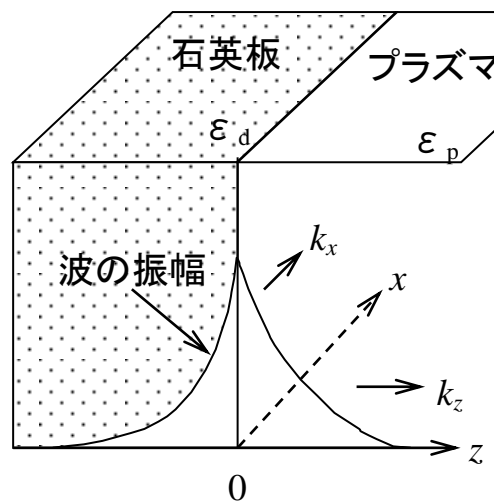
表面波プラズマでは、スロットアンテナに隣接する誘電体の誘電率を  $\epsilon_d$  とすると、表面波が存在できる条件は次式となる。

$$n_e \geq n_{e,\text{crit}} = (1 + \epsilon_d) n_{\text{cut}}$$

$n_{e,\text{crit}}$  : 表面波プラズマが生成するための下限の電子密度

$n_{\text{cut}}$  : マイクロ波周波数と合致するプラズマ周波数となる  
プラズマ密度

この式から、例えば  $n_{\text{cut}} = 7.4 \times 10^{16} \text{m}^{-3}$  (2.45GHz) に対し、石英板 ( $\epsilon_d = 3.8$ ) を用いた場合、 $n_{\text{e,crit}} = 3.6 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$  以上の電子密度が表面波励起の条件となる。なお、表面波プラズマの電界強度分布は、図 1-13 に示すように誘電体境界面から急激に減衰し、表面波は、誘電体とプラズマとの境界面を伝搬する。



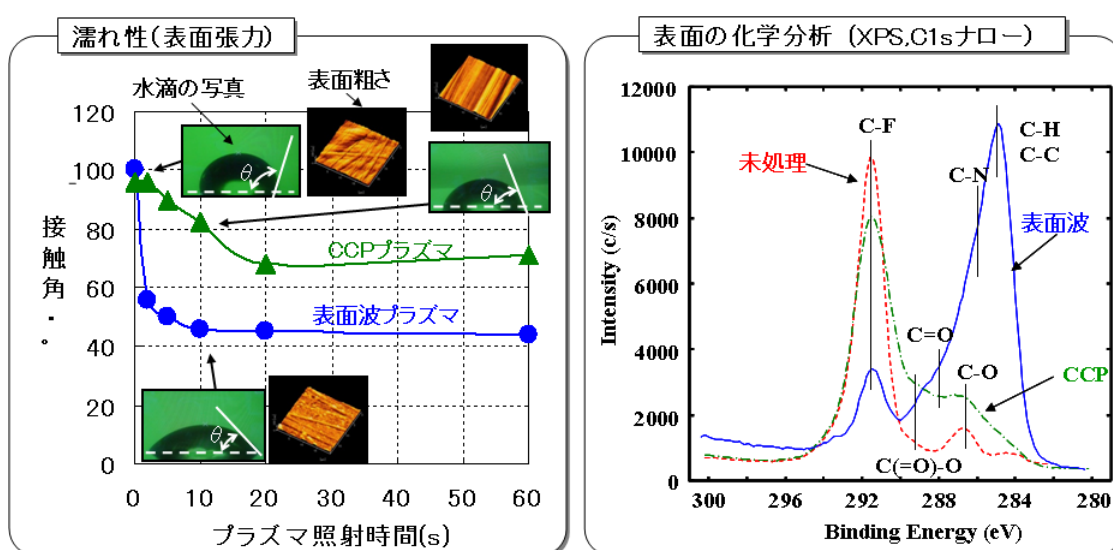
**図1-13. 表面波の伝わり方**

## 6) プラズマ表面改質効果基本検証<sup>21)</sup>

産業用途の樹脂表面の改質に適するプラズマ技術を研究するために、プラズマ表面改質効果を基本検証として研究した、フッ素樹脂表面に容量結合型プラズマ(CCP)と表面波プラズマ (SWP) を Ar ガス雰囲気中、減圧 (13Pa) 下で照射し、改質効果を検証するために、水接触角と XPS にて界面の状態を測定した (図 1-14)。

その結果、容量結合型プラズマ(CCP)と比較し表面波プラズマ (SWP) は、短時間で水接触角が低下した。なお、表面波プラズマは、プラズマ電位が低く無電位に近いとため、被処理体の表面を粗面化しにくい。一方、容

量結合型プラズマ(CCP)は、プラズマ電位が高いため、樹脂フィルム等の表面を粗面化しやすい。また、XPS ナロー分析 (C1s) から、292eV 近辺の C-F 結合状態や 286~289eV 近辺の CO 結合形成状態の観察により、親水化効果が高いことが分かり、表面波プラズマ(SWP)の改質効果の高さを確認した。



**図1-14. プラズマ表面改質効果基本検証**

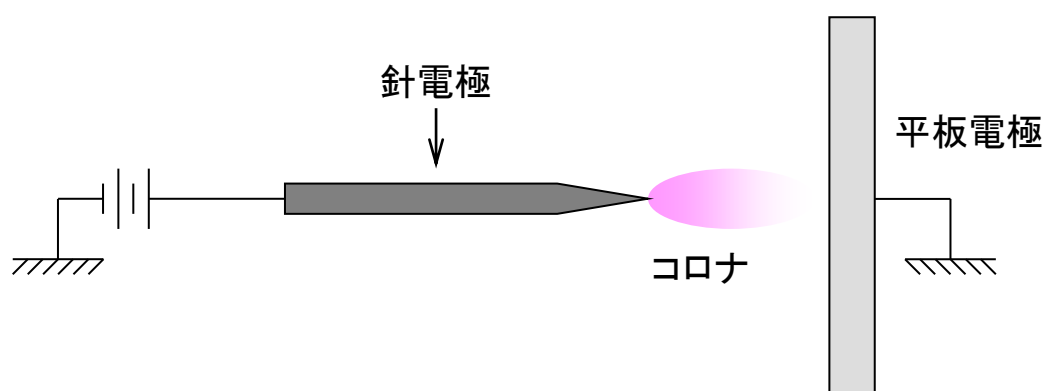
なお、表面波プラズマは、高密度( $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ )、低電子温度( $\sim 2 \text{ eV}$ )、低プラズマ電位( $\sim 10 \text{ V}$ )等の特徴を有しており、RF プラズマに比べ高速・低ダメージなプロセスが期待できる。さらに、マイクロ波の入射によりプラズマを励起するのでプラズマ生成領域における空間的な制約がない。それゆえ多角的に表面波プラズマを励起することで、空間的に均一なプラズマを生成することも可能である。



### 1.3.3 大気圧プラズマ生成機構

#### 1) コロナ放電<sup>22~25)</sup>

図 1-15 にコロナ放電の概略を示す。平板や円筒等の接地電極に対して、先の尖った針状の高電圧電極を配置（電極間隔：数 mm 程度）し、針状の電極に高い正電圧を印加すると、コロナ放電と呼ばれる微弱な不安定放電が起こり、電圧を高めるに伴い、針の先端が淡い光で覆われるグローコロナ、針の先端から平板等の接地電極に向かって長く伸びた形の発光部を呈すブラシコロナ、糸状の発光部に多数分かれて平板等の接地電極と繋がるストリーマコロナが発生する。実際は、高電圧電極をアレイ化することにより、フィルム等の表面改質に用いられている。しかし、放電が局部集中し、基材へのダメージや局部改質等の課題がある。

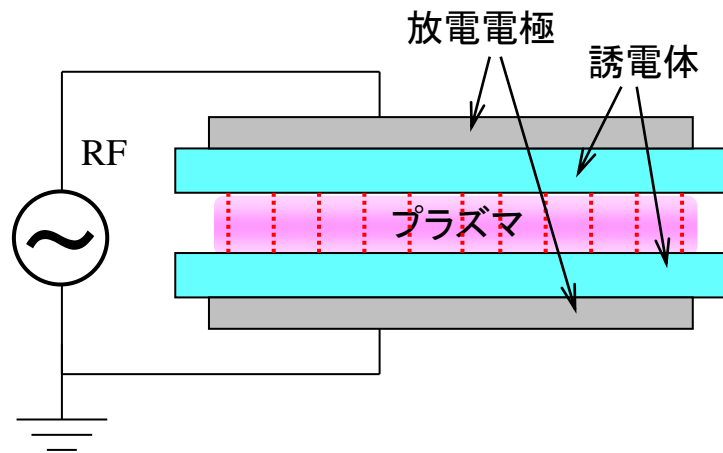


**図1-15. コロナ放電**

#### 2) 誘電体バリア放電<sup>26~39)</sup>

誘電体バリア放電の概略を図 1-16 に示す。平行平板電極の少なくとも一方に誘電体を配置する。その後、交流高電圧を流し、プラズマを生成する。このプラズマは、誘電体バリア放電（dielectric barrier discharge、略称：DBD）と呼ばれ、通常、電極間距離：数 mm、交流電圧：10~20 kV、周波

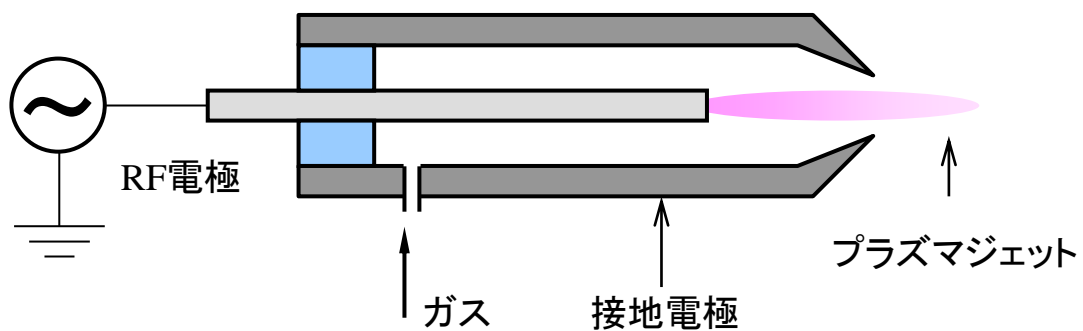
数：50 Hz～10 kHz 程度の条件でプラズマを生成する。



**図1-16. 誘電体バリア放電**

### **3) 大気圧高周波プラズマジェット** 15,40～42)

近年、大気圧プラズマの研究が活発に行われており、中でもトーチ型の大気圧プラズマジェットの研究は著しく、接着性や親水性の向上、滅菌等、様々な分野で採用されている。構成は、同軸状の電極、マスフローコントローラ（～10slm）、高周波電源（数 kHz～数十 kHz もしくは 13.56MHz）等からなり、He・Ar・N<sub>2</sub>・O<sub>2</sub> 等のガスフローに沿って、トーチ型プラズマ（ $10^{17} \sim 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ）を生成する（図 1-17）。



**図1-17. 大気圧高周波プラズマジェットの電極構造**

#### 4) 大気圧マイクロ波プラズマ

図 1-14 に示すように、減圧高密度表面波プラズマによる表面改質効果が高いことから、大気圧マイクロ波プラズマの表面改質基本効果を検証すべく、減圧表面波プラズマ生成装置を大気圧用に改造し、プラズマジェットとの表面改質効果を比較検証した。具体的には、アルミ製のチャンバー（長さ：0.3m、幅：0.1m、高さ：0.08m）に矩形導波管を介してステンレス製のスロットアンテナに 2.45GHz マイクロ波を導入し、スロット部にプラズマを生成した（図 1-18）。なお、実験は、流量 10slm の Ar ガスをチャンバーに導入し、マイクロ波電力：800W、スロットアンテナ／サンプル間距離：20mm の条件にて、THV（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオリドーパーフルオロアルキルビニルエーテル四元共重合体）と ETFE（エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体）の 2 種類のフッ素樹脂フィルム（厚さ 0.3mm）にマイクロ波プラズマを 20sec 照射した。

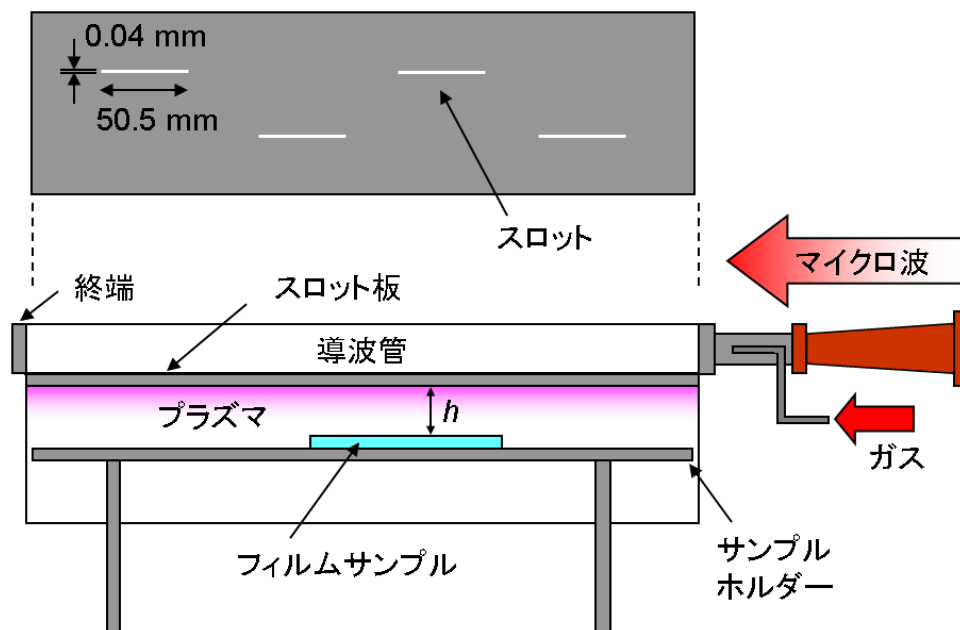


図1-18. 大気圧マイクロ波プラズマ生成基本装置の概略図

一方、プラズマジェットに関しては、図 1-17 に示す装置構成にて、キャリアガス：Ar、電力：370V×6A、プラズマ照射距離：10mm、プラズマ照射時間：20sec の条件で、同じく THV と ETFE フィルムを用い表面改質効果を検証した。

2 種類のフッ素樹脂へ表面改質を検証するため、プラズマ表面改質したサンプルの表面状態を XPS ワイドスキャンにて表面の元素の分析を行った（表 1-1）。その結果、大気圧マイクロ波プラズマによる表面の F 成分の減少と O 成分の増加を確認した。一方、アークプラズマによる表面改質に関しては、被処理体が THV の場合、未処理品と検出元素比率が変わらないため、改質効果が低いと考えられる。また、被処理体が ETFE の場合、F 比率が減少しているものの、O 比率が極度に増加しており、表面が焼けていると考えられる。

**表1-1. XPSワイドスキャン表面分析結果**

材質	処理	検出元素 (Atomic%)			
		C	F	O	N
THV	未処理	33.7	65.8	0.5	—
	アーク	34.5	64.4	1.2	—
	マイクロ波	39.6	57.4	2.3	0.7
ETFE	未処理	41.7	58.3	—	—
	アーク	43.8	44.0	10.7	1.5
	マイクロ波	46.9	51.3	1.9	—

そこで、さらに詳細に表面改質状態を観察するために、XPS による C1s ナロー分析を行った（図 1-19）。

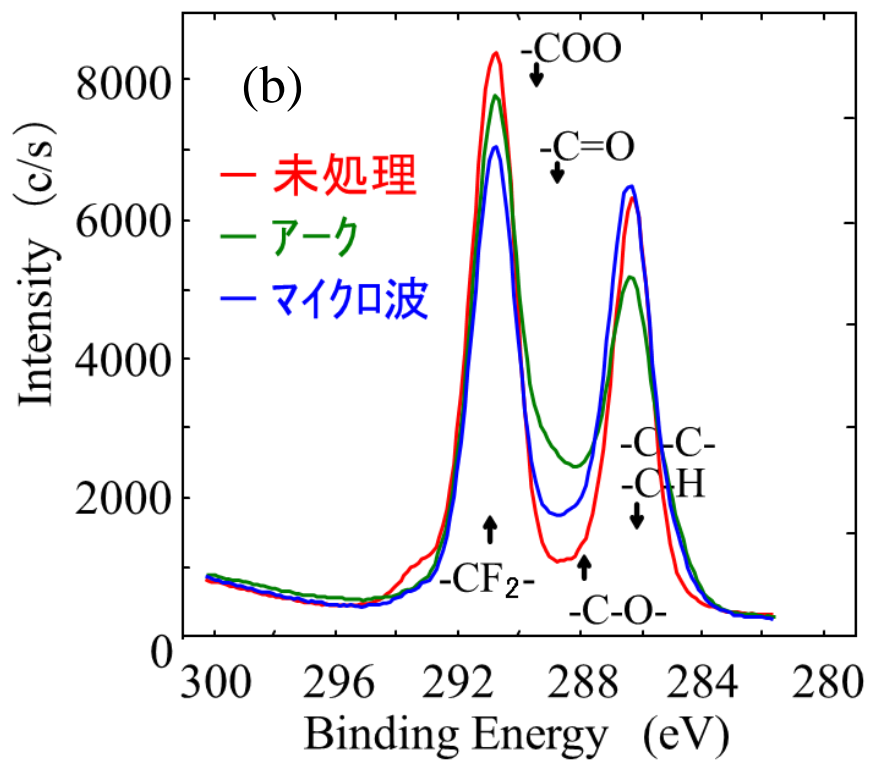
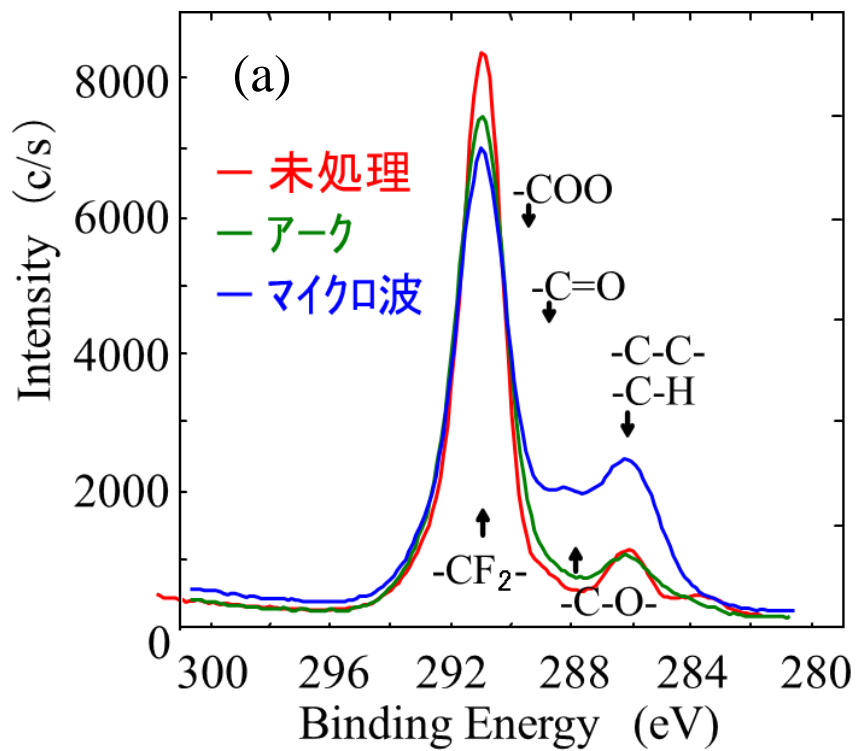


図 1-19. (a)THV フィルムおよびの(b)ETFE フィルムの

XPS (C1s) 分析結果

その結果、被処理体が THV フィルムの場合、アークプラズマでは表面改質状態が未処理品と同様につき、表面改質効果が低いことが判明した。一方、大気圧マイクロ波プラズマでは、C-F 結合に由来するピーク (292 eV) が減少し、286~290 eV において C-O および C=O に由来するピークの増加が観察された。このように、表面改質の難しい THV フィルムの表面を改質できることから、マイクロ波プラズマの表面改質効果が高いことを示唆している。

なお、ETFE フィルムに関しては、大気圧マイクロ波プラズマおよびアークプラズマともに、C-F 結合に由来するピーク (292 eV) が減少し、286~290 eV において C-O および C=O に由来するピークの増加が観察された。このことは、何れのプラズマでも表面改質効果があることを示しているが、先述の XPS ワイドスキャン測定および C1s ナロー分析での C-H もしくは C-C 結合を示すピークの減少から、アークプラズマによる表面改質は、表面が焼けている可能性が高く、品質面でも大気圧マイクロ波プラズマによる表面改質の方が好ましいと考えられる。

このように、大気圧マイクロ波プラズマは、樹脂全般に対する表面改質効果の可能性が高い。

## **1.4 研究の目的とその内容**

上記のように、次世代エレクトロニクスは、ユビキタス社会の到来やディスプレイ等の情報家電の・大型化、・軽量・薄肉化、・高精細化、・低価格化 等により、薄くて軽い持ち運びに便利な製品や生産性に優れる製品のニーズが高まっている。そのためこれらニーズに呼応するロール・ツー・ロール等、設備投資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、次世代自動車産業は、法規制・環境対策への意識の高まり等から、HEV, PHEV, BEV, FCV 等の環境対応車が急速に普及し、EV（電動）化が加速している。また、EV 化とともに、安全運転・自動運転支援システム等により、車載の電子化が進展している。そのため電子機器の搭載が増え、車体重量増の低減や燃費向上に向け、軽量化が必須な状況にあり、今後、フィルム等のように薄肉化が進むと想定される。

さらに、地球温暖化対策・環境改善の観点から、エコ社会の実現・環境に優しいモノ造りが重要となっている。そこで、スマートシティ（環境配慮型都市）・トヨタ環境チャレンジ 2050 等、官民挙げて、環境対策を促進している。

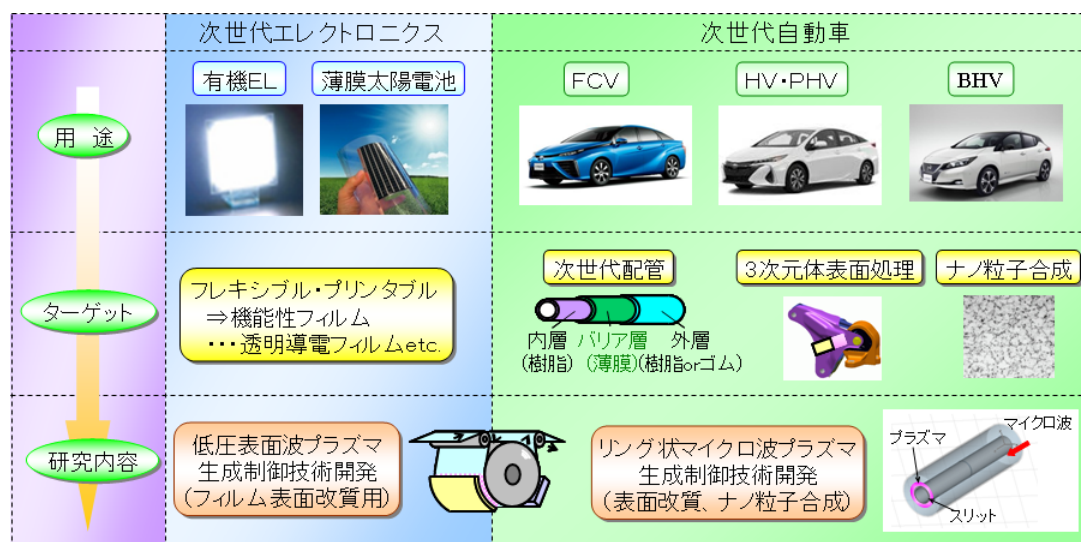
このように、ユビキタス社会の到来、自動車の電子化、生産性の向上、排ガス・蒸散規制、環境に優しいモノ造り等、ニーズにマッチした機能・性能や生産性の向上とともに環境に優しいモノ造りが肝要である。特に今後は、CO<sub>2</sub> 排出や環境負荷物質（溶剤 etc.）の蒸散を抑制する装置・製法が重要なポイントとなる。

このような状況の下、今後プラズマを利用した表面改質やナノ材料（薄膜・粒子）の開発は、さらに重要性を帯びると考えており、これらに合致したプラズマ技術開発が肝要となる。

そして、1.3 節で述べた通り、プラズマ密度（反応性）が高く、大面積化が可能で、イオン衝撃ダメージや不純物汚染の少ない表面波プラズマ等のマイクロ波プラズマが有用と考えた。

そこで、表面波プラズマ等のマイクロ波プラズマ生成機構の研究を通して、次世代エレクトロニクスや次世代自動車への貢献、主に樹脂表面処理を対象とし、上記ニーズに合致した減圧表面波プラズマ及び大気圧表面波プラズマ生成

制御機構の研究を行い、さらに新規装置を用いた表面処理効果について検証することを目的とする（図 1-18）。



**図1-18. 研究の狙い**

具体的には図 1-19 に示すように、減圧表面波プラズマ生成機構については、①ロール・ツー・ロール等の連続成膜の直前にフィルム基材のノジュール分解、コンタミの除去、表面改質ができるように、スパッタ成膜と同じ低圧（＜1Pa）でプラズマが安定的に維持できる改良型マイクロ波カプラー（MMC：Modified Microwave Coupler）による表面波マイクロ波プラズマの低圧維持の研究とともに、②均一成膜、高速成膜、ターゲット収率向上に向けたマグネトロンプラズマを使わない高速スパッタリング成膜機構の研究として、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を研究し、各々の効果を検証する。大気圧プラズマ生成機構に関しては、③樹脂チューブ外周の均一表面改質に向けたリング状大気圧マイクロ波プラズマ生成機構の研究として、誘電体共振器による大気圧マイクロ波プラズマの生成の研究を行い、高分子表面処理やプリンタブルエレクトロニクスに有益と考えられるナノ粒子の合成に取り組



む。

本編では、これらについて、各々の章で述べる。

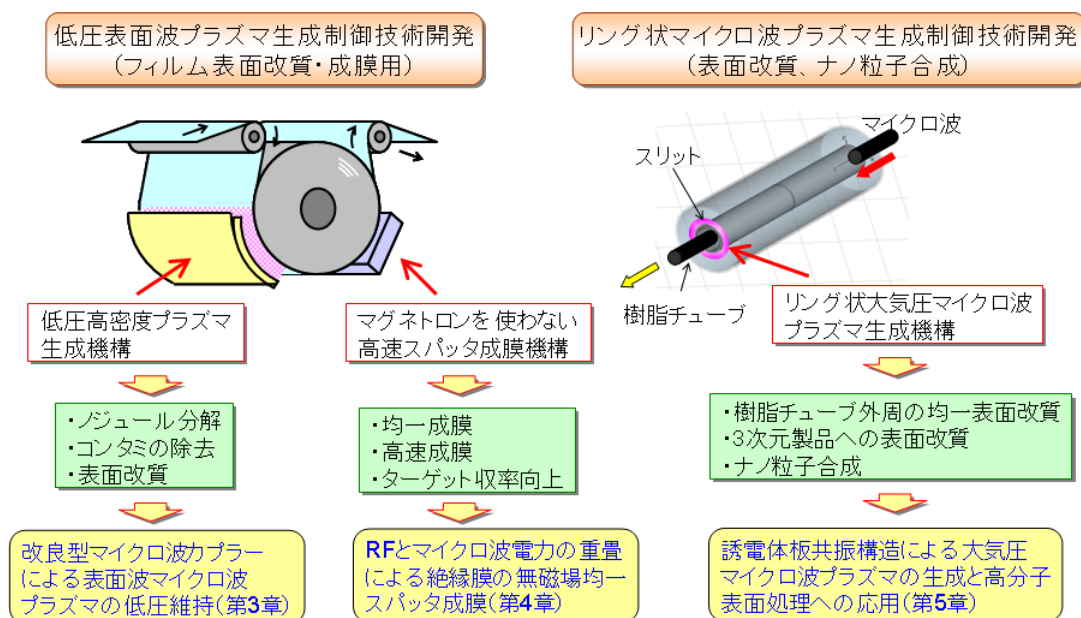


図1-19. 研究内容

## 1.5 本論文の構成

本論文を 6 章で構成した。本章ではマイクロ波プラズマ生成機構の研究の背景、目的と具体的な応用について述べた。

第 2 章では、プラズマ生成機構のプラズマ計測・診断に用いたラングミュアプローブ法、ならびに、サンプル表面の評価に用いた水接触角測定、走査型プローブ顕微鏡（SPM）、X 線光電子分光法(XPS)等について述べる。

第 3 章では、ロール・ツー・ロールスパッタ堆積プロセスで、支援するプラズマ源として SWP を適用するために、1Pa 以下の圧力で長尺表面波プラズマ（SWP）維持の研究成果について述べる。具体的には、スロットアンテナ電力方向配列と表面波伝播の概念に基づき、容易に表面波を伝播させるために改良

型マイクロ波カプラー（MMC : Modified Microwave Coupler）を考案し、スパッタ堆積プロセスと同じ低圧での高密度プラズマの生成と、その開発した MMC-SWP を用いて樹脂フィルムを処理したときの表面改質効果の研究について記載した。

第 4 章では、第 3 章で開発した MMC-SWP の展開として、当該表面波プラズマと RF バイアス電力の組み合わせによって、磁石を使用することなく、均一なスパッタリングを可能とする新たなスパッタリング装置（磁石のない表面波スパッタリングプラズマ : MF-SSP）と、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について述べる。

第 5 章では、高分子チューブの表面処理に向け、誘電体からなる空洞共振器と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るとともに、ETFE フッ素樹脂への表面改質効果の検証ならびに当該生成機構を用いた応用として金属ナノ粒子の合成について述べる。

第 6 章では本研究を総括し、今後の展望について述べる。

## 参考文献

- [1] 2015 有機&プリントドエレクトロニクスの将来展望  
(富士キメラ総研, 2015)
- [2] 2015 年版 HEV,EV 関連市場徹底分析調査 (富士経済, 2015)
- [3] 2015 年版 HEV,EV 関連市場徹底分析調査(富士経済, 2015)
- [4] 2016 次世代カーテクノロジーの本命予測  
(株式会社 富士キメラ総研、2016)
- [5] IPA テクニカルウォッチ :『自動車の情報セキュリティ』に関するレポート  
(情報処理推進機構, 2012)青木克明, 鈴木啓之, 山内健資: 東芝レビュー 55,  
No.4 (2000) 17.
- [6] 菅井秀郎 : プラズマエレクトロニクス, オーム社 (2001)
- [7] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg : Principles of Plasma Discharges and  
Materials Processing, *John- Wiley & Sons, New York* (1994)
- [8] J. Hopwood : *Plasma Source Sci.Technol*, **1**(1992) 109.
- [9] R.W.Boswell, R.K.Porteous, A.Prytz, A.Bouchoule and P.Ranson : *Phys. Lett.* **91A**  
(1982) 163.
- [10] P. Zhu and R. W. Boswell: *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 2805.
- [11] R. W. Boswell and Dhenry : *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 1095.
- [12] A. J. Peny, D. Vender and R. W. Boswel : *J.Vac.Sci,Technol.* **B9** (1991) 310
- [13] G. Baldo, I. Gallimberti, H, N. Garcia, B. Hutzler, J. Jouaire and M. F. Simon :  
Breakdown phenomena of long gaps under switching impulse conditions influence  
of distance and voltage level,*IEEE Trans. Power Apparatus and Systems*, PAS-94,  
(1975) 1131
- [14] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison and P. Leprince; Atmospheric

- pressure plasmas : A review, *Spectroc. Acta Pt. B : Atom. Spectr.*, **61**, 2 (2006)
- [15] M. Nagatsu, G. Xu, M. Yamage, M. Kanoh and H. sugai: Optical emission and microwave field intensity measurements in surface, wave-excited planar plasma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, (1996) 341
- [16] H. Sugai, I. Ghanashev and M. Nagatsu : High-density flat plasma production based on surface waves, *Plasma Sources Sci.Technol.*, **7**, (1998) 192
- [17] I. Ghanashev, M. Nagatsu and H. sugai: Surface wave eigenmodes in a finite-area plane microwave plasma, *Jpn. J. Appl.Phys.*, **36**, (1997) 337
- [18] 電気学会・マイクロ波プラズマ調査専門委員会編：マイクロ波プラズマの技術，オーム社 (2003)
- [19] 永津雅章，菅井秀郎：プラズマ・核融合学会誌 72, No.7 (1996) 658
- [20] K. Sasai, K. Ishikawa, H. Toyoda and H. Sugai: 35th International Symposium onDry Process, August 29-30, Jeju(Korea), P-44 (2013)
- [21] H. Conrads and M. Schmidt: Plasma generation and plasma sources, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **9** (2000) 44
- [22] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **26** (1998) 1685
- [23] J. S. Chang, P. A. Lawlwss, and T. Yamamoto: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19** (1991) 1152.
- [24] E. Neagu: *Mater. Lett.* **21** (1994) 119
- [25] A. E. Erclbengoa, J. F. Loiseau and N. Spyrou : Current and light waveforms associated with the dark-to-glow-discharge transition in medium- and low-pressure point-to-plane gaps, *J Phys. D* **33**, (2000) 2425
- [26] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks:

- IEEE Trans. Plasma Sci.* **26** (1998) 1685.
- [27] E. E. Kunhardt: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **28** (2000) 189.
- [28] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki: *J. Phys. D* **21** (1988) 838.
- [29] F. Massines, N. Gherardi, N. Naude, and P. Segur: *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47** (2009) 22805.
- [30] N. Gherardi, S. Martin, and F. Massines: *J. Phys. D* **33** (2000) L104.
- [31] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli: *J. Phys. IV* **7** (1997) C4-47
- [32] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R.B. Gadri, P. Ségur, and C. Mayoux: *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 2950.
- [33] N. Gherardi and F. Massines: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **29** (2001) 536.
- [34] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, and A. Ricard: *Surf. Coat. Technol.* **174-175** (2003) 8.
- [35] O. Motret, C. Hibert, S. Pellerin, and J.M. Pouvesle: *J. Phys. D* **33** (2000) 1493.
- [36] M. Spaan, J. Leistikow, V. Schulz-von der Gathen, and H. F. Dobeles: *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** (2000) 146.
- [37] N. K. Bibinov, A. A. Fateev, and K. Wiesemann: *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** (2001) 579.
- [38] G. Nersisyan and W. G. Graham: *Plasma Sources Sci. Technol* **13** (2004) 582.
- [39] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **26** (1998) 1685.
- [40] J.L Walsh and M.G. Kong: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 111501.
- [41] M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finantu-Dinu, D. Korzec, and J. Engemann: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** (2005) 310.

## 第2章

## 測定および評価方法

---

### 2.1 プラズマ計測・診断

#### 2.1.1 ラングミュアプローブ法<sup>1~4)</sup>

プラズマ計測・診断は、プラズマの状態を知るために重要であり、各種の測定方法が開発されている。その中で、ラングミュアプローブ法（探針法）は、プラズマ中に微小な電極（プローブ）を挿入し、基準電極に対して電圧を印加して得た電流－電圧特性から、プラズマ中の電子密度・イオン密度・電子温度等が簡易に測定でき、構成もシンプルなため、古くから有用なプラズマ診断として広く使われている。

図 2-1 に、ラングミュアプローブ法によるプローブ計測時の回路図を示す。図のように、W や Pt フィラメントからなる微小な電極(プローブ)をチャンバに挿入し、基準電極（陰極）に対して、プラズマ中でプローブに電圧  $V_B$  を印加すると、プラズマ内の電子やイオンを引き込み電流  $I$  が流れる。このとき  $V_B$  を変化させることにより、図 2-2 の実線のような電流－電圧特性が得られる。これを XY レコーダや AD 変換器を通して PC に取り込む。そして、このデータからプラズマの密度  $n_0$ 、電子温度  $T_e$ 、プラズマ電位  $V_p$ 、浮遊電位  $V_f$  を求める。以下にその方法を説明する。

プローブ電流は図 2-2 の破線で示す電子電流  $I_e$  とイオン電流  $I_i$  の和となり、 $V_B$  によって A（正イオン飽和領域）、B（電子飽和領域）、C（電子反発領域）の三つの領域に分けられる。深い負のバイアスのかかっている A（正イオン飽和領域）の領域では、電子がほとんどプローブに入らないのでプローブ電流はイオン飽和電流  $I_{is}$  となり、面積  $S$  のプローブにおいてその値は以下のよ

うになる。

$$I_{is} = -0.605en_0(\kappa T_e / m_i)^{1/2} S$$

その反対に、高い正バイアスをかけている領域（正イオン飽和領域、 $V_B > V_P$ ）では正イオンは捕集されず、プローブ電流はそのまま電子飽和電流  $I_{es}$  となり、以下の式で表される。

$$I_{es} = \frac{en_0 \langle v_e \rangle}{4} S$$

領域 A（正イオン飽和領域）と領域 C（電子反発領域）の中間の領域 B（電子飽和領域）における電子電流は

$$I_e = \frac{en_0 \langle v_e \rangle}{4} S e^{e(V_B - V_P)/\kappa T_e}$$

となり、 $\log I_e \propto e(V_B - V_P)/\kappa T_e$  となることがわかる。このことから、電子電流は指数関数的に増大するので、電子電流の対数値  $\log I_e$  を電圧  $V$  に対してプロットすると直線にのる。その直線の勾配の逆数が  $\kappa T_e / e$  を与えるので電子温度を求めることができる。そして求めた電子温度から、 $I_{is}$  または  $I_{es}$  よりプラズマ密度  $n_0$  が得られる。浮遊電位  $V_F$  はプローブ電流  $I$  が零となるバイアス電圧として求まり、プラズマ電位  $V_p$  はプローブバイアスを徐々に上げていったときに、指数関数的増大から外れて飽和し始める電圧として決定する。

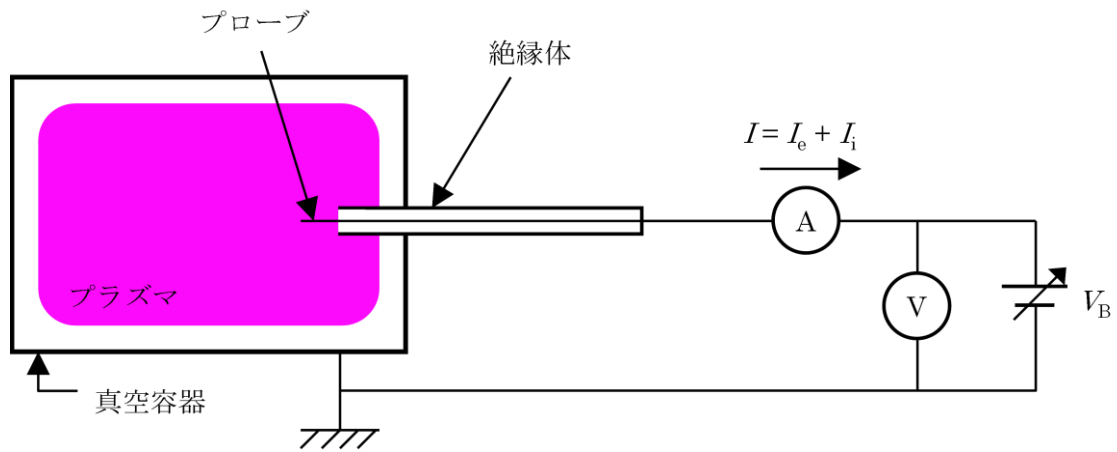


図 2-1. プローブ測定回路の概略図

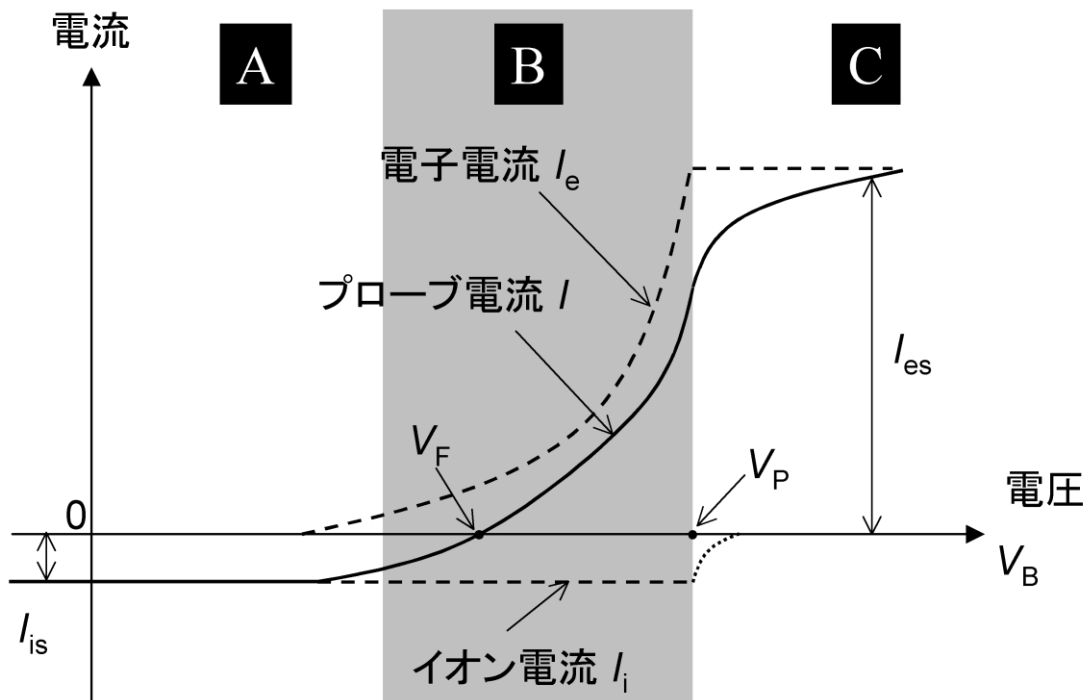


図 2-2. プローブの電流 - 電圧特性



### 2.1.2 QMS(四重極型質量分析器)<sup>5,6)</sup>

気体中の粒子の質量を調べる場合、四重極型あるいは磁場セクタ型の質量分析器を用いる。前者は四本の金属製ロッドに印加する DC/RF 電圧によりイオンをふるいにかけ、また後者は磁場中を運動するイオンに働くローレンツ力を利用して質量分離するものである。質量分析器に言えることは、粒子の質量  $m$  と電荷  $e$  の比  $m/e$  でイオン種を分離しており、事前に中性粒子をイオン化する必要がある。ここでは本研究で用いた汎用型の四重極質量分析器について述べる。一般に四重極質量分析器は、制御部、RF 電源および四重極質量分析管から構成されている。コントローラは目的の質量の信号を取り出せるように RF 電源を制御し、RF 電源はコントローラから指定された質量のイオンが分析管を通過できるように必要な DC/RF 電圧を四重極ロッドに印加するものである。本研究に用いた四重極質量分析器の構造を図 2-3 に示す。分析管は、イオン化室、静電レンズ、四重極ロッド、エネルギーアナライザ（偏向電極）および二次電子増倍管（SEM）から構成されている。

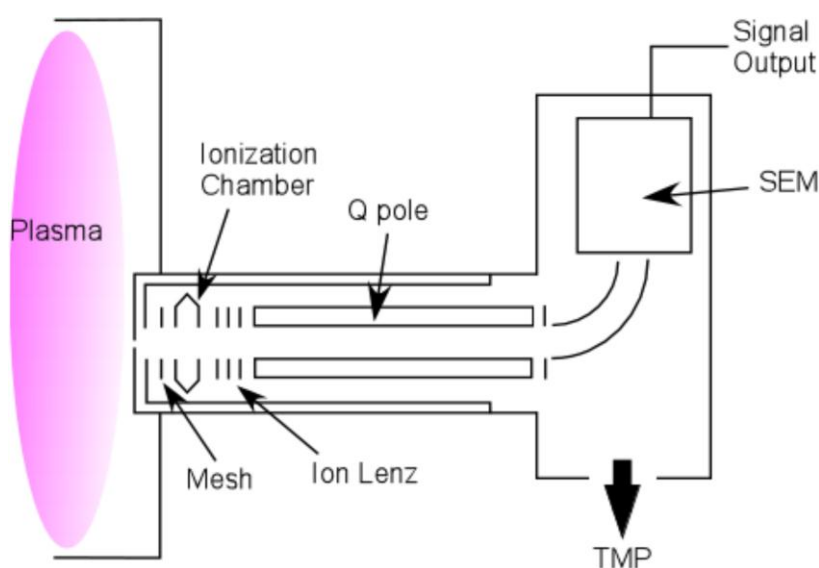


図 2-3. 四重極質量分析器

### (i) イオン化室

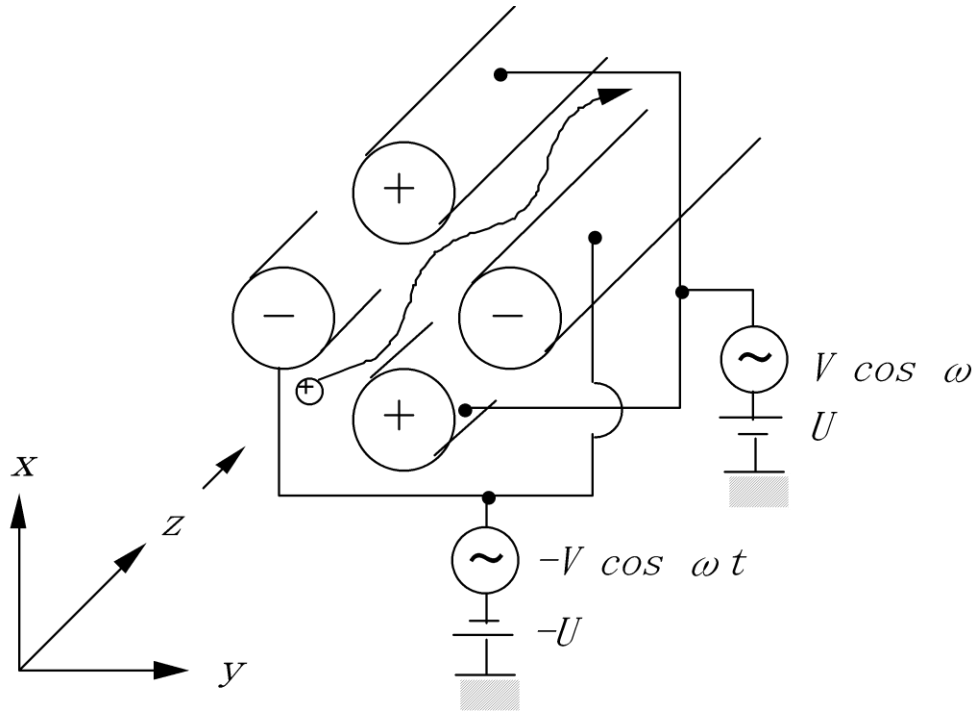
先に述べたように、質量分析器は質量と電荷の比によって質量分離を行うため、中性粒子測定においては粒子をイオン化する必要がある。イオン化室では電子ビームを発生させ、一般に 70 eV の電子衝突によって粒子をイオン化している。本研究に用いたイオン化室は、四重極の軸方向に対して垂直に電子ビームを照射するタイプである。

### (ii) 静電レンズ

イオン化室でイオン化された粒子は、静電レンズによって収束され、四重極部に導かれる。

### (iii) 四重極ロッド

四重極ロッドは、図 2-4 に示すように 4 本の円柱状の電極から構成されており、四本のロッドのうち対角線上にあるロッド同士が電氣的に接続され、一方に正の直流電圧と高周波電圧が、他方には負の直流電圧( $U$ )と位相が  $180^\circ$  ずれた高周波電圧( $V$ )が重ね合わせて印加され電場を作る。そのロッド中に入射したイオンは RF 電圧によりロッド軸に垂直方向に加減速され振動しながら通過する。そして、電圧と周波数に応じた質量電荷比( $m/z$ )に対応したイオンだけがロッド間を進み、エネルギーアナライザ部に到達する。なお、それ以外の不必要なイオンは軌道が不安定になり、ロッドを通過することができずロッドに衝突して中和される。RF 周波数は質量掃引の際には固定され、直流電圧と RF 電圧の振幅の比によって質量分解能が決まる。また、この比を一定にしたまま、その絶対値を変えることで四重極ロッドを通過できるイオン種を変えることができる。



**図 2-4. 四重極ロッド**

電場中のイオン振動は、次式に示す Mathieu の微分方程式に従う。

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a - 2q\cos 2\xi)u = 0$$

$$\left[ \begin{array}{l} u: x, y \\ \xi = \omega t/2 \end{array} \right]$$

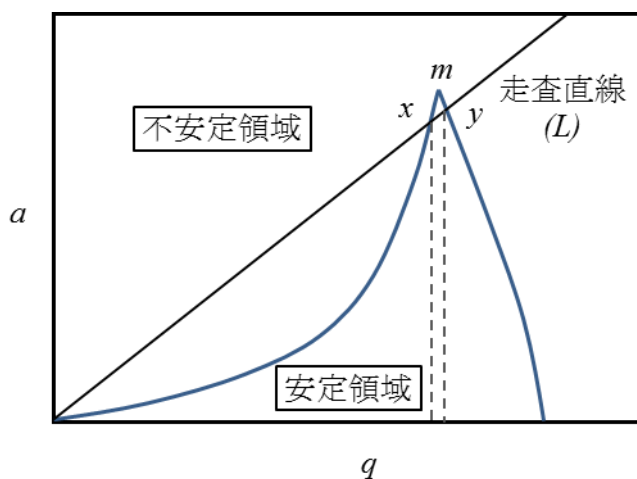
また、この方程式が安定となるためには、**a**（直流バイアス電圧関連パラメーター）と **q**（高周波電圧関連パラメーター）の組み合わせによる。

下記で示すと、

$$a = \frac{8zU}{m\omega^2 r^2} \quad q = \frac{4zV}{m\omega^2 r^2} \quad (\omega = 2\pi f)$$

$$\left( \begin{array}{l} m: \text{質量} \\ z: \text{電荷} \\ U: \text{直流バイアス電圧} \\ V: \text{高周波交流電圧} \\ \omega: \text{角周波数} \\ r: \text{電極間距離}/2 \end{array} \right)$$

図 2-5 にイオン安定領域と不安定領域を示す。このとき、安定領域内で、走査直線( $L$ )に一致する質量電荷比( $m/z$ )に対応したイオンだけがロッド間を進み、エネルギーアナライザ部に到達する。なお、安定領域内で、走査直線( $L$ )が安定領域のピークを通る場合、分解能が高くなる。



**図 2-5. 四重極イオン安定領域 (Mathieu の図)**

ができる。満足な質量分解能を得るためには、イオンが四重極ロッド中で十分な回数の振幅運動を経験することが必要であり、そのためには通過するイオンの運動エネルギーを低く (20 eV 以下) 抑えることが重要である。

#### (iv) エネルギーアナライザ (偏向電極)

本研究に用いた分析管のエネルギーアナライザは 90°偏向タイプであり、

正イオンを調べる場合、外側の電極に正電圧を、内側の電極に負電圧を印加して用いる。通過させるエネルギーの中心値、エネルギー幅は両電極への印加電圧に大きく依存する。

#### (v) 二次電子増倍管 (SEM)

仕事関数の小さい金属に高エネルギーのイオンが衝突すると二次電子が生じる。この二次電子を加速しさらに別の電極に衝突させるとさらに多くの電子が生じる。このようにして何段も電子を増倍し、一個のイオン入射を電気パルスとして取り出す方式のイオン検出器が二次電子増倍管である。実際に使用した分析器では 17 段に増倍し、一段につき百数十ボルト、全体で約 3 kV の加速電圧が印加されている。電子増倍率は、3.5 kV で  $10^8$  以上である。二次電子増倍管の電力はプリアンプによって増幅され、一個の通過イオンにつき一個の電圧パルスとなる。パルスをつ一つ計測して一秒間あたり何個のパルスを検出したかを調べる方法をパルスカウンティング法といい、微小信号の検出に用いられる。一方、検出イオン数が非常に多く多量のパルスが発生する場合は、それを平均化して定常電流として読み取るアナログ測定を用いるのが普通である。

## **2.2 樹脂表面の評価**

### **2.2.1 水接触角の測定**

材料表面の接着性や滑り性等の指標として、固体表面の疎水性・親水性等の表面状態を把握することが肝要であり、評価手法として、液体を固体表面へ滴下し、その時の濡れやすさ（液体の広がり状態）を評価する方法が一般に用いられている。なお、濡れ現象は界面張力によってもたらされ、図 2-6 に示すように、滴下した液滴と固体表面とで形成される接触角を測定し、濡

れ性を評価する方法が多用されている。

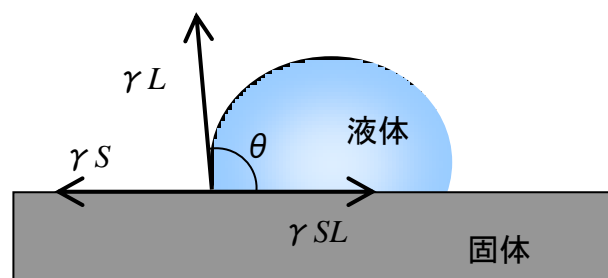
接触角  $\theta$  は、固体表面の表面張力 ( $\gamma_S$ )、滴下した液体の表面張力 ( $\gamma_L$ )、  
ならびに、固体－液体間の界面張力 ( $\gamma_{SL}$ ) によって表記され、以下に示す  
Young の式<sup>⑥</sup>が成り立つ。

$$\gamma_S = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{SL}$$

$$\left( \begin{array}{l} \gamma_S = \text{固体の表面張力} \\ \gamma_L = \text{液体の表面張力} \\ \gamma_{SL} = \text{固体－液体間の表面張力} \\ \theta = \text{接触角} \end{array} \right)$$

また、この式と関連して、濡れの仕事  $W$  を考える場合が多く、次式で示さ  
れる。このとき、 $W$  が大きい場合は、濡れやすさ、また、 $W$  が小さい場合は、  
濡れにくさを表す。

$$W = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$



**図2-6. 接触角と表面張力の関係**

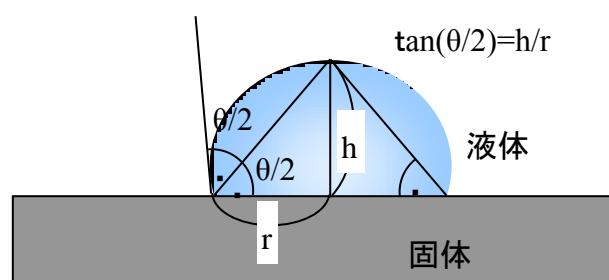
$$\left( \begin{array}{l} \gamma_L = \text{液体の表面張力} \\ \gamma_S = \text{固体の表面張力} \\ \gamma_{SL} = \text{固体／液体の表面張力} \\ \theta = \text{接触角} \end{array} \right)$$

接触角の測定は、接触角計を用いて、ディスペンサーを用い、所定量の液

滴をサンプル表面上に滴下し、その状態を側面から CCD カメラで画像をモニターに投影し、下図液滴と固体が接する界面の距離と液滴の高さを画像解析により測定した（図 2-7）。その後、幾何学的関係から、以下の式で、接触角  $\theta$  を求めた。

$$\tan(\theta/2) = h/r$$

なお、このとき液滴の高さを  $h$ 、液滴と固体面間の接触距離（底辺）の  $1/2$  を  $r$  とした。また、今回、接着性に起因する極性基の指標として、親水性を把握するため、本研究では純水を使用し、水接触角の測定を行った。



**図2-7. 接触角の測定**

### 2.2.2 走査型プローブ顕微鏡（SPM）

走査型プローブ顕微鏡（SPM : Scanning Probe Microscope）とは、先端曲率が数 10nm 程度の微小な探針（プローブ）を用いて、物質の極表面を走査することにより、物質と探針との間の力学的・電磁氣的相互作用を検出し、物質の表面を三次元的に観察する顕微鏡で、下記に記載する STM や AFM 等の複合機能を有する。

なお、STM とは、走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope）の略称で、物質と探針との間に流れるトンネル電流（トンネル効果により接

触していなくても流れる電流)を検出する顕微鏡で、SPM の一種である。

また、AFM とは、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope) の略称で、SPM の中で、最も使用される。なお、本研究では、AFM にて表面状態の測定を行った。

原子間力顕微鏡 (AFM) <sup>7)</sup>は、探針の先端と物質表面との間の原子間力をカンチレバーの変位によって計測しながら、物質の極表面を探針で走査することにより、物質表面の形状を観察・計測する装置である。なお、AFM は、近接する物体間には力が必ず作用する原理を利用しているため、物質に導電性・絶縁性等の制約がない。AFM の走査方式の代表例を以下に示す。

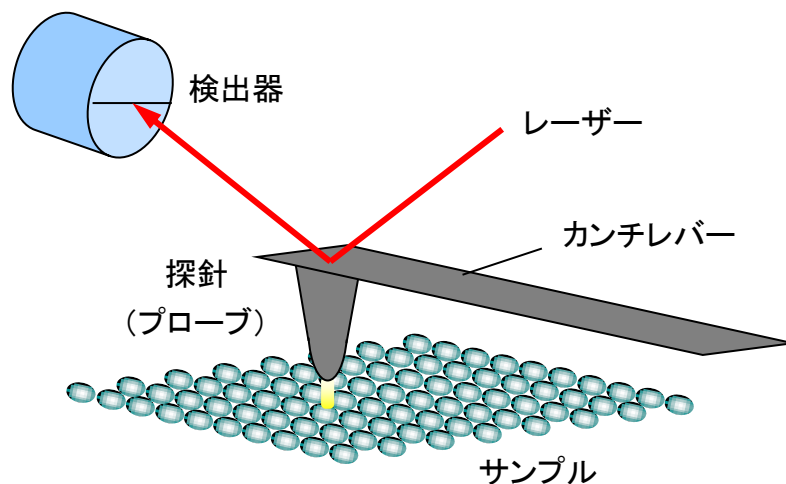
- 1) コンタクトモード：カンチレバーを接触させて試料表面形状を観察
- 2) ダイナミックモード：カンチレバーを振動させて試料表面形状を観察
- 3) 位相モード：ダイナミックモードの拡張で試料表面物性を観察
- 4) 水平力 (LFM) モード：カンチレバーに働く水平力 (摩擦力) を検出
- 5) フォースモジュレーションモード：コンタクトモードの拡張で

試料表面物性を観察

- 6) 電流モード：試料－カンチレバー間に流れる電流分布を観察
- 7) 表面電位 (KFM) モード：試料表面の電位分布を観察
- 8) 磁気力 (MFM) モード：試料表面の漏洩磁気を観察

なお、AFM の標準的に使用されるコンタクトモードは、探針と物質が接近した際にファンデルワールス力による引力と斥力が働くため、探針先端と物質が強く接触し互いにダメージを受ける可能性がある。そこで本研究では試料にかかる力が極めて小さくするために、同時に高さ・位相の両方が測定できるために位相モードにて測定し、表面状態を観察した。





**図2-8. 原子間力顕微鏡(AFM)の概要**

### **2.2.3 X線光電子分光法 (XPS)**

X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)は、別名 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも呼ばれ、物質表面の深さ 5nm 程度の元素の定性・定量ならびに化学結合状態を分析する手法である。この XPS は、照射源に軟 X 線を用いており、そのため物質へのダメージが少なく、導電材料のみならず、絶縁物も測定可能なため、金属・無機材料だけではなく、高分子材料等あらゆる固体物質の表面の分析が可能なため、様々な分野で幅広く重用されている。

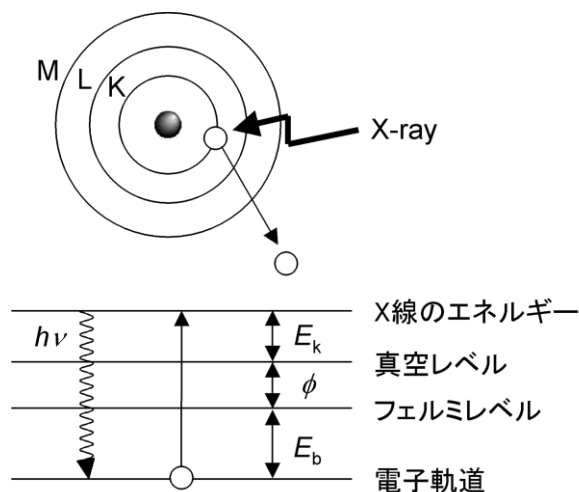
XPS の原理は、高真空下で、軟 X 線を照射し、その軟 X 線によってイオン化し、表面原子エネルギーを超え、放出される光電子（軟 X 線などの光の照射に因って放出される電子）を捕捉しエネルギー分析を行う。

原子の周りに回っている電子の軌道は、そのエネルギー値で決められており、軌道を K、L、M、...軌道と呼び、さらに電子が各軌道に収容できる数や電子のスピンなどでエネルギーを区別する。固体物質表面に、 $h\nu$ （軟 X 線

エネルギー) を照射すると、 $E_b$  (内殻電子を束縛するエネルギー) と  $\phi$  (分光器の仕事関数) の和以上のエネルギーを与えられると、最表面から  $E_k$  (光電子の運動エネルギー) を有して脱出する。これらのエネルギー間には次式の関係が成立する。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

この運動エネルギー  $E_k$  の値は各元素に固有であるため、光電子の運動エネルギーから構成元素を、その量から存在量を知ることができる。つまり、光電子のエネルギースペクトルを解析すれば、物質表面に存在する元素の同定が可能となり、さらに、ピーク面積比を用いることにより元素を定量することができる。また、化学結合状態の違いに因り、各元素のピーク位置がシフトするため、そのエネルギーシフト (ケミカルシフト) から各元素の価数や化学結合状態の情報を得ることができる。



**図 2-9. X 線光電子分光法の原理**

## 2.2.4 X 線回折法 (XRD : X-ray Diffraction analysis)

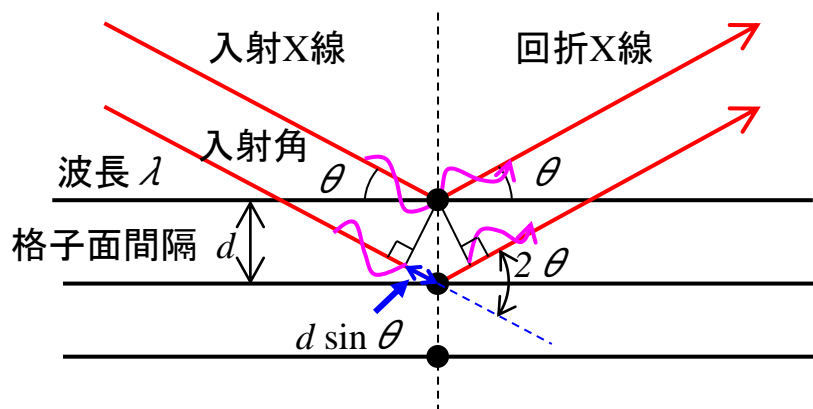
結晶性の物質に X 線を照射し、得られた X 線回折パターンから物質を構成

している成分の格子定数を特定する方法を X 線回折法という。

結晶の物質に X 線を照射すると、それが原子間距離と同程度の波長を持つ単色 X 線の場合、各原子によって X 線が散乱される。これを散乱 X 線と呼び、散乱 X 線は干渉し合い、特定の方に強い回折 X 線が生じる。回折角の位置・強度は結晶構造に特有なため、回折図形から、結晶性物質の同定や結晶性・配向性の評価が可能となる。

図 2-10 に、結晶による X 線の回折を示す。図のような格子面から散乱 X 線が干渉する場合、散乱 X 線が強め合う方向は隣り合う面の間隔による行路差に依存する。原子の間隔（格子面間隔）を  $d$ 、入射角を  $\theta$  とした場合、行路差は、 $2d \sin \theta$  となり、行路差が入射 X 線の波長  $\lambda$  の整数倍の場合、強め合う。これをブラッグの法則と言い、次の式が成り立つ。

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n : \text{整数})$$



**図2-10. X線回折モデル**

散乱される X 線の光路差が、X 線波長の整数倍の場合、波の位相が一致し、振幅が大きくなる。そのため原子が規則的に並んだ結晶に X 線が入射した場合、特定の方に強い X 線が観察され、回折現象を生じる。

## 参考文献

- [1] 菅井秀郎, プラズマエレクトロニクス, オーム社, (2001)
- [2] I. Langmuir and H. M. Mott-Smith, *Gen. Elec. Rev.* **27**, (1924) 443, 538,  
616, 762, 810
- [3] H.M. Mott-Smith and I. Langmuir, *Phys. Rev.* **28**, (1926) 727
- [4] L. Tonks and I. Langmuir, *Phys. Rev.* **34**, (1929) 876
- [5] 石川喬介, 平成 21 年度 豊田研究室 修士学位論文集
- [6] 志田保夫, 笠間健嗣, 黒野定, 高山光男, 高橋利枝, これならわかるマスペクトロメトリー, 化学同人, (2001)
- [7] 日本表面科学会編, 表面化学の基礎と応用, エヌ・ティー・エス, (2004)

## 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

---

#### 3.1 はじめに

近年、プリンタブルエレクトロニクスやフレキシブルエレクトロニクス向けに、高機能性樹脂フィルムが注目されている。このため、接着性改良や異物除去等、機能性樹脂フィルムの表面改質プロセスの開発が重要な課題となっている。表面改質の技法としては、ウエットプロセスが有効であることが報告されている<sup>1)</sup>。しかし、この方法は、液状廃棄物処理が必要なため、環境対応の視点から適していない。また、表面改質効果が乏しく、樹脂フィルム自身を劣化させる可能性があり、ドライプロセスによる表面改質が好ましい。ドライプロセスによる表面改質としては、高周波等を利用した減圧プラズマ表面改質<sup>2-8)</sup>、大気圧プラズマ表面改質<sup>8-11)</sup>やイオンビーム<sup>12-15)</sup>が報告されている。しかし、プロセス処理能力が高速ロール・ツー・ロールプロセス向けに充分ではなく、これらに替わる高密度プラズマ表面改質への期待が高い。この課題を解決する手段として、表面波プラズマ (SWP) 源、すなわち、磁界を伴わないマイクロ波プラズマが候補として挙げられる。そのため、表面波プラズマ (SWP) のプラズマ生成機構は幅広くに研究され<sup>16-20)</sup>、高密度プラズマのような有効な性質、低イオン損傷、広範囲適用性<sup>21-27)</sup>等の研究に基づき、成膜やエッチングプロセス応用に用いられてきた<sup>28-31)</sup>。また、表面波プラズマ (SWP) は、耐熱性のないポリマーフィルムの表面改質に適用されてきた<sup>32-34)</sup>。しかし、最近のフィルムプロセスは、大気にフィルム表面が触れることなく、スパッタ堆積プロセスの直前にフィルム表面の前処理を必要とする。つまり、このことは、前処理の

ためのプラズマ源が、スパッタ成膜と同じロール・ツー・ロールプロセスチャンバー内にあるため、前処理プラズマ源は、スパッタリングプロセスと同一の低い圧力 ( $<1 \text{ Pa}$ ) でプラズマが安定に生成される必要性を意味している。しかし、表面波プラズマ (SWP) は、低い圧力でプラズマを維持させることは困難である。そこで、スパッタリングプロセスに併用したマイクロ波プラズマの数多くの研究で報告されている<sup>35-38)</sup>ものの、そのほとんどがスパッタターゲットの磁界によって援用される ECR プラズマ源として用いられている。磁界を使わない研究も報告されているが、最も低いプラズマ生成可能な圧力がスパッタ成膜圧力よりも高く、スパッタ成膜に共存できる低い圧力で維持する表面波プラズマ (SWP) については、未だ報告されていない。

本章では、ロール・ツー・ロールプロセス用に、低圧 ( $<1\text{Pa}$ ) で安定にプラズマが生成する幅方向に長い表面波プラズマ (SWP) の研究成果について述べる。具体的には、低圧でのプラズマ維持のために、マイクロ波カプラー (Modified Microwave Coupler、以下 MMC と略) を表面波プラズマ (SWP) 源として開発した。そして、マイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) のプラズマ特性を、従来の表面波プラズマ (SWP) と比較して、最低限の安定な圧力や電子密度を報告するとともに、マイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) 応用例として樹脂表面への改質効果について述べる。

### **3.2 表面波の特性**

表面波はプラズマが介在する波動のひとつであり、誘電体-プラズマ境界を伝搬する波である  $y, z$  軸が界面内にあり、 $x$  軸を界面垂直方向とする誘電体-プラズマ境界を考える ( $x>0$ : プラズマ、 $x<0$ : 誘電体)。電子密度  $n$ 、誘電体およびプラズマの比誘電率を  $\epsilon_{\text{td}}$ ,  $\epsilon_{\text{tp}}$ 、真空の誘電率及び透磁率を  $\epsilon_0, \mu_0$  とし、 $H$  偏波面が界面内

に存在する波が  $z$  方向正方向に伝搬するとき、媒質の誘電率が  $\epsilon$  における磁界  $H$  についての波動方程式

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial z^2} = \epsilon \mu_0 \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} \quad 1)$$

は

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} = \epsilon \mu_0 \frac{\partial^2 H_y}{\partial t^2} \quad 2)$$

となる。表面波は界面内を伝搬することから、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  は  $z$  方向成分には実数  $k_z$  を持ち、 $x$  方向には evanescent となり  $k_x$  は虚数、すなわち誘電体およびプラズマについてそれぞれ  $k_x = j\alpha_d$  および  $j\alpha_p$  となる。これより角周波数  $\omega$  の波について、磁界を表わす式はプラズマ中、誘電体中においてそれぞれ

$$H_y^p(x, z) = H_{y0} e^{\alpha_p x - j k_z z} \quad 3)$$

$$H_y^d(x, z) = H_{y0} e^{\alpha_d x - j k_z z} \quad 4)$$

となり、3), 4) 式を 2) 式に代入すると、波動方程式はプラズマ中および誘電体中でそれぞれ

$$-\alpha_p^2 H_y^p + k_z^2 H_y^p = \epsilon_{rp} \frac{\omega^2}{c^2} H_y^p \quad 5)$$

$$-\alpha_d^2 H_y^d + k_z^2 H_y^d = \epsilon_{rd} \frac{\omega^2}{c^2} H_y^d \quad 6)$$

となり、以下の式が得られる。

$$-\alpha_p^2 + k_z^2 = \epsilon_{rp} \frac{\omega^2}{c^2} \quad 7)$$

$$-\alpha_d^2 + k_z^2 = \epsilon_{rd} \frac{\omega^2}{c^2} \quad 8)$$

なお、ここで  $\epsilon_{rp}$ ,  $\epsilon_{rd}$ ,  $c(=(\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2})$  はそれぞれプラズマおよび誘電体の比誘電率、真空中における光速である。界面における波動が成立するには誘電体、プラズマ共に  $z$  方向波数  $k_z$  は一致する。

次に磁界  $H$  を用いて Maxwell の電磁誘導の式

$$\nabla \times H = -\epsilon \frac{\partial E}{\partial t} \quad 9)$$

より、電界  $E$  を求めると、 $E$  の面平行成分  $E_z$  は、プラズマおよび誘電体におい

それぞれ

$$E_z^p(x, z) = H_{y0} \frac{\alpha_p}{j\omega\epsilon_0\epsilon_{rp}} e^{\alpha_p x - jk_z z} \quad (10)$$

$$E_z^d(x, z) = -H_{y0} \frac{\alpha_d}{j\omega\epsilon_0\epsilon_{rd}} e^{\alpha_p x - jk_z z} \quad (11)$$

となる。ここで $\epsilon_0$ は真空の誘電率である。誘電体—プラズマ界面( $x=0$ )において電界 $\mathbf{E}$ の面内成分（面平行成分） $E_z$ は連続であることから、

$$\frac{\alpha_p}{\epsilon_{rp}} = -\frac{\alpha_d}{\epsilon_{rd}} \quad (12)$$

が得られ、プラズマおよび誘電体への電磁波のしみこみ深さ( $\alpha_p^{-1}$ ,  $\alpha_d^{-1}$ )はプラズマおよび誘電体の比誘電率によっていることがわかる。なお $\alpha_p$ ,  $\alpha_d$ の符号が正負となっているがこれは、電磁界が界面に対して $x$ 正方向（プラズマ方向）にも $x$ 負方向（誘電体方向）に対してもともに減衰していることを意味している。

さらにこれら導出された式(12)に式(7), (8)を代入すると、 $k_z$ と $\omega$ の関係式（表面波の分散関係式）が得られる。

$$k_z = \epsilon_{rd}^{1/2} \frac{\omega}{c} \left[ \frac{\omega_{pe}^2 - \omega^2}{\omega_{pe}^2 - (1 + \epsilon_{rd})\omega^2} \right]^{1/2} \quad (13)$$

ここで、 $\omega_{pe}$ は電子プラズマ周波数であり、無衝突において

$$\omega_{pe} = \left( \frac{e^2 n}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2} \quad (14)$$

である。この式において $k_z$ が実数となる、すなわち表面波が伝搬できるのは(13)の括弧内が正のときのみであり、そのなかでも

$$\omega_{pe}^2 > (1 + \epsilon_{rd})\omega^2 \quad (15)$$

すなわち高プラズマ密度の条件において生成される表面波は Pure Surface Wave と呼ばれている。また、電子密度が以下の条件

$$\omega_{pe} = (1 + \epsilon_{rd})^{1/2} \omega \quad (16)$$



となると  $k_z$  は無限大（表面波共鳴）を起こし、表面波伝搬の限界電子密度（表面波共鳴電子密度）となり、

$$n_{SW} = \frac{\epsilon_0 m}{e^2} (1 + \epsilon_{rd}) \omega^2 \quad (17)$$

である。そして、さらに電子密度が低くなり

$$\omega_{pe} < (1 + \epsilon_{rd})^{1/2} \omega \quad (18)$$

となると表面波は伝搬できなくなる。例えばマイクロ波周波数 2.45GHz、石英誘電体( $\epsilon_{rd} = 3.7$ )を用いた場合の表面波共鳴電子密度は  $3.46 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  となり、この密度より高い密度において表面は伝搬が可能となる。

上記の議論は  $yz$  方向だけでなく  $x$  方向正負方向に対してもそれぞれ無限大の大きさを持つプラズマおよび誘電体を仮定した条件の結果であり、プラズマと誘電体の界面のみが存在すれば表面波が伝搬できることを示しているが、一般には誘電体は金属壁に据え付けられているため 12)式には補正が加えられることが知られており、誘電体厚さを  $d$  とすると

$$\frac{\alpha_p}{\epsilon_{rp}} = -\frac{\alpha_d}{\epsilon_{rd}} \tanh \alpha_d d \quad (19)$$

となり、13)式にも若干の補正が加わる。一方、誘電体の厚さが有限でありかつその背面が金属となっている場合、電子密度が表面波共鳴密度より低い場合においても  $\omega < \omega_{pe}$  の条件を満たしていれば、表面波の伝搬はおこらないものの、プラズマは電磁波を反射することは可能であり、誘電体を利用して金属-プラズマ間に電磁波を伝搬させることができる。

### 3.3 マイクロ波カプラー (MMC)

表面波プラズマ(SWP)は、誘電体とプラズマの境界に沿って伝播する原理に基づいている。そのため、表面波プラズマ (SWP) を安定して生成制御するためには、マイクロ波を伝播する方向が重要なポイントとなる。一般に、プラズ

マを安定的に維持させる視点から、磁場（横波）を形成する TM モードのマイクロ波の電界は、誘電体表面に対して垂直にプラズマへ向かって電子を加速させる<sup>20)</sup>。なお、マイクロ波電力は、導波管からスロットアンテナ（導波路に開けられた長方形の細孔）を通してプラズマに注入される。その時、スロットアンテナからマイクロ波電力を注入する方向は、スロット面に対して垂直であり、このことは、スロットアンテナと誘電体板の配置が、マイクロ波をプラズマへ注入する上で、重要な課題となる。例えば、従来の表面波プラズマ（SWP）生成機構は、図 3-1（a）に示すように、スロットアンテナを誘電体板の背面（導波管側）に配置しており、マイクロ波を、誘電体表面に対して垂直になるようにスロットアンテナから注入している。つまり、表面波プラズマ（SWP）伝播の方向に対して垂直になるようにマイクロ波を注入している。しかし、この方式は、マイクロ波電力の向きを垂直に屈曲させていることから、プラズマによりマイクロ波を遮蔽し、表面波プラズマ（SWP）を安定的に維持生成するためには、高いプラズマ密度が必要となり、そのため、低圧でプラズマを維持生成することの難しさを示唆している。そこで、表面波プラズマの低圧での維持安定に向け、マイクロ波の注入方法を変更すべく、スロットアンテナと誘電体の構成を改良し、スロットアンテナを図 3-1（b）に示すように、誘電体の側壁に配置した。このように、マイクロ波カプラーによる表面波プラズマ（MMC-SWP）の場合、スロットからのマイクロ波電力の導入は、誘電体表面に対して平行であり、表面波プラズマ（SWP）の安定的な維持生成が見込まれる。

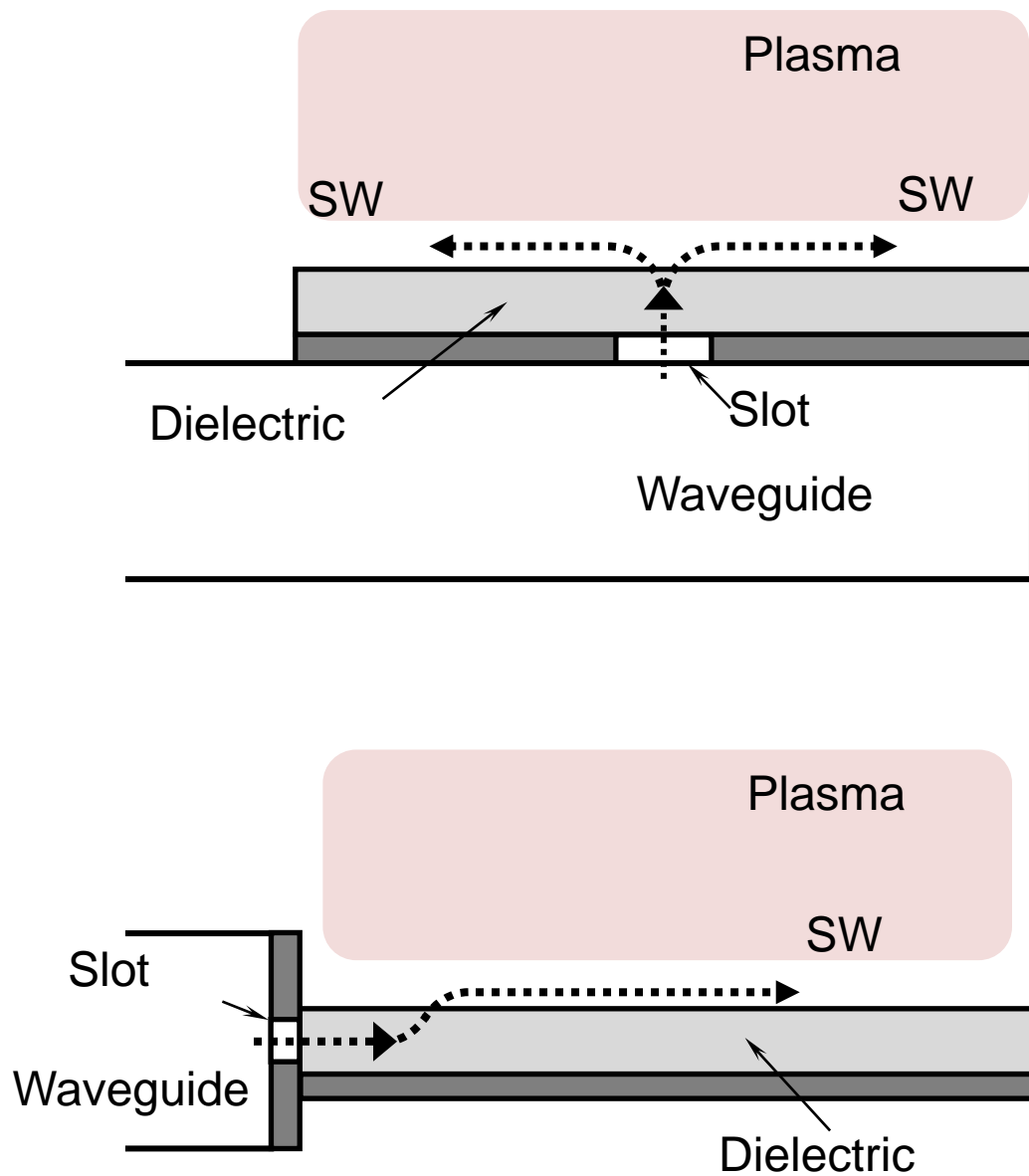


図 3-1. (a)従来型 SWP および(b)MMC-SWP についての  
マイクロ波電力注入の概略図

### 3.4 シミュレーション解析によるコンセプトの検証

提案コンセプトを検証するために、FI 法（有限積分法）に基づく電磁波シミュレーションソフトウェア CST Microwave Studio（略称：MW-Studio）を使用して、数値シミュレーションを行った。なお、FI 法（有限積分法）は、積分形式のマクスウェル方程式を離散化する解析法である。例えば、グリッドの電圧（電位差） $e$  と、面の磁場  $b$  がプライマリグリッドに割り当てられ、面の電束  $d$  とグリッドの磁圧(電界による電位差に相当)  $h$  がデュアルグリッドに割り当てられる（図 3-2）。

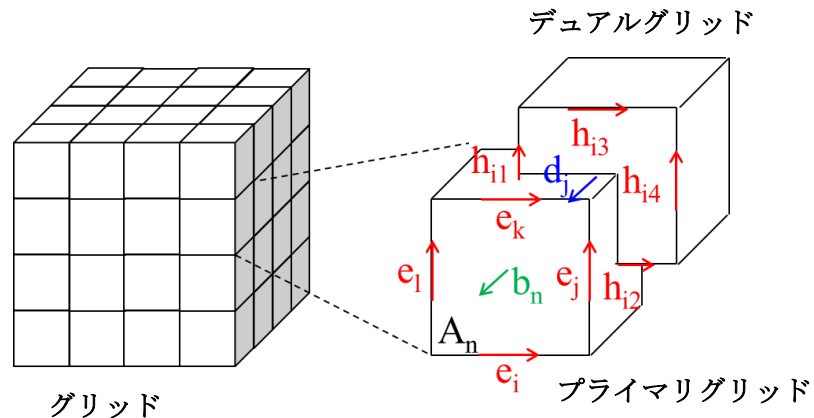


図 3-2. 解析モデルとセル構成

ファラデーの法則をメッシュ面で離散化すると、式 1)の左辺は、電界（電圧）を面の境界で線積分した値となる。

$$\oint_{\partial A} \vec{E} \cdot d\vec{s} = -\frac{\partial}{\partial t} \iint_A \vec{B} \cdot d\vec{A} \quad 1)$$

この値は、エッジの電圧の和で表すことができ、面を通過する磁束の時間微分と等しい。

$$e_i + e_j - e_k - e_l = -\dot{b}_n \quad 2)$$

代数和の係数 +1 と -1 をまとめて行列  $C$ （離散化した curl 演算子）とし、電界と磁界の未知数をそれぞれベクトル  $e$  と  $b$  とすると、行列式 3)が得られる。

$$\mathbf{C}\mathbf{e} = -\dot{\mathbf{b}} \quad 3)$$

同様に FI 法（有限積分法）で式 4）～ 6）の Maxwell 方程式を離散化すると、行列式 7）～ 9）が得られる。

$$\oint_{\partial A} \vec{H} \cdot d\vec{s} = - \iint_A \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{j} \right) \cdot d\vec{A} \quad 4)$$

$$\oiint_{\partial V} \vec{D} \cdot d\vec{A} = Q \quad 5)$$

$$\oiint_{\partial V} \vec{B} \cdot d\vec{A} = 0 \quad 6)$$

$$\tilde{\mathbf{C}}\mathbf{e} = -\dot{\mathbf{d}} + \mathbf{j} \quad 7)$$

$$\tilde{\mathbf{S}}\mathbf{d} = \mathbf{q} \quad 8)$$

$$\mathbf{S}\mathbf{b} = \mathbf{0} \quad 9)$$

次に、対象の物性に関する方程式が必要であり、電場と電束、磁場と磁束の間に必要な関係式を以下に定義する。

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{d} = \mathbf{M}_\varepsilon \mathbf{e} \quad 10)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{b} = \mathbf{M}_\mu \mathbf{h} \quad 11)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} + \vec{J}_s \quad \Rightarrow \quad \mathbf{j} = \mathbf{M}_\sigma \mathbf{e} + \mathbf{j}_s \quad 12)$$

なお、 $D$ は電束密度、 $E$ は電界、 $B$ は磁束密度、 $H$ は磁界、 $J$ は電流密度、 $\mu$ は透磁率、 $\varepsilon$ は誘電率、 $\sigma$ は電気伝導度である。

これにより、各々のグリッド空間上の電磁界を解くのに、すべてのマトリクス方程式が得られる。

従来の表面波プラズマ（SWP）とマイクロ波カプラーによる表面波プラズマ（MMC-SWP）に対するシミュレーションモデルの概要を図 3-3（a）と（b）にそれぞれ示す。このシミュレーションでは、導波管(断面積  $109.2 \times 54.6 \text{ mm}^2$ )の終端に、同じサイズのスロットアンテナ( $35 \times 5 \text{ mm}^2$ , 厚み  $2 \text{ mm}$ )を一つ配置した。また、石英板を想定した比誘電率( $\varepsilon_r$ )3.7 の誘電体板 ( $20\text{cm} \times 20\text{cm} \times$  厚さ  $1\text{cm}$ ) をスロットアンテナに各々異なる構成で取り付けた。また誘電体プラ

プラズマ領域は、金属を仮定している。なお、従来の表面波プラズマ（SWP）生成機構には誘電体の背面に、マイクロ波カプラー（MMC）には誘電体の側面にスロットアンテナを取り付けた。また、電子密度： $2 \sim 6 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ 、衝突頻度： $4.0 \times 10^7 \text{ Hz}$  のプラズマ空間（ $20 \times 20 \times 10 \text{ cm}^3$ ）が誘電体板に隣接していると仮定した。

そして、2.45GHz マイクロ波の 1 波動を導波管へ注入し、モデル化した空間内の電磁波の挙動について、有限積分（FI）シミュレーション法を用いて計算した。時間領域フーリエ変換で結果をシミュレーションした後、モデル化した空間内に 2.45GHz 帯の連続波（CW）伝搬を得た。

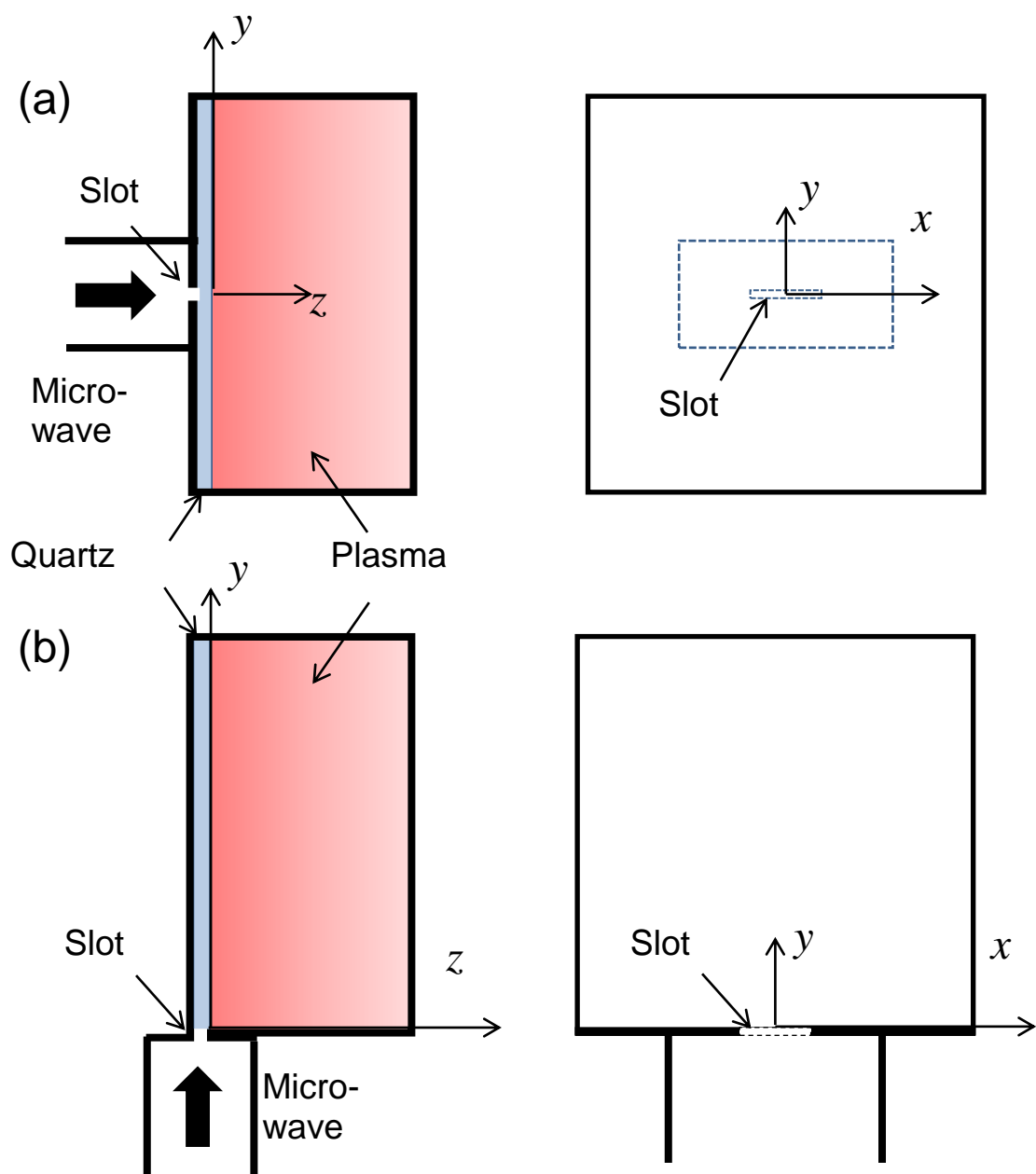


図 3-3. (a)従来型 SWP および (b) MMC-SWP に対する  
数値シミュレーション

図 3-3 に、表面波共振密度( $3.5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  for  $f=2.45 \text{ GHz}$  and  $\epsilon_r=3.7$ )よりも僅かに高い  $3.8 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  の電子密度における誘電体-プラズマ界面上の電界振幅の等高線図を示す。なお、導波管内の入力電力を、1 W と仮定した。電界が入力電力の平方根に比例することを考慮して任意の入力電力で電界を求めることができる。従来の表面波プラズマ (SWP) ならびにマイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) の場合ともに、最大電界強度は殆ど同じ(1 W の入力電力で約 1 kV/m)であるが、波の伝播の観点から、電界はスロット構成によって全く異なっていることが判明した。具体的には、従来表面波プラズマ (SWP) の場合、電界は、スロットの近傍に局在化しているのに対し、マイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) では、y 方向に界面に沿って波の伝播が明らかとなった。なお、表面波プラズマは、高密度プラズマのためプラズマの内部には電場は進入できず、プラズマ表面沿って表面波として伝わる。つまり、電子プラズマ周波数( $\omega_p$ )より角周波数( $\omega$ )が低い場合、電子が動いて波の電場をシールドしてしまうため、波はプラズマ中に入れなくなる。そのため、厚さ方向(z 方向)には、波が生成されない。また、図 3-4 (a) に示す従来型 SWP のマイクロ波電界が x 方向および y 方向に広がらない理由は、表面波共振密度( $3.5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  for  $f=2.45 \text{ GHz}$  and  $\epsilon_r=3.7$ )よりも僅かに高い  $3.8 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  の電子密度における誘電体-プラズマ界面上の電界振幅のため、つまり、プラズマが生成されるぎりぎりの領域のため、狭い範囲でマイクロ波がパワー吸収されるためと考えられる。一方、MMC-SWP の場合、図 3-4 (b) から判るように、外周の金属により表面波が反射され y 方向に定在波が形成されるとともに、アンテナからの放射が x 方向にも存在するため、外周金属における反射をおこしつつ x 方向に広がっている。



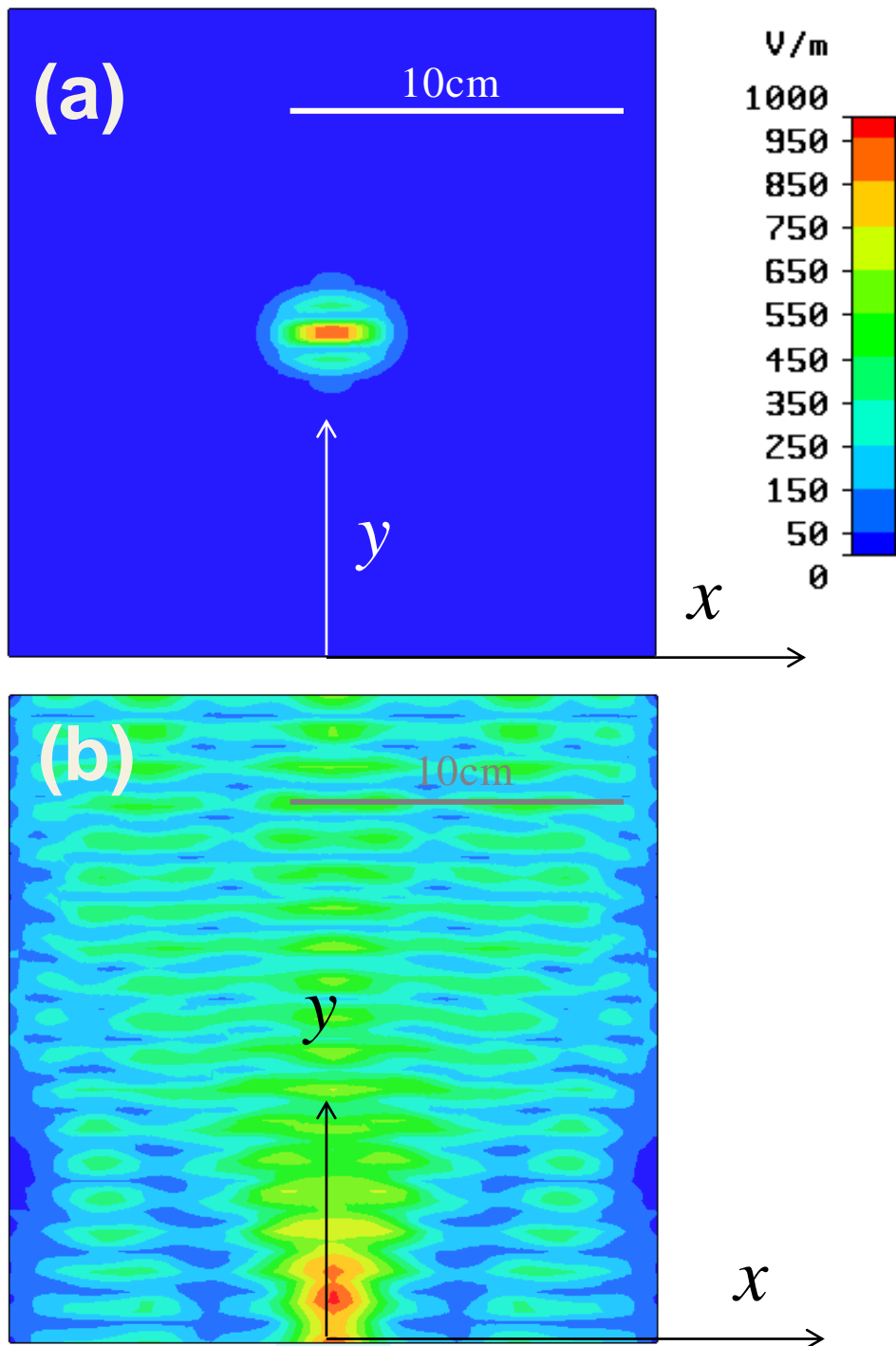


図 3-4. (a)従来型 SWP および(b)MMC-SWP のマイクロ波  
電界の空間プロファイルシミュレーション結果  
(電子密度: $3.8 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ )

表面波プラズマ (SWP) が誘電体表面に対して垂直にプラズマ中へ入射する場合には高エネルギー電子によって維持されることは以前から知られており、このような高エネルギー電子は、プラズマの誘電率がゼロに近いプラズマ境界付近の強い電界部位で発生する。すなわちプラズマ発振周波数 2.45GHz をもって発生する。

このプラズマ維持メカニズムに基づいて、従来の表面波プラズマ (SWP) ならびにマイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) について絶対電界に対する垂直なマイクロ波電界の関係を調査した。

図 3-5 に、電子密度の関数として、全電界エネルギー( $|E|^2$ )に対する垂直な電界成分( $E_{\text{perp}}^2$ )の二乗の比を示す。ここで、 $E_{\text{perp}}^2$  及び  $|E|^2$  とも、 $y$  軸に沿った平均値として得た。従来の表面波プラズマ (SWP) ならびにマイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) とともに、垂直電界エネルギー成分は、電子密度が減少するにつれて単調に減少する。従来の表面波プラズマ (SWP) の場合、垂直電界エネルギーは、 $4 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  の電子密度でほぼゼロまで低下する。しかし、マイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) の場合、垂直電界エネルギーは、 $3.5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  の表面波共鳴密度よりもさらに低く維持され、表面波共鳴プラズマ密度より低くプラズマ振動共鳴密度より高いプラズマ密度をもつプラズマでマイクロ波が反射されつつ誘電体中を伝搬するモード (ハイブリッドモード) の表面波プラズマ (SWP) の維持を示唆している<sup>39)</sup>。このように、シミュレーション結果は、誘電体板に対するスロットの配置が表面波プラズマ (SWP) の維持のために、重要な役割を有しており、また、マイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) を用いて、より低い圧力に維持することができることを示唆している。

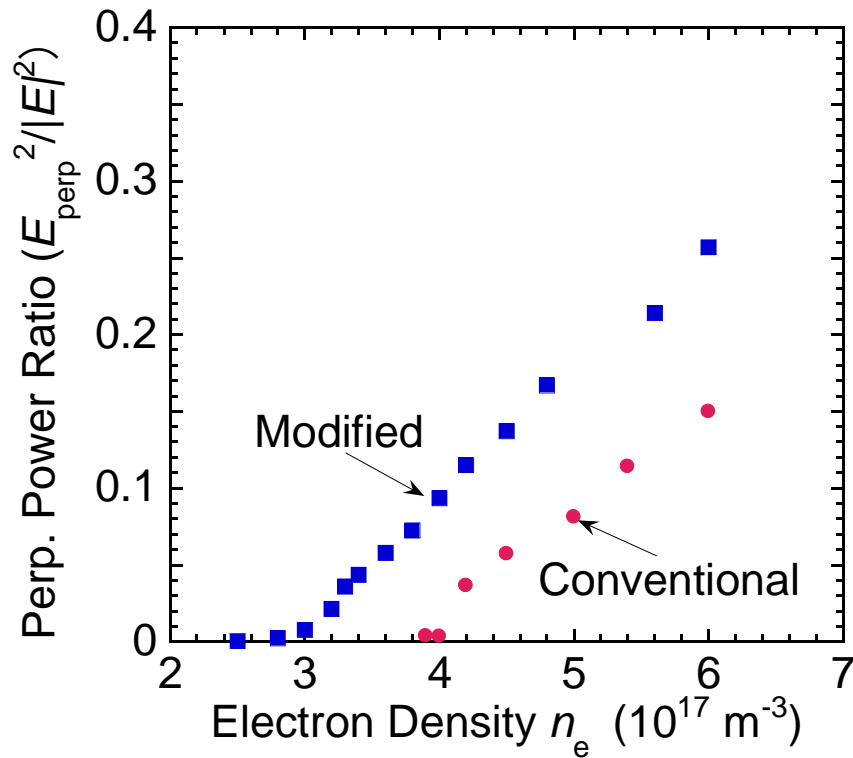


図 3-5. (a)従来型 SWP および(b)MMC-SWP の電子密度の  
絶対電界に対する垂直電界の比

### 3.5 実験装置・方法

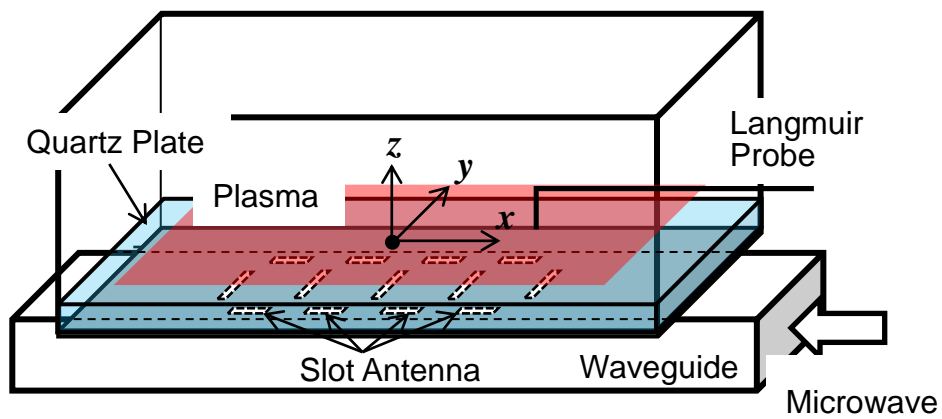
マイクロ波カプラーによる表面波プラズマ（MMC-SWP）概念の有効性を確認するために、従来の表面波プラズマ（SWP）ならびにマイクロ波カプラーによる表面波プラズマ（MMC-SWP）の維持可能な最低の圧力を比較検証した。実験では、先ずアルミ製のチャンバー（長さ：1.2m、幅：0.7m、高さ：0.6m）をターボ分子ポンプによって  $10^{-3} \text{ Pa}$  以下の到達圧力まで排気した。その後、マスフローコントローラを介して Ar ガスをチャンバーに導入し、圧力を  $13 \text{ Pa}$  以下の圧力に制御し、実験環境を整えた。なお、圧力は、従来の表面波プラズマ（SWP）が安定に生成し一般的に使われている  $13 \text{ Pa}$  を最大値とし、それ以下の圧力でプラズマの維持安定性について検証した。そして、図 3-6 に示すよ

うに、表面波プラズマ (SWP) 源の二つのタイプ、つまり、従来の表面波プラズマ (SWP) ならびにマイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) を比較した。

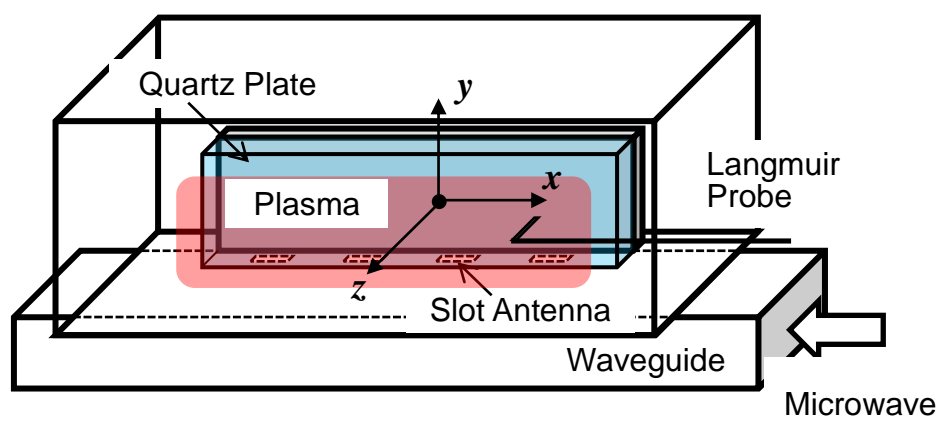
なお、従来の表面波プラズマ (SWP) の実験では、図 3-6 (a) に示すように、マイクロ波電力を、13 個のスロットからマイクロ波 (2.45GHz、 $<1.6\text{kW}$ ) をスロット板に隣接する石英誘電体板 (長さ: 368mm、幅: 145mm、厚さ: 15mm) を通して、プラズマに注入した。なお、誘電体板は、誘電体表面に沿って表面波の伝播を可能にする真空窓ならびに誘電体材料として用いた。また、座標原点を石英中心の表面に設定し、図に示すように、 $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸を定義した。

次に、図 3-6 (b) にマイクロ波カプラー (MMC) の構成を示す。なお、石英板 (長さ: 400mm、幅 60mm、厚さ 20mm) の側面に設置した 4 つの真空封止スロットアンテナを通して、マイクロ波を注入した。この構成によって、マイクロ波電力を石英板に沿って伝搬し、石英板表面上に表面波プラズマ (MMC-SWP) を生成した。なお、このプラズマ源を、図 3-6 (a) に類似したアルミ製のチャンバーに設置した。

その後、従来の表面波プラズマ (SWP) ならびにマイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) について、電子密度の空間分布を走査型ラングミュアプローブを用いて測定した。また、プラズマによる表面処理性能を検証するために、2 種のプラズマを表面改質されにくいテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンの三元共重合体 (THV) の樹脂フィルム表面に照射し、プラズマ改質前後の表面を、X 線光電子分光法 (XPS) により分析し、改質効果を検証した。



(a) 従来型 SWP



(b) MMC-SWP

図 3-6. (a) 従来型 SWP および (b) MMC-SWP の  
実験装置の概略

### 3.6 ラングミュアプローブを用いた電子密度測定

#### 3.6.1 従来型 SWP のマイクロ波電力・圧力依存性

図 3-7 (a) に、キャリアガス : Ar、圧力 : 6Pa、ラングミュアプローブ位置 :  $x = 0 \text{ cm}$ ,  $y = 0 \text{ cm}$ ,  $z = 10 \text{ cm}$  で測定した従来の表面波プラズマ (SWP) 源の電子密度のマイクロ波電力依存性を示す。なお、従来の表面波プラズマ (SWP) は、4 Pa 以下でプラズマ維持が不安定になる場合があり、安全を鑑みプラズマが安定に維持する 6Pa の圧力で実験を行った。この結果から、マイクロ波電力を低減することによって、電子密度は、1.0 kW のマイクロ波電力で  $0.9 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  まで単調に減少し、さらに、マイクロ波電力を弱めるとプラズマが 1kW よりも低い電力で消失することを確認した。図 3.7 (b) は、キャリアガス : Ar、マイクロ波電力 : 1.2 kW の条件で Ar 圧力を関数とした従来の表面波プラズマ (SWP) 源の電子密度である。なお、位置は、 $x = 0 \text{ cm}$ ,  $y = 0 \text{ cm}$ ,  $z = 10 \text{ cm}$  で電子密度を測定した。その結果、2.5 Pa での最低 Ar 圧力を除き、3.5Pa まで Ar 圧力の低下に伴い、電子密度が単調に増加することが判った。

電子密度の圧力依存性は、以下のように考えられる。つまり。3.4 節で述べたように、表面波 (SW) である強いマイクロ波電界が誘電体表面に垂直に電子を加速させ、これらの高エネルギー電子が、 $z$  方向に沿って入射される。高エネルギー電子の運動エネルギーは、電子が Ar との衝突により気相を通過するにつれて減少し、その結果電離レートは  $z$  軸に対して減少する分布となる。一方プラズマは  $z$  軸負方向 (誘電体方向) 及び  $z$  軸正方向に拡散するため、プラズマ密度は、 $z$  軸上のある位置で最大値をとり、その最大値は圧力増加に伴って誘電体面から遠い位置から近い位置にシフトしていく。このため  $z$  軸上で固定されたプローブによる密度測定においてプラズマ密度が圧力に対

して一旦増加し、その後減少していくと考えられる。

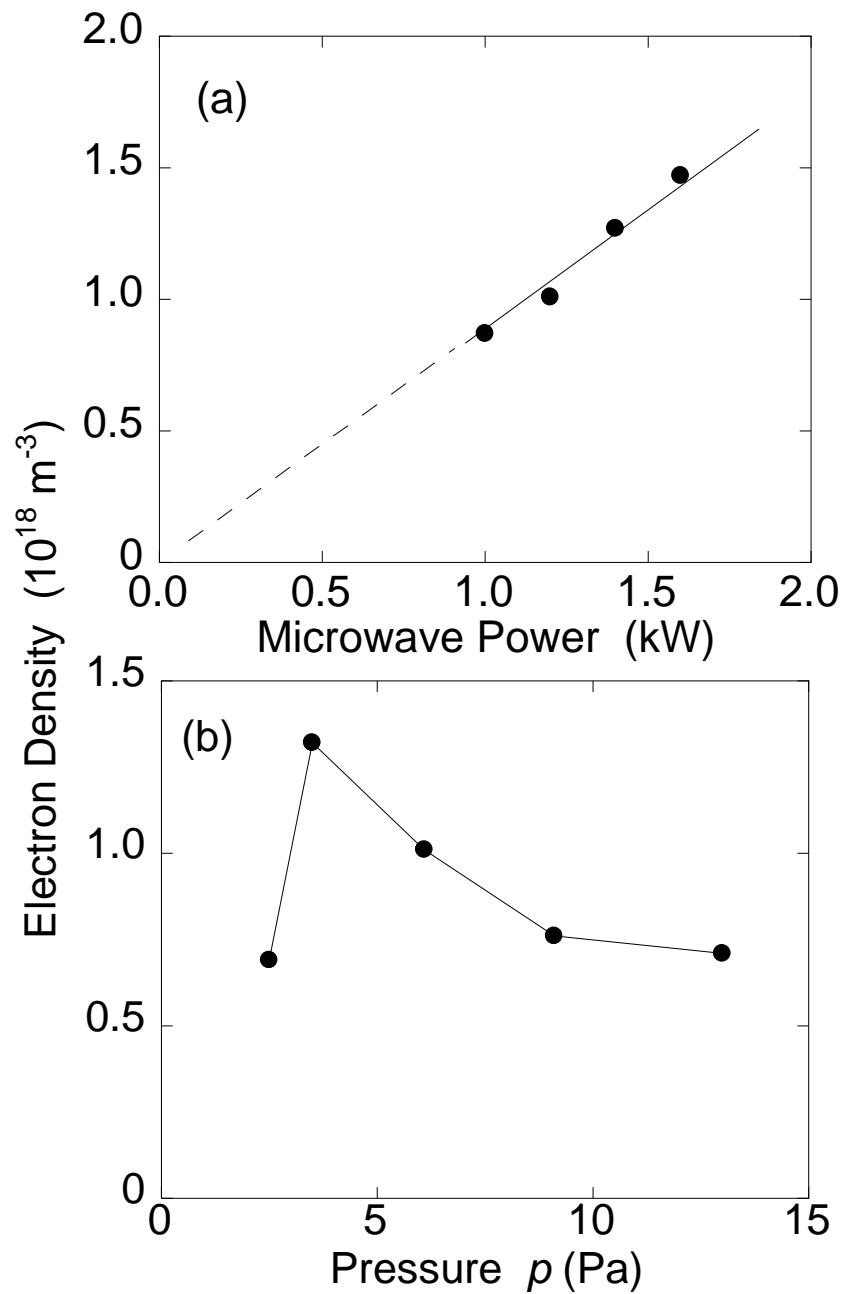


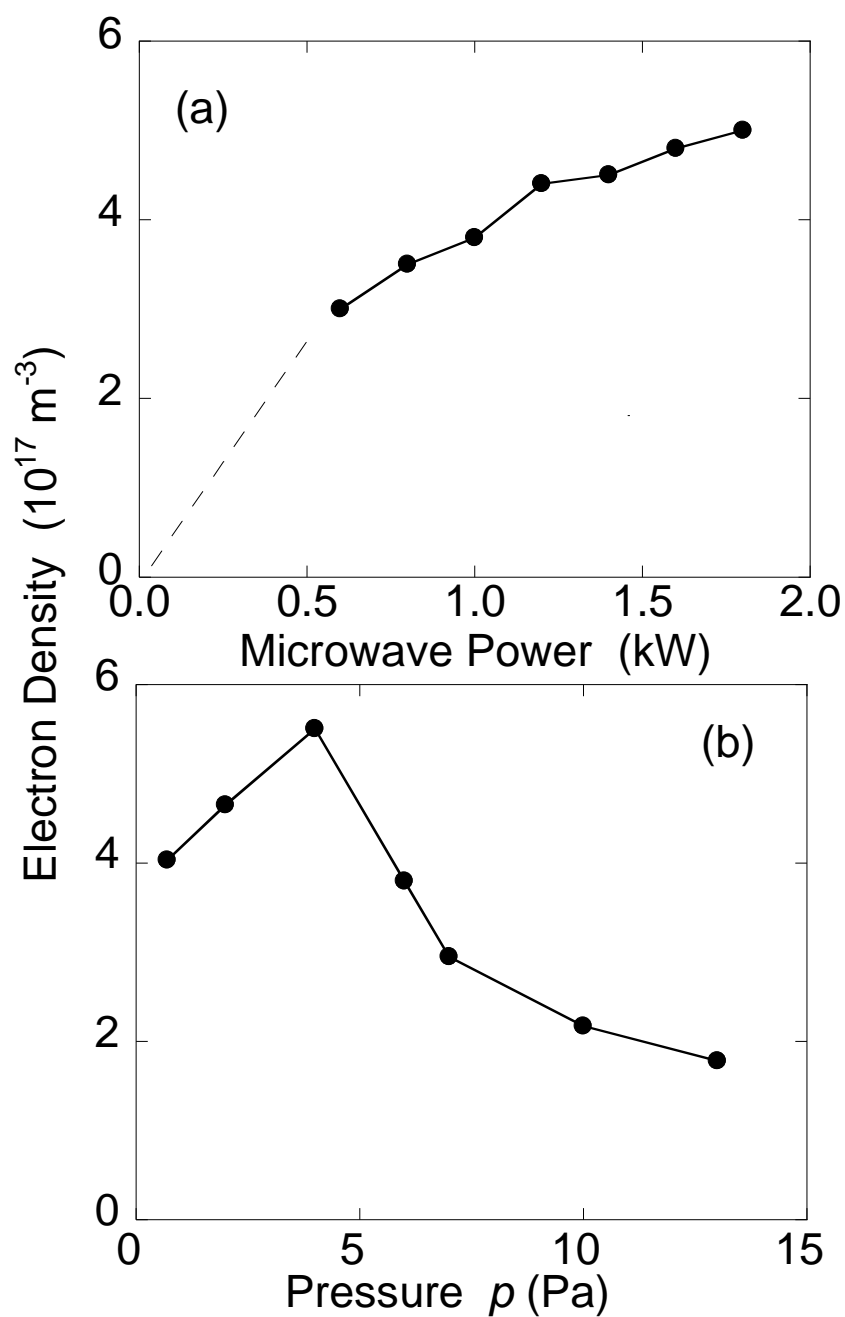
図 3-7. 従来型 SWP の電子密度

[ (a) マイクロ波電力依存性、(b) 圧力依存性 ]

### 3.6.2 MMC-SWP のマイクロ波電力・圧力依存性

マイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) にて、同様の測定を実施した。図 3-8 (a) に MMC-SWP の場合のマイクロ波電力の関数とした電子密度を示す。測定条件は、図 3-7 (a) のものと同じであり、つまり、キャリアガス : Ar、圧力 : 6Pa、ラングミュアプローブ位置 :  $x = 0 \text{ cm}$ ,  $y = 0 \text{ cm}$ ,  $z = 10 \text{ cm}$  の条件で電子密度を計測した。その結果、従来型の表面波プラズマ (SWP) の場合と同じように、電子密度は、マイクロ波電力にほぼ比例しており、1.8 kW マイクロ波電力で  $5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  の電子密度が得られた。なお、MMC-SWP においては従来型の表面波プラズマ (SWP) によって維持することができない 0.6 kW のマイクロ波電力でも、プラズマが維持されていることは注目に値する。このことは、MMC-SWP によるプラズマ生成の容易さ、即ち、プラズマに対するマイクロ波電力のプラズマとの結合の容易さを示唆している。図 3-8 (b) は、1.0 kW のマイクロ波電力での電子密度の Ar 圧力依存性を示している。ラングミュアプローブ位置は、 $x = 0 \text{ cm}$ ,  $y = 0 \text{ cm}$ ,  $z = 10 \text{ cm}$  である。電子密度は従来型の表面波プラズマ (SWP) の場合のように、Ar 圧力の低下とともに増加した後、低圧力で減少した。また、プラズマ密度のピークは、従来型の表面波プラズマ (SWP) の場合と同様に、Ar 圧力が 4Pa の場合であった。これは、前述のプラズマ密度の圧力依存性の考察から得られた原因と同じく妥当と考えられる。なお、プラズマ密度のマイクロ波電力依存性については、従来の SWP 場合 (図 3-7 (b)) よりも低い圧力である 0.7 Pa の場合においても、 $5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  の電子密度でプラズマが維持されていることは注目に値する。この結果は、低圧プラズマ維持のための MMC-SWP の優れた特性を示している。





**図 3-8. MMC-SWP の電子密度**

[(a)マイクロ波電力依存性、(b)圧力依存性]

### **3.6.3 MMC-SWP の幅方向の空間分布**

図 3-9 に、1.0 kW のマイクロ波電力及び 6 Pa の Ar 圧力で x 軸に沿った電子密度の空間分布を示す。なお、ラングミュアプローブ位置は、 $y = 0 \text{ cm}$ ,  $z = 15 \text{ cm}$  である。プラズマ密度のわずかな変動が、x 軸に沿って観察されているが、 $2.3 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  のプラズマ密度で、 $z = \pm 15 \text{ cm}$  間の密度偏差は  $\pm 12\%$  であった。使用を想定しているロール・ツー・ロールフィルムプロセスへの MMC-SWP の使用を考慮する場合、プラズマ源はフィルム幅の範囲よりもより均一な電子密度を必要とする。本結果は、同一のプロセスチャンバーを用いてロール・ツー・ロールスパッタ堆積システムの前処理工程としての MMC-SWP の適用可能性を示唆している。

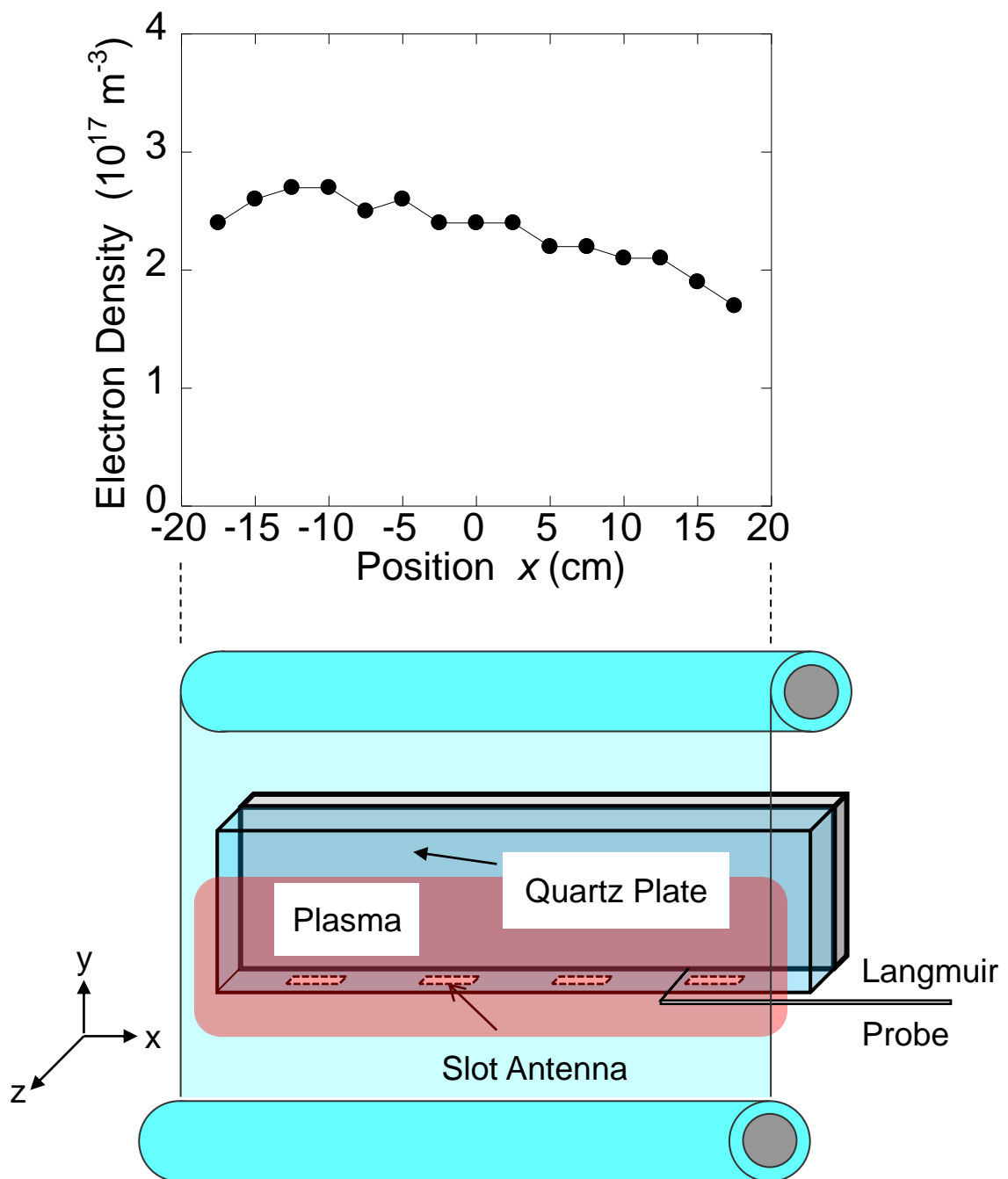


図 3-9. MMC-SWP の電子密度分布(x軸)

### 3.7 MMC-SWP による表面改質効果の検証

#### 3.7.1 フッ素樹脂表面改質効果

樹脂フィルムに、マイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) を照射し、表面の改質効果を検証した。実験は、サンプルの THV [テトラフルオロエチレン-パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) -クロロトリフルオロエチレン共重合体] フィルムを石英板から 10cm 離れて設置し、Ar 圧力 : 0.6 Pa、マイクロ波電力 : 1.2kW の条件で実施した。MMC-SWP による表面改質前後の表面を XPS により C1s ナロー分析した時のスペクトルを図 3-10 (a) に示す。また、さらなる改質効果を狙い、MMC-SWP に 0.6kW の RF バイアス電力を併用した場合のフィルムサンプルの改質結果も図中に示している。なお、サンプルは、30 秒間プラズマ処理した後に、大気開放し、チャンバーから XPS 分析機器に移して測定した。C1s ナロー分析の結果、プラズマ改質前の THV フィルムにおいては、 $\text{CF}_2$  結合に由来する強いピークが 292 eV の結合エネルギーで観察されたが、プラズマ改質後は、 $\text{CF}_2$  ピークが減少し、代わりに、284~290 eV において  $\text{COOH}$ ,  $\text{C-O}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{C=O}$  ピークの増加が観察された。この結果を第 1 章の図 1-14 に示したプラズマ表面改質基本検証結果の XPS(C1s ナロー)と比較すると、292eV の C-F ピークが容量結合型プラズマ(CCP)による表面改質状態よりも低く、従来型表面波プラズマによる表面改質状態とほぼ同等の事から、MMC-SWP による表面改質効果は、低圧にも関わらず、従来型表面波プラズマと同等の高い表面改質効果を示している。

さらに、MMC-SWP に RF バイアスを併用した場合、C-H、C-C 結合のわずかな増加に合わせ、 $\text{CF}_2$  ピークがさらに減少することを確認した。なお、プラズマ処理後の O または N に関連するピークの増加は、プラズマで活性化さ

れた表面が大気中へのサンプルの曝露によって大気成分と結合を生成することを示している。

このように、上記の実験では、プラズマ処理された表面の活性と大気暴露後のと表面の改質効果を確認することができた。しかし、本プラズマ装置による表面改質の実現においてはプラズマ照射による接着性等の後に、同一チャンバー内でスパッタ成膜等の次の工程を続けなければならない。そのため、活性化された表面への官能基の付与は真空状態下で行われる必要がある。そこで、このような要求を満たすために、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  又は  $\text{N}_2$  等の分子ガスを Ar ガスに混合し、表面の変性を観察した。この際これらの分子性ガスの混合比は、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  の混合の場合、それぞれ 25%、10%の 25%とした。他の改質条件は、RF バイアス印加のない図 3-10 (a) と同じである。図 3-10 (b) は、プラズマ改質された表面の  $\text{C1s}$  のスペクトルを示している。プラズマ改質後において、292 eV の  $\text{CF}_2$  結合は混合ガスに関係なく減少し、特に  $\text{H}_2$  を混合した場合  $\text{CF}_2$  ピーク強度が最も低く観察された。また、CO , CN または CH に関連したスペクトルは、分子性ガスの種類より異なっており、分子性ガスの効果を示している。これらは、ガス種の変更や気化可能な試薬等との併用により、目的に応じた表面への官能基付与の可能性を示唆している。

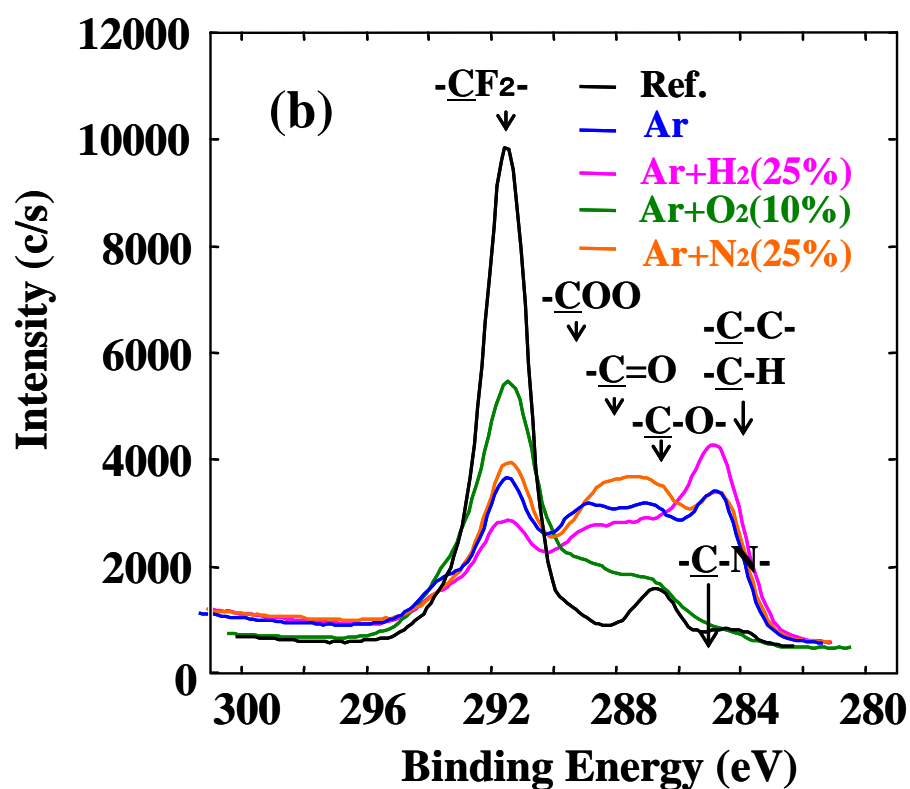
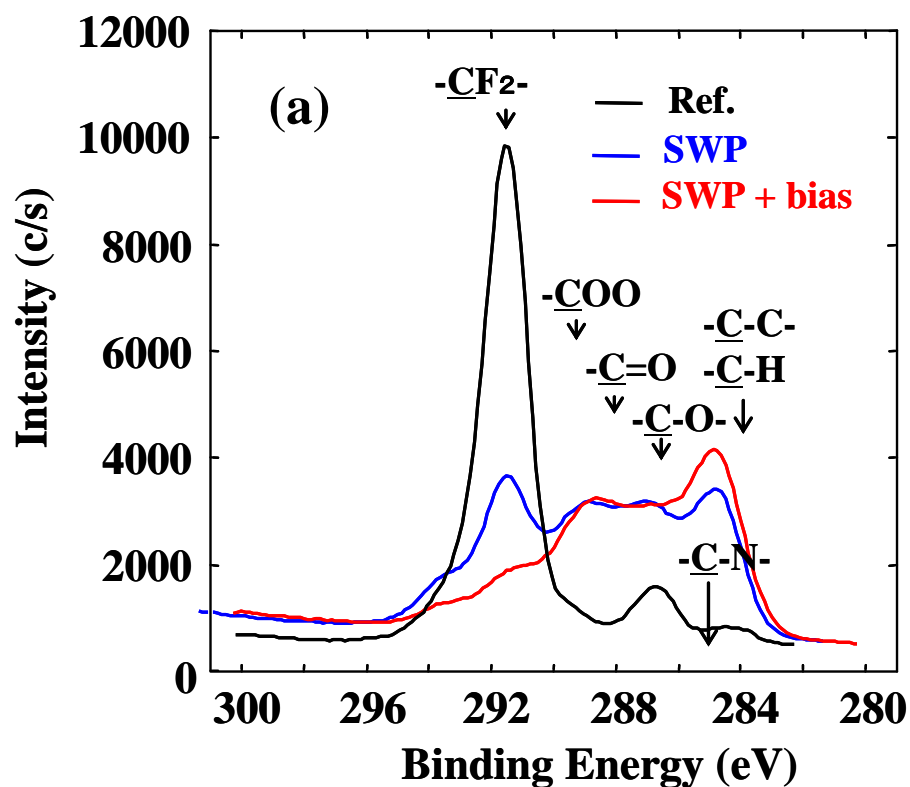


図 3-10. THV フィルムの XPS (C1s) 分析結果

(MMC-SWP 表面改質前後)

### 3.7.2 ポリエステル表面改質効果

MMC-SWP のインラインでの改質を想定し、ポリエステルフィルム (PEN) を用い、フィルム表面に析出したノジュール (フィルム由来成分) の分解効果について、検証実験を行った。その実験の概要を図 3-11 に示す。なお、何れの検証も、先述の THV フィルム改質と同様に、大気開放の後、効果を検証した。

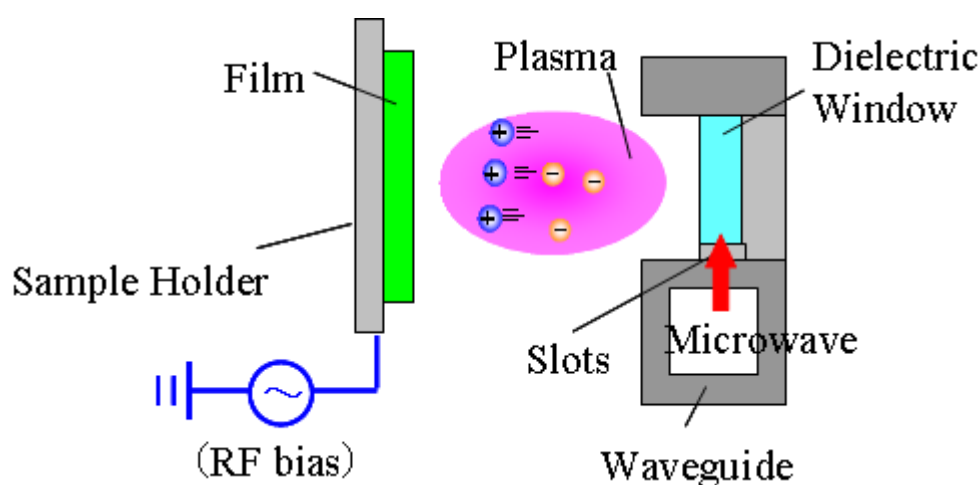
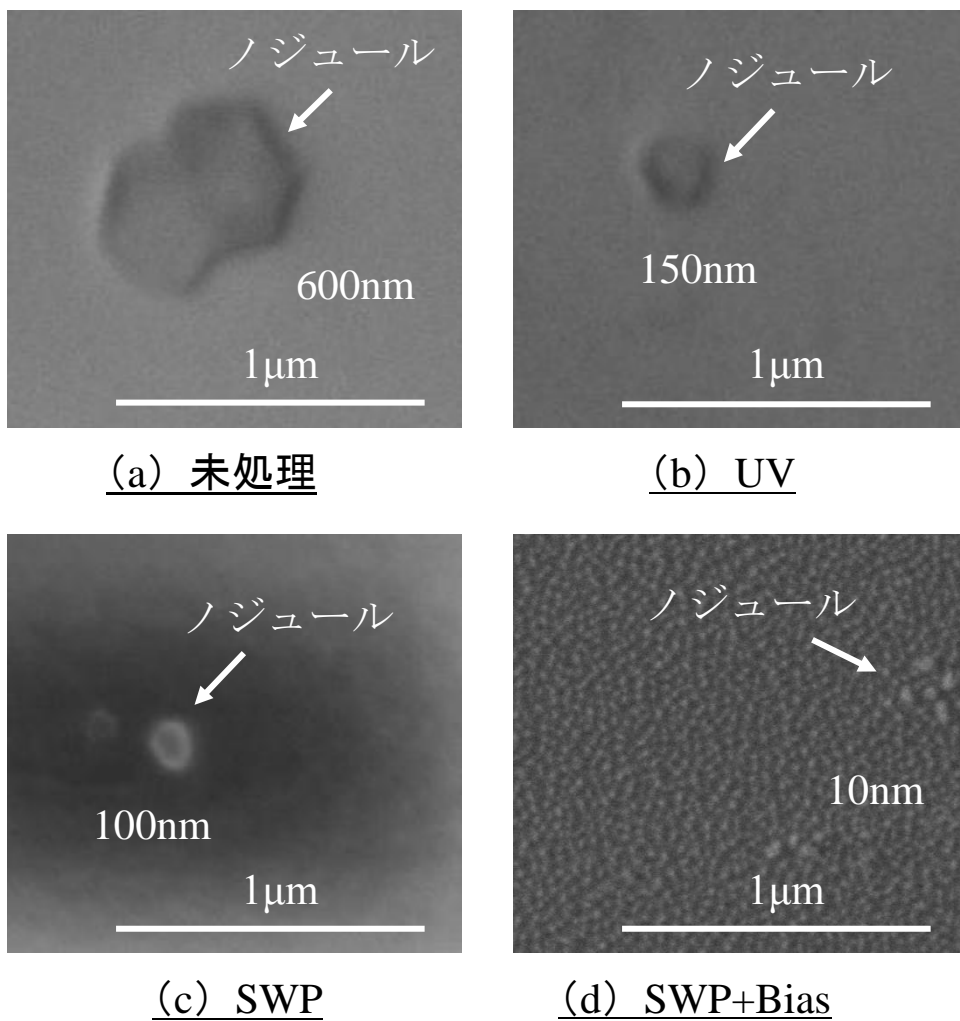


図 3-11. プラズマ改質実験概要

プラズマ処理による表面改質効果を FE-SEM (0.5kV×50.0k) にて観察した結果を図 3-12 に示す。図 3-12(a)は未処理品の結果であり、最大 600nm 程度のノジュールが点在していることが判る。図 3-12(b)は、従来方式の紫外光 (低圧水銀ランプ、 $\lambda$  : 185nm および 250nm、40mJ/cm<sup>2</sup>、N<sub>2</sub>雰囲気中、室温) を 40 分間照射した時の表面状態を示す。この結果から判るように、UV 照射によってノジュールは 150nm と小さくなるものの、改質に長時間を要する。一方、今回開発したマイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) 処理結果を図 3-12(c)に示す。処理条件はマイクロ波電力;1kW、

アンテナから基材までの距離 ; 10cm、導入ガス ; Ar、圧力 ; 0.6Pa、放電時間 30s であり、僅か 30 秒の短時間改質にも関わらず大きな処理効果が現れており、目標通りプラズマ処理により、UV 照射よりも短時間処理でノジュールを小さくすることができた。さらに、今回開発した低圧マイクロ波プラズマと併用して RF (13.56MHz) バイアスを印加 (100W、35V) した結果を図 3-12(d)に示す。バイアスを印加する以外は、図 3-12(c)と同一条件で表面改質を行った。その結果、基材表面は若干粗くなるものの、ノジュールは、10nm 程度まで小さくなることが判った。なお、バイアスの電圧を 100V 以上に高めると、基材表面が粗くなるため好ましくない。これは、シースにより Ar イオンが加速され、その Ar イオンの表面衝撃エネルギーにより樹脂表面が粗面化すると考えられる。





**図 3-12. FE-SEM 観察結果**

また、SPM (AFM) により表面粗さを、測定したところ、(a)未処理:  $R_a$  1.8nm,  $R_t$  128nm、(b)UV:  $R_a$  1.9nm,  $R_t$  116nm、(c)SWP:  $R_a$  1.7nm,  $R_t$  77nm、(d)SWP+bias:  $R_a$  1.5nm,  $R_t$  28nm とマイクロ波プラズマによる平滑化の効果が高いことが判った。

さらに、表面の改質状態を検証するために、水接触角を測定した。その結果、水接触角は、(a)未処理:  $84^\circ$ 、(b)UV:  $27^\circ$ 、(c)SWP:  $27^\circ$ 、(d)SWP+bias:  $7^\circ$  とマイクロ波プラズマやバイアスの併用により、表面の水接触角が下がること判った。

次に、これら改質品の表面状態を XPS により調べた。表 1 にワイドスキャン測定による表面元素組成の評価結果を示す。UV 照射では組成があまり変化しないのに対し、開発した低圧マイクロ波プラズマ処理では O や N が増加することが判る。

**表 1. 表面元素分析(XPS ワイドスキャン)**

	C	N	O	Si
未処理	85.2	—	14.8	—
UV	83.7	—	15.7	—
MMC-SWP	68.7	6.4	24.3	0.6
MMC-SWP + Bias	67.2	4.0	27.2	0.5

(Atomic %)

【XPS 分析条件】  
 検出器: Al モノクローム (7mm)、X-ray: 14kv – 150W、分析範囲: 800 μm

この結果を踏まえ、C1s 軌道のナロー分析を行った (図 3-13)。その結果、表面改質していないサンプルの表面と UV 照射後の表面では、ほとんど表面状態が変わらないのに対し、今回開発した低圧マイクロ波プラズマやバイアスを併用したサンプルの表面では、284eV 近辺の C-C、C-H 結合のピークが減少し、286~290 eV の結合エネルギーで観察されるピークに変化がみられ、C-O、C≡N および C=O 等の官能基が増加していることが判った。このことは、プラズマ改質により、表面の C-H、C-CF 基が減少し、接着性の OH 基、COOH 基、CN 基が増加することを示している。その結果、UV 処理ではほとんど表面状態が変わらないのに対し、また、284~290 eV の結合エネルギーで観察されるピークは、C-O、C≡N および C=O に起因している。このことは、プラズマ改質により、OH、COOH、CN 基が増加することを示している。なお、UV(紫外線)照射による表面改質効果が小さい理由は、波長の短い 185nm 光は、空気中の酸素からのオゾン生成に消費され、254nm 光はそのオ

ゾン进行分解し活性酸素を作り出し、その活性酸素が表面と接触し洗浄や改質がに使用れ、本来の UV 励起光による解離反応が少ないためと考えられる。これに対し、マイクロ波プラズマは、電離した密度の高いイオンが表面と直接接するため、改質効果が高くなるものとする。

以上述べたように、今回開発したマイクロ波プラズマ生成機構により、表面の改質効果の有効性を確認することができた。このように、表面の改質効果が高い理由は、低圧下でもマイクロ波カプラーにより、高密度の表面波プラズマ（MMC-SWP）が生成されることが主因であり、今後様々な商品への展開が期待される。特に、化学的な表面改質効果が高く、無電位に近い表面波プラズマの特徴から表面の粗面化を抑制するため、樹脂等の有機物の表面改質に適すると思われる。

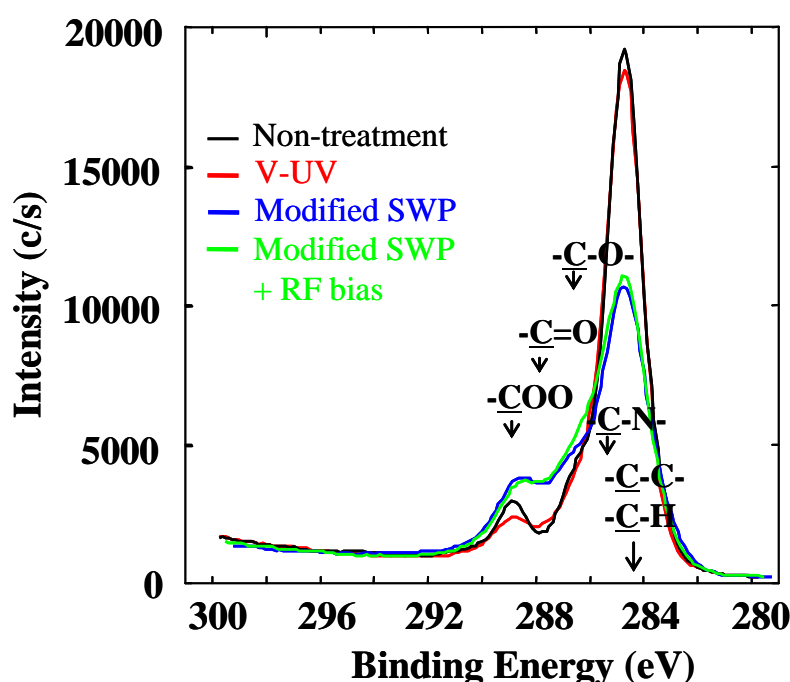


図 3-13. PEN フィルムの XPS (C1s) 分析結果  
(未処理、従来法、MMC-SWP 比較)

### 3.8 まとめ

同一プロセスチャンバー内でプラズマ処理とスパッタ堆積の両方を含むロール・ツー・ロールプロセッシングシステムを開発するために、1 Pa 以下の低圧力でプラズマを維持する高密度表面波プラズマ (SWP) 源の研究を行った。容易な表面波伝搬に向けて、スロットアンテナから導入したマイクロ波を表面波伝播の方向と合致させた電力方向配列の概念に基づいたマイクロ波カプラー (MMC) を提案した。低圧プラズマ維持に向け、従来の表面波プラズマ (SWP) を超えるとマイクロ波カプラーによる表面波プラズマ (MMC-SWP) の優位性を確認するために数値シミュレーションと実験による研究を行った。その結果 MMC-SWP 源は、0.7 Pa の低圧力においても高電子密度( $5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ )の Ar プラズマの維持が可能であることを示した。

また、0.7 Pa の低圧力において樹脂フィルム (THV) を MMC-SWP を用いて改質し、低圧での表面改質が可能であることを  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  または  $\text{N}_2$  ガスを混合物した Ar プラズマを用いて実証した。これらの結果は、同じプロセスチャンバー内でスパッタ堆積プロセスと互換性のある表面処理を MMC-SWP を用いて実現できることを示している。

## 参考文献

- [1] S.-M. Ho, T.-H. Wang, H.-L. Chen, K.-M. Chen, S.-M. Lian, and A. Hung, *J. Appl. Polym. Sci.* **51**, 1373 (1994).
- [2] N. Inagaki, S. Tasaka, and K. Hibi, *J. Polym. Sci.* **30**, 1425 (1992).
- [3] N. Inagaki, S. Tasaka, and M. Masumoto, *Macromolecules* **29**, 1642 (1996).
- [4] S. H. Kim, S. W. Na, N.-E. Lee, Y. W. Nam, and Y.-H. Kim, *Surf. Coatings Technol.* **200**, 2072 (2005).
- [5] C.-H. Yang, S.-C. Lee, J.-M. Wu, and T.-C. Lin, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1818 (2005).
- [6] D. Bhusari, H. Hayden, R. Tanikella, S. A. B. Allen, and P.A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.* **152**, F162 (2005).
- [7] K. Katoh, T. Motobe, M. Ohe, K. Soejima, Y. Kaneya, T. Tanaka, and T. Itabashi, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **22**, 393 (2009).
- [8] J.S. Eom and S.H. Kim, *Thin Solid Films* **516**, 4530 (2008).
- [9] S.H. Kim, S.H. Cho, N.-E. Lee, H.M. Kim, Y.W. Nam, and Y.-H. Kim, *Surf. Coatings Technol.* **193**, 101 (2005).
- [10] S.B. Lee, and Y.-K. Kim, *Plasma Processes Polym.* **6**, S525 (2009).
- [11] J. Borris, A. Dohse, A. Hinze, M. Thomas, C.-P. Klages, A. Mobius, D. Elbick, and E.-R. Weidlich, *Plasma Processes Polym.* **6**, S258 (2009).
- [12] G.S. Chang, S.M. Jung, Y.S. Lee, I.S. Choi, C.N. Whang, J.J. Woo, and Y.P. Lee, *J. Appl. Phys.* **81**, 135 (1997).
- [13] A.M. Ektessabi and S. Hakamata, *Thin Solid Films* **377**, 621 (2000).
- [14] W.J. Lee and Y.B. Kim, *Thin Solid Films* **517**, 1191 (2008).
- [15] D.-H. Park and W.-K. Choi, *Thin Solid Films* **517**, 4222 (2009).
- [16] M.M. Glaude, M. Moisan, R. Pentel, P. Leprince, and J. Marec, *J. Appl. Phys.* **51**,

5693 (1980).

- [17] M. Moisan, A. Shivarova, and A.W. Trivelpiece, *Plasma Phys.* **24**, 1331 (1982).
- [18] E. Mateev, I. Zhelyazkov, and V. Atanassov, *J. Appl. Phys.* **54**, 3049 (1983).
- [19] M. Moisan and Z. Zakrzewski, in *Microwave Excited Plasmas*, ed. M. Moisan and J. Pelletier (Elsevier, Amsterdam, 1992). p. 123.
- [20] C.M. Ferreira and M. Moisan, in *Surface Waves in Plasmas and Solids*, ed. S. Vukovic (World Scientific, Singapore, 1985) p. 113.
- [21] M. Moisan, C.M. Ferreira, J. Hubert, J. Margot and Z. Zakrzewski, in *Phenomena in Ionized Gases*, ed. K.H. Becker and W.E. Carr (AIP Press, New York, 1995) p. 25.
- [22] T. Ishijima, H. Toyoda, Y. Takanishi, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 36002 (2011).
- [23] I. Ghanashev, M. Nagatsu, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 337 (1997).
- [24] M. Nagatsu, G. Xu, I. Ghanashev M. Kanoh, and H. Sugai, *Plasma Sources Sci. Technol.* **6**, 427 (1997).
- [25] I. Ghanashev, M. Nagatsu, G. Xu, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 4704 (1997).
- [26] H. Sugai, T.H. Ahn, I. Ghanashev, M. Goto, M. Nagatsu, K. Nakamura, K. Suzuki, and H. Toyoda, *Plasma Phys. Controlled Fusion* **39**, A445 (1997).
- [27] T. Ishijima, Y. Nojiri, H. Toyoda, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 086002 (2010).
- [28] S. Somiya, H. Toyoda, Y. Hotta, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7696 (2004).
- [29] Y. Hotta, H. Toyoda, and H. Sugai, *Thin Solid Films* **515**, 4983 (2007).
- [30] Y. Takanishi, T. Okayasu, H. Toyoda, and H. Sugai, *Thin Solid Films* **516**, 3554

(2008).

- [31] H. Kokura, S. Yoneda, K. Nakamura, N. Mitsuhiro, M. Nakamura, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5256 (1999).
- [32] K. Ishikawa, T. Ishijima, K. Sasai, H. Toyoda, and H. Sugai, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **33**, 683 (2008).
- [33] Y. Takagi, Y. Gunjo, H. Toyoda, and H. Sugai, *Vacuum* **83**, 501 (2008).
- [34] K. Usami, T. Ishijima, and H. Toyoda, *Thin Solid Films* **521**, 22 (2012).
- [35] C. Boisse-Laporte, O. Leroy, L. de Pouques, B. Agius, J. Bretagne, M.C. Hugon, L. Teule'-Gay, and M. Touzeau, *Surf. Coatings Technol.* **179**, 176 (2004).
- [36] F. Thiery, Y. Pauleau, and L. Ortega, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 30 (2004).
- [37] J. Musil, M. Mišina, and D. Hovorka, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1999 (1997).
- [38] L. de Pouques, J.C. Imbert, P. Vasina, C. Boisse-Laporte, L. Teule'-Gay, J. Bretagne, and M. Touzeau, *Surf. Coatings Technol.* **200**, 800 (2005).
- [39] I. Ghanashev, M. Nagatsu, S. Morita, and H. Sugai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1537 (1998).

## 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

---

#### 4.1 はじめに

現代の半導体技術の中で、薄膜は、ハードコート、ガスバリア、エレクトロニクスデバイス製造等、多くの用途に広く使用されており、これら薄膜は、化学蒸着 (CVD)、真空蒸着、スパッタリングのような各種堆積技術によって成膜されている。その中で、スパッタリングは、固体材料を低温かつ簡易な装置構成で、物理的プロセスによって容易に成膜できるため、幅広く使われている。また、一般的なスパッタ成膜技術としては、高密度プラズマを 1Pa 以下の低圧で生成することにより高速スパッタ成膜が実現できるマグネトロンスパッタリングが使われている。しかし、マグネトロンプラズマは、スパッタターゲット材料の利用効率の不均一性や成膜面に反射した Ar 原子の成膜面への衝突等の課題がある<sup>1-4)</sup>。

また、酸化物絶縁材料を成膜する場合、ターゲットへ高い運動エネルギーでイオンを衝突させ絶縁性ターゲット表面上に負電圧を発生させることのできる RF マグネトロンスパッタリングが一般的に使用される。しかし、酸化物のスパッタリングの場合、ターゲット表面に Ar イオンの衝突によって、 $O^-$  イオンが生成され、そして、 $O^-$  は、ターゲット表面とプラズマとの間のシース電圧により加速されることが知られている<sup>5-8)</sup>。

$O^-$  の運動エネルギーは、ターゲット表面の電位に依存して、一般的に 100eV 以上であり、そのような高エネルギー  $O^-$  は、直接堆積膜表面に飛来し<sup>9,10)</sup>、その結果、薄膜内に欠陥を形成する可能性もある<sup>11)</sup>。



また、絶縁性ターゲットの場合、高エネルギーイオン種の発生に加えて、ターゲット表面位置によって  $O^-$  エネルギー分布が異なることが報告されている<sup>11)</sup>。これは、絶縁性ターゲットの表面電位がターゲット表面近傍のプラズマ密度とシース厚さによって決まるためである<sup>11)</sup>。例えば、低プラズマ密度部ではスパッタリングターゲットの前にかなり厚いシースが形成され、シースインピーダンスが大きくなるため、 $O^-$  のもつ運動エネルギーが高くなる。

また、マグネトロンプラズマ源は、ターゲット利用効率と膜厚の不均一性を解決するために、ターゲットの後ろに磁石を機械的に移動させることが多い。しかし、この技術ではターゲット表面位置に依存して  $O^-$  エネルギー分布が強い空間変動を有するため、堆積表面に衝突する高エネルギーイオン種を抑制することはできない。以上の観点から、磁場を用いないで空間的に均一なプラズマのみで、均一な堆積速度と均一な  $O^-$  エネルギー分布を実現することが重要となる。

これまでは、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマを用いたスパッタプラズマが研究されてきたが<sup>12-15)</sup>、低圧でプラズマを生成するためには磁場が必要となる。一方、マイクロ波を用いた高密度で大面積なプラズマ源の選択として、表面波プラズマ (SWP) はよく知られており、広く研究されている<sup>16-24)</sup>。

その中で、これまで、均一で高密度なプラズマ ( $10^{17} \sim 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) が生成できる様々な種類の表面波プラズマ源が開発されており<sup>25-27)</sup>、プラズマ化学気相堆積 (PCVD)<sup>28-30)</sup> や表面処理に表面波プラズマ (SWP) に適用されてきた<sup>31-33)</sup>。

本研究では、第 3 章に述べたように 1Pa 未満の低圧力での表面波プラズマ (SWP) を実現できる新しいマイクロ波アンテナを開発した<sup>34)</sup>。このアンテナを用いて改良された表面波プラズマ (SWP) は、絶縁材料のスパッタリング用途に均一で高密度かつ低圧のプラズマ動作に適した特性を有する。本章では、

誘電体材料のスパッタリングのために低圧表面波プラズマ (SWP) と RF 電力バイアスを組み合わせた無磁場表面波スパッタプラズマ (MF-SSP : Magnet-free surface-wave sputter plasma) を提案する。そして、プラズマ密度、スパッタ堆積速度およびその空間分布などの無磁場表面波スパッタプラズマ (MF-SSP) の基本特性を、ターゲット材料として  $\text{SiO}_2$  や  $\text{MgO}$  を用いて評価した結果について述べる。

## 4.2 実験装置

実験装置の概略を図 4-1 (a) に示す。円筒状の真空容器 (直径 : 38cm、長さ : 30cm) に、マイクロ波スパッタ成膜機構とターボ分子ポンプを設置した。次に、50sccm 流量の Ar ガスを、マスフローコントローラを介して容器に供給し、Ar 圧力を容器とターボ分子ポンプとの間に設置したコンダクタンスバルブによって制御した。そして、スパッタターゲットとして用いられる板の側壁から誘電体板 (10cm×10cm、厚さ 1cm、 $\text{MgO}$  または  $\text{SiO}_2$ ) にマイクロ波電力 (2.45GHz、 $<800\text{W}$ ) を導入した (図 4-1 (b))。また、誘電体ターゲットのスパッタリングを実現するために、ターゲットの背面に配置されたバイアス電極 (8cm×8cm) に RF 電力を印加した。なお、低圧でのプラズマ維持を改善するために、マイクロ波電力をターゲットに導入するガイドプレートが石英窓の近傍に設置した。

次に、プラズマ密度の空間分布は、ラングミュアプローブによって測定した。また、エネルギー分析器付四重極質量分析計によって負イオンの測定を行い、ターゲット表面電位は  $\text{MgO}$  または  $\text{SiO}_2$  の酸化物ターゲットから放出された  $\text{O}^-$  のエネルギー分布から推定した<sup>9)</sup>。なお、成膜速度の空間分布は、スパッタターゲットから 4cm 離れた位置に配置したガラス基板に成膜し測定した。

さらに、成膜した  $\text{MgO}$  膜の結晶性は X 線回折法 (XRD) によって評価した。

なお、本研究では、軸の中心は誘電体板の表面にあり、 $x$  軸、 $y$  軸、 $z$  軸を図 4-1 (b) に示したように設定した。

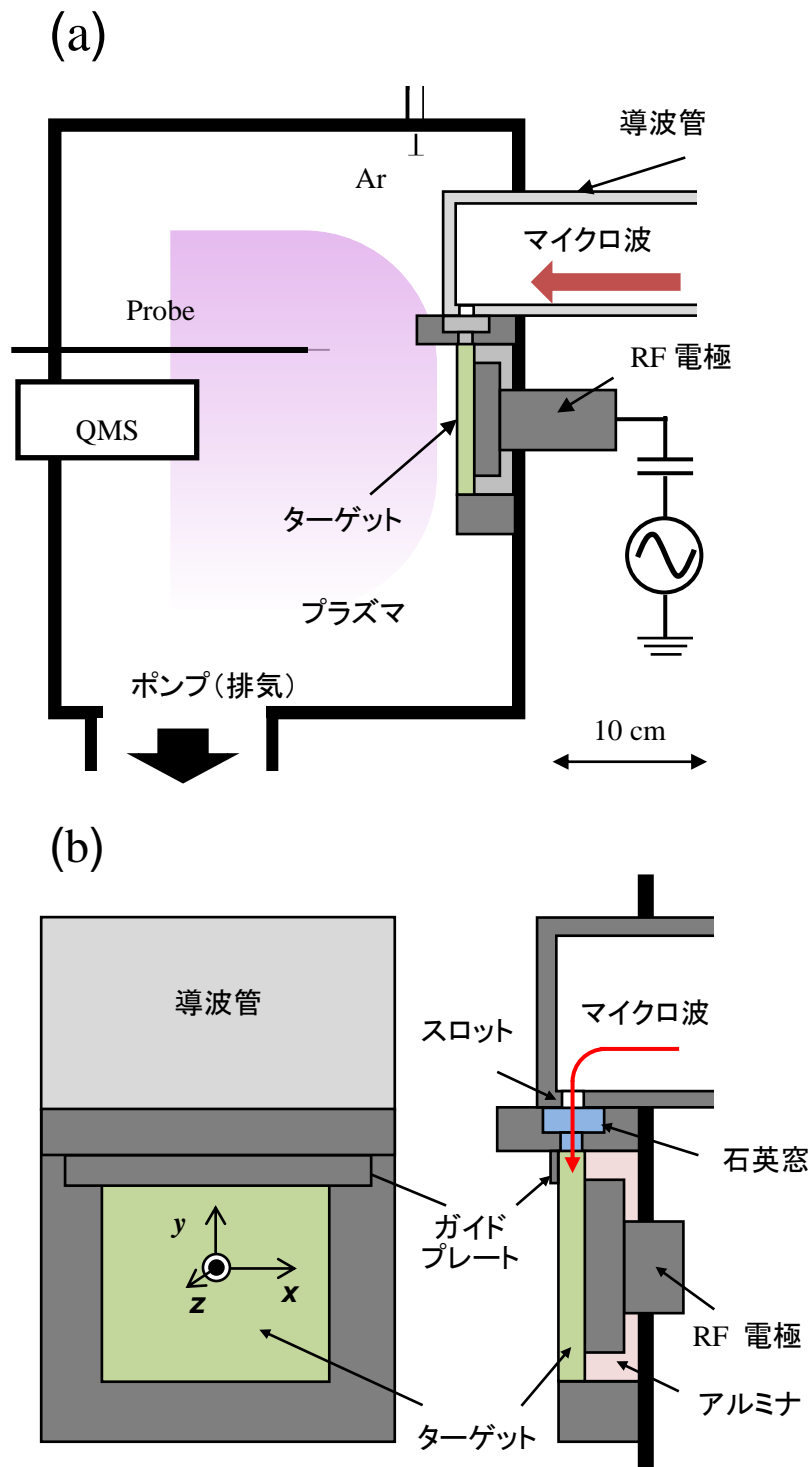


図 4-1. (a) 実験装置の概略図 (b) MF-SSP 源の拡大図

### 4.3 プラズマ密度の空間分布

ガイドプレートのない状態では、 $z$  軸方向、つまり、ターゲット表面に対して垂直な方向に対するプラズマ密度の空間分布は図 4-2 に示される。Ar 圧力、マイクロ波電力、RF 電力は、 $p = 1 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{MW}} = 700 \text{ W}$  and  $P_{\text{RF}} = 0 \text{ W}$  でプラズマ生成した。

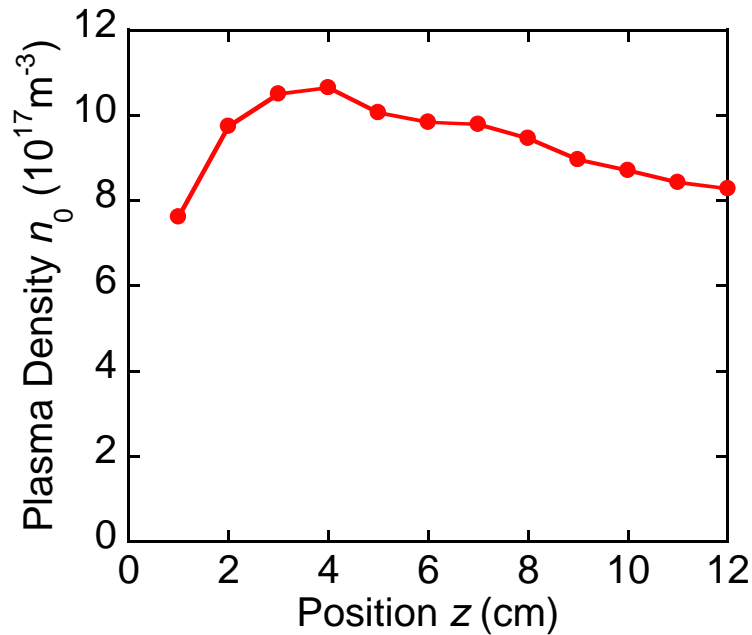


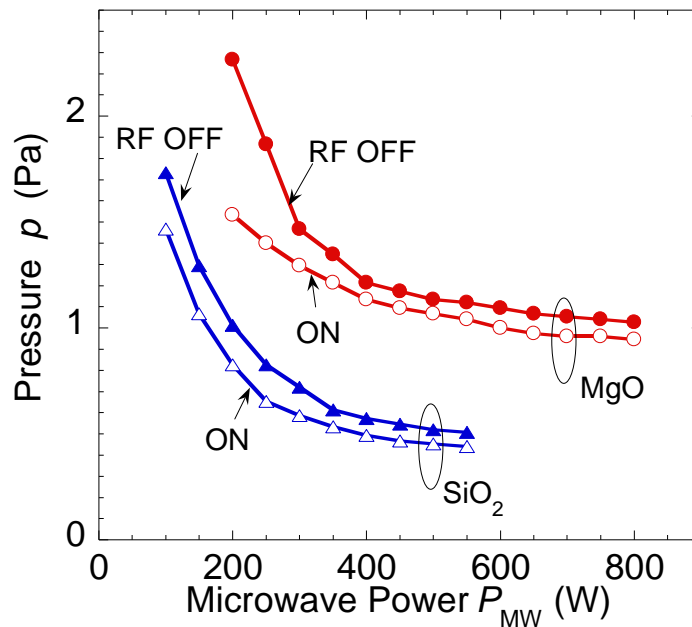
図 4-2. 誘電体板垂直方向に対するプラズマ密度分布

プラズマ密度の空間分布は、 $z$  方向の位置で 4cm で最大 (約  $1.1 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) となり、ターゲットから離れるにつれて単調に減少した。このような空間分布は他の表面波プラズマ(SWP)及び第 3 章の結果と同様であり、表面波プラズマ(SWP)維持メカニズム、つまり、誘電体板 (ターゲット) 付近の強マイクロ波電界や高エネルギー電子生成によるものと考えられる。

### 4.4 スパッタリング可能な最低圧力の検討

スパッタリングにおいては、高圧力になるとともに、平均自由行程は短くな

り、スパッタされた粒子が繰り返す気相衝突が堆積速度を低下させるとともに、微粒子生成を増加させる。したがって、スパッタ成膜では低圧が求められる。そこで先ず、表面波プラズマ（SWP）が維持できる最小圧力を検証した。具体的には、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{MgO}$  ターゲットを用い 400W の RF バイアス電力を印加した場合と印加しない場合において、マイクロ波電力に対するプラズマが維持できる最低圧力の変化を測定した（図 4-3）。なお、この実験では、ガイドプレートは使用していない。



**図 4-3. マイクロ波電力（RF バイアス印加有無）と  
プラズマ持続最低圧力との関係  
（ターゲット： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ ）**

プラズマが維持可能な最低圧力はマイクロ波電力の増加に伴い減少し、マイクロ波電力が 500～600W を超えて飽和した。また、RF バイアス電力は、プラ

プラズマ維持圧力を下げるために有効であり、特に、マイクロ波電力 400W 以下でその効果は顕著である。なお、このことは、マイクロ波電力低下によるプラズマ密度の減少を PF 印加によりプラズマ密度を増すことを示唆しており、RF と第 3 章で述べた MMC-SWP との重畳により、均一な高速成膜が期待される。

また、図 4-3 の結果より、ターゲット材料によって、プラズマが維持可能な最小圧力が異なることも判明した ( $\text{SiO}_2$  : 0.4Pa 以上、 $\text{MgO}$  : 1Pa 以上)。SWP 維持のために、必要となる最低のプラズマ密度は誘電体材料の誘電率によって変化することが知られている。例えば、 $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon_r = 3.8$ ) と  $\text{MgO}$  ( $\epsilon_r = 9.8$ ) の表面波共鳴密度はそれぞれ  $3.6 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  及び  $8.0 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  であり、このことは、SWP を維持するために、 $\text{MgO}$  が  $\text{SiO}_2$  より多くの電力を必要とすることを示唆している。つまり、 $\text{MgO}$  及び  $\text{SiO}_2$  ターゲットを用いた場合の表面波共鳴密度の違いにより、表面波共鳴密度の高い  $\text{MgO}$  においては、プラズマ密度を得るためにより高い圧力が必要となることを意味している。なお、スパッタ成膜は低圧 (<約 0.5Pa) を必要とするが、図 4-3 に示す通り、 $\text{MgO}$  (約 1Pa) の最小維持圧力は、必要とするスパッタ成膜圧力よりも高い。

そこで、維持圧力をさらに低減するためにマイクロ波と誘電体の結合を改良し、図 4-1 (b) に示すようなガイドプレートを導入することによって、スロットアンテナからプラズマへのマイクロ波電力注入の改善を実現した。

以下に、ガイドプレート導入の経緯について述べる。第 3 章で述べた図 3-3(b) の MMC-SWP のマイクロ波電界の空間プロファイルシミュレーション結果 (誘電体-プラズマ界面上の電界振幅の等高線図) に示すように、スロットアンテナを介してマイクロ波を誘電体の側面から導入した場合 (図 3-2 および図 4-1 参照)、スロットアンテナ近傍のマイクロ波電界強度が高いことがわかる。またマイクロ波放射方向と誘電体表面のなす角が大きい場合には表面波の励起が困

難となる。これらのことは、放射マイクロ波電力が十分に表面波励起に用いられない可能性を示唆しており、当該強電界部に金属板を設置すれば、電界漏れが緩和され、その分の電界強度が定在波として伝搬するのではないかと考え、ガイドプレートを導入した。

MgO ターゲットに 400W の RF バイアス電力を印加した場合においてガイドプレート有無に対する無磁場表面波スパッタプラズマ (MF-SSP) の最小維持圧力の違いを比較した結果を図 4-4 に示す。その結果、ガイドプレートをスロットアンテナの近傍に配置することにより、最低維持圧をスパッタリングに適応した 0.4Pa まで大幅に改善することができた。SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN などの典型的な誘電体材料のほとんどが MgO よりも低い誘電率であることを考慮すると、この改良により無磁場表面波スパッタプラズマ (MF-SSP) は、様々な種類の誘電体材料のスパッタ成膜に適用できると考えられる。

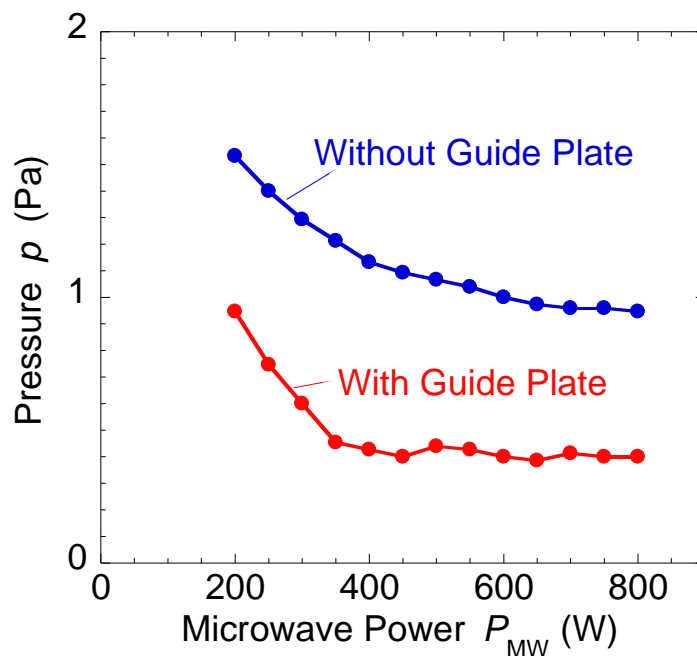


図 4-4. ガイドプレート有無によるマイクロ波電力  
とプラズマ持続最低圧力との関係

#### 4.5 スパッタ成膜速度

このスパッタ装置を用いた均一なスパッタリングを検証するために、MgO ターゲットにおけるスパッタ堆積速度の  $x$  方向空間分布を測定した (図 4-5)。Ar 圧力、RF 電力及びマイクロ波電力はそれぞれ  $p = 1 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{MW}} = 550 \text{ W}$ ,  $P_{\text{RF}} = 250 \text{ W}$  であり、ターゲットと基板の距離は  $4 \text{ cm}$  とした。その結果、 $10 \text{ cm}$  内で  $\pm 1 \text{ nm/min}$  のほぼ均一な成膜速度  $16 \sim 18 \text{ nm/min}$  が得られた。この結果は、SWP と RF バイアス電力との組み合わせにより、磁石を用いずに均一なスパッタ成膜が実現できることを示した。

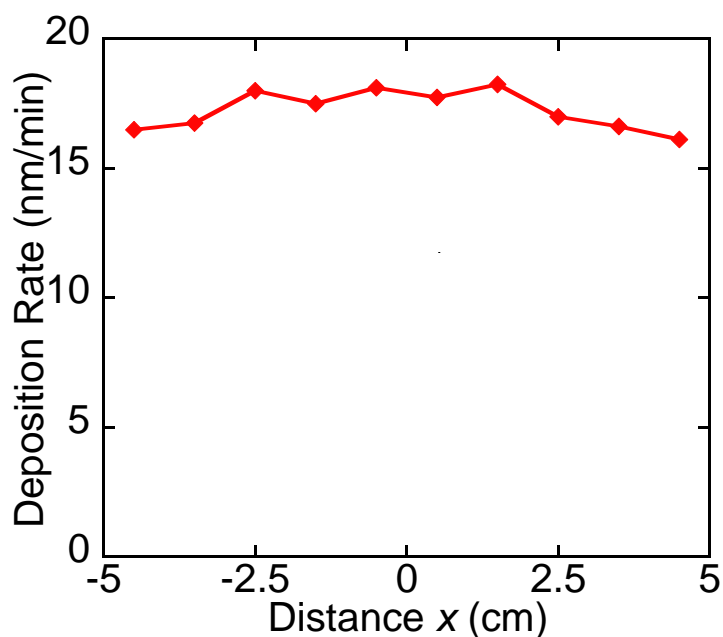


図 4-5. MgO スパッタ成膜速度の空間プロファイル

次に、MgO ターゲットを用いて、Ar 圧力 :  $1 \text{ Pa}$ 、ターゲット・基板間距離 :  $4 \text{ cm}$  の条件で、MgO スパッタ成膜を行った際の MgO 成膜速度について、マイクロ波電力  $550 \text{ W}$  における RF 電力依存性及び RF 電力  $400 \text{ W}$  におけるマイク



ロ波電力依存性の結果をそれぞれ図 4-6 に示す。

図 4-6 (a) より、成膜速度は低 RF 電力では単調に増加し、高 RF 電力において増加はゆるやかとなった。この傾向は、RF 電力の平方根で与えられる RF 電圧の上昇と、結果として生じる高 RF 電力でのスパッタ効率の増加によって定性的に説明することができる。具体的には、無電位の表面波プラズマのみでは、ターゲットに負バイアスが発生せず、Ar イオン加速によるターゲットへのスパッタが行われない。一方、RF 電力を印加することにより、ターゲットに負バイアスが発生し、スパッタが行われる。そして、RF 電力の印加増加に伴い、負バイアスが增大（シースが厚くなり）し、成膜速度が速くなるが、負バイアスの飽和に伴い、成膜速度も飽和すると説明できる。

また、図 4-6 (b) に示すように、ターゲットへのイオンフラックスはマイクロ波電力の増加にともなって増加するが、スパッタ堆積速度はマイクロ波電力に強く依存しない。スパッタ成膜速度が、ターゲットへのイオンフラックス及びイオン入射エネルギーの双方によって決定されることを考慮すると、図 4-6 (b) の結果は、より高いマイクロ波電力でターゲット表面電位が低下することを示唆している。つまり、第 3 章で述べた図 3.7(a)の MMC-SWP の電子密度に関するマイクロ波電力依存性から明らかなようにマイクロ波電力の増加に伴い電子密度が多少増加するため成膜速度もやや増加するが、電子密度増加に伴いシースが薄くなり負バイアスが低下する可能性がある。

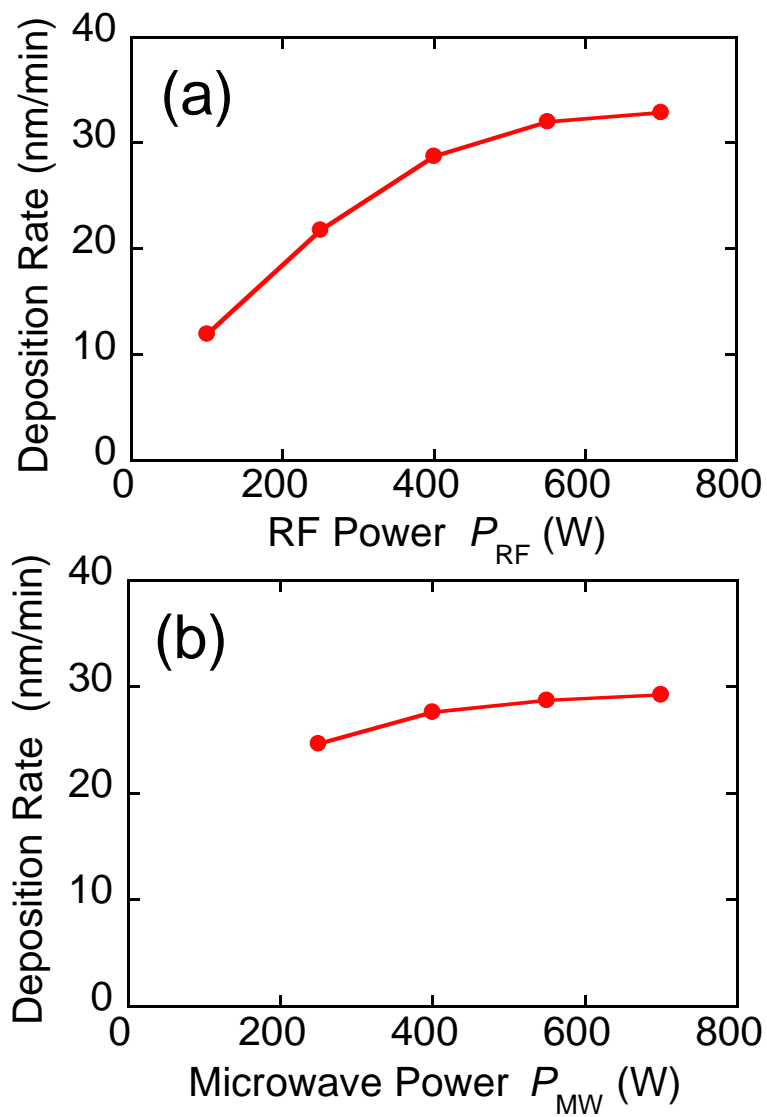


図 4-6. MgO スパッタ成膜速度の(a)RF 電力依存性と(b)マイクロ波電力依存性

#### 4.6 O<sup>-</sup>イオンエネルギー分布測定によるターゲット表面評価

誘電体ターゲットの場合、従来の電圧計では絶縁表面の電位を測定できないため、表面電位の測定は非常に困難である。そこで本研究では、絶縁性スパッタターゲットの表面電位を高エネルギーO<sup>-</sup>イオンのエネルギー分布から評価した。O<sup>-</sup>イオンは、酸化物材料のスパッタリング中に、ターゲット表面から放出され、ターゲット表面とプラズマとの間の電位差によって加速されることが知られている<sup>10)</sup>。これは、O<sup>-</sup>イオンのエネルギー分布が絶縁表面を覆う電位に関する情報を与え、この手法が酸化物スパッタリングプラズマの分析に適用できることを意味する。図 4-7 に、マイクロ波電力：250, 400, 550W、RF バイアス電力：400W、Ar 圧力：1Pa の条件で MgO をスパッタリングした場合の O<sup>-</sup> マイナスイオンのエネルギー分布を示す。

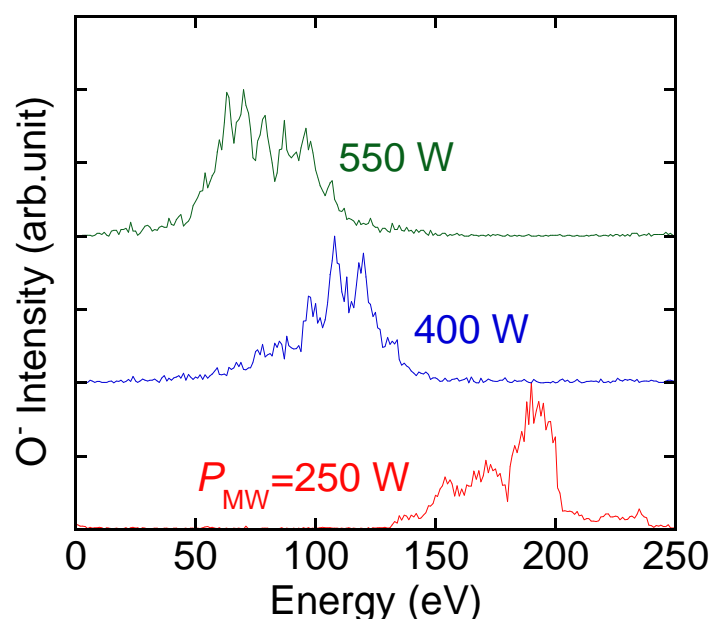
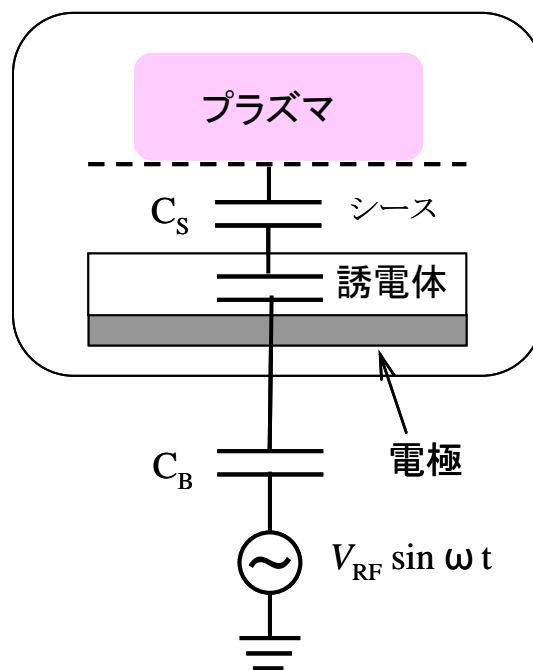


図 4-7. マイクロ波電力 250, 400, 550W における  
O<sup>-</sup>エネルギー分布

Oエネルギー分布のピークは、マイクロ波電力が増加するにつれてより低いエネルギーにシフトし、高いマイクロ波電力で表面電位の低下を示している。より高いマイクロ波電力におけるターゲット表面電位の低下は、およそ以下のよう理解することができる<sup>10)</sup>。MgO ターゲット表面の RF 電圧は、簡単な等価電気回路モデル、すなわちプラズマ、ターゲット表面および RF 電極をノードとし、それらの間がシースおよび誘電体によるキャパシタンスで接続された等価回路とみなすことができる (図 4-8)。



**図 4-8. シースの等価回路**

シース容量  $C_s$  は、電極の面積  $A$  とシースの厚さ  $d$  とすると  $C_s = A/d$  であり、また、シースのインピーダンス  $Z_c$  は、角周波数  $\omega$  とシースの容量  $C_s$  から、 $Z_c = 1/j\omega c$  の関係が成り立つ。そのため、高いマイクロ波電力では、シースはより薄くなり、その等価静電容量が増加し、RF 電圧とそれにならうターゲット表面上の自己バイアス電圧がともに低下する。したがって、自己バイアス電圧

を高めるためには、電子密度を下げるによりシースを厚くし、等価静電容量を低くすることが好ましい。しかし、図 4-3 および図 4-4 から明らかなように、RF によるプラズマ生成は電子密度が低く、低圧でのプラズマ維持が困難なため、表面波との重畳により、RF と表面波の導入量を最適化することが好ましい。なお、エネルギー分布には複数の小さなピーク（微細構造）が観測されているが、これは表面電位のおよびプラズマ電位の振動によって生成されることが報告されている<sup>9)</sup>。図 4-6 および図 4-7 の結果より、無磁場表面波スパッタプラズマ（MF-SSP）は、スパッタ成膜速度を低下することなく、低スパッタエネルギーを実現できることが判る。他の実験で報告されるように、低ターゲット電圧は、ターゲットへの Ar イオン入射エネルギーだけでなく、ターゲット表面から反跳 Ar 原子やターゲット表面とプラズマとの間のシースによって加速される高エネルギー O<sup>-</sup> イオン<sup>9,10)</sup> といったスパッタ成膜表面に衝突する粒子の運動エネルギー<sup>1-4)</sup> を低減させる。このことは、本実験で実証されたように、より低いターゲット電圧で成膜することにより、膜の結晶性が改善されることを示唆している<sup>11)</sup>。

#### 4.7 膜質評価（結晶性）

膜質を解析するために、堆積した MgO 膜の結晶性について XRD を用いて調査した。図 4-9 に、200～350℃の基板温度で Si (100) 基板の上に堆積された MgO 膜の XRD パターンを示す。実験条件は、マイクロ波電力： $P_{MW}=550$  W，RF 電力： $P_{RF}=250$  W，圧力： $p=1$  Pa，ターゲット・基板間距離：4cm，膜厚：200 nm で行った。なお、基板温度を変更して検討した目的は、低温域でも高温域条件と同様の結晶配向性を有するのではないかと考え、これを実証するためである。

通常、ランダムに配向した MgO 膜の場合、 $2\theta=42.9^\circ$  の (200) ピーク、 $37^\circ$  の (111) ピーク、および  $62^\circ$  の (220) ピークが観察される。しかしながら、本研究では、(200) の 1 つの鋭いピークのみが明確に観察された。この結果は、200℃の基板温度においても、堆積された膜が (200) に優先配向していることを示している。

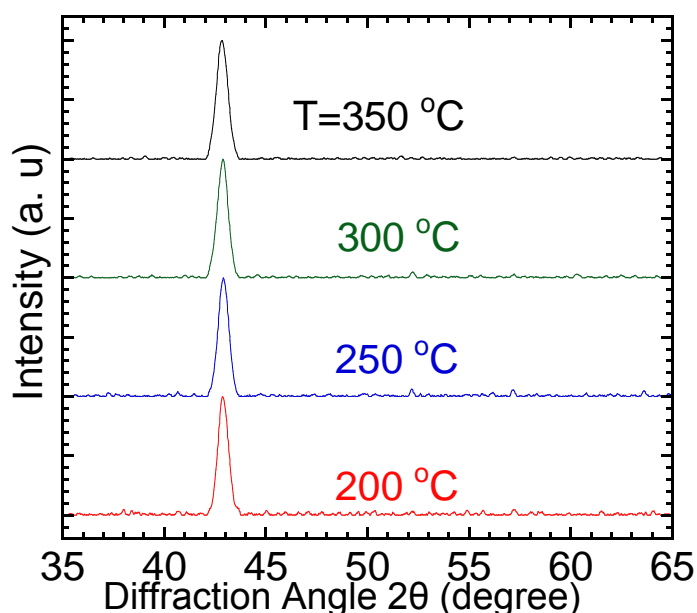
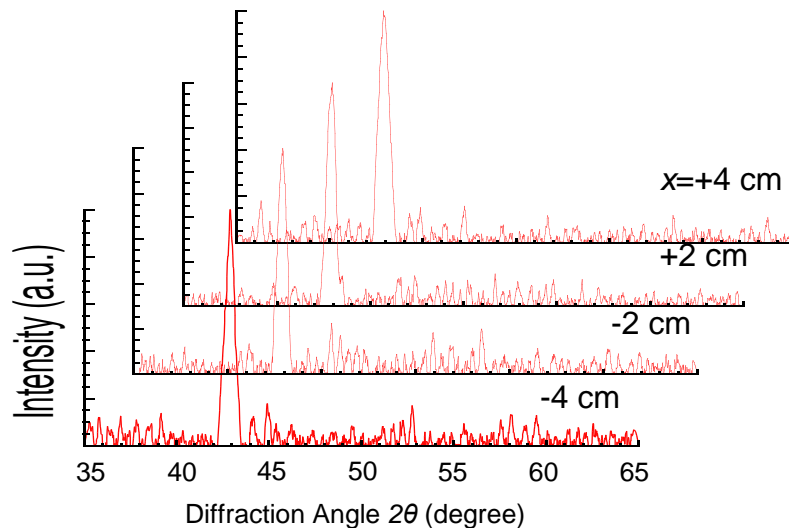


図 4-9. 200～350℃の基板温度で成膜した  
MgO 膜の XRD スペクトル

次に、空間に対する結晶配向性を膜結晶性の変化を評価した（図 4-10）。



**図 4- 10. MgO XRD スペクトルの空間変化**

基板は、 $x$  軸に沿って  $x = -4 \sim 4\text{cm}$  に配置したもので、何れも成膜条件は同じである。何れの XRD 結果も、 $2\theta = 42.9^\circ$  のピークのためのパターンが得られ、MgO 膜の結晶性は、(100) 配向していることを示しており、この結果から、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を示唆している。

#### **4.8 まとめ**

表面波プラズマと RF バイアス電力の組み合わせにより、磁石を使用せずに均一なスパッタリングが可能な新しい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）を開発した。改良したマイクロ波電力結合カプラーとアンテナの改良によって、高誘電率材料スパッタリング（MgO、 $\epsilon = 9.8$ ）の場合においても、0.5Pa 未満の低圧プラズマ維持を実現した。MgO スパッタ成膜では、スパッタ成膜速度が 30nm /min と速く、空間均一性が 10cm 幅で $\pm 5\%$

であることが確認された。ターゲット表面電位は、MgO ターゲットからの  $O^-$  イオンの運動エネルギー測定により評価し、200V 未満の低ターゲット電位を確認した。スパッタされた MgO 膜の結晶性を評価し、その空間的均一性により明確な (200) 優先配向を実現した。これらの結果から、無磁場表面波スパッタプラズマ (MF-SSP) が均一で低ダメージのスパッタ装置のための有望なスパッタ装置であることを示唆している。



## 参考文献

- [1] Y. Takagi, H. Toyoda, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 7865 (2007).
- [2] Y. Takagi, T. Kato, H. Toyoda, S. Iwata, S. Tsunashima, and H. Sugai, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **32**, 481 (2007).
- [3] H. Matsui, H. Toyoda, and H. Sugai, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 23**, 671 (2005).
- [4] Y. Takagi, Y. Sakashita, H. Toyoda, and H. Sugai, *Vacuum* **80**, 581 (2006).
- [5] M. Zeuner, H. Neumann, J. Zalman, and H. Biederman, *J. Appl. Phys.* **83**, 5083 (1998).
- [6] E. Stoffels, W. W. Stoffels, V. M. Kroutilina, H.-E. Wagner, and J. Meichsner, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 19**, 2109 (2001).
- [7] J. P. Krumme, R. A. A. Hack, and I. J. M. M. Raaijmakers, *J. Appl. Phys.* **70**, 6743 (1991).
- [8] K. Okimura, A. Shibata, N. Maeda, K. Tachibana, Y. Noguchi, and K. Tsuchida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 4950 (1995).
- [9] H. Toyoda, K. Goto, T. Ishijima, T. Morita, N. Ohshima, and K. Kinoshita, *Appl. Phys. Express* **2**, 126001 (2009).
- [10] T. Ishijima, K. Goto, N. Ohshima, K. Kinoshita, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 116004 (2009).
- [11] K. Ono, N. Ohshima, K. Goto, H. Yamamoto, T. Morita, K. Kinoshita, T. Ishijima, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 023001 (2011).
- [12] C. Boisse-Laporte, O. Leroy, L. de Poucques, B. Agius, J. Bretagne, M. C. Hugon, L. Teulé-Gay, and M. Touzeau, *Surf. Coatings Technol.* **179**, 176 (2004).
- [13] F. Thiéry, Y. Pauleau, and L. Ortega, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 22**, 30 (2004).
- [14] J. Musil, M. Mišina, and D. Hovorka, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 15**, 1999 (1997).

- [15]L. de Poucques, J. C. Imbert, P. Vasina, C. Boisse-Laporte, L. Teulé-Gay, J. Bretagne, and M. Touzeau, *Surf. Coatings Technol.* **200**, 800 (2005).
- [16]M. M. Glaude, M. Moisan, R. Pentel, P. Leprince, and J. Marec, *J. Appl. Phys.* **51**, 5693 (1980).
- [17]M. Moisan, A. Shivarova, and A. W. Trivelpiece, *Plasma Phys.* **24**, 1331 (1982).
- [18]E. Mateev, I. Zhelyazkov, and V. Atanassov, *J. Appl. Phys.* **54**, 3049 (1983).
- [19]M. Moisan and Z. Zakrzewski, in *Microwave Excited Plasmas*, ed. M. Moisan and J. Pelletier (Elsevier, Amsterdam, 1992) p. 123.
- [20]C. M. Ferreira and M. Moisan, in *Surface Waves in Plasmas and Solids*, ed. S. Vukovic (World Scientific, Singapore, 1985) p. 113.
- [21]M. Moisan, C. M. Ferreira, J. Hubert, J. Margot, and Z. Zakrzewski, in *Phenomena in Ionized Gases*, ed. K. H. Becker and W. E. Carr (AIP Press, New York, 1995) p. 25.
- [22]I. Ghanashev, M. Nagatsu, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 337 (1997).
- [23]M. Nagatsu, G. Xu, I. Ghanashev, M. Kanoh, and H. Sugai, *Plasma Sources Sci. Technol.* **6**, 427 (1997).
- [24]I. Ghanashev, M. Nagatsu, G. Xu, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 4704 (1997).
- [25]T. Ishijima, H. Toyoda, Y. Takanishi, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 036002 (2011).
- [26]H. Sugai, T. H. Ahn, I. Ghanashev, M. Goto, M. Nagatsu, K. Nakamura, K. Suzuki, and H. Toyoda, *Plasma Phys. Control. Fusion* **39**, A445 (1997).
- [27]T. Ishijima, Y. Nojiri, H. Toyoda, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 086002 (2010).

- [28] S. Somiya, H. Toyoda, Y. Hotta, and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7696 (2004).
- [29] Y. Hotta, H. Toyoda, and H. Sugai, *Thin Solid Films* **515**, 4983 (2007).
- [30] Y. Takanishi, T. Okayasu, H. Toyoda, and H. Sugai, *Thin Solid Films* **516**, 3554 (2008).
- [31] K. Ishikawa, T. Ishijima, K. Sasai, H. Toyoda, and H. Sugai, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **33**, 683 (2008).
- [32] Y. Takagi, Y. Gunjo, H. Toyoda, and H. Sugai, *Vacuum* **83**, 501 (2008).
- [33] K. Usami, T. Ishijima, and H. Toyoda, *Thin Solid Films* **521**, 22 (2012).
- [34] K. Sasai, H. Suzuki, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 016203 (2016).

## 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

---

### 5.1 はじめに

大気圧プラズマは、真空系を用いない簡単な構成や、オゾン生成<sup>1)</sup>、気流制御<sup>2)</sup>、表面改質<sup>3)</sup>等への幅広い適用のために注目されている。

これまでに、大気圧プラズマ (APP) として、誘電体バリア放電 (DBD)<sup>4-6)</sup> や RF 大気圧プラズマ<sup>7-11)</sup>が報告されている。その中で、大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) は、高密度プラズマ生成等の特性から着目されている。

例えば、Moisan らは、大気圧条件下で作動するマイクロ波プラズマ源を報告<sup>12)</sup>している。また、Mizojiri らは、ワイヤの先端にプラズマを発生させるアンテナを用いた大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) の生成を報告<sup>13)</sup>している。

さらに、導波管と管の組み合わせにより、He を用いたマイクロ波トーチの生成も報告<sup>14,15)</sup>されている。一方、大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) を生成する別の方法として、放電ギャップの使用がある。この構成では、プラズマは 2 つの金属エッジの間のギャップ中に発生する強い電場によって生成される。このタイプのマイクロ波放電形式によって、様々なプラズマ源が開発されている。Hopwood らは、マイクロストリップ分割リング共振器によるプラズマ生成を報告<sup>16,17)</sup>している。またマイクロストリップラインのギャップ内に生成されたマイクロ波プラズマも報告<sup>18,19)</sup>されている。河野らは狭い隙間内におけるマイクロ波放電を報告<sup>20,21)</sup>した。

これらの放電方式に対し、導波管の壁面に配置されたスロットのアレイ内に大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) を生成する方式<sup>22)</sup>や、メートルスケール

のスロットと特別に設計されたループ型導波管を使用して 1 次元に長い大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) を生成する方式<sup>23-25)</sup>も報告されている。

オゾン生成、ガス浄化等、大気圧プラズマ (APP) の様々な用途の中で、ポリマー表面改質は、ラミネートポリマーフィルム製造のための表面クリーニングや接着性向上を目的とした 1 つの重要な方法である。

これら用途では、一般にフィルム等の平坦な表面改質が多いが、1.2.2 節で述べたように、樹脂チューブ等の管状 (筒状) 表面への大気圧プラズマ (APP) 源も環境に優しい製法として必要である。そのため、フラットなフィルム等と異なり、管状ポリマー処理は曲線形状の表面の均一な処理を実現するために異なるプラズマ構成を必要とする。同軸導波管を用いた大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) の使用<sup>26)</sup>はリング状のプラズマを内導体と外導体の間隙に発生させることができるため、管表面処理の解決策の 1 つである。同軸導波管構成では、樹脂チューブを内導体の内部を通して移動させることによって樹脂チューブの外周表面を均一かつ簡易に改質することができる。

しかしながら、同軸型大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) は、均一なリングプラズマを生成する上で、いくつかの課題がある。例えば、省エネ対策に配慮や樹脂チューブへの熱的ダメージの低減等、放電維持の低電力化は、同軸大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) の効果的なプラズマ生成にとって重要である。この課題は、他の大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) の場合にも当てはまり、典型的な解決策として、空洞共振が使用されている。

例えば矩形導波管の場合において、Matusiewicz は、原子分光への応用において、空洞共振をプラズマ生成に適用することを報告<sup>27)</sup>しており、この方式は同軸導波管にも適用することが可能である。

これとは別に、もう一つの課題としてリング状の狭いギャップに沿ったプラズ

マの均一生成制御がある。例えば、隙間内での安定かつ均一なプラズマ生成のためには、内外導体の精密なアライメントが不可欠であり、外導体と内導体との間に機械的支持部品が必要であるが、マイクロ波電力伝送の観点からは一般にこのような支持部品の挿入は好ましくない。

上記の問題を同時に解決するために、空洞共振構成要素であると同時に機械的支持要素として誘電体板を用いた同軸大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）源を提案した。このプラズマ源では、同軸導波管の端部の近くに誘電体板を配置した。この誘電体板は、内側及び外側導波管の正確なアライメントを実現するための支持要素として作用すると同時に、誘電体板と放電ギャップが配置されている導波路の端部との間の空間内にマイクロ波電力を閉じ込める電力反射器として作用する。

本章では有限要素法を用いた電磁波シミュレーションにより誘電体板共振の特性を調べる。また、シミュレーション結果に基づき、誘電体共振器型大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）を設計し、その性能を He ガス放電で確認する。さらに、開発したリング型大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）源を用いて、ポリマー表面の改質効果について検証するとともに、応用展開としてプリンタブルエレクトロニクスに重要な金属ナノ粒子の合成検討について述べる。

## **5.2 同軸型誘電体板共振器**

### **5.2.1 設計コンセプト**

伝送路中に部分反射板と短終端部を想定した場合、マイクロ波電力の多重反射を利用して板と短終端との間の空間内には、マイクロ波電力を閉じ込めることができる。

部分反射板の反射係数を  $\Gamma$  とし、導波路波長( $\lambda_g/2$ )となるように板と短終端

との距離をとると、空間内の電界振幅は以下のように表される。

$$I(x) = \frac{I_0}{1-\Gamma} \quad (1)$$

ここで、 $I_0$  は入射波の電界振幅である。このとき電界は、短終端部と部分反射鏡との間の中心で最大になる。また電界とは対照的に、磁界強度は、短終端で最大になる。上記の式はまた、共振器内の波動振幅が反射係数に強く依存することを示している。この現象は、誘電体板すなわち部分反射鏡と短終端との間の同軸導波管に沿った TEM モードマイクロ波伝送の場合にも考えられる。誘電率 $\epsilon_r$ 、厚さ  $W$ 、真空中のマイクロ波の波長 $\lambda$ とすると、誘電体板内部の波の多重反射を含む誘電体板による複素反射係数  $\hat{R}$  は(2)式によって表される。

$$\hat{R} = -R_{21} \frac{1-e^{j\theta}}{1-R_{21}^2 e^{j\theta}} \quad (2)$$

ここで、 $J$  は  $J^2=-1$  であり、

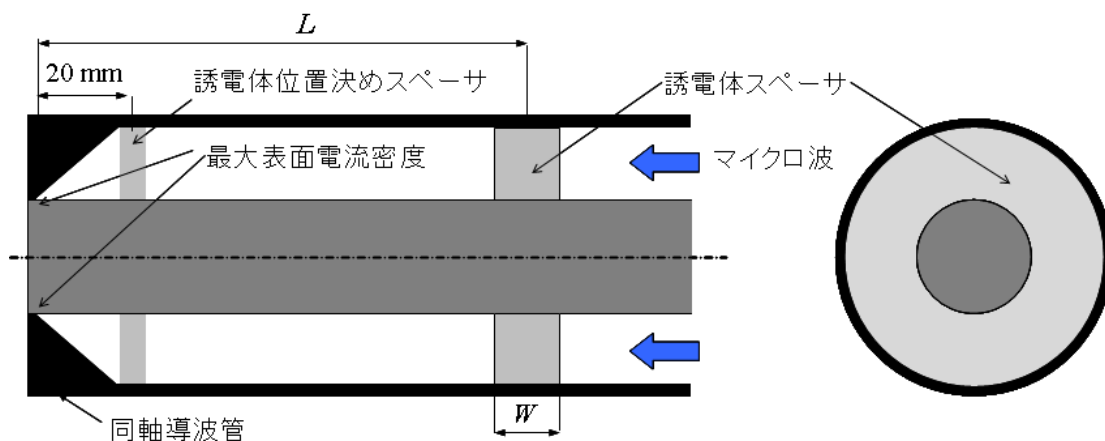
$$R_{21} = \frac{1-\sqrt{\epsilon_r}}{1+\sqrt{\epsilon_r}}, \quad \theta = 2\pi \frac{\sqrt{\epsilon_r} W}{\lambda} \quad (3)$$

これは、反射係数が誘電体の厚さおよび誘電率に依存し、反射係数が位相シフトを含むことを示している。従って、誘電体板と短絡端との共振の場合には、誘電体板による位相シフトにより共振器長は半波長と異なる。そこで誘電共振器が共振に及ぼす影響を確認するために、有限要素法を用いた電磁界シミュレーションを行った。

### 5.2.2 構成案・シミュレーションモデル

図 5-1 に、シミュレーションに用いた誘電体共振器型同軸導波管共振構造

を示す。標準の同軸導波管 WX-39D（外径 38.8mm、内径 16.9mm）に、テーパー長 17.5mm の先細った短終端を設けた。短終端から一定距離（ $L$ ）に電力反射用の主誘電体板〔厚さ  $W$ : 10mm、誘電率 $\epsilon_r$ : 3.7（石英）、9.7（アルミナ）〕を仮定した。



**図 5-1. シミュレーション解析に用いた基本構造**

均一なリング状のマイクロ波プラズマ生成に向け、終端部の外部導体と内部導体にて形成されるスリットが均一なアライメントを形成することが重要である。そのためには、外部胴体の中心軸に対して、内部導体の中心軸が一致する必要がある、そのため内部導体をしっかりと支持する必要がある。このことから外部導体に対して内部導体を 2 箇所位置決め固定することが好ましく、厚さ 5mm の円盤状をした比較的誘電率の小さな支持体を追加し、外部導体の端部から 17.5mm の位置に設置した。なお、シミュレーションには、空洞共振の乱れを最小限に抑えるために、誘電率が低い（ $\epsilon_r=2.1$ ）ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を追加の支持体として想定した。なお、誘電体スペーサの厚みが薄い場合スペーサが同軸垂直方向から傾くため、終端部の

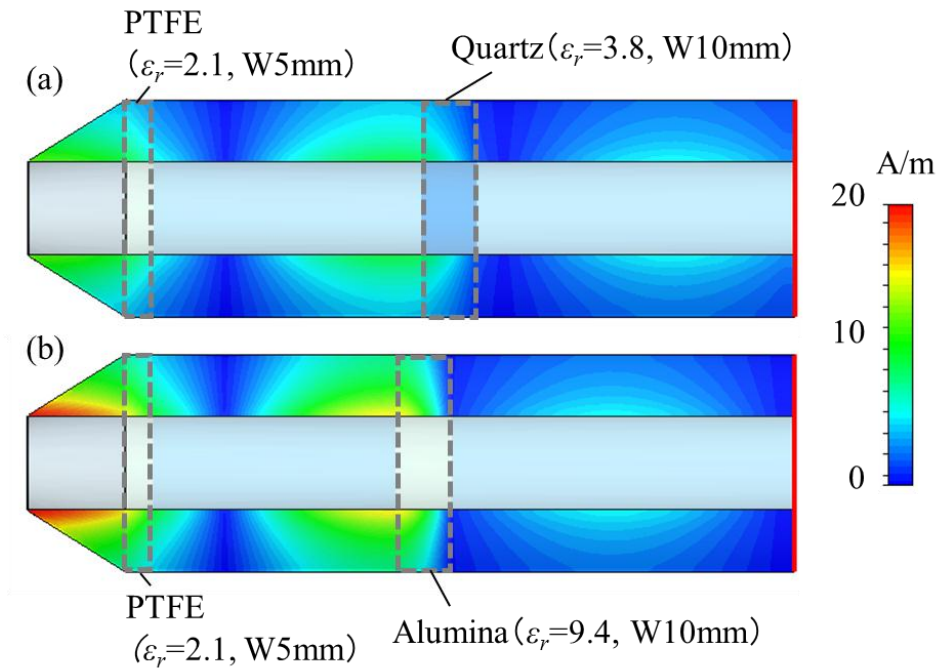


外部導体と内部導体にて形成されるスリットについて均一なアライメントを形成することが困難となる。逆に、誘電体スペーサの厚みが厚い場合は、誘電体内部でのマイクロ波波長が厚みより短くなり、誘電体板の中で内部共振が発生してしまう。したがって、位置決め固定精度の向上と誘電体内部共振の抑制を目的とし、誘電体スペーサの厚みを 10mm とした。

### **5.2.3 電磁界シミュレーション概略**

図 5-1 のシミュレーション解析向け基本モデルに 2.45GHz のマイクロ波パケットを導波路に導入し、1W 電力時における 2.45GHz のマイクロ波の導波路内電界分布を計算した。ギャップ型大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) では、変位電流、すなわちギャップ内の電場によってプラズマが生成されることが知られている。放電ギャップがシミュレーションに含まれていなくても、仮定された放電ギャップ位置での表面電流は、主誘電体板位置の最適化のための良い尺度となる。

図 5-2 (a) および (b) は、それぞれ主誘電体板の誘電体として石英 ( $\epsilon_r = 3.8$ ) およびアルミナ ( $\epsilon_r = 9.4$ ) を仮定した場合の導波管内の磁場振幅の空間分布を示す。



**図 5-2. 終端部が最大磁界となる最適誘電体板位置における  
同軸導波管内の磁場分布のシミュレーション結果**

この計算では、短終端で最大磁場振幅が得られる位置に石英とアルミナの主誘電体板を設置している。その位置は、短終端から石英 ( $\epsilon_r = 3.8$ ) では 75.5mm、アルミナ ( $\epsilon_r = 9.4$ ) では 71mm であった。この図から、定在波の存在および共振器内における電界振幅の増幅が明確に観察される。さらに、アルミナ板の場合、短終端部の磁場は、石英板の磁界よりも高く、このことは式 (1) と定性的に一致している。

#### 5.2.4 終端部表面電流とプラズマ生成の関係

図 5-3 に、短終端からの誘電体板（石英およびアルミナ）の距離の関数として、短終端部の磁場、すなわち短終端部を流れる表面電流を示す。

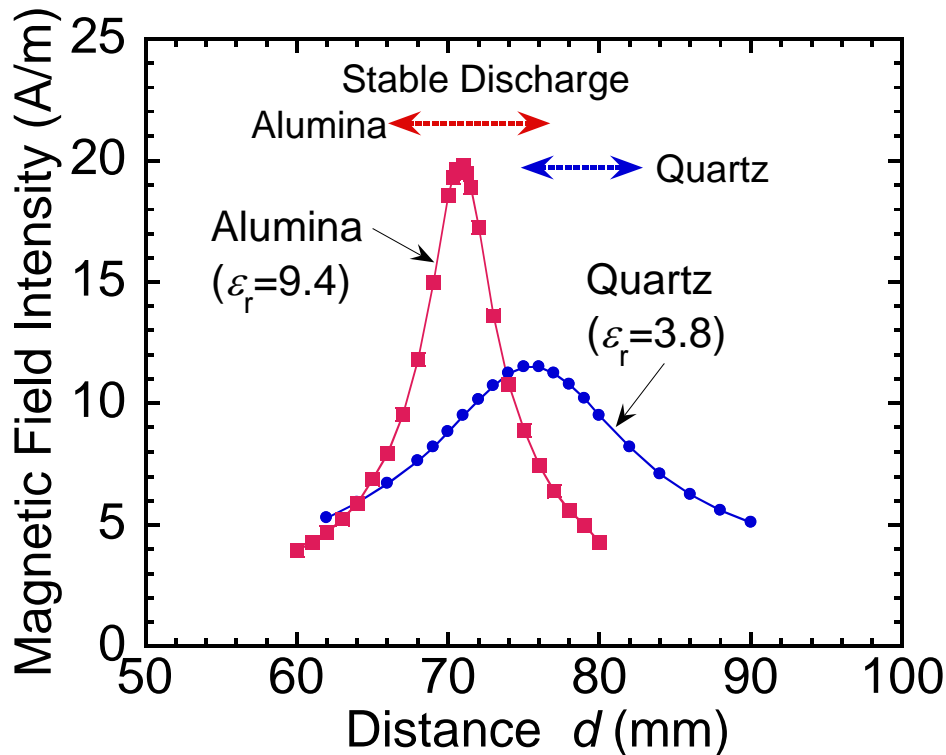


図 5-3. 終端部表面電流（シミュレーション結果）と  
プラズマ生成の関係

その結果、表面電流は、誘電体位置  $d$  によって強く影響される。石英板の場合、 $d = 75$  mm で約 10 A/m の最大表面電流が得られた。また、アルミナの場合、最大電流はさらに大きくなり（18 A/m）、そのピーク位置は約 70 mm であり、これは、誘電体位置  $d$  が石英板のそれよりも短いことを示している。このピーク位置の差は、反射位相角の変化で生じるアルミナスペーサの波長が短いためである。

### 5.3 実験装置

上記の議論に基づいて、同軸誘電体共振器大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) 源を図 5-4 に示すように設計した。

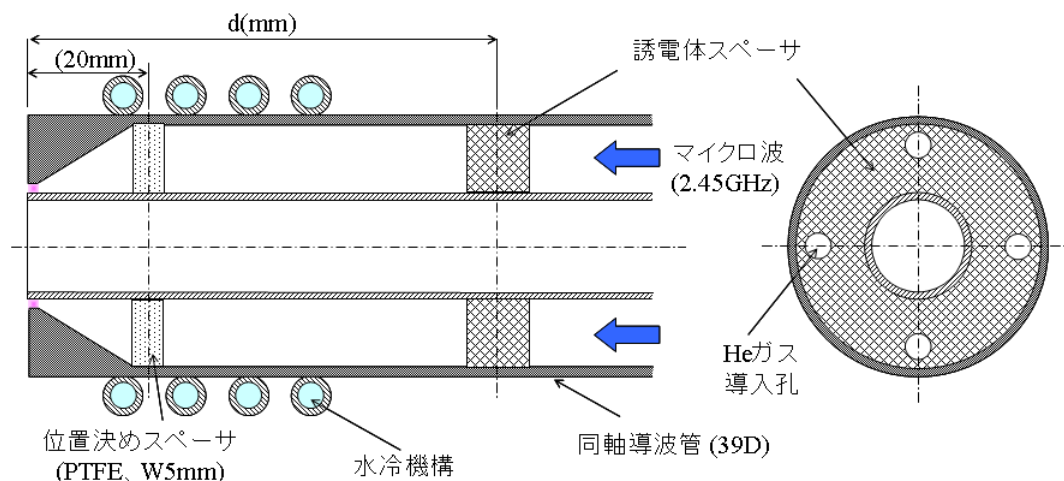


図 5-4. 実験装置構成

同軸導波管（外部導体の内径：38.8mm、内部導体の外径：16.9mm）を、アイソレータ、マッチングネットワーク、パワーモニタを介してマイクロ波電源（2.45GHz、<0.12kW）に接続した。導波管の端部は、17.5mm の長さで先細っており、0.3mm のギャップ距離（スリット）を有する環状の放電ギャップを設置した。リング状の主誘電体板を導波管の端部から 60～90mm の位置に設置した。なおこの板は、外部導体に対する内部導体の位置合わせのための内部導体の支持体としても機能する。一方、図 5-4 に示すように、PTFE 製の誘電体支持体（厚さ 5mm）を導波管の端部の近くに設置した。その後、放電ガス（He、3slm）を、同軸導波管の上流から導入した。外部導体を水冷して、熱膨張によるガス温度の上昇と導体の変形を抑制した。この構成を用いて、石英またはアルミナの主誘電体板の位置を変化させて He プラズマを生成した。石英またはアルミナ誘電体板を用い、誘電体軸方向位置を調整することによって、安定な放

電に成功した。

図 5-3 の矢印は、120W のマイクロ波入射電力において安定したリングプラズマが生成される主誘電体板位置の範囲を示す。安定した放電のための板位置の範囲は、石英とアルミナでそれぞれ 75～85 mm と 65～75 mm であり、これらの範囲はシミュレーションから得られた高い表面電流範囲とほぼ一致しており、誘電体板による空洞共振の効果と放電点火の強さを示している。

He ガスとアルミナ板を用いた放電例を図 5-5 に示す。環に沿って均一性を有するリング状の放電を観測した。

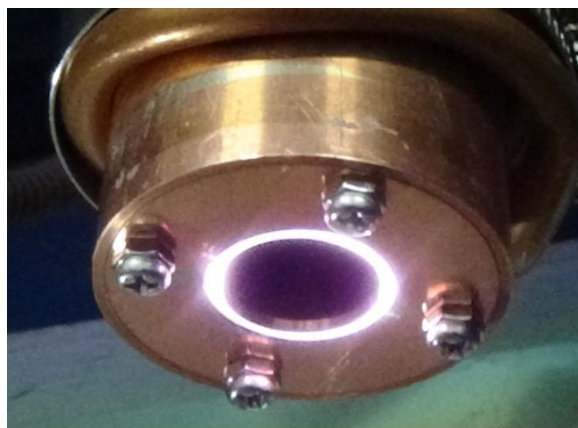


図 5-5.リング状大気圧マイクロ波プラズマ(APMP)放電状態

## 5.4 APMP による ETFE の改質

### 5.4.1 プラズマ照射時間の影響

ポリマー表面処理のための同軸大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）の性能を確認するため、ETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）を試料として He をキャリアガスとして用いた同軸リング型大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）を照射した。ETFE は、サンプルサイズ：50mm×50mm、厚み：0.3mm のフィルムを用いた。また、アーク放電を抑制するために、ピ

ーク電力 0.12kW、デューティ比 10%でマイクロ波電力をパルス化した。

まず、放電ギャップ（スリット）と ETFE サンプルの距離を 1～30mm の範囲で変化させ、プラズマ改質効果を検証した。評価は、プラズマ処理後に、ETFE 表面の水接触角にて評価した。また、プラズマ処理表面の化学結合の変化を把握するために、表面を X 線光電子分光法（XPS）によって分析した。

次に、プラズマ照射時間の影響を調査した。図 5-6 は、 $d_s = 1\text{mm}$ （黒丸）および 3mm（白丸）における照射時間に対する水接触角の変化を示す。

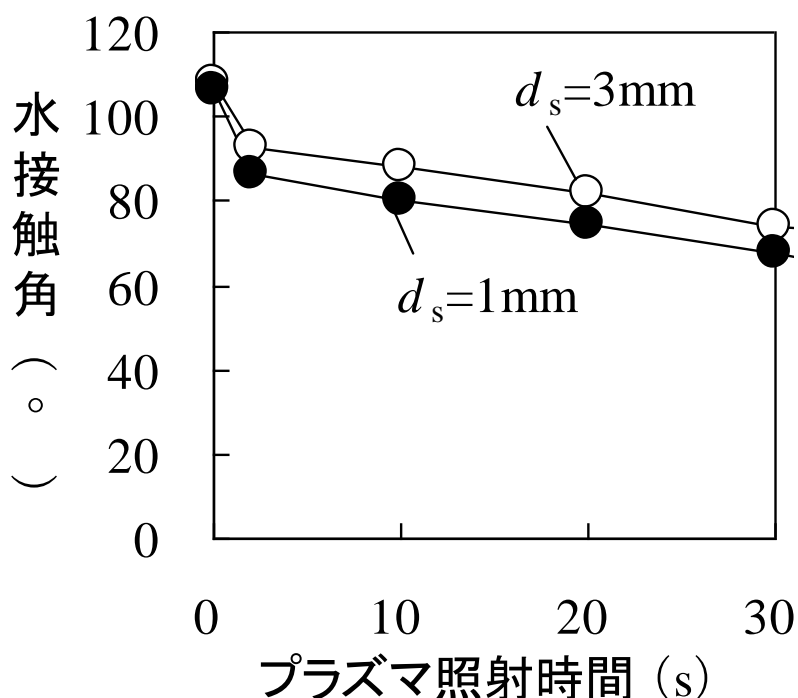
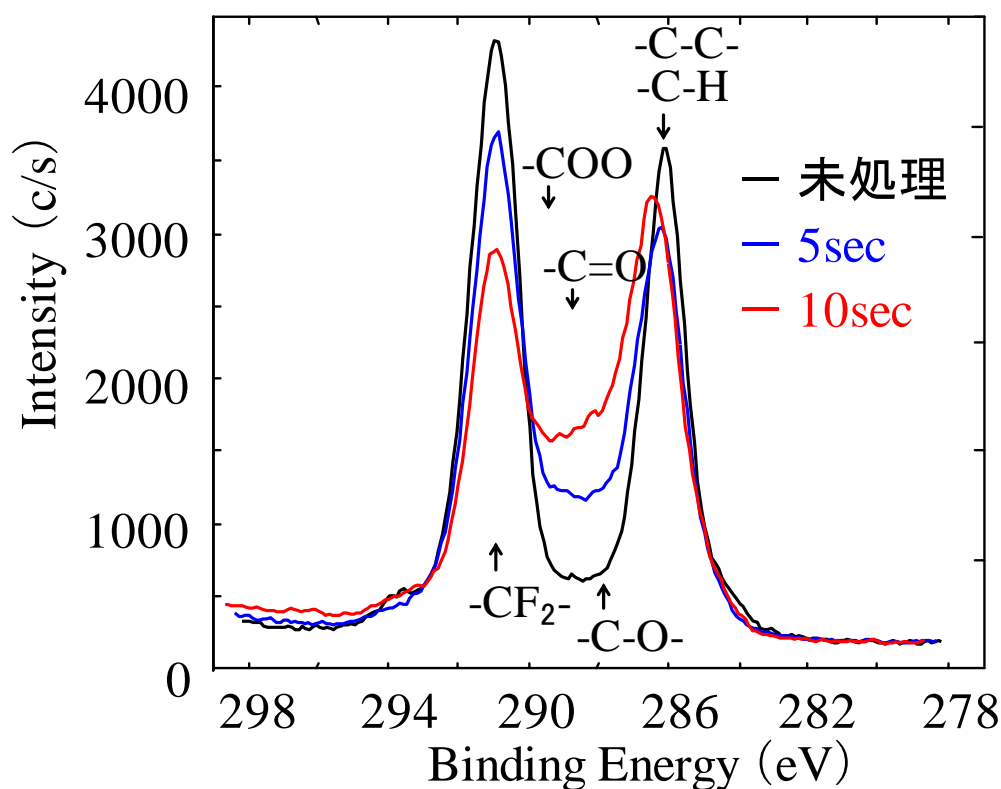


図 5-6. プラズマ照射距離の影響（水接触変化観察）

2 秒の照射時間内で、接触角は、 $d_s = 3\text{mm}$  において  $110^\circ$  から  $93^\circ$  に減少し、 $d_s = 1\text{mm}$  では  $85^\circ$  に減少しており、照射時間とともに徐々に減少した。この結果は、照射時間が 2 秒であっても、大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）によって表面改質が行われていることを示している。

表面化学状態の変化を確認するために、プラズマ照射した ETFE サンプル

を XPS で調査した。図 5-7 は、5 秒および 10 秒間のプラズマ処理の後、処理前のサンプルの C1s XPS ピークを示す。



**図 5-7. プラズマ改質前後の ETFE の XPS (C1s ナロー) 分析結果**

プラズマ処理前の C1s スペクトルは、それぞれ C-F および C-C 結合に由来する 291eV および 286eV の結合エネルギーで明確な 2 つのピークを示す。しかしながら、プラズマ処理後の結果では約 288eV の結合エネルギーで別の XPS 信号が増加する。この増加は、ETFE 表面上の C=O および C-O 結合に由来する。ETFE が O 原子を含まず、プラズマ処理が純粋な He 放電によって行われることを考慮すると、O 原子の起源は水蒸気または雰囲気ガスの O<sub>2</sub> に起因すると考えられる。希ガスを用いた大気圧プラズマ (APP) 処理では、表面処理効果には 2 つの可能性がある。ひとつは、プラズマ中のイオン、準安定原子または紫外線によるポリマー表面の活性化であり、処理後、大気中の

N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 水蒸気と化学反応したと考えられる。もうひとつの可能性は、プラズマ中の化学反応性種によるポリマー表面の処理が考えられる。プラズマのダウンフロー領域では、希ガス流に雰囲気ガスが含まれ、そのような分子種が化学反応して反応種が生成する可能性がある。

#### 5.4.2 プラズマ照射距離の影響

表面処理メカニズムの洞察を得るために、サンプル距離  $d_s$  を 1 から 30 mm まで変化させて、サンプルにプラズマを 10 秒間照射した (図 5-8)。

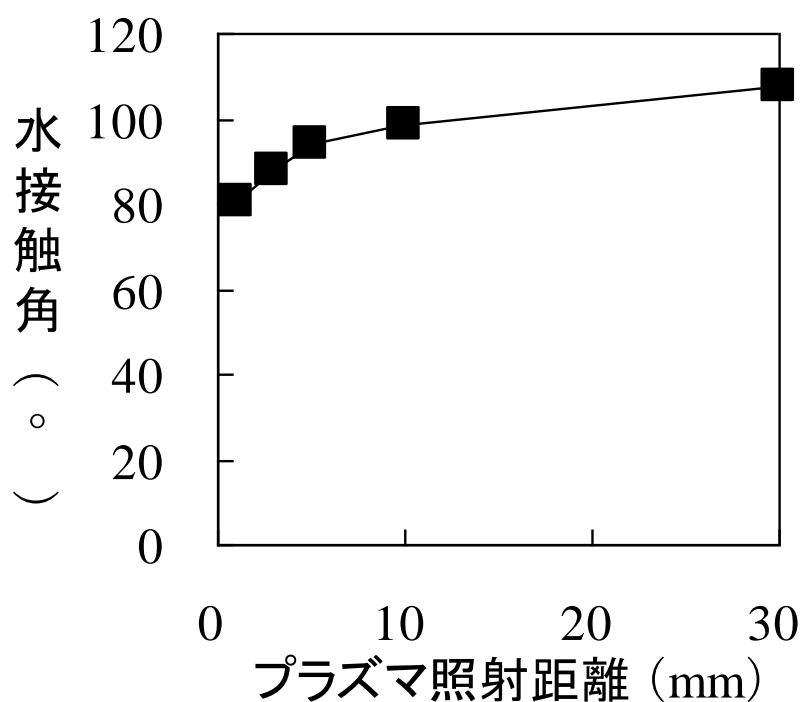


図 5-8. プラズマ照射距離の影響 (水接触変化観察)

この結果から、距離が非常に短い場合 ( $d_s = 1\text{mm}$ )、接触角の変化が明らかであり、距離が増加すると改質効果が減少した。処理が雰囲気ガスを含むことによって誘導される場合、プラズマから最も近い位置での最大処理効果は、雰囲気ガス含有物がガス流に沿ってノズル位置から一定の距離を必要とする



ため、説明できない。

### 5.4.3 He 流量の影響

1～10slm の異なるガス流速で 10 秒間、大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) によりサンプルを処理した。なお、プラズマとサンプルとの間の距離は  $d_s = 1$  または 3mm である。図 5-9 は、ガス流量の関数としての水接触角を示した。 $d_s = 1$ mm では、He ガス流量すなわち He ガス流量によらずほぼ同じであった。 $d_s = 3$ mm の場合、He 流量が低い (1slm) 場合にはプラズマ処理効果はほとんど現れないが、流量の増加にともなって親水化の効果が現れた。

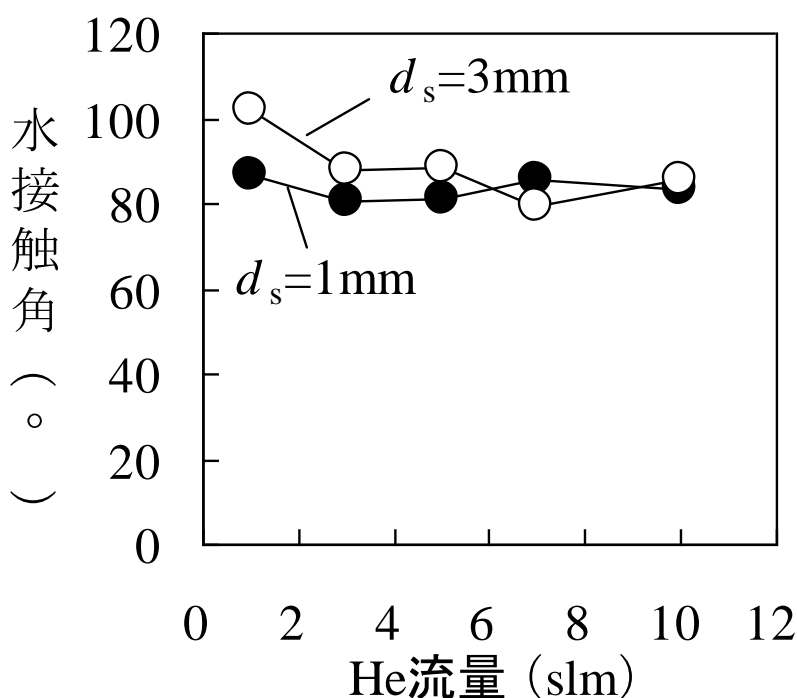


図 5-9. He 流量の影響 (水接触角観察)

実験では、プラズマ発光はガス流量によらずほぼ同じであり、プラズマ条件はほぼ同じと考えられる。He 流量が表面処理に及ぼす影響は、より短い寿命を有する化学反応性 He が表面改質に起因している可能性を示唆している。また、別の可能性としては、 $d_s = 3$ mm での改質効果と比較して  $d_s = 1$ mm での改

質効果が若干高い（水接触角が低い）、つまり放電ギャップ部と被処理体との距離が短い方が表面改質効果が若干高い結果から、化学反応性 He とともに、プラズマ生成により発生する UV 発光も可能性も考えられる。

#### **5.4.4 接着性改質効果**

自動車用燃料樹脂チューブは、蒸散性抑制の目的のために、内層にバリア性の高いフッ素樹脂等を、外層に耐久性の優れる PA（ポリアミド）12 で複合化（積層）したものが使われている。実際には、酸変性フッ素樹脂等を用いて PA12 との溶融接着性を高めている。これに替わり、変性していない一般的なフッ素樹脂と PA12 との溶融接着性を考え、プラズマ処理した ETFE と PA12 の溶融接着性を検討した。実験は、He をキャリアガスとして用いた同軸リング型大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）を ETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）に照射し、その後、プラズマ照射サンプルと PA12 フィルムを熱プレス（240℃×10 s）で溶融接着した。なお、ETFE および PA12 とともに、サンプルサイズ：50mm×50mm、厚み：0.3mm のフィルムを用いた。また、アーク放電を抑制するために、0.12kW のピーク電力で 10% のデューティ比でマイクロ波電力をパルス化した。プラズマ改質条件は、放電ギャップ（スリット）と ETFE サンプルの距離を 1～30mm の範囲で変化させ、プラズマ照射距離の影響と、プラズマ照射時間を 2～30s の範囲で変化させ、プラズマ照射時間の影響による改質効果を検証した。なお、評価は、ETFE と PA12 を溶融接着したサンプルを 10mm 幅で調尺切断したした後、引張り試験機（ストログラフ）を用いて、50mm/min の速度で剥離強度を 180° 剥離強度試験（ピール試験、JIS Z0237）にて測定した（目標  $\geq 10\text{N/cm}$ ）。

図 5-10 は、 $d_s = 1\text{mm}$ （黒丸）および 3mm（白丸）における照射時間の関

数としての溶融接着性を示す。未処理 (0s) の場合、PA12 とは接着しないのに対し、2 秒の短時間照射で、何れも 30N/cm 前後と目標の 10N/cm 以上を達成した。これは、図 5-7 に示すように、ETFE 表面に水酸基もしくはカルボキシル基が形成され、それと PA12 の末端アミノ基とが反応すると考えられる。なお、このように、短時間で表面改質効果が高い理由は、コロナ放電の電子密度 ( $10^{15} \sim 10^{19} \text{m}^{-3}$ )<sup>28)</sup>、誘電体バリア放電の電子密度 ( $10^{12} \sim 10^{17} \text{m}^{-3}$ )<sup>29)</sup>、またはプラズマジェットの電子密度 ( $10^{17} \sim 10^{18} \text{m}^{-3}$ )<sup>28)</sup>と比較して、以前当室にてプラズマ生成に成功した導波管終端に配置したスロットアンテナによる大気圧マイクロ波プラズマ (パルス方式) の電子密度が  $10^{20} \text{m}^{-3}$  程度<sup>30)</sup>と高いことから鑑みて、表面を乖離するエネルギーが高く反応性に富むためと推定される。

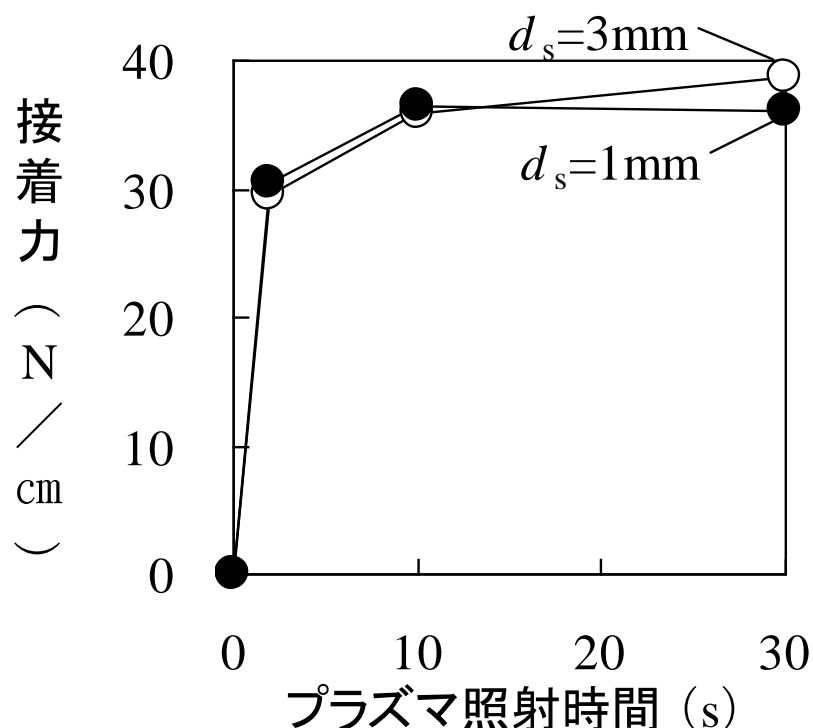


図 5-10. プラズマ照射距離の影響 (接着性)

次に、表面処理メカニズムを考察するために、サンプル距離  $d_s$  を 1 から 30

mm まで変化させて、サンプルをプラズマで 10 秒間照射した（図 5-11）。距離が短い場合（ $d_s = 1 \sim 5\text{mm}$ ）、接着力が  $30\text{N/cm}$  以上と非常に高く、距離が増加すると改質効果が減少した。これら結果は、樹脂チューブ（ $\phi 10 \sim 15\text{mm}$  程度）とプラズマを生成する短終端ギャップ（スリット）間距離は、 $1 \sim 3.5\text{mm}$  と短いため、実際の樹脂チューブ改質に対して、目標を達成する可能性を示唆している。このように、実際の接着性評価によって、リング状大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）の表面改質の有益性を実証することができた。

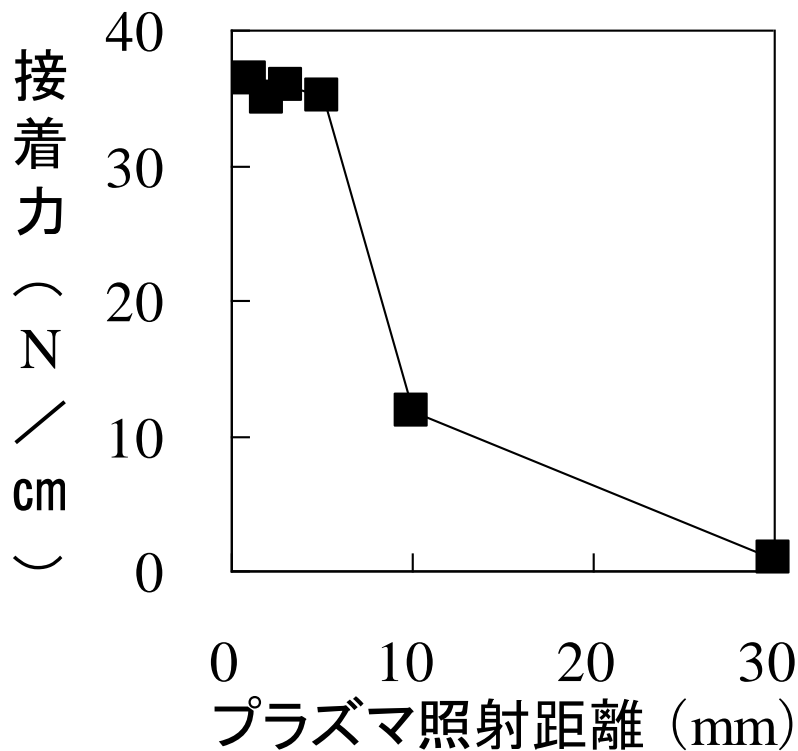


図 5 -11. プラズマ照射距離の影響（接着性）

#### 5.4.5 APMP による ETFE 改質のまとめ

同軸大気圧マイクロ波プラズマ(APMP)の効果を検証するために、難接着性フッ素樹脂で燃料系バリア材等に用いられるエチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)への表面改質効果を検証した。APMP を照射した ETFE 表面の水接触角を測定した結果、プラズマ照射距離（短終端部と ETFE の距離）が短くなるに伴い、水接触角が下がることが分かった。また、APMP を短時間照射しても接触角が下がることが分かった。つまり、このことは、放電ギャップの短終端近傍のマイクロ波プラズマによる親水化、つまり、表面改質効果の高さを示している。また、XPS による C1s ナロー分析結果からも、APMP 表面改質により、C-F 結合が減少し、C-O および C=O 結合が増加している事より、APMP により、表面の C-F 結合が解離し、そこに空気中の水分等と反応し、OH 基や COOH 基等の親水基が形成されたことを示唆している。

実際に、APMP 表面改質した ETFE と外層を想定した PA12 との剥離強度（溶融接着力）を測定した結果、プラズマ照射距離が 10mm 以下の場合、剥離強度（溶融接着力）が目標の 10N/cm 以上を達成した。特に、プラズマ照射距離が 3mm 以下の場合、プラズマ改質時間が 2 秒と短時間でも、プラズマ表面改質した ETFE と PA12 との剥離強度（溶融接着力）が 30N/cm 以上と強固に接着しており、同軸大気圧マイクロ波プラズマ(APMP)による表面改質効果の高さを実証した。

## 5.5 APMP による金属微粒子の合成

### 5.5.1 APMP による Ag 微粒子の合成

界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム：SDS）を 0.5wt% 添加した硝酸銀水溶液 ( $5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ ) 5ml を  $\phi 56 \text{mm} \times 15 \text{mm}$  サイズのガラス製シャーレに入れ、電力：0.12kW、Duty：10%、キャリアガス：He(3slm)、照射時間：3min、照射距離：3mm の条件で大気圧マイクロ波プラズマを照射した（図 5-12）。

その結果、無色透明の溶液がプラズモン共鳴と推定される淡い黄色を呈した。なお、数時間後には、プラズモン共鳴が消失し、微粒子の凝集を目視にて確認した。

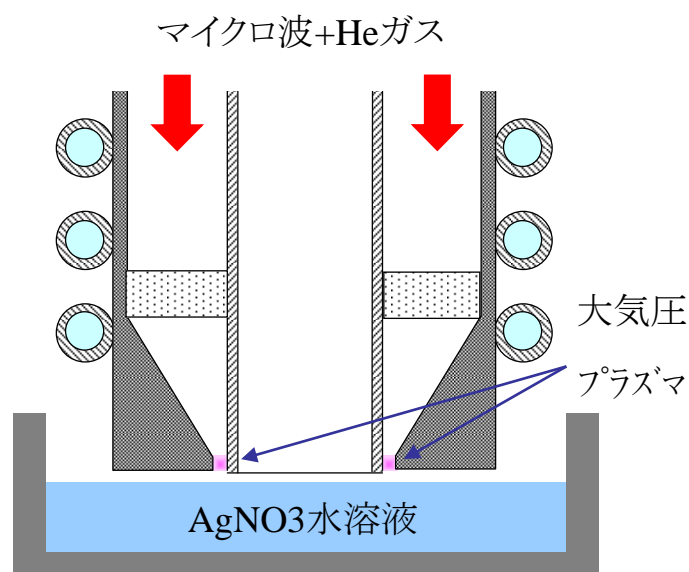


図 5-12. 大気圧プラズマによる金属微粒子合成の概要

次に凝集した微粒子を観察した。まず、凝集体を観察したところ、400nm 前後の凝集体からなり、組成が Ag であることが EDS から確認された（図 5-13）。また、TEM 観察からこの凝集物は、20～100nm 程度のナノサイズの粒子が集合し凝集体を形成していることが判った（図 5-14）。さらに、ナノ粒子と思われる箇所を観察すると 20nm 前後のナノ粒子（単結晶）から形成さ

れている事が明らかとなった（図 5-15）。

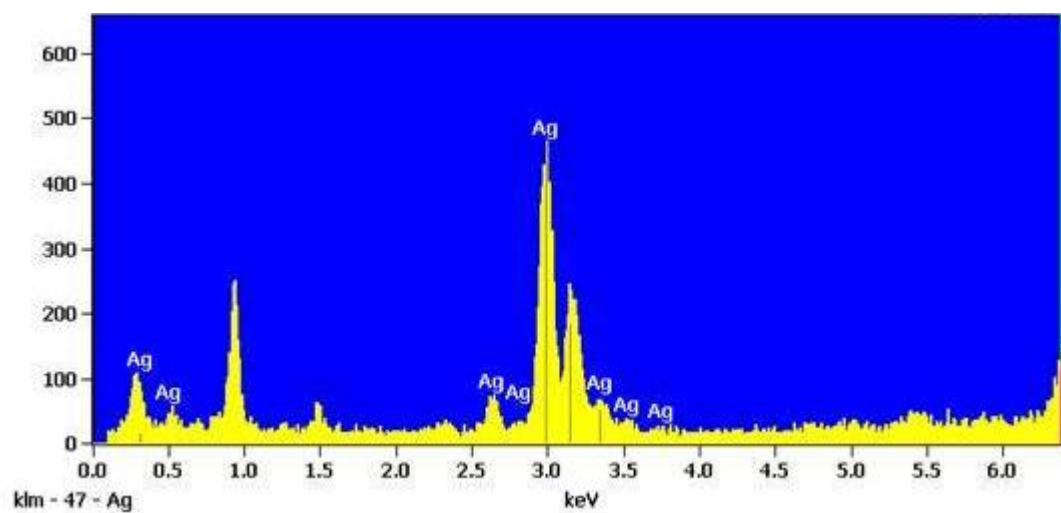


図 5 -13. 微粒子の EDS スペクトル

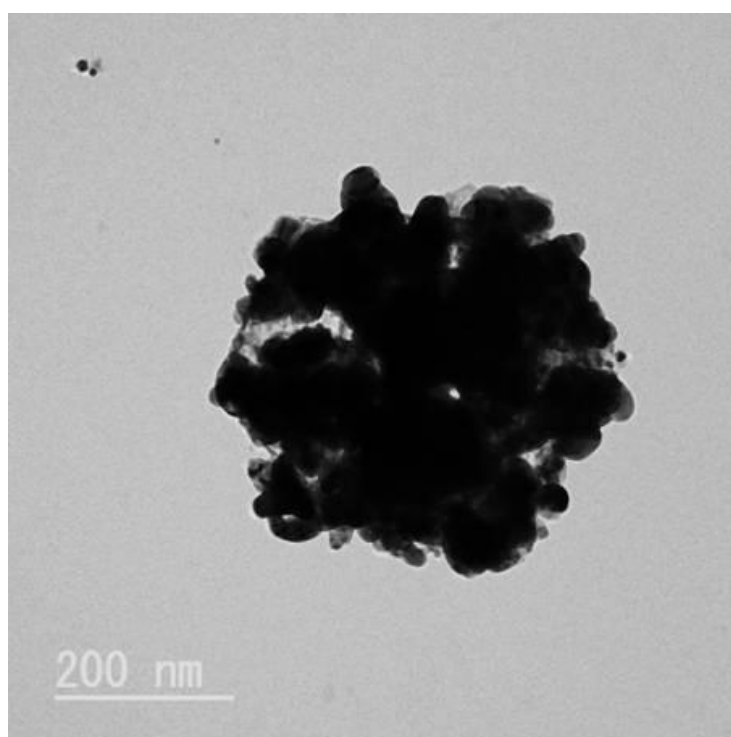
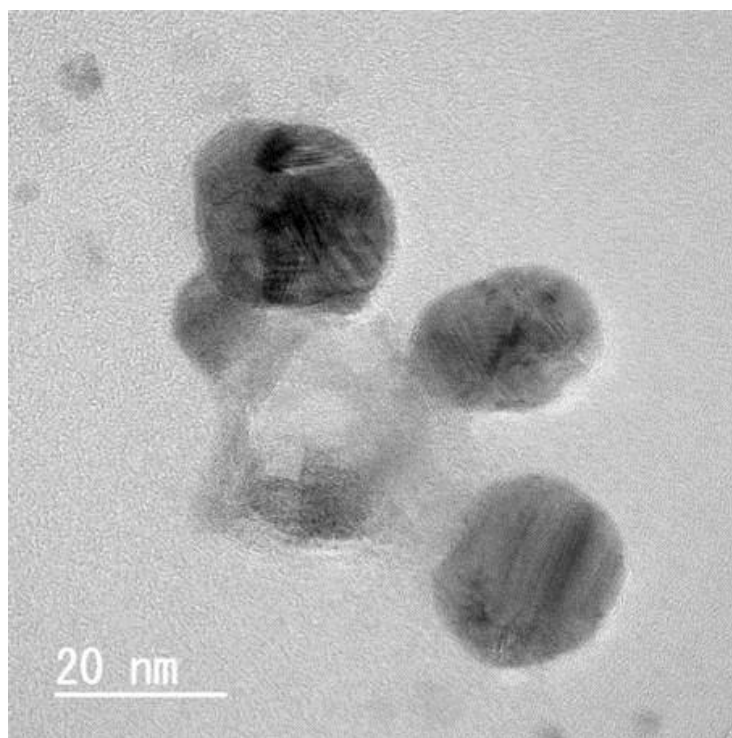


図 5 -14. Ag 微粒子の TEM 画像



**図 5 -15. Ag ナノ粒子の TEM 画像**

### **5.5.2 APMP による Au 微粒子の合成**

同様に、界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム：SDS）を 0.5wt% 添加した塩化金酸水溶液( $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) 5ml を  $\phi 56 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  サイズのガラス製シャーレに入れ、電力：0.12kW、Duty：10%、キャリアガス：He(3slm)、照射時間：3min、照射距離：3mm の条件で大気圧マイクロ波プラズマを照射したところ、無色透明の溶液がプラズモン共鳴と推定される淡い紫色を呈した。なお、この実験においても数時間後にはプラズモン共鳴が消失し、先程の試験よりも大きめの微粒子の凝集が目視にて確認された。

次に、その微粒子を観察した。まず、凝集体を観察したところ、500nm 前後の凝集体からなり、組成が金(Au)であることを EDS にて確認した(図 5-16)。また、この TEM 観察から凝集物は、20~200nm 程度の粒子の集合体である



事が判った (図 5-17)。さらに、凝集していない微粒子を観察すると 10～100nm 前後のナノ粒子(単結晶)から形成されている事を確認した(図 5-18)。

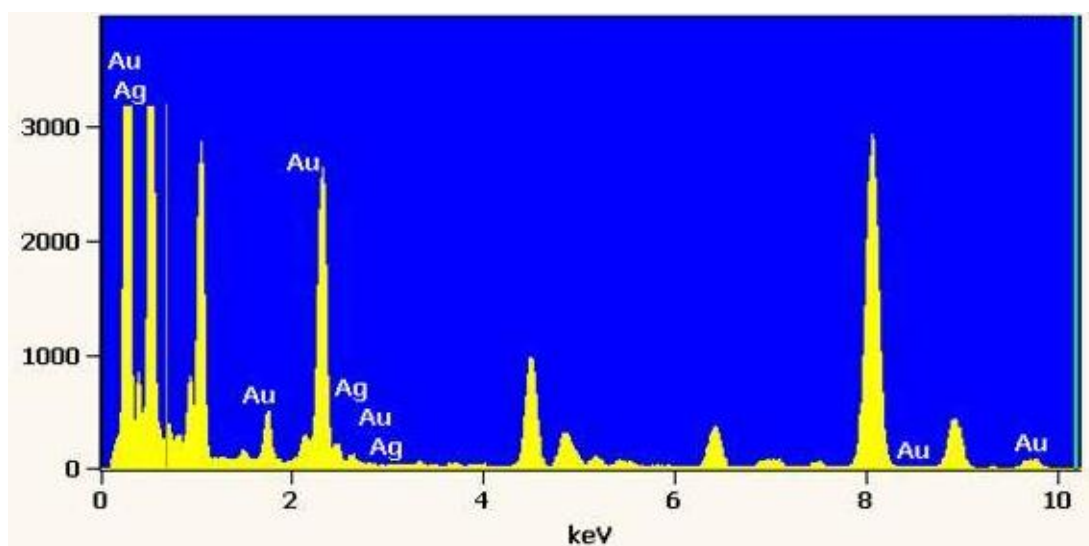


図 5 -16. Au 微粒子の EDS スペクトル

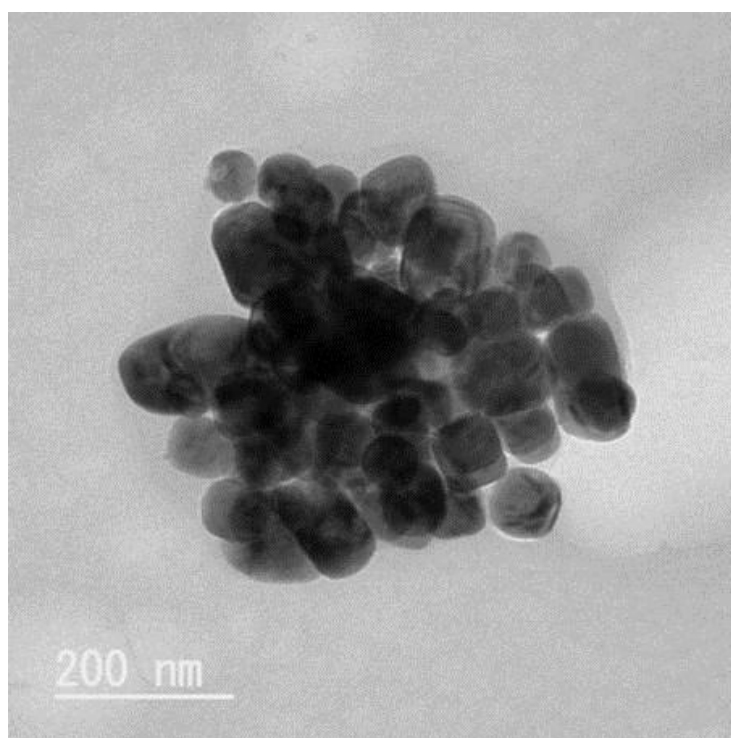
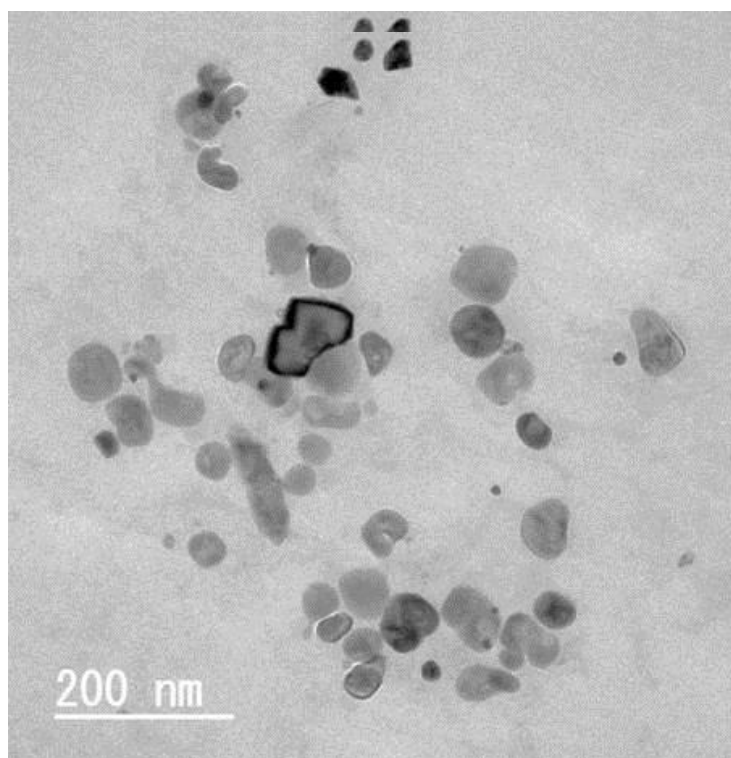


図 5 -17. Au 微粒子の TEM 画像



**図 5 -18. Au ナノ粒子の TEM 画像**

### **5.5.3 APMP による Ag・Au 微粒子の合成**

さらに、界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム：SDS）を 0.5wt% 添加した硝酸銀水溶液( $5 \times 10^{-3}$ mol/l) 5ml を  $\phi 56\text{mm} \times 15\text{mm}$  サイズのガラス製シャーレに入れ、電力：0.12kW、Duty：10%、キャリアガス：He(3slm)、照射時間：3min、照射距離：3mm の条件で大気圧マイクロ波プラズマを照射したところ、無色透明の溶液がプラズモン共鳴と推定される淡い黄色を呈した。その後、界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム：SDS）を 0.5wt% 添加した塩化金酸水溶液( $5 \times 10^{-3}$ mol/l) 2ml を  $\phi 56\text{mm} \times 15\text{mm}$  サイズのガラス製シャーレに追加し、電力：0.12kW、Duty：10%、キャリアガス：He(3slm)、照射時間：3min、照射距離：3mm の条件で大気圧マイクロ波プラズマを照射した。その結果、プラズモン共鳴と推定される溶液の色彩が淡い黄色から淡

い紫色に変化した。なお、当該溶液は、1 ヶ月経過しても、プラズモン共鳴（図 5-19）と推定される淡い紫色を呈していた。



**図 5-19.プラズモン共鳴画像**

そこで、同様にその微粒子を観察した。想定では、銀(Ag)粒子のまわりに金(Au)粒子が形成されると考えていたが、凝集体を観察したところ、500nm 前後の凝集体は、銀(Ag)・金(Au)それぞれからなることが EDS から確認された（図 5-20、図 5-21）。また、この凝集体は、20～100nm 程度の粒子の集合体であることが判った。さらに、ナノ粒子と思われる箇所を観察すると 50nm 前後のナノ粒子（単結晶）から形成されていることを確認した（図 5-22）。また、500nm サイズの特異な微粒子を観察したところ、10nm サイズの金ナノ粒子（単結晶）が凝集していることが判った（図 5-23、図 5-24、図 5-25）。

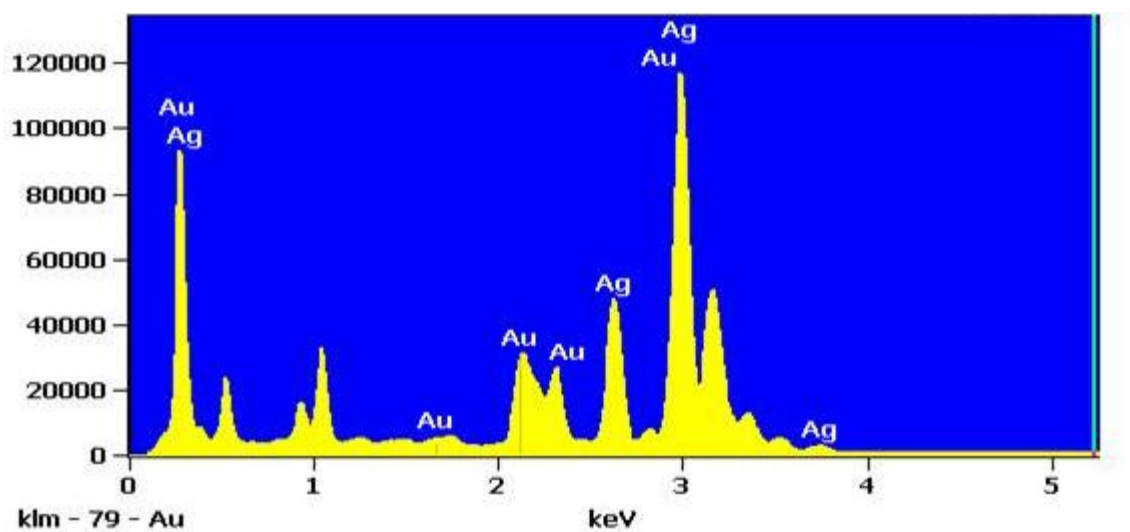


図 5 -20. 金属微粒子の EDS スペクトル

元素 線名	重量%	元素 原子%
Ag L	80.98	88.61
Au L	19.02	11.39

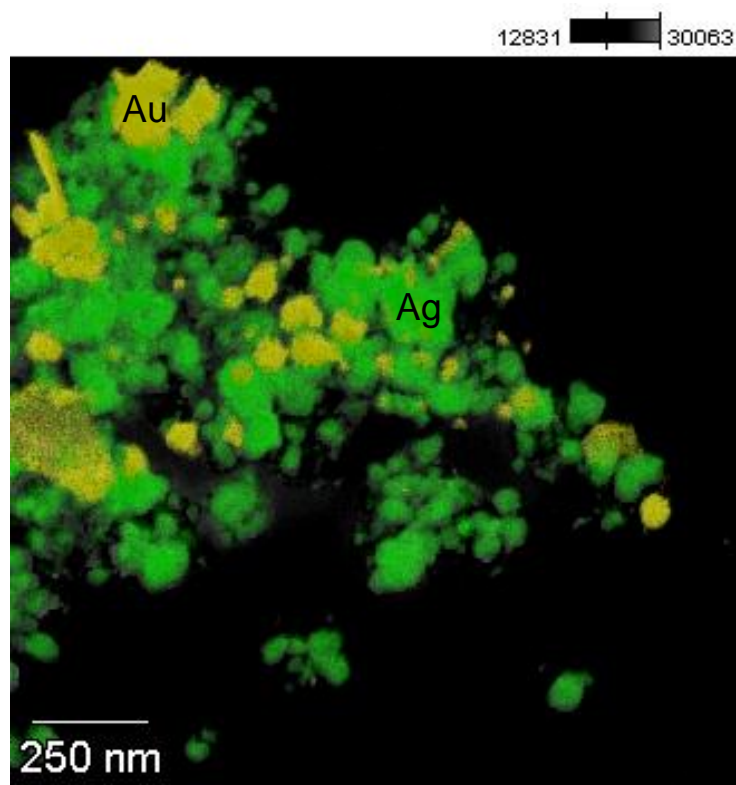


図 5 -21. 金属微粒子のマッピング画像

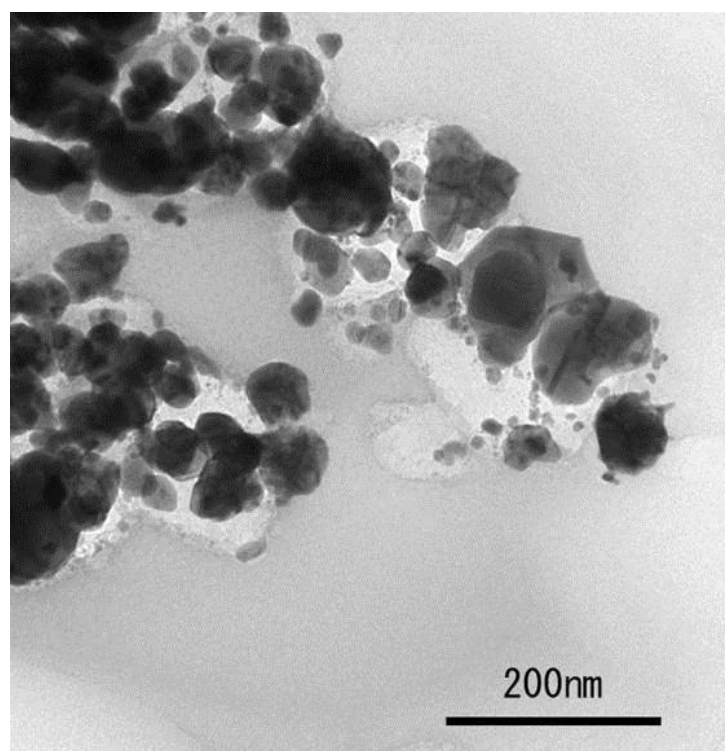


図 5 -22. 金属微粒子の TEM 画像



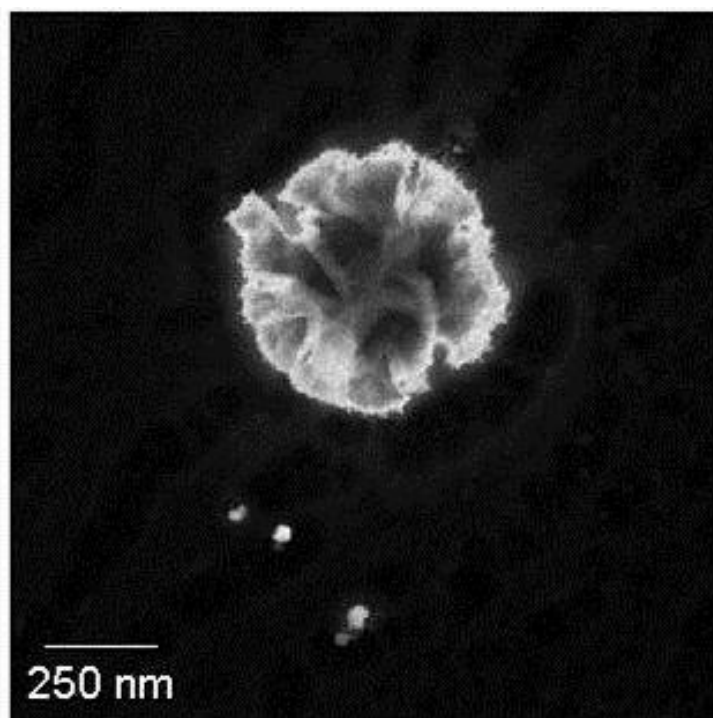


図 5 -23. 金属クラスターの STEM 画像

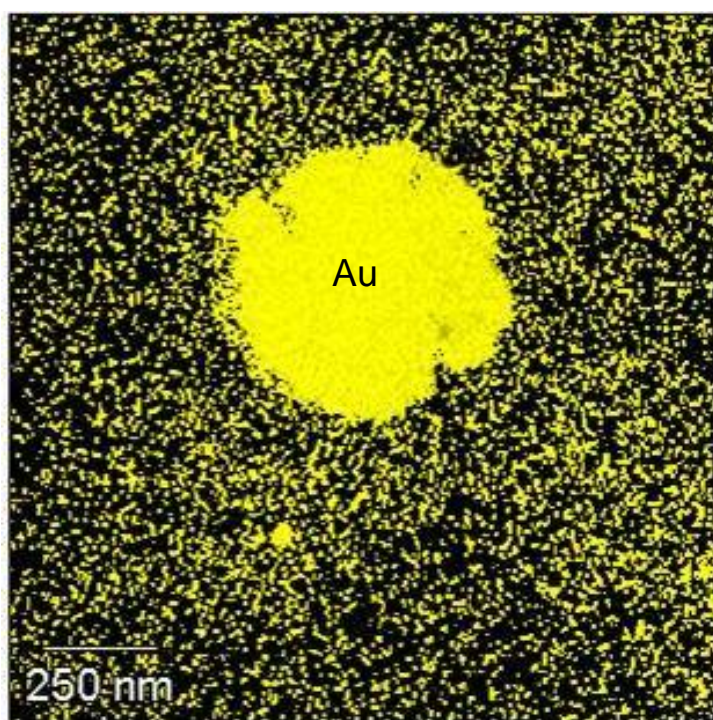
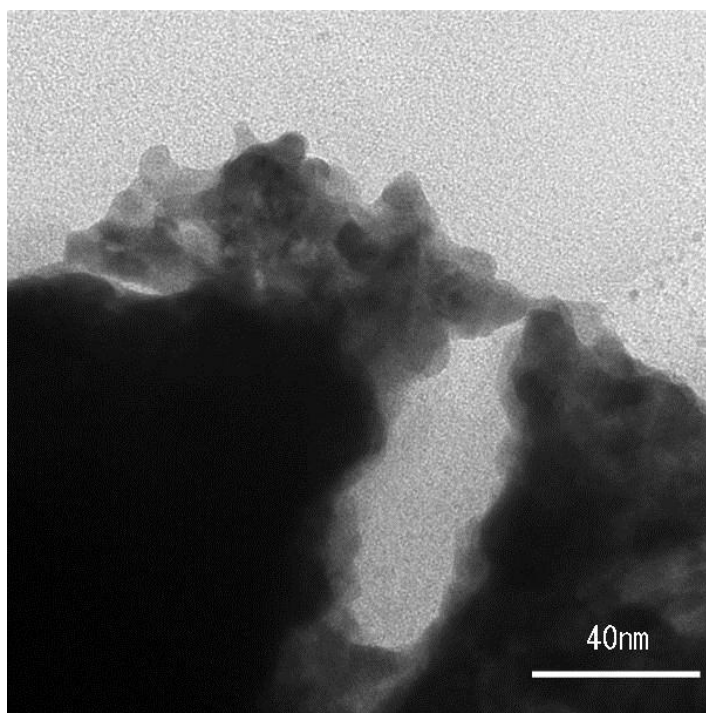


図 5 -24. Au 成分の EDS マッピング画像



**図 5 -25. 金属クラスターの拡大画像 (TEM)**

#### **5.5.4 APMP による金属ナノ粒子合成のまとめ**

近年、設備投資の抑制や生産性の簡易化・向上等を目的としたプリントブルエレクトロニクス進展に向け、プリントブルエレクトロニクス用の配線や電極材等として導電性ナノ粒子が注目されており、ガス中蒸発法、熱分解法、液相還元法等の様々な製法が開発されている<sup>31)</sup>。

例えば、白井は、液体を電極とした直流駆動の大気圧ブロー放電による Ag と Au のナノ粒子合成の研究を行い、陽極と陰極側で Ag ナノ粒子の形成の是非や Au ナノ粒子の形成サイズの違いをプラズマ陰極からの電子照射による還元反応等から説明している<sup>32~34)</sup>。

このような中、液体を電極として用いなくても、電位が極めて小さいマイクロ波プラズマでも電子密度が高いため、水溶液が電離し金属イオンを還元し原子化するのではないかと考え、リング型大気圧マイクロ波プラズマ

(APMP) 源の応用として、プリンタブルエレクトロニクスで着目されている Ag ナノ粒子および Au ナノ粒子の合成検討を行った。

界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム：SDS）を添加した硝酸銀水溶液( $5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ ) に電力：0.12kW、Duty：10%、キャリアガス：He(3slm)、照射時間：3min、照射距離：3mm の条件でリング型大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）を照射したところ、凝集するものの Ag ナノ粒子の合成を確認した。

同様に、界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム：SDS）を添加した塩化金酸水溶液( $5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ ) に電力：0.12kW、Duty：10%、キャリアガス：He(3slm)、照射時間：3min、照射距離：3mm の条件でリング型大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）を照射したところ、凝集は大きいものの Au ナノ粒子の合成を確認した。

このように、凝集を防止するには至らなかったが、大気圧マイクロ波プラズマによる Ag や Au のナノ粒子化の可能性を見出し、このことは、大気圧マイクロ波プラズマによる水溶液等への解離を示唆している。

## 5-6.まとめ

高分子チューブの表面処理には、同軸管を用いた大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）を研究した。空洞共振のための部分ミラーとして機能する誘電体板は、内側導体と外側導体との間の放電ギャップの正確な整列のための支持体としても使用した。電磁波シミュレーションは、特に高誘電率の誘電体板の場合に、共振器内の磁界強度を効果的に高めることを示した。

シミュレーション結果に基づいて、同軸導波管 APMP を設計した。リングに沿って良好な均一性を有するリング状プラズマが生成された。



同軸大気圧マイクロ波プラズマ(APMP)の効果を検証するために、エチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)への表面改質効果を検証した。その結果、リング状大気圧プラズマは、難接着性フッ素樹脂表面 (ETFE) を短時間で改質し、F 官能基低減、水酸基・カルボキシル基増を XPS 解析等で確認した。

さらに、硝酸銀水溶液等に、当該プラズマを照射したところ、プラズモン共鳴と微粒子形成を確認した。今後、凝集を抑制する分散技術確立し、金属ナノ粒子の形成に貢献したい。

## 参考文献

- [1] U. Kogelschatz and B. Eliasson: *Ozone Generation and Applications, Handbook of Electrostatic Processes*, ed. J.S. Chang (New York 1995).
- [2] E. Moreau: *J. Phys. D, Appl. Phys.* **40** (2007) 605e636.
- [3] G. Borgia, C.A. Anderson, and N.M.D. Brown: *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** (2003) 335.
- [4] U. Kogelschatz, B. Eliason, and W. Egli: *IUPAC Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 1819.
- [5] M. Miclea, K. Kunze, G. Musa, J. Franzke, and K. Niemax: *Spectrochim. Acta* **B58** (2001) 37.
- [6] K. Kunze, M. Miclea, J. Franzke, and K. Niemax: *Spectrochim. Acta* **B58** (2003) 1435.
- [7] S. E. Babayan, J. Y. Jeong, V. J. Tu, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks: *Plasma Source Sci. Technol.* **7** (1998) 286.
- [8] J. Park, I. Henins, H. W. Herrmann, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks: *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 20.
- [9] H. Yoshiki and Y. Horiike: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L360.
- [10] T. Ichiki, T. Koidesawa, Y. Horiike: *Plasma Sources Sci. Technol.* 12 (2003) S16.
- [11] A. Bass, C. Chevalier, M.W. Blades: *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 919.
- [12] M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Etemadi, and J. C. Rostaing: *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 5691.
- [13] T. Mizojiri, Y. Morimoto, and M. Kando: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 3573.
- [14] S. Takamura, M. Kando, N. Ohno: *J. Plasma Fusion Res.* **8** (2009) 910.
- [15] A.I. Al-Shamma'a, S.R. Wylie, J. Lucas, and C.F. Pau: *J. Phys. D* **34** (2001) 2734.
- [16] F. Iza, and J. A.. Hopwood: *IEEE Trans. Plasma Sci.*: **31** (2003) 782.

- [17] A.R. Hoskinson, J.Gregorio, S. Parsons, and J. Hopwood: *J. Appl. Phys.* **117** (2015) 163301.
- [18] J.H. Kim and K. Terashima: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 191504.
- [19] S. Schermer, N.H. Bings, A.M. Bilgic, R. Stonies, E. Voges, J.A.C. Broekaert: *Spectrochim. Acta* **B58** (2003) 1585.
- [20] A. Kono, T. Sugiyama, T. Goto, H. Furuhashi, and Y. Uchida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L238.
- [21] A. Kono, J. Wang, and M. Aramaki: *Thin Solid Films* 506-507 (2006) 444
- [22] H. Itoh, Y. Kubota, Y. Kashiwagi, K. Takeda, K. Ishikawa, H. Kondo, M. Sekine, H. Toyoda, and M. Hori: *J. Phys. Conf. Ser.* **441** (2013) 012019.
- [23] H. Suzuki, S. Nakano, H. Itoh, M. Sekine, M. Hori, and H. Toyoda: *Appl. Phys. Express* **8** (2015) 036001.
- [24] H. Suzuki, S. Nakano, H. Itoh, M. Sekine, M. Hori, and H. Toyoda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) 01AH09.
- [25] H. Suzuki, and H. Toyoda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 116001.
- [26] M. Nagai, M. Hori, and T. Goto: *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 123304.
- [27] H. Matusiewicz: *Spectrochimico Acta.* **47** (1992) 1221.
- [28] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks: *IEEE Trans. Plasma Sci.* 26 (1998) 1685.
- [29] N. K. Bibinov, A. A. Fateev, and K. Wiesemann: *Plasma Sources Sci. Technol.*: 10 (2001) 579.
- [30] H. Toyoda: *6th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science*, 2013, I-05.
- [31] 小田正明: 日本写真学会誌., **76**, No.4, (2013) 305.

- [32] N. Shirai et al., Plasma Sources Sci. Technol., **20** (2011) 034013.
- [33] N. Shirai et al., IEEE Trans. Plasma Sci., **39** (2011) 2652.
- [34] 白井直機, 朽久保文嘉: 機能材料., **34**, No.10 (2014) 4.

### 6.1 本論文の総括

第 1 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、環境に優しいモノ造りの必要性を述べ、これらに対応するために、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と大気圧プラズマについて紹介し、各プロセスの特徴と課題について説明した。

第 2 章では、本研究に使用したプラズマ計測・診断や樹脂表面の評価等について、測定および評価方法を示した。

第 3 章では、ロール・ツー・ロールスパッタ堆積プロセスで、支援するプラズマ源として SWP を適用するために、1Pa 以下の圧力で長尺表面波プラズマ (SWP) の維持を研究した。スロットアンテナ電力方向配列と表面波伝播の概念に基づき、容易に表面波を伝播させるために改良型マイクロ波カプラー (MMC) を提案し、従来型 SWP を上回る MMC-SWP の優位性 (0.6 Pa の低圧での維持と  $3 \times 3 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  の高い電子密度) を示した。また、検証として、樹脂フィルムを 0.6 Pa の低圧で MMC-SWP を用いて処理し、低圧での表面改質効果を示した。そして、これらの研究結果から、同じ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 の可能性を示した。

第 4 章では、表面波プラズマと RF バイアス電力の組み合わせによって、マグネトロンプラズマを使用することなく、均一なスパッタリングを可能とする

新たなスパッタリング装置 (MF-SSP) の研究を行い、当該プラズマ生成機構により、磁石を使用せずに 0.5Pa 未満でプラズマを維持でき、5%以下の偏差で均一なスパッタ堆積速度が 10cm の空間内で得ることができることを示した。また、展開例として、MgO 膜を 200℃の基板温度でスパッタ堆積し、(100) の高配向性と均一成膜性を示した。

第 5 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) について研究した。このリング型大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) では、空洞共振のためのミラーの役割としてだけでなく、リング状プラズマ生成のための放電ギャップの正確なアライメントとして、誘電体板を使用した。シミュレーション解析結果に基づいて、リングに沿った均一なリング状のプラズマを生成した。また、有用性を検証するために、このリング型大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) を用いて、ETFE (エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体) の表面処理効果の検証結果を示した。その結果、短時間 (数秒以内) のプラズマ照射によって、表面改質効果が確認された。さらに、展開例として、リング型大気圧マイクロ波プラズマ (APMP) を硝酸銀水溶液等に照射し、金属ナノ粒子の形成を確認したことを示した。

## **6.2 結論**

本研究により、①ロール・ツー・ロールスパッタ成膜において、スパッタ堆積プロセスと共用できるインライン表面改質プラズマ源としての MMC-SWP の可能性、②表面波プラズマと RF バイアス電力の組み合わせによって、磁石を使用することなく、均一なスパッタリングの可能性、③リング状大気圧マイクロ波プラズマによる樹脂チューブの表面改質が示された。これは、マイクロ波伝搬特性の観点から、マイクロ波の伝搬特性を制御するという指針に基づき、

目的に応じ理論に基づき探究した成果による。本研究を通して、プラズマ応用に向けた新たなプラズマ生成機構を提案することができた。

### **6.3 今後の展望**

本研究で開発したプラズマ生成機構は、何れも基礎研究段階であり、今後実用化に向けた研究を図らなければならない。

先ず、第4章で述べた低圧マイクロ波プラズマ生成機構（MMC-SWP）については、ロール・ツー・ロールスパッタ成膜装置による実用化研究を進めるとともに、生産性の向上や様々な機能性フィルムの改質を推進すべく、更なる広幅（500～1500mm 幅）や低圧（0.05～0.5Pa）でのプラズマ維持安定に向け、915MHz 源や電子サイクロトロン共鳴（ECR）を併用したプラズマ生成機構の開発を図る。

また、磁石を使用することなく、均一なスパッタリングを可能とする新たなスパッタリング装置（MF-SSP）に関しては、広幅化（500～1500mm 幅）の研究を進めることにより、実用化が期待される。

次に、リング型大気圧マイクロ波プラズマ（APMP）については、実際の樹脂チューブ製造工程へ組み込み、プラズマ改質効果の検証・改良（複数箇所でのプラズマ生成によるプラズマ改質効果の向上）を図るとともに、915MHz 源の活用による広径化（～ $\phi$  30mm）を推進し、実用化を進める。また、応用として、金属ナノ粒子合成に関しては、分散剤等を含めた本格的なナノ粒子合成の研究を進めるとともに、当該装置を応用した液中プラズマ合成装置などへの展開を推進したい。

## 謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始懇切なご指導ならびに、ご助言を賜りました、名古屋大学大学院工学研究科 豊田 浩孝 教授に心より拝謝申し上げます。

本論文をまとめるにあたり多くの有益なご教示をいただきました、名古屋大学未来社会創造機構 堀 勝 教授、名古屋大学大学院工学研究科附属プラズマナノ工学研究センター 石川 健治 特任教授、中部大学大学院工学研究科 中村 圭二 教授に厚くお礼申し上げます。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、ご指導ならびに、ご助言を賜りました、名古屋大学大学院工学研究科 鈴木 陽香 助教に心よりお礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、ご助力を頂きました石川 喬介氏、毛家村 一樹氏、巢山 拓氏、福井 崇史 氏、福岡 侑士、Bae Hansin 氏、瀬高 健太氏、高田 昇治 博士、研究室秘書の和田 尚子 氏に心より感謝申し上げます。

本研究の前に、プラズマ研究にあたり、多大なご指導とご助言を賜わりました、名古屋大学工学研究科 菅井 秀郎 名誉教授、金沢大学 理工研究域 サステナブルエネルギー研究センター 石島 達夫 教授に厚くお礼申し上げます。

最後に、温かく見守り、陰で支えてくれた家族に感謝の意を込めて謝辞とさせていただきます。

2018 年 3 月



## 研 究 業 績

### 1. 学術論文

論 文 題 目	発表雑誌等の名称 及び発表年月	著 者	章
1. Low pressure sustainment of surface-wave microwave plasma with modified microwave coupler	Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, 016203, 5pages (2016)	Kensuke Sasai, Haruka Suzuki, Hirotaka Toyoda	3
2. Magnet-free uniform sputtering of dielectric film by RF and microwave power superposition	Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, 086202, 5pages (2016)	Kensuke. Sasai, Toshiya Hagihara, Tomonori Noda, Haruka Suzuki, Hirotaka Toyoda	4

### 2. 学会発表

論 文 題 目	発表雑誌等の名称 及び発表年月	著 者	章
1. Surface Treatment of Three-Dimensional Product by Flexible Twin Microwave Plasma Source	35th International Symposium on Dry Process, August 29-30, Jeju (Korea), P-44 (2013)	Kensuke Sasai, Kyosuke Ishikawa, Hirotaka Toyoda, Hideo Sugai	1
2. Low Pressure Sustainment of Surface-Wave Microwave Plasma with Modified Microwave Coupler (MMC-SWP)	8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials/9th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, March 6-11, Nagoya (Japan), 09P28 (2016)	Kensuke Sasai, Haruka Suzuki, Hirotaka Toyoda	3

### 3. 特許

公開・特許番号 (出願日)	発明の名称	発明者	章
1. 先W02014103604 (2013)	マイクロ波プラズマ生成装置	笹井 建典, 豊田 浩孝	3
2. 先W02014119653 (2014)	スパッタ成膜装置	笹井 建典, 豊田 浩孝	4
3. 特開2017-016828 (2015)	マイクロ波プラズマ生成装置	笹井 建典, 豊田 浩孝	3
4. 特願2017-180127 (2017)	プラズマ処理装置	笹井 建典, 豊田 浩孝	5
5. 特願2017-180128 (2017)	プラズマ処理装置	笹井 建典, 豊田 浩孝	5