

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 工学 )	氏名	伊藤 陽介
論文題目	Studies on Microplasmas in Coaxial Dielectric Barrier Discharges and Their Application to Thin Film Deposition at Atmospheric Pressure		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、マイクロプラズマの持つ特性、すなわち高電子密度に起因する高い反応性および時空間的局在性に起因する熱非平衡性を応用したプロセス用プラズマ源の診断ならびに大気圧下における1次元基板上への高速薄膜堆積法を論じた結果をまとめたものであり、全7章からなっている。</p> <p>第1章では、まず、大気圧プラズマ化学気相堆積法の歴史的発展を、大気圧グロー様放電の生成法や特徴等を示しながら述べ、それに対するマイクロプラズマの寄与の可能性について、その幅広い研究分野を例示しつつ説明している。また、同軸型誘電体バリア放電を利用したマイクロプラズマの診断やその化学気相堆積への応用の学術的、実用的意義を述べ、第2章以降の具体的な研究の動機付けを行っている。</p> <p>第2章では、ヘリウム中における同軸型誘電体バリア放電の基礎特性を明らかにするため、高速度カメラや各種分光法により、プラズマの大気中への伸展距離の印加電圧依存性およびガス流速依存性について調べた。その結果、電極間のプラズマと大気中に伸展したプラズマの放電機構は異なり、大気中ではヘリウム準安定原子と窒素分子のペニング電離が主なプラズマの生成機構であることがわかった。また、大気中におけるヘリウム準安定励起原子は印加電圧が正極性を持つときのみ観測され、負極性時にはほぼ観測されないため、電極間で生成されたヘリウム準安定励起原子がガス流に乗って大気中に噴出しているのではなく、その場で生成されていることがわかった。</p> <p>第3章では、同軸型誘電体バリア放電の集積構造における大気圧窒素中の電子密度を調べた。窒素プラズマは大気圧下での放電形態がフィラメント状になり、時空間的に安定しないため、診断が困難である。そのため、マイクロプラズマを集積することで見かけ上大面積で均一なプラズマを生成し、ミリ波の透過特性による電子密度の測定を行った。その結果、電子密度は<math>10^{12}</math>-<math>10^{13}</math> cm<sup>-3</sup>程度であることがわかり、粒子バランスモデルによる理論的予測値とよく一致した。また、窒素プラズマに水蒸気を添加した場合、窒素のみの場合よりも電子密度は低下し、特に高換算電界時にはその減少が顕著であることがわかった。また酸素を添加した場合、負イオンの生成による電子密度の低下が観測され、この診断手法が混合ガスに対して有効であることを示した。</p> <p>第4章では、同軸型誘電体バリア放電に基づくプラズマジェットを用いて、プラズマ噴出時における対向電極の容量成分の影響について調べた。同軸型誘電体バリア放電をプロセスに用いる場合、処理基板に蓄積する電荷が成膜速度等に大きく影響すると考えられる。本研究では対向電極にコンデンサを直列接続し、放電電流の測定を行うことによって、基板の表面状態の影響を分離できることを明らかにした。また蓄積電荷のプラズマに与える影響を調べ、コンデンサの容量が小さい場合、放電電流値は非常に小さい値となるが、容量を大き</p>			

氏名	伊藤陽介
----	------

くしていくとコンデンサを挟まない場合の電流値に漸近していくことがわかった。また、この実験系の等価回路を考え、蓄積電荷の影響を検討した結果、システム全体の合成容量がプラズマジェットの挙動を決定していることがわかった。実験的には基板部分の容量を変化させて SiO<sub>2</sub> の成膜を行い、容量の変化が成膜速度に影響を及ぼすことを明らかにした。

第5章では、第4章で調べたプラズマジェットを用いて、SiO<sub>2</sub> の高速成膜を行った。原料ガスに安定性、反応性に優れる tetraethoxysilane を用いて、基板走査機能を備えた1次元成膜用のプラズマ支援型化学気相堆積のシステムを開発した。成膜システムは3タイプの構造を試した。いずれの成膜システムでも駆動周波数が増加するに従い成膜速度は増加し、原料の分解がプラズマジェットにより促進されることがわかった。特に、ジェットを斜めから入射させるタイプの成膜システムでは成膜速度が最も速く、駆動周波数を 30 kHz としたときに約 400 nm/s の成膜速度が得られた。これは従来用いられている成膜法と比較し、2~3桁大きい値であり、SiO<sub>2</sub> 膜の高速成膜を実現した。

第6章では、プラズマジェットを斜めから入射する成膜装置を用いて、透明導電膜・透明半導体として大きな市場が期待される ZnO 成膜に適用した。原料として bis(octane-2,4-dionato)zinc を用い、約 180 nm/s の成膜速度が得られた。また、基板温度を 100°C として成膜した場合、多くの炭素成分を膜中に含有していたが、基板温度を 250°C にすることによって、炭素成分は大きく減少することがわかった。これは、プラズマジェットが気相中および基板上にて原料の分解を促進するため、100°C と 250°C の間に高品質の ZnO 膜を形成する境界となる基板温度が存在することがわかった。

第7章は総括であり、同軸型誘電体バリア放電を利用した大気圧プラズマの生成と診断および、プラズマ支援型化学気相堆積法への応用について本研究で得られた成果をとりまとめ、それらの将来展望について述べている。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、マイクロプラズマの持つ特性、すなわち高電子密度に起因する高い反応性および時空間的局在性に起因する非熱平衡性を利用した大気圧プロセス用プラズマの生成と診断、ならびにそれを用いた基板上への1次元高速薄膜堆積を行った結果をまとめたものであり、その得られた主な研究成果は以下の通りである。

1. 分子性ガスの大気圧プラズマに対し、時間分解能の高いミリ波の透過特性診断による電子密度測定法を提案した。本測定法はマイクロプラズマの集合体を巨視的なバルクプラズマとみなせ、プラズマ中の微視的な反応を考慮せずに適応でき、空間的に平均化された電子密度が得られる特徴を有している。またミリ波を用いるため1 mm以下の厚みのプラズマにも適用できる。これにより分子性ガスによる大気圧プラズマの電子密度を初めて明らかにした。
2. プラズマジェットを照射する基板の容量成分を変化させ、大気圧プラズマプロセス中の成膜速度に及ぼす蓄積電荷量の影響を調べた。さらにプラズマの伸展を考慮したシステム全体の等価回路を用いて、蓄積電荷の効果を理論的に解明した。これにより、大気圧プロセス中に基板を含むシステム全体の容量成分の成膜速度に与える影響が定量的に解明され、大気圧プラズマプロセス装置の設計の肝要な指針を得ることができた。
3. プラズマジェットを用いて、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{ZnO}$  を対象として基板上に1次元状に高速成膜を行った。種々の成膜システム構造を検討し、基板上でプラズマジェットと原料ガスを交差させる構造にて、従来の方法よりも2～3桁ほど高速な成膜方法を開発した。また、この成膜法を用いて、マスクパターンを必要としない高速なプラズマプロセス技術を確立した。

以上の内容により、本論文は、マイクロプラズマと電磁波応答を利用した大気圧プラズマの診断法の提案と実証、ならびにマイクロプラズマを用いた新規成膜法の開発および極めて高速な大気圧化学気相堆積の実現を行っており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。