

氏 名	澤 田 康 志
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3380 号
学位授与の日付	平成 10 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Studies of Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Glow Discharge for Applications in Surface Modification and Thin Film Synthesis (大気圧グロー放電の応用による表面改質及び薄膜形成に関する研究)
	(主査)
論文調査委員	教授 橋本健治 教授 橋 邦英 教授 増田弘昭

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、減圧プラズマ技術と比較して真空プロセスが不要で、簡略な処理が可能な大気圧グロー放電技術を取り上げて、そのプラズマ特性を明らかにし、電子材料の表面改質、薄膜形成の分野に適用することを目指した一連の研究を纏めたものであり、緒論の章と5章および総括の章より成り立っている。

緒論では、従来の減圧プラズマによる表面改質技術、および大気圧付近の圧力領域での放電の応用について既往の研究を整理し、問題点を明らかにするとともに、本研究の目的を述べている。

第2章では、まず、大気圧グロー放電現象について、近赤外分光分析法に基づく希ガス励起原子の計測法および局所電界近似による数値シミュレーション技法を確立し、ついで測定実験と数値解析の両面から放電の特徴と放電安定化メカニズムについて検討している。これによりプラズマ活性種の時空間分布が圧力、誘電体物性などの諸条件によりどのように変化するかを明らかにしている。さらに、ヘリウムイオンが誘電体に衝突すると表面から二次電子が放出され、それによりヘリウムが電離されることによって、大気圧下においてもグロー放電が安定化すること、誘電体の誘電率が增大するとプラズマ密度も上昇することを明らかにした。

第3章では、多層電子回路板の製造工程で問題になっている配線の銅箔と基板のエポキシ樹脂との密着性を改善するために、大気圧グロー放電技術を適用した結果を述べている。従来使用されてきた銅箔黒化処理法では、回路板の酸洗浄工程での酸化銅の溶解に起因する回路の欠損が問題になっている。銅箔表面に形成された自然酸化膜がweak boundaryを形成し、それが密着の阻害要因になることを見出し、水素プラズマによってこの自然酸化膜を除去し、ついでシランカップリング剤処理を施すことにより従来法の問題点を解決し、高い密着力を得ることに成功している。また、表面酸化膜の還元挙動を原子レベルのキャラクタリゼーションによって検討し、自然酸化膜は厚さ3～5 nmのCu₂O微結晶で構成されており、それが水素プラズマ処理によって除去され、生成した金属銅の結晶は、より大きな結晶粒に再配列されることを明らかにしている。

さらに、プラズマ相中の水素原子密度の計測と還元速度の評価により、水素原子の気相から固相への輸送を定量的に解析し、固体表面の水素原子濃度は気相中での値に比べて10⁴～10⁵倍程度高いが、水素原子の固体表面への輸送量と還元による消費量がほぼ一致すること、擬定常近似に基づいて導出した還元モデルにより実験結果がほぼ説明できることを示している。

第4章では、本技術の半導体製造等への応用を目指して、有機珪素モノマーのテトラエトキシシランおよびヘキサメチルジシロキサンを原料にした酸化珪素薄膜の合成を試み、減圧プラズマで得られた膜に比較して、品質ならびに成膜速度のいづれにおいても同等レベルの極めて均質な膜が得られることを明らかにしている。さらに、得られた膜のキャラクタリゼーションおよびプラズマの発光分光分析より、モノマーのプラズマ分解、再結合は減圧プラズマと同様の成膜挙動を示すが、基板温度と成膜速度との関係は減圧プラズマCVD法と異なり、酸素無添加では基板温度上昇に伴って成膜速度は低下し、酸素添加系では逆に増加することを明らかにしている。この挙動は大気圧グロー放電特有のものであり、系に酸素を添加す

ることにより、気相反応が支配的になり、気相での反応速度が温度上昇に伴って増加したために成膜速度が見かけ上増加することを明らかにしている。

第5章では、微粒子を処理するための新規なプラズマ粉体処理装置を提案し、この装置を用いたシリカ粒子表面へのテトラフルオロエチレン（TFE）プラズマ重合薄膜のコーティングについて検討している。その結果、従来の減圧プラズマでは粉体の凝集および減圧下での放電維持の点より難しかった粉体表面のプラズマ処理が極めて効率的に達成でき、表面分析結果よりTFEプラズマ重合薄膜が粉体表面に均一に形成され、その結果粉体は高い疎水性を示すことを確認している。

第6章では、本技術の特徴を最大限に活用した連続プラズマ処理装置の開発をおこない、印加周波数および誘電体材質についての設計指針を明確にするとともに、本機によるアラミド不織布の濡れ性改質を目的とした連続プラズマ処理を行い、均一なプラズマ処理ができることを確認している。以上の検討より、減圧プラズマと比較した大気圧グロー放電技術の長所、技術的課題を明確にしている。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、大気圧グロー放電技術について、その特性を明らかにし、電子材料の表面改質および薄膜形成の分野に適用することを目指した一連の研究を纏めたものであって、主な成果は以下の通りである。

1. 大気圧グロー放電現象について、プラズマ活性種の診断法および数値シミュレーション技法を確立し、測定実験と数値解析の両面から、その特徴および大気圧下での放電安定化メカニズムを明らかにし、工業装置の設計・操作のための指針を示した。
2. 多層電子回路板の銅箔と基板樹脂の密着性を改善するために、銅箔表面に形成される自然酸化膜を水素プラズマによって還元する方法を提出し、高い密着力を得る技術の開発に成功した。さらに、気相中の水素原子の診断、擬定常状態近似に基づく反応工学的モデル、ならびに銅表面の原子レベルでのキャラクタリゼーションを併用して銅箔と樹脂との密着機構を明らかにした。
3. 大気圧グロー放電技術を酸化珪素薄膜の合成に適用し、減圧プラズマ法で得られた膜に比較して品質、成膜速度について同等レベルの均質な膜を得ること成功した。また、減圧法では困難であった微粒子の表面改質が可能な新しいプラズマ粉体処理装置を開発し、シリカ粒子表面に薄膜のコーティングを行ったところ、疎水性などの粉体物性の改善に大きな効果があることが判明した。
4. 本技術の特徴を活用した連続プラズマ処理装置を開発し、その設計指針を明らかにした。本装置によりアラミド不織布の濡れ性が改善できることを見出した。さらに、大気圧グロー放電技術の工業化を推進するための課題を具体的に示した。

以上のように、本論文は、大気圧グロー放電について新しい知見を見出すとともに、工業化への指針を与えており学術上、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。また、平成10年7月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。