

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006-2008

課題番号：18340185

研究課題名（和文） 織物型電極構造によるプラズマ生成とその応用分野の開拓

研究課題名（英文） Plasma generation by fabric-type electrodes and its application

研究代表者

酒井 道(SAKAI OSAMU)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号:30362445

研究成果の概要：

ファブリック型電極、という全く新規の電極概念の提案、実際の作成法の考案、それによる大気圧プラズマ生成、ならびにその種々の応用分野の開拓を行った。1次元から3次元構造の、自由なそして柔軟な形態をとる大気圧プラズマ生成用電極が実現可能なことを実証し、プラズマ生成電圧の低下の実現ならびに電子密度の診断に成功した。応用としては、透明導電膜(ITO)の仕事関数制御に成功すると同時に、電気分解による気泡生成と組み合わせた液中プラズマ生成に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2007年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	7,400,000	2,220,000	9,620,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：プラズマ、ファブリック、表面処理、液中放電

1. 研究開始当初の背景

半導体産業等で活躍してきた種々のプラズマ処理装置を大気圧動作化しようという研究が現在盛んに行われている。プラズマディスプレイ内の放電も大気圧に近い圧力領域で動作している。その分野では、グロー放電からアーク放電への遷移を避けるため、放電電極を誘電体（絶縁体）層で被覆して電圧印加をAC的に行う、いわゆる誘電体バリア放電が盛んに用いられている。この電極構造の場合、被覆の誘電体層は両電極間で接して

もかまわない。事実、プラズマディスプレイ内の電極上の誘電体層は実体として共通な層である。本研究代表者も、誘電体バリア放電を用いた大気圧プラズマ生成・診断の研究を行ってきた。

ここで、我々は、次のような着想にいたった。すなわち、

- ・誘電体で被覆された金属線を材料として織物を作り、縦糸と横糸にAC電圧を印加すると2次的に広がるプラズマ層ができるのではないか。

・様々な形態の織り方を適用することで非常に多くの電極構造パターンが形成され、幅広い応用分野が想定されるのではないかと。

・柔軟構造となるので、様々な対象物にうまく組み合わせられるのではないかと。かつ、電極支持構造無しに形態を保つことができるだろう。

以上のような研究の背景のもと、画期的な大気圧プラズマ生成用の新規電極の作製とそれによる大気圧プラズマ生成、ならびにその応用分野の開拓を目指して研究を開始した。

2. 研究の目的

研究の目的として、具体的に以下の4点に着目した。

(1) 電極絶縁被覆の材料検討ならびに大気圧立体放電プラズマの生成

(2) 大気圧フレキシブル表面処理シートの生成と表面活性層の厚みの評価

(3) フレキシブルプラズマディスプレイの基礎研究

(4) 溶液中放電の生成

実際には、(1)と(2)の検討は予想通り進展した。特筆すべきは(4)に関わる成果であり、以下に詳細を述べる。(4)に特に注力するため、(3)の検討は基礎特性の確認を行うことに重点をおいた。

3. 研究の方法

研究の方法としては、以上のように提案したコンセプトを実験研究で実証するため、以下のような検討を行った。

(1)電極絶縁被覆層の検討

ファブリック型電極では、電極の絶縁被覆層が誘電体バリア放電の誘電体バリアとして働くと同時に、電極間の絶縁層としても働く。この後者の要請のため、通常誘電体バリア放電における絶縁耐圧よりも十分大きなものが求められる。

調査と実際の試験を行ったところ、携帯電話やパソコン内の高圧(数10V)の部分で用いられているテフロン系の絶縁被覆層が使われた絶縁被覆導線が適切であることがわかった。この種の絶縁被覆導線では、水中での直流的な絶縁破壊電圧として2kV程度が保障されており、我々が使用する交流電圧の場合はさらに耐圧が上昇すると思われる。絶縁被覆層の厚みとしては、以下で説明する結果においては150 μ mのものを使用した。

(2)電極作成用の織機的设计

単純な撚糸構造などの場合は一般的な工具の使用ですぐ作製可能であるが、平織り状の2次元構造の場合は均一な張力の印加などの必要がある。この目的でまず絶縁被覆線

用手動織機を作製し、実際に電極を作製して問題点などを抽出した後、絶縁被覆線用半自動織機を製作した。実際に使用したところ、幅が15cm・長さが20cm程度の大きさで、ピッチを最小で1mm程度までで等ピッチの電極を作製できることがわかった。ここでは、実際に伝統的に使われている織物用の織機の構造を参考にして、絶縁被覆導線に適用できるように改良を加えた。

(3)放電・プラズマ基礎特性の診断

実際に放電・プラズマを生成するに当たり、放電開始電圧等の基礎的な特性を診断した。そのとき、種々の電極形状に対して測定すると同時に、ガス種によるプラズマ生成の様子の違いや、電極の柔軟性が及ぼす影響についても評価した。

そして、より定量的なプラズマ診断を行うため、ミリ波の透過特性を測定することでプラズマ中電子密度を評価した。これは、今まで我々が別の電極で生成された大気圧プラズマの診断において確立したものであり、プラズマ密度が高くなるに従い、ドローデ型の誘電率を持つプラズマは電磁波の透過率を低下させる効果を持つことを利用している。

(4)表面処理 (ITO 薄膜の仕事関数制御)

これまで大気圧プラズマによる表面処理とは、概して固体表面の撥水性を親水性に変化させる検討が多かったと思われる。この内容は、基材への液体塗料の濡れ性を上げるために有用な技術であり、検討の当初我々も撥水性表面を親水性表面に変えることに成功している。この原因としては、基材のもともとの性質や表面汚れの影響などいろいろな要素が組み合わさった現象と考えられ、効果が簡単に得られる割にはその機構の解明は困難である。

我々は、これとは別に、透明導電膜 (ITO 薄膜) の仕事関数制御を試みた。透明導電膜の仕事関数は、有機 EL 素子における電流量の促進に直接的に寄与するため、もし我々の方法で仕事関数の制御が自在となれば、応用が明快であるため、その効果的な手法の実証と機構解明が研究のキーポイントとなる。

(5)液中でのプラズマ生成

液中でのプラズマ生成は、液中の汚染物質の除去(無害化)や生体への作用などを想定すると、今後のプラズマ応用として重要な内容がいくつもある分野である。水中アーク放電によるアオコの処理など、画期的な報告がいくつかあるが、我々としてはより制御された液中プラズマプロセスを実現し、究極の目標としては化学プラントの中に液中プラズマを持ち込むことを考えている。

そのために、液中での酸化反応と還元反応

の両方を液中プラズマで制御したいと考えた。そこで、酸化剤である酸素と還元剤である水素を得ることができる電気分解の手法に着目した。すなわち、ファブリック型電極の一方は絶縁被覆するとして、もう一方を露出金属線とし、さらに第3の金属電極を設置することで、露出金属線と第3電極の間で電気分解を起こし、露出金属線上に生じる気泡を水素とするか酸素とするか、電気分解の電源の極性で制御した。

このような手法をとることで、外部からのガス供給の必要がないと同時に、水素ガスという可燃性のガスを液中で安全に使用できるという利点がある。

4. 研究成果

ここでは、上記の「研究の方法」で説明した項目のうち、(3)から(5)に対応する内容を以下に順を追って説明する。

(1) 放電・プラズマ基礎特性の診断

まず、様々な電極において得られた種々のプラズマ形態について説明する。

燃糸構造により1次元構造が得られる。平織り構造により2次元構造が得られる。そして、燃糸構造の2次元アレイあるいは平織り構造の1次元アレイにより3次元大気圧プラズマ空間が実現できた。

ガス種依存性としては、稀ガスの場合、例えば1.5 mm ピッチの電極の場合、ほぼ前面を覆う形でプラズマ生成が起こる。ディスプレイ応用を考えた場合、よりピッチの広い超大型ディスプレイへの適用が有効である。一方、空気中のプラズマ生成をみると、プラズマ部の広がりには1 mm 弱であり、ディスプレイ用途としてみた場合、画素分離ができているといえる。

特に、柔軟な構造の電極をもつ平織り構造について、局面状態でも問題なく大気圧プラズマ生成が確認された。

また、稀ガスの吹き付け構造の場合、周囲の大気内ではプラズマを生成しないような条件において、吹きつけ部のみでの局所的なプラズマ生成が確認された。これは、実際の利用における局所プロセスの実現が可能であること示唆している。

次に、放電開始電圧に関して、2次元ファブリック電極を用いて、希ガスと大気組成ガスについて調べた。

圧力依存性については、ヘリウムガスの場合は0.05 atm 程度から1.0 atm の範囲で、ほとんど変化せず、放電開始電圧は300-500 V でかなり低く抑えられた。また、窒素あるいは雰囲気大気そのものを用いた場合も、圧力が上がるにつれて上昇するものの、大気圧でも放電開始電圧を2 kV 以下にすることができた。すなわち、電極間距離が近いことで、

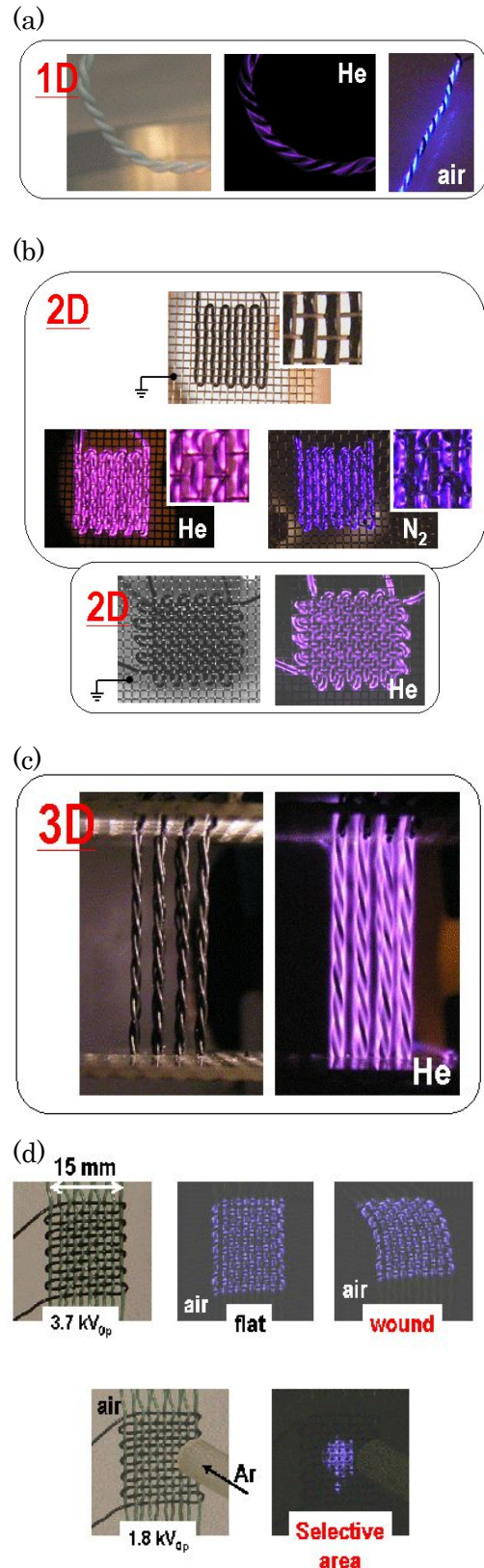


図1. 種々のファブリック型電極と種々の放電用ガスを用いたときの、生成プラズマの可視発光像。(a)1次元構造。(b)2次元構造。(c)3次元構造。(d)曲面状2次元電極と局所生成。

分子性ガスにおいても、これまでの大気圧プラズマ生成で用いられてきた電圧（10 kV 以上）より十分低電圧化することが可能であった。

さらに、定量的なプラズマ特性評価のため、ミリ波透過率測定を行った。結果を述べると、印加電圧により電子密度は上昇し、大気圧ヘリウムプラズマの場合、 $1\text{--}4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であることがわかった。これは、これまで評価されている平行平板型の誘電体バリア放電の場合より約1桁密度が高い。すなわち、このファブリック型電極を用いると、プラズマそのものの大きさ（電極からの厚み）は1 mm 以下と小さいものの、電子密度は高い。先ほど説明したような3次元化を行うことで、高密度の大気圧プラズマ空間が実現できることがわかる。

(2) 表面処理（ITO 薄膜の仕事関数制御）

先に述べた稀ガス吹き付けの条件で実験を行った。ガスとしてはアルゴンを用い、さらに雰囲気ガスの大気中の酸素によりオゾンなどが生成されないように、水中でのバブリングを通して水蒸気をほぼ飽和蒸気圧で含ませて、酸化作用を OH ラジカルで行わせることをねらった。ITO 薄膜としては、低压でのスパッタ法により成膜されたものを用いた。

結果として、5 分間の処理で、仕事関数が約 0.8 eV 上昇した。この条件と結果は、これまで低压プラズマでの処理と同等かより効果的な値を示している。また、これは、有機 EL の電荷輸送層の仕事関数とのほぼ同じレベルであり、整合状態が実現されたと言える。さらに、この処理は、ガス吹き付け部で局所的に起こっていることがわかった。すなわち、ガス供給の方法を工夫することで、ある程度の ITO の仕事関数の局所制御が可能である。

(3) 液中でのプラズマ生成

まず電気分解によりどのように水素（あるいは酸素）気泡が保持可能かを調べた。すると、電気分解の時間制御により、ファブリック型電極の露出電極部に均一な大きさでの気泡が整然と整列できることがわかった。

次に、そのように気泡が保持された状態で、ファブリック型電極に電圧を印加してプラズマ生成を行った。すると、水素気泡内で約 1.5 kV でプラズマ生成が確認された。このプラズマ発光を分光分析したところ、656 nm の H_{α} 線が明確に観測された。また、酸素気泡内では約 4.0 kV でプラズマ生成が確認され、このプラズマ発光を分光分析したところ、777 nm の OI 線が明確に観測された。H 原子・酸素原子はそれぞれ還元剤・酸化剤として働くこと明らかであり、ファブリック型電

極およびこの電気分解との組み合わせ手法により、酸化・還元処理が自在に処理できるオンデマンド化学フィルターが実現できると考えられる。

さらに検討を進めて、二酸化炭素を飽和させた電解液中の水素気泡内でプラズマ生成を行ったところ、一酸化炭素の生成を確認した。これは二酸化炭素の還元処理がなされたことを意味し、上記のオンデマンド化学フィルターのコンセプトが実際に有効であることを示している。二酸化炭素の還元処理は、

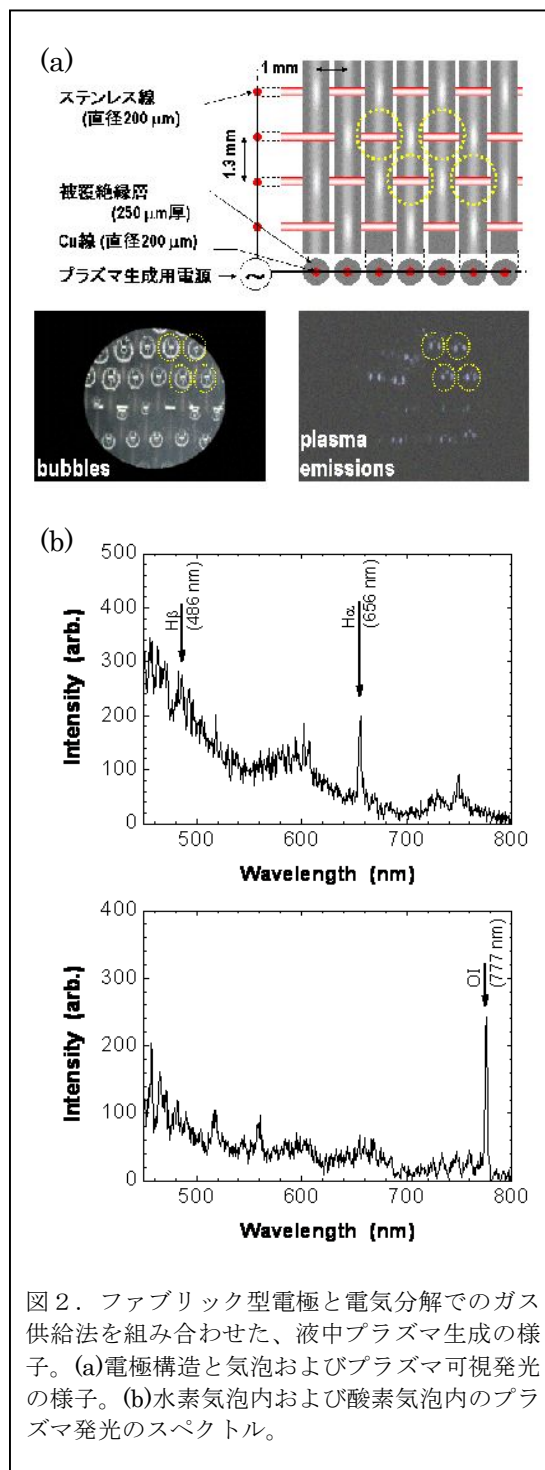


図2. ファブリック型電極と電気分解でのガス供給法を組み合わせた、液中プラズマ生成の様子。(a)電極構造と気泡およびプラズマ可視発光の様子。(b)水素気泡内および酸素気泡内のプラズマ発光のスペクトル。

温室効果ガスである二酸化炭素の固定化・循環利用への重要な一步を示すものとして、今後の研究につながる成果といえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

O. Sakai, M. Kimura, T. Shirafuji and K. Tachibana, "Underwater microdischarge in arranged micro bubbles produced by electrolysis in electrolyte solution using fabric-type electrode," *Applied Physics Letters*, vol. 93 (2008), pp. 231501-1-3, Dec. (査読：有)

O. Sakai and K. Tachibana, "Generations and applications of atmospheric pressure glow discharge by integration of microplasmas," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 86, 012015 (2007). (査読：有)

[学会発表] (計 2件)

O. Sakai, "Generation of microplasma ensemble and its functional interaction with electromagnetic waves", *61th Annual Gaseous Electronics Conference* (Dallas, USA, October 14, 2008) (Invited).

O. Sakai, T. Shirafuji and K. Tachibana, "Atmospheric-Pressure Discharge Ignited on Flexible Electrodes of Fabric Structure," 18th International Conference on Plasma Chemistry (Kyoto, Japan, April 27, 2007).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1件)

名称

特許(「プラズマ生成装置、表面処理装置、表示装置、および流体改質装置」)

発明者

酒井道、橘邦英

権利者

国立大学法人 京都大学

種類、番号

特願 2006-313632

出願年月日

平成 18 年 11 月 20 日

国内出願

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 道 (SAKAI OSAMU)

京都大学大学院工学研究科・准教授

研究者番号:30362445

(2) 研究分担者

白藤 立 (SHIRAFUJI TATSURU)

京都大学・産官学連携センター

研究者番号:10235757

(2006・2007年度)

(3) 連携研究者

白藤 立 (SHIRAFUJI TATSURU)

京都大学・産官学連携センター

研究者番号:10235757

(2008年度)