

機関番号：3 2 6 7 8

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560678

研究課題名(和文) 高反応性大気圧水プラズマによるプラズマプロセス

研究課題名(英文) Plasma processes by high reactivity atmospheric pressure H₂O plasma

研究代表者

小野 茂 (ONO SHIGERU)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：80097170

研究成果の概要(和文): 環境負荷の低い水をプラズマガスとして用いて、水に容易に吸収されるマイクロ波(2.45GHz)を用い、マイクロ波共振器の形状を工夫し、ガス流を放電の安定化に用いたプラズマ源を開発し、大気圧プラズマを用いた表面洗浄、表面改質、有機物分解に関する研究を行った。大気圧マイクロ波で生成されたプラズマの密度は高く、その結果高密度の化学的に活性なラジカルが発生し、高速プラズマ処理が行え、大気圧 H₂O プラズマの有効性が示された。

研究成果の概要(英文): The plasma source using the water of the low environmental impact as plasma gas was developed. Water absorbs a microwave (2.45 GHz) efficiently. The form of the microwave resonator was devised for the plasma generation in an atmospheric pressure, and the gas flow was used for stabilization of discharge. Research on the surface cleaning, surface treatment, and organic matters decomposition using this atmospheric pressure plasma was done. Since the density of the generated plasma was high, activity chemically radicals were generated in high density. High-speed plasma treatment could be performed by this, and the effectiveness of atmospheric pressure H₂O plasma was shown.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：プラズマ工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：大気圧プラズマ、水、表面処理、精密洗浄、ポリイミド

1. 研究開始当初の背景

精密洗浄や環境処理技術に、高度な真空を必要としない大気圧プラズマとその応用に大きな関心が寄せられている。大気圧で十分安定に動作するプラズマ源を用いれば真空容器を必要としないため、処理対象物の寸法

に対する制約が大きく軽減される。また、プラズマプロセスで重要な役割を果たす各種ラジカルを大気圧では手軽に高密度に生成でき、処理速度の大幅な改善も期待できる。

精密電子部品等の精密洗浄に対するプラズマ技術の適応に注目が寄せられつつある。

これは、従来の洗浄においては代替フロン等による湿式洗浄が主に行われてきたが、地球環境に大きく作用するオゾン層破壊物質の削減を目指すモントリオール議定書（1989年発効）により、代替フロンの利用も先進国では2020年までに全廃しなくてはならず、これに変わる新たな方法としてプラズマによる洗浄が期待されている。しかしながら多くのプラズマプロセスにおいては真空装置を必要としてきた。さらに、用いられるガスには大きな地球温暖化係数を持つもの、オゾン層破壊物質となるものなどが多用されてきた。このような問題点を解決することが急務となっており、装置設備費を軽減できることから、大気圧プラズマの利用に期待が寄せられている。

2. 研究の目的

環境負荷の低い水（ H_2O ）をプラズマガスとして用いて、水に容易に吸収されるマイクロ波（2.45GHz）を用い、マイクロ波共振器の形状を工夫し、ガス流を放電の安定化に用いたプラズマ源を開発し、大気圧プラズマを用いた表面洗浄、表面改質、有機物分解に関する基盤技術の確立を目的とした。

3. 研究の方法

これまでに開発した金属電極方式マイクロ波 H_2O プラズマ源及び無電極方式マイクロ波 H_2O プラズマ源の基礎過程の解明とラジカルの挙動の解明を主な内容とする。これらの結果を踏まえ次年度に計画されている応用研究に引き継ぐ計画である。

また、詳細な解明以前に現装置で抱えている水蒸気の安定供給のための改善を行う必要がある。時間的に安定なプラズマ生成は詳細なプラズマ物性の把握には不可欠である。その後、以下のような項目について研究調査を行う。

- (1)分光計測によるプラズマ中電子温度の空間分布計測
- (2)分光計測によるプラズマ中電子密度の空間分布計測
- (3)回転温度計測によるプラズマ中中性粒子温度の計測
- (4)白金触媒プローブによる酸素ラジカル密度の空間分布計測
- (5)モデル計算によるラジカル種の挙動の検討
- (6)混合ガスによる H_2O プラズマの上記諸量の変化の把握
- (7)ガス流速などによる上記諸量の変化の把握

続いて、高反応性大気圧マイクロ波 H_2O プラズマ源の有用性を検証するために以下にあ

げる項目について研究調査を行う。また、研究の実施に当たっては何点かの設備の準備が必要となり、以下にあげる準備の後に応用実験に取り組む。

まずは、プラズマ反応容器の設置である。大気圧で動作するプラズマ源ではあるが、応用に当たっては試料雰囲気を一一定とするために、真空容器ほど強固である必要は無いが、反応容器の設置を行う。次は、試料導入装置、生成物回収装置の設置である。精密洗浄実験やプラスチックの分解処理実験を行うにあたって、試料の導入あるいは生成物回収のための装置の準備を行う。

以上のような準備ののちに、以下の応用実験を行う。

(1)固体表面クリーニング実験

油などで汚染された金属試験片にプラズマ照射を行い、汚染物の除去を行い、表面状態をXPS等で評価を行う。

(2)表面改質実験

プラスチック等の試料にプラズマ照射を行い、表面状態の変化を水接触角計、XPS、FTIR等により観測し評価を行う。

(3)プラスチック分解処理実験

プラスチック試料にプラズマ照射を行い分解し、分解生成物を回収し評価を行う。これまで困難とされてきた熱硬化性プラスチックにも適応し、基礎データを取得する。

4. 研究成果

(1)大気圧マイクロ波プラズマの特性

電力 250W、Ar15[l/min]、 H_2O 0.7[l/min]で石英管と導波管の交差する中心を 0[mm]とし、プラズマの観測を行った。プラズマの長さは上下方向 30[mm]程度であった。0[mm]の位置での電子密度は $4 \times 10^{15} [cm^{-3}]$ であった。図1に電子温度、ガス温度、図2に各ラジカルの発光強度を示す。ガス温度はほぼ一定で約 2500[K]、電子温度は中心では約 11000[K]で上流と下流では約 13000[K]となっている。各ラジカルの発光強度はOH以外、中心部で一番高くなっている。しかし、それらの粒子と違いOHラジカルだけは下流で高くなる傾向がある。下流部でOHラジカルの生成が盛んになっていることが分かる。

OHは非常に強い酸化力を持っており、この H_2O プラズマの応用を検討する上で重要なラジカル種である。よって、このOHラジカルの軸方向分布が特異な現象だと考え、この原因解明のためにラジカル密度の数値計算を行った。

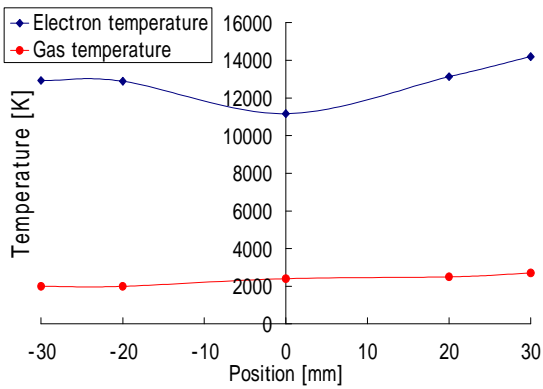


図1 電子温度、ガス温度の位置依存性

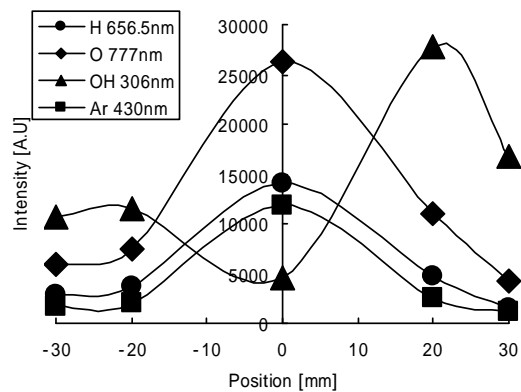


図2 ラジカル発光強度の位置依存性

開発したプラズマ源は大気圧下で動作するが、通常よく生じるフィラメント状の放電ではなく、高速のガス流を利用する事で、均一でソフトなプラズマを生成する事ができた。定常プラズマとしてはかなり高い電密度を示しているのので、様々な応用に重要なラジカルが高密度で生成できる事が分かる。

(2)プラズマ洗浄実験

生成されたプラズマを用いてプラズマクリーニング実験を行った。発生させたプラズマは、Ar 10[l/min]、O₂ 0.7[l/min]、電力を100~250[W]とした。プラズマ下流部に試料台を設置し、その上に作成した試料を置き、処理時間を30秒としてクリーニングを行ない、そのクリーニング効果を表わすために水接触角測定を行なった。

試料は炭化水素油で汚染されたステンレス板を用いた。水接触角測定結果を図3に示す。試料のクリーニング前の接触角は、72°である。どの電力であってもプラズマから一番近い距離での接触角は20°以下となり、クリーニングが行なわれていることが分かる。しかし、距離を離れていくにつれ接触角は徐々に大きくなり、プラズマ中心から9[cm]の距離だとクリーニング前の接触角と同じとなった。これは、プラズマ下流部で

もラジカルが多く残っており、それが試料表面の油と化学反応し、CO₂やH₂Oなどにより汚染物が除去され接触角が減少すると考えられる。酸素ラジカルを含まないアルゴンプラズマでは、ほとんど洗浄されていないことから、ラジカルによる洗浄効果が理解できる。しかし、このラジカルの寿命は短いために、距離を離れていくとラジカルが届かなくなるため接触角は増加していく結果となる。

このことから、プラズマによる洗浄の効果は、プラズマからの距離に依存することが分かった。また、どの距離であっても一番接触角が小さい値を示しているのは250[W]のときであり、電力を大きくするほど接触角が下がっていることが分かる。これは、電力を大きくすると電子密度が大きくなり、それによってラジカルに与えられるエネルギーが大きくなり遠くまでラジカルが生き残るからだと考えられる。このことにより、プラズマによる洗浄の効果は、電力に依存することが分かった。

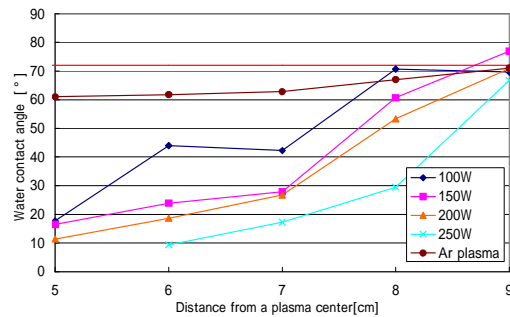


図3 水接触角測定結果

洗浄後の試料表面の詳細な分析を知るためにXPSによる表面分析を行なった。水接触角測定と同様に、発生させたプラズマは、Ar 10[l/min]、O₂ 0.7[l/min]、電力を100~150[W]とし、その結果を図4に示した。

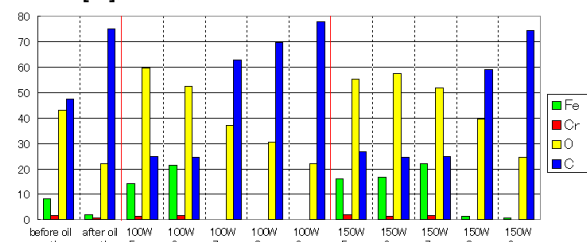


図4 XPS測定結果

オイル塗布前を見ると、鉄とクロムの元素が確認でき、ステンレス板の構成成分が検出されていると考えられる。しかし、オイル塗布後には、鉄とクロムの組成比は減少しており、炭素が増加している。オイルを塗布したことでオイルの構成成分である炭素が表面に現れ、ステンレス表面がオイル膜で覆わ

れることで試料表面の成分が検出されにくくなったと考えられる。酸素プラズマによる処理後の結果を見ると、どの電力でもプラズマ中心から近い所では、炭素が減少し、鉄とクロムが回復していることが確認できる。

プラズマで処理することで、プラズマ中で生成された酸素ラジカルによって試料表面を覆っていた有機汚染物が H₂O や O₂ などになり除去されたためだと考えられる。プラズマ中心から距離を離していくと、炭素が徐々に増加し、さらに距離を 9[cm]までにすると鉄とクロムはほぼ検出されない結果となった。前述の水接触角と同じように、ラジカルの寿命は短いために距離を離すと試料表面までラジカルが届かなくなり、距離を離すほど有機汚染物は除去されないと考えられる。250[W]では、ラジカル発生量が多く、ラジカルが遠くまで飛来し、鉄とクロムの組成比が 9[cm]まで回復し、炭素も減少しているのだと考えられる。

以上のようにプラズマにより原子分子レベルでの洗浄が行われたことが分かる。洗浄の機構にはプラズマ中で生成されたラジカルが大きく関与しているものと思われる。

(3) プラズマで生成されたラジカル種の挙動

H₂O+Ar ガス組成の時間変化を数値計算によって解析し、H₂O プラズマ内の粒子の生成、消滅過程について詳細に把握する。図 5 は Ar + H₂O プラズマのラジカル密度の軸方向分布の計算結果を示す。

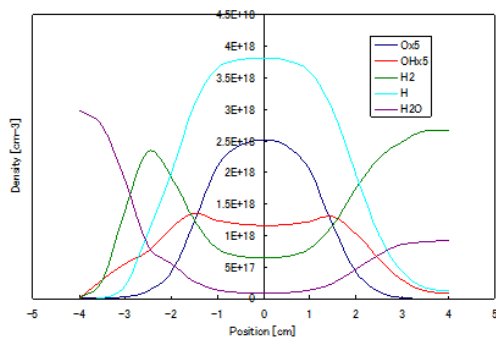
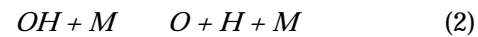
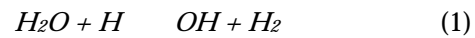


図 5 プラズマ中各種粒子種の計算結果

図 5 の左の図がプラズマ上流、右の図がプラズマ下流を示している。図 5 では中性粒子で多く存在している、H₂O、Ar、H、O、OH、H₂ の計算結果を示している。この結果から、プラズマ上流で H₂O の密度が急激に減少している。それに伴い、H、OH、H₂、O の密度が増加している。さらに中心に近づくにつれ、OH や H₂ のような分子の密度が減少し、O、H の密度が上昇していることから電子衝突による解離反応が中心で盛んに行われていることが確認できる。これらを測定結果と比較すると、似たような傾向が示しているこ

とが確認できる。

さらに、数値計算結果からこの OH ラジカルの軸方向の密度変化は、以下の反応式が最も関与していることがわかった。



(1)式は OH ラジカルの主な生成過程である。しかし、中心付近では H₂O の密度が極端に少なくなる。よって、この反応自体があまり行われなくなり、OH の生成量も少なくなるといえる。また OH は非常に反応性が高いため、他の粒子と衝突し容易に解離してしまう。これが(2)式である。主に、これら 2 つの反応式が関与していることが数値計算の結果から解析できた。

(4) ポリイミドフィルムの表面改質

携帯電話の可動部の配線等にフレキシブルプリント基板として、ポリイミド樹脂が用いられている。化学薬品によるウェットプロセスに変わるものとして、ドライプロセスであるプラズマを用いた処理方法が注目を浴びている。

プラズマ処理を行ったポリイミド表面の親水性付与の評価をするために接触角の測定を行った。Ar-H₂O プラズマと Ar-O₂ プラズマ処理の接触角の比較を以下に示す。

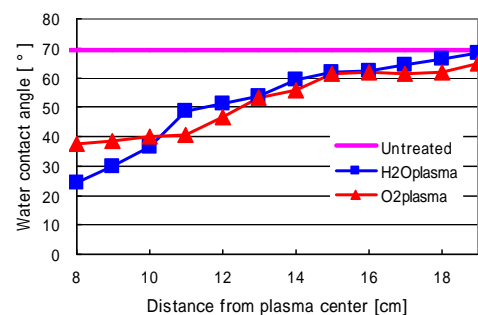


図 6 Ar-H₂O と Ar-O₂ プラズマ処理の接触角

図 6 に、Ar-H₂O と Ar-O₂ プラズマ処理の比較を示す。処理条件として、電力 200[W]、ガス流量 Ar 15[l/m]・H₂O 0.7[l/m]、Ar 10[l/m]・O₂ 0.7[l/m]、処理時間 2[min]一定とし、プラズマ中心からの距離を変化させて処理を行った。プラズマ中心からの距離が 7[cm]のところでは、プラズマ処理中にポリイミドフィルムが変形を起こし水接触角を測定することができなかつたため、距離変化は 8[cm]からの測定となっている。

O₂ プラズマ処理、H₂O プラズマ処理の両者ともプラズマ中心からの距離が短くなるにつれて水接触角の値が低下することが確

認でき、親水性が付与されている。全体的に見ると、O₂ プラズマと H₂O プラズマでは、ほぼ同様な水接触角の値を示しているが、プラズマ中心との距離が近いところ 8~10[cm]では H₂O プラズマ処理の接触角低下が確認できる。11[cm]時は、H₂O プラズマの方が大きな値となっていることから、距離が近いところにおいては、解離生成粒子の一つである OH ラジカルが親水性付与に大きく影響すると考えられている。今回の処理条件で最も低い値は、8[cm]時において、Ar-H₂O プラズマ処理では、24.4[°]、Ar-O₂ プラズマ処理では 37.5[°]となった。8~10[cm]のところでは H₂O プラズマの方が低い結果となった。

このことより、Ar-H₂O プラズマと Ar-O₂ プラズマを比較した場合、親水性付与に対して、Ar-H₂O プラズマ処理の方が適していると考えられる。また、この方法の特徴は高速処理が行えることである。約 1 秒間のプラズマ照射で 30 度以下の接触角が達成できた。

(5) 二酸化炭素分解による化学物質生成

CO₂ は世界的に問題となっている地球温暖化へ影響度が大きいガスとして有名である。一刻も早く処理方法の確立が望まれている為、世界中で CO₂ 処理の研究が盛んにおこなわれている。ここではプラズマを用いた CO₂ 処理に着目した。本研究は、大気圧マイクロ波 H₂O プラズマを CO₂ 分解へ応用し、CO₂ のプラズマでの処理の有用性を示すものである。

図 7 に実験条件 Ar:15.0[l/min]、CO₂:2.0[l/min] (CO₂ 濃度 13%) とし、電力及び H₂O 流量を変化させたときの分解率のグラフを示す。

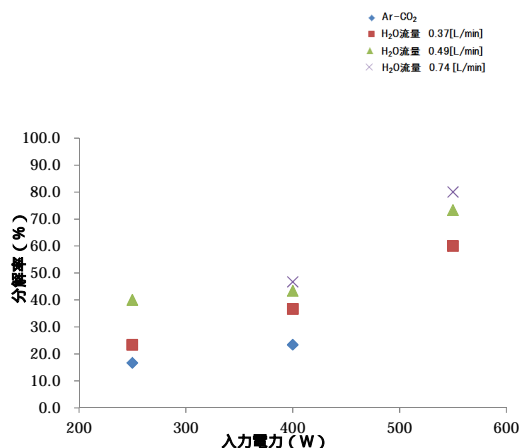


図 7 CO₂ の H₂O プラズマによる分解率

Ar-CO₂ ガスで電力 250[W]時に、CO₂ 分解率は約 10[%]という結果と成った。電力を 400[W]まで上昇させると、分解率は約 12[%]と上昇する結果となった。これより、電力を上昇させると分解率も上昇するという結果

が理解できた。Ar-CO₂ ガスで電力 550[W]の場合、プラズマのアフターグローがコールドトラップの中まで入るほど長くなり (プラズマ中心からの距離 40[cm])、プラズマ処理後のガスが十分冷却されずドレーゲル社製ガス検出器の測定可能温度 (-20~55) の範囲を超えてしまい、エラーが出てしまい測定を行うことが出来なかった。

次に H₂O 流入時のデータを見ると、H₂O 流量 0.7[l/min]、250[W]時に分解率が約 20[%]になっていることがわかる。先程の Ar-CO₂ のみと比べると H₂O を少量加えるだけで分解率は大幅に増加していることが確認できる。これは、H₂O を加えたことにより、分解力の高い OH ラジカルが添加されたことや、CO₂ から解離された生成物と H₂O から解離された OH や H が結合することによりトラップで回収され、再結合を防ぐことができるなどの相乗効果によるものだと考えた。電力を上昇させると分解率も上昇し、400[W]時には 26[%]、550[W]時には約 60[%]まで分解できているということが分かった。H₂O 流入時の 550[W]でのプラズマではアフターグローは短くなり、またプラズマ処理後の気体に湿気が入っているためコールドトラップで冷却されやすく、ガス検出器で測定を行うことが可能となった。

H₂O 流量を 0.87[l/min]と増加させると分解率は全体的に上昇し、550[W]時に 72%も分解することが可能であった。これにより、CO₂ の分解率は入力した電力と流入した H₂O の量が深く関わっていることが分かった。

電力 250[W]、CO₂ 流量 0.7[l/min]と設定し、Ar 流量と H₂O 流量を変化させたときに得られた分解生成物を表と図 8 に示す。

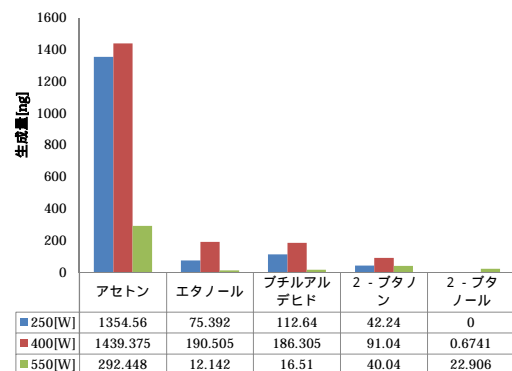


図 8 CO₂ の H₂O プラズマによる分解によって得られた生成物

CO₂ をマイクロ波 H₂O プラズマで処理した場合、アセトン、エタノール、ブチルアルデヒド、2-ブタノンが生成されることが分かった。

これは、大気中に存在しており温室効果をもたらす CO₂ を、アセトン・エタノールなど

とても使用しやすい化学物質に変換できるという結果を得られた。また、H₂Oを少量加えるだけで Ar-CO₂ 混合ガスプラズマで得ることが出来なかった生成物を得ることができるとい結果を確かめることが出来た。

以上のように温室効果ガスとして問題とされている二酸化炭素を H₂O プラズマを用いて分解し、有用な化学物質に変換する新たな温暖化対策の解決に寄与する結果を示せた。しかし、現段階では生成効率は十分ではなく今後の一層の研究が期待される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

小野 茂、山田雅仁、大気圧マイクロ波プラズマを用いた表面処理におけるラジカルの効果、電気学会論文誌 A 基礎・材料・共通部門誌、査読有、130 巻、2010 年、919 - 924

S. Ono, S. Teii, Y. Suzuki, T.Suganuma, Effect of gas composition on metal surface cleaning using atmospheric pressure microwave plasma, Thin Solid Films, 査読有、vol.518, 2009, 981-986.

小野 茂、コロナトーチプラズマによるフィルム表面処理とその評価、コンバーテック、査読有、36 巻、2008 年、74 - 79 .

〔学会発表〕(計20件)

Shigeru Ono, Plasma surface modification using atmospheric pressure microwave plasma, The 16th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil (招待講演) 2010 年 11 月 17 日、San Diego, California(USA)

S. Ono, Oxygen radical density in atmospheric pressure Ar-O₂ microwave plasma for plasma cleaning, ISPC19 - 2009, 2009年7月27日, Univ. of Bochum (Germany)

S. Ono, Atmospheric pressure microwave excited H₂O plasma and application to the surface cleaning, ESCAMPIG, 2008 年 7 月 17 日、スペイン グラナダ

〔図書〕(計1件)

小野 茂、他、サイエンス&テクノロジー社、二酸化炭素の有効利用技術、2010 年、37-45.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小野 茂 (ONO SHIGERU)

東京都市大学・工学部・教授

研究者番号：80097170