

機関番号：32621

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740402

研究課題名(和文) 大気圧グロープラズマによるポリマー薄膜堆積の効率化に関する研究

研究課題名(英文) Study of Efficient Deposition Technique of Polymer Thin Film with Atmospheric Pressure Glow Plasma

研究代表者

田中 邦翁(TANAKA KUNIHITO)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：60276516

研究成果の概要(和文)：

本研究では、大気圧グロープラズマを用いたポリマー薄膜堆積において、原料の利用率を高めるための装置設計や処理条件などの指針を得ると共に、可能な限り堆積速度を高めるための指針について検討することを目的とした。その結果、全てのモノマーガスが放電場を通過するような装置設計にし、その上でモノマー1分子あたりに与えるエネルギー量が一定ならば、ガスの放電場に滞留する時間を一定以上にすれば、最高の堆積速度と利用率が得られることが明らかとなった。エチレンの場合では、必要となる滞留時間は1秒であり、利用効率は85%であった。

研究成果の概要(英文)：

The objective of this study was to obtain guidelines of plasma reactor design and plasma parameters for polymer thin film deposition via atmospheric pressure glow plasma with high monomer use efficiency and high deposition rate. The guideline of plasma reactor design was that all gases introduce into plasma zone. And under the fixed discharge power condition, long enough retention time of sample gas in the plasma zone provides maximum monomer use efficiency and deposition rate. When ethylene is used for the monomer gas, the needed retention time was 1 s, and the use efficiency was 85%.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
総計	1,700,000	510,000	2,210,000

研究分野：プラズマ化学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：プラズマ応用，大気圧グロープラズマ，薄膜堆積

1. 研究開始当初の背景

固体表面処理法の一つである低圧グロープラズマは、その処理の均一性や効果の高さから非常に有用であることが古くから多くの研究で示されてきた。しかし処理部を低圧下にする必要性から、特にコスト面の問題が解決できず、利用は半導体製造などの高付加価値の製品製造に限られていた。それに対し、我々の研究室で開発した大気圧グロープラ

ズマは、低圧グロープラズマと同等の空間的均一性と高活性種密度を大気圧下で発生させることが可能である。その利点が大きく注目され、ここ数年の間に多くの研究が世界的に行われるようになり広がっており、大気圧グロープラズマへの関心が年々高まっていることが伺える。

それら多くの研究によって、大気圧グロープラズマを用いた様々な処理は、低圧グロー

プラズマを用いた場合と比較して遜色のない結果が得られることが示されてきた。その結果、日本に限らず世界中の企業も大気圧グローブプラズマに注目するようになり、実用機として大型の処理装置の開発・販売が実際に複数のメーカーから行われるまでに至った。しかしながら、現状ではそうした実用機の大半は、非重合性ガスを用いた処理、例えばポリマーフィルム表面の親水化や固体表面クリーニング（灰化）などを行うための装置であり、重合性のガスを用いた薄膜堆積処理を行うための装置は何社からデモンストレーションされるものの、実用化されたと言える状況には未だ至ってはいない。

2. 研究の目的

大気圧グローブプラズマを利用する大きな利点は、真空装置が不要なことから、低压グローブプラズマでは処理が困難である長尺フィルムやゴムなどを連続処理できることにある。その点を踏まえて薄膜堆積処理の実用化を難しくしている理由を考えると、次の点が挙げられる。

まず、大気圧下では低压下に比べて拡散速度が極端に遅いので、ガスの流れ方（速度）を処理表面上でかなり均一にしないと、堆積する薄膜の性質や厚みなどの形状が不均一となることである。処理対象が大きくなればそれだけガスの流れは不均一になり易く、それに応じて堆積膜の不均一さも増すことになる。

2点目は、低压グローブプラズマに比べて粉体状の堆積物が生成しやすく、意図せずに粉体状生成物が生成しまう点である。この事実は表向きに論じられたことは全くと言ってよいほど無いが、実験室レベルの装置を使った研究では頻繁に見かけられる現象である。

3点目は、収率、すなわち原料物質の利用率が悪いことである。この低利用率は大気圧グローブプラズマ特有の問題ではなく、プラズマを用いた処理固有の問題といえる。これまでは半導体のように高付加価値の製品製造にプラズマ処理が利用されていたために大きく問題として取り上げられなかったが、大気圧グローブプラズマの実用を期待されている処理対象は、包装フィルムのような製造コストが重視される製品であるため、原料の利用率を上げることは実用化において重要な要件となる。また同様の理由から、可能ならば数～数十・m/min という非常に高い堆積速度を実現することも望まれている。

一つ目の問題は、純粋に流体力学に関する問題なので、ガスの流れを整える機構を装置に施すことで解決できる。二つ目の問題については、我々が昨年度まで行っていたプラズマ重合ポリエチレンおよびポリヘキサフルオロエチレンの研究から粉体が生成する条

件を明らかにし、放電場にガスの滞留を生じさせないように装置を設計すれば防げることを示した。

そこで本研究では、原料の利用率を高めるための装置設計や処理条件などの指針を得ると共に、可能な限り堆積速度を高めるための指針についても検討することを目的とした。堆積させるモノマーには、構造が単純で堆積しやすく解析が用意であると考え、以前の研究で採用したエチレンをこの研究でも用いることとした。

3. 研究の方法

研究で用いた放電装置は、一般的な平行平板型電極にガラス誘電体を貼り付けた誘電体バリア放電形式である。特徴は、試料ガスが全て放電場を通過するようにガスの経路を規制しており、また放電空隙を 0.1~4 mm の間で精密に可変できるようになっている。

(図 1)

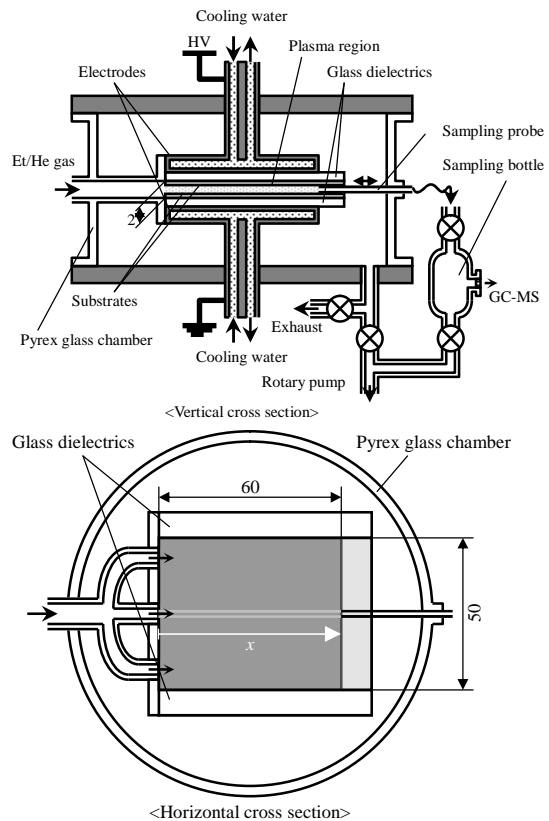


図 1 放電装置概略図

試料ガスには、エチレンをヘリウムで希釈したものを用いた。試料ガスの線流速が放電空隙のどの位置でも可能な限り等しくなるように、ガス導入方法は工夫する。放電周波数はポリマーの堆積に適している 100 kHz とし、その他の条件は適宜設定した。モノマーの利用率を測定するため、サンプリングプローブを目的の位置に挿入し、気体を採取し、

GC-MSで測定した。また、放電空隙に基板を設置し、薄膜を堆積させる。膜厚は、触診接触式膜厚計を用いて測定する。

4. 研究成果

これまで多くのプラズマ処理装置は、試料ガスの供給方法についてほとんど考慮されることがなかったが、今回作成した装置では、全ての試料ガスがプラズマ空間を通過するように作成することによって、単純な放電条件の設定で、効率的な堆積ができることが明らかとなった。

まず、上記のようにガスの流れを制御したまま、電極間距離と堆積速度の関係を調べたところ、電極間距離を狭めることによって堆積速度が上がることを示唆された。これは、大気圧下のプラズマであるが故に拡散速度が低圧プラズマに比べて著しく低いために、電極近傍（基板近傍）にある活性種のみが堆積に寄与できることを示唆している。しかしながら、堆積速度を明確に上げるには、電極間距離を数十・m以下にする必要があり、現実的ではないことが明らかとなった。

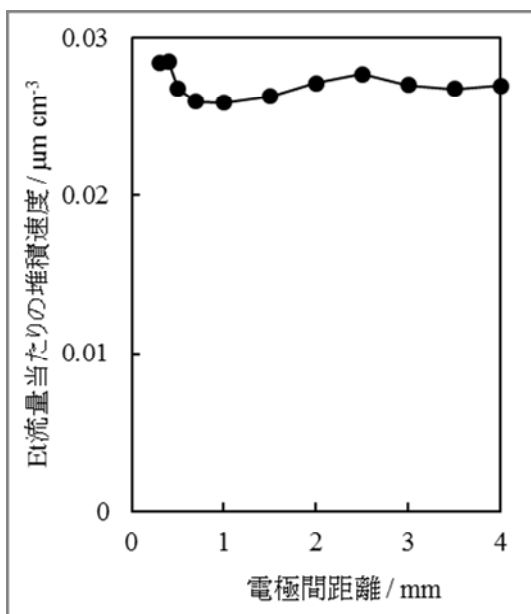


図2 電極間距離と堆積速度の関係

放電場のガスをGC-MSで分析した結果、拡散速度は遅いものの、試料ガスの放電での滞留時間が十分にあれば、導入されたモノマーは堆積に関与し、滞留時間と共に次第になくなっていくモノマーの濃度が限界以下に低くなると、気相中での分解・解離と再結合が平衡状態になり、堆積には関与せずに排気していくことが明らかとなった。

よって、モノマーによって必要となる滞留時間は異なると思われるが、ひとまず今回用いたエチレンガスをモノマーとして用いた場合、滞留時間が1秒以上あれば、モノマーは最大に堆積に利用され、85%ものモノマーが堆積することが明らかとなった。基板をプラズマ空間に移動させる様な方式を用いれば、この条件の時に堆積速度も最大となる。

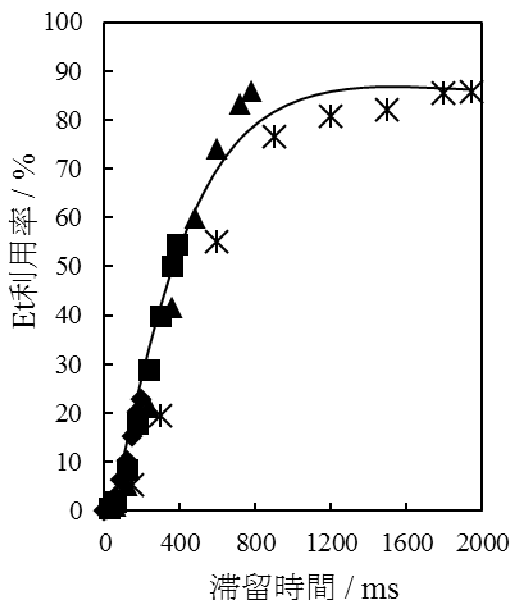


図3 滞留時間に対するエチレン利用率

このように、プラズマ処理装置の根本的な設計指針として、ガスの流通路の制御と、プラズマの発生範囲をモノマーガスに合わせて設計すればよいことが明らかとなった。通常のフィルムの処理においては、フィルムの搬送速度が100 m/minであることから、放電場は1.7 mほどの範囲があればよく、装置を工夫すればその半分の範囲で良いことが明らかとなった。

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1件)

①Ren Ozaki, Masuhiro Kogoma and Kunihito Tanaka, "The deposition mechanism of atmospheric pressure glow plasma polymerized hexafluoropropene: Gas phase analysis of HFP plasma", Thin Solid Films, 査読有, 518, 13, 3566-3569 (2010).

〔学会発表〕(計1件)

①第22回 プラズマ材料科学シンポジウム, "The deposition mechanism of

atmospheric pressure glow plasma
polymerized hexafluoropropene: Gas phase
analysis of HFP plasma”, Ren Ozaki,
Masuhiro Kogoma and Kunihito Tanaka, 2009,
東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 邦翁 (TANAKA KUNIHITO)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：60276516

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし