

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390111

研究課題名(和文)酸素ラジカル密度計測のための電流加熱白金触媒プローブによるプラズマ表面処理の研究

研究課題名(英文) Studies of plasma surface treatment by current heating platinum catalytic probe for oxygen radical density measurement

研究代表者

小野 茂 (Ono, Shigeru)

東京都市大学・工学部・名誉教授

研究者番号：80097170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ表面改質において重要な役割を果たす酸素原子ラジカルに注目してこの研究は行われた。表面改質としてはポリイミドの親水化処理を対象とした。各種プラズマに対して、白金触媒プローブによる酸素原子ラジカル数密度が測定され、親水化処理との関係を明らかにした。白金触媒プローブの測定手法についても検討した。

研究遂行の過程で、金属表面におけるオゾンの解離現象において金属表面に対するプラズマの作用が重要であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：This work had been conducted paying attention to the oxygen atom radical that play important role in the plasma surface modification. Hydrophilic treatment of Polyimide surface was taken up as an example of surface modification. The oxygen atom radical densities of various plasma apparatus were measured by a platinum catalytic probe, and the relationship between the hydrophilic treatment and the oxygen atom radical density was discussed. The measurement method of the platinum catalytic probe was also discussed.

In the course of research carried out, the effect of the plasma was found to be important in the ozone dissociation on the metal surface.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：酸素原子ラジカル 触媒プローブ 表面処理 白金

### 1. 研究開始当初の背景

プラズマを用いた材料表面処理は様々な用途で盛んに用いられている。プラズマ表面処理は材料バルクの性質は変えずに表面のみを改質出来る利点がある。一方プラズマ表面処理機構を考えた場合には、最も重要であるプラズマ中で生成したラジカルによる化学的作用の他に、イオン衝突による物理的な作用、紫外線による光学的作用、高いガス温度による熱的な作用が同時に作用し、より高度な利用を考えた場合、処理機構の解明が十分でなく、条件の最適化が難しい。国内外の研究機関においては、プラズマ装置の動作気圧、投入電力、処理位置などの外部パラメータを変化させ、処理結果との比較から、プラズマによる素過程はブラックボックス化して機構の解明はせず、試行錯誤で処理の最適化に対処している場合がほとんどである。

親水化処理や精密洗浄において重要な役割を果たすと考えられている酸素ラジカルの計測方法は、精密さにおいてLIF法(レーザー誘起蛍光法)が望ましい。しかし、装置設備費が高額であり、さらにラジカル密度の絶対値を求めるには詳細な検討が必要であるデメリットがある。別な方法として、酸素ラジカルを測定するための触媒プローブ法がある。白金等の触媒作用のある金属表面で酸素ラジカルが再結合すると余剰エネルギーを金属表面に与える。これによる触媒金属の温度変化によりラジカル密度を測定しようとする方法である。この方法については研究代表者のグループや海外ではスロベニアの研究グループが低気圧プラズマ中で触媒プローブの熱収支などを考慮して丁寧な研究を進めてきた。しかしながら、海外グループは実際のプラズマ表面処理用のプラズマに対しては未適用であり、計測技術の改竄に終始しており、実用的なプラズマでの計測技術の確立とそれを用いた表面改質機構の解明が望まれる。

### 2. 研究の目的

プラズマ表面処理は合成樹脂などの表面処理に利用が盛んである。従来の薬剤を用いた化学的な処理に比較して、廃液処理も不用で環境負荷が小さく優れた方法である。しかし、プラズマ処理においては、最も期待されるラジカルによる化学的作用の他に、イオン衝突による物理的な作用、紫外線照射による光学的作用、熱的な作用などが同時に作用し、低気圧から大気圧までの各種プラズマ源における処理機構の解明や処理条件の最適化に困難をきたしている。この研究では複数のプラズマ源を用いて、重要な役割を果たす酸素ラジカル密度の絶対値を触媒プローブで空間分布計測を行い、電子温度や密度などのプラズマパラメータの空間分布と合わせて、様々なプラズマ源に対して処理機構の解明と最も効果的なプラズマ表面処理を行うための指針を提供する。

### 3. 研究の方法

#### (1)この研究に用いるプラズマ装置

研究に用いたプラズマ装置は低気圧で用いるマイクロ波励起表面波プラズマ装置、マイクロ波励起円筒石英管プラズマ装置である。さらに、大気圧で用いるプラズマ装置としては、誘電体バリア放電プラズマ装置、マイクロ波励起大気圧プラズマ装置である。これらを用いることにより、広範なプラズマ状態に対する実験が行えた。

#### (2)表面改質実験とその評価方法

プラズマ表面改質としてはポリイミドの親水化処理を対象とした。親水化の評価には処理表面の水接触角測定を主に用いた。その他、処理表面の状態を詳細に観察するために、電子顕微鏡、X線光電子分析装置、フーリエ変換赤外線分析装置などが用いられた。

#### (3)電流加熱白金触媒プローブ法

表面処理に重要なプラズマ中の酸素原子ラジカルの数密度の測定には白金触媒プローブが用いられた。測定原理の根本は同一であるが、測定環境に応じてより信頼性の高い結果を得るために次の2種類の白金触媒プローブが用いられた。

その一つは細線状の白金触媒に通電し、白金温度を触媒反応が活発に起こる900K程度に維持して、酸素原子の再結合による供給エネルギーから酸素原子ラジカル密度を導出する電流加熱白金触媒プローブ法である。さらに、研究の後半では新たに考案された温度掃引型白金触媒プローブ法が用いられた。これは加熱のための通電電流値を変化させ、触媒部に温度変化を与え、触媒反応が活発に起こる状況とそうでない状況を作り、特に大気圧プラズマでは周囲のガス温度の影響を軽減して正確な測定ができる方法である。

#### (4)金属表面でのオゾンの解離現象

白金プローブによる測定を多用している過程で、オゾンが存在する状況での測定において、従来知られていなかったオゾンの金属表面における解離現象による興味深い現象が見いだされ、研究の後半では将来につながる多くの知見が得られた。実際の測定ではオゾンの存在する状況における金属表面の温度変化が詳細に観測された。

### 4. 研究成果

#### (1)ポリイミド表面の親水化処理

酸素原子ラジカル密度を注視しながら、各種プラズマによるポリイミドの親水化処理を行った。一例として低気圧プラズマである表面波プラズマ装置の場合の結果を示す。

図1は表面波プラズマ装置内の電子温度、電子密度の変化を示している。プラズマは誘電体板付近で温度、密度は高く、表面改質がプラズマによるものであれば、誘電体板付近でのみ改質が行われるはずである。ところが、図2に示すように、誘電体板から離れた位置においても十分な改質が行われた。その原因を調べるために酸素原子ラジカルの密度測定が行われた。図3に示すように酸素原子ラジカルの拡散距離は長く、誘電体板から離れ

た位置においても高ラジカル密度を示すことが分かった。したがって、プラズマが薄い領域での改質は主に酸素原子ラジカルによるものであることが分かった。ここでは電流加熱白金触媒プローブが用いられた。

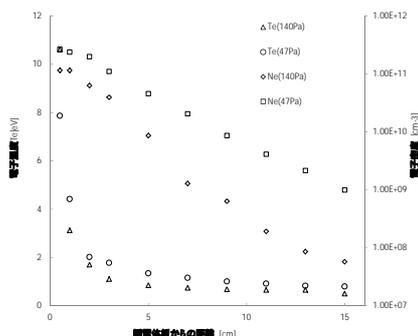


図 1 表面波プラズマの電子温度、電子密度

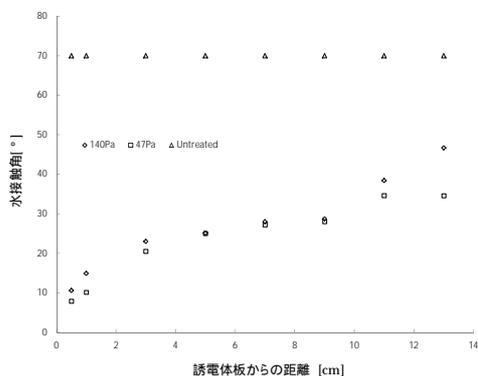


図 2 水接触角の場所依存性

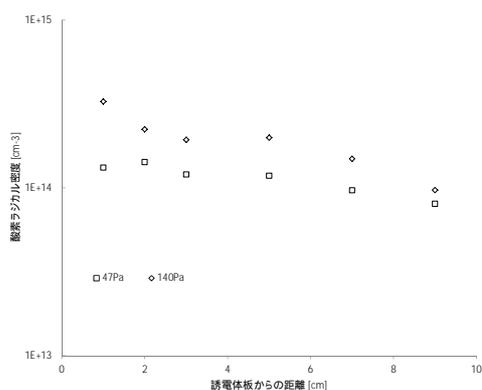


図 3 酸素原子ラジカル密度の場所依存性

大気圧プラズマについても親水化処理実験及び酸素原子ラジカル密度測定を行った。図 4 は水接触角と酸素原子ラジカルの照射量の関係を示した。親水化処理が酸素原子ラジカルにより行われていることを示す結果で

ある。また、この図には低気圧プラズマの場合の酸素原子ラジカル照射量と水接触角の関係もまとめてある。図から分かるように、酸素原子ラジカル照射量が同じであれば、低気圧、大気圧の区別なく同じように親水化が行われることを示している。図 5 は大気圧プラズマの下流域での酸素原子ラジカル密度の軸方向分布を示している。下流においては酸素原子ラジカル密度は低下することがわかる。

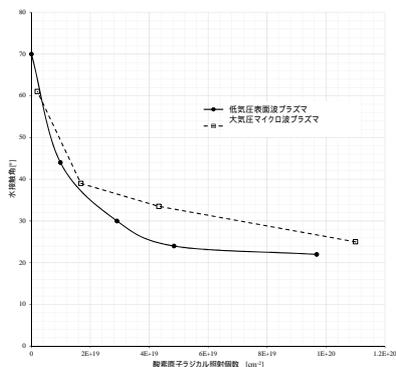


図 4 大気圧プラズマ及び低気圧プラズマにおける酸素原子ラジカル照射量と水接触角

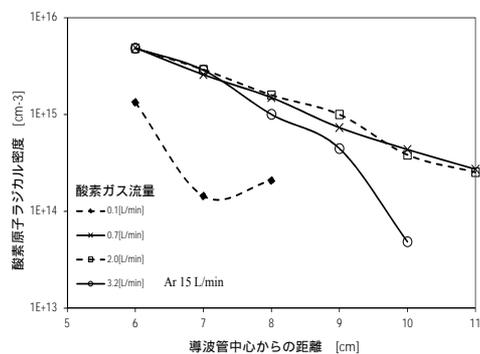


図 5 マイクロ励起大気圧プラズマ下流部の酸素原子ラジカル密度

### (2) 触媒プローブ測定

酸素原子ラジカルの測定には電流加熱白金触媒プローブが用いられてきた。白金表面での酸素原子の再結合により放出された熱による白金線の加熱を利用した測定である。大気圧プラズマなどでは気体温度が非常に高いケースにしばしば遭遇する。この状況での触媒プローブ測定ではプローブへの高温気体からの熱流入が無視できず、電流加熱触媒プローブの解析が難しくなる。これを回避するためにプローブ温度を加熱電流値の掃引により変化させ、白金表面で触媒反応が盛んに起こる場合と、そうでない場合を作り、プローブ温度を触媒反応が生じる 900K にするために必要な供給電力の相違から酸素原子ラジカル密度をを求めることを試みた。その結果、低気圧から大気圧のプラズマに対して、酸素原子ラジカル密度の良好な測定が行えた。これを温度掃引型白金触媒プローブ法と呼んだ。

### (3) 金属表面でのオゾンの解離現象

各種プラズマに白金触媒プローブを適用する過程の一環として酸素ガス誘電体バリア放電プラズマの測定に際して、予想外の現象に遭遇した。触媒プローブ測定は酸素原子の再結合によるプローブの温度上昇を利用した測定であるが、逆にプローブ温度が低下する結果が得られた。その後の検討で、プラズマ中のオゾンのプローブ表面での解離現象がプローブの熱を奪うと言う結論を得た。

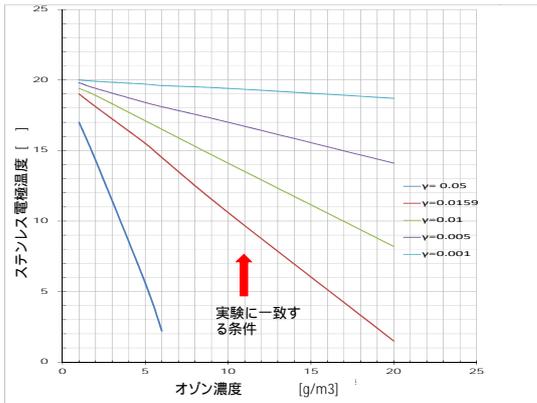


図6 ステンレス表面でのオゾンの解離による温度低下の理論計算と実験の比較

白金の他にステンレス、銅表面でも同様の現象が起きた。一例を示せば、実験及び理論的検討でステンレス電極表面では表面に到達したオゾンの約1.6%のオゾンが解離して電極の温度を低下させたとの結論を得た。しかしながら、従来の研究においては金属表面でのオゾンの衝突解離の確率は一万分の1程度との報告と大きな相違がある。この相違は本研究の金属電極は常にプラズマに晒され、プラズマ中のイオン衝撃により金属表面の吸着物質が除去され清浄な金属表面がオゾンと衝突する状況での測定である。この点で従来の大気中に置かれた金属表面での現象と大きく異なると理解される。

### (4) オゾン解離による電極温度低下確認実験

通常の金属表面とプラズマに晒された金属表面は果たしてオゾンの解離にどのような影響を及ぼすのであろうか？この点を解明するための実験セットを準備し、プラズマに晒された表面でのオゾンの解離による金属表面からのエネルギー損失と晒されていない場合の違いを直接的に調べた。

一方の電極をステンレスとした誘電体バリア放電装置を準備し、作動ガスとして純酸素あるいはオゾンを含む酸素を同一流量で流入させた。ステンレス電極の温度変化は微細な熱電対あるいはサーモカメラで測定された。図7に示すように誘電体バリア放電を開始すると徐々に電極温度は上昇する。その過程で上流のオゾナイザーを動作させたり停止させたりするとはっきりとした電極温度の変化が観測された。ステンレス電極は常にプラズマに晒されている状態であるが、オゾンが到達すると表面での解離が行われ、そ

れに伴い電極からエネルギーが奪われ温度が低下する。

プラズマ中で生成された諸化学種と金属表面との反応を取り扱う場合に、その金属がプラズマに晒されているか、そうでないかによって起こる反応の反応速度は100倍程度も異なることを示唆している結果である。

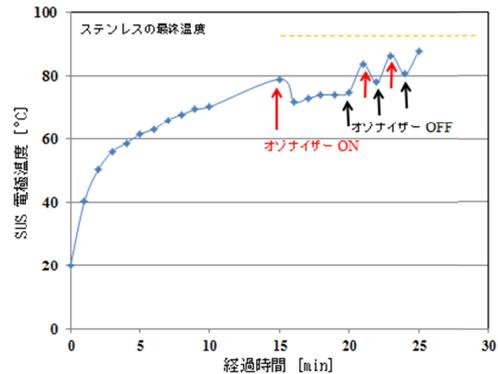


図7 プラズマに晒されたステンレス表面でのオゾンの解離現象の確認実験

## 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11件)

Shigeru Ono, High Speed Hydrophilic Treatment of Polyimide Surface using an Atmospheric Pressure Microwave Oxygen-Argon Plasma J. Adv. Oxid. Technol. 査読有、vol.19、2016、pp.85-92

S. Ono, Analysis by oxygen atom number density measurement of high-speed hydrophilic、AIP Conference Proceedings、査読有 vol. 1653、2015、pp.1-7

DOI: 10.1063/1.4914273

Shigeru Ono, Ruey-Chang Hsiao, Ta-Lun Sung, Shinriki Teii, Kenji Ebihara, Kungen Teii, Numerical study on heat flow during catalytic dissociation of ozone in a dielectric barrier discharge ozonizer、IEEE Trans. on Plasma Sci. 査読有、vol.43、2015、pp.665-669

DOI:10.1109/TPS.2014.2381258

Ta-Lun Sung, Ruey-Chang Hsiao, Chung-Ming Liu, Shinriki Teii, Hwei-Ping Jhou, Kungen Teii, Shigeru Ono, Kenji Ebihara, Fumiaki Mitsugi, Direct Measurement of Metal Surface Temperature During Catalytic Dissociation of Ozone for Sensor Application、IEEE Trans. on Plasma Sci., 査読有、vol. 42、2014、pp.3842-3846

DOI:10.1109/TPS.2014.2350000

R.C. Hsiao, T.L. Sung, C. M. Liu. S.

Teii, T.C. Chan, S. Ono, K. Teii, C.C. Yang, S.C. Zeng、Hydrophilic Stability of Plastic Surface Treated in Low- and Atmospheric-Pressure Radio-Frequency Plasma、IEEE Trans. on Plasma Sci.、査読有、vol.42、2014、pp.3837-3841  
DOI:10.1109/TPS.2014.2329895  
S. Ono, T. Kawakami, Y. Kisara, R. Sato、Shock wave measurement of a pulsed electrohydraulic discharge、Proceedings of ISEHD、査読無、P15、2014、pp.1-6  
小塩敏史、江原由泰、小野 茂、Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス表面波プラズマを用いた酸素原子照射量の親水化処理への効果、電気学会プラズマ研究会資料、査読無、PST-14-25、2014、pp.35-40  
蛭川能成、小野 茂、Ar-O<sub>2</sub> 混合ガス表面波プラズマによるポリイミドの親水化処理における酸素ラジカルの効果、電気学会論文誌 A、査読有、vol.134、2014、pp.91-97  
DOI: 10.1541/ieejfms.134.91  
小野 茂、電流加熱白金触媒プローブによるプラズマ中酸素原子密度の計測、電気学会計測研究会資料、査読無、IM-13-059、2013、pp.1-5  
S. Ono, S. Teii、Surface-enhanced ozone dissociation in gas flow downstream of a dielectric barrier discharge ozonizer studied by using catalytic probes、Vacuum、査読有、vol.101、2013、pp.345-349  
DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.10.008  
小野 茂、千葉 隼人、小松昌太郎、大気圧マイクロ波プラズマの上流部を用いたポリイミドの親水化処理、電気学会プラズマ研究会資料、査読無、PST-13-096、2013、pp.57-61

[学会発表](計18件)

Shigeru Ono、Experimental Study of Ozone Dissociation on a Metal Electrode、The 9th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology、2015年12月12日、長崎大学(長崎県長崎市)  
Shigeru Ono、Measurement of Oxygen Atom Radical Density by Current Heating Catalytic Probe、The 21st International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil、2015年11月16日、San Diego, USA  
Shigeru Ono、Experimental Study on Heat Flow by Ozone Dissociation on a Discharge Electrode、Third

International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces、2015年9月1日、Gdansk, Poland  
Shigeru Ono、Oxygen atom number density measurement in microwave excited atmospheric pressure O<sub>2</sub>-Ar mixture gas plasma using electric current heated catalytic probe、4th International Congress on Advanced Applied Informatics、2015年07月12日、岡山コンベンションセンター(岡山県岡山市)  
S. Ono、High Speed Hydrophilic Treatment of Polymeric Material Using Microwave Oxygen Plasma The 20th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil、2014年11月17日、San Diego, California, USA  
Y. Hirukawa, S. Koshio, S. Ono、Plasma Parameter Measurement of Microwave Plasma Source for Plasma Surface Modification、The 20th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil、2014年11月16日、San Diego, California, USA  
Shigeru Ono、Shuichi Suzuki、Hydrophilic treatment of polyimide by microwave O<sub>2</sub>-Ar mixture gas flowing plasma、14th International Conference on Plasma Surface Engineering、2014年9月15日、Garmisch-Partenkirchen, Germany  
小野 茂、小松昌太郎、大気圧H<sub>2</sub>Oマイクロ波プラズマのポリイミド表面への照射効果、電気学会A部門大会、2014年8月21日、信州大学(長野県長野市)  
S. Ono、Analysis by oxygen atom number density measurement of high-speed hydrophilic treatment of polyimide using atmospheric pressure microwave plasma、The international advances in applied physics and material sciences Congress、2014年4月24日、Fethiye, Turkey  
S. Ono、Ta-Lun Sung, Ruey-Chang Hsiao, Chung-Ming Liu, Shinriki Teii, Kenji Ebihara, Kungen Teii、A simple ozone detector using the effect of ozone dissociation on the metal surface、8th Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology、2013年12月22日、Hsinchu, Taiwan  
S. Ono、Ta-Lun Sung, Ruey-Chang Hsiao, Chung-Ming Liu, Shinriki Teii, Hwei-Ping Jhou, Kenji Ebihara, Kungen

Teii、Direct measurement of the variation of metal surface temperature due to the ozone disassociation using a small thermocouple、8th Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology、2013年12月22日、Hsinchu, Taiwan  
S. Ono, Shotaro Komatsu, Kentaro Fujii, Shingo Honma、Hydrophilic treatment of polyimide by atmospheric pressure H<sub>2</sub>O-Ar mixture gas microwave Plasma、8th Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology、2013年12月21日、Hsinchu, Taiwan  
S. Ono, Ta-Lun Sung, Ruey-Chang Hsiao, Chung-Ming Liu, Shinriki Teii, Kenji Ebihara, Kungen Teii、Numerical studies of ozone dissociation effect on the surface temperature decrease of the inner electrode of a coaxial cylindrical barrier discharge ozonizer、8th Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology、2013年12月21日、Hsinchu, Taiwan  
S. Ono, Ta-Lun Sung, Ruey-Chang Hsiao, Chung-Ming Liu, Shinriki Teii, Sam Than, Kungen Teii、The modification of plastic surface by plasma treatment for painting using a low pressure RF discharge Plasma、8th Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology、2013年12月20日、Hsinchu, Taiwan  
S. Ono, Syuichi Suzuki, Tomohiko Arai、Study of hydrophilic treatment of polyimide by microwave flowing plasma、8th Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology、2013年12月20日、Hsinchu, Taiwan  
Shigeru Ono, Ryouichi Sato、Study of Water Treatment by Pulsed Discharge in Water、The 19th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil、2013年11月17日、San Diego, CA, USA  
Shigeru Ono, Hayato Chiba、The Effect of the Oxygen Atom Radical in the Exposure Plasma in the High-Speed Hydrophilization treatment of the Polymer Film by Atmospheric Pressure Microwave Plasma、The 19th International Conference on Advanced Oxidation echnologies for Treatment of Water, Air and Soil、2013年11月17日、San Diego, CA, USA  
Shigeru Ono, Yoshinari Hirukawa、

Spatial distribution measurement of oxygen radical density in surface wave plasma and its application for hydrophilization treatment of polymers、Ninth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering、2013年8月25日、Jeju, Korea、

〔図書〕(計2件)

小野 茂、宮下喜好、櫻井伸一、本田幸司、黒木智之、大久保雅章、株式会社 技術情報協会、IR分析 テクニク事例集、2013、578-581

小野 茂、荒木正義、小駒益弘、浦田千尋、菊池清、若林章博、株式会社 加工技術研究会、コンパティンクのすべて、2014、646-651

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 茂 (ONO, Shigeru)  
東京都市大学・名誉教授  
研究者番号：80097170