

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560359

研究課題名(和文) 高速繰り返し短パルス電圧による高反応性大気圧非平衡プラズマの生成

研究課題名(英文) Generation of highly reactive, non-equilibrium plasma at atmospheric pressure by application of short pulse voltage at high repetition frequency

研究代表者

中野 俊樹 (Nakano, Toshiki)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工・その他部局等・教授)

研究者番号：10531791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)： 化学反応性の高い大気圧非平衡プラズマの生成を目的として、短パルス電圧を高繰り返し周波数で狭ギャップ電極系に加えてプラズマを生成した。プラズマの発光分析およびプラズマ生成時の電流・電圧測定を行い、本研究で生成したプラズマの特性(ガス温度、電子衝突励起レート)を診断した。さらに、このプラズマをポリエチレンテレフタレート(PET)の表面酸化処理に適用し、その有効性を検討した。

プラズマ診断から、プラズマは非平衡状態にあり、化学反応性の高い状態を実現できることがわかった。このプラズマをPETに照射すると実照射時間0.1 s以下で表面酸化が生じており、高分子表面処理への本プラズマの有効性を確認できた。

研究成果の概要(英文)： For generation of highly reactive, non-equilibrium plasma at atmospheric pressure, plasma is generated by applying short pulse voltage at a high repetition frequency to a narrow-gap electrode system. The properties of the plasma such as the gas temperature and the electron impact excitation rates are diagnosed by the analysis of the optical emission and the discharge voltage and current waveforms. In addition, the advantage of the plasma is discussed when the plasma is used for surface oxidation of polyethylene terephthalate (PET).

From the results of plasma diagnostics, the plasma is found to be in non-equilibrium. Thus, it is confirmed that the highly reactive conditions of the plasma is realizable. The surfaces of PET films are oxidized clearly when the films are exposed to the plasma for a net time shorter than 0.1 s. These results indicate that the plasma proposed in this study are promising in the applications to polymer surface treatments.

研究分野：放電プラズマ工学

キーワード：大気圧非平衡プラズマ 短パルス電圧 高反応性 触媒作用 表面処理

1. 研究開始当初の背景

非平衡(低温)放電プラズマでは電子の平均エネルギーが他の粒子に比べて高い。このため、電子・原子・分子衝突によって多量の化学反応性の高い活性種が生成され、熱平衡下では困難な化学反応が容易に生ずる。また、大気圧下のプラズマ生成では、プラズマの原料ガスの圧力が高いために多量の活性種を生成することができ、高速な処理が期待できる。これらの利点から、大気圧非平衡プラズマプロセスの研究が進められている。

しかし、大気圧非平衡プラズマでは電子・原子・分子間の衝突頻度が極めて高く、プラズマの中性粒子の温度(ガス温度)が上昇しやすい。また、電子を解離、電離衝突に必要な運動エネルギーまで加速することが難しい。大気圧非平衡放電プラズマが産業界において現状より広く利用されるためには、今以上に低ガス温度を維持しつつ活性種密度の高いプラズマを生成する技術の確立が重要となる。

申請者らはパルス方形波電圧によるプラズマの生成ではパルス電圧の立ち上がり領域ではガス温度が低く、かつ、電子衝突励起レートが高いプラズマとなっていることを見出し、その概要を報告した。この結果から、立ち上がりの速い短パルス電圧でプラズマを生成すれば、低ガス温度で高い活性種密度のプラズマを生成できると考えられる。しかし、短パルス電圧によるプラズマではプラズマの維持されている時間が短く、様々な応用に利用するためには高い繰り返し周波数でプラズマを生成する必要がある。また、パルス電圧印加終了後の期間で活性種の生成を支援する仕組みが重要となる。したがって、これらの問題の解決が大気圧非平衡プラズマの応用技術の向上にとって重要になっている。

2. 研究の目的

本研究では同軸線路と半導体スイッチによる回路で短パルス電圧を高速で繰り返して発生させてプラズマを生成する。さらに、放電電極に触媒作用のある金属を用いてパルス電圧印加後にも活性種の生成を支援し活性種密度の高いプラズマを生成することを目指す。

遷移金属や金属酸化物は特定の分子を吸着し表面で解離させるといった分子活性化の機能(触媒作用)を有する。通常、吸着解離によって生成した原子の吸着エネルギーが約 2eV と大きいため、遷移金属や金属酸化物表面で吸着解離された分子は解離した原子のまま表面から脱離することは困難である。しかし、表面がプラズマに晒されている場合は、原子の脱離に必要なエネルギーを供給できるイオンなどの粒子が多量に入射しているため、吸着原子が脱離してプラズマに戻ることが考えられる。そこで、プラズマ生成用の電極に触媒金属を用いてプラズマ

休止期間では触媒金属表面で材料ガス分子を吸着解離させ、パルスプラズマ生成時にそれらを脱離させることによって、化学反応性の高い原子状のラジカルなどの活性種を多量に含むプラズマを生成できる。プラズマ体積と電極接触面積の比を小さくできる狭ギャップ(～100 μm)平行平板電極系を使ってプラズマを生成すれば触媒電極の効果を最大限活用することができる。

本研究では、放電電圧や電極の組み合わせなどを系統的に調べ、表面処理や材料合成などの応用にも適用可能な高活性種密度(高反応性)の大気圧非平衡放電プラズマの生成法を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) プラズマ生成装置の構築

高繰り返し周波数短パルス電圧源 同軸線路と半導体スイッチを組み合わせることによって、高い繰り返し周波数(10～100 KHz)を目標として立ち上がりの速い短パルス電圧を発生可能な電圧源を構築する。

プラズマ生成用の電極系 本研究では遷移金属や金属酸化物の表面での触媒作用に着目し、プラズマ生成に使う電極系にこれらの材料を利用して高反応性の大気圧非平衡放電プラズマの生成を試みる。そこで、電極を短時間かつ容易に交換できる狭ギャップ(100 μm 以下)平行平板電極系を設計・構築する。

(2) プラズマ生成および計測

プラズマ生成条件の探索 ガス流量、パルス幅およびパルス電圧のデューティ比が活性種の密度を決める重要なパラメータと考えられる。これらのパラメータを系統的に変えて安定にプラズマが生成される条件を探索する。

プラズマ計測 窒素を微量混合したヘリウムガスを用いることによって、狭ギャップ端部から流出されるプラズマ流(空間的アフターグロー)の発光を分析して窒素分子の回転温度を測定し、低ガス温度でプラズマが生成できる条件を見出す。また、触媒金属を変えてプラズマを生成し、活性種の量を発光分光などの光学的な手法によって測定する。

(3) プラズマによる高分子の表面処理 構築したプラズマ生成装置で高分子材料などの表面酸化を主に行う。表面処理の対象として、低密度ポリエチレン(LDPE)およびポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを選び、これらの表面に大気圧非平衡放電プラズマ流を照射する。ガス組成およびプラズマ照射時間を変化させて表面処理を行う。表面処理と同時に大気圧非平衡放電プラズマ流についても発光分光法を中心に計測を行い、活性種の生成状況について検討する。大気圧非平衡プラズマ照射による表面処理の評価は主に X 線光電子分光法(XPS)によって

行う。表面に導入された窒素・酸素に関連した極性基の量や表面形状と放電条件・活性種量との関係を調べることによって、表面処理に有効な反応過程やプラズマ照射による高分子材料の表面形状変化について検討する。コンピュータによる電極間のガス流や電場分布の数値計算を参考にしながら、プラズマ生成および表面処理条件の最適化を試みる。

4. 研究成果

(1) 狭ギャップ電極系および高速繰り返し短パルス電圧を用いたプラズマ生成法の確立

狭ギャップ電極系の構成方法については、液晶セルの作製に利用されるスペーサーを用いた方法なども試したが、ステンレスパイプ端部と金属平板を平行にギャップ 30 μm で対向させた電極系を用いて高速繰り返し短パルス電圧によって均一で安定に大気中でプラズマを生成する手法を確立した。このプラズマのガス温度をプラズマ中の N_2 の発光スペクトル (2nd Positive(0,3)バンド) から評価した結果を図 1 に示す。実測スペクトルと理論スペクトルのフィッティングから N_2 の回転温度を推定してガス温度を評価すると 700 K となる。この値から本研究の手法によって大気圧中でも非平衡プラズマが生成されることが確認された。

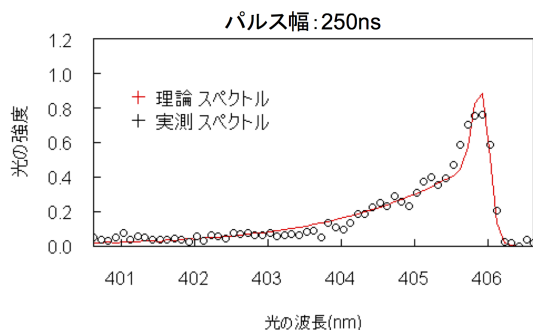


図 1 N_2 の発光スペクトル

高分子の表面処理はできるだけプラズマに近接して高分子表面を置く方がプラズマの活性種を有効に表面反応に利用できて有利である。そこで、金属平板電極をメッシュ電極に置き換えた電極系 (図 2 参照) を考案した。この電極系で生成したプラズマの発光像を図 3 に示す。メッシュ電極には触媒作用のある白金を使用した。図 3 より、ステンレスパイプ端部とメッシュ電極の間隙で均一にプラズマが生成されていることがわかる。図 2 の装置構成で高分子の表面処理に適した狭ギャップ電極系および高速繰り返し短パルス電圧を用いたプラズマ生成法を確立できた。

図 4 は図 3 と同様のプラズマ生成条件で測定された電極間電流の時間変化である。パルス電圧の立ち上がりで生ずる変位電流の後に電極間が絶縁破壊してプラズマが生成される。 He/O_2 (5%) ガスでは、絶縁破壊時の電流がピークを迎えた後に He に比べて急速

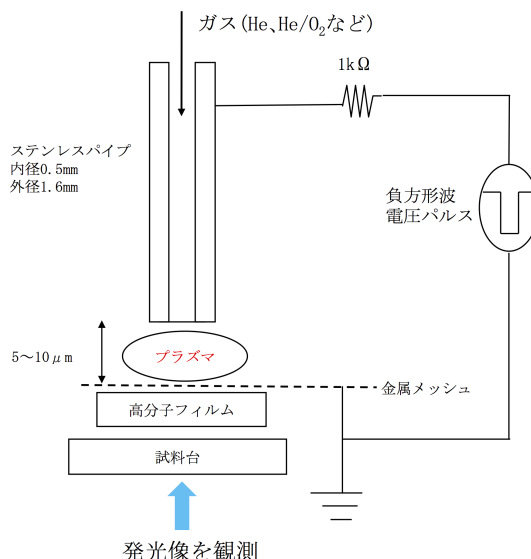


図 2 高分子表面処理用プラズマ生成装置

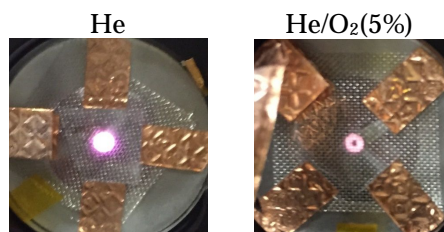


図 3 プラズマ発光像

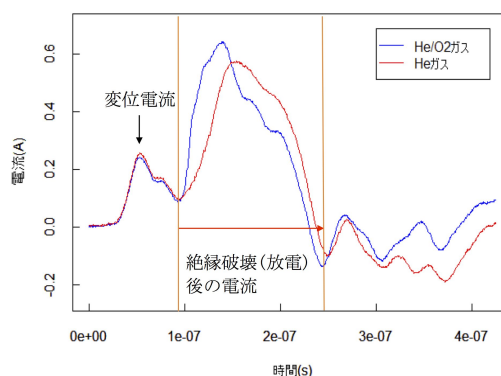


図 4 電極間電流の時間変化

に減少して電流値も低くなっている。これは、おそらく O_2 への電子付着による負イオンの生成によるためである。したがって、高分子の表面酸化の検討では負イオンの表面反応への寄与を考慮する必要があることがわかる。申請者の知る限りでは、大気圧非平衡プラズマ中での負イオンの生成を実験的に示した報告はない。図 4 の結果は大気圧非平衡プラズマの応用技術の向上にとって有益な知見と考えられる。

(2) 狭ギャップ短パルス電圧大気圧非平衡プラズマによる高分子表面の高速酸化処理

(1) で確立した装置によって生成した He お

よび He/O₂ 大気圧非平衡プラズマを高分子フィルム表面に照射して表面酸化処理を行った。図5はXPSによるPET表面のO1s/C1sスペクトルの面積比の測定結果である。青の棒グラフはHeプラズマを照射した場合、赤の棒グラフはHe/O₂プラズマを照射した場合の結果である。Heプラズマ処理では処理時間10sで未処理のPET(黒棒のグラフ)に比べてO1s/C1s比が増加しており、Heプラズマ照射でPET表面が酸化されたことがわかる。Heプラズマによる表面酸化反応についてはまだ詳細な検討はしていないが、Heプラズマ照射によってPETの分子鎖の一部が切断され、それらの箇所PETに吸着・含有されていたO₂が反応して生じたと推測している。図5では電圧パルス幅200ns、パルス繰り返し周波数10kHzでプラズマを生成している。プラズマがパルス電圧幅の期間のみPET表面に照射されていると仮定すると、処理時間10sにおける実効的なプラズマ照射時間は0.02sとなる。この結果は、プラズマ照射0.1s以下でPETの表面酸化が可能であり、本研究のプラズマが高分子表面の高速酸化処理に有効であることを示している。なお、LDPEに関しても、実験数は限られているもののPETと同様のプラズマ照射で表面酸化が生ずることを確認している。

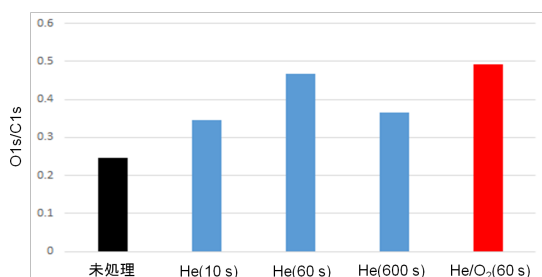


図5 XPS O1s/C1s スペクトル面積比

HeにO₂を添加することによってプラズマの酸化反応性を向上すると考えられる。そこで、He/O₂(5%)プラズマによる表面酸化処理を行った。図5の通り、He/O₂プラズマ処理の方がO1s/C1s比が高くなり、Heプラズマよりさらに高速な表面酸化が期待できることがわかった。

HeにO₂を添加すると図3に示すようにプラズマの発光強度が弱くなる。これはプラズマ中の電子がO₂と非弾性衝突を行い、Heプラズマと比べて電子エネルギーが低下するため生ずる。電子エネルギーの低下はO₂の電子衝突解離の反応速度を下げるため、プラズマの酸化反応性の向上の観点からできるだけ抑えることが望ましい。本研究のO₂添加量ではプラズマ中の電子エネルギーの低下が著しく、申請者らが期待した通りにO₂のプラズマへの添加の効果が発現したとは言い難い。O₂添加量を最適化し、電子エネルギーへの影響が低い条件で表面酸化することによって、現時点以上に高速の表面酸化処理が可能と考えられる。

(1)および(2)の成果によって、本研究の目的である高速繰り返し短パルス電圧による高反応性大気圧非平衡プラズマの生成法の骨子を確立することができた。

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)

[学会発表](計12件)

門脇 俊輔、中野 俊樹、北嶋 武、He/O₂混合ガスを用いて生成した短パルス狭ギャップ大気圧非平衡プラズマによる高分子表面酸化、平成28年電気学会基礎・材料・共通部門大会、2016

門脇 俊輔、中野 俊樹、北嶋 武、短パルス電圧狭ギャップ大気圧非平衡プラズマによる高分子表面処理、平成28年電気学会全国大会、2016

門脇 俊輔、中野 俊樹、北嶋 武、He/O₂混合ガスによる狭ギャップ大気圧非平衡プラズマの生成と高分子表面処理への応用、2015年放電学会年次大会、2015

門脇 俊輔、中野 俊樹、北嶋 武、狭ギャップ大気圧非平衡プラズマの生成と高分子表面処理への応用、平成27年電気学会基礎・材料・共通部門大会、2015

中野 俊樹、北嶋 武、短パルス電圧によって生成された狭ギャップ大気圧非平衡プラズマの生成、平成27年電気学会全国大会、2015

中野 俊樹、北嶋 武、狭ギャップ電極系用いた大気圧非平衡プラズマの生成と診断、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015

中野 俊樹、北嶋 武、狭ギャップ電極系による大気圧非平衡プラズマの生成、平成26年電気学会基礎・材料・共通部門大会、2014

中野 俊樹、北嶋 武、短パルス電圧による大気圧非平衡プラズマの生成に関するパルス繰り返し周波数の影響、平成26年電気学会全国大会、2014

辻野 純司、北嶋 武、中野 俊樹、高周波化バリア放電による高密度小径オゾンナイザの開発、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014

Toshiki Nakano, Takeshi Kitajima, Hiroyuki Shirai, The influence of the repetition frequency on generation of atmospheric-pressure non-equilibrium

plasma by 500-ns rectangular pulses,
8th International Conference on
Reactive Plasmas and 31st Symposium on
Plasma Processing, 2014

中野 俊樹、北嶋 武、白井 博之、方
形波電圧パルスによる大気圧非平衡プ
ラズマ生成時のパルス幅の最適化の検
討、第 74 回応用物理学会秋季学術講演
会、2013

中野 俊樹、白井 博之、北嶋 武、短
パルス電圧による大気圧非平衡プラズ
マ生成時の放電遅れ時間分布と発光強
度の関係、平成 25 年電気学会基礎・材
料・共通部門大会、2013

6 . 研究組織

(1)研究代表者

中野 俊樹 (NAKANO, Toshiki)
防衛大学校・電気情報学群・教授
研究者番号：10531791

(2)研究分担者

北嶋 武 (KITAJIMA, Takeshi)
防衛大学校・電気情報学群・准教授
研究者番号：50424198