

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13531

研究課題名（和文）ラジカル生成促進のための大気圧マイクロ波プラズマの電子温度制御技術の開発

研究課題名（英文）Development of electron temperature control technique for atmospheric pressure microwave plasma to promote radical production

研究代表者

鈴木 陽香（Suzuki, Haruka）

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：80779356

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、大気圧プラズマをパルスマイクロ波で生成することにより、パルス放電初期において電子温度を向上させ、プロセス用分子ガスを解離促進する手法を確立し、高密度ラジカルを供給するプラズマ装置の実現を目的とした。まず、電磁界シミュレーションを用いることにより、放電生成部の構造の検討を行い、マイクロ波プラズマの空間均一性向上につながる知見を得た。分子ガス添加プラズマの一例として、酸素添加アルゴンガスを放電ガスとして、樹脂フィルムに照射することにより、表面の親水性の改善、または、樹脂の分解（アッシング）処理を実施し、反応速度とその空間分布を調査し、高速処理を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したプラズマ装置は、一般的に放電が困難である酸素ガスを用い、パルス放電により長さ30cmに渡ってプラズマが生成され、均一に酸素ラジカルを供給することができる。この装置を用いて、これまでに類を見ない高速のアッシング処理を実現した。また、このプラズマ装置は酸素だけでなく他の分子ガスのプラズマ生成にも適応可能であり、例えば窒化や還元処理などにも展開が可能であり、様々な産業応用が期待できる。また、電磁界シミュレーションでは特徴的な電磁界分布がプラズマ生成部であるスリット内で観測されており、長尺プラズマ生成・維持機構の理解のための糸口となると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to establish a method to promote the dissociation of molecular gases for processes and to realize a plasma source that supplies high-density radical fluxes. For this purpose, we attempted to improve the electron temperature in the early stage of the pulsed discharge by generating atmospheric pressure plasma with pulsed microwaves.

First of all, the structure of the slotted waveguide was investigated by using an electromagnetic field simulation. The knowledge leading to the improvement of spatial uniformity of microwave plasma was obtained. As an example of molecular gas-added plasma, resin film surface hydrophilicity was improved or the resin was decomposed (ashing) by irradiating the resin film with oxygen-added argon gas plasma. The reaction rate and its spatial distribution were investigated to demonstrate the high-speed processing.

研究分野：プラズマ応用科学

キーワード：マイクロ波プラズマ 大気圧プラズマ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気圧プラズマは真空装置を用いず、従来の減圧プラズマと比較して高い密度のプラズマを生成できることから、表面処理などの様々なプロセスへの応用が期待され、研究が進められている。このような背景から、申請者はメートル級幅を均一かつ高速に処理できる新たなマイクロ波大気圧プラズマ源を独自に考案し、放電ガス種によらず、高電子密度・長尺・均一な大気圧プラズマ生成に成功した。また、ガス温度が室温～1000 K程度と、一般的な大気圧マイクロ波プラズマと比較して低く、低温プロセス応用が可能である。このような特長から、本装置は幅広い高密度大気圧ラジカル源としての利用が期待でき、様々な応用への可能性が高まっている。

しかしながら、ラジカル供給量は電子密度だけでなく、電子温度に対しても強い依存性がある。そのため、ラジカル生成量の増加のためにはプラズマそのものの体積や電子密度の増加だけでなく電子温度の向上が重要である。つまり、プロセスに適したプラズマを生成するためには電子密度だけでなく電子温度の制御も重要となるが、その手法は未だに確立されていない。その原因として、大気圧プラズマの特徴である、衝突が多い環境であるため拡散が小さく、高い密度及びその空間均一性を保ったまま大容量のプラズマを作るのが困難ということが挙げられる。また、電子密度の増加によりプラズマ導電率が上昇しプラズマ内の電界が低下するため、入力パワーの増加に対して電子密度や電子温度が上昇しにくいという問題がある。このような大気圧プラズマの制御性の低さは大気圧プラズマが持つ潜在的な可能性を制限するため、解決されるべき課題である。

2. 研究の目的

本研究では、上記背景により、プロセス速度において最も重要となるラジカル生成量の増加のために、生成量を決定する電子密度・ガス温度・電子温度といったプラズマパラメータの制御手法の確立を目的とした。申請者のこれまでの研究における大気圧マイクロ波プラズマ装置は高電子密度・低ガス温度という特長を有しているため、電子温度を向上させプロセス用の添加分子ガスの解離を促進させ、高密度ラジカルを供給するプラズマ源の開発を目指した。その手法として、マイクロ波電力のパルス化による解離の促進を試みた。

3. 研究の方法

(1) 電磁界シミュレーション援用によるプラズマ形状の再検討

生成されたラジカルは、導波管からスリットを通過し吹き出す放電ガス流により、処理対象物へと輸送されるため、プラズマ密度・厚みが大きいほどラジカル供給に効果的である。そこで、電磁界シミュレーションによりマイクロ波加熱と電極(プラズマ)の厚み、およびスリットの長さの関係性について調査を行い、最適構造について検討を行った。

(2) マイクロ波電力パルス化による電子温度制御

パルス条件(周波数・Duty比)を変化させ、プラズマ生成・消滅の時間スケールと電子温度、電子密度の関係性について調査するとともに、ラジカル生成増加の最適条件を検討した。

(3) 表面処理への応用実証実験

構築されたプラズマ装置を用いて、酸素添加アルゴンガスを放電ガスとしてプラズマ生成を行い、高密度の酸素ラジカルを生成する。処理対象物に樹脂フィルム基板等を用いて、プラズマを照射し、表面の改質を行い、処理速度や表面の均一性や深さ方向の処理性能について評価を行い、本研究の装置の産業応用への可能性を実証する。

4. 研究成果

(1) 電磁界シミュレーションを援用し、装置構造の再検討を行った。本研究のプラズマ装置は導波管壁に狭い長尺スリットを設けることにより、スリット間を流れる高周波電流によって発生する電界により放電プラズマを生成する。

長さ900 mmの長尺スリットを設けた導波管のモデルを構築し、スリット内にDrudeモデルによりプラズマを模した物質を設定し、シミュレーションを実施した。プラズマ密度は計算で得られた電界強度を元に仮定をおこない、Drudeモデル内のプラズマ密度に反映させた。電極の厚みを0.1 mmから1.0 mmまで変化させると、プラズマ電極厚みの減少とともにスリット内の電界強度が増加し、スリットの厚み方向の電界強度の分布はほぼ均一であることが分かった。また、過去の実験結果から推定した表皮厚さは、本装置構造の電極厚さ(1 mm未満)よりも十分大きいため、表皮効果による影響はほぼないと考えられる。

一方で、スリット長手方向に対しては、特徴的な電力分布が観測された。本研究のマイクロ波プラズマ装置は、電磁波伝送路(導波管構造)の工夫により、マイクロ波伝搬を一方向として、反射波を抑制し、定在波の発生を抑えることにより、マイクロ波の波長を超える長さのプラズマを均一にできる装置である。シミュレーションでは、導波管内の電力密度は電力伝搬の下流側に

向かって単調に減少しており、これは過去の実験結果の傾向とよく一致している。図1にシミュレーションで求められたスリット内の電界から算出されたプラズマ密度の長手方向分布を示す。プラズマ密度は長手方向に対して比較的均一に分布しており、これは過去の実験結果とも一致している。そのため、導波管内のエネルギーの空間分布がスリット内プラズマ分布に直接寄与していないと考えられ、長手方向のプラズマ密度均一性の維持には別の要因があると考えられる。

スリット内プラズマ中の電力密度分布の厚さ方向成分を図2、長手方向成分を図3に示す。スリット内の電力密度の厚さ方向成分スリット外側に向かって単調に低下しているのに対し、長手方向成分は厚さ方向にほぼ均一に分布していることがわかる。また、電力密度自体も長手方向成分が5倍以上大きく、図1のプラズマ密度とよく似た分布を取っており、ここから、スリット内のエネルギー流れの長手方向成分がプラズマの長尺均一化に寄与していることが示唆される。

(2) 製作した装置において、アルゴンガスに酸素分子ガスを添加してマイクロ波パルス放電プラズマの安定生成条件の探索を行った。その結果、酸素ガスの添加量に依存して、パルスの繰り返し周波数や、Duty比、ガス流量などの安定生成の条件が大きく異なることが明らかとなった。

また、分子ガスプラズマの安定生成には大きな電力を要するため、プラズマ生成に装置の加熱による熱ひずみの影響がみられ、本装置においては熱のマネジメントが非常に重要であることが明らかとなった。そこで、プラズマからの受熱がどの程度あるかの調査を行い、それに対して十分な冷却能力を考慮した装置の設計を行った。図4にマルチフィジクスシミュレーションを用いて、スリットを構成する導波管壁(金属板)の温度上昇を計算したものを示す。電力投入から180秒後に壁温度が約20℃上昇しており、これがスリットを構成する金属板の長手方向の膨張、及び熱変形につながっていると考えられる。また、高速ゲートICCDカメラを用いてパルス放電時におけるプラズマ挙動の調査を行ったところ、マイクロ波電力の上流側から下流側に向かってプラズマが発生、進展する様子が観察された。これは、(1)で述べた長尺プラズマの生成・維持機構に関連するものと考えられる。

(3) 導波管に設けた狭ギャップスリット内に発生させるパルスマイクロ波放電により、30cm程度の酸素添加アルゴンプラズマを、大気圧下において安定的に生成できる装置を製作した。また装置のプラズマ生成スリットの下部に、サンプルの掃引処理を行うためのステージを製作した(図5)。

樹脂フィルムサンプルをステージに載せて、掃引し、プラズマ照射実験を行い、処理サンプルの表面の親水性の評価を行った。掃引速度と、別の実験から評価したプラズマ幅から、処理時間に対して水接触角をプロットしたものを図6に示す。酸素添加により処理速度が飛躍的に向上し、酸素2.5%添加条件において20ms以内に処理が完了した。また、PETフィルム表面には熱ダメージは確認されなかった。さらに、長手方向30cmに渡って空間均一な処理が確認された。

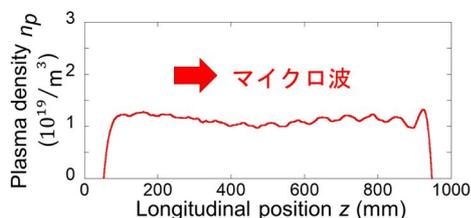


図1. スリット内プラズマ密度分布シミュレーション結果

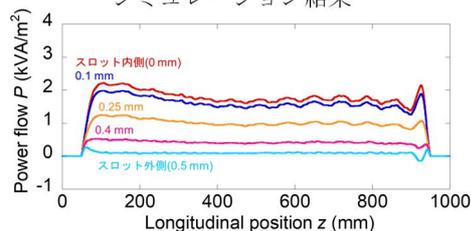


図2. スリット内厚さ方向のポインティングベクトル分布

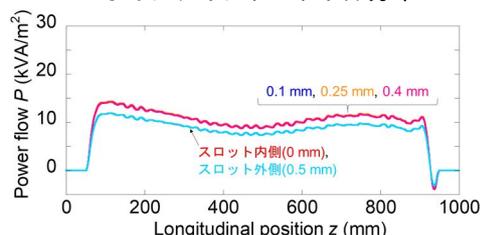


図3. スリット内長手方向のポインティングベクトル分布

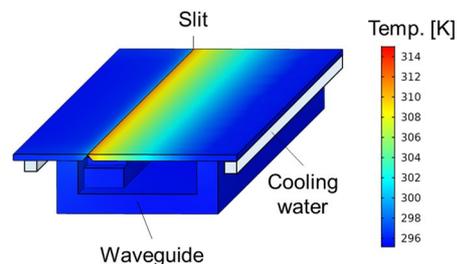


図4. スリット周辺の温度上昇シミュレーション結果

また、高速ゲートICCDカメラを用いてパルス放電時におけるプラズマ挙動の調査を行ったところ、マイクロ波電力の上流側から下流側に向かってプラズマが発生、進展する様子が観察された。これは、(1)で述べた長尺プラズマの生成・維持機構に関連するものと考えられる。

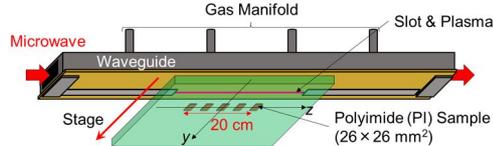


図5. 表面処理実験実験装置図

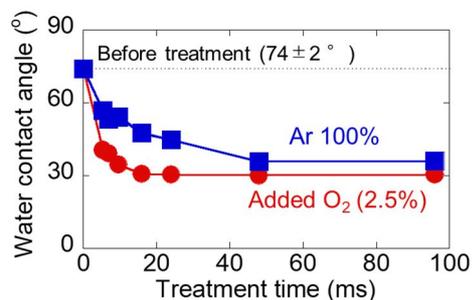


図6. PETフィルム表面の水接触角プラズマ照射時間依存性

次に、ポリイミドフィルムを分解(アッシング処理)し、その削り深さから処理速度を評価した。掃引処理において送り速度 3/min(処理時間 8 秒)での、アッシングの処理速度の空間分布を図 7 に示す。処理レートは数 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度と、従来の処理方法と比較して非常に高速の処理を達成した。

一方で、プラズマを安定生成できるウィンドウが狭く、統一された実験条件での放電維持が困難であった。このような、分子ガス添加、特に酸素のような電氣的負性の強いガスを添加した際の放電特性の原因は明らかになっていない。また、(1)で述べた長尺プラズマの生成維持機構についての調査は今後の課題である。

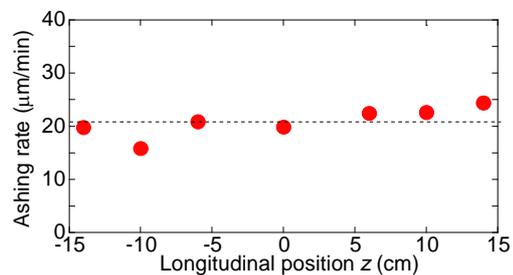


図 7. ポリイミドフィルムアッシング処理レート空間分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 SUZUKI Haruka, KOMA Hirotsugu, OGASAWARA Tomohiro, KOIKE Yosuke, TOYODA Hirotaka	4. 巻 16
2. 論文標題 Spatial Uniformity Evaluation of Atmospheric-Pressure Microwave Line Plasma for Wide-Area Surface Treatment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Plasma and Fusion Research	6. 最初と最後の頁 1406046 ~ 1406046
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1585/pfr.16.1406046	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Haruka Suzuki, Hirotsugu Koma, Manh Hung Chu, Hansin Bae, Yoshiki Baba, Hirotaka Toyoda
2. 発表標題 Large-area surface treatment using microwave plasma excited in meter-length slot with sub-millimeter gap
3. 学会等名 The 10th of International Workshop on Microplasmas (IWM-10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manh Hung Chu, Haruka Suzuki, Hirotaka Toyoda
2. 発表標題 Temperature measurement of slot-plate in an atmospheric-pressure microwave linear plasma
3. 学会等名 ISPlasma/IC-PLANTS2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 チューマン フン, 鈴木 陽香, 豊田 浩孝
2. 発表標題 Time-resolved Measurement of Pulsed-microwave Excited Atmospheric-pressure Long-scale Slot Plasma
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manh Hung Chu, Haruka Suzuki, Hirotaka Toyoda
2. 発表標題 Heat flux evaluation of the atmospheric pressure microwave line plasma from spatio-temporal temperature measurement of the slot-plate
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Manh Hung Chu, Haruka Suzuki, Hirotaka Toyoda
2. 発表標題 Optimized waveguide structure for atmospheric pressure microwave plasma
3. 学会等名 11th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials/12th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chu Manh Hung, 鈴木陽香, 豊田浩孝
2. 発表標題 シミュレーションを援用した大気圧マイクロ波プラズマ源の非対称断面導波管内電磁界分布の解析
3. 学会等名 第36回プラズマプロセッシング研究会と第31回プラズマ材料科学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 陽香、豊田 浩孝
2. 発表標題 大気圧下でのメートル級マイクロ波プラズマの生成と応用
3. 学会等名 第35回プラズマ・核融合学会年会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Haruka Suzuki, Tomohiro Ogasawara, Yuki Iwata, and Hirotaka Toyoda
2. 発表標題 Ashing Treatment of Polyimide Film by Atmospheric-pressure Microwave Line Plasma with Ar/O ₂
3. 学会等名 12th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials/13th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Haruka Suzuki, Hirotsugu Koma, Tomohiro Ogasawara, Manh Hung Chu, Hirotaka Toyoda
2. 発表標題 Film Surface Treatment with O ₂ /Ar Line Plasma under Atmospheric Pressure
3. 学会等名 GEC20 Meeting of The American Physical Society (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小笠原 知裕、小間 浩嗣、鈴木 陽香、本田 剛、豊田 浩孝
2. 発表標題 大気圧長尺マイクロ波ラインプラズマによる表面親水化処理
3. 学会等名 令和2年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小笠原 知裕、鈴木 陽香、豊田 浩孝
2. 発表標題 パルスマイクロ波励起大気圧酸素添加アルゴンプラズマによる樹脂材料表面処理
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会 第37回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 陽香、小笠原知裕、Chu Manh Hung、岩田 悠揮、豊田 浩孝
2. 発表標題 大気圧マイクロ波プラズマの大面積かつ高速表面処理への応用
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会 第37回年会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小笠原 知裕 , 岩田 悠揮 , 鈴木 陽香 , 豊田 浩孝
2. 発表標題 パルスマイクロ波励起大気圧酸素添加アルゴンプラズマによる広幅アッシング処理
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関