

令和 6 年 5 月 14 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18789

研究課題名（和文）大気圧プラズマを用いた表面処理における活性種の表面反応計測およびモデリング

研究課題名（英文）Measurement and modeling of surface reaction of reactive species in surface treatment using atmospheric pressure plasma

研究代表者

小野 亮（Ono, Ryo）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：90323443

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、大気圧プラズマを用いた材料表面処理で重要な、OHやOなどの活性種を選択的に試料表面に照射する独自技術、真空紫外光解離活性種供給（VUV PRS）法を用いて、ポリプロピレン表面の活性種表面反応を定量的に計測した。OHやOの表面反応速度の定量的な計測に成功した他に、活性種の過剰な供給による反応の飽和、あるいは表面改質が退化する逆方向の反応の存在を示した。また本測定結果をもとに、量子化学計算や分子動力学計算も援用して、活性種表面反応のシミュレーションモデルを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気圧プラズマによる材料表面処理は、産業界で広く使われている。これら表面処理では活性種の表面反応が最も重要だが、その計測は困難でこれまで例がなかった。本研究では独自の技術を用いてこの計測を可能とし、ポリマー表面のOおよびOHの反応を計測した。また、この計測結果に基づく表面反応モデルの構築も行った。これまで経験則に頼らざるを得なかった大気圧プラズマ表面処理に、計測および反応モデルを導入した本研究の意義は大きい。また、大気圧プラズマは液面や生体への照射も行われており、本研究手法は将来的にこれらの表面反応解明にもつながる点でも意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we quantitatively measured the surface reaction of reactive species on polypropylene surfaces using vacuum ultraviolet photodissociative reactive species supply (VUV PRS) method, an original technique to selectively deliver reactive species such as OH and O, which are important in material surface treatment using atmospheric-pressure plasma. We succeeded in quantitatively measuring the rates of surface reactions of OH and O. The results also indicated the existence of a reaction in the reverse direction, where the reaction saturates or the surface modification degenerates due to an excessive supply of reactive species. Based on the results of this measurement, a simulation model of the surface reaction of reactive species was developed with the aid of quantum chemical calculations and molecular dynamics calculations.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：活性種 大気圧プラズマ 表面処理 ポリマー 表面反応

### 1. 研究開始当初の背景

大気圧プラズマはポリマー、繊維、ガラス、金属など様々な固体材料の表面処理に利用されている。これらの表面処理では、プラズマで生成される活性種が重要な役割を果たしている。例えば  $O_2$  や  $H_2O$  分子がプラズマ中で解離して生成される  $O$  や  $OH$  ラジカルが、ポリマー表面で反応して  $-OH$  や  $-COOH$  などの官能基を生成する。これら官能基がポリマー表面の化学的な特性を変化させて、表面を改質する。大気圧プラズマはこの他にも、プラズマを液面に照射する液中殺菌や液中材料合成、人体に照射するがんや創傷治療等の医療応用にも利用されている。これら液面や生体表面のプラズマ処理でも、活性種の表面反応が重要な役割を果たしている。

このように、大気圧プラズマ表面処理における活性種の重要性は広く知られているものの、 $O$  や  $OH$  などの活性種がそれぞれどれだけの表面処理効果を有するのか、定量的に測定した例はない。プラズマ中には数 10 種類もの活性種が存在するため、各活性種の表面反応を個別に分離して測定することができず、測定そのものが困難なためである。例えば  $OH$  の表面反応は、 $OH$  のみを表面に照射する手法があれば測定できるが、大気圧プラズマでこれを行うのは困難である。そのため、大気圧プラズマの活性種表面反応の詳細はよく分かっておらず、表面処理は経験則に頼ってやらざるを得ない欠点があった。

このような背景の下、我々は大気圧プラズマで生成される  $OH$  や  $O$  などの活性種を選択的に生成して表面に照射し、これら活性種の表面反応を選択的かつ定量的に計測する手法を開発した。図 1 に概略を示す。石英管に流した  $H_2O$  や  $O_2$  に真空紫外光 (VUV: vacuum ultra-violet, 172 nm) を照射し、光解離反応で  $OH$  や  $O$  を生成する。試料表面には数種類の活性種が照射され、活性種密度はシミュレーションで精度よく計算できる。本手法(以下、VUV PRS 法: VUV photodissociation reactive species supply)を用いれば、 $O$  や  $OH$  などの活性種表面反応を定量的に測定することが可能となり、大気圧プラズマ表面処理の原理解明に向けた重要な一歩となる。この VUV PRS 法を用いて活性種表面反応を明らかにするという着想のもと、本研究を実施した。

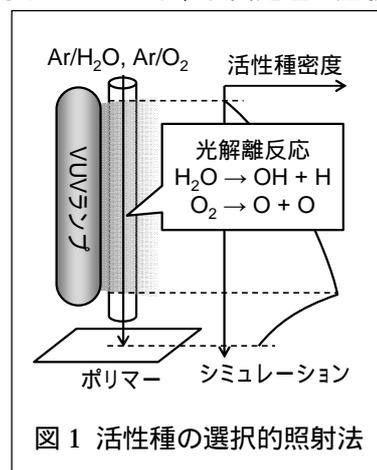


図1 活性種を選択的照射法

### 2. 研究の目的

本研究では VUV PRS 法を用いて活性種表面反応を明らかにし、さらに計測結果に基づき表面反応シミュレーションモデルを構築する。処理対象には、大気圧プラズマ表面処理でよく用いられるポリプロピレン (PP) を用いる。本研究では、大気圧プラズマ処理で特に重要と考えられている  $O$  および  $OH$  の2つの活性種に注目し、これらのPP表面反応を定量的に計測する。以上、本研究の概要を図2に示す。

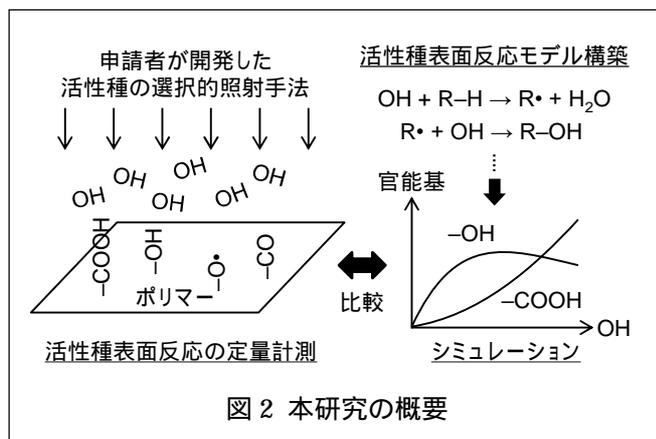


図2 本研究の概要

### 3. 研究の方法

VUV PRS 法を用いて、 $O$  および  $OH$  を所定の密度あるいはフラックスで PP 表面に一定時間照射し、処理後の PP 表面の水接触角 (WCA: water contact angle) を測定する。PP のプラズマ処理では PP 表面に  $-OH$  や  $-COOH$  などの酸素系官能基が生成され、その結果として WCA が減少することが知られている。この WCA の変化から、PP 表面の改質の度合いを測定する。また、PP 表面の酸素系官能基密度をより定量的に測定するため、XPS や ATR FTIR の表面分析も用いる。

VUV PRS 法の改良も行う。具体的には、これまで用いてきた  $Ar/H_2O$  および  $Ar/O_2$  に加えて、 $Ar/CO_2$  を用いた VUV PRS 法を開発する。これにより、供給できる  $O$  原子密度を従来法の 2 桁程度大きくする。また、VUV PRS 法で活性種密度を計算するシミュレーションの検証も行う。

$O$  および  $OH$  の PP 表面反応シミュレーションは、先行研究 (R. Dorai and M. J. Kushner, J. Phys. D: Appl. Phys., 36, 666, 2003) で開発された素反応シミュレーションをベースに、本研究結果を加味して構築する。また、先行研究で開発されたシミュレーションは反応係数が不明なものが多いため、これらの反応係数の一部を量子化学計算で求める。さらに、活性種が PP 表面に照射されたときの挙動を解析するため、分子動力学シミュレーションも用いる。

#### 4. 研究成果

(1) これまで用いてきた Ar/H<sub>2</sub>O および Ar/O<sub>2</sub> に加えて、Ar/CO<sub>2</sub> を用いた VUV PRS 法を開発した。CO<sub>2</sub> に VUV 光を照射すると CO + O に光解離する。O 原子は CO と反応することなく、石英管内壁の壁反応のみで減少するため、比較的長寿命となる。Ar/O<sub>2</sub> を用いた従来の VUV PRS では、光解離で生成された O + O は周囲の O<sub>2</sub> とすぐに反応するため短寿命であったのとは対照的であり、その結果、CO<sub>2</sub> を用いた場合、O 原子の最大密度は O<sub>2</sub> を用いた時の 100 倍程度に達し、大気圧プラズマの O 密度に近い O 密度での実験が可能となった。本研究成果は、Plasma Sources Science and Technology に掲載された[1]。

従来の Ar/H<sub>2</sub>O および Ar/O<sub>2</sub> VUV PRS 法のシミュレーションは、OH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>(a)、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub> の 5 つの生成種の実測値とシミュレーション結果を比較することで検証してきた。本研究で開発した CO<sub>2</sub> VUV PRS のシミュレーションを検証するため、本研究では CO + O の光解離反応で生成された CO 濃度を CO 濃度計で測定し、シミュレーション結果と比較した。その結果、測定誤差の範囲内で両者は一致し、CO<sub>2</sub> の光解離反応が精度よくシミュレートされていることを確認した。

(2) VUV PRS 法で O 原子を PP に照射し、WCA の減少を測定した。様々な実験条件で行った結果を、横軸 [O]t (O 密度と照射時間の積)、縦軸 WCA でプロットすると、すべての実験結果が一つの曲線上にのることを確認した。これより、一連の実験では当初意図した通り、WCA 減少が O 原子のみによって生じるような実験を実施できていることを確認した。また、WCA の減少速度は PP 表面への活性種照射流速にはよらず、PP 表面付近での O 密度に依存することも示した。これより O 原子による WCA 減少反応は、O 原子の供給律速ではなく、O 原子の表面反応律速であることが分かった。これらの結果から、O 原子による WCA 減少速度を測定し、 $3.3 \times 10^{-13}$  degree/(s/cm<sup>3</sup>) と得られた。本研究成果は、Plasma Sources Science and Technology に掲載された[2]。

同様に VUV PRS 法で OH ラジカルを PP に照射し、OH による WCA 減少速度を測定すると、O 原子の 4 倍程度遅いことが分かった。また、OH による WCA 減少反応も O 原子と同様に反応律速であった。このように、大気圧プラズマによるポリマー表面処理で最も重要とされる O と OH の表面反応を定量的に測定し、かつ両者の反応速度を比較したのは本研究が初めてであり、大気圧プラズマによるポリマー表面処理の研究に新たな手法を導入することに成功した。本研究成果は、Applied Surface Science に掲載された[3]。

(3) VUV PRS 法で高濃度、具体的には 1 ppm 以上の O 原子を PP 表面に照射したところ、WCA は最初のうちは減少するものの、途中から再度増加に転じる現象が観測された。これは、O 原子の照射を開始した最初のうちは「WCA 減少反応」のみが発生し、途中から「WCA 増加反応」が平行して生じることを示している。WCA-[O]t 曲線上で、これら 2 つの反応を明確に分離することができ、WCA 減少および増加の 2 つの反応の反応速度を個別に測定することができた。その結果、WCA 減少反応速度は O 密度 1 ppm 以下では O 密度に比例するものの、それ以上では飽和し、4 ppm 以上ではほとんど変化しないことが分かった。一方、WCA 増加反応は O 密度 10 ppm 程度でも比例の傾向が見られた。WCA 減少反応は O 密度に依存する反応律速で、WCA 増加反応は O のフラックスに依存する供給律速であることも分かった。両者が異なる反応プロセスに起因することを示している。ATR FTIR の分析によると、WCA 増加反応では PP 表面の酸素系官能基も減少しており、表面に生成された LMWOM (low molecular weight oxidized materials) の除去に起因するのではないかと推測される。

このような WCA 増加反応は、これまであまり言及されたことがなく、WCA を減少させる目的でプラズマ表面処理を行う場合には、その最適条件を探す際に重要な知見となる。本研究成果は学会で発表し[4]、現在論文を執筆中である。

(4) O および OH の PP 表面反応モデルの構築を、先行研究 (R. Dorai and M. J. Kushner, J. Phys. D: Appl. Phys., 36, 666, 2003) で開発された素反応シミュレーションをベースに行った。この先行研究の反応モデルは、活性種の表面素反応の反応係数が極めて不確定である問題点がある。そこで、重要な素反応である O, OH, H による PP の H 原子引抜反応の反応係数を、量子化学計算で計算した。PP には第 1-3 級の 3 種類の C 原子があるため、それぞれについて計 9 つの反応係数を計算した。本研究成果は、Journal of Physical Chemistry A に掲載された[5]。

分子動力学計算を用いて、PP 表面に O および OH を照射したときの挙動も計算した。活性種が PP 表面に吸着する様子や、表面からどの程度の深さまで侵入するかなどを計算した。また、OH よりも O のほうが、複数回の反応で PP 鎖を細かく切断する能力が高いことも示した。本研究成果は、Plasma Sources Science and Technology に掲載された[6]。

(5) 先行研究の素反応シミュレーションモデルをベースに、本研究の量子化学計算および分子動力学計算結果の知見も踏まえ、新たな PP 表面反応シミュレーションモデルを構築した。その計算結果を、VUV PRS 法および XPS で測定した O および OH による PP 表面官能基密度変化

の結果と比較した。極めてよい一致を示す段階までは至らなかったものの、モデルにいくらか修正を加えることで、ある程度測定結果を再現できるシミュレーションモデルの開発に成功した。

- [1] R. Ono et al, “Selective supply of atomic oxygen to a surface placed in room air using vacuum ultraviolet photolysis of carbon dioxide,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, 32, 035004 (2023)
- [2] H. Du et al, “Quantitative and selective study of the effect of O radicals on polypropylene surface treatment,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, 32, 075013 (2023)
- [3] H. Du et al, “Mechanism behind polypropylene surface modifications by OH radicals: An experimental study,” *Appl. Sur. Sci.* 648, 159086 (2024)
- [4] 木全 悠人, 小室 淳史, 小野 亮, 「CO<sub>2</sub>-VUV法のシミュレーションの検証およびO原子のポリマー表面反応計測への応用」2024年度静電気学会春期講演会, 2a-6 (2024)
- [5] H. Du et al, “Theoretical prediction of reaction probabilities of H, O, and OH radicals on polypropylene surface,” *J. Phys. Chem. A*, 128, 1041 (2024)
- [6] H. Du et al, “Theoretical mechanism behind the higher efficiency of O than OH radicals in polypropylene surface modification: A molecular dynamics study,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, 33, 025009 (2024)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Ono Ryo, Battulga Tuguldur, Du Hao, Komuro Atsushi	4. 巻 32
2. 論文標題 Selective supply of atomic oxygen to a surface placed in room air using vacuum ultraviolet photolysis of carbon dioxide	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Plasma Sources Science and Technology	6. 最初と最後の頁 035004 ~ 035004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6595/acc131	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 -
1. 著者名 Du Hao, Komuro Atsushi, Ono Ryo	4. 巻 32
2. 論文標題 Quantitative and selective study of the effect of O radicals on polypropylene surface treatment	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Plasma Sources Science and Technology	6. 最初と最後の頁 075013 ~ 075013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6595/ace5d3	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 -
1. 著者名 Du Hao, Sato Masahiro, Komuro Atsushi, Ono Ryo	4. 巻 33
2. 論文標題 Theoretical mechanism behind the higher efficiency of O than OH radicals in polypropylene surface modification: a molecular dynamics study	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Plasma Sources Science and Technology	6. 最初と最後の頁 025009 ~ 025009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6595/ad2118	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 -
1. 著者名 Du Hao, Sato Masahiro, Komuro Atsushi, Ono Ryo	4. 巻 128
2. 論文標題 Theoretical Prediction of the Reaction Probabilities of H, O, and OH Radicals on the Polypropylene Surface	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 1041 ~ 1048
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.3c07531	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 -

1. 著者名 Du Hao, Komuro Atsushi, Seki Yuichi, Kobayashi Masaki, Ono Ryo	4. 巻 648
2. 論文標題 Mechanism behind polypropylene surface modifications by OH radicals: An experimental study	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 159086 ~ 159086
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2023.159086	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7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 R. Ono, H. Du, and A. Komuro
2. 発表標題 Quantitative measurements of the effects of OH, O, and O <sub>3</sub> on surface treatments of polymers using VUV photodissociation method
3. 学会等名 35th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Du, A. Komuro, and R. Ono
2. 発表標題 Synergistic effects of oxygen radicals and ozone on surface treatment of polypropylene measured by newly developed VUV photodissociation method
3. 学会等名 25th International Symposium on Plasma Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木全 悠人, 小室 淳史, 小野 亮
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> -VUV法のシミュレーションの検証およびO原子のポリマー表面反応計測への応用
3. 学会等名 2024年度静電気学会春期講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 H. Du, M. Sato, A. Komuro, and R. Ono
2. 発表標題 Surface modification of polypropylene by oxygen radicals: A molecular dynamic simulation study
3. 学会等名 第47回静電気学会全国大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木全 悠人, 小室 淳史, 小野 亮
2. 発表標題 CO2-VUV法のシミュレーションの検証およびO原子のポリマー表面反応計測への応用
3. 学会等名 第47回静電気学会全国大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Du, A. Komuro, R. Ono
2. 発表標題 Based on VUV photodissociation method to treat polypropylene surface: The synergistic effects between oxygen radicals and ozone
3. 学会等名 2023年度静電気学会春期講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Du, M. Sato, A. Komuro, R. Ono
2. 発表標題 Quantum chemical calculation for surface reaction probabilities of OH and O with polypropylene
3. 学会等名 第46回静電気学会全国大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

なし
----

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
---------	---------