

技術解説

大気圧低温プラズマの装置開発と 表面処理応用

Development of Atmospheric Low-Temperature Plasma
and Application to Surface Treatment

東京工業大学
未来産業技術研究所
准教授



博士 (工学) 沖野 晃俊
Akitoshi Okino

はじめに

物質の第4の状態であるプラズマは物理的・化学的に高い活性を持つため、さまざまな分野で応用されている。例えば、10,000°C以上の高温を容易に実現できる事を利用した廃棄物処理や核融合などへの応用、気体に固有の波長の光を発する事を利用した光源や元素分析などへの応用があげられる¹⁾。さらに、反応性の高い粒子や高エネルギーの粒子が生成されることを利用し、半導体プロセッシングには欠かせない技術となっている。これまで、各種の産業応用には、減圧下で生成されるプラズマが広く使用されてきた。しかし、21世紀に入った頃から、大気圧下で生成するプラズマに関する研究やその応用が注目を集めるようになってきた^{2)~4)}。これは、ガス温度が室温に近い低温の大気圧プラズマ源の開発が進んだ事と、一様で安定な大気圧プラズマを大面積もしくは大容量で生成する技術が大きく進歩した事が要因である。低温の大気圧プラズマは直接手を触れることもできるが、ガス温度が低いため、プラズマ中のラジカルなどは減圧下と比較してむしろ高密度に生成されるため、高い反応性や処理能力を持つ。つまり、減圧チャンバに入れられない大型の物質や生物試料、熱に弱い素材をプラズマ処理できるようになり、表面処理による高機能化や接着性の向上などが期待されている。

本稿では、表面改質等への応用を視野に入れて開発した新しい大気圧プラズマ装置を紹介し、いくつかの適用例について記述する。

1. 新しい大気圧低温プラズマ装置

大気圧プラズマの特徴は、高密度の活性粒子を生成できる事と、真空容器や排気設備が不要な事であ

る。従来の低気圧プラズマでは真空容器を使用するため、プラズマ照射はバッチ処理となったが、大気圧プラズマでは連続処理が行える事が大きな長所である。ただし、大気圧下でプラズマを生成すると一様ではなく火花状の放電が生成しやすいため、安定で均一なプラズマを生成する事が容易ではない。このため、各種のガスを比較的自由にプラズマ化できる低気圧とは異なり、大気圧では使用できるプラズマガスに制限があった。近年、これらの問題を解決するいくつかの新しい大気圧プラズマ装置が開発されている。

1.1 ジェット型マルチガスプラズマ

これまでが開発されている大気圧プラズマ装置のほとんどは放電が容易なヘリウムや空気などをプラズマガスとして用いている。これらの装置を用いて表面処理を行う場合、ヘリウムの場合は周囲の空気中の、空気の場合はその中の酸素や窒素などが活性化され、効果を発揮する。これらの場合、発生される活性種の種類や比率は空気に依存することになる。このため、処理速度は放電電力などで制御できるものの、処理効果は限定的となっていた。

我々の研究室で開発したジェット型マルチガスプラズマでは、図1に示すように窒素、酸素、二酸化炭素、空気、水素などのプラズマやこれらの混合ガスでも自由にプラズマを生成する事ができる。このため、生成される活性種を選択できるのが大きい特徴となる。簡単に言えば、酸化したい場合には酸素、還元したい場合には水素、窒化したい場合には窒素を使用すればよい。また、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) の原料となる有機系ガス等の混合も可能なので、表面コーティ

ングへの応用も期待できる。この装置では、2つの電極間に50Hz~40MHzの正弦波もしくは数kVのパルス電圧を印加することで放電プラズマを生成し、そのプラズマをガス流で吹き出す装置構成となっている。電界が外部に漏れない構造にする事で、金属や生体を近づけても外部に放電が生じないプラズマを生成できる。また、室温に近い低温プラズマを生成できるため、金属や半導体だけでなく、繊維、紙、生体などへのプラズマ照射が実現できる。

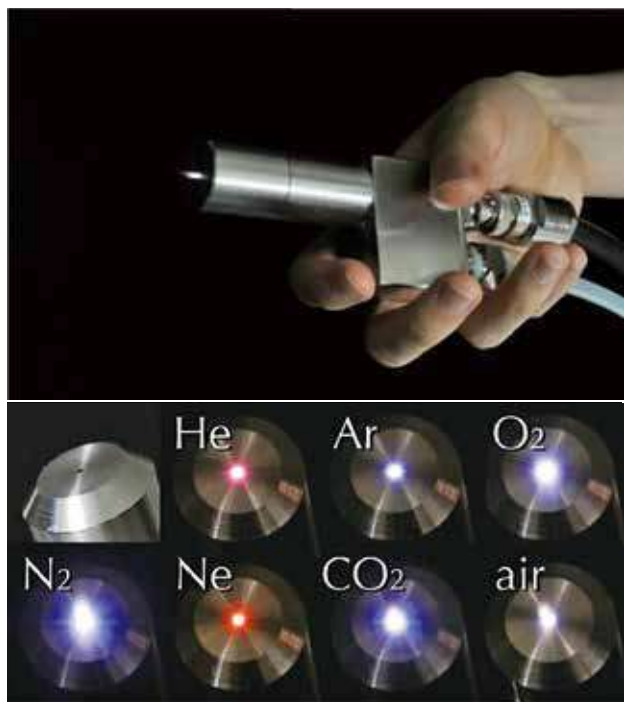


図1 ジェット型マルチガスプラズマ

1. 2 温度制御プラズマ

大気圧低温プラズマの研究は世界的に流行しているが、低温と言ってもその温度は50℃~数100℃である。通常、これらのプラズマ源は図2に示すように、室温程度で供給されたガスを放電によってプラズマを生成するため、プラズマのガス温度は必ず室温よりも高くなる。

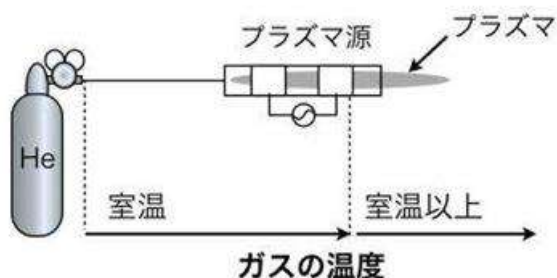


図2 通常の低温プラズマ装置

温度の上昇を抑える必要がある場合には、プラズマを生成するための放電電力を抑制したり、ガス流量を増やすなどの方法が用いられている。しかし、これらの方法ではプラズマに与えられる単位体積あたりのエネルギーが減少するため、生成されたプラズマの密度や処理効果も低下する。これを回避し、ガス温度を制御できるプラズマ装置として温度制御プラズマが開発されている。この装置では図3に示すように、ボンベから供給されたガスを、液体窒素等を用いたガス冷却装置によって冷却したのち、ヒーターによって加熱し、プラズマを生成する。

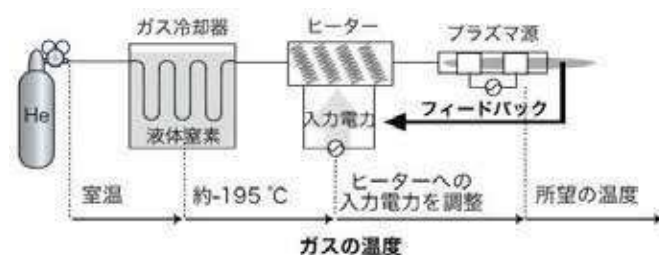


図3 温度制御プラズマ

生成されたプラズマのガス温度をヒーターにフィードバックする事で、プラズマのガス温度を所望の値に制御する事ができる。これにより、零下から高温まで1℃以下の精度でのガス温度の制御を実現した⁵⁾。このため、照射する素材の耐熱温度等に応じた温度のプラズマ照射や、目的とする化学変化の適正温度のプラズマ照射が可能となる。

2. 大気圧プラズマの表面改質への応用例

2. 1 表面親水化処理

物質にプラズマを照射すると、表面に付着した有機物がラジカルによって酸化除去される。例えば酸素プラズマを照射すると、表面に付着した炭素は二酸化炭素に、水素は水に、窒素は二酸化窒素に変換されて表面から取り除かれる。その結果、物質の表面は原子レベルでクリーニングされる。材料表面に付着した有機物を除去しているため材質によらずに効果を発揮し、図4に示すように様々な材料の親水化が可能である。

処理対象が樹脂等の高分子の場合は、表面に水酸基やカルボキシル基などの親水基が付与される場合もある。



図4 様々な素材のプラズマ処理前後の水接触角の様子

一例として、フレキシブル基盤材料であるポリイミドフィルムの処理について紹介する。ポリイミドは疎水基を有するために接着性が乏しく、また、鉛フリーハンダの導入に伴って銅配線との接合強度や電気伝導度の低下が問題になっている。従来は溶剤を用いたウェットな表面処理でこれらを解決していたが、廃液処理や腐食、劣化リークといった問題が生じていた。マルチガスプラズマ源を用いて各種ガスのプラズマによる表面親水化の効果を調べた。図5に、ガス種の違いに対する表面親水化効果を示す。

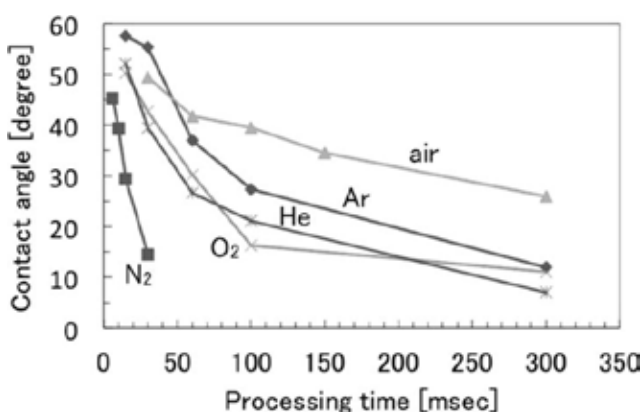


図5 ガス種によるポリイミドフィルムの親水化効果の違い

横軸は搬送速度から求められる、ポリイミド上の任意点における実質的なプラズマ照射時間、縦軸は処理後の純水の接触角を示す。一般に、プラズマ処理によるぬれ性の向上はプラズマ中で生成される

オゾンや酸素ラジカルによるものと考えられているため、低気圧プラズマによる処理では、酸素もしくはアルゴンと酸素の混合ガスが一般的に用いられているが、この実験では窒素プラズマで最も高い親水化効果が認められた。これは、プラズマガスを適切に選択することでより、高い親水化効果を得ることができる事を示している。

2. 2 酸化物の還元処理

プラズマに水素を混合すると水素ラジカルが発生して還元雰囲気を作るため、酸化物の還元処理が実現できそうである事が予想される。これまでに、アルゴンプラズマの発生後に水素を混合する手法や、ジェット型マルチガスプラズマ源を用いて水素混合アルゴンを利用する方法などが報告されている。後者は水素を直接プラズマ化するため、高密度な水素ラジカルの生成が期待できる。5%の水素を混合したアルゴンプラズマを用いた実験では、200 mm/sec の高速な還元処理が実現されている。処理後の銅板表面をレーザーラマン顕微鏡および XPS で分析した結果、処理後の CuO ピーク強度が大幅に低下している事が確認された。また、処理前後の銅板断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果、酸化膜厚は 10 nm から自然酸化膜程度の 2 nm 以下にまで減少できている事が確認されている。

2. 3 コーティング処理

表面コーティング技術は耐摩耗性向上、抗菌効果やガスバリア性の付与など、材料に様々な特性を与えることができる。プラズマを用いたコーティング技術は、低気圧プラズマによる CVD が広く使用されているが、大気圧プラズマを用いたコーティング技術に関する研究も進みつつある。大気圧プラズマを用いる場合、プラズマガスとコーティング用のガスを混合し、そのガスをプラズマ化することで処理対象物表面に成膜するのが一般的である。この手法は微量のコーティング材料を気相で導入するため、成膜には比較的長い時間を要する。処理速度を向上させる方法として、液体状の前駆物質を処理対象の表面に塗布しておき、そこにプラズマを照射する事で表面をコーティングする手法を提案した。図6に

示すように塗布した前駆物質中に存在する有機物をラジカルによって気化除去し、残留した無機物で成膜を行う。

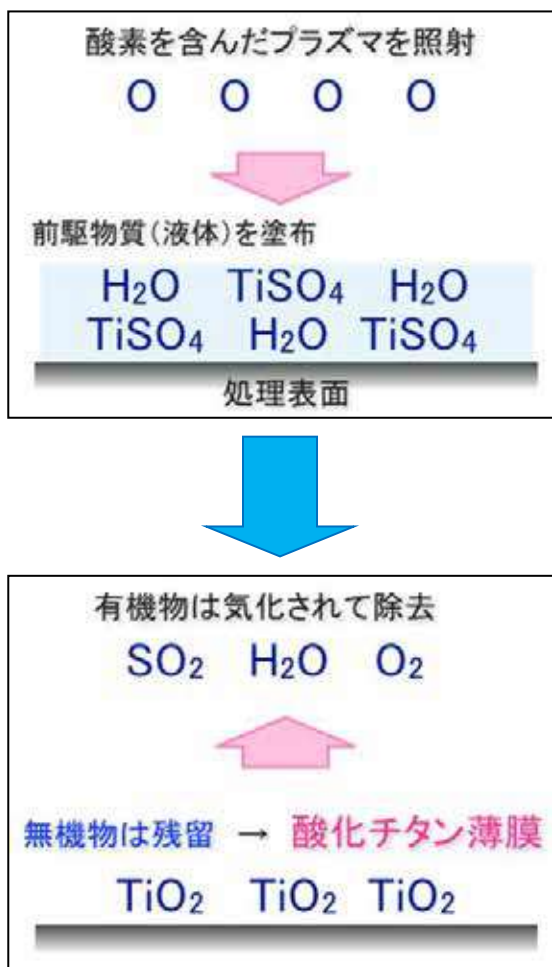


図6 大気圧プラズマによるコーティングの原理

この手法では、前駆物質の塗布量によって膜厚をコントロールすることができる。図7は不織布の表面に前駆物質としてテトラエトキシシランを塗布し、ヘリウムと酸素の混合ガスで生成したプラズマを3秒照射後に純水を滴下した様子である。

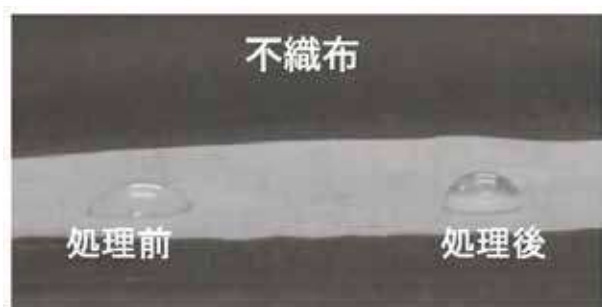


図7 コーティング処理前後の不織布に水滴を滴下した様子

未処理の物と比較すると、テトラエトキシシランをぬってプラズマ照射した場合は撥水性を示している事がわかる。これはテトラエトキシシランによりセラミックコーティングが生成され、撥水性が付与されたためである。

一般的なコーティングは処理面に一様な膜を生成するが、この方法を用いれば微細パターンをコーティングが可能である。例えば、インクジェット技術等を用いて基盤上に前駆体の微細パターンを描画した後、大気圧プラズマを照射する事で、微細構造を持つコーティングが一度に形成される。

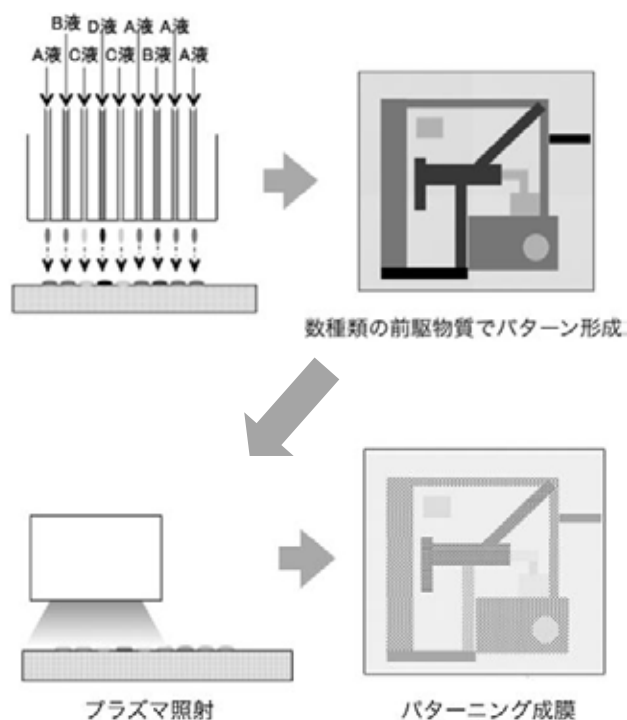


図8 プラズマによる微細パターンコーティング

さらに、多種類の前駆物質を塗布しておけば、一度のプラズマ照射で多種類の膜を同時に形成することができる。また、複数回処理により、多層構造や3次元構造も実現可能である。

3. 大気圧プラズマによる表面処理の例

繊維の加工において、濡れ性、接着性、帯電性、光沢、触感など表面に関する特性は重要な役割を果たしている。繊維材料のバルクの特性を活かしながら表面を改質する事によって、新しい特性を付与する事は繊維の高付加価値化につながる。従来は化学薬品処理等によるウェットプロセスが広く使用さ

れてきたが、被処理物の乾燥に要するエネルギー、排水処理、有機溶剤の回収などが問題となっていた。大気圧プラズマを用いた処理はドライプロセスのため、これらの問題点を低減または回避することが可能である。図9に様々な素材に対し、ジェット型マルチガスプラズマ源を用いてガス流量 10L/min で生成した窒素プラズマを照射した後、20 μ L の純水を滴下した様子を示す。

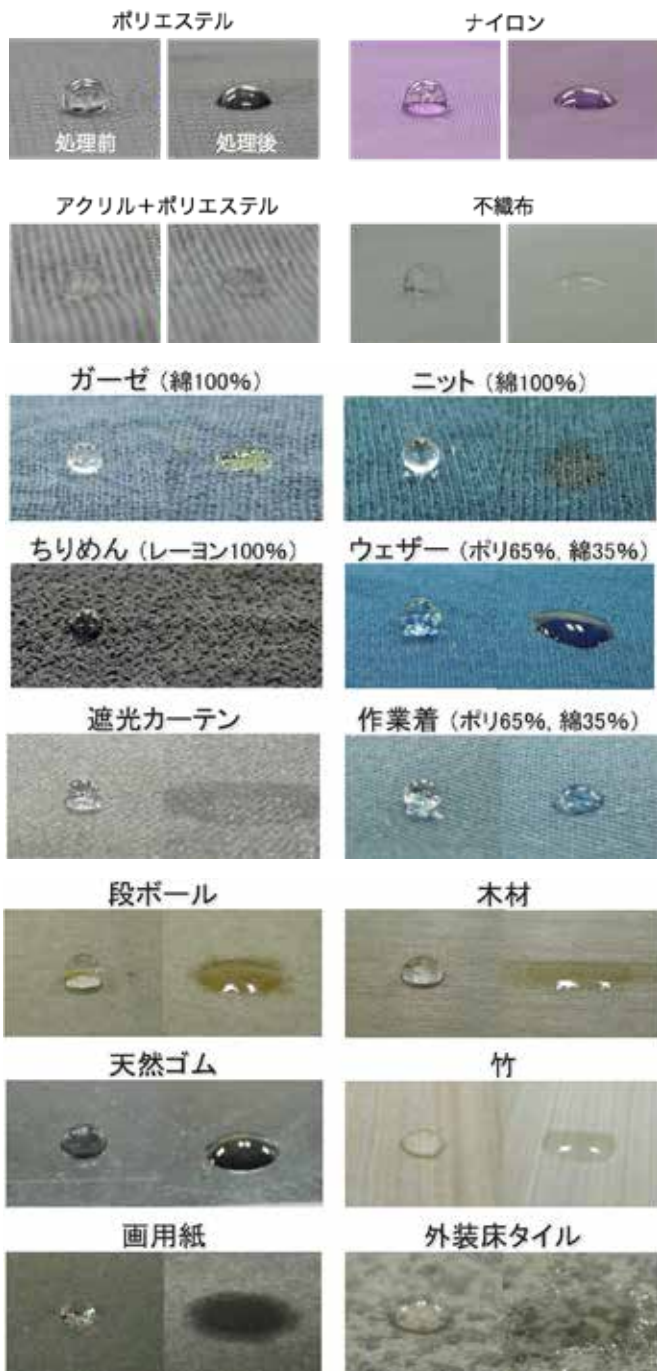


図9 様々な繊維や素材のプラズマ処理前後の比較

ほとんど全ての素材は数秒～60秒のプラズマ処理で顕著に親水化された。

糸状の繊維を処理する場合、上述のようなプラズマガスを噴射する方法では、均一な処理には多方向からの照射が必要であることなどから、高コストな処理になっていた。そこで糸状の形態の繊維を処理する方法として、均一で高密度なプラズマ中に繊維を導き、連続的かつ均一にプラズマ処理できる方法が開発されている。ここでは、釣り糸の表面処理の例を紹介する。

釣り糸には、柔らかくて耐摩耗性に優れ、適度な強度を有するナイロンが最も一般的に使用されているが、水に沈みにくくする目的で撥水性が求められる場合がある。従来は撥水剤を塗布していたが、数時間程度の使用で撥水剤が剥落し、撥水性が失われてしまっていた。そこで、プラズマ処理によって撥水剤と化学結合し得る官能基を繊維表面に形成した後、撥水剤を塗布することにより、より強固なナイロンと撥水剤の結合を実現した。図10に、プラズマ処理を行った釣り糸と、プラズマ処理を行っていない釣り糸に撥水剤を塗布した前後、および海釣りを使用した後の水接触角の推移を示す。

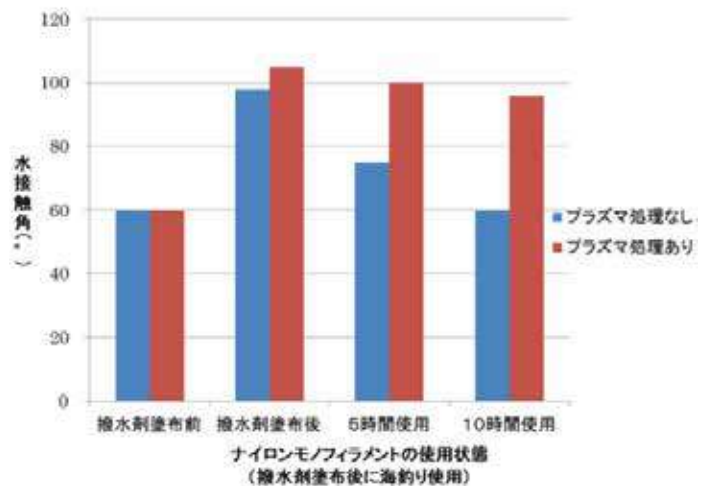


図10 ナイロンモノフィラメントの撥水効果の推移

釣り糸にはナイロン繊維（直径 0.220mm モノフィラメント）を用いた。

プラズマ処理を行わなかった場合も撥水剤を塗布すると水接触角は大きく増加したが、海釣りで10時間使用すると接触角は撥水剤塗布前と同等まで減少し、撥水剤の効果は消失した。これに対し、プラズマ処理後に撥水剤を塗布した場合、海釣りで

10 時間使用しても高い接触角が保持された。このプラズマ処理を行った釣糸は、株式会社サンラインから Plasma Rise 等の名称で 10 種類程度発売されている。

4. おわりに

大気圧プラズマは従来の低圧プラズマで必須であった真空容器を必要としないため、自動車等の大型物体、生体、液体などの処理も可能である。我々の研究室では、零下から高温までプラズマの温度を制御する技術を持つため、医療や農業などの応用研究も実施している。

また、大気圧低温プラズマはガスの温度を上げないため、プラズマ生成に必要なエネルギーが小さい。ガスとしての温度は低い、その中には大量の活性種や高エネルギーの電子が混合されているという、熱的に大変非平衡な状態を作る事ができる。このため、活性種や高速電子を用いた、高効率ガス分解処理などへの応用も期待されている。

大気圧低温プラズマが様々な応用分野で高いポテンシャルを持っている事は間違いないが、ここ 15 年ほどの歴史しかない新しい研究分野である。このため、現在はまだ手探りの状態で様々な研究が行われている状況で、まさに発展途上かつ未開拓といった現状となっている。筆者はプラズマの生成や、分光分析等への応用しか知見がないため、材料、化学、機械、生命などの分野に詳しい皆様にご協力頂いて、様々な研究を進めたいと考えている。

参考文献

1. 千葉光一、沖野晃俊 他、分析化学実技シリーズ ICP 発光分析、共立出版 (2013).
2. 沖野晃俊編、大気圧プラズマ技術とプロセス応用、シーエムシー出版 (2017).
3. 宮原秀一、沖野晃俊 他、技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘、技術情報協会 (2013).
4. 宮原秀一、沖野晃俊 他、バイオフィルムの基礎と制御、NTS (2008).
5. T. Oshita, A. Okino *et al.*, Temperature Controllable Atmospheric Plasma Jet, *IEEE Trans. on Plasma Sciences*, 43, 6, pp.1987-1992 (2015).