



研究技術ノート

大気圧マルチガスプラズマ源の開発と産業応用

沖野晃俊^{1,2)}, 佐々木良太¹⁾, 永田洋一¹⁾, 重田香織¹⁾, 岩井貴弘¹⁾, 宮原秀一^{1,2)}

¹⁾東京工業大学大学院, ²⁾(株)プラズマコンセプト東京

(原稿受付: 2009年11月19日, 原稿受理: 2009年11月26日)

大気圧プラズマは真空容器や排気設備を必要とせず, 物質への連続照射が可能であるため, 低コストな高速処理が可能である. このため, ここ数年, 塗装性や接着性向上, 表面クリーニングなどに使用され始めている. 従来の大気圧プラズマ源では使用できるガスに制限があったが, 筆者らは様々なガスをプラズマ化できる, マルチガスプラズマ源を開発した. 本稿では, 3種類の大気圧マルチガスプラズマ源およびその応用例について記述する.

Keywords:

atmospheric plasma, surface treatment, elemental analysis, gas decomposition, global warming

1. はじめに

大気圧下で生成されるプラズマは真空容器や排気設備を必要とせず, 従来の低気圧プラズマに比べて高密度なプラズマを生成できるため, 産業応用を考えた場合には, 低コスト, 連続照射, 高速処理, 低環境負荷などの多くの長所を持つ. しかし, 従来の大気圧プラズマはガス温度が数1,000℃の熱プラズマが中心であったため, 実用的な応用先は産業廃棄物の分解処理, 微量元素分析, 高融点材料の切断・加工などに限定されていた. ここ数年, ガス温度が室温程度の大気圧プラズマ源の開発が進んだことにより, フィルムの印刷性や塗装性の向上, プラスチック等の接着性向上, 半導体表面のクリーニングなどに使用され始めている.

ヘリウムやアルゴンなど希ガスは準安定状態を持つ単原子分子であるため, バリヤ放電を用いてガス温度が室温から100℃程度の低温の大気圧プラズマを比較的容易に生成する事ができる. 短パルス放電や変調した高周波を用いて窒素をプラズマ化できる装置も開発され, 表面クリーニングや改質に使用されている. この他にも, コロナ放電と呼ばれる大気圧プラズマ源も多数の企業から市販されているが, これはプラズマの教科書に書かれているコロナ放電ではなく, 電極間で生成したアーク放電をガス流で吹き出す, 半リモートプラズマである. このプラズマ源では空気のプラズマを生成できるため, 難接着材料の接着等に使用されている. しかし, これまでに開発されている大気圧プラズマ源のほとんど全ては特定のガスのプラズマしか生成できないため, その応用先はまだ限定的である.

筆者らは, 特定のガスだけでなく, 各種のガスや様々な混合ガスを自由に大気圧プラズマ化できる, 「マルチガスプラズマ源」の開発を行っている. マルチガス化によって

所望のガスで自由にプラズマを生成できるということは, その処理に最適なガス組成のプラズマを生成可能であることを意味する. このため, 従来の親水化や接着性の向上といった単純処理だけでなく, 新材料の開発やコーティング処理などの可能性が広がる. 本稿では, 3種類の大気圧マルチガスプラズマ源と, それらの応用例について紹介する.

2. ジェット型マルチガスダメージフリープラズマ

2.1 基本動作と特徴

従来のプラズマジェットと同様の電極配置であるが, 内部の電力供給側の電極に数10 kHz~40 MHzの高周波もしくは数kVのパルス電圧を印加することでプラズマの高温化を防ぎ, 図1のような低温のマルチガスプラズマジェットを生成している. 金属や生体を近づけても外部に放電が生じず, 放電損傷を与えないダメージフリーのプラズマジェットであるため, 図2の写真のように様々な物質に低温の大気圧プラズマを照射可能である. このため, 金属, 半導体, 繊維, 紙, 生体, 低融点材料への高密度プラズマ照射が実現できる.

また, このプラズマ源は化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) の原料となる有機系ガス等の混合も可能なことから, これまではプラズマ化が困難, もしくは安定なプラズマを得ることができなかった, 高濃度の原料ガス組成においてもプラズマを生成することができる.

2.2 ポリイミドの親水化処理

ポリイミド (polyimide) は電子回路材料の絶縁基材や半導体素子の表層の保護膜等として広く使用されているが, 電子回路の集積化や複雑化に伴って, 配線剤である金属との密着性, 多層化した際のポリイミド層どうしの密着性などが問題になってきている. ジェット型のマルチガスプラ

Development and Industrial Applications of Atmospheric Multi-Gas Plasma Sources

OKINO Akitoshi, SASAKI Ryota, NAGATA Yoichi, SHIGETA Kaori, IWAI Takahiro and MIYAHARA Hidekazu

corresponding author's e-mail: aokino@es.titech.ac.jp

ズマを用いて様々なガスのプラズマを照射した結果、各種ガスに酸素を混合したプラズマを照射した場合に親水化効果が高いことが明らかになった。最適な条件では、0.1秒以下の照射で完全な濡れ性を実現することに成功している。

3. マルチガス高純度熱プラズマ

3.1 基本動作と特徴

誘導結合方式のプラズマでは電極を使用しないため、高純度な熱プラズマを生成できるが、従来、高周波電力の印加量が1kW程度の装置では、基本的にアルゴンしか使用できなかった。筆者らは大気圧プラズマの安定生成にはトーチ内のガス流が重要であることを明らかにし、各種ガスのプラズマを安定に生成する方法を開発してきた[1]。大気圧マルチガス高純度熱プラズマでは40MHzの高周波を用いて、250W~1kW程度の低い出力で、アルゴンのほか、ヘリウム、窒素、酸素、二酸化炭素、亜酸化窒素、空気など様々な気体を、ガス温度約1,500~6,000℃の高温高密度プラズマ化する事ができる。プラズマの写真を図3に示す。

様々なガスでプラズマを生成でき、その中に液体、固体、気体を直接導入できるため、それぞれのプラズマ処理にとって理想的な原子・分子組成の大気圧プラズマを生成することが可能になる。筆者らは、このプラズマ源を用いて、大気圧下での高速半導体プロセッシング[2]、CVD、液体・気体の直接分解処理、ナノ粒子製造、超高温焼き入れ、表面酸化処理、一細胞中の全元素高感度分析[3]などの研究を行っている。

3.2 地球温暖化ガスの高効率分解処理

手術用の麻酔ガスに使用されている笑気ガス（亜酸化窒素：N₂O）は二酸化炭素の約300倍の温暖化係数を持つ温室効果ガスであり、最近ではフロンに代わりオゾン層を最

も破壊する原因物質であると指摘されている[4]にもかかわらず、日本では1年間に約1,000トン（二酸化炭素換算で30万トン）がそのまま大気中に放出されている[5]。筆者らは、手術用麻酔ガスを排気時に混合される圧縮空気とともにそのまま熱プラズマ化し、熱だけでなく、ラジカル、紫外線、高エネルギー荷電粒子等も用いて、高いエネルギー効率で分解処理する大気圧プラズマ処理装置を開発している[6]。麻酔ガスで生成した大気圧熱プラズマの写真を図4に示す。

現在までに、99.98%の分解率と1,180g/kWhという高い分解効率を達成しており、市販装置の開発を検討している。

4. 超高出力マルチガスマイクロプラズマ

4.1 基本動作と特徴

パッシェンの法則によれば、大気圧下では電極間距離が小さい領域において放電電圧が低くなるため、近年、大気圧マイクロプラズマが注目を集めている。例えば、マイクロホローカソード放電を用いたマイクロプラズマ源では、電極間電圧数100V、数W程度の電力で安定な大気圧プラ

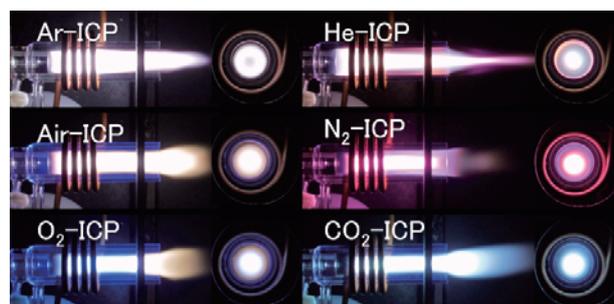


図3 大気圧マルチガス高純度熱プラズマ。

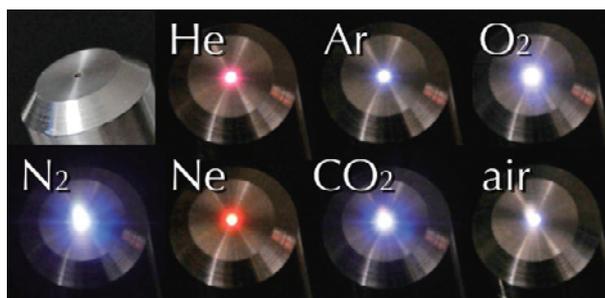


図1 ジェット型マルチガスダメージフリープラズマ。

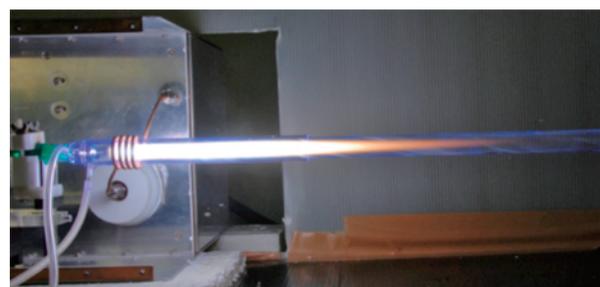


図4 麻酔ガスで生成した大気圧熱プラズマ。

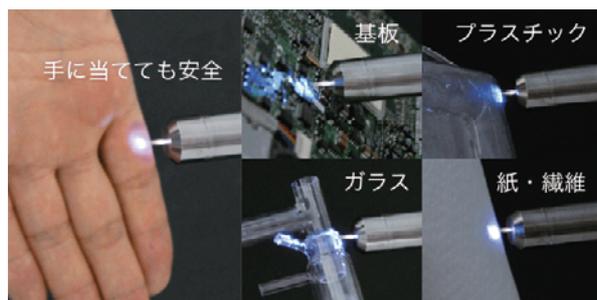


図2 ダメージフリーなため、様々な物質に照射可能。

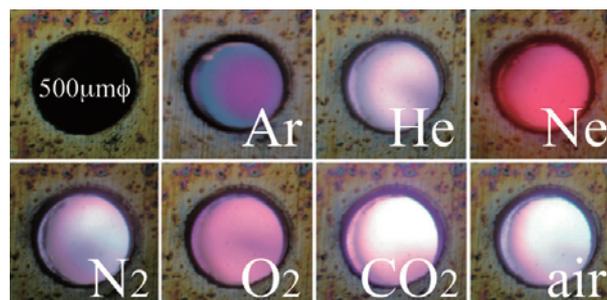


図5 超高出力マルチガスマイクロプラズマ。

ズマを生成できる。しかし、ヘリウムやアルゴン等の単原子分子以外のガスでは、安定なプラズマ生成は困難であった。そこで筆者らは、プラズマを発生させるための高電圧イグニッションパルス (>1 kV, <100 ns) と、プラズマを維持するための主放電パルス (150~300 V, 150~250 A, >1 μ s) を順次供給可能なパルス電源を開発した[7]。その結果、40 kW 以上のピークパワーを印加できるようになり、高温・高密度プラズマの生成が可能となった。さらに、従来は困難であった分子ガスの大気圧マイクロプラズマの生成も実現する事ができた[8]。プラズマの写真を図5に示す。

4.2 ハロゲン元素の高感度分析[8]

環境や半導体の分野で広く使用されているプラズマ分析装置では、一般的に大気圧アルゴンプラズマが使用されている。これは、アルゴンでは高温・高密度・高励起エネルギーのプラズマが容易に生成できるためである。しかし、医療や環境の分野で重要となってきたハロゲン元素については、アルゴンの準安定粒子よりも高いイオン化エネルギーを持つため、高感度分析が原理的に困難であった。そこで筆者らは、ヘリウムマイクロプラズマを用いてハロゲン元素の発光分光分析を行った。その結果、図6に示すようにハロゲン元素の強い発光スペクトルを観測することができた。この際の F, Cl, Br の検出下限絶対量はそれぞれ、5.0, 5.7, 10 pg であった。なお、従来のアルゴンプラズマによる検出下限は 8.9, 15, 9.1 pg である。

5. 今後の展開

近年、リニア型の大気圧プラズマ装置が開発・市販され、フラットパネルの洗浄等に利用され始めている。一般的にこれらの装置は移動のできない据え付け型の装置であったが、筆者らは高周波マッチング回路を工夫して、同軸ケーブルで安定に高周波を供給できるプラズマ源を開発した[9]。さらに、装置を軽量化することで、処理領域 25 cm のリニア型ダメージフリープラズマを開発した。プラズマ源本体の重量は 1.5 kg となっており、手で持って照射する事も可能である。27 MHz, 250 W 程度の高周波で安定に大気圧プラズマを生成できる。外観を図7に示す。

このプラズマ装置もダメージフリーであるため、金属、半導体、繊維、紙、生体、低融点材料への高密度プラズマ照射が実現できる。現在、金属や半導体の表面クリーニングのほか、紙や繊維へのガラス・セラミックスコーティングの研究を行っている。さらに、1 m の大型化実証装置の開発にも成功しているが、現段階では、使用できるプラズマガスはヘリウムとアルゴンおよび数%程度の分子性ガスの混合に制限されている。このため、このプラズマ源をマルチガス化することを目標として、電極形状と配置、ガス供給法、電力供給法などの検討を行っている。

6. おわりに

筆者らは、これらのマルチガスプラズマ源の産業応用を目的として平成20年7月に株式会社プラズマコンセプト東京を起業し、東京工業大学発ベンチャー企業の第50号に認

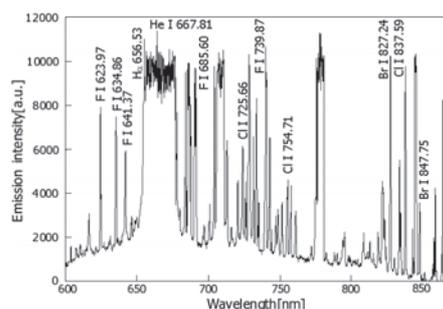


図6 ハロゲン元素の発光スペクトル。

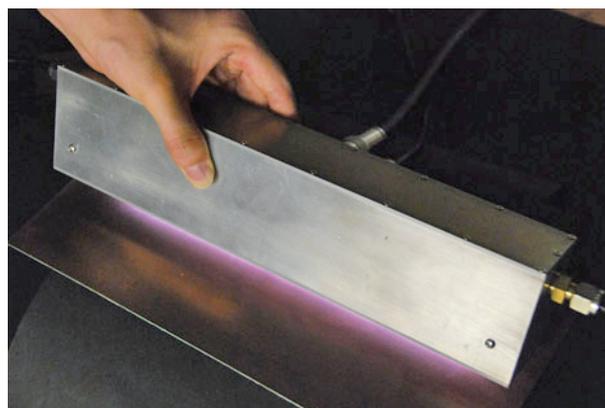


図7 リニア型ダメージフリープラズマ。

定された。学術的な共同研究等は研究室を窓口とし、装置の販売や試験的なプラズマ照射実験等は、企業側を窓口として活動を行っている。

ご興味をお持ちの方はお気軽にご連絡ください。

東工大沖野研究室：<http://www.es.titech.ac.jp/okino/>

(株)プラズマコンセプト東京：<http://www.pc-tokyo.co.jp/>

参考文献

- [1] H. Miyahara, A. Okino, Y. Mizusawa, T. Doi, M. Watanabe and E. Hotta, 31st The Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies, 197 (2004).
- [2] 目黒太一, 宮原秀一, 中島尚紀, 堀田栄喜, 沖野晃俊: 電気学会プラズマ研究会, PST-07-069 (2007).
- [3] H. Miyahara, T. Kageyasu, W. Kumagai, K. Takimoto, E. Hotta, R. Shimada and A. Okino, The Sixth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, 312, P4009 (2007).
- [4] A.R. Ravishankara, J.S. Daniel and R.W. Portmann, Science 326, 123-125 (2009).
- [5] M. Logan and J.G. Farmer, Anesthesia and the ozone layer 645-647 (1989).
- [6] 後藤優, 佐々木良太, 宮原秀一, 堀田栄喜, 沖野晃俊: 電気学会論文誌 A 分冊, 130, 3 (2010). (印刷中).
- [7] 熊谷航, 宮原秀一, 影安泰千, 瀧本和靖, 嶋田隆一, 堀田栄喜, 沖野晃俊: 第68回分析化学討論会, 34 (2007).
- [8] Y. Nagata, H. Miyahara, E. Hotta, A. Okino: 2008 Winter Conference on Plasma, p.31, Th04 (2008).
- [9] 佐々木良太, 熊谷航, 宮原秀一, 嶋田隆一, 堀田栄喜, 沖野晃俊: 電気学会論文誌 A 分冊, 129, 12 (2009). (印刷中).