大気圧非平衡プラズマの構造と物質変換への応用*

野崎 智洋*¹・岡崎 健*¹

Joachim HEBERLEIN*²・Uwe KORTSHAGEN*²

(受理2004年4月13日, 掲載決定2004年9月3日)

Structure of Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasmas and
Application to Advanced Materials Processing

Tomohiro NOZAKI*¹, Ken OKAZAKI*¹,
Joachim HEBERLEIN*² and Uwe KORTSHAGEN*²

*¹Department of Mechanical and Control Engineering, Tokyo Institute of Technology
3-12-1 O-okayama Meguro, 1528552 Tokyo Japan

*²University of Minnesota, Department of Mechanical Engineering
111 Church St Minneapolis, MN 55455 USA

(Received April 13, 2004, Accepted September 3, 2004)

1. はじめに

地球環境問題に対する関心の高まりとともに, 有害物質の分解や燃料改質をはじめとする, エネルギー・環境分野へのプラズマの化学的利用が急速に展開しており, これに適した各種プラズマの発生法や新しい反応プロセスの創成, その応用に関する研究が行われている. とりわけ大気圧非平衡プラズマは, 常温常圧で反応活性な場をシンプルな装置で形成できるうえ, 減圧や高温化に伴う反応器材料が受ける制約がほとんどないなど優れた特徴を有していることから, エネルギー・環境分野へ適用する上で最も適したプラズマ発生法の一つとして注目されている¹⁾. 一般に, 大気圧ではストリーマ形式の絶縁破壊が生じやすく, 直径数100 μm のフィラメント状の微細放電が時間・空間的にランダムに形成される. このような高気圧反応性プラズマとして誘電体バリア放電がよく知られており, オゾン合成, 排ガス浄化, 燃料改質

など気相反応を中心に利用されている. これに対し, 空間均一性が極めて高い大気圧グロー放電が上智大学の岡崎 (幸)・小駒らの研究グループによって考案され²⁻³⁾, 表面改質や薄膜合成など表面反応を中心に基礎・応用研究が行われるようになった. 従来, 殆どのプラズマプロセスは減圧下で行われている. これは低圧プラズマが絶対的に優れているというよりも, そもそも大気圧では(均一な)プラズマのカップリングが難しくプラズマプロセスそのものを構築できなかったことによる. 大気圧で同等のプロセスを構築できれば, プロセスの簡素化, 省エネルギー, 処理速度の向上が期待できるほか, 究極的には大気圧プラズマだからこそ可能となる新規プロセスを創出できる可能性もある. また, $10^{-1} \text{ Pa} \sim 10^5 \text{ Pa}$ (大気圧) まで操作圧力を拡張できれば, 減圧から大気圧まで含めた統一的なプラズマケミストリーの理解が可能になるため, 基礎・応用ともに魅力的な分野として大きな注目を集めている. 大気圧グロー放電の基礎と応用に関する現状は他の優れた総説を参照いただくこととして⁴⁾, 本稿では, ストリーマ形式の誘電体バリア放電と対比しながら大気圧グロー放電の基本特性を解説した後, これをカーボンナノチューブ合成へ応用した例を紹介し, 大気圧プラズマ CVD プロセスの特性や問題点

* 平成16年2月18日, スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会で発表

*¹ 東京工業大学機械制御システム専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

*² ミネソタ大学機械工学科 (111 Church St SE, Minneapolis, MN 55455, USA)

を解説する。さらに、ミネソタ大学・機械工学科、High Temperature & Plasma Lab⁵⁾との共同研究によって開発された、Atmospheric Pressure Radio-Frequency Discharge (APRFD) とナノチューブ合成への応用について述べる。大気圧グロー放電とは別に、ストリーマ形式の誘電体バリア放電 (DBD) を用いたメタンの水蒸気改質⁶⁻⁸⁾、マイクロプラズマによる天然ガスの液化 (メタノール直接合成)⁹⁻¹¹⁾、分光計測に関する研究^{12,13,22)}の詳細は文献を参照されたい。

2. 大気圧非平衡プラズマと誘電体バリア放電

大気圧で非平衡プラズマ (電子温度 $\gg$ ガス温度) を形成する方法は、(1)電極間に誘電体などの絶縁物を挿入する「バリア放電タイプ」、(2)著しい不平等電界を形成する「コロナ放電タイプ」、(3)短パルス電圧 ($<1\ \mu\text{s}$) を印加する「パルス放電タイプ」に大別できる。それぞれが単独で用いられるわけではなく、実際にはこれらを組み合わせることが多い。ここでは最もポピュラーな誘電体バリア放電に着目し、大気圧非平衡プラズマの発生原理と基本特性を概説する。大気圧グロー放電 (Atmospheric pressure glow discharge, APG) は、その放電構造に着目して命名されており、ストリーマ絶縁破壊形式の誘電体バリア放電 (Dielectric barrier discharge, DBD) と明確に区別されているが、いずれも電極間に誘電体を挿入したバリア放電電極系で形成される過渡的なパルス放電であることから APG は DBD の一形式である。

2.1 DBD: Dielectric Barrier Discharge

図1は、DBDの電圧・電流波形と電極間の発光分布である。印加電圧は80 kHzの正弦波高電圧、上側は銅電極、下側は厚さ0.5 mmの誘電体 (ガラス板) を挿入している。誘電体を含む電極系は一種のコンデンサとみなせるため交流電圧を印加しなければならない。DBD

の特徴はストリーマ形式の絶縁破壊が生じることで、図に示したように直径約100 μm のフィラメント状のプラズマが時間・空間的にランダムに形成され、電極間の広い範囲を電離する。ストリーマが進展する速度は、外部電界の大きさによって決まる電子のドリフト速度の約10倍に達し ($10^8\sim10^9\ \text{cm/s}$)、これに伴いスパイク状のナノ秒コンド電流パルスが電圧の半周期に複数観察される。個々のストリーマが非平衡プラズマ源に相当しており、オゾン生成、エキシマランプ、排ガス処理、有害物質の分解、除菌・殺菌、燃料改質など、気相反応を中心に幅広く応用が検討されている¹⁴⁻¹⁵⁾。

ストリーマはナノ秒コンドで生成と消滅を繰返すことから、ストリーマの集合体と電源はほとんど結合しておらず、商用から高周波まで様々な電源を使って簡単にDBDを形成できる。個々のストリーマにおける電子密度は $10^{12}\sim10^{13}\ \text{cc}^{-1}$ 、電子エネルギーは最大で1-10 eVとされているが¹⁶⁾、原料ガスと誘電体を含むリアクタ構成でストリーマ単体の性質が決まれば、プロセス全体の性能は大略決定される。周波数、印加電圧波形などの外部パラメータは、ストリーマの発生頻度を変えるだけで、ストリーマ単体における電子数密度や電子エネルギーまで制御するには至らないことが多い。ラボスケールでプロセスを最適化すれば、比較的簡単にスケールアップできる利点はある反面、これは反応制御性が低いことを意味している。近年では、触媒、音場、気泡、液中場などと組み合わせたプラズマ・ハイブリッドシステムが高効率化に有効な手段として注目をあつめており好成績を残している¹⁷⁾。

2.2 APG: Atmospheric Pressure Glow-discharge

図2は $\text{He}:\text{CH}_4=98:2$ を用いて大気圧グロー放電 (APG) を形成した時の電圧・電流波形、及び発光分布である。原料ガスを除けばDBDと同じ条件でプラズマを形成しているが、APGは水平方向に均一な発光が確認されており、印加電圧の半周期に単一の電流パルスが

図1 DBDにおける電圧・電流波形と発光分布。露光時間1.2 ms, CH_4 : 100%。

図2 APGにおける電圧・電流波形と発光分布. 写真左は正電流パルスに同期して撮影した結果(露光時間1 μs (100フレーム)). 写真右は負電流パルスに同期.

形成されるようになる。金属電極が陰極になる場合、発光強度の強い負グローに相当する領域が出現し(写真左), 誘電体が陰極となる場合には負グローが厚くなる(写真右)。DBD との大きな違いは、タウンゼント形式の絶縁破壊が生じることで、放電電流が発達する前の低電流プラズマに相当する。

ヘリウムの準安定励起種(20 eV)は寿命が長い上ほとんどの原料ガスを電離することができるため(Penning 電離), 絶縁破壊電圧は他のガスよりかなり低い。よって原料を多量のヘリウムで希釈すれば電子がだれがストリーマへ転化しにくく, 比較的簡単に大気圧グローを形成できる。電流パルスの立ち上がりには電子衝突電離と Penning 電離が主要な電離メカニズムとなる。電流がピークに達する頃, 低圧グロー放電と類似した陰極グロー, ファラデー暗部, 陽光柱が形成され, このとき陰極グロー内部の電子数密度は 10^{11} cc^{-3} に達する¹⁸⁻¹⁹⁾。電流パルスが減衰した後, Penning 電離によって次の放電開始に必要な電子が供給・維持され($> 10^6\text{--}10^7 \text{ cc}^{-1}$), 次の半周期で再び単一電流パルスが形成される。非放電期間の残留電子が消滅するまでに次の放電が発生しなければならず, 一般に10 kHz 以上の高周波電源が必要とされている。電流の急激な立ち上がりと同時に電極間電圧は低下するため sub-normal 域の放電である。よって放電は不安定で過渡的にしか存在しえず, 多量の放電電流が流れる場合には熱的な不安定性により安定なグロー放電を維持できない可能性がある。

これに対し, 安価な窒素を用いても APG を形成することができる。ヘリウムと同様, 窒素の準安定励起種を介した Penning 電離が主要なメカニズムと考えられている。ヘリウムの場合, 数%の不純物の存在によって Penning 電離が促進されるが, 窒素の場合には逆に抑制される。窒素ベースの APG では不純物濃度は1000 ppm 以下に抑える必要があり, CVD などへの応用は限られる²⁰⁻²¹⁾。電力密度で比較すれば, ヘリウム, 窒素ともに

概ね10 W/cc であるが, 電子密度はヘリウムより約3桁低く最大でも 10^8 cc^{-1} にしか達しない¹⁸⁾。過剰な電力消費は窒素の振動励起に起因すると考えられる。電流密度が低いことから陽光柱も形成されず, 電圧・電流特性から典型的なタウンゼント形式の放電と考えられている。

2.3 大気圧非平衡プラズマの熱構造

減圧下で形成される非平衡プラズマとは異なり, 大気圧下では粒子間の衝突周波数が高いため, プラズマに注入した電気エネルギーは種々の衝突過程を経て熱エネルギーへと変換されやすい。その究極の状態が熱プラズマであり, 気体が絶縁破壊した後アークへ進展すればプラズマ温度は数万度に達する。一方, 誘電体バリア放電では電極間の誘電体が放電電流を抑制するため放電がアークまで進展せず, プラズマの熱化が著しく進行する前に電気エネルギーの注入を断つことで非平衡状態を形成している。したがって, 原料気体の電離や励起を促進したり, 反応選択性を向上させることはもちろん, プラズマの熱化を抑制することがプロセスの高効率化において重要な課題である。このような観点から, CH ($A^2\Delta$: 431.5 nm) ラジカルの回転温度に基づいたガス温度計測法を確立し, 実際に化学反応が生じているプラズマ反応場のガス温度及びガス温度分布を実測した。これにより DBD と APG の熱構造を明確に区別し, 大気圧非平衡プラズマ反応場の熱化と伝熱のメカニズムを考察した^{13,22)}。

図3にDBDの電極間(1 mm)のガス温度分布を示す。消費電力の増大と共に電極間の温度は上昇するが, 冷却効果が小さい電極の中心部分で著しい。電力をゼロに漸近させても, ガス温度は水冷電極の壁温度(室温)より100 K 以上高い温度を示している。個々のストリーマにおける消費電力はリアクタ構成及び運転条件によってほぼ決定され, 外部回路で計測した電力と共にゼロに漸近しないためである。大気圧グロー放電の場合(図4), 金属電極近傍の負グローで最も顕著にガス温度が

図3 DBDの電極間温度分布. 電極面積: 8 cm², CH₄: 100%, ● 17 W ▲ 20 W ■ 25 W.

図4 APGの電極間温度分布. 電極面積: 8 cm², CH₄: He=98:2, ● 6 W ▲ 10 W ■ 15 W.

上昇する. 誘電体電極近傍の負グローに起因したガス温度上昇も確認できるが僅かである. 電力を増大させれば負グローでのみ顕著にガス温度が上昇していく. DBDでは電極間ではほぼ均等に原料ガスが活性化されているのに対し, APGでは負グローが形成される電極表面で原料が活性化されていることがわかる.

3. APGによるカーボンナノチューブの合成

3.1 一般的なAPGによるナノチューブ合成

これまでに明らかにした大気圧グロー放電の基本特性をベースに, カーボンナノチューブ合成用のリアクタを開発し, 実際にCVDを行った. 主な実験条件は表1に示すとおりで, 合成されたCNTはRaman (JASCO NRS-1000), SEM (HITACHI S-4700), TEM (JEOL JEM-3010) を用いて分析した. 実験装置及び実験結果の詳細は他の論文を参照頂くこととし²³⁻²⁴⁾, ここでは結果の概要を説明する.

図5(a)はCNT成長初期(5 min後)の基板表面の状態をSEMで観察した結果である. 基板表面はフラットであるが, Ni微粒子の直径は20-70 nmで分布している. ナノチューブはNi粒子とほぼ同じ外直径を有しており, 先端に触媒微粒子を保持したまま基板から垂直に成長をはじめている. その後, 約30分で同図(b)に示すCNTが得られた. H₂/CH₄比を10で保ったままヘリウム濃度を50%まで低減してストリーマ形式のバリア放電を適用した場合, 表面が著しく劣化しCNTは合成されなかった(図5(c)). 図6に示すFE-TEMの結果が

図5 SEMによる観察

表1 実験条件

Quartz substrate: φ25 mm × 1.0 mm with 20 nm Ni						
He	H ₂	CH ₄	Gap	Pressure	Temp.	Time
900 sccm	100 sccm	0-20 sccm	2 mm	760 Torr	400-700°C	5-30 min

図6 TEMによるCNTの壁構造の観察

ら、合成されたものはチューブ構造をもつ多層カーボンナノファイバーであることがわかる。管壁は数十層に重なり合っているが、層間隔は約0.34 nmで、グラファイトの面間距離0.3354 nmとよく一致している。触媒微粒子の性状は壁構造にも大きな影響を及ぼす。Ni粒子が不定形に凝集すると、図6(b))のように中空ナノファイバーが成長しやすい。図6(c)によれば、CNT端部のNi粒子はさらに細かい微粒子が凝集した結果であることを示唆しており、必ずしも理想的な状態でCNTが成長していないことを示唆している。

4. APRFDの開発とナノチューブ合成

CNTの合成にはプラズマ密度の高い負グローの形成が不可欠で、これによりCNTを合成することが可能となる。一方、合成されたCNTはグラファイト結晶に多くの欠陥を有するうえPECVDの特徴の一つであるCNTの配向成長に至っていない。触媒金属の調整や原料供給方法などにも課題は残るが、プラズマ側から見た本プロセスの大きな欠点として、プラズマの不連続性が上げられる。図2にも示したように、実効的なCNTの成長は正の放電電流が流れる約500 ns間しか起きていない。実質的な合成時間は反応時間の1/10-1/100程度であり、大気圧プロセスであるにも関わらず成長速度は0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度であり（減圧プラズマの場合0.5-6 $\mu\text{m}/\text{min}$ ）、実験条件によっては数珠状のCNTも観察された。このような欠点を克服する手段として、RF（13.56 MHz $\gg (2 \times 500 \text{ ns})^{-1}$ ）で駆動する大気圧グロー放電（APRFD: Atmospheric Pressure Radio-Frequency Discharge）を開発しCNTの合成を行った。高周波励起によって時間的にほぼ連続的なプラズマを形成すれば、CNTの配向性を改善すると共に処理速度を短縮できる可能性がある。また、イオン・電子が電極間に補足されるため放電維持電圧が低下し、グロー放電の安定性をさらに向上することができる。Heを用いる場合には電極間の誘電体がなくても安定なグロー放電を維持でき

図7 Atmospheric Pressure Radio-Frequency Discharge Reactorの模式図

る²⁷⁻²⁸⁾。

4.1 実験装置

プラズマリアクタの構成を図7に示す。大きな変更点として、周波数13.56 MHzのRF電源を用いたこと、電極間の誘電体を取り除いたこと、触媒金属をNi/Crの多層合金に変更したことが上げられる。プラズマを点火するために特別な装置・手法は用いておらず、印加電圧の増加によってプラズマが形成されれば、比較的良好なマッチングが取れる。電極間距離が4 mmと短く浮遊容量が大きくなるため、リアクタと並列にインダクタを挿入し過剰な変位電流を抑制した。Ni, Feなどの触媒金属をCr, Ti, Moなどの合金として用いることで、触媒ナノ粒子の反応活性が高まることが報告されている²⁹⁾。よって本実験ではSi基板にSiO₂-100 nm, Cr-20 nm, Ni-10 nmをコーティングした基板を用いた。この基板は加熱された下電極上に置かれ、プラズマ処理される。

4.2 APRFDの基本特性

図8は発光分布をCCDカメラで撮影した結果である。電極直径は30 mmで、1/2°角のSi基板を加熱された下側電極の上に置いている。原料ガス（H₂/CH₄）の

図8 APRFD の発光分布

図9 APRFD によって合成された CNT

濃度を増加させるにしたがって、維持電圧、放電電流は単調に増加するとともに、発光領域は半径方向に収縮する。基板のエッジには僅かにプラズマが集中する傾向が見られるが、印加電圧の80%~90%が両電極のシースにかかっていると考えられ、これがストリーマへと遷移して電極間を短絡する可能性は低い。ただし、圧力（分子数密度）が一定のもと、電流密度がある値を超えるとグロー放電からアーク放電へ遷移する傾向がある。

4.3 ナノチューブの配向成長

水素濃度ゼロで合成を行った結果を図9(a)に示す。原料ガス濃度が低いため（約0.5%）APRFDの安定性は良いものの、直径約20~30 nmの繊維状の固形炭素がランダムに堆積しており、その成長速度は約0.08 $\mu\text{m}/\text{min}$ と遅い。水素は触媒粒子に堆積したアモルファスカーボンを除去し、触媒活性を維持する上で不可欠であることがわかる。同図(b)に示した2つの写真は、H₂/CH₄を加えて合成を行った結果である。基板の位置によって生成物の性状は異なるものの、比較的直線性のよい配向したCNTが合成された（0.2~0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ ）。原料濃度（H₂/CH₄）が高くなるほどプラズマを維持するために高電圧が必要となる。触媒粒子はシース内部の電

界に沿って伸びやすいため、配向性が改善されたものと考えられる。一方、気相で生成したと見られるカーボンの微粒子がナノチューブ間に堆積していることがわかる。例えば、アセチレンを原料として用いた場合にはグラファイトが堆積しやすく、チャンバーを汚染すると同時に気相で生成されたグラファイトがスパークを誘発するため基板が著しく損傷する問題が生じた。原料ガスを高くするほど、(1)高電圧を印加してCNTを配向させやすく、(2)成長速度を高くできる傾向があるものの、(3)気相で煤が発生しやすい、(4)スパークが発生しやすいなどの問題が生じる。

5. おわりに

大気圧で均一な非平衡プラズマを形成し、ナノチューブを高速処理できる新しい大気圧プラズマプロセスの可能性を示すことができた。大気圧プロセスでは気相反応影響が極めて大きく、事実上のプリカーサはメタンから生成される2次反応物（C₂H₂, C₂H₆, C₃H₈, etc）であり、外部パラメータだけからプロセス特性を予測することは容易ではない。また、大気圧ではプラズマの拡散が殆どないため、電極面積に関わらず対称なプラズマが形

成され、CNTの配向に適したセルフバイアスは得られにくいことも明らかとなった。また、原料ガス組成とプラズマ特性が互いに強くカップリングしており、プラズマの反応特性と電気特性を独立に制御する方法も考案しなければならない。一方、APRFDを用いれば誘電体を必要としないため、電極配置や基板の種類（導電性の有無）の制約が少なくなる。セルフバイアスが期待できないものの、誘電体がなければ外部電源により別途バイアスを制御できる可能性もある。今後、APRFDの基本特性を明らかにすると同時に、Arなど安価なガス置換の可能性を検討する予定である。

【文 献】

- 野崎智洋, 岡崎 健: 高温学会誌, **28**(3) (2002) 113-121.
- S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki: J. Phys. D: Appl. Phys., **21** (1998) 838-840.
- S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara and Y. Kimura: J. Phys. D: Appl. Phys., **26** (1993) 889-892.
- プラズマ・核融合学会誌: 小特集: 大気圧グロー放電の発生と応用, **79**(10) (2003) 1000-1032.
- <http://www.me.umn.edu/divisions/tht/highT/>
- 野崎智洋, 岡崎 健, 角 茂: 高圧ガス協会誌, **40**(11) (2003) 942-947.
- T. Nozaki, N. Muto, S. Kado and K. Okazaki: Part 1, Catalysis Today, **89** (2003) 57-65.
- T. Nozaki, N. Muto, S. Kado and K. Okazaki: Part 2, Catalysis Today, **89** (2003) 67-74.
- T. Nozaki, A. Hattori, S. Kado and K. Okazaki: The 3rd Int. Workshop on Basic Aspects of Non-equilibrium Plasmas Interacting with Surfaces, Awaji Himeji, February 7-8, 2003, 28.
- T. Nozaki, S. Kado, A. Hattori, K. Okazaki and N. Muto: Studies in Surface Science and Catalyst, Elsevier, (2004) in print.
- T. Nozaki, A. Hattori, K. Okazaki and S. Kado: Catalysis Today, submitted 2004 (March).
- T. Nozaki, Y. Unno, Y. Miyazaki and K. Okazaki: J. Phys. D: Appl. Phys., **34** (2001) 2504-2511.
- T. Nozaki, Y. Miyazaki, Y. Unno and K. Okazaki: J. Phys. D: Appl. Phys., **34** (2001) 3383-3390.
- 水野 彰: 応用物理第, **72**(4) (2003) 457-461.
- U. Kogelschatz: Plasma Sources Sci. & Technol., **11** (2002) A1-A6.
- B. Eliasson, M. Hirth and U. Kogelschatz: J. Phys. D: Appl. Phys., **20** (1987) 1421-1427.
- 山本俊昭: 応用物理第, **69**(3) (2000) 284-289.
- F. Massines, P. Segur, N. Gherardi, C. Khamphan and A. Ricard: Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 8-14.
- Y. Honda, F. Tochikubo and S. Uchida: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, **41**(11A) (2002) L1256-L1258.
- S. F. Miralai, E. Monette, R. Bartnikas, G. Czeremuszkin, M. Latreche and M. R. Wertheimer: Plasmas & Polymers, **5**(2) (2000) 63-77.
- N. Gherardi, S. martin and F. Massines: J. Phys. D: Appl. Phys., **33** (2000) L104-L108.
- T. Nozaki, Y. Unno, Y. Miyazaki and K. Okazaki: Plasma Sources Sci. & Technol., **11** (2002) 431-438.
- T. Nozaki, Y. Kimura and K. Okazaki: J. Phys. D: Appl. Phys., **35** (2002) 2779-2784.
- T. Nozaki, Y. Kimura and K. Okazaki: Proc. of 16th ESCAMPIG/5th ICRP Joint Conf., Grenoble France, 2002, **1** 37-38.
- K. Otsuka, S. Kobayashi and S. Takenaka: Appl. Catal. A: General, **210** (2001) 371-379.
- V. I. Merkulov, A. V. Melechko, M. A. Guillorn, D. H. Lowndes and M. L. Simpson: Appl. Phys. Lett., **79** (18) (2001) 2970-2972.
- X. Yuan and L. L. Raja: IEEE Trans. on Plasma Science, **31**(4) (2003) 495-503.
- A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn and R. F. Hicks: IEEE Trans. on Plasma Science, **26**(6) (1998) 1685-1694.
- A. M. Cassell, S. Verma, L. Delzeit and M. Meyyappan: J. Han, Langmuir, **17** (2001) 260-264.