導電セラミックスをトリガーとする 大気圧非平衡プラズマプロセッシング

清 川 和 利*, 杉 山 和 夫*

Atmospheric Pressure Non-Equilibrium Plasma Processing Induced by Electrically Conductive Ceramics

Kazutoshi KIYOKAWA* and Kazuo SUGIYAMA*

Key Words : Non-Equilibrium Plasma, Atmospheric Pressure, Microwave Irradiation, Perovskite-Type Oxide

近年、大気圧下においても真空中に類似する非平衡プラズマの発生技術が開発され注目をあびている。本稿ではわれわれが開発した導電セラミックスを利用した大気圧非平衡プラズマプロセッシングについて記述する。

1. はじめに

現在、プラズマプロセス技術は、その高い反応性や発光現象を活かしてさまざまな分野で利用されている。中でも、薄膜形成や表面処理など半導体プロセス分野への利用は代表例といえる。この半導体分野ではプロセスの低温化や安定性が求められ、減圧下の非平衡(低温)プラズマが広く用いられている^{1)~3)}。

しかし、大気圧下の非平衡プラズマ(大気圧非平衡プラズマ)が実用可能になれば、装置コストの低減だけでなく、新たな利用分野への拡大が見込まれる。大気圧下のプラズマの応用としては、コロナ放電を利用した集塵技術などは、その歴史が古い⁴⁾。しかし、表面プロセスなどへの利用としては開発途上の技術であり、方法が確立されていない。逆に言えば、大幅な発展が期待できる分野であるともいえる。それを反映するかように、大気圧非平衡プラズマプロセスに関する研究発表が、近年増加してきている^{5)~8)}。

一方、われわれはペロブスカイト型複合酸化物などの固体試料に大気圧下アルゴン気流中でマイクロ波照射していた際に、プラズマが発生することを見いだした。この現象は新しい大気圧プラズマの発見であった。

本稿では、この大気圧プラズマの詳細、並びに同プラ

ズマの化学プロセスへの応用について紹介する。

2. プラズマの状態解析

ここでは、プラズマ発生能を有する固体試料(プラズマ発生物質)を用いて発生させた大気圧プラズマの特徴について述べる。

2.1 大気圧プラズマの特徴

プラズマ発生装置の概略を図1に示す。本装置はマイクロ波発振器・導波管・反応管から成っている。反応管には石英管(内径 15 mmφ)を用いた。プラズマ発生物質にはペロブスカイト型酸化物である $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ を用いた。発生物質を反応管内に充てんし、アルゴンガスを導入した後、マイクロ波を照射してプラズマを発生させた。

図1 プラズマ発生装置の概略図。プラズマ発生物質を石英製反応管内にセットし、アルゴンガスを流しマイクロ波(2.45 GHz)を照射するとプラズマが発生する。

* 埼玉大学 工学部 (〒338-8570 埼玉県浦和市下大久保 255)
Fac. of Eng., Saitama Univ. (255, Shimo-Okubo, Urawa-shi, Saitama 338-8570)

図2 大気圧アルゴンプラズマの発光スペクトル。減圧低温プラズマと同様で、4s-4p遷移に帰属されるピークが観測される。

図3 大気圧アルゴンプラズマ内の電子温度とガス温度。電子温度がガス温度よりも遙かに高い非平衡(低温)プラズマ状態であることがわかる。

図2に大気圧アルゴンプラズマの発光スペクトルを示す。811nmを最高強度として697~852nm間にスペクトルが見られる。これらのスペクトルは、すべてアルゴン原子の4s-4p間の遷移⁹⁾に基づいた発光スペクトルである。ここで見られたスペクトルは、減圧下で発生したアルゴン非平衡プラズマのスペクトルと同様¹⁰⁾で、これは準安定状態のアルゴン励起原子がプラズマ中に存在することを意味している。

図3に大気圧アルゴンプラズマの電子温度およびガス温度を示す。電子温度の測定にはトリプルプローブを、またガス温度の測定にはシース型熱電対を用いた。マイクロ波電力250~450Wにおいて、電子温度は2~4eVの範囲にある。また、ガス温度は数100°Cであることがわかる。1eVは約1万度に相当する¹¹⁾ことから、電子温度がガス温度よりはるかに高いプラズマ状態である。このようなプラズマは、電子と気体粒子との間に熱的平衡関係のないいわゆる非平衡プラズマ¹²⁾と呼ばれる範ちゅうに属する形態である。

図4 圧力変化にともなうアルゴンプラズマ発光強度の変化。測定ピークは811nm。管内の圧力を1Torrとしたときの発光強度を基準としている。プラズマ発生物質を用いる本法の場合には高圧下でもプラズマを維持することができる様子がわかる。

2. 2 従来方式との比較

従来方式のマイクロ波非平衡プラズマ(プラズマ発生物質なし)は、減圧下でなければ放電が持続しない。そこで、本法(プラズマ発生物質あり)の特徴を明確にするために、反応管内の圧力を減圧下から大気圧まで変化させ、その状態を観測した。結果を図4に示す。

実験は、始めに反応管内の圧力を1Torrまで減圧してプラズマを発生させ、徐々に圧力を上昇させていった。その結果、プラズマ発生物質を用いない従来方式の場合、1Torr付近ではグロープラズマが発生した。そして、徐々に圧力を上げていくと、40Torr付近で消失してしまった。これは既知の結果と一致するもので、圧力が高くなることにより電子の平均自由行程¹³⁾が短くなったため、放電を維持できなくなったものである。

一方、プラズマ発生物質を用いた場合、1Torrにおいてグロープラズマが発生し、徐々に圧力を上げていくと、従来方式では難しかった大気圧(760Torr)付近の圧力域でも非平衡プラズマを維持できた。

プラズマ発生物質の存在がプラズマに与える影響を調べるため、プラズマ空間内の電子密度を従来方式プラズマと比較して測定した。測定は両プラズマを比較するため、10Torrで行った。その結果、プラズマ発生物質を用いた場合には、マイクロ波の出力が小さくてもプラズマの維持ができ、またプラズマ中の電子密度が高いことがわかった。この現象は、プラズマ発生物質からの電子放出がプラズマの維持に寄与していることを示唆している。

2. 3 添加ガスの利用

実際のプロセスにプラズマを応用する場合には、プラズマの反応性を高めるために混合ガスを利用することが多い。そこで、アルゴンに水素または酸素を添加してプ

図5 大気圧アルゴンプラズマに添加ガスを混合したときの発光スペクトル。(a)は水素を、(b)は酸素を10%添加した場合。いずれの場合も、添加ガスが効率よく励起されることがわかる。

ラズマを発生させ、その発光スペクトルを調べた。図5にその結果を示す。(a)は水素添加、(b)は酸素添加の場合である。いずれも、添加ガスの濃度は10 vol%である。水素添加の場合、アルゴンプラズマ(図2)に見られた励起アルゴン原子に基づくピークのほかに、励起状水素原子に基づく非常に強いピーク(H α)が656 nmに見られた。一方、酸素添加の場合には励起状酸素原子に基づく強いピークが、777 nmに観測された。

従来の減圧下プラズマでは、アルゴンと水素あるいは酸素が共存する場合には励起状アルゴン原子に基づく発光強度が強く、図5のような水素や酸素のスペクトルは観測されない。それゆえ、本法の特徴は添加ガスが効率よく励起されることであり、実際のプロセスを考えた場合有用である。

3. プラズマ発生物質の役割

プラズマ発生物質を用いることにより、大気圧非平衡プラズマを発生させることができた。そこで、プラズマの発生に影響を及ぼしているプラズマ発生物質の特性について調べた。

3. 1 プラズマ発生物質

大気圧プラズマの発生を最初に確認した物質は、La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃というペロブスカイト型の結晶構造を有する複合酸化物であった。この物質はNO_xの分解や完

● : La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, ■ : La₂O₃, ▲ : Co₃O₄

図6 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃の焼成温度と構造の変化。高温焼成によりペロブスカイト構造であるLa_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃に基づくピークが出現するとともに、プラズマ発生能が発現する。

表1 プラズマ発生物質の探索結果。プラズマを発生した物質は導電性と耐熱性を有し、マイクロ波吸収性能が高いものが多かった。

プラズマを発生した物質	発生しなかった物質
La _{1-x} Sr _x CoO ₃ (x=0~0.6)	ZrO ₂ SiO ₂ Ta ₂ O ₅
LaNiO ₃ LaMnO ₃	TiO ₂ Al ₂ O ₃ AlN
MnO ₂ SnO ₂ TiC SiC	BaTiO ₃ SrTiO ₃
Si C (グラフイト)	SrCoO ₃ NaNbO ₃ etc.

全酸化触媒としてよく知られた酸化物である。

このLa_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃の焼成条件とプラズマの発生の関係について調べた。図6に焼成温度とXRDプロファイルの変化を示す。焼成温度が500°Cや750°Cと低い場合には、La₂O₃やCo₃O₄などの混晶であったが、焼成温度が850°Cのときにはペロブスカイト型結晶相が形成されていた。各焼成温度の物質を用いてプラズマ発生を試みたところ、La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃の場合のみプラズマの発生が見られた。また、ペロブスカイト型構造の出現とともに導電性が向上することも確認でき、固体の導電性とプラズマ発生能との間に相関性が認められた。

この物質のほかに大気圧非平衡プラズマを発生させる物質があるかどうかを探索したところ、表1に示すような物質にプラズマ発生能を見いだすことができた。プラ

図7 マイクロ波照射時のプラズマ発生物質の表面温度の上昇。測定には放射温度計を用いた。プラズマを発生する物質はマイクロ波吸収性能が高いことがわかる。マイクロ波出力は 400 W。

ズマを発生した物質に共通する性質は、耐熱性かつ導電性を有していることである。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ と同じペロブスカイト構造を持つ金属酸化物であっても、絶縁性の BaTiO_3 や NaNbO_3 などではプラズマの発生は見られなかった。

3.2 マイクロ波吸収能力

さらに調査していくと、プラズマの発生のためにはマイクロ波の吸収能力が重要であることがわかってきた。マイクロ波を導電体に照射すると表層部分に誘導電流が生じる表皮効果と呼ばれる現象が起き、導電体の表面が加熱されることが知られている^{14),15)}。そこで、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ にマイクロ波を照射し、表面温度の変化を放射温度計で調べた。図7に温度変化を示す。マイクロ波の吸収により試料表面の温度が、急激に上昇していることがわかる。わずか数秒で750°Cにまで達した。さまざまな試料の表面温度を測定したところ、マイクロ波の吸収による表面の温度上昇がプラズマ発生のためには不可欠であり、かつ試料の仕事関数が小さい物質の方がプラズマを発生させやすいことが判明した。これらの結果は、プラズマの発生にプラズマ発生物質からの電子放出が大きく寄与していることを示唆している。プラズマ発生物質表面から電子が放出され、その電子がアルゴン原子を励起することにより、プラズマが維持されるものと推察される。

4. 化学プロセスへの応用

本法で発生させたプラズマの化学プロセスへの応用を試みた結果を紹介する。現在、減圧下の非平衡プラズマで行われている製造工程の代替プロセスの開発を意図したものである。

4.1 ポリマーフィルムの表面改質

ポリマーフィルムは日常生活の中でたくさん使われて

図8 ポリプロピレンフィルムの表面疎水化処理。 CF_4 をアルゴンに3%添加してプラズマ処理した。わずか数分の処理でテフロンよりもはっ水性が高まっていることがわかる。マイクロ波出力は 50 W。

図9 ポリプロピレンフィルムの表面親水化処理。 O_2 をアルゴンに3%添加してプラズマ処理した。マイクロ波出力とともに親水性が向上することがわかる。

いる素材であるが、各種表面処理を施している例が多い。たとえば、大気などにさらされる部分には汚れを防ぐためには水処理がされたり、接着性をあげるため親水処理が行われることもある。ここでは、大気圧非平衡プラズマで、ポリプロピレンフィルムの表面処理を試みた例¹⁶⁾を紹介する。

はっ水処理の際に用いられるプラズマ処理ガスには、さまざまなものがある^{17)~19)}。アルゴンに CF_4 を添加した混合ガスプラズマにより処理した例を図8に示す。およそ数分の処理で、120°以上の接触角をもつ材料をつくることができた。代表的なはっ水材料のテフロンの接触角は、およそ110°²⁰⁾であることを考慮すると、高いはっ水効果が出現したことがわかる。一方、図9は添加ガスに酸素を用いておこなったポリプロピレンフィルムの親水化処理の結果である。マイクロ波出力の増加とともに、親水性が向上している。

図10 チタン基板の表面窒化処理。窒素(2%)と水素(2%)をアルゴンに添加しプラズマ処理した。処理後にはTiNのピークが出現していることがわかる。処理後の基板表面は窒化チタン特有の金色を呈していた。マイクロ波出力は400 W。

ポリエチレンテレフタレートフィルムにおいても同様の処理により材料表面の濡れ性が制御できることを確認している。このように本法では、真空装置を必要とせず、ドライプロセスでポリマーフィルムの表面改質を行うことができる。

4. 2 金属チタンの表面窒化

窒化チタンは、金色で高硬度かつ耐食性が大きいことにより金めっきの代替品や切削工具の皮膜材として用いられている。通常、減圧下のプラズマ成膜プロセスにより製品化されているが、ここでは本大気圧プラズマプロセスの利用を試みた。

窒化チタン膜を作るときには、窒素プラズマ単独よりも窒素・水素混合ガスプラズマを利用すると成膜速度が大きいことが知られている^{21),22)}。そこで、われわれも、アルゴンに窒素と水素を添加ガスとして加えてプラズマを発生させ、金属チタン表面の窒化処理を試みた。10分のプラズマ処理をした結果、プラズマ処理後のチタン基板表面は窒化チタン特有の金色を呈していた。図10に示すように、この表面を薄膜X線回折装置を用いて分析したところ、窒化チタン膜の存在^{23),24)}が確認できた。

4. 3 熱延鋼板の表面処理

製鉄で量産される鋼板は、熱延工程後に表面が黒皮と呼ばれる酸化皮膜で覆われてしまう。これを黒皮材と呼んでいる。黒皮層をいかにして除去するかが熱延鋼板製造における課題のひとつである。この黒皮層を本大気圧プラズマにより除去してみた²⁵⁾。処理には水素を添加したアルゴンプラズマを用いた。

図11にプラズマ処理前後の黒皮材の表面組成を示す。処理後には、黒皮材の存在を示す酸素のピークが著しく

図11 熱延鋼板の表面酸化皮膜(スケール)除去。水素を10%添加したアルゴンプラズマで処理した。処理後には酸化皮膜を表す酸素のピークが消失していることがわかる。マイクロ波出力は450 W。

図12 ガラス基板上的のバルミチン酸の除去。水素または酸素を10%添加したアルゴンプラズマにより処理した。酸素を添加したアルゴンプラズマで処理すると、分解温度の高い有機付着物を除去できることがわかる。マイクロ波出力は300 W。

減少している。このデータは、10数秒のプラズマ処理で表面の酸化皮膜が除去されることを示している。また、試料の表面損傷が酸洗浄よりもプラズマ処理の方が小さいことも本法の特徴である²⁵⁾。

4. 4 難分解性有機物の除去

プリント基板に残る機械油や皮脂を除去することはプリント実装技術において重要な処理工程であるが、有用なドライプロセスが見当たらないのが現状である。皮脂の主要成分はパルミチン酸であるので、ここでは難分解性有機物としてパルミチン酸を用い、これの大気圧プラズマ分解を試みた^{26),27)}。

図12にプラズマ処理前後のプリント基板表面の赤外線吸収スペクトルを示す。プラズマ処理前試料には、パルミチン酸の存在を表すC-HおよびO-H結合に基づく

図 13 一酸化窒素(NO)の分解処理。NO の濃度は 0.2%。ガス流量は毎分 0.9 リットル。アルゴンプラズマにより転化率が 90%にまで達した。

吸収がある。アルゴン・水素プラズマ処理で処理すると、O-H のスペクトルは消失したものの C-H のスペクトルは残った。水素プラズマではパルミチン酸の除去は十分ではなかったが、アルゴン・酸素プラズマで処理すると、いずれのスペクトルも消失し、パルミチン酸の分解が促進されたことがわかる。多量の酸素ラジカルが存在がパルミチン酸のプラズマ灰化に寄与したものと考えられる。

4. 5 一酸化窒素の分解

一酸化窒素はプラズマ中で高速分解されることが知られている。ここでは、アルゴン中に 0.2%の一酸化窒素を入れて本大気圧プラズマによる分解を試みた²⁸⁾。図 13 にマイクロ波出力と一酸化窒素の分解率との関係を示す。マイクロ波出力の上昇とともに分解効率が向上し、1.2 L/min の流量下でも 90%の転化率が得られた。さらに、水や酸素の共存下でも分解処理が可能であることを確かめている。

4. 5 滅菌処理

滅菌ドライプロセスを開発する目的で、本大気圧プラズマを用いてバクテリアの一種である枯草菌の滅菌を試みた²⁹⁾。胞子の残存数がゼロとなるプラズマ処理条件を探索した結果、プラズマ処理時間を 10 分間とし、表 2 に示すようにガス流量が 300 mL/min 以上で枯草菌を死滅させることができた。

5. おわりに

導電性セラミックスをプラズマの発生源とする大気圧非平衡プラズマの特徴と化学プロセスへの応用例を紹介した。本プロセスはまだ開発の途上であるが、従来の減圧下のプラズマプロセスとは棲み分け可能な新プラズマプロセスとして進展するものと考えている。特に、材料表面技術とは重要なパートナーとして本プラズマ技術は

表 2 大気圧アルゴンプラズマによる枯草菌胞子の滅菌処理。処理前の胞子数は 6×10^6 個。

ガス流量 (ml/min)	50	100	300	600	1200
残存数 (個)	2.3×10^4	8.6×10^2	0	0	0

歩んでいくものと確信している。

(1999-11-18 受理)

文 献

1) R. W. Berry, P. M. Hall, M. T. Harris ; *Thin Film Technology*, p. 191 (Van Nostrand, 1968)
2) J. L. Vossen, W. Kern ; *Thin Film Process*, p. 12 (Academic Press, London, 1978)
3) 小沼光晴 ; プラズマと成膜の基礎, pp. 119-123, 190-197 (日刊工業新聞社, 1986)
4) 小田哲治 ; 電気学会誌, **119**, 268 (1999)
5) 岡崎幸子, 小駒益弘 ; 静電気学会誌, **15**, (3), 222 (1991)
6) 小駒益弘, 岡崎幸子 ; 化学工業, **44**, (3), 232 (1993)
7) 鯉沼秀臣, 猪俣清人, 河 賢 植 ; 電気学会研究会資料, **EP-94**, 9 (1994)
8) S. Miyazoe ; *Techno-Cosmos*, **10**, 32 (1996)
9) B. N. Chapman 著, 岡本幸雄訳 ; プラズマプロセスの基礎, pp. 312-317 (電気書院, 1985)
10) 杉山和夫 ; 応用物理, **63**, (6), 588 (1994)
11) 相川孝作 ; 電子現象, pp. 20-21 (朝倉書店, 1969)
12) J. R. Hollahan, 阿部東彦, 小林弘明, 辻 理, 穂積啓一郎, 松本修 ; 低温プラズマ化学, pp. 5-7 (南江堂, 東京, 1976)
13) 電気学会 ; 放電現象, p. 17 (1964)
14) A. G. Whittaker and D. M. P. Mingos ; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **16**, 2541 (1993)
15) 越島哲夫 ; マイクロ波加熱技術集成, p. 35 (NTS, 1994)
16) K. Sugiyama, K. Kiyokawa, H. Matsuoka, A. Itou, K. Hasegawa, and K. Tsutsumi ; *Thin Solid Films*, **316**, 117 (1998)
17) N. Inagaki ; *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*, pp. 63-99 (Technomic publishing Co., Inc., U. S. A., 1996)
18) M. Strobel, C. S. Lyons, and K. L. Mittal ; *Plasma Surface Modification Polymers*, pp. 3-64 (VSP, Utrecht, 1994)
19) 奥野 敦, 中村昭生, 林 満弘, 河野 等, 池村 清 ; 神鋼電機技報, **37**, (1), 18 (1992)
20) 小駒益弘 ; 表面技術, **47**, 566 (1996)
21) O. Matsumoto ; *J. Less-Common Metals*, **84**, 157 (1982)
22) Y. Hirohata ; *J. Vacuum Society of Japan*, **42**, 81 (1999)
23) M. B. Liu, D. M. Gruen, A. R. Krauss, A. H. Reis, and S. W. Peterson ; *High Temp. Sci.*, **10**, 53 (1978)
24) Y. Igasaki ; *Thin Solid Films*, **70**, 17 (1980)
25) K. Kiyokawa, A. Itou, H. Matsuoka, M. Tomimatsu, and K. Sugiyama ; *Thin Solid Films*, **345**, 119 (1999)
26) K. Sugiyama, K. Kiyokawa, H. Matsuoka, and A. Itou ; *Proc. of 13th Int. Sym. on Plasma Chem., China*, p. 835 (1997)
27) K. Kiyokawa, A. Itou, and K. Sugiyama ; *J. of Korean Inst. of Surf. Engi.*, **29**, (5), 593 (1996)
28) K. Kiyokawa, H. Matsuoka, A. Itou, K. Hasegawa, M. Tomimatsu, and K. Sugiyama ; *Surface & Coatings Technology*, **112**, 25 (1999)
29) K. Kiyokawa, H. Matsuoka, K. Hasegawa, and K. Sugiyama ; *Proc. 1st APSPT, Taiwan*, p. 35 (1997)