

# 表面処理のための大気圧直線型マイクロ波プラズマ

進藤 春雄\*1・桑畑 周司\*2・磯村 雅夫\*2

## Atmospheric Pressure Linear Microwave Plasma for Surface Treatment of Materials

Haruo SHINDO\*1, Hiroshi KUWAHATA\*2 and Masao ISOMURA\*2

\*1Plasma Research Laboratory Co.LTD., 2-11-5-309 Aikou, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0035, Japan

\*2Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokai University, 4-1-1, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-1292, Japan

(Received June 5, 2016, Accepted January 26, 2017)

Atmospheric pressure plasma is a powerful tool for various material processing. In this article, development of atmospheric pressure plasmas are reviewed, particularly for glow-like plasma which is characterized by spreading in space and has an advantage applicable to surface treatment. One important issue in application of atmospheric pressure plasma is a large area processing, and as one candidate for the purpose, line-shaped microwave plasma in atmospheric pressure is also reviewed.

### 1. はじめに

プラズマによる材料プロセス技術は近年ますますその重要性を増している。プラズマを用いることにより、比較的簡単に各種の原子、分子過程を入手出来ることから、各種材料プロセスへの応用の膨大な分野が広がりつつある。例えば、半導体製造プロセスの約60%はプラズマ応用のプロセスであり、半導体産業におけるプラズマ技術の重要性は言を待たない。さらに、半導体分野に限られていたプラズマ技術の他分野材料プロセスへの応用も近年大きな広がりを見せ、各種材料への応用技術の確立が試みられている。例えば、フラットパネルディスプレイの製造プロセス、太陽電池パネル製造プロセス<sup>1-7)</sup>や各種フィルムの表面処理<sup>8-15)</sup>などであるが、これらのプロセスでは大面積の基板を対象とする表面処理が必要であるなど半導体技術では対象とならなかったプラズマ技術が要求されている。

一方、プラズマの応用技術の各種分野への大きな広がりの中で、大気圧環境下で生成されたプラズマのプロセスが必須となる応用分野が登場している。例えば、プラズマの医療応用<sup>16)</sup>、滅菌<sup>17)</sup>、バイオプロセス、環境応用<sup>18)</sup>、さらには農業技術<sup>19)</sup>への応用等が拓かれつつある。これらの技術はその応用の特質上大気圧環境下でのプロセスが必須であることから、大気圧条件下でプラズマを応用する技術の確立が一方では急務となっている。さらに、大気圧プラズマの応用には低圧プラズマにはないいくつかのメリットがある。①プラズマ生成のために真空装置を必要としない、②プラズマ生成に関与するガス粒子の数が膨大であり、プロセス速度が速い、等の特徴も大気圧プラズマに期待されることである。

大気圧プラズマの応用例としては岡崎氏等<sup>20-22)</sup>による化学反応への応用が初めてとされているが、この研究を起点に研究が活発化し、大気圧プラズマの基礎研究<sup>23-28)</sup>ならびに上述のような各種分野への応用技術の研究<sup>29,30)</sup>がなされるようになった。

大気圧プラズマを表面処理に応用するとき、低圧プラズマと同様に、大面積処理という課題がある。例えば、プラスチックをはじめ各種材料表面を大面積・大規模に処理する技術は今後増えるものと考えられる。さらには環境応用や農業技術における土壌改質ならびに医療応用における大規模医療器具の滅菌処理等の技術ではこの大面積処理ということが課題となる。

大面積処理を実現する技術手法の一つとして、次のような1次元直線型プラズマを利用することが考えられる。Fig. 1には直線型プラズマによる大面積表面処理の方法を概念的に示した。大面積処理技術の一つとして一様性の高い直線型プラズマを生成し、それらの組み合わせで大面積化を計るものである。直線型プラズマにより大面積を実現する方法として、Fig. 1に示すように、2つの方式がある。一つは処理基板をロールからロールへと移動させ、一本の直線型プラズマで処理を行なう方法であり、もう一つは多数の直線型プラズマを並列に配置する方法であるが、いずれの場合でも1次元方向に均一性の高い直線型プラズマの生成技術が必要となる。更には、例えば環境応用や農業技術における土壌改質等への応用では、直線型のプラズマ源を動かすことで大面積処理を実現することも想定できる。

本稿では今後ますますその重要性が増してくると考えられる大気圧プラズマについてその生成原理を概観し、大気圧プラズマによる大面積表面処理のために開発されたプラズマ源として、大気圧直線型マイクロ波プラズマの生成・制御技術<sup>31-34)</sup>を解説し、表面処理への応用の一例を紹介するものである。

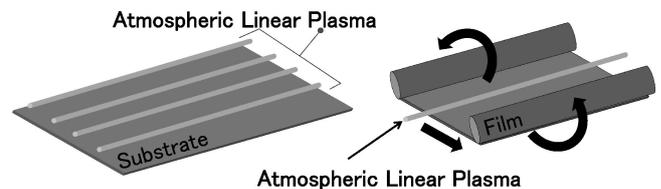


Fig. 1 Schematic illustration of large area plasma processing by using a line-shaped atmospheric pressure plasma.

\*1 榊プラズマ理工学研究所 (〒243-0035 神奈川県厚木市愛甲 2-11-5-309) E-mail: shindo-h@zpost.plala.or.jp

\*2 東海大学 電気電子工学科 (〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1)

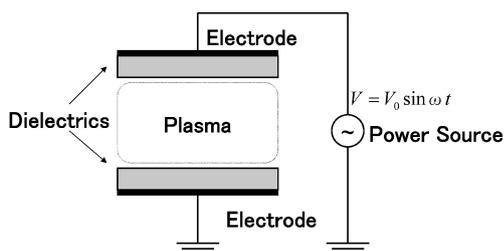
## 2. 大気圧グロー放電プラズマの生成

表面処理を目的とした大気圧プラズマを生成するとき、次の2つの課題を克服する必要がある。

- (1) プラズマが熱プラズマとなることを防止する。
- (2) 空間的に広がりのあるグロー放電を生成する。

例えば、電極を用いて直流ないしは交流電圧で大気圧プラズマを生成するとき、多くの場合放電はフィラメント状の放電（ストリーマー放電）<sup>23-27</sup>が集合したような放電となり、この放電形式で得られるプラズマの面内均一性は極めて悪くなることから、ある程度の広がり度で表面処理を行うことは困難である。さらにそのストリーマー放電の放電内では、電源の容量に制限がない状況下では最終的に放電ガスの温度が電子温度と平衡したいわゆる熱平衡プラズマ（アーク放電）となり、通常表面処理で必要とされる非平衡化学の生起は期待できないことになる。そのため、表面処理を目的とした大気圧プラズマを生成するためには、空間的に広がりを持つグロー放電プラズマを発生させ、なおかつプラズマ内のガス温度の上昇を抑えた、いわゆるプラズマの熱化を防止したプラズマ発生法を取る必要がある。

以上のように、表面処理のためには大気圧グロー放電を生起させ、熱非平衡プラズマを発生させる必要があり、これを実現するため現在までに多くの研究<sup>23-28</sup>がなされている。上記(1)の課題を克服するために最も多く用いられている放電発生方式は、**Fig. 2**にあるような平板電極と誘電体板を組み合わせた、いわゆる誘電体バリア放電<sup>23-27</sup>（DBD: Dielectric Barrier Discharge）と呼ばれる放電発生方式である。平行平板電極間に誘電体板を挿入した形の電極構成である。平板電極を用いることによりある程度広がりのある表面処理が可能であることと、DBDの最も大きな特徴は電極間に発生した放電の熱化を防止できる点にある。電極間すなわち誘電体間に放電初期段階で発生したプラズマの荷電粒子は誘電体表面に堆積し、これらが電極で作られている電界を抑制する方向の電界を発生させるため、放電電流は持続せず、印加電圧のある短期間だけパルス的に流れるような放電形式となることから、発生したプラズマの熱化を抑制することが可能となる。このDBD方式によるプラズマ発生法は古くは、オゾン発生器などに用いられてきており現在では各種の応用に広がっている。DBDによる発生方式では電極としては平板電極に限らず、円筒の誘電体容器（例えば石英管）内外に電極

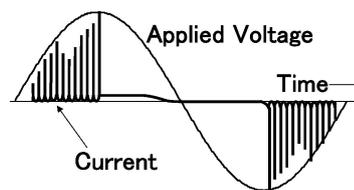


**Fig. 2** Schematic illustration of dielectric barrier discharge (DBD).

を配置した円筒型DBD<sup>34</sup>も各種の応用に広がっている。この円筒DBDの場合、表面処理としてはスポット上の表面処理に限られる。

一方、左記(2)の課題に関連して、広がりのあるグロー放電の生成を決定付ける主要因子としては、電極構成、ガスの種類、誘電体表面特性などがある。大気圧条件下ではプラズマ中の電子の中性ガス分子（原子）との衝突周波数が極めて大であり、電界からのエネルギー吸収が効率的でない。そのため、電子による電離効率の大小が放電の形式をきめる主要因子となる。電離効率は電離の起こりやすさと同時に電子のエネルギー吸収効率の大小にも依存する。放電形式としてフィラメント状のストリーマー放電となる理由はこの電離効率が悪い条件で起こる。すなわち、電離効率が悪いと、放電発生のために必要な初期電子雪崩の発生に高い電界が必要で、この高電界下では電離増殖が急峻となり、また、大気圧下では電子の拡散による横方向への広がりが抑制され、ストリーマー発生条件<sup>35</sup>である電子雪崩先端での空間電荷電界が電極で与えられた電界と同程度になるという条件に達しやすことが挙げられる。この電子雪崩先端の空間電荷電界が印加電界と同程度の条件では、電子雪崩先端で更なる電離増殖（光電離や電界電離）が進行し、ついにはストリーマー放電となり、電極間を短絡することになる。このことは放電理論に従えば、 $pd$ 積（ $p$ : 圧力,  $d$ : 電極間距離）と呼ばれる量で表せる。すなわち、大気圧のような高 $pd$ 積の条件下では、ストリーマー放電の形式になりやすいということになる。一方、上記の理論に従えば、電子の拡散が大きいガスを用い、電離効率の高いガス中では放電形式としてストリーマー放電が抑制され、広がりのあるグロー放電が得られることが期待される。事実、いくつかのガス種や放電の電極構成を用いれば、横方向に広がりのある、グロー放電が得られている。

**Fig. 3**には、**Fig. 2**における電極構成の大気圧放電において、ストリーマー放電となる場合の電圧と電流の典型的な波形を示した。正弦波の印加電圧に対して、流れる電流はいわゆるパルス的な電流となり、個々のストリーマー放電に対応した集合したパルス電流が流れているのが分かる。これに対して、電極面内に広がりのあるグロー放電では**Fig. 4**のような電圧—電流特性となり、同じ正弦波交流印加電圧に対して、電圧と同周期を持つ交流電流となっている。**Fig. 3**ならびに**Fig. 4**のように、放電電流の測定から、グロー放電とストリーマー放電を識別することが出来る。このグロー放電に伴う電圧—電流特性の形式はヘリウムを用いたシミュレーション<sup>23</sup>でも確認されている。



**Fig. 3** Schematic illustration of waveform of applied voltage and discharge current in the case of streamer discharge.

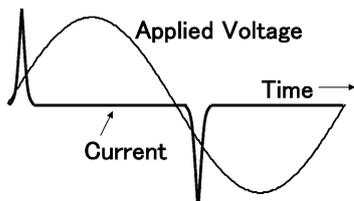


Fig. 4 Schematic illustration of waveform of applied voltage and discharge current in the case of glow discharge.

現在までに、グロー放電形式のプラズマ生成に成功しているガス種としては、ヘリウム、アルゴン、窒素、空気などがあるが、なかでもヘリウムガスによる大気圧グロー放電に関しては数多くの研究がなされている。ヘリウムガスが大気圧グロー放電の生成に向いている理由には次のような事実が挙げられる。

- (1) 電子のヘリウム原子に対する弾性衝突断面積が小さい<sup>36)</sup>。
- (2) ヘリウム原子には長寿命となる準安定励起準位が存在する<sup>37)</sup>。
- (3) ヘリウム原子は質量が軽いため拡散が速い。

ヘリウムガス中では初期電子雪崩が発生した電子は、大気圧のような高pd積の条件でも電子は速やかに横方向に拡散し、空間電荷電界を弱めるように働くことから、ストリーマ放電とならずに、横方向に広がったグロー放電となる。また、長寿命の準安定原子が存在することから比較的弱い印加電界でも効率的な電離が行われることがグロー放電生成に寄与している。これらのことは高木氏<sup>23,38)</sup>らのシミュレーションでも確認されている。アルゴンガスや窒素ガス中でのグロー放電生成にもこれら準安定原子、準安定分子の寄与が指摘されている。

Nicolas Gherardi 氏等<sup>39,40)</sup>は窒素グロー放電の生成について興味深い事実を明らかにしている。彼等は Fig. 2 のような DBD 放電装置を用い、電極面に平行な方向への窒素ガスフローの下で、周波数 15 kHz 以下の正弦波交流電圧を印加して窒素ガス放電を調べ、グロー放電の生成領域について次のような結果を示している。

- (1) 窒素ガスフローを加えた場合には、グロー放電発生電圧の上限値が低下し、上限の周波数が上昇する。これらの結果には、放電中の窒素準安定分子<sup>37)</sup>が関与し、放電ガスと接している誘電体表面からエッチングされた H や O 原子が準安定分子をクエンチするために発生電圧が上昇する。一方、ガスフローが加わるとこのクエンチ効果が抑制されて発生電圧が低下する。さらに、285 cm/s の窒素ガスフローがある条件下でグロー放電生成領域のマッピングを次のように示している。
- (2) 周波数に依存しない電圧の上限値が存在し、上限値以上ではストリーマ放電となる。
- (3) 周波数に依存しない電圧の下限値があるが、低周波領域ではガス流速に依存する。

上記の(2)の結果は、ガス流を加えた条件でも過電圧を加える

とストリーマ放電となることを意味しており、(3)の結果はグロー放電領域の下限値は初期電子雪崩からグロー放電に移行のためには電子雪崩の繰り返し数の下限のあることを示している。

以上のことは誘電体種類を含めた電極構成、ガス種ならびにガス流速等の条件を詳細に調べることで空間的に広がりのある大気圧グロー放電生成が各種のガスで可能になることを示唆している。

### 3. 表面処理のための大気圧直線型マイクロ波プラズマ

近年のプラズマ応用材料プロセスでは大面積基材の表面処理が大部分の技術であり、従来方式のプラズマ源の単なるスケールアップやプロセスの改善のみでは解決が困難な問題に直面している。中でもプラズマ不均一性の問題が新しい技術開発の課題となっており、これらはプラズマ生成に用いられる励起電力分布 (power deposition profile) を均一にすることが困難であることに起因している。

本稿では、大気圧条件下において大面積の基板を処理するためのプラズマ源として、1次元方向に均一性の高い直線型の大気圧マイクロ波プラズマ生成の技術を紹介する。

大面積処理を目的とした直線型プラズマとしては従来より DBD を用いたりニアプラズマ源<sup>30,41)</sup>が開発されている。これらの多くは小型の DBD 装置を直線方向に並べてニア化したもので、その簡便さから各種の表面処理<sup>30,41)</sup>に利用されている。しかしながら、前述の power deposition profile に特段の改良がなされたものではないことから、プラズマ源の大型化に伴い、均一性に問題が生ずる可能性がある。これに対し、本稿で紹介するプラズマ源は以下のように power deposition profile に工夫を加えたものである。

マイクロ波を用いて大気圧領域でプラズマ生成を行う場合、従来のように電極を用いる必要はなく、スロットアンテナや空洞共振器等を用いてプラズマ生成が行われる<sup>42)</sup>。

マイクロ波のような高周波の電界を用いて放電プラズマを生成する場合、放電に関与する電子の運動は高周波電界のために往復運動となり、その振幅は周波数とともに小さくなる。その結果、往復運動の振幅が発生部のスロット導体間距離より小さくなると、電子は空間にトラップされた形となり、長寿命となることから衝突電離の効率が上がる。また、電子が高周波電界から1周期の平均として正味エネルギーを得るためには弾性衝突を介して得ることになる。このエネルギー吸収機構は高周波電界の角周波数を  $\omega$ 、電子の衝突周波数を  $\nu$  とした場合、 $\omega = \nu$ <sup>42)</sup> の条件で最大効率となり、この条件は  $\omega$  がマイクロ波帯であるときほぼ大気圧領域で満足されることになる。その結果、大気圧条件下におけるマイクロ波プラズマの生成は直流や低周波交流の場合に比較して格段に低い電界で可能になる。

一方、マイクロ波プラズマの熱化抑制の課題は直流や低周波交流の場合のように誘電体を挿入することでは解決できない。そのため、マイクロ波プラズマの熱化抑制はマイクロ波電力をパルス的に供給するマイクロ波パルス変調方式が取られる。

### 3.1 マイクロ波の導波管モード

本直線型マイクロ波プラズマの生成ではマイクロ波導波管モードが用いられる。次式は矩形導波管においてTE<sub>10</sub>モードのマイクロ波が伝搬するときの管内波長 $\lambda_g$ を表したものである。

$$\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{\epsilon_s \mu_s} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2}} \quad (1)$$

ここで、 $a$ は導波管の幅であり、 $\lambda$ はマイクロ波の自由空間における波長を表している。また、 $\epsilon_s$ および $\mu_s$ はそれぞれ導波管内媒質の比誘電率および比透磁率である。TE<sub>10</sub>モードでは、遮断波長は $\lambda_c = 2a$ となる。また、これら導波管内におけるマイクロ波伝搬特性の大きな特徴として、その波長が導波管の寸法に依存することであり、一般に自由空間波長 $\lambda$ よりも長くなる。(1)式によれば、導波管内の波長 $\lambda_g$ は特にカットオフ近傍で大きく変化する。Fig. 5には周波数2.45GHzのマイクロ波に対して(1)式より計算される導波管内の波長を導波管幅 $a$ の関数として示した。Fig. 5では導波管媒質としては空気を想定し、 $\epsilon_s = 1$ および $\mu_s = 1$ の条件における計算結果が示されている。Fig. 5から分かるように、幅 $a$ を狭めることにより管内波長(半波長 $\lambda_g/2$ )を大幅に長くでき、例えば、導波管幅が62.0 mmの場合波長は388 mmであり、幅が61.3 mmでは1238 mmと1 mを越えるまでに長くすることが出来る。これらの管内波長が十分長くなる導波管条件において、マイクロ波電力を何らかの方法で放射させ、そのマイクロ波でプラズマ生成を行うことより一様性の高い大規模マイクロ波直線型プラズマの生成が可能になる

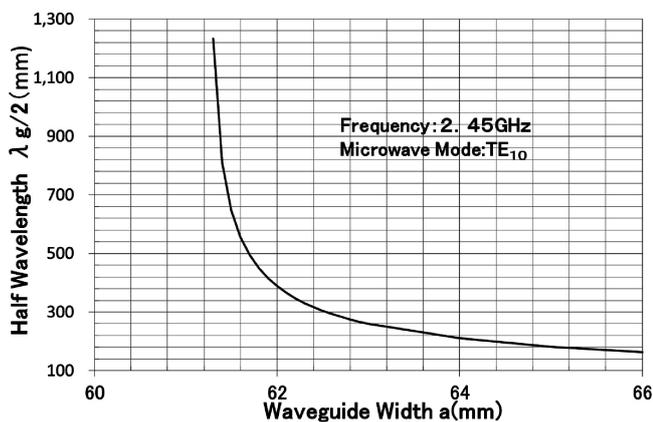


Fig. 5 Microwave length travelling on rectangular waveguide in TE<sub>10</sub> mode as a function of the waveguide width.

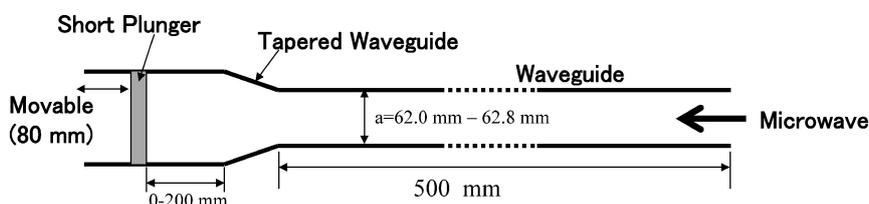


Fig. 6 Waveguide construction for production of line-shaped microwave atmospheric pressure plasma.

ると考えられる。また、TE<sub>10</sub>モードでは導波管の中央部で電界が最大となり、両側端では電界がゼロ、磁界が最大となるので、マイクロ波電力を利用するには導波管の中央部へ電力の消費部を置かなければならない。本研究では、これらの原理に基づき導波管幅を極端に狭くし、管内波長の長くなる条件においてプラズマ生成を行い、一様性の高い直線型プラズマを生成するものである。

### 3.2 直線型マイクロ波プラズマの生成原理

前述したようにマイクロ波の波長は導波管モードの場合、導波管幅に従って長くなり、その波長に沿って緩やかに変化する電界分布が得られる。本直線型プラズマ生成技術はこの長い波長に沿った比較的一様なマイクロ波電界を使って、一様性の高いラインプラズマを生成するものであり、その生成原理はFig. 6のような構成の導波管を用いるものである。Fig. 6には本直線型プラズマの生成原理を導波管構成の平面図として示したものである。周波数2.45GHzの商用周波のマイクロ波を右側から、導波管幅を狭くして管内波長を長くしたプラズマ生成導波管に導入する。さらに、導波管の他端にはマイクロ波電界をショートして0にするいわゆるショートプランジャを接続してある。マイクロ波はこのショート面で電界0の条件で反射するため、プラズマ生成導波管内には波長の長い定在波が生起される。この定在波の節の部分ショート面の位置を変えることにより調節することが出来る。このようないわゆる導波管モードの定在波をプラズマ生成導波管に設けたスロットより外部に放射し、この電界を利用して一様性の高い直線型プラズマを生成することが出来る。直線型プラズマの一様性を高くするには導波管幅を狭くすることで可能になるが、どの程度の導波管幅が必要かを見積もるのにFig. 5の計算値が有益となる。

一方、大気圧下におけるマイクロ波プラズマの熱化抑制には直流や低周波交流で用いられている誘電体挿入による、いわゆるDBD方式は有効でなくなる。それはマイクロ波のような高周波では誘電体中を変位電流が流れ、放電電流抑制にはつながらない。そこで、マイクロ波プラズマでの熱化抑制の方策としては、マイクロ波電力をパルス的に供給する、いわゆるマイクロ波電力のパルス変調方式によるのが有効となる。このパルス変調方式はマイクロ波電源と一体化した電子回路で制御可能であり、パルスのduty ratioを連続的に変えることにより、大気圧条件における熱プラズマから非平衡プラズマまでを連続的に変化させて制御性に優れた表面処理用マイクロ波プラズマ源が可能となる。

### 3.3 大気圧直線型マイクロ波プラズマ発生装置

Fig. 7には大気圧直線型マイクロ波プラズマ発生装置の

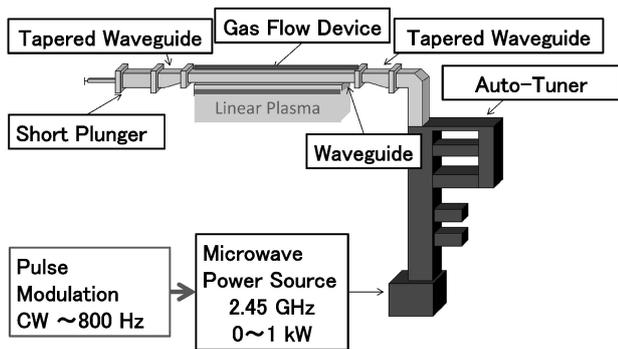


Fig. 7 Schematic illustration of apparatus for line-shaped microwave atmospheric pressure plasma production.

概略図を示した。周波数2.45GHzのマイクロ波電力を自動整合器でマッチングをとり、テーパ導波管を用いてプラズマ生成導波管に導入し、直線型プラズマを生成した。この場合、導波管底面に長い直線型スロットアンテナ(400×5 mm)を設けてあり、このスロットより放射されるマイクロ波電力でプラズマが生成される。また、導波管の他端にはショートプランジャーを設置し、マイクロ波を末端で短絡した。ショートプランジャーが位置している導波管寸法はFig. 6にも示されているようにサイズ(96×27 mm)のものである。プラズマ生成導波管及びチャンバーは長さ500 mmのものを使用し、導波管幅  $a$  は  $a = 62.0$  mm から  $a = 62.8$  mm までのもので、導波管の高さはいずれも5 mmのものである。JISサイズの導波管からテーパ導波管を用いて導波管幅を狭めている。これはプラズマの均一性を確保する基本技術としてマイクロ波矩形導波管の管内波長が導波管幅により制御できるという原理に基づいて設計したものである。プラズマ生成ガスはヘリウムガスとし、ガス流量を各種変えながら大気圧直線型マイクロ波プラズマを生成した。

### 3.4 大気圧直線型マイクロ波プラズマの特性

Fig. 8 には本大気圧直線型プラズマ生成の一例を示した。導波管幅62.2 mmの条件で発生部直下からスロット全体をみたものであり、直線型のマイクロ波プラズマが生成されているのが分かる。また、プラズマ発光の様子からマイクロ波定在波による生成であることが理解される。この場合、プラズマ全体の長さは380 mmであり、前記(1)式で得られるマイクロ波理論波長の半分に近いことが分かる。Fig. 9 にはこれら一連のプラズマ発生で得られるプラズマ長と(1)式より得られる理論半波長との比較を示した。実測のプラズマ長は理論半波長と良く合致しており、マイクロ波の定在波によるプラズマ生成であることを示している。このことより、本方式による大気圧直線型マイクロ波プラズマの生成機構が理論通りであることが示された。また、この結果は、導波管幅の更なる縮小により、数メートル級長さの大規模・大気圧直線型マイクロ波プラズマの生成が可能であることを示し、今後の技術展開が期待される。

Fig. 8 および Fig. 9 での実験は理論検証のための実験であり、このままでは直線型プラズマの表面処理への応用には向かない。そこで、プラズマ発生装置にガスフロー機構<sup>43)</sup>を付加し、プラズマ発生下流域で表面処理可能な直線型プラ

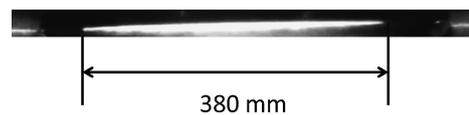


Fig. 8 Example of line-shaped microwave atmospheric pressure plasma production. The picture is taken from underneath the apparatus.

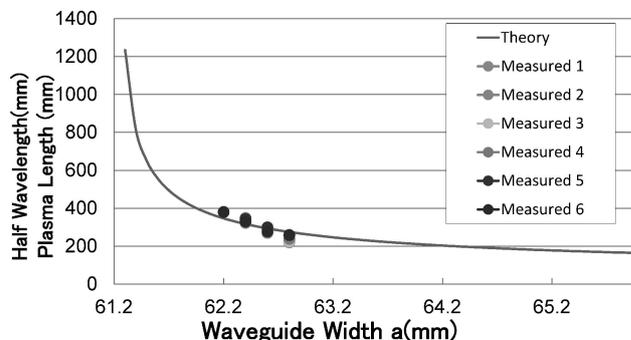


Fig. 9 Comparisons of measured length of line-shaped microwave atmospheric pressure plasma with the theoretically obtained half-wavelength in rectangular waveguide. The length is plotted as a function of the waveguide width.

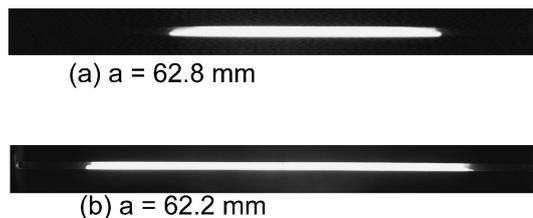
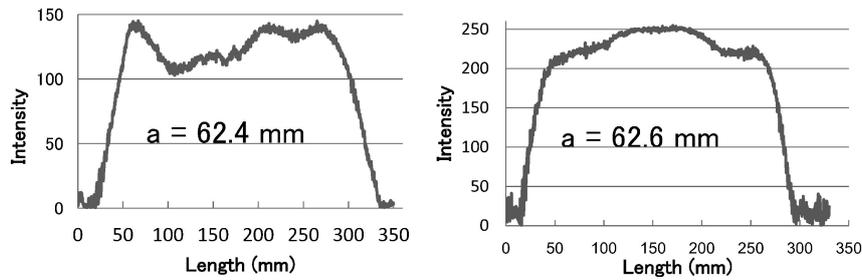
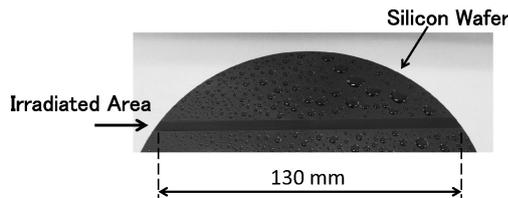


Fig. 10 Examples of line-shaped microwave atmospheric pressure plasma productions in the apparatus for surface treatment. The picture is taken from underneath the apparatus.

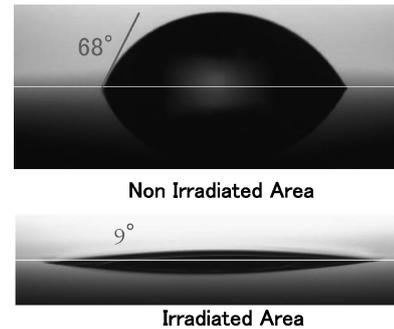
ズマ装置を開発した。この場合、ヘリウムガスはスロットに一樣に供給できるようにした。Fig. 10はこの表面処理用装置でプラズマ発生を行った場合の例である。導波管幅が62.8 mmと62.2 mmの場合を比較して示した。この場合、プラズマ長は幾分理論半波長と比べて短くなるが、この理由はガスフロー機構を付加したことによるプラズマ発生電界閾値の上昇によるもので、このことはFig. 10のプラズマ発光の両端が鋭くターミネイトされていることから分かり、この閾値上昇を考慮すると、(1)式による理論半波長で説明が可能である<sup>43)</sup>。また、プラズマ長には明確な導波管幅依存性が見られる。Fig. 11にはこの直線型プラズマの軸方向分布を調べるために、プラズマ発光をモノクロ撮影した写真上での強度分布をフォトデンシトメータ<sup>44)</sup>で処理したものを示した。いずれの条件でも発光強度は両端で急激に上昇しており、マイクロ波定在波によるプラズマ生成であることが明確である。また、プラズマ生成部での強度は完全なPlateauとはならず、変動がみられるがこの変動の大きさは7%程度である。また、これらの変動はプラズマ中の何らかの不安定性にとるものである可能性もあるが、これらのことは今後の解



**Fig. 11** Light intensity distribution in line-shaped microwave atmospheric pressure plasma as a function of position. The intensity is obtained by a photo-density-meter for monochrome picture.



**Fig. 12** Photographic aspect of silicon wafer surface treatment by line-shaped microwave atmospheric pressure plasma.



**Fig. 13** Photographic aspect of water drop contact on silicon wafer surface. The contact angle is compared between on the surface treated by line-shaped microwave atmospheric pressure plasma and the one of no treatment.

明を待つ必要がある。以上のように、本方法による大気圧直線型マイクロ波プラズマの軸方向均一性としては、上述の Plateau 部分を用いることで7%程度であり、更なる均一性の向上には(1)プラズマ不安定性の抑制、(2)生成部導波管寸法の最適化などの対策が考えられる。

### 3.5 大気圧直線型マイクロ波プラズマの表面処理効果

本直線型マイクロ波プラズマの産業応用への適用可能性を検討するため、生成したマイクロ波プラズマによる表面改質の効果について試験的に検証した。本稿では表面処理の一例として、シリコン表面のプラズマ照射による親水化を対象とした。6インチ径のシリコンウエハ表面に He ガスで生成した大気圧直線型マイクロ波プラズマを照射し、照射後のシリコン表面の親水性を水滴の接触角測定で評価した。プラズマ発生条件はパルス変調周波数800Hz, duty ratioは10%であり、プラズマ発生部から10 mm の位置で10秒間照射した。

**Fig. 12**にはプラズマ照射後のシリコンウエハ表面の様子を示す。ウエハ表面にはプラズマ照射の直線部がクリアに見えており、直線型プラズマの照射効果が確認できる。なお、**Fig. 12**においてはプラズマ照射効果をクリアに示すために、プラズマ照射後のウエハ表面に水滴を多めに噴霧して示してあることに注意されたい。さらに、**Fig. 13**にはプラズマ照射部と未照射部において観測された水滴接触角の測定の様子を示した。プラズマ未照射部の接触角が68°であるのに対して、照射部の接触角が9°となっている。照射部の接触角が10°以下となり超親水性になったことが分かる<sup>45)</sup>。また、同種の大気圧直線型マイクロ波プラズマを用い、O<sub>2</sub>を1%混合した Ar ガスプラズマを生成し、厚さ2 mm のポリカーボネート (PC) 基板表面に照射した場合の報告がある<sup>34)</sup>。この表面処理による親水化の効果として水滴の接触角は、処理前は約80°であったのに対し、処理後では約30°

あった。このことによりマイクロ波によって生成されたプラズマにより親水性を付与できることを報告している。

以上のように、大気圧直線型マイクロ波プラズマを用いることにより、表面処理が可能であり、大気圧直線型マイクロ波プラズマの応用が可能であることを示した。

## 4. ま と め

本稿では、各種材料の表面処理に有効な大気圧グロー放電に関する基礎研究ならびに最近の応用技術について概観した。近年急速に発展している大気圧プラズマ応用の中で、医療分野、環境応用、農業応用等はその応用上の特質から大気圧環境下でのプロセスが必須であり、大気圧プラズマ発生・制御技術の確立が強く望まれる。その一課題として、大気圧プラズマによる大面積処理の課題にフォーカスし、近年開発された大気圧直線型マイクロ波プラズマの生成法とプラズマ特性を紹介した。本直線型マイクロ波プラズマはその原理から、数メートル級もしくはそれ以上の大規模直線型プラズマ源となるポテンシャルを有しており、今後の発展が期待される。

## 謝辞

大気圧直線型マイクロ波プラズマの実験にご協力を頂きました東海大学工学研究科修士課程宮田弘志君、山口健志君、内田雅人君に謝意を表します。

〔文 献〕

- 1) M. Nagatsu, A. Ito, N. Toyoda and H. Sugai: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) L679.
- 2) T. Takagi, K. Takeuchi, Y. Nakagawa, Y. Watabe and S. Nishida: Vacuum, **51** (1998) 751.
- 3) M. Murata, Y. Takeuchi, E. Sasagawa and K. Hamamoto: Rev. Sci. Instrum., **67** (1996) 1542.
- 4) Y. Takeuchi, Y. Nawata, K. Ogawa, A. Serizawa, Y. Yamauchi and M. Murata: Thin Solid Films, **386** (2001) 133.
- 5) D. Krzec, M. Mildner, F. Hillemann and J. Engemann: Surf. Coat. Technol., **97** (1997) 759.
- 6) M. Kaiser, K.-M. Baumgärtner, A. Schulz, M. Walker and E. Rächle: Surf. Coat. Technol., **119** (1999) 552.
- 7) E. Bluem, S. Bechu, C. Boisse-Laporte, P. Leprince and J. Marec: J. Phys. D, **28** (1995) 1529.
- 8) Y. Setsuhara: J. Plasma Fusion Res., **81** (2005) 85 [in Japanese].
- 9) Y. Setsuhara, T. Shoji, A. Ebe, S. Baba, N. Yamamoto, K. Takahashi, K. Ono and S. Miyake: Surf. Coat. Technol., **174-175** (2003) 33.
- 10) M. A. Liberman, J. P. Booth, P. Chabert, J. M. Rax and M. M. Turner: Plasma Sources Sci. Technol., **11** (2002) 283.
- 11) M. Nagatsu, S. Morita, I. Ghanashev, A. Ito, N. Toyoda and H. Sugai: J. Phys. D, **33** (2000) 1143.
- 12) H. Sugai, Y. Nojiri and M. Kondo: *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*, Zvenigorod, Russia (2006) 1<sup>st</sup> ed., Chapter.3, p. 271.
- 13) J. Pollak, M. Moisan and Z. Zakrzewski: Plasma Sources Sci. Technol., **16** (2007) 310.
- 14) K. Ono: J. Plasma Fusion Res., **80** (2004) 909.
- 15) H. Tobar: Rev. Sci. Instrum., **79** (2008) 02C111.
- 16) T. Hirata, C. Tutui, T. Kanai, M. Kudo, M. Iwashita and A. Mori: J. Plasma Fusion Res., **91** (2015) 771.
- 17) A. Itarashiki, M. Oshiro, S. Sakudo and S. Hayashi: J. Plasma Fusion Res., **91** (2015) 505.
- 18) M. Nagatsu: J. Plasma Fusion Res., **83** (2007) 601.
- 19) K. Takagi, T. Uchino, S. Uchida, A. Oda, T. Sato and J. Katsuki: J. Plasma Fusion Res., **90** (2014) 534.
- 20) S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki: *Proc. Japan Symp. Plasma Chemistry*, Tokyo (1987) 1839.
- 21) S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki: J. Phys. D, **21** (1988) 838.
- 22) M. Kogoma: J. Plasma Fusion Res., **79** (2003) 1000.
- 23) K. Takagi, T. Fujiwara and F. Tochikubo: J. Plasma Fusion Res., **79** (2003) 1002.
- 24) K. Kitano, K. Taniguchi, M. Sakai, K. Takagi, T. Namihira and K. Hattori: J. Plasma Fusion Res., **84** (2008) 19.
- 25) A. Mizuno, F. Tochikubo, S. Uchida, A. Oda, K. Takagi and S. Hayashi: J. Plasma Fusion Res., **83** (2007) 913.
- 26) J.-S. Chang: J. Plasma Fusion Res., **82** (2006) 682.
- 27) R. Itatani: J. Plasma Fusion Res., **79** (2003) 1029.
- 28) A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn and R. F. Hicks: IEEE T. Plasma Sci., **26** (1998) 1685.
- 29) M. Hori and K. Yamakawa: Surface Technologies, **55** (2004) 788.
- 30) Y. Sawada: J. Plasma Fusion Res., **79** (2003) 1022.
- 31) T. Fukasawa, S. Fujii and H. Shindo: Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) 1945.
- 32) Y. Kimura, H. Kawaguchi, S. Kagami, M. Furukawa and H. Shindo: Appl. Phys. Express, **2** (2009) 126002.
- 33) H. Shindo: J. Plasma Fusion Res., **87** (2011) 3.
- 34) T. Sakai, S. Hara and K. Uematsu: IHI Technical Reports, **53** (2013) 48.
- 35) L. B. Loeb and J. M. Meek: *The Mechanism of Electric Spark*, (Stanford University Press, Stanford, Calif., 1941) 2<sup>nd</sup> ed., Chapter 5, p.115.
- 36) S. C. Brown: *Basic Data of Plasma Physics*, (AIP Press, New York, 1993) 1<sup>st</sup> ed., Chapter 1, p.7.
- 37) T. Kaneda, Y. Ichikawa, R. M. Hopson and J.-S. Chang: *Atomic and Molecular Processes*, (Tokyo Denkidaigaku Press, Tokyo, 1982) 1<sup>st</sup> ed., Chapter 4, p.142.
- 38) K. Takagi, D. Taguchi and T. Fujiwara: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 2646.
- 39) N. Gherardi and F. Massines: IEEE T. Plasma Sci., **29** (2001) 536.
- 40) F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. B. Gadri, P. Segur and C. Mayoux: J. Appl. Phys., **83** (1998) 2950.
- 41) T. Shibata, K. Yamazaki, Y. Taguchi, Y. Nakazono and Y. Sawada: Matsushita Denko Technical Report, **54**, No.2 (2006) 67.
- 42) H. Sugai: *Microwave Plasma Technologies*, (Ohmsya, Tokyo, 2003) 1<sup>st</sup> ed., Chapter 2, p.12.
- 43) H. Miyata, H. Shindo, M. Isomura and H. Kuwahata: *Proc. 2016 Spring Meeting of Applied Physics Society of Japan*, Tokyo (2016) 21a-W611-1.
- 44) Soft Ware Image J Ver.1.48, <https://imagej.nih.gov/ij/> (Last accessed: 2017-02-20)
- 45) H. Miyata, T. Yamaguchi, M. Uchida, H. Shindo, M. Isomura and H. Kuwahata: *Proc. 2016 Autumn Meeting of Applied Physics Society of Japan*, Niigata (2015) 15p-2V-10.