大気圧プラズマ表面処理の製造工程適用技術の開発（第１報）

—多数個処理用プラズマリアクターの開発—

材料環境部
河合信次　円城寺隆志　平井智紀
佐賀大学
猪原哲

様々な形状，材質，特性に対応する大気圧プラズマ表面処理技術の実現を目指し，電源を安価なネオン変圧器とし，同時に多数個の改質対象物を処理するためのリモート式アルゴン（Ar）プラズマリアクターを検討した．プラズマ分光測定器を用いて開発した大気圧プラズマ発生装置の Ar プラズマの発光スペクトルを測定した結果，プラズマ中に親水性付与などの表面改質に重要な役割を担う活性酸素種（ROS）を確認し，プラズマリアクターの改良や表面改質処理の条件検討のための基盤となる技術的知見を構築した．また，5 個の噴射口を有する多数個処理用プラズマリアクターを用いた表面改質実験により，ポリプロピレン（PP）樹脂板表面の 5 か所を同時に親水性に改質できることが確認でき，大気圧プラズマ表面処理の効率化に繋がる結果を得た．

1. はじめに

佐賀県工業技術センターでは令和 2 年度より真空装置を必要とせず，かつ処理温度が低い大気圧非熱平衡プラズマ（以下，大気圧プラズマという）を用いた表面処理技術に着目し，樹脂表面への非晶質炭素の成膜に関する研究開発に取り組んでいる．また，研究成果を応用し，佐賀県内企業に対し接着性や印刷性の向上などを目的とした表面改質に関する技術支援を行っている．これまでに安価なネオン変圧器をプラズマ用電源として，発熱を抑制した大気圧プラズマ生成装置を開発し，樹脂表面への親水性付与や印刷性向上を実現させた[1)-6)]．

しかし，大気圧プラズマ表面処理技術を企業が製造工程へ導入するためには複数の製品やサイズが大きい製品の広い範囲を一度に処理する必要がある．また，大気圧プラズマ技術に対して，濡れ性の改善，密着性や接着性の向上など表面改質への要望が強く，改質対象物の形状，材質，特性に対応できることが求められている．

本研究では，様々な形状，材質，特性に対応する大気圧プラズマ表面処理技術の実現を目指し，ネオン変圧器プラズマ用電源を用いて，改質対象物を同時に多数個処理するためのリモート式アルゴン（Ar）プラズマリアクターを検討した．Ar プラズマの発光分光測定によりプラズマ中の分子，活性種，イオンの状態を測定した．改質対象物を同時に多数個処理するためのプラズマリアクターを試作し，ポリプロピレン（PP）樹脂表面におけるプラズマ処理効果を検証した．本報ではこれらの結果について述べる．

2. 実験方法

2.1 プラズマの状態診断

(1) 成膜用リモート式プラズマリアクター

非晶質炭素の成膜用に開発したリモート式プラズマリアクター[2)-4)]により Ar プラズマを生成させた．1 つのネオン変圧器（レシップ製，ALPHANEON M-5）プラズマ電源を用いて，いくつのプラズマリアクターからプラズマが生成できるか検討した．

ネオン変圧器を用いたリモート式プラズマリアクターの構造を図 1 に示す．なお，その特徴については，先行研究[2)-4)]に記載している．

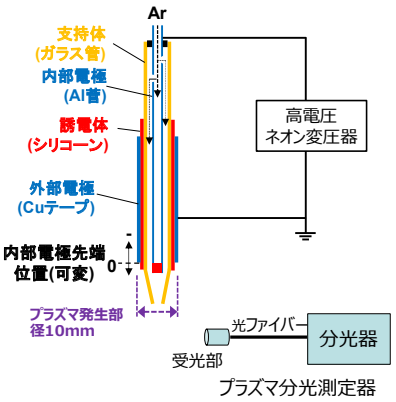


図 1　成膜用プラズマリアクター

(2) プラズマの発光分光測定方法

表面処理に大きな影響を与えるプラズマ中の分子，活性種，イオンなどの反応性を診断するために用いた光ファイバー型プラズマ分光測定器（Avantes 製，AvaSpec-VARIUS 4K）を図 2 に示す．本装置はプラズマの紫外，可視及び近赤外領域の発光を光ファイバーを用いて分光する測定器であり，プラズマの状態を乱すことなく非接触で発光スペクトルを測定可能である．プラズマ分光測定器は図 1 の位置に配置し，成膜用リアクターの先端に生成したジェット状のプラズマを分光測定した．

2.2 多数個処理用プラズマリアクター

5 個の噴射口を有するプラズマリアクター試作品の構造を図 3 に示す．リアクターにおける発熱と短絡の対策として，絶縁管（ガラス管）よりも比誘電率が低いシリコーンゴムを用いて，ガラス管全体を覆った．金属電極には銅（Cu）テープを用い，高電圧を印加する内部電極をガラス管内の上部に，アース用の外部電極を噴射口の外周にそれぞれ設置した．実際に印加した電圧は高電圧・電流測定装置（テクトロニクス&フルーク製，P6015 プローブ，MSO 2-BW-200）により測定した．



図 2　光ファイバー型プラズマ分光測定器



図 3　多数個処理用プラズマリアクターの構造

3. 結果及び考察

3.1 プラズマ中の活性酸素種の生成

リモート式成膜用リアクターにおいてネオン変圧器により 9kV, 20kHz の交流電圧を印加し、Ar 流量を 6L/min とし，ドラフトチャンバー（ダルトン製，MDF15MM-ASAAA-B0T）の中で Ar プラズマを生成させた．光ファイバー型プラズマ分光測定器により得られた発光スペクトルを図 4 に示す．695nm から 795nm において観測された輝線スペクトル帯は放電ガスである Ar に起因する発光であり，プラズマ中に生成した励起 Ar 原子からの発光であると考えられる [7]．また，波長 300nm から 400nm において観測された 3 つの発光（337nm，357nm 及び 380nm）は，大気中の窒素（N_2）に起因する発光であり，窒素分子イオンからの発光であると考えられる [8]．

さらに，図 4 では 309nm にヒドロキシルラジカル（OH ラジカル）からの発光 [9]，777nm, 844nm 及び 913nm に原子状酸素（O）からの発光 [10]を確認した．OH ラジカル及び O は活性酸素種（ROS）の一種であり，PP 樹脂表面を親水性に改質する役割を担っている．この結果より，プラズマ分光測定器を用いることでプラズマの反応性を評価することができ，今後のプラズマリアクターの改良や表面改質の処理条件をより詳細に検討できる基盤となる技術的知見を構築できた．

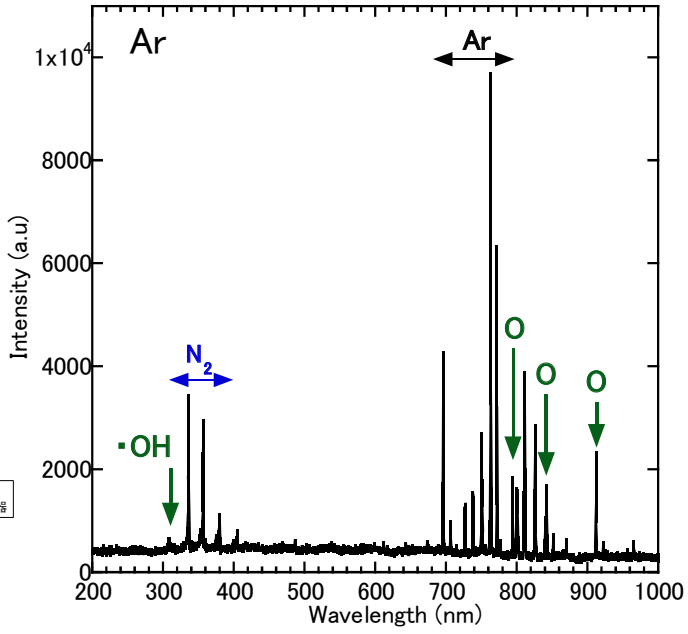


図 4　Ar プラズマの発光スペクトル

3.2 多数個処理

前述のArプラズマ中のROSを確認したことから，同時に多数個の PP 樹脂表面をプラズマ処理するために，1 つのネオン変圧器に対し，これまで開発した成膜用リアクター（図 1）のアレイ化を試みた．成膜用リアクター2 個をアレイ化した結果，図 5 に示すとおり 2 つのプラズマが生成できた．また，成膜用リアクターを 3 個にしてアレイ化を試みたが，3 つのプラズマは生成できなかった．このことから，ネオン変圧器 1 個に対し，アレイ化できる成膜用リアクター数は 2 個が限界であることが分かった．

そこで, プラズマへの投入エネルギーを分散化し，効率的にプラズマを生成させるために，図 3 に示す 5 個の噴射口を有する多数個処理用プラズマリアクターを用いて，ネオン変圧器プラズマ用電源により 9kV 及び 20kHz の交流電圧をリアアクターに印加し，Ar を 6L/min で導入した．図 6 は生成した 5 つのプラズマであり，同時に PP 樹脂表面の 5 か所にプラズマを照射することができた．また，この実験でプラズマを 5 秒間照射した PP 表面の親水性を接触角計（協和界面科学製, DMe211）により測定し，表面処理の効果を検証した．図 7 に PP 表面の未処理及びプラズマ処理後の水接触角度の結果を示す．図 7(a)の未処理では接触角が 110˚であり撥水性を示している．一方，プラズマ処理後の図 7(b)では，接触角が 30˚（5 か所の平均値）に低下し 5 か所とも親水性を表した．この結果より，試作した 5 個の噴射口を有するプラズマリアクターが, PP 表面の 5 か所に親水性を付与できたことから，1 つの安価なネオン変圧器でもリアクターの設計構造により多数個処理が可能であることが検証できた．



図 5　成膜用プラズマリアクター2 個アレイ化による 2 つのプラズマ生成

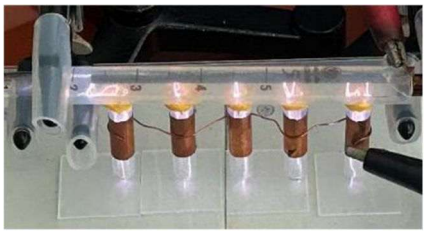
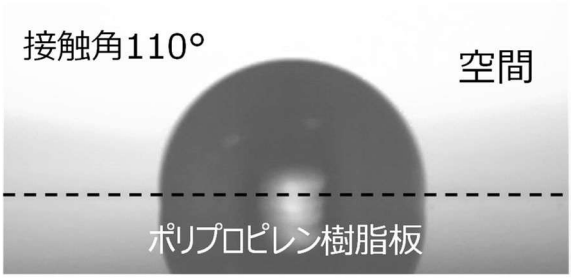
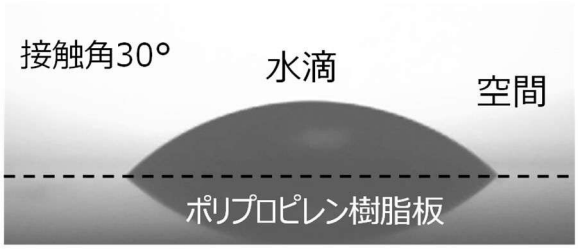


図 6　多数個処理用プラズマリアクターによる 5 つのプラズマ生成



(a) 未処理



(b) プラズマ処理後

図 7　PP 表面の水接触角測定

4. おわりに

本研究では様々な形状，材質，特性に対応する大気圧プラズマ表面処理の実現を目指し，プラズマの状態を分光測定し，同時に多数個製品のプラズマ処理を目的として，ネオン変圧器を電源とする多数個処理用プラズマリアクターの開発に取り組んだ結果, 次のことを明らかにした．

(1) 光ファイバー型プラズマ分光測定器により，Ar プラズマの状態を評価した結果，表面改質に重要な役割を担う ROS の生成を確認した．

(2) 5 個の噴射口を有するリモート式多数個処理用リアクターを試作し, 5 つの噴射口からプラズマを生成させるとともに，PP 樹脂板の 5 か所に表面改質機能の親水性を付与できた．

以上のことより，プラズマリアクターの改良や表面改質処理条件をより詳細に検討できる基盤となる技術的知見を構築した．また，安価なネオン変圧器をプラズマ用電源として用いても，リアクターの設

計構造によって同時に多数個のプラズマ処理ができることを検証した.

今後は，噴射口数をさらに増やした多数個処理用プラズマリアクターの試作，処理面積を増やしたプラズマリアクターの試作，放電ガスとして乾燥空気を用いた場合の表面処理効果の評価に取り組む予定である.

本研究を実施するにあたって使用した高電圧・電流測定装置及びドラフトチャンバーは公益財団法人JKA の補助により導入した.

参考文献

1) 河合信次，平井智紀，円城寺隆志，令和２年度佐賀県工業技術センター研究報告書, No.29, 65-68 (2021).
2) 平井智紀，河合信次，円城寺隆志，江口良寿，三沢達也，令和３年度佐賀県工業技術センター研究報告書，No.30, 5-10 (2022).
3) 平井智紀，円城寺隆志，河合信次，江口良寿、三沢達也，令和４年度佐賀県工業技術センター研究報告書，No.31, 5-9 (2023).
4) 円城寺隆志，平井智紀，河合信次，江口良寿，三沢達也，令和４年度佐賀県工業技術センター研究報告書，No.31, 11-14 (2023).
5) 河合信次，円城寺隆志，平井智紀，三沢達也，令和５年度佐賀県工業技術センター研究報告書，No.32, 1-5 (2024).
6) 河合信次，円城寺隆志，平井智紀，令和６年度佐賀県工業技術センター研究報告書, No. 33, 25-30 (2025).
7) 柴原大輝，安田八郎，藤井直斗，栗田弘史，静電気学会誌, Vol. 34, No. 1, 2-7 (2010).
8) 高村紀充，王斗艶，浪平隆男，秋山秀典，静電気学会誌, Vol. 38, No. 1, 22-27 (2014).
9) H. Okabe, J. Chem. Phys. **169**, 6642-6650 (1980).
10) 中條稔也，大山龍一郎，東海大学紀要工学部, Vol. 53, No. 1, 29-34 (2013).