

# 大気圧非平衡プラズマの生成

生地文也

九州共立大学総合研究所

Generation of atmospheric- pressure non-equilibrium plasmas

Fumiya SHOJI

## 概要

大気圧程度の高い圧力であっても、空間的あるいは時間的に特殊な条件を用意すれば、ガス温度が電子温度に比べて極めて低い非平衡プラズマを生成できる。試作した小型の平板型および円筒型装置に大気圧程度のHeガスを満たしてRF電力(13.56MHz、30W~60W)を投入した結果、100°C以下の低い温度のプラズマが安定的に発生することが分かった。このHeプラズマをガラス、プラスチックおよび金属表面処理に適用した結果、処理前後において接触角が大幅に変化することが明らかになった。平板型および円筒型装置による低い温度の大気圧非平衡プラズマのバイオ・医療分野への応用の可能性について述べた。

**Keywords:** Atmospheric-pressure plasma, Low-temperature plasma, Surface modification

## 1. はじめに

プラズマプロセス技術は新規な薄膜材料やナノ材料の研究・開発に重要な役割を担っているが、最近、従来の低圧力プラズマプロセス技術を大気圧程度の高圧力プラズマプロセス技術で置き換える可能性に期待が集まっている。また、生体分野やバイオテクノロジー分野では、低温(100°C以下)で適度な化学反応性をもつような大気圧プラズマプロセスを積極的に活用したいという要請が高まっている。

大気圧程度の高い圧力の下では、放電は熱平衡プラズマとなって落ち着くことはよく知られているが、空間的あるいは時間的に特殊な条件を用意するとガス温度が電子温度に比べて極めて低い非平衡プラズマが発現することも知られている<sup>1-3)</sup>。このような背景から近年、薄膜・ナノ材料の分野においてはプラズマ CVD 的要素を取り入れた大気圧熱平衡プラズマ、また 生体分野やバイオテクノロジー分野においては表面に損傷を与えない低温度のソフトな大気圧非平衡プラズマについて、その生成法と応用に関する研究が盛んである<sup>4)</sup>。

本研究ノートではHeガスを使った低温度のソフトな大気圧非平衡プラズマの生成法を紹介するとともに、プラズマの特長を示し、そして医療分野への応用の可能性について言及する。

## 2. 大気圧非平衡プラズマの生成

### 2.1 非平衡プラズマの性質

気体プラズマを励起するために投入された電力(エネルギー)を電子(密度 $n_e$ 、質量 $m_e$ )が吸収(消費)して電子温度が $T_e$ となっているとすると、これらの電子は気体分子(質量 $m_g$ 、密度 $n_g$ 、温度 $T_g$ )と衝突を繰り返しているために、気体分子の温度も上昇すると考えねばならない。ここで、衝突におけるエネルギー損失係数を $\kappa$ とあれば、電子1個が気体分子1個に1回衝突すると $\kappa(3k_B T_e / 2)$ によって求められるエネルギーを平均的に失うが、同時にそのエネルギーを気体分子が受け取り、気体分子の温度は上昇することになる( $k_B$ :ボルツマン定数)。したがって、単位体積当たりの気体分子の加熱スピード $S$ は

$$S = n_e v_e \kappa (3k_B T_e / 2) = n_e v_e (2m_e / m_g) (3k_B T_e / 2) \quad \dots 1)$$

と与えられる。ここに、 $v_e$ は単位時間当たりの電子の気体ガス分子との衝突回数である。また、 $m_e \ll m_g$  から  $\kappa = 2m_e m_g / (m_e + m_g)^2 \approx 2m_e / m_g$  とおいた。したがって、このようにして電子衝突によって加熱された気体分子の温度は分子間衝突による熱伝導によって失われることになる。ここで、気体分子の流れが無視できるとき、熱伝導損失と熱入力のバランスの式は一次元のもとでは次のように与えられる<sup>5)</sup>。

$$-\chi(\partial^2 T_g / \partial x^2) = n_e v_e (2m_e / m_g) (3k_B T_e / 2) \quad \dots 2)$$

ここに、 $\chi$ は気体の熱伝導率である。ここで、注目する気体プラズマのサイズを $2d$ とし、その両端で温度をゼロ、また温度分布を $T(x) = T_g \cos(\pi x/2d)$ と置くと、2)式の左辺は $\chi(\pi/2d)^2 T_g$ のオーダーとなる。これを2)式に代入して気体分子温度と電子温度の比 $T_g/T_e$ を求めると

$$T_g/T_e = (12d^2/\pi^2)(m_e/m_g)(k_B/\chi)n_e v_e \quad \dots 3)$$

と与えられる。ここで、電子の気体分子との衝突回数 $\nu_e$ は分子密度 $n_g$ のとき $\nu_e = n_g \sigma \langle v_e \rangle$ と置けるから、3)式は注目している気体の密度 $n_g$ を含む次式のように置き換えられる。(σは電子の衝突断面積、 $\langle v_e \rangle$ は電子の平均速度)

$$T_g/T_e = (12d^2/\pi^2)(m_e/m_g)(k_B/\chi)n_e n_g \sigma \langle v_e \rangle \quad \dots 4)$$

式4)より、気体分子の温度はプラズマサイズの2乗、気体分子密度(圧力)および電子密度に比例し、気体の熱伝導率に反比例することが分かる。また、電子温度が気体分子の温度に比べて高く、通常、 $T_g/T_e < 1$ であれば非平衡プラズマといえることから、大気圧程度ではプラズマサイズを小さくしなければならないといえる。ここで、大気圧( $10^5$  Paとした)Heガスプラズマについて、4)式に基づいて電子密度をパラメータにプラズマサイズ $2d$  (mm)を変化させたときの $T_g/T_e$ 値を求めると図1のようになる。なお、計算に際してはHeガスの熱伝導率に室温値155 (mW/m)、また、電子の平均速度 $\langle v_e \rangle$ は電子温度を1000°Cと仮定して $\langle v_e \rangle = (8k_B T_e / \pi m_e)^{1/2}$ から求めた値を使った。図から明らかのように、Heガス圧が大気圧( $P = 10^5$  Pa)では、Heプラズマ中の電子密度が一定であれば、プラズマサイズが小さくなるほどガス温度は下がることが分かる。また、例えば30°C程度のHeガス温度(ここでは、 $T_g/T_e = 0.03$ )の非平衡プラズマを励起したい場合であれば、電子密度が $10^{19}/\text{m}^3$ の場合ではプラズマサイズを約2mmに、また電子密度が $10^{18}/\text{m}^3$ の場合ではプラズマサイズを約7mmにすればよいことが分かる。さらに、Heガス温度が100°C~30°Cの範囲のプラズマが要求される場合であれば、プラズマサイズが1mm~10mmのとき電子密度が $10^{18}/\text{m}^3 \sim 10^{20}/\text{m}^3$ の範囲であれば良いことが分かる。

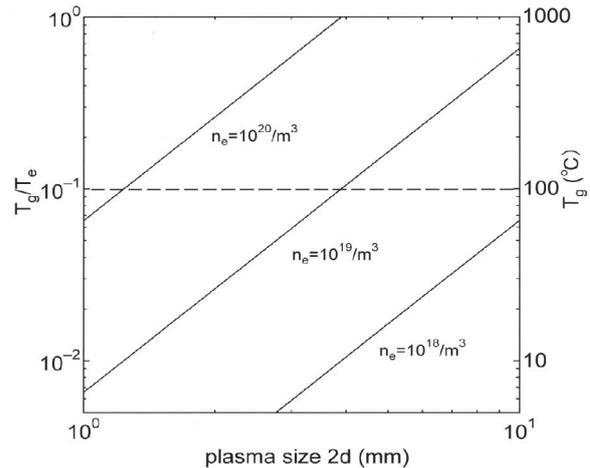


図1 電子密度 $n_e$ をパラメータとして計算した非平衡プラズマにおけるガス温度( $T_g$ )におよぼすプラズマサイズ $2d$ の影響

## 2.2 大気圧非平衡Heプラズマの生成法と

### その特長

ここでは、医療分野から要請の期待されるガラスあるいはプラスチック製器具類の表面処理を念頭に置き、(1)平板型プラズマ生成装置および(2)円筒型プラズマ生成装置の構造を述べると共に、それぞれのプラズマの励起特性、プラズマ分光特性、また基板の温度特性についての測定結果を示す。

#### (1) 平板型プラズマ生成装置

製作した平板型プラズマ生成装置の断面は図2に示すような構造であり、Cu電極とメッシュ電極からなる狭い空間(電極間: 1 mm)に13.56MHzのRF電力を投入することでプラズマ生成を可能にしている。

Heガスは導入口からプラズマ領域を満たし、排出口から大気中に放出されるようになっている。メッシュ電極の真上にCu製の円板状蓋を円筒状ガラスを介して被せ、これに基板保持の機能を持たせている。このことによって、ガラスを通してプラズマ生成の様子が目で分かる、同時にプラズマ分光分析を可能にしている。

RF電力30~50Wにおいて、図3に示すような電極間に一様に広がった安定なプラズマ生成が確認された。また、このようなプラズマを分光し、図4に示す結果が得られた。300nm~400nmに現れている強いピークは励起Heと励起 $N_2$ 分子によるものと思われる<sup>6)</sup>。さらに、放射温度計(HORIBA IT-240)を使って基板温度を測定した結果、図5

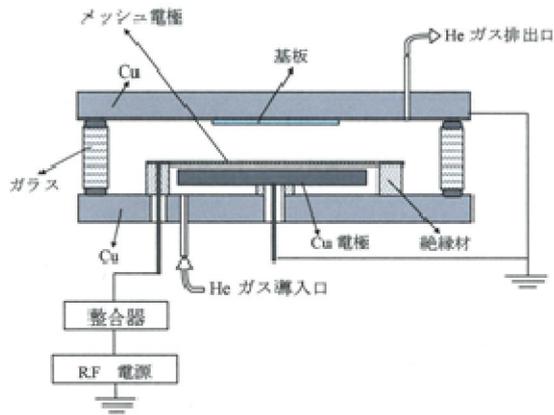


図2 大気圧非平衡 He プラズマ生成装置 (平板型)



図3 RF 電力 50W における平板型 He プラズマの外観

から分かるように基板温度を 60℃以下に抑えられることが明らかになった。

このことから、RF 電力 50W の He プラズマはソフトな大気圧非平衡プラズマであることが分かる。

## (2) 円筒型プラズマ生成装置

試作した円筒型プラズマ生成装置の断面は図6に示すような構造となっており、円筒状のメッシュ電極と円筒型金属との狭い空間(電極間: 1mm)に 13.56 MHz の高周波を印加することでプラズマ生成を可能にしている。さらに、円筒状メッ

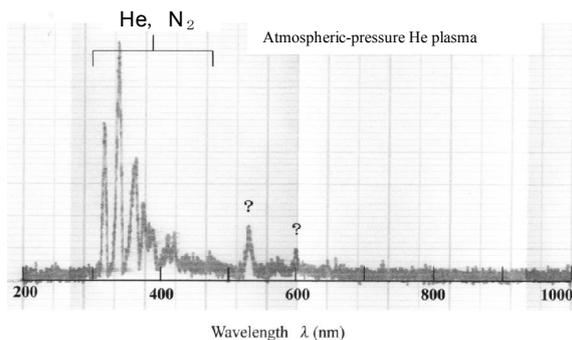


図4 RF 電力 50W における大気圧 He プラズマの分光結果

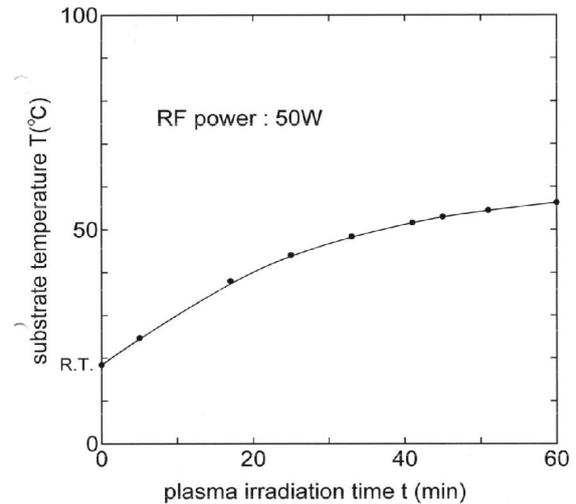


図5 RF 電力 50W のプラズマに曝された基板の温度変化。

シュ電極の中心に金属棒を置き、これにチューブ状試料を通して固定できるようにしている。こうすることによって、プラズマによるチューブ状試料表面の処理が可能になっている。

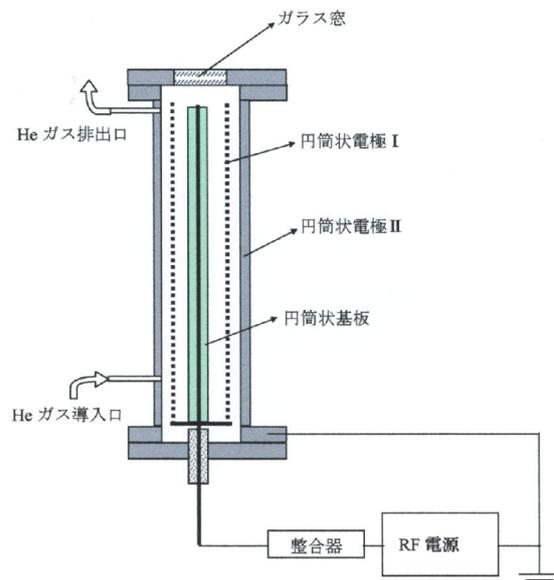


図6 大気圧非平衡 He プラズマ生成装置 (円筒型) の概略図

RF 電力 60W におけるプラズマの外観を図7に示すが、プラズマが電極間に一様に広がるのがわかる。また、放射温度計 (HORIBA IT-240) を使ってプラズマ生成における基板温度を測定し、基板温度が 60℃以下に抑えられていることが分かり、この RF60W のプラズマは平板型プラズマと同

様、大気圧非平衡プラズマであることが明らかになった。

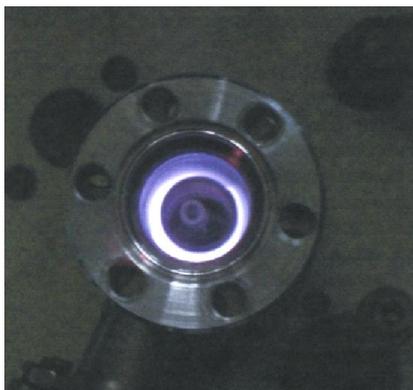


図7 RF電力50Wにおける円筒型Heプラズマの外観

### 3. プラスチック素材表面改質への応用

水をよくはじく（はっ水性）、逆に水がよく濡れる（親水性）を表す用語”濡れ性”は 固体表

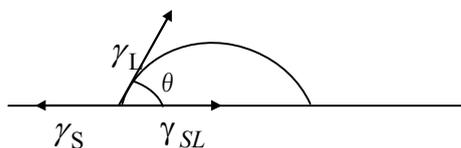


図8 固体表面上の水滴の接触角 $\theta$ と界面エネルギーの関係

面の化学的性質の一つとして重要である。

平らな表面に水滴を置いたとき、図8に模式的に示すように水滴の接触角 $\theta$ は、水と固体の間の界面エネルギー $\gamma_{SL}$ 、空気と水の間の界面エネルギー $\gamma_{LV}$ 、空気と固体の間の界面エネルギー $\gamma_{SV}$ に依存し次式で表されることはよく知られている。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \dots 5)$$

この式は、水の表面エネルギーを一定とすれば、表面エネルギーの大きい素材ほど水滴の接触角は小さい、すなわち水がよく濡れる（親水性が大きい）といえ、また逆に、表面エネルギーの小さい素材ほど水滴の接触角は大きい、すなわち水をよくはじく（はっ水性が大きい）といえることを示している。

そこで、このような素材表面の“濡れ性”改善

に対する大気圧非平衡プラズマ照射効果について調べた結果について述べる。

#### (1) チューブ表面へのプラズマ照射効果

円筒型装置（図6）使い、チューブ状試料（シリコン系）表面に対しRF電力50WのHeプラズマ処理をおこない、その効果を接触角の測定により調べた。なお、接触角は、注射針の先端に作った水滴（ $0.9 \mu\text{l}$ ）を試料表面に軽く接触させて移したとき、水滴の形状が図8に示すような球の一部であると仮定して水滴の高さ $h$ 、接触円の半径 $R$ から、 $\theta = 2 \tan^{-1}(h/R)$ となる。

このプラズマ処理前後の水滴の形態写真を図9に、また、インクを使って調べた“濡れ”のプラズマ処理前後の観察結果を図10にそれぞれ示す。図9には接触角の測定結果も示しているが、プラズマ処理前では $\theta > 90^\circ$ であった接触角が、プラズマ処理後では $\theta < 5^\circ$ と小さくなっていることが分かる。一方、図10からはプラズマ処理の前後においてインクに対する“濡れ”の様子

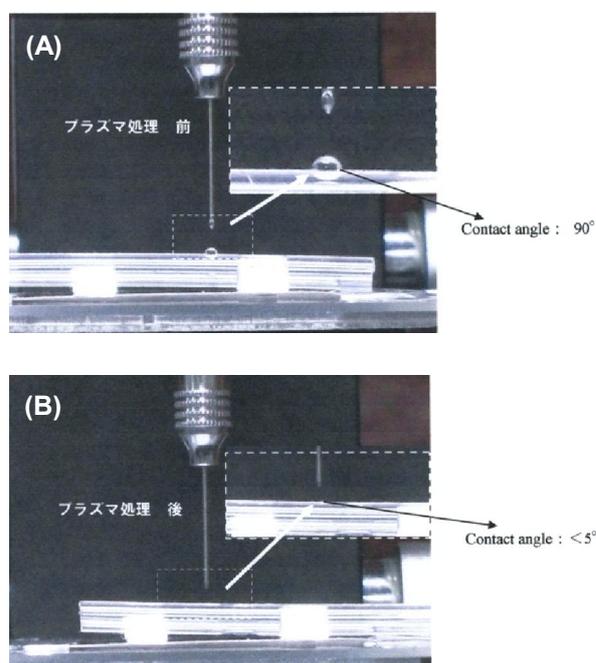


図9 (A): Heプラズマ処理前の水滴の形態と接触角の測定結果。(B): プラズマ処理(RF電力: 13.56MHz, 60W, 30分)後の水滴の形態と接触角の測定結果。チューブ素材: シリコン系

が全く違っており、インクが一様に広がって付着しているプラズマ処理後の表面は濡れ性が良くなっているといえる。

このように、Heプラズマ処理によってシリコン系素材表面が接触角 $\theta < 5^\circ$ の超親水表面に改質され

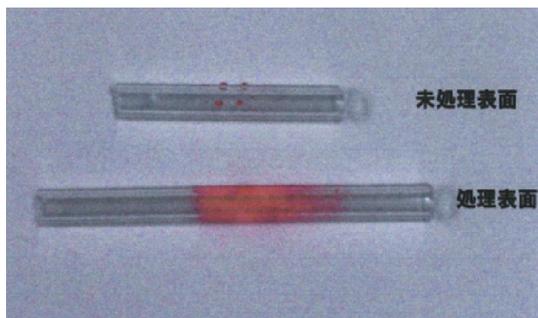


図10 RF電力(13.56MHz, 60W, 30分)のHeプラズマ照射前後の表面におけるインクの“濡れ”観察の結果。チューブ素材：シリコン系。

たことから、本大気圧 He プラズマはプラスチック表面の“濡れ性”改善、すなわち表面エネルギーを大きくすることに有効であるといえる。従来、表面エネルギーを大きくする官能基として OH 基の存在が知られている。本 He プラズマ照射によって、はたして OH 官能基が表面に生成したかどうかについては、今後、検討が必要である。

#### 4. 医療分野への応用

バイオ・医療分野でのプラズマ応用では、真空を必要としない大気圧下での処理が可能であり、加えて低温プロセスが可能なプラズマ生成装置が求められる。一方、医療器具材料には、生体に優しく、かつ安全性が高いことが最も重要な条件として求められる。特に体内に挿入するような器具では生体適合性を保持させることが重要である。例えば、カテーテルなどの器具では、素材と生体組織の良好な適合性が求められる。

本研究によって紹介した二つの大気圧非平衡 He プラズマ生成法は簡単な構造であり、また、生成したプラズマはソフトで低温である。したがって、上述したようなバイオ・医療分野が求めるような大気圧のプラズマ処理装置として機能する可能性がある。特に、シリコン系チューブ表面処理に適用した円筒型装置の場合、He プラズマ処理によってチューブ表面が超親水状態になったことから、例えば、これをカテーテル表面処理に用いて超親水性付与表面を実現すれば、体内にカテーテルを挿入する際に懸念される苦痛の緩和に繋がる可能性がある。

#### 5. おわりに

本研究ノートでは、大気圧非平衡 He プラズマの生成に関し、小型のコンパクトな平板型と円筒型の装置を紹介した。同時に、円筒型装置でおこ

なったシリコン系チューブ表面の処理効果についての結果を示した。そこでは、13.56MHz の RF 電力 60W のプラズマ処理表面が超親水(接触角  $\theta < 5^\circ$ ) になることを示した。

また、このような表面処理の効果を踏まえ、医療分野への応用の可能性について述べた。なお、本研究の遂行にあたり、シリコン系チューブ試料を提供いただいた九州クリエートメデック株式会社 林 正彦氏に感謝します。

#### 参考文献

- 1) 橋 邦英、マイクロプラズマの基礎と展望、応用物理、第75巻、第4号、pp399-411,2006.
- 2) C. Jen-Shih, Physics and Chemistry of Atmospheric Plasmas, J. Plasma Fusion Res. Vol.82,No.10, pp.682-692, 2006.
- 3) V.Nehra, A.Kumar, and H.K.Dwivedi, Atmospheric Non-thermal plasma source, Int. J. of engineering, Vol (2):Issue (1), pp.53-68, 2008.
- 4) M.Nagatsu and A.Ogino, Evolution of Plasma Science and Technology in Bio-Medical Fields, J. Plasma Fusion Res. Vol.87,No.10,pp.715-720,2011
- 5) 菅井 秀郎、非平衡プラズマ生成の基礎、第34回応用物理学会スクールB、最先端技術を支えるプラズマ科学、応用物理学会主催、pp.3-17、2004.
- 6) J. L. Endrino, J. F. Marco, P. Poolcharuansin1, A.R. Phani,M.Allen6,J. M. Albella, A. Anders1, Appl.Sur.Sci., Vol.254, pp.5323-5328,2008.

(原稿受付 2013 年 1 月 31 日)

