

大気圧リモートプラズマ表面処理を用いた濡れ性改善における光触媒効果

齋藤 洋司^{*1}, 吉川 崇^{*2}, 須崎 三徳^{*3}, 津田 欣範^{*3}

Study on Photo-catalysis Effects during Surface Treatments on Glass Substrates Using Atmospheric Pressure Remote Plasma

Yoji SAITO^{*1}, Takashi YOSHIKAWA^{*2}, Mitsunori SUZAKI^{*3} and Yoshinori TSUDA^{*3}

ABSTRACT : Good hydrophilic properties of the surfaces of glass substrates are required for the improvement of cleaning process and adhesive properties especially in flat display-panel industries. Surface treatments by an atmospheric pressure remote-plasma using nitrogen and oxygen gaseous mixtures were applied to soda-lime glass, boro-silicated glass, non-alkali glass, synthesized quartz, and thermally grown silicon oxide films. The contact angle and the density of carbon related contaminants are remarkably decreased for all substrates by the treatments. We found, however, the effects of the treatment on the carbon removal process for the quartz and the oxide films are less than those for the other glass substrates. We verified a proposed model of ultraviolet light-enhanced surface reaction to explain the dependence of hydrophilic properties on glass substrates.

Keywords : Glass substrates, cleaning, contact angle, oxygen, carbon contaminants, XPS, optical emission spectra

(Received September 29, 2006)

1. 緒 論

フラットパネルディスプレイ等に用いられるガラスにおいて、洗浄効果や接着性改善のため、濡れ性の向上が要求されている。その改善法として、エキシマランプによる紫外光処理が行われているが、装置維持費が高コストの問題がある。本報告では、より低コストな方法として注目されている窒素・酸素ガスをを用いた大気圧リモートプラズマによる表面処理¹⁻³⁾を種々のガラス基板に対して行い、濡れ角減少のメカニズムについて検討した。

2. 実験方法

図1に示す大気圧リモートプラズマ処理装置を用いた。内部電極には2重同軸構造のステンレス管を用い、水冷

している。内部電極外径より1.4mm大きい内径を有する石英管に内部電極を挿入した。石英管外部に長さLに渡って外部電極を取り付けた。図1の上部から下部方向へ内部電極と石英管の間に窒素200sccm、酸素6sccmを導入した。ここで、流量条件は、最も洗浄効果の大きい条件を探して設定した。放電管外側電極に対して、周波数約12kHz、11kVp-pの高電圧を外部電極に印加し、放電させた。このような放電は、一般的に大気圧プラズマや誘電体バリア放電などと呼ばれているが、放電の状態

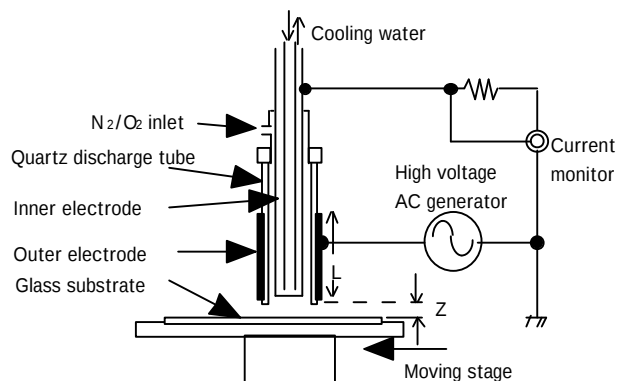


図1 大気圧リモートプラズマ表面処理装置の概略図

*1 成蹊大学理工学部エレクトロメカニクス学科教授
yoji@st.seikei.ac.jp, Professor,
Department of Mechanical and Electrical Engineering

*2 成蹊大学工学研究科電気電子工学専攻

*3 株式会社ヒューズ・テクノネット

は装置により異なる。本装置では、微細な火花状放電が放電管内部で比較的均一に繰り返し起こっていた。放電管の外径は 25.4mm であった。放電管出口端からガラス基板までの距離 Z を 1mm に設定した。この条件で、損傷が無いことを原子間力顕微鏡観察により確認した。また、外部電極長 L を 20mm とした。基板を 0.5cm/s の速度で水平方向に移動させながら処理を行った。ガラス基板としてまずソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス (Corning 7059) を用いた。これらの全てのガラスの主成分は SiO_2 であり、副成分として酸化ホウ素を含む。また、前 2 者には主な不純物としてカリウムやナトリウムなどを合計約 13% 含んでいた。次に合成石英ガラス基板または熱酸化膜を有する単結晶シリコン基板を用いた。なお、用いた基板は購入後または作成後、全てクリーンベンチ内大気中に一週間以上放置したものをを用いた。処理前後において純水を滴下した場合の接触角の測定、基板表面の光電子分光(XPS)分析を行った。

3. 実験結果および検討

図 2 に処理前後におけるソーダライムガラス基板上に滴下した水滴像の例を示す。処理前において接触角 $40 \sim 50^\circ$ であるが、処理後では 5° 以下となり、濡れ性の大幅な改善が認められた。また、放電管が通過した幅 20mm の領域では、処理後の濡れ角は同様に小さくなったが、領域外では効果があまり無かった。ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラスについても同様な結果が得られた。この濡れ性の向上は、主に表面の炭素系吸着物の除去または改質と考えられている^{2,3)}。XPS 分析を処理前後の基板に対して行ったところ、処理後において C-C 結合に起因するピークが 60% 程度減少しており、炭素系吸着物の除去効果が確認できた。

次に、合成石英ガラス基板または熱酸化膜を有する単結晶シリコン基板に対して同様な処理を行い、接触角の測定を行った。この場合は処理後においても約 40° の接触角を示し、処理前との差は 25° 程度に留まった。この原因は、XPS 測定より炭素系吸着物の除去効果がソーダライムガラスの場合よりも少ないことが推定された。

これまで、炭素除去は酸素ラジカルとの反応によると思われるが、ラジカル反応機構のみでは基板の違いによる処理効果の違いを説明できない。また、ガラス中の不純物が直接反応に寄与することも考えにくい。

ここで、基板の光学的吸収端は石英では約 170nm、石英以外のガラスは 280-300nm であった。さらに、プラズマからの発光を合成石英レンズにより集光し、スペクト

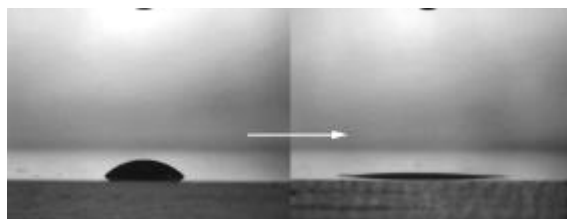


図 2 処理前後における、ガラス基板上に滴下した水滴の写真

ルを調べたところ、226-271nm の範囲に NO 分子による発光が観測された⁴⁾。

この波長範囲の光は石英ではほとんど吸収されないが、他のガラスでは吸収され、バンド間電子励起が可能である。このような現象は、酸化チタン表面等における光触媒反応と類似した現象と思われる。例えば、酸化チタン表面に吸着したアルコールやトリメチルアセテート等の有機物が紫外光照射により酸化され、最終的には二酸化炭素として脱離するとされている^{5,6)}。有機物の分解過程において、基板の光吸収により価電子帯に誘起された正孔が、吸着分子の C=O 基や C-C 結合に移動し、C-C 結合を切断すると考えられている⁶⁾。さらに、雰囲気中に酸素が存在する場合は、化学結合の弱まった部分に優先的に酸化反応が起こり⁷⁾、その後は自動酸化反応により有機物の解離が進む⁸⁾と考えられている。

本実験において、光吸収のほとんどない石英基板においてもある程度の洗浄効果が確認できているので、酸素ラジカルと吸着物との直接反応も起こっていると考えられるが、反応が遅い。基板に光吸収が起こる場合は、光触媒効果が酸素と吸着物との反応を促進したと考えれば⁹⁾、基板による炭素除去効果の違いを説明できる。

光触媒効果の存在を検証するため、紫外線照射とラジカルを併用した実験を行った。プラズマによる洗浄効果が大き過ぎると光の効果がわかりにくくなるため、プラズマ照射条件として、印加電圧を 10.3kVp-p と下げ、 $Z=3\text{mm}$ と離して、プラズマ効果を故意に弱めた。

光源として 254nm の紫外線を発光する低圧水銀灯を用い、図 3 に示す配置とした。低圧水銀灯は管状であり、

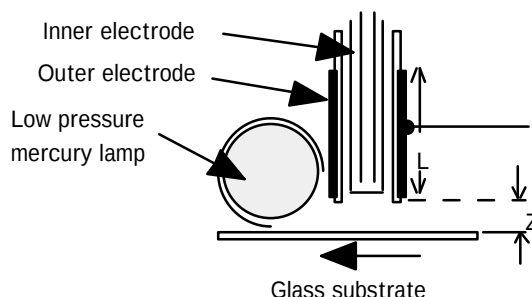


図 3 低圧水銀灯による紫外線照射を併用する場合の配置図

光を絞ることが困難であるが，なるべく基板へのラジカル照射領域に光が当たるように近づけた。

基板をソーダライムガラスとし，紫外線照射を併用しない場合とした場合の処理前後における接触角の結果を表 1 にまとめた。紫外線照射を併用しない場合の接触角の減少はおもにラジカル反応による炭素除去効果と考えられる。紫外線照射を行った場合は，さらに接触角が減少することが確認できた。なお，紫外線のみでは処理効果はないことも確認した。これらの結果は，大気圧リモートプラズマ処理において，ラジカル反応に加えて，紫外線照射効果が存在する有力な証拠である。よって，処理効果のガラス基板依存性やプラズマの発光を考慮すれば，大気圧リモートプラズマ処理において，基板励起による炭素分解・除去反応の促進すなわち光触媒効果の一種が存在すると考えられる。

表 1 接触角に与える紫外線照射の効果

	紫外線照射なし	紫外線照射あり
処理前	36.9 °	36.5 °
処理後	16.4 °	11.9 °

4 . 結 論

窒素・酸素ガスを用いる大気圧リモートプラズマ処理を種々のガラス基板に対して行くと，炭素系吸着物が除去され，濡れ角が減少することを確認した。しかし，ホウ珪酸系ガラスと比較して，石英ガラス表面においてはその効果が少なかった。この違いは，炭素除去反応が酸素ラジカル作用に，プラズマからの紫外線による基板励起効果が加わるためと考えられる。

謝 辞

実験に協力いただいた，門馬正助手，藤田貴明君，細谷峻君に感謝する。また，本装置の一部は，東京都中小企業新製品・新技術開発助成金の補助により作製された。関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) 澤田康志：材料の科学と工学，**42**，20 (2005)
- 2) 相馬 誠，上田友彦，山崎圭一，澤田康志，中園佳幸，井上吉民：松下電工技報，no.79, 61 (2002)
- 3) T. Yamamoto, M. Okubo, N. Imai, Y. Mori: Plasma Chemistry and Plasma Processing, **24**, 1 (2004)
- 4) A. Rahman, A.P. Yalin, V. Surla, O. Stan, K. Hoshimiya, Z. Yu, E. Littlefield, G.J. Collins: Plasma Sources Sci. Technol., **13**, 537 (2004)
- 5) D. S. Miglli, K. H. Lowery, J. L. Falconer: J. Catal., **180**, 111 (1998)
- 6) M. L. Henderson, J. M. White, H. Uetsuka, H. Onishi: J. Am. Chem. Soc., **125**, 14974 (2003)
- 7) K. Ikeda, H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima: J. Phys. Chem. B, **101**, 2617 (1997)
- 8) N. A. Clinton: J. Am. Chem. Soc., **97**, 3757 (1975)
- 9) 齋藤洋司，平山 拓，須崎三徳，津田欣範：材料の科学と工学，**42**，229 (2005)