

解説論文

マイクロ波プラズマの新展開ーカーボンフェルト間

大気圧マイクロ波プラズマの特徴と応用ー

**A New Trend in Atmospheric Pressure Microwave Plasma:  
Characteristics and Application of Atmospheric Pressure Microwave  
Plasma Generated between Carbon Felts**

矢嶋 龍彦

埼玉工業大学先端科学研究所ものづくり研究センター  
〒369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690

Tatsuhiko Yajima\*

Manufacturing Research Center, Advanced Science Research Laboratory, Saitama Institute of Technology  
1690 Fusaiji, Fukaya, Saitama 369-0293, Japan

Corresponding author\*, e-mail: yajima@sit.ac.jp

キーワード: カーボンフェルト、マイクロ波、熱電子、熱輻射、プラズマ温度、非平衡大気圧プラズマ

Keywords: carbon felt, microwave, thermal electrons, thermal radiation, plasma temperature, non-equilibrium atmospheric pressure plasma

**Abstract**

Carbon felt (CF) is a carbon material composed of graphite fibers with random orientation and heated mainly by conductive heating when subjected to microwave irradiation. Recently, it was found that when two pieces of carbon felts arranged in parallel with a predetermined distance were irradiated with microwave, thermal electrons and thermal radiation were emitted from their surfaces facing with each other and the temperature at the gap between them increased rapidly to reach the thermal equilibrium temperature over 1000 °C. Furthermore, the thermal state was developed to a plasma which we referred to as the carbon felt atmospheric pressure microwave plasma (CF-AMP) when the thermal electrons were sufficiently accelerated to ionize atoms and molecules through collisions under the induced alternative high voltage between carbon felts. In this paper, the spectroscopic observations revealed that the CF-AMP is a non-equilibrium plasma and the properties and some applications of CF-AMP were introduced.

**1. はじめに**

近年、熱源にマイクロ波 (MW) を用いたマイクロ波加熱 (MWH: microwave heating) が注目さ

れている。周波数 2.45 GHz の MW を誘電体に吸収させてその内部から自己発熱させる方法で

ある。この手法は、熱伝導や輻射による従来の外部加熱方式に比べ均一かつ急速な加熱が可能で、また、系外界の加熱にともなう熱エネルギーの損失がないので熱効率が高く、かつ短時間で加熱処理が行えるため、加熱技術として、プラスチック業界や繊維業界をはじめ食品、ゴム、医療などの産業界や一般家庭に至るまで、幅広い分野で利用されている[1]。

一方、大気圧マイクロ波プラズマ (AMP: atmospheric pressure microwave plasma) は、表面洗浄、エッチング、塗料や接着剤などの接着性向上のための表面改質、化学合成など産業上の広範な分野で利用されている。

著者らはこれまで、フェルト状の炭素繊維であるカーボンフェルト (以降 CF と表記する) を一定の間隔を空けて平行に配置し、マイクロ波を印加することにより CF 間で発生する大気圧マイクロ波プラズマ (Carbon felt atmospheric pressure microwave plasma, 以降 CF-AMP と表記する) に関する研究を進めてきた[2-8]。CF-AMP が発生すると、同時に CF 間は、数 10~100 s の短時間で 1000 °C を超える高温の熱平衡状態となる[2]。本節では、このような CF-AMP の特徴と応用について紹介する。

## 2. カーボンフェルト間大気圧マイクロ波プラズマ

### 2-1. カーボンフェルト

カーボンフェルト (CF: carbon felt) は炭素繊維から成るフェルト材料であり、空隙率が高く、断熱材として用いられている。2000~2500 °C の高温で焼成するとグラファイト化が進行し、電気伝導性 (ca. 50 mΩ cm) や表面積 (1.6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) が増大し、マイクロ波の吸収効率が向上する。Fig. 1 に示すように、CF 表面には繊維状突起が多数存在し、コロナ放電を起し易い。CF 内の炭素繊維の配向はランダムであり、誘電損失が大きくマイクロ波の熱への変換効率が低い。このような特徴を有する CF にマイクロ波を印加すると発熱し、放電を起し、真空下では容易にプラ

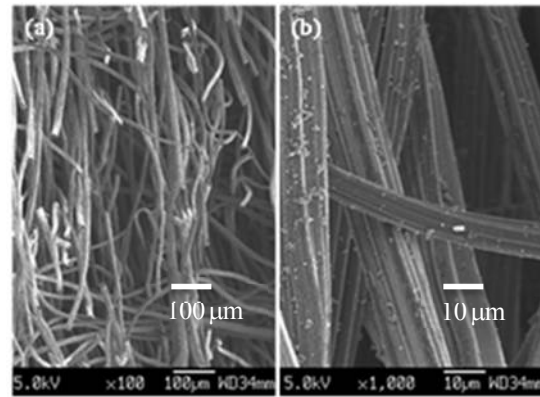


Fig. 1. SEM images of a cross section of CF as received: (a) magnified by 100, and (b) magnified by 1,000 at the acceleration voltage of 5.0 V (JEOL, type JMS-6330F).

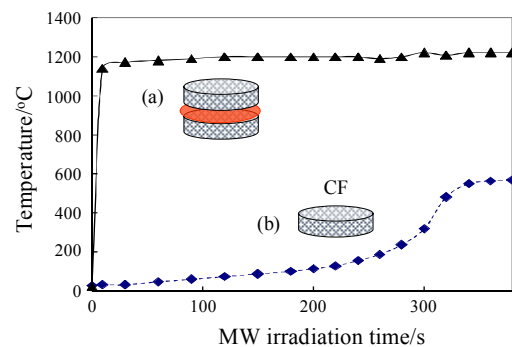


Fig. 2. Microwave irradiation and temperature changes: (a) two CFs arranged in parallel, (b) a single body of CF.

ズマ状態へと発展する。また、大気圧下においてもガスの種類やマイクロ波出力など条件によっては容易にプラズマ状態となる。特に、複数の CF 片を数 mm の間隔をあけて平行に配置し、マイクロ波を印加すると大気圧気流下 CF 間で強い発光が観測され、CF 間は短時間 (数 10~100 s) で 1000 °C を超える高温の熱平衡状態になる。

### 2-2. カーボンフェルトのジュール熱効果

一般に、電磁界とエネルギー損失  $P_{loss}$  [J m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>] の関係は、次の式 1 に従うことが知られている。

$$P_{loss} = \frac{1}{2} \sigma E_0^2 + \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' E_0^2 + \frac{1}{2} \omega \mu_0 \mu_r'' H_0^2 \quad (1)$$

ここで、 $\sigma$  は電気伝導率 [Sm<sup>-1</sup>]、 $\epsilon_0$  は真空の誘

電率 ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ )、 $\epsilon''$ は誘電損失 (複素誘電率の虚部)、 $\mu_0$ は真空の透磁率 ( $4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ )、 $\mu''$ は磁気損失 (複素透磁率の虚部)、 $\omega$ はマイクロ波の角周波数 [ $\text{rad s}^{-1}$ ]、 $E_0$ は電界強度 [ $\text{V m}^{-1}$ ]、および  $H_0$ は磁界強度 [ $\text{A m}^{-1}$ ] である。この式は、マイクロ波による加熱が 1) 伝導加熱、2) 誘電加熱および 3) 磁気加熱から成ることを示している。グラファイトの誘電損失 $\epsilon''$ および磁気損失 $\mu''$ は金属と同様非常に小さい ( $\ll 1$ ) ので、誘電加熱および磁気加熱の効果は非常に小さい。しかし、グラファイト繊維は高い電気伝導性 ( $\sigma \cong 1 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ ) をもち、電気加熱あるいはジュール熱効果を有する。CF はランダムに配向したグラファイト繊維 (繊維径 10-20  $\mu\text{m}$ ) から成る。従って、CF 単体はマイクロ波の照射を受けると、主に式 1 の第 1 項の効果により加熱されると考えられる。

一方、コンデンサー電極のように、CF を 2 片、一定の間隔をあけて平行に配置し、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 気流下、マイクロ波 200 W を印加すると、数 10 s で CF 間は  $1000^\circ\text{C}$  を超える高温の熱平衡状態となった[2]。Fig. 2 には、CF 間 (a) における典型的な温度変化の様子を、CF 単体 (b) の場合と比較して示した。(a) では、Fig. 3 に示すように、マイクロ波の印加により CF 間に生じた高周波高電圧によって、向かい合う CF 表面で炭素繊維からの熱電子の放出・吸収が起こり、この過程で生じた熱により、CF 表面がより高温の熱平衡状態へと急速に移行したと考えられる[9]。その結果、向かい合う CF 表面は赤熱し、CF 間では強い発光が観測された。Fig. 4 には、2.5 mm の間隔を空けて平行に配置した CF に、 $700 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ , 1 atm) の  $\text{N}_2$  気流下、600 W のマイクロ波を印加したときの CF 間発光スペクトルを示す。図中の (a) は、特に CF 表面からの発光を観測するため、光ファイバプローブをその軸が CF 表面と交差するように配置し、観測した結果である。一方、(b)は、CF 間の気体からの発光を観測するためプローブを CF に平行に配置して観測した結果である。(a)では、赤 ( $\lambda=650\sim 750 \text{ nm}$ )

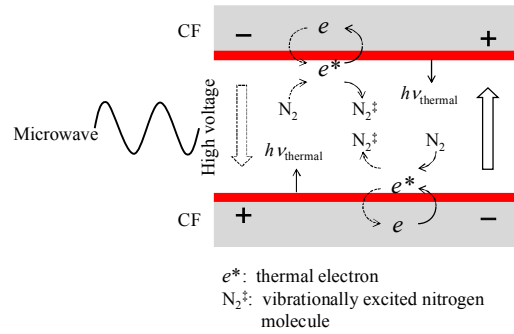


Fig. 3. Mechanism of CF surface heating emission.

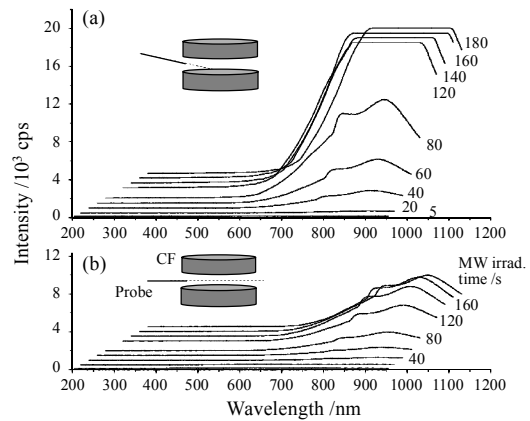


Fig. 4. Time-dependent emission spectra from (a) CF surface and (b) gas-phase between CFs irradiated with microwave (2.45 GHz, 600 W) under atmospheric pressure  $\text{N}_2$  flow at  $700 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ , 1 bar).

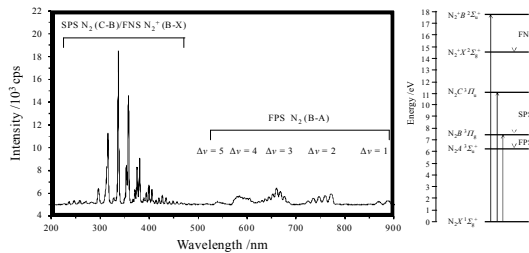


Fig. 5. Emission spectrum of  $\text{N}_2$  plasma generated between CFs at reduced pressure.

から近赤外 ( $\lambda=750\sim 2500 \text{ nm}$ ) にかけての発光が(b)の場合よりも著しく強い強度で観測された。発光強度は時間の経過とともに急激に増大し、約 120 s の照射で飽和した。向かい合う CF 表面は激しく赤熱しており、熱電子の放出が起きていることが推察された。これらの事実は、CF 間

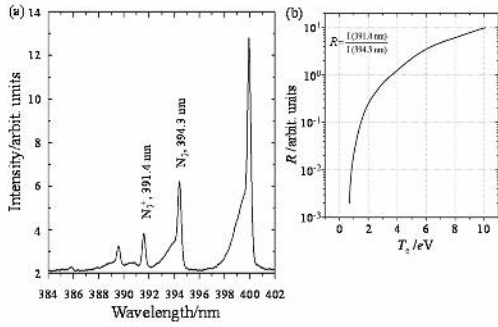


Fig. 6. Electron temperature ( $T_e$ ) estimation: (a)  $N_2$  AMP emission spectrum used for estimating  $T_e$ , and (b) relationship between  $T_e$  and the peak intensity ratio at 391.4 nm and 394.3 nm when a Maxwellian distribution is assumed, adapted from Ricard, 1996 [11].

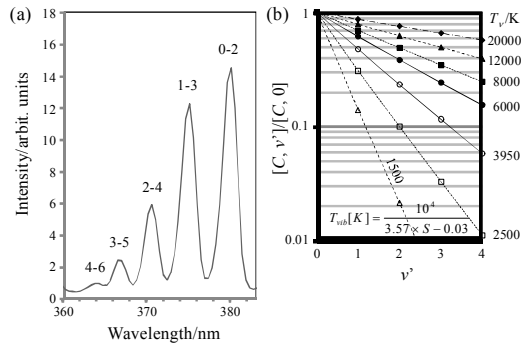


Fig. 7. Vibrational temperature ( $T_v$ ) estimation: (a)  $N_2$  AMP emission spectral peaks used for  $T_v$  estimation, and (b) calculated Boltzmann curves for  $N_2$  ( $C, v$ ) vibrational distribution at  $T_v$  ranged from 1000 to 20000 K along with the relationship between  $T_v$  and absolute value of Boltzmann slope  $S$  in log-scale, adapted from Britun et al., 2007 [12].

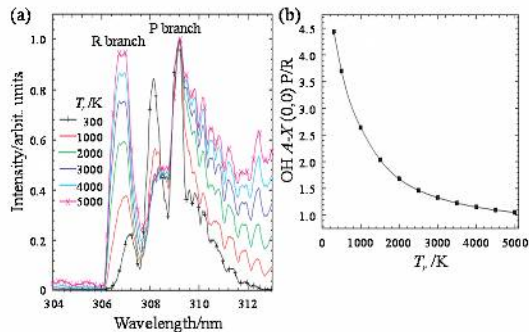


Fig.8. Rotational temperature ( $T_r$ ) estimation:  $T_r$  is a function of R/P intensity ratio of OH ( $A,0-X,0$ ) rotational band, adapted from Laux et al., 2003 [13].

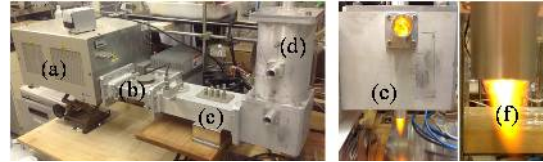


Fig. 9. 2.45GHz microwave magnetron source manufactured by IDX Co. Ltd., type IMG-2502: (a) microwave generator, (b) isolator, (c) tuner, (d) TE10n single mode resonator, and (e) and (f) CF-AMP jet.

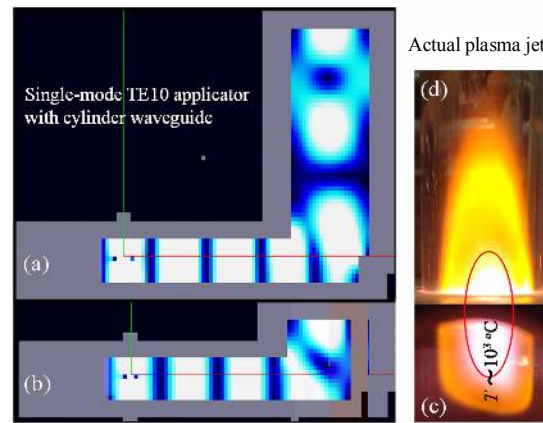


Fig. 10. Simulation of electric field intensity distribution using JEMEA VMW208 (2016): (a) a single-mode TE10 applicator with long cylinder waveguide, (b) a single-mode TE10 applicator with short cylinder waveguide, (c) inside in a short cylinder waveguide and (d) plasma jet upper stream.

で観測される発光は向かい合う CF 表面からの熱輻射に起因するものであり、CF 間気相で観測された発光(b)は CF 表面からの熱輻射の反映であることを示唆している。(a)、(b)いずれのスペクトルも、減圧下でのスペクトル (Fig. 5) とは明らかに異なり、 $N_2$  分子の電子励起やイオン化にともなう発光スペクトルピークが観測されず、この事実は、大気圧  $N_2$  気流中、比較的低出力のマイクロ波条件下では、CF 表面から放出される電子のエネルギーは不十分であり、電子衝突にともなう  $N_2$  分子の電子励起やイオン化は起こらず、従って、プラズマは発生しないことを示唆している。マイクロ波の印加により、CF 間に高周波高電圧が生じ、この高電圧により向かい合う

CF 表面からの電子の放出が起こるが、大気圧下では平均自由行程が極めて短いため、放出された電子は $N_2$ の電子励起やイオン化に必要な十分なエネルギーを獲得することができず、逆転電位により再びCFに吸収されると推察される (Fig. 3)。このような電子の放出・吸収の過程で、向かい合う CF 表面は急速にかつ極めて高温の熱的平衡状態に至ると考えることができる。

熱平衡温度や、プラズマ発生の有無は、印加するマイクロ波の出力やガスの種類、圧力などに依存する。放出された熱電子が十分なエネルギーをもつことができれば、近傍の気体分子と衝突してイオン化や励起を引き起こし、プラズマが形成されると考えられる。

### 3. CF-AMP の分光学的特性と温度

プラズマの特徴を評価する上で、プラズマ中に発生する活性種やプラズマ温度に関する情報を内包するプラズマ発光スペクトルを観測することは重要である。

#### 3-1. 発光スペクトルと温度測定

発光スペクトルの観測データから、Boltzmann プロット法[10] や、 $N_2^+(B, 0-X, 0)$ バンド (391.4 nm) と  $N_2(C, 2-B, 5)$ バンド (394.3 nm) のピーク強度比による方法 (Fig. 6) [11] を用いて電子温度 ( $T_e$ ) を推算することができる。

また、 $N_2(C, B)(\Delta v=-2)$ バンド法 (Fig. 7) を用いて振動温度 ( $T_v$ ) [12]、さらに、 $OH(A, 0-X, 0)$ バンド法 (Fig. 8) を用いて回転温度 ( $T_r$ ) [13] を推算することができる。

#### 3-2. マイクロ波装置

2.45 GHz マグネトロンとアイソレータを搭載した出力 100-1500 W の IDX Co. Ltd 製 IMG-2502 型マイクロ波発振装置 (Fig. 9) を用いた。マイクロ波は、導波管を通して円筒型空洞共振器へ伝送された。Fig. 10 の (a)、(b) には、マイクロ波シミュレーションソフト VMW208 によるマイクロ波電界強度分布を示す。また、(c)、(d) には、実際のプラズマジェットの様子を示す。

## 4. CF-AMP の発生と応用

### 4-1. プラズマトリガー

マイクロ波放電プラズマを発生させるためのトリガーとして、従来の金属の代わりに CF を用いることができる。表面積を拡大してマイクロ波吸収量を増大させると同時にエッジを増やして電子放出量を増大させるため、鋸歯状ジグザグに加工したものをトリガーとして用いた。CF は、ランダムに配向したグラファイト繊維でできているので、共振空洞内に置かれたとき、2.45 GHz のマイクロ波を強く吸収し、高温に加熱され熱電子を放出する。近傍にある原子や分子は熱により振動励起されると同時に、十分なエネルギーをもった高速熱電子による衝突を受け、高度に励起あるいはイオン化され、プラズマが発生し、プラズマ発光が観測される。

### 4-2. CF トリガーによる CF-AMP の発生と特徴

円筒型空洞共振器に石英管 (内径 15 mm、長さ 500 mm) を装填し、プラズマ点火には、CF トリガーを用いた。アルゴン (Ar) 気流下でマイクロ波を印加すると、Ar CF-AMP が容易に発生した。しかし、高温に加熱された CF から僅かながら炭素が気化し、プラズマは 589 nm に、 $C^+$ イオンに起因する強度の大きなピーク (CII) をもち、かつスペクトルのベースラインがもち上がったダストプラズマの様相を呈した。このような、炭素による汚染を解消するため、CF-AMP を発生させた後、CF 片をキャビティから取り外すことを試みた。CF 片をキャビティから取り外しても AMP は安定に持続することを見出した。さらにその後、プラズマガスの種類を Ar から空気 (Air)、窒素 ( $N_2$ ) あるいは酸素 ( $O_2$ ) などに置換しても、AMP は安定に持続した。Fig. 9 の (e)、(f) は、 $5.0 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (1 bar, 298 K) の Ar 気流下、CF トリガーを用いて発生させた Ar CF-AMP ジェットから CF トリガーを系外に取り除いた後の Ar AMP ジェットの様子を示している。プラズマジェットは、CF トリガーを取り除いた後も安定に持続していることがわかる。

飽和水蒸気を含む Ar 気流下では、C 原子およ

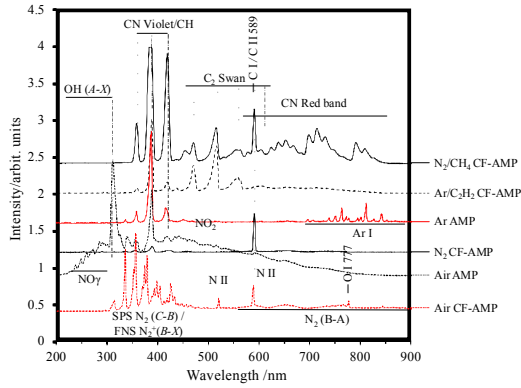


Fig. 11. CF-AMP emission spectra of various working gases.

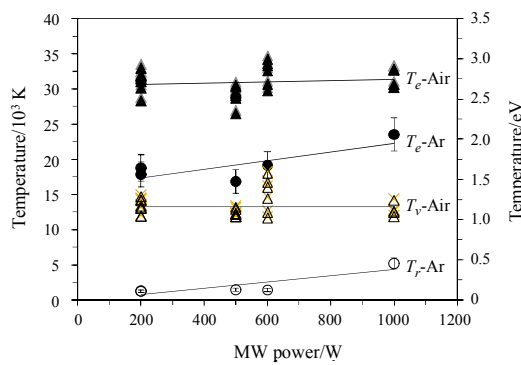


Fig. 12. Plasma temperatures ( $T_e$ ,  $T_V$  and  $T_r$ ) of Ar AMP and Air AMP at various microwave powers.

びC<sup>+</sup>イオンに起因するC IおよびC IIピークのほか、OH(A-X)に起因するピークが観測された。

4-3. プラズマ発光の観測

Fig. 11 には、Ar および N<sub>2</sub> の純ガスおよびこれらを希釈ガスとした混合ガス (N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>、Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> および Air) の CF-AMP、またはトリガーを除いた後の AMP 発光スペクトルの測定結果を示す。Fig. 12 には、これらの発光スペクトルから推算した Ar AMP および Air AMP のプラズマ温度、すなわち  $T_e$ ,  $T_V$  および  $T_r$  をマイクロ波出力に対してプロットした。Air AMP の  $T_e$  は Ar AMP より 0.7~1 eV 高いことが明らかとなった。また、プラズマ温度およびガス温度 ( $T_g$ ) の間に  $T_e > T_V \gg T_g$  の関係があることから、AMP は非平衡プラズマであることが明らかとなった。

5. CF-AMP の応用

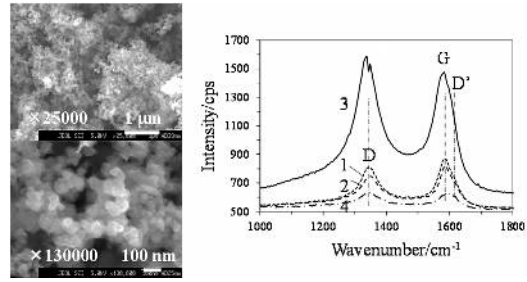


Fig. 13. SEM images and Raman spectra of carbon black formed from Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> CF-AMP at 500W.

Table 1. Calculation of diameters of graphite fine particles.

Run <sup>a</sup>	$I_D$		$I_D/I_G$	$L_g/nm^b$
	1349 cm <sup>-1</sup>	1584 cm <sup>-1</sup>		
1	811	870	0.932	21
2	744	818	0.909	21
3	1511	1470	1.028	19
4	630	615	1.02	19

<sup>a</sup> $\lambda_{Laser} = 532.03 \text{ nm}$ . <sup>b</sup> $L_g/nm = 2.4 \times 10^{-10} (\lambda_{Laser}/nm)^4 (I_D/I_G)^{-1.14}$

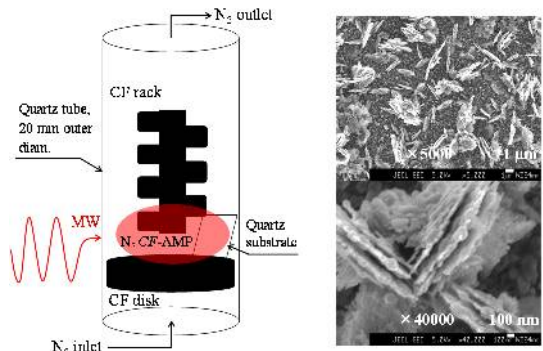


Fig. 14. N<sub>2</sub> CF-AMP deposition of graphite particles on quartz substrate.

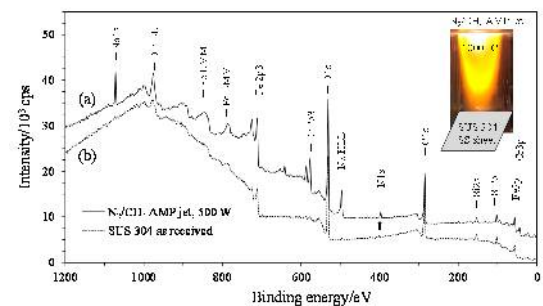


Fig. 15. XPS wide survey spectra of SUS 304: (a), carbonitriding using N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> AMP; and (b), as received.

### 5-1. カーボンブラックの合成

Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 混合ガスの CF-AMP を用いてカーボンブラックを合成した。Fig. 13 には、その走査電子顕微鏡像とラマンスペクトルの測定結果を示す。直径 30 ~ 80 nm の炭素微粒子から成る構造と D および G ピークから成るラマンスペクトルのパターンは典型的なカーボンブラックであることを示している。Table 1 には、Pimenta らの式[14] による粒子径の推算値を示す。

### 5-2. グラファイト微粒子の調製

ディスク状の CF と CF トリガー間で N<sub>2</sub> CF-AMP を発生させることにより、グラファイト微粒子を発生させ石英基板上に堆積させることができた (Fig. 14)。

### 5-3. SUS 304 表面の浸炭窒化

CF トリガーを用いて発生させた Ar CF-AMP から順次 Ar AMP、N<sub>2</sub> AMP、N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> AMP として安定に得られた N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> AMP を用いて SUS 304 表面の浸炭窒化を行った。処理 (a) および未処理 (b) の SUS 304 表面の X 線光電子分光スペクトル測定の結果、N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> AMP 処理により試料表面への N 原子と C 原子の結合導入が示唆された (Fig. 15)。

## 6. 結論

CF はランダムに配向したグラファイト繊維から成り、その単体はマイクロ波の照射を受けると、主に伝導加熱効果により加熱される。一方、CF を一定の間隔をあけて配置し、不活性ガス気流下、マイクロ波を印加すると、向かい合う CF 表面から熱電子および熱放射が放出され、CF 間は数 10 s から 100 s の短時間で 1000°C を超える高温の熱平衡状態となる (迅速高温加熱)。さらに、熱電子が加速され十分なエネルギーを獲得すると衝突により原子や分子を励起、イオン化し、プラズマ状態へ発展する (CF-AMP)。本稿では、分光学的観測から、CF-AMP は非平衡プラズマであることを述べ、その特徴と応用の一端を紹介した。

## 7. 謝辞

本稿執筆にあたり、大学院生の鈴木明裕氏および Nguyen Dan Hai 氏に協力頂いた。茲に、謝意を表す。

## 引用文献

1. H. Fukushima, H. Mori, T. Hatanaka and M. Matsui; J. Ceram. Soc. Jpn., **103**, 10, (1995) 1011-1016.
2. H. Kurihara, T. Yajima, J. Surf. Finish. Soc. Jpn.; **57**, (2006) 895-900.
3. H. Kurihara, T. Yajima, Chem. Letters. **36**, 4, (2007) 526-527.
4. H. Kurihara, T. Yajima; Chem. Lett., **36**, 7, (2007) 870-871.
5. H. Kurihara, T. Yajima, S. Suzuki; Chem. Lett., **37**, 3, (2008) 376-377.
6. H. Kurihara, T. Yajima; Bull. Chem. Soc. Jpn., **81**, 5, (2008) 656-658.
7. M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima; J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **62**, 10, (2011) 516-520.
8. M. Inamoto, H. Kurihara and T. Yajima; Materials, **6**, 10, (2013) 4514-4522.
9. A. Suzuki, H. Kurihara, T. Yajima, J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **69**, 6, (2018) 245-246.
10. H. R. Griem, Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill, (1964), New York, USA.
11. A. Ricard, "Reactive plasmas", Doctoral Thesis (1996).
12. N. Britun, M. Gaillard, A. Ricard, Y. M. Kim, K. S. Kim and J. G. Han, J. Phys. D: Appl. Phys., **40**, (2007) 1022-1029.
13. C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, R. N. Zare, Plasma Sources Sci. Technol., **12**, (2003) 125-138.
14. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito, Phys. Chem. Chem. Phys., **9**, (2007) 1276-1291.

Manuscript received: June 23, 2018  
Revised August 11, 2018  
Accepted August 27 2018