

平成 24 年度戦略的基盤技術高度化支援事業
「大気圧プラズマを用いた電子部品めっきの三次元前処理技術の開発」

研究開発成果等報告書
平成 25 年 3 月

委託者 関東経済産業局
委託先 リバーベル株式会社

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

- 2-1 大気圧マイクロ誘導結合プラズマにおける分子性ガスでの放電技術の確立
- 2-2 大気圧マイクロ誘導結合プラズマにおける自動プラズマ・イグニッション機構
- 2-3 大気圧マイクロ誘導結合プラズマ装置を搭載した三次元処理ロボットの開発
- 2-4 触媒の化学結合化処理技術開発
- 2-5 めっき形成技術開発
- 2-6 廃液の削減、有害物質を使用しないめっき技術の研究

第3章 総括

- ・研究成果に関する特許・外部発表
- ・専門用語の解説

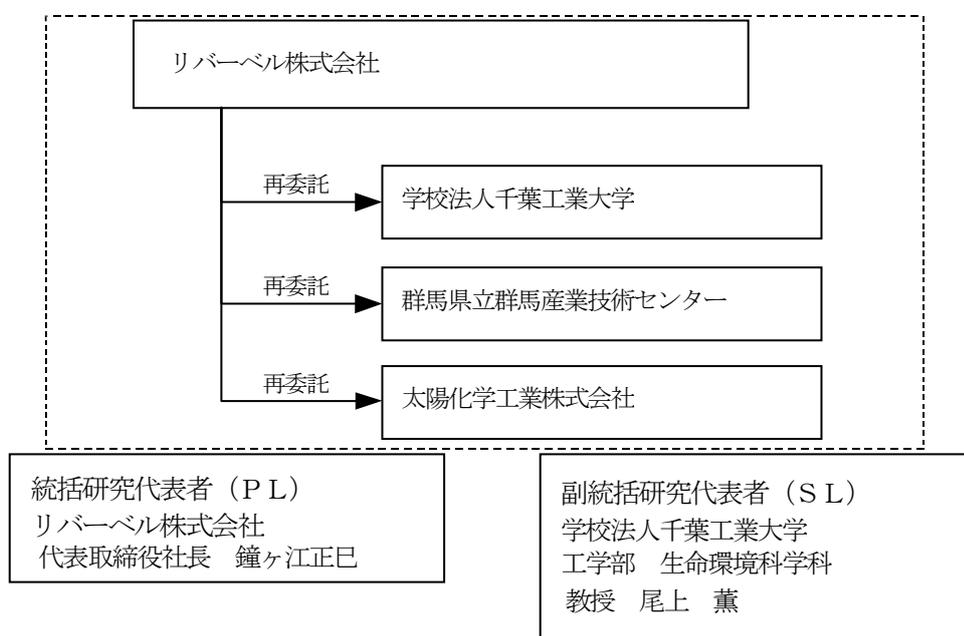
第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

電子部品の高密度実装を実現するめっき技術、即ち、電極表面のめっき厚を極薄化することが最重要課題である。この為のめっき前処理技術として、従来の厚膜導電ペースト及び薬品ではなく、三次元処理の大気圧プラズマを用いて、触媒金属のパラジウム(Pd) 代替としてニッケル(Ni) 薄膜を形成することにより、前処理の完全ドライ化と工完短縮を図り、更に六価クロムフリーめっき技術を確立する。

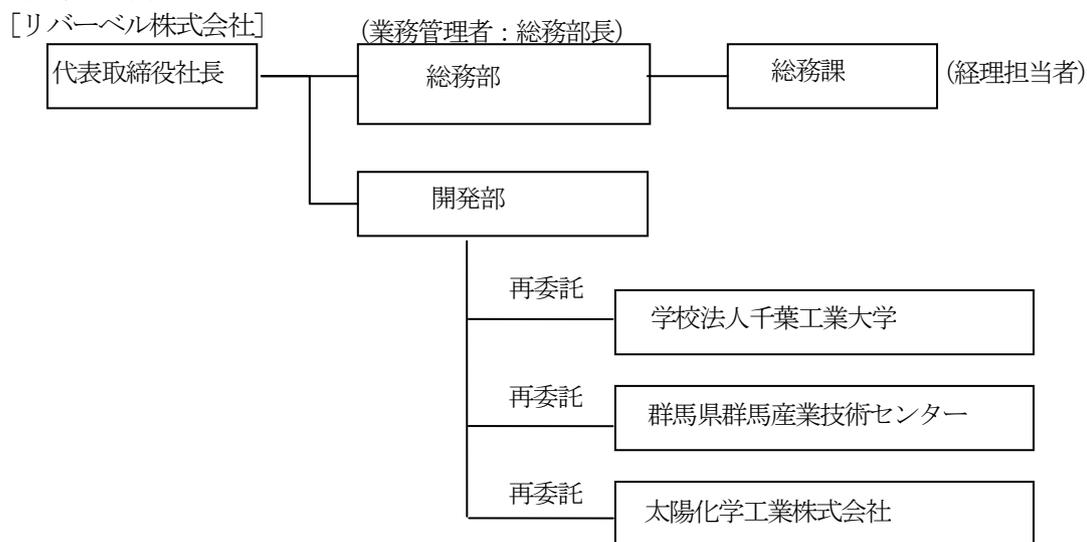
1-2 研究体制

1-2-1 研究組織 (全体)

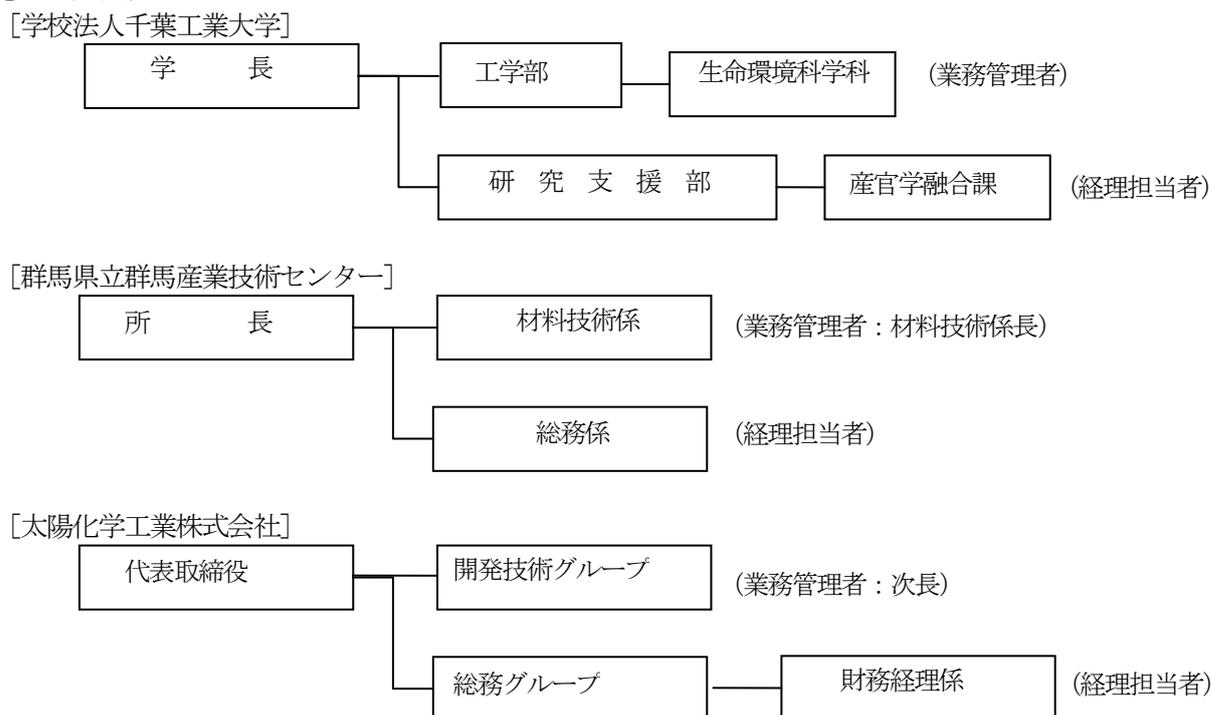


1-2-2 管理体制

① 事業管理機関



② 再委託先



1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理機関】 リバーベル株式会社

① 管理員

氏名	所属・役職
鐘ヶ江 正巳	代表取締役社長兼総務部長
近藤 信竹	総務部 主幹

② 研究員

氏名	所属・役職
鐘ヶ江 正巳 (再)	代表取締役社長
曲 健	開発部 主席技師
福岡 大輔	開発部 研究員
漆島 路高	開発部 研究員
鄧 瀚 (トウ ハン)	開発部 研究員
岩永 智博	開発部 研究員

【再委託先】

(研究員)

学校法人千葉工業大学

氏名	所属・役職
尾上 薫	工学部生命環境科学科教授

群馬県立群馬産業技術センター

氏名	所属・役職
宮下 喜好	研究調整官
山本 亮一	材料技術係長
徳田 敬二	独立研究員
河合 貴士	技師

太陽化学工業株式会社

氏名	所属・役職
牧野 聡朗	開発技術グループ次長
岩瀬 裕実	開発技術グループ・スタッフ
森 康剛	開発技術グループ・スタッフ

1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

リバーベル株式会社

(経理担当者) 総務部 主幹 近藤 信竹
 (業務管理者) 代表取締役社長兼総務部長 鐘ヶ江正巳

(再委託先)

学校法人千葉工業大学

(経理担当者) 産官学融合課 課長補佐 石川 景子
 (業務管理者) 工学部生命環境科学科 尾上 薫

群馬県立群馬産業技術センター

(経理担当者) 総務係 森本 寛枝
 (業務管理者) 材料技術係 係長 山本 亮一

太陽化学工業株式会社

(経理担当者) 総務グループ 財務経理係 飯島 隆平
 (業務管理者) 開発技術グループ 次長 牧野 聡朗

1-2-5 研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
鐘ヶ江正巳	リバーベル株式会社 代表取締役社長	PL
尾上 薫	学校法人千葉工業大学 工学部 生命環境科学科教授	SL
山本 亮一	群馬県立群馬産業技術センター 材料技術係 係長	
牧野 聡朗	太陽化学工業株式会社 技術グループ次長	
笹沢 一雄	太陽誘電株式会社 技術企画部 主席部員	アドバイザー
福岡 大輔	リバーベル株式会社 開発部 研究員	園
近藤 信竹	リバーベル株式会社 総務部 主幹	

1-3 成果概要

1-3-1 大気圧マイクロ誘導結合プラズマにおける分子性ガスでの放電技術の確立

液体ミストをソースとして放電管内に供給した場合において、プラズマ状態（温度や密度）を制御可能にするプラズマ放電技術を確立する。具体的には、プラズマの発光状態をフォトスペクトルアナライザーにより分析することにより、RF 出力・ガス流量及び液体ミスト量などのプラズマ生成に不可欠なパラメータが、プラズマ状態に及ぼす影響について定性・定量的な検討を行った。これらの結果を踏まえ、高周波電源及びマッチングネットワーク等の装置改良を完了させた。

1-3-2 大気圧マイクロ誘導結合プラズマにおける自動プラズマ・イグニション機構

放電管にニッケル含有液体ミストを供給した状態での API を達成した。ニッケル含有液体ミストを含む分子性ガスプラズマを容易にプラズマ生成着火するために、電子供給用の低周波パルス（パルス周波数 10kHz、電圧 15kV）を用いたプラズマジェットを用いて、大量の電子を放電部に供給し着火するイグニションシステムを製作・実装したプラズマトーチを実現した。このために必要となる電極構造（電極材質・形状、電極間距離）や電源（電圧、パルス周期）等の設計を行った。

1-3-3 大気圧マイクロ誘導結合プラズマ装置を搭載した三次元処理ロボットの開発

上記の 1-3-1 のマッチングネットワーク機構と 1-3-2 の自動プラズマ・イグニション機構に高周波電源を組み合わせて、液体ミスト供給が可能な三次元走査型大気圧マイクロ誘導結合プラズマ装置の最適な条件設定を行った。

1-3-4 触媒の化学結合化処理技術開発

従来の非導電性材料に対するめっき前処理、例えば六価クロムを含む重クロム酸による処理等では、密着力向上の為に、物理的アンカー効果を狙い表面のエッチングを強く行う。高密度実装においては、物理的寸法変化を小さく抑えることが望まれるので、本研究では物理的寸法変化が少ない化学的な結合処理技術を開発した。

塩化ニッケル (NiCl₂) を液体ミストとして、プラズマ放電管中に供給し、分解することにより、ニッケル (Ni)、塩素 (Cl) 等の原子や電子が離散したプラズマ状態になり、基板表面に Ni 酸化物を形成できることを明らかにし、それを基に、ニッケルアルコキシド等も用いて、供給ソースの液体に還元作用をもたせると同時に、水素等の還元性プラズマを用いてプラズマ還元し、Ni 金属を基板表面に形成する技術の確立を行った。

1-3-5 めっき形成技術開発

1-3-4 で開発した前処理技術に基づいて、めっきの成長条件を検討する。めっき膜の成長の初期条件、温度やイオン濃度等に対して最適化検討を行った。ニッケル含有液体ミストの溶液条件 (緩衝液、還元剤の pH、電気伝導度、温度およびイオン濃度) のパラメータの最適化を行い、大気圧誘導結合プラズマによるめっき前処理技術を確立した。

1-3-6 廃液の削減、有害物質を使用しないめっき技術の研究

「廃液の削減、有害物質を使用しないめっき技術」として、六価クロムを用いないプロセスを検討する。前処理のドライ化に伴い、めっき廃液の削減はもとより、毒性の強い六価クロムから、無毒の三価クロムへの代替を可能とする。1-3-4 と 1-3-5 で得られた知見を基に従来のめっき前処理技術と比較した場合の廃液の削減割合の評価及びプロセス全体としての評価を行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

リバーベル株式会社
代表取締役社長 鐘ヶ江正巳

〒110-0016
東京都台東区台東 2-7-3 瀬戸ビル 4F
Tel: 03-5812-9925 Fax: 03-5812-9926
E-mail: kanegae@rvbell.com

第2章 本論

2-1 大気圧マイクロ誘導結合プラズマにおける分子性ガスでの放電技術の確立

ミストを含む大気圧誘導結合プラズマを小型部品へ照射するにあたり、プラズマをトーチから射出する必要がある。その手法として、ネブライザーを用いてミストを発生させ、ミスト径およびミスト供給流速を変化させた場合のプラズマの発生条件について検討した。

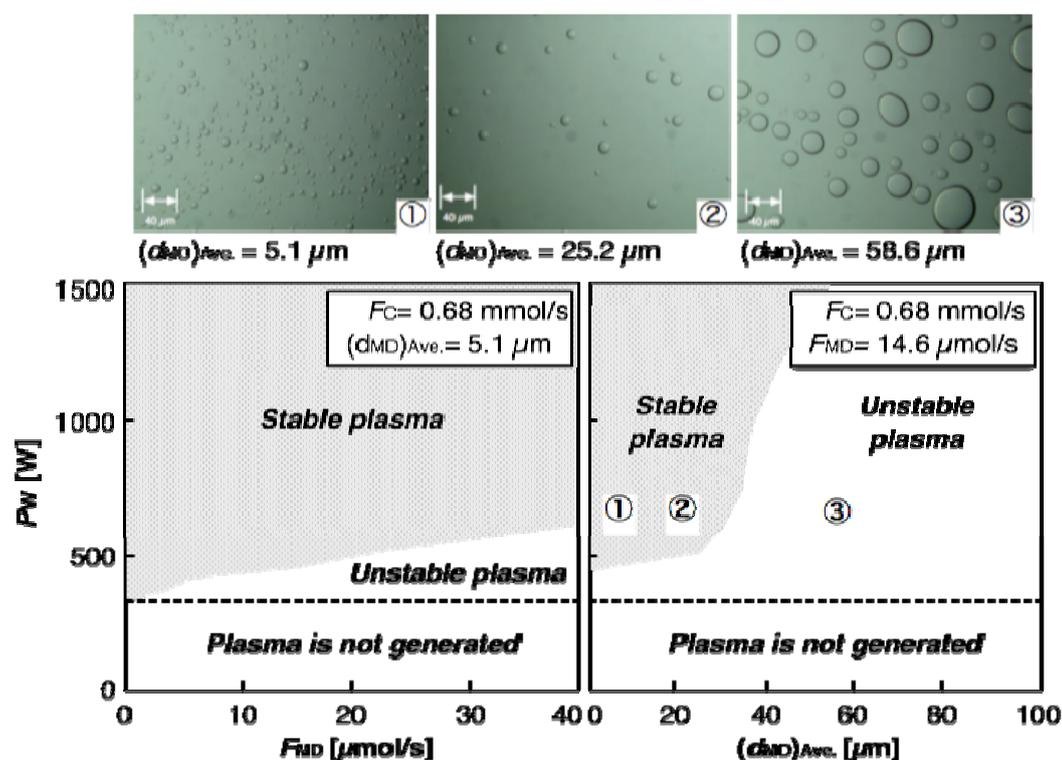


図1 ミストを含むプラズマの安定化条件

図1にプラズマの安定性領域を示す。 $(d_{MD})_{Ave}$ を5.1 μm で一定とし、 F_{MD} を変化させた場合、 P_w が500W以上で安定したプラズマが生成することが明らかとなった。また、 F_{MD} を14.6 $\mu\text{mol/s}$ で一定とし、 $(d_{MD})_{Ave}$ を変化させた場合、概ね $(d_{MD})_{Ave}$ が20 μm 以下で安定したプラズマが生成した。 $(d_{MD})_{Ave}$ が50 μm 以上の場合には、発生初期ではプラズマが生成するものの発生後にアーク放電状の不安定なプラズマとなり、15~20s後にプラズマが消滅した。これらの結果を基に、ミストプラズマの安定供給基本条件として F_{MD} が14.6 $\mu\text{mol/s}$ 、 $(d_{MD})_{Ave}$ が5.1 μm を設定した。本条件におけるプラズマに導入されるミスト径分布を測定した結果を図2に示す。図より、20 μ 以下のミストが供給されていることが明らかとなった。

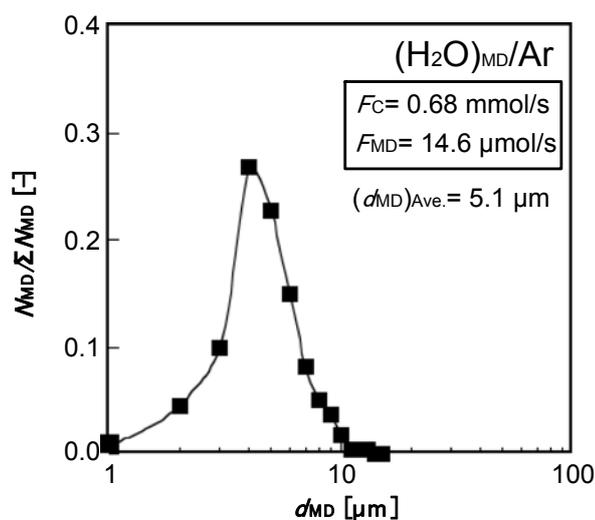


図2 供給ミストの液滴径分布

次に、生成したプラズマの状態（温度・密度）を評価する方法として、プローブ法、レーザービーム法、分光法が挙げられる。大気圧誘導結合プラズマは、高温・高密度の熱平衡プラズマに分類されることからプローブ法などにより直接プラズマの状態を解析することが困難であるため、一般的に分光計測が用いられる。図3に P_w が 1000W における水ミストを含むプラズマの発光スペクトルの測定結果を、アルゴンのみの場合と比較して示す。

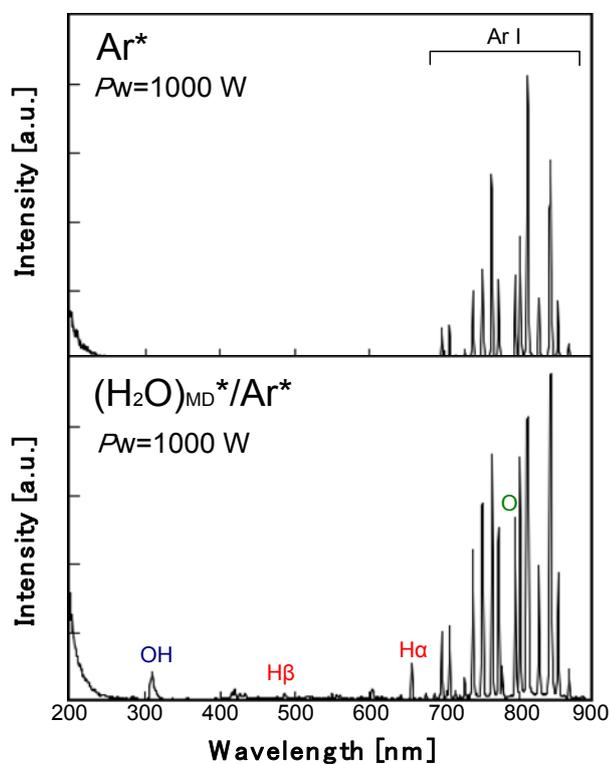


図3 発光スペクトルの測定結果

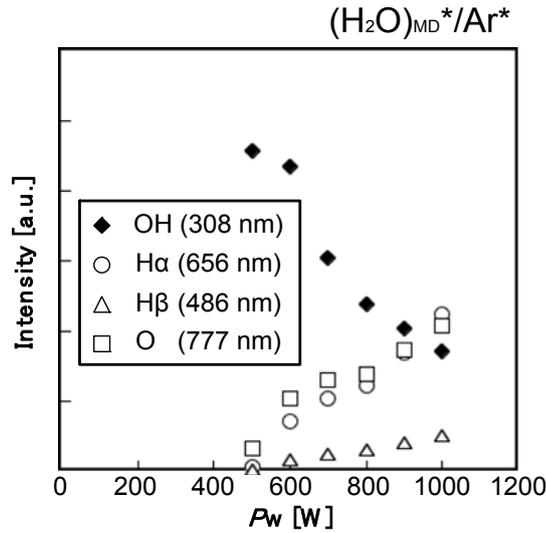


図4 発光スペクトルの照射出力依存性

図3より水ミストをアルゴンプラズマでは、アルゴンの発光に加え 308nm 付近にヒドロキシルラジカル (OH)、777nm 付近に酸素 (O) の原子発光、656, 486nm 付近に水素の原子発光を示す H α 、H β 線がそれぞれ確認された。本結果をもとに、各 Pw においても同様に発光スペクトルを測定した。発光スペクトルの Pw 依存性を図4に示す。図4より Pw が 500W では OH に関する発光が支配的であったのに対し、Pw の増加にともない H α 、O の発光強度が増すことが明らかとなった。OH の励起エネルギーは 4eV 程度であるのに対して、水素などの原子発光の励起エネルギーは 10eV 以上であることがわかる。これより、Pw の増加にともない OH から O や H に解離が進行したことが考えられる。

次に、熱平衡が成立していない場合においても定義できるアルゴンの励起温度を測定した。異なるエネルギー準位に励起された原子密度分布がボルツマン分布に従い、プラズマが光学的に薄いと仮定する。プラズマ中の中性原子において単位時間に準位 k から準位 i への遷移によって放射される光の強度 I_{ki} は下記のように表される。

$$I_{ki} = n g_k Z^{-1} A_{ki} h \nu \exp(-E_k / \kappa T_{exc})$$

ここで、n は原子の密度、 g_i は準位 i の統計的重率、Z は系の分配関数、 A_{ij} は準位 i から k への遷移確率、h はプランク定数、 ν は放射される光の振動数、 E_i は準位 i の励起エネルギー、 κ はボルツマン定数、 T_{exc} は励起温度である。上式を変形して両辺の対数をとると、下記のようなになる。

$$\ln(I_{ki} / g_k A_{ki} \nu) = C - (E_k / \kappa T_{exc}) \quad C = \ln(nh/Z) : \text{Constant}$$

したがって、縦軸に左辺を横軸に E_i をとりボルツマンプロット解析をおこなうことで直線が得られ、その傾きから励起温度を求めることができる。

図3に示したアルゴンをプラズマソースガスとした場合の水ミストプラズマの大気圧誘導結合プラズマの発光スペクトル測定結果より、主としてアルゴンの励起状態はAr Iであることがわかる。Ar Iのスペクトル波形をもとにボルツマンプロット解析をおこなった。図5にPwとアルゴンプラズマの励起温度との相関を示す。図より、Pwが600W以上の領域ではほぼ一定の励起温度を示すことが明らかとなった。

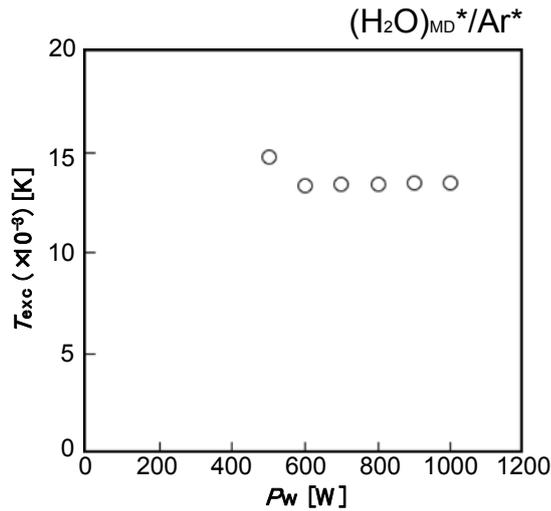


図5 プラズマ照射出力とアルゴン励起温度との相関

次に、水ミストを含む大気圧誘導結合プラズマの電子温度および電子密度の測定をおこなった。電子温度および電子密度は、水素の発光スペクトルより算出することができる。アルゴン励起温度のときと同様に水素のH α とH β の強度は下記のように表すことができる。

H α の発光強度：準位iから準位jへの遷移

$$I_{ij} = n \frac{g_i}{Z} A_{ij} h \nu_{ij} \exp\left(-\frac{E_i}{kT_i}\right)$$

H β の発光強度：準位kから準位lへの遷移

$$I_{kl} = n \frac{g_k}{Z} A_{kl} h \nu_{kl} \exp\left(-\frac{E_k}{kT_k}\right)$$

このとき、生成したプラズマが熱的に平衡であると仮定すると、プラズマ中の粒子の温度であるイオン、原子、ラジカル、電子は等温と過程でき、二線の強度を比較することで、下式のようにプラズマの電子温度を算出することができる。

$$\frac{I_{ij}}{I_{kl}} = \frac{g_i A_{ij} \nu_{ij}}{g_k A_{kl} \nu_{kl}} \exp\left(-\frac{E_i - E_k}{kT_e}\right)$$

これらを踏まえて、各Pwにおける電子温度を測定した結果を図6に示す。

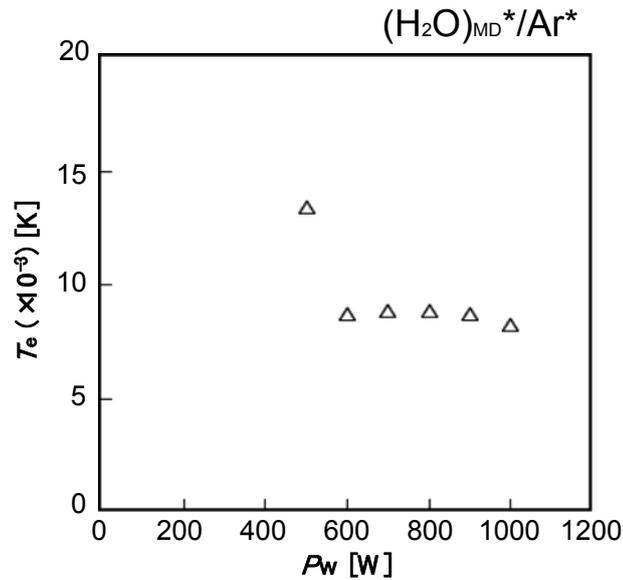


図6 プラズマ照射出力と電子温度との相関

図より、 P_w の増加に対して電子温度はアルゴンプラズマの励起温度と同様の傾向を示すことが明らかとなった。ここで、 P_w が 600W で電子温度が顕著に減少する要因として、水素および酸素の原子発光への遷移にともない、水分子の解離が進行し電子がエネルギーを失ったことに起因すると考えられる。

次に $H\beta$ 線を利用して電子密度の算出をおこなった。 $H\beta$ 線はシュタルクの広がりを持つことが知られており、この広がりをローレンツ型の関数でフィッティングし、半値幅 (FWHM) を求めることで下式のように電子密度を算出することができる。

$$n_e = C(n_e, T)(\Delta\lambda)^{3/2}$$

ここで、 $C(n_e, T)$ はシュタルクパラメーターを示しており表3に示すような関係性をもつ。

表3 シュタルクパラメーター

T [K]	n_e [m^{-3}]		
	10^{21}	10^{22}	10^{23}
5000	3.68×10^{20}	3.44×10^{20}	—
10000	3.58×10^{20}	3.30×10^{20}	2.98×10^{20}
15000	3.57×10^{20}	3.26×10^{20}	3.00×10^{20}
20000	3.55×10^{20}	3.21×10^{20}	3.03×10^{20}

これらを踏まえて、各 P_w における電子密度を測定した結果を図7に示す。

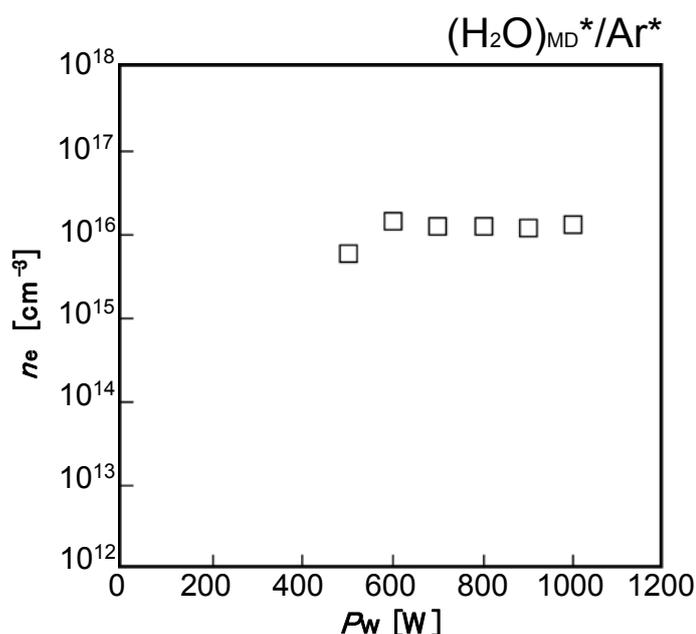


図7 プラズマ照射出力と電子密度との相関

図より、 P_w が 600W 以上では電子密度が $1.3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 程度でほぼ一定の値を示すことが明らかとなった。また、500W に比べて 600W 以上で電子密度が増大する要因として、プラズマの発光状態が 600W を境に強烈な閃光に変化したことに起因すると考えられる。

以上をまとめると、ミストを含むプラズマの安定生成実験より、20 μm 以下のミストをプラズマ内に供給することで安定したプラズマが生成することが明らかとなった。また、発光スペクトルの解析により、 P_w が 1000W におけるプラズマのアルゴン励起温度は約 13500K、電子温度は約 8800 K、電子密度は約 $1.6 \times 1.3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ となることがわかった。以上の結果より、大気圧下で高温・高密度のミストプラズマを発生させることに成功した。

2-2 大気圧マイクロ誘導結合プラズマにおける自動プラズマ・イグニション機構

大気圧誘導結合プラズマジェットは、真空状態に比べて大気圧中でプラズマを自動点火させることは一般に困難であることから、高融点導線やアンテナなどの点火手段が必要である。これらの点火手段を用いる場合、プラズマが金属や不純物などにより汚染されることが問題として挙げられ、高純度な環境が求められる場合には、新たな点火手段が必要となる。ここで、大気圧誘導結合プラズマ法に代表される無電極方式のプラズマ生成には、初期電子放出の「きっかけ」が重要な因子として挙げられる。これらの観点から新たな点火手段を考えた場合、他の手法で生成した大気圧プラズマ中の電子を利用することが望ましいと考えられる。これより、本研究では大気圧低周波プラズマジェットを用いたイグニション法を開発した。イグニションユニットは、イグニション放電管及び放電制御ボード搭載のイグニション発生用高電圧パルス発生装置から構成される。イグニション放電管はプラズマトーチの後段に設置するものとする。イグニション高圧回路は、

電圧及び周期のコントロールは、外部に設置したコントローラーを用いて行った。高電圧パルス発生装置は、ACアダプター、可変周期回路、可変パルス振幅制御回路、高圧パルス駆動回路、高圧トランスおよび遠隔操作装置より構成される。試作した高電圧パルス発生装置の周期は4.6~19ms、電圧は7.8~23kVの範囲で可変できるものとした。2-1で試作した高周波電源を用い、プラズマの着火試験を行った。供給ガスとして、アルゴンを用い、水ミストを内部に導入した。トーチ構造は二重管構造になっており内管からプラズマソースガスを、外管から冷却を目的とした窒素をそれぞれ供給した。なお、イグニッションにはヘリウムを供給ガスとして用い、16.0 kVを両電極間に印加した。結果として、いずれのガスにおいてもプラズマジェット生成が確認された。各ガスのプラズマジェット生成の最低出力は、アルゴンが400 W、ミストを含む場合には700Wであった。

2-3 大気圧マイクロ誘導結合プラズマ装置を搭載した三次元処理ロボットの開発

2-1と2-2をもとに高周波電源を組み合わせて三次元処理ロボットを搭載した大気圧マイクロ誘導結合プラズマ装置を制作した。XおよびY軸においてサンプルステージの駆動、Z軸においてマッチングネットワーク（プラズマ発生部）の駆動を行える三次元処理ロボットを開発した。X,Y軸のサンプルステージのスキャン速度は最大で800mm/sとし、サンプルステージは吸引構造を有するものとした。

2-4 触媒の化学結合化処理技術開発

2-1で検討した水ミストのプラズマ内への安定供給方法を踏まえ、NiCl₂ミストをプラズマ内に導入した。また、OHなどの酸素種活性種がプラズマ内で生成することから、水素やギ酸をプラズマ内に供給し還元雰囲気で供給することで、Ni金属を被処理物に堆積させることを目的とした。

結果として、水素を添加したAr/H₂/NiCl₂/H₂O系において最良の結果を示したことから、以降に水素を添加しないAr/NiCl₂/H₂O系の結果と比較して詳述する。プラズマ照射後サンプルのXPSの分析結果を図8に示す。

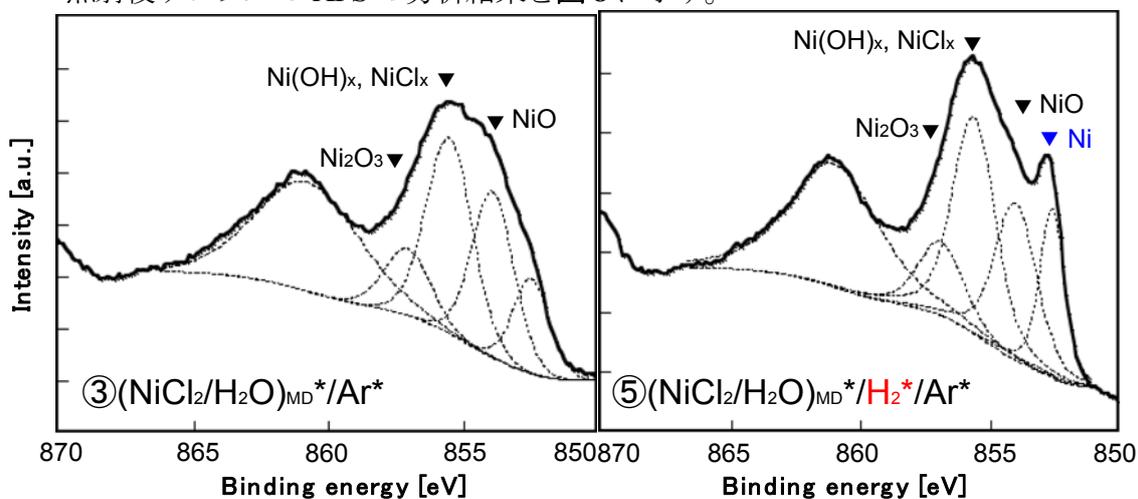


図8 XPSの分析結果

図より、水素を添加しない条件ではNiの酸化物がピークとして観測されるのに対して、水素を添加した条件ではNi金属のピークが発現することが明らかとなった。これは、図9に示すような水素プラズマによるNi酸化物の還元効果の発現によるものと考えられる。



図9 水素プラズマによる還元機構

また、水素添加系におけるFE-SEM観察結果を図10-a,b)に示す。

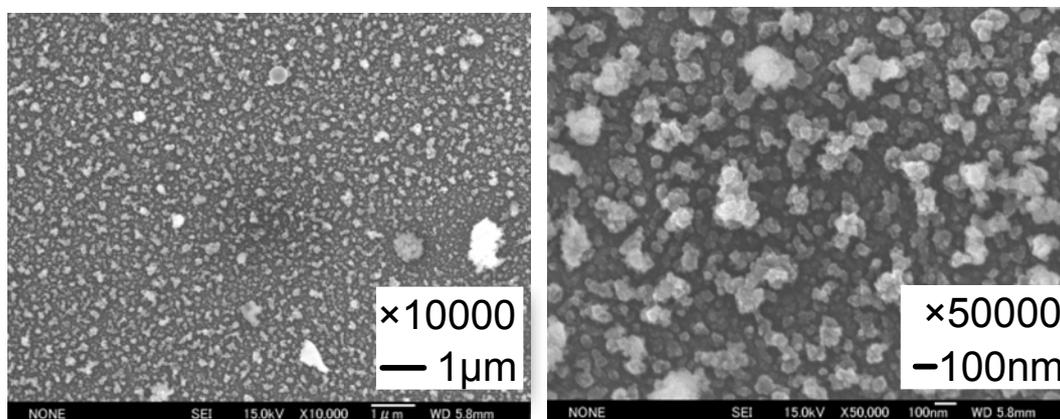


図10 FE-SEMによる表面観察結果

図より、堆積物は粒径数十nm～数百nm程度の粒子となり堆積していることが分かる。以上のことを踏まえると、本項で目的としているシリコンウエハ上へのNiを含んだ微粒子の形成が達成されていることが確認された。また、微小面に対してNi含有ミストプラズマの照射した結果、概ね100μm程度の幅に対してもプラズマ照射によりNiを含む粒子が堆積することを確認した。以上より、当初の目標であったダウンサイジングした実装部品に対するプラズマ照射が可能であることを明らかにした。また、垂直になす2面に対するプラズマ照射は、プラズマ内に2面をなす処理部を導入し、三次元ロボットで照射位置を制御することで概ね達成できる見込みを得た。

2-5 めっき形成技術開発

2-4で検討した結果をもとに無電解Niめっき試験をおこなった。めっきの条件は下記の通りである。

めっき液：レクトロニクス NP7600（田中金属株式会社製）
 pH（常温）：4.63
 めっき温度：80℃

めっき時間：20min

以上の条件で水素を添加しない条件と水素を添加した条件のサンプルのめっき成長試験をおこなった。結果として、水素を添加しない条件のサンプルにおけるめっきの成長は確認されなかった。一方、水素を添加した条件のサンプルでは図 11 に示すようにめっきの成長が確認された。以上より、表面での Ni 金属の形成がめっきの成長に大きな役割を果たしていると考えられる。次にめっきの密着性について検討した結果、密着性があまりよくないという結果が得られた。これは、前処理の Ni 金属の密着性に問題が挙げられる。対応策として、被処理物に対して Ni 含有ミストプラズマを供給する前にアルゴンプラズマなどで被処理物表面を荒らすことで密着性が向上すると考えている。本手法は、表面処理の分野では一般的な方法であり有効であるものと考えている。



図 11 めっき成長実験結果（条件⑤）

2-6 廃液の削減、有害物質を使用しないめっき技術の研究

従来、自動車産業などで無電解めっきを施す工程では、六価クロムを含む重クロム酸による処理が欠かせない。また、その後の工程として、触媒付与、触媒活性化というウエット処理による工程が続く。これらの工程からも廃棄物としてすすぎ水が排出される。六価クロムを含む重クロム酸は「水質汚濁防止法」に基づく排水規制があり、環境負荷低減のためには代替原料を用いる必要がある。触媒付与、触媒活性化代替プロセスとして、本事業では、触媒として活性化か高いパラジウムやニッケルなどを選択し、大気圧プラズマ CVD 技術によりドライ処理を目指した。ここで、パラジウムは貴金属であるため、安価なニッケルを選択した。ニッケル CVD の手法として、塩化ニッケル水溶液をミストとしてプラズマ内に導入しているが、図 12 に示すような放電装置に組み込まれるスコットチャンバーにより回収、リサイクルしており廃液量がほぼゼロに近いと言える。以上より、本技術は有害物質を全く生じないドライプロセスによるめっき技術となりうる。

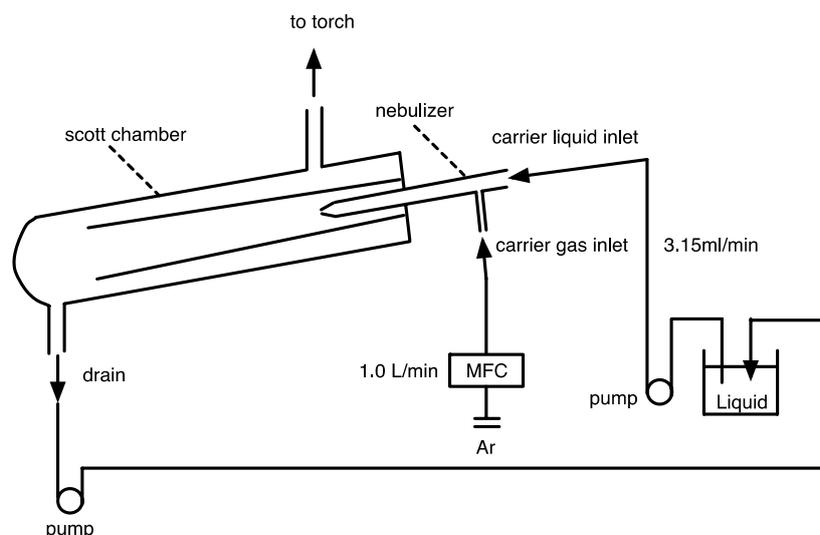


図 12 廃液削減を目的としたリサイクル型スコットチャンバー

第3章 総括

①大気圧マイクロ誘導結合プラズマによる分子性ガスでの放電技術の確立

分子性ガス、ミスト含有プラズマの安定した生成が可能となる大気圧誘導結合プラズマ装置の開発をおこない、多種の元素をプラズマ内に供給する技術を開発した。

②大気圧マイクロ誘導結合プラズマにおける自動イグニッション機構(API)の開発

①のプラズマ生成のイグニッション機構として、周期 4.6-19ms、電圧 7.8-23kV の可変高電圧電源の開発を行い、技術を確立した。

③大気圧マイクロ誘導結合プラズマ装置を搭載した三次元処理ロボットの開発

①と②に高周波電源を組み合わせ大気圧マイクロ誘導結合プラズマ装置を搭載した三次元処理ロボットを制作・開発し、技術を確立した。

④触媒の化学結合処理技術開発

Ni が吸着しやすい活性化ポイントを設ける処理として塩化ニッケル (NiCl₂) 水溶液ミストをプラズマ内に供給すると同時にガス側に水素を添加するプロセスを開発した。これによりナノオーダーの粒子が母材基板に堆積し、さらに 100 μ m オーダーでめっき前処理が可能となった。

⑤めっき形成技術開発

④で開発した前処理技術に基づいて、めっきの成長条件を検討した。いずれのサンプルにおいても無電解 Ni めっきが可能となった。実用化へ向けて密着性の向上などの追加検討が必要となる。

⑥廃液削減、有害物質を使用しないめっき技術の研究：プロセス設計

六価クロムを用いない無電解 Ni めっきプロセスの開発、廃液量の削減を可能とするプロセスを構築した。

⑦事業化推進状況および今後の見通し

液体ソースを用いた大気圧プラズマ生成技術を基にした技術の事業化として、下記3社との共同研究・事業化を実施または検討準備中である。

A社（めっき業界）

本開発により、無電解ニッケルめっき前処理が可能となったことから、樹脂、プラスチックへめっきなど従来技術では困難であった技術への適用を考えている。例えば、自動車向けプラスチック製品への応用を検討することにより、自動車メーカーからの受託事業を検討する。自動車業界は巨大産業であり、自動車向けプラスチック製品の国内市場出荷額は6,800億円（2009年）である。受託事業により、多くの人員の雇用ができる。

B社（フィルム業界）

フィルム業界への応用を図るために、PET、ポリイミド等プラスチックフィルムへの高品質シリコン酸化膜薄膜形成技術の開発を行っている。

有機ELは微量の水蒸気や酸素によって劣化する精密な発光層や陰極を持っていることから、ハイバリアフィルムの潜在ニーズが高い。フレキシブル有機EL市場が立ち上がる2012年以降に有機EL向け市場も拡大すると見られる。また、有機系太陽電池でも発電層の保護を目的にハイバリアフィルムが使用される。2012年に有機EL照明向け、2013年には有機系太陽電池向け、有機ELディスプレイ向けの市場が本格化するが、2015年も電子ペーパー向けが73%を占めるとみられる。有機系太陽電池向けや有機ELディスプレイ・照明向けも小規模ながらシェア獲得すると予測される。これより、装置販売、ライセンス付与などを含め長期的なビジネスが展開できる。

C社（航空業界）

航空業界への応用を図るために、SiC、NiO等材料のエッチング処理開発を行っている。航空業界における市場規模は60兆円ともいわれており、民用機航空エンジン部品に使う素材を効率的に加工する手法も開発、生産の外注化が推進される予定である。現在は5割弱の外注比率を2020年までに6割に高める。一連の取り組みで生産コストを抑え、増産体制を整え、現在年720万台分の部品の生産を2017年までに6割増やす見込みである。これらの業界への本技術導入により革新的なプロセスの高速化・簡便化が可能となる。装置販売、ライセンス付与などを含め長期的なビジネスが展開できる。

[研究成果に関する特許・外部発表]

関連出願特許

特願 2013-27158 「大気圧誘導結合プラズマによる薄膜形成方法及び薄膜形成装置」

出願日：2013年2月14日

出願人：リバーベル株式会社，群馬県

関連論文/外部発表

- ・福岡ほか，「大気圧プラズマ/微細液滴複合法の開発 -微細液滴のプラズマへの供給方法の検討-」，
化学工学会第78年会，O-301 (2013.3.19)
- ・山本ほか，「大気圧プラズマ/微細液滴複合法の開発 -無電解めっき触媒化処理への応用の検討-」，
表面技術協会第127回講演大会，P-22 (2013.3.18)

[専門用語等の解説]

大気圧プラズマ

プラズマとは、正の電荷をもつイオンと負の電荷をもつ電子とに電離した気体のことを指す。近年、大気圧にある気体においてもプラズマを形成する技術が開発され、一部実用にも供されるようになってきた。これを大気圧プラズマと称する。

大気圧誘導結合プラズマ

誘導結合による方法では、高周波電力を供給したコイルの中に気体を置き電離させ、プラズマを得る。誘導結合では電極を用いないので、電極からの汚染の無い、極めて高純度なプラズマが得られる。

無電解めっきにおける触媒

無電解Niめっきにおいては還元剤として次亜リン酸を用いるが、Niを還元する為の水素を次亜リン酸から放出させる脱水素反応を引き起こす為に、金属触媒を用いる必要がある。金属触媒には、Fe, Ni, Co, Pdを用いる。非導電材料への無電解めっきの工業的応用には、Pdが多く用いられる。Pdは、供給シェアの6割をロシアに依存しており、価格が不安定なことからNiなどの金属への代替が進められている。

六価クロム

六価クロムは極めて強い毒性を持つ。代表的な六価クロムのニクロム酸カリウムの致死量は約0.5～1.0gである。六価クロムは非常に強い酸化能力を持つ不安定な物質で、有機物と接触するとその有機物を酸化して、自身は三価クロムに変わる性質がある。六価クロムの強い毒性はこの性質に由来するものであり、自然界に通常は存在しないのもこのためである。

自動プラズマ・イグニッション機構(API)

大気圧誘導結合プラズマは電極を有していない無電極放電なので放電制御が難しい。

真空では容易であるが、大気圧下では外乱の影響を受ける。このため、放電が容易なバリア放電でプラズマ（特に電子）を生成し、大気圧誘導結合プラズマ発生用のコイル部に供給し、放電を開始する。

X線光電子分光分析（XPS分析）

試料表面にX線を照射し、光電効果の結果放出される光電子のエネルギーを調べることで、試料表面に存在する元素の定性分析及び化学状態分析を行う表面分析手法。二次電子脱出深さが表面～十nmと浅いため、極表面の分析を行うことができる。