

## 2019年度 共同利用・共同研究成果報告書 目次

共同利用・共同研究課題	研究チーム	頁
和文	研究代表者	
低温プラズマの高密度窒素系活性種計測に関する研究	榊田創 産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究グループ長	1
プラズマ遺伝子導入の機序検討に向けたの気相中活性種の拡散と細胞活性の可視化	神野雅文 愛媛大学・大学院理工学研究科・教授	3
a-C:H膜の構造・機械特性と不対電子密度の関係の理解	上坂裕之 岐阜大学・工学部・教授（兼務 地域連携スマート金型技術研究センター 副センター長）	5
水和活性種を含むプラズマ―液体界面の物質輸送モデルの構築	金子 俊郎 東北大学・大学院工学研究科・教授	7
プラズマとバイオ試料との相互作用解析手法の開発	伊藤昌文 名城大学・理工学部・教授	9
プラズマイオン照射に伴う半導体材料の欠陥の発生と修復	布村正太 産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・主任研究員	11
有機溶媒を用いたグロー放電電解における気相・液相反応	枋久保文嘉 首都大学東京・システムデザイン研究科・教授	13
低温プラズマ・熱プラズマに関する診断データベース構築	白谷正治 九州大学・プラズマナノ界面工学センター・センター長/教授	15
プラズマ曝露による固体表面層での欠陥形成機構の研究	江利口 浩二 京都大学・大学院工学研究科・教授	17
低温プラズマプロセスを用いた高性能カーボンナノ複合材料の探索研究	平松美根男 名城大学・理工学部・教授	19
プラズマ処理を用いた二硫化モリブデン薄膜の層数制御と硫黄欠陥形成	荻野明久 静岡大学大学院総合科学技術研究科・准教授	21
低温プラズマ処理によるウイルス非感染甲州ブドウ苗の生育促進	町田千代子 中部大学・応用生物学部・教授	23

## 2019年度 共同利用・共同研究成果報告書 目次

共同利用・共同研究課題	研究チーム	頁
和文	研究代表者	
熱プラズマにより大量生成したナノ粒子の表面分析	<b>田中康規</b> 金沢大学・電子情報通信学系・教授	25
生体・合成高分子材料の高機能化のためのプラズマ処理によるアミノ基付加検討	<b>蟹江 慧</b> 名古屋大学・大学院創薬科学研究科・助教	27
スパッタ法による変調磁界を用いた細管内外壁への高速均一薄膜作製	<b>川崎 仁晴</b> 佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・教授	29
プラズマ励起半導体触媒による常温メタン転換	<b>野崎 智洋</b> 東京工業大学・工学院機械系・教授	31
イオン・ラジカル多元照射型大気圧プラズマ源の特性評価	<b>平田孝道</b> 東京都市大学・工学部・教授	32
細胞培養電極向け 低抵抗SiC/カーボンナノウォール多層電極開発	<b>竹内和歌奈</b> 愛知工業大学 工学部 准教授	34
表面プラズモン効果と深紫外LEDを組み合わせた殺菌手法の研究	<b>松本貴裕</b> 名古屋市立大学・芸術工学部・教授	36
大気圧アルゴンプラズマジェットに曝された流水面上における化学種の反応・輸送過程の三次元数値シミュレーション	<b>白藤 立</b> 大阪市立大学・工学研究科・教授	38
PVA-KIを用いた活性ラジカル計測法の開発	<b>松浦寛人</b> 大阪府立大学・研究推進機構・教授	40
プラズマと微細構造との相乗効果による熱交換器フィン表面の高機能化	<b>佐々木実</b> 豊田工業大学・工学部・教授	42
SiCエッチング用プラズマの計測およびシミュレーション	<b>高木茂行</b> 東京工科大学・工学部・教授	44
カーリングプローブの熱負荷耐性の向上	<b>中村圭二</b> 中部大学・工学部・教授	46
He-H <sub>2</sub> 極低温再結合プラズマにおける準安定He原子測定	<b>荒巻光利</b> 日本大学・生産工学部・教授	48
複合材料としてのカーボンナノチューブのプラズマ処理の効果	<b>小川 大輔</b> 中部大学・工学部・講師	50

## 2019年度 共同利用・共同研究成果報告書 目次

共同利用・共同研究課題	研究チーム	頁
和文	研究代表者	
ESRによるプラズマ改質微粒子の表面状態の研究	寺嶋和夫 東京大学・新領域創成科学研究科・教授	52
大気圧プラズマの化学的線量計の開発	近藤隆 富山大学・大学院医学薬学研究部・特別 研究教授	54

# 低温プラズマの高密度窒素系活性種計測に関する研究

Measurements of high-density nitrogen radicals produced by low temperature plasmas

榎田 創・産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究グループ長

清水 鉄司・産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

金 載浩・産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

王 学論・産業技術総合研究所・窒化物半導体先進デバイスオープンイノベーションラボラ

トリ・研究チーム長

熊谷 直人・産業技術総合研究所・窒化物半導体先進デバイスオープンイノベーションラボ

ラトリ・主任研究員

近藤 博基・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・プラズマ科学研究部門・准教授

堤 隆嘉・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・プラズマ科学研究部門・助教

## 1. 研究目的

本共同研究は、名古屋大学（名大）が行ってきた GaN 研究、特に低温プラズマを用いた InGaN 膜の成長研究、及び活性種計測技術を基盤としている。一方、産業技術総合研究所（産総研）は、GaN 系の研究拠点を名古屋大学内に設置し（GAN-OIL）相互機関の研究加速を図っている。また、“名大－産総研アライアンス事業”の元、研究者らは関連する共同研究を行ってきた(2016 年度～2018 年度)。現在、GaN 及び InGaN を用いた  $\mu$  LED デバイス実現に向けて、実用 MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) プロセスの圧力環境である 0.1 気圧程度において、MOCVD 装置内にて低温プラズマを生成し、成膜実験を開始するところである。実際の成膜プロセスにおいて、生成される窒素系活性種の挙動、特に粒子密度を計測することは極めて重要である。そこで、名大が培ってきた真空紫外吸収分光の技術を活用し、実プロセスにおける窒素系活性種の挙動、特に窒素原子密度等を計測することを目的としている。

## 2. 研究内容と成果

GaN-OIL における GaN 及び InGaN の実プロセスにおいて、成膜条件、膜品質、及び窒素系活性種密度との相関関係を見出すために、次の各研究を実施した。

窒素系活性種密度計測用に、図 1 に示すプラズマ源搭載 MOCVD システムに取り付ける真空紫外吸収分光計測システムの設計、及び製作を行った。次年度は、当該計測システムを MOCVD システム取り付け、ガスとして窒素、アンモニア等を供給してプラズマを生成し、窒素原子密度の絶対計測、及び解析を行う予定である。更に、ガリウ

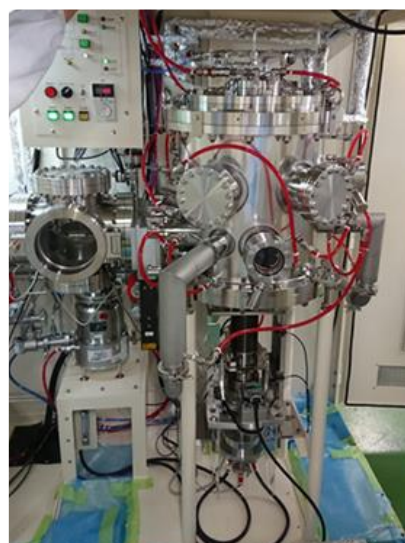


図 1. プラズマ源搭載 MOCVD 装置（名古屋大学赤崎記念館 4 階）。

ム蒸気を導入しかつ低温窒素プラズマを供給し、成膜している過程での窒素原子密度の計測を目指す。

一方、MOCVD システムに搭載する前に、プラズマ源の性能評価用に別途整備されているシステム (図 2) において、窒素原子密度計測を行った。その結果、 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  程度以上の窒素原子が生成される条件があることを見出した。(当該密度は、通常 MOCVD プロセスにおいてアンモニアガスの熱分解によって生成される窒素原子密度値に相当する。)

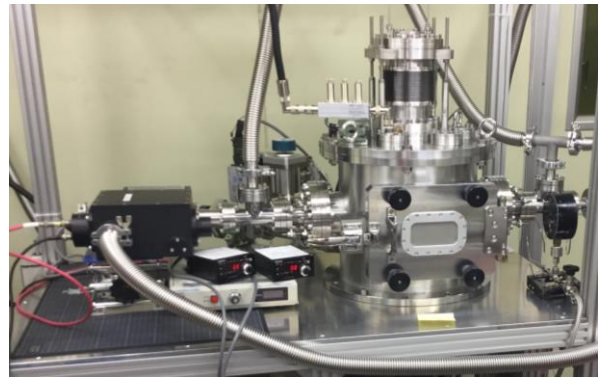


図 2. 評価用窒素系活性種生成システムに取り付けた真空紫外吸収分光計測システム (産総研・つくばセンター)。

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・熊谷直人, 板垣宏知, 高橋言緒, 金載浩, 小木曾久人, 王学論, 廣瀬伸吾, 榊田創, 清水三聡, NH<sub>3</sub> プラズマ照射 GaN のフォトルミネッセンス評価, 応用物理学会秋季学術講演会, 2019 年 9 月 18 日~21 日.
- ・ N. Kumagai, H. Itagaki, T. Takahashi, S. Hirose, X.-L. Wang, J. Kim, H. Ogiso, H. Sakakita, and M. Shimizu, Photoluminescence characterization of undoped GaN exposed to NH<sub>3</sub> plasma, The 13th International Conference on Nitride Semiconductors 2019 (ICNS-13), Bellevue, WA, July 7-12, 2019.

# プラズマ遺伝子導入の機序検討に向けた気相中活性種の拡散と細胞活性の可視化

Visualization of the diffusion of active species in the gas phase and cell activity for understanding the mechanism of plasma gene transfection

研究代表者：神野雅文・愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究分担者：池田善久・愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授

研究所担当教員：堀勝・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・教授

石川健治・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・特任教授

## 1. 研究目的

愛媛大学で実施している極細電極によるプラズマ遺伝子導入について、プラズマ生成活性種の(1) 生成箇所と生成量、(2) 輸送過程、および(3) 細胞への作用箇所と作用量を明らかにすることを目的としている。(1)については LIF により OH ラジカル生成箇所と生成量の測定を、(2)と(3)についてはマルチプレックス CARS 測定により、プラズマ照射による細胞膜構造変化の検出により明らかにする。

## 2. 研究内容と成果

今年度は主に(3)について、マルチプレックス CARS 測定により、プラズマ照射による細胞膜構造変化の検出を試みた。また、(1)については LIF により OH ラジカル生成箇所と生成量を測定すべく、測定系の構築を行った。極細電極プラズマ遺伝子導入で最も安定して高い導入効率が得られる、マウス線維芽細胞 (L929) を測定対象として CARS 信号が得られるかを試みた。プラズマ遺伝子導入の標準プロトコルでは、細胞を 96 well プレートに接着培養したのち、培地をプラスミド溶液に置き換えてプラズマ照射し、24 時間程度培養した後に観察してプラスミドの導入効率を算出する。しかしマルチプレックス CARS では光学系の動作距離や焦点距離を 96 well プレートに対応させるのが困難であることから、プラズマ照射後にトリプシン処理により細胞を 96 well プレートから剥離して 18 mm 角カバーガラスに滴下したのち、マルチプレックス CARS の標準測定プロトコルにしたがって観察を行った。

図 1 に測定結果を示す。CH<sub>2</sub> 変角振動や C=C 伸縮振動、ミトコンドリア等の信号が現れる 1500 cm<sup>-1</sup> 帯のマッピング結果 (図 1 右上、CARS 信号強度の空間分布) を見ると、細胞の左下部分に信号強度の強い箇所 (赤色部) がみられる。その箇所の CARS スペクトル (図 1 下) をみると、1500 cm<sup>-1</sup> 付近にごく小さなピークがみられる (青い網掛け部分)。ただし、同条件の 8 回の測定の内このようなピークがみられたのは 1 回だけであり、プラズマ照射後の細胞でもみられなかった。膜構造の変化を議論するには再現性も必要だが、まずは SN 比の向上が必須である。細胞を剥離処理しているため、カバーガラスに移したのちの細胞位置が不安定なため、焦点が合いにくいことが低 SN 比の原因の 1 つとなっているため、培養からプラズマ処理までカバーガラス上で一貫して行

うなどの工夫が必要となる。

LIFによるOHラジカル測定については、プラズマ照射装置をLIF測定装置に組み込んでレーザ照射ができる系を構築し、測定を行うにあたっての課題を抽出した。主にプラズマおよび放電ギャップ長が微小であるため、電極の劣化を抑えつつ信号積算時間を確保する必要がある。今後間欠放電など、プラズマ生成条件の工夫を行い、測定を試みることとした。

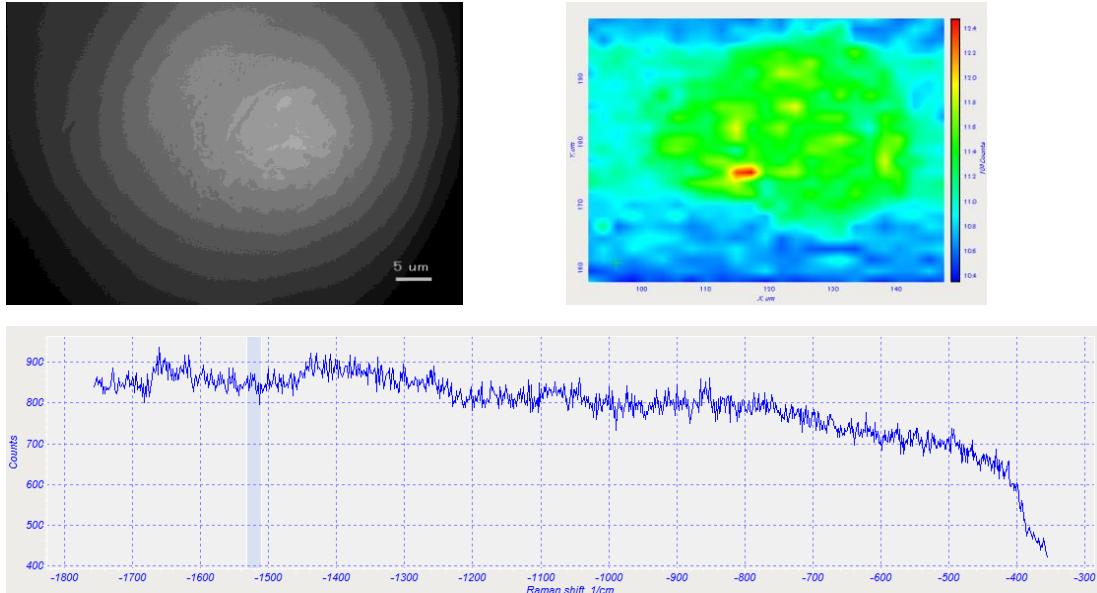


図1: プラズマ非照射細胞の明視野顕微鏡像（左上）および  $1500\text{ cm}^{-1}$  帯における CARS 信号強度の空間分布（右上）。CARS 信号強度が強い箇所（右上図の赤色部分）の CARS スペクトルを下図に示す。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

特になし

<国際・国内会議>

特になし

(注1) 共同利用・共同研究の成果について論文を発表する場合（口頭発表を含む。）は、当該論文の謝辞（acknowledgements）の欄に本センターの共同利用・共同研究による旨を付記してください。参考として、次の例文を挙げておきます。

- This work was carried out by the joint usage / research program of center for Low-temperature Plasma Science, Nagoya University.

- 本研究は、名古屋大学低温プラズマ科学研究センターにおける共同利用・共同研究として実施された。

(注2) 別紙様式2-1はA4サイズ1頁に、別紙様式2-2は図表等を含めてA4サイズ2頁になるようにしてください。

# a-C:H 膜の構造・機械特性と不対電子密度の関係の理解

Investigation on the relationship between the dangling bond density  
and the structure and mechanical property of a-C:H films.

上坂 裕之・岐阜大学・工学部・教授

古橋 未悠・岐阜大学・自然科学研究科・M2

梅原 徳次・名古屋大学・工学研究科・教授

石川 健治・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・特任教授

堀 勝・名古屋大学・工学研究科・教授

## 1. 研究目的

a-C:H 膜の不対電子密度が膜の構造や機械特性に及ぼす影響を理解したいという動機に基づいて、プラズマ CVD 成膜時の基板バイアスを変えて膜構造の異なる a-C:H 膜を得たところ、ESR (Electron Spin resonance)で測定されるダングリングボンド量に大きな差は生じなかった。そこで本研究では、同じ成膜条件で同じ膜構造の a-C:H 膜を得た後に、膜への水素プラズマ照射処理を行ってダングリングボンド量や膜構造が異なる a-C:H 層を得る。水素プラズマ処理の影響によってどのような a-C:H 層ができるのかはよくわかっていないため、本研究では、ESR 測定と表面増強ラマン分光法(SERS; Surface-Enhanced Raman Spectroscopy)によりダングリングボンド量や膜構造を明らかにする。

## 2. 研究内容と成果

水素プラズマを照射するための a-C:H 膜を PECVD によりシリコン試験片上に成膜する。チャンパー内に Ar および CH<sub>4</sub> ガスをそれぞれ流量 12, 60 sccm で導入し、真空度を 40 Pa に調整した後に、接地チャンパーに対して -700 V の電圧パルスを試験片に印加してプラズマを生成する。成膜時間を 1 分と 15 分として、それぞれで膜厚が 25 nm と 700 nm の a-C:H 膜を得る。水素プラズマ処理は ESR 装置内で行うこととし、ESR 装置の測定キャビティ内に a-C:H 膜を置き、H<sub>2</sub> ガスを流して、真空度を 100 Pa に調整した後に、プラズマ生成のために 36.8 W のマイクロ波 (2.45 GHz) を 15 分投入する。

図 1 に膜厚 25 nm の a-C:H 膜への水素プラズマ処理前後に ESR 装置で計測した欠陥密度を示す。水素プラズマを照射することで単位体積当たりの欠陥密度が  $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  から  $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  まで減少した。一方で、膜厚 700 nm の a-C:H 膜の欠陥密度はほぼ変わらなかった。これらの膜から得たラマンスペクトルは図 2 のようになり、水素プラズマ照射の影響深さは、25 nm と同程度である一方で、700 nm よりも十分に小さいことが示唆された。

次に水素プラズマ処理前後の膜厚 700 nm の a-C:H 膜に対して直径 30 cm の鋼球とダイヤモンドスラリーを用いて、最大研磨深さ 70 nm 程度の円弧形状の研磨痕を作製した。膜構造の SERS 分析のために、研磨痕に金ナノ粒子を塗布し、532 nm のレーザーを入射することで研磨深さが異なる位置でのラマンスペクトルを得た。本手法は膜表層 1 nm 程度の膜構造分析が可能であるとされるため<sup>2)</sup>、ラマンスペクトルの深さ方向の変化を 1 nm 程度分解能で検出できる。図 3 に SERS によって得たラマンスペクトルを示す。得られたスペクトルの波形解析から、G ピーク位置、G, D ピークの強度とバックグラウンドラインの傾き  $m$  を求め、崔らの手法<sup>3)</sup>に基づいて、G ピークの強度と  $m$  より膜中の水素含有率を推定した。その結果を図 4 に示す。膜深さ 0~20 nm 程度の極表面では水素プラズマ処理後の膜中の水素含有量と  $I_d/I_G$  比は無処理の膜から大きく増加していた。そのため、膜厚 25 nm の A-C:H 膜に対する ESR 計測で得た欠陥密度  $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  という値は (図 1)、概ね膜全体の平均的な値になっていることが示唆された。



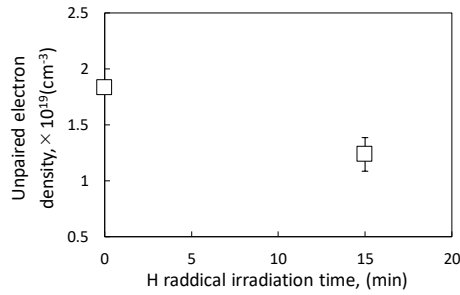


図1 水素プラズマ照射時間と膜欠陥密度の関係 (25 nm/a-C:H)

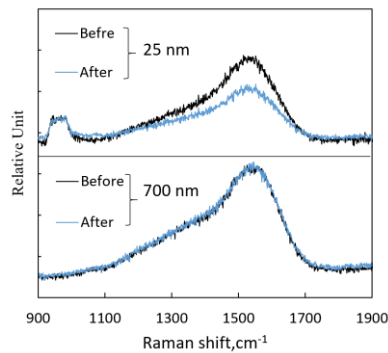


図2 水素プラズマ照射前後の a-C:H 膜より得たラマンスペクトル.

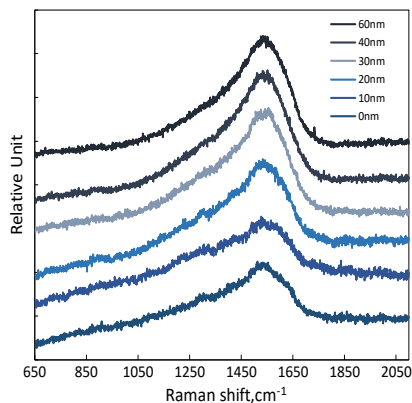


図3 水素プラズマ照射後の a-C:H 膜より得た表面増強ラマンスペクトル. (700 nm/a-C:H)

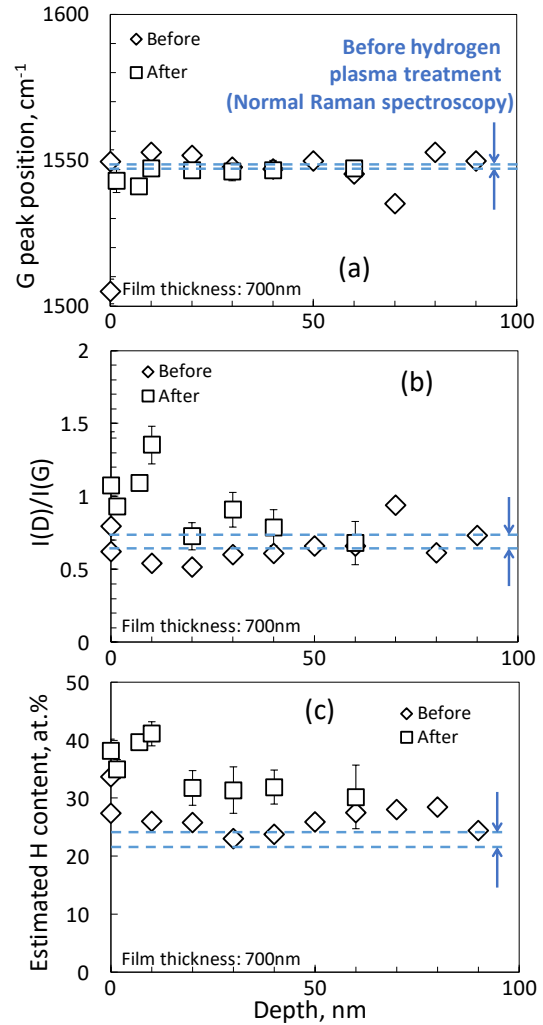


図4 水素プラズマ照射後の a-C:H 膜(700nm)より得た表面増強ラマンスペクトルを解析した結果. (a)G ピーク位置, (b) I(D)/I(G)比, および(c)水素含有量と膜表面からの深さの関係.

- 1) Y.Ohashi, et al., Defect termination mechanism in amorphous carbon films by atomic hydrogen radicals, 41st International Symposium on Dry Process (DPS2019).
- 2) T. Tokoroyama, et al., The Measurement of DLC Topmost Surface by SERS, 3rd Czech-Japan Tribology Workshop, S-4, 2019.
- 3) 崔竣豪, 石井啓資, 加藤孝久, 川口雅弘, ラマン分光法による DLC 膜の機械特性評価および予測 (第1報), トライボロジスト, Vol.58, No.8, pp596-602, 2013.

### 【研究成果の公表状況】

#### <国内会議>

- ・ 古橋未悠, 野老山貴行ほか, 水素プラズマによる欠陥終端処理後の a-C:H 膜に対する表面増強ラマン分光法による分析, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学, 令和2年3月15日.

# 水和活性種を含むプラズマ—液体界面の物質輸送モデルの構築

Formulation of substance transport model at plasma-liquid interface  
including hydrated reactive species

金子 俊郎・東北大学・大学院工学研究科・教授  
佐々木 渉太・東北大学・大学院工学研究科・助教  
高島 圭介・東北大学・大学院工学研究科・助教  
胡 玥・東北大学・大学院工学研究科・大学院生  
赤澤 拓斗・東北大学・大学院工学研究科・大学院生  
羅 文承・東北大学・大学院工学研究科・大学院生  
堀 勝・名古屋大学・バイオシステム科学部門・教授

## 1. 研究目的

近年、低温大気圧プラズマを用いた革新的医療・農業応用が多数報告されている。多くの場合、液相と接触する低温プラズマが用いられ、液相中に作られる活性種や反応後の活性有機物が作用因子とされている。しかしながら、プラズマ（気体）—液体界面の物質／エネルギー輸送には未だ不明な点が多く、このことがプラズマの作用を完全に理解し制御できない理由であると考えられる。本研究では、プラズマ中の気相活性種と溶液中の液相活性種を観測し、プラズマ（気体）—液体界面の物質（活性種）輸送を明らかにすることを目的とする。申請者はこれまで、FT-IR や LIF を用いた気相活性種の測定や吸収・蛍光分光や ESR を用いた液相活性種の測定を行ってきたが、これまで観測できていない水和活性種（水クラスター）を新たに測定し、プラズマ—液体界面の物質輸送モデルの構築を目指す。

## 2. 研究内容と成果

当該年度は、液中 OH ラジカルの挙動について着目し、プラズマ—液体界面の輸送と液中分布の観点から、実験による観測とそれを説明可能な理論モデルの構築を試みた。

従来の大気圧プラズマ—液体界面では、界面の不均一性やプラズマ誘起流・乱流の影響により、実験と数値シミュレーションの比較が困難であった。これを解決するために、高速微細液流導入プラズマ装置を開発した [図 1 (a), (b)]。このプラズマ源は、比較的均一なプラズマ—液体界面を形成しており、10 m/s を超える高速流によって、1 ms 以下のオーダーで消えていく非常に速い OH ラジカル減衰を、位置変化として捉えることが可能となっている。さらに、

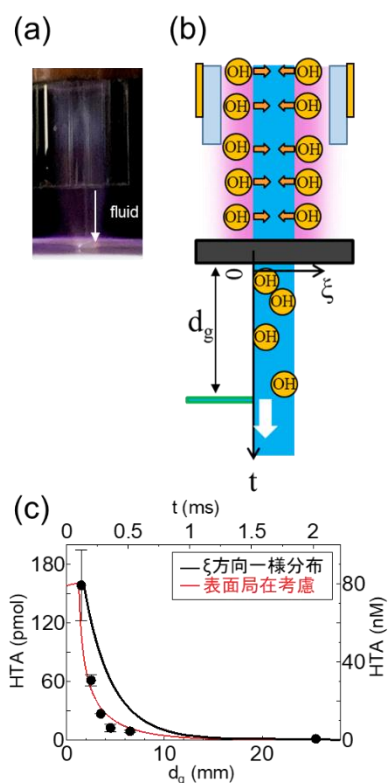


図 1: 高速微細液流導入プラズマ装置の (a) 写真と (b) 概略図. (c) 液中 OH ラジカルの減衰測定.

この 10m/s という速度は、等方拡散やプラズマ誘起流の速度に比べはるかに大きいため、鉛直方向において、これらの影響をほとんど受けない実験系となっている。図 1 (b) で示すように、液中 OH ラジカルの測定は、テレフタル酸 (TA) の試薬流 (緑色) を、各位置でぶつけて、回収したヒドロキシテレフタル酸 (HTA) の量から算出した。

図 1 (c) に、HTA 量の試薬注入距離 ( $d_g$ ) 依存性を示す。流速 12.6m/s から換算した OH 半減期は、50  $\mu$ s 程度と見積もられ、この減衰速度は仮に水平方向 ( $\xi$  方向) に均一分布しているとする説明できないほど速いものであった。そこで、新たにプラズマ側から一定の OH 流束  $\Gamma_{OH}$  を仮定して、反応拡散モデルの構築を試みた。この時、プラズマ照射直後の OH ラジカル量から算出した  $\Gamma_{OH}$  は  $5 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  程度であった。この OH 流束の一部は、水和活性種由来だと考えられる。この反応拡散モデルから算出した OH 減衰は、実験値と非常に良い一致を示した[図 1(c)]。また、図 2 に示すように、OH は液面の非常に薄い範囲に局在しており、最大表面濃度は 8  $\mu$ M、特性浸透長は 300 nm 程度であることが明らかとなった。

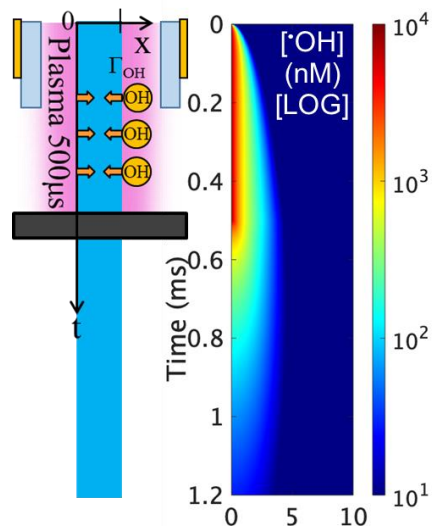


図 2: 反応拡散モデルによって、計算された OH 濃度の時空間分布。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- K. Shimada, K. Takashima, Y. Kimura, K. Nihei, H. Konishi, and T. Kaneko, “Humidification effect of air plasma effluent gas on suppressing conidium germination of a plant pathogenic fungus in the liquid phase”, *Plasma Process. Polym.* **17** e1900004 (2020).
- R. Honda, S. Sasaki, K. Takashima, T. Sato, and T. Kaneko, “Quantitative evaluation of reactive oxygen and chlorine species generated by discharge in PBS”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** 106002 (2019).
- Y. Kunishima, K. Takashima, and T. Kaneko, “Apparent reduced electric field control with nanosecond pulse width in a DC discharge for nitrogen vibrational excitation”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58** 060908 (2019).

<国際会議> (招待のみ)

- T. Kaneko, S. Sasaki, R. Honda, M. Kanzaki, “Gas-Liquid Interfacial Plasmas Generating Short-Lived Reactive Species for Drug/Gene Transfer into Living Cells”, The 42nd Photonics & Electromagnetics Research Symposium, Swiss Grand Xiamen (China), 2019/12/19.

# プラズマとバイオ試料との相互作用解析手法の開発

Development of methods for analyzing interaction mechanism between plasma and bio samples

伊藤昌文・名城大学・理工学部・教授

太田貴之・名城大学・理工学部・教授

熊谷慎也・名城大学・理工学部・教授

## 1. 研究目的

本研究では、プラズマ中の粒子やプラズマを照射した溶液と細胞、細胞膜、アミノ酸などのバイオ試料との相互作用をセンター所有の共焦点レーザー顕微鏡、和周波発生 (Sum-frequency generation: SFG) 分光装置、多重コヒーレント反ストークスラマン散乱分光 (Multiplex Coherent Anti-Stokes Raman Scattering: Multiplex CARS) 顕微鏡等を用いて解析する手法の開発を目的とした。

## 2. 研究内容と成果

### 2.1 プラズマ及びプラズマ処理溶液と脂質二重膜との反応素過程解析手法の開発

プラズマやプラズマ中の反応性が高い活性種やこれらの粒子で処理した溶液と細胞膜のモデルである脂質二重膜を処理との相互作用で生じる脂質二重膜の面内分子拡散係数の変化を共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡を用いた蛍光褪色後回復法 (Fluorescence recovery after photobleaching; FRAP) により側方拡散係数を算出し、ラジカル処理溶液 (リン酸緩衝液とリン酸緩衝生理食塩水、フェニルアラニン含有リン酸緩衝液) による脂質分子の流動性への影響を評価した。その結果、リン酸緩衝生理食塩水中では次亜塩素酸が生成し、これが因子となって脂質分子の膜内流動性が低下させることが確認された。またフェニルアラニン含有リン酸緩衝液中では、活性酸素種でも次亜塩素酸ではない別の因子が膜の流動性を低下させることが示唆された。これらの結果から、溶液種による脂質への反応系の違いが明らかになった。

さらに拡散係数が低下した条件での脂質二重膜のナノメータスケールの表面形態の変化をセンター所有の液中高速 AFM を用いて測定した。しかしながら、本年度の実験では形態の明らかな違いを観測することはできなかった。

さらに、SFG 分光を用いて細胞最表面分子の構造を解析した。具体的には、細胞膜を構成する糖鎖のモデル物質であるグルコースとフルクトースをサンプルとした。その結果、グルコース表面では CH 伸縮振動、フルクトース表面では CH<sub>2</sub> 伸縮振動が支配的であり、分子構造を反映した SFG スペクトルが得られた。また、大気圧プラズマを照射するとグルコースの SFG スペクトル強度が減少し、プラズマ酸化により細胞最表面の構造変化が起きていることを確認した。

### 2.2 プラズマ誘起細胞内物質動的变化観察手法の開発

プラズマと細胞との相互作用については、一細胞レベルでプラズマを選択的に照射する実験装置を開発した。しかしながら、Multiplex CARS 顕微鏡とを組み合わせると

実験まで至らなかった。

### 3. 今後の展望

来年度以降、実施できなかった実験項目を遂行し上記目的の実現に向けて取り組む予定である。

#### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Takayuki Ohta, Ryoya Katsuya, Kenji Ishikawa, Masaru Hori, “Surface reaction analysis of plasma-treated bio-molecules using sum frequency generation spectroscopy”, 24th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 24), Naples, Italy 2019.6.9-14.
- Yuta Yoshida, Ryoya Katuya, Takayuki Ohta, Kenji Ishikawa and Masaru Hori, “Chemical reaction analysis on surface of glucose-film using sum-frequency generation spectroscopy”, 12th Asian European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2019), MAISON GLAD JEJU HOTEL, Jeju Island, Korea 2019.9.1-5.
- Yutaka Kume, Ryugo Tero, Hiroshi Hashizume, Hiroki Kondo, Masaru Hori, Masafumi Ito, “Effects of radical-treated phenylalanine solution on fluorescent molecules in supported lipid bilayer”, The 12th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2019), Jeju, Korea. (2019.9.1-5)
- Nozomi Iio, Naoyuki Iwata, Masaru Hori, Masafumi Ito, “Effect of Fenton Reaction on Supported Lipid Bilayer”, 29th Japan Material Resource Society (MRS-J), C-P28-004, 第29回日本MRS年次大会、横浜情報文化センター・横浜市開港記念会館他、横浜 (2019.11.27-29).
- Y. Yoshida, T. Ohta, K. Ishikawa, M. Hori, “Molecular Structures on lipid bilayer probed by sum frequency generation spectroscopy”, 第29回日本MRS年次大会、横浜市開港記念会館 2019.11.27-29.
- Yuta Yoshida, Takayuki Ohta, Kenji Ishikawa, Masaru Hori, “Molecular structure analysis on surface of glucose film using sum frequency generation spectroscopy”, 11th Asia Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, The Kanazawa Chamber of Commerce and Industry, Kanazawa, Japan 2019.12.11-14.
- YUTA YOSHIDA, TAKAYUKI OHTA, KENJI ISHIKAWA, MASARU HORI, “Molecular structure analysis on surface of glucose film using sum frequency generation spectroscopy”, Taiwan- Japan Joint Workshop of 10th Workshop for Electrical and Electronic Engineering Applications (WEEEA), 10th International Workshop for Nano-Carbon Workshop (IWNC) and 12th International Workshop for Plasma-bio Science and Technology (IWPBST), National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan 2020.1.15-16.
- Nozomi Iio, Ryugo Tero, Masaru Hori, Masafumi Ito, “Effects of Fenton reaction and pH on fluidity of supported lipid bilayer”, 12th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials and 13th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, Japan, (2020.3.8-10).
- Motonari Suzuki, Shinya Kumagai, “A device having micro air-liquid interface for analysis of cells irradiated with dielectric barrier discharge plasma”, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2019), Hiroshima, Japan, 2019. 10.28-31.

# プラズマイオン照射に伴う半導体材料の欠陥の発生と修復

## Defect generation and annihilation in semiconductor materials by plasma ion irradiation

布村 正太・産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・上級主任研究員  
Vladimir Svrcek・産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・主任研究員

松井 卓也・産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・研究チーム長  
堤 隆嘉・名古屋大学 低温プラズマ科学研究センター 物質科学部門・助教

### 1. 研究目的

半導体デバイスの作製に用いるプラズマプロセスにおいて、プラズマからのイオン衝撃によってデバイス内に欠陥が生じることが知られている[1]。これらの欠陥は、デバイスの性能劣化や信頼性低下を招くため、欠陥発生を抑止、もしくは、欠陥の修復が必要不可欠である。これまで、イオン由来の結晶シリコン(c-Si)内の欠陥は数多く報告されているが、薄膜や積層を有する場合の薄膜/c-Si 界面の欠陥に関する報告例は少ない。

そこで本研究では、太陽電池用の水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)を用いたパッシベーション膜付 c-Si ウエハにアルゴン(Ar)イオンを照射し、a-Si:H/c-Si 界面近傍の欠陥の発生と修復についてメカニズム解明することを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

図1にプラズマイオン照射実験装置の概要を示す。二周波容量結合型放電様式を採用し、Ar ガス雰囲気中で上部電極に高周波(100MHz)を供給しプラズマを生成した。下部電極に低周波(2MHz)を印加しバイアス電圧を調整した。サンプルは室温の下部電極上に設置した。サンプルの構造は、p-i stack a-Si:H(10nm) / n-type FZ textured c-Si(280 $\mu$ m) / i-n stack a-Si:H(20nm)とした。バイアス電圧 (floating, -50V,-100V,-200V,-300V) 即ちイオンエネルギーを変えてイオン照射実験を行った。イオン照射による欠陥の発生及び熱アニールによる欠陥の修復を c-Si の少数キャリアのライフタイムにより評価した。ライフタイムの測定には QSSPC 法を用いた[2]。

図2にイオン照射前、照射後及びアニール後のライフタイム( $\tau$ )の変化を示す[3]。各バイアスでの比較のため、ライフタイムはイオン照射前の初期値( $\tau_{ini}$ )で規格化した。初期値のライフタイムの絶対値は約 5ms であり、太陽電池グレードのパッシベーション膜を準備した。図より、イオン照射に伴い、ライフタイムが低下し、a-Si:H/c-Si 構造の界面近傍で欠陥が発生していることが確認できる。また、この

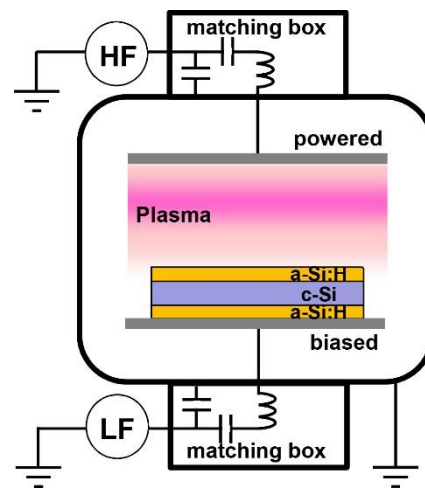


図1 実験装置の概要。サンプルを下部電極に設置しイオンを照射。

ライフタイムの低下は、バイアス電圧の増加に伴い大きくなることから、より多くの欠陥が発生していることがわかる。一方、イオン照射後のサンプルをアニールすることで、ライフタイムが回復することも確認できる。但し、高バイアス（高エネルギーイオン照射）後のサンプルでは、アニールによるライフタイムの回復、即ち欠陥の修復が十分でないことも確認できる。

以上の実験より、Ar イオン照射に伴う a-Si:H/c-Si 界面欠陥の発生と修復に関する知見を得ることができた。今後は、a-Si:H 膜の厚みや c-Si 基板の配向等を変えた実験を進め、界面欠陥の発生と修復に関するメカニズムを解明する。

#### 参考文献

- [1] S. Nunomura et al., *Phys. Rev. Appl.* **10**, 054006 (2018).
- [2] <https://www.sintoninstruments.com/products/wct-120/>
- [3] S. Nunomura et al., to be submitted.

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 布村 正太, 中根 一也, 堤 隆嘉, 松原 浩司, 堀 勝, プラズマ誘起欠陥の発生と修復～Ar イオン照射の効果～, 2020 年第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学, 2020 年 3 月 12 日～15 日.

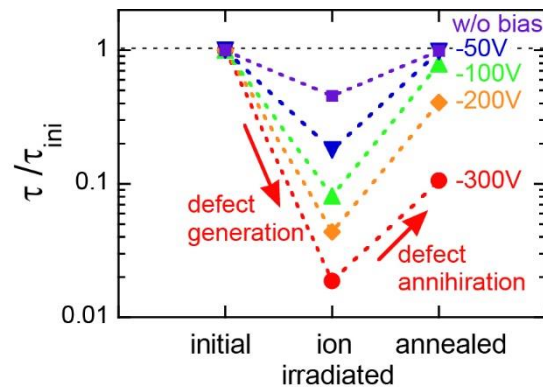


図2 イオン照射前、照射後、アニール後の c-Si 基板のライフタイムの変化。ライフタイムの低下は欠陥の発生を意味する。

# 有機溶媒を用いたグロー放電電解における気相・液相反応

Chemical reactions in glow discharge electrolysis with organic solvent

朽久保文嘉・首都大学東京・システムデザイン学部・教授

中川雄介・首都大学東京・システムデザイン学部・助教

堀 勝・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・教授

## 1. 研究目的

液体を電極としたグロー放電は、プラズマを電極とした電気分解（グロー放電電解: GDE）とみなすことができ、機能性粒子合成や液相有害物質除去など様々な分野への応用が期待できる。GDE では溶媒として水溶液を用いることが多いが、有機溶媒であるエタノールを用いることで  $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  などの単分散微粒子が生成されやすいとの報告がある[1]。また、有機溶媒を原料とした液相、または気相での材料合成にも寄与することが期待される[2]。本研究では、有機溶媒を用いた際の気相・液相反応を中心とした基礎的な現象に関し、水溶液と対比しながら、その特性を明らかにすることを目的とする。

## 2. 研究内容と成果

エタノールを用いた GDE で強磁性体である  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粒子生成の実績があること[1]、鉄電極と食塩水を用いた GDE で強磁性体である  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子生成の経験があることより[3]、本研究では鉄電極とエタノールを用いた GDE を対象として研究を行なった。

アクリル容器内にエタノール溶液（99.5%）を入れ、接地したステンレスノズル電極（内径 500  $\mu\text{m}$ 、外径 800  $\mu\text{m}$ ）を液面上方 1-2 mm に配した。ノズル電極からは He を 400 sccm で流した。アクリル容器に蓋をすることで空気の影響を抑えている。Fe 電極に 100 k $\Omega$  の抵抗を介して正極性電圧を印加し、液面とノズル電極の間にグロー放電を発生させた。Fig. 1 は 3 kV の電圧印加で GDE を行なった時の溶液の変化であり、電流は放電開始直後の 0.4 mA から 30 分後に 5 mA まで変化した。エタノールは時間経過に伴い、蒸発によって減少した。液体の色は無色透明から黄色味がかかり、その後、緑から黒色の物質が生成された。放電終了後に蓋を開けて大気に晒すと、この物質は赤茶色に変色した。この物質は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  または  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の粒子と推測される。即ち、エタノール中での  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化は溶存酸素の影響を強く受けると考えられる。

上述の方式ではエタノールの蒸発により、ノズル電極と液面の距離が変化して放電が不安定になるため、Fig. 2 に示すように、総量 50 mL のエタノールを 530 mL/h で循環

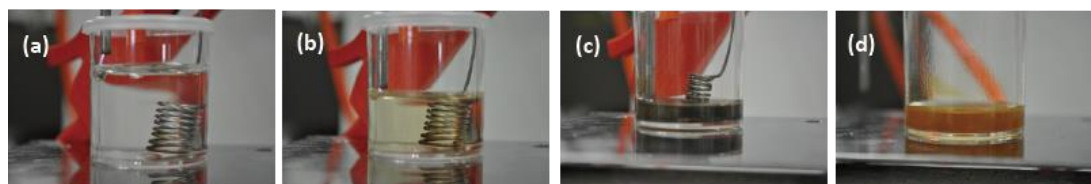


Fig. 1 放電開始後の溶液の変化：(a) 放電開始直後，(b) 20 分後，(c) 45 分後，(d) 放電終了後に上蓋を外して 2 分後。



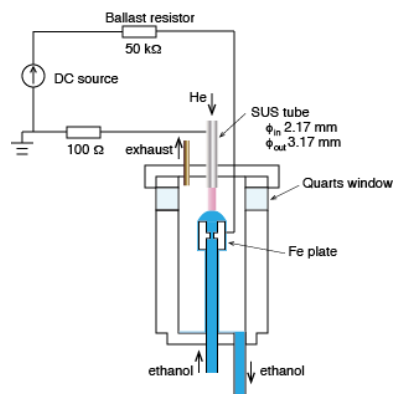


Fig. 2 液体循環式リアクターとして放電を安定化した。GDEは5.0 mAの定電流モードで行なった。Fig. 3は放電開始10分における電圧電流波形である。電流はパルス的に流れ、これと同期して電圧が低下した。これは

低導電率のエタノールが容量性を示すためであり、時間経過に伴う導電率上昇にしたがってパルス数は減少し、放電開始後50分ほどで完全な直流になった。エタノールの蒸発量より、流量200 sccm相当のエタノールが気相へ供給された。したがって、Fig. 4に示すようにCH, OH, C<sub>2</sub>, H $\alpha$ などのエタノール由来の発光が強く観測された。

以上より、本研究では、(i) エタノールの導電率が放電形態に強く影響すること、(ii) 鉄イオンの酸化に溶存酸素が強く関与すること、(iii) 蒸発に伴い相当量のエタノールが気相に含まれるのでこの考慮が重要であること、などが明らかになった。

#### 参考文献

[1] C. Ni, D. Carolan, C. Rocks, J. Hui, Z. Fang, D.B. Padmanaban, J. Ni, D. Xie, P. Maguire, J.T.S. Irvine and D. Mariotti, *Green Chem.* **20**, 2101 (2018).  
 [2] T. Amano, H. Kondo, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Hiramatsu, M. Sekine and M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 045101 (2018).  
 [3] Y. Yamazaki, N. Shirai, Y. Nakagawa, S. Uchida and F. Tochikubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 096203 (2018).

#### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 中島元葵, 中川雄介, 内田諭, 朽久保文嘉, 「機能性粒子合成過程解明を目的としたエタノールに対するグロー放電電解の特性評価」, 第21回静電気学会春期講演会, 東京大学本郷キャンパス, 2020年3月3日.
- ・ Genki Nakashima, Yusuke Nakagawa, Satoshi Uchida, Fumiyoshi Tochikubo, “Electrical and optical diagnostics of glow discharge electrolysis with ethanol”, 12th ISPlasma/13th IC-PLANTS, Nagoya University, Match 8-11, 2020.

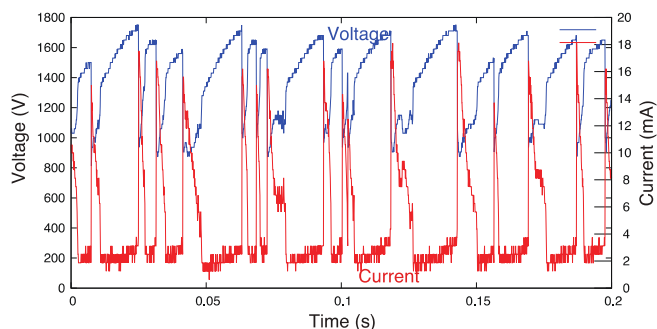


Fig. 3 放電開始後10分における電圧電流波形

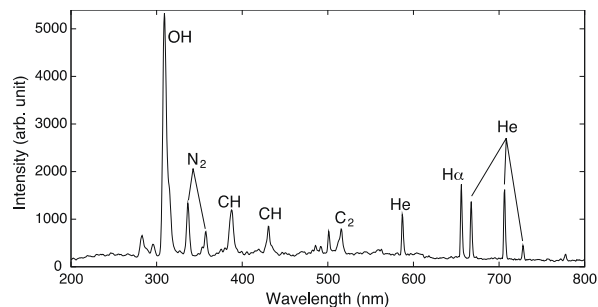


Fig. 4 放電開始後5分に放電発光

# 低温プラズマ・熱プラズマに関する診断データベース構築

Construction of diagnostic database of low temperature plasma and thermal plasma

白谷正治・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・センター長/教授

渡辺隆行・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・副センター長/教授

古閑一憲・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・教授

板垣奈穂・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・准教授

田中 学・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・助教

鎌滝晋礼・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・助教

富田健太郎・九州大学・総合理工学研究院・助教

浦島邦子・文部科学省・科学技術・学術政策研究所・センター長補佐/上席研究官

豊田浩孝・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・教授

堀 勝・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・教授

関根誠・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・特任教授

石川健治・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・特任教授

近藤博基・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・准教授

田中宏昌・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・准教授

鈴木陽香・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・助教

## 1. 研究目的

機械学習などを適用するために必須となる低温プラズマ・熱プラズマに関する分光データとプラズマプロセスの結果のデータを収集し、そのデータベースを構築する。さらに構築したデータベースに機械学習を適用し、多数の物理量から構成される関数の間の相関関係を見出し新たな低温プラズマ科学を創始する。

## 2. 研究内容と成果

低温プラズマに関しては、低圧プラズマプロセスのデータを収集した。具体的には、SiNx 薄膜, SiOx 薄膜, a-Si:H 薄膜, DLC 薄膜, a-ITO 薄膜, ZnO 薄膜, ZnInON 薄膜, の成膜プロセスに加えて、CO<sub>2</sub> の分解プロセスについてのデータを収集した。また、収集したデータベースの一部に機械学習を適用し、多数の物理量から構成される関数の間の相関関係を見出した。スパッタプロセスで作製した a-ITO 薄膜の抵抗率と外部パラメータおよび内部パラメータの相関関係を機械学習で調べた一例を Fig. 1 に示す。特定のパラメータ領域で低抵抗薄膜が実現出来ることが示されると共に、さらなる低抵抗化を実現するための具体的な指針が得られた。

熱プラズマに関しては、Li-Mn 酸化物, Li-Ni 酸化物, Li-Ni-Mn 酸化物, Li-Nb-Mn 酸化物などの多元系ナノ粒子の合成プロセスについてのデータを収集した。

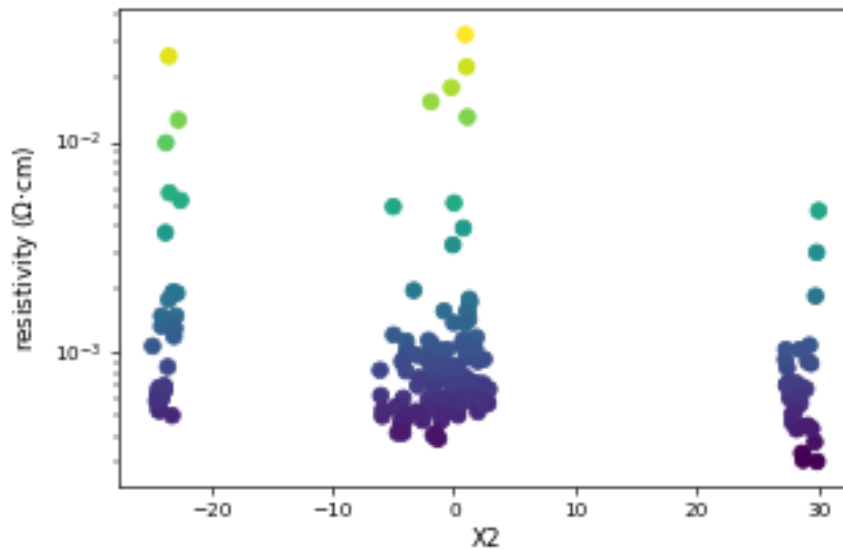


Fig. 1. t-SNE machine-learning outputs as function of resistivity of a-ITO using 150 experimental data.

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Y. Kim, K. Koga, M. Shiratani, Effect of hydrogen dilution on the silicon cluster volume fraction of a hydrogenated amorphous silicon film prepared using plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Curr. Appl. Phys.*, 20 • 1, 191-195 (2020-1).
- L. Shi, K. Tanaka, H. Hara, S. Nagaishi, D. Yamashita, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Effect of Higher-Order Silane Deposition on Spatial Profile of Si-H<sub>2</sub>/Si-H Bond Density Ratio of a-Si: H Films, *Plasma Fusion Res.*, 14, 4406144 (2019-9).
- S. H. Hwang, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Effects of Gas Pressure on the Size Distribution and Structure of Carbon Nanoparticles Using Ar+CH<sub>4</sub> Multi-Hollow Discharged Plasma Chemical Vapor Deposition, *Plasma Fusion Res.*, 14, 4406115 (2019-9).
- R. Zhou, K. Kamataki, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Spatial-Structure of Fluctuation of Amount of Nanoparticles in Amplitude-Modulated VHF Discharge Reactive Plasma, *Plasma Fusion Res.*, 14, 4406120 (2019-9).
- S. Nakano, M. Shiratani, Impact of heterointerface properties of crystalline germanium heterojunction solar cells, *Thin Solid Films*, 685, 225-233 (2019-9).
- S. Muraoka, L. Jiahao, D. Yamashita, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, Effects of nitrogen impurity on ZnO crystal growth on Si substrates, *MRS Adv.*, 4 • 27, 1557-1563 (2019).
- N. Miyahara, S. Urakawa, D. Yamashita, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, Sputter Epitaxy of (ZnO)<sub>x</sub>(InN)<sub>1-x</sub> films on Lattice-mismatched Sapphire Substrate, *MRS Adv.*, 4 • 27, 1551-1556 (2019).

# プラズマ曝露による固体表面層での欠陥形成機構の研究

Study of defect generation in materials by plasma exposure

江利口浩二・京都大学・大学院工学研究科・教授

占部継一郎・京都大学・大学院工学研究科・助教

久山智弘・京都大学・大学院工学研究科・博士後期課程 1 年

濱野誉・京都大学・大学院工学研究科・修士課程 2 年

名古屋大学・プラズマ科学部門・教授・関根誠

## 1. 研究目的

現在の高度情報化社会を支える電子機器の中核である大規模集積回路では、搭載されるトランジスタの最小加工寸法は、サブ 10nm 世代へと微細化が進化している。その製造工程には、低温プロセスプラズマが広く利用されている。しかしながら近年、プラズマからの高エネルギー粒子衝突による固体表面での欠陥形成（プラズマダメージ：Plasma-induced Damage—PID）が問題視されている。本研究では、実験及び計算科学からのアプローチにより、固体表面層での欠陥形成機構解明に取り組む。低温プラズマを用いて基礎実験を行い、シミュレーション結果と比較し、将来の低温プロセスプラズマにおける課題抽出を行う。

## 2. 研究内容と成果

今年度は PID 特 にイオン衝撃による物理的プラズマダメージによる半導体デバイスの特性劣化（信頼性劣化）に着目した。一般に、種々の材料の中でも絶縁膜の長期信頼性保証は、大規模集積回路開発では重要な課題である[1]。これまで実験から、例えば電氣的ダメージによって、Si 系絶縁膜ではプラズマ誘起欠陥起因のリーク電流増加[2]や信頼性寿命劣化が誘発されることがわかっている[3]。一方、イオン衝撃によるダメージについては、計算科学を用いた予測から、欠陥の空間密度分布[4]や電子状態[5]がプロセス条件に大きく依存して様々な形態をとることが予測されている。しかしながら、これら欠陥が絶縁膜の長期信頼性に及ぼす影響についての報告例は少ない。そこで、電気伝導モデルとパーコレーション理論[6]に基づき、物理的プラズマダメージによる欠陥を含むシリコン酸化膜（SiO<sub>2</sub> 膜）の信頼性寿命劣化を検討した。

プラズマ曝露実験には、2 種のバイアス周波数（A: 400 kHz, B: 13.56 MHz）が印加できる誘導結合型プラズマ源（Ar プラズマ, 2.7 Pa）を用いた。n 型 Si 基板上の SiO<sub>2</sub> 膜（膜厚 22 nm）を  $|V_{dc}| = 70$  V の条件で曝露し、曝露後の絶縁膜の経時劣化（Time-dependent dielectric breakdown, TDDB）寿命： $t_{bd}$  寿命を定電圧印加試験により評価した。なお、曝露前後の SiO<sub>2</sub> 膜厚の変化が十分に小さいことは確認している。

図 1 に測定して得られた  $t_{bd}$  寿命のワイブルプロットを示す。一般にワイブル分布の平均値と傾きから SiO<sub>2</sub> 膜の長期信頼性寿命が推定される、図 1 で示す結果から、欠陥に関する以下の特徴が予想される。

(1) SiO<sub>2</sub> 膜中の欠陥分布により  $t_{bd}$  寿命の平均値が変化する。図 1 の 400 kHz の場合、13.56 MHz の場合よりも一般にイオンエネルギー分布関数のスペクトル幅は大きい。つまり、TDDB 評価前に欠陥が SiO<sub>2</sub> 膜中に広く分布し、その結果寿命が短くなったと考えられる。言い換えると、サンプルに入射するイオンエネルギーの分布関数の違いにより  $t_{bd}$  寿命の平均値が変化するとと言える。

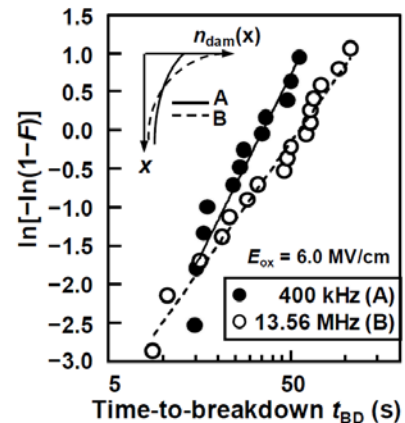


図 1 プラズマ曝露後の SiO<sub>2</sub> 膜の  $t_{bd}$  分布

(2) 実効的な SiO<sub>2</sub> 膜厚が減少し、傾きが小さくなる。プラズマ曝露により形成される表面近傍の欠陥層(ダメージ層)の存在により、実効的な SiO<sub>2</sub> 膜厚が減少すると考えられる。13.56 MHz の場合、400 kHz の場合よりも一般にイオンエネルギー分布関数のスペクトル幅は小さい。その結果、高密度欠陥層は局在していると考えられる。つまり、高密度の欠陥層の存在は、TDDB 評価において実効的な膜厚減少として観測され、傾きの減少に至るとと言える。

以上より、プラズマからのイオン衝突に代表される物理的プラズマダメージは、SiO<sub>2</sub> 膜の TDDB 寿命を劣化させるとと言える。また、SiO<sub>2</sub> 膜中の欠陥分布は、TDDB 評価から推定される大規模集積回路の長期信頼性寿命に大きく影響すると言える。本研究より、プラズマプロセス設計、特にガス種やバイアス周波数に代表される基礎パラメータの設計が、大規模集積回路の長期信頼性寿命を決定づけることが判明した。

<参考文献>

[1] 例えば, <https://irps.org/>  
 [2] T. Kuyama and K. Eriguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 06JD03 (2018).  
 [3] K. Eriguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 06HA01 (2017).  
 [4] T. Hamano et al., Proc. 41<sup>st</sup> Int. Symp. Dry Process (DPS), 29 (2019).  
 [5] Y. Yoshikawa and K. Eriguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 06JD04 (2018).  
 [6] R. Degraeve et al., IEDM Tech. Dig., 863 (1995).

【研究成果の公表状況】

<原著論文> なし

<国際・国内会議>

- ・ 濱野誉, 占部継一郎, 江利口浩二, プラズマ誘起欠陥分布を考慮したパーコレーション理論に基づくシリコン酸化膜の長期信頼性予測手法の提案, 第 66 回 応用物理学会春季学術講演会, 3 月 12 日(木) 発表として載録予定。

# 低温プラズマプロセスを用いた高性能カーボンナノ複合材料の探索

Study on carbon nano-composite materials with high functional properties  
produced in low-temperature plasma process

平松美根男・名城大学・理工学部・教授

竹田圭吾・名城大学・理工学部・准教授

太田貴之・名城大学・理工学部・教授

内田儀一郎・名城大学・理工学部・教授

Vladislav Gamaleev・名古屋大学・工学部・研究員

近藤博基・名古屋大学・工学部・准教授

堤隆嘉・名古屋大学・工学部・助教

## 1. 研究目的

次世代の高出力 Li イオン電池の実現には、Li を大量に吸蔵できる高容量負極材料の開発が必要不可欠である。本研究では、負極材に適した物性値（高導電率、高容量、低膨張率）を有するカーボンやシリコン半導体材料から成るナノ構造を有する新規複合材料を、低温プラズマを用いた材料物性に関する基礎的研究により実現することを目的とする。

## 2. 研究内容と成果

本研究では低温プラズマプロセスを用いて、Li イオン電池の負極材料に応用展開可能なナノカーボン構造体をベースとした高機能ナノ複合材料の探索を行う。具体的には、低圧プラズマプロセスや気液界面プラズマ溶液プロセスを用いてカーボンナノ材料を作製し、このカーボンナノ構造体に、高容量が期待できるシリコン材料を付加する手法を新たに開拓し、カーボン/シリコンナノ複合材料の作製を試みた。図 1 に低圧プラズマプロセスで作製したカーボン/シリコンナノ複合材料の一例を示す。CH<sub>4</sub> ガスを用いたプラズマ CVD プロセスにより、カーボンナノウォールを 5 μm 程度堆積させ、さらにその上に 1 μm 程度の膜厚のシリコンナノ構造膜を同様にプラズマプロセスで連続的に堆積させた。図 2 に示す AFM 像から、シリコンナノ構造の粒径は 60 nm 程度であり、また、ラマン分光計測より結晶構造を有していることが明らかになった。今回、低圧プラズマプロセス技術を駆使し、カーボンナノウォール/結晶ナノシリコン複合膜の堆積を実現した。

また、図 3 に気液界面プラズマを用いた溶液プロセスで作製したカーボン/シリコンナノ複合材料の一例を示す。同グループでは、溶液原料を用いた気液プラズマ法により、グラフェンナノ粒子の作製にすでに成功している。今回は、エタノール溶液に粒径 50–70 nm の結晶シリコンナノ粒子を添加し、その溶液を用いた気液プラズマ合成を行った。その結果、シリコンナノ粒子の表面に、さらに粒径の小さいグラフェンナノ粒子が付着した複合ナノ粒子の作製に成功した。

以上のように本研究では、2つの物性の異なるナノ材料で構成されるナノ複合材料を

低温プラズマプロセスで探索した。今後さらに詳細な物性評価を進め、電池材料としての可能性を検討する予定である。

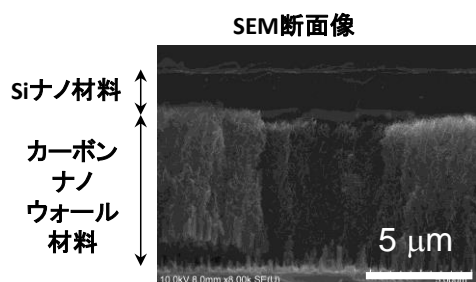


図 1: 低圧プラズマプロセスで作製したカーボンナノウォール/結晶ナノシリコン複合膜の一例。

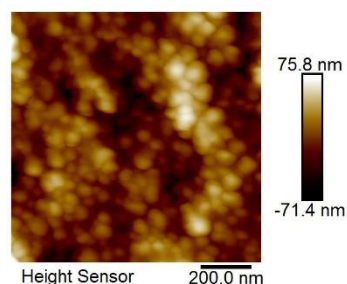


図 2: 低圧プラズマプロセスで作製した結晶ナノシリコン膜の AFM.

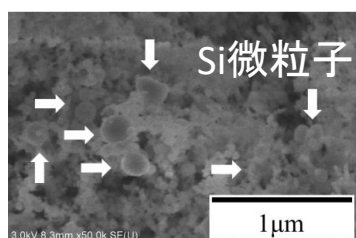


図 3: 気液界面プラズマ溶液プロセスで作製したナノグラフェン/結晶ナノシリコン複合材料の一例。

<国際・国内会議>

- 1) Giichiro Uchida, A search for novel materials for next-generation battery, Satellite Workshop of XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) & 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10), Sapporo, Japan, 2019.7.20.

# プラズマ処理を用いた二硫化モリブデン薄膜の 層数制御と硫黄欠陥形成

Layer Control and S-Vacancy Formation of MoS<sub>2</sub> Using Plasma Treatment

荻野 明久・静岡大学大学院総合科学技術研究科・准教授

永津 雅章・静岡大学電子工学研究所・特任教授

堀 勝・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・教授

## 1. 研究目的

二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)は二次元層状の半導体材料であり、層状物質の層数を制御することによって異なる物性が得られ、有力な次世代材料となり得る。また、表面の大部分を占める基底面上に硫黄欠陥を形成することで、水素発生反応の活性化が期待できる他、硫黄欠陥の形成によりフェルミ準位が遷移し、半導体としての極性を調整することが可能である。本研究では、光電子デバイスや水素エネルギー社会へ向けたデバイス応用を視野に入れ、MoS<sub>2</sub>の層数制御、欠陥形成および表面活性化における低温プラズマ処理の効果を調べることを目的とする。

## 2. 研究内容と成果

アルゴンガス(ガス圧:20 kPa)を充填した反応炉内で酸化モリブデン(VI)(MoO<sub>3</sub>)及び硫黄(S)を気化させ、700 °Cに加熱した SiO<sub>2</sub>/Si 基板上加熱時間 30 min として MoS<sub>2</sub> 薄膜を合成した。合成した MoS<sub>2</sub> 膜にマイクロ波電力 500 W としてマイクロ波励起水素またはアルゴンプラズマ(ガス圧:9 Pa)を 10, 30, 60, 180 秒間照射し、ラマン分光法やX線光電子分光法(XPS)等により評価した。また、金属メッシュ(SUS mesh 100)によりイオン遮蔽したプラズマ処理の効果を評価した。

図1は MoS<sub>2</sub> 薄膜に水素プラズマを照射した時のラマンスペクトルの時間変化を示す。直接照射では処理時間増加とともに、MoS<sub>2</sub> の振動モードである A<sub>1g</sub>, E<sub>1<sub>2g</sub></sub> ピーク強度が低下していることから、硫黄欠陥が形成されていることがわかる。一方で、イオン遮蔽時は A<sub>1g</sub>, E<sub>1<sub>2g</sub></sub> ピーク強度変化が小さくなっている。これは、水素イオンによる硫黄脱離への影響が抑制されたからであると考えられる。また、E<sub>1<sub>2g</sub></sub> ピークの半値幅は処理時間が増加しても~6.4 cm<sup>-1</sup> で維持される結果となった。これは、水素プラズマでは硫黄が化学反応的に脱離され、結晶への物理衝撃が少なく層の乱

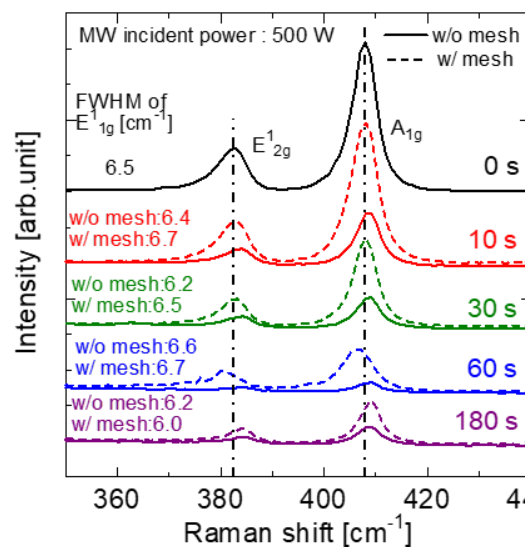


Fig .1. Raman spectra of H<sub>2</sub> plasma treated MoS<sub>2</sub> films.



れが起きなかったためと考えられる。

$A_{1g}$  ピークでも同様の傾向がみられた。

図2は  $MoS_2$  薄膜に水素プラズマを照射したときの  $Mo\ 3d$  スペクトルの時間変化を示す。水素プラズマ処理後のスペクトルは低結合エネルギー側へシフトしていることがわかる。これは水素プラズマにより形成された硫黄欠陥が p 型ドーピングとして作用することによりフェルミ準位が価電子帯側へ遷移し、仕事関数が増加したためと考えられる。

図3は水素又はアルゴンプラズマ処理による  $S/Mo$  比の時間変化を示す。 $S/Mo$  比から XPS の検出深さを考慮して硫黄完全脱離層を算出すると、水素プラズマとアルゴンプラズマにおいて、直接照射時では4層と3層、イオン遮蔽時では、2層と1層まで完全脱離しているという結果になった。ガス種による硫黄脱離層の違いは水素とアルゴンの侵入長の違いによるものと考えられる。また、イオン遮蔽の有無による硫黄脱離層の違いはイオンによる硫黄脱離への影響が抑制されたからと考えられ、図1のピーク強度変化の違いからも裏付けられる。

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 都築 聖親, 荻野 明久, マイクロ波励起水素プラズマにより改質された CVD 成長  $MoS_2$  基底面の構造変化, プラズマ・核融合学会第36回年会, 中部大学, 2019年11月29日-12月2日.
- ・ Akihisa Ogino, Tsuzuki Masachika, Surface Modification of Molybdenum Disulfide Synthesized from Molybdenum Thin Film, Materials Research Meeting 2019, Yokohama, December 10-14, 2019.
- ・ 都築 聖親, 荻野 明久, マイクロ波励起プラズマを用いた  $MoS_2$  薄膜の硫黄欠陥形成におけるイオン遮蔽の影響, 第67回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学, 2020年3月12日-15日.

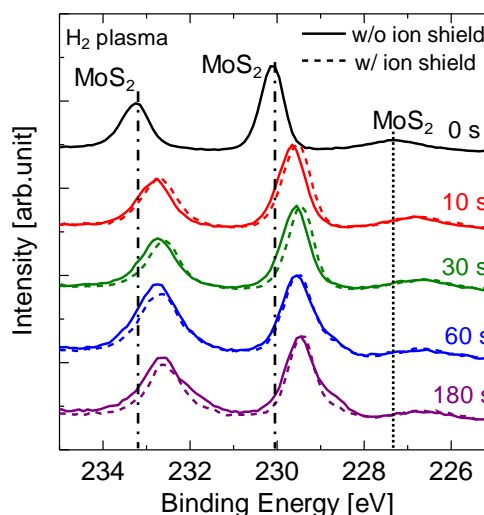


Fig.2. XPS spectra in  $Mo\ 3d$  region of  $H_2$  plasma treated  $MoS_2$  films.

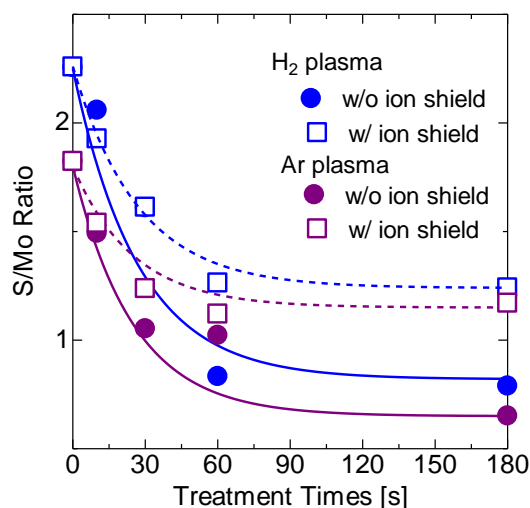


Fig.3.  $S/Mo$  atomic ratios of  $H_2$  and Ar plasma treated  $MoS_2$  films.

# 低温プラズマ処理によるウイルス非感染甲州ブドウ苗の生育促進

Growth promotion of non virus-infected 'Koshu' grape by low temperature plasma treatment

研究代表者 町田千代子・中部大学・応用生物学部・教授

研究分担者 小島晶子・中部大学・応用生物学部・准教授

橋爪博司・名古屋大学・未来社会創造機構・特任助教

松本省吾・名古屋大学大学院・生命農学・教授

## 1. 研究目的

日本固有のブドウ品種「甲州」を用いたワインは、和食に合うワインとして世界的和食ブームと共に、注目されている。しかしながら、ほとんどの甲州ブドウ樹は、ウイルスに感染しており、ブドウ果実の糖度が低いという問題がある。ウイルス非感染ブドウ樹は、ウイルス感染ブドウ樹に見られる葉の褐変化や形態異常がないため、果実が完熟する結果、糖度が上昇し、これまでにないアロマを持つ上質のワインが期待される。一方、甲州種の場合には、ヨーロッパ種に比べて、ウイルス非感染部位である成長点の培養効率が極めて低いことがわかっている。現在、「甲州」の品質向上に向けて、ウイルス非感染の甲州ブドウ樹の作出と安定供給が求められている。本研究では、甲州種の成長点培養において、苗を育成する際に低温プラズマ処理を行い、苗作出の効率化を計るとともに安定供給に繋げることを目的とする。ウイルス非感染甲州ブドウ樹の安定供給が可能となることにより、高い糖度の甲州ブドウの収穫が期待され、甲州種による日本産ワインの品質を安定的に向上させることができると期待される。

## 2. 研究内容と成果

甲州種の場合には、ヨーロッパ種に比べて、成長点培養の効率が極めて低い。そのため、我々は、これまでに、甲州ブドウ樹の成長点培養に最適な植物ホルモン組成・濃度を検討してきた。その結果、茎葉分化に最適なサイトカイニン濃度を明らかにし、成長点からの茎葉分化の効率化に成功した。さらに、新奇植物ホルモン誘導体を用いることにより、茎葉分化に加えて発根にも成功し、個体再分化系のホルモン条件はほぼ確立された。しかしながら、得られた幼植物体の数は未だ少なく、かつ、生育が極めて遅くほとんど生育途中で枯死することから、再分化効率の向上と生育の安定化ならびに生育促進が必須である。そこで、成長点培養時に低温プラズマ処理溶液を使うことにより、再分化効率の向上や生育促進がどの程度起こるのかを明らかにするために、2019年度秋は、イネで成長促進効果が確認されている低温プラズマ処理溶液（ラクテック溶液と乳酸ナトリウム溶液）を用い、甲州ブドウ樹の茎頂部に対する成長の効果を調べた。ラクテック溶液については5倍希釈と25倍希釈となるように培地に加え、茎頂部から2 cmの部分5 mm間隔で切断した断片を培養に用いた。乳酸ナトリウム溶液に関しては、25倍希釈と100倍希釈となるように培地に加え、同様に茎頂部分の断片を培養に用いた。秋から冬にかけて、実験に供す茎頂部が少ないため、効果については、まだ結論が

出していない。試験した茎頂部が少なく定量性はないが、低温プラズマ処理を行なった溶液（ラクテック溶液と乳酸ナトリウム溶液）を低い濃度で培地に加えた場合に、茎頂部の生育状態がコントロールと比較してわずかに良かった。今後は、春の茎頂部を用いて、効果を調べる必要がある。一方、挿し木の発根と成長に対する低温プラズマ処理溶液（ラクテック溶液）の効果について、コントロールとの差は認められなかった。

**【研究成果の公表状況】**

無

# 熱プラズマにより大量生成したナノ粒子の表面分析

## Surface Analysis of Nanoparticles Synthesized by Thermal Plasmas

田中康規・金沢大学・電子情報通信学系・教授  
石島達夫・金沢大学・電子情報通信学系・教授  
中野裕介・金沢大学・電子情報通信学系・助教  
兒玉直人・名古屋大学・プラズマ科学部門・助教

### 1. 研究目的

本申請の研究チームでは、独自に開発した変調型誘導熱プラズマ(PMITP)とそれに原料を同期間歇する手法(TCFF)さらにクエンチングガスを時間的に変動させて導入する手法を組み合わせ、熱プラズマの温度場・流速場を精細に制御することで、イオンドープナノ粒子、コートナノ粒子などを大量に生成(数百 g/h オーダ)することを行っている。本研究では、この大量生成したナノ粒子の表面分析をなどで行い、ナノ粒子生成実験条件と生成されたナノ粒子表面状態の関係を明らかにする。

### 2. 研究内容と成果

申請者らは、これまでに誘導結合熱プラズマ(ICTP)への入力電力を意図的に変調制御するナノ粒子大量生成法を開発している。しかし変調 ICTP は、外部からの擾乱に対し不安定となる場合がある。例えば原料を大量投入した場合、熱プラズマが消滅することが懸念される。この解決策の一つとして、筆者らはこれまでにタンデム型 ICTP を開発した。タンデム型 ICTP は2つの独立したコイル、電源と一つのプラズマトーチで構成し、軸方向に長い熱プラズマ空間を生成する。さらに、2つのコイル電流を独立制御することで時空間制御した熱プラズマ空間を生成することを目的としている。本研究では、上下段コイルの巻数をそれぞれ4巻、8巻としたタンデム型 ICTP を開発し、その維持実験を行った。これを用い、 $\text{Fe}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の生成実験も試験的に行った。さらに生成したナノ粒子の分析を行った。

Fig.1 に実験装置の概略を示す。本実験では、上下段コイルとして巻数をそれぞれ4巻、8巻のものを用いた。このタンデム型 ICTP を用いてナノ粒子生成を以下の条件で行った。チャンバ内圧力を 300 Torr とした。シースガスとして Ar 90 slpm +  $\text{O}_2$  10 slpm を、キャリアガスとして  $\text{O}_2$  4slpm を供給した。原料は、平均粒径 27 nm (最大 45 nm) の Ti と Fe 混合粉体である。その混合比を 5wt%Fe-95wt%Ti とした。熱プラズマへの投入電力は、上段コイル 15 kW, 下段コイル 8 kW とし、下段コイルのみ電流変調を行った。上段コイル回路と下段コイル回路間で共振が生じないように、上段コイルは 475 kHz, 下段コイルは 305 kHz と運転周波数をそれぞれ設定した。以上の条件で、下段コイルの DF を 80%(feed rate:4.39 g/min), 73%(feed rate:1.65 g/min), 66%(feed rate:1.87 g/min) として  $\text{Fe}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子生成実験を行い、生成したナノ粒子の分析を行った。

上下段コイル数をそれぞれ4巻、8巻の条件下、タンデム型熱プラズマを安定に維持

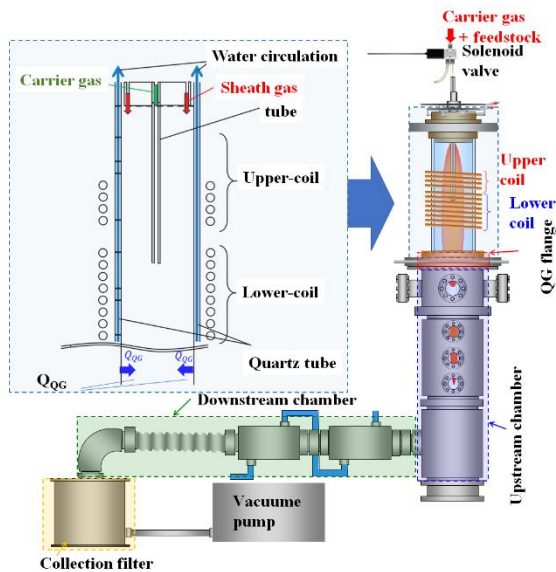


Fig.1 Tandem-type of induction thermal plasma system for nanoparticle synthesis

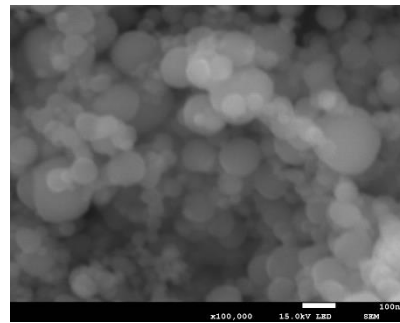


Fig.2 FE-SEM image of synthesized nanoparticles

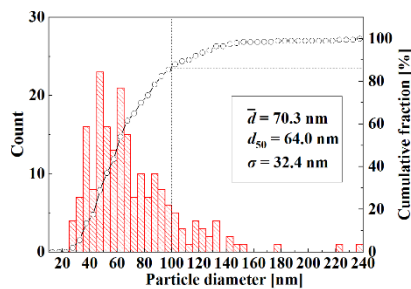


Fig.3 Size distribution of synthesized nanoparticles.

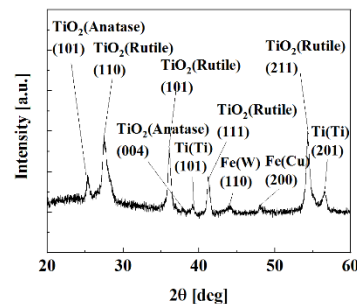


Fig.4 XRD spectra of synthesized nanoparticles.

できることを確認した。この熱プラズマに対して原料粉体を導入し、ナノ粒子生成試験を行った。フィルタ部で回収した生成粒子のFE-SEM画像をFig.2に示す。同図から、粒径100 nm以下のナノ粒子が多数生成できていることを確認できる。これらのFE-SEM画像を用いて粒径の測長を行った。Fig.3に、その粒径度数分布および生成粒子の累積割合を示す。フィルタ部で回収した生成粒子における粒径100 nm以下のナノ粒子の割合は85.5%、平均粒径 $d$ は70.3 nmであった。本実験においては原料供給レートが4.0 g/minと比較的多かったため、トーチ内での原子密度が大きくなり、粒子が成長し、粒径の大きい粒子が多く生成されたと推察できる。この生成粒子に対するXRD分析を行い、組成を求めた。その結果をFig.4に示す。XRD分析の結果から、TiO<sub>2</sub>(Rutile)のピークが大きく検出され、TiO<sub>2</sub>が生成されていることがわかる。一方で原料Ti, Feのスペクトルが観測された。

### 【研究成果の公表状況】

[1] 古川, 隠田, 明石, 田中, 中野, 上杉, 石島, 末安, 渡邊, 中村, タンデム型変調熱プラズマによるFe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> ナノ粒子生成における下段コイル電流のデューティ比が生成粒子に与える影響の検討, 2019年度電気・情報関係学会北陸支部連合大会 A1-3, 石川高専, 2019.8.31

# 生体・合成高分子材料の高機能化のための プラズマ処理によるアミノ基付加検討

Examination of amino group addition by plasma processing  
for functionalization of biopolymer and synthetic polymer materials

研究代表者 蟹江 慧・名古屋大学・創薬科学研究科・助教  
研究分担者 杉山亜矢斗・名古屋大学・創薬科学研究科・修士1年  
研究分担者 杉本礼子・名古屋大学・大学院創薬科学研究科・技術職員  
研究分担者 宇都甲一郎・物質材料研究機構(NIMS)・  
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (WPI-MANA)・MANA 独立研究  
者  
研究所担当教員 近藤 博基・名古屋大学・プラズマ科学部門・准教授  
研究所担当教員 堤 隆嘉・名古屋大学・物質科学部門・助教

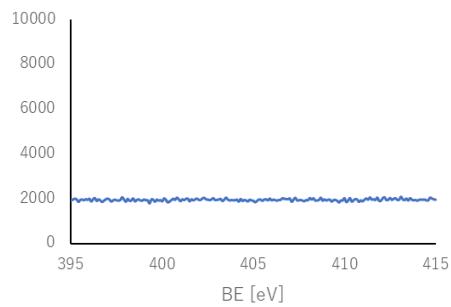
## 1. 研究目的

体内移植型医療機器材料には、人工血管、ステント、癒着防止シート、骨補填材など多種多様に存在するが、いずれも単純な合成高分子材料(PLA、PGA、PCL など)で構成されていることが多い。近年、合成高分子材料へ機能性分子を付与させ、高機能化する研究が行われている。我々も、高機能化分子として生体内で機能しているタンパク質中の短い配列、ペプチドをその分子として材料表面に付加することを目指している。特に、反応に必要な官能基が少ないような高分子材料に対し、材料本来の物性を損なわずに、簡便に官能基(アミノ基など)を表面にだけ提示することが最大の目的である。

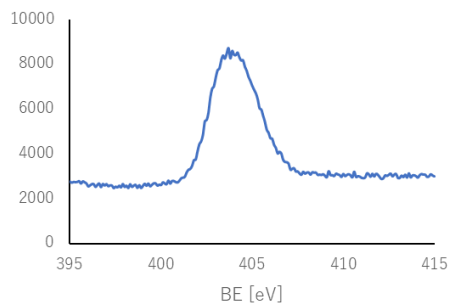
## 2. 研究内容と成果

合成高分子に関してペプチドを修飾する際には、高分子表面にアミノ基を導入させる必要がある。そこでまず、PCL と DLLA の共重合体である、P(CL-co-DLLA)に対して、プラズマ処理によりどの程度アミノ基が導入されたかを確認する。基盤材料としては、丸型に切断したカバーガラスに、P(CL-co-DLLA)をスピコートし、50°Cで24時間以上乾燥させた。コートされた高分子に対し、窒素ガス下でプラズマ処理(30秒, 100W)を行い、高分子表面にアミノ基を導入した。表面アミノ基の持続性を検証するために、X線光電子分光法(XPS)を行い、経時で組成分析を行った。表面の導入量がどの程度維持されているのかを確認するために、プラズマ処理後すぐ(0時間)、4時間後、15時間後に、XPSでの計測を行った。また、ネガティブコントロールとして、プラズマ処理なしの高分子も計測した。その結果、プラズマ処理により、アミノ基を導入することが確認でき、15時間後においても残存していることが確認された(図)。

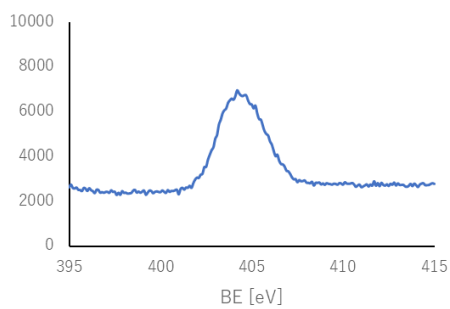
今後は、この条件を利用し、ペプチドやアミノ酸を高分子上に修飾し、細胞接着実験を遂行する予定である。



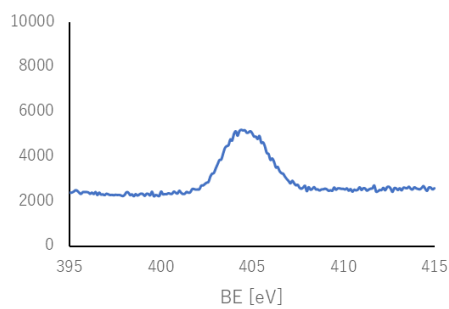
プラズマ処理なし  
(ネガコン)



プラズマ処理直後  
(0時間)



プラズマ処理後  
4時間



プラズマ処理後  
15時間

**図 P(CL-co-DLLA)に対するプラズマ処理に対する窒素元素の同定**

**【研究成果の公表状況】**

特になし。

# スパッタ法による変調磁界を用いた細管内外壁 への高速均一薄膜作製

## High-speed uniform pipe inner coating by sputtering deposition with modulated magnetic field

川崎仁晴・佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・教授  
大野哲靖・名古屋大学工学研究科電気工学専攻・教授

### 1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

水素脆化は社会インフラや新エネルギー関連技術の根幹をなす構造用金属材料の安全を脅かす深刻な問題であり、その克服は喫緊の社会的課題である。申請者はこれまでに、水素脆性がおこる基本的なメカニズムの解明調査や、安価な母材の表面に耐水素脆化効果を持つ薄膜をプラズマプロセスによって作製する研究を行っている。本研究では、この方法を利用して金属表面に薄膜を作製し、これによって、水素脆化がどれくらい防止できるか調べた。またこれをパイプの内側にコーティングできるかの確認を行った。

### 2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

成膜には通常の高周波マグネトロンスパッタリング薄膜作製装置を用いた。まずは通常の平面への成膜を行った。試験片には S25C を使い、その上にアルミニウムをターゲットとして A6061-T6 を成膜した。成膜条件は、雰囲気ガスとして Ar、圧力を 10Pa とし、入力は 100W で 10 時間成膜した。図1に、作製した基板の外観を示す。基板上に白色の水素脆化防止膜 (A6061) が作成できていることがわかる。図2に SEM で観測した結果と、SIMS を用いて深さ方向の H 量を分析した結果を示す。結果から、20~30  $\mu\text{m}$  の均一な薄膜が作製されていることがわかる。また、機械構造用炭素鋼 (S25C) に A6061 をコーティングした場合、水素は基板と母材の界面付近に補足されていることがわかる。図3には浸漬チャージで分析した水素脱離レートとその時の温度の関係を示す。結果から 91% の水素侵入防止効果が実現されておることがわかった。これらの結果は、本方法で水素脆化防止膜が作製できることを示唆している。

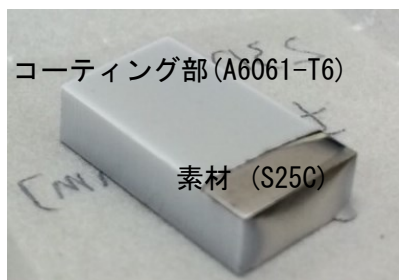


図1 作製した基板の外観

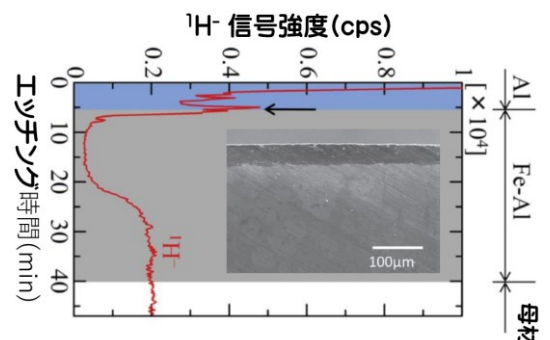


図2 S25C 上に成膜した A6061 膜の SEM 像と SIMS による解析結果。



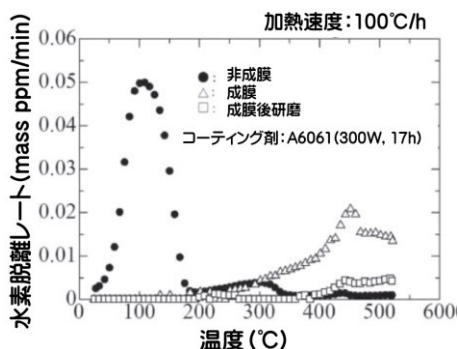


図3 水素脱離率の温度依存性

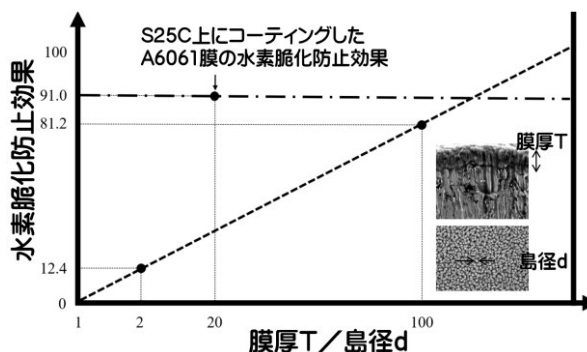


図4 水素脆化防止効果と T/d の関係

図4には、SEMで観測した結果から、膜厚Tと、膜を上から見たときの微粒子サイズdとの比(T/d)に対する水素脆化防止効果の変化を示す。水素脆化防止効果はT/dにほぼ比例する事がわかる。

一方、我々はスパッタリング法に変調磁界を加えることによって金属内壁への薄膜作製を行った(図5)。薄膜作製結果を図6に示す。結果から変調磁界を加えることで薄膜の均一化が可能であることがわかった。これらの方法を組み合わせることにより均一な水素脆化防止膜が作成可能であることが予想される。本年度はそこまで研究が進まなかったが、次年度はこの研究を行う予定である。

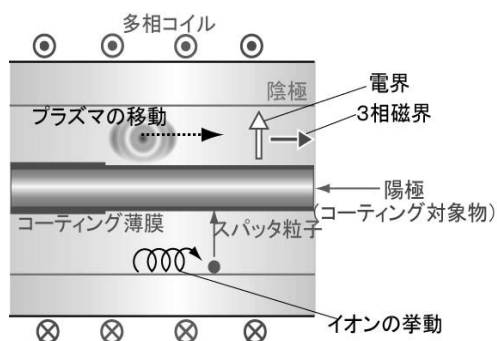


図5 外壁コーティングの概要図

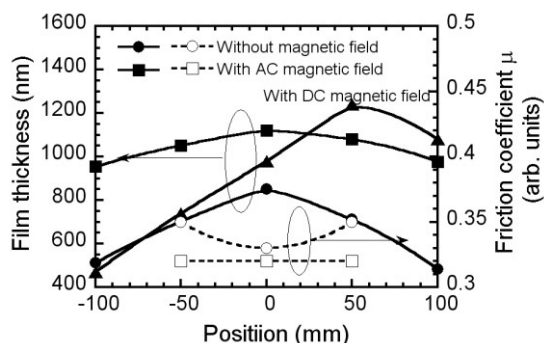


図6 薄膜の膜厚分布と磁界との関係

### 【研究成果の公表状況】

論文

1. H. Kawasaki et. al., Preparation of Sn doped SiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering deposition using metal and metal oxide powder target Jpn. J. Appl. Phys. 59 SAAC01
2. H. Kawasaki et. al., Preparation of two-dimensional thin films by backside irradiation pulsed laser deposition method using powder target Jpn. J. Appl. Phys. 58 SAAD04

<国際・国内会議>

1. プラズマプロセスを用いた水素脆化に関する研究成果を以下の学会で報告した。
  - ・ APSPT-11、金沢商工会議所 (2019.12.12)
  - ・ XXXIV ICPIG & ICRP-10 札幌教育文化ホール (2019.8.18)
  - ・ DPS2019 (2019.11.29) 広島 JMS アステールプラザ
  - ・ MRM2019 横浜情報文化センター (2019.12.12)
  - ・ プラズマ核融合学会 中部大学 (2019.11.29)
  - ・ プラズマ核融合学会九州支部 (12月21日) 別府国際コンベンションセンター 等

# プラズマ励起半導体触媒による常温メタン転換

Plasma-sensitized semiconductor catalysts for room temperature CH<sub>4</sub> conversion

野崎智洋・東京工業大学・工学院・教授

石川健治・名古屋大学・工学研究科・特任教授

## 1. 研究目的

結晶サイズが 10 nm より小さい TiO<sub>2</sub> および Black-TiO<sub>2</sub> を非平衡プラズマ反応場で増感し、常温で触媒機能を発現させ、炭化水素の中で最も安定な CH<sub>4</sub> を常温で脱水素して CH<sub>4</sub> カップリング反応 ( $2\text{CH}_4 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ ) を実現する。熱エネルギーを用いず、電気エネルギーだけで常温 CH<sub>4</sub> 転換を実現する新しいプラズマ触媒反応を開拓する。TiO<sub>2</sub> は短波長の光を吸収することで電子・正孔ペアを生成し、これが起点となり吸着した安定分子を活性化する。常温で安定分子を活性化できるものの光量子効率が低く、エネルギー変換効率、生産性の観点から応用展開が難航している。本研究では、非平衡プラズマを TiO<sub>2</sub> に介在させることで、プラズマ生成電子および正イオンによって TiO<sub>2</sub> を活性化させる。これにより、TiO<sub>2</sub> を光励起する際に問題となる吸収波長選択性の問題を回避できる。半導体触媒として広く利用されている TiO<sub>2</sub> および欠陥準位を有する Black-TiO<sub>2</sub> を対象に、常温で CH<sub>4</sub> および CO<sub>2</sub> を活性化するための原理検証を目的とした基礎研究を実施する。

## 2. 研究内容と成果

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子 (平均粒径 5nm) を焼成したペレット (直径 10mm×厚さ 1mm) を電極として、10 kPa で誘電体バリア放電を形成しプラズマ励起 TiO<sub>2</sub> 触媒反応を検証した。常温で CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> を単独または混合気体として供給し転換率および生成物を四重極質量分析計分析した。その結果、気相反応の影響を差分しても明確な CH<sub>4</sub> および CO<sub>2</sub> 転換量を得た。主な生成物は H<sub>2</sub> および CO であった。TiO<sub>2</sub> に吸着した分子がプラズマ生成電子と反応するため、反応量を増大させるためには CH<sub>4</sub> の吸着を促進する金属触媒の担持が必要であることが示唆された。合成ガスだけでなく CH<sub>4</sub> カップリング反応 ( $2\text{CH}_4 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ ) を選択的に引き起こすためにも、複数の金属触媒および TiO<sub>2</sub> 以外の半導体材料を用いた触媒 (CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> など) を検討する必要がある。

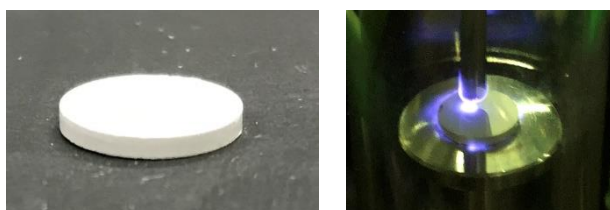


図1 ペレット成型した TiO<sub>2</sub> 触媒 (左), プラズマを形成した様子 (右)

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

該当なし。

<国際・国内会議>

出浦晴之, プラズマ励起酸化チタンによる新規触媒機能発現, 東京工業大学工学院機械系卒業研究 (指導教員: 野崎智洋).

# イオン・ラジカル多元照射型大気圧プラズマ源の特性評価

## Characterization of Ion and Radical Multi-Source Type Atmospheric Pressure Plasma Source

研究代表者 平田孝道・東京都市大学・工学部・教授  
森 晃・東京都市大学・工学部・教授  
藤本幸弘・クリニック F/東京都市大学工学部・  
客員教授  
研究所担当教員 田中宏昌・名古屋大学未来社会創造機構・准教授  
近藤博基・名古屋大学プラズマナノ工学研究センター・准教授  
堤 隆嘉・名古屋大学プラズマナノ工学研究センター・助教

### 1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

本共同利用・共同研究課題では、「イオン・ラジカル多元照射型大気圧プラズマ源の特性評価」に関する研究を行う。具体的には、創傷治癒に重要な役割を果たしている殺菌、抗炎症、組織再生の効果を促進させるために、プラズマ中で生成されたイオン種及び活性種（ラジカル種）を選択的に制御すると同時に、局所から広範囲に亘る選択的な照射領域の制御も可能な「イオン・ラジカル多元照射型大気圧プラズマ源」の試作及びその特性評価を行う。最終的には、「イオン種及びラジカル種の挙動」と「プラズマ-生体表面-生体組織間に作用する治癒メカニズム」との関連性を明確化し、プラズマによる医療応用・実用化に直結する「バイオプラズマ領域」の基盤構築及び充実化に関する取り組みを目指す。

### 2. 研究内容と成果

台風 19 号による水害に起因した電源設備の水没による建物停電のため、長期間に亘り実験を遂行することが不可能であったことに加えて、細胞培養に関する消耗品の損失並びに復旧作業に想定以上の時間を要した。ゆえに、名古屋大学での各種計測実験を行うまでの準備を整えることが困難であった。従って、本報告書では、プラズマ源の各種特性評価のための計測に至る前段階の実験結果について述べる。

マウス胎児線維芽細胞株 (NIH3T3 細胞) 及びヒト由来子宮頸癌細胞株 (HeLa 細胞) を対象として、プラズマパラメータによる細胞数の変化を検討し、細胞増殖曲線を作成することで細胞死の発生時間を確認した。その後、Real-Time Polymerase Chain Reaction (以下 RT-PCR) を用いた腫瘍壊死因子 (Tumor Necrosis Factor  $\alpha$ , TNF $\alpha$ ) の発現解析を行うことで、アポトーシス発現の確認を行った。具体的には、子宮頸癌上皮由来のヒト培養細胞株である HeLa 細胞を対象としてプラズマ照射を行った後、RT-PCR を用いて TNF $\alpha$  の発現解析を行った。

NIH3T3 細胞へのプラズマ照射によるパラメータ比較実験では、印加電圧：8 kVp-p、周波数：3 kHz、照射時間：60 s、照射距離：10 mm、He ガス流量：1 L/min において有意な細胞減少を確認した。その後、NIH3T3 細胞の増殖曲線を作成した結果、プラズマ照射後 24~48 時間後において有意な細胞減少が発生していることが分かった。一方、HeLa 細胞を対象とした照射実験の結果、プラズマ照射後 24 時間において有意な細胞減少を確認しており、照射からある一定の時間経過が必要であるという結果が得られた。特に、HeLa 細胞を対象としたプラズマ照射による TNF $\alpha$  の発現解析の結果、TNF $\alpha$  の発現を誘起することが分かった。この結果より、プラズマ照射はガン細胞に対してアポトーシスを誘起する可能性が示唆された。

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Shuma Motoi, Takanori Onishi, Takamichi Hirata, A study of apoptotic induction by plasma irradiation, TOIN BME SYMPOSIUM 2019, 桐蔭横浜大学, 横浜, BE5 [2019 年 11 月 16 日].
- Kouhei Sasaki, Satoshi Ookaawara, Hitoshi Aoyagi, Takamichi Hirata, Study of effect verification of cell growth by plasma irradiation in humidity dependence, TOIN BME SYMPOSIUM 2019, 桐蔭横浜大学, 横浜, BE10 [2019 年 11 月 16 日].
- Kouhei Sasaki, Satoshi Ookaawara, Hitoshi Aoyagi, Takamichi Hirata, Study on cell proliferation effect by plasma irradiation in closed space, 11th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-11), Kanazawa / Japan, P2-22 [2019 年 12 月 12~14 日].
- Shuma Motoi, Takanori Onishi, Takamichi Hirata, Apoptosis and necrosis induced cell culture by atmospheric pressure plasma irradiation, 11th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-11), Kanazawa / Japan, P2-24 [2019 年 12 月 12~14 日].

# 細胞培養電極向け低抵抗 SiC/カーボンナノウォール多層電極開発

## Development of SiC/CNWs multi-layer electrode for cell culture

竹内 和歌奈 愛知工業大学 工学部 准教授  
安原 重雄 (株) ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ  
(JAC) 取締役 技術開発本部長  
財津 優 (株) ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ (JAC)  
技術開発本部 開発部  
鳴瀧彩絵 名古屋大学 大学院工学研究科 准教授  
五島敬史郎 愛知工業大学 工学部 准教授  
小出崇史 愛知工業大学 工学部 B4

### 1. 研究目的

電圧印加細胞培養基板としてはその場観察可能な透明性が求められており、石英上の透明電極として酸化インジウムスズ(ITO)での報告はあるが、酸化インジウムやインジウムは毒性があるため、生体に対して不向きである。一方、SiC はワイドバンドギャップ半導体であるので、可視光を透過し、半導体であるため、導電性がある。さらに、Si-C の結合の強さに由来した、高い化学安定性を持つ。そのため、細胞培養の電極表面として適しているが、SiC 電極基板で細胞培養を行った例はまだない。

これまで我々はビニルシラン原料を用いて、化学気相堆積(CVD)法を用いて、石英、Si、金属などの基板に高品質の SiC を堆積可能としてきた[Doi *et. al.*, JJAP, **57**, 01AE08 (2018)]. SiC は半導体であるため、フェルミレベルをドーピングによって調整可能であることから、培養液や細胞との接合面の表面電位を可変可能であると考えられる。そこで、リンドーピング濃度を変えた SiC 基板で表面電位の違いについて詳細に調べると共に、導電性向上のためのグラフェン (カーボンナノウォール等) 上への SiC を堆積について調べることを目的とした。

### 2. 研究内容と成果

SiC 薄膜は未市販原料であるビニルシランを用いて熱 CVD 法で行った。リン原料は PF<sub>3</sub> を用いた。まず、ビニルシランを用いることで、Si と C がほぼ 1:1 であることを X 線光電子分光法から確認した。さらに、P2p 軌道から PF<sub>3</sub> を流した試料ではリンに起因するピークを観測した。一方で、FT-IR の結果からリンドーピングを行っても Si-C 結合が大きく変化しないことを確認した。そこで、導電性を確認するために、抵抗率の評価を行った。図 1 に抵抗率の PF<sub>3</sub> 流量依存性を示す。PF<sub>3</sub> の流量増加で抵抗率が減少しているのがわかる。このことから、ビニルシランと PF<sub>3</sub> を混ぜることで、in-situ ドーピングが可能であることがわかった。

次に、SiC が水溶液と接したときの表面電位の変化を調べるために、KCl 溶液と SiC 電極を用いてサイクリックボルタメトリ法を行った。図 2 に様々な PF<sub>3</sub> ガス流量で作製した SiC 電極のサイクリックボルタモグラムを示す。電圧をかけていくと水素の生

成に寄与する電流が観測され、PF<sub>3</sub> ガス流量で異なる挙動を示した。そこで、水素が生成し始める電圧を閾値電圧  $V_{th}$  と定義し、ドーピング濃度の違いについて検討を行った。SiC 電極中のイオン化不純物濃度評価は Mott-Schottky プロットから行った。図 3 にイオン化不純物濃度、SiC 中のフェルミレベルに対する閾値電圧の関係を示す。高濃度では閾値電圧は低くなり、濃度の低下に伴って増大し、極大値後また減少する結果が得られた。これは、高濃度では SiC のフェルミレベルと水の還元電位差が大きい、ポテンシャル障壁が薄いため、トンネル効果で電流が流れているものと考えられる。低濃度にする事で、SiC のフェルミレベルが変化し、ポテンシャル障壁が下がるために、閾値電圧が減少すると考えられる。SiC のドーピング濃度を変化させることで水溶液と SiC のポテンシャル障壁を変えられることが分かった。

また、図 4 は CNW 基板への SiC 堆積結果の断面 SEM 像である。CNW 上に SiC を堆積することが可能であることが分かった。

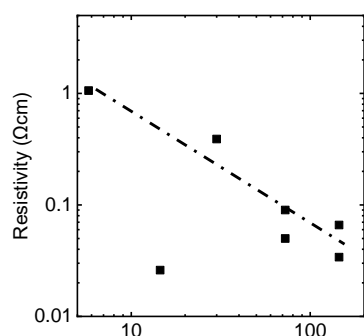


図 1. 抵抗率の PF<sub>3</sub> 流量依存性

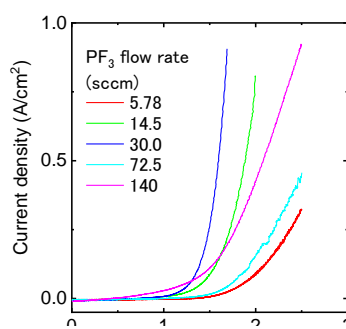


図 2. サイクリックボルタモグラム

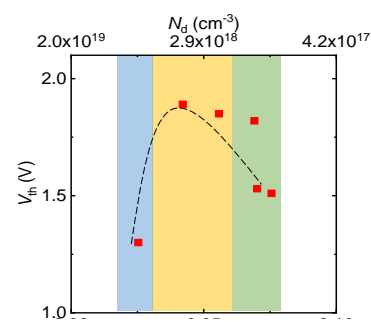


図 3. 閾値電圧とイオン化不純物濃度およびフェルミレベルの関係

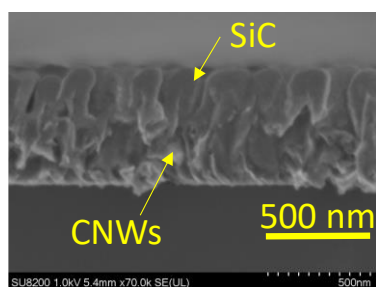


図 4. CNW 上の SiC 薄膜堆積の断面 SEM 像。

## 【研究成果の公表状況】

< 国際会議 >

Takashi Koide, Yong Jin, Shigeo Yasuhara, and Wakana Takeuchi, 12<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials 13<sup>th</sup> International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2020/IC-PLANTS2020), 10P2-1, Nagoya Univ., March 8-11, 2020.

# 表面プラズモン効果と深紫外 LED を組み合わせた殺菌手法の研究

## Disinfection Technology using DUV-LEDs and Surface Plasmon Effects

松本貴裕・名古屋市立大学・芸術工学研究科・教授

新美友菜・名古屋市立大学・医学研究科・修士 1 年

大野哲靖・名古屋大学・工学研究科電気工学専攻・教授

### 1. 研究目的

深紫外線半導体発光素子 (DUV-LED) は、水銀ランプに替わる次世代の光源として注目を集めている。しかし、現在入手可能な DUV-LED は可視光領域の LED と比較して外部量子効率が悪く、単一素子から得られる深紫外光の強度が弱いいため、短時間で効果的に殺菌することは困難となっている。本研究では、上記 DUV-LED の問題を解決するために、小型 DUV-LED から出力される深紫外光と、電場増強効果を有する表面プラズモン光 (SPR) の効果を併用することによって、上記問題の解決を図ることを目的とする。具体的には、DUV-LED から発生した深紫外光を金属薄膜 (Al 膜、厚さ 10-20 nm) 表面に結合させて SPR を発生させ、SPR の電場増強効果 (計算では単なる照射の 100 倍程度の光強度) がどの程度殺菌に有効となるかを検証する。本技術が確立されれば、種々の医療機器 (例えば聴診器等) の殺菌・消毒を、アルコールを用いなくておこなうことが可能となる。

### 2. 研究内容と成果

**2. 1. 大腸菌紫外線照射波長依存性基礎実験：**殺菌に効果のある紫外線波長を決定するために、種々の波長を出力する DUV-LED を用いて、Dose 量 (照射強度×照射時間) を変化させた際に生成された大腸菌コロニー数の評価結果を図 1 に示す。図 1 において、(a)から(d)は波長 265 nm の DUV-LED を照射したときのプレートで、(a)は Dose 量 0 (コントロール)、(b)は Dose 量 2 mJ/cm<sup>2</sup>、(c)は Dose 量 3 mJ/cm<sup>2</sup>、(d)は Dose 量 5 mJ/cm<sup>2</sup> である。(e)から(h)は波長 280 nm の DUV-LED を照射したときのプレート、(i)から(l)は波長 308 nm の DUV-LED を照射したときのプレート、(m)から(p)は波長 340 nm の DUV-LED を照射したときのプレートで、照射条件は波長 265 nm の DUV-LED を照射したときと同様である。複数プレートのコロニー数を平均すると、波長が 265 nm の場合、Dose 量 0 で約 553 個、Dose 量 2 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 93 個、Dose 量 3 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 67 個、Dose 量 5 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 8 個であった。波長が 280 nm の場合、Dose 量 0 で約 913 個、Dose 量 2 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 452 個、Dose 量 3 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 373 個、Dose 量 5 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 245 個であった。308 nm の場合、Dose 量 0 で約 727 個、Dose 量 2 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 969 個、Dose 量 3 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 987 個、Dose 量 5 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 990 個であった。波長が 340 nm の場合、Dose 量 0 で約 1147 個、Dose 量 2 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 3087 個、Dose 量 3 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 987 個、Dose 量 5 mJ/cm<sup>2</sup> のとき約 990 個であった。本結果より、波長 265 nm が少ない Dose 量で大きな殺菌効果を示すことが判明した。

**2. 2. 265 nm で SPR 効果を引き出すことが可能な Al 薄膜設計：**波長 265 nm で SPR 効

果を引き出すためには、Al 薄膜を使用することが必要不可欠となる。電場増強効果を得るために設計をおこなったデバイス構造について図 2，また図 2 の構造に基づいて得られた計算結果について図 3 に示す。SPR 生成の条件は，屈折率 1.45 を有する石英プリズム / Al 薄膜 (20 nm) / 表面保護層の有 (SiO<sub>2</sub> 10 nm : 青線) 無 (赤線) でおこなった。図 3 の結果が示すように，波長 265 nm に対しては，Al 膜 20 nm が最適膜厚となっている。電場増強効果は保護層が無い場合 (赤線) の方が高く約 100 倍と大きな増強効果が得られるが，実用に際しては，保護層が無いと Al 膜の酸化および菌付着による膜の劣化が激しいので，保護層として SiO<sub>2</sub> 10 nm を Al 膜外側に成膜した結果 (青線) も同時に示している。本保護層を施した場合でも約 30 倍の電場増強効果を得られることが判明した。なお，ここでの計算は WinSpall 及び Python を用いておこなわれた。

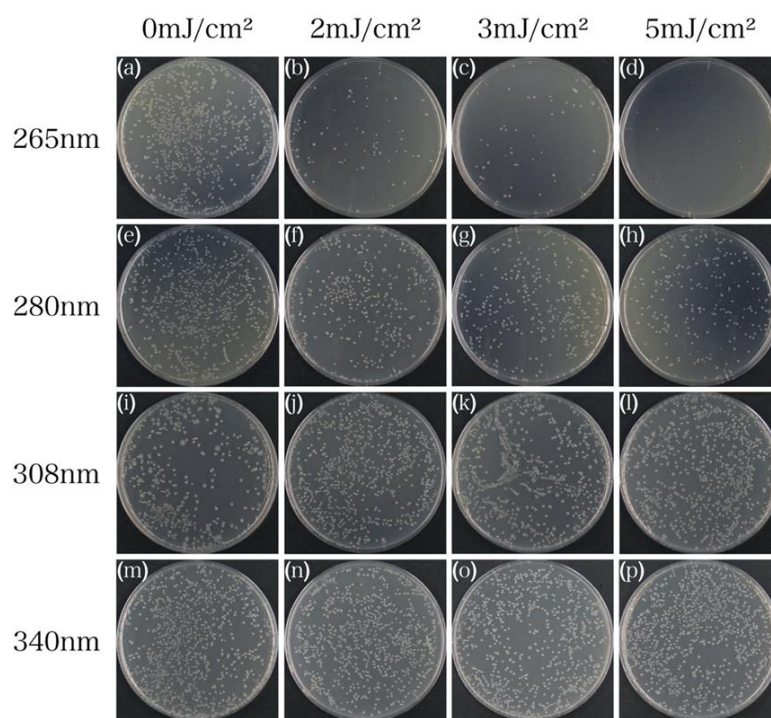


図 1. 大腸菌殺菌効果の LED 照射波長依存性.

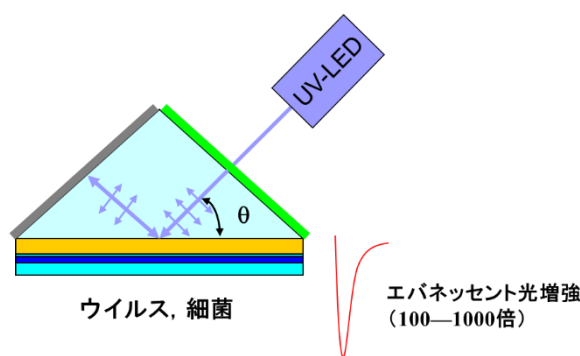


図 2. SPR 効果を利用した殺菌デバイス構造.

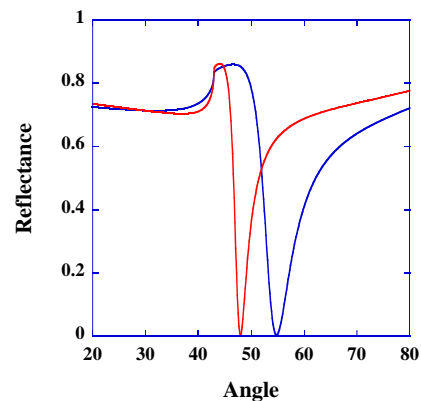


図 3. 265 nm で得られる反射スペクトル.



# 大気圧アルゴンプラズマジェットに曝された流水面上における化学種の反応・輸送過程の三次元数値シミュレーション

Three-dimensional numerical simulation of reactions and transport of chemical species on a flowing water exposed to an atmospheric pressure argon plasma jet

白藤 立・大阪市立大学・工学研究科・教授

関根 誠・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・特任教授  
堀 勝・名古屋大学・工学研究科・教授／低温プラズマ科学研究センター  
・センター長

## 1. 研究目的

大気圧プラズマジェット (atmospheric pressure plasma jet, APPJ) は、簡便であることや減圧雰囲気が必要であることから、減圧雰囲気に曝することができない液体の処理への応用に向けた研究が盛んに行われておられる。しかしその多くは、シャーレやビーカー中の液体に APPJ を照射するラボスケールの研究に留まっている。将来の工業的な処理においては、液体を連続処理するために、流れを伴う液面上でのプロセスが採用されることになるかと推測される。このとき、意図的な流れがない従来のラボスケール実験と、流れを伴う液面上への APPJ 照射には、大きな違いがある。その違いとは、流れを伴う表面にはガスドラッグ効果が伴うという点である。液体への APPJ 照射において、この効果に注目した例は申請者が調べた限りではなかった。そこで、本研究において、数値シミュレーションの技法を用いて検討することとした。

## 2. 研究内容と成果

図 1 に本研究で使用したシミュレーション空間の模式図を示す。この図中の底面が流水表面である。今回の計算では、ガスドラッグの効果を調べることを主たる目的としたため、APPJ については極度に単純化し、APPJ から供給される活性種は、準安定 Ar 原子  $\text{Ar}(^3\text{P})$  のみ

とした。すなわち、すべての一次反応は  $\text{Ar}(^3\text{P})$  によって引き起こされる。これは、微量の水蒸気を含む Ar ガスの誘電体バリア放電に関する以前の我々の報告にて妥当性が確認されている。APPJ ノズルの先端における  $\text{Ar}(^3\text{P})$  の数密度は報告例 ( $6 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ ) とした。水面から供給される水蒸気フラックスは、 $\text{H}_2\text{O}(\text{Liq}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{Gas})$  という水の凝縮と蒸発の可逆反応で再現した。

図 2(a1), (b1), (c1) は静的な液面に APPJ を照射した場合の速度場、 $\text{H}_2\text{O}$  の分布、OH ラジカルの分布である。図 2(a2), (b2), (c2) は 0.5 m/s でスライドする液面に APPJ を照射し

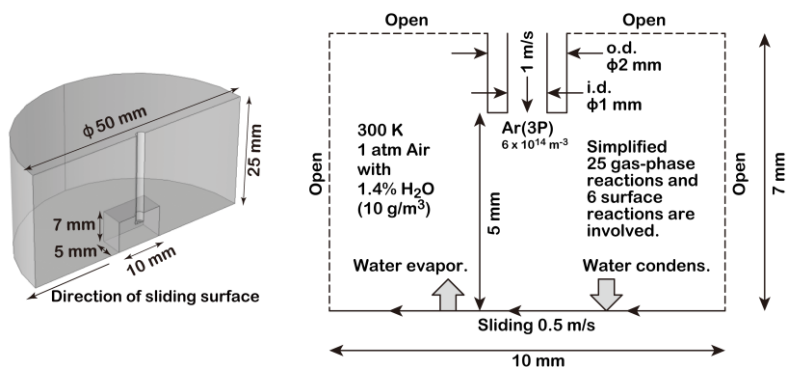


図 1. シミュレーション空間の三次元鳥瞰図と APPJ ノズル近傍の断面図。

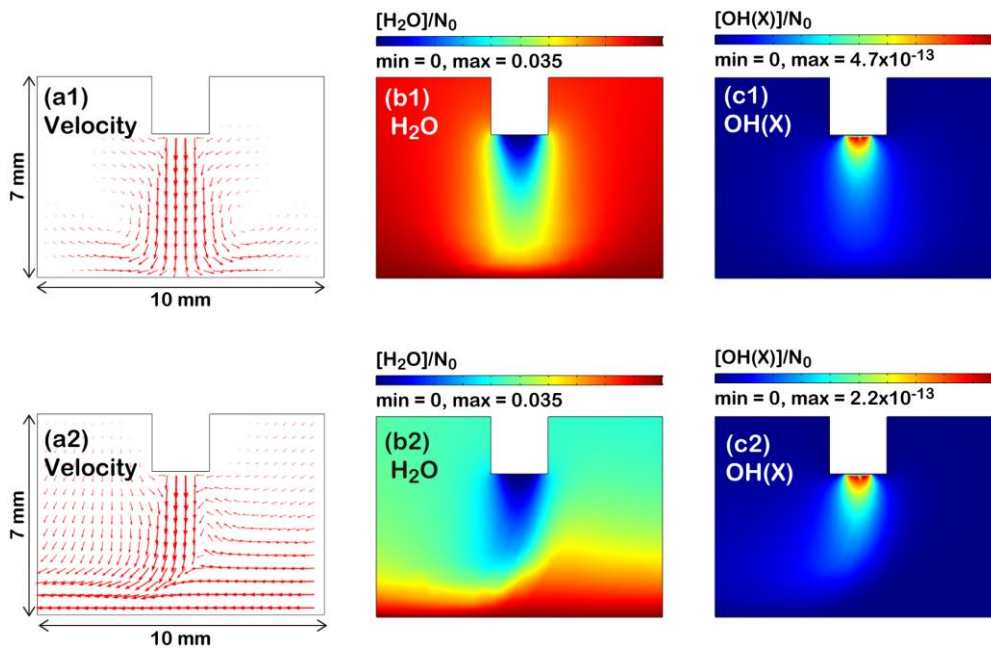


図 2. 蒸発を伴う流れる液面上に APPJ を照射したときの、(a) 速度場、(b) Ar, (c) H<sub>2</sub>O, (d) Ar(<sup>3</sup>P), (e) O(<sup>3</sup>P), (f) OH の密度分布。

た場合である。両者を比較すると、ガスドラッグによって H<sub>2</sub>O の分布が流れに沿ってボウイングしていることがわかる。また、それにもなって、H<sub>2</sub>O を起源とする OH ラジカルの分布もボウイングしている。図 3 は、液面に飛来する OH ラジカルのフラックスである。液体が流動すると、気相中の空間分布にボウイングが起こるだけではなく、フラックスが 1/6 程度まで低下している。これは、流れる液面によるガスドラッグによって APPJ 領域に供給される雰囲気ガス（今回は水蒸気を含む空気）との反応により、OH ラジカルの消滅反応が助長されるためである。以上の結果は、流水に APPJ を照射する際に、OH ラジカルを効率良く利用するためには、雰囲気ガスを不活性ガスにすることが有益であることを示唆している。

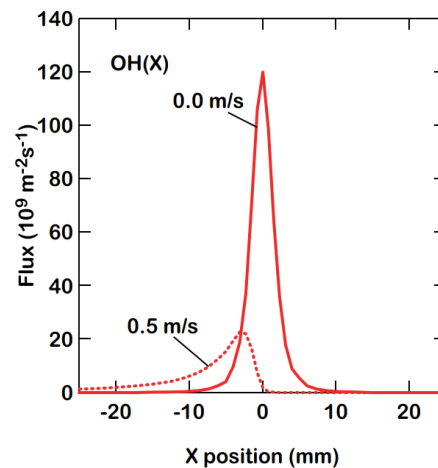


図 3. OH ラジカルのフラックスの空間分布。

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ T. Shirafuji, J.-S. Oh, Reaction kinetics of active species from an atmospheric pressure plasma jet irradiated on the flowing water surface, J. Photopolym. Sci. Technol., 32, 535-540 (2019-06).

<国際・国内会議>

- ・ 白藤 立, 呉 準席, 大気圧プラズマジェットから水面に供給される OH ラジカルフラックスの水面流速依存性, 2019 年日本表面真空学会学術講演会, つくば国際会議場, 2019 年 10 月 28 日~30 日.

# PVA-KI を用いた活性ラジカル計測法の開発

## Development of reactive radical measurement method with PVA-KI

松浦寛人・大阪府立大学・研究推進機構・教授  
朝田良子・大阪府立大学・研究推進機構・助教  
古田雅一・大阪府立大学・研究推進機構・教授  
武村祐一郎・近畿大学・理工学部・准教授  
豊田浩孝・名古屋大学・プラズマ科学部門・教授

### 1. 研究目的

本研究は、放射線の化学線量計として最近提案された polyvinyl alcohol(PVA)とヨウ化カリウム(KI)の混合物を新たなラジカル計測のための化学プローブとして利用するための基礎データの収集を目的とする。既存のヨウ素—デンプン系に比べて、PVA—KI は高感度で、人体にも無害、作成が容易、安価で廃棄処理しやすいなどの利点を持つが、呈色反応の要件(温度や pH)が未だに明確化されておらず、ラジカル濃度との校正も不十分である。本研究では、これらの点を補うデータの取得をめざす。

### 2. 研究内容と成果

本研究では、合成時に水分を添加し水溶液状にしたサンプルへの誘電体バリア放電プラズマジェットの照射実験を繰り返し、呈色反応の再現性の確認を試みた。様子が異なることを見出した。当初、照射実験を繰り返すたびに色の変化が異なり、化学線量計の分野での公表データを再現することができず、反応に寄与する電子のエネルギーの影響を疑ったほどであった。

しかしながら、PVA と KI を合成した後の経過時間に注意して、データを整理すると図 1 に示すように、赤色の変化がプラズマ照射時間とともに増大することが確認できた。合成直後のサンプルはプラズマ照射により、吸光度が波長 490 ナノメートル付近でピークを示す。しかしながら、3 日以上室温保存されたサンプルは、プラズマ照射により色が薄く黄色化し、吸光度スペクトルが全く異なることが確認できた。すなわち、PVA—KI の呈色反応を校正し、液中に生成されていると予想される活性酸素ラジカルの定量測定に用いるためには、サンプルの保存条件に注意すべきことが初めて明確とな

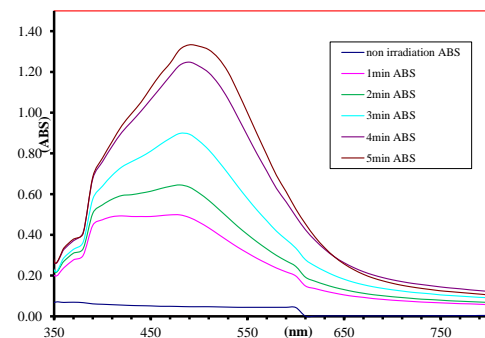
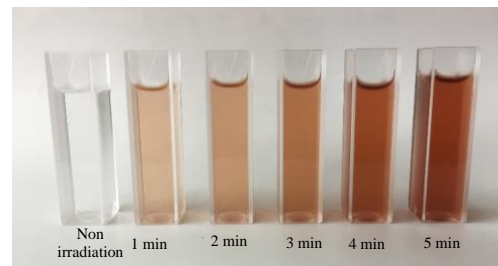


図 1. ヘリウムプラズマ照射された PVA-KI 液状サンプルと吸光度スペクトル

った。今後は、異なる放電条件でのプラズマ照射の効果の比較にも適用する予定である。

また、合成時に水分を減らしゲル状にしたサンプルは様々なプラズマ照射条件でのラジカル生成の可視化を容易にした。一例として、我々のグループではガラス漏斗にヘリウムガスを流してプラズマジェットを拡大することに成功しているが、PVA-KIを使うことにより、ラジカル生成領域がほぼ一様に拡大されていることが可視化されている。図2はその一例である。サンプル合成から時間を経た実験であるため、色の変化が違っているが、およそ直径4センチの領域で一様にラジカル生成が起こっていることが確認できる。

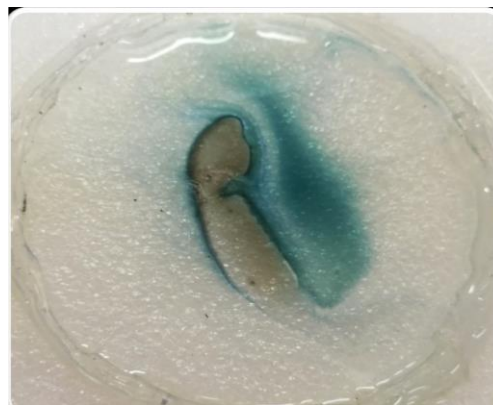


図2. 拡張されたプラズマジェットで照射された PVA-KI サンプル。

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- ・なし

#### <国際・国内会議>

- ・ T.N.Tran, B.Ouanthavinsak, “Atmospheric pressure plasma source for a wide-long time irradiation”, 12th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Jeju, September 1-5, 2019.
- ・ H.Matsuura, B.Ouanthavinsak, Transmittance Spectra of Polyvinyl Alcohol - Potassium Iodine irradiated by Atmospheric Pressure Plasma Jet”, 41st International Symposium on Dry Process, Hiroshima, November 22-23, 2019.
- ・ T.N.Tran, H.Matsuura, Improvement of Discharge Performance for Long Time Irradiating with Atmospheric Plasma Gas Discharge”, 41st International Symposium on Dry Process, Hiroshima, November 22-23, 2019.
- ・ 松浦寛人, 松井良樹, “プラズマジェット改良研究への化学プローブの応用”, プラズマ核融合学会第36回年会講演会, 中部大学, 2019年11月28日～12月2日.
- ・ H.Matsuura, T.N.Tran, “Effect of insulation oil on the stability of dielectric barrier discharge jet”, 11th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, Kanazawa, December 11-14, 2019.
- ・ B.Ouanthavinsak, H.Matsuura, “Expansion of Atmospheric Pressure Plasma with a Glass Plate”, 11th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, Kanazawa, December 11-14, 2019.

# プラズマと微細構造との相乗効果による 熱交換器フィン表面の高機能化

Synergy effect of plasma and micro-structure  
for highly functionalized fin surface of heat exchanger

佐々木 実・豊田工業大学・工学部・教授

Nyuyen Hai Minh・豊田工業大学・部局・ポストドクトラル研究員

石川 健治、堀 勝・名古屋大学・バイオシステム科学部門・教授

## 1. 研究目的

ガソリン車から電気自動車への移行が進むが、これに伴って、様々な車部品に変更が求められる。カーエアコンにとっては、エンジンの熱源が無くなることになり、冬季暖房モードで外気から熱を取り入れるため、熱交換器は外気よりも低温となる。水や霜が熱交換機フィンに付着して取れないと、熱交換効率が下がる。水や霜を除去するためのエネルギー消費の増大が課題となる。すなわち、熱交換機フィンに水や霜が付かない、または付いても簡単に除ける防霜・超撥水機能が求められる。

本研究ではバイオミメティクスの観点から、ロータス効果に着目した。熱交換器フィンに蓮の葉を模した凹凸を形成することで、撥水性をより強くできる。生産性を考えると、微細な凹凸をまず金型に創り、フィンのアルミ材に形状をプレス転写することを目指す。プレス転写は短時間で進み、薬品類を使わない長所がある。元々の金型に微細な凹凸を作る加工法が研究課題となる。加工法はいくつか考えられるが、切削などの機械加工やレーザ加工の一点加工を繰り返す方法では、構造のピッチが例えば  $10\mu\text{m}$  となると、わずか  $1\text{cm}^2$  の領域で 100 万個の凹凸を一点ずつ加工する必要に迫られるため、加工時間とコストが現実的でなくなる。研究代表者が専門とする微細加工技術を導入し、金型に微細な凹凸を全面一括で製作した。

なお、フッ化炭素ガスを用いたプラズマを金属表面に照射することで、表面を撥水性の膜で覆うことは可能である。但し、表面張力が最小の材料である  $\text{CF}_3$  基であっても、水との接触角は  $120^\circ$  に留まる。これを越える撥水性を得るには、表面に凹凸構造を加えることが有効である。撥水性表面の手本となるハスの葉は、 $10\mu\text{m}$  程度の微細な凹凸構造を持つ。プラズマ堆積膜の表面形状を粗くする方法では、膜厚程度（通常は  $\text{nm}$  レベル）の凹凸に留まる。 $\mu\text{m}$  程度の凹凸を用意した上で、更にその上にプラズマ堆積膜を用意することが理想となる。熱交換器フィンの製造では、母材のアルミ材はジグザグに複雑に曲げられる。形状として  $100\mu\text{m}$  程度の凸凹を付けて実効表面積を増やす工夫は既になされている。フィン母材に、より小さな  $10\mu\text{m}$  程度の微細な凹凸構造を予め転写しておくことは、現状の熱交換器の製造方法と整合する。

## 2. 研究内容と成果

図 1(a)に模倣対象であるハスの葉の凹凸構造を示す。丸い突起物が多数ある。突起物の面内サイズ  $6\mu\text{m}$ 、高さ  $6\mu\text{m}$  を目標サイズとした。この値は、接触角を安定して大き

くし（ $158^\circ$ ）水滴を滑落し易く（滑落角  $6.6^\circ$ ）することを、正方形島状構造が二次元に並んだフォトレジストパターンに直接撥水性の膜を成膜した別実験により確認している。フォトレジストのソフト材料をマスクとし、一般的な金型材料で硬い熱処理したSKD11をイオンミリング加工した。ピッチ  $12\mu\text{m}$  の凹凸を反転させたレジストパターンを用意した。利用したイオンミリング装置は、直径3インチの領域を多点同時に加工できる。図1(b)は、凹凸付き金型表面である。窪みの密度は約70万個/ $\text{cm}^2$ と、図1(a)の約26万個/ $\text{cm}^2$ よりも緻密である。なお、図1(a)から(c)は縮尺がほぼ同一になるように調節している。イオンミリングにより、穴の面内サイズは  $6.5\mu\text{m}$  と若干広がった。穴は、一様な凹形状ではなく、口の字形の谷筋状に深く抉れて、中心部は比較的浅い。得られた金型を利用して、凹凸を熱交換フィンと類似材料であるアルミ板（材質FS003、表面粗さ  $0.007\mu\text{mRa}$ ）にプレス転写した。アルミ板面積（サイズ  $10\times 10\text{mm}^2$ ）にて換算した平均応力  $407\text{MPa}$  にて塑性変形を促した。時間は1minである。室温の冷間加工で、離型剤は使用しなかった。プレス後のアルミ板を目視観察すると、淡い虹色の回折色が現れた。図1(c)はアルミ材に転写された微細形状である。凸形状は、金型の凹形状を反転したものに対応しており、口の字形稜線の出っ張りが観られる。白色干渉計で計測したところ、基板面からの高低差は  $1.8\mu\text{m}$  であった。アスペクト比は0.28となる。ハスの葉と比べると、高低差  $6\mu\text{m}$ （アスペクト比1）の実現が次の目標となる。得られた微細凹凸付きアルミ材に、疎水性膜を付けることなく、そのまま利用して水の接触角を測定したところ、接触角が母材の  $88.2^\circ$  から  $103.8^\circ$  に増加した。なお、SKD11材を、マスクパターン状にプラズマ窒化することで、より深い凹凸形状を実現する試みも合わせて行ったが、プラズマ窒化に耐える良質なマスク材を見出すには至らなかったため、金型の加工形状は浅いものに留まった。

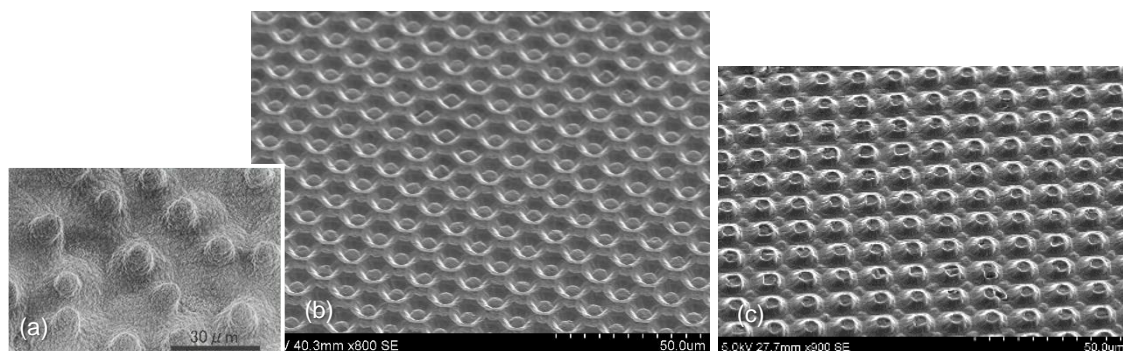


図1：(a)ハスの葉の構造（日立ハイテク Web ページから）、(b)加工した金型表面、(c)アルミ板に転写された微細構造。倍率を同じにして比較し易くした。

### 【研究成果の公表状況】

<国際会議>

- Seiya Fujita and Minoru Sasaki, Microtextured die for forming super water-repellent structure, 12th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma 2020), 10P3-42, Nagoya, 8-11 March 2020（新型コロナウイルス問題で会は開催されないが、予稿集掲載により発表扱い）。

# SiC エッチング用プラズマの計測およびシミュレーション

## Measurement and simulation of plasma for SiC etching

高木茂行・東京工科大学・工学部・教授

高橋空路, 若佐裕太・東京工科大学・サステイナブル工学研究科・院生

関根誠・名古屋大学・低温プラズマ科学センター・特任教授

### 1. 研究目的

SiC パワーデバイスには、低抵抗で高速スイッチングが可能であり、次世代の省エネルギーデバイスとして自動車や鉄道車両への応用が期待されている。エッチングプロセスの開発にプラズマシミュレーションを活用し、プロセス開発の効率化を目指す。プロセス用プラズマの電子密度を測定するとともに、シミュレーションを使って、現実のプラズマを高度に再現したプラズマシミュレーションを構築する。2019 年度は、対象ガスを Ar とし、実験結果とシミュレーションの比較を行った。

### 2. 研究内容と成果

#### 2.1 研究内容

##### (1) プラズマ電子密度の測定

実験には 2 周波の容量結合プラズマ装置を用いた。図 1 に装置の断面を示す。下部電極の直径は 4 インチであり、プロセスガスは上部電極から供給される。上部電極と下部電極の周波数は、それぞれ 60MHz, 2MHz で、投入電力は 400W と 500W である。上チャンバのガス圧は 4Pa, Ar ガス流量は 50sccm である。吸収プローブを使って、ウエハより 23mm の高さで、センターとエッジ（センターから 35 mm位置）で電子密度を測定した結果、Center が  $1.46 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , Edge が  $1.36 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  となった。

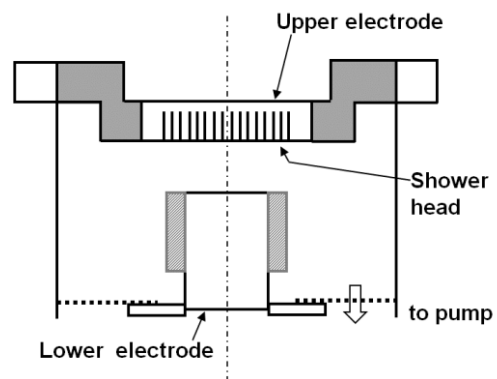


図 1 2 周波プラズマの装置断面図

##### (2) プラズマシミュレーション

プラズマシミュレーションにはペガサスソフト (株) の PHM を、ガス流れには同社の中性粒子シミュレーション NMEM を用いた。図 2 に示すように、プラズマシミュレーションで電子と Ar の衝突反応を計算し、生成された粒子と中性粒子を流れのシミュレーションに反映させてガス状態を計算することで、2つのシミュレーションを練成計算している。ガス反応では、Ar と電子の弾性衝突、Ar<sup>+</sup>の励起、Ar\*の電離反

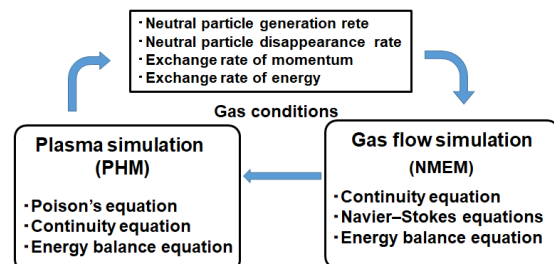


図 2 プラズマシミュレーションの構成

応を加えている。

プラズマシミュレーションと中性粒子シミュレーションに、チャンバの動作条件を入力し、電子密度を計算した。シミュレーション結果を、図3に示す。中心から半分の断面を円筒座標系で計算している。この結果から、電子密度を測定したプローブ位置での電子密度を求めた。図4(a)は、中心から2mmの位置、(b)はセンターから35mmの位置での高さ方向の密度分布である。

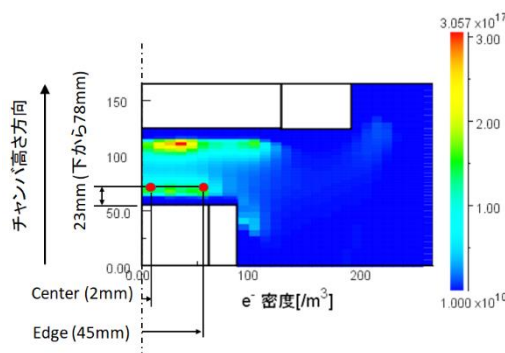


図3 シミュレーションの計算結果

(a)を中心から2mmとしたのは、0mmは対象中心で、計算的に特異点となっているため、2mmだけ離れた位置を選んだためである。

下部電極、上部電極の両側でプラズマが生成され、2つのピークを持つ分布となっている。ウエハから23mmのプローブ位置での電子密度は、センターで  $0.908 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 、エッジで  $0.920 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  となった。(1)での実験結果との誤差はセンターで-37.6%、エッジで-32.4%となった。実測との差が比較的大きくなるプラズマシミュレーションとして

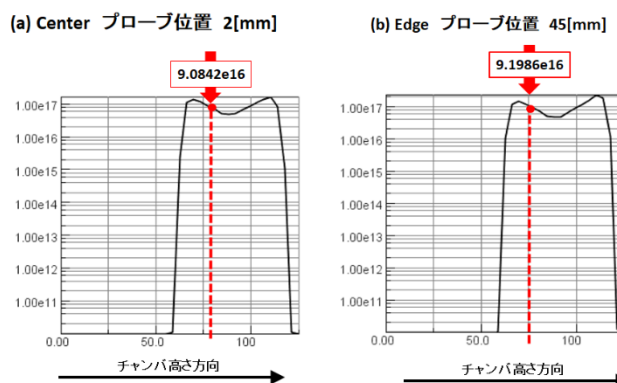


図4 プローブ位置での電子密度

は、実験との誤差が1桁以内に収まり良好な結果と考えられる。

## 2.2 研究成果

今回の研究を通して得られた成果は、次の2点である。

- ①ガス流れを加えたシミュレーションモデルの構築: 今回のプラズマシミュレーションでは、ガス流れで含めたモデル化を行っている。実験とシミュレーション結果の比較から、Ar ガスプラズマで、電子密度を1桁以内で計算できるガス流れを加えたプラズマシミュレーションモデルを構築することができたことが研究成果である。
- ②精度の高いプラズマシミュレーションモデルを開発する体制の確立: この研究を通して、実測結果とシミュレーション結果を比較し、実験結果をシミュレーションに反映させ、精度の高いシミュレーションモデルを構築する体制を確立することができた。

### 【研究成果の公表状況】

- Shigeyuki Takagi, Takumi Chikata, Makoto Sekine, Plasma simulation for dual-frequency capacitively coupled plasma incorporating gas flow simulation, ISPlasma, Nagoya University, March 8-11, 2020.



# カーリングプローブの熱負荷耐性の向上

## Improvement of endurance for thermal load in Curling Probes

中村圭二・中部大学・工学部・教授

小川大輔・中部大学・工学部・講師

豊田浩孝・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・教授

### 1. 研究目的

カーリングプローブは、低圧力の低温プラズマにおける電子密度の計測ツールとして開発されたが、プラズマに長時間暴露をするとプラズマからの熱負荷によりプローブ特性が変化してしまう課題が残っている。そこで本研究では、そのようなカーリングプローブの熱的な課題の原因を探るとともに、プローブの耐熱特性の改善を試みることによって、プローブの適用範囲の拡大に資する研究を行いたい。

### 2. 研究内容と成果

耐熱性を向上させるため、同軸ケーブルとして従来使用しているテフロン製（常用温度 $<100^{\circ}\text{C}$ ）に代えてポリイミド製（常用温度 $<300^{\circ}\text{C}$ ）のケーブルを採用した。さらにこのケーブルの周りを水で冷却する構造にした。このように改造したカーリングプローブの写真を Fig. 1 に示す。プローブヘッド部は石英管（外径 10 mm）で覆われており、プローブの全長は 550 mm であり、NW25 フランジを介してプラズマ容器に装着した。

Fig. 2 は、プラズマがない状態の室温におけるカーリングプローブの共振特性をネットワークアナライザーで調べた例である。図の下の行にあるように、共振周波数は 2056.9 MHz であり、共振の深さは -43.38 dB と低く、テフロン製ケーブルに比べて信号が非常に小さかった。このように信号が弱くなった原因は、ポリイミド製ケーブル

のマイクロ波帯における減衰率が、テフロン製に比して桁違いに大きいためである。共振の半値幅が広がったこともこの事に起因していると考えられる。

次に、製作した水冷カーリングプローブの耐熱性能を調査するため、温度調整可能な電気炉内（最高温度  $300^{\circ}\text{C}$ ）にプローブのほぼ全長を挿



Fig. 1 製作した高温用カーリングプローブの写真

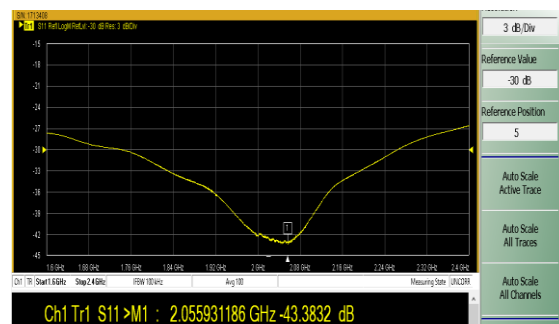


Fig. 2 カーリングプローブの共振特性

入し、共振周波数をネットワークアナライザで測定した。この実験はプラズマ無しの大気中で行われた。

その測定結果を横軸に炉内の温度をとり、縦軸に共振周波数をとって示したのが Fig. 3 である。30°Cから230°Cまで昇温したが、図のように共振周波数はほぼ一定であり、水冷しない通常のカーリングプローブのように温度ドリフトをすることはなかった。なお、プローブの挿入パイプは水冷されているので冷たいままであった。

以上のことから、本研究では以下の結論が得られた。

- (1) カーリングプローブの共振周波数は水冷によって安定化することができた。温度ドリフトがないので、極めて低いプラズマ密度による微小な共振周波数シフトも精密に測定できると期待される。また、プローブ表面に堆積する薄膜の厚さについても、精度よく安定に測定できると思われる。
- (2) 今回はポリイミド製の減衰の大きいケーブルを用いたため、プローブの検出信号が極端に小さくなった。高温環境下であっても、水冷していれば通常のテフロン製ケーブルが使えるのでその方向で進め、実際にプラズマに適用してその有用性を実証していくのが次の課題である。

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 菅井秀郎、中村圭二、小川大輔、小田晃大、小島達也、プラズマプロセス中のダブルカーリングプローブを用いた薄膜と電子密度の同時測定、プラズマ・核融合学会第36回年回、中部大学、2019年11月29日～11月2日

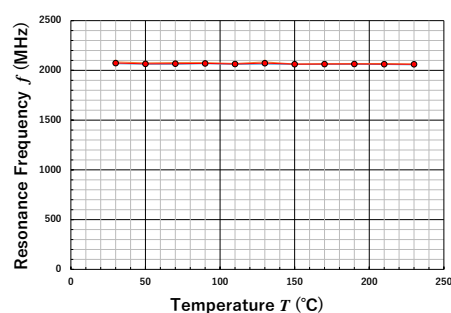


Fig. 3 共振周波数の環境温度に対する変化の測定

# He-H<sub>2</sub> 極低温再結合プラズマにおける準安定 He 原子測定

Measurement of metastable He atom  
in very low-temperature He-H<sub>2</sub> recombining plasma

荒巻光利・日本大学・生産工学部・教授  
金森裕也・日本大学大学院・生産工学研究科・M2  
佐々木祐輔・日本大学大学院・生産工学研究科・M1  
松田悠・日本大学大学院・生産工学研究科・M1  
田中宏彦・名古屋大学大学院工学研究科・助教  
大野哲靖・名古屋大学大学院工学研究科・教授  
梶田信・名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授

## 1. 研究目的

非接触プラズマ生成によるダイバータ板への熱輸送制御は、核融合発電の最重要課題の一つである。非接触プラズマは、電離進行プラズマ中の電子およびイオンが拡散しながら中性原子・分子と相互作用することで冷却され、再結合断面積が増加することで生成される。従って、非接触プラズマの生成メカニズムを理解し制御するには、電子・イオン・中性原子の温度・密度の相関関係を明らかにすることが不可欠となる。プラズマからの発光スペクトル比によって電子の温度・密度を得る線強度比法は、簡便な測定法だが、プラズマ内部のエネルギー準位密度に依存しているため、実験データの適切な評価には素過程の理解が不可欠となる。近年の非接触プラズマの研究で、ヘリウムプラズマに水素を添加することで発光スペクトルが大きく変化することが報告されている。このことは、分子活性化再結合に係る素過程がヘリウム原子のエネルギー準位密度分布に影響を与えていることを示しており、その理解が求められている。本研究では、ダイバータプラズマ模擬実験装置 NAGDIS-II (名古屋大学) を用いて He-H<sub>2</sub> 極低温再結合プラズマを生成し、波長可変半導体レーザー吸収分光法 (TDLAS) による準安定ヘリウム原子の温度・密度測定と発光分光測定を同時に行い、水素添加による影響を調べる。

## 2. 研究内容と成果

NAGDIS-II では、放電部で生成されたプラズマがプラズマテスト部を拡散しながら冷却されることで、電離進行プラズマから再結合プラズマへと遷移する。本研究では、装置上流のプラズマ生成部からヘリウムを導入してヘリウムプラズマを生成し、下流部から水素を添加することで He-H<sub>2</sub> 再結合プラズマへと遷移させる。図 1 に示すプラズマテスト部の下流にて、水素分圧を変化させつつ、TDLAS による準安定ヘリウム原子測定と発光分光を行った。

ガス圧 5mTorr で生成したヘリウムプラズマに水素添加して測定した準安定ヘリウム原子温度・密度の水素分圧依存性を図 2 に示す。水素を 0~3 mTorr 添加することで、

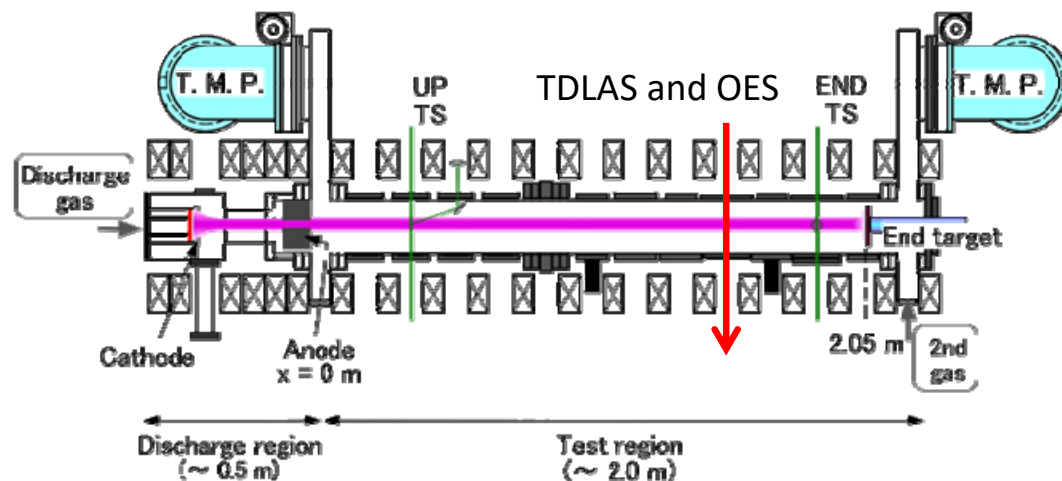


図1 実験装置.

準安定ヘリウム原子の温度、密度ともに急激に減少している。準安定ヘリウム原子の密度の減少は、水素分子によるクエンチによるものと考えられる。水素分圧が3 mTorr以上では、密度、温度ともに上昇している。このことは、分子活性化再結合により、準安定ヘリウム原子がヘリウムイオンの中性化によって生成されていることを示唆している。図3にヘリウム原子の発光スペクトルの水素分圧依存性を示す。それぞれの発光線強度は、純ヘリウムプラズマでの測定値で規格化されている。水素分圧が3 mTorr以上の領域で、いくつかの発光スペクトルは大きく変化している。線強度比を適切に評価するには、これらの遷移の上準位を生成している素過程を理解する必要がある。今後は、ヘリウムのみで生成された再結合プラズマと He-H<sub>2</sub> 再結合プラズマでの測定結果を比較することで、分子活性化再結合によって生成された励起状態が発光スペクトルの強度比に与える影響を調べる。

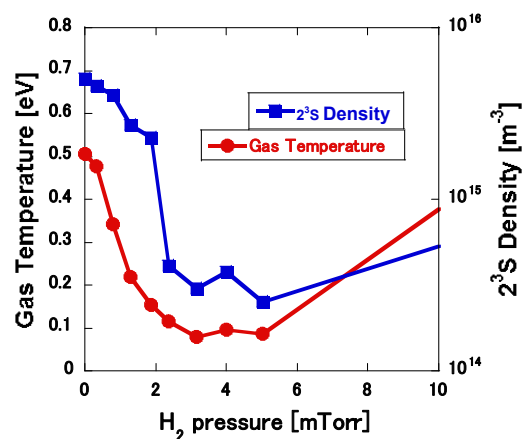


図2 準安定ヘリウム原子温度・密度の水素分圧依存性.

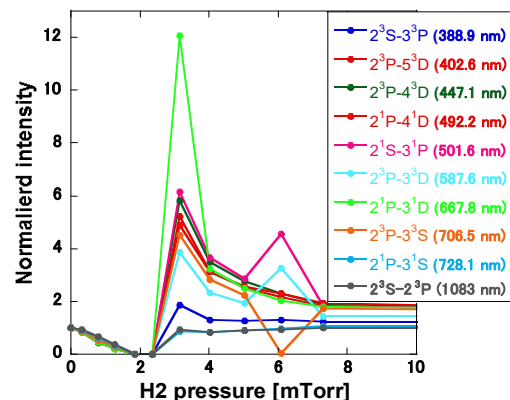


図3 発光スペクトルの水素分圧依存性.

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 松田 悠, 金森裕也, 鷹野大輝, 田中宏彦, 梶田 信, 大野哲靖, 荒巻光利, 条件付き平均法を用いた吸収分光法による再結合プラズマ中の揺動計測, プラズマ・核融合学会 第36回年会, 中部大学(春日井キャンパス), 2019年11月29日-12月2日.

# 複合材料としてのカーボンナノチューブのプラズマ処理の効果

## Effect of Plasma Treatment on Carbon Nanotubes as a Composite Material

小川大輔・中部大学・工学部・講師

中村 圭二・中部大学・工学部・教授

堀 勝・名古屋大学・バイオシステム科学部門、産官学  
連携部門・教授

### 1. 研究目的

これまでの先行研究では、カーボンナノチューブをプラズマ表面処理を行うことで、複合材料としてそれ自身の持つ機能をさらに向上させることができることがわかっている。本研究は、有機物との複合材料、とくに本材料の耐摩耗特性に着目して、カーボンナノチューブのプラズマ処理の効果について、これまでよりもさらに深く調査を行い、ナノチューブに対するプラズマの効果についての理解をさらに進め、ナノチューブの材料としての可能性を最大限に引き出す目的で進められた。

### 2. 研究内容と成果

先行研究によると、カーボンナノチューブに、窒素と二酸化炭素で生成されたプラズマをさらすことにより、ナノチューブ上にイソシアネート基が修飾されることがわかっている。しかし、これまで進めてきた研究では、プラズマにさらす前のナノチューブに前処理を施すことは事実上なく、その状態がいつも同程度のものになっているかについては疑問があった。そこで、本研究では、プラズマ処理を行う前に行う処理の効果が、プラズマによる修飾具合にどのように影響があるかについて調査を行った。ここではプラズマによる官能基修飾の具合の増減は、プラズマにさらされるナノチューブの表面積に依存すると考えたため、その表面積を増やすために、まずは、ナノチューブをプラズマプロセス中に攪拌させることを行なった。しかし、攪拌による効果が目立って見られなかったため、超音波処理がナノチューブの塊をほぐす役割があることに着目し、ここでは前処理として、超音波処理を行ったときの修飾具合について調査を行った。

図1は今回の調査の結果の中で得られた代表的なグラフを示しており、プラズマ処理の前に行った超音波処理の効果について示している。その効果を見るために、今回は、1) プラズマをさらしていないナノチューブ、2) プラズマにさらしているものの一切の前処理をしていないナノチューブ、3) プラズマにさらしたナノチューブで、テトラヒドロフラン (THF) につけて超音波による前処理を行っていないナノチューブ、4) THF 中で超音波による前処理を行ったあとにプラズマにさらしたナノチューブ、の4つのナノチューブを用意し、その修飾率を比較することで、調査を行った。

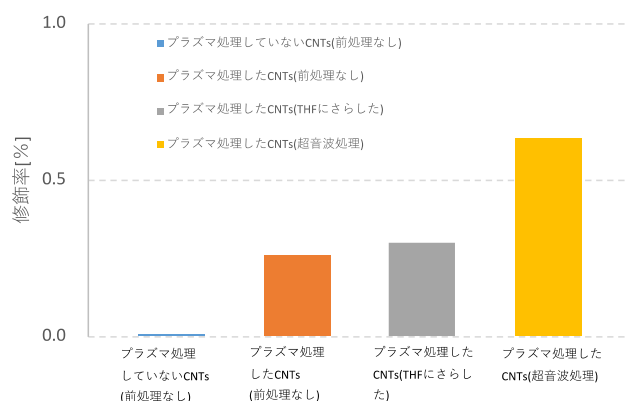


図1 プラズマ処理に前に行う超音波処理のカーボンナノチューブに対するイソシアネート修飾率に与える影響

図1で見られるように、プラズマ処理を行う前に、超音波で前処理をすることによりその修飾率を向上させることができ、またその効果は THF にさらしたものではないということがわかった。これまでの研究によると、ポリウレタンの耐摩耗性はカーボンナノチューブの持つイソシアネート基の量に応じて向上することがわかっているため、プラズマ処理による修飾具合を改善するための前処理として、超音波処理が有効であることがわかった。

### 【研究成果の公表状況】

#### <原著論文>

- Daisuke Ogawa, Kohei Nishimura, Hideo Uchida, Keiji Nakamura, Effect of Pre-treatment with Ultrasonic Vibration for Plasma-processed Multi-walled Carbon Nanotubes, Journal of Vacuum Science Technology, 現在査読中.

#### <国際・国内会議>

- 小川大輔, 内田秀雄, 中村圭二, 多層カーボンナノチューブのプラズマ表面加工における前処理の効果, 第67回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学, 2020年3月12日から15日.
- Daisuke Ogawa, Hideo Uchida, Keiji Nakamura, Effect of Plasma Processing for CNT Application as a Composite Material, 12<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 13<sup>th</sup> International Conference on Plasma-Nano Technology and Science.

# ESR によるプラズマ改質微粒子の表面状態の研究

Surface study of plasma-modified fine particle by Electron Spin Resonance

寺嶋和夫・東京大学・新領域創成科学研究科・教授

伊藤剛仁・東京大学・新領域創成科学研究科・准教授

後藤 拓・東京大学・新領域創成科学研究科・大学院生（博士3年）

長山海澄・東京大学・新領域創成科学研究科・大学院生（修士1年）

伯田幸也・産業技術総合研究所・先端オペランド計測技術

オープンイノベーションラボラトリ・ラボチーム長

清水禎樹・材料・化学領域 ナノ材料研究部門・グループリーダー

石川健治 名古屋大学 プラズマ科学部門 教授

堀 勝 名古屋大学 バイオシステム科学部門 教授

## 1. 研究目的

低圧～大気圧～超臨界～水中環境での各種プラズマプロセスにより表面改質を行った六方晶窒化ホウ素(hBN)などの各種機能性微粒子の表面欠陥、化学結合状態などの状態の計測を通じ、エネルギー、情報、バイオ分野等への応用が進められている、微粒子を通じた機能性の更なる向上を目指す。

## 2. 研究内容と成果

これまでに我々は液中プラズマを用いた微粒子の表面改質を通じ、しなやかさと強靭性を備えた複合材料～タフコンポジット～の創成に取り組み、六方晶 BN 微粒子 (hBN) のプラズマ表面改質が、複合材料内での hBN の高分散性をもたらすと同時に、強靭化に結び付くことを報告してきた [1]。一方、hBN 表面に官能基が付与することを赤外吸収分光により明らかにした [2] もの、更なるプロセスおよび複合材料の最適化には、液中プラズマ表面改質の更なる理解が望まれている。hBN への水酸基付与機構を考えた際に、従来の改質手法においては、エッジ部分の-NH 基やダングリングボンド部への水酸基付与が支配的だと考えられている[3]。本研究では、液中プラズマでの hBN への水酸基付与においても、はじめから存在するダングリングボンドへの水酸基付与が支配的であるか評価するために、プラズマ表面改質 hBN のプラズマ表面改質時間に対するダングリングボンド密度変化を電子スピン共鳴(ESR)によって評価した。なお、本報告書記載内容の多くは、研究成果に記載した応用物理学会春期学術講演会予稿集にて報告済みである。

測定対象は、上記先行研究[1,2]同様、直径約 200 nm、厚み約 40 nm の平板状 hBN とした。液中プラズマ表面改質は、バイポーラパルス電源を用いて NaCl 水溶液内にて行った(詳細は文献 [1]を参照)。本研究における表面改質時間は、最長 60 分とした。表面改質後の hBN は、ろ過、洗浄を行い、80℃で 8 時間乾燥した。その後、30-50 mg の hBN を電子スピン共鳴測定装置(Bruker 社製 EMX Plus)にて測定を行った。

未処理サンプルも含め、全てのサンプルにおいて、g 値 2 付近に、hBN 面への

み形成される three-boron centers (TBC)および one-boron centers (OBC)のものと思われる 2 つのピーク [4]が観測された。TBC のシグナルは表面改質時間とともに大きな増加を示し、表面改質時間 60 分において未処理 hBN の 3 倍以上の強度を示した。一方、OBC は大きな変化を示さず、60 分の表面改質時間においても 20%以下のシグナル増加にとどまった。これらの ESR 測定結果は、主な化学修飾先である二次元構造のエッジ部のみならず、液中プラズマ表面改質では、二次元構造面へもダングリングボンドを介した修飾が可能であることを示唆する結果と考えている。熱重量損失測定では、面内への官能基修飾と矛盾しない結果も得られている。

このような改質処理での OBC や TBC ダングリングボンド形成(B-N-B 結合の切断)の先行例として、中性子線による数時間単位での照射[4]や、550 keV に加速された高速電子による OBC,TBC 形成が報告されている[5]が、溶液化学処理やプラズマ改質での TBC 形成は我々が知る限り報告されておらず、高い反応性を有する水由来のラジカル種と電子が混在する水中プラズマ独自の反応だと考えられる。本成果は近日中での論文文化を目指している。

今後は、hBN のプラズマ改質と同時に ESR 測定を行うことにより、液中プラズマによる無機粒子表面へのダングリングボンド生成機構を解明していく計画である。

[1] T. Goto, et al., Appl. Phys. Lett. 112, 101901 (2018).

[2] T. Goto, et al., J. Jpn. Inst. Met. Mater. 82, 403 (2018).

[3] W. Li et al., Tetrahedron, 72, 8557(2016).

[4] J. R. Toledo, et al., Phys. Rev. B 98, 155203 (2018).

[5] E. Andrei, Phys. Rev. B 13, 2831 (1976).

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 伊藤 剛仁, 後藤 拓, 井上 健一, 石川 健治, 近藤 博基, 堀 勝, 清水 禎樹, 伯田 幸也, 寺嶋 和夫, 液中プラズマ表面改質六方晶 BN 微粒子の ESR 測定, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学, 2020 年 3 月 12 日~15 日.

(注 2) 別紙様式 2-1 は A 4 サイズ 1 頁に、別紙様式 2-2 は図表等を含めて A 4 サイズ 2 頁になるようにしてください。



# 大気圧プラズマの化学的線量計の開発

Development of chemical dosimeter for cold atmospheric plasma

近藤 隆・富山大学・学術研究部医学系・特別研究教授  
パラス ジャベイド・富山大学・大学院医学薬学研究部・研究員  
マティ オル ラーマン・富山大学・大学院医学薬学研究部・特命助教  
ロハン モニルザマン・富山大学・外国人客員研究員  
ガボル アンドチ・富山大学・医学部協力研究員  
堀 勝・名古屋大学・センター長・バイオシステム科学部門

## 1. 研究目的

細胞などに対する大気圧プラズマ照射の様々な効果を医療・食品・農業分野へ応用する“バイオプラズマ”が非常に注目されている。プラズマ照射の効果を検証するためにはドーズ(照射量)の測定が必須であるが現在、確立した大気圧プラズマのドジメトリー(線量測定法)は存在せず当分野の研究開発において課題となっている。本提案ではバイオ分野で必須となる液相試料に対する、簡便で汎用的な化学的ドジメトリーを開発する。ヨウ化カリウムからのヨウ素イオン遊離反応を基礎とし、高感度で定量性に優れた化学線量計として将来の製品化を目指した開発を行う。また、標準化に貢献する新たな測定法を確立し、大気圧プラズマの多様な分野への拡大と産業応用に寄与する。

## 2. 研究内容と成果

異なる3機種の大気圧プラズマ生成・照射装置(a. UT original [立山マシン(株)製]、b. NU Global 社製、c. 独 Neoplastool 社製)を用いて液相試料(試薬溶液)にプラズマ照射を行い、4種類の化学効果測定手法を用いてそれぞれ化学作用を比較した。用いた測定系は、

- 1) DMPPO (5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide)をスピン捕捉剤として用いたESRスピントラップ法
  - 2) TMPD (2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidone)酸化によるニトロキシド生成
  - 3) 放射線吸収線量測定に用いられるフリッケ線量計
  - 4) ヨウ化カリウム(KI)からのヨウ素遊離測定
- である。

結果を表1に示す。最小の変化率を1として相対値として表しており、数値が高いほど高感度の測定ができ、また数値のばらつきが小さいほど異なる装置でも同様の結果が得られることを示している。その結果、4)のヨウ化カリウムを用いる手法はばらつきが小さく、かつ安価で簡便にプラズマドーズ測定が可能と考えられる。今後、この手法を中心に研究開発を進め、定量的・客観的データが取れることで、装置間の化学的性能比較が十分実現可能である。また、感度の改善は増強剤を用いることで可能と考えられる。

表1 プラズマ発生装置3機種について4種の化学効果の比較

	a. UT original	b. NU Global	c. Neoplastools™
Gas	Argon	Helium	Argon
Flow rate	2L/min	2L/min	5L/min
1) DMPO-OH	1	1	0
2) Nitroxide	3	3	1
3) Fricke	1.5	1	3
4) KI	2	1	2

**【研究成果の公表状況】**

<総説>

- ・ 近藤 隆, 大気圧プラズマの生物作用とバイオ・医療への応用, 放射線生物研究 54-2, 136-148 (2019)

<国内会議>

- ・ 近藤 隆, 大気圧プラズマによる活性種の生成と生物応答, 第72回日本酸化ストレス学会ワークショップ, 北海道立道民活動センター, 札幌, 2019年6月27日~28日.
- ・ 近藤 隆, 大気圧プラズマの生物作用とバイオ・医療への応用, 令和元年度 電気学会北陸支部学術講演会, 金沢大学, 金沢, 2020年2月18日.