

2020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	
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	1
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	4
カーボンナノチューブのプラズマによる機能化のための前処理の効果	小川 大輔 中部大学・工学部・講師	7
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	蟹江 慧 名古屋大学・大学院創薬科学研究科・助教	10
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	13
スパッタ法による変調磁界を用いた高速均一薄膜作製	川崎 仁晴 佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・教授	16
プラズマ活性溶液中のラジカル中間体のスピントラップ研究	近藤 隆 富山大学・学術研究部医学系・特別研究教授	19
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・電子光基礎技術研究部門・研究グループ長	21
微細構造付き金型創成のためのプラズマ高耐性マスクの研究	佐々木 実 豊田工業大学・大学院工学研究科・教授	24
低温プラズマ照射種子のラジカル動態	白谷 正治 九州大学・プラズマ/界面工学センター・センター長/教授	27
誘電体板越しのプラズマ弾丸伝播に関する研究	白藤 立 大阪市立大学・工学研究科・教授	30
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生成・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	33

2020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	
大気圧低温プラズマを用いた窒化マグネシウム合成	全 俊豪 東京工業大学・工学院電気電子系・助教	36
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	高木 茂行 東京工科大学・工学部 教授	39
細胞培養電極向けin-situ リンドーピングSiC コート CNW電極開発	竹内 和歌奈 愛知工業大学 工学部 准教授	43
熱プラズマにより大量生成したナノ粒子の表面分析	田中 康規 金沢大学・電子情報通信学系・教授	46
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	49
耐熱性カーリングプローブの共振特性の改善	中村 圭二 中部大学・工学部・教授	52
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 (II)	布村 正太 産業技術総合研究所・電子光基礎技術 研究部門・上級主任研究員	56
プラズマ励起半導体触媒による常温メタン転換	野崎 智洋 東京工業大学・工学院機械系・教授	59
低温プラズマプロセスを用いた 高性能カーボンナノの複合材料の探索研究	平松 美根男 名城大学・理工学部・教授	62
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・特任教授	65
PVA-KI を用いた活性ラジカル計測法の開発	松浦 寛人 大阪府立大学・研究推進機構・教授	68
局在表面プラズモン効果とパルスレーザーを組み合わせた 殺菌手法の研究	松本 貴裕 名古屋市立大学・芸術工学研究科・教授	71
低温プラズマ殺菌による 植物形質転換培地中アグロバクテリウムの除去	吉岡 泰 名古屋大学・理学研究科・准教授	74
プラズマジェットプルーム中のガス温度制御性の向上	吉村 信次 核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授	77

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：伊藤 昌文

所属機関・部局・職名：名城大学・理工学部・教授

連絡先 住所：〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口1-501

TEL：052-838-2306

E-Mail：ito@meijo-u.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	プラズマとバイオ試料との相互作用解析手法の開発		
	英文	Development of methods for analyzing interaction mechanism between plasma and bio samples		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	伊藤昌文・名城大学・理工学部・教授	
		研究分担者	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	
		センター担当教員	プラズマ科学部門：近藤 博基	
	英文	研究代表者	Masafumi Ito, Meijo Univ., Professor	
		研究分担者	Takayuki Ohta, Meijo Univ., Professor Shinya Kumagai, Meijo Univ., Professor	
		センター担当教員	Hiroki Kondo, Div. of Plasma Science	
研究実績概要 (成果等)	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）分光装置等を用いて解析して、以下のような成果を得た。①酸素ラジカル照射したトリプトファン含有リン酸緩衝液中では、脂質二重膜の流動性が増加し、脂質分子が切断されていることを見出した。②大気圧プラズマをグルコースに照射すると SFG スペクトル強度が変化し、OH ラジカルの脱水反応により表面分子の変性が起きている可能性を見出した。③一細胞レベルでプラズマを選択的に照射する実験装置と Multiplex CARS 顕微鏡とを組み合わせる実験を行い、プラズマ照射によるラマンスペクトルの変化の観測に成功した。			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)				

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、タンパク質、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液中高速原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy :AFM)、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、電子スピン共鳴(ESR)装置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、糖鎖との反応素過程解析手法の開発

昨年度は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酸素ラジカルを照射した溶液により脂質二重膜の流動性が低下することを発見し報告したが、本年度はさらに殺菌能が高いことが判明したトリプトファン含有リン酸緩衝液中の脂質二重膜に酸素ラジカルを直接照射し、脂質二重膜の流動性がどのように変化するかを調査した。その結果、酸素ラジカルを照射した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とは大きく異なり、脂質二重膜の流動性が増加することを発見した。さらに酸素ラジカルを照射したトリプトファン含有リン酸緩衝液を間接的に脂質二重膜に作用させても同様に流動性が増加することを確認した。この原因をさらに調査するために、トリプトファン含有リン酸緩衝液中の脂質二重膜に酸素ラジカルを直接照射した溶液を LC/MS により分離解析したところ、脂質分子が切断され、過酸化されていることが判明した。

また、昨年度は SFG 分光を用いてプラズマによる脂質二重膜の反応素過程を解析したが、本年度は糖鎖のモデルとしてグルコース分子とプラズマとの反応素過程を解析した。その結果、(1)空気-グルコース表面は疎水基が支配的であること、(2)プラズマ照射によってグルコース表面分子の配向の変化はなく、プラズマによる化学反応によって表面分子が変性すること、(3)プラズマ照射による OH ラジカルの化学反応で脱水反応が起きている可能性あること、を見出した。

2.2 プラズマ誘起細胞内物質動的变化観察手法の開発

これまでに開発した一細胞レベルでプラズマを選択的に照射する実験装置と、Multiplex CARS 顕微鏡とを組み合わせる実験を行った。その結果、飽和炭化水素を示している -2850cm^{-1} 付近でピークを観測に成功した。また、3 分間のプラズマ照射前後のラマンスペクトルを比較したところ、照射後の方が強い活性を示す可能性を見出した。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- N. Iio, N. Iwata, T. Ryugo, M. Hori and M. Ito, Effect of oxygen radical-treated L-Tryptophan on the fluidity of supporting lipid bilayer, 13th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlsma2021) 14th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2021), Online, 2021.3.7-11
- T. Namizaki, N. Iio, N. Iwata, T. Ryugo, M. Hori and M. Ito, Effect of oxygen-radical-treated L-tryptophan solutions on intramembrane fluidity of supported lipid bilayers, 13th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlsma2021) 14th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2021), Online, 2021.3.7-11.
- Y. Yoshida, T. Ohta, K. Ishikawa and Masaru Hori, IR spectra of monosaccharide treated with atmospheric pressure plasma using sum frequency generation spectroscopy, 13th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlsma2021) 14th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2021), Online, 2021.3.7-11.

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：江利口浩二

所属機関・部局・職名：京都大学・大学院工学研究科・教授

連絡先 住所：〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 京都大学大学院

工学研究科 C クラスタ C3 棟 b 号館 b3S16

TEL : 075-383-3786 FAX : 075-383-3786

E-Mail : eriguchi.koji.8e@kyoto-u.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	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		
	英文	Study of defect generation in materials by plasma exposure		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	江利口 浩二・京都大学・大学院工学研究科・教授	
		研究分担者	占部 継一郎・京都大学・大学院工学研究科・助教 久山 智弘・同上・博士後期課程 2 年 濱野 誉・同上・博士後期課程 1 年	
		センター担当教員	関根 誠・プラズマ科学部門	
	英文	研究代表者	Koji Eriguchi	
		研究分担者	Keiichiro Urabe Tomohiro Kuyama Takashi Hamano	
		センター担当教員	Makoto Sekine	
研究実績概要 (成果等)	<p>プロセスプラズマ曝露された材料の長期信頼性予測モデル構築を目的として、過渡電流解析を用いてシリコン酸化膜中欠陥のエネルギー準位分布を実験的に同定した。その結果、プラズマ曝露条件に依存した欠陥準位分布が形成されること、また実動作中の電氣的ストレスにより欠陥準位分布が変化することを明らかにした。</p> <p>(1) 濱野誉, 占部継一郎, 江利口浩二: 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 2020 年 9 月 8 日~11 日, オンライン開催, 11p-Z03-5.</p> <p>(2) T. Hamano, K. Urabe, and K. Eriguchi: Proc. 52nd Int. Conf. Solid State Devices and Materials (SSDM), 705-706 (2020).</p>			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	特になし。			

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 2 年

濱野誉・京都大学・大学院工学研究科・博士後期課程 1 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は、最小加工寸法がサブ 10nm 世代へとその微細化は進化している。近年の超微細加工プロセスにおいては、例えば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が問題視されている。これまで我々は、Si 系絶縁膜に対するプラズマ誘起欠陥の影響として、誘電率変化[1]、リーク電流増加[2]、信頼性寿命劣化[3]を報告してきた。欠陥形成を考慮したデバイス特性、信頼性の予測モデル構築には、プロセス条件によって変化する欠陥パラメータ（欠陥密度、電子状態、右図）の同定が必要である[3,4]。本研究では電圧ストレス印加後に絶縁膜から放出される過渡的な電流とバンドギャップ内の欠陥エネルギー準位の関係に着目し、シリコン酸化膜中のプラズマ誘起欠陥の解析を試みた。令和元年度に引き続き、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。

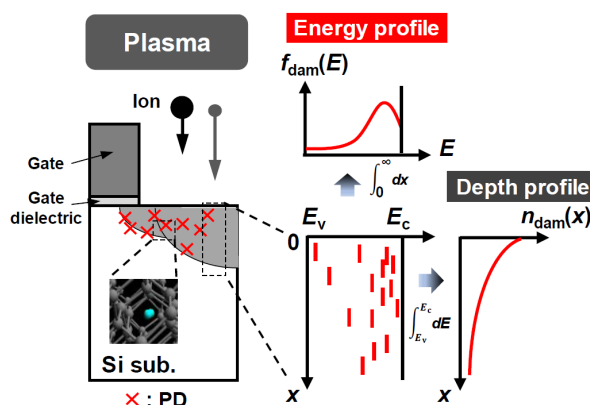


図 1 プラズマ誘起欠陥の空間・エネルギー分布

2. 研究内容と成果

n 型低抵抗 Si 基板上の SiO₂ 膜（膜厚 22 nm）を、京都大学にて Ar または SF₆ ガスプラズマ源に 5 s 間曝露した。その後、電子ビーム蒸着により Ti 電極を作製し、室温で図 2 に示す過渡電流特性解析を行った。過渡電流特性解析では、MOS 構造に対して電圧 V_0 を時間 t_0 印加し、電子を絶縁膜中の欠陥準位にトラップさせ、続いて印加電圧を 0 V とし、トラップ準位からの電子放出に伴う過渡電流 $I_t(t)$ を測定する。欠陥のエネルギー準位により電子放出の時定数が異なることを利用し、絶縁膜中に形成された伝導帯近傍の欠陥面密度と欠陥準位を解析する。図 3 に過渡電流特性解析から得られたプラズマ誘起欠陥の密度、エネルギー分布を示す。Ar プラズマの場合、SF₆ と比較して伝導帯近傍の欠陥面密度が大きく、またガス種による欠陥のエネルギー準位分布の違いが示唆

された。これは、格子間原子種を含む局所的な欠陥構造の電子状態の違いに起因すると考えられる。今後、この構造の違いの起源と信頼性寿命への影響を検討する。

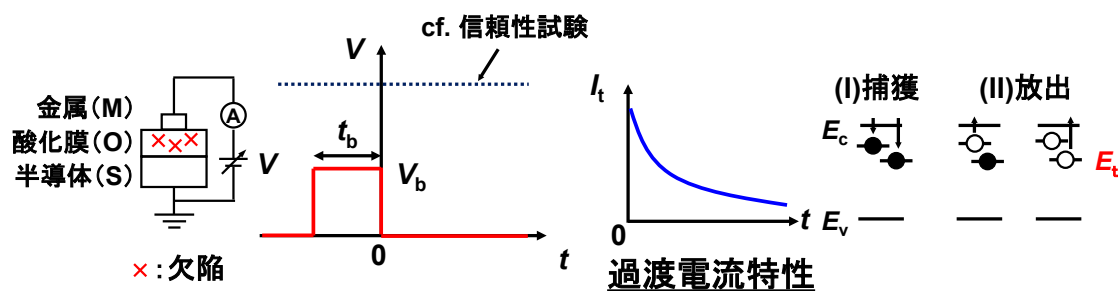


図2 過渡電流特性解析の概念図

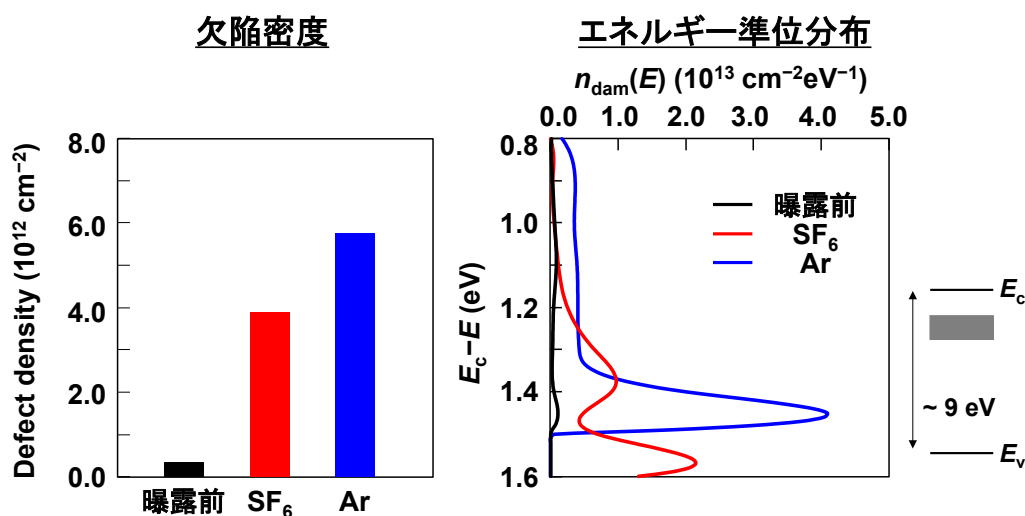


図3 プラズマ誘起欠陥の密度、エネルギー分布のガス種依存性

<参考文献>

[1] T. Hamano et al., MNC2019, 30D-6-4 (2019). [2] K. Eriguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 06HA01 (2017). [3] T. Hamano et al., JSAP spring meeting, 12p-A205-13 (2020). [4] K. Eriguchi, J. Phys. D 50, 333001 (2017).

【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: 「過渡電流解析によるシリコン酸化膜中のプラズマ誘起欠陥準位評価」, 第81回応用物理学会秋季学術講演会, 2020年9月8日~11日, オンライン開催, 11p-Z03-5.
- ・ T. Hamano, K. Urabe, and K. Eriguchi: "A Framework for Sensitive Assessment of Plasma Process-Induced Damage in Si Substrates," 2020 Int. Conf. Solid State Devices and Materials: SSDM2020, Sept. 27-30, 2020, Proc. 52nd Int. Conf. Solid State Devices and Materials (SSDM), 705-706 (2020).

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：小川大輔

所属機関・部局・職名：中部大学・工学部・講師

連絡先 住所：〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200 番地

TEL：0568-51-1111

E-Mail：d_ogawa@isc.chubu.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	カーボンナノチューブのプラズマによる機能化のための前処理の効果	
	英文	Effect of Pre-treatment for Plasma Functionalization on Carbon Nanotubes	
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	小川 大輔・中部大学・工学部・講師
		研究分担者	中村 圭二・中部大学・工学部・教授
		センター担当教員	近藤 博基・プラズマ科学部門
	英文	研究代表者	Daisuke Ogawa・Chubu University・Engineering College・Senior Assistant Professor
		研究分担者	Keiji Nakamura・Chubu University Engineering College・Professor
		センター担当教員	Hiroki Kondo・Plasma science division
研究実績概要 (成果等)	本研究はカーボンナノチューブのプラズマ処理を対象とし、プラズマ処理を行う前の処理の方法やその効果について調査を行った。特に、本研究では、超音波で前処理をする効果によって効果が上がることについて調査を行った。その結果によると、超音波で前処理を行うことで、プラズマ処理による官能基修飾の効果が上がることがわかった。		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	本研究の成果として、Journal of Vacuum Science & Technology A に論文掲載された。(D. Ogawa et al., <i>J. Vac. Sci. Technol. A</i> 38 (2020) 053001.)		

カーボンナノチューブのプラズマによる機能化のための 前処理の効果

Effect of Pre-treatment for Plasma Functionalization on Carbon Nanotubes

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

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

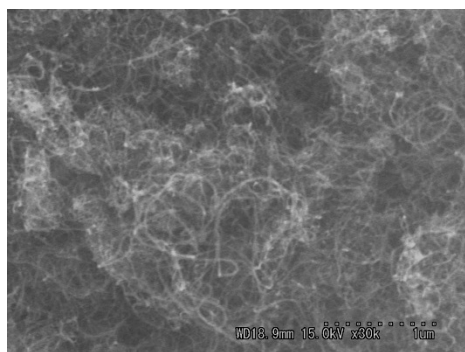
1. 研究目的

カーボンナノチューブ (CNTs) をプラズマ処理を行うことで、その表面を官能基修飾することができ、化学的柔軟性を持たせて応用の幅を広げられることは知られている。本研究は、そのプラズマによる表面修飾の効率をあげることを目指し、プラズマ処理の前に行う処理の有無やその仕方によって、修飾具合を変化させることができ、またなぜその修飾具合の増減が起きるのかについて、これまでの知見を使い、詳しい調査を行う。

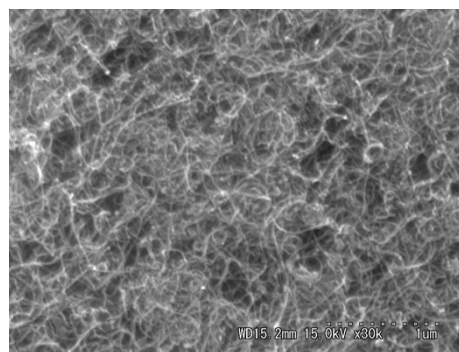
2. 研究内容と成果

本研究は CNTs のプラズマ処理を対象とし、プラズマ処理を行う前の処理の方法やその効果について調査を行った。CNTs はその生成条件から、個々の CNT の状態を揃えることが重要である。前処理工程については、すでに様々な研究がなされているが、ここでは、使用した多層 CNTs (MWCNTs) が、多数のチューブが複雑に絡み合っているバンドル構造をとっているため、それらを物理的にほぐし、個々の CNT がプラズマにさらされる条件を均一化させる必要があると考えた。CNTs に超音波処理を行うことにより、バンドル構造にある CNTs をほぐすことができる事はよく知られており、本研究では、この前処理工程を行うことにより、プラズマによる修飾具合の変化について調査を行った。

Fig. 1 は、本研究で得られた実験結果の 1 部であり、電子顕微鏡で観測した超音波処理をする前後の CNTs を観察したものである。



a) 超音波処理をしていない CNTs



b) 超音波処理をした CNTs

Fig. 1 カーボンナノチューブ電子顕微鏡で観察したときの様子

Fig. 1 で見られるように、超音波処理をする前は CNTs の分布が不均一であり、一方 20 分間超音波処理を行うことで、CNTs の分布がより一様になっていることがわかる。この結果より、CNTs を超音波で前処理を行うことにより、プラズマに接する状態を均一化できるという当初の目的は達成できていることがわかった。

本研究は、CNTs を超音波前処理することによりプラズマの官能基修飾の割合を増加できるかどうかを調査することであるため、CNTs にプラズマにより修飾されたイソシアネート基の検出するアクリジンイエロー-G という蛍光物質を用いて、超音波前処理の有無によるプラズマ官能基の修飾の効果について調査を行った。その結果、超音波処理をした方が、官能基修飾が増加するという結果が得られた。これにより、電子顕微鏡用いた CNTs の観察結果と官能基修飾率の調査結果を踏まえると、CNTs が超音波前処理によってプラズマ官能基修飾の効果が増加する要因として、超音波処理により CNTs の分布が一様になり、結果的にプラズマにさらされる状態が均一化し、効率よく官能基修飾が進んだと考えている。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ Daisuke Ogawa, Kohei Nishimura, Hideo Uchida and Keiji Nakamura, "Effect of pre-treatment with ultrasonic vibration for plasma-processed multi-walled carbon nanotubes", *Journal of Vacuum Science & Technology A* 38, 053001 (2020-7).

<国際・国内会議>

- ・ 小川大輔, 西村康平, 内田秀雄, 中村 圭二, 9p-Z21-1: 多層カーボンナノチューブのプラズマによる表面修飾のための超音波前処理の効果とそれを使った複合材の耐摩耗性への影響, 第 8 1 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2020 年 9 月 8 日~11 日.
- ・ Daisuke Ogawa, Kohei Nishimura, Hideo Uchida, Keiji Nakamura, Oral1212: Effect of Plasma Processing for CNT Application as a Composite Material ISPlasma2020/IC-PLANTS2020, Nagoya, JAPAN, Mar. 8 – 11, 2020.
- ・ 小川大輔, 内田秀雄, 中村圭二, 14a-D311-1: 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 6 7 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.

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）： 蟹江 慧

所属機関・部局・職名：名古屋大学・大学院創薬科学研究科・助教

連絡先：〒464-8601

TEL：052-747-6812 FAX：052-747-6813

E-Mail：kanie-k@ps.nagoya-u.ac.jp

共同利用・共同研究課題	和文	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	
	英文	Examination of amino group addition by plasma processing for functionalization of biopolymer and synthetic polymer materials	
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	蟹江 慧
		研究分担者	杉山亜矢斗、藤本瑛代、杉本礼子、宇都甲一郎
		センター担当教員	堤 隆嘉
	英文	研究代表者	Kei Kanie
		研究分担者	Ayato Sugiyama, Akiyo Fujimoto, Ayako Sugimoto, Koichiro Uto
		センター担当教員	Takayoshi Tsutsumi
研究実績概要 (成果等)	合成高分子に関してペプチドを修飾する際には、仕込み量だけでなく実際に表面に どのくらい修飾されたかを定量することが重要となる。そこで、本年度は基板表面上 にあるペプチドの定量評価方法の確立を目指した。その結果、濃度依存的にペプチド が修飾されていることが確認された。今後、表面のプラズマ処理と組み合わせること で、細胞の接着制御の課題に取り組む。		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	特になし		

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2年
研究分担者 藤本瑛代・名古屋大学・大学院創薬科学研究科・修士2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 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

合成高分子に対してペプチドを修飾する際には、ペプチドの仕込み濃度に対して実際に表面にどの程度修飾されていたかが非常に重要となる。そこで、BCA 法という手法を用いることで、材料表面にペプチドが固定された状態のままで、ペプチドの量を計測することを実施した。その結果、仕込みの濃度依存的に表面への修飾量が変化しており、定量することが可能であることが分った (図 1)。

今後は、この条件を利用し、表面にどの程度ペプチドが存在しているか把握したうえで、細胞接着実験を遂行する予定である。さらに、表面プラズマ処理と組み合わせることで、細胞の接着制御の課題に取り組む。

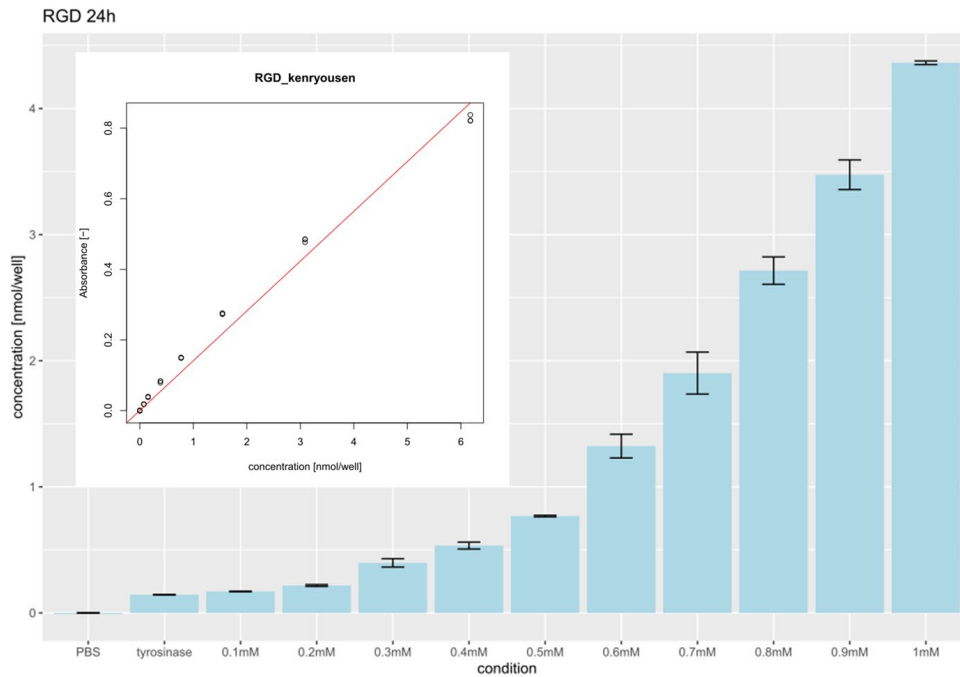


図1 ペプチドの仕込み濃度と実際の表面への修飾量の定量結果

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし。

<国際・国内会議>

- ・ 蟹江慧, 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, 名古屋大学共同利用・共同研究拠点 低温プラズマ科学研究センターバイオシステム科学部門研究会, オンライン, 2020年10月2日.
- ・ 蟹江慧, アミノ酸を用いた医療材料表面改質のためのプラズマ処理の有用性検証, 第1回低温プラズマ科学研究センター(cLPS)公開シンポジウム, オンライン, 2020年12月15日~17日.

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：金子 俊郎

所属機関・部局・職名：東北大学・大学院工学研究科・教授

連絡先 住所：〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05

TEL：022-795-7116

E-Mail：kaneko@tohoku.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	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	
	英文	Formulation of substance transport model at plasma-liquid interface including hydrated reactive species	
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	金子 俊郎
		研究分担者	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） 本田 竜介（東北大学・大学院工学研究科・大学院生） 武田 一希（東北大学・大学院工学研究科・大学院生）
		センター担当教員	田中 宏昌・バイオシステム科学部門
	英文	研究代表者	Toshiro Kaneko
		研究分担者	Shota Sasaki (Assistant Prof., Tohoku Univ.) Keisuke Takashima (Assistant Prof., Tohoku Univ.) Ryosuke Honda (Grad. Student, Tohoku Univ.) Kazuki Takeda (Grad. Student, Tohoku Univ.)
		センター担当教員	Hiromasa Tanaka・Biosystem science division
研究実績概要 (成果等)	本研究では、低温大気圧プラズマの医療・農業応用を推進する上で欠かせない知見であるプラズマ(気体)―液体界面の物質(活性種)輸送機構を明らかにすることを目的として、実験を行った。液体を細くかつ高速化した高速微細液中をプラズマ中に導入するという独自の実験系を考案し、これまで困難であった、極短寿命活性種 OH ラジカルの時空間分布の実験的観測と、それを説明可能な理論モデルの構築に成功した。前年度までに明らかにしてきた、気相から液相への OH ラジカル流束と液体表面局在の様子に加え、長寿命活性種(特に活性窒素種)による OH 減衰促進効果が明らかとなり、液体と接する低温プラズマ応用において重要な知見を得た。		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	受賞： 第 22 回プラズマプラズマ材料科学賞基礎部門賞 金子俊郎 2021 年 1 月 29 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
本田 竜介・東北大学・大学院工学研究科・大学院生
武田 一希・東北大学・大学院工学研究科・大学院生
田中 宏昌・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

当該年度も引き続き、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用いた [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、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

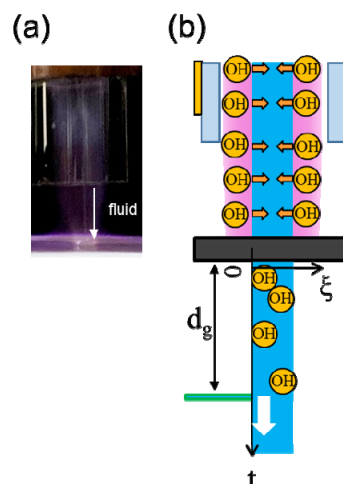


図 1:高速微細液流導入プラズマ装置の(a)写真と(b)概略図。

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 2 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 μ s 程度と見積もられ，この減衰速度は仮に水平方向(方向)に一様分布していると仮定すると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 J_{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 J_{OH} は $5 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 程度であり，OH は液体表面に局在するような分布をとる。この時，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示された OH の表面局在のみでは，実験結果とわずかな乖離が見られ，この乖離は長寿命の活性窒素種である NO_2^- の OH 消費効果をモデルに組み込むことで埋まった。すなわち，短寿命活性種 OH の減衰を決定している重要因子は，液体表面における OH 流束と共存する活性窒素種であることが明らかとなった。

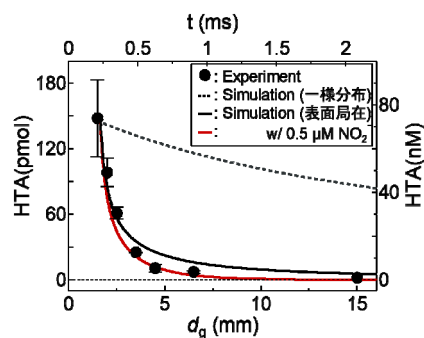


図 2: HTA 生成量の試薬注入距離 (d_g) 依存性。各反応拡散モデルによる計算値。

【研究成果の公表状況】

< 原著論文 >

- S. Sasaki, Y. Zheng, T. Mokudai, H. Kanetaka, M. Tachikawa, M. Kanzaki, and T. Kaneko, “Continuous release of $\text{O}_2^-/\text{ONOO}^-$ in plasma-exposed HEPES-buffered saline promotes TRP channel-mediated uptake of a large cation”, *Plasma Process. Polym.* **17**, e1900257 (2020).
- K. Takashima, Y. Hu, T. Goto, S. Sasaki, and T. Kaneko, “Liquid Spray Transport of Air Plasma Generated Reactive Species toward Plant Disease Management”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 354004 (2020).
- K. Takashima, A.S. bin Ahmad Nor, S. Ando, H. Takahashi, and T. Kaneko, “Evaluation of plant stress due to plasma-generated reactive oxygen and nitrogen species using electrolyte leakage”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 010504 (2020).
- S. Sasaki, K. Takashima, and T. Kaneko, “Portable Plasma Device for Electric N_2O_5 Production from Air”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **60**, 798 (2021).

< 国際・国内会議 >

- (Invited) T. Kaneko, K. Takashima¹, S. Sasaki, “Plant Pathogen Control Using Direct Spray of Solution Contacting Plasma or Plasma Effluent Gas”, 3rd International Workshop on Plasma Agriculture, Online, 2021/3/2.
- (Invited) T. Kaneko, K. Takashima, S. Sasaki, S. Ando, H. Takahashi, S. Osana, and R. Nagatomi, “Controlled Synthesis of Short-Lived Reactive Species Using Gas-Liquid Interfacial Plasmas for Sterilization and Virus Inactivation”, ISPlasma 2021/IC-PLANTS 2021, Online, 2021/3/11.

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：川崎仁晴

所属機関・部局・職名：佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・教授

連絡先 住所：〒857-1193 長崎線佐世保市沖新町 1 - 1

TEL：0956-34-8468

E-Mail：h-kawasa@sasebo.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	スパッタ法による変調磁界を用いた高速均一薄膜作製	
	英文	High-speed thin film preparation by sputtering deposition using modulated magnetic field	
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	川崎仁晴
		研究分担者	大島多美子、柳生義人、猪原武士、西口廣志
		センター担当教員	大野哲靖
	英文	研究代表者	Hiroharu Kawasaki
		研究分担者	Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyu, Takeshi Ihara, Hiroshi Nishiguchi
		センター担当教員	Noriyasu Ohno
研究実績概要 (成果等)	<p>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。本年度は全て WEB 上での発表であった。</p> <p>(1) 日本応用物理学会秋季大会 10p-Z22-4 2020. 9. 10 (2) MRSJ B-P09-009 2020. 12. 9 日、(2) プラズマ核融合学会九州支部大会 2020. 12. 19、(3) 第 58 回プラズマプロセッシングシンポジウム 2021. 1. 27 等、計 9 件</p> <p>2. 下記の論文を投稿、掲載された。</p> <p>1) H. Kawasaki, et.al Preparation of multi-elements mixture thin film by one-step process sputtering deposition using mixture powder target, IEEE Transactions on Plasma Science (2020, Sep. 30) 10.1109/TPS.2020.3025306</p> <p>2) H. Kawasaki, et.al Preparation of Ni-doped stainless steel thin films on metal to prevent hydrogen entry via sputter deposition with a powder target, Jpn. J. Appl. Phys. 60 SAAB10 (2021). 10.35848/1347-4065/abba10</p>		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)			

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きた。昨年の研究で、バルクターゲットを用いた水素脆化防止薄膜の作製に関する研究を行い、水素脆化防止膜が作製できると、基板と薄膜の界面です整合性が起こり水素脆化防止とともに薄膜の付着力の低下が起きてきている。本年度はこれを防止するため、基板(母材)ではより母材に近く、薄膜表面ではより寿司租税か防止効果が高いNiやTi等のドーブ量が高いいわゆる傾斜機能性薄膜の作製を試みた。

2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

実験装置を図 1 に示す。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。基板として S25C、SUS および分析用の Si 基板の 3 種類を用い、ターゲットとして粉体 NiO₂ と粉体 SUS の混合ターゲットとして成膜した。成膜条件は、雰囲気ガスとして Ar、圧力を 10Pa とし、入力は 100W で成膜した。作製した薄膜は走査型電子顕微鏡 (SEM: エリオニクス ERA) により解析した。水素量の測定は水素浸漬チャージ法を用いた。

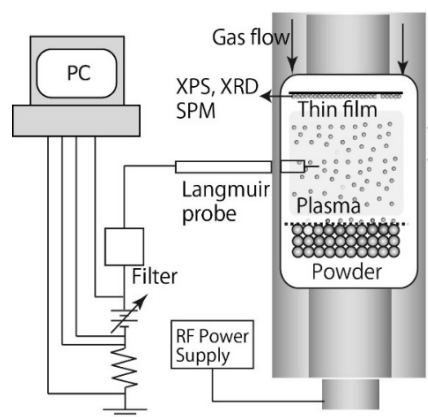


図 1 実験装置

3. 実験結果

昨年の実験結果から、S25C 上に Al 薄膜を作製した場合、薄膜と基板との界面までに水素がトラップされていることが確認できた。しかしながら、同様に SUS 基板上に Al 薄膜を作製したところ、水素脆化効果は小さく、基板と薄膜の界面の密着効果が小さいことが明らかになった。また、粉体アルミニウムをターゲットとして用いて薄膜を作製し、その表面形状と断面図から、薄膜は詳細には柱状の構造をしていることが分かった。薄膜を上面から見た微粒子サイズ d と、断面から計測した柱の高さ (=膜厚) T の比 (T/d) と水素脆化防止効果との関係をしらべた結果、水素脆化防止効果は T/d にほぼ比例して向上する事

がわかった。一方、ステンレス基板上に Ni や Ti 等を混合させることで水素脆性防止効果が増加することがこれまでの研究で分かっている。そこで、NiO₂ と SUS を混合させた粉体ターゲットを用いて Ni がドーブされた SUS 薄膜を作製した。図 2 に粉体ターゲットを用

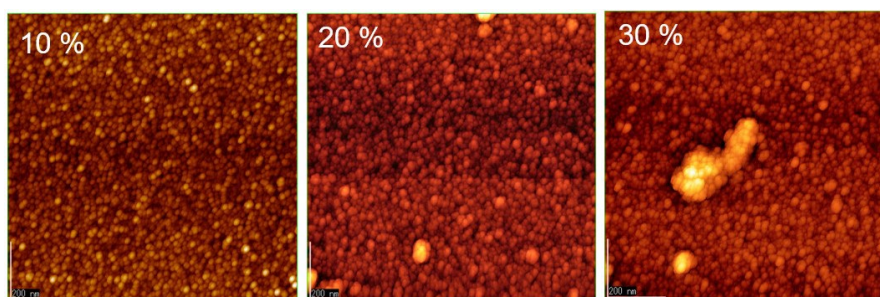


図 2 粉体ターゲット (NiO10~30%/SUS) を用いて作製した薄膜の AFM 像

い、その NiO 混合比を 10% から 30% まで変化させて作製した薄膜の AFM 像を示す。結果から粉体ターゲットを用いた場合でもバルクと同じ様な薄膜が作製されていることが分かった。また、上から見たサイズは NiO の混合比とともに揺る焼きに増加していることが分かった。

次に、NiO 混合比を 10% から 30% まで変化させて作製した薄膜の Ni と Fe 組成比を XPS で調べた。膜中の Ni/Fe の比と、ターゲット中の NiO₂/SUS の比を図 3 に示す。図から作成した薄膜中の Ni ドープ量は、ターゲットの粉体混合比にほぼ比例することが分かった。これを用いれば、複数のターゲットを利用することで、薄膜最表面と基板と薄膜の界面とで組成を変化させ、基板との結合力が強く水素脆化効果の大きい薄膜が作製できる可能性がある。

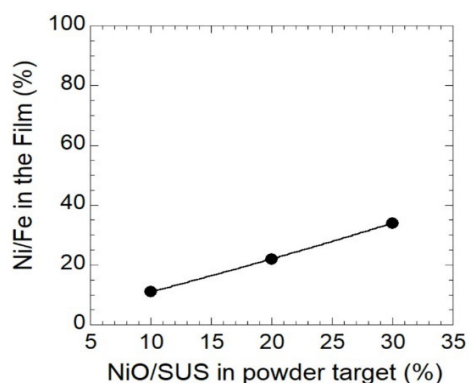


図 4 膜中の Ni/Fe の比とターゲット中の NiO₂/SUS の比の関係

4. まとめ

粉体プラズマプロセスを用いた金属表面への水素脆化防止膜の作成を行い、その作製に成功した。作製した薄膜は水素脆化防止効果を持つことが分かった。今後は Ni と SUS の混合比を変化させた傾斜機能性薄膜を作製し、作製と防止効果が最適となる成膜条件の探求を行う予定である。

【研究成果の公表状況】

論文：1)H. Kawasaki, et.al Preparation of multi-elements mixture thin film by one-step process sputtering deposition using mixture powder target, IEEE Transactions on Plasma Science (2020, Sep.30) 10.1109/TPS.2020.3025306. 2) H. Kawasaki, et.al Preparation of Ni-doped stainless steel thin films on metal to prevent hydrogen entry via sputter deposition with a powder target, Jpn. J. Appl. Phys. 60 SAAB10 (2021). 10.35848/1347-4065/abba10

学会発表：(1)日本応用物理学会秋季大会 10p-Z22-4 2020. 9.10 (2)MRSJ B-P09-009 2020.12.9 日、(2) プラズマ核融合学会九州支部大会 2020.12.19、(3) 第 58 回プラズマプロセッシングシンポジウム 2021.1.27 等、計 9 件

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）： 近藤 隆

所属機関・部局・職名：富山大学・学術研究部医学系・特別研究教授

連絡先：〒930-0194 富山市杉谷 2630

TEL：076-434-7265 FAX：076-434-5190

E-Mail：kondot@med.u-toyama.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	プラズマ活性溶液中のラジカル中間体のスピントラップ研究	
	英文	Spin-trapping of radical intermediates in plasma-activated medium	
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	近藤 隆
		研究分担者	Mati Ur Rehman(富山大学・特任助教) Paras Jawaid (富山大学・研究員) Gabor Andocs (富山大学・医学部協力研究員) 内山 英史 (富山大学・医学部協力研究員) 石島 達夫 (金沢大学・理工学域・教授)
		センター担当教員	堀 勝 教授・バイオシステム科学部門
	英文	研究代表者	Takashi Kondo
		研究分担者	Mati Ur Rehman Paras Jawaid Gabor Andocs Hidefumi Uchiyama Tatsuo Ishijima
		センター担当教員	Masaru Hori
研究実績概要 (成果等)	アルコール類に大気圧プラズマを照射し、生成ラジカルの特徴について報告例(Uchiyama H et al. J Phys D: Applied Phys 51:095202, 2018)に基づき、アミノ酸、短鎖脂肪酸、糖類のラジカルを捕捉、解析した。基本はOHラジカルによるH原子引き抜き反応に依存するが、ラジカル生成の収率は予想より低いものが多くあった。今後、生物活性との関係を含めこの解析を続ける予定である。		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)			

プラズマ活性溶液中のラジカル中間体のスピントラップ研究

Spin-trapping of radical intermediates in plasma-activated medium

研究代表者 近藤 隆・富山大学・学術研究部(医学系)・特別研究教授
研究分担者 Mati Ur Rehman・富山大学・学術研究部(医学系)・特任助教
Paras Jawaid・富山大学・研究員
Gabor Andocs・富山大学・医学部協力研究員
内山 英史・富山大学・医学部協力研究員
石島 達夫・金沢大学・理工学域・教授
研究所担当 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

大気圧プラズマは直接照射のみならず、プラズマを照射した溶液(以下、プラズマ活性溶液)にも生物活性があることが判明しており、その応用が期待されている。一方で、大気圧プラズマが多量で多種の活性種を生成することは判明しているものの、生物作用に関する役割、とりわけ、プラズマ活性溶液中での役割は不明な点が多い。我々は以前、アルコール類に大気圧プラズマを照射し、そこで生成するラジカル中間体を捕捉し、大気圧プラズマ誘発ラジカルの特徴について報告した (Uchiyama H et al. J Phys D: Applied Phys 51:095202, 2018)。今回の申請では、本手法をプラズマ活性溶液に関するアミノ酸や単鎖脂肪酸、糖類に拡大し、大気圧プラズマにより生成する各ラジカル中間体を検出・同定し、生成メカニズムの特徴を明らかにすることを目的とする。

2. 研究内容と成果

対象試料としてアミノ酸、脂肪酸、糖類等の水溶液を使用した。プラズマ照射には NU グローバル社製、He プラズマ発生装置を使用した。スピン捕捉剤にはニトロソ化合物である DBNBS を用い、電子スピン共鳴装置で測定した。得られたスペクトル解析より、ラジカル中間体を捕捉・同定した。その結果、ブチル酸 Na, プロピオン酸 Na では 6 本線観測し、CH 型ラジカルを、酪酸 Na では 1:2:1 の 3 セットを観測し、CH₂ 型ラジカルを同定した。アミノ酸でのラジカル収率は低かったが、L-プロリンは明瞭な 6 本線 ESR スペクトルを示した。糖類では明瞭な 3 本線 ESR スペクトルを示した。生物活性には特定分子のラジカル中間体が係る可能性もあり、解析を進める予定である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・Jawaid P, Rehman MU, Zhao QL, Misawa M, Ishikawa K, Hori M, Shimizu T, Saitoh J, Noguchi K, Kondo T: Small size gold nanoparticles enhance apoptosis-induced by cold atmospheric plasma via depletion of intracellular GSH and modification of oxidative stress. Cell Death Discovery 2020 Sep 10;6: 83.

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：榊田 創

所属機関・部局・職名：産業技術総合研究所・電子光基礎技術研究部門・
研究グループ長

連絡先：〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第 2

TEL : 029-861-5775 FAX : 029-861-5149 E-Mail : h.sakakita@aist.go.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	低温プラズマの高密度窒素系活性種計測に関する研究		
	英文	Measurements of high-density nitrogen radicals produced by low temperature plasmas		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	榊田創・産業技術総合研究所（産総研）・電子光基礎技術研究 部門・研究グループ長	
		研究分担者	清水鉄司・産総研・電子光基礎技術研究部門・主任研究員 金 載浩・産総研・電子光基礎技術研究部門・主任研究員 王 学論・産総研・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・産総研・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 竹田 圭吾・名城大学・理工学部・准教授	
		センター担当教員	近藤 博基・プラズマ科学部門	
	英文	研究代表者	H. Sakakita・AIST・Research Institute for Advanced Electronics and Photonics (RIAEP)・Group leader	
		研究分担者	T. Shimizu/AIST/RIAEP/Senior Researcher, J. Kim/AIST/RIAEP/Senior Researcher, X-l. Wang /AIST/GaN-OIL/Team Leader, N. Kumagai/AIST/GaN-OIL/Senior Researcher, K. Takeda/Meijo University/Associate Professor	
		センター担当教員	Hiroki Kondo	
研究実績概要 (成果等)	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、真空紫外吸収分光計測システム の整備を行った。また、予備真空システムにおいて窒素原子密度計測を行い、種々の 条件において 10^{15} cm^{-3} 程度以上生成されることを見出し、論文化を進めている。			
特筆事項 (受賞、産業財産権 出願取得状況等)	特になし。			

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・電子光基礎技術研究部門・研究グループ長
清水 鉄司・産業技術総合研究所・電子光基礎技術研究部門・主任研究員
金 載浩・産業技術総合研究所・電子光基礎技術研究部門・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

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 GaN 膜の成長研究を基盤としている。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 μ 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、特に窒素密度等を計測することを目的とする。

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。

名大赤崎記念館におけるプラズマ源搭載 MOCVD システムを用いた実プロセスにおいて、窒素系活性種密度を計測するために、真空紫外吸収分光計測システムの整備を行った。一方、プラズマ源の性能を事前に評価するために、別途準

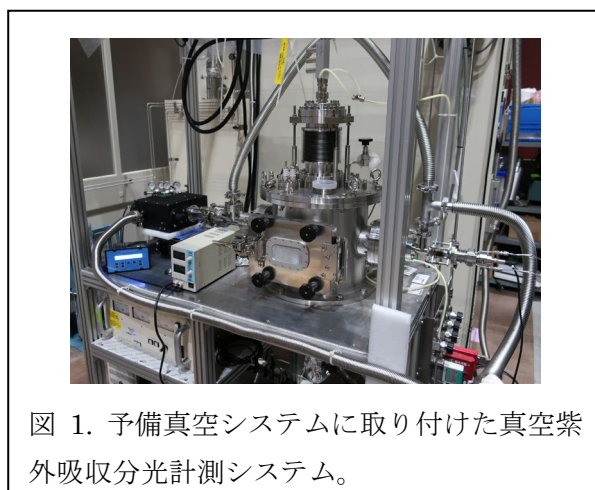


図 1. 予備真空システムに取り付けた真空紫外吸収分光計測システム。

備をした図 1 に示す予備真空システムにおいて窒素原子密度計測を行い、種々の条件において 10^{15} cm^{-3} 程度以上生成されることを見出し、論文化を進めている。(当該密度は、通常の 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。)

そこで 2021 年度は、当該計測システムを MOCVD 装置に取り付け、ガリウム及びインジウム蒸気を導入し更に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試みる。そして、成膜条件、膜品質と窒素原子密度の依存性を見出す。計測結果に関する論文化を図る。

【研究成果の公表状況】(12pt ゴシック体)

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

・ Jaeho Kim, Keigo Takeda, Hiroto Itagaki, Xue-lun Wang, Shingo Hirose, Hisato Ogiso, Tetsuji Shimizu, Naoto Kumagai, Takayoshi Tsutsumi, Hiroki Kondo, Masaru Hori and Hajime Sakakita, Microwave nitrogen plasma jets under the moderate gas pressure region, ISPlasma 2021, Nagoya, 2021/3/8/~3/11.

(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 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。

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：佐々木実

所属機関・部局・職名：豊田工業大学・大学院工学研究科・教授

連絡先 住所：〒468-8511 名古屋市天白区久方 2-12-1

TEL：052-809-1840

E-Mail：mnr-sasaki@toyota-ti.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	微細構造付き金型創成のためのプラズマ高耐性マスクの研究	
	英文	Hard-mask resistant against plasma for realizing micro-textured die	
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	佐々木 実
		研究分担者	韓 剛
		センター担当教員	堤 隆嘉
	英文	研究代表者	Minoru Sasaki
		研究分担者	Gang Han
		センター担当教員	Takayoshi Tsutsumi
研究実績概要 (成果等)	<p>鋼などの難加工材をプラズマエッチングするには、どうしても Ar⁺イオンなどを照射する物理エッチングを利用することになる。超撥水や抗菌などの機能性表面を、アルミやステンレスなど、一般的な金属材料で工業生産に合った形で実現するには、アスペクト比 1 以上の構造を金型材に用意することが求められる。この実現には、物理エッチングに耐えるマスク材の技術を確立することが本質的に重要である。</p> <p>MEMS 微細加工によって、アスペクト比 20 程度のシリコン微細貫通構造を用意し、これをマスク材に利用した。幅 2μm のライン-アンド-スペース格子である。一般的な金型材 SKD11 をエッチングしたところ、アスペクト比 1 に達したと判断される。</p>		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	<p>前年度の研究は、公益財団法人 科学技術交流財団 R2 年度採択共同研究推進事業「三次元フォトリソグラフィ加工技術の開発」の研究助成採択につながる、要素の一つとなった。</p>		

微細構造付き金型創成のためのプラズマ高耐性マスクの研究

Hard-mask resistant against plasma for realizing micro-textured die

佐々木実・豊田工業大学・大学院工学研究科・教授

韓剛・豊田工業大学・大学院工学研究科・ポスドクトラル研究員

堤隆嘉・名古屋大学・部局・助教

1. 研究目的

2019年度「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」の継続テーマである。上記研究では、フォトレジストのソフトマスク材にて一般的な金型材 SKD11 の難加工材を加工し、フィンと同じアルミ材に形状転写した。ピッチ $12\mu\text{m}$ で面内に並んだ（凹凸約 70 万個/ cm^2 ）凹凸構造をプレスするだけの短時間かつ薬品等を使わない処理で転写できる。鋼などの難加工材をプラズマエッチングする際には、どうしても Ar^+ イオンなどを照射する物理エッチングを利用することになる。ソフト材料のマスク材は、どうしても速く削られてしまう。昨年度は深さ約 $1.8\mu\text{m}$ の凹凸を作った。ハスの葉模倣構造をモデルとすると、深さ $6\mu\text{m}$ 程度（アスペクト比 1 程度）の構造実現がターゲットとなる。このため、物理エッチングに耐えるマスク材の技術確立することが本質的に重要となる。なお、微細で深い構造を金型表面に広域で実現することは、工具を使った機械加工であっても極めて困難である。

上記マスク材の技術を見出すため、研究室では 3 つの方法に取り組んだ。以下に、その 2 つについて述べる。1 つは現在も検証中である。

2. 研究内容と成果

1. 高アスペクトなシリコン微細貫通構造を用意してマスク材に利用する方法

応募書類に書いた方針の通りで進めた。シリコン深掘り技術を利用すると、垂直でアスペクト比の高い構造を製作できる。これにより厚いシリコンから貫通した穴構造を製作できる。図 1(a), (b)は幅 $2\mu\text{m}$ のライン-アンド-スペースからなるシリコン貫通格子である。製作した格子範囲は 3×3 や $6\times 6\text{mm}^2$ である。シリコン基板の厚さは $100\mu\text{m}$ 、格子部厚さは $40\mu\text{m}$ 程度にした。従って、格子貫通穴のアスペクト比は 20 程度である。図 1(c)は格子の拡大像である。これを図 1(d)のように、鋼金属など難加工材のプラズマエッチングに耐えるハードマスクとして利用する。シリコン材料は金属と比べて硬度が劣らず、高温耐性もある。マスク材として理想的であるが、貫通構造を用意することには技術的なハードルがある。実際、これほど細かなシリコン貫通構造を広域で用意した例は代表者の知る限り無い。この製作プロセスでは、基板の扱いでウェットな洗浄をかけると微細な格子が液体の表面張力で壊れたり変形したりしたため、オーロドライで行うことが重要であった。微細なハードマスク材を製作する技術確立したとも言える。微細な凹凸になるほど、撥水・撥油特性だけでなく、別応用も視野に入ってくる。昨年度の幅 $6\mu\text{m}$ より微細になった。サイズ $2\mu\text{m}$ は小さな菌の大きさに相当し、抗菌機能を持つ鋼材応用が開ける。

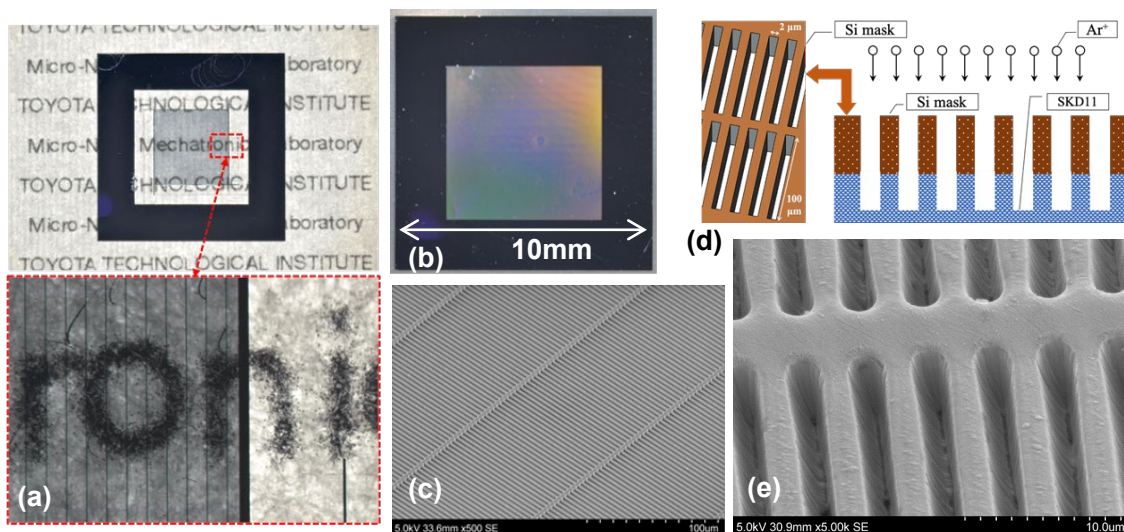


図 1: 製作した幅 $2\mu\text{m}$ の貫通格子の (a) 全体透過像、(b) 全体反射像。(c) 格子拡大像。
(d) 貫通格子を利用したプラズマエッチング模式図。(e) 加工した SKD11 金型表面。

図 1(e)は、上記貫通格子と自作の誘導結合プラズマエッチングを用いて、金型材 SKD11 をエッチングした結果である。幅 $2\mu\text{m}$ 格子を転写できた。エッチング深さの測定は微細なために難しいが、写真を観る限りアスペクト比 1 以上に達している。この加工後も、シリコン貫通格子は残っており、更にエッチングを続けることは可能であった。

2. ソフト材料のレジストマスクを使うが、繰り返し用意し直す方法

パターンニングしたレジストマスクを使うが、何度も貼付けとパターンニングを繰り返す方法を検討した。昨年度から取り組むハスの葉凹凸の模倣構造は、比較的大きな約 $6\mu\text{m}$ サイズのホールアレイであるため、既に加工した下地構造にアライメントしてパターン転写し直すことができる。今年度は、一度のパターンニングし直して、アスペクト比 0.55 の穴を実現した。何度もレジスト層を用意し直すことで、アスペクト比をより高くできる。なお、エッチング加工を施した凹凸付き基材上に、均一なフォトレジストを成膜することは、研究室が進める三次元フォトリソグラフィ技術によって可能である。

【研究成果の公表状況】

<原著論文> 執筆中

<国際・国内会議>

- S. Fujita, M. Sasaki, “Additional pattern etching of microtextured die for higher aspect ratio”, Int. Sym. on Adv. Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2021.3.7-11, on line.
- G. Han, M. Sasaki, “Microtextured Die Using Silicon Stencil Mask for Antibacterial Effect”, Int. Sym. on Adv. Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2021.3.7-11, on line.
- 藤田聖也, 佐々木実, マイクロテクスチャ付き金型を利用した熱交換器フィン材への超撥水構造形成, MSS-20-039, 令和 2 年度 E 部門総合研究会, 2020.7.7, on line.

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者 (研究代表者) : 白 谷 正 治

所属機関・部局・職名 : 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

連絡先 住所 : 〒819-0395

TEL : 092-802-3734 FAX : 092-802-3734

E-Mail : siratani@ed.kyushu-u.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	低温プラズマ照射種子のラジカル動態	
	英文	Dynamics of free radicals in low temperature plasma irradiated seeds	
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	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
		研究分担者	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・教授 Pankaj Attri・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・特任准教授 鎌滝晋礼・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・助教 奥村賢直・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・助教
		センター担当教員	石川健治・プラズマ科学部門
	英文	研究代表者	Masaharu Shiratani, Kyushu University, CPNE, Director & Professor
		研究分担者	K. Koga, N. Itagaki, P. Attri, K. Kamataki, T. Okumura (Kyushu University)
		センター担当教員	K. Ishikawa
研究実績概要 (成果等)	電子スピン共鳴分光 (ESR) 法などを用いた種子内のラジカル計測を行い、プラズマ照射による種子内ラジカルの動態を明らかにすることで、プラズマ照射に対する種子応答の分子生物学的検討を行った。		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)			

低温プラズマ照射種子のラジカル動態

Dynamics of free radicals in low temperature plasma irradiated seeds

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

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・教授

Pankaj Attri・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・特任准教授

鎌滝晋礼・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・助教

奥村賢直・九州大学・プラズマナノ界面工学センター・助教

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

ESR スペクトルに現れるピークは、不対電子を持つ物質の組成とその密度の情報のみならず、電子状態や構造の情報を反映する。不対電子を含んだ物質はその反応活性より生命活動に重要な役割を果たすと考えられる。プラズマ照射による ESR スペクトルの詳細な検討は、プラズマ照射による種内生体物質の電子状態や構造の変化を明らかにすることができる。本研究では、プラズマ照射下種子に関する ESR 計測を行い、ESR スペクトルのピーク強度、ピーク位置などの計測から、プラズマ照射に対する種子内の不対電子を持つ物質の動態を明らかにすることを目的とした。

2. 研究内容と成果

低コストでの農作物の収穫量増加が期待されている種子への大気圧低温プラズマ照射について、筆者の研究グループでは、種子へのプラズマ照射が発芽特性改善・成長促進・収穫量増加などの効果をもたらすことを示してきた。プラズマ照射による植物成長促進効果の機序解明に資する情報を得ることを目指して、代表的な穀物であるオオムギなどを対象として、種子の発芽特性・遺伝子発現・種子内ラジカルに対するプラズマ照射効果について検討を行った。

- ・ プラズマ照射によるオオムギ種子内ラジカルの変動を明らかにするため電子スピン共鳴分光計測を用いて種子内ラジカルを検出した。
- ・ プラズマ照射による、新しいラジカルの生成は検出されなかった。
- ・ プラズマ照射による、 $g=2.0$ 付近のセミキノンラジカルおよび、 $g=4.3$ 付近の Fe_3^+ の信号強度の変動を確認した。
- ・ プラズマ照射による種子内部での酸化還元反応により、抗酸化物質であるフェノール化合物の酸化と、種子内有機鉄化合物が還元され前項の変動をもたらしたと推察される。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- P. Attri, K. Koga, T. Okumura, M. Shiratani, Impact of atmospheric pressure plasma treated seeds on germination, morphology, gene expression and biochemical responses, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
- C. Suriyasak, K. Hatanaka, H. Tanaka, T. Okumura, D. Yamashita, P. Attri, K. Koga, M. Shiratani, N. Hamaoka, Y. Ishibashi, Alterations of DNA Methylation Caused by Cold Plasma Treatment Restore Delayed Germination of Heat-Stressed Rice (*Oryza sativa* L.) Seeds, *ACS Agric. Sci. Technol.*, 1, 1, 5–10 (2021-2).
- P. Attri, K. Ishikawa, T. Okumura, K. Koga, M. Shiratani, V. Mildaziene, Impact of seed color and storage time on the radish seed germination and sprout growth in plasma agriculture, *Sci. Rep.*, 11, 2539 (2021-1).
- P. Attri, K. Koga, M. Shiratani, Possible impact of plasma oxidation on the structure of the C-terminal domain of SARS-CoV-2 spike protein: a computational study, *Appl. Phys. Exp.*, 14, 2, 027002 (2021-1).
- V. Sirgedaitė-Šežienė, V. Mildažienė, P. Žemaitis, A. Ivankov, K. Koga, M. Shiratani, V. Baliuckas, Long-term response of Norway spruce to seed treatment with cold plasma: Dependence of the effects on the genotype, *Plasma Process. Polym.*, 18, 1, 2000159 (2021-1).
- P. Attri, J.H. Park, J. De Backer, M. Kim, J.H. Yun, Y. Heo, S. Dewilde, M. Shiratani, E. H. Choi, W. Lee, A. Bogaerts, Structural modification of NADPH oxidase activator (Noxa 1) by oxidative stress: An experimental and computational study, *Inter. J. Bio. Macromol.*, 163, 2405-2414 (2020-11).
- T. Kawasaki, K. Koga, M. Shiratani, Experimental identification of the reactive oxygen species transported into a liquid by plasma irradiation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 59, 11, 110502 (2020-11).
- I. Tamošiūnė, D. Gelvonauskienė, P. Haimi, V. Mildažienė, K. Koga, M. Shiratani, D. Baniulis, Cold plasma treatment of sunflower seeds modulates plant-associated microbiome and stimulates root and lateral organ growth, *Front. Plant Sci.*, 11, 1347 (2020-8).
- P. Attri, K. Ishikawa, T. Okumura, K. Koga, M. Shiratani, Plasma agriculture from laboratory to farm: A review, *Processes*, 8 (8), 1002 (2020-8).
- P. Attri, S. Choi, M. Kim, M. Shiratani, A.E. Cho, W. Lee, Influence of alkyl chain substitution of ammonium ionic liquids on the activity and stability of tobacco etch virus protease, *Inter. J. Bio. Macromol.*, 155, 439-446 (2020-7).
- I. Tamošiūnė, D. Gelvonauskienė, L. Ragauskaitė, K. Koga, M. Shiratani, D. Baniulis, Cold plasma treatment of *Arabidopsis thaliana* (L.) seeds modulates plant-associated microbiome composition, *Appl. Phys. Exp.*, 13, 7, 076001 (2020-6).

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：白藤 立

所属機関・部局・職名：大阪市立大学・工学研究科・教授

連絡先 住所：〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

TEL：06-6605-2681

E-Mail：shirafuji@osaka-cu.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	誘電体板越しのプラズマ弾丸伝播に関する研究		
	英文	A study on plasma-bullet transfer across a dielectric plate		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	白藤 立・大阪市立大学・工学研究科・教授	
		研究分担者	なし	
		センター担当教員	関根 誠, 堀 勝	
	英文	研究代表者	Tatsuru Shirafuji, Osaka City University, Graduate School of Engineering, Professor	
		研究分担者	なし	
		センター担当教員	Makoto Sekine, Masaru Hori	
研究実績概要 (成果等)	He ガスで満たされた誘電体容器の外壁に He ガスの APPJ を照射すると、誘電体板越しのプラズマ弾丸伝播現象（空間的に容器壁で遮断されている容器内部に APPJ が生成される現象）が起こる。この現象を利用することで、単純な APPJ 照射だけでは困難な連続多孔質誘電体内部の高速親水化が可能となった。この誘電体板越しのプラズマ弾丸伝播は、弾丸着弾時の電荷蓄積と局所電場形成による裏面側への弾丸生成というモデルで説明された。また、当該モデルに基づき、高価な He ガスを大量に消費する APPJ を照射することなく誘電体容器内に弾丸を射出する手法を提案し、その手法に基づく連続多孔質誘電体内部の高速親水化が可能であることを実証した。			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)				

誘電体板越しのプラズマ弾丸伝播に関する研究

A Study on Plasma-Bullet Transfer across a Dielectric Plate

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

He ガスを用いた大気圧低温プラズマジェット (APPJ) は、プラズマ弾丸が伝播するという特異な特徴を有する。しかし、APPJ の応用分野において利用されている特徴は、ほとんどの場合、弾丸が伝搬することではなく、大気圧でも長く伸びるジェットという点だけである。本研究では、連続多孔質誘電体流路の中に弾丸を伝播させることで、複雑な流路内をくまなく親水化するプロセスを実現し、単なるジェットという視点から脱却した「弾丸伝播積極利用型」の表面処理プロセスを実現することを目的とした。

2. 研究内容と成果

骨再生スキャフォールドに代表される連続多孔質誘電体の内部をプラズマ弾丸が伝播すれば、その内部全体が親水化されると期待される。しかし、スキャフォールドに APPJ を単に照射するだけでは、照射面近傍の親水化は可能だが、内部全体の親水化は不可能であった。これは、APPJ 照射だけでは、弾丸伝播に必要な高純度 He で満たされた環境が、スキャフォールド内部全体に形成されないためである。そこで本研究では、He で満たした容器内にスキャ

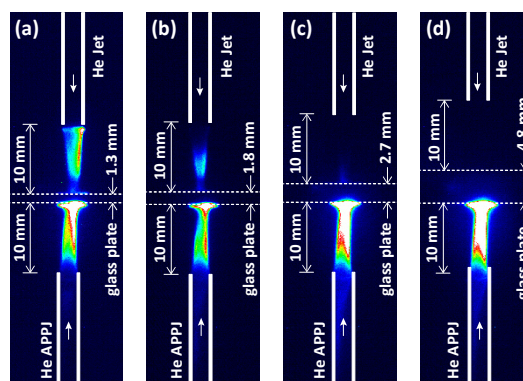


図 1. 誘電体板越しの弾丸伝播の誘電体厚依存性.

フォールドを仕込むことで、弾丸伝搬が可能な環境を容器内とスキャフォールド内部に形成した。もちろん、このようにすると、容器外部から照射した APPJ を容器内の物体に照射することは不可能となる。しかし、He で満たした誘電体容器の外部から APPJ を照射すると、容器の隔壁によって物質輸送が遮断された容器内部にプラズマ弾丸が生成されるという「誘電体板越しのプラズマ弾丸伝播」が起こる。本研究では、この現象を利用して容器内に仕込んだスキャフォールド内部の親水化を試みた。未処理のスキャフォールドは透水性がほぼゼロであるが、上記の処理 (5 分間) により透水性が顕著に向上した。この結果は、「連続多孔質誘電体流路の中に弾丸を伝播させることで、複雑な流路内をくまなく親水化する」という当初の目的が達成されたことを意味する。

本研究の後半では、誘電体板越しのプラズマ弾丸伝播のメカニズムを理解するための研究を行った。具体的には、弾丸着弾時に蓄積された電荷による局所電場が、誘電体の裏面側に新たなプラズマ弾丸を生成するというモデルを立て、その妥当性を基礎実験により検証した。図 1 は、異なる厚みの誘電体に同一条件の APPJ を照射し、プラズマ弾

丸の伝播特性を調べた結果である。誘電体の厚みが薄いほど、誘電体板越しのプラズマ弾丸伝播が顕著になる。この結果は、誘電体板のキャパシタンスが大きくなるほど、誘電体の厚み方向に分割される電圧が小さくなり、誘電体の裏面側に形成される電場の強度が強くなるためであると説明される。同様の視点で、異なる誘電率の誘電体を用いた場合のキャパシタンスの違いが、スキヤフォールドの親水化度（透水性）に与える影響を調査した。その結果、図 2 に示すように、薄くても誘電率が大きい（キャパシタンスが大きい）方が顕著に親水化されることが確かめられた。以上の実験結果は、誘電体の

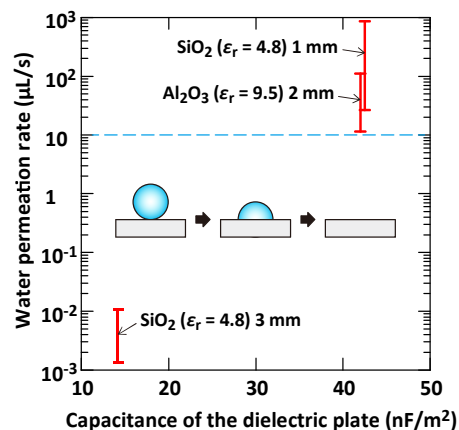


図 2. 異なる静電容量の容器壁を用いたときのスキヤフォールドの透水性。

片面に局所的なパルス電場を印加すれば、APPJ を片面に照射しなくても、反対側の面から弾丸が射出される可能性があることを示唆している。本研究では、それが可能であることも実験的に検証した。今後は、この現象や他の施策を駆使することで、高価な He ガスの使用量を抑制した弾丸伝播積極利用型プロセス実現に向けて研究を推進する。

【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- ・ 白藤 立, プラズマ弾丸の伝播を利用した骨再生スキヤフォールドの高速親水化, 名古屋大学共同利用・共同研究拠点低温プラズマ科学研究センターバイオシステム科学部門研究会 (プラズマバイオコンソーシアム 2020 年度名古屋拠点研究会), オンライン, 2020 年 9 月 7 日
- ・ 白藤 立, 呉 準席, 濱本 悠希, 的場 諒, 西村 侑大, 洲鎌 亮, 折田 久美, 豊田 宏光, 誘電体板越しのプラズマ弾丸伝播現象～誘電体板の静電容量の影響, プラズマ・核融合学会年会, オンライン, 2020 年 12 月 1 日～4 日
- ・ 白藤 立, 関根 誠, 堀 勝, 誘電体板越しのプラズマ弾丸伝搬現象とその応用, 名古屋大学低温プラズマ科学研究センター公開シンポジウム, オンライン, 2020 年 12 月 15 日～16 日
- ・ Ryo Matoba, Yudai Nishimura, Jun-Seok Oh, and Tatsuru Shirafuji, Launching plasma bullets from the surface of a dielectric plate, 13th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 14th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, 2021 年 3 月 7 日～11 日(発表予定)
- ・ Yudai Nishimura, Ryo Matoba, Jun-Seok Oh, and Tatsuru Shirafuji, Observation of APPJ transfer through a glass plate - Effects of He-jet nozzle distance behind the glass plate irradiated with APPJ, 13th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 14th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, 2021 年 3 月 7 日～11 日(発表予定)
- ・ 白藤 立, プラズマ弾丸による表面処理: 「必要な所に活性種を輸送する」から「必要な所で活性種を生成する」に向けて, 令和 3 年電気学会全国大会, 2021 年 3 月 10 日(発表予定)
- ・ 白藤 立, 的場 諒, 西村 侑大, 呉 準席, 誘電体板越しのプラズマ弾丸伝搬: 裏面側の誘電体と He ジェットノズル間の距離依存性, 第 68 回応用物理学会春季学術後援会, 2021 年 3 月 16 日～19 日(発表予定)

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：神野雅文

所属機関・部局・職名：愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

連絡先 住所：〒790-8577 愛媛県松山市文京町 3

TEL：089-927-9769

E-Mail：mjin@mayu.ee.ehime-u.ac.jp

共同利用・共同研究課題	和文	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生成・拡散と細胞活性の可視化		
	英文	Visualization of generation and diffusion of active species in the gas phase and cell activity for understanding the mechanism of plasma gene transfection		
研究チーム (氏名・所属機関・部局・職名)	和文	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	本村英樹・愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授 池田善久・愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授	
		センター担当教員	石川健治・プラズマ科学部門	
	英文	研究代表者	Masafumi Jono, Professor, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University	
		研究分担者	Hideki Motomura, Associate Professor, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University Yoshihisa Ikeda, Associate Professor, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University	
		センター担当教員	Kenji Ishikawa, Plasma Science	
研究実績概要 (成果等)	微小放電プラズマを用いたプラズマ遺伝子導入法を開発している。導入機序解明にあたり放電プラズマの電氣的要因に着目し、電界と電流のどちらが細胞に作用する電氣的な主要因であるかを特定するために回路網解析を行った。計算結果を細胞の活動電位およびチャンネル電流の文献値と比較することで、電流が電氣的な主要因であることが示唆される結果を得た。この結果からウェル径方向の導入率の変化が急激に落ち込む理由が電流密度の減少もしくは活性種の濃度の低下と考えられるので、次年度は活性種の濃度分布評価を中心に、導入に必用な要素を定量的に解明していきたい。			
特筆事項 (受賞、産業財産権出願取得状況等)				

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生成・拡散と細胞活性の可視化

Visualization of generation and 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：本村英樹・愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
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：石川健治・プラズマ科学部門・特任教授

1. 研究目的

申請者は、プラズマによる高効率低侵襲の遺伝子/分子導入の実現と、導入機序の検討を行っている。遺伝子はエンドサイトーシスにより細胞内に導入されることが明らかとなっているが、エンドサイトーシスを惹起する主要因が特定できていない課題がある。またプラズマ遺伝子導入では、遺伝子が発現する細胞は電極直下より半径 2mm 以上の範囲に分布しているが、可視光から判断されるプラズマの幅は、電極直下より半径 0.5mm 以内に収まっており、導入範囲を決定している要因の特定が課題となっている。そのため、細胞へのプラズマ照射で活性化された部位をマルチプレックス CARS 測定により特定する。次に、プラズマにより生成された OH ラジカルの空間分布を LIF により計測し、ガス流をシュリーレン測定により計測することで、Well 内の細胞位置に到達する活性種の分布を推測し、マルチプレックス CARS により求めた細胞活性化部位および遺伝子導入部位と合わせて、遺伝子導入への活性種の寄与を明らかにする。

2. 研究内容と成果

新型コロナウイルスにより低温プラズマ科学研究センターの利用ができなかったため、代わりにウェル内の電流密度分布を計算シミュレーションにより求め、導入範囲を決定している要因の特定を試みた。

計算ではウェル内の現象を軸対称と仮定し、径方向に 16 分割 1 ユニットで $\Delta r=0.2 \text{ mm}$ して等価回路を設計した。図 1 に 16 分割した内の 1 ユニット分の等価回路を示す。これを 16 個縦続接続し、定常状態における電圧・電流分布を LTspice により求めた。プラズマは完全導体と仮定し、正弦波電圧源をウェルの中心の緩衝液に接続した。細胞を通過する電流から電流密度を求め、径方向分布をプロットすると、遺伝子導入効率分布と形状が良く一致しており、導入過程への電氣的要因の寄与が示された。また細胞 1 個当たりで見ると、細胞膜に印加される電圧は通常時の活動電位と同程度 (0.1 V 前後) であるのに対し、細胞を通過する電流は膜輸送時の電流よりも 2 桁程度大きい値 (10~100 nA) となっており、電氣的要因として、電界よりも電流の寄与が支配的であることが示唆された。

プラズマ遺伝子導入は、電氣的要因と化学的要因の両方が寄与していることが既に判

明している。ウェル径方向の導入率の変化が急激に落ち込む部分があるが、その原因を電流の閾値と考えるべきか、必用濃度の活性種の到達限界と考えるべきかが次の課題として明らかになった。次年度は LIF による活性種の濃度分布の観点からの評価を追加し、導入に必用な要素を定量的に解明していく。

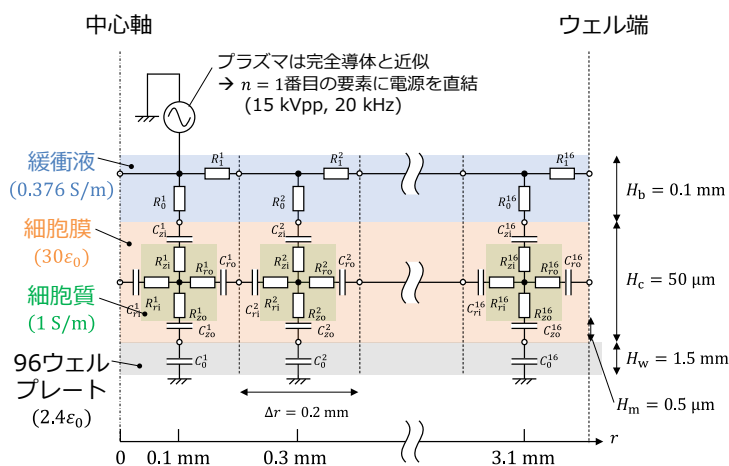


図1 構築した等価回路

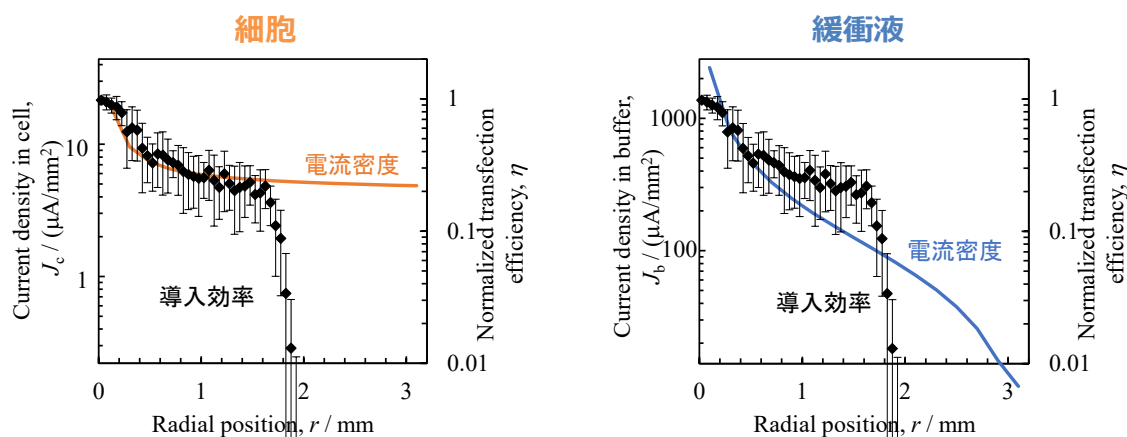


図2 導入効率分布との比較。 $r < 1.6$ mm の領域で細胞を流れる電流密度と導入効率の径方向分布形状が一致しており、電気的要因の細胞への作用を示唆している

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Yugo Kido, Hideki Motomura, Yoshihisa Ikeda, Susumu Satoh, Masafumi Jinno, Clarification of electrical current importance in plasma gene transfection by equivalent circuit analysis, PLOS ONE, **16**, e0245654 (2021)

<国際・国内会議>

- 本村 英樹, 木戸 祐吾, 池田 善久, 佐藤 晋, 神野 雅文, プラズマ遺伝子導入に作用する電気的要因の回路網解析, 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会, 2021年3月16日~19日.

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者 (研究代表者) : 全 俊豪

所属機関・部局・職名 : 東京工業大学・工学院電気電子系・助教

連絡先 : 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S3-3

TEL : 03-5734-3697 FAX : 03-5734-3697

E-Mail : zen@ee.e.titech.ac.jp

共同利用・共同研究課題	和文	大気圧低温プラズマを用いた窒化マグネシウム合成	
	英文	Magnesium nitride synthesis using atmospheric pressure low temperature plasma	
研究チーム (氏名・所属機関・部局・職名)	和文	研究代表者	全 俊豪・東京工業大学・工学院電気電子系・助教
		研究分担者	野崎 智洋・東京工業大学・工学院機械系・教授
		センター担当教員	兒玉 直人・プラズマ科学部門・助教
	英文	研究代表者	Shungo Zen
		研究分担者	Tomohiro Nozaki
		センター担当教員	Naoto Kodama
研究実績概要 (成果等)	近年、再生可能エネルギーで生産した余剰電力を水素に変換し、水素キャリアに貯蔵輸送する技術の必要性が高まっている。本研究では窒化マグネシウムを新しい疑似水素キャリアとして提案し、再利用することでクリーンエネルギー循環システムの実現を目指す。本年度の研究で多段合成による窒化マグネシウム合成研究を行い、幅広い水素比率での合成に成功した。また、水素原子が窒化マグネシウムの合成に寄与していることがわかった。		
特筆事項 (受賞、産業財産権出願取得状況等)	特許出願 : 出願番号:2020-128454 提出日:2020年07月29日		

大気圧低温プラズマを用いた窒化マグネシウム合成

Magnesium nitride synthesis using atmospheric pressure low temperature plasma

全 俊豪・東京工業大学・工学院電気電子系・助教
野崎 智洋・東京工業大学・工学院機械系・教授
兒玉 直人・名古屋大学・プラズマ科学部門・助教

1. 研究目的

本研究は、窒化マグネシウムを利用した長期間かつ安全な水素貯蔵・輸送システムを提案する。近年、環境問題や化石燃料の枯渇などの原因から、再生可能エネルギーで生産した余剰電力を水素に変換し、水素キャリアに貯蔵輸送する技術の必要性が高まっている。本研究では窒化マグネシウムを新しい疑似水素キャリアとして提案し、再利用することでクリーンエネルギー循環システムの実現を目指す。窒化マグネシウムは乾燥条件下で化学的に安定であるため貯蔵・輸送に適しており、水と反応して水素キャリアとして有望なアンモニアを生成する。本研究では窒化マグネシウムを大気圧低温プラズマで合成する技術を開発する。

2. 研究内容と成果

本研究は酸化マグネシウムを大気圧低温プラズマで還元し窒化マグネシウム合成を行うプラズマプロセスである。従来酸化マグネシウムの還元には数千°Cの高温か、炭素系の還元剤を添加した上で 800°C以上の加熱が必要であった。このような化学反応を本研究では常温・大気圧条件下で低温プラズマの高い化学反応性を利用して達成しようとしている。本研究では大気圧低温プラズマによる反応経路及び反応メカニズムの特定を行いたいと考えている。窒化合成のメカニズムを解明し、必要な時に必要な種類のプラズマプロセスを選択し合成効率向上を図る。具体的には反応ガスを注入した状態で誘電体バリア放電を実施することで、原料ナノ粒子と反応ガスの中で流動層プラズマを形成する。これにより、粒子と反応ガスとの接触面積を大幅に引き上げることができるので、低温プラズマ還元・窒化反応の反応速度を飛躍的に向上させることができる。

2020 年度は多段合成による窒化マグネシウム合成研究を行い、幅広い比率の水素/窒素混合ガス雰囲気下での窒化マグネシウム合成に成功した。背景ガスの入れ替えを行った多段合成と行っていない多段合成実験の実験結果を図 1 に示す。横軸は水素/窒素反応ガス中の水素比率であり、縦軸は生成した窒化マグネシウムから得られたアンモニウムイオン濃度である。多段合成により、30%~80%の水素比率で純窒素での合成より遥かに高い濃度のアンモニウムイオン濃度が検出された。この結果は窒素原子よりも、NHラジカルが窒化マグネシウムの促進に大きな役割を果たしていることが示唆される。また、先行研究に比べて水素比率が高い 80%の合成実験でも窒化マグネシウムの合成量が減っていないことから、本研究では水素自体はそれほど消費されず、水素の存在自体が合成に寄与していると考えられる。

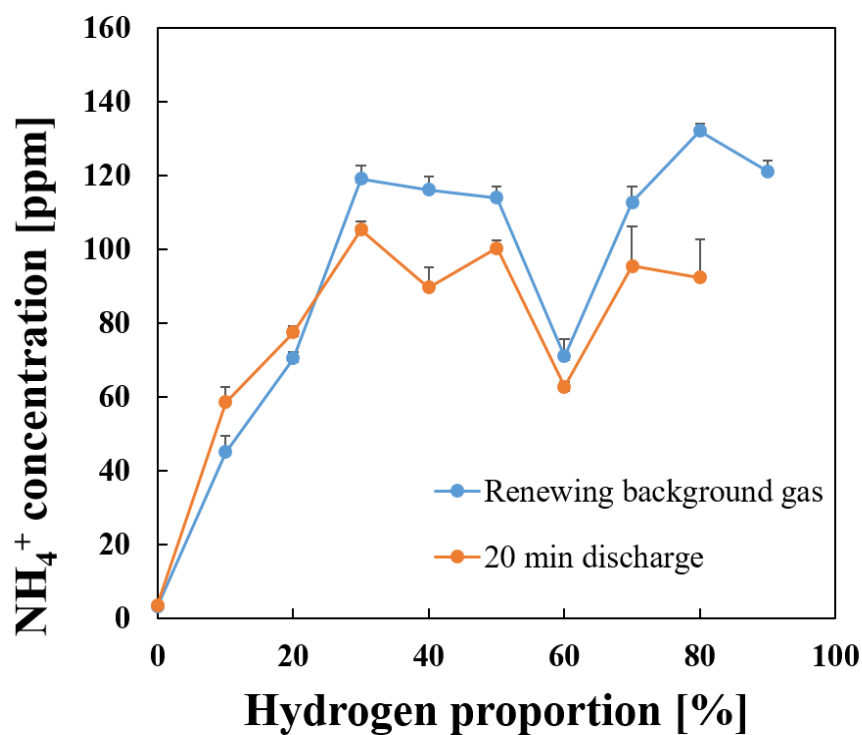


図1 多段合成による窒化マグネシウム合成

また、窒素原子と水素原子をそれぞれ独立に供給した多段合成実験の場合も窒化マグネシウムの合成量が向上しているのです、水素原子だけでも窒化マグネシウム合成に寄与していることがわかった。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Shungo Zen, Yingwen Huang, Nozomi Takeuchi, Multi-stage synthesis of magnesium nitride using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge (投稿準備中)

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者 (研究代表者) : 高木 茂行

所属機関・部局・職名 : 東京工科大学・工学部 教授

連絡先 住所 : 〒192-0982 東京都八王子市片倉町 1404-1

TEL : 042-637-2308

E-Mail : takagisgyk@stf.teu.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	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		
	英文	Measurement and simulation of plasma for SiC etching		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	高木 茂行	
		研究分担者	平山 祥悟・東京工科大学・工学部・大学院生 川村 卓・東京工科大学・工学部・大学院生	
		センター担当教員	産官学連携部門 関根 誠	
	英文	研究代表者	Shigeyuki Takagi・Tokyo University of Technology・ School of Engineering・Professor	
		研究分担者	Shogo Hirayama, Suguri Kawamura・Tokyo University of Technology・Graduate School of Sustainable Engineering・Graduate Student	
		センター担当教員	Makoto Sekine・Nagoya University・Center for Low-Temperature Plasma Sciences・Project Professor	
研究実績概要 (成果等)	<p>プラズマ密度と制御性が高く SiC エッチングへの適用が期待される二周波容量結合プラズマで、実験結果を再現する Ar/SF₆ のプラズマシミュレーションを構築した。高精度化のため、プラズマのガス流れと電極からの二次電子放出を加えた。また、ガス反応では、Ar⁺, F⁺, SF₅⁺, SF₅⁻ など 27 種類の生成種を対象に、97 種類の反応を加えた。実験で得られた電子密度は、Center が 10.20×10¹⁶ m⁻³, Edge が 8.50×10¹⁶ m⁻³ となった。これに対してシミュレーションでは Center が 9.66×10¹⁶ m⁻³, Edge が 7.98×10¹⁶ m⁻³ となった。Ar/SF₆ のプラズマ状態を、誤差 -6.5% 以下で高精度の再現できるシミュレーションモデルを構築できた。</p>			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	特になし			

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

平山祥悟, 川村卓・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、次世代の省エネパワ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。2020 年度は、対象ガスを SiC のエッチングガスとして使われる Ar/SF₆ 混合ガスとし、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, ガス流量は Ar/SF₆=50/5sccm である。吸収プローブを使って、ウエハより 23mm の高さで、センタとエッジ（センタから 35mm 位置）で電子密度を測定した結果、Center が $10.20 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, Edge が $8.50 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ となった。

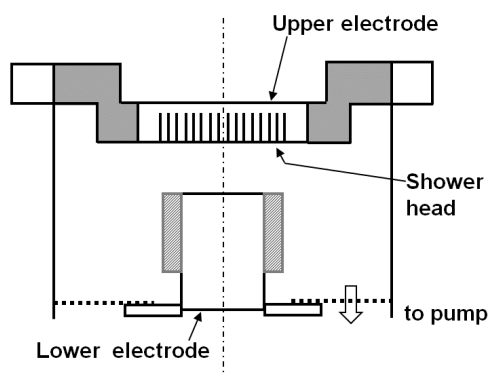


図 1 2 周波プラズマの装置断面図

(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, SF₆ ガスとの衝突反応を計算し、生成さ

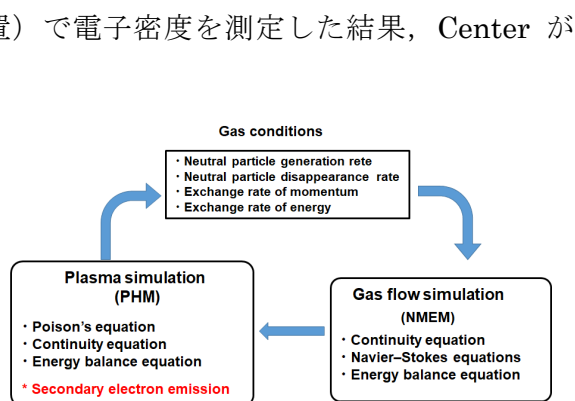


図 2 プラズマシミュレーションの構成

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。

Ar/SF₆プラズマ中では、次の反応生成粒子を計算対象とした。Ar*, Ar⁺, F, F⁺, F⁻, F₂, F₂*, F₂⁺, F₂⁻, S, S⁺, SF, SF⁺, SF₂, SF₂⁺, SF₂⁻, SF₃, SF₃⁺, SF₃⁻, SF₄, SF₄⁺, SF₄⁻, SF₅, SF₅⁺, SF₅⁻, SF₆。これらの反応生成粒子に対し、97個の反応式を考慮し計算している。また、荷電粒子密度の計算精度を高めるため、正イオンと電極との衝突により電極から放出される2次電子放出の効果を組み込んだ。二次電子放出係数 γ は、Arでのシミュレーション結果をもとに $\gamma=0.04$ とした。

(3) シミュレーション結果と実験結果の比較

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、荷電粒子、中性子、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。

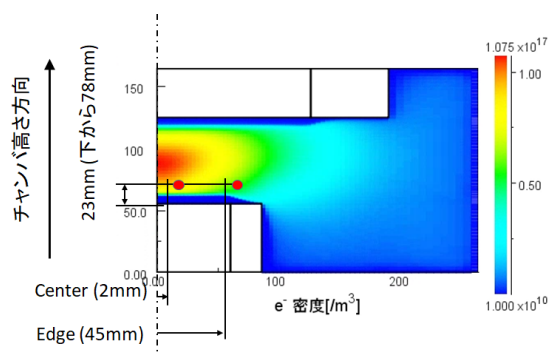


図3 シミュレーションの計算結果

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)はセンタから35mmの位置での高さ方向の密度分布である。(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。

表1 シミュレーションの計算結果

	実験	シミュレーション	差
Center	10.20 [$\times 10^{16} \text{ m}^{-3}$]	9.66 [$\times 10^{16} \text{ m}^{-3}$]	-5.29
Edge	8.50 [$\times 10^{16} \text{ m}^{-3}$]	7.98 [$\times 10^{16} \text{ m}^{-3}$]	-6.12
Edge/Center [%]	83.33	82.61	-0.86

実験とシミュレーションで得られた電子密度の結果を表1にまとめた。センタとエッジで、シミュレーションと実験結果の誤差は-6.5%以下となっている。また、センタに対するエッジの密度比は、実験が83.33%、シミュレーションが82.61%で良く一致している。2周波の容量結合プラズマ装置で、ガス流速と電極からの二次電子放出を考慮することで、Ar/SF₆のプラズマ状態を再現できるシミュレーションモデルを構築できた。

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 ガス流れと二次電子放出を加えた二周波容量結合プラズマシミュレーションの構築

今回のシミュレーションは、二周波容量結合のプラズマでガス流れと二次電子放出を加えている。実験とシミュレーション結果の比較から、Ar/SF₆ガスプラズマで、電子密度を6.5%以内の精度で計算できる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】

<原著論文>

- Shigeyuki Takagi, Takumi Chikata, Makoto Sekine, Plasma simulation for dual-frequency capacitively coupled plasma incorporating gas flow simulation, Japanese Journal of Applied Physics **60**, SAAB07, 2021.

<国際・国内会議>

- Shigeyuki Takagi, Suguru Kawamura, Makoto Sekine, Ar/SF₆ plasma simulation for dual-frequency capacitively coupled plasma incorporating gas flow simulation and secondary electron emission, ISPlasma, Nagoya University, March 7-11, 2021.

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：竹内 和歌奈

所属機関・部局・職名：愛知工業大学 工学部 准教授

連絡先 住所：〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247

TEL：0565-48-8121 FAX：0565-48-0277

E-Mail：wtakeuchi@aitech.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	細胞培養電極向け in-situ リンドーピング SiC コート CNW 電極開発		
	英文	Development of in-situ phosphorus doped SiC coated CNWs electrode for cell culture		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	竹内和歌奈 愛知工業大学 工学部 准教授	
		研究分担者	(株) ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ (JAC) 安原重雄(取締役)、財津優、名古屋大学 鳴瀧彩絵教授 愛知工業大学 五島敬史郎 准教授、M1 小出崇史、 B4 小野浩毅	
		センター担当教員	堀勝教授、石川健治特任教授、田中宏昌教授、近藤博基准教授	
	英文	研究代表者	Wakana Takeuchi, Aichi Institute of Technology	
		研究分担者	S. Yasuhara and Y. Zaitso, Japan Advanced Chemicals Ltd., A. Narutaki, Nagoya Univ., T. Goshima, T. Koide, and K. Ono, Aichi Institute of Technology	
		センター担当教員	M. Hori, K. Ishikawa, M. Tanaka, and H. Kondo	
研究実績概要 (成果等)	電圧印加細胞培養プラットフォームに向けた、生体適合性の高い高化学耐性および低抵抗電極に向けた、低抵抗炭化ケイ素 (SiC) でコーティングしたカーボンナノウォール (CNW) 電極の作製を行った。ラジカル注入型プラズマ化学気相成長法で成長した CNW 上に原料ガスのビニルシランとドーピングガスのジフェニルフォスフィンで SiC の堆積を行った。SiC 堆積後、形状が崩れず、Si-C 結合を観測した。また、この基板で Saos-2 細胞を播種し、培養後、MTS アッセイによる細胞の増殖測定から細胞増殖が確認され、生体適合性が示された。			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	特になし			

細胞培養電極向け in-situ リンドーピング SiC コート CNW 電極開発

Development of in-situ phosphorus doped SiC coated CNWs 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 工学研究科 M1
小野浩毅 愛知工業大学 工学部 B4

1. 研究目的

本研究では、電圧印加細胞培養プラットフォームに向けた、生体適合性の高い高化学耐性および低抵抗電極に向けた、低抵抗炭化ケイ素 (SiC) でコーティングしたカーボンナノウォール (CNW) 電極の作製を目的とする。前年度では SiC への in-situ ドーピング制御により表面ポテンシャル変調を可能にし、プラズマセンター所有のラジカル注入型プラズマ化学気相堆積法を用いて作成した CNW 上に SiC 薄膜形成を成功させた。その結果を踏まえ、本年度では、CNW 上に in-situ リンドーピングした SiC 薄膜をコーティングし、SiC コート CNW 電極上での細胞培養を行った。

2. 研究内容と成果

CNW はラジカル注入型プラズマ化学気相成長法を用いてメタンと水素で Si 基板上に基板温度 650 度で成長させた。その後、SiC 原料のビニルシランとドーピングガスであるジフェニルフォスフィンを用いて CNW 上に基板温度 700 度で SiC の成長を行った。

図 1 にリンドープした SiC をコートした CNW の表面から見た走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。SiC の成長時間が長いほど、壁の厚みが増加し、壁と壁の間隔が狭くなっていることがわかる。成長時間と壁の平均厚みと平均壁間隔の結果から、成長時間に対してほぼ線形に増加した。この結果から、成長時間を制御することで、所望の厚みを制御することが可能であることがわかる。次に、成長させた SiC の化学結合状態を X 線光電子分光 (XPS) 法を用いて評価を行った。図 2 は Si2p の光電子スペクトルを示す。その結果、SiC コート CNW 試料ではすべてにおいて、CNW のみでは見られない Si-C 結合を観測した。このことは、CNW 上への SiC コーティングに成功したことを示す。そこで、SiC コート CNW 基板で細胞培養可能か調べるために、Saos-2 細胞を播種して 4 日間培養し、MTS アッセイで細胞の増殖を測定し。結果を図 3 に示す。比較として、通常培養に用いるポリスチレン製の 24 ウェルプレート、Si 基板、

CNW、Si 基板上に SiC を堆積させた基板を用いた。すべての基板から吸光度が観測された。この結果から、ビニルシランで作製した SiC 膜の生体適合性が示された。今後は電気刺激を印加し、詳細に差異を調べていく。

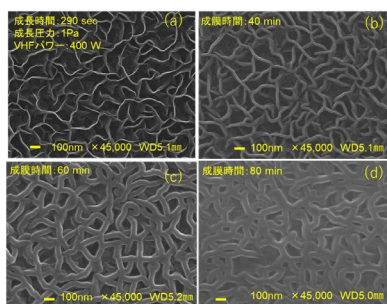


図 1 SiC/CNW の表面 SEM 像。

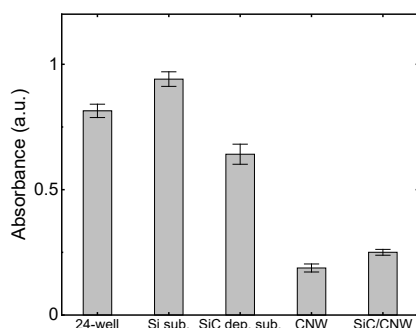


図 3 MTS アッセイの結果。

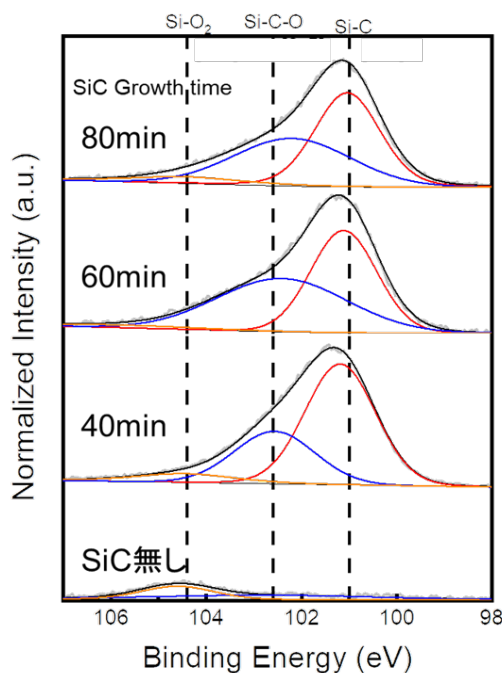


図 2 Si2p の光電子スペクトル。

【研究成果の公表状況】

1. Takashi Koide, Yong Jin, Shigeo Yasuhara, Wakana Takeuchi, “Effects of Phosphorus Doping Concentration in a SiC Thin Film Coated Electrode on Water Electrolysis Electrode”, 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2020) F-1-03, Online, Sep 28, 2020.
2. Takashi Koide, Yong Jin, Shigeo Yasuhara, Wakana Takeuchi, “Exploring of in-situ Phosphorus Doping Precursor Using CVD with Vinylsilane Precursor for Formation of Low Resistivity SiC Thin Film”, 13th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials 14th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2021), 09P-14, Online, March 7-11, 2021.
3. 招待講演 竹内和歌奈, 「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」名古屋大学低温プラズマ科学研究センターバイオシステム科学部門研究会, 名古屋大学, 2020年9月7日.
4. 小出 崇史, 金 勇, 安原 重雄, 竹内 和歌奈「電極応用に向けた導電性 SiC 薄膜作製」第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 10p-Z23-4, オンライン開催, 2020年9月8日-11日.

他 1 件

2020年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：田中康規

所属機関・部局・職名：金沢大学・電子情報通信学系・教授

連絡先 住所：〒920-1192 石川県金沢市角間町

TEL：076-234-4846

E-Mail：tanaka@ec.t.kanazawa-u.ac.jp

共同利用・共同研究課題	和文	熱プラズマにより大量生成したナノ粒子の表面分析	
	英文	Surface Analysis of Nanoparticles Synthesized by Thermal Plasmas	
研究チーム (氏名・所属機関・部局・職名)	和文	研究代表者	田中康規・金沢大学・電子情報通信学系・教授
		研究分担者	中野裕介・金沢大学・電子情報通信学系・助教 石島達夫・金沢大学・電子情報通信学系・教授
		センター担当教員	兒玉直人・プラズマ科学部門
	英文	研究代表者	Yasunori Tanaka
		研究分担者	Yusuke Nakano, Tatsuo Ishijima
		センター担当教員	Naoto Kodama
研究実績概要 (成果等)	本研究チームにおいて、独自開発した変調型誘導熱プラズマ(PMITP)に原料を同期して間歇する手法(TCFE)に、さらに冷却ガス(クエンチングガス)を時間的に間歇的に導入する手法を組み合わせた新しい手法を提案した。本研究では、このPMITP+TCFE法にて、大量生成したナノ粒子の表面分析を走査型トンネル顕微鏡などで行い、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した。		
特筆事項 (受賞、産業財産権出願取得状況等)			

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て、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)することを検討している。特にクエンチングガスの変調技術はこれまでに検討されていない。本研究では、この大量生成したナノ粒子の表面分析を走査型トンネル顕微鏡などで行い、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

現在, リチウムイオン電池(LIB) の負極材料として高容量を持つ Si が注目されている。Si を用いた LIB の低サイクル寿命および低導電性の課題に対し, Si 粒子表面に C を担持あるいはコートさせた Si/C ナノ粒子による解決策が考えられる。筆者らはこれまでに, パルス変調型誘導熱プラズマ(PMITP) および原料間歇供給(TCFF) を用いた Si/C ナノ粒子の大量生成に成功している(1)。本検討では, この PMITP+TCFF に加え, 炭素源および冷却ガス(QG)として Ar と CH₄ を間歇導入する手法を検討した。コイル電流位相に対し QG 導入位相差を様々に設定することで, 時空間的に形成される変動温度場を変更し, 生成される Si/C ナノ粒子の組成および粒径に与える影響を調べた。

Fig. 1 に, Si/C ナノ粒子生成に用いた実験装置図を示す。実験条件を以下のように設定した。熱プラズマへの時間平均入力電力を 25 kW 一定とし, 変調条件は 80%SCL-80%DF とした。ここで SCL は変調の度合いを, DF は変調信号のデューティ比を示す。コイル電流の変調周期を 15 ms とした。プラズマトーチ上部からはシースガスとして Ar を 90 slpm および H₂ を 1 slpm 供給した。原料の Si 粉体を 4 slpm の Ar キャリアガスにのせて 3 g/min で供給した。その供給タイミングはコイル電流の変調に同期させた。原料間歇供給に用いた電磁バルブ開閉周期を 15 ms, 開時間を 6 ms に設定した。QG として Ar と CH₄ の混合ガスを平均流量 25 slpm で間歇供給した。その流量組成を 98%Ar および 2%CH₄ に設定した。QG 導入位置として, トーチ下流の Port:B とした。QG 間歇導入の周期は 15 ms とし, 50%DF で導入バルブを開閉した。Fig. 2(a)に示すように, コイル電流位相に対する QG 間歇導入の位相遅れ t_{QG}^D を 0-12.5 ms の範

間で 2.5 ms ずつ遅らせた 6 条件とした。反応容器内圧力は 300 torr 一定とした。Filter 部で回収した生成粒子に対し FE-SEM, ラマン分光および TEM 分析を行った。

図 2(a) に, 各 QG 導入位相ごとの平均粒径を示す。 $t_{QG}^D=5$ ms では平均粒径が 43.1 nm であり, $t_{QG}^D=10$ ms では 24.6 nm であり, この 2 条件を極大値, 極小値とした粒径変化が見られた。これは, コイル電流変調により生成された高温ガスに対し, QG 導入タイミングを適切に導入することで効率よく Si 蒸気混合プラズマの温度場を冷却し, 生成粒子の粒子成長を抑制したためと考えられる。図 2(b)にラマン分光分析結果を示す。平均粒径が比較的大きい $t_{QG}^D=5$ ms および小さい $t_{QG}^D=12.5$ ms では G-band および D-band が観測されなかった。これは, それぞれ冷却効果が低く高温領域で SiC が生成したため, 冷却効果が高く CH₄ が解離せず Si が生成したためと考えられる。他条件では, Si ピークに加え G-band および D-band が観測でき, Si/C ナノ粒子が生成されたと考えられる。このように QG の導入位相差による冷却効果の制御は, 生成粒子の組成に影響を与える。

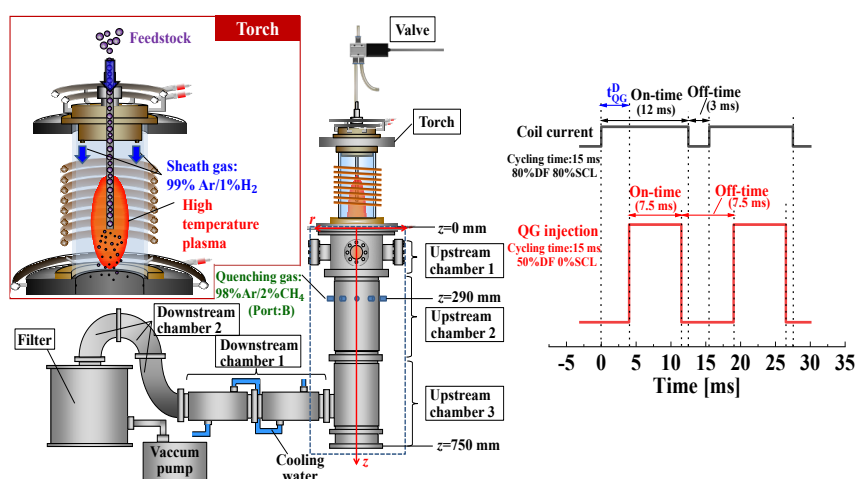


Fig.1 (a)実験装置(b)コイル電流および QG 変調波形

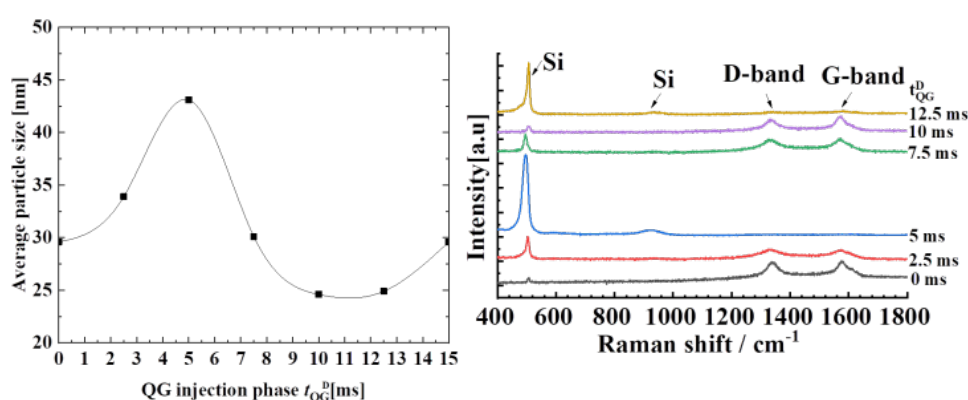


Fig.2 (a)生成粒子の平均粒径(b)ラマン分析結果

【研究成果の公表状況】

[1] 明石, 隠田, 古川, 田中, 中野, 上杉, 石島, 末安, 渡邊, 中村, 変調型誘導熱プラズマを用いた Si/C ナノ粒子粒径への QG 間歇導入位相依存性, 2020 年度電気学会全国大会 1-122, 2020.3

2020年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：寺嶋 和夫

所属機関・部局・職名：東京大学・新領域創成科学研究科・教授

連絡先：〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5-504 基盤棟

TEL：04-7136-3799 FAX：04-7136-3798

E-Mail：kazuo@plasma.k.u-tokyo.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	ESRによるプラズマ改質微粒子の表面状態の研究	
	英文	Surface study of plasma-modified fine particle by Electron Spin Resonance	
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	寺嶋和夫・東京大学・新領域創成科学研究科・教授
		研究分担者	伊藤剛仁・東京大学・新領域創成科学研究科・准教授 井上健一・東京大学・新領域創成科学研究科・大学院生 飯田雅樹・東京大学・新領域創成科学研究科・大学院生 長山海澄・東京大学・新領域創成科学研究科・大学院生 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・副ラボ長 清水禎樹・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
		センター担当教員	近藤博基・プラズマ科学部門・准教授
	英文	研究代表者	Kazuo Terashima・The University of Tokyo・Graduate School of Frontier Sciences・Professor
		研究分担者	Tsuyohito Ito, Kenichi Inoue, Masaki Iida, Kaito Nagayama, Yukiya Hakuta, Yoshiki Shimizu
		センター担当教員	Hiroki Kondo・Associate Professor
研究実績概要 (成果等)	液中プラズマによって表面改質した六方晶窒化ホウ素(hBN)について電子スピン共鳴(ESR)分析を行い、表面改質 hBN では表面欠陥に対応するシグナルが増加することを見出し、論文発表を行った[T. Ito <i>et al.</i> Appl. Phys. Express, 13 066001 (2020)]。また反応助剤(ヒドロキノン)を添加して液中プラズマ処理した hBN ではゼータ電位が向上するとともに、この ESR シグナルもさらに増加することが確認された。本成果はプラズマ表面改質の機能発現メカニズム解明の一助となることが期待できる。		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況)	該当なし		

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
井上健一・東京大学・新領域創成科学研究科・大学院生
飯田雅樹・東京大学・新領域創成科学研究科・大学院生
長山海澄・東京大学・新領域創成科学研究科・大学院生
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・副ラボ長
清水禎樹・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
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

1. 研究目的

液中プラズマプロセスによる微粒子の表面改質は、適用可能な材料の豊富さからも幅広い分野への応用が期待を集めるプロセス技術の一つである。その一例として、表面改質された微粒子は分散性が向上し、本研究グループで進める高機能性複合材料の開発等をもたらすことを報告してきた[1]。しかしながら、プラズマ表面改質による機能発現メカニズムの解明は未だ不十分であり、特にその表面状態の理解は実用化の上で不可欠である。以上の背景の下、本研究では六方晶窒化ホウ素(hBN)等の機能性微粒子の液中プラズマ処理を行い、電子スピン共鳴(ESR)によって表面ダングリングボンドに由来する不対電子の計測を行う。さらに水中分散性の指標となるゼータ電位計測などの分析技術と組み合わせることで、プラズマ表面修飾がもたらす機能発現メカニズムを明らかにすることを目的とする。

2. 研究内容と成果

・ 液中プラズマ処理

本研究では、キャビテーションバブル援用液中プラズマ分散装置 (ジェットペースタ®, 日本スピンドル) を用いて、hBN 微粒子 5 g を純水 1 L 中に懸濁させ、20 min 間処理を行った。当装置は従来のビーカー中での液中プラズマ処理と比べて大容量での高速処理(~1 kg/day)が可能であり[2]、本研究ではより工業的実用に近い条件での処理を行っている。

また液中プラズマ処理に際し、反応助剤となるヒドロキノン 10 g を加えて処理を行った hBN 微粒子も作製した。液中プラズマ処理にヒドロキノンを添加することで表面改質効果が向上し、水中分散性の指標となるゼータ電位が向上(-40→-50 mV)した hBN 微粒子を作製できることを本研究グループでは報告してきている[3]。本研究でも、このヒドロキノン溶液中プラズマ処理 hBN(HQpBN)と通常の液中プラズマ処理 hBN(pBN)、未処理 hBN(Raw BN)について ESR 分析を行った。

• ESR 分析結果

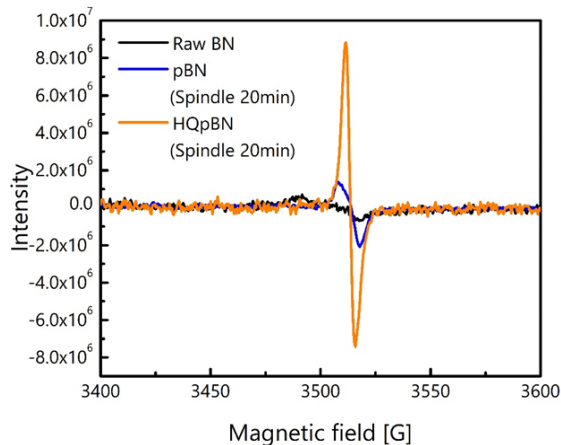


Fig.1. HQpBN, pBN, Raw BN の ESR シグナル

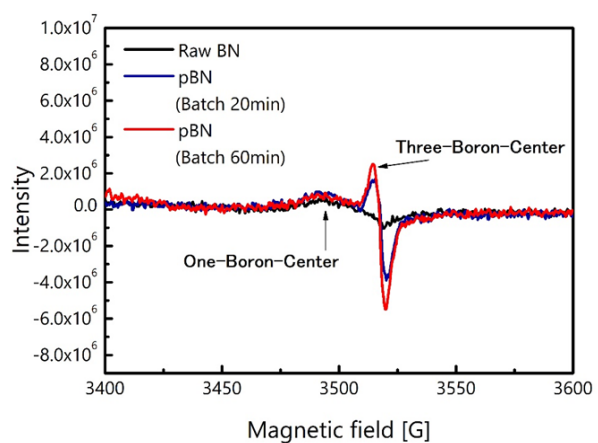


Fig.2. 先行研究における液中プラズマ処理 hBN(pBN)の ESR シグナル[4]

本実験で取得した ESR シグナルを Fig.1. に示す。液中プラズマ処理した hBN 微粒子では 3513 G ($g = 2.002$) を中心に上下のピークが表れている。Fig.2 に昨年度共同利用にて取得したビーカー内での液中プラズマ処理 hBN の ESR シグナルを比較として示す[4]。先行実験でも同様の位置($g = 2.002$)での ESR シグナルの増加が確認され、表面欠陥(Three Boron Center)に由来するピークと同定されている。本実験の pBN(Fig.1)では先行研究(Fig.2)と同程度の ESR シグナルの増加が観察され、特にゼータ電位が変化した HQpBN(Fig.1)ではより顕著に増加(積分強度で約 2 倍)することが明らかになった。

- 本研究では大容量の液中プラズマ分散装置を用いることで、従来の 2 g/h[4]から 15 g/h に処理効率を向上させた表面改質 hBN についても、同様の ESR シグナルの変化が確認できた。さらに、添加剤を用いてゼータ電位をより向上させた表面改質 hBN では、ESR シグナル変化がより顕著になることを見出した。ESR シグナルの変化は表面ダングリングボンドの増加を示していると考えられ、本結果をもとにプラズマ表面改質が水中分散性などの機能を導く要因の一端を明らかにできると期待する。

[1] T. Goto, M. Iida, H. Tan, C. Liu, K. Mayumi, R. Maeda, K. Kitahara, K. Hatakeyama, T. Ito, Y. Shimizu, H. Yokoyama, K. Kimura, K. Ito, Y. Hakuta, and K. Terashima, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 101901, (2018).
 [2] Y. Oka, K. Ohnishi, K. Asami, M. Suyama, Y. Nishimura, T. Hashimoto, K. Yonezawa, T. Nakamura, *Vacuum* **136**, 209 (2017).
 [3] K. Inoue, T. Goto, M. Iida, T. Ito, Y. Shimizu, Y. Hakuta, and K. Terashima, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 42LT01 (2020).
 [4] T. Ito, T. Goto, K. Inoue, K. Ishikawa, H. Kondo, M. Hori, Y. Shimizu, Y. Hakuta, and K. Terashima, *Appl. Phys. Express* **13**, 066001 (2020).

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Tsuyohito Ito, Taku Goto, Kenichi Inoue, Kenji Ishikawa, Hiroki Kondo, Masaru Hori, Yoshiki Shimizu, Yukiya Hakuta, Kazuo Terashima, In-plane modification of hexagonal boron nitride particles via plasma in solution, *Applied Physics Express*, 13, 066001(2020-05).

<国際・国内会議>

- 該当なし

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）： 中村圭二

所属機関・部局・職名： 中部大学・工学部・教授

連絡先 住所：〒〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1 2 0 0

TEL：0568-51-1111

E-Mail：nakamura@isc.chubu.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	耐熱性カーリングプローブの共振特性の改善		
	英文	Improvement on resonance characteristics of heat-resistant Curling probes		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	中村圭二（中部大学工学部 教授）	
		研究分担者		
		センター担当教員	豊田浩孝 教授（プラズマ科学部門）	
	英文	研究代表者	Keiji NAKAMURA (Faculty of Eng., Chubu Univ., Prof.)	
		研究分担者		
		センター担当教員	Hirotaka TOYODA (Nagoya Univ., Prof.)	
研究実績概要 (成果等)	本研究では、カーリングプローブの耐熱性の向上や微小密度変化の検出性能の改善を試み、プローブの適用範囲の拡大に資する研究を行った。前年度の研究結果より、測定精度の向上に共振スペクトルの狭帯域化が必要であったことから、まず共振器の材質をステンレスからアルミニウムに変更し、共振幅は大幅に狭くなることが確認できた。その時の共振幅から得られた Q 値は約 21 倍の改善しており、それはアルミニウムとステンレスの抵抗率の違いでほぼ説明することが分かった。一方、この Q 値は共振器の材質だけに依存せず、アンテナと共振器の配置などにも影響されていることから、共振器とアンテナとの結合効率が重要なパラメータと考えられ、アンテナ構造や製法を見直すこと等によって今後さらに改善できる可能性が示唆された。			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	特になし。			

耐熱性カーリングプローブの共振特性の改善

Improvement on resonance characteristics of heat-resistant Curling probes

中村圭二 (中部大学工学部 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という課題や、微小な密度変化を精度よくモニターしたいという要望に応える等の課題が残っている。そこで本研究では、そのようなカーリングプローブの耐熱性の向上や微小密度変化の検出性能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う。

2. 研究内容と成果

2. 1 プローブ共振のQ値の改善

カーリングプローブによる電子密度測定は、プローブ先端のアンテナのマイクロ波共振周波数が電子密度によって変化する現象を利用している。電子密度 n_e は、共振周波数がプラズマなしのときの値 f_0 から f_r に変化したとき、次式から算出される。

$$n_e = \gamma \frac{f_r^2 - f_0^2}{0.806} \times 10^{10} (\text{cm}^{-3}) \quad (1)$$

ここに γ は比例係数であり、 f_r 、 f_0 は GHz 単位で与えられている。例えば電子密度がわずかに 1/1000 だけ変化するとき、これを精度よく検出するには共振周波数を少なくとも 3 桁まで正確に測定しなければならないことが式 (1) からわかる。

Fig. 1 はネットワークアナライザーで測定されたカーリングプローブの共振スペクトラムの例を示している。左図(a)はステンレス (SUS304) 製で、右図(b)はアルミニウム製のアンテナである。どちらもスパイラル状のほぼ同じ長さ ($l \sim 100$ mm) のアンテナで、共振周波数は(a) 903.52 MHz、(b) 927.6 MHz である。

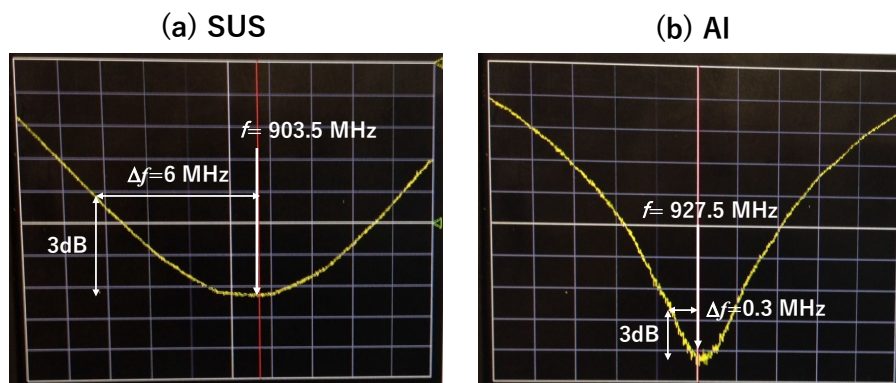


Fig. 1 プローブのアンテナ材料による Q 値の比較

Fig. 1 の SUS の共振と Al の共振を比較すると、共振の鋭さが大きく異なることが分かる。共振がシャープであればあるほど、わずかな共振周波数の変化も正確に読み取れる。一般に共振の鋭さは、その共振回路の Q 値 (Quality factor) によって定量的に表される。すなわち、共振の谷の中心周波数を f_0 とし、そこから反射電力が半分 (3 dB) 増加する周波数を $f_0 \pm \Delta f$ とすれば、Q 値は

$$Q = \frac{f_0}{2\Delta f} \quad (2)$$

と定義される。ちなみに(a)図のステンレスは $Q=75.3$ であり、(b)図のアルミニウムは $Q=1546$ と式 (2) から計算され、両者の比は約 21 である。Q 値の物理的意味は、回路に蓄積されているエネルギーと 1 周期に消費されるエネルギーの比であり、後者はアンテナで損失する抵抗損であるから、アンテナ材料の電気抵抗に比例する。SUS304 とアルミニウムの比抵抗はそれぞれ 74×10^{-8} [Wm] と 2.65×10^{-8} [Wm] であるから、両者の比は 28 であり、上述の Q 値の比とほぼ一致する。

2. 2 水冷プローブの改善

電子密度計測用のマイクロ波は、ネットワークアナライザからプローブ先端まで同軸ケーブルによって伝送されるが、それを保持するステンレス製導入パイプはプラズマによって加熱され、その輻射熱で同軸ケーブルが熱膨張して先端のアンテナの変形を誘引し、その結果として共振周波数が変化してしまう。この熱的不安定性を克服するため、前年度初めて水冷を施したカーリングプローブを製作した。その結果、プローブの耐熱性は向上したが、水冷にとまって構造が複雑化し、プローブヘッド部や同軸ケーブル導入端部で水漏れが発生したりするトラブルが起こった。そこでプローブの組み立て工程や固定法を改善し、機械的強度を向上させた。

一方、前年度製作したプローブのアンテナの Q 値はかなり小さかった。Fig. 2 の左図はその共振特性を示している。その共振周波数は 2056MHz で半値幅 $\Delta f=60$ MHz を

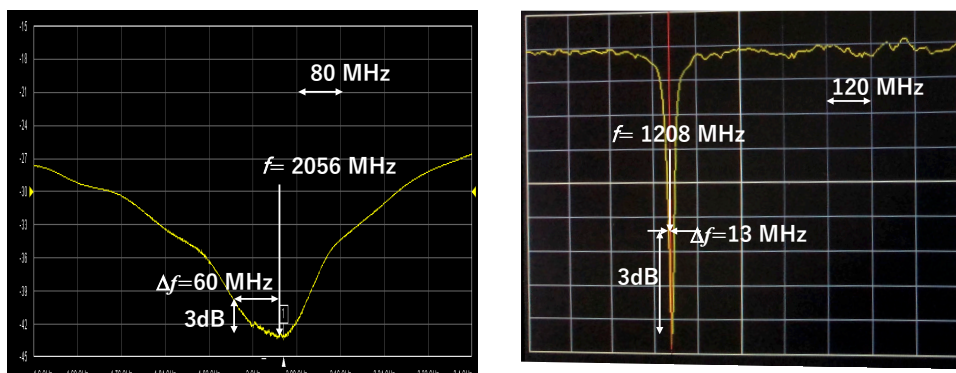


Fig. 2 前年度製作のプローブ (左図) と今年度製作したプローブ (右図) の比較

式(2)に代入すると $Q=17.1$ を得る。このように Q 値が低くなる原因は、前述のアンテナ内の抵抗損失とは限らず、アンテナと同軸ケーブル先端の間の結合が低いことが考えられる。すなわち、同軸ケーブルの芯線の形状やアンテナまでの距離や周囲の金属カバー壁の形状等によって、共振の鋭さが大きく変わる。試行錯誤の経験に頼っているのが現状であるが、Fig. 2の右図は Q 値を改善した例である。ここでは共振周波数 1208MHz と半値幅 $\Delta f=13\text{MHz}$ であるから、式(2)より $Q=46.5$ と向上している。この Q 値については、アンテナとの結合効率の向上や、金属板をワイヤカットで製作している現在のアンテナ製法を石英板上に金属薄膜を蒸着する製法に切りかえる等、今後さらに改善できる余地が残されている。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Daisuke Ogawa, Keiji Nakamura and Hideo Sugai, "A novel technique for in-situ simultaneous measurement of thickness of deposited film and electron density with two curling probes", Plasma Sources Science and Technology 29 (Jul., 2020) 075009.

<国際・国内会議>

- 小川 大輔、西村 康平、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による表面修飾のための超音波前処理の効果とそれを使った複合材の耐摩耗性への影響、第81回応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2020年9月8日～11日

2020年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：布村 正太

所属機関・部局・職名：

産業技術総合研究所・電子光基礎技術研究部門・上級主任研究員

連絡先 住所：〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1

TEL：029-861-5075

E-Mail：s.nunomura@aist.go.jp

共同利用・共同研究課題	和文	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 (II)		
	英文	Kinetics of plasma ion-induced defects in semiconductor materials (II)		
研究チーム (氏名・所属機関・部局・職名)	和文	研究代表者	布村正太 産業技術総合研究所・電子光基礎技術研究部門・上級主任研究員	
		研究分担者	榊田 創 産業技術総合研究所・電子光基礎技術研究部門・研究チーム長 増田 淳 新潟大学・自然科学系生産デザイン工学系列・教授	
		センター担当教員	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	
	英文	研究代表者	Shota Nunomura (AIST)	
		研究分担者	Hajime Sakakita (AIST), Atsushi Masuda (Niigata Univ.)	
		センター担当教員	Takayoshi Tsutsumi (Nagoya Univ.)	
研究実績概要 (成果等)	本研究では、太陽電池用途の a-Si:H/c-Si ヘテロ接合にアルゴン(Ar)イオンを照射し、a-Si:H/c-Si 界面近傍に形成される欠陥の発生と修復を解明することを目的とする。本年度は、a-Si:H の膜厚を変えたイオン照射実験の結果を詳細に調査し、薄膜化に伴い残留欠陥が発生することを見出した。また、TRIMシミュレーションを行いイオン侵入長と欠陥の発生量について調査した。			
特筆事項 (受賞、産業財産権出願取得状況等)	プラズマ材料科学賞 奨励部門賞 受賞 (2021/1/29) 応用物理学会 シリコンテクノロジー分科会 論文賞受賞 (2021/3/17)			

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(II)

Kinetics of plasma ion-induced defects in semiconductor materials (II)

布村 正太・産業技術総合研究所・電子光基礎技術研究部門・上級主任研究員

榊田 創・産業技術総合研究所・電子光基礎技術研究部門・グループ長

増田 淳・新潟大学・自然科学系生産デザイン工学系列・教授

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

先端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、プロセス中のイオン衝撃により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をもたらすため、欠陥発生の抑止、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、薄膜を有する場合の薄膜/c-Si 界面における欠陥に関する報告例は少ない。

本研究では、太陽電池パッシベーション用の水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)膜付 c-Si ウェハにアルゴン(Ar)イオンを照射し、a-Si:H/c-Si 界面近傍の欠陥を少数キャリアのライフタイム測定により定量評価し、欠陥の発生と修復のメカニズムを解明することを目的とする。

2. 研究内容と成果

図1に Ar 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。下部電極上にサンプルを設置し室温で実験を行った。サンプルの構造は、高効率シリコンヘテロ接合 (SHJ) 太陽電池に用いられる p-i stack a-Si:H(7-34nm) / n-type FZ textured c-Si(280 μ m) / i-n stack a-Si:H(20nm)とした。バイアス電圧 (-50V) 及び照射時間 (10s) を固定し、p-i a-Si:H 積層膜の膜厚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測定により評価した。ライフタイムの測定には QSSPC (擬定常状態光伝導度測定装置) 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(τ)の変化を示す[3]。各サンプルの比較を行う目的で、ライフタイムをイオン照射前の初期値(τ_{ini})で規格化した。初期値のライフタイムの絶対値はすべてのサンプ

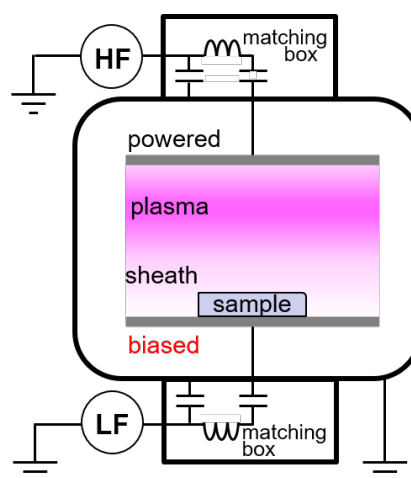


図1 実験装置の概要。サンプルを下部電極に設置しイオンを照射。

ルで約 5ms であり、デバイス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を確認できる。また、このライフタイムの低下は、p-i a-Si:H 積層膜の薄膜化に伴いより顕著になることから、薄い p-i a-Si:H 積層でより多くの欠陥が発生していることもわかる。一方、イオン照射後のサンプルをアニール (160°C2 時間) することで、ライフタイムが回復することが確認できる。但し、薄い p-i a-Si:H 積層膜では、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基礎的なデータや知見を得ることができた。今後は、界面欠陥の発生と修復に関するメカニズムを詳細に調査し太陽電池の高効率化に貢献する。

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, 坂田 功, 堤 隆嘉, 堀 勝, プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ～少数キャリアアライフタイムによる定量評価～, 2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会, オンライン, 2020 年 3 月 16 日～19 日.

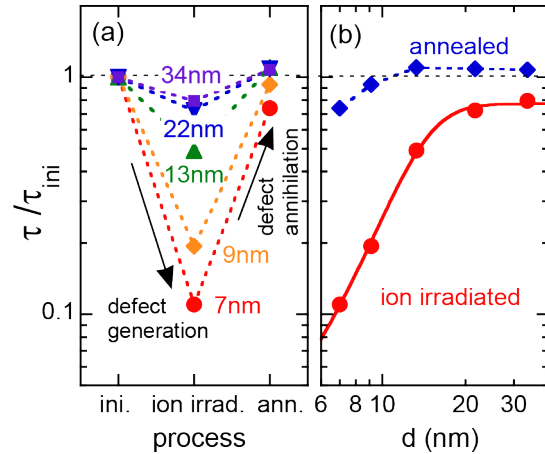


図2 イオン照射前、照射後、アニール後のc-Si基板のライフタイムの変化。ライフタイムの低下は欠陥の発生を意味する。

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：野崎 智洋

所属機関・部局・職名：東京工業大学・工学院機械系・教授

連絡先：〒152 - 8550

TEL : 03-5734-2681 FAX : 03-5734-2681

E-Mail : nozaki.t.ab@m.titech.ac.jp

共同利用・共同研究課題	和文	プラズマ励起半導体触媒による常温メタン転換		
	英文	Plasma-sensitized semiconductor catalysts for room temperature CH ₄ conversion		
研究チーム (氏名・所属機関・部局・職名)	和文	研究代表者	野崎 智洋	
		研究分担者	全 俊豪 (東京工業大学・工学院電気電子系・助教)	
		センター担当教員	近藤 博基 准教授・プラズマ科学部門	
	英文	研究代表者	Tomohiro Nozaki, Professor Tokyo Institute of Technology, School of Engineering Dept of Mechanical Engineering	
		研究分担者	Shungo Zen, Assistant Professor Tokyo Institute of Technology, School of Engineering Dept of Electrical Engineering	
		センター担当教員	Hiroki Kondo, Associate Professor Nagoya University, Graduate school of Engineering, Dept of Electrical Engineering and Computer Science.	
研究実績概要 (成果等)	金属酸化物を担体とする触媒に対して誘電体バリア放電 (DBD) を照射してメタンの分解挙動を調べた。今年度の研究では、反応機構解明を目的として、触媒による DBD の電気特性の変化に焦点を絞り、触媒表面反応とプラズマ気相反応によるメタン分解反応を分離することを試みた。ペレットの有無によらず巨視的な電気特性は変化しないことが明らかとなった。つまり、ペレット (誘電体) にチャージアップする電荷が明確に発生しないことから触媒充填 DBD 反応器の静電容量は増えない。また、周波数を高くするほど電力一定のまま電流を増やして反応を促進できることを示した。			
特筆事項 (受賞、産業財産権出願取得状況等)	該当なし			

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 CH₄ conversion

野崎智洋・東京工業大学・工学院・教授

近藤 博基・名古屋大学・工学研究科・准教授

1. 研究目的

プラズマと触媒を組合わせた反応場を利用して、アンモニア合成や二酸化炭素の資源化を行うプラズマ触媒に関する研究が注目されている。本研究では、半導体物性を有する金属酸化物触媒に対して誘電体バリア放電を適用し、CH₄/CO₂ 改質に関する研究を行った。DBD による反応促進効果を定量的に評価すること、さらに DBD による気相反応と触媒表面反応（シナジー効果）を分離して評価するために、DBD の放電特性を解析して触媒反応との関係を明らかにした。Packed-bed DBD (PB-DBD) の放電特性を調べた先行研究では、触媒金属を担持していないシンプルな誘電体を対象にしているため、リサージュ図形から得られる放電維持電圧などの諸量に関して、本研究と大きく異なる結果が得られた。本研究では、金属微粒子を担持した触媒充填型 PB-DBD を対象に研究を行い、電圧、周波数、温度、比投入エネルギー、反応時間などパラメータとしてリサージュ図形の解析から PB-DBD の放電特性を明らかにした。

2. 実験装置・実験方法

内径 20 mm の石英管に La(3wt%)-Ni(11wt%)/Al₂O₃ 触媒 (3×3×1 mm : ラシヒリング) を用いた。反応器は外部から加熱し、サーモグラフィーで触媒の温度を測定しながら制御した。リサージュ図形は接地電極に挿入した Capacitor を使って測定した。供給する気体の流量は質量流量計で制御し、CH₄ 流量を一定の周期で ON-OFF することで改質反応と触媒再生を繰り返した。炭素が析出する CH₄ 富化条件 (CH₄/CO₂ > 1) でも安定に実験を実施できる。

PB-DBD の形成には、周波数が異なる高電圧電源を用いた。12 kHz の高電圧は歪んだ正弦波であるが、電圧の立上りと立下りでストリーマが原因であるナノ秒電流パルスが形成される。リサージュ図形から得られる放電維持電圧などの諸量は、印加電圧波形に依存しないため、歪んだ電圧波形に対しても問題なくリサージュ解析を適用できる。100 kHz の正弦波高電圧は、高周波発信機の出力をフェライトコア変圧器で昇圧した。12 kHz 電源と比較して操作上の制約が多く制御が難しいため、90 W 一定でのみ実験を行った。12 kHz の場合と同様、電流パルスは印加電圧の立上りと立下りにおいて観察された。

3. 結果と考察

種々の条件でリサージュ図形を測定して放電電力を測定した。印加電圧と周波数を変化させ、さらに触媒の有無による違いも比較検討した。Manley の式で求めた電力はリサージュ図形 (平行四辺形) の面積に相当する。実際のリサージュ図形は理想的な平行四辺形で

はないため、1周期積分した結果はやや小さい値を示す。触媒の有無に関係なく Manley の式と実測値は一つの直線で表されており、触媒を充填しても消費電力は影響を受けないことが明らかになった。

電圧を変化させた時の、見かけの静電容量、放電維持電圧、放電電荷量、放電電流を測定した。放電電流以外は1つの曲線で表されており、1周期あたりの放電特性は、周波数および触媒によって変化しないことを明らかにした。放電電流は周波数によって異なる二つの曲線にわかれる。これは、1周期当たりの放電エネルギーに周波数を乗算するためである。ただし、触媒の有無によって放電電流は変化しておらず、放電電力と同じ特性を示す。つまり、DBDを100 kHzで形成すると、電力は一定なら低電圧、大電流のDBDが形成される。平均電流は見かけの電子密度に相当するため、電流が増えるほど分子と電子衝突反応の速度が増大し、その結果DBDによる反応促進効果が得られる。

触媒によって電気特性がほとんど変化しないことから、触媒をスクリーニングする際は、触媒の反応性（化学的な諸特性）だけを变化させて放電特性は一定のままシナジーを制御できることを示している。

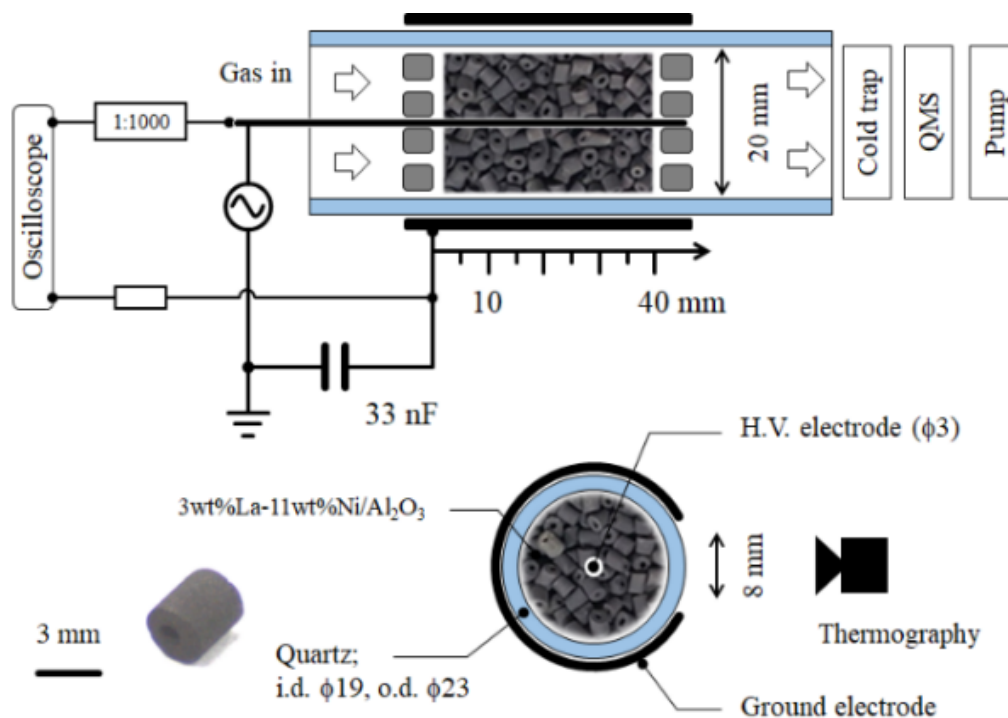


図 1 PB-DBD 反応器の概略図

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

該当なし。

<国際・国内会議>

該当なし。

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：平松美根男

所属機関・部局・職名：名城大学 理工学部 教授

連絡先 住所：〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口 1-501

TEL：052-832-1151

E-Mail：mnhrmt@meijo-u.ac.jp

共同利用・共同研究課題	和文	低温プラズマプロセスを用いた高性能カーボンナノの複合材料の探索研究		
	英文	Study on carbon nano-composite materials with high functional properties produced in low-temperature plasma process		
研究チーム (氏名・所属機関・部局・職名)	和文	研究代表者	平松美根男・名城大学・理工学部・教授	
		研究分担者	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	
		センター担当教員	堤 隆嘉・助教・物質科学部門	
	英文	研究代表者	Mineo Hiramatsu, Meijo University	
		研究分担者	Keigo Takeda, Meijo University Takayuki Ohta, Meijo University Giichiro Uchida, Meijo University	
		センター担当教員	Takayoshi Tsutsumi	
研究実績概要 (成果等)	独自の低温プラズマプロセスによるカーボンナノウォール/シリコン積層膜の作製と、それを負極とする Li イオン電池の駆動に成功した。具体的にはプラズマ CVD でカーボンナノウォールを形成後、その上に高容量材料である Si ナノ結晶膜をプラズマスパッタリングで作製したカーボンナノウォール/シリコン積層膜を負極とする Li イオン電池において、従来カーボン(グラファイト)負極電池の約 1.5 倍の 531 mAh/g の放電容量を観測した。			
特筆事項 (受賞、産業財産権出願取得状況等)	特になし			

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

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ラズマを用いて、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にしたシリコン半導体材料による高機能ナノ複合材料の開発を行う。図 1 に独自のプラズマスパッタリングプロセスにより作製した Si ナノ結晶膜(粒径 60 nm 程度)の AFM 像と、それを負極として試作した Li イオン電池の放電容量の充放電サイクル特性を示す。最大放電容量が 2,815mAh/g と従来カーボン電極電池の約 7 倍の高い容量を観測した。これより Si ナノ結晶膜が高容量電池材料として有望であることが明らかになった。しかしながら、サイクル数に従い材料劣化に起因する容量低下が観測され、35 サイクル後の容量維持率は 57%程度であった。

図 2 に独自のプラズマ CVD プロセスにより作製したカーボンナノウォールの SEM 像と、それを負極として試作した Li イオン電池の電圧-容量特性を示す。241 mAh/g の放電容量を観測し、従来カーボン(グラファイト)電極と同等の容量を示した。さらにプラズマ CVD でカーボンナノウォール(導電材料)を厚さ 8 μm 程度形成後、その上に高容量材料である Si ナノ結晶膜を厚さ 2 μm 程度プラズマスパッタリングで作製した。図 3 にそのカーボンナノウォール/シリコン積層膜を負極とする Li イオン電池の電圧-容量特性を示す。531 mAh/g の放電容量を観測し、カーボンナノウォール単体膜と比べ約 2 倍高い容量を示した。今回、独自の低温プラズマプロセスによるカーボンナノウォール/シリコン積層膜の作製と、それを負極とする Li イオン電池の駆動に初めて成功した。本研究によりナノカーボン材料と高容量ナノ材料との複合化が、Li イオン電池の高容量化に有効であることが明らかになった。

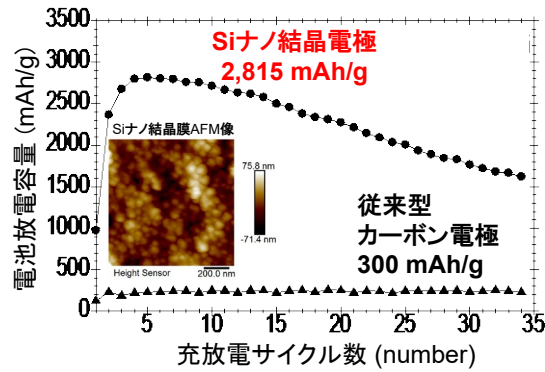


図 1: 独自のプラズマスパッタリングプロセスで作製した Si ナノ結晶膜を負極とした Li イオン電池の放電容量のサイクル特性.

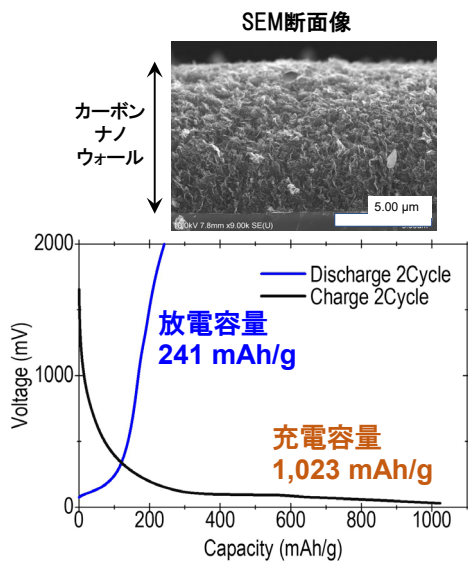


図 2: 独自のプラズマ CVD で作製したカーボンナノウォール膜を負極とした Li イオン電池の電圧-容量特性.

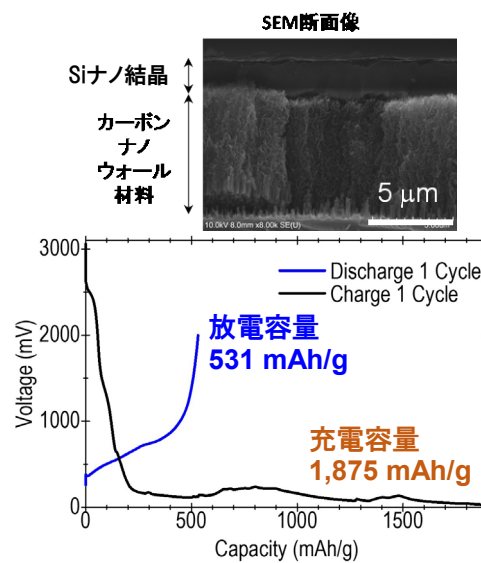


図 3: カーボンナノウォールの上に Si ナノ結晶膜を堆積したカーボンナノウォール/シリコン積層膜を負極とした Li イオン電池の電圧-容量特性.

<国際・国内会議>

- 1) 羽生侑真, 永富刀夢, 林純希, 永井健太, 内田儀一郎, スパッタ Si 系薄膜を負極材とした Li イオン電池の特性評価, 第 81 回応用物理学会秋期学術講演会, e-conference, 2020 年 9 月 8-11 日.
- 2) Giichiro Uchida, Application of plasma sputtering nanoparticle films to negative electrode of Li ion battery, 4th Asia Pacific Conference on Plasma Physics, e-conference, 2020 年 10 月 26-31 日.
- 3) Giichiro Uchida, Morphological control of nanostructured Ge films in plasma sputtering process for Li ion batteries, 3rd Global Plasma Forum, e-conference, 2020 年 11 月 10 日.
- 4) 内田儀一郎, 低温プラズマプロセスによるナノ構造膜精密制御と高性能 Li イオン電池への応用展開, 応用物理学会九州支部特別講演会, 九州大学伊都キャンパス, 2020 年 11 月 26 日.

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：町田千代子

所属機関・部局・職名：中部大学・応用生物学部・特任教授

連絡先 住所：〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200

TEL：0568-51-6276

E-Mail：cmachida@isc.chubu.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	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	
	英文	Growth promotion of non virus-infected 'Koshu' grape by low temperature plasma treatment	
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	町田千代子（中部大学・応用生物学部・特任教授）
		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・未来社会想像機構・特任助教） 松本省吾（名古屋大学大学院・生命農学研究科・教授）
		センター担当教員	松本省吾・バイオシステム科学部門
	英文	研究代表者	Chiyoko Machida (Chubu University)
		研究分担者	Shoko Kojima (Chubu University) Hiroshi Hashizume (Nagoya University) Shogo Matsumoto (Nagoya University)
		センター担当教員	Shogo Matsumoto
研究実績概要 (成果等)	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注目されているが、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く複雑味が少ないという問題がある。甲州種は、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（数%）。現在、「甲州」ワインの品質向上に向けて、ウイルス非感染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、低温プラズマ処理溶液を用いて、苗作出の効率化を計ることを目的とした。イネで成長促進効果が報告されている低温プラズマ処理溶液（乳酸ナトリウム溶液）を培地に加えて、甲州ブドウ樹の茎頂部に対する成長の効果を調べた。その結果、低温プラズマ処理溶液（乳酸ナトリウム溶液）を培地に加えた場合に、未処理の乳酸ナトリウム溶液よりも、茎頂部の成長が良かったものの、乳酸ナトリウム溶液を加えない場合の成長よりも高くなる事はなかった。		
特筆事項（受賞、産業財産権出願取得状況等）	無		

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・特任教授
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・生命農学研究科・教授
研究所担当教員 松本省吾・バイオシステム科学部門・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(数%)。現在、「甲州」ワイン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。

2. 研究内容と成果

イネの栄養成長期の幼苗において成長促進効果が報告されている低温プラズマ処理溶液(乳酸ナトリウム溶液)を培地に加えて、甲州ブドウ樹の茎頂部に対する成長の効果を調べた。乳酸ナトリウム溶液、低温プラズマ処理乳酸ナトリウム溶液を最終濃度 12.4, 31, 62, 124 mg/L 加えた MS 培地で茎頂部を無菌的に培養した。その結果、低温プラズマ処理乳酸ナトリウム溶液を培地に加えた場合に、未処理の乳酸ナトリウム溶液よりも、腋芽の茎頂の成長が良かった。このような傾向には濃度依存性が認められた。しかしながら、乳酸ナトリウム溶液を加えない場合の成長と同程度か、僅かに高い程度であった。同様な現象は、他の植物においても認められている(私信)。乳酸ナトリウムに低温プラズマを照射した場合には、酢酸や 2,3-酒石酸ジメチルなどのプラズマ活性乳酸が生成される事が報告されている。乳酸と比較して、これらのプラズマ活性乳酸が、腋芽の成長をより促進した可能性が考えられる。しかしながら、MS 培地における成長を大きく上回る事はないことから、実用的ではないと考えられる。

一方、低温プラズマ処理溶液(乳酸ナトリウム溶液)を培地に加えた場合に、培養中のカビの生育が押さえられる傾向が認められた。植物の無菌培養において常に問題となる菌類のコンタミネーションを防ぐ事ができれば、甲州ブドウの茎頂培養において低温

プラズマ処理乳酸ナトリウム溶液を培地に加えることは有効かもしれない。さらに検体数を増やして、今後検討する必要がある。

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）： 松浦寛人

所属機関・部局・職名： 大阪府立大学・研究推進機構・教授

連絡先 住所：〒599-8570 堺市中区学園町 1-2

TEL：072-254-7149

E-Mail：matsu@me.osakafu-u.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	PVA-KI を用いた活性ラジカル計測法の開発		
	英文	Development of reactive radical measurement method with PVA-KI		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	松浦寛人・大阪府立大学・研究推進機構・教授	
		研究分担者	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 武村祐一朗・近畿大学・理工学部・准教授 (他大学院生 2 名)	
		センター担当教員	豊田浩孝・プラズマ科学部門・教授	
	英文	研究代表者	Hiroto Matsuura・OPU・Res. Prom. Org.・Professor	
		研究分担者	Ryoko Asada・OPU・Res. Prom. Org.・Assist. Professor Masakazu Furuta・OPU・Res. Prom. Org.・Professor Yuichiro Takemura・Kindai・Sci. Eng.・Assoc. Professor (Other 2 graduate students)	
		センター担当教員	Hirotaka Toyoda・Plasma Science Division・Professor	
研究実績概要 (成果等)	プラズマ照射された PVA-KI サンプルの呈色反応と照射条件を注意深く検討した。合成直後のサンプルは、化学線量計の分野で報告されている吸光度スペクトルを再現しているが、古いサンプルのスペクトルは形状は大きく異なる。また、ゲル状のサンプルを使うことにより、拡大されたプラズマジェットで生成されるラジカル分布の可視化に成功した。			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)				

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
武村祐一朗・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

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 (12pt ゴシック体)

本研究では、最初に PVA-KI の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。図 1 は、合成後 3 日(new)および 1 年(old)のサンプルの吸光度スペクトルを比較している。新しいサンプルは 490nm に吸光度のピークを示し、ピーク強度はプラズマ照射時間と共に増大している。この結果は、先行研究である化学線量計での結果を再現している。しかし、古いサンプルではピークは 390 nm に移動し、ピーク強度も減少している。サンプルの色も、新しいものは鮮やかな赤色であるが、古くなると薄い黄色を呈するようになる。

PVA-KI の合成時に、添付する水を減らすとゲル状のサンプルを得ることができる。上述の液状サンプルはプラズマが生成する活性ラジカル量の決定に応用できると期待されるが、ゲル状にすることによりラジカルの空間分布の可視化に使える。以下に、その一例を示す。

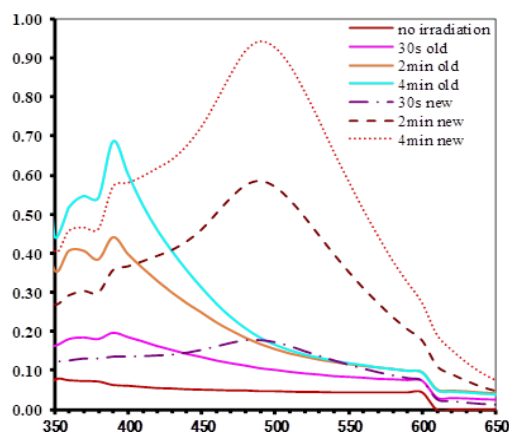


図 1. ヘリウムプラズマ照射された PVA-KI 液状サンプルの吸光度スペクトル。

本研究でも用いている大気圧プラズマジェットは、産業応用に使うにはまだまだ改善の余地がある。その中でも、ジェットのサイズが放電ガス供給チューブの内径で決まるという点は、大きな照射ターゲットが関与する用途では致命的である。しかしながら、我々のグループでは図 2 に示すようなガラス漏斗をベースに放電電極を配置し、漏斗出口に誘電体であるガラス板を対向させることにより、大口径に広がったプラズマを生成することに成功した。この時、電極の幅や間隔を変えることにより放電特性が変化し、まだまだ最適化の余地がある。その際に、ラジカル生成が均質化されているかどうかを PVA-KI で確認できる。

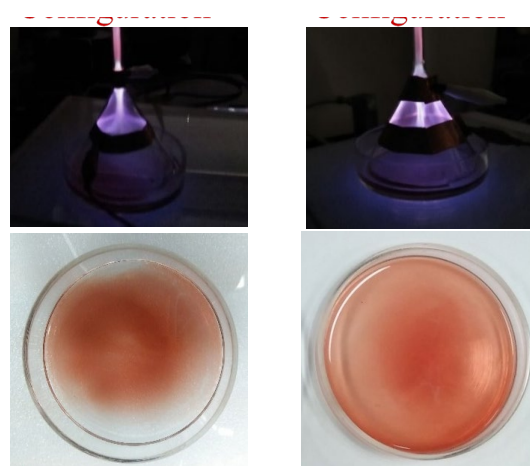


図 2 「拡張された」プラズマジェットと照射された PVA-KI ゲル状サンプル

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

・ T.N.Tran, B.Oanthavinsak, S.Kado, H.Matsuura, "Effect of insulating oil covering electrodes on the characteristics of a dielectric barrier discharge", Plasma Science and Technology, 22, 115401 (2020-9).

<国際・国内会議>

・ T.N.Tran, B.Oanthavinsak, H.Matsuura, "Effects of Electrodes Configurations on Radical Productions", 第 8 回バイオ・メディカル・フォーラム／第 10 回産学連携ヘルスケアナレッジセミナー, 大阪市立大学, 令和 2 年 2 月 6 日, (ポスター).

・ B.Oanthavinsak, T.N.Tran, H.Matsuura, "Effect of plasma irradiation distances on the radical productions", 第 8 回バイオ・メディカル・フォーラム／第 10 回産学連携ヘルスケアナレッジセミナー, 大阪市立大学, 令和 2 年 2 月 6 日, (ポスター).

・ 松浦寛人、オウアンサビンサブニャン、トラントラングエン、胡敏、朝田良子, "可塑チューブ内の活性酸素ラジカル研究への PVA-KI 化学プローブの応用", 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2020 年 9 月 8 日.

・ 松浦寛人, 胡敏, オウアンサビンサブニャン, トラントラングエン, "ポリビニルアルコール-ヨウ化カリウム呈色反応の活性ラジカル研究への応用", プラズマ・核融合学会第 37 回年会講演会, オンライン, 2020 年 12 月 1 日.

・ T.N.Tran, H.Matsuura, O.Bounyang, H.Min, V.Khanh, R.Asada, J.Sakamoto, M.Furuta, "Chemical and Biological Plasma Treatment Using Argon and Ethanol Mixture Gas", 第 30 回日本 MRS 年次大会, オンライン, 2020 年 12 月 11 日.

(口頭 1 件ポスター 2 件がコロナ感染症のために中止)

2020 年度
名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：松本 貴裕
所属機関・部局・職名：名古屋市立大学・芸術工学研究科・教授
連絡先 住所：〒464-0083 名古屋市千種区北千種 2-1-10
TEL：052-721-5211
E-Mail：matsumoto@sda.nagoya-cu.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	局在表面プラズモン効果とパルスレーザーを組み合わせた殺菌手法の研究		
	英文	Disinfection using Pulse Laser and Localized Plasmon Effects		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	松本貴裕	
		研究分担者	服部春花（修士1年）	
		センター担当教員	大野 哲靖 教授・プラズマ科学部門	
	英文	研究代表者	Takahiro Matsumoto	
		研究分担者	Haruka Hattori, Ton Mu	
		センター担当教員	Noriyasu Ohno	
研究実績概要 (成果等)	紫外線殺菌は、人体の細胞に対しても同じように作用するため、皮膚のがん化や免疫の抑制などの副作用が大きいと考えられる。我々は、可視光パルスレーザーを用いて細菌やウイルスを瞬間的に高温に加熱することで、人体に安全な波長で殺菌することを目的として研究をおこなっている。今年度は、可視光パルスレーザーを用いることで、細菌内にどの程度の瞬間的熱が発生するのかを定量的に把握する研究をおこなった。特に物理的性質が良く知られている Au ナノ粒子をモデル試料として用いることで、発生する温度上昇を定量的に評価することが可能となったので、本成果について報告をおこなう。			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	特になし。			

局在表面プラズモン効果とパルスレーザー を組み合わせた殺菌手法の研究

Disinfection using Pulse Laser and Localized Plasmon Effects

松本貴裕・名古屋市立大学・芸術工学研究科・教授
服部春花・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

紫外線殺菌は、人体の細胞に対しても同じように作用するため、皮膚のがん化や免疫の抑制などの副作用が大きいと考えられる。我々は、可視光パルスレーザーを用いて細菌やウイルスを瞬間的に高温に加熱することで、人体に安全な波長で殺菌することを目的として研究を行っている。今年度は、可視光パルスレーザーを用いることで、細菌内にどの程度の瞬間的熱が発生するのかを定量的に把握する研究をおこなった。特に物理的性質が良く知られている Au ナノ粒子をモデル試料として用いることで、発生する温度上昇を定量的に評価することが可能となったので、本成果について報告をおこなう。

2. 研究内容と成果

2.1. Au ナノ粒子を用いたパルス光照射による温度上昇度評価理論：

パルスレーザーによって過渡的熱が発生することを、定量的に評価することを目的として、種々の直径を有する Au ナノ粒子にパルスレーザー光を照射し、Au ナノ粒子の溶融状態を評価することで、ナノ粒子内で瞬間的に得られる温度を評価した。

Au ナノ粒子にレーザーを照射した際の温度上昇は、以下の熱伝導方程式を用いることで定量的に評価することができる。

$$\rho cv \frac{\partial}{\partial t} (T - T_0) = \alpha SI(t) - \gamma S(T - T_0) - \varepsilon \sigma S(T^4 - T_0^4), \quad (1)$$

ここで、 σ は Stefan-Boltzmann 定数であり、 $\sigma = 5.67 \times 10^{-12} \text{ (J/s cm}^2 \text{ K}^4)$ 、 ρ は密度 (g/cm^3)、 v は体積 (cm^3)、 c は比熱 ($\text{J/g} \cdot \text{K}$)、 T_0 は照射前温度 (K)、 T は照射後温度 (K)、 α は吸光度 (無次元)、 S は表面積 (cm^2)、 γ は対流熱伝達係数 ($\text{J/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{K}$)、 ε は放射率 (無次元) である。CW レーザーの照射の場合、 $I(t) = I_0$ であり、一定値をとる。パルスレーザー照射の場合、ディラックのデルタ関数を用い、 $I(t) = E_p \delta(t)$ として表される。 E_p は1パルあたりのパルスエネルギー (J/cm^2) であり、デルタ関数の次元は s^{-1} である。パルスレーザー照射時の温度上昇は、式(1)の微分方程式を解くことによって求めることができ、

$$(T - T_0) = \frac{\alpha S}{\rho cv} E_p \exp\left(-\frac{\gamma St}{\rho cv}\right), \quad (2)$$

と表される。(2)式より、パルスレーザー照射の場合、比表面積(S/v)によって上昇温度

が変化し、直径が小さい粒子ほど高温度に達することがわかる。Au ナノ粒子にパルスレーザーを照射した直後の温度は、Au 材料の密度および比熱等[$\rho=19.32 \text{ (g/cm}^3\text{)}$, $c=0.13 \text{ (J/g} \cdot \text{K)}$, $\alpha=1.3$, $\gamma=0.1 \text{ (J/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{K)}$]を代入することによって求めることができる。直径を d とすると、比表面積は $3/d$ となるため、直径が大きくなるほど、比表面積は小さくなる。そのため、Au ナノ粒子の直径と温度上昇の関係は、直径に反比例した、図 1 のような曲線になる。

2. 2. Au ナノ粒子を用いたパルス光照射による温度上昇度評価結果：

Au ナノ粒子に波長 532nm の CW レーザーと、同じく波長 532 nm のパルスレーザー照射を行った。Au ナノ粒子は、40 nm, 80 nm, 150 nm, 300 nm の 4 種類のサンプルを用意した。光強度は 50 kW/cm^2 となるようにし、30 分間照射を行った。また、均一に照射を行うため、超音波洗浄機を用いて攪拌をした。ここでは 300 nm の Au ナノ粒子における照射前後の写真を図 2 にて示す。同一波長および同一照射強度を有する CW レーザーの照射では溶液の変化は見られなかったが、パルスレーザーの照射では、サンプルの色が明確に変化しており、Au ナノ粒子が溶解していることが判る。溶液の吸収スペクトルから 300 nm の粒子が 10~20 nm 程度まで小さくなっていることが判明した。

また、300 nm の Au ナノ粒子について、パルスレーザー照射前後の様子を電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察を行った。SEM 画像を図 3 に示す。この画像からも、300 nm の Au 粒子がレーザーの照射によって溶解し小さくなっていることを知ることができる。一部の粒子については、溶けて、再び固まることで、六面体の大きな塊になっている。

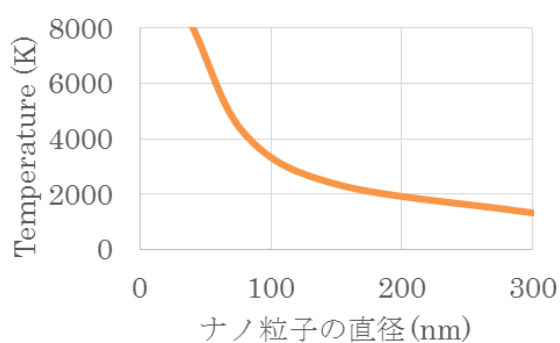


図 1. Au ナノ粒子に生じる温度上昇とサイズの関係.

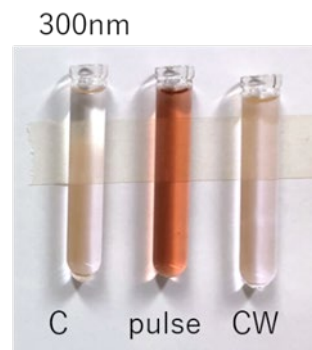


図 2. 光照射による Au ナノ粒子溶解.

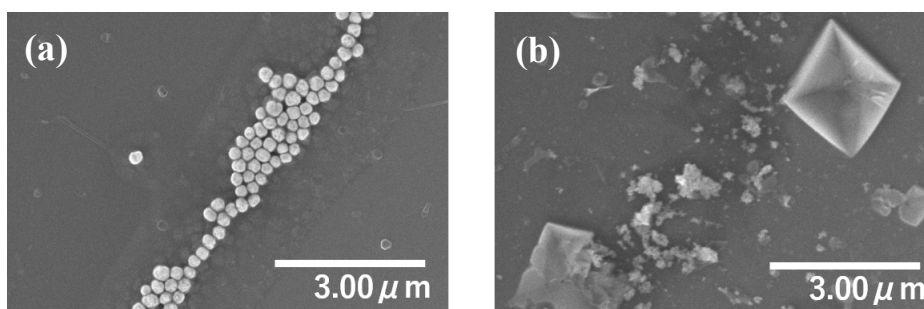


図 3. Au ナノ粒子(300 nm)にパルスレーザーを照射した前(a)および後(b)における SEM 観察結果.

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：吉岡 泰

所属機関・部局・職名：名古屋大学・理学研究科・准教授

連絡先 住所：〒464-8602 名古屋市千種区不老町

TEL：052-789-2537

E-Mail：yoshioka@bio.nagoya-u.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	低温プラズマ殺菌による植物形質転換培地中アグロバクテリウムの除去		
	英文	Inactivation of <i>Agrobacterium</i> in plant transformation medium by low temperature plasma treatment		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	吉岡 泰 (名古屋大学・理学研究科・准教授)	
		研究分担者	吉村亮 (名古屋大学・理学研究科・D3)、Thanachok Tatcharoen (名古屋大学・生命農学研究科・D1)、井藤大也 (名古屋大学・理学部・4年)、石垣晋一郎 (名古屋大学・農学部・4年)、松本省吾 (名古屋大学・生命農学研究科・教授)	
		センター担当教員	橋爪博司 (名古屋大学・未来社会創造機構・特任助教)	
	英文	研究代表者	Yasushi Yoshioka (Nagoya Univ., Grad.Sch.Sci., Associate Prof.)	
		研究分担者	Ryo Yoshimura (Nagoya Univ., Grad.Sch.Sci., D3), Thanachok Tatcharoen (Nagoya Univ., Grd.Sch.Bioagri.Sci, D1), Hironari Ito (Nagoya Univ., Sch.Sci., B4), Shi-ichiro Ishigaki (Nagoya Univ., Sch.Agri., B4), Shogo Matsumoto (Nagoya Univ., Grd.Sch.Bioagri.Sci, Prof.)	
		センター担当教員	Hiroshi Hashimoto (Nagoya Univ., Ins.Innov.Fut.Soc., Project Assistant Prof.)	
研究実績概要 (成果等)	ランの形質転換にはアグロバクテリウムを用いるが、形質転換操作後に残存するアグロバクテリウムを完全に除去する必要がある。抗生物質を用いた残存アグロバクテリウム除去はしばしば不完全であり、残存アグロバクテリウムの増殖はラン形質転換操作の障害となっている。本研究は低温プラズマ処理した培地にアグロバクテリウムを10~60分間懸濁することにより、ランの生育に影響を及ぼさずにアグロバクテリウム生菌数を最大100万分の1に減少させられること、および、その効果が少なくとも1週間持続することを示した。今後、低温プラズマ処理培地を用いたアグロバクテリウム除去によりランの形質転換効率の改善が期待できる。			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	該当なし			

低温プラズマ殺菌による植物形質転換培地中アグロバクテリウムの除去

Inactivation of *Agrobacterium* in plant transformation medium by low temperature plasma treatment:

吉岡 泰・名古屋大学・理学研究科・准教授
松本 省吾・名古屋大学・生命農学研究科・教授
橋爪 博司・名古屋大学・低温プラズマ研究センター・特任助教
吉村 亮・名古屋大学・理学研究科・D3
Thanachok Tatcharoen・名古屋大学・生命農学研究科・D1
井藤 大也・名古屋大学・理学部・B4
石垣 晋一郎・名古屋大学・農学部・B4
橋爪 博司・名古屋大学・未来社会創造機構・特任助教

1. 研究目的

アグロバクテリウムを用いた植物形質転換法は最も一般的な植物への遺伝子導入法である。この方法ではカルス化处理等を施した植物細胞とアグロバクテリウムを培地中で共存培養して遺伝子導入を行う。そして、この方法では共存培養後に抗生物質等を用いてアグロバクテリウムを除去することが必要である。共存培養時間を長くすると形質転換効率は上昇するが、アグロバクテリウムの除去が困難となり、増殖したアグロバクテリウムによって植物細胞が死滅してしまう。そのため形質転換効率の低い農作物や花卉など非モデル植物の形質転換操作では完全にアグロバクテリウムを除去する方法が求められている。本研究の目的は低温プラズマ処理を用いて共存培養液中のアグロバクテリウムを不活性化する条件を検討し、植物形質転換操作の効率化と形質転換頻度の改善を図ることである。

2. 研究内容と成果

ラン (*Phalaenopsis aphrodite*、コチョウランの原種) の形質転換操作においてアグロバクテリウムの懸濁に用いる 1/2 Ichihashi New *Phalaenopsis* (NP)液体培地にアルゴン低温プラズマを 5 分間照射し、直ちにアグロバクテリウム EHA105 系統 (0.4 OD₆₀₀ 培養液 1 mL 相当) を懸濁した。一定時間室温に放置後、懸濁液を遠心・集菌して生菌数を測定した結果、10 分間、30 分間、60 分間の暴露でそれぞれ生菌数は約 1/1,000、1/10,000、1/1,000,000 に減少した (図 1、1/2NP+、1/2NP-)。また、滅菌脱イオン水に弱い殺菌効果しかなかったことから (図 1、SDW+、SDW-)、低温プラズマ処理によって 1/2NP 培地の構成成分から殺菌効果をもつ物質が生じたと考えられた。一方、低温プラズマ処理した 1/2NP 培地に 60 分間浸しても形質転換に用いるランプロトコーム (発芽後の幼植物体) の生育には影響は生じなかった (図 2)。以上の結果から、低温プラズマ処理した

1/2NP 培地によって、ラン形質転換操作におけるアグロバクテリウム除去が可能であると考えられた。

低温プラズマ処理によって 1/2NP 培地の pH が pH4.8 から約 pH3.0 に低下したことから、pH3.0 の緩衝液、低温プラズマ処理後 pH を 5.2 に調整した 1/2NP 培地の殺菌効果を測定した。その結果、pH3.0 の緩衝液、低温プラズマ処理後 pH を 5.2 に調整した 1/2NP 培地には弱い殺菌効果しかなかった（図 1、Gly-HCl pH3.0、1/2NP+pH5.2）。したがって、低温プラズマ処理 1/2NP 培地の主要な殺菌効果には、低温プラズマ処理によって生じた pH 依存性の物質が関与することが示唆された。また、低温プラズマ処理 1/2NP 培地の殺菌効果は室温で少なくとも 7 日間保持されたことから（図 3）、殺菌効果に関与する物質は安定であることが示唆された。

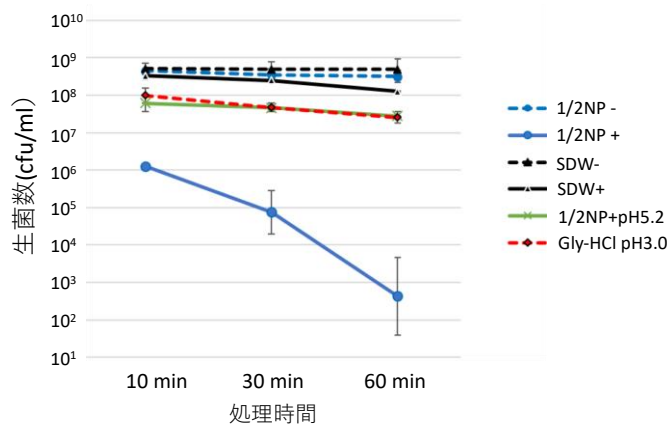


図1 低温プラズマ処理培地の殺菌効果。+; 低温プラズマ処理、-; 低温プラズマ未処理。1/2NP+pH5.2; 低温プラズマ処理後MES-KOHを加えてpH5.2とした1/2NP培地。Gly-HCl pH3.0; 50 mM Glycine-HCl pH3.0。エラーバーは実測値の振れ (n = 2)。

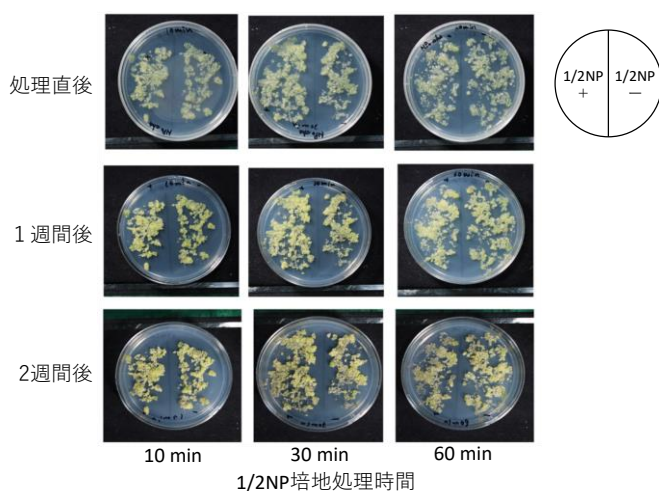


図2 低温プラズマ処理培地のランへの影響。アグロバクテリウム感染に用いる生長段階のプロトコームを低温プラズマ処理1/2NP培地に30分間浸し、滅菌脱イオン水でリンスした後NP固形培地に戻し培養を続けた。プレート左が低温プラズマ処理1/2NP培地、右が低温プラズマ未処理1/2NP培地。

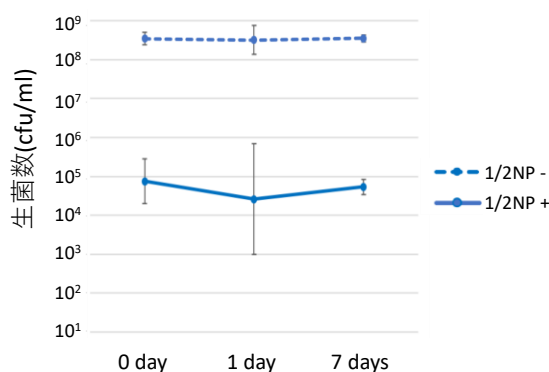


図3 低温プラズマ処理培地殺菌効果の経時変化。0日、1日、7日間室温放置した低温プラズマ処理1/2NP培地に30分間アグロバクテリウムを懸濁し、生菌数を測定した。+; 低温プラズマ処理、-; 低温プラズマ未処理。エラーバーは実測値の振れ (n = 2)。

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

該当なし

<国際・国内会議>

該当なし

2020 年度

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用・共同研究報告書

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター長 殿

申請者（研究代表者）：吉村信次

所属機関・部局・職名：核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

連絡先 住所：〒509-5292 岐阜県土岐市下石町 322-6

TEL：0572-58-2187

E-Mail：yoshimura.shinji@nifs.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	プラズマジェットプルーム中のガス温度制御性の向上		
	英文	Improvement of gas temperature controllability in plasma jet plume		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	吉村信次・核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授	
		研究分担者	荒巻光利・日本大学・生産工学部・教授	
		センター担当教員	大野哲靖・プラズマ科学部門・教授	
	英文	研究代表者	Shinji Yoshimura, National Institute for Fusion Science, Associate Professor	
		研究分担者	Mitsutoshi Aramaki, Nihon University, Professor	
		センター担当教員	Noriyasu Ohno, Plasma science division, Professor	
研究実績概要 (成果等)	<p>大気圧プラズマの直接照射が生物に及ぼす影響を生物学的に評価するために、プラズマプルームのガス温度を制御可能なプラズマジェットを製作した。温度制御範囲を拡張するため、新たに大表面積のガス流路の製作を行った。実験は来年度実施する。また、サーモグラフィカメラを用いて、寒天培地への直接照射時の表面温度計測を行ったところ、ガス温度よりかなり低い値になっているという結果が得られた。この結果の妥当性も含めて、今後検討していく。</p>			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)				

プラズマジェットプルーム中のガス温度制御性の向上 Improvement of gas temperature controllability in plasma jet plume

吉村信次・核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授
荒巻光利・日本大学・生産工学部・教授
大野哲靖・名古屋大学・工学研究科・教授

1. 研究目的

近年、生体応用を目的として非平衡大気圧ヘリウムプラズマジェットが使用されているが、温度感受性をもつ遺伝子変異体等への直接照射にはより厳密な温度制御が不可欠である。我々はペルチェ素子を用いて導入ヘリウムガスの温度を制御することで、プラズマプルーム中のガス温度を1時間以上にわたり室温に保つことに成功している。一方、そのためには入力電圧やガス流量が制限される。本共同研究は、ガス冷却部や電極構造の改良を行うことで、ガス温度の制御性を更に向上させることを目的とする。

2. 研究内容と成果

大気圧プラズマの直接照射が生体に及ぼす影響をどのように調べるかについて基礎生物学研究所の研究者とディスカッションしたところ、照射中の温度をその生物にとっての常温 (normothermic condition) に保つことの重要性を指摘された。そこで、我々はプラズマプルームのガス温度を長時間にわたり室温に保つことが可能なプラズマ源[1]を製作した。マイクロプラズマ研究の中で冷却に液体窒素を使用した極低温のクライオプラズマが研究されていたが、我々はより生物研究者に使いやすい装置としてペルチェ素子による導入ガスの冷却を採用した。定常状態のガス温度は、初期の温度および単位体積当たりの熱の流入と流出のバランスで決定される。初期温度はペルチェ素子で制御し、熱の流入は入力電圧とガス流量で制御される。したがって、ペルチェ素子の冷却能力によって、入力電圧とガス流量が制限されることになる。ガス流量は軽い照射対象が飛び散らないように上限を決める必要があるため、現状では入力電圧をあまり上げられないという問題があった。

これまで、ガス導入用の銅パイプを手作業で曲げたものをアルミ製の冷却プレートに接触させて冷却を行っていたが、今回、二重管型真空容器の冷却水路にヒントを得て、より表面積の大きなガス流路の製作を行った。また、より冷却能力の高い水冷式のペルチェ素子を使用することとした。これらの納品が間に合わなかったため、冷却能力の評価はできていないが、来年度以降は新しく製作したガス流路を使用して実験を行う。

一方、プラズマプルームの温度を30°C程度に維持して液体や寒天培地へ直接照射した時に、照射対象の温度が室温よりむしろ下がっているようだとの指摘があった。レビュー論文の執筆準備時に行った文献調査では、生体に直接照射した場合の表面温度がガス温度とは異なるとの報告が数件あったため、基礎生物学研究所においてサーモグラフィカメラ (FLIR 社製, FLIR ONE PRO) によるプラズマ照射時の表面温度計測を行った。

結果を図1に示す。図1左はプラスチック製の台に直接照射した場合で、照射点の表面温度は29.2℃となっている。この値はガラス棒温度計やサーミスタに直接照射した場合と同程度であり、プラズマプルームのガス温度の目安とすることができる。一方、図1右は寒天培地上のメンブレンフィルターに直接照射した場合で、実際の分裂酵母への照射実験と同じ配置になっているが、照射領域の周りの温度が19.5℃まで低下している。この結果が正しければ、分裂酵母にとって低温ストレスとなるため改善する必要がある。サーモグラフィ計測の精度も含めて、今後検討していく。

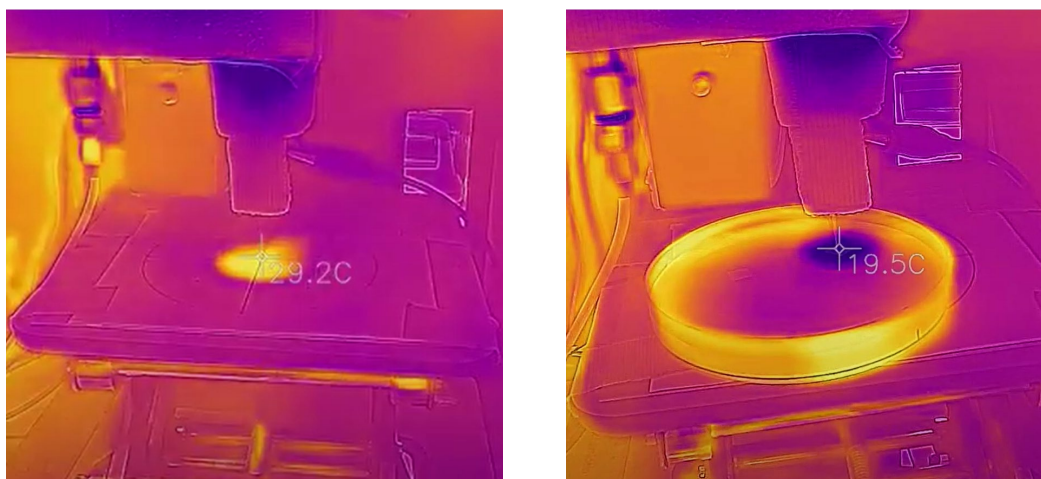


図1 プラズマプルームを直接照射した表面のサーモグラフィ。(左)プラスチック製の台に直接照射。(右)寒天培地上のメンブレンフィルターに直接照射。

参考文献

[1] S. Yoshimura, et al., Controlling feeding gas temperature of plasma jet with Peltier device for experiments with fission yeast, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SEEG03 (2019).

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Shinji Yoshimura, Yoko Otsubo, Akira Yamashita, and Kenji Ishikawa, Insights into normothermic treatment with direct irradiation of atmospheric pressure plasma for biological applications, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 010502 (12pp) (2021).

<国際・国内会議>

- Shinji Yoshimura, Temperature-controllable plasma jet for fission yeast experiments, 5th Global Plasma Forum, Online (Zoom), Center for Low-temperature plasma sciences (cLPS), Nagoya University, Jan. 12th, 2021. (Invited)