

## 2021 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,LC/MS 等を用いて解析して、以下のような成果を得た。①酸素ラジカル照射フェニルアラニン溶液を分注した溶液を混ぜた培地でシロイヌナズナの根の成長促進効果を調査し、フェニルアラニン親水化物により根の成長が18%程度促進されることが判明した。②一細胞レベルでプラズマを選択的に照射する実験装置を用い、プラズマ照射強度と細胞の形態変化との相関を解析した。Multiplex CARS 顕微鏡観察と合わせて、プラズマ照射によるラマンスペクトル変化の解析を継続して行った。			
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

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)、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、液体クロマトグラフィー/質量分析装置(LC/MS)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

昨年度までに、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、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、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。

本年度は、逆相カラムを用いた LC を用いて、酸素ラジカル照射フェニルアラニン溶液を分注した溶液を培地に混ぜシロイヌナズナの種を播種し、根の成長促進効果を調査した。その結果、フェニルアラニン親水化物により根の成長が 18%程度促進されることが判明した。この原因物質について LC/MS と NMR により検証した結果、酸素ラジカル照射フェニルアラニン溶液中の殺菌因子として考えられるトリプトファン酸化物とは異なる酸化物が成長促進に重要である可能性があることが示唆された。

#### 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装置を用いて実験を進めた。本装置では微小な気液界面を活用することで、培養細胞に直接プラズマを照射することができる。プラズマ照射強度と細胞の形態変化との相関から、プラズマ照射効果の及ぶ範囲は、プラズマ照射時間と気液界面の大きさとで制御できるとの見通しを得た。

プラズマ照射後の細胞の化学的な変化を明らかにするため、Multiplex CARS 顕微鏡によるラマンスペクトルの計測と解析を継続して行った。

## 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議>

- Shota Araki, Tomomiti Ota, Hironaka Tsukagoshi, Masafumi Ito, Naoyuki Iwata, Masaru Hori and Masafumi Ito: “Growth-promotion effect of oxygen-radical-treated tryptophan solutions on *Arabidopsis thaliana*”, 14th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlsma2022) 15th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2022), Online, 2022.3.6-10.
- Naoyuki Iwata, Hiroshi Hashizume, Jun-Seok Oh, Masaru Hori, and Masafumi Ito, “Importance of Organic Compounds on Bactericidal Activity of Radical-activated Phenylalanine Solution”, 8th International Conference on Plasma Medicine, PI-001, PAugust 2-3, 2021.
- (Invited) Masafumi Ito, Naoyuki Iwata, Masaru Hori, Oxygen-radical-activated Amino-acid Solutions for Agricultural Applications, 11th International Symposium on Plasma Bioscience (ISPB11), November 30 – December 1, 2021.
- Masafumi Ito, Naoyuki Iwata, Shota Araki, Ginji Ito, Hironaka Tsukagoshi, Masaru Hori, Growth promotion effects of *Arabidopsis thaliana* using radical-activated L-phenylalanine-containing medium, 12th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-12), Online, December 9-11, 2021.
- 伊藤昌文、熊谷慎也、「プラズマとバイオ資料との相互作用解析手法の開発（Ⅲ）」、第2回低温プラズマ科学研究センター（cLPS）公開シンポジウム(2020年度共同利用・共同研究事業成果報告会)、オンライン、2021年8月12日。
- 浪崎 高志、岩田 直幸、手老 龍吾、堀 勝、伊藤 昌文、「酸素ラジカル照射された L-トリプトファン溶液中の支持脂質二重膜の側方拡散係数変化」、2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会（オンライン開催）、12p-N204-7.
- Yuto Ando, Shinya Kumagai, Study on dielectric barrier discharge plasma irradiation conditions for the measurement of active species passing through lipid bilayers, 14th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlsma2022) 15th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (IC-PLANTS2022), Online, 2022.3.6-10.

2021 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 3 年 濱野 誉・同上・博士後期課程 2 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)	顕微フォトリフレクタンス分光を用いて Si 深掘り孔側壁に形成されるプラズマ誘起欠陥層を実験的に同定した。その結果、プロセスガスに依存したスペクトルの変化、すなわち欠陥層の電子状態の違いが観測された。顕微フォトリフレクタンス分光法は、微細 3 次元構造におけるプラズマ誘起欠陥層形成機構の理解に有用である。 (1) 濱野誉, 占部継一郎, 江利口浩二: 「顕微フォトリフレクタンス分光法を用いた Si 深掘り孔側壁に形成されるプラズマ誘起欠陥層の電子状態解析」, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 2021 年 9 月 10 日~13 日, オンライン開催, 10p-N302-14.			
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 3

濱野誉・京都大学・大学院工学研究科・博士後期課程 2年

関根誠・名古屋大学・プラズマ科学部門・教授

### 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 10 nm 世代へとその微細化は進化している。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。一方で近年、デバイス構造の 3 次元立体化に伴い、複雑な 3 次元構造作製過程における欠陥形成が懸念されている[4]。例えばトレンチ側壁における確率的欠陥形成など 3 次元特有の欠陥形成機構が予測され[5]、その実験的解析が期待されている。しかしながら、微細構造体内部の局所領域における電子状態変化の同定は難しく、報告例は少ない。今年度は、半導体表面の欠陥準位を非接触、高感度に評価可能な顕微フトリフレクタンス分光法[6]を応用して、Si 深孔側壁に形成されるプラズマ誘起欠陥層の解析を試み、構造に依存した欠陥形成機構の解明に取り組んだ。

### 2. 研究内容と成果

p 型低抵抗 Si 基板に対し、京都大学ナノハブ拠点にて Bosch プロセス ( $\text{SF}_6$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$  ガス) を利用して深孔 (30  $\mu\text{m}$  角, 深さ 150  $\mu\text{m}$  の構造体) を作製した。その後、京都大学ナノハブ拠点のプラズマエッチング装置を用いて、それらを Ar または  $\text{SF}_6$  プラズマに曝露した。解析に用いる顕微フトリフレクタンス分光では、図 1 (左) に示すように、プローブ光および周期的にチョップされた変調レーザー光が対物レンズを通じて Si 表面に集光される。Si の表面電界が変調されることで表面領域 ( $\sim 10$  nm) の誘電関数に変調し、プローブ光の反射率変化が誘起される。この変化は欠陥密度に依存する。得られた反射率変化の波長スペクトル (PR スペクトル) の例を図 1 (中), 図 1 (右) に示す。図 1 (中) は構造体が形成されていないフラット Si 基板からの信号, 図 1 (右) はプローブ光のスポット径を 25  $\mu\text{m}$  とし、構造体が形成されたサンプルの孔側壁の中央領域からの信号である。ともに、 $\text{SF}_6$  の場合のみ、特異なピークが確認される。一方で、MOS (Metal—Oxide—Semiconductor) 構造の電気容量特性解析から、ガス種 (Ar または  $\text{SF}_6$ ) に依存して大きく異なる周波数分散が見られ、またその形状が異なっていることがわかっている。我々は、この違いは欠陥のバンドギャップ内エネルギー準位分

布の違いに由来すると考えている。また、数値計算によってもその特徴は示唆されている[7]。以上の結果は、PR スペクトル評価により欠陥層の電子状態を高感度に解析可能であることを意味する。

将来、高性能デバイス設計には、材料内に残留する欠陥の本質的特性である電子状態の解明が不可欠である。本研究では、顕微フトリフレクタンス分光法を応用して、プラズマ照射による Si 深掘り孔側壁での電子状態変化（バンドギャップ内の欠陥準位形成）を非接触に同定した。本解析手法は、3次元微細構造内に形成されるプラズマ誘起欠陥の評価・モニタリングに有効である。今後、プラズマ誘起ダメージのさらなる理解の深化に取り組む。

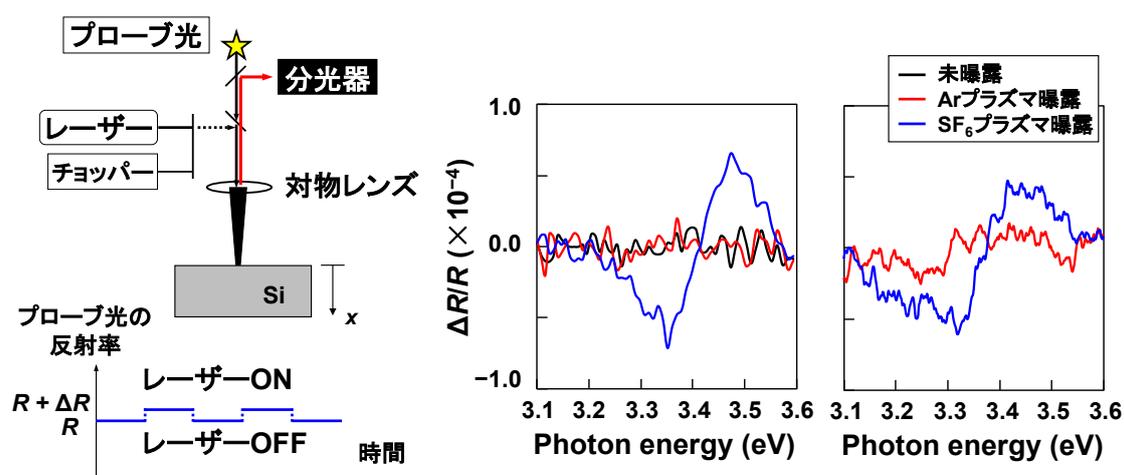


図1 顕微フトリフレクタンス分光システムの概要(左)とスペクトルの例(中, 右)

<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).  
 [5] K. Eriguchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 53, 03DE02 (2014).  
 [6] A. Matsuda et al., Jpn. J. Appl. Phys. 53, 03DF01 (2014).  
 [7] T. Hamano et al., Proc. SISPAD, 125 (2020).

【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: 「顕微フトリフレクタンス分光法を用いた Si 深掘り孔側壁に形成されるプラズマ誘起欠陥層の電子状態解析」, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 2021 年 9 月 10 日~13 日, オンライン開催, 10p-N302-14.

以上

2021 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・電気電子システム工学科・准教授

連絡先 住所：〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200 番地

TEL：0568-51-9305

E-Mail：d\_ogawa@isc.chubu.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	In-situ Polymerization によるプラズマ処理されたカーボンナノチューブが与えるポリウレタン複合材料		
	英文	Research of Polyurethane Composite with In-situ Polymerized Plasma-treated 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・電気電子システム工学科・准教授	
		研究分担者	中村圭二・中部大学・電気電子システム工学科・教授	
		センター担当教員	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	
	英文	研究代表者	Daisuke Ogawa・Chubu University・Electrical and Electronic Department・Associate Professor	
		研究分担者	Keiji Nakamura・Chubu University・Electrical and Electronic Department・Professor	
		センター担当教員	Hiroki Kondo・Nagoya University・Center for Low-temperature Plasma Sciences・Associate Professor	
研究実績概要 (成果等)	本研究では、多層カーボンナノチューブとポリウレタンの複合材料を作製するときに、プラズマ処理をした多層カーボンナノチューブを混入するタイミングとして、ウレタン結合が形成される前に混入させる方が、ウレタン結合が形成された後に混入させたときと比べて、著しい機械的物性の向上が見込めるということがわかった。			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	特になし			

# In-situ Polymerization によるプラズマ処理された カーボンナノチューブが与えるポリウレタン複合材料

## Research of Polyurethane Composite with In-situ Polymerized Plasma-treated Carbon Nanotubes

小川大輔・中部大学・電気電子システム工学科・准教授

中村圭二・中部大学・電気電子システム工学科・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

これまで我々は、多層カーボンナノチューブ (Multi-walled Carbon Nanotubes, MWCNTs) のプラズマ曝露による官能基修飾の効果について調査を行ってきた。特に窒素と二酸化炭素の混合ガスで生成したプラズマにより MWCNTs の表面上にイソシアネート基を修飾することができることがわかった。さらに、そのプラズマ処理をした MWCNTs はポリウレタンと混ぜて複合材とすることにより、その耐摩耗性が著しく向上することがわかった。本研究ではこれまでの成果に加えて、ポリウレタン複合材において、プラズマ処理された MWCNTs の混入時期による機械的物性に与える効果について調査を行った。

### 2. 研究内容と成果

本研究ではプラズマ処理をした MWCNTs とポリウレタンと複合材料の製法として、ウレタン結合が生成される前に混入させた in-situ 重合による製法とウレタン結合が生成された後に混入させた solvent-blending 製法を用い、その2つの製法による機械的物性の比較を行った。表 1 は、本研究における代表的な成果の1つで、重合製法による MWCNTs の混入時期によるプラズマ処理をした MWCNTs の機械的効果の影響について調査した時の結果を示している。

表 1 MWCNTs を含むポリウレタン複合薄膜による引張試験から得られたヤング率、最大応力と最大ひずみ。

サンプル名	$Y$ [MPa]	$\sigma_{\max}$ [MPa]	$\varepsilon_{\max}$ [%]
ポリウレタン薄膜	419	6.5	723
プラズマ処理をした MWCNTs(0.02 wt%)をウレタン結合生成前に混入させたポリウレタン薄膜	597	10.5	474
未処理 MWCNTs(0.02 wt%)をウレタン結合生成前に混入させたポリウレタン薄膜	528	6.2	551
プラズマ処理をした MWCNTs(0.02 wt%)をウレタン結合生成後に混入させたポリウレタン薄膜	506	5.7	523
未処理 MWCNTs(0.02 wt%)をウレタン結合生成後に混入させたポリウレタン薄膜	487	4.9	516

表 1 から見られるように、特にヤング率において、ウレタン結合が生成される前に混入したプラズマ処理の MWCNTs を持つポリウレタン複合材に、著しい機械的物性の優位性が見られた。

次に本研究では耐摩耗試験を行い、ウレタン結合生成前後の MWCNTs の混入時期による違いについて調査を行った。図 1 はその結果を示している。

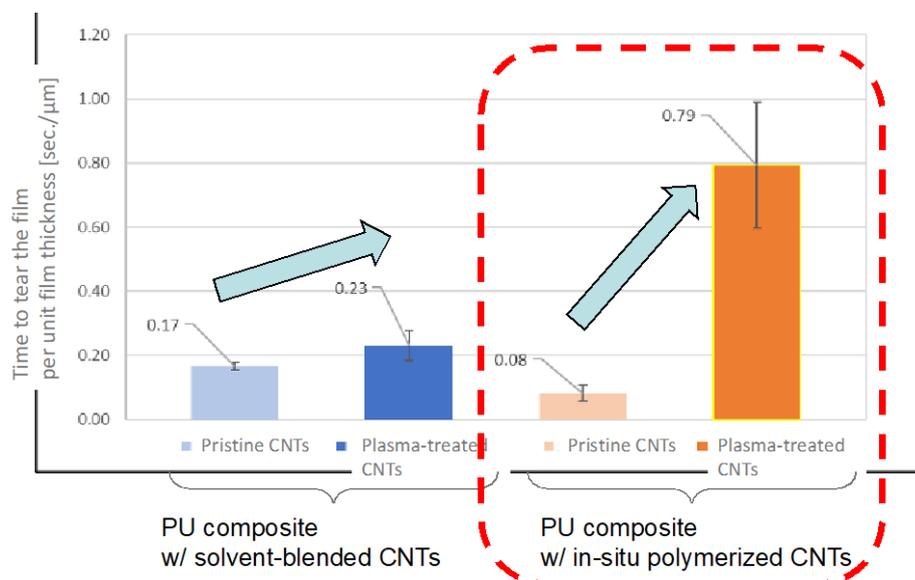


図 1 MWCNTs を含むポリウレタン複合薄膜による引張試験から得られたヤング率、最大応力と最大ひずみ。

この図で示されるように、プラズマ処理をした方が、耐摩耗性向上の幅が大きくなることがわかり、これまでの研究により、この向上がプラズマにより修飾されたイソシアネート基による可能性があることがわかった。

以上の研究結果より、本研究では、プラズマ処理をした MWCNTs を、ウレタン結合が生成される前に混入した方が、その効果が大きいことがわかった。これまでの研究結果と合わせると、本研究により、その要因がプラズマ処理により修飾されたイソシアネート基である可能性があることが示唆された。

### 【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)

<原著論文>

- Daisuke Ogawa, Seira Morimune-Moriya and Keiji Nakamura, Effective polymerization technique for plasma-treated multiwalled carbon nanotubes to maximize wear resistance of composite polyurethane, Journal of Vacuum Science and Technology B, 40, 022803 (2022-2).

<国際・国内会議>

- Daisuke Ogawa, Hideo Uchida, Keiji Nakamura, Effect of Plasma-functionalized Carbon Nanotubes to Polyurethane Film, Thermec' 2021, Online, 2021-5.

2021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、材料表面の物性に左右され、ペプチドの効果が増減することが課題となっている。そこで、本年度はポリスチレン基板表面上に種々のプラズマコーティングを実施し、その上でペプチド修飾の細胞接着への効果の検証を行った。その結果、プラズマ処理を行うことで、材料表面が動物細胞に対して適する表面になったことが確認された。		
特筆事項 (受賞、産業財産権出願取得状況等)			

# 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

合成高分子に関してペプチドを修飾する際には、材料表面の物性に左右され、ペプチドの効果が増減することが課題となっている。そこで、本年度はポリスチレン基板表面上に種々のプラズマコーティングを実施し、その上でペプチド修飾の細胞接着への効果の検証を行った。

使用した細胞には骨芽細胞を用い、プラズマ処理方法としては非培養用のポリスチレン基盤に対し Ar、Ar+N<sub>2</sub> を用いコーティングを行った。比較対象として、非培養用のポリスチレン、細胞培養用のポリスチレンを用いた。

細胞接着実験の結果、プラズマ処理を行うことで、細胞への応答の違いが確認された。特に、細胞への障害性を確認するミトコンドリア活性の試験では、プラズマ処理を行うことで細胞培養用の結果と同等の値を示すことから、細胞培養に適した表面となっていることが考えられる(図 1)。さらにこの傾向は照射時間が長いほど効果が得られている。また、ペプチドの有無による差異に関しては、顕著な差が見られなかったが、これはプラズマ処理がペプチド修飾に対して悪影響を及ぼさないことも意味している(図 2)。

今後の展開としては、本結果を活用することで、より多くの条件における差異を検証することが可能であると考えられる。

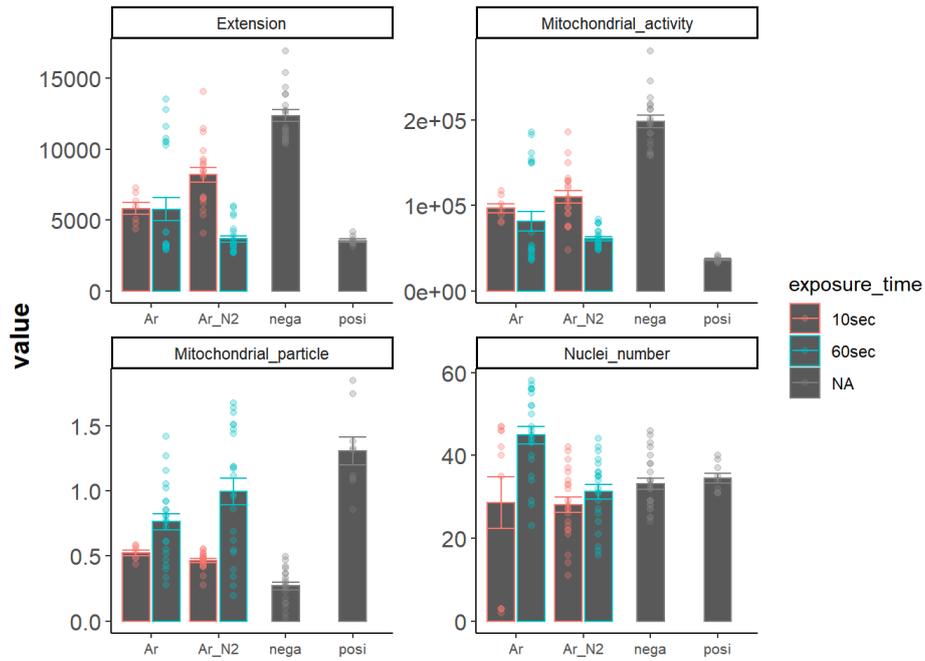


図 1 各種プラズマ照射条件と細胞への応答に関する定量結果

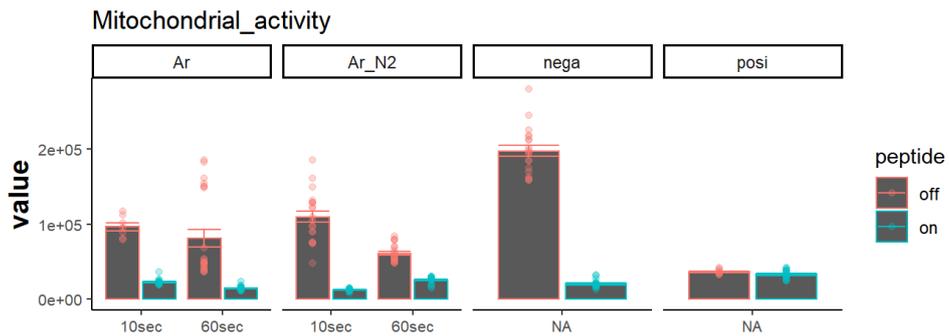


図 2 各種プラズマ照射条件とペプチド修飾がミトコンドリア活性に及ぼす影響

【研究成果の公表状況】

<原著論文>

なし。

<国際・国内会議>

- ・ 蟹江慧, アミノ酸付加による医療材料表面改質検証のプラットフォーム開発, 第 2 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, 2021 年 8 月 12 日.

## 2021 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	短寿命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 short-lived 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	石川 健治・プラズマ科学部門
	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	Kenji Ishikawa・Plasma 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てきた。今年度は新たに、OH ラジカルとは全く異なる時間オーダーで減衰する短寿命活性窒素種(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 前駆体)を捉えることに成功し、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)			

## 短寿命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 short-lived 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  
 石川 健治・名古屋大学・プラズマ科学部門・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．さらに，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確立し，極短寿命活性種の一つである液中 OH ラジカルの減衰を捉えることに成功してきたが，これまで観測できていない短寿命活性種を新たに測定し，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，サブミリ秒オーダーでの高時間分解計測が可能な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ため，鉛直方向において，これらの影響をほとんど受けない実験系とな

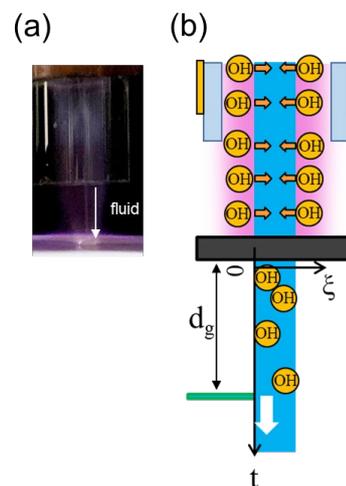


図 1: 高速微細液流導入プラズマ装置の(a)写真と(b)概略図.

っている。前年度まで、OH ラジカルの測定には、図 1 (b)で示すように、テレフタル酸 (TA)の試薬流 (緑色) を、各位置で衝突させて、回収したヒドロキシテレフタル酸 (HTA) の量から算出していた。今年度は新たに、短寿命活性窒素種 (RNS) 捕捉剤として p-ヒドロキシフェニル酢酸(p-HPA)を注入する。p-HPA によって短寿命 RNS が捕捉された分だけ、最終生成物  $\text{NO}_3^-$  や  $\text{NO}_2^-$  の蓄積濃度が減少すると考えた。

図 2 に、蓄積  $\text{NO}_2^-$  濃度とその差分から算出した  $\text{NO}_2^-$  前駆体濃度の試薬注入距離 ( $d_g$ ) 依存性を示す。前年度までに計測していた OH ラジカルの半減期  $\sim 0.1$  ms よりも長い時間スケールで、 $\text{NO}_2^-$  前駆体が減衰していることが分かる。その半減期は、2 ~ 3 ms と見積もられ、照射直後には全  $\text{NO}_2^-$  の 40% も占めるほど多量に存在していた。これまで、プラズマ照射による  $\text{NO}_2^-$  の由来は、OH ラジカルと NO が反応することによる  $\text{HNO}_2$  が大半を占めると考えられてきたが、短寿命 RNS を介する異なる反応経路が新たに示唆された。

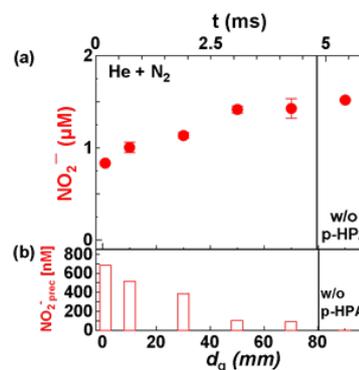


図 2: (a) 蓄積  $\text{NO}_2^-$  濃度の試薬注入距離 ( $d_g$ ) 依存性. (b)  $\text{NO}_2^-$  前駆体濃度の  $d_g$  依存性.

## 【研究成果の公表状況】

### <原著論文>

- K. Takeda, S. Sasaki, W. Luo, K. Takashima, and T. Kaneko, “Experimental detection of liquid-phase OH radical decay originating from atmospheric-pressure plasma exposure”, *Appl. Phys. Express* **14** (2021) 056001.
- S. Kumagai, C. Nishigori, T. Takeuchi, P. Bruggeman, K. Takashima, H. Takahashi, T. Kaneko, E. H. Choi, K. Nakazato, M. Kambara, K. Ishikawa, “Towards prevention and prediction of infectious diseases with virus sterilization using ultraviolet light and low-temperature plasma and bio-sensing devices for health and hygiene care”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, SA0808 (2022).
- T. Kaneko, H. Kato, H. Yamada, M. Yamamoto, T. Yoshida, P. Attri, K. Koga, T. Murakami, K. Kuchitsu, S. Ando, Y. Nishikawa, K. Tomita, R. Ono, T. Ito, A. M. Ito, K. Eriguchi, T. Nozaki, T. Tsutsumi, and K. Ishikawa, “Functional nitrogen science based on plasma processing: quantum devices, photocatalysts and activation of plant defense and immune systems”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, SA0805 (2022).

### <国際・国内会議>

- K. Takeda, S. Sasaki, K. Takashima, and T. Kaneko, “Experimental observation of liquid phase short-lived reactive species by advection system in contact with atmospheric pressure plasma”, *The 74th Gaseous Electronics Conference, Online, 2021/10/7.*
- (招待講演) 金子 俊郎, 岩本 拓仁, 佐々木 渉太, 高島 圭介, “大気圧非平衡プラズマを使って空気のみで合成する五酸化二窒素の新応用技術”, 第 37 回九州・山口プラズマ研究会, 長崎県佐世保市, 2021/11/12.

2021 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）：上坂 裕之

所属機関・部局・職名：岐阜大学 工学部 教授

連絡先 住所：〒501-1193

TEL：058-293-2511

E-Mail：kousaka@gifu-u.ac.jp

共同利用・共同研究課題	和文	a-C:H 膜の耐付着性と成膜時に形成される再表面構造の関係の理解		
	英文	Understanding the relationship between the adhesion resistance of a-C:H film and its outermost surface structure formed during film formation.		
研究チーム (氏名・所属機関・部局・職名)	和文	研究代表者	上坂裕之・岐阜大学・教授（兼務 地域連携スマート金型技術研究センター 副センター長）	
		研究分担者	岩井綾星・岐阜大学・自然科学研究科・修士二年	
		センター担当教員	梅原徳次・名古屋大学・教授 近藤博基・名古屋大学・准教授	
	英文	研究代表者	Hiroyuki Kousaka, Gifu Univ., Faculty of Engineering, Professor.	
		研究分担者	Miyu Furuhashi, Gifu Univ. Graduate student, M2	
		センター担当教員	Noritsugu Umehara, Nagoya Univ. Hiroki Kondo, Nagoya Univ.	
研究実績概要 (成果等)	<p>地熱発電プラントにおけるシリカスケールの付着抑制手段として、a-C:H 膜に着目している。本研究では、DC プラズマ CVD で合成される a-C:H 膜の成膜指針の確立を目的として、a-C:H 膜の最表層とバルク層の膜構造に与える成膜因子の影響を検証した。a-C:H 膜のバルク層と再表層の構造は、それぞれ通常のラマン分光分析および表面増強ラマン分光(Surface Enhanced Raman Spectroscopy: SERS) 法により解析した。また、得られた膜に対してシリカ付着模擬試験によりシリカ付着量低減効果を検証した。その結論、より低電圧で成膜することにより、膜の最表層の構造が高水素含有量かつ低 sp<sup>2</sup> 結合量になった。また、印可電圧を-700 V から-400 V まで低下させることでシリカ付着量が 1.9 %から 0.9 %まで減少した。</p>			
特筆事項 (受賞、産業財産権出願取得状況等)	<p>Isplasma2022/IC-plants2022, The Best Short Presentation Awards (外部発表欄の(2)において分担学生が受賞)</p>			

## a-C:H 膜の耐付着性と成膜時に形成される再表面構造の理解

Understanding the relationship between the adhesion resistance of a-C:H film and its outermost surface structure formed during film formation.

上坂裕之・岐阜大学・工学部・教授

岩井綾星・岐阜大学・自然科学研究科・M2

梅原 徳次・名古屋大学・工学研究科・教授

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

地熱発電ではタービンを回転させるために利用する地熱蒸気にシリカなどの不純物が含まれることから、発電設備内にこれらの不純物が堆積し、蒸気流路を閉塞することが問題になっている。中島らは、シリカの堆積抑制のために DLC(Diamond-Like Carbon) 膜の適用を検討し、DLC 膜の膜構造とシリカ付着量の相関を調べた<sup>1,2)</sup>。その結果、DLC 膜の最表層数 nm 程度が高水素含有量、低  $sp^2$  結合量であるほど低付着量であることが示唆された。一方で、膜中に水素を含んだ a-C:H(Hydrogenated amorphous carbon)膜の最表層の膜構造制御法については明らかになっていないことが多く、シリカ付着量の低減に適した膜構造のための最適な成膜指針が求められる。そこで以下の研究を行った。

### 2. 研究内容と成果

#### 2.1 成膜条件の違いが膜構造に及ぼす影響の検証

a-C:H 膜の成膜には、DC プラズマ CVD 法により行う。接地された真空チャンバー内に Ar ガスを 12 sccm,  $CH_4$  を 60 sccm の流量で導入し、パルス状の 4 水準の負電圧 (-400, -500, -600, -700 V) を試験片に印加して成膜した。

DLC 膜の構造分析に用いられる手法としてラマン分光法がある。通常のラマン分光法は分析が容易であるが  $\mu m$  オーダの深さまでの情報を取得するため、膜全体の平均的な構造の分析はできても、最表面のみの分析には向かない。そこで、膜表層の構造分析が可能であるとされる表面増強ラマン分光(Surface Enhanced Raman Spectroscopy: SERS)法<sup>3)</sup>により、成膜条件による膜の最表層とバルク層における構造の違いを明らかにするとともに、シリカ付着量の低減に適した成膜指針を示した。

成膜後の a-C:H 膜に対する通常のラマン分光法および SERS から得られたラマンスペクトルを波形分離し、G, D ピーク位置の強度と波数位置、バックグラウンドの傾きを求めた。G ピーク強度とバックグラウンドの傾きの比より、崔らの手法<sup>4)</sup>に基づいて膜中の水素含有率を推定した。また、G, D ピークの強度比である  $I(D)/I(G)$ が減少することで膜中の  $sp^2$  結合量が減少するとされていることから<sup>5)</sup>、水素含有率および  $I(D)/I(G)$ より膜の最表層とバルク層における膜質評価を行った。

水素含有量の推定結果および  $I(D)/I(G)$ の算出結果を図 1 に示す。印加電圧を -700 V から -400 V まで低下させることで、膜中の水素含有量は増加し、 $sp^2$  結合量は減少する傾向が示

された。さらに、バルク層と比較して最表層の膜は高水素含有量かつ低  $sp^2$  結合量になり、電圧変化に伴う構造変化が小さくなることが示唆された。この結果より、低電圧で成膜することで最表層の膜が高水素含有量かつ低  $sp^2$  結合量になるとの指針が立った。

## 2.2 膜構造の違いがシリカ付着量に及ぼす影響

シリカ付着模擬試験に供する a-C:H 膜として、 $CH_4$  を使用して -700 V、-400 V で成膜した試験片を用いた。試験方法の模式図を図 3 に示す。各試験片を 50 °C の地熱模擬熱水に 48 時間浸漬することで、溶液中にシリカがゲル状に析出する。ゲル状シリカは実機では蒸気流により流れ、付着に関与しないと考えられるため、ろ過し除去する。ろ過後の上澄み液中にサンプルを浸漬、50 °C で乾燥させる。実機において付着したシリカは、蒸気流や凝縮水により除去されるため、シリカ付着後のサンプルに対して 10 min 流水洗浄した。残存したシリカを DLC に強固に付着したシリカと定義し評価対象とした。分析可能な量にシリカ付着量を増加させるため、前記の析出・乾燥・流水洗浄工程を 1cycle として 3cycle 実施し、シリカ構成元素の O について、試験前後の検出量の差異を SEM-EDX にて分析を行いシリカの付着量とした。(一般には Si をみる が、本実験での成膜には中間層に Si が含まれるため O で分析を行う。) 図 3 に各 a-C:H 膜に対するシリカ付着模擬試験の結果を示す。 $CH_4$  において印可電圧を -700 V から -400 V まで低下させることで、シリカ付着量が 1.9 % から 0.9 % まで減少した。

### 参考文献

- 1) 中島悠也ほか, トライボロジー会議予稿集, (2020), pp. 195-196.
- 2) 中島悠也ほか, トライボロジー会議予稿集, (2021), pp. 200-201.
- 3) 古谷龍嗣, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2017), pp. 493-494.
- 4) 崔竣豪, 石井啓資, 加藤孝久, 川口雅弘, トライボロジスト, Vol.58, No.8 (2013), pp. 596-602.
- 5) A. C. Ferrari and J. Robertson, Physical Review B, Vol. 61, No. 20, (2000), pp. 95-107.

### 【研究成果の公表状況】

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- (1) 岩井綾星, 地熱発電システムにおけるシリカ付着低減効果を有する a-C:H 膜成膜法の検討, 第 144 回表面技術協会講演大会, 16-C06. (日本語)
- (2) Ryosei Iwai, et. al, Structural analysis of topmost surface of a-C:H film by using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, ISPlasma2022/IC-PLANTS2022, 07-P31. (英語)

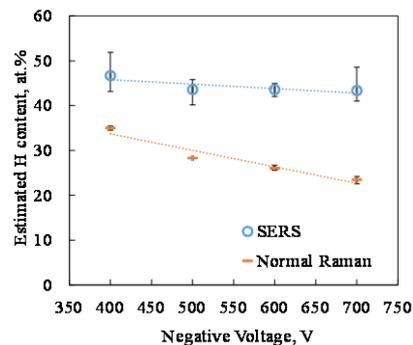


Fig. 1 Estimated H content vs substrate bias voltage for a-C:H deposition.

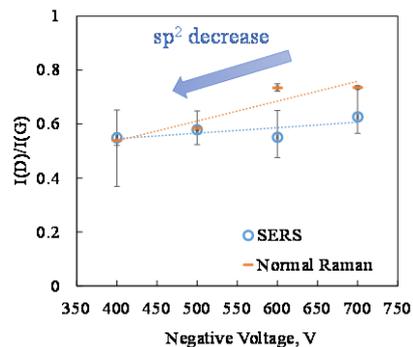


Fig.2 Relationship between I(D)/I(G) and substrate bias voltage.

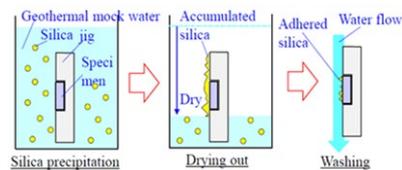


Fig. 3 Schematic image of silica adhesion test

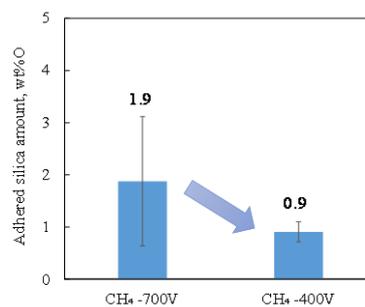


Fig. 4 Silica adhesion test results

2022 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：〒857-1193 長崎県佐世保市沖新町 1-1

TEL : 0956-34-8468 FAX : 0956-34-8468

E-Mail : h-kawasa@sasebo.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	粉体ターゲットを用いたスパッタリング法による水素脆化防止膜の作製	
	英文	Preparation of hydrogen embrittlement prevention film by sputtering deposition using powder target	
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・佐世保高専・電気電子工学科・教授
		研究分担者	大島多美子（佐世保高専）、柳生義人（佐世保高専） 猪原武士（佐世保高専）、日比野祐介（佐世保高専） 西口廣志（佐世保高専）
		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	Hiroharu Kawasaki
		研究分担者	Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagy, Takeshi Ihara, Yuusuke Hibino, 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。  (1) The 5th International Symposium on Hybrid Materials and Processing(HyMap2021 : Niigata:Nagaoka:Online) 2021 年 8 月 5 日(invited)、(2) MRM2021 Materials Research Meeting H2-PV23-01 (Yokohama : online) 2021 年 12 月 14 日等、計 11 件  2. 下記の論文を投稿、掲載された。  1)川崎仁晴、高専における放電プラズマネットワーク、プラズマ・核融合学会誌 97(6), pp.313-318, (2021 年 6 月) . 2)川崎仁晴、須田義昭、簡易型空間電位変動検出による自然災害予測とその教育への応用可能性の検討、電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌) /141 巻 (2021) 8 号 pp. 458-463. 3)H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagy, T. Ihara, K. Mitsuhashi, H. Nishiguchi, Y. Suda, Preparation of functional thin films with elemental gradient by sputtering with mixed powder targets, Jpn. J. Appl. Phys 60(SF) (2021 Nov.)</p>		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	令和 3 年 The 82th JSAP Autumn Meeting Poster Award 受賞		

# 粉体ターゲットを用いたスパッタリング法による水素脆化防止膜の作製

Preparation of hydrogen embrittlement prevention film by sputtering deposition  
using powder target

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

我々はこれまでにターゲットとして粉体を用いた薄膜作製を行ってきた。その結果、 $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等の磁性体薄膜や Au 等をドーピングした高感度ガスセンサーなどの作製に成功してきた。最近では、IGZO 等の透明導電性薄膜の作製などを行い、膜中の元素組成をコントロールできることがわかっている。

一方、水素の侵入により構造物が脆く壊れる「水素脆化」は、金属材料の最大の破壊要因であり、その損失は GDP の1% (数兆円) 以上とも言われている。さらに「水素エネルギー」関連機器は、常に高圧の水素ガスに晒されるため関連機器は耐水素脆化能力をもつ高価な金属を利用しており、水素エネルギー利用普及を妨げる要因の一つとなっている。我々は以前よりこれを解決するため、水素脆化防止薄膜の作製を行っている。例えば、ステンレス鋼 SUS316L やアルミニウム合金 A6061-T6 でコーティングする研究をおこない、80%以上の水素脆化防止効果があることと明らかにした。しかしながら、さらに安価な SUS304 等の母材に対しては、薄膜と母材の界面構造が大きく異なるため効果は小さく、薄膜の剥離などの問題も発生した。本研究では、数種類の粉体ターゲットをもちいたプラズマプロセスで、基板と薄膜の界面ではより密着性がよく、高圧水素に密着する薄膜側では水素脆化防止効果が高いような傾斜機能性薄膜の作製を試みた。

## 2. 研究内容と成果

成膜には、図 1 に示す様な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。母材には SUS304 を用い、その上にターゲットとして水素脆化効果の高いと言われる NiO 粉体と SUS304 粉体の混合粉体を成膜した。このとき、この NiO /SUS304 の混合比を変えて薄膜を作製した。成膜条件は、雰囲気ガスとして Ar、圧力を 10Pa とし、入力は 150W で 1 時間成膜した。作製した薄膜は X 線光電子分光分析法 (XPS: 日本電子製: JPS9010) と同装置の Ar イオンによるデプスプロファイルを用いて解析した。

図 2 にはラングミュアプローブを用いて測定したプラズマ中の電子温度および電子密度のターゲット組成比依存性を示す。結果から電子温度はほぼ一定、

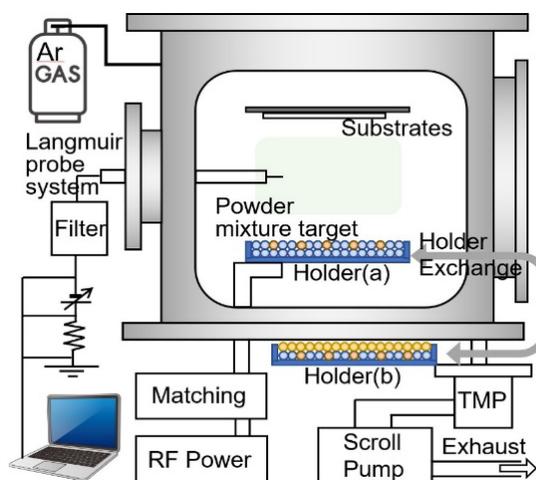


図 1 実験装置

電子密度は組成比の向上とともに少し増加することがわかった。

図3に、作製した薄膜の膜中のNi/Feの組成比とターゲットの混合比の関係を示している。結果から、ターゲット粉体中のNiO/SUSの組成比を制御することで、薄膜中のNi/SUS組成比は制御できることが示唆された。図4にはNiO<sub>2</sub>とSUS粉体を用いた作製した傾斜機能性薄膜のXPS分析結果を示す。薄膜最表面はNi基板側に進むにつれてFe成分が多くなる傾斜機能成膜が作製されていることが分かった。

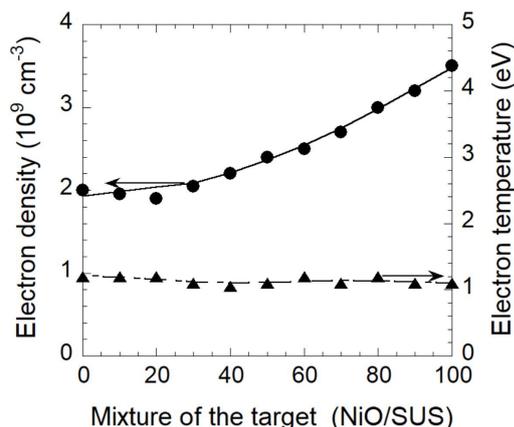


図2 電子温度、電子密度のターゲット混合比依存性

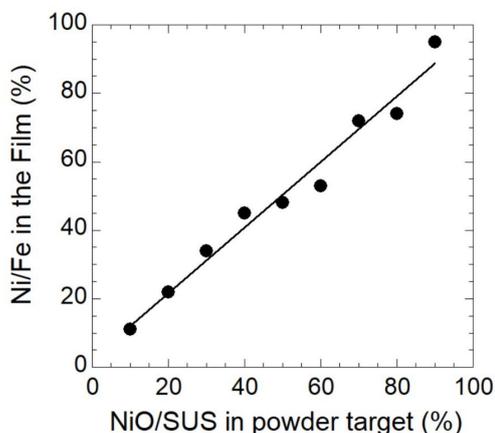


図3 膜中のNi/Feの組成比のターゲット混合比依存性

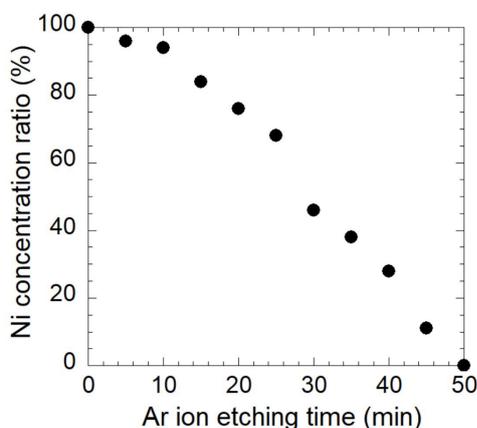


図4 NiO<sub>2</sub>とSUSの混合粉体を用いて作製した傾斜機能性薄膜のXPS分析結果

## 【研究成果の公表状況】

### <論文発表>

- 1)川崎仁晴、高専における放電プラズマネットワーク、プラズマ・核融合学会誌 97(6), pp.313-318, (2021年6月) .
- 2)川崎仁晴、須田義昭、簡易型空間電位変動検出による自然災害予測とその教育への応用可能性の検討、電気学会論文誌A(基礎・材料・共通部門誌)/141 巻(2021)8号 pp.458-463.
- 3)H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyū, T. Ihara, K. Mitsuhashi, H. Nishiguchi, Y. Suda, Preparation of functional thin films with elemental gradient by sputtering with mixed powder targets, Jpn. J. Appl. Phys 60(SF) (2021 Nov.)

### <国際・国内会議>

- (1) The 5th International Symposium on Hybrid Materials and Processing(HyMap2021 : Niigata:Nagaoka:Online) 2021年8月5日(invited),
- (2) MRM2021 Materials Research Meeting H2-PV23-01 (Yokohama : online) 2021年12月14日等、計11件

## 2021 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	プラズマ照射水溶液および非水溶液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 induced by atmospheric plasma in aqueous and non-aqueous solutions		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	研究代表者:近藤 隆	
		研究分担者	研究分担者 Gabor Andocs (富山大学・医学部・医学部協力研究員) 内山 英史 (富山大学・医学部・医学部協力研究員) 石島 達夫 (金沢大学・理工学域・教授) Mati Ur Rehman(富山大学・医学部・特任助教)	
		センター担当教員	石川 健治 特任教授・プラズマ科学部門	
	英文	研究代表者	Takashi Kondo (Univ. of Toyama)	
		研究分担者	Gabor Andocs (Univ. of Toyama) Hidefumi Uchiyama (Univ. of Toyama) Tatsuo Ishijima (Kanazawa Univ.) Mati Ur Rehman (Univ. of Toyama)	
		センター担当教員	Kenji Ishikawa (Nagoya Univ. cLPS)	
研究実績概要 (成果等)	<p>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、その生成機序の詳細および生物作用に関する役割は不明な点が多い。今回の申請では、アミノ酸、単鎖脂肪酸、糖類を対象を拡大し、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とした。</p> <p>プラズマ照射装置には 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・スピントラップである DBNBS を用い、試料を照射後、電</p>			

	<p>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。対照として・OHのみが生成するH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV照射系を用いて、捕捉したラジカル中間体を解析した。</p> <p>用いた20種類のアミノ酸について、・OHとの反応で有意なラジカル捕捉体が観察できたのは、フェニルアラニン、トリプトファン、プロリン、バリン、ロイシン、リジン、アルギニンであった。芳香族アミノ酸であるトリプトファンおよび塩基性アミノ酸であるリジンを用いて、照射時間依存性を調べたところ、両者に由来するラジカルは照射時間に依存して増加した。これ以外のアミノ酸に由来するラジカル捕捉体の信号強度は低かった。今後は有意なラジカル捕捉体が得られたアミノ酸を中心に各種プラズマ装置で照射し、生成ラジカル種を比較検討する。尚、単鎖脂肪酸、糖類についてはプラズマ照射により生成するラジカル中間体は・OHとの反応によるものと思われるその成果は国際シンポジウムにおいて報告する予定である。また、非水溶液の大気圧プラズマによるラジカル生成への影響については今後の課題である。</p> <p>・ Rehman MU, Jawaid P, Zhao QL, Kondo T, Saitoh J-I, Noguchi K. Physical and chemical enhancement of cancer cell death induced by cold atmospheric plasma. <i>Jpn J Appl Phys.</i> 2021; 60: 030501.</p> <p>・ 内山英史、近藤 隆、低温大気圧プラズマによるフリーラジカル生成—EPR-スピン捕捉法による検討—<i>化学工業</i> 2022; 73(1), 6-12.</p>
<p>特筆事項 (受賞、産業財産権出願取得状況等)</p>	<p>近藤 隆. 令和 2 年度放射線影響研究功績賞受賞業績の概要. 放射線による細胞死とその増感・防護に関する研究—温熱, 超音波および大気圧プラズマとの比較. <i>放影協ニュース</i> No. 106. 2021; 6-12.</p>

**和文共同利用・共同研究課題名 (14pt ゴシック体)**

Project Title in English: (12pt Times)

研究代表者氏名・所属機関・部局・職名 (12pt 明朝体)

研究分担者氏名・所属機関・部局・職名 (12pt 明朝体)

研究所担当教員氏名・名古屋大学・部局・職名 (12pt 明朝体)

**1. 研究目的 (12pt ゴシック体)**

本共同利用・共同研究課題の研究目的につき、記述下さい。(11pt 明朝体)

**2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)**

当該年度に実施した研究内容とその成果につき、記述下さい。(11pt 明朝体)

- ・ 用紙は A4, 本文は 1 段組み, 上下左右マージンは, 上: 20mm, 下: 20mm, 左: 15mm, 右: 15mm とし, 図表等を含めることも可能です。
- ・ 本文は原則として 11pt の明朝体文字を使用し, 1 ページあたりの文字数が, 51 字×36 行程度となるように, 文字間隔および行間隔を設定して下さい。
- ・ 報告書の末尾には, 研究成果の公開実績がある場合には, 【研究成果の公表状況】を記述下さい。

**【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)**

<原著論文> (11pt 明朝体, Times)

- ・ 著者名 1, 著者名 2, 論文題目, 雑誌名, 巻・号, 頁番号(年-月). (11pt 明朝体, Times)
- ・ 環境太郎, 環境次郎, 材料花子, 情報咲子, 革新的省エネルギーに関する学際的研究, \*\*学会論文集, 45-8, 1298-1306(2018-19).

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- ・ 著者名 1, 著者名 2, 論文題目, 会議名, 開催場所, 開催期間. (11pt 明朝体, Times)
- ・ 環境太郎, 環境次郎, 材料花子, 情報咲子, 革新的省エネルギーに関する学際的研究, \*\*学会 2018 年度大会, \*\*大学, 2019 年 12 月 10 日~15 日.

(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下さい。

## 2021 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 福岡市西区元岡 744

TEL : 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)法や LC-MS/MS 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に関する情報を得て, 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. 空気プラズマ照射により, 種子内に多量の RONS が取り込まれることを定量的に示した.		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	無し		

## 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・教授

#### 1. 研究目的 (12pt ゴシック体)

近年、植物への大気圧プラズマ照射が環境にやさしい植物成長促進法として注目を集めている。筆者らのグループは スケーラブル誘電体バリア放電 (SDBD) を用いて種子にプラズマを照射し、植物の発芽・成長特性の改善や収穫量増加を示唆する結果を得た。プラズマ照射に対する植物応答機序を検討するうえで、種子の個体差によるプラズマの効果の変動や、プラズマ照射で発生する電界・光子・酸素窒素活性種 (RONS) といった粒子の絶対値評価が課題となっている。本研究では、プラズマ照射時から種子に照射される各粒子フラックスと種子内に取り込まれた RONS 量の絶対値評価を行った。

#### 2. 研究内容と成果 (12pt ゴシック体)

種子へのプラズマ照射には、スケーラブル誘電体バリア放電 (DBD) 装置を用いた。本装置では、外径 2mm のセラミック管に被覆された直径 1mm のステンレス 電極を 20 本用意し、接地電極と高電圧印加電極が 0.2mm のギャップで板状 交互にならぶように配置した。電極下面と植物種子表面までの距離 3mm とし、空気プラズマを照射した。

・ ポッケルスセルを用いてプラズマ発生時の電界を測定した。種子へのプラズマ照射条件 ( $y = 3 \text{ mm}$  における電界強度の推定を行った。絶対感度校正済の分光器によって照射条件における光子フラックスを、Griess 法によって照射条件における  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  を測定した。図 1 に電界強度測定結果の一例を示す。

・ LC/MS/MS を用いてプラズマ照射した種子内に取り込まれた RONS 量の絶対値評価を実現した。

・ 本研究により従来印加電圧などの外部パラメータと植物の表現型との相関の議論が、内部パラメータである電界・光子・RONS 照射量と植物の応答を定量的に議論することを可能とした。加えて植物の表現型におけるばらつきに対してプラズマ照射粒子の照射量のばらつきが比較的小さいことを明らかにした。

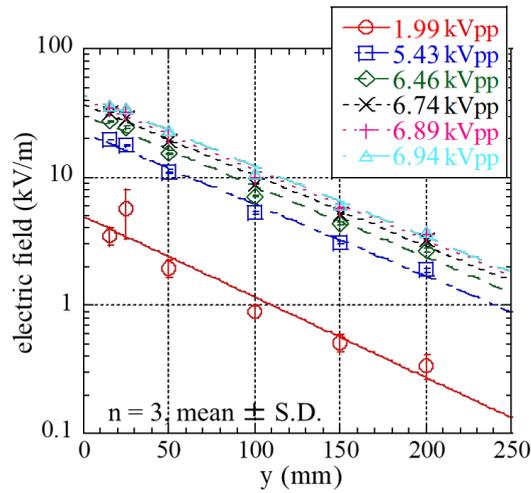


図1 スケーラブル DBD プラズマ照射時の電界強度の距離依存性。

**【研究成果の公表状況】 (12pt ゴシック体)**

<原著論文>

- P Attri, T Okumura, K Koga, M Shiratani, D Wang, K Takahashi, K Takaki, Outcomes of Pulsed Electric Fields and Nonthermal Plasma Treatments on Seed Germination and Protein Functions, *Agronomy*, 12 (2), 482 (2022-2).
- Pankaj Attri, Nagendra Kumar Kaushik, Neha Kaushik, Dietmar Hammerschmid, Angela Privat-Maldonado, Joey De Backer, Masaharu Shiratani, Eun Ha Choi, Annemie Bogaerts, Plasma treatment causes structural modifications in lysozyme, and increases cytotoxicity towards cancer cells, *International Journal of Biological Macromolecules* 182, 1724-1736 (2021-7).

2021 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	誘電体表面からのプラズマ弾丸射出とその応用に関する研究	
	英文	A study on the plasma-bullet launching from a dielectric surface and its application	
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
		研究分担者	
		センター担当教員	関根 誠
	英文	研究代表者	Tatsuru Shirafuji
		研究分担者	
		センター担当教員	Makoto Sekine
研究実績概要 (成果等)	従来の APPJ は、ガラス管で生成される He ガスの誘電体バリア放電のノズルから射出される。本研究では、 $dV/dt > \text{approx. } 30 \text{ MV/s}$ のバイポーラ電圧を用いることにより、He ガスと接するガラス板表面からのプラズマ弾丸射出が可能であることを実証した。この方式は、He で満たした誘電体容器内に、従来の短ギャップの DBD よりも大容量のプラズマ生成できるという特徴を有する。これを応用して、連続多孔質 PLA 骨再生スキャフォールド内部の親水化処理を試みたところ、従来の APPJ 照射の場合と比較して、約 $10^3$ 倍から $10^4$ 倍の透水レートの向上を得た。		
特筆事項 (受賞、産業財産権出願取得状況等)			

# 誘電体表面からのプラズマ弾丸射出とその応用に関する研究

## A Study on the Plasma-Bullet Launching from a Dielectric Surface and Its Application

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

### 1. 研究目的

大気圧プラズマジェット(APPJ)を誘電体板に照射した場合、条件が整えば、プラズマジェットが誘電体板を貫通しているかのように見える「プラズマ弾丸トランスファー」と呼ばれるユニークな現象が起こる。昨年度は、この現象を利用することにより、連続多孔質誘電体(骨再生スキャフォールド)を仕込み、ヘリウムガスを満たした誘電体容器の外壁に APPJ を照射することにより、単純な APPJ 照射では不可能なスキャフォールド内部の親水化を実現した。しかし、容器充填と APPJ 照射のために、大量にヘリウムガスを消費するという欠点があった。本研究では、ヘリウムガス使用量の削減のための最初の試みとして、外部から照射する APPJ の代わりに、誘電体板の片面にパルス電圧を印加するだけで、容器内部に面発射型の弾丸射出ができないかを検討した。

### 2. 研究内容と成果

面発射型のプラズマ弾丸の生成を検証するための基礎実験として、表(おもて)面にヘリウムガスを照射したスライドガラスの裏面に高電圧パルス印加した。その結果、確かにヘリウムガスを照射している長さ 20 cm のガラス管内全体にプラズマが生成された。生成されたプラズマを ICCD カメラで撮影し、面発射型プラズマ弾丸が射出されていることを明らかにした(図 1)。また、 $dV/dt > \text{約 } 30 \text{ MV/s}$  の立ち上がり有するパルス電圧印加が、面発射型プラズマ弾丸生成の要件のひとつであることを明らかにした。

次に、ヘリウムガスで満たされた誘電体容器の壁に、高速立ち上がりのパルス電圧を印加し、容器内部にプラズマ弾丸が射出されるかどうかを、図 2(a)のような装置で検証した。その結果、図 2(b)の写真に示すように、容器内部にプラズマが生成した。これが弾丸伝播によることは ICCD カメラによる撮影で確認した。容器内に 3D プリンタで製造した連続多孔質の PLA 骨再生スキャフォールドを仕込み、このプラズマ弾丸の伝播によってスキャフォールド内部が親水化されるかを検証した。その結果、図 2(c)に示すように、顕著な透水性の向上が見られた。昨年度は、容器外部から APPJ を照射し、plasma-bullet transfer の原理により、容器内にプラズマ弾丸を生成することで同様の効果

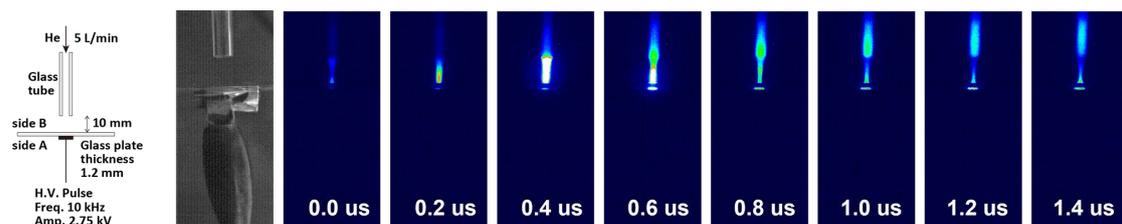


図 1. 面発射型プラズマ弾丸生成の実証.

を得ていた。今回の方式の実証により、同様の親水化を行うためのヘリウム消費量を半分に抑制することが可能となった。また、図 2(c)に示すように、同程度の電力消費量とヘリウムガス消費量の単純 APPJ 照射と比較して、高い親水化レベルを達成した。これにより処理時間が短縮され、さらなるヘリウム消費量の削減につながる。

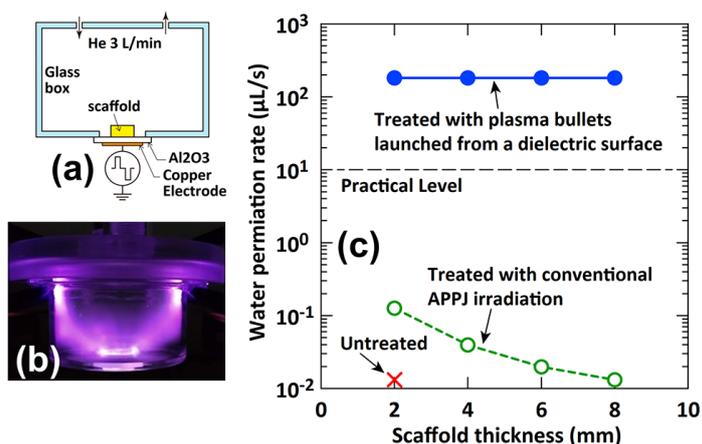


図 2. 面発射型プラズマ弾丸による連続多孔質誘電体（骨再生スキャフォールド）の親水化（処理時間 3 分）。同等の He 消費量と電力消費量の APPJ 照射より優れている。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ 白藤 立, 大気圧プラズマ弾丸の伝播による微細多孔体内部の親水化, 化学工業, 73 巻, 1 号, pp. 49-55 (2022).

<国際・国内会議>

- ・ T. Shirafuji, Hydrophilic treatments of a 3D-printed bone-regeneration PLA scaffold using propagation of plasma bullets, 8th East Asia Joint Symposium on Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Applications (EAPETEA-8), Xi'an, China & Online, Oct. 18-21, 2021 [invited].
- ・ T. Shirafuji, Y. Nishimura, K. Sasaki, and J.-S. Oh, Hydrophilic treatment of bone-regeneration scaffolds using plasma bullets, 42nd International Symposium on Dry Process (DPS2021), Online, Nov. 18-19, 2021, [H-1], pp.165-166.
- ・ 白藤 立, 呉 準席, 面発射型プラズマ弾丸生成への  $dV/dt$  の影響, プラズマ・核融合学会第 38 回年会, 2021 年 11 月 22 日~25 日, オンライン, [22P-1F-13].
- ・ T. Shirafuji, Y. Nishimura, K. Sasaki, and J.-S. Oh, Influence of voltage polarity on the propagation length of back-surface-launched plasma bullets, 12th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT12), Taipei & Online, Dec. 9-11, 2021 [O11-2].
- ・ 白藤 立, 西村 侑大, 佐々木 康希, 呉 準席, 面発射型プラズマ弾丸による 3D プリント骨再生スキャフォールドの親水化, BioMedical Forum 2022, オンライン, 2022 年 1 月 31 日, [PP12], p. 39.
- ・ T. Shirafuji and J.-S. Oh, Numerical simulation of surface-launched plasma bullets, 14th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 15th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISplasma2022/IC-PLANTS2022), Online, Mar. 6-10, 2022, [09pC130].
- ・ 松本 侑, 佐々木 康希, 西村 侑大, 呉 準席, 白藤 立, 正負パルス電圧印加時における表面発射型プラズマ弾丸の伝播特性, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス & オンライン, 2022 年 3 月 22 日~26 日, [22p-E105-2] (発表予定) .

## 2021 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)	二周波容量結合プラズマはプラズマ密度と Vdc の制御性が高く、多くのエッチングプロセスで使われている。こうしたプラズマ源の状態を理解するにはシミュレーションが有効であり、計算精度の向上では電極からの 2 次電子放出が重要なパラメータとなっている。本研究では、実験結果とシミュレーションとの比較から、電極材料に対する二次電子放出係数を推定する方法を開発した。この手法を使い、Si、ポリイミド、SiO <sub>2</sub> の二次電子放出係を 0.07、0.23、0.28 と求めた。			
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。2021 年度は、実験結果とシミュレーションから、シミュレーションの計算精度で重要な 2 次電子放出係数を求める手法を開発する。

### 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は Si 材で形成されており、それぞれの電源の周波数は 60 MHz, 2 MHz, 投入電力は 400 W と 500 W である。チャンバのガス圧は 4 Pa, ガス流量は  $Ar=50$  [sccm] である。吸収プローブを使って、ウエハより 23mm の高さで、チャンバのセンターで電子密度を測定し、 $14.6 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  となった。

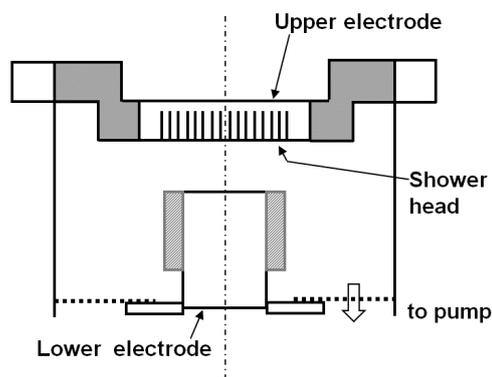


図 1 2 周波プラズマの装置断面図

##### (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ウェア (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。形状モデルでは、チャンバの中心から半分の断面を円筒座標系で計算した。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, との衝突反応を計算し、生成された粒子

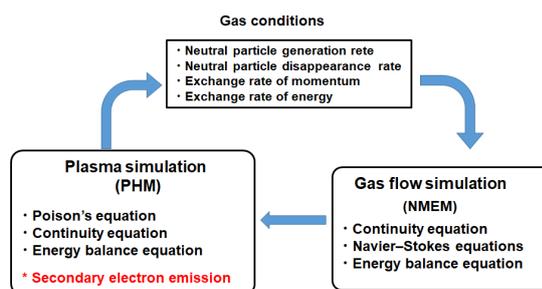


図 2 プラズマシミュレーションの構成

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。

### (3) Si 電極シミュレーションの2次電子放出係数

上部電極下部電極の材質を Si とし、2次電子放出の影響を加えないで、プラズマシミュレーションを行った。図3に電子密度の計算結果を示す。プローブと同じ位置での電子密度は、 $9.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  となり測定結果に比べて低くなった。そこで、2次電子放出係数を0.01~0.1で変化させて、電子密度を計算した。結果を図4に示す。2次電子放出係数0.07でプローブ測定とほぼ等しい  $15.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  が得られたことから、Siの2次電子放出係数を0.07と同定した。

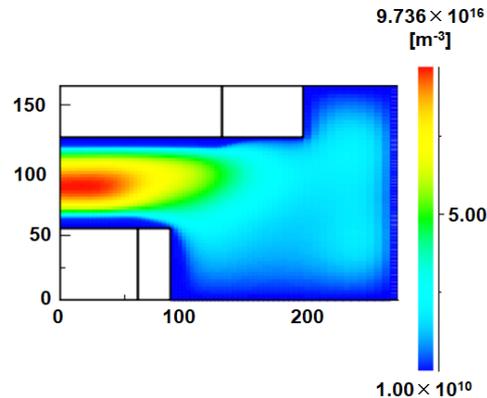


図3 シミュレーションの計算結果

### (4) ポリイミドと SiO<sub>2</sub> 電極のシミュレーションと2次電子放出係数

上部電極を Si としたまま、下部電極の表面をポリイミド、SiO<sub>2</sub> で覆い、電子密度を測定した。この結果、ポリイミドと SiO<sub>2</sub> 電極の電子密度は、 $24.5 \times 10^{16}$ 、 $2.80 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  となった。シミュレーションの上部電極の2次電子放出係数は0.07とし、下部電極に厚み0.1 mmの誘電体を追加した。誘電体の誘電率は、ポリイミドでは3.3、SiO<sub>2</sub>では4.0とし、それぞれの誘電体で2次電子放出係数を変化させた。実験で得られた電子密度とシミュレーションで得られた電子密度が一致する2次電子放出係数を求めた。電子密度の測定結果とシミュレーションでの電子密度の比較から、図5に示されるように、Si、ポリイミド、SiO<sub>2</sub>の電子密度は0.07、0.23、0.26と同定できた。

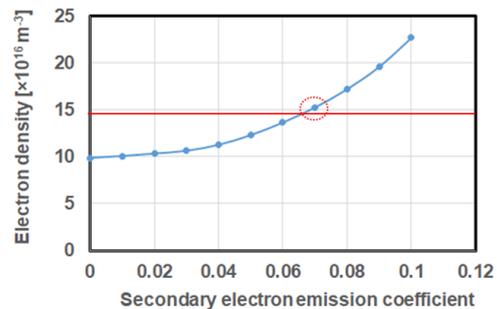


図4 2次電子放出係数と電子密度

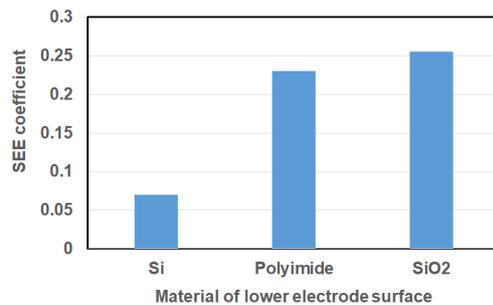


図5 電極材料と2次電子放出係数

## 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 実験とシミュレーションから2次電子放出係数を求める方法を確立

2次電子放出係数は、プラズマシミュレーションの精度向上に重要であるが、電極状態、印加電圧により変化し、測定が困難である。そこで、プローブで電子密度を測定し、シミュレーションで2次電子放出係数を変化させて、測定結果に合わせるこ

で二次電子放出係数を推定する方法を開発した。

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, Suguru Kawamura, Makoto Sekine, Ar/SF<sub>6</sub> plasma simulation for dual-frequency capacitively coupled plasma incorporating gas flow simulation and secondary electron emission, Japanese Journal of Applied Physics **61**, SA1009, 2022.

<国際・国内会議>

- Shigeyuki Takagi, Tatsuhiro Nakaegawa, Makoto Sekine, “Optimization of RF frequency in dual-frequency capacitively coupled plasma equipment using coupled calculation of plasma simulation and genetic algorithm (GA)”, ISPlasma, Nagoya University, March 9th, 09pC120, 2022.
- 高木 茂行, 仲江川 竜弘, 蕭 世男, 関根 誠, ” 遺伝的アルゴリズム (GA) とプラズマシミュレーションを組み合わせた 2 周波励起プラズマの RF 周波数の適正化 “, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 3 月 23 日, 23a-E102-3, 2022.

## 2021 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

E-Mail：wtakeuchi@aitech.ac.jp

共同利用・共同研究課題	和文	<i>in-situ</i> リンドーピング SiC コート CNW 電極を用いた電気刺激細胞培養基板開発		
	英文	Development of electric stimulated cell culture substrate using <i>in-situ</i> phosphorus doped SiC coated CNWs electrode		
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 M2 小出崇史、M2 彦坂直利 M1 小野浩毅、B4 松島優希	
		センター担当教員	バイオシステム科学部門 堀 勝	
	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. Koide, H. Naotoshi, Y. Matsushima and K. Ono, Aichi Institute of Technology	
		センター担当教員	M. Hori	
研究実績概要 (成果等)	昨年度の成果として、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。結果、CNW 上に SiC を堆積することで、CNW 単体に比べ増殖率が増す結果を得た。そこで、本年度では SiC を堆積した効果を調べるため、間隔を変えた CNW に SiC の堆積厚みを変えた試料を準備した。CNW の間隔より SiC の厚みを変えた効果の方が大きな影響を与えたことが分かった。			
特筆事項 (受賞、産業財産権 出願取得状況等)	特になし。			

## *in-situ* リンドーピング SiC コート CNW 電極を用いた電気刺激細胞培養基板開発

Development of electric stimulated cell culture substrate using *in-situ* phosphorus doped SiC coated CNWs electrode

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 教授  
小出崇史 愛知工業大学 工学研究科 M2  
彦坂直利 愛知工業大学 工学研究科 M2  
小野浩毅 愛知工業大学 工学研究科 M1  
松島優希 愛知工業大学 工学部 B4

### 1. 研究目的

本研究では、細胞分化制御可能な電気刺激細胞培養プラットフォーム形成に向けた、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 CNW 上に構造を壊さずリンドープで導電性を持たせた SiC コート CNW 基板上にがん細胞および骨芽細胞を培養させることに成功した。また、SiC コート CNW では CNW のみより生育力が高い結果となった。その結果を踏まえ、本年度では、まず形状の効果を明確にするため、その CNW 上の SiC の効果を調べるため CNW の間隔および SiC の厚みを変えた基板を準備し、生育力の評価を行った。

### 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一部の試料は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 CNW およびその上にサイクル数などを変えて SiC の堆積厚みを変えた試料の表面走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。SiC の堆積条件によって 10 nm ~ 43 nm 程度壁の厚みが厚くなっていることがわかる。図 2 に Si2p の X 線光電子分光 (XPS) 波形を示す。SiC の厚みの増加により Si-C 結合が増加していることがわかる。この結果は CNW が SiC コーティングされていることを示す。次に形状の効果を厚みか間隔か切り分けて調べるため、間隔と厚みを変えた SiC コートの CNW 基板上に 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。この結果から間隔より厚みの方が支配的に影響を及ぼしていることが分かった。

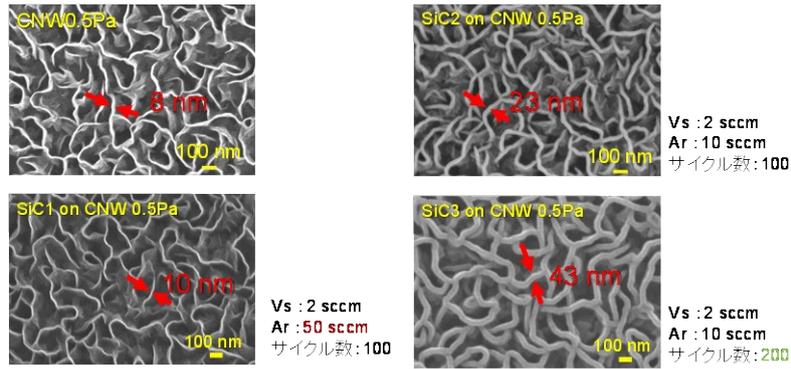


図1 CNW 上に SiC の堆積サイクル数を変えた SiC/CNW

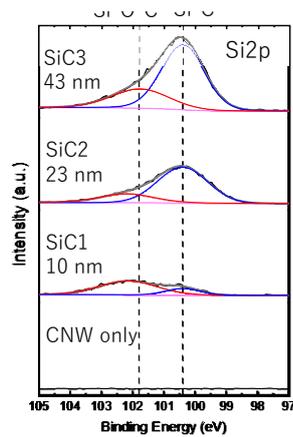


図2 SiC/CNW の Si2p の XPS

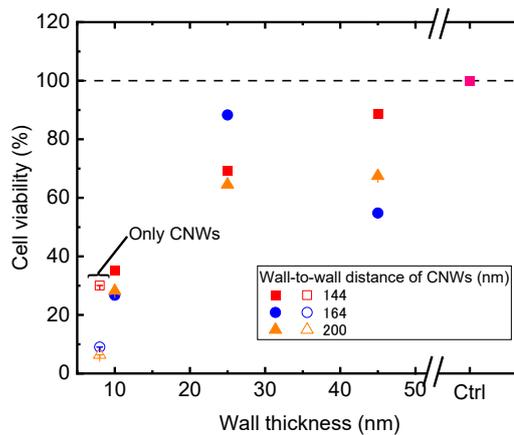


図3 は壁厚の変化に対する MTS アッセイの結果

### 【研究成果の公表状況】

1. Takashi Koide, Yong Jin, Shigeo Yasuhara, Wakana Takeuchi, “Exploring for in-situ Phosphorus Doping Gas Using Vinylsilane Precursors by Thermal Chemical Vapor Deposition Method”, INTERFINISH 2020 P-G2-016, Sept. 7, 2021.
2. Koki Ono, Takashi Koide, Kenji Ishikawa, Hiromasa Tanaka, Hiroki Kondo, Ayae Sugawara-Narutaki, Yong Jin, Shigeo Yasuhara, Masaru Hori, and Wakana Takeuchi, “Biocompatibility of Conformal Coating of SiC on Carbon Nanowall Scaffold”, 14th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials 15th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2022), Poster, Online, March 6-10, 2022.
3. 小野 浩毅、小出 崇史、石川 健治、田中 宏昌、近藤 博基、鳴瀧 彩絵、金 勇、安原 重雄、堀 勝、竹内 和歌奈、「CNW 細胞培養基板上の SiC コートが細胞増殖に与える影響」第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-N107-1, オンライン開催, 2021 年 9 月 10 日-13 日.
4. 小野 浩毅、小出 崇史、石川 健治、田中 宏昌、近藤 博基、鳴瀧 彩絵、金 勇、安原 重雄、堀 勝、竹内 和歌奈、「カーボンナノウォール上への SiC コーティングが細胞増殖に与える影響」, オンライン開催, 第 21 回 日本表面真空学会中部支部学術講演会, 2021 年 12 月 18 日.

2021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)	本研究グループにおいて、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(TCFF)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、さらにトーチに二つのコイルで駆動するタンデム型変調誘導熱プラズマ装置を開発し、これを用いて、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)	[1] 古川颯大, 他, 「下段コイル電流変調と急冷ガス間歇供給法によるタンデム型 Ar/H <sub>2</sub> 変調誘導熱プラズマを用いた Si ナノ粒子生成」令和3年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会 D06, 2021/12 応用物理学会北陸・信越支部発表奨励賞受賞		

## 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

本研究グループでは、ナノ粒子を大量に生成する手法として、変調型誘導熱プラズマ(MITP)とそれに原料を同期間歇する手法(TCFF), すなわち「MITP+TCFF 法」を開発している。本法により原料の蒸発と蒸気の効率的冷却による核生成を行える。さらにクエンチングガスを時間的に変動させて導入する手法を組み合わせ、熱プラズマの温度場・流速場を精細に制御することで、イオンドープナノ粒子、コートナノ粒子などを大量に生成(数百 g/h オーダ)することを検討している。本研究では、この熱プラズマで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

変調誘導熱プラズマ(MITP)は、高いガス温度、高い化学反応性を時空間に制御できるという特徴を有し、さらに無電極放電のため汚染物質混入が非常に少ないという特徴を持つ。このことから、筆者らは MITP を用いたナノ粒子 (NP) 大量生成法の開発を行っている。しかし、M-ITP は外部からの擾乱に対し比較的容易に不安定となり、ナノ粒子生成プロセス時にトーチ内に大量の原料粉体を投入すると、条件によっては熱プラズマが消滅する場合がある。そのため、材料の大量処理時における MITP の安定維持が課題として挙げられる。このような課題に対し、筆者らは「タンデム型 M-ITP 装置」を開発した[1]。Fig.1 に開発したタンデム MITP 装置を示す。タンデム型 M-ITP では、設置された 2 つのコイルに流す高周波電流を独立に変調制御することで、安定的かつ効率的なプロセスが可能となる。本報告では、シングル型 M-ITP およびタンデム型 M-ITP を用い、例として  $\text{Fe}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を生成した場合について、生成粒子の粒径および特性の評価を行った。

実験条件を以下のように設定した。シングル型では、コイルへの平均投入電力を 25 kW とし電流の周波数を 450 kHz とした。変調周期は 15 ms とし、On-time を 12 ms, Off-time を 3 ms の矩形波変調した。変調割合を示す SCL [2]は 80%に設定した。タンデム型の条件は、上段コイルおよび下段コイルへの入力電力をそれぞれ 15 kW および 8 kW とした。上段および下段コイル電流の周波数は、それぞれ 475 kHz および 305 kHz

である。上段コイル電流は無変調とし、下段コイル電流は On/off-time を 10 ms/ 5 ms, SCL は 10%と非常に低く設定した。この条件により下段コイル電流は大きく変調される。チャンバ内圧力は 300 torr とした。シースガスとして Ar を 90 slpm, O<sub>2</sub> を 10 slpm 導入した。原料は、平均粒径 27 μm(最大 45 μm)の Ti と Fe 混合粉体(5wt%Fe-95wt%Ti) とし、Ar キャリアガス 4 slpm とともにコイル電流変調と同期して間歇投入した。

Fig. 2 に、フィルタで回収した生成粒子の SEM 画像を示す。いずれの条件においても NP を大量生成できた。シングル型 M-ITP で生成された粒子は 100 nm を超えるものが見られるが、タンデム型 M-ITP ではほとんど見られなかった。次にこの SEM 画像から約 500 個の粒子径を測長し、粒径度数分布を求めた。Fig.3 がその結果である。これらの粒径度数分布から、粒径 100 nm 以下のナノ粒子の割合を求めると、シングル型 M-ITP では 93%, タンデム型 M-ITP では 99%であった。タンデム型 M-ITP では、従来のシングル型 M-ITP より、下段コイル電流を大きく矩形波変調できるため、熱プラズマ温度がより大きく上下したためと考えられる。下段コイル電流の変調割合を 10%SCL すなわち Off-time においてコイル電流を低く保つことで、より高い冷却効果が得られ、粒子成長を抑制でき、高い NPs 生成効率を実現できたと考えられる。

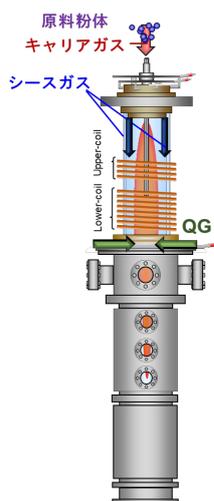
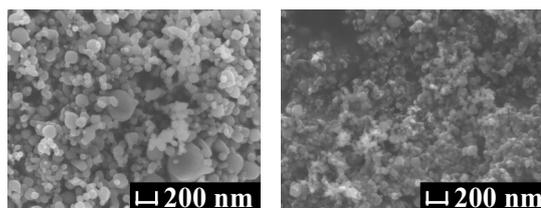
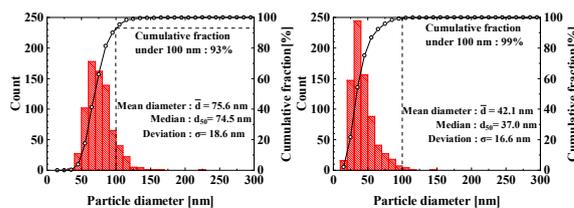


Fig.1 Tandem-MITP torch



(a) Single M-ITP (b) Tandem M-ITP

Fig. 2: SEM images of synthesized particles.



(a) Single M-ITP (b) Tandem M-ITP

Fig. 3: Particle size distribution for each condition

### 【研究成果の公表状況】

[1] 古川, 明石, 長瀬, 田中, 中野, 石島, 末安, 渡邊, 中村, タンデム型 Ar/O<sub>2</sub> 変調熱プラズマによる Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> ナノ粒子大量生成時における下段コイル電流変調効果 ～シングル型変調熱プラズマとの比較～, 2021 年度応用物理学会春季学術講演会 19a-Z17-4, 2021.3

2021 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 住所 : 〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5-504 基盤棟 5 階 5A1 室

TEL : 04-7136-3797

E-Mail : [kazuo@plasma.k.u-tokyo.ac.jp](mailto:kazuo@plasma.k.u-tokyo.ac.jp)

共同利用・共同 研究課題	和文	液中プラズマによる微粒子表面改質の研究	
	英文	Study about surface modification of nanoparticles via plasmas in solution	
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 菅野杜之・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 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・加工プロセス計測チ ーム
		センター担当教員	石川健治・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, Moriyuki Kanno, Kaito Nagayama, Yoshiki Shimizu
		センター担当教員	Kenji Ishikawa・Professor
研究実績概要 (成果等)	優れた分散性を発揮するヒドロキノン溶液中プラズマ表面改質を行った六方晶窒化ホウ素(hBN)について、電子スピン共鳴(ESR)を用いたダングリングボンドの計測を行った。その結果、ヒドロキノン溶液中プラズマ表面改質 hBN では純水中プラズマ表面改質と比べ ESR シグナルが 10 倍近く増加していた。ピークフィットからカーボン由来のシグナルの増加が考えられ、ヒドロキノン溶液中プラズマではダングリングボンドを含む炭素層の形成によって hBN の分散性が改善されることが示唆された。		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況)	ISplasma2022/IC-PLANTS2022, Short presentation award		

## 液中プラズマによる微粒子表面改質の研究

Study about surface modification of nanoparticles via plasmas in solution

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  
菅野杜之・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  
清水禎樹・産業技術総合研究所・先端オペランド計術技  
術オープンイノベーションラボラトリ・加工プロセス計  
測チーム

### 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ている。例えばプラズマ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 [1]。しかしながら、プラズマ表面改質のメカニズムは未だ十分解明されておらず、実用化の上でその表面状態の理解は不可欠である。

本研究では特にヒドロキノン溶液中プラズマ処理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)を用いたダングリングボンドの計測を行った。hBN やナノカーボンの液中プラズマ処理において、ヒドロキノンを添加剤として用いることで処理粒子のゼータ電位が増大し分散性が向上することが確かめられている [2,3]。また ESR から計測されるダングリングボンドは、液中プラズマ処理による官能基修飾において重要な役割を果たしていると考えられる [4]。ヒドロキノン溶液中プラズマによって生成するダングリングボンドを分析・同定することで、優れた効果をもたらす表面状態を明らかにすることが本研究の目的である。

### 2. 研究内容と成果

先行研究 [2]と同様の方法でヒドロキノン溶液中プラズマ処理を行った hBN 粒子 (HQpBN)について ESR 測定を行い、純水中プラズマ処理 hBN (pBN)と未処理 hBN (RawBN)と比較を行った。その結果を Fig.1 に示す。pBN では RawBN と比べシグナルが増加しており、これは液中プラズマ処理によって生成した hBN のダングリングボンド(three-boron-center)に由来するものである [4]。そして HQpBN ではさらに顕著に 10 倍近くシグナルが増加していることが確かめられ、より多量のダングリングボンドを有していることが示された。HQpBN の ESR シグナルを積分して求めた磁場吸収曲線をフィッティングした結果を、Fig.2 に示す。フィッティングからは hBN に含まれる one-boron-center と three-boron-center 以外にも第 3 のピークの存在が確かめられた。

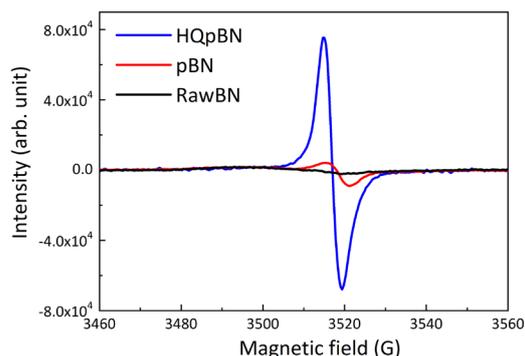


Fig.1. HQpBN, pBN, RawBN の ESR シグナル

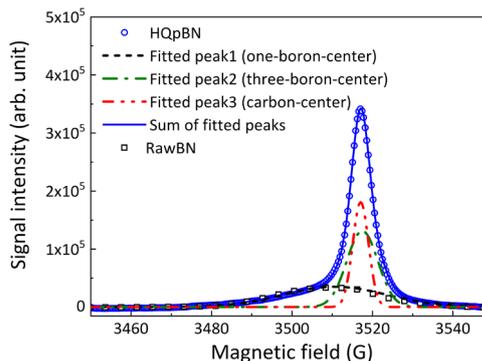


Fig.2. HQpBN の積分 ESR シグナル  
およびフィッティング結果

HQpBN はラマン分光や熱重量分析から、1.6wt%相当の炭素層が hBN 上に生成していることが示唆されている。さらに熱処理によって炭素層を除去した HQpBN の ESR シグナルではこの第3のピークも除去されたため、このピークは炭素層に含まれるダングリングボンド(carbon-center)由来のシグナルと考えられる。

これらの結果から、HQpBN はヒドロキノン溶液中プラズマ処理によって hBN 上にダングリングボンドを生成すると同時に、同じくダングリングボンドに富んだ炭素層を表面に形成していることが示唆された。HQpBN の高いゼータ電位を伴う優れた分散性は、これらの極性を有する表面炭素層によってもたらされたと考えられ、ヒドロキノン溶液中プラズマ処理がもたらす表面状態について理解を深めることができた。さらに反応の起点となるダングリングボンドを含む炭素層による表面改質は、分散性の改善のみならず炭素層を介した hBN 粒子へのより効率的な官能基修飾といったさらなる活用が考えられる。本研究が明らかにした液中プラズマがもたらす表面状態は、既存の表面改質プロセスの最適化のみならず、プラズマ表面改質の新たな応用展開を導くと期待する。

#### 参考文献

- [1] T. Goto, T. Ito, K. Mayumi, R. Maeda, Y. Shimizu, K. Hatakeyama, K. Ito, Y. Hakuta, and K. Terashima, *Compos. Sci. Technol.* **190**, 108009 (2020).
- [2] K. Inoue, T. Goto, T. Ito, Y. Shimizu, Y. Hakuta, K. Ito, and K. Terashima, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54**, 425202 (2021).
- [3] N. Sakakibara, K. Inoue, S. Takahashi, T. Goto, T. Ito, K. Akada, J. Miyawaki, Y. Hakuta, K. Terashima, and Y. Harada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 10468 (2021).
- [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】

<国際・国内会議>

- ・ 井上健一, 榊原教貴, 後藤拓, 伊藤剛仁, 清水禎樹, 石川健治, 堀勝, 寺嶋和夫, Carbon layer formation on boron nitride via a plasma in hydroquinone solution, ISplasma2022/IC-PLANTS2022, 名古屋大学(オンライン), 2022年3月7日~10日.

2021 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

TEL：0568-51-9301

E-Mail：nakamura@isc.chubu.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	薄型カーリングプローブの開発	
	英文	Development of thin-type 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
		研究分担者	
		センター担当教員	豊田浩孝
	英文	研究代表者	Keiji NAKAMURA
		研究分担者	
		センター担当教員	Hiroataka TOYODA
研究実績概要 (成果等)	<p>プローブヘッドを平板化した薄型カーリングプローブを念頭に置き、そこで用いるマイクロ波共振器の共振特性等を電磁界シミュレーションにより検討した。真空中に置かれたマイクロ波共振器における反射率の周波数依存性を調べたところ、複数の周波数で共鳴的に反射率が低下し、各モードで共振状態になることが分かった。またプラズマ中に置かれたマイクロ波共振器では、電子密度が大きくなると共振周波数は高くなり、<math>1 \times 10^{10} [\text{cm}^{-3}]</math>程度以上で顕著な変化を観測された。これは、平板型マイクロ波共振器を搭載した薄型カーリングプローブを用いれば、その共振周波数より電子密度を算出できることを示唆している。</p>		
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	該当なし		

## 薄型カーリングプローブの開発 Development of thin-type curling probes

中村圭二・中部大学・工学部・教授

豊田浩孝・名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター・教授

### 1. 研究目的

カーリングプローブは、低圧力の低温プラズマにおける電子密度の計測ツールとして開発され、プラズマの高周波振動に強いなどの特性から、様々なプロセスプラズマに適用されてきた。しかし、プラズマ源によっては、サイズが大きなプローブヘッドによるプラズマへの擾乱が無視できないことがある。そこで本研究では、カーリングプローブの小型化、特に薄型化を念頭に置いた薄型カーリングプローブの開発を本研究の目的とする。

### 2. 研究内容と成果

ここではプローブヘッドを平板化した薄型カーリングプローブを念頭に置き、そこで用いるマイクロ波共振器の共振特性等を電磁界シミュレーションにより検討した。

平板状のマイクロ波共振器は、励振部、伝搬スロット部および終端部から構成され、図1のようなモデルを用いた。励振部にマイクロ波電力を供給すると、マイクロ波がスロットを伝搬し、スロット終端部やスロット長等によって決まる共振状態では、スロットに定在波が立つ。ここでは、まず真空中にあるマイクロ波共振器の共振周波数やスロットにおける電界分布を調べた。またマイクロ波共振器の周辺がプラズマ環境における共振周波数の電子密度依存性から、電子密度測定用プローブとしての可能性を検討した。なおこの時スロットアンテナ長さは励振部も含めて 69.6[mm]で、励振部と対極にあるスロット端部は開放端となっている。

真空中に置かれたマイクロ波共振器における反射率の周波数依存性を図2に示す。マイクロ波周波数を約 1[GHz]から 10[GHz]の範囲で掃引したところ、低周波側から 1.07 [GHz] (第1ピーク)、 2.85 [GHz] (第2ピーク)、 4.25 [GHz] (第3ピーク) などで複数の周波数で共鳴的に反射率が低下し、各モードで共振状態になることが分かった。

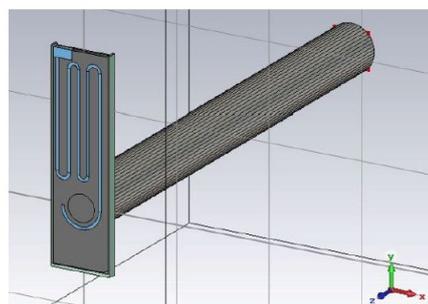


図1

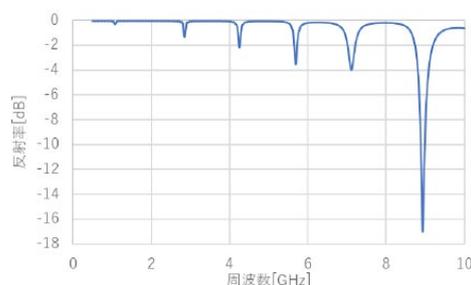


図2

実際に、共振時のスロットに沿ったマイクロ波電界分布を調べたところ（図3参照）、スロットの線路に沿ってマイクロ波電界が大きくなる場所が存在しており、スロットにおけるその位置や数を考慮すると、スロット長が1/4波長の奇数倍と一致する各モード周波数で共振が生じていた。即ち、第1ピークではスロット長が1/4波長、第2ピークではスロット長が3/4波長、第3ピークではスロット長が5/4波長に相当していることがわかった。

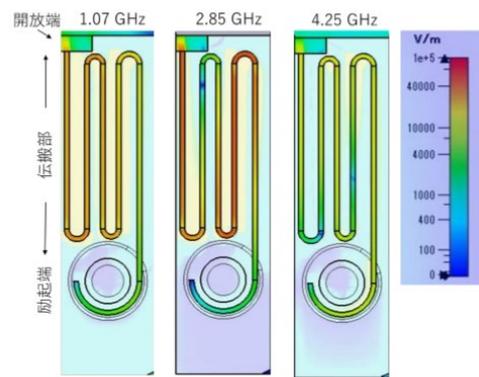


図3

最後に、プローブ周囲がプラズマ雰囲気でのマイクロ波共振器プローブの共振周波数を、電子密度をパラメータに調べた。なおここでは最も周波数が低い第1ピークの共振を用いた。 $1 \times 10^9 [\text{cm}^{-3}]$ 程度以下では、共振周波数は真空の時とほぼ等しく、共振周波数への電子密度の影響はほとんど見られないが、電子密度が大きくなると共振周波数は高くなり、 $1 \times 10^{10} [\text{cm}^{-3}]$ 程度以上で顕著な変化を観測できた。これは、平板型マイクロ波共振器を搭載した薄型カーリングプローブを用いれば、その共振周波数より電子密度を算出できることを示唆している。

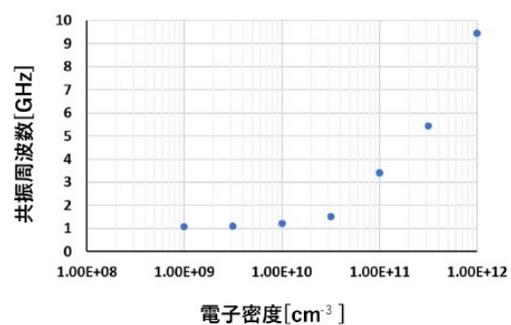


図4

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Daisuke Ogawa, Keiji Nakamura and Hideo Sugai, Experimental validity of double-curling probe method in film-depositing plasma, Plasma Sources Science and Technology, Vol. 30, No. 8, 085009 (Aug., 2021).

<国際・国内会議> (11pt 明朝体, Times)

- 紀平侑樹, 加藤圭, 加藤翔太, 小川大輔, 中村圭二, プラズマ中の電子密度計測時のカーリングプローブ温度の影響, 電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会, オンライン開催, 2021年9月7日~8日.
- 加藤翔太, 加藤圭, 紀平侑樹, 小川大輔, 中村圭二, カーリングプローブでのプラズマ中の電子密度計測における伝送線路のスプリッタの効果, 第69回応用物理学会春季学術講演会, オンライン開催, 2022年3月22日~26日.

2021 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のメカニズム		
	英文	Defect generation and annihilation in semiconductor materials by plasma ion irradiation		
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		
		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		
		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、高効率太陽電池や半導体デバイス用途の 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、イオン照射実験と TRIM (TRansportation of Ion in Material)シミュレーションを実施し、実験とシミュレーション結果を比較検討した。その結果、イオン照射により、a-Si:H の表面近傍にモバイル水素が発生し、モバイル水素の拡散により、a-Si:H/c-Si 界面近傍にダングリングボンド (DB) 欠陥が生じることを見出した。また、本知見を踏まえ、半導体プラズマプロセスの低ダメージ化に向けた指針を提供した。			
特筆事項 (受賞、産業財産権 出願取得状況等)				

# 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 のメカニズム

Defect generation and annihilation in semiconductor materials  
by plasma ion irradiation

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  
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

先端半導体における欠陥と水素のマネージメントは、デバイス性能と信頼性の両面から極めて重要である。デバイス内の欠陥は、作製に用いるプラズマプロセスによって形成されることが多いが[1]、水素原子（ラジカル）との関連については十分に解明されていない。水素原子は、バルク材の欠陥を生成する一方で、界面におけるダングリングボンド等の欠陥を終端する。したがって、水素原子の振る舞いを理解し制御することが必要である。本年度は、太陽電池および半導体デバイス用途の水素化アモルファスシリコン(a-Si:H) パッシベーション膜付 c-Si ウエハにアルゴン(Ar)イオンを照射し、a-Si:H/c-Si 界面の欠陥の発生と修復を調べた。また、欠陥の発生メカニズムをモバイル水素の拡散と反応の観点から考察し、モバイル水素の役割の重要性を示した[2]。

## 2. 研究内容と成果

図1にプラズマイオン-材料表面相互作用の概要を示す。本研究のイオン照射実験では、二周波容量結合型放電を採用した。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、下部電極に低周波(2MHz)を印加しイオンエネルギーを調整した。サンプルは、p-i stack a-Si:H(7-34nm) / n-type FZ textured c-Si(280 $\mu$ m) / i-n stack a-Si:H(20nm)構造を有し、下部電極上に設置した。パッシベーション膜厚 (p-i stack a-Si:H:7-34nm)を変えたサン

プルを準備し、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により評価した。ライフタイムの測定には QSSPC 法を用いた。

図2にイオン照射前、照射後及びアニール後のライフタイム( $\tau$ )の変化を示す。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

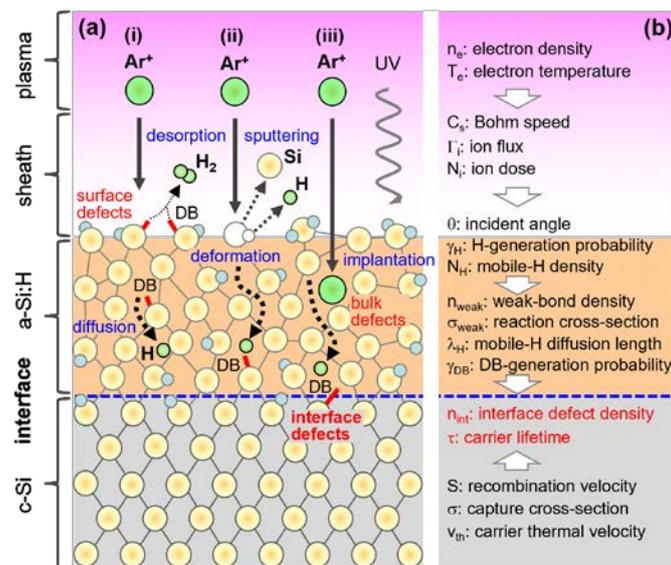


図1 プラズマイオン-材料表面相互作用の概要。

ことを確認できる。また、このライフタイムの低下は、(i)照射時間の増加、(ii)a-Si:H パッシベーション膜の薄膜化、(iii) 照射イオンエネルギーの増加、に伴い顕在化することを見出した。一方、イオン照射後のサンプルをアニール (160°C 2 時間) することで、ライフタイムが回復し、発生した欠陥が修復されることを確認した。

図 3 に、界面欠陥の発生と修復に関するモバイル水素の役割とエネルギー準位を示す。モバイル水素は、イオン衝撃により、水素化材料 (a-Si:H) の表面近傍に生成される。生成したモバイル水素は、内部に拡散し a-Si:H/c-Si 界面近傍に欠陥を生成する。モバイル水素の拡散現象や反応過程は、モバイル水素の運動エネルギーおよび膜構造に密接に関連する。シミュレーションおよび実験結果を比較することで、モバイル水素の拡散長が、約 2.7 nm 程度であり、膜中の弱い結合と非常に高い確率で反応することを見出した。

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を取得し、モバイル水素に関する新しい知見を得た。今後は、界面欠陥の発生と修復に関するメカニズムをさらに詳細に調査し、半導体デバイスの高性能化に向けたより具体的な指針・方策を提供する。

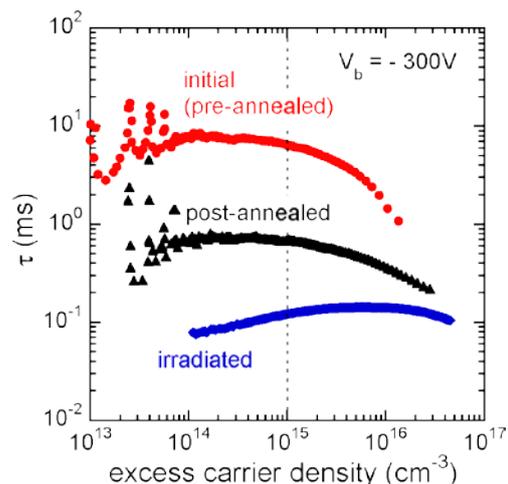


図 2 イオン照射前、照射後、アニール後の c-Si 基板のライフタイムの変化。イオン照射エネルギー 300V。

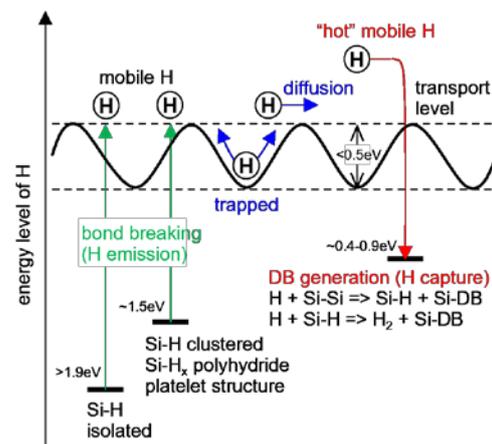


図 3 モバイル水素のエネルギー準位。

[1] 布村正太, 応用物理 **90**, 91 (2021).

[2] S. Nunomura *et al.*, accepted in JJAP.

### 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- Shota Nunomura, Takayoshi Tsutsumi, Kazuya Nakane, Aiko Sato, Isao Sakata, and Masaru Hori, Ion-induced interface defects in a-Si:H/c-Si heterojunction: possible roles and kinetics of hot mobile hydrogens, *Japanese Journal of Applied Physics*, accepted.

<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 プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ～モバイル水素の役割と考察～, 2021 年 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 2021/9/12.

2021 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	プラズマ触媒作用と炭素リサイクル	
	英文	Plasma catalysis and carbon recycling	
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・教授・東京工業大学工学院機械系
		研究分担者	無し
		センター担当教員	近藤博基・准教授・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	None
		センター担当教員	Kondo Hiroki, Associate professor Center for Low-temperature Plasma Sciences (cLPS)
研究実績概要 (成果等)	<p>CuZn/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に DBD を常温で適用し、CO のメタネーション反応を実施した。熱反応およびプラズマ反応に対して赤外吸収スペクトルと質量分析スペクトルを同期させて表面反応の経時変化を分析した。DBD を作用させた時間だけ CH<sub>4</sub> が生成され、プラズマによる表面反応促進効果を確認するとともに、常温で CO から CH<sub>4</sub> を合成することに成功した。CO は容易に振動励起されるが、それ自体は表面吸着種の挙動に影響を及ぼさなかった。しかし、CO と H<sub>2</sub> を同時に供給すると CH<sub>4</sub> 形成が促進され、励起水素が重要な役割を果たしていることが示唆された。</p>		
特筆事項 (受賞、産業財産権 出願取得状況等)	該当なし。		

# プラズマ触媒作用と炭素リサイクル

## Plasma catalysis and carbon recycling

野崎智洋・東京工業大学・工学院機械系・教授

近藤博基・名古屋大学・工学研究科・准教授

### 1. 研究目的

非平衡プラズマと様々な担持触媒を組み合わせた新しい反応系を構築し、CO<sub>2</sub>水素化により CH<sub>4</sub>, CO, CH<sub>3</sub>OHなどを常温常圧で合成するプロセスを開拓する。プラズマ反応で高活性を示す触媒をスクリーニングするとともに、プラズマと触媒の相互作用を高めるために流動層タイプのプラズマ反応器を構築し、基礎から応用まで見据えた研究を実施する。

### 2. 実験装置・実験方法

実験装置の概略を図1に示す。Cu合金触媒 (CuZn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の *in situ* TIR (Transmission Infrared) スペクトルは FTIR (Jasco FT/IR-6100) を用いて収集した。スペクトルは 4 cm<sup>-1</sup> の波数分解能で 1 分間隔で記録した。触媒は厚さ 1 mm の錠剤に成型してから石英製反応器に固定した。Ar で希釈した CO と H<sub>2</sub> を様々な条件で反応器に導入して触媒反応をトレースした。反応開始前に 1 時間で 500 °C, H<sub>2</sub>-10%/Ar 雰囲気中で還元処理した。その後、室温まで自然冷却してから Ar 雰囲気中でベースラインを取得した。次に混合ガス (1% CO, 10% H<sub>2</sub>) を反応器に導入して触媒反応を開始した。非平衡プラズマとして誘電体バリア放電 (DBD, Dielectric Barrier Discharge) を適用した。ガスは反応器の排出口に接続された四重極質量分析器 (Pfeiffer PrismaPro) によってオンライン計測した。

### 2. 結果と考察

図2は CuZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における CO 水素化反応の *in situ* TIR スペクトル経時変化を示す。この実験は、CO と H<sub>2</sub> を同時に流通させて室温で実施した。水素を導入したにもかかわらず、熱反応における HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> および b-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の挙動は、CO だけを流通させた実験と同じであった。これは、熱反応では CO の水素化反応がほとんど進んでいないことを示している。一方、DBD を適用すると質量分析計における CH<sub>4</sub> 信号の即時出現を確認した (図3)。これは、プラズマを適用することで触媒反応が促進され CH<sub>4</sub> が生成されたことを示している。これと同時に、Al に吸着した二座配位フォルメート (b-HCOO-Al: 1603, 1375 cm<sup>-1</sup>), Cu に吸着した b-HCOO-Cu (1355 cm<sup>-1</sup>) およびメトキシ (CH<sub>3</sub>O: 1159 cm<sup>-1</sup>) に起因するピークが出現した。b-HCOO-Cu の反応性は b-HCOO-Al に比べて高く、CH<sub>3</sub>O への急速な転換を示唆している。各表面吸着種の時間変化をまとめると (図4), DBD により形成される表面吸着種の相関関係が確認される。再び熱反応に切り替えると CH<sub>4</sub> シグナルが直ちに減少し (図3), 同時に、b-HCOO-Cu および CH<sub>3</sub>O の減少が観察される。一方、b-HCOO-Al はわずかに増加する。これは b-HCOO-Cu の CH<sub>3</sub>O への急速な転換を示している。さらに、b-HCOO-Al は b-HCOO-Cu から形成されることを推測できる。DBD による b-HCOO-Cu の生成および消費は加速され、さらなる水素化反応によ

って最終的に CH<sub>4</sub>を形成する。一方, DBD によって b-HCOO の形成と同時に HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>および b-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のピークが減少し, 熱反応に転換するとピークの増加が観察される。すなわち, DBD によって出現した b-HCOO は, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびまたは b-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の水素化によって形成されることを示唆している。DBD による CO 励起の効果は観察されなかったものの, H<sub>2</sub>の活性化が CO 水素化を加速していることを示している。

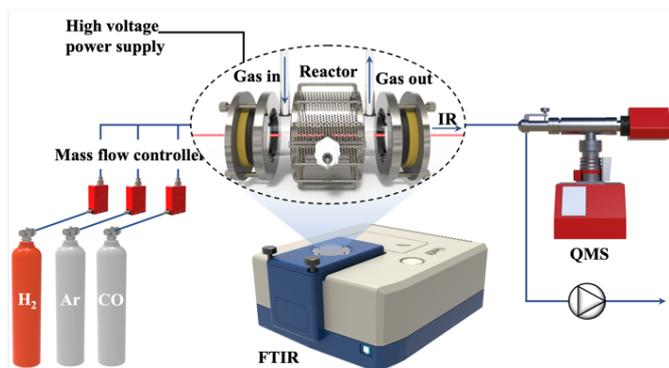


図1 実験装置の概略

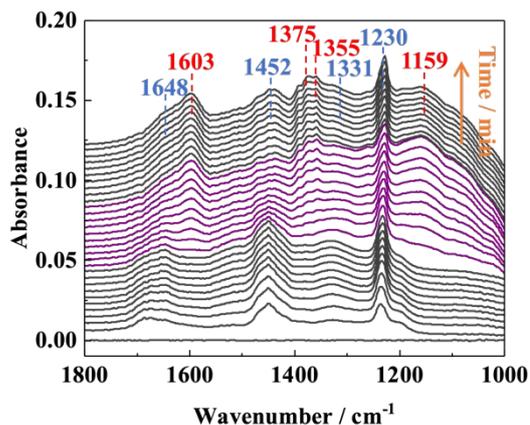


図2 熱反応とプラズマ熱反応によって得られた透過赤外吸収スペクトル

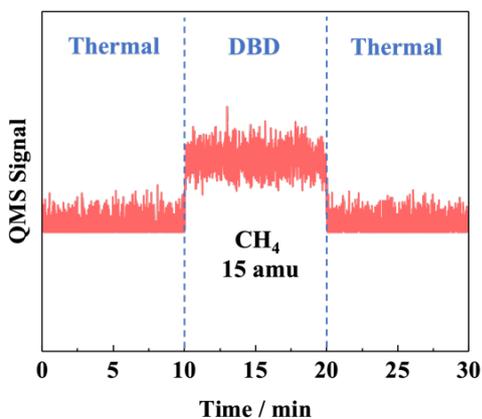


図3 図2と同期して変化する CH<sub>4</sub> 質量スペクトル

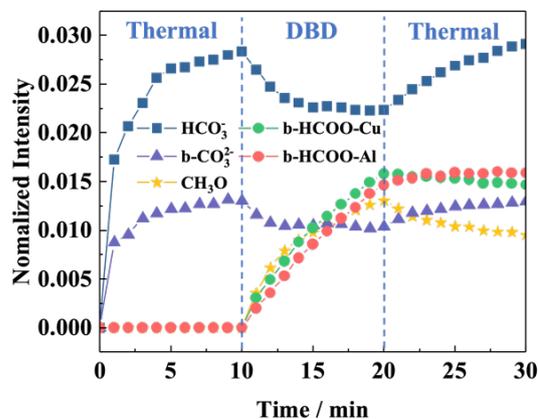


図4 図2に示した吸収種の IR 吸収強度の時間変化

### 【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。

2021 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
	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
研究実績概要 (成果等)	低温プラズマスパッタリングを用いてカーボン/Si 複合膜を探索し, Li イオン電池負極へと応用展開した. 1) カーボン膜に関して He 下で作製した膜は 50 nm 程度のナノ粒子が凝集なく空間的に分散したナノ構造を示した. このナノ構造カーボン膜を負極とする Li イオン電池を試作し評価したところ, 充放電 100 サイクル後で放電容量は 320 mAh/g となり, カーボンの理論容量とほぼ一致する良好な電池特性が得られた. 2) He スパッタナノ構造カーボン膜を高容量 Si 膜の上に堆積した積層膜電極を試作し, 放電容量のサイクル特性を評価した. C/Si 積層膜電極 Li イオン電池において初期容量は 2,500 mAh/g と高く, Si 膜単層電極 Li イオン電池と比べ特に初期 15 サイクルの容量が改善した.		
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(Si)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

カーボン材料とカーボンに比べ理論容量が約 10 倍大きい Si(4,200 mAh/g)との複合電極膜を RF スパッタリング法を用いて開発した。カーボン膜について、放電ガスに Ar または He を用い、ガス圧力は従来より約 2 桁高い 0.1 Torr の条件で作製した。図 1 に膜表面の AFM 像を示す。ナノスケールの凹凸構造が観測されたが、ガス種によりそのナノ構造に大きな変化が見られた。Ar 下で作製した膜は、粒径 20 nm 程度のナノ粒子が凝集し 100 nm 程度の凝集体を形成した。一方、He 下で作製した膜は 50 nm 程度のナノ粒子が凝集なく空間的に分散したナノ構造を示した。このスパッタで作製したナノ構造カーボン膜のラマン分光スペクトルも図 1 に示す。比較のため Li イオン電池負極材として広く利用されている市販の球晶グラファイト粒子(粒径:14  $\mu\text{m}$ )のスペクトルも示す。スパッタカーボン膜においても球晶グラファイト粒子と同様に 1,590  $\text{cm}^{-1}$  (G-band) 近辺にグラファイトに起因するピークが観測された。このスペクトルは Ar 下でのスパッタ膜に比べ、He 下でのスパッタ膜でより鋭く、狭い半値幅となった。また、スパッタカーボン膜では 1,350  $\text{cm}^{-1}$  (D-band)にも大きなピークが観測され、3次元アモルファス構造も含有するカーボン膜であると推測される。この He スパッタカーボン膜を負極とする Li イオン電池を試作し評価したところ、充放電 100 サイクル後で放電容量は 320 mAh/g となり、カーボンの理論容量とほぼ一致する良好な電池特性が得られた。

He スパッタカーボン膜と Si 膜を積層させた電極膜を作製し、Li イオン電池特性を評価した。図 2 の断面 SEM 像に示すように 1  $\mu\text{m}$  程度の Si 膜の上にカーボン膜を同様に 1  $\mu\text{m}$  程度堆積した積層膜電極と、Si 単層膜電極を持つ電池をそれぞれ試作し、充放電容量のサイクル特性をそれぞれ評価した。C/Si 積層膜電極 Li イオン電池(▲)において初期容量は 2,500 mAh/g と高く、Si 膜電極 Li イオン電池(●)と比べ特に初期 15 サイクルの容量が大きく改善した。今回、低温プラズマスパッタリングを用いて C/Si 複合膜を探

索し、Li イオン電池負極へと応用展開した.

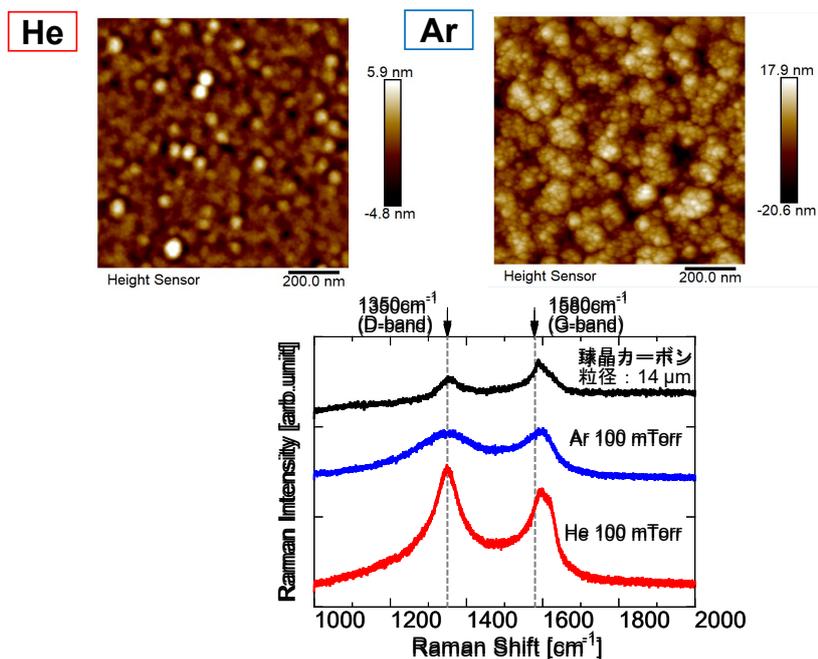


図 1: スパッタカーボン膜表面の AFM 像とラマンスペクトル.

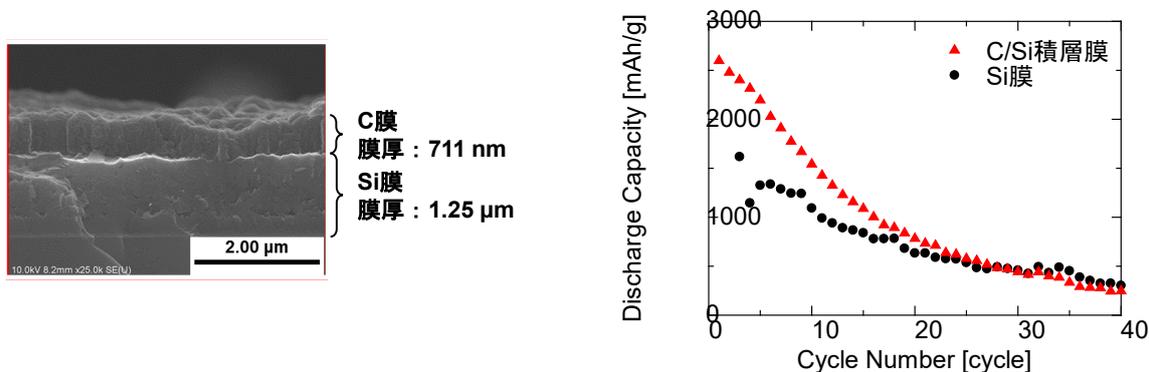


図 2: カーボン/Si 積層膜電極の SEM 像と Li イオン電池の放電容量のサイクル特性.

< 国際・国内会議 >

- 1) 山田輝也, 羽生侑真, 林純希, 永井健太, 木賀海青, 内田儀一郎, スパッタリング Si 系ナノ構造膜を負極材とした Li イオン電池の特性評価, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, e-conference, 2021 年 9 月 10-13 日.
- 2) G. Uchida, K. Nagai, A. Wakana, R. Hanai, J. Hayashi, Y. Habu, Fabrication of Ge nanostructured films by high-pressure plasma sputtering for high-capacity Li ion battery electrode, The 12th Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Applications of Plasma Technology, hybrid conference, Taipei, 2021 年 12 月 9 日.
- 3) G. Uchida, K. Nagai, J. Hayashi, Y. Habu, Nanostructured Ge films by high-pressure plasma sputtering for high-capacity Li ion battery anodes, Materials Research Meeting 2021, hybrid conference, Yokohama, 2021 年 12 月 13-16 日.
- 4) G. Uchida, Fabrication of nanostructured GeSn films by using plasma sputtering process for Li ion battery anode, Interfinish2020, e-conference, 2021 年 9 月 6-8 日.

2021 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

FAX: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
		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・低温プラズマ科学研究センター・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
		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 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く高品質のワイン醸造の妨げとなっている。甲州種の場合には、ヨーロッパ種に比べて、ウイルス非感染ブドウ樹の作成のための成長点培養の成功率が極めて低い（数%）と言う困難な点がある。我々は、これまでに植物ホルモンの検討を行い、地上部の成長と発根の効率を上げる事ができた。一方、成長点培養の過程では、無菌的な培養が数ヶ月に及ぶため、カビ等の防御が極めて重要である。これまでに、低温プラズマ処理した培地には細菌に対する殺菌効果があることが示されている。そこで本研究では、まず、甲州種の成長点培養において、低温プラズマ処理した培地によるカビ等の菌類に対する殺菌効果を検証した。その結果、低温プラズマ処理ムランゲスクーグ（MS）培地溶液は従来の次亜塩素酸によるカビの殺菌効果よりも低いものの、低温プラズマ処理していない MS 培地溶液よりも、カビの発生率が低いことが分かった。		
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く高品質のワイン醸造の妨げとなっている。甲州種の場合には、ヨーロッパ種に比べて、ウイルス非感染ブドウ樹の作成のための成長点培養の成功率が極めて低い（数%）と言う困難な点がある。我々は、これまでに植物ホルモンの検討を行い、地上部の成長と発根の効率を上げる事ができた。一方、成長点培養の過程では、無菌的な培養が数ヶ月に及ぶため、カビ等の防御が極めて重要である。これまでに、低温プラズマ処理した培地には細菌に対する殺菌効果があることが示されている。そこで本研究では、まず、甲州種の成長点培養において、低温プラズマ処理した培地によるカビ等の菌類に対する殺菌効果を検証することを目的とした。

### 2. 研究内容と成果

甲州ブドウ樹の茎頂部を採取し、低温プラズマ処理ムラシゲスクーグ（MS）培地溶液を用いて 60 min、180 min 浸潤した。その後、MS 培地で茎頂部を無菌的に 2 週間培養し、カビの発生率を調べた。5 回の独立した実験を行った結果、従来の次亜塩素酸を用いた殺菌法の場合のカビの発生率（13%）よりも低くなることはなかったものの、低温プラズマ処理 MS 培地溶液に浸潤した場合に 60 min では平均 31%、180 min では平均 28%、低温プラズマ処理していない MS 培地を用いた場合には 60 min では平均 43%、180 min では平均 46%となり、低温プラズマ処理した方がカビの発生率がわずかに低かった。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ことができれば防カビの対策として有効であると期待される。今後、低温プラズマ処理 MS 培地溶液のどのような物質が菌類に対する殺菌効果があるのか明らかにすること、低温プラズマ処理培地溶液の菌類に対する生育阻害効果を検証することが必要である。

## 2021 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。昨年度に引き続き、OH スカベンジャーを添付する実験を行い呈色反応に一番寄与するラジカルが OH であることを確認した。また、本年度は名古屋大学で開発された長尺大気圧マイクロ波プラズマ装置を使って、ラジカル生成分布と酸素ガス添加の効果についての予備的実験を行うことが出来た。			
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

エタノールは OH ラジカル捕捉剤(スカベンジャー)として知られている。PVA-KI サンプルにプラズマ照射したときの呈色反応を、エタノールを添付したサンプルを用いて比較した。図 1 は、エタノール量を増加させると吸光度の変化が小さくなることを示している。この結果は、PVA-KI の呈色反応に一番寄与するラジカルが OH であることを意味している。勿論、この結果はプラズマ照射条件に依存するため、呈色を完全に打ち消すエタノール量で PVA—KI の反応の定量化に使うことを検討している。

これまで、我々の研究グループでは主にヘリウムまたはアルゴンの DBD 大気圧プラズマジェットを用いて PVA-KI サンプルの照射を行ってきたが、放電ガスを変えた研究は未だ実施していない。本研究世話人の所有する長尺大気圧マイクロ波プラズマ装置長尺大気圧マイクロ波プラズマ装置を使い、酸素ガス添加についての予備的実験を行った。

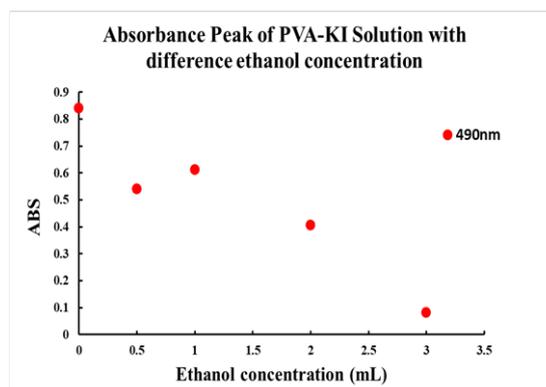


図 1 プラズマ照射された PVA-KI の吸光度ピーク強度に対するエタノール添付の効果。

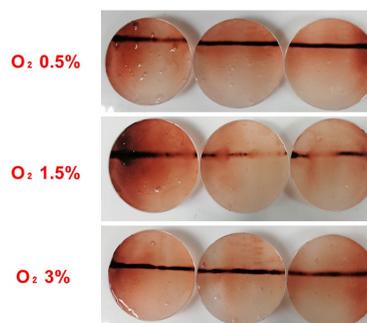


図 2 異なる酸素ガス添加時の PVA—KI ゲルサンプルの変化

図 2 は、アルゴンガス(28slm)に酸素ガスを添付した時の写真を比較している。プラズマ源に与える電力は 3kW で、10 秒照射を行っている。ラジカルの分布を可視化するため、ゲル状のサンプルを用い、プラズマ源から 2 mm の位置に設置している。シャーレの直径は 55 ミリで、ミリ幅の狭い領域にのみ、多量のラジカルが生成されていることが明示されている。

## 【研究成果の公表状況】

<原著論文>

- ・ H.Matsuura, T.N.Tran, B.Oanthavinsak, J.Sakamoto, Y.Takemura, R.Asada, M.Furuta, “Reactive radical study using the polyvinyl alcohol-potassium iodide solution as a new chemical probe”, Plasma Medicine, 11, 2021,31-40, DOI: 10.1615/PlasmaMed.2021040820.

<国際・国内会議>

- ・ H.Matsuura, M.Hu, B.Oanthavinsak, Trung Nguyen Tran, R.Asada, M. Furuta, Y.Takemura, Study on chemical probe reaction mechanism with radical scavenger, 12th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya University-online, March 8, 2021 (ポスター) .
- ・ トラントラングエン、Oanthavinsak Bounyang、坂元仁、松浦寛人、長時間大気圧プラズマジェット照射のためのアルゴンプラズマ源温度上昇の抑制, 電気学会プラズマ研究会, オンライン, 令和 3 年 7 月 8 日.
- ・ B.Oanthavinsak, T.N.Tran, H.Matsuura, J.Sakamoto, Y.Takemura, R.Asada, M.Furuta, Visualization of Chemical Probes with PVA-KI Solution in the Room and Cool Temperature by Atmospheric Plasma Jet, 8th International Conference on Plasma Medicine, online, August 2-6, 2021 (ポスター) .
- ・ T.N.Tran, B.Oanthavinsak, H.Matsuura, Comparison of Two Electrode Configurations to Produce Non-Thermal Plasma Jet in Biomedical Applications, 8th International Conference on Plasma Medicine, online, August 2-6, 2021 (ポスター) .
- ・ T.N.Tran, M.Hu, H.Matsuura, Monitoring of Reactive Oxygen Species Generation with PVA-KI Probe by Argon Plasma, 74th Annual Gaseous Electronics Conference, Huntsville(USA)-hybrid, October 4-8, 2021 (ポスター) .
- ・ Nguyen Trung Tran, Min Hu, Hiroto Matsuura, Effect of Insulating Oil to Suppress Temperature Increment for Long Time Argon Plasma Irradiation, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2021 年 9 月 10 日.
- ・ 胡敏、トラングエントラン、坂元仁、松浦寛人, Effect of radical scavenger on Polyvinyl Alcohol-Potassium Iodine reaction in plasma irradiated water, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2021 年 9 月 10 日.
- ・ M.Hu, T.N.Tran, J.Sakamoto, H.Matsuura, Effect of sample temperature on Polyvinyl Alcohol-Potassium Iodine reaction with reactive oxygen species in plasma irradiation, 12th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, Taipei(Taiwan)-hybrid, December 10, 2021.

2021 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	人体に非侵襲な深紫外殺菌光源の研究		
	英文	Deep Ultraviolet Light Sources Emitting Below 230 nm		
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	牟桐 (修士 2 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	Ton Mu	
		センター担当教員	Noriyasu Ohno	
研究実績概要 (成果等)	(i)低温プラズマプロセスを用いて大電流放射可能なグラフェンナノ構造炭素電子放出源を開発した。本グラフェンナノ構造電子源により、従来の電子放出源より 10 倍以上大きな 3mA 以上の電流を放出することが可能となった。(ii)窒化物半導体量子井戸発光層のエピタキシャル成長を実施した。量子井戸層の厚みは、モンテカルロシミュレーションにより、最適化を図った。また、人体に安全な 230 nm 未満の紫外光を発生出来るように、量子井戸の化学量論比を $Al_{0.8}Ga_{0.2}N$ となるように成長を実施した。これら(i)及び(ii)の組み合わせによって、人体に安全な紫外線 (例えば 230nm) を高強度 (10W 以上) で出力する小型紫外線源を作製することが可能となる。			
特筆事項 (受賞, 産業財産 権出願取得状況 等)	特になし。			

# 人体に非侵襲な深紫外殺菌光源の研究

## Deep Ultraviolet Light Sources Emitting Below 230 nm

松本貴裕・名古屋市立大学・芸術工学研究科・教授  
牟桐・名古屋市立大学・芸術工学研究科・修士 2 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

大電流放射可能な電子源と、人体に非侵襲でかつ大きな殺菌効果を有する波長 200 nm ~ 230 nm の深紫外光を効率的に放射する深紫外発光層の実現が研究課題である。2021 年度は, (i)低温プラズマプロセスを用いて大電流放射可能なグラフェンナノ構造炭素電子放出源を開発した。また, (ii)人体に安全な 230 nm 未満の紫外光を発生出来るように,  $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$  量子井戸層の成長を実施した。これら(i)及び(ii)を組み合わせることにより, 人体に非侵襲な, 高輝度・低価格・低消費電力・小型・軽量な水銀フリーの感染症予防・防止光源を世界に向けて普及させることが可能となる。本成果について報告をおこなう。

### 2. 研究内容と成果

#### 2. 1. グラフェンナノ構造電子放出源の作製 :

グラファイトロッドを燃焼加工させることにより, 図 1 に示すようなグラフェンナノ構造電子源を作製した。本グラフェンナノ構造電子源は, 従来の電子放出源より 10 倍以上大きな 3mA 以上の電流を放出することが可能であることが判明した (輝度は  $10^9 \sim 10^{10}$  A/sr · m<sup>2</sup>)。このような電子放出特性を利用することによって, 人体に安全な波長の紫外線 (例えば 230nm) を高強度 (10W 以上) で出力する小型紫外線源を作製することが可能となる。

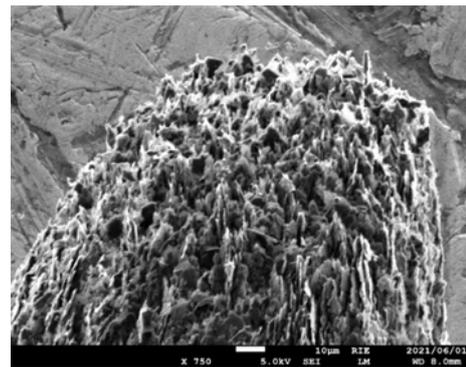


図 1. ナノ構造電子源電子顕微鏡写真。

#### 2. 2. 量子井戸発光層の作製 :

名古屋大学天野研究室所有の MOCVD 装置にて窒化物半導体量子井戸発光層( $\text{AlGaIn}/\text{AlIn}$ )のエピタキシャル成長を実施した。発光層の厚みは, 量子井戸発光層に入射する電子のエネルギーを 10keV に設定して, モンテカルロシミュレーションにより, 最適化を図った。また, 人体に安全な 250 nm 未満の波長を出力出来るように, 図 2 に示すように, 量子井戸の化学量論比を  $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$  とするように入射した。この際, バッファ

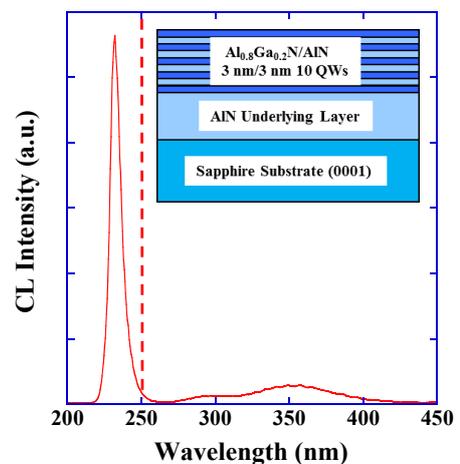


図 2. 作製した  $\text{AlGaIn}$  量子井戸層 (挿図) からの CL 発光スペクトル。

一層に工夫を施して、AlN/AlGaIn 量子井戸層の結晶欠陥密度を  $10^8\text{-}10^9/\text{cm}^2$  から  $10^4\text{-}10^5/\text{cm}^2$  と4桁から5桁、欠陥密度の低減を図ったエピタキシャル成長を実施した。図2の挿図に示すような量子井戸発光層を10keVの電子線で励起することにより、図2の本図に示すような、人体に安全な深紫外光(250nm未満)を高効率で出力可能な量子井戸発光層の作製に成功した。

### 2.3. インフルエンザウイルス(H1V1)不活化実験：

現在所有の波長可変深紫外光源を用いて、インフルエンザウイルス(H1V1)不活化実験をおこなった。図3にTCID50法を用いて、各照射波長における照射線量一定( $12\text{mJ}/\text{cm}^2$ )の条件で不活化実験をおこなった結果(縦軸は希釈度)について示す。ここで1列目はネガティブコントロール、2列目はポジティブコントロール、3列目以降は各紫外線照射波長における不活化効果を示した結果である。この図より、200nmおよび220nmの波長は、人体に有害な260nmの深紫外線と同等程度以上の不活化効果を有することが判明した。ところで、200nmの深紫外線は水の吸収係数が大きいので、人体に安全な形で空間を殺菌するためには、実用上、220nmから240nmの光が最適であることが判明した。

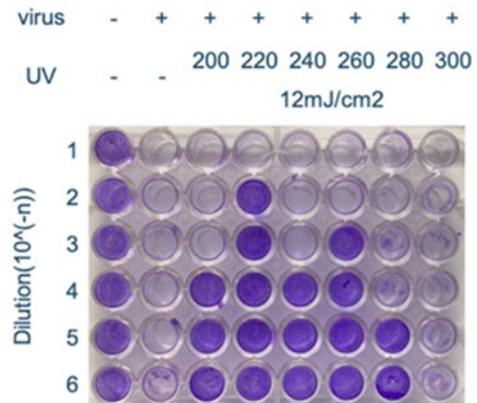


図3. TCID50によるコロナウイルス(デルタ株)紫外線不活化実験結果. 1列目はネガティブコントロール, 2列目はポジティブコントロール, である。

### 2.4. 不活化効果確率モデルの構築：

単一波長の紫外線照射によって得られる不活化効果は、同じフルエンス ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) でもフルエンスレート( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )の違いで1~2桁の大きな差があることが判明した。そこで、同一フルエンス下でのフルエンスレートと照射時間の関数としての不活化効果を定量的に説明するために、従来の紫外線不活化効果に加えて、DNAやタンパク質の損傷に寄与する活性酸素種などの不活化効果を導入した新たな確率モデルを構築した。以下に示す(1)式及び(2)式は、各々ウイルス量 $[N(t)]$ および活性酸素種量 $[R(t)]$ が紫外線照射(I)によりどのように時間的に変化するかを示す確率微分方程式である。

$$\frac{dN(t)}{dt} = -I_0IN(t) - I_1N(t)R(t), \quad (1)$$

$$\frac{dR(t)}{dt} = I_2IN(t) - I_1N(t)R(t) - I_3R(t) - I_4R(t)R(t), \quad (2)$$

上記(1)および(2)式を解くことにより、同じフルエンス条件下では、低フルエンス率および長時間照射が有効であることが判明した。本情報は、同一照射線量に対する人体へのリスク低減の観点から有用なものとなる。例えば病室などの広い空間を紫外線で殺菌するような将来の殺菌技術に有効な手段を与えるものと考えられる。

## 2021 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）： 本村 英樹

所属機関・部局・職名： 愛媛大学・大学院理工学研究科電子情報工学専攻・准教授

連絡先 住所：〒790-8577 松山市文京町 3

TEL： 089-927-9783

E-Mail： motomura.hideki.mx@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	本村英樹・愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授	
		研究分担者	神野雅文・愛媛大学・大学院理工学研究科・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 田中 宏昌・バイオシステム科学部門	
	英文	研究代表者	Hideki Motomura, Associate Professor, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University	
		研究分担者	Masafumi Jono, 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 Hiromasa Tanaka, Biosystem Science	
研究実績概要 (成果等)	低分子量（10 kDa 以下）分子のプラズマ分子導入機序の解明のために、人工細胞を用いて、細胞の生物学的応答を排除し、物理的作用のみでの分子導入について検証を行った。その結果、物理的作用のみでは分子量が小さいほど高い導入効率が得られ、1 kDa では 10%近い導入効率を示した。実際の細胞でエンドサイトーシス阻害剤を用いても低分子量の分子の導入は阻害されなかった過去の実験結果と合わせて考えると、低分子量分子は、物理的作用により導入されており、生物学的応答であるエンドサイトーシスを介して導入される遺伝子などの巨大分子（1 MDa 以上）とは異なる機序で導入されること、巨大分子は物理的作用のみでは導入されず生物学的応答であるエンドサイトーシスが必要であることが実験的に示された。			
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: 本村英樹・愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究分担者: 神野雅文・愛媛大学・大学院理工学研究科・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・教授  
田中宏昌・バイオシステム科学部門・教授

### 1. 研究目的

我々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。これまでの研究により、生体細胞への遺伝子／分子導入効率は導入物質の分子量に依存しており、分子量の小さなもの（10 kDa オーダー以下）と大きなもの（1 MDa オーダー以上）では異なる導入機序が示唆される実験結果を得ている [1]。具体的には、生体細胞へのプラズマ遺伝子／分子導入時にエンドサイトーシス阻害剤を用いると、低分子（YOYO-1, 1.27 kDa）の導入効率は変化しないのに対し、高分子量の遺伝子（Plasmid DNA, 2.9 MDa）の導入量は阻害剤を用いないときの 1/5 以下に低下することを明らかにしている [2]。

これを受けて本研究では、低分子量の分子については、エンドサイトーシスのような細胞の生物学的応答に依らず、細胞膜を構成する脂質二重膜へのプラズマの物理的作用だけで導入が起こり得るといふ仮説を立て、人工細胞（リポソーム）を用いて細胞の生物学的作用を排除した、物理的作用のみの系で実験を行い、仮説の検証を行った。

### 2. 研究内容と成果

人工細胞は図 1 に示すようにリン脂質分子を二重膜小胞体にしたもので、本研究ではリン脂質として DPPC (1,2-Dipalmitoyl-sn-glycerol-3-phosphocholine)を用い、静置水和法（バンガム法）により作成した。また、アスペクト比 0.7 以上で断面積が 25～100  $\mu\text{m}^2$  のものを選別することで、生体細胞と同程度の大きさと形状のもので実験を行った。

導入する分子は緑色蛍光試薬をポリマーに結合させた mPEG-FITC を用い、750 Da～10 kDa の分子量のものを用いた。人工細胞懸濁液に mPEG-FITC 溶液を滴下し、プラズマ照

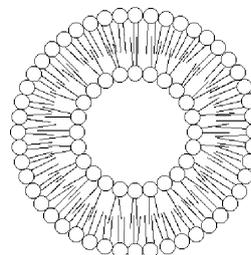


図 1: 作成した人工細胞の模式図。円で示す部分が親水性を示す頭部、直線で示す部分が疎水性を示す尾部であり、図に示すように疎水性部分が向き合う二重膜小胞体を形成している。

射および静置後、人工細胞外液を希釈してフローサイトメトリーにより人工細胞内部に導入された mPEG-FITC からの蛍光強度を測定した。外液希釈等の適切な処理を施すことにより、図 2 に示すように人工細胞内部に導入された蛍光分子の蛍光を観察することができる。

プラズマ照射によって人工細胞内に導入された蛍光分子の導入効率を、蛍光分子の分子量を横軸にしてプロットしたものを図 3 に示す。これにより、分子量 10 MDa 以下の低分子量のものについては高分子量のものとは異なり、導入される側の細胞のエンドサイトーシスのような生物学的作用が無くても導入されることが実証された。また、プラズマ照射後に導入された蛍光分子が流出しやすい 750 Da を除けば、分子量が最も小さい 1 kDa で高い導入効率（10%弱）を示しており、分子量が大きくなると導入効率が低下している。分子量 10 kDa では約 2%まで低下しており、遺伝子のような 1 MDa 以上の巨大分子では物理的作用だけではほとんど導入されないと考えられる。

脂質二重膜にプラズマを照射することにより、物理的な穿孔に加えて、膜の揺らぎや反転等、膜の流動を一時的に促進することが考えられ、低分子量のものではこれらの作用でも十分に細胞膜を透過することを示唆する結果となった。一方で分子量を大きくすると導入効率は低下し、分子量 10 kDa では 2%まで低下することと、これまでの成果として生体細胞へはプラスミドのような巨大分子が高効率で導入されていること、エンドサイトーシス阻害による導入効率の低下は低分子では起きず、高分子の導入時に起こることを合わせて考えると、巨大分子は低分子とは導入機序が異なり、物理的作用のみでは導入されず、生物学的応答であるエンドサイトーシスが必要であることがわかった。次年度はこれらの作用を引き起こす電流等の等価回路網解析や、活性種密度分布の測定、および細胞活性の評価等を装置共同利用を通して進め、さらなる導入機序の解明を目指したい。

[1] Y. Ikeda *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 07LG06 (2016)

[2] M. Jinno *et al*, Plasma Sources Sci. Technol. **26**, 065016 (2017)

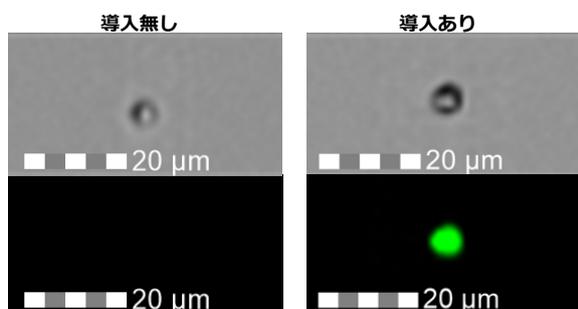


図 2: フローサイトメトリーによる蛍光観察結果例。上段: 明視野像、下段: 蛍光像。

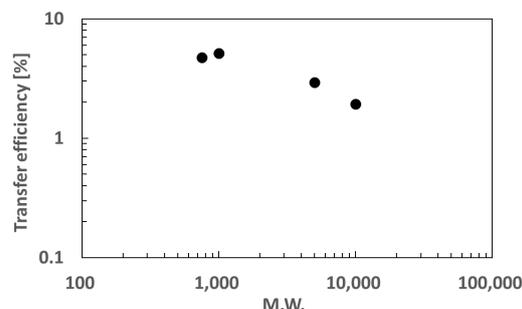


図 3: 人工細胞内への蛍光分子導入効率の分子量依存性

2021 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）：山田繁

所属機関・部局・職名：岐阜大学・工学部・助教

連絡先 住所：〒501-1112 岐阜県岐阜市柳戸 1-1

TEL：058-293-2769

E-Mail：yamasgr@gifu-u.ac.jp

共同利用・共同研究課題	和文	高い光吸収効果を有する Si/SiO <sub>2</sub> 超格子ナノホールアレイの開発	
	英文	Development of Si/SiO <sub>2</sub> superlattice nanohole array with high optical absorption effect	
研究チーム (氏名・所属機関・部局・職名)	和文	研究代表者	山田繁・岐阜大学・工学部・助教
		研究分担者	伊藤貴司・岐阜大学・工学部・教授
		センター担当教員	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
	英文	研究代表者	Shigeru Yamada
		研究分担者	Takashi Itoh
		センター担当教員	Hiroki Kondo
研究実績概要 (成果等)	高い光閉じ込め効果を有する Si/SiO <sub>2</sub> 超格子ナノホールアレイの作製プロセスの開発を行った。本研究により、低温プラズマプロセスを用いて、Si/SiO <sub>2</sub> 超格子ナノホールアレイを作製するために必要な Al マスクパターンを形成することに成功した。Al のホール形状は綺麗な丸形とはなっておらず、ホール側面に微細な凹凸が見られる。そのため、Si/SiO <sub>2</sub> 超格子ナノホールのホール形状もこれを反映した形状になることが予想される。Si/SiO <sub>2</sub> 超格子ナノホール側面に凹凸が形成されることで、光散乱が起こりやすくなり、より高い光吸収効果を期待することができる。		
特筆事項 (受賞、産業財産権出願取得状況等)	特になし		

## 高い光吸収効果を有する Si/SiO<sub>2</sub> 超格子ナノホールアレイの開発 Development of Si/SiO<sub>2</sub> superlattice nanohole array with high optical absorption effect

研究代表者：山田繁・岐阜大学・工学部・助教

研究分担者：伊藤貴司・岐阜大学・工学部・教授

研究所担当：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

数ナノメートルの厚さのナノ結晶 Si 層とアモルファス SiO<sub>2</sub> 層の多層構造である Si/SiO<sub>2</sub> 超格子は、Si 層厚の制御によって禁制帯幅制御が可能であることから、太陽電池の新規光吸収材料として期待することができる。しかし、Si/SiO<sub>2</sub> 超格子を光吸収層として用いた Si/SiO<sub>2</sub> 超格子太陽電池の短絡電流は小さいという問題がある。短絡電流を増加させる方法として、Si/SiO<sub>2</sub> 超格子光吸収層の厚さを厚く、すなわち多層膜の層数を多くして光吸収を増強させることが考えられる。しかし、Si/SiO<sub>2</sub> 超格子太陽電池では、光生成したキャリア（電子と正孔）は、SiO<sub>2</sub> 層をトンネル効果によって通過させることで外部電極に収集される。そのため、層数を多くすると、キャリアが通過しなければならない SiO<sub>2</sub> 層の層数が増え、キャリア収集効率が低下してしまう。一方、光を散乱させ、吸収層に光を閉じ込めることができる微細構造を作製できれば、構造的に薄くても光学的には厚い光吸収層を実現することができる。

本共同研究では、高効率 Si/SiO<sub>2</sub> 超格子太陽電池の実現に向け、Si/SiO<sub>2</sub> 超格子膜中で光を閉じ込めることが可能な微細構造の作製技術の確立を目的とする。

### 2. 研究内容と成果

低温プラズマプロセスを用いることによって、Si/SiO<sub>2</sub> 超格子ナノホールアレイを作製するために必要な Al マスクパターンの形成に成功した。

図 1 に Si/SiO<sub>2</sub> 超格子ナノホールアレイの作製プロセスを示す。はじめに、RF マグネトロンスパッタ法によって Si/SiO<sub>2</sub> 超格子を堆積した（図 1(i)）。次に、硫酸過水によって Si/SiO<sub>2</sub> 超格子膜表面の親水性を向上させた後、スピコート法によって粒径 1 μm のポリスチレン(PS)粒子の単層粒子膜を塗布した（図 1(ii)）。図 2(a)に示す通り、Si/SiO<sub>2</sub> 超格子膜上への単層 PS 粒子膜の塗布に成功した。次に、塗布した PS 粒子に対して酸素プラズマ処理を施すことによって、PS 粒子の粒径を調整した（図 1(iii)）。図 3 に示す通り、酸素プラズマ処理時間によって PS 粒子の粒子径を制御することが可能である。その後、Al を真空蒸着した（図 1(iv)）。このときの表面 SEM 像を図 2(b)に示す。PS 粒子が酸素プラズマ処理時中に変形し、Al に完全に覆われてしまっていることがわかった。そのため、この状態でアセトン洗浄を行っても、PS 粒子を除去することができなかった。そこで、PS 粒子表面の Al のみを選択的に除去するために、アルゴンプラズマ処理を行い、その後アセトン洗浄を行った（図 1(v)）。このときの表面 SEM 像を図 2(c)に示す。PS 粒子が除去され、Al のホールアレイパターンが形成できることがわかった。

これは、変形した PS 粒子表面の Al の鋭利な部分に電界が集中することで、PS 粒子表面の Al が選択的に除去されたためであると考えられる。なお、Al のホール形状は綺麗な丸形とはなっておらず、ホール側面に微細な凹凸が見られる。そのため、Si/SiO<sub>2</sub> 超格子ナノホールのホール形状もこれを反映した形状になることが予想される。Si/SiO<sub>2</sub> 超格子ナノホール側面に凹凸が形成されることで、光散乱が起こりやすくなり、より高い光吸収効果を期待することができる。

今後は、反応性イオンエッチングによって図 1(vi)に示す Si/SiO<sub>2</sub> 超格子ナノホールアレイを作製し、光学的特性の評価を行い、光吸収効果向上の実証を行う。

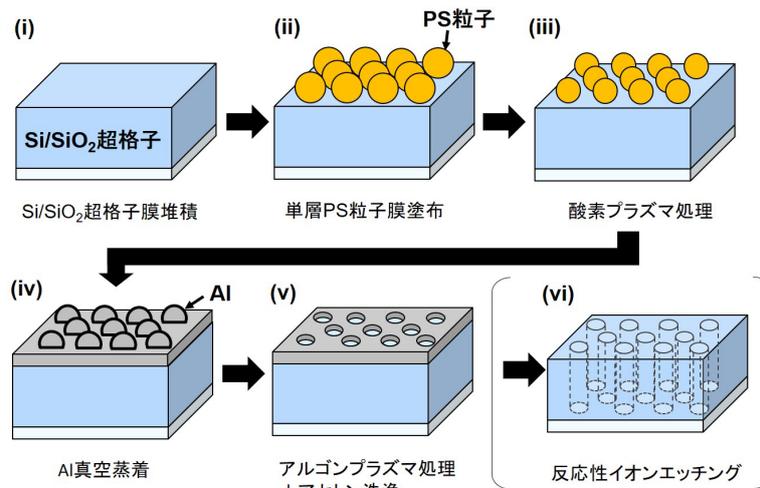


Fig.1 Si/SiO<sub>2</sub> 超格子ナノホールアレイの作製プロセス

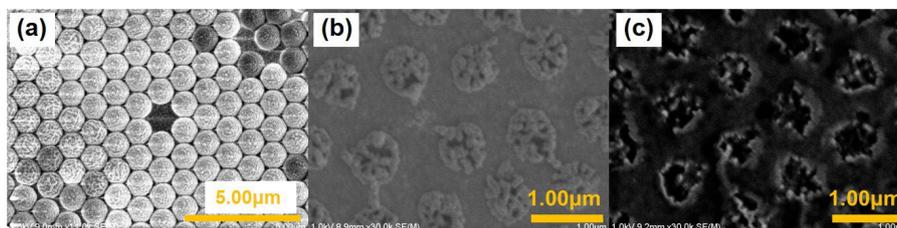


Fig.2 (a)単層 PS 粒子膜塗布後(図 1(ii))、(b)Al 真空蒸着後 (図 1(iv))、(c)PS 粒子除去後(図 1(v))の表面 SEM 像

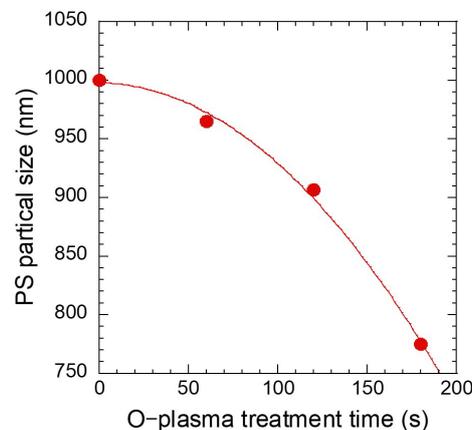


Fig.3 PS 粒子の粒子径の酸素プラズマ処理時間依存性

2021 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）：余語克紀

所属機関・部局・職名：名古屋大学医学系研究科総合保健学専攻・助教

連絡先 住所：〒461-8673 名古屋市東区大幸南 1-1-20

TEL：052-719-1103

E-Mail：yogo@met.nagoya-u.ac.jp

共同利用・共同 研究課題	和文	金ナノ粒子併用プラズマ治療に向けた DNA 損傷の増強効果の検証		
	英文	Study of DNA damages induced by plasma with gold nanoparticles		
研究チーム (氏名・所属 機関・部局・職 名)	和文	研究代表者	余語克紀・名古屋大学・医学系研究科・総合保健学専攻・助教	
		研究分担者		
		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	Katsunori Yogo, Graduate School of Medicine, Nagoya University, Assistant Professor	
		研究分担者		
		センター担当教員	Hiromasa Tanaka, Biosystem science division, Professor	
研究実績概要 (成果等)	本申請では、DNA 指向性を持つ金ナノ粒子を開発し、プラズマ照射と金ナノ粒子の併用によって、プラズマ治療への効果増強が期待できないかと考えた。まず <i>in vitro</i> でプラズマ照射による DNA 損傷を定量的に明らかにし、金ナノ粒子併用での効果増強を調べることを目的とする。今年度は初年度として、まずサンプルへのプラズマ照射法や照射条件（照射時間など）を検討した。プラズマ誘発の DNA 損傷を評価するのに適した照射時間は、~100 秒程度と分かった。金ナノ粒子併用による増強を示唆するデータは、まだ得られていないが、今後、サンプル照射法の再現性を高め、実験回数を増やして、効果の増強があるか明らかにしたい。			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	なし			

## 金ナノ粒子併用プラズマ治療に向けた DNA 損傷の増強効果の検証 Study of DNA damages induced by plasma with gold nanoparticles

余語克紀・名古屋大学・医学系研究科総合保健学専攻・助教  
田中宏昌・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

がん放射線治療の効果を高めるために、金ナノ粒子の併用が有望であるが、金ナノ粒子を大量に必要とする点が臨床応用に向け課題の一つである。放射線によるがん細胞の死滅は、活性酸素等による DNA 損傷が引き金になっていることが知られているため、金ナノ粒子にプラス電荷を修飾し、DNA 指向性を持つ金ナノ粒子を開発した。In vitro 実験で、放射線誘発 DNA 損傷に対するプラス金ナノ粒子の増強効果を調べたところ、従来から 200-1,000 倍薄い濃度で十分な DNA 損傷の増強効果（約 1.5 倍）を得られ、金ナノ粒子の用量を減らすための解決の糸口を得た。本申請では、同様の効果がプラズマ照射と金ナノ粒子の併用でも得られ、プラズマ治療への増強効果が期待できないかと考えた。まず in vitro でプラズマ照射による DNA 損傷を定量的に明らかにし、金ナノ粒子併用での効果増強を調べることを目的とする。

### 2. 研究内容と成果

#### 【1. プラズマ照射法の検討】

今年度が共同研究の初年度であり、また申請者にとって初めてのプラズマ照射実験となるため、まずサンプルへのプラズマ照射法を検討した。センター担当教員（田中宏昌先生）と相談の上、使用するプラズマは、鶴舞の先端医療・臨床研究支援センターにある JR 2200N mini (JANOME ; 通称”幅広”) からの大気圧低温アルゴンプラズマを選んだ。DNA 溶液

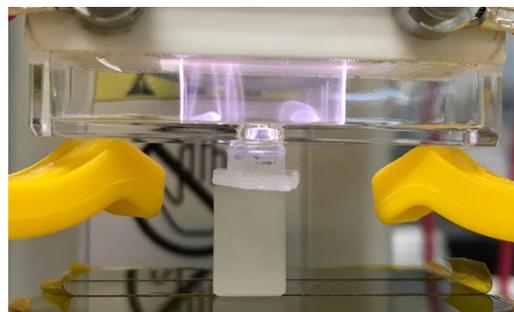


図1. サンプルへのプラズマ照射法

へ放射線を照射する際は、プラスチックチューブ(0.5ml)に溶液 20  $\mu$ l を入れ、チューブの底から、チューブ壁を介して照射している。放射線源とチューブは~1m ほど離れている。一方でプラズマでは同様の照射ができないため、改善を行った。プラスチックチューブの蓋を容器として利用し、溶液 60  $\mu$ l を入れ、解放系として液面へプラズマを照射した（図 1）。プラズマは、吹き出し口に直径~6mm 程度の絞りをつけて、容器サイズに合わせて照射した。今後の課題として、液体サンプルとプラズマの照射軸との位置合わせや、液面とプラズマ出口との高さ調整を再現性良く、かつ素早く行うことなどが課題と考えられる。

## 【2. DNA 損傷と活性酸素種の生成の評価（テスト実験）】

上記のプラズマ照射法によって DNA に生じる変化を調べた。基質に超らせん状（プラスミド）DNA を用いることで、DNA 切断を DNA 電気泳動法で高感度に検出した。DNA 2 本鎖切断は直線状、1 本鎖切断は開いた環状、切断なしは超らせん状 DNA のバンドとなり、照射前後の割合をとった。プラズマ照射条件のパラメータとして、まず照射時間を変えて、DNA 切断を観察するのに適した条件を探った。また金ナノ粒子のあり/なしで、プラズマ誘発の DNA 損傷に変化がないか調べた。

プラズマ誘発の DNA 損傷は、照射時間とともに増えた（図 2）。DNA 損傷の評価を行うには、照射時間は最大 100 秒程度が適当と考えられる。先行研究（数 10 秒）と比較して、溶液や照射条件が違うものの、少し長めの照射時間が必要となった。金ナノ粒子添加による、DNA 損傷の増強については、現時点では、プレリミナリーなデータであり、データのバラつきが大きく、有意差が見られていないと考えている。特異的な蛍光試薬を用いて活性酸素種（ROS）の生成を調べたところ、プラズマ照射~20 秒で、X 線照射~10-20Gy（照射時間~数分）に相当する OH ラジカルが生成していることが分かった（図 3）。その後、100 秒では、ROS 蛍光試薬の輝度の低下が見られたが、理由はよく分かっておらず、今後の課題である。引き続き、サンプル照射法の再現性を高め、実験回数を増やして、効果の増強があるか明らかにしたい。

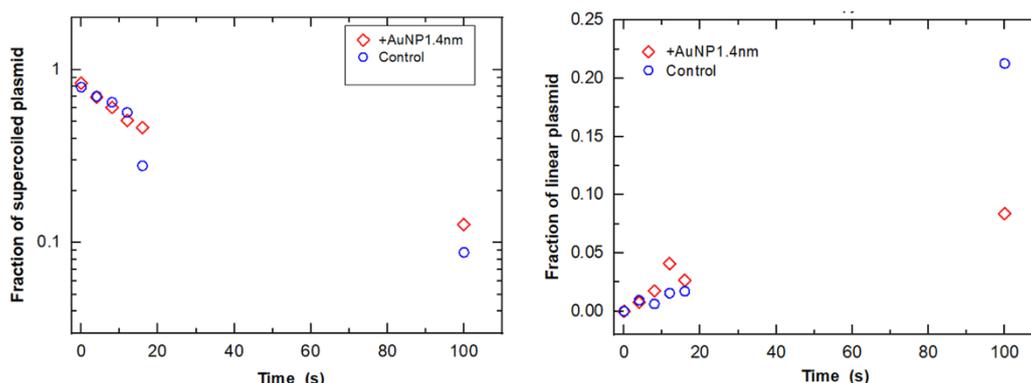


図 2. プラズマ誘発の DNA 損傷に対する金ナノ粒子の影響（左;超らせん状 DNA の割合による一本鎖損傷の評価, 右;直線状 DNA の割合変化による二本鎖損傷の評価）

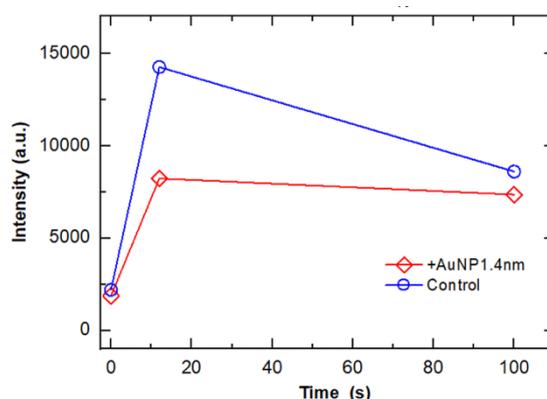


図 3. プラズマ照射による活性酸素種(ROS)生成に対する金ナノ粒子の影響

【研究成果の公表状況】 なし

## 2021 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	低温プラズマ処理培地を利用した植物形質転換効率の改善		
	英文	Application of low temperature plasma radiated medium to improve plant transformation efficiency		
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)、井藤大也(名古屋大学・理学研究科・M1)、石垣晋一郎(名古屋大学・生命農学研究科・M1)、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・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	Yasushi Yoshioka (Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ., Associate Prof.)	
		研究分担者	Ryo Yoshimura (Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ., D3), Hironari Ito (Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ., M1), Sin-ichiro Ishigaki (Grad. Sch. Bioagri. Sci., Nagoya Univ., M1), Hiroshi Hashizume (Inst. Innovation Future Soc., Project Assistant Prof.), Shogo Matsumoto (Grad. Sch. Bioagri. Sci., Nagoya Univ., Prof.)	
		センター担当教員	Shogo Matsumoto (Biosystem science division)	
研究実績概要 (成果等)	今年度、低温プラズマ照射によるラン幼植物体（プロトコーム）細胞へのタンパク質、核酸の直接導入を目指して、FITC-dextran 10K が細胞内に取り込まれる条件検討を行った。その結果、1/2NP 培地に浸したプロトコームの一部の細胞に FITC-dextran 10K 取り込まれる低温プラズマ照射条件を設定できた。また、低温プラズマ処理を施した 1/2NP 培地に含まれる殺菌成分の同定を試み、培地およびその主要成分の LC-MS/MS 解析を行ったが、既知の殺菌作用を持つ化学物質は同定できなかった。低温プラズマ処理によって生じた殺菌作用を持つ化合物は未知のものである可能性が考えられる。			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)	出願中特許 1 件			

## 低温プラズマ処理培地を利用した植物形質転換効率の改善

Application of low temperature plasma radiated medium to improve plant transformation efficiency

吉岡 泰・名古屋大学・理学研究科・准教授  
橋爪 博司・名古屋大学・未来社会創造機構・特任助教  
吉村 亮・名古屋大学・理学研究科・D3  
井藤 大也・名古屋大学・理学研究科・M1  
石垣 晋一郎・名古屋大学・生命農学研究科・M1  
松本 省吾・名古屋大学・生命農学研究科・教授

### 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。この方法では植物細胞と共存培養したアグロバクテリウムを一定時間後に除去することが必要であり、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。我々は低温プラズマ処理培地がアグロバクテリウム殺菌を持つことを明らかにしてきたが、さらにこの培地を用いる事によって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が本研究の目的である。あわせて低温プラズマ処理によるラン細胞へのタンパク質、核酸直接導入条件を検討し、新たなラン形質転換方法の確立を目指す。

### 2. 研究内容と成果

近年、細胞、組織に低温プラズマ照射することによって、核酸やタンパク質を直接細胞内に導入可能であることが報告されている。そのため、ランの形質転換に用いられるプロトコーム（発芽後に生じる大きさ数ミリの粒状幼植物体）に対して、ゲノム編集に用いるタンパク質と sgRNA を低温プラズマ照射によって直接導入できれば、遺伝子組換え体を作成することなく、ランの遺伝子を改変でき、ランの形質転換操作にかかる時間の大幅な短縮と効率化が期待できる。そこで、FITC-dextran 10K (0.5 mg/mL)を含む 1/2 Ichihashi New Phalaenopsis (NP)液体培地をポリプロピレン製のペトリ皿にとり、そこに *Phalaenopsis aphrodite* (コチョウランの原種)のプロトコームを浸し、いくつかの条件で低温プラズマ照射を行った。ペトリ皿の下には金属板を敷いてアースをとった。ペン型のアルゴン低温プラズマ照射装置を用いて、5 mm の距離から 15 秒、75 秒、150 秒間プラズマ照射した後、1/2NP で 3 回洗浄し、蛍光顕微鏡で FITC 蛍光を観察した。その結果、15、75 秒間のプラズマ照射において細胞内に取り込まれたと思われる FITC 蛍光像が観察された。また、150 秒間の低温プラズマ照射で傷害をうけたと思われる黒化したプロトコームが観察された。次に、同様の条件でナノ秒低温プラズマ照射装置を用いてヘリウム、大気混合プラズマを 3 秒、5 秒、75 秒間照射した。その結果、ペン型のアルゴン低温プラズマ照射装置を用いた場合よりも、明瞭な FITC-dextran10K の

蛍光が一部の細胞で観察された (図1)。以上の結果から、低温プラズマ照射により *P. aphrodite* のプロトコームにおいても細胞内に低分子量の物質を導入可能であることが示唆された。今後、FITC-dextran 10K よりも分子量が大きいタンパク質や核酸の導入が可能であるかを検討することが必要である。また、低温プラズマ処理したプロトコームの一部でのみ FITC-dextran10K の取り込みが観察されたことから、今後導入効率を上げるためにプロトコームを浸す溶液、照射する低温プラズマの種類と照射時間などの条件検討が必要と考えられる。さらに、Cas9 タンパク質と sgRNA とを導入してゲノム編集が可能であるかを検討する必要があるだろう。

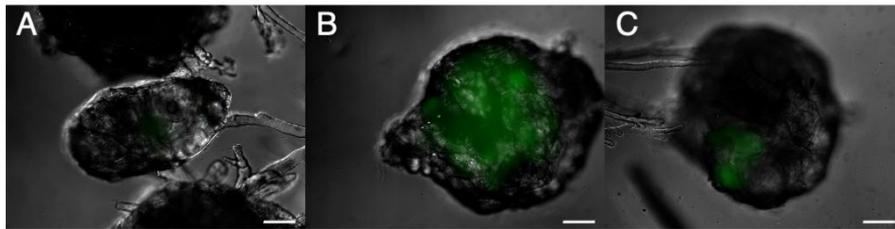


図1 低温プラズマ処理によってプロトコーム細胞に取り込まれた FITC-dextran 10K 蛍光画像。(A) 低温プラズマ未処理、(B) 75 秒間低温プラズマ処理、(C)3 秒間低温プラズマ処理。FITC 蛍光画像と明視野像を重ね合わせて示した。スケールバーは 0.1 mm。

コチョウラン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 NP 液体培地、および、その主成分溶液にアルゴン低温プラズマを 5 分間照射し、LC-MS/MS 解析した。その結果、低温プラズマ照射によって生じた成分中に既知の殺菌作用をもつ化合物見つからなかった。低温プラズマ処理によって生じる殺菌作用を持つ物質はごく微量であるか、これまで殺菌作用が知られていない物質である可能性が考えられる。今後、培地成分を分けて低温プラズマ処理し、どの成分が含まれていると殺菌作用が現れるのかを解析することが必要と考えられる。

### 【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

## 2021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		
		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		
		センター担当教員	Noriyasu Ohno, Plasma science division, Professor	
研究実績概要 (成果等)	<p>前年度までに、モデル生物である分裂酵母を使って大気圧プラズマの生物への直接照射の影響を調べるために、分裂酵母の許容温度にガス温度を制御できるペルチェ素子付きプラズマ源を製作した。今年度は表面積の大きなガス流路をペルチェ素子に取り付けることで温度制御範囲の拡張を試みたが、放電がペルチェ素子のフィードバック制御用の温度センサーに悪影響を与えたため、満足な結果が得られなかった。現状のプラズマ源でも、分裂酵母の実験系としては再現性も確立されたため、今後は真空紫外吸収分光により酸素原子密度等の計測を行うこととした。</p>			
特筆事項 (受賞、産業財産 権出願取得状況 等)				



を削り出したものを銀ロウ付けすることで大表面積化を実現している。図 1(b)に、実際にペルチェ素子に取り付けてヘリウムを流し放電させた様子を示す。接地電極のない単電極ジェットであるため放電は両方向に進行するのだが、この実験では金属製の流路が存在する方向に強い発光が走っているのがわかる。おそらく、このためにモニター用の温度センサーが動作しなくなってしまい、フィードバック制御することができなくなった。今後、この点を改良する必要がある。

一方、これまでの流路を使ったプラズマジェットでも再現性の高い分裂酵母の実験系が確立されているため、年度の後半はプラズマジェットの評価法を検討した。名古屋大学低温プラズマ科学研究センターに基礎生物学研究所で使用しているヘリウムプラズマジェットを搬入し、真空紫外吸収分光 (VUVAS) による基底状態の酸素原子 ( $O(^3P_j)$ ) 密度計測を実施することとした。マイクロ放電式ホローカソードランプ (MHCL) と VUV 分光器から成る実験系のセットアップを開始した。真空リークや窓の汚れ等の問題があったが、丁寧なリークチェックと  $MgF_2$  窓を厚さ 0.5 mm のものに変更することで、130 nm の波長での吸収が見えるようになった (堤隆嘉助教、石川健治教授の協力に感謝いたします)。プラズマプルーム位置や導入ガス温度の変化に対する酸素原子密度の依存性などを今度調べていきたい。

#### 参考文献

- [1] S. Yoshimura, Y. Otsubo, A. Yamashita, and K. Ishikawa, Insights into normothermic treatment with direct irradiation of atmospheric pressure plasma for biological applications, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 010502 (2021).
- [2] S. Yoshimura, M. Aramaki, Y. Otsubo, A. Yamashita, and K. Koga, 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>

該当なし

<国際・国内会議>

- ・ 吉村信次, ヘリウムプラズマジェットのガス温度制御, 第2回 低温プラズマ科学研究センター (cLPS) 公開シンポジウム, Online (Zoom), 2021年8月10日~12日.