

8 Plasma Electronics | Poster presentation : 8.1 Plasma production and diagnostics

[19p-P02-1~13] 8.1 Plasma production and diagnostics

[19p-P02-1]

Effects of Additional Gases on the Ions Generated by Atmospheric Pressure Plasmas

○(B)Kokone Michikura¹, Xing Ying Low¹, Kenkichi Nagato¹, Hirofumi Kurita² (1.Natl. Inst. Tech. Kochi Col., 2.Toyohashi Univ. Tech.)

[19p-P02-2]

Absolute densities of OH and H in jet part of atmospheric-pressure H₂O/Ar plasma

○(M1)Tsukasa Yamakawa¹, Yoshinobu Inagaki¹, Koichi Sasaki¹ (1.Hokkaido Univ.)

[19p-P02-3]

Non-uniform temporal variation of atmospheric-pressure plasma jets

○Rina Matsumoto¹, Penado Keith Nealson M¹, Motoi Wada¹, Harunori Yoshikawa¹ (1.Doshish univ.)

[19p-P02-4]

Relationship between Gas Flow Behavior and Optical Emission Propagation Phenomena

○HIROMASA YAMADA¹, NOBUYUKI ONO¹ (1.NIT, Nagano College)

[19p-P02-5]

Relationship between Charged Particles Behavior in Atmospheric Pressure Plasma Jet and Ambient Temperature

○Soma Chiku¹, Takuto Nozawa¹, Shoma Sakamoto¹, Hiromasa Yamada¹ (1.NIT. Nagano college)

[19p-P02-6]

Structural reduction of chemical reaction network in atmospheric pressure low temperature plasma based on structural sensitivity analysis

○(M1)Kaito Nishi¹, Naoki Higashi¹, Satoshi Tomioka¹ (1.Hokkaido Univ.)

[19p-P02-7]

Pulsed control and measurement of liquid injection using high-speed piezo valve

○Yuki Kihira¹, Yugo Nakaya¹, Takumi Moriyama¹, Keiichiro Urabe² (1.HORIBA STEC, 2.Kyoto University)

[19p-P02-8]

Optical emission spectroscopic measurement of hydrogen atoms produced in a locally inductively coupled atom source

○Ryuki Otsuki¹, Yuya Inokuchi¹, Motoi Wada¹, Toshiro Kasuya¹ (1.Doshisha Univ)

[19p-P02-9]

Measurement of Hydrogen Atom above Polyimide irradiated by H₂ ICP

○Shohei Nanya¹, Keigo Takeda¹, Mineo Hiramatsu¹ (1.Meijo Univ.)

[19p-P02-10]

Velocity distribution measurements of tungsten neutral particles

○Tatsunobu Yoshitani¹, Heun Tae Lee¹ (1.Osaka Univ.)

[19p-P02-11]

Analysis of electronic excitation and relaxation processes of Ar atom in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) plasma using an optical emission spectroscopy (OES)

○Eisuke Yokoyama¹, Yuuki Nakagawa¹, Hiroki Kobayashi¹, Nobuo Nishimiya¹, Masaomi Sanekata¹, Masahide Tona², Hiroaki Yamamoto², Keizo Tsukamoto², Kiyokazu Fuke³, Keijihiro Ohshima⁴, Fuminori Misaizu⁴ (1.Tokyo Polytech. Univ., 2.Ayabo Corp., 3.Kobe Univ., 4.Tohoku Univ.)

[19p-P02-12]

Observation of laser-induced fluorescence for neutral Ti particles produced by deep oscillation magnetron sputtering

○Yuuki nakagawa¹, Hiroki Kobayashi¹, Eisuke Yokoyama¹, Nobuo Nishiniya¹, Masaomi Sanekata¹, Masahide Tona², Hiroaki Yamamoto², Keizo Tsukamoto², Kiyokazu Fuke³, Keijihiro Ohshima⁴, Fuminori Misaizu⁴ (1.Tokyo Polytech. Univ., 2.Ayabo Corp., 3.Kobe Univ., 4.Tohoku Univ.)

[19p-P02-13]

Ion energy distribution function for multi-component ions in deep oscillation magnetron sputtering using a reflectron time-of-flight mass spectrometer

○Hiroki Kobayashi¹, Yuuki Nakagawa¹, Eisuke Yokoyama¹, Nobuo Nishimiya¹, Masaomi Sanekata¹, Masahide Tona², Hiroaki Yamamoto², Keizo Tsukamoto², Kiyokazu Fuke³, Keijihiro Ohshima⁴, Fuminori Misaizu⁴ (1.Tokyo Polytech Univ., 2.Ayabo Corp., 3.Kobe Univ., 4.Tohoku Univ.)

大気圧プラズマジェットで生成するイオンに対する添加ガスの影響

Effects of Additional Gases on the Ions Generated by Atmospheric Pressure Plasmas

高知高専¹, 豊橋技科大² ○(B)道倉 心音¹, ロー シン イン¹, 長門 研吉¹, 栗田 弘史²,

Natl. Inst. Tech. Kochi Col.¹, Toyohashi Univ. Tech.²,

○Kokone Michikura¹, Xing Ying Low¹, Kenkichi Nagato¹, Hirofumi Kurita²

E-mail: s2512@gm.kochi-ct.jp

大気圧プラズマの医療や農業への応用技術では、プラズマが生成する反応活性種(RONS)が重要な役割を果たしていると考えられている。プラズマで生成される RONS の種類と濃度はキャリアガスに窒素や酸素を加えると変化することが報告されているが¹⁾, その詳細なメカニズムはわかっていない。本研究では、キャリアガスに少量の窒素や酸素などを添加した場合に、プラズマで生成されるイオンにどのような変化が現れるのかを大気圧イオン化質量分析装置(API-MS)を用いて調べた。

本研究に用いたプラズマ発生装置を Fig.1 に示す。石英ガラス管(内径 4 mm, 外径 6 mm)の外側の 2 箇所幅 10 mm の銅テープを巻いて電極とし、それらの間にシリコンシートを挟むことで電極間を絶縁させたものである。

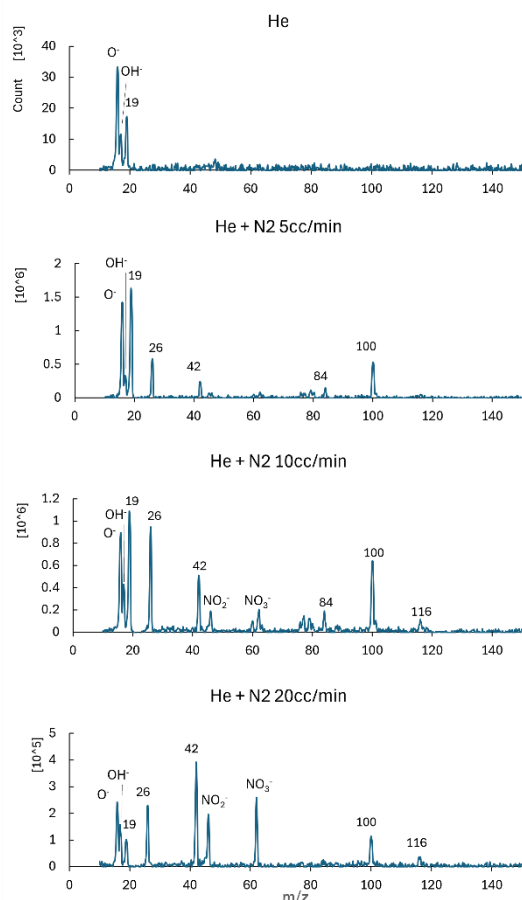


Fig. 2 Mass spectra of negative ions generated by helium plasma jets at different N_2 flow rates

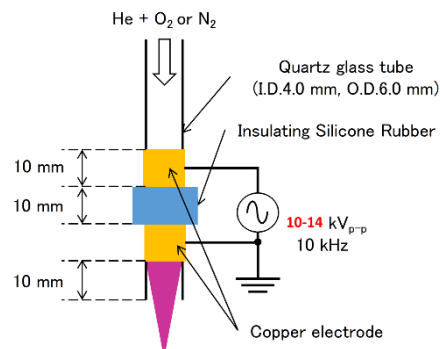


Fig.1 Schematics of plasma generator

放電電圧は 10-14 kV_{p-p}, 10 kHz の両極性パルス電圧を用いた。生成したプラズマジェットを API-MS のサンプリングオリフィスに向けて照射し、イオンの質量スペクトルの測定を行った。

Fig.2 は、ヘリウム(3.0 l/min) に異なる流量の窒素を添加した場合の負イオン質量スペクトルの変化を示している。ヘリウムのみの場合 O^- , OH^- , および質量数 19 のイオンピークのみが存在していた。質量数 19 のイオンは $H(H_2O)$ と推定される。少量の窒素を添加すると、質量数 26, 42, 84, 100, 116 のイオンピークが新たに検出された。これらのイオンの組成は不明だが、窒素を含むイオンである可能性が高いことから、質量数 26 および 42 のイオンはそれぞれ CN^- および CNO^- であると考えられる。窒素流量を増加させて 10 cc/min 以上にすると NO_2^- と NO_3^- のピークが現れて窒素流量とともに増加した。一方、 O^- や OH^- は減少したことから、窒素の添加によって NO_x 系の活性種の生成量が増加し、それらが O^- や OH^- と反応したことで NO_2^- と NO_3^- の生成が促進されたと考えられる。

参考文献

1) Lotfy, K : AIP advances 10, 015303 (2020)

大気圧 H₂O/Ar プラズマのジェット部における OH と H の絶対密度

Absolute densities of OH and H in jet part of atmospheric-pressure H₂O/Ar plasma

北大工 〇(M1) 山川 司, 稲垣 慶修, 佐々木浩一

Hokkaido Univ., 〇Tsukasa Yamakawa, Yoshinobu Inagaki, and Koichi Sasaki

E-mail: yamakawa.tsukasa.x6@elms.hokudai.ac.jp

【はじめに】

アンモニアの合成には専らハーバー・ボッシュ法が用いられているが、原料の水素を天然ガスから生成する際に二酸化炭素が排出される問題がある。グリーン水素を原料に用いれば二酸化炭素排出の問題はなくなるが、コストが劇的に大きくなる。水をアンモニアの原料に用いれば問題は解決するが、水素+酸素と水のギブスエネルギーの違いを考えると、ハーバー・ボッシュ法のような熱平衡下での触媒反応によって水を原料としてアンモニアを合成するのは容易でないと予測する。

我々は、非平衡プラズマを用いて水と窒素からアンモニアを合成するアプローチを研究しており、本講演では、大気圧プラズマを用いた初期の結果を報告する。H₂O を電子衝突によって OH と H に解離したとき、H はアンモニアの生成に正の効果を持つが、OH は負の効果を持つ。そのため、反応場である触媒表面に OH が到達しにくくなるようにプラズマを制御できれば、H₂O プラズマは原子状水素源として使用できると考えられる。本稿では、大気圧 Ar/H₂O プラズマの下流ジェット部における OH 密度の空間分布を調べた結果を報告する。

【実験方法】

内径 4mm の石英管の軸中心に位置するタングステン棒に高圧パルス電源を接続し、これを放電電極とした。この電極に周波数が 10 kHz で振幅が 5 kV (0-pk) のパルス電圧を印加し、誘電体バリア放電によりプラズマジェットを生成した。流すガスは Ar を 2.8 slm, H₂O を 34 sccm~77 sccm とした。石英管の出口(ノズル)の下方にシート状に整形した波長可変レーザー光を照射し、OH のレーザー誘起蛍光像を ICCD カメラを用いて撮影した。ジェット流が層流でノズルからの距離と時間がガス流速を介して変換可能との仮定の元、OH 密度の空間分布を解析した。

【実験結果と考察】

図 1 は H₂O 流量が 34 sccm の場合に得られた LIF 像(図中に挿入)に基づき、LIF 強度が OH の相対密度をあらわすと仮定し、その逆数をノ

ズルからの距離に対してプロットしたものである。OH の主な消滅過程は 3 体自己会合 (OH+OH+M→H₂O₂+M) であり、今回の条件での 2 体換算の反応速度係数は $3.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ である。OH がこの反応により消滅するとの仮定の元で OH 密度に関するレート方程式を考えると、OH 密度の逆数はノズルからの距離に対して直線的に変化することになるが、図 1 の結果はこの仮定の正しさをあらわしている。図 1 の空間分布をレート方程式の解と比較することにより、ノズルからの距離が 5mm の位置における OH 密度は $9.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と求められた。一方、OH と対で生成される H の絶対密度を 2 光子吸収レーザー誘起蛍光法で測定したところ、ノズルからの距離が 5 mm の地点で $1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ となった。H の絶対密度は OH より少し大きく勝った。H の主な損失過程は、OH と同じく 3 体自己会合 (H+H+M→H₂+M) と考えられるが、その 2 体換算の速度係数は $1.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と OH の場合より桁違いに小さい。したがって、ノズルからの距離が大きい場所では H 密度が OH 密度より高い状態を実現でき、その位置に触媒を設置すれば、H₂O を原料とするアンモニアの生成が可能と期待される。講演までには H 密度の空間分布のデータを取得し報告する予定である。

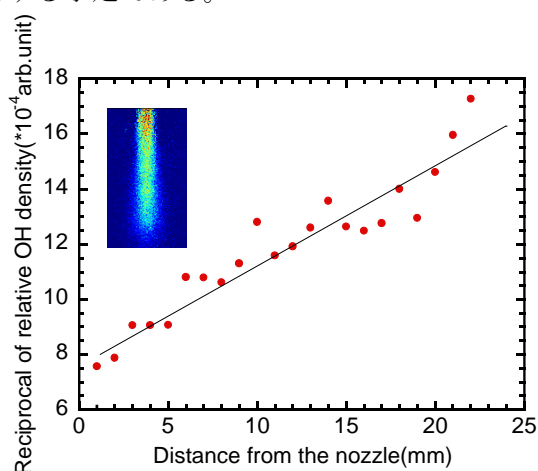


Fig.1 Reciprocal of relative OH density as a function of distance from nozzle.

大気圧プラズマジェットの不均一・時間変動現象

Non-uniform temporal variation of atmospheric-pressure plasma jets

同志社大学¹松本 理奈¹, キース・ニールソン・ペーナド¹, 和田 元¹, 吉川 治周¹

Doshisha Univ.¹, Rina Matsumoto, , Keith Neilson M Penado, Motoi Wada, Harunori Yoshikawa

E-mail: ctwj0333@mail4.doshisha.ac.jp

大気圧プラズマジェットは材料の表面処理[1]や野菜の成長促進[2]など様々な応用が行われている。こうした応用においては、定常で空間的に均質なプラズマの生成が求められる。

本研究では、軸方向 RF (13.56MHz)電界によって誘電体壁流路(ホウケイ酸ガラス管, $\Phi_{in} = 6$ mm)中のアルゴンガスにグロー放電を形成する容量結合型大気圧プラズマ源 (Fig. 1) を用い、その生成されたプラズマの発光部分の振舞いを光学観測した。発光プラズマが不均一に分布し回転する現象を発見した。また、アルゴンガス流量、入力電力、プラズマ点弧時間等の条件による発光プラズマの形状変化について調査し、発光分光計測を用いて回転運動に伴うプラズマパラメータ変化について検討する。

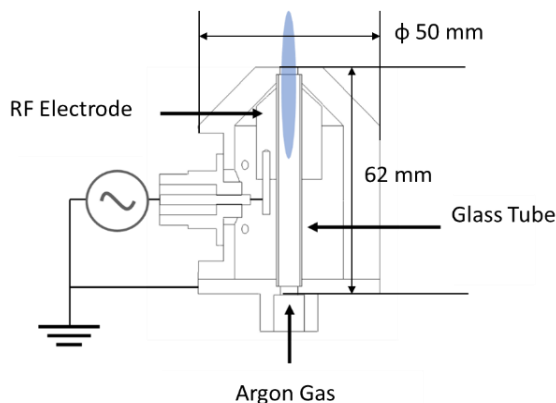


Fig.1. Schematic diagram of a capacitively coupled atmospheric pressure plasma source.

Fig.2 (a)に入力電力 60W アルゴンガス流量 1L/min のプラズマジェットの様子を示す。

また、Fig.2 (b)に同条件でハイスピードカメラをその光軸をジェット中心軸と重なるように配置し撮影したジェットの正面画像を示す。発光部がジェットの流量が 2 L/min 以下では回転し、3 – 5 L/min では振動する様子が確認された。Fig.3 は流量 1 L/min の条件で得た一連の正面画像を極座標展開して作成した時空ダイアグラムであり、発光部が一定の速度で軸周りに回転する様子を示す。こうした回転運動の一時停止も確認された。発光分光測定では、時間ごとに発光強度が変化することが確認された。

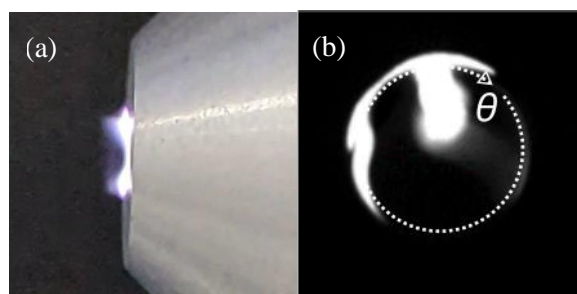


Fig.2. A plasma jet in side (a) and front (b) views.

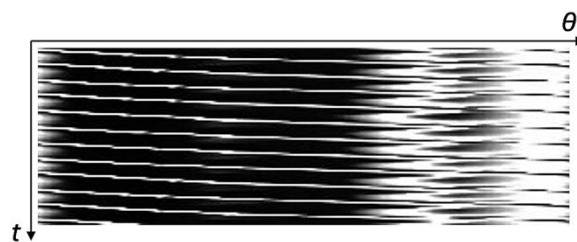


Fig.3. A space-time diagram showing a steady azimuthal motion of a glowing spot.

参考文献

- [1] J. Coat. Technol. Res., 12 (2) 225–235, 2015
- [2] A. Volkov et al., Bioelectrochemistry, **119**, 100-105 (2017)

低温大気圧プラズマジェットにおけるガス流挙動と発光伝播現象の関係 Relationship between Gas Flow Behavior and Optical Emission Propagation Phenomena

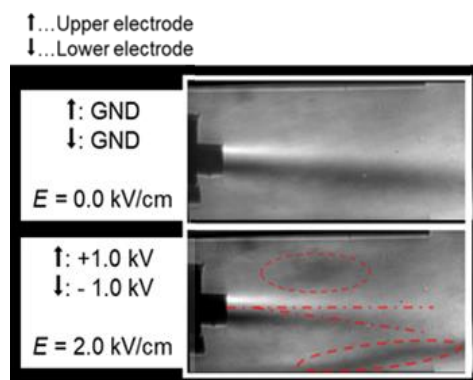
長野高専¹, °山田 大将¹, 小野 伸幸¹

NIT, Nagano College.¹, °Hiromasa Yamada¹, Nobuyuki Ono¹

E-mail: h_yamada@nagano-nct.ac.jp

大気圧プラズマジェット (Atmospheric pressure plasma jet, “APPJ”) は、大気圧下で希ガスなどを作動ガスとして用いて生成される、直径約 10⁰ mm、長さ約 10¹ mm のプラズマであり、チャンバー内での制約もなく、安価な電源を使用して容易に生成可能である。APPJ は作動ガス流中で生成され、周囲の空気との混合により、多くの応用で重要とされる活性種を生成し、作動ガス流を通じて輸送している。加えて、プラズマ生成は作動ガス流 (噴流) の乱流化を促進することが報告されている^[1]。このようなプラズマ生成によるガス流への影響は、プラズマ生成経路にも影響を及ぼし、プラズマのサイズ (直径・長さ) や活性種の生成・輸送にも影響を与える。したがって、APPJ のサイズ制御や活性種の効率的な輸送を通じて、各応用を効果的に進めるためには、APPJ とガス流の関係性の理解が重要となる。

乱流化促進など、プラズマ生成によるガス流への影響は、電場加速された荷電粒子 (イオンや電子) がガス流を構成する中性粒子に作用することで生じるとされる。しかし、荷電粒子に作用する電場は、プラズマ自体やプラズマ生成のための高圧電極、周囲の機器などの間で形成されるため、空間的に複雑である。そこで本研究では、荷電粒子挙動を分かりやすくするために、生成したプラズマを上下から挟むように外部電極を配置し、プラズマに時空間的に一定の外部電場を印加する手法を用いて、APPJ の作動ガス流及びプラズマ生成過程への電場の影響を分析した。この際、放電形式やプラズマ生成時の印加電圧極性を制御することで異なる特性のプラズマを生成した。実験ではガス流挙動をシュリーレン光学系により計測し、発光伝播現象を I. I. を取り付けた高速度カメラにより観察した。外部電場印加時のガス流挙動を Fig. 1 に示す。この条件では両極性の正弦波電圧を用いてプラズマを生成した。なお、作動ガスとしてヘリウムを使用している。外部電場印加によりガス流挙動は変化し、屈曲する様子や剥離した流れが観察された。講演では、その他の条件の結果や、発光挙動等との関係性について説明を行う。



[1] H. Yamada, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vo. 55, No. 1 (2016), pp. 01AB08-1 - 01AB08-5.

Fig. 1 Gas flow visualized by schlieren method.

大気圧プラズマジェットにおける 荷電粒子挙動の安定性と周囲温度の関係

Relationship between Charged Particles Behavior in Atmospheric Pressure Plasma Jet and Ambient Temperature

長野高専¹, [○](B)知久 颯馬¹, (B)野沢 拓登¹, (B)坂本 翔馬¹, 山田 大将¹

NIT. Nagano College¹, [○](B)Soma Chiku¹, (B)Takuto Nozawa¹, (B)Shoma Sakamoto¹, Hiromasa
Yamada¹

E-mail: 23808@g.nagano-nct.ac.jp

低温大気圧プラズマは、低温でありながら高反応性という特徴から生体等の熱に弱い物質を扱う医療や農業など幅広い分野で使用されている。これらの応用を実用化する上では、プラズマ生成の再現性とその後の安定性が重要とされており^[1]、いかなる条件下においてもターゲットに狙った効果を付与できるプラズマを生成する必要がある。しかし、高い再現性のあるプラズマ生成は難しく、利用者の勘や経験に基づいて運用されているのが現状である。プラズマの状態は、電力印加電圧や作動ガスなどの内部パラメータの他に、周囲温度などの環境パラメータによって変化することが示唆されている^[2]。しかし、これまでの研究では内部パラメータの変化から再現性、安定性を分析するものが多く、非定常で照射対象に直接的に作用しない環境パラメータの評価は十分に行われていない。そこで、本研究ではプラズマ状態の変化と関わりが深いと考えられる周囲温度を環境パラメータとして注目し、処理時間に対する周囲温度と荷電粒子特性の関係性を明らかにすることを目標とした。評価は、プラズマ生成後の時間経過に伴い変化する周囲温度とプラズマ電流を同時計測することで行う。実験では、Fig.1のように針電極を有し、アルゴンを作動ガスとする大気圧プラズマジェットを用いた。本研究では、周囲温度がプラズマ状態に与える影響を評価するため、テフロンなど照射によって表面状態が変化しにくい安定した材料を使用した。電流計測は、50 Ω のシャント抵抗を用いて行い、約 100 周期分の電流データから照射対象に供給する正負の電荷を計算することで平均値と標準偏差を求めた。

温度計測には、サーモグラフィカメラを使用し、放電部の周囲温度を詳細に計測した。また、サーモグラフィカメラは照射対象の熱計測にも使用し、赤外線の影響を防ぐため照射面の裏側から計測した。裏面から表面の熱の拡がりを計測できるように熱伝導率の高い銅を用いた。講演では実験結果について詳細な説明を行う。

[1] K. Miyamoto, et al., Archives of Biochemistry and Biophysics 605, 95-101(2016).

[2] J. Di, et al., 17th International Symposium on Electromagnetic Launch Technology, 1-3(2014).

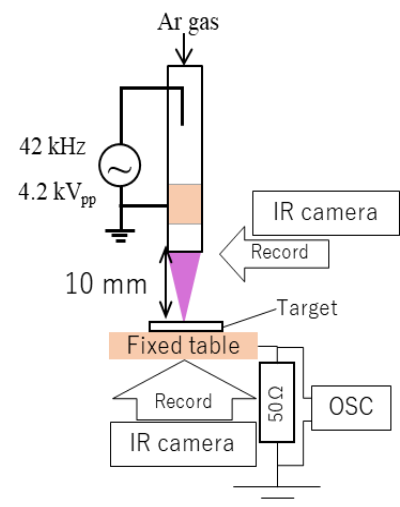


Fig.1 Experiment Device.

構造感度解析を用いた化学反応ネットワーク簡約化手法の 大気圧低温プラズマへの適用



Structural reduction of chemical reaction network in atmospheric pressure low temperature plasma based on structural sensitivity analysis

北大院工, °(M1C)西 海翔, 東 直樹, 富岡 智

Hokkaido Univ., °(M1C)Kaito Nishi, Naoki Higashi, Satoshi Tomioka

E-mail: nishi.kaito.t7@elms.hokudai.ac.jp

大気圧低温プラズマ中の複雑な化学反応ネットワーク (Chemical Reaction Network 以下 CRN) から重要な化学種や反応を明らかにすることは工学的応用のために重要である。大気圧低温プラズマの化学的高活性の応用例は、プラズマ医療、除菌、材料プロセスによる表面改質など多岐にわたる。これら工学的応用には、複雑な化学反応の中からより重要な化学種・化学反応を選択的に抽出することで、実験・数値シミュレーションの両面において本質的なパラメータを明確にすることが有効である。

大気圧低温プラズマにおける既存の CRN 簡約化手法の多くは反応速度係数に依存するため、新たな簡約化手法が求められている。この反応速度係数は、大気圧低温プラズマの計測の困難さに起因して不確かさを含むことが多く、簡約化手法としての信頼性は十分ではない場合が多い。一方、反応速度係数には依存せず、CRN の構造のみに基づいた簡約化手法が生化学の分野で開発された[1]。本研究では、この構造感度解析[2]に基づく CRN の簡約化手法を大気圧低温プラズマ系に対して適用を試みる。

構造感度解析に基づく CRN 簡約化手法は、CRN を決定する化学量論行列のみを用いる。この簡約化手法では、まず CRN の中から緩衝構造と呼ばれる部分構造を探し出す。緩衝構造は、その中に与えられた摂動は、内部の分子濃

度や反応速度係数の定常状態にのみ影響与える、という条件を満たすものである[3]。そして、数学的に厳密な手続きにより、緩衝構造を CRN から取り除き元の CRN を変形しても、残りの CRN 全体の定常状態に影響を与えないことが証明されている[1]。

本研究では、様々な大気圧低温プラズマの CRN に対して、構造感度解析に基づく CRN の簡約化を行った。その効果を先行研究[4][5]と比較して大気圧低温プラズマ系に対する本手法の適用可能性を評価する。また、大気圧低温プラズマ系の CRN の特性を調べ、簡約化結果について議論する。

参考文献

- [1] Y. Hirono et al, Phys. Rev. Research 3, 043123 (2021)
- [2] A. Mochizuki and B. Fiedler, J. Theor. Biol. 367, 189 (2015)
- [3] T. Okada and A. Mochizuki, Phys. Rev. Lett.117, 047101(2016)
- [4] M. Turner, Plasma Sources Sci. Technol. 24,035027 (2015)
- [5] M. Turner, Plasma Sources Sci. Technol. 25, 015003(2016)

高速ピエゾバルブを用いた液体材料供給のパルス制御と計測

Pulsed control and measurement of liquid injection using high-speed piezo valve

(株)堀場エステック¹, 京大院工² 〇紀平 侑樹¹, 中家 佑吾¹, 森山 匠¹, 占部 継一郎²

HORIBA STEC, Co., Ltd.¹, Kyoto University.², 〇Y. Kihira¹, Y. Nakaya¹, T. Moriyama¹, K. Urabe²

E-mail: yuki.kihira@horiba.com

1. はじめに

近年、原子層堆積法(Atomic layer deposition, ALD)をはじめとした先端プロセス技術において、液体材料(プリカーサー)供給の高速化が求められている。我々は、ガスの流量制御と高速パルス制御が可能な高速ピエゾバルブ(Electro Mechanical Valve, EMV)を開発している。この EMV は、圧電材料への電圧印加により、ダイアフラムを ms オーダーの速さで変形させ、ガス流量を制御するバルブである。液体材料供給の高速パルス制御に EMV を活用することにより、ガス・液体蒸気供給における流体制御やプラズマ特性の切り替えに関する研究が進むことが期待される。そこで、本研究では、取り扱いが容易な液体材料である水を EMV によりパルス供給し、真空チャンバーへの水蒸気導入に伴うプラズマ状態変化を時間分解発光分光 (Optical emission spectroscopy, OES) 装置により計測した。

2. 実験方法

真空チャンバーに Ar ガス流を定常的に導入し、誘導結合型プラズマを生成した。この Ar プラズマを維持した状態で、バブリングにより別ラインの Ar ガス流に混合した水蒸気の供給を、EMV による高速パルス制御で実施した。このとき、時間分解 OES 計測により水プラズマ由来の発光強度を計測し、水蒸気供給によるプラズマ状態の変化を解析する。

3. 実験結果と考察

Fig.1 は、EMV による水蒸気のパルス供給を行った際に得られた OH ラジカル(A-X、波長: 308.9 nm)発光強度の時間変化である。

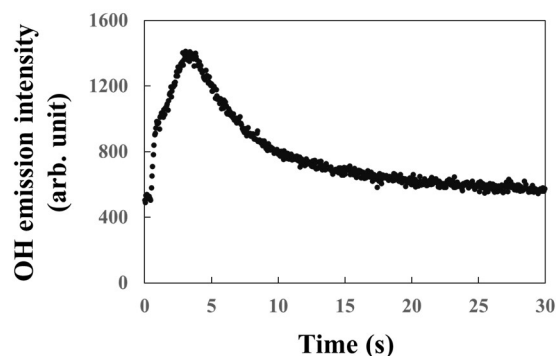


Fig.1 Temporal change of OH emission intensity at 308.9nm – opening EMV to introduce H₂O vapor into the plasma chamber.

このとき、プラズマの生成条件は、投入電力 200W、圧力 10Pa である。EMV による水蒸気供給は、周期 25ms、バルブ開時間を 5ms に設定し、これを 100 パルス(2.5s 間)実施した。EMV の動作開始時を原点にとると 0.5~3s までは OH 発光強度が上昇したが、3s をピークとして発光強度が減少した。最初の 0.5s まで発光が見られなかったのは、配管内での拡散によるものと考えられる。また、水蒸気導入停止後、OH 発光強度の減衰時間が 5s かかることが分かった。今後 EMV の制御を検討するとともに、プラズマ状態変化に関する知見を深め、プロセスに貢献することを目的とした研究を行う。

局所誘導結合型原子源で生成される水素原子の発光分光測定

Optical emission spectroscopic measurement of hydrogen atoms produced in a locally inductively coupled atom source

同志社大¹, [○](M1)大槻 龍騎¹, (M2)井ノ口 雄矢¹, 和田 元¹, 粕谷 俊郎¹

Doshisha Univ.¹, [○]Otsuki Ryuuki¹, Inokuchi Yuya¹, Wada Motoi¹, Kasuya Toshiro¹

E-mail: ctwk0335@mail4.doshisha.ac.jp

1. はじめに

タンパク質の翻訳後修飾 (PTM) の解析は、電子捕獲乖離 (ECD) や電子移動乖離 (ETD) を利用することで可能となった。一方で負イオン、低い価数の正イオンには利用できない問題があった。2016 年に発表された新規フラグメンテーション手法である HAD 法 (Hydrogen Attachment/Abstraction Dissociation) では電氣的に中性の原子状水素が PTM を保存したペプチド断片化のトリガーとして機能するため、ターゲットの荷電状態に依らず、不安定な生体物質の解析へ応用できることが示された[1]。しかし、水素原子の運動エネルギーが不足する場合、ペプチドの断片化は起こらないことが分っている。本研究では、プラズマ源で生成される水素原子の速度を、分光器を用いてバルマー系列発光スペクトルのドップラーシフトから測定し、評価する。

2. 実験装置

本研究で用いた実験装置図を Fig. 1 に示す。ロータリーポンプ及びターボ分子ポンプ (TMP) を用い、装置内部を真空排気する。ECR プラズマ源は永久磁石によって ECR 磁場を形成し、外径 6mm, 内径 4mm の石英管にアンテナとして銅リボンをらせん状に巻きつけている。アンテナから 2.45 GHz のマイクロ波電力を供給することでプラズマを生成・維持している。入力電力を 30W から 150W として水素原子の H α の発光分光スペクトルを計測し、この結果を水素放電ランプのものと比較してドップラーシフトを測定した。

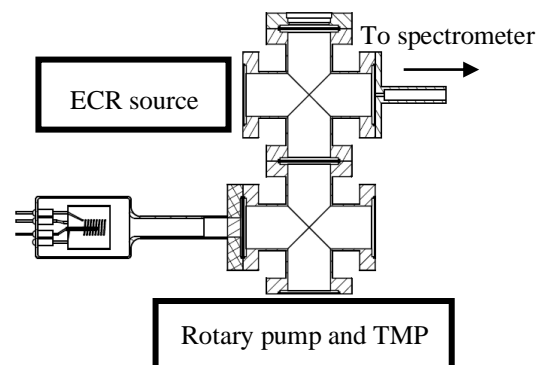


Fig. 1. An experimental system for spectroscopic measurements.

3. ドップラーシフト測定

一例として入力電力 150 W 時の H α の発光分光スペクトル及び水素放電ランプの H α の発光分光スペクトルを重ねたグラフを Fig. 2 に示す。図より明らかな広がりが見えているが赤方にシフトしており、原子が出力口逆側に加速されている可能性がある。電力に応じたスペクトル変化について報告する。

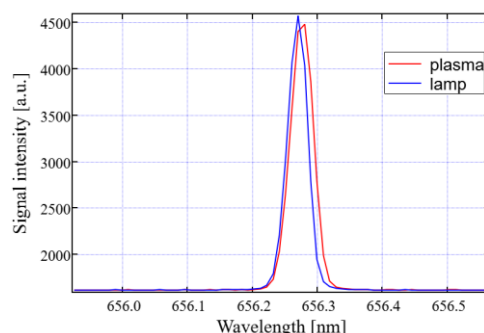


Fig. 2. Emission spectra of H α from hydrogen atom source and H α of hydrogen discharge lamp.

参考文献

[1] H. Takahashi, S. Sekiya, T. Nishikaze, K. Kadera, S. Iwamoto, M. Wada, and K. Tanaka, Anal Chem., 88, 3810 (2016).

誘導結合型水素プラズマ照射下のポリイミド表面近傍の水素原子計測

Measurement of Hydrogen Atom above Polyimide irradiated by H₂ ICP

名城大理工, °(M1) 南谷 将平, 竹田 圭吾, 平松 美根男

Meijo Univ, °Shohei Nanya, °Keigo Takeda, Mineo Hiramatsu

E-mail: 243427025@ccmailg.meijo-u.ac.jp

【緒言】

低温プラズマを用いたプロセス技術は、半導体デバイスや機械・電気部品の製造、新材料の合成など広く利用され、近年では医療や農水産業など新たな分野への応用も期待されている。

このプロズマプロセスの高度な制御を実現するには、プラズマ内のイオンや中性活性種が、基材表面で引き起こす表面反応のメカニズムを深く理解する必要がある。しかし、それら粒子が個々および相互的に起こす表面反応に関する科学的知見は十分であると言えない。そこで本研究では、誘導結合型水素プラズマから照射される水素原子が、ステージに設置したポリイミド上での表面反応を定量的に分析することを目的に実験を行った。

【実験方法】

本研究の実験で使用する真空チャンバー装置は、コイル状アンテナをガラス管に巻き付けた誘導結合型プラズマ源 (ICP)、ICP 源のガラス管口から 300mm 離れた位置に配置されたポリイミドフィルム、そして、ステージ表面上の原子密度を計測する真空紫外吸収分光 (VUVAS) システム[1]で構成される。VUVAS システムはマイクロ放電ホローカソードランプ (MHCL) を光源とし、ステージ表面からの距離に対する水素原子の密度分布を計測できるように計測位置の可動機構を設けている[2]。

実験条件として、ICP 源には水素ガスを

50[sccm]の流量で導入し、チャンバー圧力を 5、7.5、10[Pa]と一定に保ち、ICP アンテナには RF 電力 200[W] (13.56MHz) を供給して水素プラズマを生成した。そして、ポリイミド上の水素原子の絶対密度分布を計測した。

【実験結果】

実験により計測されたポリイミド近傍での水素原子密度を **Fig.1** に示す。水素原子密度はチャンバー内圧力に依存して変化するものの、すべての圧力条件下ではポリイミドに近づくにつれて減少した。この水素原子の密度減少は、ポリイミド上で生じる原子の付着や再結合など表面反応が原因だと考えられる。

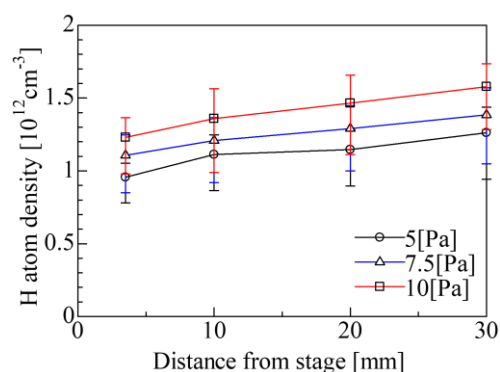


Fig.1 Spatial distribution of hydrogen atom density above polyimide film on the stage.

【参考文献】

- [1] S. Takashima, et al., Appl. Phys. Lett., 20, 3939 (1999).
- [2] K. Masuda, et al., DPS2022, P-11, (2022).

タングステン中性粒子の速度分布計測 Velocity distribution measurements of tungsten neutral particles

阪大院工¹, ○(M1)芳谷 龍伸¹, リ ハンテ¹

Osaka Univ.¹, ○T. Yoshitani¹, H. T. Lee¹

E-mail: yoshitani-t@st.eie.eng.osaka-u.ac.jp

研究背景・目的

タングステン (W) は通常状態では bcc 構造をもつ α -W を示すが、マグネトロンスパッタリングプロセスによって生成された薄膜中には A-15 構造をもつ β -W が存在する。しかし、 β -W 形成メカニズムは明らかになっていない。先行研究より、アルゴン (Ar) ガス圧力、ターゲット基板間距離の変化に依存して W 薄膜の成膜速度 (Deposition flux) が変化し、薄膜の構造が変化することが分かっている。本研究では、マグネトロンスパッタリングプロセスにおける W の速度分布が、薄膜の構造に与える影響を明らかにすることを目的とする。

方法

レーザー誘起蛍光法計測システムを構築し、プラズマ成膜中における W 中性粒子の速度分布を計測した。DC マグネトロンスパッタリング装置において、アルゴン (Ar) ガスを導入してプラズマを発生させた。407.4320 - 407.4390 nm の範囲で波長を変化させて蛍光信号を測定した。圧力を 2 - 21 mTorr で、ターゲット基板間距離を 9 - 12 cm で変化させ、Ar 圧力とターゲット基板間距離に対する速度分布の依存性を調べた。

結果と考察

図 1 にガス圧力 21.9 と 2.7 mTorr の条件で得られた速度分布を示す。速度 0 を中心とした速度分布はガウス分布に従う熱平衡状態の W 中性粒子の分布を示す。この分布の強度は熱平衡状態の W 中性粒子の数と比例すると考える。

図 2 に積分強度と成膜速度のガス圧力依存性を示す。ガス圧力が増加すると、W 中性粒子と Ar 粒子との衝突により熱平衡状態になる W 中性粒子が増加し、成膜速度は減少することがわかる。

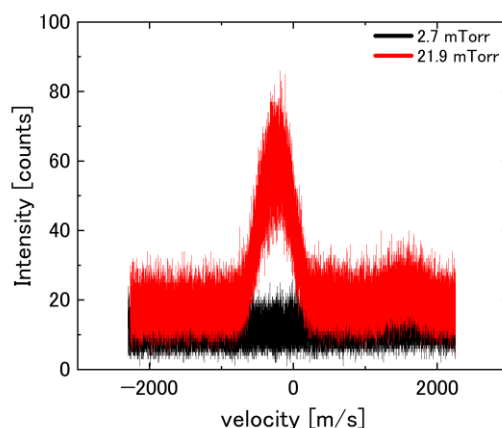


Fig.1 Velocity distribution (raw data; no smoothing) of tungsten neutral particles measured at 21.9 and 2.7 mTorr, respectively.

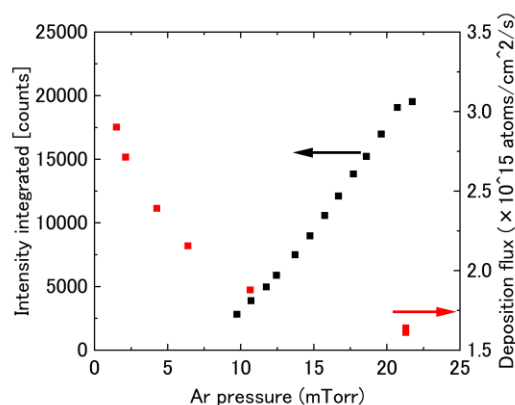


Fig.2 Integrated LIF signal dependence on Ar pressure. Also shown are the deposition flux dependence on pressure at target-substrate distance of 10 cm.

深振動マグネトロンスパッタリング (DOMS) プラズマにおける 発光分光分析 (OES) を用いた Ar 原子の励起発光過程に関する解析

Analysis of electronic excitation and relaxation processes of Ar atom in deep oscillation
magnetron sputtering (DOMS) plasma using an optical emission spectroscopy (OES)

東京工芸大工¹, (株)アヤボ², 神戸大³, 東北大院理⁴ ○横山 英佐¹, 中川 悠幹¹, 小林 宏輝¹,
西宮 信夫¹, 實方 真臣¹, 戸名 正英², 山本 宏晃²,
塚本 恵三², 富宅 喜代一³, 大下 慶次郎⁴, 美齊津 文典⁴

Tokyo Polytech. Univ.¹, Ayabo Corp.², Kobe Univ.³, Tohoku Univ.⁴,

○E. Yokoyama¹, Y. Nakagawa¹, H. Kobayashi, N. Nishimiya¹, M. Sanekata¹,

M. Tona², H. Yamamoto², K. Tsukamoto², K. Fuke³, K. Ohshimo⁴, and F. Misaizu⁴

E-mail: sanekata@eng.t-kougei.ac.jp

1. 序論 数 μs の短い On/Off 時間からなる矩形マイクロパルスの列から構成される放電電圧波形を用いて行われる深振動マグネトロンスパッタリング (DOMS) は、成膜速度を補償し優れたアークフリー特性を備えたスパッタリング成膜法として期待される。本研究では、DOMS におけるプラズマ生成素過程を明らかにすることを目的とし、DOMS プラズマに対して発光分光計測 (OES) による時間発展計測を用いて時間的・空間的な励起発光過程の検討を行った。

2. 実験 変調パルス電源 (AXIA, Zpulsar) を使い、On 時間 10 μs 、Off 時間 100 μs 、マクロパルス全幅 2750 μs として波形設計されたパルス電力を Ti ターゲットに投入し、動作圧力 0.60 Pa の Ar 雰囲気下でスパッタリングを行った。その際、ターゲット表面からの距離 14 ~ 74 mm 間で OES を行った。DOMS の OES の詳細については、参考文献を参照されたい¹⁾。DOMS の放電電圧・電流および Ar、Ti、Ti⁺ の各原子線発光についてその強度・波形形状の時間的・空間的な相関を解析した。

3. 結果と考察 DOMS における放電電流と Ar 原子線 (波長 750.38 nm) の OES 波形およびピーク解析結果を Fig. 1 に示す。Ar の OES 波形はマイクロパルス毎に 2 本のピーク形状を示し、それぞれのピークはガウス関数によって良好なフィッティングが得られた。Fig. 2 にはターゲットからの距離に対する Ar 原子線 (波長 750.38, 811.53 nm) のマイクロパルス内 1 本目ピークの 2 本目に対する積分比を示す。750-Ar では距離の増加に伴って 1 本目の積分比が増大し、811-Ar においては磁場によるイオン閉じ込め領域付近まで減少し、その後増加する傾向を示した。この結果は 750-Ar と 811-Ar の基底状態と準安定状態からの励起過程の違いを示唆する。

参考文献 1) E. Yokoyama, *et al. Jpn. J. Appl. Phys.* **62** SL1008 (2023).

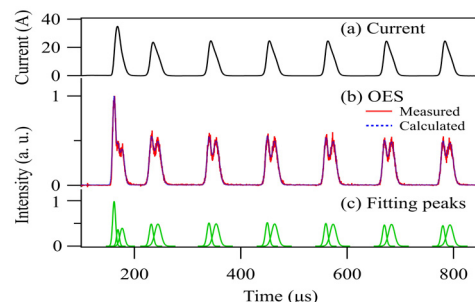


Fig. 1 Time resolved profiles in DOMS plasma (a) discharge current, (b) OES intensity and (c) Fitting peaks.

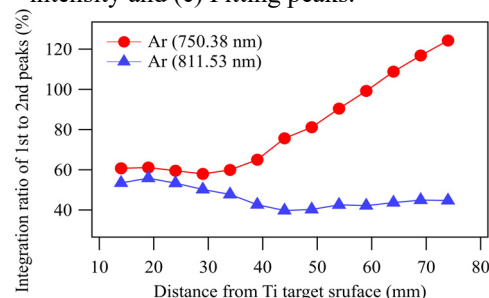


Fig. 2 Integration ratios of 1st to 2nd peaks in the micropulse of 750-Ar and 811-Ar.

深振動マグネトロンスパッタリングにおいて生成する 中性 Ti 粒子のレーザー誘起蛍光

Observation of laser-induced fluorescence for neutral Ti particles produced by deep oscillation magnetron sputtering

東京工芸大¹, (株)アヤボ², 神戸大³, 東北大院理⁴, [○]中川悠幹¹, 小林宏輝¹,
横山英佐¹, 西宮信夫¹, 實方 真臣¹, 戸名 正英², 山本 宏晃²,
塚本 恵三², 富宅 喜代一³, 大下 慶次郎⁴, 美齊津 文典⁴

Tokyo Polytech. Univ.¹, Ayabo Corp.², Kobe Univ.³, Tohoku Univ.⁴,

[○]Y. Nakagawa¹, H. Kobayashi¹, E. Yokoyama¹, N. Nishimiya¹, M. Sanekata¹,

M. Tona², H. Yamamoto², K. Tsukamoto², K. Fuke³, K. Ohshimo⁴, and F. Misaizu⁴

E-mail: sanekata@eng.t-kougei.ac.jp

1. 序論 高出力マグネトロンスパッタリング(HPPMS)で生成するプラズマ中には、中性／イオン粒子、あるいはそれらに対する発光／非発光粒子が含まれ、それぞれの粒子に適した分光計測法によって、これまで数多くのプラズマ診断が行われてきた¹⁾。本研究では、成膜領域における非発光性中性粒子に対するレーザー誘起蛍光(LIF)を用いた深振動マグネトロンスパッタリング(DOMS)のプラズマ診断を行った。LIF に対する時間発展計測法で成膜領域へと到達する非発光中性粒子種の生成過程について検討を行った。

2. 実験 変調パルス電源(AXIA, Zpulser)よりパルス全幅 1500 μs のパルス電力を Ti ターゲットに投入し、Ar 雰囲気(0.45 Pa)でスパッタリングを行った。YAG レーザー(Quanta Ray, GCR-250, パルス幅 10 ns)の 3 倍波(355 nm, 出力 8 mJ)で励起した色素レーザー(Quanta Ray, PDL-2 : 色素 Exalite 376)を成膜領域(ターゲット下流約 90 mm)で入射し、スパッタ中性粒子 Ti の原子線を共鳴励起し、LIF を光電子増倍管(浜松ホトニクス, R928)で測定した。LIF 時間発展計測法は、LIF のターゲットの原子線ピーク波長で色素レーザーの発振波長を固定し、デジタル遅延パルス発生器(SRS, DG535)を用いて色素レーザーの入射時間を 0.1 μs 間隔で掃引して行った。

3. 結果と考察 波長 377.432 nm($3d^24s^2 \rightarrow 3d^34p$) の Ti 原子線²⁾の LIF スペクトルを観測した。Fig. 1 (a), (b)は、それぞれ Off 時間 50, 100 μs での LIF 時間発展を示す。LIF ピーク値を基準に 100 % 下がりきる波形を完全 DOMS とすると、Fig. 1 (a), (b)はそれぞれ約 35 %, 65 % の低下率を示した。Fig. 1 (b)で Off 時間帯に LIF 強度が直線(のこぎり刃)状に低下していることから、Off 時間の 2 倍に対し低下率も約 2 倍となった。こののこぎり刃状の低下の原因については、現在検討中であり、講演時に議論する予定である。参考文献 1) K. Sasaki, J. Vac. Soc. Jpn, 53, 8, (2010).

2) NIST atomic line database: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.

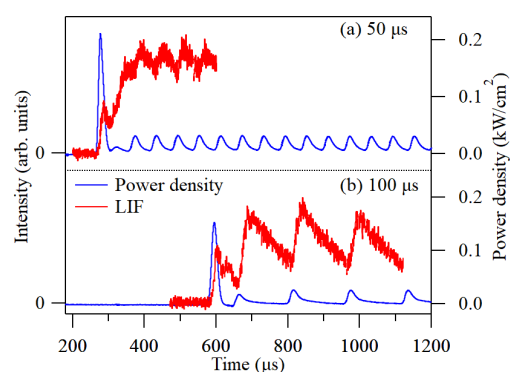


Fig.1 Temporal profiles of LIF at 377.432 nm excitation of Ti neutral and the power density waveforms of DOMS Off time: (a) 50 μs and (b) 100 μs , respectively.

リフレクトロン型飛行時間質量分析計を用いた 深振動マグネトロンスパッタリングの多成分同時検出エネルギー分布計測 Ion energy distribution function for multi-component ions in deep oscillation magnetron sputtering using a reflectron time-of-flight mass spectrometer

東京工芸大¹, (株)アヤボ², 神戸大³, 東北大院理⁴, ○小林 宏輝¹, 中川 悠幹¹,
横山 英佐¹, 西宮 信夫¹, 實方 真臣¹, 戸名 正英², 山本 宏晃²,
塚本 恵三², 富宅 喜代一³, 大下 慶次郎⁴, 美齊津 文典⁴

Tokyo Polytech. Univ.¹, Ayabo Corp.², Kobe Univ.³, Tohoku Univ.⁴,

○H. Kobayashi¹, Y. Nakagawa¹, E. Yokoyama¹, N. Nishimiya¹, M. Sanekata¹,

M. Tona², H. Yamamoto², K. Tsukamoto², K. Fuke³, K. Ohshimo⁴, and F. Misaizu⁴

E-mail: sanekata@eng.t-kougei.ac.jp

1. 序論 現在、深振動マグネトロンスパッタリング(DOMS)研究の対象は成膜特性に集中しており、DOMS プラズマ過程の詳細に関する検討は、これからの段階にある。本研究では、飛行時間型質量分析法(ToF-MS)で測定される DOMS の生成イオンに対する多成分イオン同時計測システムを開発し、多成分イオン粒子に対し時間発展計測およびイオンエネルギー分布計測を行った。

2. 実験 DOMS および ToF-MS の詳細は、参考文献を参照されたい¹⁾。多成分イオン同時計測は、ToF 質量スペクトルの質量成分ごとにボックスカー積分器(SRS, SR250)によって計測ゲートを掛けて行なった。イオン強度の時間発展計測は DOMS 放電開始時を時間 0 とし、デジタル遅延パルス発生器(SRS, DG535)によりイオン加速引出し時間からの遅延時間を掃引することで行なった。イオンのエネルギー分布計測は加速電極の前に阻止電極を設置し、阻止電圧の印加による検出イオンのフィルタリングによって行った。Ar ガス 0.67Pa でターゲットに Ti とし DOMS を行った。

3. 結果と考察 Fig. 1 に、電源投入電圧 300V の DOMS で生成したイオン粒子(Ar^+ , Ar^{2+} , Ti^+ , Ti^{2+})に対し、遅延時間 0~1600 μs (ステップ時間 0.5 μs) で 4 成分同時計測された時間発展の結果を示す。Fig. 2 には、 Ar^+ 時間発展における 4 本目のピーク時 (Fig. 1 中黒線) においてテスト計測されたエネルギー分布関数の結果を示す。エネルギー分布は、どの成分にも 10 eV 以下の低エネルギー成分のピークが観測された。一方、 Ti^+ 以外のイオン種には、10 eV を越える高エネルギー成分のピークが観測された。講演では、時間発展において観測される主/副ピーク時におけるエネルギー分布計測の結果を踏まえ、DOMS プラズマのイオン生成機構について議論する予定である。

参考文献 1) M.Sanekata, *et. al.* J. Appl. Phys., 131, 243301 (2022).

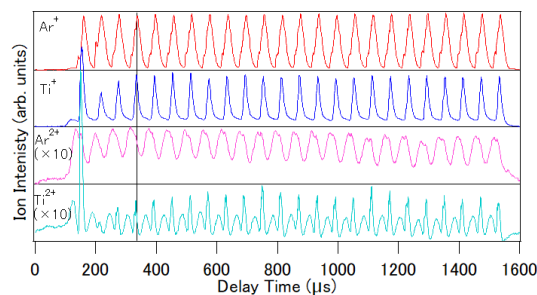


Fig. 1 Temporal profiles of ion particles formed in DOMS.

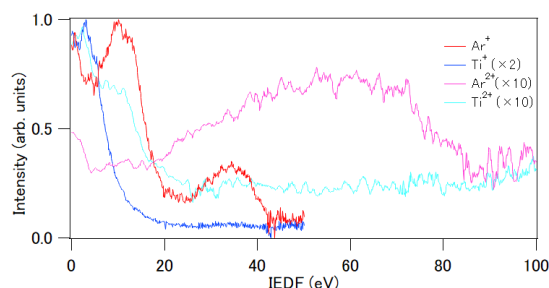


Fig. 2 Ion energy distribution functions of ion particles included in DOMS plasma

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.1 Plasma production and diagnostics

[20a-A32-1~11] 8.1 Plasma production and diagnostics

[20a-A32-1]

Measurement of the Velocity Distribution Function of Hydrogen Atoms Emitted from ECR Plasma Using Doppler Spectroscopy

○(M2)Yuya Inokuchi¹, Motoi Wada¹, Toshiro Kasuya¹ (1.Doshisha Univ.)

[20a-A32-2]

Reconstruction of Inhomogeneous Plasma Emission Using Multi-Directional Images

○Haruka Suzuki^{1,2}, Ryota Izumi¹, Manabu Kyuzo¹, Hirotaka Toyoda^{1,2,3} (1.Nagoya Univ., 2.cLPS, Nagoya Univ., 3.NIFS)

[20a-A32-3]

Effect of magnet arrangement on RF ring-shaped magnetized sputtering plasmas production using facing cylindrical targets

○Bunta Kondo¹, Yasunori Otsu¹ (1.Saga University)

[20a-A32-4]

Spatial distribution of radio-frequency magnetron plasma with PFA target for hydrophobic film preparation

○Ryohei Kuno¹, Yasunori Ohtsu¹, Takeshi Yasunaga², Yasuyuki Ikegami³ (1.Saga Univ, 2.OECU, 3.Saga Univ. IOES)

[20a-A32-5]

Positional distribution diagnosis of electron temperature, electron density, and EEDF of CF₄/O₂/Ar plasma based on tomographic optical emission spectroscopic measurement and argon collisional-radiative model

○(DC)Yuya Yamashita^{1,2}, Kenta Doi³, Tetsuji Kiyota³, Yuchen Ye¹, Kazuki Shimatani¹, Wentao He¹, Hinata Hanyu¹, Wataru Kikuchi¹, Ayaki Sakurai¹, Atsushi Nezu¹, Hiroshi Akatsuka¹ (1.Tokyo Tech, 2.JSPS DC, 3.ULVAC)

[20a-A32-6]

Influence of Ambient Temperature on Emission Spectrum and Temperature Distribution of Arc Plasma above Molten Iron

○Hitoshi Muneoka¹, Takahide Gunji¹, Tsuyohito Ito¹, Kazuo Terashima¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[20a-A32-7]

Drift velocity of charged particles in real, velocity, and phase spaces

○Toshiaki Makabe¹ (1.Keio University)

[20a-A32-8]

Discussion on Dimensional Effects in the Numerical Analysis of Dielectric Barrier Discharges

○Fumiyoshi Tochikubo¹, Yusuke Nakagawa¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ.)

[20a-A32-9]

Optimization of film thickness for back-illuminated photocathode of nano-thick Au film

○Ryota Oshio¹, Kantaro Funakoshi¹, Akimitu Hatta¹, Sukma Wahyu Fitriani² (1.Kochi Univ. Technol, 2.Kyusyu Univ)

[20a-A32-10]

Dependence of Confinement of Photoemission-assisted Plasma on its Initial Electrode Structure

○(B)Haruhiro Naito¹, Hikaru Nishiyama¹, Takayuki Watanabe², Susumu Takabayashi¹ (1.NIT, Ariake College, 2.Tanabe Engineering)

[20a-A32-11]

Visualization of the plasma sheath with fluorescent particles and the electrostatic attraction between the particles and the sheath

○(M1)TIANXIANG WANG¹, M Inoue¹, T Taguchi², Y Oda¹, D Hiro¹, S Park¹ (1.Setsunan Univ, 2.Japan Atomic Energy Agency)

ドップラー分光による ECR プラズマから放出される水素原子の速度分布関数測定

Measurement of the Velocity Distribution Function of Hydrogen Atoms Emitted from ECR Plasma Using Doppler Spectroscopy

同志社大学院理工¹, ○(M2) 井ノ口雄矢¹, 和田元¹, 粕谷俊郎¹

Grad.School Sci.Eng. Doshisha Univ.¹, ○Yuya Inokuchi¹, Motoi Wada¹, Toshiro Kasuya¹

E-mail: ctwj0314@mail4.doshisha.ac.jp

1. 序論

HAD 法 (Hydrogen Attachment/Abstraction Dissociation) は水素ラジカルをイオンに反応させて MS/MS 分析を行う手法であり, 既存の MS/MS 分析とは異なるタンパク質のフラグメンテーションを得ることができる [1]. HAD 法では約 2000 °C を超えるタングステンフィラメントを使用した熱解離によって水素ラジカルを生成しているためフィラメントが非常に高温かつ損耗が激しい. ラジカル誘導解離の一種である OAD 法 [2] は酸素ラジカル生成に ECR プラズマを用いている. 本研究では OAD 法から着想を得て, HAD 法の実用化に向け, ECR プラズマによる水素ラジカルの生成を採用している. HAD 法の断片化を引き起こすために必要な高速水素ラジカルを生成するため, プラズマ点弧時にみられるイオンの高速成分をヒントにラジカル源の制御方法の検討を進めている. 高速ラジカルの生成効率の指標として水素原子の速度分布関数をバルマー α 線スペクトルのドップラー拡がりから測定する.

2. 実験装置

使用している ECR 源の断面図を Fig.1 に示す. クォーツ管外側に, 金メッキ加工がなされた銅リボンをスパイラル状に巻いたアンテナによって電力を供給する構造である. 放電管の中心軸上には複数の円形の磁石によって ECR 共鳴に必要な静磁場が構成され, アンテナから供給された 2.45 GHz のマイクロ波電力によって水素ガスを励起しプラズマを発生させる. マイクロ波電源はパルス幅変調によりアンテナの加熱を抑制している. 光ファイバーを放電管と同軸上に配置し, 水素プラズマの発光を高分解能

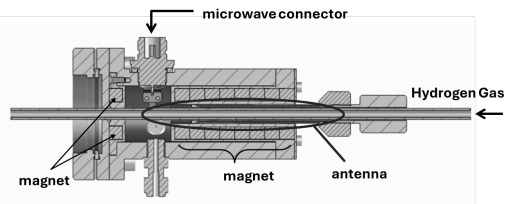


Fig. 1: ECR plasma source.

の回折格子型分光器に 0.05 mm のスリットを通して入射した. 測定した水素バルマー α のスペクトル線形状がガウス関数形状であるとき, その半値全幅を $\Delta\lambda_{1/2}$ としたときプラズマ温度 T との関係式は (1) で表される,

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\lambda_c \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{mc^2}} \tag{1}$$

k はボルツマン定数, c は光速, m は原子質量, λ_c はピークの中心波長である.

3. 実験結果

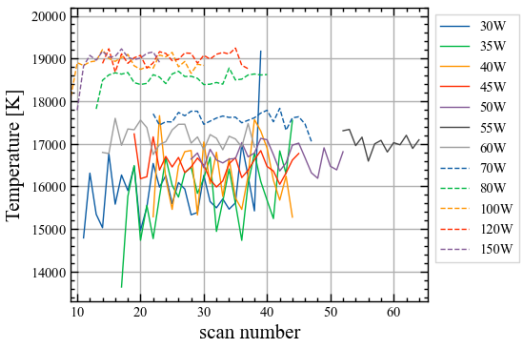


Fig. 2: Time evolution of ECR plasma temperature calculated from Doppler broadening.

CCD の露光時間を 100 ms, スキャン数を 100 回に設定し, 水素バルマー α 線スペクトルの連続取得によりプラズマ点呼消弧時の温度の時間発展を調査する. マイクロ波電源のパルス幅変調デューティー比を 10%, 変調周波数を 1000 Hz とし, 供給電力 35 – 150W の間で測定. そのドップラー拡がりから (1) により計算した温度 T の時間発展を Fig.2 に示す.

参考文献

[1] H. Takahashi. *et al.* Hydrogen attachment-/abstraction dissociation (HAD) of gas-phase peptide ions for tandem mass spectrometry. *Anal Chem.* **88**(7), 3810 (2016)
[2] H. Takahashi. *et al.* *Anal Chem.* **90**(12), 7230-7238 (2018)

多方向視野像を用いた不均一プラズマ発光の再構築

Reconstruction of Inhomogeneous Plasma Emission Using Multi-Directional Images

名大工¹, 名大低温プラズマ², 核融合研³ ○鈴木陽香^{1,2}, 泉涼太¹, 久蔵学¹, 豊田浩孝^{1,2,3}

Nagoya Univ.¹, cLPS, Nagoya Univ.², NIFS³,

○Haruka Suzuki¹, Ryota Izumi¹, Manabu Kyuzo¹, Hirotaka Toyoda^{1,2,3}

E-mail: suzuki.haruka.c3@f.amil.nagoya-u.ac.jp

半導体製造の歩留まり改善のため、プロセスプラズマ密度のウェハ面内均一性の向上が求められているが、静電プローブ等の擾乱を引き起こす計測手法はプラズマ空間分布評価への応用が困難である。そのため、非接触計測による空間構造評価や異常検出技術の確立が求められている。我々は、核融合分野におけるプラズマ構造評価にも応用されているトモグラフィ手法を用いて、複数方向からのプラズマ撮影をもとに、意図的に発生させた不均一プラズマ発光の構造再構築を試みたので報告する。

図1に上方から見た実験装置とカメラ配置の概略図を示す。真空容器(直径 300 mm)に Ar (20 sccm)を導入して容器内圧力を 20 Pa とし、容器中央の円形電極(直径 110 mm)に VHF 電力 (40.68 MHz, 100 W) を印加しプラズマを生成した。容器側面 90° 毎 3 方向にある石英観察窓から、カメラ (Basler ace2) を用いてプラズマ発光を撮影した。プラズマ生成を不均一にするために電極上に半円状の厚さ 5 mm の石英板及び同じ厚さの金属板を配置し、3 方向から写真撮影を行った (画像①-③)。装置構造上、カメラ視点の変更が困難であるため、半円板を回転させることにより、疑似的に 45° 方向の視野画像を取得するとともに (画像④-⑥、⑦)、画像②を左右反転させて対称方向の画像として使用した。

プラズマ再構築においては、縦 220 mm、横 220 mm、高さ 40 mm の直方体空間を 10 mm 立方体に分割した。分割した各立方体の輝度情報ベクトルを \mathbf{f} 、撮影画像輝度情報ベクトルを \mathbf{g} とし、これらを結び付ける固有カメラパラメータ行列を \mathbf{H} とするとき、関係式は $\mathbf{H}\mathbf{f} = \mathbf{g}$ となる。 \mathbf{H} は正方行列ではなく、また、 \mathbf{g} はノイズを含むため、Tikhonov-Philips 正則化を用いて、ベクトル \mathbf{f} は次式となる。[1]

$$\mathbf{f}(\alpha) = (\mathbf{H}^T \mathbf{H} + \alpha \mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{H}^T \mathbf{g}$$

ここで、 \mathbf{C} はラプラシアン行列であり、 α は任意の値 (正則化パラメータ) である。また、 \mathbf{H} は実験的および解析的に評価を行った。

例としてカメラ (b) を用いて撮影された画像②を図 2 に示す。金属板側の発光が石英板側の発光に比べて強度が高いことが確認できる。画像①-⑦と②の反転画像からなる疑似的 8 方向画像、及び画像④-⑦の疑似的 4 方向画像をもとに再構築を行った。電極に最も近い位置における発光の二次元分布を Fig.3 に示す。不均一構造が再現されており、視点数の増加により描画精度は向上した。



Fig.2. Plasma emission image .

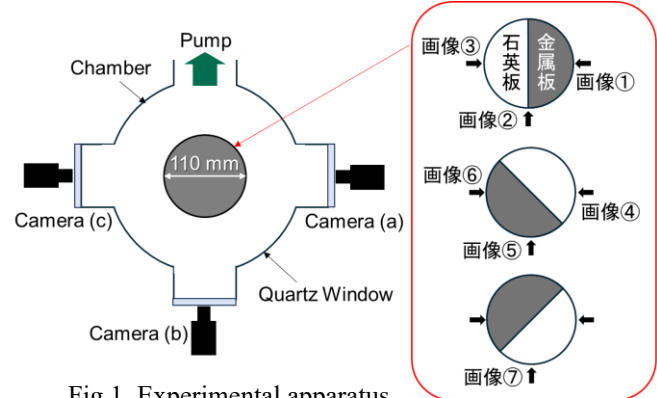


Fig.1. Experimental apparatus.

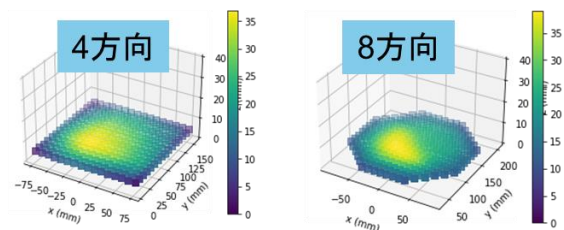


Fig.3. Reconstructed 2D in-plane profile.

[1] 岩間尚文, 大館暁: プラズマ・核融合学会誌, **82** (2006) 399.

謝辞 本研究の遂行にあたりご助言をいただきました藤井俊彰先生 (名古屋大学) に深く感謝を申し上げます。また、本研究の一部は核融合科学研究所一般共同研究(NIFS22KIIP007)により行われました。

対向円筒ターゲットを用いた高周波リング状磁化プラズマ生成に
及ぼす磁石配置の影響

Effect of magnet arrangement on RF ring-shaped magnetized sputtering
plasmas production using facing cylindrical targets

佐大院理工, O (M2) 近藤文太, 大津康德

Saga Univ., Bunta Kondo and Yasunori Ohtsu

E-mail: 23730014@edu.cc.saga-u.ac.jp

1.はじめに

デジタル化に伴い、半導体の需要が拡大している。今後、ますます半導体デバイスの大量生産が期待される。一方、半導体薄膜であるITO膜などの透明導電膜は、スマートフォン等様々な情報機器に広く使用されている。しかし、原料に希少金属であるインジウム(In)が使用されており、資源の枯渇が懸念されている。ITO膜の代替材料として、AZO(アルミニウム混合酸化亜鉛)膜合成に関する研究が進んでいる[1]。AZO薄膜合成にはマグネトロンスパッタ法が広く利用されるが、高エネルギースパッタ粒子や酸素負イオンの影響により、AZO膜の抵抗率が不均一になる課題が残されている[2]。

本研究では、その課題を解決するために、直径の異なる2つの円筒ターゲットを対向に配置させる対向円筒ターゲットを用いたリング状磁化プラズマ装置を開発した[3]。しかしながら、高価なネオジム磁石を多数使用しており、実用化において高コストとなっている。今回の報告では、磁石の個数を削減させるために、リング状磁化プラズマ生成に及ぼす磁石配置の影響を検討した。

2. 実験方法

本研究で使用した対向円筒型ターゲットは、ZnOとAl₂O₃(2wt%)の焼結体を用いており、内径70.2mm、外径76.2mmのターゲットと内径95.6mm、外径101.6mmのターゲットを向かい合わせ、リング状ホロー溝内設置した[3]。Arガス圧力や高周波電力(13.56MHz)を変化させた時のプラズマの放電特性と発光画像を測定した。図1(a)、(b)に、本研究で検討した2種類の磁石配置AとBを示す。直径6mm長さ10mmのネオジム製円筒磁石を8個使用した。プラズマ分布はデジタルカメラ及びAr干渉フィルターを用いてその発光画像を計測し、画像ソフトウェアImageJを用いて、発光強度の解析を行った。

3. 実験結果と考察

図2(a)と(b)は、それぞれ図1(a)と(b)の磁石配置AとBにおけるプラズマ発光画像を示す。実験条件はArガス圧力0.5Pa、高周波電力100Wである。図2を見るとわかるように、プラズマの発光強度と分布に大きな差がある。図2に示すように、磁石配置Aでは全体的に発光していることが分かる。一方、磁石配置Bでは、リング溝内に4か所に強い線状の局所的な発光を示している。いずれの発光分布の発生要因として、 $E \times B$ ドリフト効果(E :電界、 B :磁

界)が影響していると考えられる。

4. まとめ

これまでの研究[3]で使用した磁石個数を削減し、リング状磁化プラズマの生成に及ぼす2つの磁石配置の影響を検討した。その結果、磁石配置Aにおいて、ホロー溝内に高密度プラズマの生成が期待できることが分かった。今後、このプラズマを用いて、AZO膜合成を行う予定である。

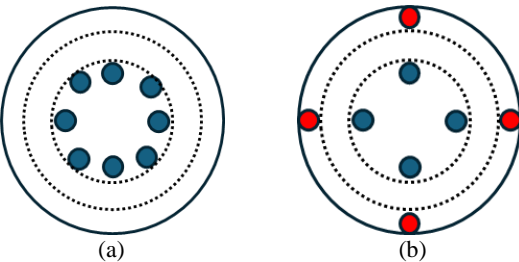


Fig.1(a) and (b) Magnet arrangements A and B, respectively.

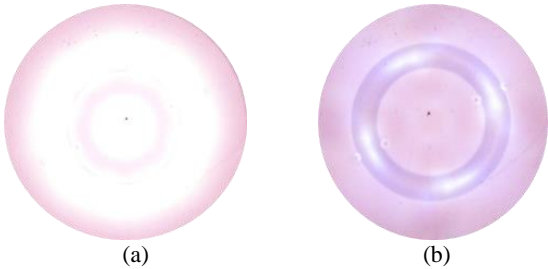


Fig.2 (a) and (b) Plasma emission images for the magnet arrangement A and B, respectively.

参考文献

[1] T. Minami, H. Sato, H. Imamoto, and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L257 (1992).
[2] F. Richter et al, Surf. Coat. Technol. 204, 845 (2009).
[3] T. Sumiyama, T. Fukumoto, Y. Ohtsu and T. Tabaru, AIP Advance 7, 055310(2017).

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP22H01196, JP23K17678 and JP23K22467 の助成を受けたものである。

PFA ターゲットを用いた高周波マグネトロンプラズマの空間分布

Spatial distribution of radio-frequency magnetron plasma with PFA target for hydrophobic film preparation

佐大院理工¹, 阪電通大², 佐大海エネ³ ◯(M1) 久野凌平¹, 大津康德¹, 安永 健², 池上康之³

Saga Univ.¹, OECU², Saga Univ. IOES³, ◯Ryohei Kuno¹, Yasunori Ohtsu¹, Takeshi Yasunaga²,

Yasuyuki Ikegami³

E-mail: 23730012@edu.cc.saga-u.ac.jp, ohtsuy@cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

工場などで使用されている熱の約 65%以上は未利用であり、特に、工場からの廃熱温度は 100～150℃と低温度廃熱が多くを占めている。この低温度廃熱を熱源として発電に利用するためには、小型で高性能なプレート式熱交換器が有効である。しかし、プレート間の狭い流路内では、凝縮液膜が支配的な熱抵抗となり、その凝縮液が表面張力でプレート間に留まり、発電性能の低下を招いている。この熱抵抗の有効的な解決策として、伝熱面の濡れ性、即ち、撥水伝熱面が有効である[1]。

本研究では、これまで、フッ素樹脂ターゲットを用いた高周波マグネトロンスパッタ装置を用いてプレート伝熱面に撥水处理を行い、凝縮熱伝達を計測した結果、未処理プレートに対して凝縮熱伝熱性能が最大 2.2 倍向上した[2]。しかしながら、製膜した撥水膜の分布が不均一であり、その分布が伝熱性能に及ぼす可能性がある。また、長時間使用により、膜剥離も生じている。これらは、製膜時の基板へ入射するイオンのフラックス分布が重要な要因と考えられる。

今回は、高周波マグネトロンスパッタプラズマにおいて、静電プローブを用いて計測したイオン飽和電流の空間分布について報告する。

2. 実験方法

実験条件は、高周波(RF:13.56MHz)電力 50W、アルゴン圧力 0.1、0.3、0.5Pa とした。ターゲットはリサイクル可能な熱可塑性樹脂である PFA を用いた。イオン飽和電流は、静電プローブに、装置壁に対して負の直流電圧を印加した際に流入するイオン電流をデジタルオシロスコープにより、128 回平均して計測した。静電プローブへの PFA 樹脂薄膜の堆積を避けるために、直流電源より高温に加熱した。測定範囲は、半径方向 $r=0 \sim 60$ mm、ターゲットからの距離 $z=10 \sim 60$ mm とした。

3. 実験結果と検討

図 1 に電力 50W、アルゴン圧力 0.5Pa におけるイオン飽和電流の空間分布結果を示す。図 1 に示すように、イオン飽和電流は、ターゲット近傍の

$z=10 \sim 15$ mm で、ドーナツ状マグネトロンプラズマが発生している $r=20 \sim 40$ mm の間と中心部分の $r=0 \sim 5$ mm 付近でピーク値を示している。更に、ターゲットから離れる($z=30 \sim 35$ mm)にしたがって、 $r=10 \sim 20$ mm 付近で高くなる分布となる。その後、 $z=60$ mm の位置ではイオン飽和電流はほぼ均一な分布を示している。

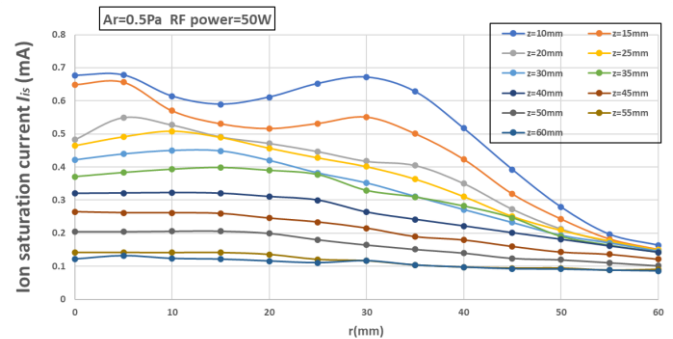


Fig.1 Radial profile of ion saturation current at various axial distances at Ar pressure of 0.5 Pa and RF power of 50 W.

4. まとめ

本研究ではフッ素樹脂ターゲット PFA を用いた高周波マグネトロンプラズマにおいて、静電プローブを用いてイオン飽和電流の空間分布計測を行った。その結果、ターゲット近傍では、不均一分布となり、ターゲットから $z=60$ mm 離れた位置で、最も均一性が高くなることが分かった。今後は、製膜実験を行い、この結果と膜厚分布などとの関係性を明らかにする予定である。

参考文献

- [1]安永 健、日本海水学会誌(2024) Vol.78 pp.38-43.
- [2]安永 健、大津康德、2022 年度 JKA 機械振興補助事業 研究概要。

謝辞

本研究は 2022 年度 JKA 及び JSPS 科研費 JP22H01196、JP23K17678、JP23K22467 の助成を受けたものである。



トモグラフィック発光分光計測とアルゴン衝突輻射モデルにもとづく CF₄/O₂/Ar プラズマの電子温度・電子密度・EEDF の位置分布診断

Positional distribution diagnosis of electron temperature, electron density, and EEDF of CF₄/O₂/Ar plasma
based on tomographic optical emission spectroscopic measurement and argon collisional-radiative model

東工大¹, 学振 DC², アルバック³ ○(DC)山下 雄也^{1,2}, 土居 謙太³, 清田 哲司³, 叶 宇晨¹,

島谷 和希¹, 何 文涛¹, 羽生 陽向¹, 菊地 航行¹, 櫻井 彩貴¹, 根津 篤¹, 赤塚 洋¹

Tokyo Tech¹, JSPS DC², ULVAC³, ○Yuya Yamashita^{1,2}, Kenta Doi³, Tetsuji Kiyota³, Yuchen Ye¹,

Kazuki Shimatani¹, Wentao He¹, Hinata Hanyu¹, Wataru Kikuchi¹, Ayaki Sakurai¹,

Atsushi Nezu¹, and Hiroshi Akatsuka¹

E-mail: yamashita.y.an@m.titech.ac.jp

1. はじめに

四フッ化メタン(CF₄)および酸素(O₂)を材料ガスとするプラズマは、エッチングで汎用されている。同プラズマの発光分光計測(OES)による診断の実現は、プロセスを理解する上で重要である。しかしながら、同プラズマの原子分子過程モデルは非常に複雑であり、同モデルに基づいたOES診断は容易ではない。そこで本研究では、同プラズマにアルゴン(Ar)を添加し、Ar 中性原子の原子分子過程に着目することで診断を試みた。CF₄/O₂/Ar 誘導結合プラズマを対象にトモグラフィック発光分光計測し、電子温度 T_e 、電子密度 N_e 、および一般化電子エネルギー分布関数(EEDF)のパラメータ γ の位置分布診断を実現したので報告する。

2. 実験

図1に示す誘導結合プラズマ装置 (アリオス製, チャンバ内寸 $\phi 177.5 \times H 211.8$ mm (最大部), 発振周波数 13.56 MHz (誘導結合アンテナ), 12.5 MHz (基板ステージバイアス), バイアスステージ外径 291 mm) により, CF₄/O₂/Ar プラズマを生成した。全圧 $p = 0.5 - 3$ Pa とし, 全圧に対する O₂ 分圧 $p_{O_2} = 4.8 - 20\%$, Ar 分圧 $p_{Ar} = 0 - 33\%$, 高周波電力 $P_a = 250 - 400$ W (誘導結合アンテナ), $P_b = 0 - 100$ W (ステージバイアス) と変化させた。基板直上 12 mm の水平面内を視線とするよう, レンズ付ファイバを 34 本 配置しマルチチャンネル分光器 (堀場製作所製, UV-M135A) により大気側窓面における分光放射輝度 $L_{air}(\lambda)$ の視線依存性を測定した。

3. 解析

$L_{air}(\lambda)$ を入力とし, 窓における屈折を補正の上, 真空側窓面における分光放射輝度の視線依存性を算出した。次に制約正則化法にもとづく分光

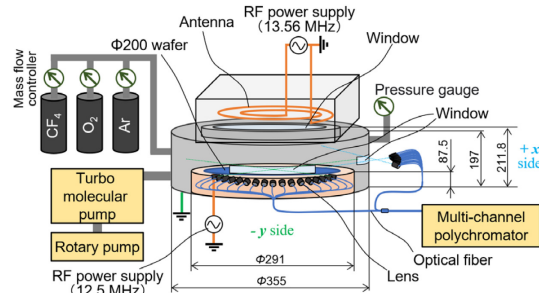


Fig.1 Schematic diagram of experimental system

トモグラフィ計算[1]により, 分光放出係数の位置分布を得た。さらに, 線スペクトルの放出係数から Ar 原子の励起準位数密度 n_i を求めた。 n_i を入力値として, Ar 衝突輻射(CR)モデル[2]にもとづき, T_e , N_e , および一般化電子エネルギー分布関数のパラメータ γ をパラメータフィッティングとすることで, それらの位置分布を診断した。

4. 結果と考察

図2に, $p = 1$ Pa, $p_{O_2} = 18.8\%$, $p_{Ar} = 6.3\%$, $P_a = 400$ W, $P_b = 0$ W における, T_e の診断結果を示す。同例において, $\gamma = 0.82 - 1.2$, $N_e = 1.1 - 2.0 \times 10^{13}$ cm⁻³ であった。同例では, Ar CR モデルの計算において, Ar の基底準位数密度は理想気体の状態方程式にもとづき Ar 分圧により決定し, Ar 原子温度 = 400 K, プラズマ半径 = 6.265 cm と仮定した。なお, $\gamma = 1$ (Maxwell 分布) と仮定し, T_e , N_e の 2 パラメータでフィッティングしたところ解が収束せず, γ もフィッティングすることで同図の通り探索できた。このことは, EEDF の非平衡性を示唆している。紙面の都合上割愛した, p , p_{O_2} , p_{Ar} , P_a , および P_b に対する依存性を含む診断結果, ならびに原子分子過程モデリングにおける計算条件依存性は, 講演にて述べる。

謝辞

本研究は, JSPS 科研費 JP23KJ0884 の助成を受けた。

参考文献

- [1] Y. Yamashita, et al, *J. Vac. Sci. Technol. A* **42**, 023003 (2024).
- [2] J. Vlček, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 632 (1989).

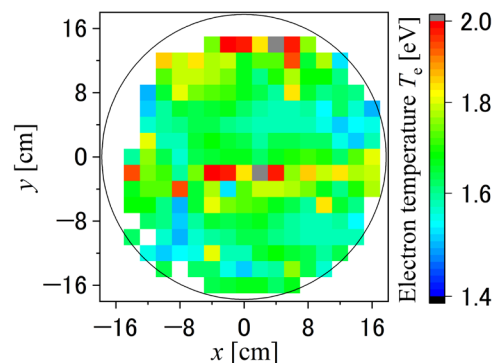


Fig.2 Position dependence of electron temperature

溶鉄上のアークプラズマの発光スペクトル及び温度分布に対する雰囲気温度の影響

Influence of Ambient Temperature on Emission Spectrum and Temperature Distribution of Arc Plasma above Molten Iron

東大院新領域 ○宗岡 均、郡司 崇秀、伊藤 剛仁、寺嶋 和夫

The Univ. of Tokyo ○Hitoshi Muneoka, Takahide Gunji, Tsuyohito Ito, and Kazuo Terashima

E-mail: muneoka@plasma.k.u-tokyo.ac.jp

【背景・目的】 鉄鋼業は世界の産業界の CO₂ 排出量の約 25%を占めており[1]、カーボンニュートラル (CN) に向けた取り組みが急務となっている。その中で、炭素還元製鉄 (高炉法) から水素還元製鉄への転換が模索され、水素還元鉄の溶解手法として、アークプラズマ加熱による溶解炉 (電炉) が注目されている。電炉法は、鉄スクラップの溶解によるリサイクル・廃棄物処理手法として既に確立された製鉄法であり、現在でも世界の鉄鋼生産量の約 3 割を担っているが、CN の実現に向けては、従来の電炉法の限界を超えた品質水準の達成と大幅な生産量の拡大が求められている。その鍵を握るのが、電炉アークと溶鉄の相互作用の解明と制御であり、アークプラズマの「熱」だけでなく「反応」も活用するようなプロセス構築が望まれている。例えば、アーク中の窒素活性種と溶鉄の反応性の制御が重要な課題の一つとして挙げられている[2]。本研究では、既往研究の多いアーク溶接とは異なり、電炉内の雰囲気温度が高温であることに着目し、発光スペクトルとアーク温度分布の雰囲気温度による差異を評価した。

【実験】 図 1 に示すように、抵抗加熱炉 (横型管状炉) 内にアーク実験設備を構築し、黒鉛坩堝で電解鉄に黒鉛粉末 (2.4 g) を添加して、Ar 雰囲気で約 60 g 溶解した。その後、Ar/N₂ 混合気体を炉内に導入し、炉内の雰囲気温度を 1700 K に維持しながら、直流アーク (電流 12 A、電圧約 10-20 V) を生成した。バンドル光ファイバーを用いて炉の側面から発光スペクトルを同時測定し、各発光種の発光強度分布を求めた (測定領域: 直径約 150 μm×27 箇所)。さらに、分光測定と同時に取得した写真を解析し、陽極 (溶鉄) とアークの接触部の中心を原点、アーク伸長方向を Z 軸とした直交座標系に変換し、アーク長が 1 となるように規格化した。これにより、アークが高速で動き回りアーク長が時々刻々と変わる状態でも、複数回の発光スペクトルを重ねて比較できるようになった。この手法を用いて、100 回以上測定を行うことで、各発光種の発光強度とアーク温度分布を評価した。同じ装置を用いて、室温 (300K) でも同様に固体鉄上のアークプラズマ実験を実施し、比較を行った。

【結果・考察】 窒素を含む発光種として、CN (Violet system)、NO (γ system)、N 原子の発光強度の空間分布を評価した。最も不安定な N 原子の発光は陰極 (上部黒鉛電極) 付近に局在しており、雰囲気温度が高温 (1700 K) の方が室温よりも発光領域が広がっていた。一方、最も安定な NO ラジカルの発光分布は逆に室温付近で広がりが大きかった。また、Fe I の 2 線強度比法[3]を用いて評価したアーク温度分布は、今回の実験条件では室温と高温で大きく異なり、室温では陽極付近が拡張モードであり、TIG 溶接等と類似した温度分布形状であった。一方、高温雰囲気では収縮モードであり、陽極側の冷却が強いことが示唆された。このようにアーク温度は 10000 K を超え、雰囲気温度よりも遥かに高温の条件であるにも関わらず、雰囲気温度によってアークの挙動が大きく異なることがわかった。この結果は、高温雰囲気における電炉アークと溶鉄の相互作用の研究のためには、従来の溶接研究が対象としなかったような高温実験の必要性を示唆していると考えられる。

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 21K20479、JFE21 世紀財団・鉄鋼技術研究助成による助成を受けたものです。

【引用文献】 [1] International Energy Agency (IEA). “Iron and Steel Technology Roadmap. Towards More Sustainable Steelmaking” (IEA, 2020). [2] F. Zhang, J. Li, W. Liu, and A. Jiao., Materials **16** (2023) 33. [3] M. Shigeta et al: Welding International, 31 (2017) 669.

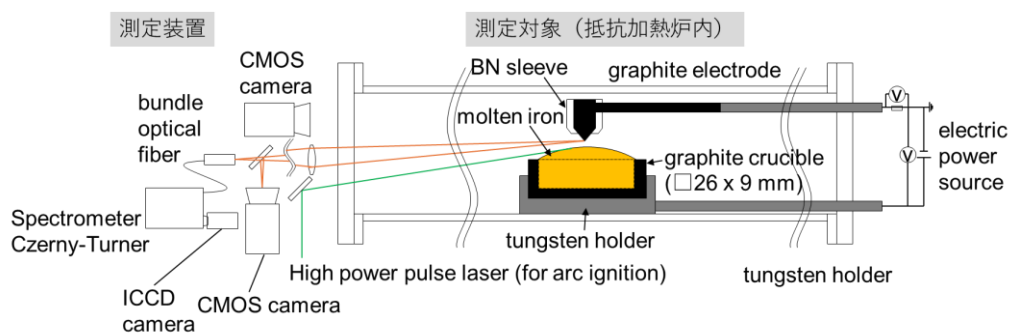


図 1 抵抗加熱炉内における溶融鉄上のアーク実験系の模式図

実空間・速度空間・位相空間における荷電粒子のドリフト速度

Drift velocity of charged particles in real, velocity, and phase spaces

慶応大学 真壁 利明

Keio University Toshiaki Makabe

E-mail: makabe@keio.jp

荷電粒子のドリフト速度は流体モデルによるシミュレーションで最も基本的なパラメータで、長い研究の歴史がある。荷電粒子の輸送パラメータは、流動平衡のもとで実験、理論、シミュレーションから求まりデータとして蓄積されている。

反応性ガスを原料とした低温プラズマでは、出生死滅過程を伴う反応性粒子の時空間特性が表面反応の重要なカギとなり、電氣的負性プラズマでは、荷電粒子が従来の常識を超えた高い実効換算電界のもとで輸送されている[1]。

従って、より高い換算電界における荷電粒子の輸送パラメータが必要となる。70年代後半、田頭ら[2]は電離や電子付着がある場合、電子のドリフト速度は実空間と速度空間で観察すると、その値が異なることを実空間で定式化した。今世紀に入り、正負イオンのドリフト速度にも同様な特性が現れることがMCCから予測されている。この口頭発表では、

- 1/ 荷電粒子スオームが小さな密度勾配をもち、
- 2/ 媒質ガスがコールドガス近似できる

「荷電粒子ーガス系」において、実空間、速度空間、位相空間、それぞれにおけるドリフト速度の相互関係を、位相空間ボルツマン方程式から定式化し、一般的に論じる。

[1]. Makabe T 2019 JJAP 58, 110101; 2023 JPD 56, 045203.

[2]. Tagashira T, Sakai Y, and Sakamoto S 1977 JPD 10, 1051.

誘電体バリア放電の数値解析における次元の影響の考察

Discussion on Dimensional Effects in the Numerical Analysis of Dielectric Barrier Discharges

都立大院システムデザイン ○ 朽久保文嘉, 中川雄介

Tokyo Metropolitan Univ., ○ Fumiyoshi Tochikubo, Yusuke Nakagawa

E-mail: tochi@tmu.ac.jp

ストリーマ放電や誘電体バリア放電は大気圧下における代表的な放電形態であり、いずれもストリーマの進展を伴うパルス的な放電となる。特に、誘電体バリア放電は平行平板型、沿面型など、電極と誘電体の配置によって多様な形態を実現でき、また、誘電体上での電荷蓄積によって確実にアークやスパークへの転移を抑制できるので、広く応用される。誘電体バリア放電における放電および化学反応の進行の理解において数値解析は有効な手法であり、多くの研究が行われている。平行平板電極間の誘電体バリア放電では多数のフィラメント放電が発生するが、いずれも枝分かれがほぼない直線的な放電であるので、数値解析においては1本のフィラメント放電を軸対称2次元で解析する手法が一般的である [1]。一方で、誘電体上を進展するストリーマ放電は本質的にはその形状から3次元解析が必要となり、数値計算の実現が困難となる。誘電体上を進展する沿面型放電ではあるが、放電が進展する領域を制限することで実質的に2次元解析を可能とした研究もあるが [2]、一般化できるものではない。2次元解析と3次元解析で、結果に最も影響が現れるのは電界である。例えば3次元 (x, y, z) で記述すべき系を2次元 (x, y) で記述したとき、 z 方向には均一性を仮定したことによる電界分布の違いが生じ、これが電離係数や移動度等のパラメータにも影響するのでプラズマ密度やラジカル生成量にも影響することとなる。本来は3次元で記述すべき系を2次元で解析した場合、どのような違いが定量的に現れるのかを検討する必要がある。よって本研究では、円柱座標 $(r-z)$ と直角座標 $(x-y)$ の2次元で解析した結果の比較検討を行うことにより、2次元解析のエラーがどの程度か、どのような点に注意すれば定量的にも有効な議論が可能かについて検討を開始した。具体的には大気中でギャップ 1 mm の誘電体バリア放電中のシングルフィラメントに対し、直流電圧を印加した際の放電進展過程を検証している。詳細な結果の比較については当日に報告する。

なお、本研究は科研費 (24H02249) の支援を得て進めている。

参考文献

[1] F Tochikubo *et al* 2009 Jpn. J. Appl. Phys. 48, 076507

[2] J Jánský *et al* 2021 Plasma Sources Sci. Technol. 30 105008

裏面照射ナノ膜厚金薄膜光電陰極の膜厚最適化

Optimization of film thickness for back-illuminated photocathode of nano-thick Au film

高知工科大¹, 九大² ○(M1)大塩 亮太¹, (B)船越 貴太郎¹, 八田 章光¹,

スクマ ワイユ フィットリアーニ²

Kochi Univ. Technol.¹, Kyusyu Univ.², °Ryota Oshio¹, Kantaro Funakoshi¹, Akimitu Hatta¹,

Sukma Wahyu Fitriani²

E-mail: 285028g@gs.kochi-tech.ac.jp

1. はじめに

筆者らは石英ガラスにナノ膜厚金薄膜を成膜し、ガラス裏面から UV 光を照射する光電陰極を用いて、大気圧でガス種に依らず安定した直流放電が可能であることを確認した[1]。裏面照射の光電陰極はナノ膜厚の金薄膜を透過する UV 光が一部吸収されて光電子を励起放出する。本研究では高真空中で光電子放出電流を測定し、放出電流が最大となる膜厚を調べる。

2. 実験方法

縦横 4cm×3cm 厚さ 2mm の石英ガラスに DC マグネトロンスパッタ法で金を成膜する。Ar 圧力 10Pa で成膜レートは 0.5nm/s 程度である。中央部の直径 20mm の領域は成膜時間を 10～25 秒で変化させてナノ膜厚の光電陰極とし、周辺部は成膜時間 5 分で給電用電極を形成する。光電陰極面側を 10⁻⁴Pa 以下まで真空排気し、裏面の大气圧側から 172nm エキシマランプ約 20mW/cm²を照射、光電陰極に電圧を印加して真空側で約 1cm 離れた接地アノードとの間で電圧電流を測定した。

3. 結果と考察

金薄膜光電陰極の吸光度スペクトル (図 1) より 280nm 付近にピークを持つ吸光度が成膜時間に概ね比例して増加することが確認できる。励起光の 172nm における吸光度は使用した分光光度計の測定範囲外であるが、膜厚に比例した吸光度が予想される。電圧電流特性 (図 2) では、成膜時間 10 秒では光電子放出が小さく、他のサンプルでは大きな違いが見られない。膜厚と吸光度および透過率、光電子放出電流の関係について、今後考察を行う。

参考文献[1] Sukma Wahyu Fitriani et al.: APEX 15 (2022) 116001.

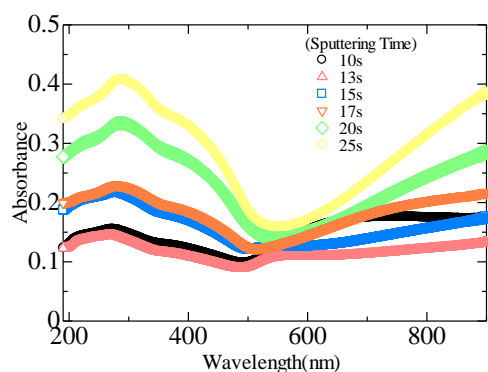


図 1 成膜時間の違いによる吸光度スペクトル

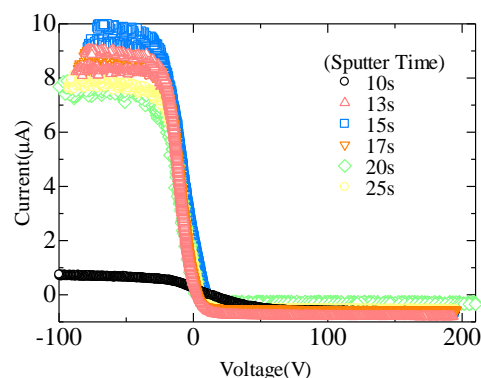


図 2 成膜時間の違いによる I-V 特性

光電子制御プラズマの閉じ込めの初期電極構造依存性

Dependence of Confinement of Photoemission-assisted Plasma

on its Initial Electrode Structure

有明高専¹, 田辺工業², [○](B3)内藤 陽大¹, (B2)西山 輝¹, 渡辺 貴之², 鷹林 将¹

NIT, Ariake College¹, Tanabe Engineering², [○]Haruhiro Naito¹, Hikaru Nishiyama¹,

Takayuki Watanabe², Susumu Takabayashi¹*

*E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

光電子制御プラズマは、放電開始トリガーの初期電子に豊富な光電子を用いていることが特長である。光電子は、基板に紫外光(172 nm)を照射することにより発生させている。放電は紫外光照射部位に限定されるため、放電電圧と電流密度を精密に評価できる。これまで我々は、光電子制御グロー放電(PAGD)領域の一定電圧下において Si 電極放電電流の圧力依存性を測定したところ、PAGD プラズマが紫外光照射範囲よりも集光し、かつ電流密度が著しく増大して閉じ込められることを見出した。今回は、石英カバーにより幾何学的に規制される初期電極面積が本現象へ与える影響について調べた。

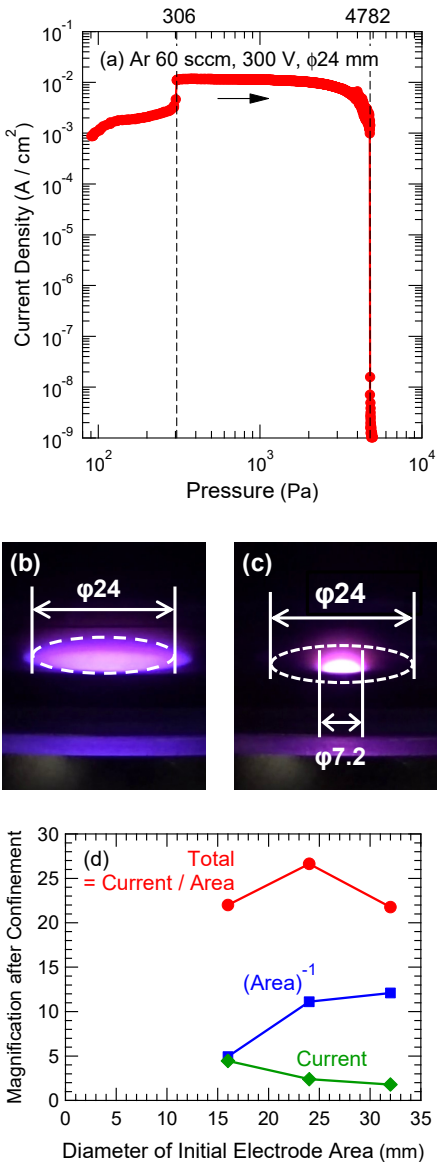
Figure (a)に、初期電極面積の直径を $\phi 24$ mm とした際の Ar 60 sccm 雰囲気中印加電圧 300 V における電流密度-圧力曲線を示す。圧力は低压側からスキャンしていった。306 Pa において、電流値が 1.8 倍に増大した。その圧力までは Figure (b)に示すように面積一様にプラズマが観測されていたが、電流が増大した同圧力において、Figure (c)に示すようにプラズマは $\phi 7.2$ mm へと閉じ込められた。この状態は 4782 Pa まで維持された。Figure (d)に、プラズマ閉じ込め前後の実質電流密度比(Total)、放電面積比の逆数((Area)⁻¹)、および電流比(Current)への初期電極面積直径の影響を示す。これらの関係は、Total = Current / Area で表される。この結果より、実質電流密度は、初期電極直径

に対して極大値を持っていることが分かる。

謝辞: 本研究は、競輪の補助(2024M-435)を受けて実施した。

参考文献: R. Tsukazaki et al., J. Vac. Sci. Technol. B **42**, 034201 (2024); 鷹林他, 特願2023-142496 (2023).

Figure. (a) Current–pressure curves for a Si substrate at 300 V in 60-sccm Ar. The Si electrode is a $\phi 24$ -mm circle. Photographs (b) before and (c) after the plasma confinement. (d) Relationship between magnification after the plasma confinement and the diameter of the initial electrode area.



蛍光微粒子を用いたプラズマシースの可視化と微粒子・シース間引力

Visualization of the plasma sheath with fluorescent particles

and the electrostatic attraction between the particles and the sheath

摂南大理工¹ JAEA², [○](M1) 王天翔¹, 井上雅彦¹, 田口俊弘², 小田靖久¹, 廣大輔¹, 朴商云¹

Setsunan Univ.¹, Japan Atomic Energy Agency²,

[○]T.X. Wang¹, M. Inoue¹, T. Taguchi², Y. Oda¹, D. Hiro¹, S.W. Park¹

E-mail: 24m802tw@edu.setsunan.ac.jp

当研究室では、RF(13.56MHz)放電プラズマのシース中に浮遊した微粒子がテフロンパイプに吸い込まれる現象を見出している¹。そのメカニズムを解明し制御するためにはテフロンパイプ周辺のシース構造や電界分布を調べる必要がある。このため紫外光励起蛍光微粒子を用いたシースの可視化を行い、テフロン板の挿入によるシース構造の変化を観察した。真空チャンバー内の電極構造とテフロン板の配置を Figure1 に示す。公称粒径 $10\mu\text{m}$ の蛍光微粒子（緑色発光）をプラズマ中に投下すると、Figure2 に示すように微粒子はシース端より高い位置には浮遊できず、シース端のラインに沿って流れ落ちていく。テフロン板の挿入によりシース構造が変化することがはっきり確認できた。また、一般にシース電界はプラズマから物体に向かうため、負に帯電した微粒子は物体から離れる方向へ力を受けるが、今回の実験では、テフロン板の下側のシースにぶら下がっている粒子の存在がはっきり確認できた。これはシースと微粒子の間に静電引力が働いていることを示しており、このことが微粒子吸収メカニズム解明のヒントになると考えている。

¹井上雅彦, 唐木裕馬, 陳天鵬, 摂南大学融合科学研究所論文集 5 (2019) 57-66.

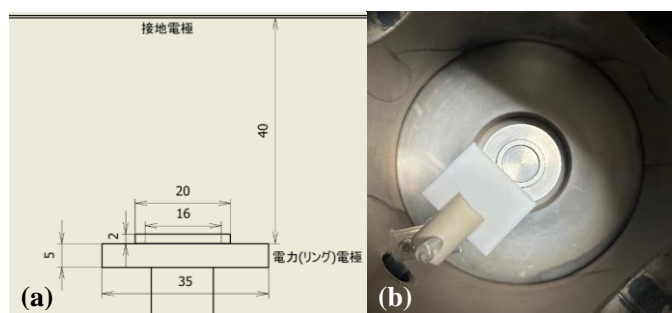


Figure 1 真空チャンバー内部電極構造(a) & テフロン板の配置

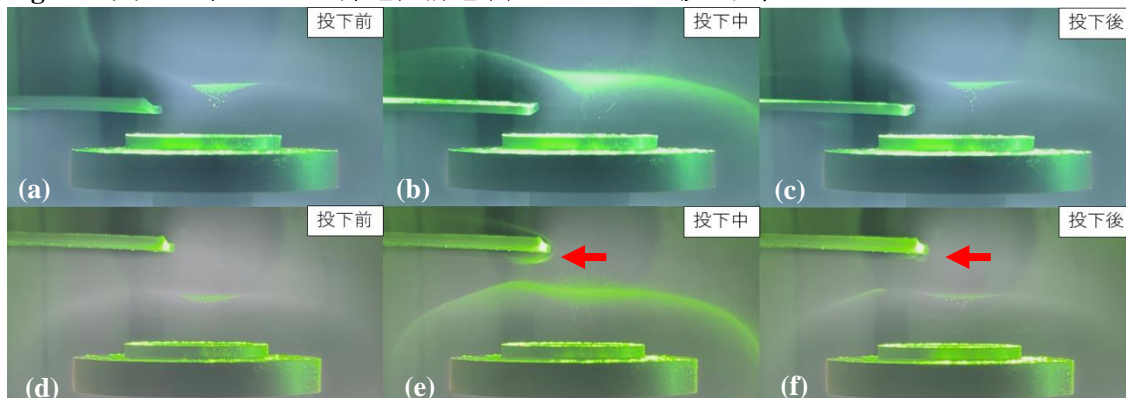


Figure 2 テフロン板に発生したシース形状とぶら下がり粒子の確認 60Pa, 13.56MHz, 8W

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.1 Plasma production and diagnostics

[20p-A32-1~11] 8.1 Plasma production and diagnostics

[20p-A32-1]

Active controls of electron temperature and electron density in laser-produced Sn plasmas for EUV light sources using collective Thomson scattering

○(M2)Tamaki Nakayama¹, Kentaro Tomita¹, Yiming Pan¹, Itsuki shinoda¹ (1.Hokkaido Univ.)

[20p-A32-2]

Measurement of Water Molecule Density in Low-Pressure H₂O Plasma by Infrared Laser Absorption Spectroscopy

○Yuki Odo¹, Yuki Kihira¹, Qiming Wang¹, Miyako Hada¹, Takumi Moriyama¹, Yuhei Sakaguchi¹, Junki Morozumi², Michiru Sasahara², Keiichirou Urabe² (1.HORIBA STEC, 2.Kyoto Univ)

[20p-A32-3]

Absolute Densities of Neutral Molecules in Inductively Coupled Nitrogen/Water Vapor Plasma

○(M2)Kyohei Kita¹, Yoshinobu Inagaki¹, Koichi Sasaki¹ (1.Hokkaido univ.)

[20p-A32-4]

Development of rotational multi-magnetron sputtering plasma for an effective target-utilization

○Himeko Umeda¹, Yasunori Ohtsu¹ (1.Saga Univ.)

[20p-A32-5]

Production of high-density hydrogen RF plasma using hybrid hollow electrode with cylindrical and ring-shaped grooves and permanent magnets

○Kengo Tazume¹, Yasunori Ohtsu¹ (1.Saga Univ.)

[20p-A32-6]

Influence of Air-Impurity Concentration on High-Pressure Helium Plasma Generated in a Closed Glass Cell

○Koichi Kishimoto¹, Minami Toyoda¹, Koji Eriguchi¹, Keiichiro Urabe¹ (1.Kyoto Univ.)

[20p-A32-7]

Lifetime of remaining hydrogen atoms after the termination of atmospheric-pressure Ar/H₂ plasma jet

○Yoshinobu Inagaki¹, Yamakawa Tsukasa¹, Sasaki Koichi¹ (1.Hokkaido Univ.)

[20p-A32-8]

High Density Synthesis and Measurement of NO₃ Radical Using Air Plasma

○Shohei Kawano¹, Shota Sasaki¹, Keisuke Takashima¹, Toshiro Kaneko¹ (1.Grad.Sch.Tohoku Univ.)

[20p-A32-9]

Gas-Phase OH Radical Distribution Measurement at the Interface of Plasma Exposed High-Speed Water Column Flow Using Laser Induced Fluorescence

○Kazuki Takeda¹, Shota Sasaki¹, Keisuke Takashima¹, Toshiro Kaneko¹ (1.Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.)

[20p-A32-10]

Elucidation of the rate-limiting process of Faraday current across the atmospheric pressure plasma | water interface

○(M2)Yousuke Kinoshita¹, Koichi Sasaki², Yuko Yokoyama¹, Naoya Nishi¹, Tetsuo Sakka¹
(1.Kyoto Univ., 2.Hokkaido Univ.)

[20p-A32-11]

Real-time Detection of Radicals at Plasma/Liquid Interfaces by Spin Trapping Method

○Kenichi Inoue¹, Takashi Kondo¹, Kenji Ishikawa¹, Masaru Hori¹ (1.Nagoya Univ. cLPS)

協同的トムソン散乱法を利用したレーザー生成 EUV 光源用 Sn プラズマ
内電子温度・密度の能動的制御

Active controls of electron temperature and electron density in laser-
produced Sn plasmas for EUV light sources using collective Thomson
scattering

北大工 中山 珠樹[○], 篠田 樹, パン イーミン, 富田 健太郎

Hokkaido Univ.

[○]Tamaki Nakayama, Itsuki Shinoda, Yiming Pan, Kentaro Tomita

E-mail: tomita.kentaro@eng.hokudai.ac.jp

1. はじめに

パルス状 (ナノ秒を想定) レーザーを用いることで Sn 金属は容易に多価電離プラズマ状態となる。レーザー強度が 10^{11} W/cm^2 程度であれば Sn イオンの平均価数は 10 価程度となり、その時に放射される波長 13.5 nm ($\pm 1\%$ 幅) の光は、反射効率が高い多層膜干渉ミラーの存在により、最先端の半導体露光技術 (EUV 露光) に利用可能となる。EUV 露光は今後、継続的な EUV 光出力の増加とともに露光システム全体の大幅な低消費電力化の両立が望まれている。この課題の解決には電気・光変換効率の高いレーザーで EUV 光源を生成することと、そこから放射される EUV 発光効率 (レーザー光から EUV 光への変換効率) の向上の両立が不可欠であり、光源プラズマ制御・最適化は重要な研究テーマとなる。

現在実用化されている EUV 光源 (レーザー生成スズプラズマ) の高効率化のためには、EUV 放射率・自己吸収率に直結するプラズマの電子温度・密度分布の制御が本質となる。EUV 光源として最適な温度 ($25\text{--}40 \text{ eV}$) と密度 (イオン密度として 10^{24} m^3 程度) 領域を積極的に達成するために、過去にはターゲット形状や、レーザー照射手順などに様々な工夫がされ、実際に EUV 光量の増加が報告されている。しかし、EUV 発光量を決定づける電子温度や密度の実測が困難なため、詳細な検証はなされていない。

2. 実験方法

このような背景の元、本研究ではこれまで不明であった電子温度・密度を明らかにしつつ、Sn プラズマの制御を行う実験を試みている。具体的には、あらかじめ温度・密度が協同的トムソン散乱計測により明らかなプラズマに対して、図 1 に示すように、ドライブレザー (プラズマ生成用レ

ーザー) に対して垂直な方向から加熱用のレーザーを照射し、温度・密度の制御を試みた追加熱レーザーと同軸でトムソン散乱計測レーザーも入射し、散乱光を解析する。これにより、追加熱後の温度・密度も明らかとする。どのようなレーザー照射条件が EUV 光源生成に有効であるかを探る。

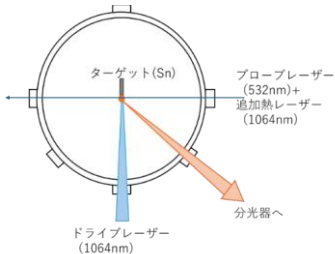


図 1 実験装置図

3. 実験結果

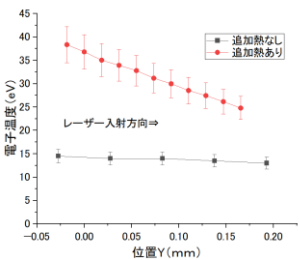


図 2 追加熱による電子温度変化

図2に示すように追加熱として100mJレーザーを照射したときの結果を示す。逆制動放射過程により追加熱レーザーのエネルギーが吸収されている様子が見られる。

コメントの追加 [健富1]: うえつき設定 2 か所

コメントの追加 [健富2]: 実験結果としては、横軸位置、縦軸温度で、追加熱有り無しの違いが分かるものを一つ入れるのが良いかと思います。

コメントの追加 [健富3]: 図 2 に示すように

赤外レーザー吸収分光法による低圧水蒸気プラズマ中の水分子密度計測

Measurement of Water Molecule Density in Low-Pressure H₂O Plasma by Infrared

Laser Absorption Spectroscopy

(株)堀場エステック¹, 京大院工², °小渡 祐樹¹, 紀平 侑樹¹, 王 啓明¹, 波田 美耶子¹,
森山 匠¹, 坂口 有平¹, 両角 潤樹², 笹原 美知瑠², 占部 継一郎²
HORIBA STEC¹, Kyoto Univ.², °Y. Odo¹, Y. Kihira¹, Q. Wang¹, M. Hada¹,
T. Moriyama¹, Y. Sakaguchi¹, J. Morozumi², M. Sasahara², K. Urabe²

E-mail: yuki.odo@horiba.com

【1. はじめに】

近年の半導体デバイス製造には低圧プラズマを用いたプロセス技術が不可欠であり、プラズマによる反応性粒子生成をモニタする技術が重要視されている。これまでに実用化されてきた分析器はプロセス装置の排気部に設置されることが多かったが、プラズマ中での直接計測により詳細な解析が可能になることが期待される。そこで我々は、分子密度計測が可能な赤外レーザー吸収分光装置を低圧プラズマ中での計測に適用し、プロセスモニタとして活用するための研究開発を行っている。

本研究では、水蒸気をチャンバー内に導入し、低圧プラズマ生成時の水分子密度変化と発光スペクトルを計測した。

【2. 実験方法】

マスフローコントローラを用いてチャンバー内に水蒸気を流入させ、RF 電力 (13.56MHz) 投入による誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) を生成した。プラズマ中の水分子密度を水分子吸収波長である 1368.6nm の光源を用いた変調式のレーザー吸収分光法 (Laser Absorption Spectroscopy, LAS) により計測、発光励起種を発光分光法 (Optical Emission Spectroscopy, OES) により観測した。

【3. 結果・考察】

水蒸気流量 10sccm、チャンバー内圧力 3Pa、

投入電力 50W にて低圧 H₂O プラズマを生成し、LAS、OES 計測を実施した。Fig. 1 に OES 計測結果を示す。波長 309nm 付近の OH (A-X) 発光ピークに加えて、H や O の発光が観測された。次に、LAS により得られた水分子による赤外吸光度の時間変化を OH 発光強度と合わせて Fig. 2 に示す。水の吸光度の減少が OH 発光と同期していることが分かる。当日の発表では、この水の吸光度の減少に対するプラズマの影響を解析した結果を報告する。

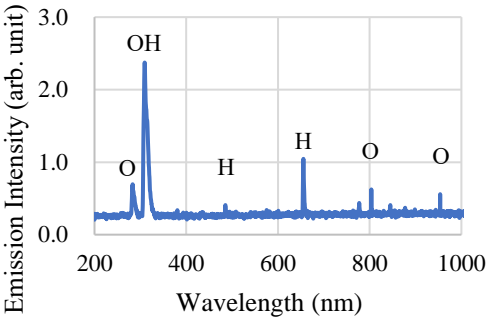


Fig. 1 Emission spectrum of H₂O plasma

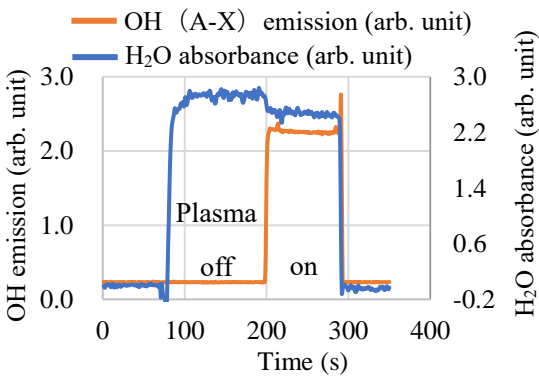


Fig. 2 Temporal changes of OH emission intensity (OES) and H₂O absorbance (LAS)

窒素/水蒸気誘導結合プラズマにおける中性分子の絶対密度

Absolute Densities of Neutral Molecules in Inductively Coupled
Nitrogen/Water Vapor Plasma

北大工 〇(M2)喜多 恭平, 稲垣 慶修, 佐々木 浩一

Hokkaido Univ. , 〇Kyohei Kita, Yoshinobu Inagaki, and Koichi Sasaki

E-mail: ktkh1723@eis.hokudai.ac.jp

【はじめに】

エネルギーキャリアとして注目されているアンモニアは、現在ハーバー・ボッシュ法によって水素と窒素から製造されている。しかし、天然ガスから生成された水素を原料として用いる場合、水素の生成過程で二酸化炭素が排出されるため、アンモニアは完全にグリーンなエネルギーキャリアとは言えない。かと言って、アンモニアの原料として電気分解により生成されたグリーン水素を用いると、アンモニアの製造コストは現在と比べてはるかに高くなってしまう。

そこで本研究では、アンモニアの原料として水蒸気を用いることを検討する。これまでの研究で、水蒸気分圧が窒素分圧に対して1/3以上となるガス圧条件において、アンモニアの生成レートが低下し、損失周波数が増加することが分かった。 $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ のレート係数 ($6.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$) が $\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$ のレート係数 ($1.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$) に比べて 3 桁半高いことから、OH ラジカルが損失の主要な原因であると考え、吸収分光により OH 密度を測定した。しかし、測定された OH 密度は、アンモニアの主な損失過程となるのに必要な OH 密度よりも 1 桁低かった。そのため、OH ラジカルは損失の主な原因ではない可能性が出てきた。今回は、プラズマ中ガス組成について見直すため、安定分子の密度を測定した結果を報告する。

【実験方法】

この実験では誘導結合プラズマ源を用いた。ステンレス製の真空容器に取り付けたガラス管にアンテナを巻き、高周波電力を印加することでプラズマを発生させた。窒素及び水蒸気はマスフローコントローラを用いて導入し、窒素の分圧を 15mTorr、水素または水蒸気分圧を 0.5~15mTorr として実験を行った。プラズマ中のガスを四重極質量分析器(QMS)を備えた別の真空チャンバーにサンプリングし、水素、水蒸気、酸素、アンモニア、一酸化窒素の分圧を測定した。

【実験結果と考察】

図 1 は高周波電力が 250 W の場合の各中性分子の分圧を示している。この図から、導入した H_2O の 10~20%が解離していることが分かった。また、 H_2 分圧が導入した H_2O の分圧に対して 10~20%を占めている。OH は H_2O の電子衝突解離による主な 1 次生成物と考えられるが、吸収分光法を用いて測定したプラズマ中の OH 分圧は 0.1mTorr 程度と H_2 分圧に比べて 1 桁低いことから、OH はプラズマ中にとどまらず、解離した H_2O のほとんど(9 割程度)が H_2 になっているこ

とが示唆された。

図 2 は窒素分圧を 15mTorr、水蒸気分圧を 5mTorr とし、RF パワーを 100~500W まで変化した時の各中性ガスの分圧をプロットしたものである。この図から、パワーを上げるほど H_2O は解離し、その他のガスは増えるという結果が得られた。また、 O_2 、 H_2O 、 NO の分圧の和が、導入した H_2O の分圧にほとんど一致することから、 H_2O から解離した O のほとんどが O_2 または NO になっていて、この点からも OH はプラズマ中にとどまらないと考えられる。しかし、 $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$ のレート係数 ($3.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$) は $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ のレート係数 ($1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$) より 3 桁大きく、 O_2 密度は OH 密度より 1 桁大きいので、N 密度を減少させる要因としては OH の方が主要であると言える。現在、これらに加えて、原子状窒素の絶対密度を測定することを計画している。

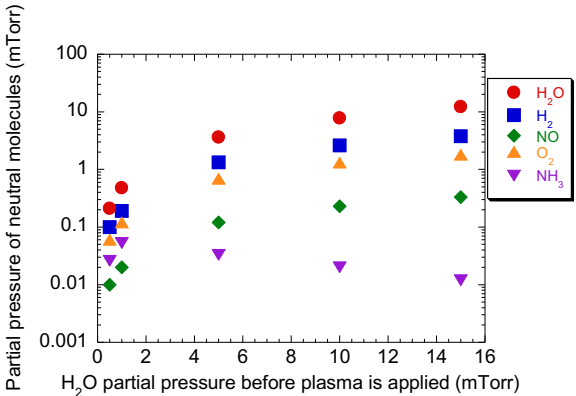


Fig. 1 Partial pressures of neutral molecules as a function of partial pressure of feedstock H_2O .

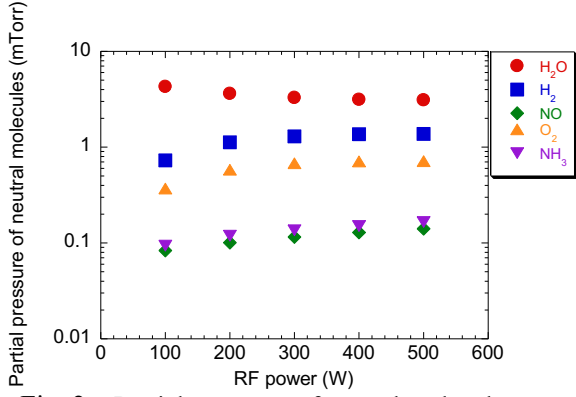


Fig. 2 Partial pressures of neutral molecules as a function of RF power.

ターゲット有効利用のための
回転型マルチマグネトロンスパッタ装置の開発
Development of rotational multi-magnetron sputtering plasma
for an effective target-utilization

佐大院理工, °(M1)梅田 姫子, 大津 康德
Saga Univ., °Himeko Umeda, Yasunori Ohtsu
E-mail:24730003@edu.cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

DX の普及に伴って、今後益々半導体デバイスの需要が増加していくことが予想される。その製造には、プラズマ装置が広く利用されており、半導体デバイスの高生産性のためには、プラズマ装置の高性能化が必要不可欠である。

半導体デバイスの銅配線シード層やスマートフォンなどの透明導電膜の製膜などには、高速製膜を実現できることから、マグネトロンスパッタ法が広く利用されている。一方、材料ターゲットが有効に消費できておらず、利用率が約 20%~30%と低いことから、利用率の改善が課題とされている。

この改善策として、鉄ヨーク円板上に、非対称に磁石を配置したマグネトロンプラズマの回転方式が提案され、60%以上の利用率を実現している[1]。しかしながら、従来の研究では、磁石を配置した鉄ヨーク円板の重心がその円板の中心と一致していないため、回転軸への過負荷により、その損傷の要因となっている。

本研究では、鉄ヨーク円板上に、回転対称になるように、磁石配置を設計し、新方式のマルチマグネトロンスパッタプラズマを開発することを目的としている。今回の報告では、設計した磁石配置における二次元磁界解析シミュレーション結果及び電子の磁気特性について報告する。

2. 磁石配置と磁界シミュレーション結果

本研究で設計した磁石配置を図 1 に示す。3 種類の大きさが異なるネオジウム製棒磁石(① 30×5×3 mm ②14×4×2 mm ③4×4×3 mm)を用いて、図 1 の示すように直径 140mm の鉄ヨーク円板上に、磁石を鉄ヨーク円板の中心とその重心が一致するように配置した。図 1 中の

赤色の磁石表面の極性が N 極、青色のそれが S 極に相当する。点線(1)から(5)の断面における 2 次元磁界シミュレーションを行った。図 2 に、図 1 中の点線(5)における 2 次元磁力線分布を示す。図 2 の縦軸は、鉄ヨーク板からの距離を示す。点線(5)の磁石配置では、隣同士の磁石が異極配置となっているので、磁石間では、磁力線が閉じるような分布となっていることがわかる。この磁束密度を用いて、電子の磁気特性を解析した。詳細は講演にて報告する予定である。

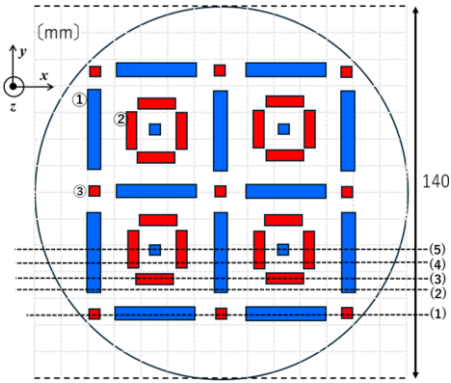


Fig.1 Magnet arrangement designed

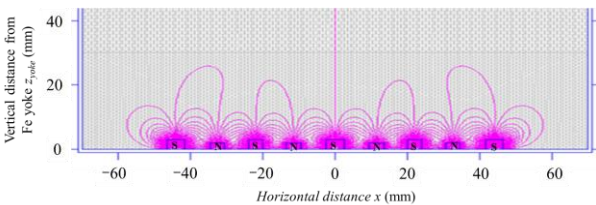


Fig. 2 Two-dimensional magnetic flux lines at dashed line (5) in Fig.1.

参考文献
[1] T. Iseki, Vacuum, 84, 339 (2010).
謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP22H01196, JP23K17678 and JP23K22467 の助成を受けたものである。

円筒・リング型ハイブリッドホロー電極と磁石を用いた
高密度水素 RF プラズマの生成

Production of high-density hydrogen RF plasma using hybrid hollow electrode with
cylindrical and ring-shaped grooves and permanent magnets

佐大院理工, O (M1) 田爪健悟, 大津康徳

Saga Univ., °Kengo Tazume, Yasunori Ohtsu

E-mail: 24730014@edu.cc.saga-u.ac.jp, ohtsuy@cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

近年、デジタル化による新しい情報システムの開発に伴い、半導体デバイスの需要が増加している。半導体デバイス製造において、様々なプラズマ源を用いた機能性薄膜合成が広く利用されている。特に高周波(RF)容量結合型プラズマ (CCP) を用いた低圧水素プラズマを用いて、水素化アモルファスシリコン太陽電池や DLC 硬質膜などの多くの機能性薄膜が合成されている。しかしながら、CCP はプラズマ密度が低いことが課題となっており、その高密度化が要求されている。

本研究では、高密度水素プラズマを生成するために、磁石を用いた高周波ホロー陰極磁化放電プラズマ装置を開発することを目的とする。具体的には、ホロー陰極の外側に配置する磁石直径サイズを変化させた時のプラズマ密度の影響を明らかにし、低ガス圧力での高密度水素プラズマ生成を目指す。

今回は、磁石を設置したハイブリッドホロー電極近傍における 2 次元磁界シミュレーションを行い、その結果とそれを用いて解析した電子のホールパラメータやラーマ半径等について報告する。

2. ハイブリッドホロー電極と二次元磁界シミュレーション

本研究で提案しているハイブリッドホロー電極は、円筒型溝とリング型溝を有し、それぞれの溝の外側に、円筒磁石を 8 個ずつ配置した構造とする。二次元磁界シミュレーションソフトウェア Poisson Super Fish を用いて、磁界解

析を行った。円筒磁石は、サイズ直径 5mm、長さ 15mm と直径 10mm、長さ 15mm のネオジウム製を使用した。

3. 電子のホールパラメータ

図1に直径 10mm の円筒磁石を設置した際のハイブリッドホロー電極近傍における電子のホールパラメータの空間分布を示す。図中の輪郭はホロー電極の断面形状を表し、赤と青からなる長方形は磁石を示す。ホールパラメータは電子サイクロトロン角周波数と電子衝突周波数の比であり、二次元磁界シミュレーション結果の磁束密度と水素ガス圧力 5Pa を用いて計算した。図 1 に示すように、ホールパラメータの値はホロー溝内部で 60 以上あり、高くなっており、電子がホロー溝内により閉じ込められることを示唆している。つまり、高密度プラズマ生成に適していると予想される。

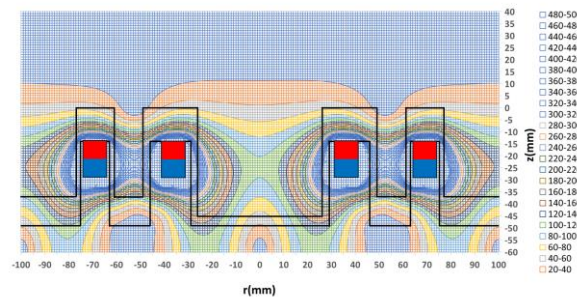


Fig.1 Two-dimensional distribution of electron Hall parameter for magnets with 10 mm in diameter.

謝辞

本研究は JKA 及び JSPS 科研費 JP22H01196, JP23K17678 and JP23K22467 の助成を受けたものである。

高気圧ヘリウムプラズマにおけるガラスセルを用いた 空気不純物濃度制御と放電状態遷移に関する研究

Influence of Air-Impurity Concentration on High-Pressure Helium Plasma Generated in a Closed Glass Cell

京大院工, °岸本 航一, 豊田 みなみ, 江利口 浩二, 占部 継一郎

Kyoto Univ., °Koichi Kishimoto, Minami Toyoda, Koji Eriguchi, and Keiichiro Urabe

E-mail: kishimoto.koichi.23x@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】 高気圧プラズマでは、ppm レベルの低濃度不純物がプラズマ特性に影響を及ぼすことが知られており、数値計算研究を中心に不純物の影響が研究されてきた。我々は He ガス中の不純物種と濃度を制御可能な実験系を構築し、プラズマ反応場に対する低濃度不純物の影響を実験的に理解することを目的とした研究を行っている[1,2]。本研究では、高純度 He ガスを封入したガラスセルへの雰囲気ガス流入（外部リーク）を活用する不純物濃度制御手法を試験した。実験結果から、不純物濃度の指標となる発光ピークや放電特性の濃度依存性について考察する。

【実験方法】 本研究の実験装置を Fig. 1 に示す。内径 3 mm のガラス管内に He ガス（10 kPa）をボールバルブで封入した。その後、管外周に巻き付けた電極に電圧を印加し、誘電体バリア放電により He プラズマを生成した（印加電圧 2 kV, 周波数 2.5 kHz, 電極間距離 1 cm）。放電時に発光スペクトルを測定し、電圧・電流波形から放電電力を計算した。He ガス封入直後の初期不純物濃度を、レーザ吸収分光法（He 2³S-2³P, 1083 nm）により計測した He 準安定励起原子（He^m）の寿命と He^m-H₂O 間の反応速度定数[3]を用いて計算した。

【結果及び考察】 Fig. 2(a)に He ガス封入直後に測定した発光スペクトルを示す。N₂ 由来の粒子発光はなく、含まれる不純物は配管やセルの内壁から脱離した H₂O 由来の粒子と推定される[1]。He^m 寿命から計算した放電開始時の H₂O 濃度は 11 ppm であった。その後、空気がボールバルブの外部リークによりガラスセルに流入し、N₂、N₂⁺の発光ピークが現れた（Fig. 2(b)）。Fig. 3(a)に計測された放電電力と波長 337 nm (N₂ C-B) と 391 nm (N₂⁺ B-X) の発光強度比 ($R_{337/391}$) の空気濃度依存性を示す。空気濃度はバルブのリークレートを実測して得た。 $R_{337/391}$ は空気濃度に対し線形に増加した。この振る舞いは先行研究[5]と整合しており、 $R_{337/391}$ が He プラズマ中の空気濃度の指標になり得ることを示している。次に、Fig. 3(b)にボルツマン方程式ソルバー（Bolsig+, [4]）を用いて計算した He/合成空気（N₂:O₂=4:1）混合ガスの電離周波数の空気濃度依存性を示す。放電電力と電離周波数が最大となる空気濃度がおおむね一致（約 2000 ppm）しており、He/空気混合ガスの電離周波数が空気不純物濃度による放電電力変化の要因であると考えられる。

【おわりに】 高純度 He ガスを封入したガラスセルを作製し、バルブの外部リークを用いた空気不純物導入実験を行った。放電実験の結果から、不純物濃度増加による放電特性の変化を解析し、この手法により低濃度不純物濃度を制御可能であることが明らかになった。

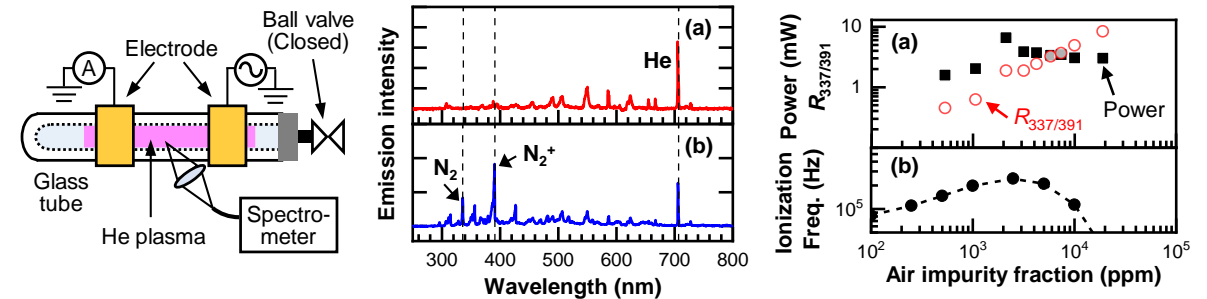


Fig. 1 Schematic of He plasma and OES experimental setup. **Fig. 2** Optical emission spectra measured (a) without and (b) with (500 ppm) air impurity. **Fig. 3** (a) Discharge power, $R_{337/391}$, and (b) ionization frequency as a function of air impurity fraction.

謝辞 本研究の一部はカシオ科学振興財団および科研費（24H02247）の助成を受けて遂行したものです。
参考文献 [1] K. Urabe *et al.*, Plasma Sources. Sci. Technol. **33**, 025011 (2024). [2] M. Toyoda *et al.*, Proc. SPP-41, p. 34 (Tokyo, 2024). [3] B. Sun *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **28**, 035006 (2019). [4] G. Hagelaar and L. Pitchford, Plasma Sources Sci. Technol. **14**, 722 (2005). [5] M. Pervaz *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **52**, 065202 (2019).

大気圧 Ar/H₂ プラズマジェットの放電停止後における残存水素原子の寿命

Lifetime of remaining hydrogen atoms after the termination of atmospheric-pressure Ar/H₂ plasma jet

北大工¹ °稲垣 慶修¹, 山川 司¹, 佐々木 浩一¹

Hokkaido Univ.¹, °Yoshinobu Inagaki¹, Tsukasa Yamakawa¹, and Koichi Sasaki¹

E-mail: inagaki@eng.hokudai.ac.jp

【はじめに】

近年注目を集めているプラズマを用いた CH₄, NH₃ 生成において、水素原子は重要な役割を果たすと考えられている。このため、反応容器の設計や反応機序の定量的な解明において、水素原子の絶対密度を計測し、支配的な消滅過程を明らかにすることは重要である。このような背景から、我々は二光子吸収レーザー誘起蛍光法 (Two-photon absorption laser-induced fluorescence: TALIF) を用いて大気圧プラズマジェット直下の水素原子密度の空間分布の計測を行っていた。ところが、この実験の過程で、我々は、放電後のチャンパー内部において、数分という異常な長さの寿命で水素原子が残存していることを発見した。本講演では、大気圧 Ar/H₂ プラズマジェットの放電停止後における水素原子密度の時間変化について報告する。

【実験方法および計算方法】

図 1 に実験装置の概要を示した。ロータリーポンプを用いて排気した真空チャンパー内部に、同軸型のプラズマジェットノズル(内径 4 mm)から、アルゴン(1 L/min)および水素(100 mL/min)ガスを流し、バルブを閉めて大気圧まで戻すことで、容器内部のガスを置換した。真空チャンパーは、逆止弁を介して、大気と接続されており、大気圧下においてチャンパー内部のガスは逆止弁から排出されている。これに対して、プラズマジェットノズルのコア電極であるタングステン棒(直径 1 mm)にパルス電圧(7 kV)を印可し、誘電体バリア放電を発生させた。12 分以上放電した後、放電を停止し、ノズル直下 5 mm の位置に色素レーザー光(205.08 nm)を集光した。水素原子の基底状態 $1s^2S_{1/2}$ は、この波長の色素レーザー光で励起 ($3s^2S_{1/2}$, $3d^2D_{3/2,5/2}$, $3p^2P_{1/2,3/2}$) され、これら励起状態が $2p^2P_{1/2,3/2}$, $2s^2S_{1/2}$ に遷移したときに発生する自然放出光を ICCD カメラで撮影した。また、Kr の TALIF 計測も行い、蛍光強度比から、水素原子の絶対密度を算出した。

【結果および考察】

図 2 に、放電停止後 15, 165, 345, および 525 秒後

におけるノズル直下 5 mm の TALIF 像を示した。蛍光強度は水素原子の絶対密度に換算している。図からわかるように、ノズル直下を除いて、レーザーの光路上に TALIF がみられ、水素原子が残存していることが分かる。大気圧下において、水素原子の消滅過程は、三体再結合 ($H^{\cdot} + H^{\cdot} + M \rightarrow H_2 + M$) が支配的であり、本実験環境で反応速度は $8.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ である。放電停止後 15 s のときの水素原子の密度 $3.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ が 1/10 の密度になる時間は 27 ms であり、水素原子が三体再結合の反応速度よりも著しく長い寿命で容器中に残存していることがわかる。

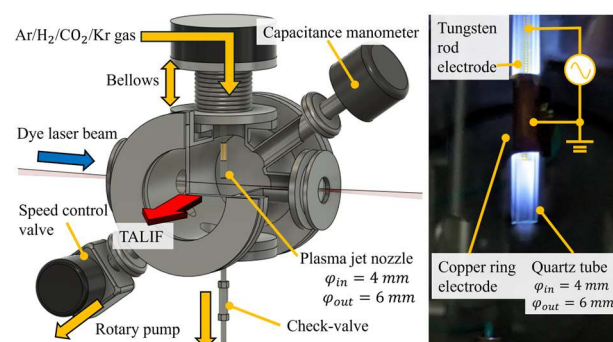


図 1 実験装置の概略図

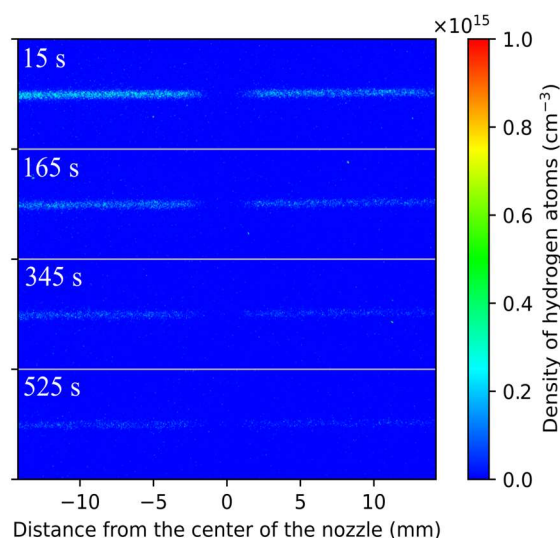


図 2 放電停止後 15, 165, 345, および 525 秒後におけるノズルから 5 mm の位置の TALIF 像。

空気プラズマを用いた NO₃ ラジカルの高密度合成と計測

High Density Synthesis and Measurement of NO₃ Radical Using Air Plasma

東北大院工 ○川野 翔平, 佐々木 渉太, 高島 圭介, 金子 俊郎

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.

○Shohei Kawano, Shota Sasaki, Keisuke Takashima, Toshiro Kaneko

E-mail:<mailto:shohei.kawano.p2@dc.tohoku.ac.jp>

三酸化窒素 (NO₃) ラジカルはプラズマ誘起化学において重要な役割を果たしうる, 最も反応性の高い活性窒素種の一つである[1]. しかし, 不安定な NO₃ ラジカルはその反応性の高さのため, 10¹³ cm⁻³ (ppm オーダー)を超える高密度の合成例がほとんどない. さらに, 低密度帯の NO₃ ラジカルの計測は非常に難しく, キャビティリングダウン分光法 (CRDS) のような高度な光学計測を必要とする[2]. そのため, NO₃ ラジカルは, 窒素と酸素のみから構成される単純な分子でありながら, 関与する気相化学反応は未だ完全に理解されているとは言い難い現状にある.

本研究グループは, これまでに空気プラズマを用いて, 五酸化二窒素 (N₂O₅) を, 高密度・高選択合成することに成功してきた[3]. N₂O₅ は, NO₂ ラジカル・NO₃ ラジカルと平衡関係にあるため, これを利用した NO₃ ラジカルの高密度合成を着想した. 具体的には, 希釈及び熱解離によって, N₂O₅ を原料とした NO₃ ラジカル生成を促進させることを検討した.

実験は, 空気プラズマを用いて選択合成した N₂O₅ ガスを, 希釈もしくは昇温可能なガスセルに導入し, フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) により各種活性種 (O₃, NO, NO₂, N₂O₅, HNO₃, N₂O, etc) を, 広帯域キャビティ増強吸収分光法 (BB-CEAS) により NO₃ ラジカルを, それぞれ密度定量した (図 1). 構築した BB-CEAS により得られた吸収スペクトル (実測値) と NO₃ ラジカルの吸収断面積と実効反射率から求めた吸収スペクトル (計算値) を図 2 に示す. この結果から, 20℃のプラズマ合成 N₂O₅ ガス中に, 高密度 (2.6×10¹³ cm⁻³) の NO₃ ラジカルが含まれていることを明らかにした.

講演では, 希釈及び熱解離による更なる NO₃ ラジカルの高密度化や高選択化, 0 次元反応モデルを通した反応機構に関して詳細に議論する.

[1]. Wayne, R. P., *et al.*, *Atmos. Environ. Part A*. **25** (1991) 1.
[2]. N. Jordan, *et al.*, *Atmos. Meas. Tech.* **12** (2019) 1277.
[3]. S. Sasaki, K. Takashima, and T. Kaneko, *Ind. Eng. Chem. Res.* **60** (2021) 798.

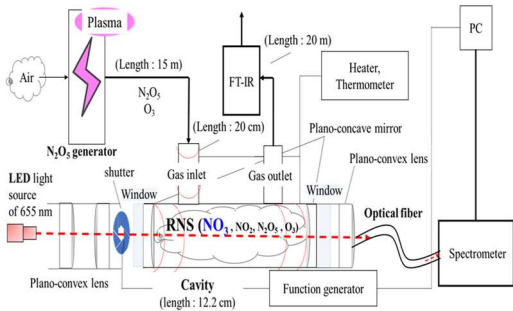


Fig.1 Experimental setup for NO₃ generation and measurement.

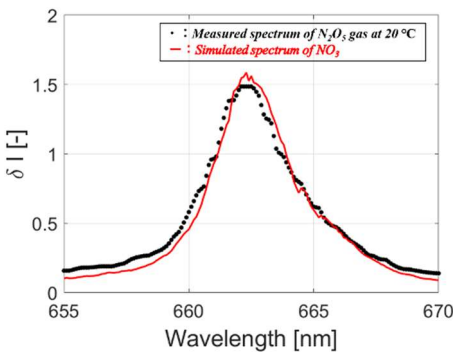


Fig.2 BB-CEAS absorption spectrum of N₂O₅ synthesis gas.

レーザー誘起蛍光法を用いたプラズマ—高速液流界面における 気相 OH ラジカルの空間分布計測

Gas-Phase OH Radical Distribution Measurement at the Interface of Plasma Exposed High-Speed Water Column Flow Using Laser Induced Fluorescence

東北大院工

○武田 一希, 佐々木 渉太, 高島 圭介, 金子 俊郎

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.

○ Kazuki Takeda, Shota Sasaki, Keisuke Takashima, Toshiro Kaneko

E-mail: takeda.kazuki.t5@dc.tohoku.ac.jp

液体界面を持つプラズマは、極めて反応性の高い短寿命な活性酸素・窒素種（RONS）を液中にその場供給する手段として医療・農業・環境分野で期待されている。プラズマ—液体界面において、短寿命RONSは急峻な密度勾配を形成するため、液中の反応系を決定する極めて重要な領域であると認識されている。しかしながら短寿命RONSの界面輸送や時空間挙動に関する知見は未だ乏しく、界面層におけるプラズマ—液体相互作用のメカニズムは殆ど明らかとされていない。そこで筆者らは、これまでに微細（ $D \approx 130 \mu\text{m}$ ）かつ高速（ $> 10 \text{ m/s}$ ）な水流を大気圧プラズマへ導入するプラズマ—高速液流システムを構築し、液相OHおよび短寿命RONS（ N_xO_y ）の実験検出に成功した。さらに拡散や活性種同士の化学反応を含めた数値モデルによって、液相側界面層における流入粒子束や液中挙動の評価を試みた^[1,2]。現在、筆者らはその起源に相当する気相RONSの空間分布計測を試みているので、その経過について報告する。

図1(a)にプラズマ—高速液流システムを示す。HeもしくはHe / 0.5% N_2 混合ガスに対して高電圧を印加する事でプラズマを生成し、その上部から高圧ポンプを用いて水流を射出導入した。図1(b)は高速度カメラによって撮影されたプラズマ中を通過する高速液流形状である。気相OHの実験計測においては時空間分解能および検出感度の高いレーザー誘起蛍光法（OH-LIF）を採用した。Nd:YAGレーザーと光パラメトリック発生器によって得た励起光をBBO結晶へ導入し、波長282 nm付近の紫外線を倍波生成したのち、プラズマ領域を通過させた。検出体積内のLIF信号はICCDを用いて収集した。

講演では励起・脱励起過程の考慮に使用したLIFモデルと併せて実験結果について述べる。

[1] K. Takeda *et al.*, Appl. Phys. Express **14**, 056001 (2021).

[2] 武田 一希 *et al.*, 第84回秋季応用物理学会, 22p-A309-1, (2023)

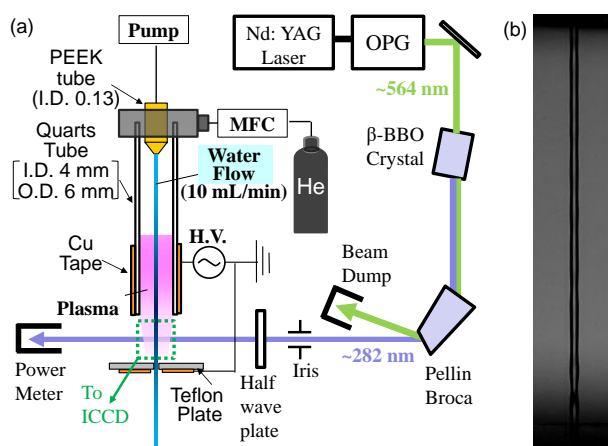


図1 (a)プラズマ—高速液流システムと光学系概要

(b)プラズマ中を通過する高速液流形状

大気圧プラズマ | 水溶液界面を横切るファラデー電流の律速過程の解明

Elucidation of the rate-limiting process of Faraday current

across the atmospheric pressure plasma | water interface

京大院工¹, 北大院工² [○](M2)木下 陽介¹, 佐々木 浩一², 横山 悠子¹, 西 直哉¹, 作花 哲夫¹Kyoto Univ.¹, Hokkaido Univ.², [○]Yousuke Kinoshita¹, Koichi Sasaki², Yuko Yokoyama¹, Naoya Nishi¹,Tetsuo Sakka¹

E-mail: kinoshita.yousuke.22@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】プラズマ (P) | 水溶液 (W) 界面における酸化還元反応の報告はこれまでにいくつかあるが、界面電位差による反応制御は行われてこなかった。これまでに我々は、P | W 界面の電位差や電流を制御する回路の構成を提案してきた。その結果、P | W 界面に電位差を印加し、ファラデー電流を制御可能であることを見出している。本研究では、P | W 界面を横切るファラデー電流の律速過程について調べた。

【実験】Fig.1 に実験のセットアップ図を示す。プラズマ生成回路の陰極にはシリンダーの金属部分に接続した Pt 線、陽極には先端が尖った鉄釘を用いた。シリンダーから 20 mL/s の流量で He ガスを流し、電極間に -2.0 kV を印加してプラズマを生成させた。また、陽極から 2.0 mm の位置にガラス管を近づけ、ガラス管の先に水滴をつりさげた。プラズマの高温による水の蒸発と釣り合うように、25~35 $\mu\text{L}/\text{min}$ の流量でシリンジポンプから 50 mM KCl 水溶液を追加することで、水滴を一定の大きさに保った。測定回路の水溶液側の電極としてはステンレス製注射針、プラズマ側の電極としては Pt 線を用いた。Pt 電極は、ステンレス電極との電位差が 0 V になるようなプラズマ中の位置に挿入した。電流の測定には、電池駆動式のアナログオシロスコープ (内部抵抗 1 M Ω) とシャント抵抗 (1000 Ω) を用いた。電流の向きは、Pt 電極 \rightarrow P \rightarrow W \rightarrow ステンレス電極を正とした。外部印加電圧には 9 V 電池を用い、その数や方向を変更することで変化させ、電流-電圧曲線を得た。電圧は、ステンレス電極 (W 側) に対する Pt 電極 (P 側) を正とした。

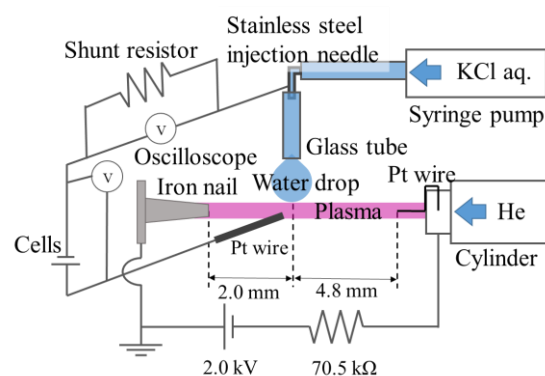


Fig.1 Experimental setup

【結果と考察】電流-電圧曲線の結果を Fig.2 に示す。二つの電極をプラズマに挿入したダブルプローブ法では、電流の正負の変化にともない、各々の P | 電極界面でのイオン移動が電流を律速することが知られている。本研究はダブルプローブの片方が P | W 界面である状態と考えられる。そこで、電流律速が何により規定されるかを確かめるため、P | Pt 線界面積と P | W 界面積を変更して比較した。Pt 線 (線径 0.3 mm) を Au 線 (線径 0.8 mm) に変更し P | Pt 線界面積を大きくしても、電流-電圧曲線は変化しなかった。一方、ガラス管 (外径 1 mm) を Pt 管 (外径 0.5 mm) に変更し P | W 界面積を小さくすると、外部印加電圧正負ともに、電流は小さくなった。このことから、ダブルプローブ法とは異なり、得られた電流が、その向きに関係なく、P | W 界面における電子またはイオンの移動に律速されていると考えられる。また、外部印加電圧が正よりも負の時の方が、電流が流れやすい (Fig.2)。これは、イオンより電子の方が、P | W 界面において移動しやすいことを意味している。

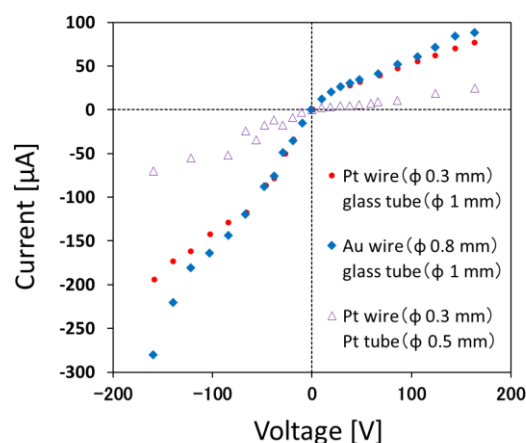


Fig.2 Current-voltage curve

スピントラップ法を用いたプラズマ/液相界面ラジカルの実時間検出 Real-time Detection of Radicals at Plasma/Liquid Interfaces by Spin Trapping Method

名大低温プラズマ科学研究センター¹, [○]井上 健一¹, 近藤 隆¹, 石川 健治¹, 堀 勝¹

Nagoya Univ. cLPS¹, [○]Kenichi Inoue¹, Takashi Kondo¹, Kenji Ishikawa¹, Masaru Hori¹

E-mail: inoue@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp

緒言 材料合成ならびに医療・環境応用において気液界面プラズマの注目度は年々増しており、その反応経路の理解も重要度が増している^[1]。特にプラズマ/液相界面で生じたフリーラジカル等の短寿命活性種がどのように液相中の物質と作用するかの知見が求められる。スピントラップ剤を用いた電子スピン共鳴分析(ESR)は液相中のH原子やOHラジカル等を検出するのに有用な手法である^[2]。しかしこれらの液相中ラジカルを正確に定量するには、プラズマ処理環境下でのスピントラップ剤の反応速度を把握する必要がある^[3]。そこでこの研究では液中プラズマリアクターと石英フラットセルを直結した in situ ESR を開発し、プラズマ処理環境下でのスピントラップ量を実時間で計測することで、液相反応を主導するフリーラジカルの正確な定量を試みた。

実験 スピントラップ剤には H 原子、OH ラジカルと反応して付加体 (アダクト) を生成する DMPO を使い、Fig.1 のように DMPO 水溶液を循環させた流路上で液中プラズマの生成と ESR によるアダクトの検出を行った。溶液中に絶縁管を通じて吹き込んだ Ar ガスの気泡内にタングステン線電極 (電極間距離 1 mm) を配置し、電極に電源 (NU-Rei, PLS-C1930-KKR) からパルス変調交流電圧を印加することで液中プラズマを生成した。同じく流路上に石英フラットセルと ESR 装置 (Bruker, EMX-Plus) を配置し、それによりプラズマ下流での DMPO アダクトの高感度かつ実時間での検出を可能とした。

結果と考察 実際に液中プラズマ処理時に得られた時間分解 ESR スペクトルを Fig.2 に示す。プラズマ生成中は DMPO-OH と DMPO-H のアダクトが検出され、標準試料との比較から生成直後のそれぞれの濃度は 4.1 μM 、2.1 μM と定量された。さらに、それらのアダクトのプラズマ生成中の増加量とプラズマ消滅後の失活量を調査した。これらの結果を基にプラズマ処理環境下での DMPO およびアダクトの反応速度を解析することで、プラズマ/液相界面で反応するフリーラジカルの正確な定量が期待される。

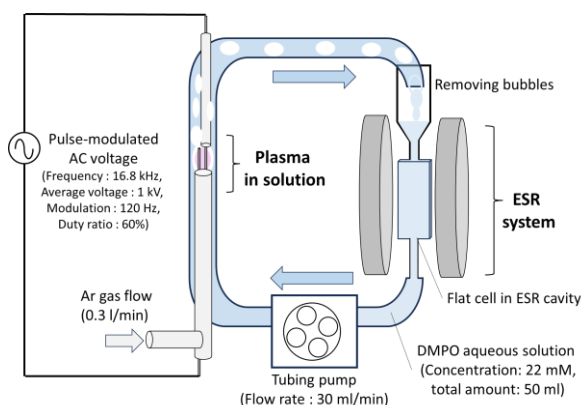


Fig.1 Schematic of experimental setup containing ESR system and plasma reactor in solution.

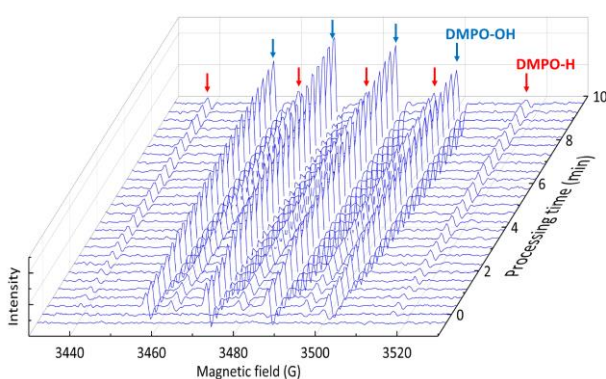


Fig.2 Real-time ESR spectra of DMPO-adducts during plasma processing in solution.

参考文献 [1] P.J. Bruggeman *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **25**, 053002 (2016). [2] Z. Wei *et al.*, Environ. Sci. Technol. **51**, 3410–34172 (2017). [3] Y. Sakurai *et al.*, Chem. Lett. **50**, 1628–1631 (2021).

8 Plasma Electronics | Poster presentation : 8.2 Plasma deposition of thin film, plasma etching and surface treatment

[16p-P02-1~12] 8.2 Plasma deposition of thin film, plasma etching and surface treatment

[16p-P02-1]

Comparison of precursor gases on etching resistivity of hydrogenated amorphous carbon films using $C_xH_y + Ar$ plasma CVD

○(D)Shinjiro Ono¹, Manato Eri¹, Takamasa Okumura¹, Naoto Yamashita¹, Kunihiro Kamataki¹, Haruki Kiyama¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ.)

[16p-P02-2]

Effect of ion irradiation on sp^2/sp^3 bond structure in a-C:H film deposited using precursor consisting aromatic ring

○(M1)Manato Eri¹, Shinjiro Ono¹, Takamasa Okumura¹, Naoto Yamashita¹, Kunihiro Kamataki¹, Haruki Kiyama¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ.)

[16p-P02-3]

Relationship between deposition mechanisms and target surface using powder targets II

○Hiroharu Kawasaki¹, Takahiko Satake¹ (1.Nat,I Ins. Tech., Sasebo Col.)

[16p-P02-4]

Target Voltage Dependence of Discharge Characteristics in High-Power Impulse Magnetron Sputtering Plasmas

○Motoki Abe¹, Keita Kakinuma¹, Takayuki Ohta², Akinori Oda¹ (1.Chiba Inst. Technol., 2.Meijo Univ)

[16p-P02-5]

Crystallinity control of LiLaZrO thin film in plasma sputtering process

○Ryoto Niwa¹, Ryuta Murase¹, Masayuki Ishihara¹, Tomoki Omae¹, Tomohisa Nakada¹, Reon Yokoi¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[16p-P02-6]

Nucleation Control of MoS_2 Synthesis by Fluorine-Terminated Si Substrate

○(M1)Ryotaro Kito¹, Akihisa Ogino¹ (1.Shizuoka Univ.)

[16p-P02-7]

Hydrogenation of Magnesium-Based Materials by Air-Mixed Hydrogen Plasma Treatment

○(M1)Keitatsu Ishikawa¹, Akihisa Ogino¹ (1.Shizuoka Univ.)

[16p-P02-8]

Ion Bombardment Resistance of Hydrogen Terminated Diamond Cathodes

○Jotaro Tashiro¹, Shigeya Kimura², Hisao Miyazaki², Akihisa Ogino¹ (1.Shizuoka Univ., 2.Toshiba Corp.)

[16p-P02-9]

Cryogenic oxidation of Si and Ge substrates using Ar/O₂ DC discharge plasma irradiation

○Yuya Yamamoto¹, Koudai Kato¹, Tetsuya Sato¹, Youhei Outani² (1.Yamanashi Univ., 2.Suwa Univ of Sci.)

[16p-P02-10]

Adhesion of coated copper films on PTFE surfaces irradiated with a CH_3^+ ion beam

○(M1C)Toshihiro Yokogawa¹, Ichiro Takano² (1.Grad School, Kogakuin Univ., 2.Kogakuin Univ.)

[16p-P02-11]

Study on atmospheric pressure plasma generated at different driving frequencies to improve the printing quality of plastics

○Takuto Nozawa¹, Soma Chiku¹, Shoma Sakamoto¹, Hiromasa Yamada¹ (1.NIT. Nagano college)

[16p-P02-12]

Effects of Low Temperature Atmospheric Pressure Plasma on Dyeing of Textile Fabrics

○Shoma Sakamoto¹, Takuto Nozawa¹, Soma Chiku¹, Nobuyuki Ono¹, Hiromasa Yamada¹ (1.NIT. Nagano College)

$C_xH_y + Ar$ プラズマ CVD を用いた水素化アモルファスカーボン膜のエッチング耐性に対する材料分子の比較

Comparison of precursor gases on etching resistivity of

hydrogenated amorphous carbon films using $C_xH_y + Ar$ plasma CVD

九州大学¹, [○](D1)小野 晋次郎¹, (M1)恵利 真人¹, 奥村 賢直¹, 山下 尚人¹,

鎌滝 晋礼¹, 木山 治樹¹, 板垣 奈穂¹, 古閑 一憲¹, 白谷 正治¹

Kyushu Univ.¹, [○]Shinjiro Ono¹, Manato Eri¹, Takamasa Okumura¹, Naoto Yamashita¹,

Kunihiro Kamataki¹, Haruki Kiyama¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, and Masaharu Shiratani¹

E-mail: s.ono@plasma.ed.kyushu-u.ac.jp

水素化アモルファスカーボン (a-C:H) はハードマスク材料として半導体製造のエッチングプロセスにおいて重要な役割を持つ[1]。a-C:H膜堆積に用いられるプラズマ化学気相堆積 (CVD) 法では、異なる材料分子に対する堆積特性の比較は数多く研究されているが、高次炭化水素分子についてはほとんど知見が少ない。本研究では、クメン (C_9H_{12}) を用いて堆積した膜[2]のエッチング耐性について、従来のメタンやアセチレンで堆積した膜のエッチング耐性と比較した。

本実験には容量結合型プラズマ CVD 装置を用いた。材料ガスには CH_4 , C_2H_2 , C_9H_{12} をそれぞれ用いた。材料ガスは Ar で希釈して 5% から 50% の濃度とした。ガスの総流量は 100 sccm とし、圧力は 0.01 Torr から 0.3 Torr まで変化させた。下部電極には 10 mm x 10 mm の Si 基板 (100) を設置し、400 kHz または 13.56 MHz の高周波電圧 (280 V_{pp} ~ 2400 V_{pp}) を印加しプラズマを生成した。エッチングの評価には、ソフトエッチングプラズマ装置 (SEDE, メイワフォーシス) を用いた。

材料毎のエッチングレートは膜密度依存性を Fig.1 に示す。メタンとアセチレンの膜では、エッチングレートに大きな差は見られなかった。一方クメンの膜では、膜密度 1.3g/cm³ 以

上の膜密度におけるエッチングレートは従来材料と同じ傾向を示し、エッチング耐性は従来材料で堆積した膜と同等の耐性を持つことが分かる。一方、クメンで堆積した膜は他の膜よりも同膜密度において膜応力が低い。これはクメンで堆積した膜が他の膜よりも厚膜化が容易であり、エッチングプロセスに有用であることを示唆する。詳細については講演にて説明する。

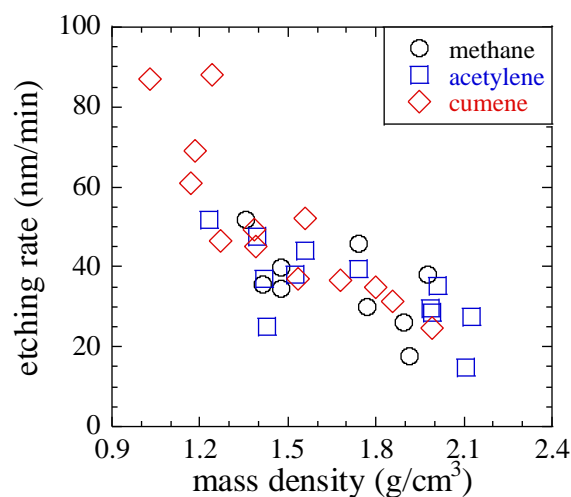


Fig.1. Dependence of etching rate for mass density for each precursor.

[1] M. Omura et al., J. Plasma Fusion Res. **97**, 9, 528-533 (2021).

[2] S. Ono et al., "Effects of gas pressure on deposition characteristics of hydrogenated amorphous carbon films using $C_xH_y + Ar$ plasma CVD", 24th March 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24p-P09-6 (2024).

芳香環を含む製膜寄与種で堆積した a-C:H 膜の sp²/sp³ 結合構造に対するイオン照射の効果

Effect of ion irradiation on sp²/sp³ bond structure in a-C:H film deposited
using precursor consisting aromatic ring

九州大学¹ ○(M1) 恵利 真人¹, (D) 小野 晋次郎¹, 奥村 賢直¹, 山下 尚人¹,

鎌滝 晋礼¹, 木山 治樹¹, 板垣 奈穂¹, 古閑 一憲¹, 白谷 正治¹

Kyushu Univ.¹, ○M. Eri¹, S. Ono¹, T. Okumura¹, N. Yamashita¹,

K. Kunihiro¹, H. Kiyama¹, N. Itagaki¹, K. Koga¹, and M. Shiratani¹

E-mail: m.eri@plasma.ed.kyushu-u.ac.jp

ドライエッチング用ハードマスクとして利用されている水素化アモルファスカーボン(a-C:H)膜の耐久性・生産性向上のため、高密度化かつ低応力の a-C:H 膜高速堆積プロセスの実現が求められている[1]。芳香環をもつ分子は、1 分子当たりの炭素原子数と、水素/炭素原子数比が低いために製膜速度と高密度化が期待できる。本報告では、新規材料として検討しているクメン(C₉H₁₂)を用いたプラズマ CVD において、入射イオンエネルギーが sp² と sp³ 結合の構成に与える効果について調べた。

実験では、平行平板型容量結合プラズマ CVD 法を用いた。Ar と C₉H₁₂ ガスを、それぞれ 45 sccm と 5 sccm の流量で装置に導入した。ガス全圧は 10, 50 mTorr とした。ラジカル生成を担うプラズマの生成のため、上部電極に高周波電圧(28 MHz, 300 Vpp)を印加した。製膜中の入射イオンエネルギー制御のため、Si 基板を設置した下部電極に高周波電圧(400 kHz, 1600 ~ 2400 Vpp)を印加した。この時、基板バイアス電圧の大きさ|Vdc|は、770 V ~ 1120 V であった。

堆積膜の膜堆積特性を調べた所、|Vdc|の増加とともに膜密度は変わらず製膜速度が増加し、膜応力が低下した。ストレス減少について議論するため、分光エリプソメトリを用いて、堆積膜の波長 550nm における消衰係数 k の、|Vdc|依存性を調べた。結果を図 1 に示す。|Vdc|の増加とともに、消衰係数 k は 0.23 から 0.35 まで増加した。a-C:H 膜では、膜中の炭素の sp² 結合の増加と k が正相関することが指摘されている[2]。ダイヤモンドドライク薄膜では k は 0.2 程度でありグラファイトライク薄膜では k は 0.7 程度であることが知られている。得られた結果は|Vdc|の増加によるイオン衝突エネルギーの増加による熱緩和の増進が膜のグラファイト化を誘起したことを示唆している。その他、製膜特性やラマン分光の結果などを合わせた議論は講演にて。

[1] M. Omura et al., Jpn. J. Appl. Phys., **58** (2019), SEEB02

[2] M. Hiratsuka et al., Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering. **7** (2013), 187-198.

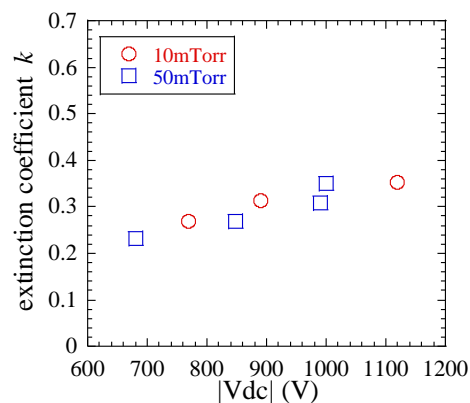


Fig.1 Dependence of extinction coefficient k at the wavelength of 550 nm on the substrate bias voltage |Vdc|.

粉体ターゲットを用いた成膜機構とターゲット表面の関係 II

Relationship between deposition mechanisms and target surface using powder targets II

佐世保高専、[○]川崎仁晴, 佐竹卓彦

¹Nat,l Ins. Tech., Sasebo Col., [○]H. Kawasaki, T. Satake

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

1. はじめに

我々はこれまでに、粉体を用いたスパッタリング法で薄膜作製を行い、様々な機能性薄膜の低コスト作製に成功した。一方、通常のスパッタリング法で薄膜作製を行う場合、成膜速度と膜質が成膜直後と、ある程度成膜が進んだ後では異なる事が考えられる。特にマグネトロンスパッタ法では成膜部分のエロージョンが発生するため、長時間成膜後は膜質・成膜速度ともに大きく低下する事が知られている。本研究では、ターゲット表面の状態を変えて成膜を行い、そのことが膜質にどのように影響を及ぼすかを調べた。

2. 実験装置

成膜には、一般的なスパッタアップタイプの薄膜作製装置に粉体ターゲットを設置して行った。ステンレス製のターゲットホルダーに Al と ZnO の混合粉末を用いた粉末ターゲットをセットした。真空容器内はターボ分子ポンプとロータリーポンプで 5×10^{-3} Pa 以下まで排気し、その後、アルゴンガス (Ar:99.99%) を 10 sccm の流量で真空容器内に封入した。成膜全圧は 10~20 Pa とした。周波数 13.56 MHz、パワー 100 W の RF 電源でスパッタリング成膜を行った。Si 基板ターゲットから 2.0 cm の位置に設置した。成膜時間は 2~8 時間、基板温度は室温とした。薄膜の結晶構造は XRD で、組成は XPS で測定した。膜厚は段差膜厚計 (ET4000A) を用いて測定した。

3. 実験結果

ZnO:Al₂O₃=90:10wt% の混合粉末ターゲットを用いて、室温で AZO 薄膜を作製した。蒸着時間は変化させ、基板は加熱しなかった (すなわち室温で使用した)。今回は (1) 粉末ターゲットを 60 分ごとに新しいものに交換した場合 (以下、「交換粉体ターゲット」) と、(2) ターゲットを交換しない場合 (以下、「非交換粉体ターゲット」) の 2 つの条件で成膜した。図 1 は、交換粉体ターゲットと非交換粉体ターゲットを用いて作製した AZO 薄膜の成膜速度を示している。交換粉体ターゲットを用いた場合の成膜速度は、時間とともに徐々に低下し 120 分間で 90% となった。一方、非交換粉体のターゲットを用いた場合の成膜速度は時間と

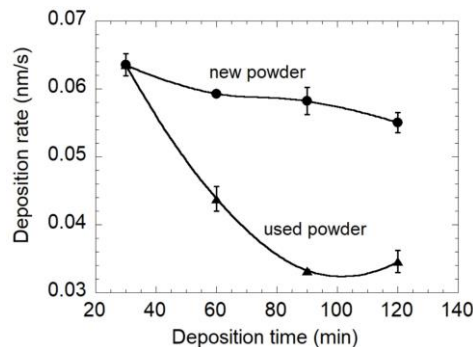


図 1 成膜速度のターゲット依存性

もに急激に低下し 90 分後に 60% となった後、飽和した。図 2 は、非交換粉体のターゲットを用いて作製した薄膜の結晶性を示している。非交換粉体のターゲットでは、蒸着 60 分後にピークが低角側にシフトし、ピーク強度の低下とピーク幅の広がりも観察された。このことから、ターゲット自体の結晶性の低下に加え、アルミニウムや酸素の混入により格子定数が変化したか、使用粉末に圧縮応力による結晶歪みが生じたと考えられる。一方ここには示していないが交換粉体ターゲットの場合は、毎回新しい粉末のターゲットを使用しているため、すべての蒸着時間で 2 つ以上のピークが観察された。ターゲット表面がリフレッシュされた結果、堆積中の膜の結晶性が高く保たれたものと考えられる。この研究の一部は、高橋財団、日本板硝子財団および高専-長岡技科大連携教育研究プロジェクト、名古屋大低温プラズマ研究センターにおける共同利用・研究で行われた。

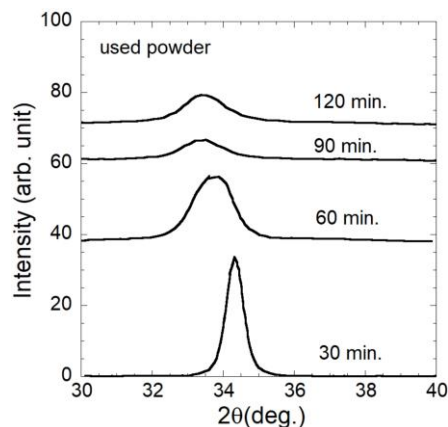


図 2 非交換粉体のターゲットを用いて作製した薄膜の結晶性

大電力パルスマグネトロンスパッタリングプラズマにおける 放電特性のターゲット電圧依存性

Target Voltage Dependence of Discharge Characteristics in High-Power Impulse Magnetron Sputtering Plasmas

千葉工業大学¹, 名城大学²

○(M1)阿部 元暉¹, (M2)柿沼 慧多¹, 太田 貴之², 小田 昭紀¹

Chiba Inst. Technol.¹, Meijo Univ.²

○Motoki Abe¹, Keita Kakinuma¹, Takayuki Ohta², Akinori Oda¹

E-mail: akinori.oda@it-chiba.ac.jp

1. はじめに

大電力パルスマグネトロンスパッタリング (High-Power Impulse Magnetron Sputtering; HiPIMS) は、数%の Duty 比のパルス電圧を 1 kHz 以下の低駆動周波数でターゲットに印加するスパッタリング法である。それにより、ピーク電力密度が数 kW cm^{-2} の大電力が供給され、従来の手法に比べ金属粒子のイオン化率が高くなるため、膜の硬度や密着性の向上が報告されている⁽¹⁾。しかし、ガスの希薄化をはじめとした HiPIMS 内部の物理機構と成膜条件との関係は未解明である。

筆者らの研究グループは、HiPIMS 内部の物理機構の解明を目的に、領域を限定した空間 0 次元モデルを新たに構築し、本モデルによる解析結果を報告した⁽²⁾。本報告では、本モデルを用いて HiPIMS 放電特性に及ぼすターゲット電圧依存性を解析した。

2. 解析手法

HiPIMS では、磁場の影響でトーラス状にプラズマ密度の高い領域である Ionization Region (以後 IR) が形成される。本研究では、IR 中の粒子の挙動を流体として取り扱った空間 0 次元モデルを構築した。Fig. 1(a)と 1(b)に、HiPIMS の概略図と本計算モデル図をそれぞれ示す。Fig. 1(a)から、Anders らの実験⁽³⁾を参考に、原料ガスを Ar (13.5 mTorr)、ターゲットを Al とした。本モデルの入力として、電圧振幅 450~1000 V 時におけるパルス on 時間での電圧と電流の実験値を用いた。IR のサイズは、内径 $r_1 = 6.1 \text{ mm}$ 、外径 $r_2 = 18.8 \text{ mm}$ 、高さ $z = 6.15 \text{ mm}$ とした (Fig. 1(b)参照)。本モデルでは、Ar, Ar^{H} (ターゲットから戻る高速 Ar), Ar^* , Ar^+ , Al, Al^+ , e^- の粒子種からなる計 21 種類の反応過程を考慮した。支配方程式である数密度連続の式と電子エネルギー保存式を数値的に解き、HiPIMS における IR 中の各粒子数密度と電子温度の時間変化を計算した。

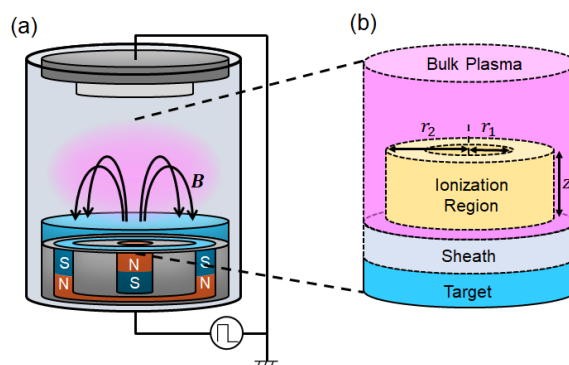


Fig. 1. Schematic diagram of (a) HiPIMS configuration and (b) ionization region in HiPIMS discharge.

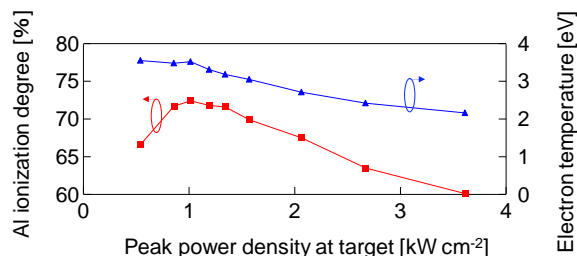


Fig. 2. Peak value of Al ionization degree and electron temperature for various peak power density at target.

3. 結果および考察

Fig. 2 に、各ピークターゲット電力密度時のピーク Al イオン化率と電子温度を示す。Al イオン化率は、 $0.86 \sim 1.34 \text{ kW cm}^{-2}$ のピーク電力密度で 70% 程度となる。電力密度の上昇に伴い、電子温度の低下の影響により Al のイオン化率は低下傾向にある。その他結果は、講演当日に報告する。

文 献

- (1) U. Helmersson, et al., *Thin Solid Films*, 513 (2006)
- (2) 柿沼ら, 2024 年第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24p-P09-1 (2024)
- (3) A. Anders, et al., *J. Appl. Phys.*, 102, 113303 (34pp) (2007)

プラズマスパッタリング LiLaZrO 薄膜の結晶性制御

Crystallinity control of LiLaZrO thin film in plasma sputtering process

名城大理工, [○]丹羽 亮斗, 村瀬瑠汰, 石原 雅之

大前 知輝, 中田 智久, 横井 玲音, 内田 儀一郎

Meijo Univ. [○]R. Niwa, R. Murase, M. Ishihara, T. Omae, T. Nakada, R. Yokoi, G. Uchida

E-mail: 233427030@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

電気自動車などに広く利用されている Li イオン電池には可燃性の電解液が使用されている。これを固体電解質に置き換えることで電池のパワーや安全性が飛躍的に向上する。しかしながら、固体電解質と電極の接合界面での高いイオン抵抗などの問題があり、大型電池への実用化には至っていない。本研究では、良好な Li イオン伝導度を示す固体電解質として報告されているジルコン酸ランタンリチウム LiLaZrO(イオン伝導度: 10^{-3} ~ 10^{-6} S/cm)に着目した。LiLaZrO 材料の構造は、立方晶と正方晶の二つの結晶構造が存在するが、特に立方晶で高い Li イオン伝導度が得られる。今回、RF マグネトロンスパッタリングを用いて様々な結晶構造の LiLaZrO 薄膜を作製し、Li イオン伝導度の評価を行った。

実験結果

通常より Li が多く含有されている $\text{Li}_{14}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$ ターゲット (1 インチ) を用いた RF(13.56MHz)マグネトロンスパッタリング法により Si ウェハー及び Cu 基板上に LiLaZrO 薄膜を堆積した。成膜条件は、Ar ガス流量を 40 sccm、チャンバー内圧力を 7.5 mTorr、プラズマ生成のための RF 投入電力を 20 W(3.94 W/cm^2)とした。本実験ではターゲット/基板間距離を 38 mm、48 mm、58 mm と変化させた。成膜後のサンプルを

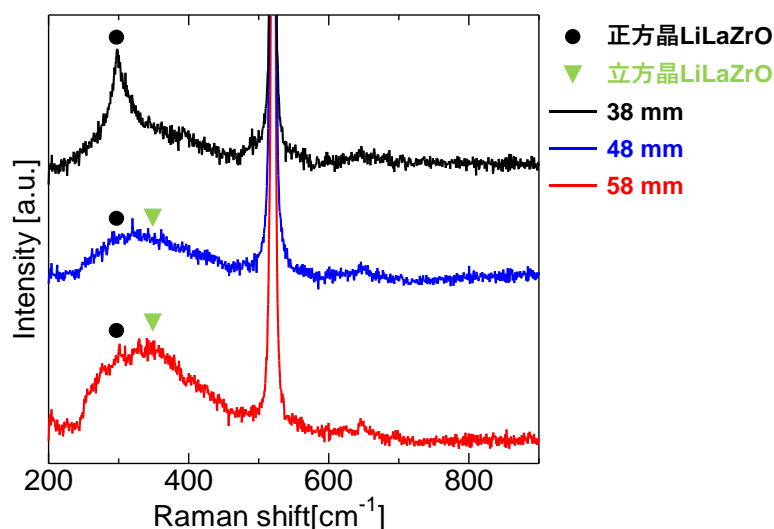


Fig.1 Raman spectrum of LiLaZrO

窒素雰囲気化で焼成した。焼成条件は、昇温速度を 5°C/min 、焼成温度を 800°C 、焼成時間を 1.0 時間とした。Fig. 1 に焼成後の LiLaZrO 薄膜のラマンスペクトル測定結果を示す。基板間距離が 38 mm で成膜した膜では、正方晶 $\text{Li}_{14}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$ (Fig.1●)のみのピークが観測され、一方、48 mm と 58 mm で成膜した膜では立方晶 $\text{Li}_{14}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$ (Fig.2▼)のピークも観測された。本実験でプラズマ成膜条件によって結晶構造が制御ができることが明らかになった。講演では、作製した結晶 LiLaZrO 薄膜の形態評価について示すとともに、これらの Li イオン伝導度の特徴についても議論する予定である。

フッ素終端 Si 基板による MoS₂ 合成の核形成抑制Nucleation Control of MoS₂ Synthesis by Fluorine-Terminated Si Substrate

静大院工 °鬼頭 怜太郎, 荻野 明久

Shizuoka Univ. °Ryotaro Kito, Akihisa Ogino

E-mail: kito.ryotaro.20@shizuoka.ac.jp

【はじめに】単層二硫化モリブデン(MoS₂)は、直接遷移型バンドギャップと高い電子移動度から、電子デバイスへの応用が期待されている。しかし、MoS₂の電子移動度は、配向性の異なる結晶粒界における電荷のトラップにより低下する。結晶粒界の低減には、MoS₂の核形成密度制御およびドメインサイズの拡大が必要となる。MoS₂のCVD合成において、前駆体 MoO_{3-x} のハロゲン化合物は MoS₂の成長を促進するとされている^[1]。本研究では、六フッ化硫黄(SF₆)混合ガスプラズマを用いてフッ素終端した Si 基板上で MoS₂をCVD合成し、基板表面のフッ素が核形成密度、ドメインサイズに与える影響を考察した。

【実験方法】プラズマ源と基板の距離 z をパラメータとして、マイクロ波励起 Ar/SF₆ 混合ガスプラズマにより MoS₂合成の下地 Si 基板をフッ素終端した。処理した基板表面の F/Si 原子組成比は XPS 解析により測定した。また、F/Si 比が MoS₂合成に与える影響を評価するため、基板の F/Si 比を変えて MoS₂をCVD合成し、ドメインサイズおよび核形成密度を走査電子顕微鏡(SEM)像から評価した。

【結果と考察】図 1(a)は、処理位置 z を変えてプラズマ処理した Si 基板の F 1s スペクトルを示す。プラズマ処理した Si 基板のピークは Si-F₂、Si-F₃ 結合のピーク範囲と一致した^[2]。また、図

1(b)は、F/Si 原子組成比と z の関係を示す。この関係を基に F/Si 比の異なる基板を作製し、MoS₂合成用基板として用いた。図 2 は合成した MoS₂ の SEM 解析結果を示す。F/Si=0.34 の Si 基板上では、F/Si=0 の基板に比べ MoS₂の核形成密度が 1/10 程度まで減少し、ドメインサイズが 2.3 倍増大した。図 2(c) は、F/Si 比と MoS₂結晶のドメインサイズおよび核形成密度の関係を示す。F/Si 比の増加とともに MoS₂の核形成密度は減少し、ドメインサイズは拡大した。Si-F_xとして基板表面に存在するフッ素は、MoO_{3-x}前駆体を、オキシハロゲン化モリブデン MoO₂F₂、MoOF₄またはフッ化モリブデン MoF₆として揮発させる可能性がある。これにより、MoO_{3-x}前駆体の基板上での滞在時間が減少し、MoS₂の核形成密度が低下した結果、ドメインサイズ拡大したと考えられる。また、基板上のフッ素と MoO_{3-x}の反応により、硫化の反応障壁の低い MoO₂F₂が形成され、MoS₂の成長が促進した可能性もある。

【参考文献】[1] J. Lei, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **144**, 7497-7503 (2022).

[2] 高萩隆行, 応用物理, **59**, 1441-1450 (1990).

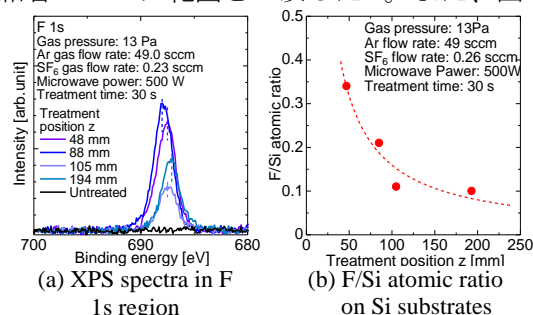


Fig.1. Results of XPS analysis of Ar/SF₆ plasma treated Si substrates.

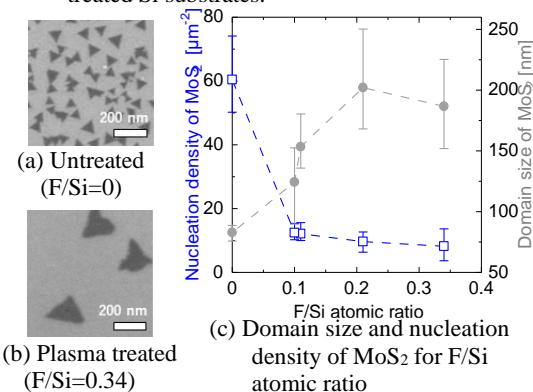


Fig.2. Results of SEM analysis of MoS₂ synthesized on Si substrates.

空気混合水素プラズマ処理によるマグネシウム系材料の水素化

Hydrogenation of Magnesium-Based Materials by Air-Mixed Hydrogen Plasma Treatment

静大院工 °石川 敬達, 荻野 明久

Shizuoka Univ., °Keitatsu Ishikawa, Akihisa Ogino

E-mail:ishikawa.keitatsu.20@shizuoka.ac.jp

【はじめに】固体系水素キャリアである NaBH_4 および MgH_2 は、体積エネルギー密度が高く、常温常圧で安定であるため、水素を安全かつ効率的に運搬し長期保管できる。しかし、製造および運用コストに課題があり、加水分解による水素発生反応後に生ずる酸化物の再生利用がコスト低減に有効とされる。酸化物である NaBO_2 を NaBH_4 に直接水素化する再生は容易ではないが、 MgH_2 を助剤とすると NaBH_4 の生成効率が向上するため、 MgO を MgH_2 に水素化する技術が鍵となる。プラズマを用いた MgO の還元では、還元反応の副生成物である H_2O および O_2 がプラズマ中で解離され、酸化力の強い OH および酸素ラジカルによる酸化の影響が懸念される。本研究では、空気混合水素プラズマを用いたマグネシウム系材料の水素化における空気混合の影響を調べた。

【実験方法】水素ガス流量 100 sccm、空気流量 $Q_{\text{Air}}=0, 2.3, 4.8, 7.1$ sccm、混合ガス圧 15 Pa で生成したマイクロ波励起表面波プラズマを MgO に照射した。プラズマ処理した MgO はラマン分光法により解析するとともに、プラズマ処理中の試料温度 T の測定結果と比較することで、空気混合の影響を考察した。

【結果と考察】空気混合水素プラズマで 20 分間処理した MgO のラマンスペクトルを Fig.1 に示す。 $Q_{\text{Air}}=0\sim 4.8$ sccm とした場合は、水素欠陥を含む水素化マグネシウム(MgH_x)および水酸化物の生成が確認された。これらの MgH_x および水酸化物は水素プラズマ処理による MgH_2 生成における中間生成物であると考えられる^[1]。試料の最表面では水素ラジカルおよびイオンにより MgO の還元が進み MgH_2 層が形成されるが、 MgH_2 内における水素の拡散長は短いため、試料内部の水素化は進みにくいと予想される。これに加え、 MgH_2 層の温度が約 250 °Cを超えて高温になると水素脱離の速度が上がり、試料表面に MgH_x が生成すると考えられる。一方、空気混合比を増加し $Q_{\text{Air}}=7.1$ sccm とすると、 MgH_2 の生成を示す明確なピークが確認された。これは、空気由来の OH および酸素ラジカルにより、 MgH_2 の一部が酸化して水酸化物になるとともに、高温の試料表面で水酸化物の熱分解が同時進行し、 Mg 化合物の構造変化に伴いバルクへの水素拡散が向上したためと考えられる。

[1] R. Kurebayashi, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, SI1012 (2022).

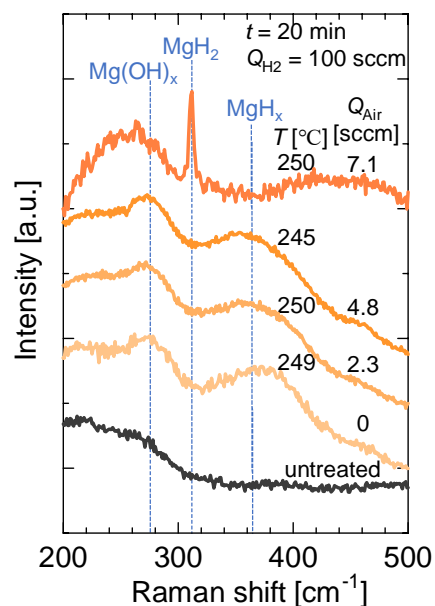


Fig.1 Raman spectra of MgO after plasma treatments.

水素終端ダイヤモンド陰極のイオン衝突耐性

Ion Bombardment Resistance of Hydrogen Terminated Diamond Cathodes

静大院工¹, (株) 東芝研究開発センター² °田代 承太郎¹, 木村 重哉², 宮崎 久生², 荻野 明久¹

Shizuoka Univ.¹, Corporate Research & Development Center, Toshiba Corp.²

°Jotaro Tashiro¹, Shigeya Kimura², Hisao Miyazaki², Akihisa Ogino¹

E-mail: tashiro.jotaro.20@shizuoka.ac.jp

【はじめに】水素終端ダイヤモンド薄膜表面は電子親和力が低く、優れた電子放出特性を有する。また、 γ 放出による二次電子放出でも放出電流の高密度化が期待できる。しかし、ダイヤモンド薄膜表面へのイオン衝突や表面温度の上昇により、表面の水素が脱離し放出電流が減少する。一方で、水素プラズマ照射によりダイヤモンド表面の水素終端状態が回復することが報告されている。^[1] 本研究では、ダイヤモンド薄膜基板を陰極として生成したグロー放電中のイオンを陰極表面へ照射し、ダイヤモンド薄膜のイオン衝突耐性と放電電流の関係を評価した。

【実験方法】 平板状水素終端ダイヤモンド薄膜陰極(1.0 cm²)とモリブデン(Mo)陽極を電極間隔 1 cm で対向配置し、陰極へ負バイアス V_B を印加することで直流グロー放電を生成した。グロー放電生成時の放電ガスは水素(H₂)またはアルゴン(Ar)とし、パッシェン曲線の測定結果から、H₂ ガス圧 430 Pa で V_B =-290 V、Ar ガス圧 59 Pa で V_B =-260 V として放電試験を実施した。放電試験は、 V_B 印加時間 3 s および休止時間 7 s を連続的に繰り返し、繰り返し回数 n と放電電流密度 J_n の時間変化から二次電子放出性能の変化を評価した。また、放電試験で使用したダイヤモンド薄膜陰極の表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)とラマン分光法により解析した。

【結果と考察】 図 1 はダイヤモンド薄膜を陰極、放電ガスを H₂ および Ar としたときの J_n を示す。比較のため、モリブデン(Mo)板を陰極としたときの J_n も示す。H₂ 放電におけるダイヤモンド薄膜陰極の J_n は、Mo に比べ 2.3~2.8 倍大きいことから、二次電子放出係数 γ は高いことが示唆される。また、ダイヤモンド薄膜陰極では、放電回数の増加とともに J_n が減少し、 $n=10$ で 13%減少した後、飽和した。Ar 放電でも放電回数を重ねるにつれ J_n は減少し、 $n=40$ で J_n が 43%減少した後、飽和した。 J_n の減少は、陰極表面へのイオン衝突によりダイヤモンド薄膜の表面状態が変化し、 γ 放出が低減したためと考えられる。 J_n 測定前後のダイヤモンド薄膜表面の SEM 像を図 2 に示す。H₂ 放電では、薄膜表面の起伏が緩和する傾向が明確に観られたが、Ar 放電では薄膜表面の形状変化は軽微であった。図 1 と 2 の結果から、H₂ 放電では表面の水素終端もしくは炭素-炭素結合を切断するイオン衝突とエッチングによって形成されるダングリングボンドに水素ラジカルが終端することで J_n の減少率を抑制したことが考えられる。一方、Ar 放電では、不活性ガスのため、エッチングやダングリングボンドへの終端は起きず、イオン衝突による水素終端の切断のみしか起きないため J_n の減少率が大きかったと考えられる。

参考文献： [1] J. van der Weide, and R. J. Nemanich, Appl. Phys. Lett. **62**,1878 (1993).

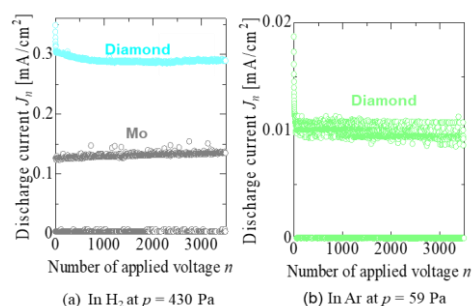


Fig.1 Discharge current J_n for number of applied voltage n .

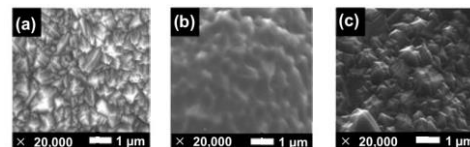


Fig.2 SEM image of H-terminated diamond surfaces. (a) before, (b) H₂, (c) Ar discharge.

Ar/O₂直流放電プラズマ照射による Si と Ge 基板の極低温酸化Cryogenic oxidation of Si and Ge substrates using Ar/O₂ DC discharge plasma irradiation山梨大・工¹⁾ 諏訪東京理科大²⁾ ○(B4) 山本悠矢¹⁾, 加藤広大¹⁾, 佐藤哲也¹⁾, 王谷洋平²⁾Univ. of Yamanashi Yuya Yamamoto¹⁾, Koudai Kato, Tetsuya Sato¹⁾,Suwa Univ. of Sci.²⁾ Yohei Otani²⁾

E-mail: tetsu-sato@yamanashi.ac.jp

【研究背景と目的】

当研究室では Ge 基板上に界面準位密度(D_{it})が小さく欠陥密度の低い良質な高誘電率絶縁膜を室温以下の低温で成膜するプロセス開発に取り組んでいる。トリメチルアルミニウム (TMA; $Al(CH_3)_3$) を極低温に冷却した Si や Ge 基板上に超高真空中で吸着させながら、O₂/Ar の直流(DC)放電プラズマ生起低速電子や O ラジカル、Ar* (準安定励起種) を照射することにより AlO_x を形成しその物性を明らかにした¹⁾。従来の有機金属化合物の化学気相堆積法 (MOCVD) に比べ炭素含有量が 1% 以下と極めて少なく、Al₂O₃/GeD_{it} は 400°C ポストアニール処理後に $1.3 \sim 4.1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ であった²⁾。断面 TEM 観察から基板自体の酸化が示唆された。そこで本研究では、Si および Ge 基板を DC 放電プラズマおよび高周波誘導結合プラズマ(ICP)により低温酸化し、 D_{it} を低減するためのプロセスを検討した。

【実験】

超高真空中にて極低温冷凍機のコールドヘッドに Si または Ge 基板を導入し、任意の温度 (20~130K) に冷却した基板に O₂/Ar の DC 放電プラズマを同時照射することで基板酸化を行った。分光エリプソメトリ(SE)、赤外分光光度計 (FT-IR) でその場・実時間観察を行った。基板の酸化状態は X 線光電子分光(XPS)測定により評価した。

【結果と考察】

Si 基板及び Ge 基板に O₂/Ar (1:1) プラズマを 30 分間照射した際の酸化レートの基板温度(T_s)依存性を示す。プラズマ照射による酸化レートは 80K 以下では低温になるにつれて増大し、40K で Si, Ge 基板とも最大となり、さらに低い温度では低下した。40K における酸化膜厚は 3.3 nm となった。80~300K では酸化レートの温度依存性は殆んど見られなかった。40K 付近で酸化レートが増大した理由としては、表面酸素分子がほぼ 1 の確率で物理吸着する温度近傍では、解離生成した O ラジカルの表面近傍の存在確率が高く効果的に基板と反応したことが考えられる。また 20K、30K で酸化レートが低下している理由は基板表面上の酸素分子吸着量が増大し、基板表面上の酸素ラジカル生成/拡散が抑制され酸化レートが小さくなると考えられる。

本研究の一部は東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究による。

引用文献

1)大川大輝, 第 68 回応物春 19a-P04-8(2021).

2)横平達哉, 第 70 回応物春 16p-B508-17 (2023).

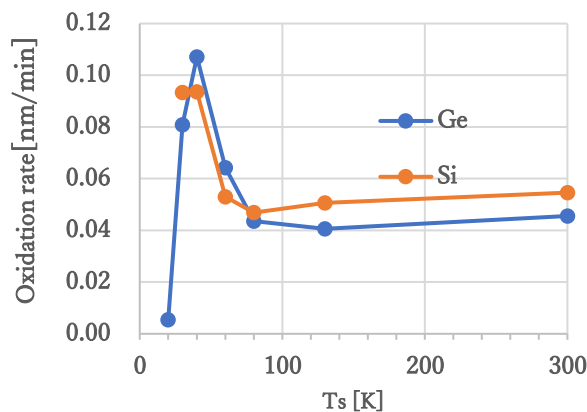


Fig1. T_s dependences of Oxidation rates

酸化レートが増大した理由としては、表面酸素分子がほぼ 1 の確率で物理吸着する温度近傍では、解離生成した O ラジカルの表面近傍の存在確率が高く効果的に基板と反応したことが考えられる。また 20K、30K で酸化レートが低下している理由は基板表面上の酸素分子吸着量が増大し、基板表面上の酸素ラジカル生成/拡散が抑制され酸化レートが小さくなると考えられる。

引用文献

1)大川大輝, 第 68 回応物春 19a-P04-8(2021).

2)横平達哉, 第 70 回応物春 16p-B508-17 (2023).

CH₃⁺イオンビーム照射した PTFE 表面における銅薄膜の付着性

Adhesion of coated copper films on PTFE surfaces irradiated with a CH₃⁺ ion beam

工学院大院¹, 工学院大工² ○(M1C) 横川 稔弘¹, 鷹野 一朗²

Kogakuin Univ., °Toshihiro Yokogawa, Ichiro Takano

E-mail: cm24058@g.kogakuin.jp

1. 緒言

現在、次世代の高速通信に向け、Beyond5G としての研究が進んでいる。次世代高周波用基板としては、伝送損失が小さいポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が最適であるとされている。しかし、配線となる銅との付着性に劣ることが課題である¹⁾。そこで、付着性を向上させるために、PTFE の分子結合を切断してダングリングボンドを生成し、化学的な接着を行う方法が研究されている。また、高周波用基板では、表面の平滑性が必須なため、PTFE 表面の凹凸構造をなくす必要がある²⁾。先行研究では、高エネルギーの N⁺イオン照射により PTFE と Cu 薄膜の付着性が増すことを確認した³⁾。本研究では、H₃⁺イオン照射により PTFE の表面が平滑になり、C⁺イオン照射では付着性が増加ことから、2 種類のイオンの相乗効果を期待し、CH₃⁺イオン照射による効果を調査した。

2. 実験方法

試料には、ガラス基板に貼付したふっ素樹脂粘着テープ(日東電工(株), 厚さ 0.23mm)を用いた。CH₃⁺イオンビーム照射にはマルチプロセスコーティング装置(ULVAC Co.)を使用した。イオンビームは、フリーマン型イオン源に導入した炭化水素ガス CH₄ でプラズマを生成し、そこから電圧 10 kV で引き出した。本装置には 45 度の磁場型質量分析器を備えており、CH₃⁺イオンを選別して、φ20 mm のイオンビームとして試料に照射した。

試料の表面自由エネルギーに関わる水接触角測定には、接触角計(DM-300, 共和界面科学(株))を用いた。化学結合状態分析にはイメージング X 線光電子分光装置(KRATOS ULTRA2, (株)島津製作所)を用いた。Cu 薄膜の電気抵抗率は、四探針法(RG-5, (株)NPS)により求めた。付着率測定には連続荷重式表面性試験機(HEIDON-22, 新東科学(株))とナノサーチ顕微鏡

(LEXT OL4500, OLYMPUS(株))を用い、スクラッチ面の二値化画像から、薄膜の残留率を計算した。また、表面粗さ測定についてもナノサーチ顕微鏡を用いた。

3. 実験結果

図 1 には、Cu 薄膜を連続荷重 0~100gf でスクラッチした際の 50gf での画像を示す。(a)の未照射試料の付着率は 38.0 %, (b)の 225 × 10¹⁴ions/cm² 照射試料の付着率は 86.3 %であった。照射試料の付着率が大幅に増加した理由として、PTFE 表面に存在する F が減少したことが挙げられる。一方、電気抵抗率は増加しており、PTFE 表面の最大高さ Sz の増加が原因として考えられるが、Sz は付着率増加にも関与している。

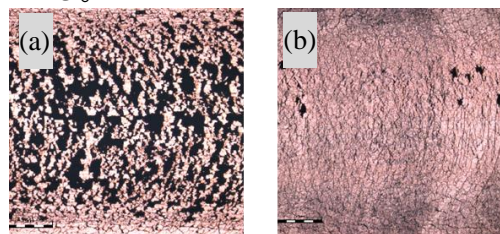


図 1 荷重 50gf でのスクラッチ痕
(a)未照射, (b)照射量 225 × 10¹⁴ions/cm²

4. 結言

CH₃⁺イオン照射した PTFE の付着率を調査したところ、付着率の改善は得られた。しかし、表面粗さは大きくなり、平滑化の効果は得られなかったことから、今後は個別にイオン照射することを検討したい。

参考文献

- 1) 大久保雄司; 表面技術, Vol.70, No.2, pp.96-102(2019)
- 2) 小林靖之, 他; 表面技術, Vol.72, No.6, pp.333-339(2021)
- 3) 中山芳隆, 他; 電気学会論文誌 A, Vol.143, No.7, pp244-250(2022)

プラスチックの印刷品質向上に向けた
異なる駆動周波数で生成した大気圧プラズマに関する研究

Study on atmospheric pressure plasma generated at different driving frequencies
to improve the printing quality of plastics

長野高専¹, [○](B)野沢 拓登¹, (B)知久 颯馬¹, (B)坂本 翔馬¹, 山田 大将¹

NIT. Nagano college¹, [○]Takuto Nozawa¹, Soma Chiku¹, Shoma Sakamoto¹, Hiromasa Yamada¹.

E-mail: 23809@g.nagano-nct.ac.jp

プラスチック材料への印刷は、材料がインクを弾いてしまいインクの“のり”がよいくない。そこで、印刷前に疎水性のプラスチックをプラズマ照射により親水化することで、インクの“のり”の改善や経年劣化耐性に繋げる処理が行われている。この処理に関する研究では、低温大気圧プラズマがインクの“のり”の改善や経年劣化耐性向上に繋がることが知られている^[1]。このように、プラズマによる表面処理効果は知られているが、メカニズムの体系的な理解には至っていない。本研究では、プラズマ照射によるプラスチック材料の表面改質におけるメカニズムの解明を最終的な目的とし、複数ある生成条件の中で周波数に注目した。プラズマ特性は生成条件により大きく変化し、プラズマ処理により誘起する現象も変化する^[2]。生成条件の一つである駆動周波数は、生成頻度が変化することに加えて、プラズマ状態に大きな影響を与えるとされ、MHz・GHz 帯の周波数帯域で研究が行われてきた。しかし、kHz 帯は詳細なプラズマの放電パラメータとプラズマ特性（電気特性やガス温度等）、そして表面状態等の周波数依存性は明らかになっておらず、プラズマが誘起する現象に関する知見も少ない。さらに、kHz 帯の装置は MHz・GHz 帯と比べ、安価でプラズマの生成が可能であり、経済面に大きな魅力を持つ。今回の実験では、駆動周波数を kHz 帯で変化させたときのプラズマ状態と表面状態の関係を明らかにすることを目標とした。

この研究では、実験条件として作動ガスをアルゴン 1 L/min、放電形式を誘電体バリア放電、照射距離 10 mm、実効電圧約 4 kV、照射時間 60 s に設定した。処理対象にはポリプロピレン、テフロンを用いた。処理後の表面状態を接触角測定により評価し、プラズマ特性として電流計測による電気特性評価や分光法による活性種評価、ガス温度の評価を行った。接触角は周波数の変化に伴い値が変化し、特に高い周波数で接触角が低減し表面処理効果が大きくなった。Figure1 に各パラメータ間の相関係数をまとめ、周波数と接触角の関係を考察した。周波数は実効電圧、平均電力、活性種と強い相関を示したことから、周波数が接触角改善に間接的な影響を与えていることがわかった。各周波数で生成したプラズマの状態や、その状態と表面状態との関係性などについては講演会にて説明を行う。

	Working voltage	Working current	Average power	Contact angle	Gas temperature	Light intensity (N)	Light intensity (OH)
Working voltage	1.000	-0.592	-0.033	0.061	0.875	-0.117	-0.101
Working current	-0.592	1.000	0.661	-0.580	-0.247	0.547	0.444
Average power	-0.033	0.661	1.000	-0.872	0.374	0.779	0.681
Contact angle	0.061	-0.580	-0.872	1.000	-0.426	-0.984	-0.951
Gas temperature	0.875	-0.247	0.374	-0.426	1.000	0.374	0.374
Light intensity (N)	-0.117	0.547	0.779	-0.984	0.374	1.000	0.986
Light intensity (OH)	-0.101	0.444	0.681	-0.951	0.374	0.986	1.000

Fig.1 Correlation coefficient between each parameter.

参考文献

[1] 義久 久美子 他, プラズマによるプラスチックの表面改質 IHI 技報, 52, (4)
[2] H. Yamada, et al., J. Phys. D Appl. Phys., 49 (39) 394001.

繊維織物の染色への低温大気圧プラズマの影響

Effects of Low Temperature Atmospheric Pressure Plasma on Dyeing of Textile Fabrics

長野高専¹,[○](B)坂本翔馬¹, (B)野沢拓登¹, (B)知久颯馬¹, 小野伸幸¹, 山田大将¹

NIT Nagano College¹, [○]Shoma Sakamoto¹, Takuto Nozawa¹, Soma Chiku¹, Nobuyuki Ono¹,

Hiromasa Yamada¹

E-mail: 23806@g.nagano-nct.ac.jp

衣服に対する生活者のニーズが多様化する近年では、布の高性能化が求められている。すでに形状安定加工、保湿加工、吸水加工、撥水加工、防汚加工などの表面処理技術が開発され、実用化されている。繊維素材の吸水性、洗浄性、染色性等の向上を目的とした表面処理技術は、助剤等、薬剤を用いたウェットプロセスで行われることが多い。しかしながら、薬剤による繊維内部の物性変化や人体への影響、廃液の環境負荷等が問題となっている。こうした問題を解決する手段として、低温大気圧プラズマを用いた繊維の染色技術が注目されている。大気圧プラズマが生成したラジカルが材料表面で化学反応を起こし、新しい機能性材料へと変化させているとされる。特に、染色などの繊維表面での染料吸着では、大気圧プラズマの持つ表面処理などの特徴を最大限引き出すことが明らかになっている^[1]。

本研究では、プラズマによる表面処理が効果的であることが明らかとなっている繊維材料の染色に着目した。染色には電荷が大きく関わっており、例えば、負の電荷を帯びた酸性染料は、正の電荷を帯びた繊維である羊毛・絹などとイオン結合によって染色が生じる。そのため、プラズマ処理による染色性の向上においては、プラズマから供給される電子やイオンなどの荷電粒子が関わっている可能性がある。しかしながら、これまでの多くの研究ではラジカルに着目しており、染色においてプラズマが供給する荷電粒子に注目した知見は少ない。そこで、染色性の向上や効率化を図るために、繊維材料へのプラズマ照射時に供給される荷電粒子が染色性に及ぼす影響を確認した。

実験方法を Figure1 に示す。まず試験布に低温大気圧プラズマを直接照射した。プラズマ照射後の試験布と無処理の試験布を、染料を溶かした純水に入れて染色を行った。染色後に、プラズマ処理を行った試験布と無処理の試験布を比較した。結果として、プラズマを照射したことによって染色性が変化することを確認した。詳細な結果については講演にて説明を行う。

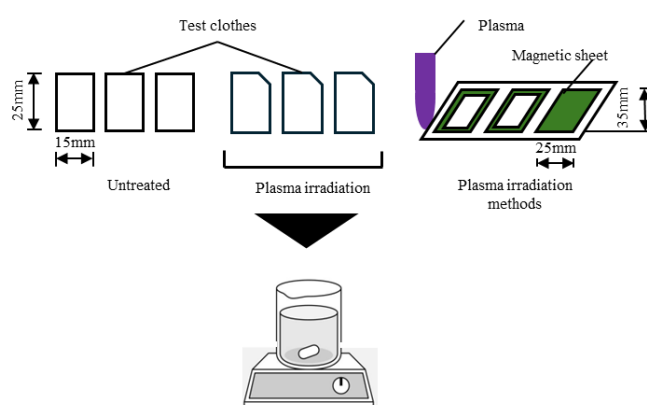


Fig. 1 Experimental Methods

[1]“大気圧プラズマを用いた繊維の染色技術”, 湯地敏史, 表面技術 Vol. 68, No. 10, 2017, pp. 551-555.

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.2 Plasma deposition of thin film, plasma etching and surface treatment

[18a-A31-1~11] 8.2 Plasma deposition of thin film, plasma etching and surface treatment

[18a-A31-1]

Fabrication of nanostructured SnO₂ anode films by reactive sputtering and their application to Li-ion batteries

○Yoshiyuki Hasegawa¹, Tatsuo Ueda¹, Keigo Terada¹, Daiki Fujikake¹, Ryuta Murase¹, Ryosuke Yamazaki¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ)

[18a-A31-2]

Plasma Emission Analysis of Reactive Sputtering Processes in Iron Oxide Thin Film Growth

○Rintaro Minami¹, Eiji Kita¹, Hideto Yanagihara¹ (1.Tsukuba Univ.)

[18a-A31-3]

Evaluation of Ionic Conductivity of Solid Electrolyte LiLaZrO Thin Films for Li-ion Battery Applications.

○Ryuta Murase¹, Tatsuo Ueda¹, Keigo Terada¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Daiki Fujikake¹, Ryosuke Yamazaki¹, Ryoto Niwa¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[18a-A31-4]

Development of solid electrolyte LiAlGePON thin film and demonstration of the cap effect on Ge anode of Li-ion batteries

○Daiki Fujikake¹, Tomoki Omae¹, Tatsuo Ueda¹, Keigo Terada¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Ryuta Murase¹, Ryosuke Yamazaki¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[18a-A31-5]

Development of Li ion battery with Si nanoparticle/C anode covered by LiPON film

○Keigo Terada¹, Masayuki Isihara¹, Tatsuo Ueda¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Daiki Fujikake¹, Ryuta Murase¹, Ryosuke Yamazaki¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[18a-A31-6]

Effects of Substrate Types on BN Films Prepared Using EBEP CVD Method

○Toru Harigai¹, Kenichi Inoue², Seigo Takashima¹, Hiroyuki Kousaka¹, Kenji Ishikawa², Masaru Hori² (1.Gifu Univ., 2.Nagoya Univ. cLPS)

[18a-A31-7]

Influence of metallic impurities on the formation of transition layers in cubic boron nitride films

○Akira Okada¹, Yuya Asamoto¹, Masao Noma², Shigehiko Hasegawa³, Michiru Yamashita⁴, Keiichiro Urabe¹, Koji Eriguchi¹ (1.Kyoto univ., 2.SHINKO SEIKI. Co., LTD., 3.Osaka univ., 4.Hyogo Pref. Inst. Technol.)

[18a-A31-8]

Speed Control of Circular Orbit Motion of Cathode spot in Vacuum Arc Deposition for AlCrN Film Formation

○Mirano Oneda¹, Seiya Watanabe¹, Genki Sano¹, Hirofumi Takikawa¹, Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima² (1.Toyohashi Univ. Technol., 2.OSG Co., Ltd.)

[18a-A31-9]

Development of composites with metal-class thermal conductivity and elastomer-class flexibility using plasma surface modification and electric field orientation

○(M2)Rui Hasegawa^{1,2}, Kenichi Inoue^{1,2}, Hitoshi Muneoka¹, Tsuyohito Ito¹, Kazuhiro Kiriwara², Yoshiki Shimizu², Yukiya Hakuta², Kohzo Ito¹, Kazuo Terashima^{1,2} (1.The Univ. of Tokyo, 2.AIST-UTokyo OPERANDO-OIL)

[18a-A31-10]

Effect of plasma-formed metal nano structure on bonding characteristics between metal and resins

○Reo Yasuda¹, Koki Nakamura¹, Masato Ota¹, Hiroaki Kakiuchi¹, Hiromasa Ohmi¹ (1.Osaka Univ.)

[18a-A31-11]

Hydrophilization Experiment of Metal Surface by Simultaneous Irradiation of Different Gas Plasmas

○Natsuki Sakurada¹, Akito Shirai¹, Taiki Osawa¹, Akane Yaida¹, Yuji Ohkubo², Chiaki Sato¹, Akitoshi Okino¹ (1.Tokyo Tech., 2.Osaka Univ.)

反応性スパッタリングによるナノ構造 SnO₂ 負極膜の作製と Li イオン電池への展開

Fabrication of nanostructured SnO₂ anode films

by reactive sputtering and their application to Li-ion batteries

名城大理工, °長谷川 祥之, 上田 竜雄, 寺田 圭吾, 藤掛 大貴,

村瀬 瑠汰, 山崎 稜介, 内田 儀一郎

Meijo Univ, °Y. Hasegawa, T. Ueda, K. Terada, D. Fujikake,

R. Murase, R. Yamazaki, G. Uchida

E-mail: 243427028@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、脱炭素社会の実現に向けて電気自動車の普及が進められており、長距離走行を実現する Li イオン電池(LIBs)の高容量化が求められている。本研究では、従来の LIBs 負極活物質であるグラファイトの理論容量 372 mAh/g を超える新規負極材料として、高い理論容量 993 mAh/g を持つ Sn に着目した。Sn は酸化させると SnO₂ になり、理論容量は 1494 mAh/g とさらに向上する。本研究では RF 反応性スパッタリングを用いて、ナノ構造 Sn 系薄膜を作成し、LIBs 負極へと応用した。

実験結果

Ar ガスを用いた RF(13.56 MHz)プラズマスパッタリング法により、φ16の銅基板上に Sn 又は SnO₂ 負極膜を作製した。スパッタターゲットには 1 インチサイズの Sn を用いた。実験パラメータとしてターゲットー成膜基板距離を $z = 10$ mm、20 mm、30 mm、ガス圧力を 100 mTorr、300 mTorr、500 mTorr、酸素流量を 0.17 sccm、0.35 sccm、0.50 sccm と変化させた。プラズマ生成のための RF 投入電力は 20 W とした。Fig.1 に酸素流量が 0 と 0.5 sccm の条件で作製した Sn と SnO₂ 薄膜の SEM 像を示す。Sn 膜は平均粒径 18.5 nm のナノ粒子が凝集した粒径 3.60 μm の凝集体膜となった。それに対し SnO₂ 膜は緻密なナノ粒子膜となった。Fig.2 に SnO₂ 薄膜の X 線回析パターンを示す。100 mTorr で成膜した膜では SnO₂ のピークが観測され、一方 500 mTorr で成膜した膜は非結晶となった。講演では、Sn 及び SnO₂ を負極とした LIBs のサイクル特性についても議論する予定である。

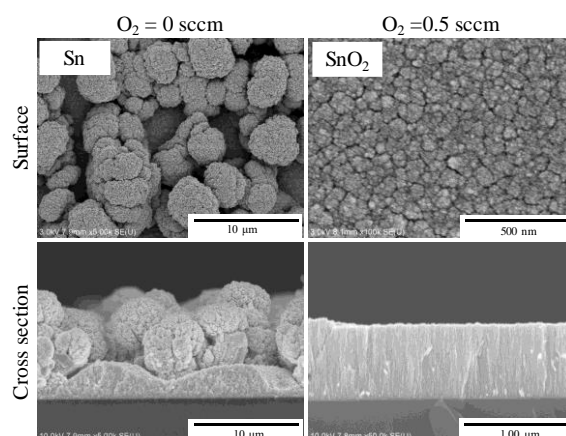


Fig.1 Surface and cross sectional SEM

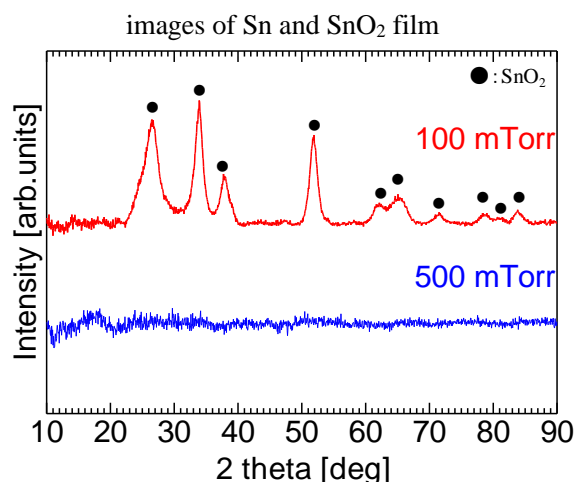


Fig.2 SnO₂ thin film XRD pattern

反応性スパッタリングプロセス中に発生するプラズマ発光による 成長中の酸化鉄薄膜の価数及び成膜速度予測

Plasma Emission Analysis of Reactive Sputtering Processes in Iron Oxide Thin Film Growth

筑波大学 南 麟太郎、喜多 英治、柳原 英人

Univ. of Tsukuba Rintaro Minami, Eiji Kita, and Hideto Yanagihara

E-mail: s2320305@u.tsukuba.ac.jp

[背景]

反応性スパッタリング法では、金属ターゲットをスパッタする際にアルゴンガス等の希ガスに加えて、反応ガスとして酸素や窒素を導入することにより酸化物や窒化物を得る。この方法で成膜される酸化物薄膜は、ディスプレイ材料などに利用されている。しかし、成膜時の基板上およびターゲット表面でどのような現象が起こっているかは不明な点が多い。そのため、得られる薄膜の膜厚や価数などは経験的に予測することになる。再現性の高い酸化物薄膜を成膜するために、反応性スパッタリングプロセスに関する知見を深め、制御する技術が必要不可欠である。そこで我々は、リアルタイムで薄膜の成長様式を反映した情報を含んでいると期待される成膜プロセス中に発生するプラズマ発光に着目した。本研究では、酸素流量を変化させることで成膜速度のみならず価数も変化する事が報告されている酸化鉄薄膜[1]をモデル材料として、反応性スパッタリングの際のプラズマ発光スペクトルのデータを測定し統計的な解析を行った。そして、実際に反応性スパッタリングプロセスで得られるプラズマ発光のみを用いて、成膜中の鉄酸化物薄膜の価数及び成膜速度を評価することを目的とした。

[実験]

反応性RFマグネトロンスパッタリング法により反応性ガスの酸素を変化させることでMgO(001)基板上にFeターゲットを用いて価数の異なる鉄酸化物薄膜を作製した。得られた試料について、X線反射率法(XRR)による膜厚測定、X線回折法(XRD)による結晶構造解析、メスバウアー分光分析及び電気抵抗測定による価数同定を行った。

Fig. 1に実験概要図を示す。分光器を用いて成膜プロセス中の発光スペクトルをその場観測しPCでデータ処理を行った。成膜時の発光スペクトルのデータに対し主成分分析を行い、算出された軸を用いて価数の評価及び成膜速度予測を行った。

講演では、主成分分析により得られたデータ軸の物理的解釈について報告する。また鉄酸化物薄膜の価数や成膜速度をどの程度予測可能であるかについても議論したい。

[参考文献]

[1] H Yanagihara et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 46 175004(2013)

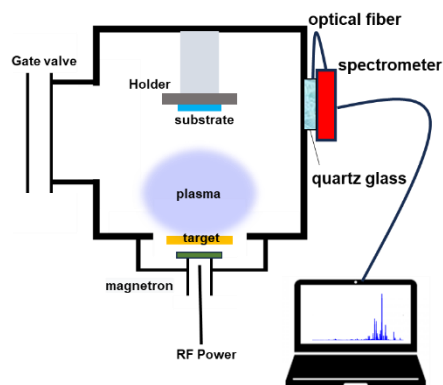


Fig. 1 プラズマ発光分析の実験概要図

**Li イオン電池応用に向けた
固体電解質 LiLaZrO 薄膜のイオン伝導率の評価**
**Evaluation of Ionic Conductivity of Solid Electrolyte LiLaZrO Thin
Films for Li-ion Battery Applications.**

名城大理工¹ ○村瀬 瑠汰¹, 上田 竜雄¹, 寺田 圭吾¹, 長谷川 祥之¹,

藤掛 大貴¹, 山崎 稜介¹, 丹羽 亮斗¹, 内田 儀一郎¹

Fac.Sci & Tech. Meijo Univ¹ ○R. Murase¹, T. Ueda¹, K. Terada¹, Y. Hasegawa¹,

D. Fujikake¹, R. Yamazaki¹, R. Niwa¹, G. Uchida¹

E-mail: 243427040@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

全固体 Li イオン電池は従来電池の可燃性電解液に代わり、不燃性の固体電解質を使用するため安全で、かつ長寿命と高容量が実現できる。一方、問題点として、低いイオン伝導性があげられ、この改善が求められる。本研究では、電池に広く利用されている固体電解質 LiPON(理論イオン伝導率: 1.0×10^{-6} S/cm)と比較して、高いイオン伝導率が期待できる LiLaZrO(理論イオン伝導率: 1.0×10^{-4} S/cm)に着目した。高イオン伝導率を得るには、LiLaZrO 結晶性が重要となる。本研究では RF マグネトロンスパッタリング成膜と焼成処理を用いて結晶性を制御し、イオン伝導率の高い LiLaZrO 薄膜を作製し、LIBs の電解質として最適な物性を探索した。

実験結果

RF(13.56 MHz)マグネトロンスパッタリング法を用いて LiLaZrO 薄膜を成膜した。成膜条件はターゲットに通常より Li の組成比が多い $\text{Li}_{14}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$ を用いた。プラズマ生成のため放電ガスとして Ar を使い、チャンバー内圧力を 7.5 mTorr、ターゲット基板間距離を 58 mm に固定し、カソード印加 RF 電力を 20、30、40 W と変化させた。成膜後、結晶化

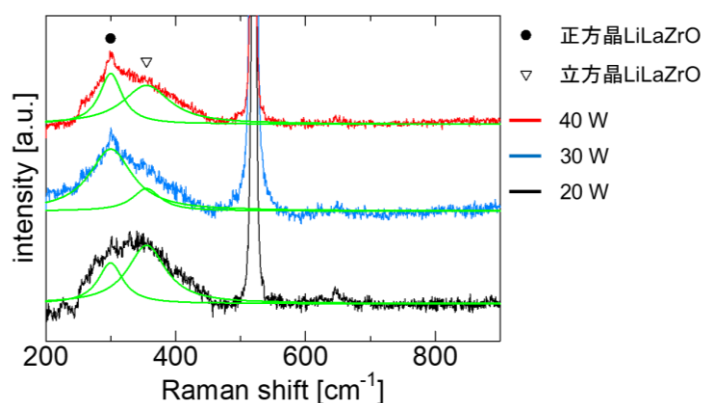


Fig.1 Raman spectrum of LiLaZrO film

のためにサンプルを N_2 雰囲気下 800 °C (昇温速度 5 °C/min) で 1.0 時間、焼成処理を行った。Fig.1 に焼成後の LiLaZrO 薄膜のラマンスペクトルを示す。全ての薄膜から正方晶 $\text{Li}_{14}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$ と立方晶 $\text{Li}_{14}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_x$ のピークが観測された。成膜時のプラズマ投入 RF 電力を変化させると結晶ピーク比が変化し、結晶の割合が変化した。講演では、成膜した LiLaZrO 薄膜の形態評価について示すとともに、イオン伝導率とピーク比の相関についても議論する予定である。

固体電解質 LiAlGePON 薄膜の開発と

Li イオン電池 Ge 負極へのキャップ効果の検証

Development of solid electrolyte LiAlGePON thin film and demonstration of the cap effect on Ge anode of Li-ion batteries

名城大理工¹ ○藤掛 大貴¹, 大前 知輝¹, 上田 竜雄¹, 寺田 圭吾¹,

長谷川 祥之¹, 村瀬 瑠汰¹, 山崎 稜介¹, 内田 儀一郎¹

Meijo Univ.¹, ○D. Fujikake¹, T. Omae¹, T. Ueda¹,

K. Terada¹, Y. Hasegawa¹, M. Ryuta¹, R. Yamazaki¹, G. Uchida¹

E-mail: 243427033@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、Li イオン電池(LIBs)はモバイル端末をはじめ、様々な機器に搭載されている。従来のグラファイト負極(C)は理論容量が 372 mAh/g であり、今後も増大し続けるエネルギー需要を満たすには限界に近づいており、C に代わる高容量負極材料の探索が必要である。Ge は C の 4.3 倍の理論容量を持つことから、有望な負極材料であるが、Li との合金・脱合金時の大きな体積変化により劣化しやすいという課題がある。本研究では、Ge 負極上に LiAlGePO を人工 SEI 層として堆積させた負極を開発し、長寿命化を目指した。LiAlGePO に窒素を導入することでイオン伝導率を改善し、人工 SEI 層のイオン伝導率が電池特性に与える影響について検証した。

実験結果

RF マグネトロンスパッタリングを用いて、Ge 薄膜上に窒素含有量の異なる LiAlGePON 薄膜を堆積させ Li イオン電池の負極とした。成膜条件として下層の Ge 薄膜は、プラズマ生成ガスに Ar を用い、ガス流量 20 sccm、印加電力 60 W(11.84 W/cm²)、ターゲット-基板間距離を 50 mm とした。上層の LiAlGePON 薄膜はプラズマ生成ガスに Ar と N₂ の混合ガスを用い、N₂ 比率を 0、25、50 vol% と変化させた(総ガス流量 20 sccm)。また印加電力 20 W(3.95 W/cm²)、ターゲット-基板間距離を 40 mm とし、チャンバー内圧力は 5 mTorr で一定とした。Fig.1 に LiAlGePON 薄膜のイオン伝導率の窒素比率依存性を示す。窒素含有量の増大によりイオン伝導率が向上し、窒素 25 vol% 成膜時に 1.42×10^{-5} S/cm の最大値を示した。この薄膜を人工 SEI 層として Fig.2 に示すように LiAlGePON/Ge 積層負極膜とした。講演では、LiAlGePON 膜(人工 SEI 層)特性と Li イオン電池性能の相関について議論する予定である。

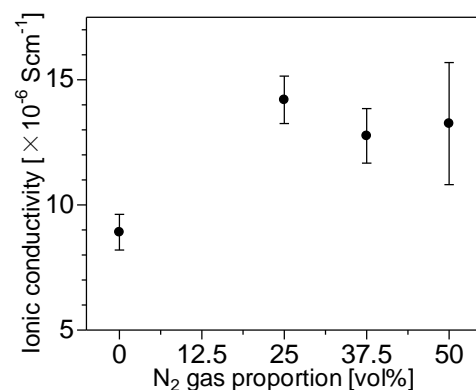


Fig.1 Relationship between nitrogen ratio and ionic conductivity of LiAlGePON

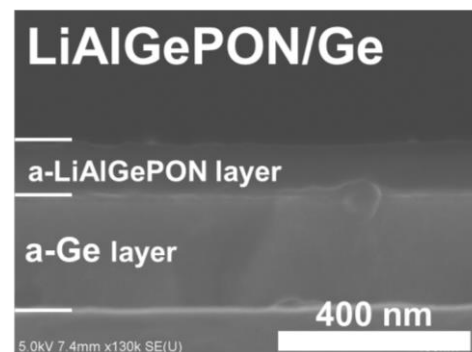


Fig.2 SEM image of LiAlGePON/Ge multilayer anode film

Li イオン電池性能における Si/C 粒子混合負極への LiPON 膜カバーの効果

Development of Li ion battery with Si nanoparticle/C anode covered by LiPON film

名城大理工,[○]寺田 圭吾, 石原 雅之, 上田 竜雄, 長谷川 祥之,

藤掛 大貴, 村瀬 瑠汰, 山崎 稜介, 内田 儀一郎

Meijo Univ.,[○]K. Terada¹, M. Ishihara¹, T. Ueda¹, Y. Hasegawa¹,

D. Fujikake¹, R. Murase¹, R. Yamazaki¹, G. Uchida¹

E-mail: 243427022@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、リチウムイオン電池(LIBs)はスマートフォンから EV まで幅広く使用されており、デバイスの高性能化に伴い LIBs の性能向上が求められている。本研究では従来負極材料のカーボン(理論容量:372 mAh/g)と比較し、高い理論容量を有する Si(理論容量:4,200 mAh/g)に着目した。Si は充電時の体積膨張率が約 400 %と高いため、亀裂発生に起因する急速な容量劣化が課題である。この課題を解決するために本研究では負極材にカーボン粒子と Si 粒子の2つの粒子を混合し、それぞれの質量比と電池性能の関係を調査した。さらに負極表面を LiPON 薄膜でカバーした負極構造を開発し長寿命化を検討した。

実験結果

活物質として、球晶カーボン(粒径:12.5 μm)および Si ナノ粒子(粒径:30~50 nm)を用いて粉体プロセスでカーボン膜、Si 膜、Si-C 混合膜を作製した。Fig.1 に作製した負極膜を使用した LiBs 充放電試験の結果を示す。混合膜では Si と C の質量比が 40:40 (▼)で初期放電容量 988 mAh/g で 100 サイクル後に 359 mAh/g と従来のカーボン負極(■)を上回る容量を得た。

次に1インチサイズの Li_3PO_4 ターゲットを用いた RF マグネトロンスパッタ法により負極表面に LiPON 薄膜をカバーした。LiPON カバーSi 負極膜(●)では初期放電容量 1506 mAh/g の最も高い容量を得た。

Fig.2 に各負極膜の交流インピーダンス計測結果であるナイキストプロットを示す。グラフの半円部分の直径が内部抵抗の大きさを表している。LiPON 膜カバーSi 負極(▲)は内部抵抗 150 Ω と C 負極(●)や Si-C 混合負極(■)を大きく下回った、また、Si 負極(●)と比較しても LiPON 膜カバーした Si 負極の方が抵抗値が下回った。この結果から LiPON 膜カバーは Li イオン電池の内部抵抗の低減に寄与すると考えられる。

講演では負極への LiPON 薄膜カバーが電池性能にどのように影響するのか、詳細について議論する予定である。

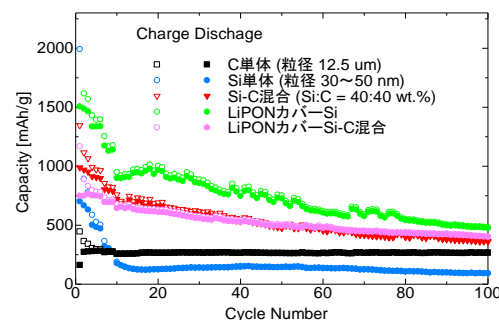


Fig.1 Cycle performance of lithium-ion battery anodes with Si-C mixed and LiPON cover film

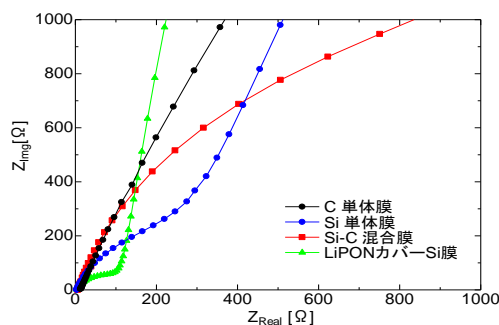


Fig.2 AC impedance test result

EBEP CVD 法を用いた BN 膜形成における基板種の影響

Effects of Substrate Types on BN Films Prepared Using EBEP CVD Method

岐阜大¹, 名大低温プラズマ科学研究センター²

○針谷 達¹, 井上健一², 高島成剛¹, 上坂裕之¹, 石川健治², 堀 勝²

Gifu Univ¹, Nagoya Univ. cLPS²

○Toru Harigai¹, Kenichi Inoue², Seigo Takashima¹, Hiroyuki Kousaka¹,

Kenji Ishikawa², Masaru Hori²

E-mail: harigai.toru.y2@f.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

窒化ホウ素 (Boron nitride: BN) 膜は、六方晶 BN (Hexagonal BN: hBN) や立方晶 BN (Cubic BN: cBN) から成るナノ薄膜であり、各 BN 結晶構造の存在割合によって、膜特性が大きく異なる。cBN 構造が優位な BN 膜は、高い耐熱性ととともに優れた機械的強度を有し、一方で hBN 構造が優位な BN 膜は、優れた摺動性を示す。

電子ビーム励起プラズマ (Electron-beam-excited plasma: EBEP) 源は、制御性が高く、電流密度の高い電子ビームを各種気体に照射することで、気体分子を高効率で解離するプラズマを生成する¹⁾。EBEP 源を用いた化学気相堆積法 (Chemical vapor deposition: CVD) による BN 膜形成では、金型や切削工具表面保護膜としての応用を目的に、超硬母材への cBN 優位な BN 膜の形成条件が探求されてきた。また、cBN は優れた機械特性を示すだけでなく、ワイドギャップ半導体としての可能性も有する。

本研究では、高抵抗 Si 基板などのこれまでとは異なる基板上へ、EBEP-CVD 法を用いて BN 膜を形成し、得られる BN 膜構造の違いについて調べる。

2. 実験方法

EBEP-CVD 装置の概略構成図を Fig. 1 に示す。電子の供給源となる Ar プラズマを生成し、Ar プラズマから引き出した電子を加速し電子ビームとして、ターゲットガスに照射することで、目的のプラズマを得る。ターゲットガスとして、 B_2H_6 と N_2 をチャンバーに導入した。基板ステージには、周波数 13.56 MHz、入力電力 40 W の RF バイアスを印加した。基板には、高抵抗 Si 基板と、比較として従来条件である WC 基板を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 2 に各基板上に成膜した BN 膜の FTIR スペクトルを示す。WC 基板上 BN 膜は、cBN 構造に起因する 1060 cm^{-1} 付近にピークが見られた。一方で、Si 基板上 BN 膜では、 1060 cm^{-1} 付近にピークは見られず、 770 cm^{-1} と 1365 cm^{-1}

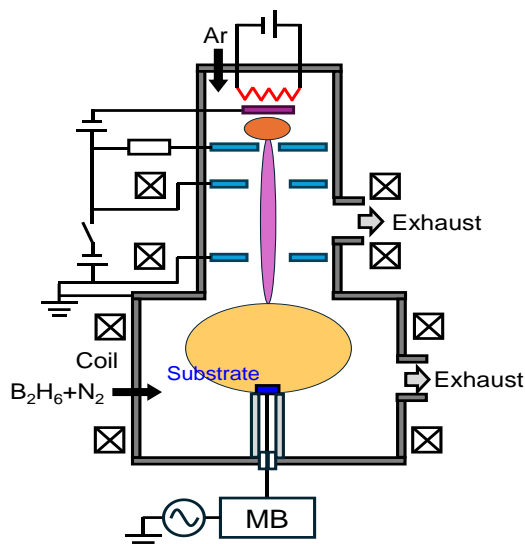


Fig. 1. Schematic diagram of EBEP-CVD apparatus.

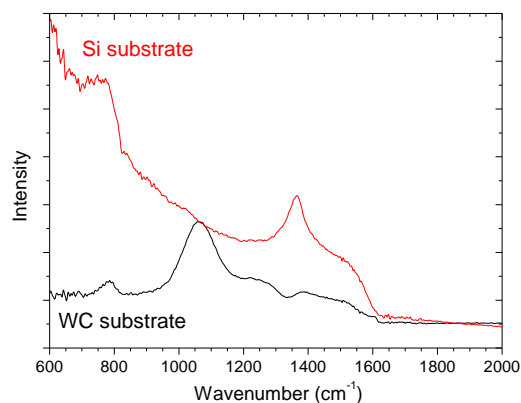


Fig. 2. FTIR spectra of BN films on WC and Si substrates.

付近にピークが現れた。 770 cm^{-1} と 1365 cm^{-1} のピークはともに hBN 構造に起因すると考えられる²⁾。Si 基板と WC 基板の違いとして、基板材料の抵抗率が挙げられる。用いた Si 基板の高い抵抗値が、基板バイアス電圧の低下をまねき、cBN 構造の形成を阻害した可能性がある³⁾。

参考文献

- 1) T. Hara, *et al.*: J. Vac. Sci. Technol. B **5** (1987) 366.
- 2) P.B. Mirkarimi, *et al.*: Mater. Sci. Eng. R. **21** (1997) 47.
- 3) G. Chen, *et al.*: Surf. Coat. Technol. **113** (1999) 25.

金属元素が立方晶窒化ホウ素膜中の遷移層形成に及ぼす影響に関する研究

Influence of metallic impurities on the formation of transition layers in cubic boron nitride films

京大院工¹, 神港精機², 阪大産研³, 兵庫県立工技センター⁴,

○岡田 晟良¹, 朝本 雄也¹, 野間 正男², 長谷川 繁彦³, 山下 満⁴, 占部 継一郎¹, 江利口 浩二¹

Kyoto Univ.¹, SHINKO SEIKI Co., LTD.², Osaka Univ.³, Hyogo Pref. Inst. Technol.⁴

A. Okada¹, Y. Asamoto¹, M. Noma², S. Hasegawa³, M. Yamashita⁴, K. Urabe¹, and K. Eriguchi¹

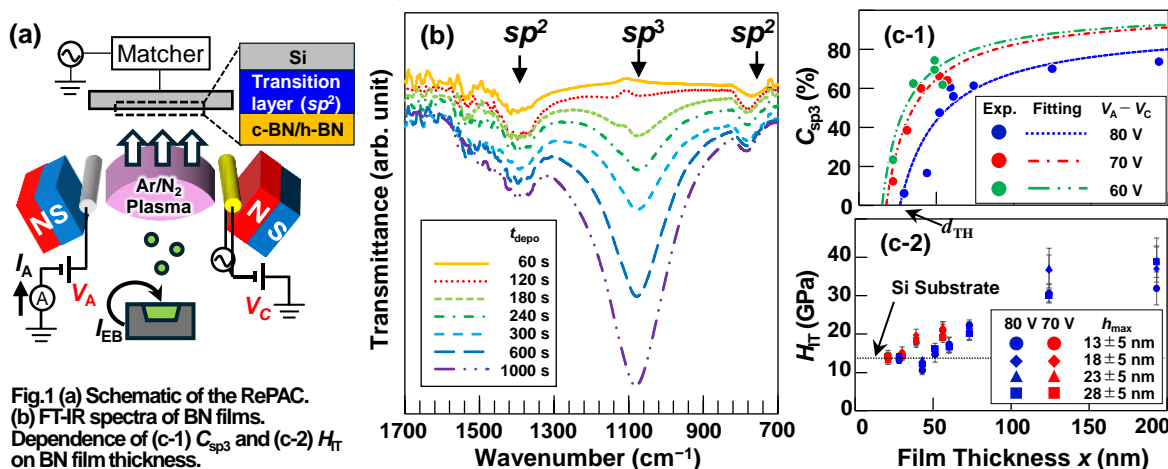
E-mail: okada.akira.88w@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】窒化ホウ素(BN)は多様な結合構造を持つ材料である。 sp^3 結合相窒化ホウ素(c-BN)はダイヤモンドに次ぐ硬度を有しており、ハードコーティング材として注目されている[1]。これまで c-BN の成膜手法として、イオン衝撃を利用した手法が数多く提案されてきた。このような手法では基板にまず sp^2 結合相窒化ホウ素(h-BN)遷移層が形成された後、その上に c-BN が形成されることがわかっている。遷移層膜厚は成膜手法に依存し、5-35nmの観測例が報告されている[2]-[5]。遷移層は、c-BN 膜の剥離や硬さに影響するため、c-BN 膜形成には(界面)遷移層の理解と制御が重要である。我々は、BN の成膜手法として、真空アーク放電型の反応性プラズマ支援成膜(RePAC)法を提案してきた[6]。この方式ではプラズマ源中のタングステン(W)熱フィラメントがスパッタされ、W が膜中に取り込まれる。これまで、BN 膜中の(金属)不純物が sp^3 結合の形成を阻害することを報告した[7]。しかし、BN 膜中の不純物が h-BN 遷移層形成やその上の c-BN 形成に及ぼす影響は明らかではない。本研究では W が c-BN 層/h-BN 遷移層構造の形成に与える影響を解析する。また、軟質膜である h-BN と硬質膜である c-BN からなる層構造と押し込み硬さの相関を議論する。

【実験】RePAC 法の概要を Fig. 1(a)に示す。B の電子ビーム蒸着と、真空アーク放電による Ar/N₂ プラズマ生成の組み合わせによって、基板への B や N ラジカル、各種イオンの供給が可能である。電子ビーム電流は 250 mA とした。ガス圧力は 0.03 Pa, Ar:N₂ 混合比は 1:1, プラズマ密度の指標となるアノード電流は 6.0 A, 直流自己バイアス V_d は 110 V とした。成膜時間は 60-1000 秒、系への W 導入量を支配する電極間電圧 $V_A - V_C$ は 60, 70, 80 V とした[7]。作製した BN 膜中の結合状態をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)により評価した。ナノインデンテーション試験において押し込み深さ h_{max} を変えながら、Si 基板上の BN 膜の押し込み硬さ H_T を複数点で解析した。なお、膜厚については走査型電子顕微鏡(SEM)観察から算出した。

【結果および考察】Fig. 1(b)に $V_A - V_C = 80$ V で成膜した BN 膜の FT-IR スペクトルを示す。成膜時間(=膜厚)増加に伴い、h-BN 層から c-BN/h-BN 混合層への遷移が確認された。Fig. 1(c-1)に各 $V_A - V_C$ (W 導入量)条件で作製した sp^3 結合割合 C_{sp^3} の膜厚依存性を示す。ここで、 $C_{sp^3} = I_{1080\text{cm}^{-1}} / (I_{1080\text{cm}^{-1}} + I_{1370\text{cm}^{-1}})$ と定義した[8]。全 BN 膜厚を x , 遷移層膜厚を d_{TH} , c-BN/h-BN 混合層の sp^3 結合割合を α とすると $C_{sp^3} = \alpha(1 - d_{TH}/x)$ と表せる。 $C_{sp^3} = 0$ すなわち横軸の切片が遷移層膜厚 d_{TH} である。 $V_A - V_C$ 増加(W 供給増加)に伴い、 d_{TH} が増加した。Fig. 1(c-2)に H_T の膜厚依存性を示す。 $V_A - V_C = 80$ V では、まず膜厚増加に伴い H_T は減少し、その後 50 nm 付近から H_T が増加した。一方、 $V_A - V_C = 70$ V では、膜厚の増加とともに、単調に H_T が増加した。これらの結果は、 $V_A - V_C = 80$ V では、 d_{TH} が $V_A - V_C = 70$ V に比べて大きいことを反映していると考えられる。我々は観測された W 割合増加に伴う d_{TH} 増加は W の存在により c-BN 核形成が阻害されるためと考えている。

【おわりに】RePAC 法において W 供給量の異なる条件で BN 膜を作製し、h-BN 遷移層厚さ、ナノインデンテーション硬さを解析した。その結果、W 混入量が h-BN 遷移層および c-BN 膜形成を支配するパラメータの 1 つであることが分かった。今後、h-BN 遷移層、c-BN 積層構造のより詳細な解析を進める。



謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 (22KJ2022, 23H01728) のサポートを受けたものである。

参考文献 [1] P. B. Mirkarimi *et al.*, J. Appl. Phys. **82**, 1617 (1997). [2] I. -H. Kim *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 2295 (1998). [3] D. V. Shtansky *et al.*, Acta Mater. **48**, 3745 (2000). [4] D. L. Medlin *et al.*, J. Appl. Phys. **76**, 295 (1994). [5] D. J. Kester *et al.*, Mater. Res. **8**, 1213 (1993). [6] T. Matsuda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, SI1014 (2022). [7] 朝本ら, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25p-61B-4. [8] T. Ichiki *et al.*, J. Appl. Phys. **75**, 1330 (1994).

AlCrN 膜形成用真空アーク蒸着における 陰極点円軌道運動の速度制御 Speed Control of Circular Orbit Motion of Cathode spot in Vacuum Arc Deposition for AlCrN Film Formation

豊橋技科大¹, オーエスジー (株)²

○大根田 みらの¹, 渡辺 聖也¹, 佐野 絃貴¹, 滝川 浩史¹, 杉田 博昭², 服部 貴大²,
儀間 弘樹²

Toyohashi Univ. Technol.¹, OSG Co., Ltd.²

○Mirano Oneda¹, Seiya Watanabe¹, Genki Sano¹, Hirofumi Takikawa¹,
Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima²

E-mail: oneda.mirano.di@tut.jp

1. はじめに

切削工具の耐摩耗性や耐熱性の向上を目指し、熱安定性や耐摩耗性に優れた窒化アルミクロム (AlCrN) 膜が保護膜コーティングとして利用されている。そのコーティング方法には真空アーク蒸着法 (Vacuum Arc Deposition: VAD) が用いられる¹⁾。この方法は、陰極材料をアーク陰極点で蒸発させることで高エネルギーのイオンを得て、これを成膜に利用することで硬質な膜が得られるというものである。ところが、陰極点は極めて高温のため、陰極材料の微粒子 (ドロップレット) が副次的に放出される。これが膜に付着すると膜表面に凹凸が生じ、膜質が低下するという問題がある。このドロップレットの発生を抑制する方法として、ステアド法 (Steered arc) 法がある²⁾。これは外部磁界を利用して陰極点を高速に運動させ、陰極点の過加熱を防ぐことでドロップレットの発生量を減少させる、というものである。

本研究では、AlCrN 膜形成用真空アーク蒸着において、陰極表面の印加磁界を変えることで陰極点の運動速度を制御することを試みた。

2. 実験方法

実験装置には近年開発した HR-FAD (High-Rate Filtered Arc Deposition) を用いた。同装置は、陰極後方永久磁石と陰極部外周電磁石とで陰極点運動を制御し、コイル状陽極でプラズマを輸送するものである。実験条件は次の通りとした。陰極: 円形 AlCr (直径 100 mm), 導入ガス: N₂ (50 sccm), アーク電流: 直流 120 A, 放電時圧力: 0.3 Pa。

実験パラメータは陰極後方磁石 (ネオジム) と外周電磁石の磁束密度とした。その条件を Table 1 に示す。陰極点運動を高速カメラ (Photron, FASTCAM Mini AX200) で撮影し、陰極表面上を円状の軌跡で周回運動する陰極点の周回速度を求めた。撮影条件は、撮影フレーム速度: 1,000 fps, シャッター開放時間 (シャッター速度): 1 ms とした。

3. 実験結果と考察

陰極点運動の撮影結果の一例を Fig.1 に示す。

Table 1 Experimental conditions and results.

Test number	Back P.M. size	Outer coil (mT)	Rotation speed (rps)
#1	φ15, L10	3.2	205
#2	φ19, L9	4.2	250
#3	φ19, L9	9.8	360

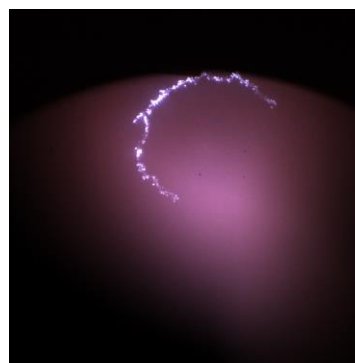


Fig.1 High-speed video frame of cathode spot on circular AlCr cathode (shutter speed 1 ms).

これは条件#1 の時のものである。この写真から、陰極点は 1 ms の間に、円軌道のおよそ半回転分運動していることがわかる。このようなコマから回転数を求めた結果を Table 1 に示す。陰極後方磁石は径が大きいほど磁束密度が高い。すなわち、陰極後方磁束密度および陰極外周磁束密度を高くすると、陰極点の周回速度が速くなることがわかった。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金 (課題番号: 22H01470) の助成を受けて行われた。本研究では、豊橋技術科学大学教育研究基盤センター機器の装置を利用している。

参考文献

- 1) H. Takikawa and H. Tanoue: IEEE Trans. Plasma Sci., **35**, 992 (2007).
- 2) J.Kito, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **62**, SI1012 (2023).

液中プラズマ表面改質と電界配向を用いた組織構造制御による金属クラスの熱伝導性とエラストマークラスの柔軟性を併せもった複合材料の開発

Development of composites with metal-class thermal conductivity and elastomer-class flexibility using plasma surface modification and electric field orientation

東京大学¹, 産総研オペランド OIL²

○(M2)長谷川瑠偉^{1,2}, 井上健一^{1,2}, 宗岡均¹, 伊藤剛仁¹, 桐原和大², 清水禎樹², 伯田幸也², 伊藤耕三¹, 寺嶋和夫^{1,2}

The Univ. of Tokyo¹, AIST-U Tokyo OPERANDO-OIL²

○(M2)Rui Hasegawa^{1,2}, Kenichi Inoue^{1,2}, Hitoshi Muneoka¹, Tsuyohito Ito¹, Kazuhiro Kirihiro², Yoshiki Shimizu², Yukiya Hakuta², Kohzo Ito¹ and Kazuo Terashima^{1,2}

E-mail: hasegawa@plasma.k.u-tokyo.ac.jp

【背景・目的】 近年、電子部品の高性能化・省スペース化やフレキシブル機器の発展・発熱量の増加により、熱層間材料 (TIM) や放熱基板などに用いる、高い熱伝導性、電気絶縁性、柔軟性、および強靱性を兼ね備えた材料の需要が高まっている。しかし材料の熱伝導性と機械特性は一般的にトレードオフ関係にあり、実際に従来の工業材料においてそのような材料は少なく¹開発が求められている。Goto ら²や Inoue ら³によって、上記の特性を有する材料を開発するために、柔軟で強靱なポリロタキサン (PR) と高熱伝導性六方晶窒化ホウ素粒子 (hBN) からなる複合材料の作製の研究が進められてきた。hBN フィラーに対してプラズマ表面改質を行うことによって、力学特性を維持したままフィラー含有率を向上させた複合材料作製が可能となった。一方で、従来の作製方法においては熱伝導率の値が 2 W/mK までしか向上せず、放熱材料として求められている金属クラスの熱伝導率 (10 W/mK) に達していない。よって、柔軟性の損なわない方法にて熱伝導を向上することが必要であった。そこで、hBN が二次元かつ熱伝導率に異方性を持つ材料であることに着目し、複合材料の架橋反応中において電界印加を行うことによる hBN の組織構造の制御⁴を行うことによって、複合材料の柔軟性を低下させることなく、複合材料の電界印加方向の熱伝導性を向上させることが可能であると着想した。本研究では、電界による配向技術とプラズマ表面改質技術を組み合わせることで、フィラーの分散性を向上させ、高いフィラー含有率における十分なフィラー配向を実現することにより、柔軟性 (ヤング率 100 MPa 以下) と高熱伝導性 (熱伝導率 10 W/mK 以上) を併せ持つ絶縁材料を開発することを目的とする。

【実験】 ヒドロキノン添加プラズマ表面処理 hBN (phBN) 粒子を以前の研究³で示した方法で調製し、未処理の hBN (rhBN) と合わせてフィラーとして使用した。粒径 0.2~30 μm の hBN をフィラー含有率 50~65 wt% の混合比にて、PR と混合し、複合材料を作製した。hBN フィラーの配向を制御するために、架橋反応中に交流パルス電界 (最大印加電界 6.7 kV/mm、パルス幅約 0.5 μs 、周波数 1 kHz) を 30 分間混合液に印加した。電界を印加した場合と電界を印加しない場合の複合材料を作製し、熱伝導率と力学特性、内部構造を調べた。

【結果・考察】 粒径 0.2 μm の rhBN と phBN をそれぞれ用いて電界印加した複合材料を作製、配向度を測定したところ、phBN を用いた複合材料の方がより高い配向度を示した。これによりプラズマ処理によるフィラーの分散性向上が配向制御にも効果的であることが示された。また、phBN を用いることによって、65 wt% という極めて高いフィラー含有率においても電界印加によって複合材料中の phBN の配向を極めて高い配向度を示し、さらに配向した phBN からなる柱状の組織構造を形成した。phBN の粒子径と濃度を最適化することで、面内方向にはエラストマークラスの柔軟性 (77 MPa の低ヤング率) を有し、面直方向には金属合金クラスの熱伝導性 (10 W/mK 以上) を有する電気絶縁性複合材料が合成された⁵。これは従来の材料とは全く異なる未開拓の領域に至る材料であり (Fig. 1)、電子デバイスの熱層間材料など幅広い応用が期待される。

【謝辞】 本研究の一部は JSPS 科研費 (16H04506、21H04450) および JSPS 特別研究員制度 (23J13463) の助成を受けたものである。

【引用文献】

- [1] Ashby, M. F. & Bréchet, Y. J. M. Acta Mater. 51, 5801–5821 (2003).
- [2] Goto, T. et al. Compos. Sci. Technol. 216, 109036 (2021).
- [3] Inoue, K. et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 14, 53413–53420 (2022).
- [4] Cho, H.-B. et al. Compos. Sci. Technol. 129, 205–213 (2016).
- [5] Hasegawa, R. et al. Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 108197 (2024).

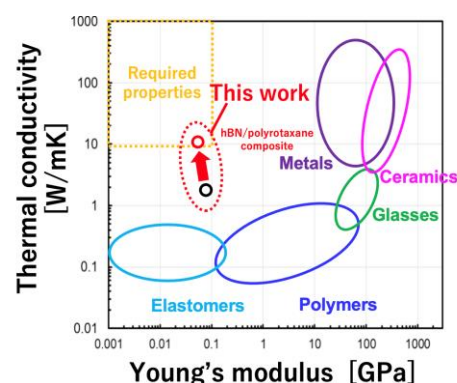


Fig. 1 Thermal conductivity and Young's modulus of the composites with a filler content of 65 wt% plotted on a material properties chart. The circles of other materials are based on Ashby's plot.

プラズマ形成金属ナノ構造が金属樹脂間接合特性に与える影響

Effect of plasma-formed metal nano structure on bonding characteristics between metal and resins

阪大院工, °安田怜央, 中村航己, 太田雅斗, 垣内弘章, 大参宏昌

Osaka Univ., °Reo Yasuda, Koki Nakamura, Masato Ota, Hiroaki Kakiuchi, Hiromasa Ohmi

E-mail: yasuda@ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp / ohmi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. 緒 言

金属表面に形成されるナノ構造は、表面積の増大による高効率な触媒や反応性の向上による接合への適用など様々な応用が期待される。我々はこれまで圧力 100 Torr 近傍で生成される He 混合高密度水素プラズマに銀 (Ag) 表面を曝露させることで、直径が数十 nm 以下のナノファズやナノ細孔が形成されることを報告してきた[1]。今回は、この Ag 表面ナノ構造を、ポリプロピレン (PP) などの難接着樹脂との異種材接合へ適用することを試み、表面ナノ構造と接合特性の相関を調べたので、その結果を報告する。

2. 実験方法

Ag 基板には、純度 99.98 %, 厚さ 200 μm 、2 cm \times 2 cm の Ag 板を用いた。Ag 基板を設置する試料台は水冷され、試料のプラズマ加熱を抑制している。プロセスガスには、He + H₂ 混合ガスを用いた。プラズマは、プロセスガス圧力 100 Torr にて、外径 1mm のパイプ型電極に周波数 150MHz の高周波電力を投入することで電極基板間のギャップ (0.7 mm) に生成した。プラズマ曝露中、パイプ型電極を介してプロセスガスを総流量 10 SLM で供給した。ナノ構造形成 Ag 基板と PP の接合は、Fig.1 に示すように配置した Ag 基板、ならびに PP を大気圧下で 170°C に加熱し、圧接時の圧力を 0、および 3 MPa として行った。接合後は、引張試験により接合部の剪断強度を測定した。

3. 結果および考察

Fig.2 は、各種 Ag 基板と PP を接合後、各の試料で得られた剪断強度を無処理基板 (Fig.2 (a)) で得られた値で規格化した結果を示す。Fig.2 の(a) 無処理基板、(b) #7000 のやすりで傷つけ処理した基板、(c) ナノファズ銀基板の接合はいずれも無加圧 0 MPa で行った。傷つけ処理基板では、無処理基板の剪断強度の 4 倍となった一方、ナノファズ Ag 基板では 34 倍の強度を示した。さらに、3 MPa の圧力で圧接を行ったナノファズ Ag 基板 (Fig.2 (d)) では、剪断強度は無処理基板の約 400 倍に達することが分かった。以上から、He+H₂ 混合高密度プラズマ処理により得られる表面ナノファズ構造は、Ag-PP の強固な異材接合に大きく寄与することが分かった。

4. 結 言

He 混合高密度水素プラズマを用いて Ag 表面にナノファズを形成することで、PP との異種材接合において、無処理基板に比べ 34 倍の剪断強度が得られた。また、接合の際、3 MPa の圧接を行うと、約 400 倍の剪断強度となり、強固な接合が実現されることが分かった。

<謝辞>

本研究の一部は、公益財団法人 天田財団からの助成 (AF-2021014-B2) により行われました。ここに謝意を表します。

参考文献

[1] 関戸他、2021 年度 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 12p-N102-1

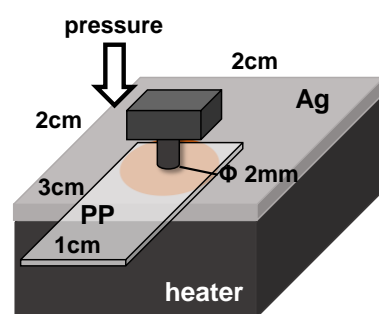


Fig.1 Schematics of bonding equipment.

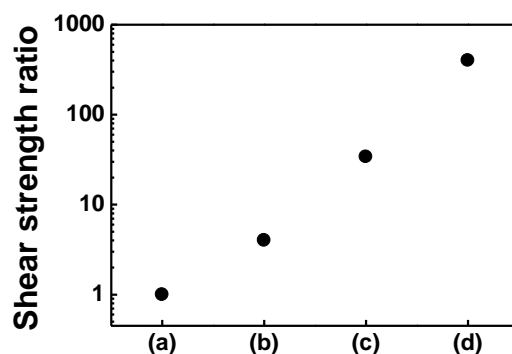


Fig.2 Comparison of the achieved shear strength of each sample. Each strength was normalized by the value for the untreated sample(a). (b) scratched, (c) nanofuzz (0 MPa), and (d) nanofuzz(3 MPa) samples.

異なるガスで生成したプラズマの同時照射による金属の親水化実験

Hydrophilization Experiment of Metal Surface by Simultaneous Irradiation of Different Gas Plasmas

東工大未来研¹, 阪大工² ○(B) 櫻田 尚月¹, (M1) 白井 晶都¹, (D) 大澤 泰樹¹,

八井田 朱音¹, 大久保 雄司², 佐藤 千明¹, 沖野 晃俊¹

Tokyo Tech.¹, Osaka Univ.², °Natsuki Sakurada¹, Akito Shirai², Osawa Taiki¹, Akane Yaida¹,

Yuji Ohkubo², Chiaki Sato¹, Akitoshi Okino¹

E-mail: sakurada.n.aa@m.titech.ac.jp

1. 序論

自動車産業などでは、従来の鋼板に変わって樹脂や軽量金属合金を使用するマルチマテリアル化が求められている。これを実現するためには異種材料の高強度な接合が不可欠である。そこで、接着の前処理法として大気圧プラズマによる表面処理が有力視されている。

我々はこれまで、研究室で開発したマルチガスプラズマジェットを用いて、様々なガスや混合ガスで生成したプラズマで表面処理を行い、接着性の向上などに利用してきた。これまでに、微量なガスを混合することで表面処理効果が大きく異なる事や、ガスの種類や混合比率によって、プラズマ中で生成される活性種の種類や量が変化することを明らかにしてきた^[1]。これまでは混合したガスを用いてプラズマを生成していたが、本研究では別々の装置で生成したプラズマを混合して表面に照射する実験を行った。複数のガスを混合してプラズマを生成すると、ペニング効果等によって励起やイオン化の経路が変わるため、別々に生成したプラズマの混合とは違う処理効果が生じると推定した。

本研究ではこれを検証するため、各種の条件で表面処理実験を初めて行ったので、報告する。

2. アルミニウム平板の親水化処理実験

実験には、研究室で開発したマルチガスプラズマジェットを2つ用いた。Fig. 1のように、装置を処理面に対して45°傾けて配置した。装置にそれぞれ3 L/minのプラズマ生成ガスを導入し、電極間に9 kV, 16 kHzの電圧を印加してプラズマを生成した。プラズマ生成ガスには、アルゴン、窒素、酸素、二酸化炭素を用いた。20 mm×70 mmのアルミニウム平板を5 mm/sで走査し、距離11 mmから2つのプラズマを同時に照射した。処理後、アルミニウム平板上に1 µLの水滴を滴下し、水の接触角を測定した。

3. 実験結果と考察

Fig. 2に、酸素と二酸化炭素を用いてプラズマ処理したときの接触角の測定結果を示す。未

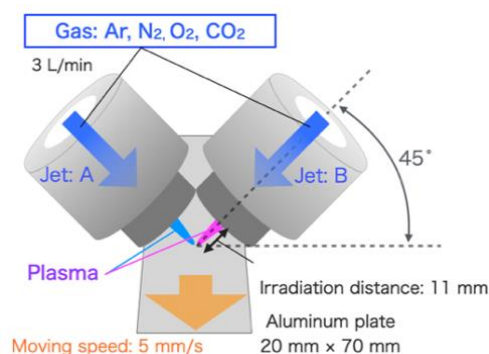


Fig. 1 Schematic of plasma treatment

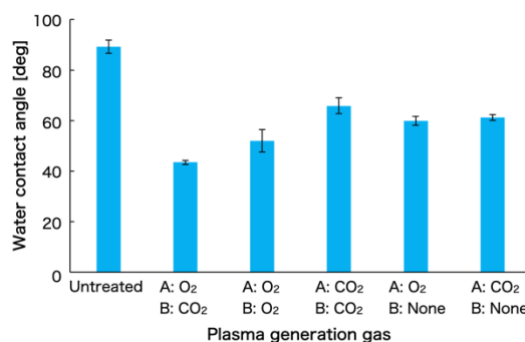


Fig. 2 Relationship between plasma generation gas and water contact angle

処理の接触角は89°であったが、酸素と二酸化炭素プラズマの同時照射では44°まで減少した。これは、酸素プラズマ処理や二酸化炭素プラズマ処理よりも小さい接触角であるため、同時照射の効果が確認された。これは、酸素プラズマで生成された活性種と二酸化炭素プラズマで生成された活性種が反応し、より親水化に適した活性種が生成されたためと考えられる。

発表では、他のガス種や混合ガスを用いてプラズマ処理をしたときの親水化効果についても報告する。

文 献

- [1] T. Takamatsu, K. Uehara, *et al.*, RSC Adv., 75, 4, 39901-39905 (2014).

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.2 Plasma deposition of thin film, plasma etching and surface treatment

[18p-A31-1~19] 8.2 Plasma deposition of thin film, plasma etching and surface treatment

[18p-A31-1]

Discharge and thermal characteristics of atmospheric nitrogen plasma

○JunSeok Oh¹, Tatsuru Shirafuji¹ (1.Osaka Metropol. Univ)

[18p-A31-2]

Functionalization of PTFE with Hydroxyl Groups Using the PE-MBF Method

○Kohshi Taguchi¹, Tomikawa Mina¹, Yamahara Motohiro¹, Noborio Kazuyuki¹ (1.SAKIGAKE-Semiconductor Co., Ltd.)

[18p-A31-3]

Functionalization of PTFE Powder with Hydroxyl Groups via SAM Formation

○Kohshi Taguchi¹, Tomikawa Mina¹, Yamahara Motohiro¹, Noborio Kazuyuki¹ (1.SAKIGAKE-Semiconductor Co., Ltd.)

[18p-A31-4]

Fluorination reaction of GaN surface using electron assisted Atomic Layer Etching

Yusuke Izumi¹, ○Takayoshi Tsutsumi¹, Hiroki Kondo², Makoto Sekine¹, Kenji Ishikawa¹, Masaru Hori¹ (1.Nagoya Univ., 2.Kyushu Univ.)

[18p-A31-5]

Surface Reactions during Atomic Layer Etching of Platinum by Oxygen Plasma and Formic Acid Vapor

○Kazuhiro Miwa¹, T.T.Nga Nguyen¹, Daijiro Akagi², Takeshi Okato², Masaru Hori¹, Kenji Ishikawa¹ (1.Nagoya Univ., 2.AGC Inc.)

[18p-A31-6]

Plasma-induced electronic defects ~ difference due to inert gas species~

○Shota Nunomura¹, Kunihiro Kamataki², Kazunori Koga², Masaharu Shiratani² (1.AIST, 2.Kyushu Univ.)

[18p-A31-7]

Generation and recovery of plasma-induced defects ~ annealing gas effects~

○Shota Nunomura¹, Takayoshi Tsutsumi², Masaru Hori² (1.AIST, 2.Naogya Univ.)

[18p-A31-8]

Statistical Analysis of I-V Characteristic Changes by Plasma-Induced Damage in SiO₂/Si Structures

○Shunya Kuronuma¹, Takahiro Goya¹, Keiichiro Urabe¹, Koji Eriguchi¹ (1.Kyoto Univ.)

[18p-A31-9]

Dependence of Additive Gas Species on GaN Dry Etching Damage using Chlorine Plasma

○Kohei Masuda¹, Takaya Ishino¹, Yoshifumi Zaizen¹, Katsuhisa Kugimiya¹, Yoshiya Hagimoto¹, Hayato Iwamoto¹ (1.Sony Semiconductor Solutions Corp.)

[18p-A31-10]

Surface reactions of photo-assisted etching of gallium nitrides, GaN

○(M2)Ryoto Takahashi¹, Ryusei Sakai¹, Kenji Ishikawa², Makoto Sekine², Takayoshi Tsutsumi², Masaru Hori² (1.Nagoya Univ., 2.Nagoya Univ. cLPS)

[18p-A31-11]

Etching of tungsten-based mask materials by CF_3^+ ion irradiation

○Hojun Kang¹, Shunta Kawabata¹, Nicolas A. Mauchamp¹, Tomoko Ito¹, Erin Joy Capdos Tinacba¹, Song-Yun Kang², Jiwon Son², Dongkyu Lee², Kazuhiro Karahashi¹, Satoshi Hamaguchi¹ (1.Osaka Univ., 2.Samsung Electronics)

[18p-A31-12]

Ruthenium (Ru) etching by energetic oxygen and chlorine ions

○(M1)Takuma Yanagisawa¹, Tomoko Ito¹, Masaya Imai², Katsuya Miura², Miyako Matsui², Kazuhiro Karahashi¹, Satoshi Hamaguchi¹ (1.Osaka Univ., 2.R&D Group, Hitachi Ltd.)

[18p-A31-13]

Measurement of photoresist Surface Temperature during Ultra-fast Etching by Reactive Atmospheric-pressure Thermal Plasma Jet

○(M2)Kyohei Matsumoto¹, Jiawen Yu¹, Hiroaki Hanafusa¹, Seiichiro Higashi¹ (1.Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

[18p-A31-14]

Effects of Radical Sticking Probability on Transport in High-Aspect-Ratio Holes

○(M1)Takumi Kurushima¹, Takayoshi Tsutsumi², Makoto Sekine², Masaru Hori², Kenji Ishikawa² (1.Nagoya Univ. Eng., 2.Nagoya Univ. cLPS)

[18p-A31-15]

Self-limitation etching process of Si_3N_4 and Si using NF_3/SF_6 inductively coupled plasma

○Kazuki Ozawa¹, Tetsuya Sato¹, Akitaka Shimizu² (1.Univ. of Yamanashi, 2.Tokyo Electron (TTS))

[18p-A31-16]

Analysis of reaction mechanism of SiO_2 film during cryogenic etching using $\text{F}_2/\text{Ar}/\text{H}_2$ gas plasma

○Yuma Kato¹, Junji Kataoka¹, Ryo Saito², Daiki Iino¹, Hiroyuki Fukumizu¹, Tetsuya Sato², Kazuaki Kurihara¹ (1.Kioxia Corp., 2.Yamanashi Univ.)

[18p-A31-17]

RF bias dependence on low temperature etching of SiO_2 by CF_4/H_2 plasma

○Yusuke Imai¹, Shih-Nan Hsiao², Makoto Sekine², Takayoshi Tsutsumi², Kenji Ishikawa², Masaru Hori² (1.Nagoya U. Eng., 2.Center for Low-temperature Plasma Science)

[18p-A31-18]

Low temperature $\text{HF}/\text{CH}_3\text{OH}$ mixture gas etching of Plasma TEOS film

○TSUBASA IMAMURA¹, Masaki Yamada¹ (1.Hitachi R&D)

[18p-A31-19]

Selective etching of SiO_2 over polycrystalline Si using PF_3/H_2 plasmas

○ChihYu Ma¹, Shihnan Hsiao¹, Nikolay Britun¹, Makoto Sekine¹, Masaru Hori¹ (1.Nagoya Univ. Center for Low-temperature Plasma Sciences)

大気圧窒素プラズマの放電と熱特性

Discharge and thermal characteristics of atmospheric nitrogen plasma

大阪公立大工, ○呉 準席, 白藤 立

Graduate School of Eng., Osaka Metropol. Univ., ° Jun-Seok Oh and Tatsuru Shirafuji

E-mail: jsch@omu.ac.jp

大気圧プラズマは、横山氏らの 1990 年の報告[1]以来、現在に至るまでの三十数年にわたって広く研究されている。当時はヘリウム及びヘリウムと酸素の混合ガスを用いてグロー放電を実現できた。その後、マイクロプラズマの研究の開始と共に、大気圧下で安定な窒素ガス放電が酒井氏らの研究によって再現できた[2]。上記の二つの報告は真空チャンバーの中で雰囲気ガスの圧力を制御しながら、大気圧下でのプラズマの安定性を確認した。私たちは真空チャンバーを使わずに、市販のハニカムマイクロプラズマアレイ (KD-EB2A95、京セラ) と Fig. 1 で示すようなガス供給と電極を固定できる装置 (リアクタ) を機械加工で自作した。ガス流の下流側には、石英板を設けているため放電は限られた空間でのみ生成される[3]。リアクタの内部には常にガスが流れるため、リアクタ内部の圧力は大気圧より少し高い状態を保つ。この条件下で窒素プラズマを生成すると ± 5.2 kV の電圧を印加することで電極の全範囲で均一な放電が観察できる (Fig. 2)。

しかし、窒素放電プラズマの特徴である発熱反応を避けることはできないため、これまで大気圧プラズマの応用である、生体や液体、融点が低い材料の表面処理などの分野には適していないことが考えられる。一方、上記のようなプラズマと熱が同時に必要とする応用分野も考えられる。例えば、半導体のパッケージングプロセスやバイオチップの接合プロセスにおいて、プラズマ熱による表面洗浄効果と接着力の向上に有効ではないかと思う。本報では、大気圧窒素プラズマの放電特性と発熱の関係を報告する。本研究は、科研費 (19H01888) の支援を受けて行った。

[1] T. Yokoyama et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23** 1125 (1990).

[2] O. Sakai et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 431 (2005).

[3] 呉, 今中, 矢内, 白藤, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 24p-31B-15 (2024).

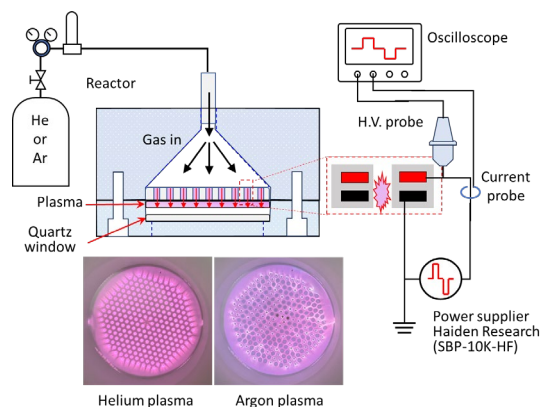


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up with a honeycomb microplasma array.

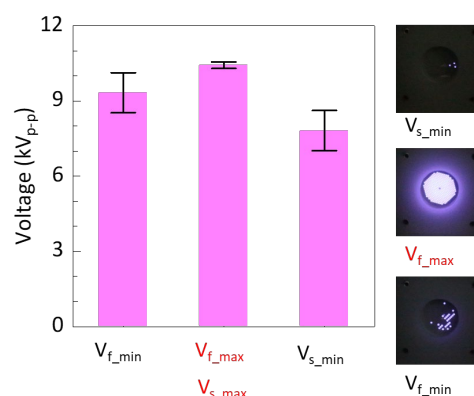


Fig. 2 Ignition and sustain voltages of N_2 plasma at an atmospheric-pressure.

PE-MBF 法による PTFE への OH 基付与

Functionalization of PTFE with Hydroxyl Groups Using the PE-MBF Method

魁半導体 ○富川 弥奈, 山原 基裕, 登尾 一幸, 田口 貢士

SAKIGAKE-Semiconductor Co., Ltd.

○Mina Tomikawa, Motohiro Yamahara, Kazuyuki Noborio and Kohshi Taguchi

E-mail: m.tomikawa@sakigakes.co.jp

【背景・目的】

PTFE (Polytetrafluoroethylene) は、その優れた化学的安定性、低摩擦特性、高い疎水性により多くの用途で使用されている。工業的な用途では、他の材料との接着性や親水性を向上させるため、PTFE に OH 基を付与するニーズが高まっている。従来の処理方法は、Na 系の有効期限の短い薬品を用いた、洗浄等の複数工程を要するプロセスであった。当社の開発した PE-MBF 法による SAM (Self-Assembled Monolayer) 形成は、安全であり環境に優しいプロセスである[1]。その技術を用いて、PTFE に OH 基を付与可能か確認する為に、検討を行った。

【方法】

PTFE の SAM 処理を以下の手順で実施した。
□20 mm の PTFE シートを処理対象とし、当社製、単分子膜形成装置 : SAMy-400 を使用した。
NH₃ プラズマで処理し、PTFE 表面にアミノ基を付与して活性化を行った。次に活性化された PTFE 表面に、SAM の原料であるイソシアン酸トリエトキシシリルプロピルを気化させ、曝露した。その後、水蒸気プラズマで OH 基を最表面に付与し、親水化させた。この処理は、大気開放無しで連続して行った[1]。本プロセスで意図する SAM 処理と分子構造を図 1 に示す。評価方法は、処理前後の水に対する接触角を $\theta/2$ 法で測定した。

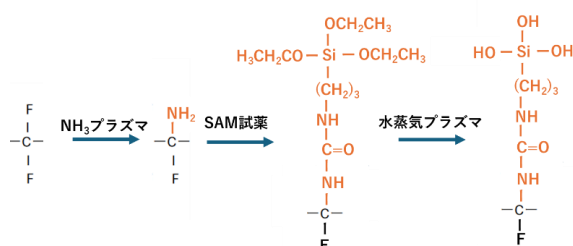


図 1. SAM 処理と分子構造

【結果】

図 2 に示す通り、処理前の PTFE は 120° 程度の接触角を示していた。プラズマ処理後に 10° 以下まで下がったのち試薬曝露後に 60° 程度まで上昇、水蒸気プラズマ照射後に 5° 以下まで下がった。

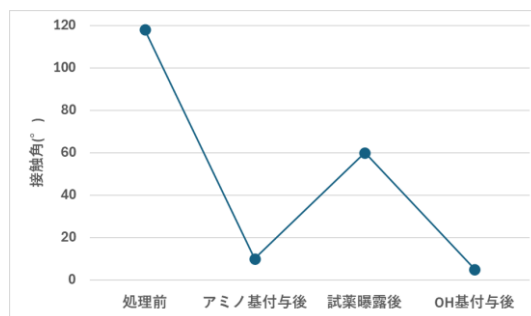


図 2. 接触角の測定結果

【次の目標】

各工程に対する接触角の変化はプロセスにより期待された通りとなったが、OH 基が付与されたことを直接確認できていない。XPS による測定により OH 基の付与を確認する。

【参考文献】

[1]山原 基裕 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会 17P-A205-4

SAM 形成による PTFE 粉体への OH 基付与

Functionalization of PTFE Powder with Hydroxyl Groups via SAM Formation

魁半導体 ○富川 弥奈, 山原 基裕, 登尾 一幸, 田口 貢士

SAKIGAKE-Semiconductor Co., Ltd.

○Mina Tomikawa, Motohiro Yamahara, Kazuyuki Noborio and Kohshi Taguchi

E-mail: m.tomikawa@sakigakes.co.jp

【背景・目的】

前発表[1]で紹介した技術を適用することで、PTFE (Polytetrafluoroethylene)粉体に OH 基を付与することが可能であることが示唆された。これは、分散剤を使用せずに PTFE 粉体の親水化が可能である事を意味する。PTFE が水に分散することで、高い機能性をもつコーティング材料や塗料等への添加剤としての用途や、複合材料の原料等として応用できるため、PTFE 粉体に対する OH 基付与の検討を行った。

【方法】

PTFE の SAM (Self-Assembled Monolayer)処理を以下の手順で実施した。処理対象物は平均粒径 $10\mu\text{m}$ の PTFE 粉体である。使用した装置は当社製の粉体用単分子膜形成装置：SAMy-DφS である。SAM 膜形成の処理条件は[1]と同じである。評価は、水に沈んだ粉体を取り出し、乾燥させたのちに、PTFE 表面の官能基を FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) の ATR (Attenuated Total Reflection)法で解析することで行った。また、処理前後の PTFE 粉体を分散材なしで水に投入し、分散度合を目視と写真撮影でも観察した。

【結果】

ATR 法測定の結果を図 1 に示す。 3400cm^{-1} あたりで分子間水素結合の OH 伸縮振動に対応するピークを確認した。これは、処理後 PTFE 粉体表面の先端に付与された OH 基と水の分

子間水素結合である [1]。

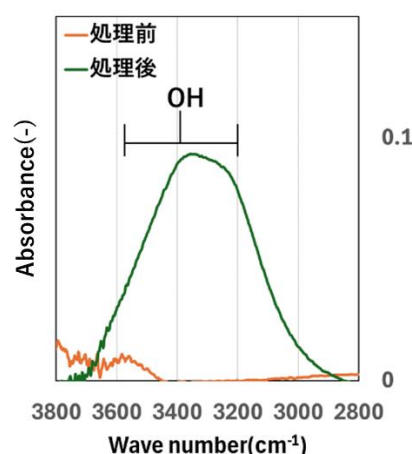


図 1. FT-IR ATR 法の測定結果

PTFE の水に対する分散度合の結果を図 2 に示す。処理前は水と PTFE 粉体が完全に分離していたが、処理後は分散して白濁した。

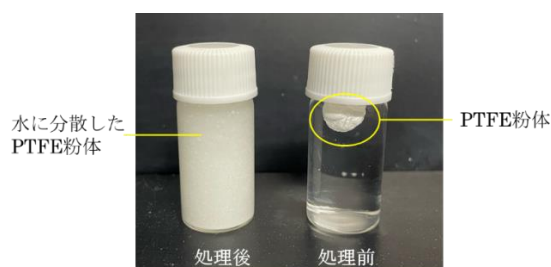


図 2. PTFE の水に対する分散度合

【考察】

水に対する PTFE の分散性が向上したのは、OH 基が付与されたからと考える。

【参考文献】

[1]富川弥奈ら、プラズマによる PTFE への OH 基付与, 本講演会

[2]竹内 雅人 安保 正一：マテリアルインテグレーション Vol.19 No.07 (2006)

電子線支援原子層エッチングにおける GaN 表面フッ素化反応

Fluorination reaction of GaN surface using electron assisted Atomic Layer Etching

名大¹, 九大² 泉 祐輔^{1, °}, 堤 隆嘉¹, 近藤 博基¹, 関根 誠¹, 石川 健治¹, 堀 勝¹

Nagoya Univ.¹, Kyushu Univ.², Izumi Yusuke¹, °Takayoshi Tsutsumi¹, Hiroki Kondo²,

Makoto Sekine¹, Kenji Ishikawa¹, Masaru Hori¹

E-mail: tsutsumi.takayoshi.j0@f.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに 窒化ガリウム(GaN)は、優れた電気的特性を持つ次世代パワーデバイス材料として注目されている。高速電子移動度トランジスタ(HEMT)をノーマリー・オフにするにはゲートリセス構造が重要であり、本構造を形成するエッチングには材料表面へのダメージ抑制が求められている。^[1] エッチング時のイオン誘起ダメージ抑制のためプラズマ原子層エッチングプロセスが研究されているが^[2], 我々はさらなるダメージ抑制のため、従来のイオン照射に代えて電子線照射による原子層改質プロセスの研究に取り組んでいる。GaN に対して電子と XeF₂ を同時に照射後の表面状態である化学結合や表面荒れの電子エネルギー依存性について調べた。

2. 実験方法 固体の XeF₂ を昇華させ GaN 表面に供給し、同時に電子線を照射することでフッ素化反応を実施した。XeF₂ 導入時のチャンバー圧力は 1.5×10^{-4} Paである。電子のエネルギーを 300 eV~1000 eV, 出力電流値を 20 μ A, 照射距離を 20 cm とし、電子線を照射した。照射時間ごとに In-situX 線光電子分光法(XPS)を用いて化学結合状態を計測し、表面状態の経時変化を計測した。

3. 結果と考察 各電子エネルギーでのフッ素化反応における GaN 表面の組成比と電子ドーズ量の間を Fig 1.に示す。

表面組成は GaN と同じ非弾性平均自由行程(IMFP)を仮定して推定した。電子線照射量が 1.6×10^{16} electrons/cm²までのフッ素化反応では、いずれの電子エネルギーにおいてもN/Ga と O/Ga は電子線照射量の増加とともに減少し、それに伴い F/Ga は急激に上昇した。一方、電子線照射量が 1.6×10^{16} electrons/cm²以降では、500 eV の場合は緩やかに反応を続けるが、1000 eV の場合は反応が飽和した。これらの結果からフッ素化反応における電子の役割として、XeF₂ の解離と GaN の励起作用が挙げられる。C/Ga が計測限界以下にまで低下していることから、CF_xなどの揮発性生成物により脱離したと考えられる。また、Ga 3d のスペクトル形状の結果から、フッ素化ガリウム層は約 1nm 形成しており、表面組成比と類似した変化の傾向を確認できた。講演ではプロセス後の表面形態やダメージについても議論する。

参考文献

[1] Q. Hu et al., IEEE Electron Device Lett. 39, 1377 (2018).

[2] S. Nakamura et al., Low damage atomic layer etching of GaN at high temperature, ISPlasma (2022).

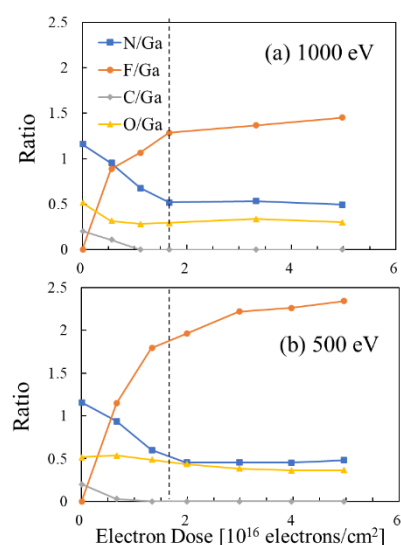


Fig 1. In situ XPS-analyzed surface compositional changes of GaN surface depended on the dosage of electron irradiation, and energy of (a) 1000 eV and (b)500 eV

酸素プラズマとギ酸蒸気による Pt の原子層エッチング時の表面反応

Surface Reactions during Atomic Layer Etching of Platinum by Oxygen Plasma and Formic Acid Vapor

名大 低温プラズマ¹, AGC(株)², °三輪 和弘¹, ゲン ティ トイ ガー¹,

赤木 大二郎², 岡東 健², 堀 勝¹, 石川 健治¹

Nagoya Univ.¹, AGC Inc.², °K. Miwa¹, T.T.N. Nguyen¹, D. Akagi², T. Okato², M. Hori¹, K. Ishikawa¹

E-mail: miwa.kazuhiro.i8@f.mail.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】Co, Ni, Pd, Pt 等の貴金属は難エッチング物質であるが、Chang らは CoPt や Ni, Ta 等を酸素プラズマ(電子密度 $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, 0.3Pa)で改質(酸化)した後、有機酸蒸気(〜20kPa)の暴露により、その表面改質層を除去する原子層エッチングを報告した [1]。我々は、Pt 表面を低圧力(1〜100Pa) 酸素のフローティングワイヤによる高密度プラズマ(〜 10^{14} cm^{-3})で処理した後に、同一チャンバー内でギ酸蒸気(〜1kPa)を暴露して表面酸化層を除去できることを報告した [2]。今回は、Pt の酸化とギ酸処理時の表面反応について報告する。

【実験方法】スパッタ Pt 薄膜を Si ウェハ上に堆積し、約 10mm 四方の小片試料を作製した。試料をプロセスチャンバー内へ搬送し、低圧の酸素プラズマ[2, 3]で Pt 試料表面処理を行い、その後、同一チャンバー内で Pt 試料表面にギ酸蒸気(Formic Acid Vapor: FAV)を暴露した。各処理後には試料を大気中へ搬送し、表面を XPS 分析した。また、酸素プラズマ処理とギ酸蒸気暴露を同一容器内で連続して繰り返すサイクル処理を行い、Pt 膜厚の変化量を XRR(X 線反射率)で測定した。

【結果と考察】未処理 Pt、酸素プラズマ処理後、ギ酸蒸気暴露後、の各試料表面の典型的な XPS Pt 4f スペクトルを Fig.1 に示す。酸素プラズマ処理後には Pt^{4+} (PtO_2)によるピークが見られた。その後のギ酸蒸気暴露後には Pt^{4+} の化学シフト成分が消失していた。また、O1s ピーク強度も未処理 Pt と同程度まで減少しており、Pt 表面から酸化物が除去されたことが示唆された。

また、サイクル処理後には Pt 膜厚が減少していることを XRR 測定結果から確認した。このように、低圧酸素の高密度プラズマを利用することで、Pt の高酸化状態である Pt^{4+} からなる酸化層(PtO_2)が Pt 最表面上に生成され、この PtO_2 がギ酸分子(HCOOH)と反応すると Pt (HCOO)₂: bidentate formate [2] 等の脱離性の反応生成物を形成して Pt^{4+} (PtO_2) が除去され、 Pt^0 が露出した時にセルフリミットで反応停止し、元の Pt 膜厚が減少したと推測される。

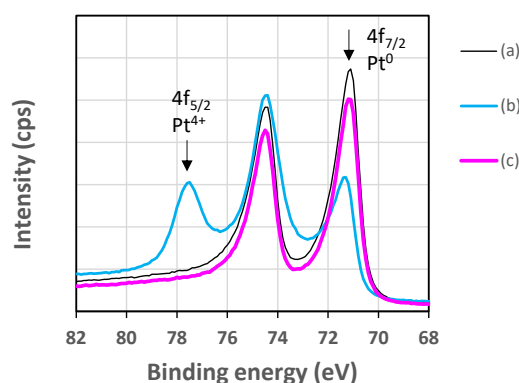


Fig. 1. X-ray Photoelectron spectra for narrow region of Pt 4f. (a) Pristine Pt, (b) Oxidized Pt surface, and (c) FAV-treated Pt oxide.

参考文献

- [1] J. K-C. Chen et al., J. Vac. Sci. Technol. A35, 05C304 (2017); ibid. A35, 05C305 (2017); X. Sang, et al., ibid. A38, 042603 (2020); ibid. A38, 042604 (2020).
- [2] T.T.N. Nguyen et al., AVS Symposium 2023, AP+PS-FrM-4 (2023); ISPlasma 2024, 05P-P1-14 (2024).
- [3] Z. Li et al., Surf. Sci. 529, 410 (2003).

プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ～希ガス種 (He, Ar, Xe) による違い～

Plasma-induced electronic defects ~ difference due to inert gas species~

産総研¹, 九大² ○布村 正太¹, 鎌滝 晋礼², 古閑 一憲², 白谷 正治²

AIST¹, Kyushu Univ.², °S. Nunomura, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani

E-mail: s.nunomura@aist.go.jp

先端ロジック半導体の作製において、シリコン (Si) や絶縁膜の加工にプラズマエッチング技術が多用される。このエッチングでは、原子レベルでの加工形状の制御に加え、下地材料へのダメージ (不純物残留、格子欠陥や構造変化) を抑止することが要求されており、通常、活性種やイオンが高度に制御される[1,2]。しかしながら、ダメージの形成は、材料やプロセス条件により変化するため十分に明らかにされていない。今回、表面欠陥 (ダングリングボンド (DB) やアモルファス化) の形成過程に関する基礎的な知見を得る目的で、水素終端 Si 表面上に希ガスプラズマを照射し、欠陥形成における希ガス種 (He, Ar, Xe) の効果を調査した。

図 1 に実験装置の概要を示す。容量結合型高周波放電装置内の接地電極 (GND) 上に SOI(silicon on insulator) 基板を設置し、希ガスプラズマを照射した。プラズマの生成条件は、ガス圧 0.3Torr、放電周波数 60MHz、放電電力 5W、peak-to-peak 放電電圧約 50V とした。プラズマ照射時間を 10 μ s から 100s へ変化させ、SOI 表面に発生する DB 欠陥と表面近傍のアモルファス化を実時間その場観測した。DB 欠陥を検出する目的で、SOI 内部を流れる光電流を計測した。SOI には、p 型結晶シリコン(300nm、66-134 Ω cm、100 配向)を用いた。SOI はプラズマ照射前に DHF 洗浄し、表面の自然酸化膜を除去し水素終端した。また、プラズマ照射に伴うアモルファス化を観察する目的で、分光エリプソメトリー計測を行った。データ解析では、アモルファス層に Tauc-Lorentz モデルを用い、その膜厚と膜密度を決定した。

図 2 に、He プラズマ照射に伴う SOI 基板の光電流(I_p)の時間変化を示す。図より、光電流は、He プラズマの照射に伴い減少し、SOI 表面に欠陥が発生することが確認できる。この光電流の減少は、照射時間の増大とともに大きくなり、より多くの欠陥が形成されることがわかる。一方、He プラズマの照射後、光電流は回復する。この光電流の回復は、欠陥の修復を意味する。但し、長時間照射 (100ms 以上) の場合、光電流の回復は見られず、修復困難な欠陥が SOI 上に形成されることが示唆される。

講演では、実験結果の詳細を説明し欠陥形成のメカニズムを考察する。本研究の成果は、科研費 (23K03374, 24H00205) の助成を受け得られました。

[1] S. Nunomura, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56**, 363002 (2023).

[2] S. Nunomura et al., *J. App. Phys.* **135**, 053301 (2024).

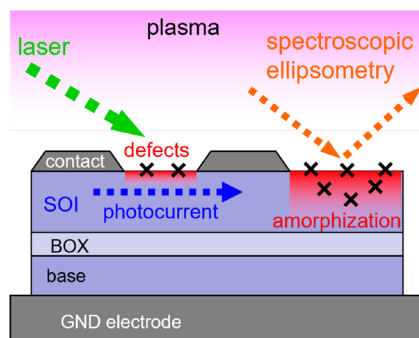


図 1 SOI 表面の欠陥とアモルファス化のその場検出。光電流計測と分光エリプソメトリー。

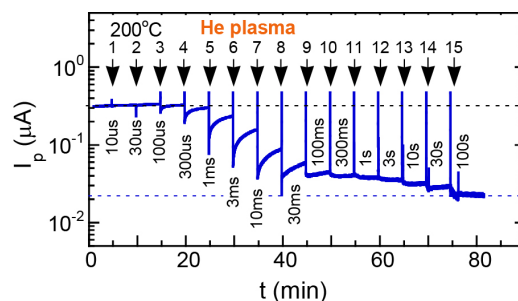


図 2 He プラズマ照射に伴う光電流(I_p)の時間発展。放電時間を 10 μ s から 100s へ増加。放電のタイミングを矢印で示す。GND 電極温度 200°C。

プラズマ誘起欠陥の発生と修復～アニールにおける雰囲気ガスの効果～ Generation and recovery of plasma-induced defects ~ annealing gas effects ~

産総研¹, 名大² ○布村 正太¹, 堤 隆嘉², 堀 勝²

AIST¹, Nagoya Univ.², °S. Nunomura, T. Tsutsumi, M. Hori

E-mail: s.nunomura@aist.go.jp, tsutsumi@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp

先端半導体デバイスでは、酸化膜/シリコン (SiO₂/Si) 界面における欠陥 (例えば、格子欠陥、ダングリングボンドや不純物等) が、デバイス性能や信頼性の低下に深く関与する [1]。そのため、界面における欠陥の発生と修復を理解しこれらの欠陥を抑止することが必要である。界面欠陥は、通常、デバイス作製時の成膜、エッチング、アニール等のプロセスにより、意図せず導入されるが、その詳細は理解されていない。今回、Ar, O₂, H₂ プラズマを熱酸化膜付きシリコンウエハに照射し、その後、異なるガス雰囲気 (Ar, N₂, H₂) でアニール (100-400°C) を施し、SiO₂/Si 界面の欠陥の発生と修復を調査したので報告する。

図1に実験装置の概要を示す。二周波容量結合型プラズマ装置を用いてプラズマ照射実験を行った。装置内にガス (Ar, O₂, or H₂) を導入し、上部電極に高周波(100MHz)100W を供給し、下部電極に低周波(2MHz)を印加することで、イオンエネルギーを制御したプラズマを生成した。下部電極上に、構造 (thermal SiO₂ / n-type FZ Si(525μm) / thermal SiO₂) を有するサンプルを設置した。酸化膜 (thermal SiO₂) の膜厚 (5 or 10nm) 及びイオンエネルギー (50 or 300eV) を変え照射実験を行った。その後、サンプルにアニール処理 (100-400°C, 30min, Ar, N₂, or H₂@23Torr) を施した。SiO₂/Si 界面の欠陥は、基板 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、酸化膜厚 5nm のサンプルにおける O₂ プラズマ照射及び異なるガス雰囲気でのアニールに伴うライフタイムの変化を示す[2]。プラズマ照射に伴い、ライフタイムは低下し、界面欠陥が発生することが確認できる。一方、アニールでは、ライフタイムが回復することから、プラズマ照射によって形成された界面欠陥が修復されることがわかる。この欠陥の修復は、アニール温度が高く、かつ、水素ガス雰囲気で、より高い効果が得られることが示される。この結果は、水素が欠陥の終端 (不活性化) に重要な役割を担うことを意味する。この水素終端の効果は、高イオンエネルギー照射の場合で更に重要であることも図より確認できる。講演では、実験結果の詳細を説明し、アニール時における水素の役割とそのメカニズムを考察する。

謝辞：本研究の成果は科研費 (23K03374) の助成を受け得られた。プラズマ照射実験は、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。

[1] S. Nunomura, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56**, 363002 (2023).

[2] S. Nunomura *et al.*, to be submitted.

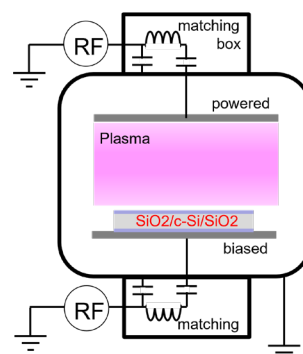


図1 プラズマ照射実験装置。イオンエネルギーを制御してサンプルに照射。

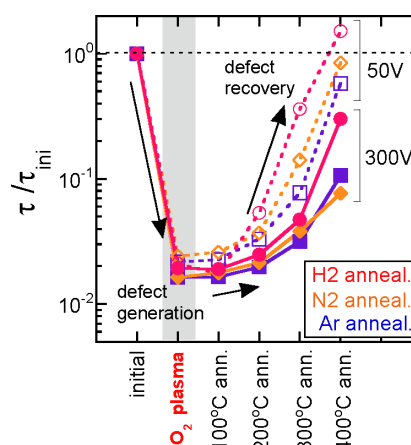


図2 キャリアのライフタイム測定の結果。ライフタイムはプラズマ照射に伴い減少し、アニールにより回復する。回復は、アニール温度及び雰囲気ガスに依存[2]。

SiO₂/Si 構造におけるプラズマ誘起ダメージによる電流電圧特性変化の統計的解析 Statistical Analysis of *I*-*V* Characteristic Changes by Plasma-Induced Damage in SiO₂/Si Structures

京大院工, °黒沼 舜也, 郷矢 崇浩, 占部 継一郎, 江利口 浩二

Kyoto Univ., °Shunya Kuronuma, Takahiro Goya, Keiichiro Urabe, Koji Eriguchi

E-mail: kuronuma.shunya.78c@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】 プラズマによる超微細加工は、半導体デバイス加工の中核をなすプロセスである。しかし、加工中にプラズマ誘起ダメージ (PID) によって被加工材料表面で欠陥が形成されることが問題となっている。PID の評価として、デバイスの電気特性測定が行われてきた[1]。例えば、金属-絶縁膜-半導体 (MOS) 構造における金属電極に水銀を利用する解析手法がある[2]。しかし、その電極面積は欠陥形成領域のスケールに比べて大きく、PID パラメータ測定値が平均化されることが懸念される[3]。本研究ではこの平均化の影響に着目した。SiO₂ 膜における PID を例に、水銀プローバならびにより面積の小さい MOS 構造を用いた電気特性変動の統計的解析を行った。

【実験】 p 型 Si 基板上に原子層堆積法 (ALD) で SiO₂ 膜を約 10 nm 形成させたサンプルに対して、誘導結合型プラズマ (Ar ガス, 2.7 Pa, |V_{DC}| = 200 V) を用いてプラズマ曝露を行った。プラズマ曝露前 (Ref) および曝露後 (Dam) のサンプルに対し、水銀プローバで Hg/SiO₂/Si 構造のリーク電流-電圧 (*I*-*V*) 特性を約 180 点ずつ測定した (Fig. 1(a))。印加電圧は 0 V から -10 V (Ref) または -30 V (Dam) まで連続的に掃引した。また、Ref および Dam に対して Al 電極をパターニングすることで、MOS (Al/SiO₂/Si) 構造を作製し、セミオートプローバで *I*-*V* 特性を 1000 点ずつ測定した (Fig. 1(b))。ここでの印加電圧領域は、ともに 0 V から -30 V とした。

【結果及び考察】 水銀プローバによる *I*-*V* 特性測定結果を Fig. 1(c)に示す。リーク電流値の急激な増大は、SiO₂ 膜が絶縁破壊したことを表す。図から、中電圧領域 (4~8 V) において Dam のリーク電流値が減少していることがわかる。これは PID により SiO₂ 膜中に電子捕獲準位が形成されたためである。次に、電荷注入による欠陥蓄積が絶縁破壊を決定する機構[4]に着目し、絶縁破壊に至るまでの総電荷注入量 (*Q*_{Ramp}) による解析を行った。結果を Fig. 2 に示す。ワイブル分布での真性破壊領域で PID による *Q*_{Ramp} 値の減少が確認できる。(なお、従来の絶縁破壊電圧 (*V*_{BD}) 分布解析では、Ref に比べ Dam の *V*_{BD} が大きくなる現象が観測されている。) 一方、PID を受けた Dam の *Q*_{Ramp} 値が Ref よりも大きくなっている領域がある。これは |*V*_{Bias}| = 6 V 付近で Dam に見られるリーク電流値増大 (Fig. 1(c)の長鎖線 "Local Leak") によるものである。そこで、より面積の小さい MOS 構造 (Al 電極) を用いた統計的解析を行った。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の縦軸はリーク電流密度 (真性モードのみ抽出) である。MOS 構造では PID による電子捕獲準位形成によるリーク電流値減少ならびに |*V*_{Bias}| > 6 V での "Local Leak" (準位形成によるホッピング伝導) に対応する電流値増大が確認できる。このことから、Fig. 1(c)で見られた "Local Leak" は、局所的なホッピング伝導が統計的に加算され、平均化された結果と考えられる。

【おわりに】 *I*-*V* 特性測定を用いた SiO₂/Si 構造における PID 解析に対し、*Q*_{Ramp} 値による絶縁破壊評価手法を提案した。一方、面積の異なる MOS 構造の統計的解析により、観測される *I*-*V* 特性変動の本質的機構を議論した。PID は原子スケールでの欠陥形成であり、その局所的な機構を正確に理解するためには、本研究で示したような統計的解析が有効である。

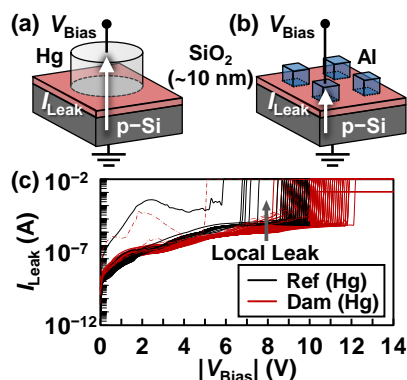


Fig. 1 *I*-*V* measurement of (a) Hg/SiO₂/Si and (b) Al/SiO₂/Si structures. (c) *I*-*V* characteristics for Ref (Hg) and Dam (Hg).

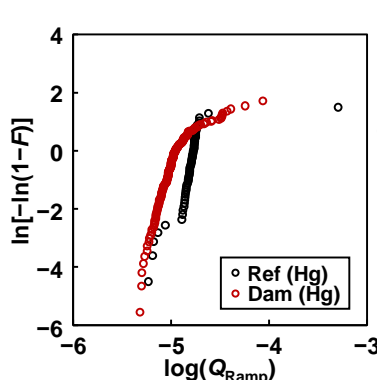


Fig. 2 Weibull plots of *Q*_{Ramp} for Ref (Hg) and Dam (Hg).

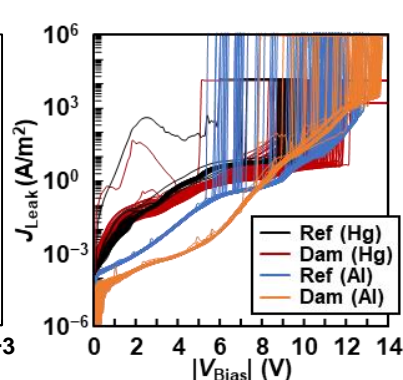


Fig. 3 Leakage current density as a function of bias voltage (*J*_{Leak} - *V*_{Bias}) for Ref and Dam devices.

[1] K. Eriguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 040101 (2021). [2] T. Kuyama et al., Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 06JD03 (2018). [3] K. Eriguchi and K. Urabe, Proc. DPS, p. 17 (Nagoya, 2023). [4] I. C. Chen et al., IEEE Trans. Electron Devices **32**, 413 (1985).

GaN 塩素プラズマ加工におけるダメージ発生に対する添加ガス種依存

Dependence of Additive Gas Species on GaN Dry Etching Damage using Chlorine Plasma

ソニーセミコンダクタソリューションズ (株)

○増田 康平¹, 石野 嵩弥¹, 財前 義史¹, 釘宮 克尚¹, 萩本 賢哉¹, 岩元 勇人¹Sony Semiconductor Solutions Corp¹,○Kohei Masuda¹, Takaya Ishino¹, Yoshifumi Zaizen¹, Katsuhisa Kugimiya¹,Yoshiya Hagimoto¹, Hayato Iwamoto¹

E-mail: Kohei.Masuda@sony.com

1. はじめに

III-V族半導体である窒化ガリウム半導体 (GaN) を用いたデバイスの開発が進んでおり、微細化が進む GaN HEMT パワーデバイスや発光デバイスにおいては、プラズマに起因するダメージによる特性劣化が懸念される^{[1][2][3]}。GaN をエッチングする際には塩素系のプラズマを用いて加工を行うのが一般的であるが、ガス種とダメージの関係は未解明なことが多い。そこで、BCl₃ や SiCl₄、O₂、N₂ といった塩素以外の元素を含むガスを用い、ラジカル・イオン種を変化させた際のダメージを評価した。

2. 実験

上部コイル 13.56MHz、下部バイアス 12.5MHz の ICP エッチング装置を用いた。圧力 0.5Pa、コイル/バイアスパワーは CW で 300W/50W、下部ステージ温度は 20°C で処理、エッチングガスは、トータル流量を揃えて Cl₂/SiCl₄、Cl₂/BCl₃、Cl₂/N₂、Cl₂/O₂、Cl₂ 単ガス及び Cl₂/Ar、Cl₂/Kr、Cl₂/Xe で評価した。ダメージ評価として Cathodoluminescence (CL) 法を用い、ダメージをバンド端発光に対する Yellow luminescence の発光強度で規格化することで定義した。また、イオンの侵入によるダメージを想定し、SRIM (Stopping and Range of Ions in Matters) を用いて侵入深さを計算した。

3. 結果及び考察

Fig.1 に CL 法で測定した GaN のプラズマダメージ量とガスの SRIM シミュレーションによる侵入深さの関係を示す。エッチングガスの Cl₂ に BCl₃ や SiCl₄ 添加したガス系では、ダメージが増加する傾向にあり、添加ガスに含まれる B や Si の侵入深さの傾向と一致していた。しかし、添加ガスとして O₂ や N₂ を使用したガス系では、添加ガスの無い Cl₂ によるダメージと同等の低い結果が得られ、シミュレーションの侵入深さの傾向と一致しない。O₂ や N₂ 添加では、GaN 表面が O₂ や N₂ と反応し、O₂ による表面酸化によるイオン侵入の低減、Ga と N の結合によるダメージ層の修復といったラジカルの表面反応が影響していることがエッチレート評価より示唆された。

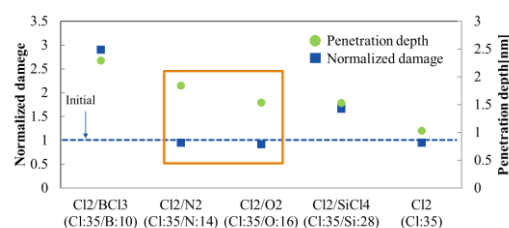


Figure1. Mass dependence of plasma induced damage (Cathodoluminescence) and Simulated Mass dependence of ion penetration depth (SRIM simulation)
Normalized damage=Yellow luminescence emission/Band-edge emission

[1] J.Yu *et al.*, Crystals, 11(4), 403 (2021) [2] J.He *et al.*, Adv. Electron. Mater **2021**, 7,2001045

[3] P.Perlin *et al.*, Proc. Of SPIE **2004**, Vol.5365

紫外光照射時の GaN 表面エッチング反応機構

Surface reactions of photo-assisted etching of gallium nitrides, GaN

名大¹, 名大低温プラズマ² ○(M2) 高橋 遼人¹, 酒井 流星¹, 石川 健治², 関根 誠²,
堤 隆嘉², 堀 勝²

Nagoya Univ.¹, Nagoya Univ. cLPS² Ryoto Takahashi¹, Ryusei Sakai¹, Kenji Ishikawa², Makoto
Sekine², Takayoshi Tsutsumi², Masaru Hori²

E-mail: takahashi.ryoto.c7@s.mail.nagoya-u.ac.jp

はじめに: 窒化ガリウム(GaN)は、次世代パワーデバイス材料として注目されており、応用先として高速電子移動度トランジスタ(HEMT)があげられる。デバイス作製にはエッチングが必要であり^[1]、低ダメージエッチングを目指す上で光エッチングの実現が期待される^[2]。今後、光プロセスを確立するには脱離過程ならびに脱離生成物を解明していく必要がある。そこで、本研究では GaN のバンドギャップの性質を活かし、光照射による GaN 表面反応機構を調査した。

実験方法: Si 上に有機金属気相成長(MOCVD)法で成膜された 1.2 μm 厚さの GaN を用いた。真空装置 ($<10^{-5}$ Pa 以下) 内に試料を設置し、Nd:YAG レーザーの 4 倍波 (波長 266 nm) を照射し、表面から光イオン化脱離する化学種を、負電圧(約-2.5 kV)を印加する引き込み電極によって捕集・収束し、リフレクトロン型飛行時間検出質量分析器を通して、マイクロチャンネルプレート(MCP)でパルスカウントした出力信号をオシロスコープにて観測することで検出した。光強度を減衰器 (ND フィルター)、照射面積を絞りによって変え、パワーメータで光強度を調整して試料に照射し、光イオン化脱離した化学種と脱離過程について調査するため、質量分析にて計測した。

実験結果: レーザー光を直径 ϕ 2.0 mm、レーザーパワーを 2~3 mJ/cm^2 の範囲で調整し、照射

時の GaN から光イオン化脱離した化学種の質量スペクトルを図 1 に示す。2.0 mJ/cm^2 以上で光イオン化した Ga^+ が検出される。2.5 mJ/cm^2 以上では N_2^+ の脱離が顕著になり、光強度依存的に増加した。3.0 mJ/cm^2 以上では、 Ga_2^+ や Ga_2O^+ といった Ga クラスターの脱離が見られるので、熱化の影響が大きく、光熱効果による脱離量増加と解釈できる。また、同条件で表面を塩化した GaN に対してレーザー照射を行ったところ、 Ga^+ の大幅な脱離量増加がみられた。3.0 mJ/cm^2 以上でも Ga クラスターが検出されなかったことから、表面結合状態が変わり、脱離条件が変化したと考えられる。

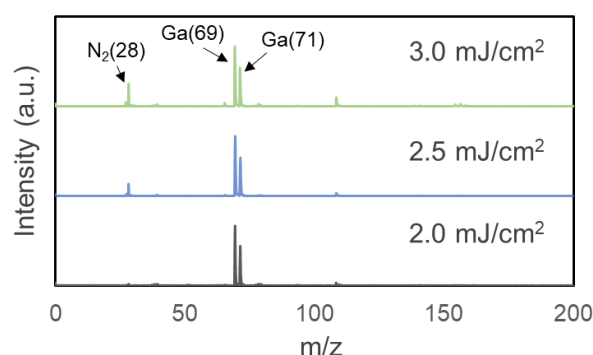


Fig. 1. Mass spectra of photo-assisted ionization products desorbed from GaN surface at different 266-nm-wavelength laser powers of 2.0, 2.5, and 3.0 mJ/cm^2 . A laser orifice was fixed at ϕ 2.0 mm.

参考文献:

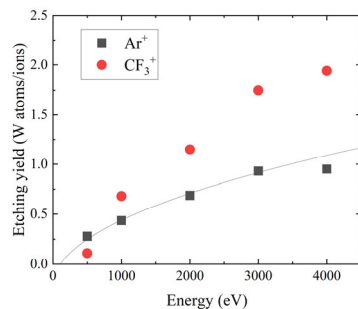
- [1] K. Kataoka *et al.*, Surf. Interface Anal. **44** (2012) 709
- [2] T. Yatsui *et al.*, Beilstein J. Nanotechnol. **4** (2013) 875885

CF₃⁺イオン照射によるタングステン系マスクのエッチングイールド評価Etching of tungsten-based mask materials by CF₃⁺ ion irradiation阪大院工¹, Samsung Electronics², [○]Hojun Kang¹, 川畑 竣大¹, Nicolas A. Mauchamp¹, 伊藤 智子¹,Erin Joy Capdos Tinacba¹, Song-Yun Kang², Jiwon Son², Dongkyu Lee², 唐橋 一浩¹, 浜口 智志¹Osaka Univ¹, Samsung Electronics², [○]Hojun Kang¹, Kawabata Shunta¹, Nicolas A. Mauchamp¹,Tomoko Ito¹, Erin Joy Capdos Tinacba¹, Song-Yun Kang², Jiwon Son², Dongkyu Lee²,Kazuhiro Karahashi¹, and Satoshi Hamaguchi¹

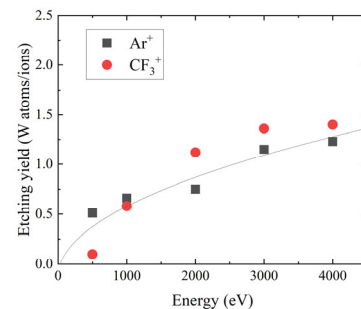
E-mail: kang@ppl.eng.osaka-u.ac.jp

〔背景〕高密度メモリデバイスの需要の増加に伴い、スマートフォン、データセンター、AI 技術の進展により、先端デバイスの製造プロセスとして高アスペクト比(HAR)エッチング技術が重要となっている。従って、高エネルギーイオンを用いたプラズマエッチング技術の開発、特に高エネルギーイオン照射下で耐性のあるマスク材料の開発が必要である。タングステン系ハードマスクは、従来のSi またはC系ハードマスクに代わる候補材料の一つである。本研究では、エッチングに使われるフルオロカーボンプラズマに着目し、CF₃⁺イオンにおけるタングステン系ハードマスクのエッチング特性を明らかにすることを目的としている。

〔実験〕本研究では、質量分離イオンビーム装置を使用し、W および WSi 試料表面に 500 から 4000 eV の範囲で高エネルギーの Ar⁺および CF₃⁺イオンをそれぞれ $1 \sim 2 \times 10^{17}$ のイオンドーズで照射した。イオン照射後、プロファイラを用いてエッチング深さを測定して得たエッチングイールドを分子動力学の結果と比較した。表面の原子組成および化学結合の変化は、X線光電子分光分析法(XPS)により評価した。図1に、W と WSi 試料に Ar⁺と CF₃⁺イオンを照射した場合のエッチングイールドを比較した結果を示す。W の低エネルギー領域では Ar⁺イオンに比べて CF₃⁺イオンによるエッチングイールドが高くなっていて、高エネルギー領域では逆転し CF₃⁺イオンによるエッチングイールドが高くなっている。イールドのデータと XPS の分析結果から、低エネルギーでは CF₃⁺イオンの炭素により W-C 混合層が形成されエッチングが抑制されるが、高エネルギーではフッ素原子による化学エッチングでエッチングが促進されると考えられる。Ar⁺イオンは主に物理的エッチングで W をエッチングし、エネルギーが増加するにつれて、CF₃⁺イオンのエッチングイールドが高くなることを示している。



(a) W のエッチングイールド

(b) WSi_{0.36} のエッチングイールド図1 Ar⁺、CF₃⁺イオン照射による W 及び WSi_{0.36} のエッチングイールド

酸素及び塩素イオンによるルテニウム表面のエッチング反応

Ruthenium (Ru) etching by energetic oxygen and chlorine ions

阪大院工¹, 日立製作所² ○(M1)柳沢 拓真¹, 伊藤 智子¹,

今井 雅也², 三浦 勝哉², 松井 都², 唐橋 一浩¹, 浜口 智志¹

Osaka Univ.¹, R&D Group, Hitachi Ltd.², °Takuma Yanagisawa¹, Tomoko Ito¹,

Masaya Imai², Katsuya Miura², Miyako Matsui², Kazuhiro Karahashi¹, Satoshi Hamaguchi¹

E-mail: t.yanagisawa@mapse.eng.osaka-u.ac.jp

[背景]現在, 半導体デバイス素子はさらなる微細化による高性能化および高集積化が求められている. しかしながら, Cu 配線による微細化は配線抵抗の増大等のため限界に近付いており, 新たな材料の開発が不可欠となっている. Ru はプラズマを用いた直接加工性に優れるため代替材料の候補として開発が進んでいる. Ru エッチングプロセスにおいて, O₂ ガスに Cl₂ ガスを混合したプラズマを用いて効率的にエッチングされることが示されたが¹, プラズマ中のイオンおよびラジカルが Ru エッチング反応に与える効果は明らかになっていない. 本研究では質量分離イオンビーム装置を用いてプラズマ中に含まれる O⁺および Cl⁺の個々の反応性を評価した².

[実験]本実験では, 1000~4000 eV の範囲の O⁺, Cl⁺, Ar⁺および Ne⁺イオンを Ru 試料に照射しエッチングイールドを測定することで, O⁺および Cl⁺が Ru エッチング反応に与える化学的な効果について評価した. またイオン照射後の試料は X 線光電子分光法(XPS)を用いて表面の原子組成及び化学結合状態を測定することで, イオン照射による表面層を評価した.

[結果]下図は個々のイオンの Ru に対するエッチングイールドの測定結果である. Ar⁺, Ne⁺は物理的にエッチングが進行するため, 質量の近い Ar⁺と Cl⁺, Ne⁺と O⁺を比較することで, それぞれ化学的な影響を評価した. Ar⁺と Cl⁺を比較すると, 高エネルギーで Cl⁺のエッチングイールドが Ar⁺よりも上昇しており, 化学的にエッチングを促進している. O⁺と Ne⁺を比較すると, 低エネルギーの O⁺のエッチングイールドが Ne⁺より減少しており, 低エネルギーでエッチングを抑制している. O⁺照射後, XPS 分析より表面から数 nm 程度の反応層が形成されてエッチングが抑制されたと考えられる.

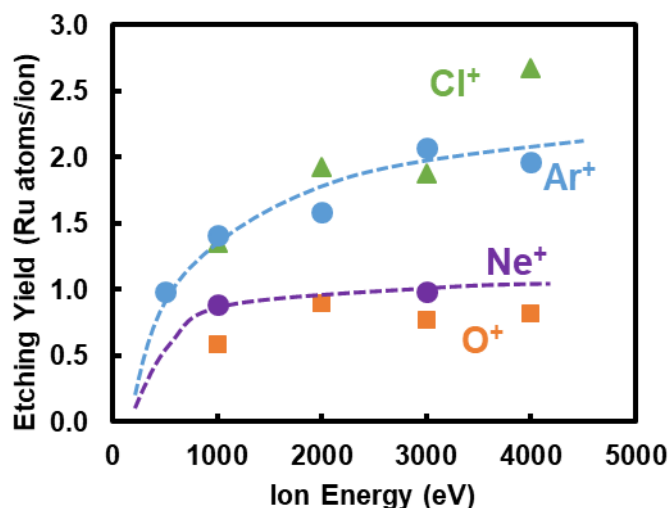


図 イオン照射による Ru エッチングイールド

文献

- [1] C. C. Hsu, J. W. Coburn, D. B. Graves, "Etching of ruthenium coating in O₂⁻ and Cl₂⁻ containing plasmas", Journal of Vacuum Science and Technology, A, Vol. 24 (2006), pp. 1-8
- [2] K. Karahashi, and S. Hamaguchi, J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 224008(2014)

反応性大気圧熱プラズマジェットを用いたフォトレジストの 超高速エッチングにおける表面温度計測

Measurement of photoresist Surface Temperature during Ultra-fast Etching by Reactive Atmospheric-pressure Thermal Plasma Jet

広大院先進理工 ○松本響平, Jiawen Yu, 花房 宏明, 東 清一郎

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

○K. Matsumoto, Jiawen Yu, H. Hanafusa, and S. Higashi

E-mail: semicon@hiroshima-u.ac.jp

序スピニングによるフォトレジスト(PR)塗布後のウェハ端部には、エッジビードが形成される。これは露光工程の妨げとなり、また剥離によりパーティクルを生じて歩留まり低下の要因となる[1]。そのため、現在是有機溶剤により除去する Edge Bead Removal (EBR) 工程が導入されている。しかし有機溶剤の最終廃液処分に伴うCO₂排出量の削減は、カーボンニュートラル達成の上で解決しなければならない課題である。有機廃液低減のアプローチとして大気圧プラズマを用いた有機物エッチングは長年研究されている。我々は Ar と O₂ を用いた反応性大気圧熱プラズマジェット(R-TPJ) 照射により局所的な加熱と同時に酸素ラジカルを PR に供給することで 61.5 μm/s と高いエッチングレートを報告してきた[2]。本研究では、光学干渉非接触温度測定法(OICT)を用いてエッチングプロセス中の PR 表面の温度測定を行い、R-TPJ エッチングにおける表面温度とエッチングレートについて調査を行った。

実験Si (100)ウェハ上にスピニングを用いて PR (東京応化工業株式会社製、TSMR iP3300 17cP) を 0.7 μm 堆積させ、130 °Cで2分間ベーク処理したサンプルに対して電極間距離 ES=2 mm、噴出孔径φ1 mm、Ar 流量 f_{Ar} =2.0 L/min、O₂ 流量 f_{O_2} =0.8 L/min、基板間距離 d =0.5 mm、スキャン速度 v =200 mm/s の条件で放電電流 I =20~65 A の範囲で変化させながら R-TPJ を PR と Si (100)ウェハに照射した。このとき、Fig. 1 に示すように裏面から波長 1310 nm、出力 40 mW の赤外レーザを照射し、PR を塗布したサンプルからの反射光を倍率 5 倍の対物レンズと近赤外線領域に感度を持つハイスピードカメラ (HSC)で捉え、Si (100)ウェハからの反射光をフォトダイオード(PD)で捉えた。PD によって観測した反射率波形から熱伝導方程式と光学干渉解析を組み合わせたシミュレーションによりフィッティングし、R-TPJ のパワープロファイルを確認させた。このパワープロファイルから HSC によって観測した干渉パターンに界面熱抵抗(ITR)を考慮し、フィッティングすることで PR 表面の温度を見積もった[3]。その後、R-TPJ 照射部の PR 断面を SEM で観察し、エッチングレートを評価した。

結果及び考察 I を 20~65 A の範囲で変化させたときの PR 表面の温度変化を Fig. 2 に示す。全ての条件において最高温度の 90 %以上となる加熱時間が 7 ms 程度のミリ秒領域で R-TPJ による加熱が行われていることが確認された。 I に対する最高温度とエッチングレートを Fig. 3 に示す。放電電流の増大とともに PR 表面の最高温度が上昇し、 I =65 A の時に 745 K となった。エッチングレートは I =60 A の時に最大 84.2 μm/s となった。

結論エッチング中の PR 表面の温度解析の結果から、放電電流が R-TPJ の加熱効果およびエッチングレートに大きく影響を及ぼすことが示唆されており、最大 84.2 μm/s という極めて高速なエッチングレートを観測した。

[1] S. Shiratori, and T. Kubokawa, Phys. Fluids 27, 102105 (2015).

[2] H. Kato, H. Hanafusa, and S. Higashi, 2022 Int. Symp. Semiconductor Manufacturing (ISSM 2022), Tokyo, Dec. 12-13.

[3] Jiawen Yu, H. Hanafusa, and S. Higashi, 2024 Appl. Phys. Express 17 036502.

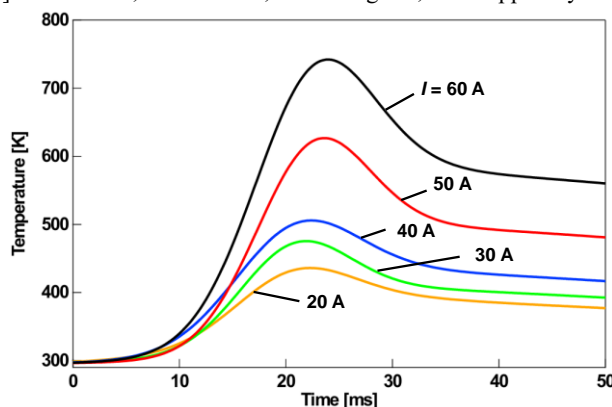


Fig. 2. Temperature variation of photoresist surface measured by OICT.

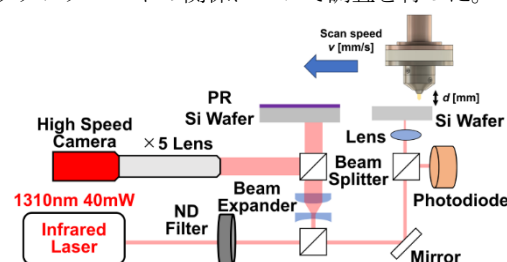


Fig. 1. Schematic of OICT system with R-TPJ.

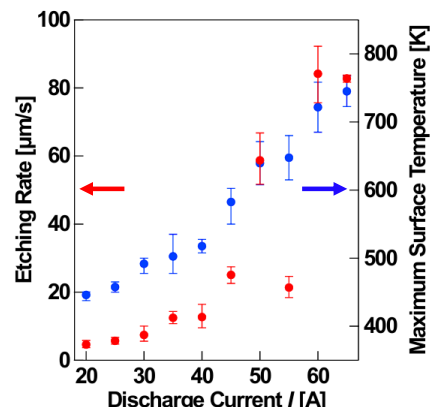


Fig. 3. Etching rate and Maximum surface temperature of photoresist surface with respect to discharge current.

高アスペクト比ホール内におけるラジカルの付着確率の輸送への影響

Effects of Radical Sticking Probability on Transport in High-Aspect-Ratio Holes

名大院工¹, 名大プラズマ² (M1) 来島 拓海¹, 堤 隆嘉², 関根 誠², 堀 勝², 石川 健治²

Nagoya Univ. Eng.¹, Nagoya Univ. cLPS² Takumi Kurushima¹, Takayoshi Tsutsumi²,

Makoto Sekine², Masaru Hori², Kenji Ishikawa²

E-mail: kurushima.takumi.m4@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに 近年、3D フラッシュメモリのメモリ積層数の増加に伴い、メモリホール作製に高アスペクト比エッチング技術が必要不可欠となっている。高アスペクト比エッチングにおいて生じるエッチング速度の低下や形状異常の発生といった課題は高アスペクト比ホール内での粒子輸送が大きく関係しており、その中でも側壁でのイオンの衝突確率やラジカルの付着確率(付着係数)は非常に重要なパラメータである。そこで、我々はラジカルの付着確率の定量的な解明に向けて新たな計測手法の構築に取り組んだ。

2. 計算方法 アスペクト比 1、5、10 の円筒配管を通るラジカルの通過確率を算出するモンテカルロシミュレーションを行った^[1]。

3. 実験方法 CCP 装置に $C_4F_8/Ar/O_2$ の混合ガスを導入し、流量はそれぞれ 24/102/24 sccm、RF 電力 (13.56MHz) は 100 W、プロセス圧力は 1 Pa に設定した。装置に四重極形質量分析計 (QMS) を取り付け、QMS 先端のオリフィスのアスペクト比を変えることで、異なるアスペクト比のオリフィスを通じたラジカルを計測した。

4. 実験結果と考察 アスペクト比(AR)1、5、10 の円筒配管のラジカル通過確率を求めた計算結果を Fig.1 に示す。粒子の通過確率は AR の増加に伴い減少し、同じ AR 下でも付着係数が大きい粒子ほど通過確率が減少した。実験では主なラジカル種として CF, CF₂, CF₃, C₂F₄,

C₃F₅ を計測した。代表的な CF₃ の実験結果を Fig.2 に示す。縦軸の強度はラジカルのオリフィス通過量を示し、AR の増加に伴い減少した。計算結果と同じ傾向であることから、これらの実験結果と計算結果を組み合わせるラジカルの微細孔内での付着確率について議論する。

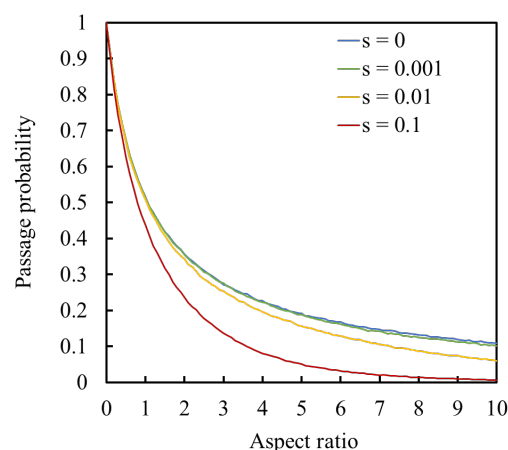


Fig. 1. Simulation results of passage probability dependence on hole aspect ratios, AR, with different sticking coefficients, s , of 0, 0.001, 0.01, and 0.1.

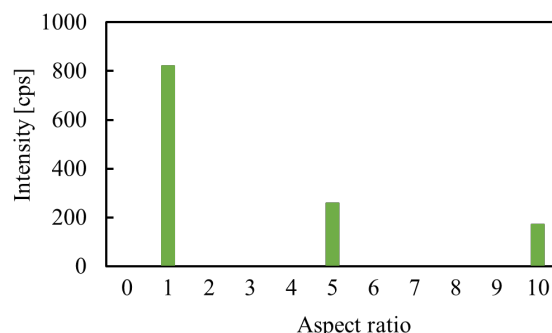


Fig. 2. Experimental result of QMS intensities detected by threshold ionization of CF₃ transported through the different orifices with AR of 1, 5, and 10.

4. 参考文献

[1] N. Matsuda, プラズマ核融合学会誌 76 (6), 568 (2000)

Si₃N₄ および Si の NF₃ / SF₆ 誘導結合プラズマ照射による

Self-limitation エッチングプロセス

Self-limitation etching process of Si₃N₄ and

Si using NF₃ / SF₆ inductively coupled plasma

山梨大・工¹, 東京エレクトロン(TTS)² ○(M2)小澤 一貴¹, 佐藤 哲也¹, 清水昭貴²

Univ. of Yamanashi Kazuki Ozawa¹, Tetsuya Sato¹, TELTS Shimizu Akitaka²

E-mail : g23tz003@yamanashi.ac.jp

【研究背景と目的】

半導体メモリデバイスの 2D から 3D 構造への移行に伴い高アスペクト比の等方性エッチングが求められている。具体的には高アスペクト比のホール・トレンチ形状に対して Top から Bottom にかけて同じエッチング量であることが望ましい。本研究ではこれらを達成するために反応生成物を利用した Self-limitation に着目し、ガスキミストリー・反応温度などのエッチングプロセスに関する基礎的な知見を得ることを目的とした。当研究室ではこれまで、低速電子照射による極低温下でのエッチング技術を用いて、従来の RIE(Reactive Ion Etching)に比べ基板表面へのダメージが少ない条件で Si₃N₄をエッチングできることを報告している^[1]。その際、反応生成物の AFS(Ammonium Hexafluorosilicate : (NH₄)SiF₆) が電子衝撃で分解されるため、低温下でもエッチングが進行することを明らかにしている。今回、Si₃N₄および Si 基板に対し、NF₃および SF₆誘導結合プラズマ照射による等方性的エッチングを行い、エッチングレートの温度依存性を調査した。

【実験】

超高真空中にて、極低温 He 冷凍を用いて基板 (Si₃N₄, poly-Si) を任意の温度 (240K~330K) に設定し、NF₃ および SF₆ または NF₃+H₂ および SF₆+H₂ 誘導結合プラズマを 1 分間照射しエッチングを行った。放電停止後、FT-IR (Bruker IFS-66v/s) および分光エリプソメトリー (SE : J.A.Woollam, M-2000) のその場・実時間観察を行った。SE の光学モデルは 2 層 (反応生成物の堆積層を Cauchy モデルとしエッチングレートを算出した。

【結果と考察】

SE による膜厚の時間変化を図 1 に示す。初期の 0~2 分間ではエッチングが進んでいるが、3 分以降では堆積物の増加が顕著である。いずれの実験条件においても初期の数分間はエッチングが進行した。ガス及び基板に N、H、F が含まれる条件において時間経過とともに反応生成物の堆積が顕著になり、エッチングが停止した。低温の条件ほど、反応生成物が揮発し難いため堆積が顕著になったと考えられる。

FT-IR による観察の結果、Si、N、F、H を含む条件において、N-H 結合のピークと Si-F 結合に由来するスペクトルが観察され、プラズマ照射とともにこれらピーク強度は増大した。反応生成物の AFS もしくはフッ化アンモニウムがエッチング反応の進行とともに基板上に堆積していったと考えられる。N-H 結合のピークは NF₃ を使用した場合より明瞭に表れた。SiN 基板を SF₆ または SF₆+H₂ にてエッチングした場合、N-H 結合のピーク強度は小さいもののエッチングは停止したことから、AFS/フッ化アンモニウムの反応生成物の表面被覆は、エッチングの抑制効果が大きいと推測される。

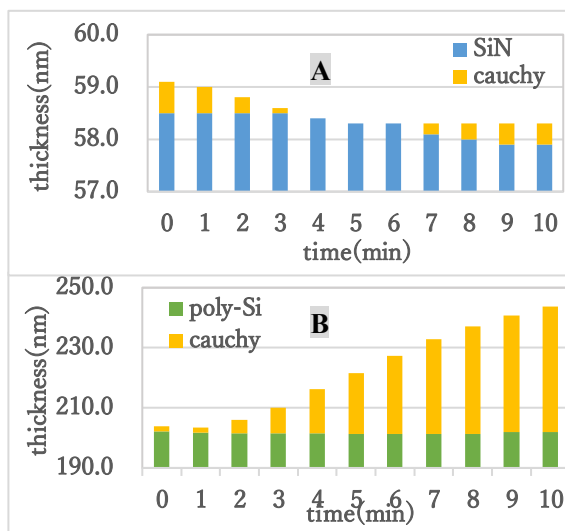


Fig.1 Etching time dependence of film thickness

A) Si₃N₄ ; SF₆ +H₂ T_{sub}=240K,

B) poly-Si ; NF₃+H₂, T_{sub}= 240K

引用文献

[1] 小澤一貴他, “NF₃ および SF₆ 凝縮層の電子励起による Si₃N₄ のクライオエッチング” 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24p-P09-8(2024).

F₂/Ar/H₂ ガス系を用いた SiO₂ 膜のクライオエッチングにおける反応メカニズム解明

Analysis of reaction mechanism of SiO₂ film during cryogenic etching

using F₂/Ar/H₂ gas plasma

キオクシア株式会社 先端技術研究所¹, 山梨大学²

○加藤 有真¹, 片岡 淳司¹, 齋藤 僚², 飯野 大輝¹, 福水 裕之¹, 佐藤 哲也², 栗原 一彰¹

Kioxia Corp. Frontier Technology R&D Institute¹, Yamanashi Univ.², °Yuma Kato¹, Junji kataoka¹,

Ryo Saito², Daiki Iino¹, Hiroyuki Fukumizu¹, Tetsuya Sato², Kazuaki Kurihara¹

E-mail: yuma5.kato@kioxia.com

【背景】近年、3次元メモリの高アスペクト比加工において、高速エッチングが可能となるクライオエッチング（0℃以下の低温でのエッチング）が注目されている^[1]。本研究では、室温から-150℃までの広範囲な低温領域における SiO₂ 膜のエッチング挙動および表面状態の変化を In-situ 分析により解析し、低温環境下における反応メカニズムを調査した結果を報告する。

【実験方法】Figure 1 に本研究で使用した装置を示す。In-situ 分析機構を持つ真空チャンバー内にて ICP プラズマ源で F₂/Ar/H₂ の混合ガスプラズマを生成し、SiO₂ 膜に照射した。SiO₂ 膜は室温、-50℃、-75℃、-100℃、-125℃、-150℃に温度制御した。プラズマ照射後の SiO₂ の膜厚変化を分光エリプソメトリ、表面状態の変化を FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)により測定した。

【結果と考察】Figure 2 に SiO₂ 膜のエッチレート(ER)の温度依存性を示す。室温から-100℃の温度範囲において、ER は低温ほど増加した。一方、-100℃から-150℃の温度範囲では、低温化するほど ER が低下し、特に-150℃で ER が顕著に低下した。FT-IR 分析では、各温度でプラズマ照射した SiO₂ 膜上から、SiO₂ 膜中の O と気相からの H の反応で生成した H₂O や、H₂O と気相からの HF の反応で生成し、SiO₂ のエッチャントである HF₂⁻を生成する H₂F₃⁻^[2]、Si と F の反応生成物である SiF_x(x≤4)に由来するピークが観測された。Figure 3 に FT-IR で観測された H₂F₃⁻と SiF_xに由来するピークの吸光度の温度依存性を示す。-60℃までの低温域で SiO₂ 膜のクライオエッチング後の表面状態を調査した先行研究^[2]と同様に、H₂F₃⁻のピークの吸光度と SiO₂ 膜の ER の温度依存性が一致しており、SiO₂ 膜表面へ吸着した HF が反応（H₂F₃⁻ → HF₂⁻ + HF、SiO₂ + 2HF₂⁻ + 2H⁺ → SiF₄ + 2H₂O）し、エッチングに寄与していることが確認された。また、-150℃付近では H₂F₃⁻ピークの吸光度が減少した一方で、SiF_xピークの吸光度が増加した。このことから、-100℃よりも低温では反応生成物である SiF_xが揮発しなくなり SiO₂ 膜の ER が低下したと考えられる。

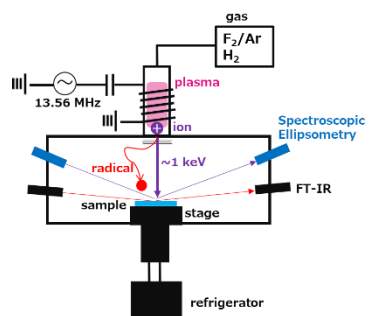


Figure 1 Experimental setup.

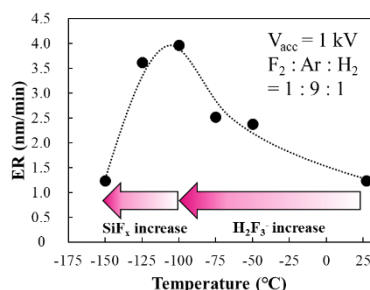


Figure 2 Temperature dependence of SiO₂ etch rate.

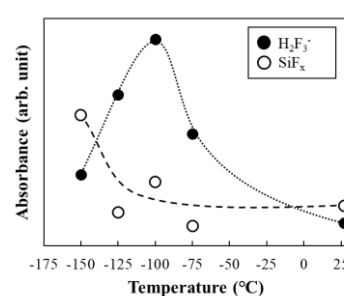


Figure 3 Temperature dependence of absorbance of H₂F₃⁻ and SiF_x FT-IR spectra.

[1] Y. Kihara *et al.*, VLSI symposium, T3-2 (2023). [2] S.-N. Hsiao *et al.*, DPS, E-1 (2023).

CF₄/H₂ プラズマによる SiO₂ 低温エッチングの RF バイアス依存性

RF bias dependence on low temperature etching of SiO₂ by CF₄/H₂ plasma

名大院工¹, 名大低温プラズマ科学研究センター²

○(M2) 今井 祐輔¹, 蕭 世男², 関根 誠², 堤 隆嘉², 石川 健治², 堀 勝²

Nagoya U. Eng.¹, Center for Low-temperature Plasma Sciences²,

°Yusuke Imai¹, Shih-Nan Hsiao², Makoto Sekine², Takayoshi Tsutsumi²,

Kenji Ishikawa², Masaru Hori²

E-mail: imai.yusuke.d5@s.mail.nagoya-u.ac.jp

背景 気相に HF 分子を含むプラズマを用いて、低い基板温度で実現された SiO₂ の高速エッチング技術は 3D NAND のメモリチャネルホール形成においてブレイクスルーを引き起こした。^[1] この反応では SiO₂ 表面で HF と H₂O の共吸着が起きると報告されている。^[2] しかし、イオン衝撃の反応への影響については未解明である。本研究では HF 含有プラズマにおいて SiO₂ の低温エッチング特性の基板への RF バイアス依存性について調査した。

実験内容 二周波容量結合型プラズマ装置で CF₄ (90 sccm) / H₂ (60 sccm) プラズマを生成し、基板温度(T_s) -80 °C 及び 20 °C で SiO₂ をエッチングした際のエッチング速度及び表面状態について RF バイアス電力を変化させて調査した。測定には in-situ の分光エリプソメトリとフーリエ変換赤外分光の全反射測定法を使用した。

結果と考察 基板温度によらずバイアス電力の増加に伴いエッチング速度は線形的に増加した。その増加率を比較すると、 T_s = -80 °C の場合は 20 °C の約 3.5 倍であった。 T_s = -80 °C でエッチング後、 T_s = 20 °C に昇温した際に変化した赤外吸光度（脱離した表面吸着物の吸光度の変化）を図 1 に示す。3250 cm⁻¹ 付近に見られるブロードなピークは凝縮し

た HF と H₂O の脱離によると考えられる。^[3] この強度はバイアス 200 W までは増加し、それ以降は飽和した。従来のフルオロカーボン (FC) プラズマではエッチング速度と表面に堆積する FC 膜の膜厚に反比例の関係がある^[4]が、低温プロセスで表面に吸着した HF と H₂O とエッチング速度にはそのような関係性は見られなかった。これは HF と H₂O の凝縮層が FC 膜よりも SiO₂ のエッチング反応において高い反応性を有することを示唆していると考えられる。

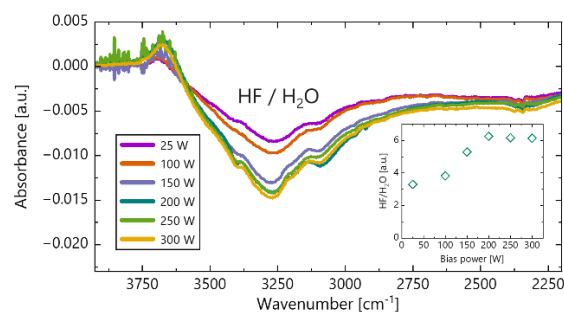


Fig. 1 Infrared absorbance spectra changed when T_s was increased to 20°C after etching at -80°C for each RF bias power

参考文献

- [1] Y. Kihara et al., Tech. Dig. VLSI symposium T3-2 (2023).
- [2] S. N. Hsiao et al., Small Methods 2400090 (2024).
- [3] D. K. Buslov et al., J. Opt. Technol. 70 35 (2003).
- [4] M. Schaepkens et al., J. Electrochem. Soc. 148 (2001) C211.

HF/CH₃OH 混合ガスによるプラズマ SiO₂ 膜の低温ガスエッチング

Low temperature HF/CH₃OH mixture gas etching of Plasma TEOS film.

日立研開 ○今村 翼, 山田 将貴

Hitachi R&D, °Tsubasa Imamura, Masaki Yamada

E-mail: tsubasa.imamura.vf@hitachi.com

半導体デバイスの3次元構造化が進むにつれ、ラテラルエッチングへの要求が高まっている。3D NANDや3D DRAMといった高積層デバイスでは、ラテラルエッチングの深さ均一性が重要である。この点においてガスエッチングは有力な候補プロセスの一つである。我々はフッ化水素(HF)とメタノール(CH₃OH)を用いた低温(-20°C以下)SiO₂ガスエッチプロセスを提案しており、良好な深さ均一性と高い対SiN選択比が得られている[1]。このプロセスではHFとCH₃OHがSiO₂表面に吸着し、凝集層が形成され、その後イオン化したHF₂によってSiO₂がエッチングされると考えられる [2]。一方、どのような条件で凝集層が形成されるのかわかっていない。そこで、HF/CH₃OH混合ガスの凝集層形成条件とエッチング特性の関係について調べたので報告する。

実験に用いたガスエッチング装置の構造をFig.1に示す。本装置は300 mmウェハ対応の冷却ステージ、ICPプラズマ源、赤外線ランプからなる。使用したサンプルは300 mm基板上にプラズマCVD 法で形成した厚さ2000 nmのSiO₂膜である。SiO₂膜のプリカーサはTEOS (Tetraethoxysilane), 成膜温度は400°C, 成膜後の膜の組成比(atomic%)はSi 31.6%, O 63.6%, H 2.8%, C 1.9%である。

まず、排気バルブを閉じた密閉チャンバに様々な混合比のHF/CH₃OH混合ガスを導入し、平衡状態に達したときのチャンバ圧力を計測した。チラー温度は-20°C, ガス導入前のチャンバ圧力は1 Pa, 導入ガスの総流量は1.0 L/minである。単体ガス (HFガスのみ, またはCH₃OHガスのみ) を導入した場合, 時間経過とともに圧力は単調増加する。一方, HF/CH₃OH混合ガスを導入した場合, ある圧力まで上昇した後, 飽和した。このときウェハ上で混合ガスが凝集したため, 平衡状態になっていると考えられる。Figure 2に飽和圧力のHF/CH₃OH比依存性を示す。HF比率が50%の時にもっとも凝集しやすいことがわかる。

次に飽和圧力に到達する時間とエッチング開始時間の関係を調べた。Figure 3はHF比率50%混合ガスについて総流量1.0 L/min導入時の圧力推移と、同条件でSiO₂サンプルを処理したときのエッチング量の時間依存性である。飽和到達時間は約8 sであるのに対し、エッチング開始時間は16.5 sである。Figure 4は総流量0.4 L/minの結果である。総流量を下げたことで昇圧速度が遅くなり、飽和到達時間は約18 sとなった。エッチング開始時間も遅くなり32.6 sであった。これらの結果から、混合ガスがウェハ上で凝集した後に、SiO₂のエッチングが始まっていることがわかった。

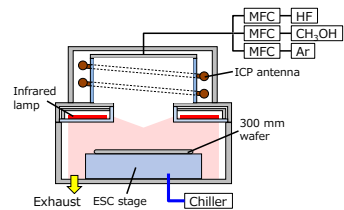


Fig. 1 Dry Chemical Removal tool.

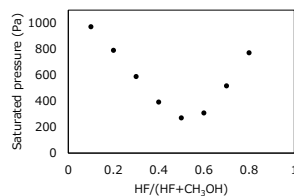


Fig. 2 HF-CH₃OH ratio dependence of saturated chamber pressure after mixture gas introduction.

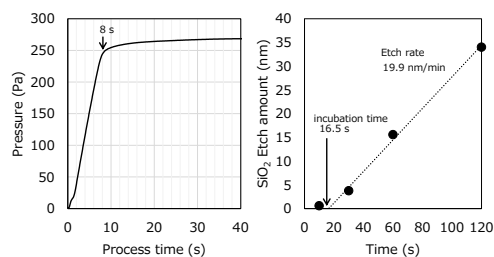


Fig. 3 Closed chamber pressure trend and etch time dependence of SiO₂ etching amounts with 1.0 L/min of HF/CH₃OH mixture gas.

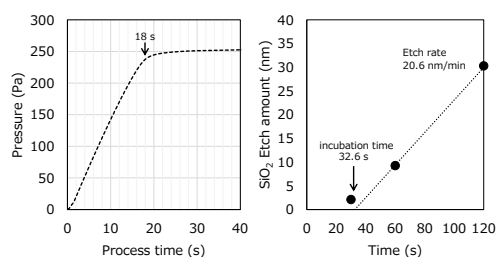


Fig. 4 Closed chamber pressure trends and etch time dependence of SiO₂ etching amounts with 0.4 L/min of HF/CH₃OH mixture gas.

[1] T. Hattori, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SI1001 (2023). [2] C. S. Lee, *et al.*, J. Electrochem. Soc. Vol. 143, pp. 1099-1103 (1996)

PF₃/H₂ プラズマを用いた Poly-Si に対する SiO₂ の選択エッチング

Selective etching of SiO₂ over polycrystalline Si using PF₃/H₂ plasmas

名大低温プラズマ科学センター¹ ○馬 緻宇¹, 蕭 世男¹, Nikolay Britun¹, 関根 誠¹, 堀 勝¹

Nagoya Univ., Center for Low-temperature Plasma Sciences¹, °Chih-Yu Ma¹, Shih-Nan Hsiao¹,

Nikolay Britun¹, Makoto Sekine¹, Masaru Hori¹

E-mail: ma.chih-yu.w3@f.mail.nagoya-u.ac.jp

[序論] プラズマエッチングは、半導体デバイスの製造過程において極めて重要な役割を果たす。従来の反応性イオンエッチング (RIE) は、ラジカルやイオンの生成とそれらの表面との相互作用に依存しているが、近年のデバイスの微細化に伴い、高アスペクト比エッチングや材料選択性の課題に直面している。フルオロカーボンガスプラズマは長年使用されてきたが、最近ではリンを含むガスを添加することで Si 系材料のエッチング性能を向上させる試みが行われている[1]。しかし、Si 系材料のエッチングにおけるリン系ガスの役割は依然として不明である。本研究では、SiO₂ とポリシリコン (Poly-Si) のプラズマエッチングにおいて、水素で希釈された三フッ化リン (PF₃) ガスを用いた実験を行った。

[実験方法] 本研究では、二周波容量結合プラズマ装置を使用した。上部電極に 100 MHz, 300W の電力を印加してプラズマを生成し、ウェハを載置する下部電極に 2 MHz, 200W のバイアス電力を与えた。PF₃/H₂ 混合ガスは上部電極のシャワーヘッドから供給され、ガスの圧力は 4.0 Pa、全流量は 50 sccm に設定した。基板温度は循環冷却システムを使用して 20°C に保った。プラズマ中のラジカル密度を発光分光法 (OES) によって計測し、エッチング中の膜厚変化は in-situ 分光エリプソメトリで測定した。X 線光電子分光法 (XPS) とフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) により、表面構造や化学結合状態の変化を調べた。

[結果・考察] 図 1 に PF₃/H₂ 混合ガスを使用したプラズマエッチング装置において、H₂ 流量変化に対する SiO₂ と Poly-Si のエッチング速度 (ER) の変化を示している。PF₃ ガスだけでは Poly-Si に対する SiO₂ の選択比は小さいが、PF₃ に H₂ を加えることで Poly-Si の ER を維持しながら SiO₂ の ER が向上し、選択比が改善されることがわかった。また、図 2 に示すように SiO₂ の表面にリンの酸化物由来のピークが検出された。一方、Poly-Si の表面でも酸化物由来のピークが検出されたが主にリンの状態では表面に存在していた。この結果より、リン酸化合物の形成が ER の向上に寄与している可能性が示唆される。また、今回の講演ではエッチング特性に関する気相反応および表面構造について詳細な議論を行う。

[参考文献] [1] Y. Kihara et al., VSLI symposium. T3-2, 1654 (2023).

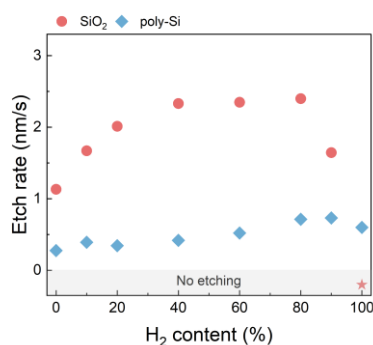


Fig.1 Etch rates of SiO₂ and poly-Si as a function of H₂ concentration in the feed gas

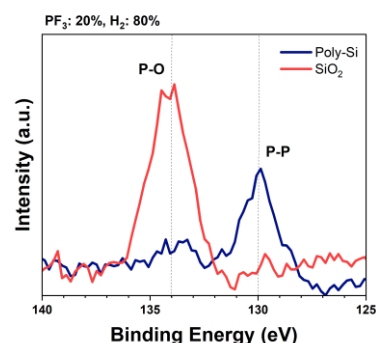


Fig.2 XPS spectra (P2p) of SiO₂ and poly-Si after etching

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.3 Plasma nanotechnology

[19a-A36-1~7] 8.3 Plasma nanotechnology

[19a-A36-1]

Low-temperature growth at 225 °C and characterization of carbon nanowalls synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition

Quang Minh Ngo¹, Van Nong Ngo², Osamu Oda², OKenji Ishikawa², Masaru Hori² (1.Nagoya Univ., 2.Nagoya Plasma)

[19a-A36-2]

Contribution of deposition characteristics of carbon nanoparticles to stress reduction by inserting carbon nanoparticles into amorphous carbon films

O(D)Shinjiro Ono¹, Manato Eri¹, Takamasa Okumura¹, Naoto Yamashita¹, Kunihiro Kamataki¹, Haruki Kiyama¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ.)

[19a-A36-3]

Machine Learning Prediction of SiO₂ Film Property from Optical Emission Spectroscopy in TEOS /O₂/Ar Plasma CVD

OKUNIHIRO KAMATAKI¹, Sukma Fitriani², Yushi Sato¹, Yuma Yamamoto¹, Yousei Kurosaki¹, Daisuke Yamashita¹, Naoto Yamashita¹, Takamasa Okumura¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ. ISEE., 2.Kyushu Univ. IMI.)

[19a-A36-4]

Effect of post-annealing treatment on silicon nanocone structure induced by hydrogen plasma

OKen Sakamoto¹, Hiroaki Kakiuchi¹, Hiromasa Ohmi¹ (1.Osaka Univ.)

[19a-A36-5]

Stabilization of SEI layer by Ge/LiAlGePO composites and improvement of anode performance in Li-ion batteries

OTomoki Omae¹, Daiki Fujikake¹, Masayuki Ishihara¹, Tomohisa Nakada¹, Ryoto Niwa¹, Reon Yokoi¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[19a-A36-6]

Ge addition to Si nanowires in the co-sputtering process and application to Li-ion battery anode

OTatsuo Ueda¹, Tomoki Omae¹, Daiki Fujikake¹, Keigo Terada¹, Yoshiyuki Hasegawa¹, Ryosuke Yamazaki¹, Ryuta Murase¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[19a-A36-7]

Particle Size Control of Ni, Fe-Doped Si Nanoparticle Films and Their Application to High-Capacity Li Ion Battery Anodes

ORyosuke Yamazaki¹, Ueda Tatsuo¹, Terada Keigo¹, Hasegawa Yoshiyuki¹, Fujikake Daiki¹, Murase Ryuta¹, Yokoi Reon¹, Uchida Giichiro¹ (1.Meijo Univ.)

カーボンナノウォール成長時の構造制御と基板温度効果

Low-temperature growth at 225 °C and characterization of carbon nanowalls

synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition

名大工¹, 名大プラズマ² ゴクアンミン¹, ノヴァンノン², 小田 修², °石川 健治², 堀 勝²

Nagoya Univ.^{1,2} Ngo Quang Minh¹, Ngo Van Nong², Osamu Oda², °Kenji Ishikawa², Masaru Hori²

E-mail: ishikawa.kenji@nagoya-u.jp

序 グラフェンシートが垂直に立ち並んだ構造をもつカーボンナノウォール (CNW) はプラズマ支援化学気相成長法で作製できる特異なナノカーボン材料である[1]。ラジカル注入型プラズマ化学気相成長法 (RI-PECVD) では平均壁間隔が 100~200nm で垂直性の高いウォールを形成する。一方で、容量結合型プラズマ化学気相成長法 (CCP-CVD) では平均壁間隔が約 20 nm で、ウォール密度が約 74 個/ μm^2 と高密度なウォールを形成する。これら二種の手法を組み合わせた場合に、RI-PECVD 法から CCP-CVD 法に 2 段階で成長させたカーボンナノウォール (CNW) に興味深い構造が作製された [1]。これまで、基板温度を 600°C 以上にする事で CNW 構造が形成されていたが今回、成長プロセスにおける温度の影響を調べるために、200°C から 700°C までのさまざまな温度で CNW を合成し、低温成長時の結果について考察する[2]。

実験 RI-PECVD 法と CCP-CVD 法の装置を使用した [2,3]。また、基板加熱のヒーター温度を変更して、CNW の成長を試みた。成長した CNW は走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、ラマン分析および高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 分析をおこなった。

結果 最初に基板上に RI-PECVD 法で CNW を成長した後、試料を別の装置に移し、CCP-CVD 法で成長を続けると、RI-PECVD 法で成膜された垂直に立ち並んだウォール構造のウォール面に微細なウォール構造が成長し、そのウォール密度が 5 倍以上となり、大小二種のウォールが混在し、ウォールエッジが多方向に分岐する特異な形態を示した。RI-PECVD 法後の CCP-CVD 段階の成長の時間依存性を調べ、この分岐型 CNW の成長メカニズムは、ウォール上への成長核の形成を示している。更に、この多分岐した CNW をラマン分光で観察し、D バンドと G バンドのピーク強度比 (ID/IG) は 2.35 と、十分な結晶性を示しており、多層グラフェン構造が確認された。

基板加熱の効果でも、低温化するほどウォール密度が増加を示し、ラマン分光の分析からも 700°C で成長する CNW に較べて低温で成長させた CNW は ID/IG が 2.44 と欠陥密度が高いものの、HRTEM の観察結果から低温成長させた CNW にも複数のグラフェン層が観察できた。したがって、CNW 成長では、初期成長核の形成と、その核から持続的にウォール構造を成長させるメカニズムを考慮する必要があるが、CNW の構造制御に関する基板温度の効果などの知見が得られた。

参考文献

[1] M. Hiramatsu, M. Hori, Carbon Nanowalls (Springer, 2010).

[2] N Q Minh et al., Vacuum 213, 112118 (2023).

[3] N. Q. Minh et al., Vacuum 224, 113180 (2024).

アモルファスカーボン膜へのカーボンナノ粒子挿入による 応力低減に対するカーボンナノ粒子堆積特性の寄与

Contribution of deposition characteristics of carbon nanoparticles to stress reduction by inserting carbon nanoparticles into amorphous carbon films

九州大学¹, [○](D1)小野 晋次郎¹, (M1)恵利 真人¹, 奥村 賢直¹, 山下 尚人¹,
鎌滝 晋礼¹, 木山 治樹¹, 板垣 奈穂¹, 古閑 一憲¹, 白谷 正治¹

Kyushu Univ.¹, [○]Shinjiro Ono¹, Manato Eri¹, Takamasa Okumura¹, Naoto Yamashita¹,

Kunihiro Kamataki¹, Haruki Kiyama¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, and Masaharu Shiratani¹

E-mail: s.ono@plasma.ed.kyushu-u.ac.jp

ドライエッチング用保護膜の膜応力低減は、半導体エッチングにおける重要な研究課題である。水素化アモルファスカーボン (a-C:H) 膜は、高い機械的強度、化学的安定性、アッシングによる除去の容易さから有用であるが、高密度の厚膜は膜応力の増加を伴い膜剥がれなどを起こす。これまでに著者らは、a-C:H/カーボンナノ粒子 (CNP) /a-C:H サンドイッチ膜が応力低減を示すことを明らかにした[1]。本研究では、a-C:H 膜の応力低減に対する CNP の堆積特性の寄与について議論する。

サンドイッチ膜堆積にはAr+CH₄容量結合プラズマ CVD 法を用いた。サンドイッチ膜の作製過程を Fig.1 に示す。1 層目 (154 nm) と 2 層目 (t_s ; nm) の a-C:H 膜の堆積には 13.56 MHz の高周波電圧 (280 V_{pp}) を使い、CNP の堆積には 28 MHz の高周波電圧 (280 V_{pp}) を用いた。 C_p は透過型電子顕微鏡 (TEM) 像より導出した CNP の表面被覆率を表す。膜応力は、触針式段差計で膜の曲率を測定することにより、Stoney の式から導出した。表面粗さ形状は、原子間力顕微鏡 (AFM) により測定した。

TEM 像の結果から、CNP サイズは 5 nm 以下の小さな CNP と 5~20 nm の大きな CNP の 2 つの分布に分かれていた。第 1 および第 2 a-C:H 層の厚さが同じ 154 nm の場合、 C_p を増

加させると、応力は $C_p=0\%$ における 1.59 GPa から $C_p=8.9\%$ における 1.02 GPa まで減少した。 $C_p=0\%$ の場合、RMS 表面粗さは t_s によらず 0.2 nm で一定であった。CNP 有の場合、 $t_s=15.4$ nm のとき、第 2 層の RMS 表面粗さは 0.6 nm であった。さらに $t_s=154$ nm の場合、第 2 層の RMS 表面粗さは 0.4 nm に減少した。この結果は、CNP の存在が 2 層目の a-C:H 膜成長に影響することを示唆している。また、応力低減の効果が膜厚と CNP のサイズ、 C_p の式で表されることを明らかにした。詳細は講演にて説明する。

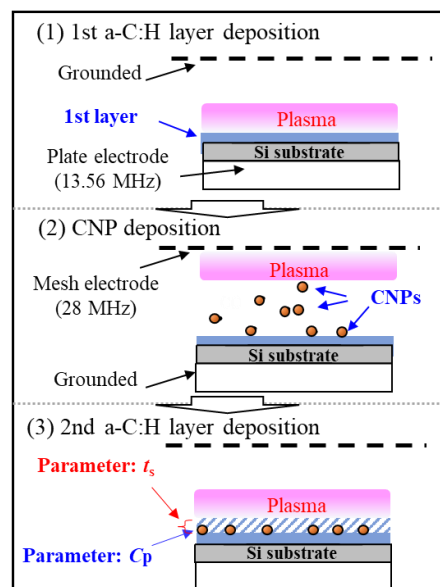


Fig.1. Fabrication procedure of a-C:H/CNP/a-C:H sandwich film. The 1st a-C:H layer is 154 nm in thickness.

[1] S.H. Hwang et al., Diam. Relat. Mater. 109, 108050 (2020).

TEOS/O₂/Ar プラズマ CVD 発光分光分析を用いた SiO₂ 薄膜特性の機械学習予測**Machine Learning Prediction of SiO₂ Film Property****from Optical Emission Spectroscopy in TEOS /O₂/Ar Plasma CVD****九大シス情¹, 九大マスフォア研² ○鎌滝晋礼¹, (P)S.W. Fitriani², (M1)佐藤優志¹, (M2)山本祐馬¹,****(B4)黒崎陽晴¹, 山下大輔¹, 山下尚人¹, 奥村賢直¹, 板垣奈穂¹, 古閑一憲¹, 白谷正治¹****Kyushu Univ. ISEE.¹, Kyushu Univ. IMI.² ○K. Kamataki¹, S. W. Fitriani², Y. Sato¹, Y. Yamamoto¹, Y.****Kurosaki¹, D. Yamashita¹, N. Yamashita¹, T. Okumura¹, N. Itagaki¹, K. Koga¹, M. Shiratani¹****E-mail: kamataki@ed.kyushu-u.ac.jp**

多様なナノ構造形成や半導体デバイスの3次元超高層集積化・複雑化に伴い、プラズマプロセスの深い理解に基づいた高精度ナノプロセスの創成が求められている。非線形・非平衡であるプラズマプロセスにおける最適なプロセス条件を見出すことに膨大なコストが必要であり、機械学習の活用は有用な手段の一つとなっている[1]。プラズマ発光分光スペクトルは、プラズマ中の活性種の密度や電子温度などの情報が含まれており取り扱いが難しい側面、非侵襲的に比較的簡単に計測できるため、有用に活用できる方法が求められている。そこで本研究では、TEOS+O₂+Ar プラズマの発光分光分析(OES)結果を用いた SiO₂ 薄膜形成における成膜速度の機械学習による予測を試みた。

平行平板容量結合型プラズマ装置[2]($f_r=13.56\text{MHz}$ 、電極間距 10 mm、基板温度 400 度)において TEOS(Si(OC₂H₅)₄), O₂, Ar ガスを導入することでプラズマ CVD によって SiO₂ 膜を成膜した。RF パワー、圧力、流量比などを変更した 31 サンプルを準備した。また、高分解能発光分光器(Avantes)を設置し、プラズマ発光情報を計測した。TEOS 解離機構を検討し、ここから 59 個の主要な発光スペクトルを選定した。機械学習モデルは、少ないサンプル数でも高い精度が出やすいアンサンブル学習の一つである勾配ブースティング決定木(Gradient Boosting Regression Tree: GBRT)[3]モデルを採用した。モデルのハイパーパラメータ最適化は、ガウス過程によるベイズ最適化によって行われた。さらに機械学習モデルの予測結果を理解しやすく説明するための手法として Shapley Additive exPlanations (SHAP)[4]を用いた。モデルの性能は決定係数(R²)と二乗平均平方根誤差(RMSE)により評価した。

プラズマ発光分光を用いた本モデルによる SiO₂ 薄膜の成膜速度の予測は、R² が 0.8、RMSE が 8.5% と非常に良いスコアを示した。SHAP の結果、SiO₂ 薄膜の成膜速度は、発光種である CO(オングストローム系)、OI(844.1nm)、Ha(656.5nm)、ArI などに大きく影響されることがわかった。発光種 CO 強度は成膜速度と正の相関を示唆した。これは気相中の酸素(発光種 OI と関連)が TEOS の酸化反応に用いられ、CO がその生成物として生じることが示唆される [5]。詳細は講演にて行う。本研究は JSPS 科研費(JP24H00205, JP23K03368)の助成を受けている。

[1] K. Kamataki *et al.*, J. Appl. Phys. **134**, 163301 (2023). [2] K. Kamataki *et al.*, AIP Advances **12**, 085220 (2022). [3] J. Friedman, The Annals of Statistics, **29**, 5, 1189 (2001). [4] S. M. Lundberg, *et al.*, Nat. Mach. Intell. **2**, 56 (2020). [5] J. Chang, *et al.*, Plasma Processes and Polymers, **20**, 7, 1-23 (2023).

水素プラズマ誘起シリコンナノコーン構造に ポストアニール処理が及ぼす影響

Effect of post-annealing treatment on silicon nanocone structure induced by hydrogen plasma

阪大院工 ○(M2) 坂本健, 垣内弘章, 大参宏昌

Osaka Univ., °Ken Sakamoto, Hiroaki Kakiuchi, and Hiromasa Ohmi

E-mail: sakamoto@ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp / ohmi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. 結 言

シリコン (Si) 表面に形成された光の波長スケールの円錐構造 (ナノコーン構造) は、Si と周囲媒体の界面に生成される擬似的な傾斜屈折率により、Si 表面の絶対光反射率を大幅に低減させることができるため、高効率太陽電池への応用が期待されている。これまで我々は、中圧域 (3.3–27 kPa) で生成される水素プラズマを用いることで Si 表面にナノコーン構造を形成できること[1]、さらには水素中に微量添加する窒素ならびに酸素がその形成に重要なことを報告してきた[2]。今回は、作製したナノコーン構造に対するポストアニールの効果を、Si ナノコーンの光反射率、表面・断面形態、ならびに結晶性の観点で評価したので報告する。

2. 実験方法

試料作製には、p 型(100)Si 基板を用い、基板をステージ上に固定した。ステージ温度を調整し、チャンバ内圧力が 6.7 kPa となるまで水素を導入した後、プラズマ電極に 2.45GHz のマイクロ波を 150 W 投入することで、電極基板間の放電ギャップにプラズマを生成した。ここで、マイクロマスクの形成のため、水素中に微量の空気を混入している。加工後の各試料を、赤外線炉にて所定の温度で窒素中、超高真空中で 30 分間加熱し、表面形態を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、積分球を搭載した分光光度計を用いて各試料の積分球反射率を評価した。また、透過電子顕微鏡(TEM)で試料の結晶性評価を行った。

3. 実験結果および考察

得られたナノコーン構造を N₂ 雰囲気中にて所定の温度でアニールした後の断面 SEM 像を図 1 に示す。図 1 より、いずれのアニール温度においてもナノコーンの形態、ナノコーン高さに変化はなく、1000°Cの加熱によってもナノ構造が消失することは無いことが分かった。

また、アニール前のナノコーン試料、および 1000°Cのアニール後試料の断面 TEM 像を図 2 に示す。図より、アニール前の Si ナノコーン結晶中には、歪みや欠陥が多く確認される。一方、1000°C、30 分の熱処理後の試料では、アニール前試料に観察された欠陥や歪み起因の細かな白黒のコントラストが大幅に減少し、ナノコーンの等厚干渉縞が確認される。

4. 結 言

ナノコーン構造へのポストアニールの効果を評価した結果、1000°Cにおいても外観に変化はなく、加えてナノコーン内欠陥の減少を示唆する結果が得られた。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(20H02049, 24K00778)の支援をうけて行われた。ここに謝意を示す。

参考文献

- [1] T. Nomura et al., J. Vac. Sci. & Technol. B 40, (2022) 032801.
- [2] T. Nomura et al., Phys. Scr. 98, (2023) 115609.

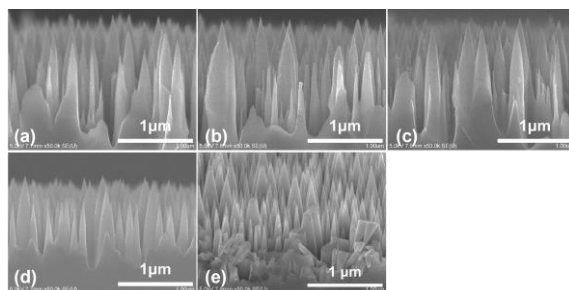


図 1 加工後の各試料の断面 SEM 像. (a) アニール前、(b)400°C、(c)600°C、(d)800°C、(e)1000°C

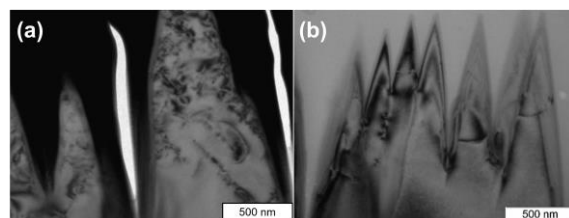


図 2 加工後各試料の断面 TEM 像
(a)アニール前、(b)1000°C

Ge/LiAlGePO 複合材料による SEI 層の安定化と Li イオン電池負極性能の改善

Stabilization of SEI layer by Ge/LiAlGePO composites and improvement of anode performance in Li-ion batteries

名城大理工¹ ○大前 知輝¹, 藤掛 大貴¹, 石原 雅之¹, 中田 智久¹,
丹羽 亮斗¹, 横井 玲音¹, 内田 儀一郎¹

Meijo Univ¹ ○T. Omae¹, D. Fujikake¹, M. Ishihara¹, T. Nakada¹,
R. Niwa¹, R. Yokoi¹, G. Uchida¹

E-mail: 233427007@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在 Li イオン電池(LIB)はスマートフォンや PC などの用途拡大により、更なる高容量化・長寿命化が求められている。従来のグラファイト負極の理論容量 372 mAh/g を超える、高容量 Li イオン電池の実現には新規負極材料の開発が必要不可欠である。本研究では、従来のグラファイト負極の 4 倍以上の高い理論容量を持つ Ge 材料(理論容量 : 1,600 mAh/g)と、酸化物系固体電解質である LiAlGePO(LAGP)材料を複合化(積層、混合)させた負極膜を RF マグネトロン 2 元スパッタリングで作製し、負極と電解液の界面層(SEI 膜)を制御することで、高容量かつ長寿命の LIB を実証した。

実験結果

RF(13.56 MHz)マグネトロン 2 元スパッタリングを用いて Ge 薄膜および LiAlGePO (LAGP)薄膜を成膜した。装置内に Ge、LAGP それぞれのスパッタ用カソード電極を設置し、Ge と LAGP を同時、または交互に成膜することで LAGP(上)/Ge(下)積層薄膜、LAGP・Ge 混合薄膜を堆積した。成膜条件は、プラズマ生成ガスとして Ar ガスを使用し、真空容器内の圧力を 5 mTorr、ガス流量を 20 sccm とした。RF 電力を LAGP 薄膜では 3.95 W/cm²、Ge 薄膜では 11.84 W/cm²、ターゲット-基板間距離を LAGP 側で 40 mm、Ge 側で 50 mm とした。Fig. 1 に LAGP/Ge 積層薄膜の断面 SEM 像を示す。LAGP および Ge どちらの層も緻密であり、それぞれの膜厚は 100 nm と 300 nm であった。Fig. 2 に LAGP/Ge 積層膜を負極とした LIB(ハーフセル)の電圧-容量曲線(1-5 サイクル)を示す。32 mA/g の電流条件で(約 C/50 レート)、887 mAh/g の高い放電容量が得られた。また 4 サイクル以降、容量劣化のない優れた電池特性となった。

講演では、LAGP 薄膜の物性評価、Ge と LAGP の積層薄膜および混合薄膜電極における LIB 充放電特性についても議論する予定である。

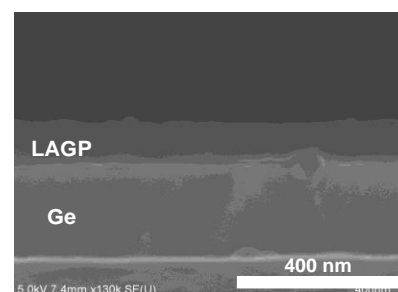


Fig. 1 Cross-sectional SEM image of LAGP/Ge thin film

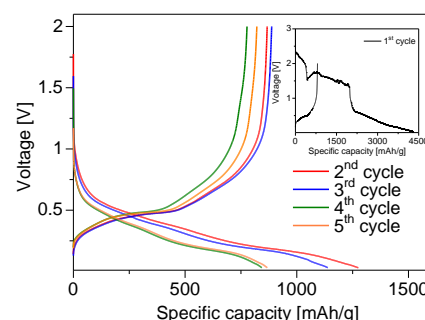


Fig. 2 LAGP/Ge anode charge/discharge curve

2 元スパッタリングによる Si ナノワイヤーへの Ge 添加と Li イオン電池負極への応用

Ge addition to Si nanowires in the co-sputtering process and application to Li-ion battery anode

名城大理工¹ °上田 竜雄¹, 大前 知輝¹, 藤掛 大貴¹, 寺田 圭吾¹,
長谷川 祥之¹, 山崎 稜介¹, 村瀬 瑠汰¹, 内田 儀一郎¹

Meijo Univ.¹, °T. Ueda¹, T. Omae¹, D. Fujikake¹, K. Terada¹,

Y. Hasegawa¹, R. Yamazaki¹, R. Murase¹, G. Uchida¹

E-mail: 243427006@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、リチウムイオン電池(LIBs)はスマートフォンなど様々なデバイスに搭載されており、今後は電気自動車等の発展により、更なる高容量化が求められている。本研究では LIBs の負極材料として従来のグラファイト(C)負極の理論容量(372 mAh/g)より 2 ~ 11 倍高い理論容量を有する Si 材料(4,200 mAh/g)と Sn 材料(994 mAh/g)、Ge 材料(1600 mAh/g)の IV 族半導体に注目した。RF マグネトロンスパッタリング法にて多孔質な半導体ナノ構造膜を作製することで、充放電時の大きな体積変化の影響を抑制し、高耐久かつ高容量な Li イオン電池負極へと応用した。

実験結果

1 インチサイズの SiSn(Si : Sn = 94 : 6 at%)ターゲットと Ge ターゲットを設置した RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、集電体である Cu 基板上に SiSnGe 混合薄膜を作製した。成膜条件はプラズマ生成ガスとして He ガスを用い、真空チャンバー内の圧力を 300 mTorr、SiSn 側カソードの基板間距離を 20 mm、RF 電力を 80 W とした。Ge 側カソードの基板間距離を 40 mm とし、RF 電力を 10 ~ 60 W(1.97 W/cm² ~ 11.8 W/cm²)の間で変化させた。成膜基板の回転速度を 0 と 3 rpm で実験を行った。Fig. 1 に作製した膜の SEM 像を示す。Ge 側の RF 電力を変化させることで(a)ナノワイヤー膜(20 W)、(b)ナノ粒子凝集体膜(30 W)、(c)ナノワイヤー/ナノ粒子凝集体混在膜(40 W)の 3 種類の形態が観察された。Fig. 2 に Ge カソード RF 電力と膜中 Ge 組成比の関係を示す。RF 電力を大きくすると膜形態に加え、Ge 含有量も増大し、Ge の組成比を 0.3 at% から 9.2 at% まで制御できた。

講演では薄膜の結晶性や、組成比と Li イオン電池特性との相関について議論する予定である。

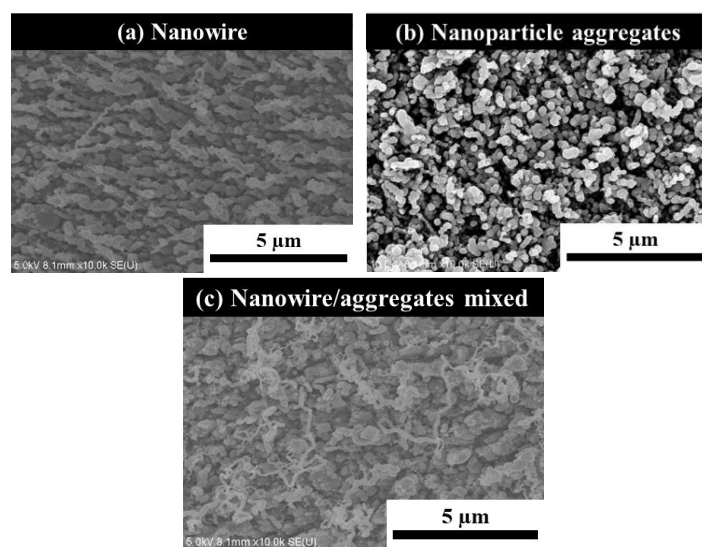


Fig. 1 SEM image of 3 type film morphology

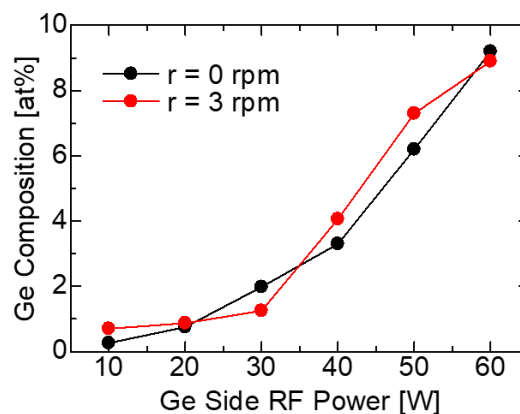


Fig. 2 Ge Composition ratio of thin film

Ni,Fe 添加 Si 膜の粒径制御と高容量 Li イオン電池負極への応用

Particle Size Control of Ni, Fe-Doped Si Nanoparticle Films and

Their Application to High-Capacity Li Ion Battery Anodes

名城大理工 ○山崎 稜介, 上田 竜雄, 寺田 圭吾, 長谷川 祥之, 藤掛 大貴, 村瀬 瑠汰,

横井 玲音, 内田 儀一郎

Meijo Univ ○R. Yamazaki, T. Ueda, K. Terada, Y. Hasegawa, D. Fujikake, R. Murase,

R. Yokoi, G. Uchida

E-mail: 243427042@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、電気自動車(EV)の需要増大に伴い、リチウムイオン電池(LIBs)には EV の航続距離を伸ばすための高容量化が求められている。本研究では、この課題を解決するために従来のカーボン(C)負極の理論容量 372 mAh/g を超える約 11 倍の容量を持つ Si(4,200 mAh/g)に着目した。Si の課題である低い導電率(4.4×10^{-4} S/m)を改善するため、Fe(10.4×10^6 S/m)または Ni(14.4×10^6 S/m)金属を Si に添加して LIBs の性能向上を試みた。

実験結果

1 インチサイズの SiFe(Si : Fe = 94 : 6 at%)と SiNi(Si : Ni = 94 : 6 at%)ターゲットを用いた RF(13.56 MHz)マグネトロンスパッタリング法により、集電体となるφ15 の銅基板上に SiFe や SiNi 薄膜を堆積した。成膜条件は、プラズマ生成ガスとして He ガスを用いて、真空容器内のガス圧力を 100 mTorr、300 mTorr、500 mTorr と変化させた。RF 電力を 80 W(15.8 W/cm^2)、ターゲット-基板間距離を 10 mm または 20 mm、基板加熱温度を 0、300、400、500 °C と変化させた。Fig. 1(a) にガス圧力を 300 mTorr、z = 20 mm の条件で成膜した SiNi と SiFe 薄膜の表面 SEM 像を示す。大きな凹凸が観測され、SiFe は粒径 33.7 nm SiNi は粒径 15.2 nm のナノ粒子で構成された膜であった。Fig. 1(b)に Li イオン電池のサイクル特性を示す。

SiNi 負極電池(●) は 7 サイクル目で最大放電容量 2,436 mAh/g、SiFe 負極電池 (▲) は 3 サイクル目で最大放電容量 2,287 mAh/g を観測した。

講演では、粒径や元素組成比と Li イオン電池特性との相関について議論する予定である。

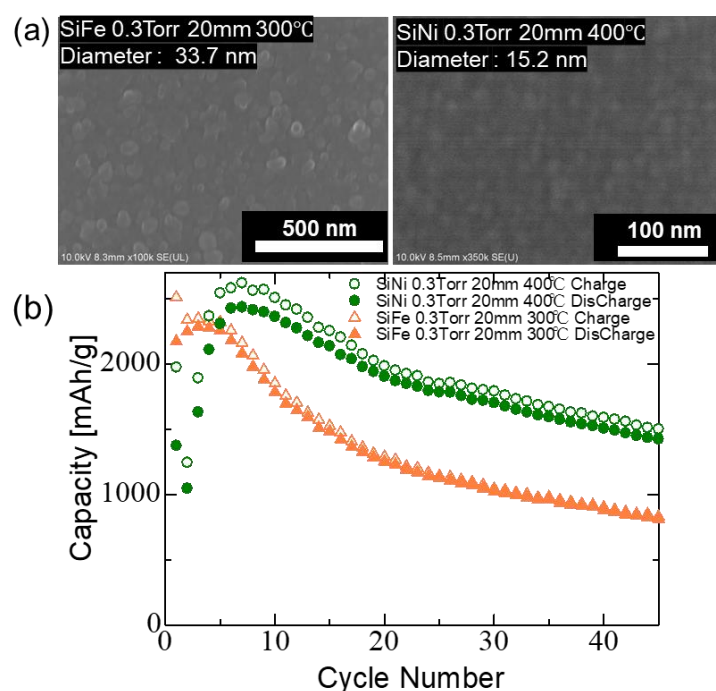


Fig. 1 (a) SEM surface images of SiFe and SiNi thin films (b) Cycle performance of Li-ion batteries with SiNi, SiFe films as anode

8 Plasma Electronics | Poster presentation : 8.3 Plasma nanotechnology

[19p-P03-1~5] 8.3 Plasma nanotechnology

[19p-P03-1]

Effect of Plasma Density to Functionalize Isocyanate Groups on Multi-walled Carbon Nanotubes

○(M1)Kakuto Watanabe¹, Keiji Nakamura¹, Daisuke Ogawa¹ (1.Chubu Univ.)

[19p-P03-2]

Optical characterization of microstructured Cu₂O and CuO thin films prepared by glancing-angle reactive sputtering

○Yamato Sakamoto¹, Yasushi Inoue¹, Osamu Takai² (1.Chiba Inst. Technol., 2.Kanto Gakuin Univ.)

[19p-P03-3]

Effect of deposition time on the microstructure of SiO:CH particulate films deposited by CVD method

Riku Komazaki¹, ○Mayuki Nisio¹, Yasushi Inoue¹, Osamu Takai² (1.Chiba Inst. Technol., 2.Kanto Gakuin Univ.)

[19p-P03-4]

Nano-property control of GeSn thin films by RF sputtering and their application to Li ion batteries anode

○Reon Yokoi¹, Masayuki Ishihara¹, Tomoki Omae¹, Tomohisa nakada¹, Ryoto Niwa¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[19p-P03-5]

Deposition of sputtered GeSi composite nanoparticle films and their application to Li ion batteries anode

○Tomohisa Nakada¹, Masayuki Ishihara¹, Tomoki Omae¹, Ryoto Niwa¹, Reon Yokoi¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

多層カーボンナノチューブのイソシアネート基修飾における プラズマ密度の効果

Effect of Plasma Density to Functionalize Isocyanate Groups on Multi-walled Carbon Nanotubes

中部大工¹ ○(M1) 渡邊 翔斗¹, 中村 圭二¹, 小川 大輔¹

Chubu Univ.¹, °Kakuto Watanabe¹, Keiji Nakamura¹, Daisuke Ogawa¹

E-mail: te24011-5579@sti.chubu.ac.jp

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes, CNTs) の物性が優れていることは 1990 年代から広く認識されている。その一方で CNTs が化学的に安定しているという特徴により、未だその応用が進んでいない。そこで CNTs を複合材のフィラーとして用いることが長く提案されており、これまで幅広く研究されてきた。

先行研究によると、CNTs を複合材のフィラーとして用いて、その CNT 表面に官能基修飾をすることで、複合材の物性、とくに機械的物性を改善できることがわかってきた。これは CNTs に官能基を修飾させるこ

とで単に母材中に含めるのではなく、化学結合をもって母材に含められるため、複合材としての物性を引き上げることができると考えている。特にポリウレタンを母材とした複合材には、CNTs にイソシアネート基を修飾させることが効果的であることがこれまでの調査でわかっている。そこで、この官能基修飾を最大化させるために、これまでプラズマアクチノメトリ法を用いて、プラズマ内に存在する粒子数を調査してきた。その結果、気相中に存在する粒子数と官能基修飾の具合に相関関係が存在し、特に気相中に存在する酸素原子と窒素原子の数密度が同程度になったとき、CNT 上のイソシアネート基数が最大となる可能性があることがわかっている[1]。Fig. 1 は、直径 100 mm、高さ 20 mm 程度の大きさのプラズマを生成したときにその気相中に存在する粒子の密度を示しており、これまでの知見を参考にすると、このプラズマでは窒素が 20 % のときにイソシアネート基が最大となることが予想される。ここでは、さらに効果的な官能基修飾を達成するために、気相中の粒子生成に重要な役割を担っている電子に着目して、プラズマ密度が与える官能基修飾への効果について報告する。

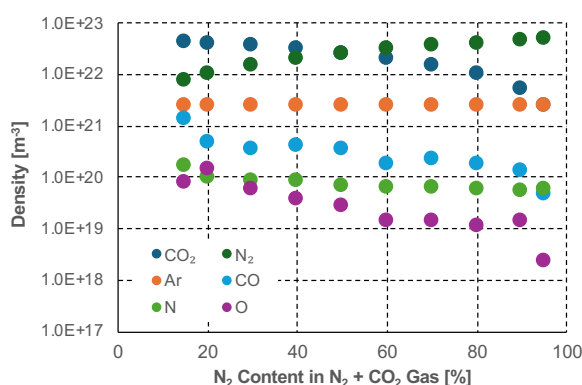


Fig. 1 Evolution of number species in plasma generated at 60 W as a function of nitrogen content percentage in nitrogen and carbon dioxide mixture gas. The species here are the ones to form isocyanate functional groups.

[1] D. Ogawa et al., *JVSTA* **41** (2023) 063001.

斜入射反応性スパッタリング法により作製した微細構造化 Cu₂O および CuO 薄膜の光学的特性評価

Optical characterization of microstructured Cu₂O and CuO thin films prepared by glancing-angle reactive sputtering

千葉工大院工¹, 関東学院大学材料表面研², [○](M1)坂本大和¹, 井上泰志¹, 高井 治²

Chiba Inst. Technol.¹, Kanto Gakuin Univ.², [○]Yamato Sakamoto¹, Yasushi Inoue¹, Osamu Takai²

E-mail: s19a3046yd@s.chibakoudai.jp

【緒言】

エレクトロクロミック(EC)現象とは、電荷を注入することで物質の色が可逆的に変化する現象である。表面吸着物の交代によって色変化を起こす吸着誘起型エレクトロクロミック(AiEC)現象は InN などの n 型縮退半導体で報告されており、電解質溶液中での分極により、表面吸着物の交代とともに伝導帯のキャリア密度が増減し、光学ギャップが変化することに起因する。この原理に基づけば、p 型半導体でも同様の現象が起こるはずである。そこで本研究では、p 型半導体特性を示すことが報告されている酸化銅薄膜を作製し、その光学的特性を調査することを目的とした。

【研究方法】

酸化銅薄膜の作製には、RF マグネトロンスパッタリング装置を使用した。ターゲットには金属 Cu を用いた。基板は ITO コートガラスを用い、ターゲット法線に対して 85°傾けて設置した。基板自転速度は 0.8 rpm とした。チャンバー内を真空排気後、Ar を 9 sccm, O₂ を 0.10~0.40 sccm 導入し、RF 出力 75 W でプラズマを発生させた。成膜時の圧力は 1 Pa 一定とした。成膜時間は膜厚が 1 μm になるよう調整した。作製膜の微細構造、結晶構造、光学特性をそれぞれ SEM, XRD, 分光光度計を用いて評価した。

【結果及び考察】

作製した試料の XRD プロファイルを図 1 に示す。酸素流量 0.15 sccm では Cu₂O 結晶相が、0.40 sccm では CuO 相が単相で確認された。図 2 に作製膜の透過率スペクトルを示す。吸収端の波長は、Cu₂O と CuO で報告されている波長とほぼ一致し、XRD の結果と一致した。図 3 に、波長 640 nm における相対透過率(最小値を 0%, 最大値を 100% として規格化した透過率)の時間変化を示す。酸素流量 0.15 sccm の試料では、最初の 1 周期で大きな透過率変化が起こっているが、InN において報告された AiEC と比較して変化が非常に遅いことから、従来型の EC 現象と同様、イオンの侵入・脱離に伴う相変化に由来する透過率変化が起こっていることが示唆される。2 周期目以降は AiEC 特有の高い応答特性を示したが、透過率変化は小さく不安定であった。酸素流量 0.40 sccm の試料では、全体に透過率が徐々に上昇するとともに、速く小さな可逆的变化を示した。全体的な透過率の上昇は、水溶液中での分極による不可逆な相変化に起因し、速い可逆的变化は AiEC 現象に由来すると考えられる。

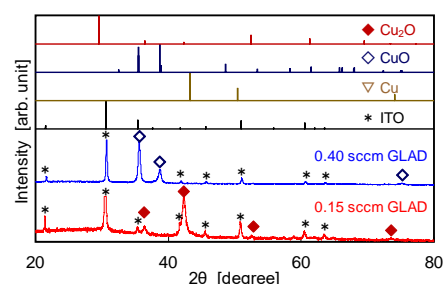


Figure 1: XRD profiles of the copper-oxide films deposited by glancing-angle reactive sputtering.

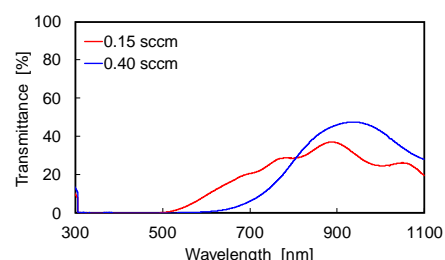


Figure 2: Transmittance spectra of the copper-oxide thin films.

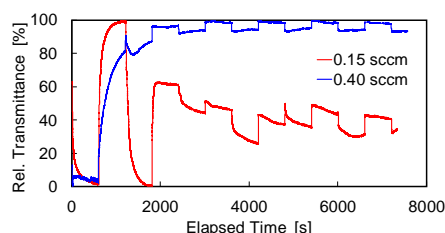


Figure 3: Time dependences of the relative transmittance during periodic polarization change.

CVD 法により堆積した SiO:CH 微粒子膜の微細構造に対する成膜時間の影響

Effect of deposition time on the microstructure of SiO:CH particulate films deposited by CVD method

千葉工大¹, 関東学院大² (B)駒崎陸¹, [○](M1)西尾 舞雪¹, 井上 泰志¹, 高井 治²

Chiba Inst. Technol.¹, Kanto Gakuin Univ.², Riku Komazaki¹, [○]Mayuki Nishio¹, Yasushi Inoue¹,
Osamu Takai²

E-mail: s20a3095aw@s.chibakoudai.jp

1. 目的

有機基含有シリカ(SiO:CH)薄膜は、三次元シロキサン(Si-X-Si)ネットワークを骨格構造とし、メチル基(-CH₃)や水素基(-H)を終端官能基とすることから、低誘電性、ガスバリア性、疎水性などの機能を有しており、近年注目されている。先行研究では SiO:CH 微粒子膜の均一堆積を行うためトリメチルビニルシラン(TMVS)を原料とするプラズマ CVD 法を利用してきた。また、その際に成膜時間を変化させることで微粒子同士の融合状態に違いがあった。そこで本研究では、成膜時間を変化させることが、微粒子にどのような影響を与えるか調査することを目的とした。

2. 実験方法

SiO:CH 薄膜の堆積には容量結合型プラズマ CVD 装置を用いた。基板には Si(100)単結晶板を用い、接地電極と駆動電極に設置、電極間距離は 20 mm にした。原料に TMVS を使用し、成膜圧力は Ar : O₂ : TMVS = 100 Pa : 50 Pa : 50 Pa の全圧 200 Pa に設定した。電力を 100 W としてプラズマを生成し、成膜時間を 1~90 min の間で変化させた。SiO:CH 堆積膜の化学結合、微細構造、はっ水特性を、それぞれフーリエ変換赤外分光装置(FT-IR)、走査型電子顕微鏡(SEM)、静的水滴接触角計により評価した。また、SEM 画像から水平に融合している2つの微粒子の半径を r, r' とし、微粒子の中心点同士を直線で結んだ距離を d とし、融合率 γ を以下の式のとおり定義(接している状態で $\gamma=0$, 完全融合状態で $\gamma=1$)して評価した。

$$\gamma = 1 - d/(r + r')$$

3. 結果及び考察

作製膜の IR スペクトルより、すべての試料が Si-X-Si(X=O, CH₃)の骨格構造とメチル基終端で構成される SiO:CH であることが確かめられた。成膜時間 1~90 min の SEM 画像より求めた粒径および融合率の成膜時間依存性を、それぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示す。25 min までは成膜時間を伸ばすと粒径と融合率がほぼ線形に増加したが、30 min 以降でどちらも急減し、成膜時間との相関が見られなくなった。25 min まで増加した理由として、プラズマ中で球が接した状態の微粒子凝集体に薄膜堆積したためだと考えられる。30 min 以降で粒径、融合率ともに減少した原因として、プラズマ中の微粒子生成速度が増加し、微粒子の成長が抑制された、または微粒子が表面へ堆積する流束が増加し、小さな微粒子が融合して連なった微粒子堆積膜を覆ったためだと考えられる。

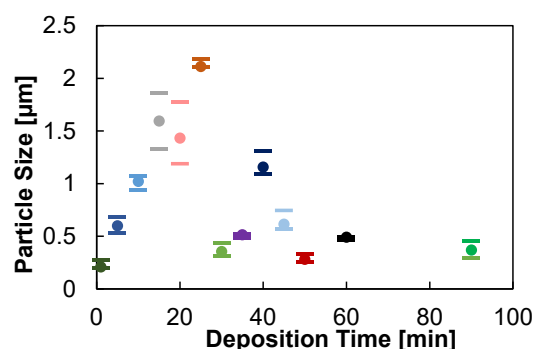


Fig. 1 Particle size at various deposition time (●average, —maximum & minimum).

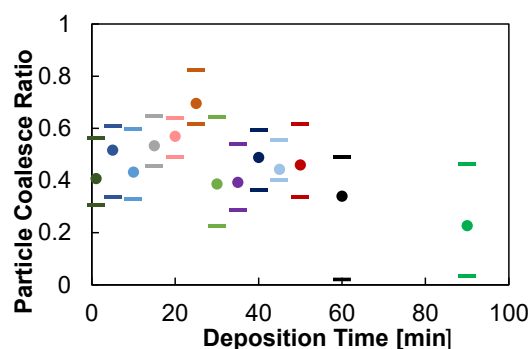


Fig. 2 Particle coalesce ratio at various deposition time (●average, —maximum & minimum).

RF スパッタリング法を用いた GeSn 薄膜のナノ形態制御と Li イオン電池負極への応用

Nano-property control of GeSn thin films by RF sputtering and their application to Li ion batteries anode

名城大理工 ○横井 玲音, 石原 雅之, 大前 知輝, 中田 智久,
丹羽 亮斗, 内田 儀一郎

Meijo Univ ○R. Yokoi, M. Ishihara, T. Omae, T. Nakada, R. Niwa, G. Uchida

E-mail: 233427040@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、脱炭素化に向けた電気自動車(EV)の需要増大に伴い、車載用バッテリーとして使用される Li イオン電池(LIBs)には EV の航続距離を伸ばすための高容量化が求められている。本研究では、高容量化を実現するために従来の LIBs 負極材料の約 4 倍の理論容量を持つ Ge(理論容量 : 1,624 mAh/g)に着目した。Ge の課題である低い導電率(2.17 S/m)を改善するため、高い導電率をもつ Sn(9.17×10^6 S/m)を添加した GeSn 負極材料を開発することで LIBs の性能向上を試みる。今回、RF マグネトロンスパッタリングプロセスを用いてナノ構造を制御した Ge 系ポーラス薄膜を作製し、物性や形態を評価した。さらに、実際に Ge 系ポーラス負極を用いて LIBs を試作し、充放電容量のサイクル特性を評価した。

実験結果

He ガスを用いた RF プラズマスパッタリング法により、 $\phi 15$ の銅基板上に GeSn 負極膜を作製した。ターゲットには GeSn(6 at%)または GeSn(10 at%)を用い、実験パラメータとしてターゲットー成膜基板間距離 z を 20 mm、真空容器内のガス圧力を 0.3 Torr、プラズマ生成のための RF 投入電力を 40 W とし成膜した。Fig. 1 にターゲットに GeSn(6 at%)を用い、成膜基板温度 600 °C の条件で成膜した GeSn 薄膜の表面と断面の SEM 像を示す。1 次元的なロッド形状が所々で観測された。そのロッドの平均直径 127 nm 程度であった。一方、基板加熱なしの条件で成膜した膜は、平均粒径 60.8 nm のナノ粒子で構成されるポーラス膜となった。

講演では、スパッタリング法によるナノロッドの形成メカニズムに関する分析結果や Ge 系ポーラス膜を負極とする Li イオン電池のサイクル容量特性についても報告する。

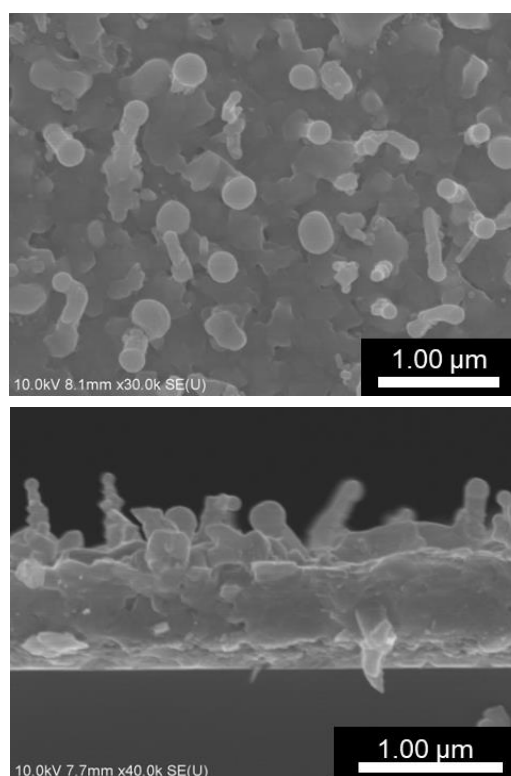


Fig. 1 SEM surface and cross-sectional images of GeSn thin film deposited at 600 °C

高圧スパッタリングによる GeSi ナノ粒子薄膜の堆積と Li イオン電池負極への応用

Deposition of sputtered GeSi composite nanoparticle films and their application to Li ion batteries anode

名城大理工 °中田 智久, 石原 雅之, 大前 知輝, 丹羽 亮斗, 横井 玲音, 内田 儀一郎

Meijo Univ °T. Nakada, M. Ishihara, T. Omae, R. Niwa, R. Yokoi, G. Uchida

E-mail: 233427029@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、カーボンニュートラル社会の実現に向けて、電気自動車や電力・情報通信網スマートグリッドで活用する Li イオン電池の高容量化が求められている。従来のグラファイト系負極材料は理論容量 372 mAh/g の限界を迎えており、本研究では高容量負極材料として、Ge(理論容量 : 1600 mAh/g)、および Si(理論容量 : 4200 mAh/g)に着目した。Ge と Si の課題である充放電時の大きな体積変化を抑制し、耐久性に優れた高容量負極を実現するためには、GeSi 複合材料のナノ構造化と電子導電率の改善が重要である。本研究では高圧スパッタリングの RF 印加電力を変化させることにより、GeSi 複合膜のナノ粒径や組成比を制御し、Li イオン電池負極へと応用した。

実験結果

1 インチサイズの Ge、および Si ターゲットを用いた RF(13.56 MHz)マグネトロンスパッタリングにより Ge、並びに Si 薄膜を堆積した。装置内に Ge スパッタ用カソード電極と Si スパッタ用カソード電極を設置し、Ge と Si を同時に成膜することで GeSi 複合膜を堆積した。成膜条件は、プラズマ生成用ガスに Ar を使用し、真空容器内の圧力を 0.5 Torr、ターゲット-基板間距離を Ge、Si 共に 20 mm とした。プラズマ生成のための RF 印加電力を Ge 側カソードは 10~60 W、Si 側カソードは 20~80 W の範囲で変化させた。Fig.1 に Ge 側の RF 電力を 60 W、Si 側の RF 電力を 80 W で成膜した GeSi 複合膜の表面の AFM 像を示す。画像より、成膜した GeSi 複合膜は、ナノ粒子が凝集したナノ粒子薄膜であり、多孔質形態であった。ナノ粒子の平均粒径は 17.5 nm、表面粗さ (R_q)は 3.2 nm であった。Fig. 2 に GeSi 複合膜の膜中組成比の Ge カソード RF 電力依存性を示す。Si 側の RF 電力を 80 W に固定し、Ge 側の RF 電力を 10~60 W と変化させることで、Ge と Si の膜中組成比を 4 : 96 から 87 : 13 (at%)まで高範囲で制御できた。講演では、GeSi 複合膜の膜中組成比、ナノ粒径と Li イオン電池特性との相関について議論する予定である。

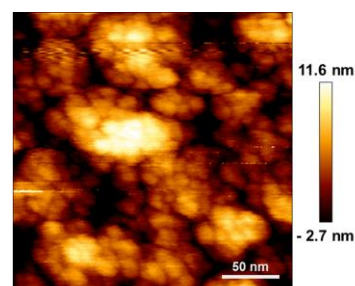


Fig.1 GeSi composite film AFM image

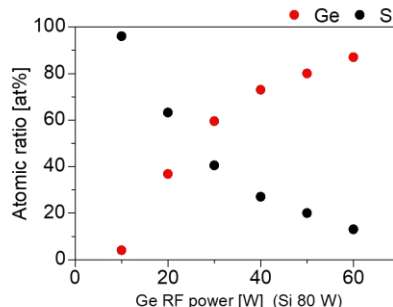


Fig.1 Composition ratio by Ge and Si RF power

8 Plasma Electronics | Poster presentation : 8.4 Plasma life sciences

[19p-P04-1~6] 8.4 Plasma life sciences

[19p-P04-1]

Analysis of cell membrane structure exposed to plasma for clarification of mechanism of plasma gene transfer

○(M1)Ryunosuke Tsuji¹, Yuto Ando¹, Shinya Kumagai¹ (1.Meijo Univ.)

[19p-P04-2]

Development of Cell Culture System using Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma for Promoted Cell Growth

○Hayata Okino¹, Shinya Kumagai¹ (1.Meijo Univ.)

[19p-P04-3]

Inactivation characteristics of bacterial spores in biofilms using RF plasma

○(M1)Daiki Fujimoto¹, Kirara Yamanaka¹, Nobuya Hayashi^{1,2}, Shunta Kimura³ (1.Kyushu Univ. IGSES, 2.Kyushu Univ. i-SPES, 3.JAXA)

[19p-P04-4]

Changes in cytokine properties using a porous membrane atmospheric pressure oxygen plasma source

○(M1)Hinako Nakamura¹, Yoshihito Yagyu¹, Nobuya Hayashi^{1,2}, Reona Aijima³, Yoshio Yamashita³ (1.Kyushu Univ., 2.Kyushu Univ. i-SPES, 3.Saga Univ.)

[19p-P04-5]

Enhancement of Antioxidative Activity of Mung Bean by Oxygen Plasma Irradiation on Seeds

○(D)Shameem Shameem Ahmed¹, Nobuya Hayashi¹, Kanako Itagaki², Satoshi Shindo² (1.Kyushu Univ., 2.Daisey Co. Ltd.)

[19p-P04-6]

Improvement of brewing-rice grain quality by cold plasma irradiation of caryopses using "Smart Plasma Agriculture" system

○Hiroshi Hashizume¹, Hidemi Kitano¹, Hiroko Mizuno¹, Shih-Nan Hsiao¹, Genki Yuasa², Satoe Tohno², Hiromasa Tanaka¹, Shogo Matsumoto¹, Hitoshi Sakakibara¹, Yoji Hirose², Masayoshi Maeshima¹, Masaaki Mizuno¹, Kuniaki Saito², Masaru Hori¹ (1.Nagoya Univ., 2.Fujitsu Client Computing Limited)

プラズマ遺伝子導入機序の解明に向けた プラズマを照射した細胞膜の構造解析

Analysis of cell membrane structure exposed to plasma for clarification of mechanism of plasma gene transfer

名城大理工 ○(M1)辻 隆之介, 安東 優人, 熊谷 慎也
Meijo Univ., °Ryunosuke Tsuji, Yuto Ando, Shinya Kumagai
E-mail: skumagai@meijo-u.ac.jp

【序論】 大気圧非熱平衡プラズマの応用例の一つに細胞内への遺伝子導入があり, 高効率かつ低侵襲な遺伝子導入を実現し得る手法として期待されているが, その導入機序は十分に解明されていない[1]。物質が細胞内に導入される際には細胞膜を透過する必要がある, その際の細胞膜の変化を解析する必要がある。このような背景から, 本研究ではプラズマを照射した細胞膜に着目し, プラズマ照射により細胞膜が受けた影響を解析することを主目的として研究を実施した。

【実験方法】 細胞膜は脂質二重膜を基本構造とし, その相状態は流動性の高い液体秩序 (Lo) 相と低い液体無秩序 (Ld) 相に大別される。膜脂質の相状態は蛍光色素 LipiORDER(Funakoshi)によって視覚化できる。この試薬を細胞膜に取り込ませ励起光(波長: 405 nm)を照射すると Lo 相, Ld 相でそれぞれ緑色(波長: 500-550 nm), 赤色(波長: 550-650 nm)の蛍光を示す。ゆえに蛍光顕微鏡観察を実施し, [赤色蛍光強度]/[緑色蛍光強度]の蛍光強度比で膜脂質の相状態を評価した。また蛍光画像を大津の二値化法[2]により蛍光領域と非蛍光領域に区分し, 蛍光領域のみを評価した。

マウス線維芽細胞 L929 を培養し, 平面型誘電体バリア放電(DBD)プラズマ源を用いて細胞にプラズマを照射した。また併せて, 同一プラズマ源を用いて蛍光試薬 DiYO-1(AAT Bioquest)の細胞への導入実験を各 3 回実施し, 蛍光顕微鏡観察で細胞への蛍光試薬導入率を測定した。

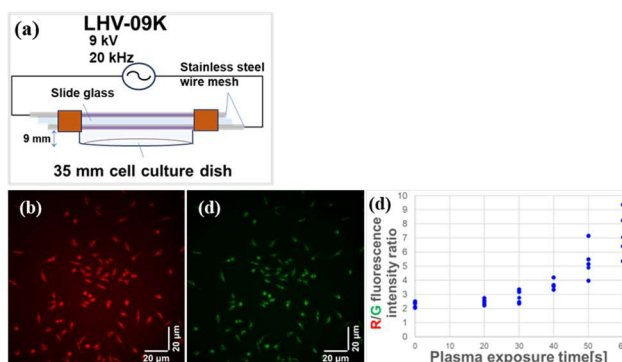


Fig.1 (a) Planar DBD plasma generator, (b) Red and (c) Green fluorescence images (pseudo-color, Brightness: +40%), (d) R/G intensity ratio as a function of plasma exposure time.

【結果および考察】 プラズマ照射時間が長くなるに従って LipiORDER による蛍光強度比が上昇した (Fig.1)。このことから脂質膜が Ld 相に変化したことがわかる。また同様にプラズマ照射時間が長くなるに従って細胞への蛍光試薬 DiYO-1 の導入率が増加した (Fig.2)。このことから脂質膜の流動性が高くなることと細胞膜透過性が向上する可能性がある。

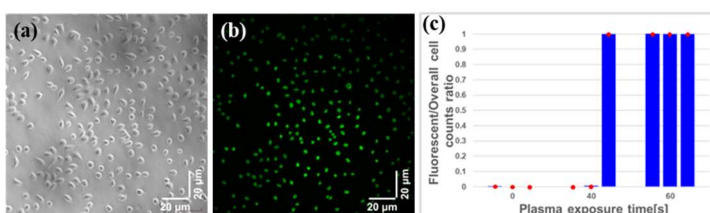


Fig.2 (a) Phase contrast microscopy image, (b) Fluorescence images (pseudo-color, Brightness: +40%, DiYO-1), (c) Ratio of Fluorescence / Overall cell counts as a function of plasma exposure time.

【謝辞】 本研究は, 高橋産業経済研究財団, 名古屋大学低温プラズマ科学研究センターの支援を受け実施した。

【参考文献】

- [1] M.Jinno et al 2021 Jpn. J. Appl. Phys. **60** 030502
- [2] N.Otsu 1979. IEEE SMC **9**(1), pp.62-66.

非熱平衡大気圧プラズマを用いた細胞成長促進システムの開発

Development of Cell Culture System using Non-Thermal Atmospheric Pressure Plasma for Promoted Cell Growth

名城大¹, °沖野 隼大¹, 熊谷 慎也¹

Meijo Univ.¹, °Hayata Okino¹, Shinya Kumagai¹

E-mail: skumagai@meijo-u.ac.jp

【はじめに】再生医療分野の発展には、細胞培養技術の進展が不可欠である。その中で、マイクロ流体デバイスを用いた灌流培養は、生体内環境を模擬する培養法として注目されている[1]。再生医療の効率化を図るためには、細胞培養にかかる時間の短縮が求められている。そこで、我々は細胞へのプラズマ照射効果に注目した。非熱平衡大気圧プラズマはライフサイエンス分野への応用が進んでおり、その一つに細胞の増殖と分化の促進効果がある[2,3]。これにより、所望の器官や組織の形成にかかる時間を短縮できる可能性がある。我々はこれまでに、微小気液界面を活用した灌流培養中の細胞にプラズマ刺激を与えるマイクロデバイスシステムを開発してきた[4]。今回、このマイクロシステムにおいて、細胞成長促進のプラズマ照射条件の最適化を検討したので、その結果を報告する。

【実験】光造形 3D プリンタで流路となる鋳型を作製した後、PDMS を流し込んでマイクロ流路パーツを形成した。続いて、側面で接触させた 2 枚のガラスプレートマイクロ流路パーツに取り付け (Fig.1 (a)), その下にプラズマ源を設置する (Fig.1 (b))。プラズマ源に高電圧を印加し、プラズマを生成すると、2 枚のガラス板の間のマイクロギャップ部にできる微小気液界面越しにマイクロ流路内の細胞にプラズマ刺激を与えることができる。本研究では、マウス線維芽細胞 L929 を培養し、プラズマ照射時間を変更して細胞増殖を評価した。

【結果と考察】細胞の増殖や分化などに影響を与えるとされる細胞内カルシウムイオン濃度の変化を Fluo-4 で観察した。その結果、プラズマ刺激がマイクロギャップから 1000 μm 程度まで伝播することが判明した。この伝播距離の結果を基に、マイクロギャップ付近の細胞増殖を調査した。5 秒間のプラズマ照射は未照射と比較して細胞増殖を促進する効果が見られたが、10 秒以上のプラズマ照射は過剰な刺激となり、細胞増殖を阻害する結果となり、5 秒間の照射条件が細胞増殖促進には適当であると思われる (Fig.2)。

【謝辞】本研究は高橋経済産業財団および名古屋大学低温プラズマ科学研究センターの支援により遂行された。

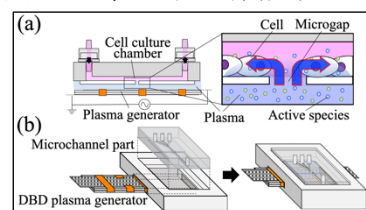


Fig.1 Microperfusion system of plasma exposure through microgap (a) Cross section, (b) Microperfusion system assembly

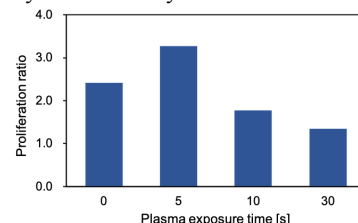


Fig.2 Cell proliferation ratio 48 h after culture as a function of plasma exposure time

[1] M.L. Coluccio et al., Microfluidic Engineering, **208**, 1, pp14-28, (2019). [2] J. Park et al., Free Radic. Biol. Med, **134**, pp. 374-384, (2019). [3] M. Kobayashi et al., Heliyon, **8**, e12009, (2022). [4] H. Okino et al., Jpn. J. Appl. Phys, **62**, SG1043 (2023).

高周波プラズマによるバイオフィーム中の細菌芽胞不活化特性

Inactivation characteristics of bacterial spores in biofilms using RF plasma

九大総理工¹, 九大国際宇宙惑星環境研究センター², JAXA³ 藤本 大樹¹, 山中 綺良々¹, 〇林 信哉^{1,2}, 木村 駿太³

Kyushu Univ.¹, Kyushu Univ. i-SPES², JAXA³ 〇Daiki Fujimoto^(M1)¹, Kirara Yamanaka¹, Nobuya Hayashi^{1,2}

e-mail: hayashi.nobuya.056@m.kyushu-u.ac.jp

1. 研究背景および研究目的

固体や液体の表面に付着した微生物が形成する生物膜であるバイオフィームは、微生物が生存する様生な場所に形成される。バイオフィームは医療機関では感染症を引き起こすことから、BF を分解し、内部の微生物を不活化する必要がある。また、バイオフィーム中の微生物は浮遊細菌と比べ熱や薬剤抵抗性が高いことが知られている。従来はエチレンオキシドガスを用いる滅菌法が主流であるが、前処理から脱ガスまで長時間を有すること、ガス自体が人体に有害なことから、加えて環境への影響もあり、新たな滅菌方法の確立が急務となる。本研究では低圧高周波酸素プラズマと低圧高周波水プラズマで生成した活性種を用いて、バイオフィームの滅菌特性および主要な滅菌因子を明らかにすることを目的に調査した。

2. 実験装置及び実験方法

実験装置の概略図を図 1 に示す。内径 210 mm, 長さ 500 mm, 内容積約 17 L のステンレス製円筒型真空チャンバーの内壁に沿って電極を設置した。減圧したチャンバー内に酸素ガスを導入した後、水を導入して圧力を定めた。その後電極に高周波電力(13.56 MHz)を供給して容量結合型プラズマを生成した。バイオフィームに内包する菌株には *Geobacillus stearothermophilus* を採用した。滅菌対象物として初期菌数が 2.3×10^6 CFU/mL となるよう調整した懸濁液 10 μ l と大豆抽出液またはポリグルタミン酸を混合させ、プレートに滴下し 24 時間静置乾燥させることで模擬的なバイオフィームを作製した。

作製したバイオフィームサンプルを RF 電極から 100 mm 離れた位置に設置し、バイオフィームのプラズマによる分解最適条件を調査した。プラズマの照射条件は RF 電力 60W とした。チャンバー内の圧力決定には、ケミカルインジケータを用いて活性種生成量が最大となる酸素と水の分圧を決定した。得られた最適圧力条件は、酸素の分圧 15Pa, 水の分圧 45Pa であった。以上の条件でプラズマ照射を行った。照射後に、滅菌処理した綿棒でバイオフィームをふき取り、先端部分を培養液に浸した。24 時間培養した後に濁度から生菌数を計測した。

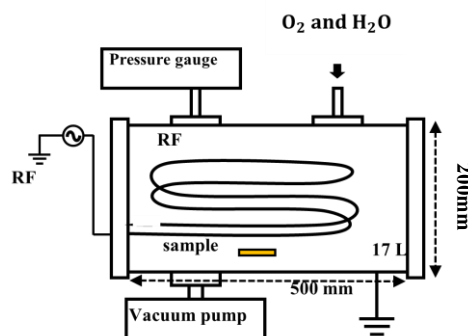


図 1 高周波プラズマ発生装置の概略図

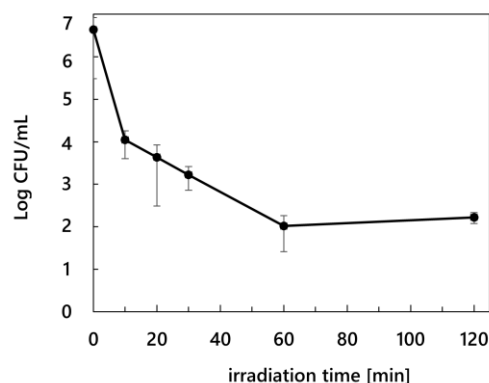


図 2 照射時間を変化させた場合のバイオフィーム内包納菌生残数

3. 実験結果及び考察

図 2 に、ポリグルタミン酸バイオフィーム内に内包されたグラム陽性桿菌芽胞（納豆菌）の酸素プラズマによる殺菌特性を示す。プラズマ条件を RF 電力 60W, 照射時間 1 時間, 圧力 20Pa としてバイオフィームに照射した場合の生菌数の照射時間変化を示す。10 分間の酸素プラズマ照射で納豆菌の生菌数が大きく減少していることがわかる。また、10 分から 60 分まではそれ以前と比較して減少率が低下した。このことから、生菌の減少は二つのフェーズで生じていることが確認できた。60 分以降は残存菌数がほぼ一定となった。水プラズマを用いた際の結果については講演にて発表予定である。

多孔質膜液中酸素プラズマによるサイトカインの特性変化

Changes in cytokine properties using a porous membrane atmospheric pressure oxygen plasma source

九大総理工¹, 九大 i-SPES², 佐賀大医³ ○(M1) 中村 日向子¹, 柳生 義人¹, 林 信哉^{1,2}, 合島 怜央奈³, 山下 佳雄³
 Kyushu Univ.¹, Kyushu Univ. i-SPES², Saga Univ.³ ○(M1) Hinako Nakamura¹, Yoshihito Yagyu¹,
 Nobuya Hayashi^{1,2}, Reona Aijima³, Yoshio Yamashita³
 e-mail: nakamura.hinako.854@s.kyushu-u.ac.jp

1. 研究背景および目的

近年, 細胞へ酸素プラズマを照射することで細胞増殖が制御可能であることが示されている。RANKL 生成量を制御し骨芽細胞の増殖を抑制することに成功してきた。これまで気相中で生成したプラズマを液相へ照射する方法が用いられてきたが, 細胞に効果的に影響を与える短寿命の活性種は気相中で失活し細胞増殖に寄与しにくい。本研究では多孔質液中プラズマ源を用いて, ①培養液中のサイトカインの活性制御, および②免疫細胞から放出されるサイトカイン量の制御を試みる。ここでは, 多孔質膜を用いて気液分離を行い培養液中に直接活性種を供給することで, サイトカインや免疫細胞の活性変化を効率的に行う。

2. 実験方法および装置

多孔質膜でバリア放電電極をカバーし, 液中でも放電電極が直接液体に接触することがない非平衡大気圧プラズマ装置を用いた。プラズマにより生じた活性種は, 多孔質膜上の微小孔中の気液界面から液相中に溶解する。この液中プラズマをサイトカイン IFN- γ に作用させ, 活性が変化した IFN- γ を T 細胞 (EL-4) およびマクロファージ (J774.1) に与え, それらの特性変化より IFN- γ の活性変化を明らかにする。

使用する細胞サンプルは, 初期細胞数密度を 2.0×10^5 cells/mL に調整した細胞懸濁液を 48well plate に 500 μ l ずつ播種したものを用いた。沿面放電装置に酸素ガスを 0.6 slm で流入させ交流高電圧を印加し, 照射時間を変化させて液中へプラズマ照射を行った。プラズマ生成部を細胞懸濁液中に浸し, 原料ガスは空気または酸素とした。プラズマ照射後の IFN- γ を培養液に加え, 細胞を 24 時間培養した後にセルカウンターで細胞数密度を計測し, 細胞数の変化でプラズマ照射 IFN- γ の効果を定量化した。また, プラズマ照射した IFN- γ を作用させたマクロファージに蛍光ビーズを与え, 食作用活性を評価することでプラズマ照射によるサイトカ

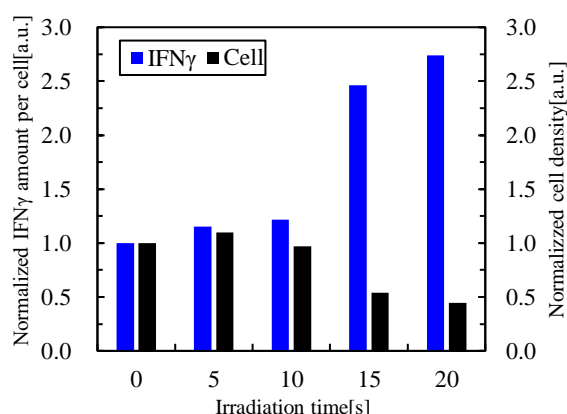


Fig. 1 IFN-g amount changing plasma irradiation time.

インの特性変化を明らかにする。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に, 発生オゾン濃度を 30ppm とした多孔質膜酸素プラズマを T 細胞に作用させたときの, 1 細胞あたりのサイトカイン放出量を示す。プラズマ照射時間とともに IFN- γ 放出量は増加し, 照射時間が 20s の場合に未処理と比較して 2.7 倍となった。酸素プラズマを水面に照射する従前の方法では, 同様の放電条件の場合に IFN- γ 放出量は 1.5 倍程度であることから, 多孔質膜液中プラズマはより効率的に IFN- γ 放出を誘導することが明らかとなった。このとき, 細胞数とサイトカイン放出量とが相補的に関係する免疫細胞の標準的特性は維持されている。細胞数密度が減少するほど IFN- γ 放出量は増加することから, 強い刺激の場合にサイトカイン放出が促進することが分かった。

サイトカイン溶存培養液を液中プラズマで処理した時の IFN- γ の活性変化については, IFN- γ を与えた T 細胞やマクロファージの細胞数の変化から調べているところである。

参考文献

- 1) Hayashi, N., Inoue, Y., Kyumoto, Y., & Kukita, T. (2020). *Japanese journal of applied physics*, 59(SJ), SJJF02.

Enhancement of Antioxidative Activity of Mung Bean by Oxygen Plasma Irradiation on Seeds

Shameem AHMED¹, Kanako Itagaki², Satoshi Shindo² and Nobuya HAYASHI¹

¹ Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

² DAISEY Co., Ltd.

Email: shameem_swedu@yahoo.com

1. Introduction

In recent years, the consumption of legumes has increased due to a general awareness of health benefits because of the high protein content of 20-30 g/100 g [1]. Among legumes, Mung bean (*Vigna radiata*) is an important economic crop in South East Asia. Diseases and abiotic stresses, such as drought, heat, water logging, and salinity can lead to a considerable loss in nutritional quality and economic yield of mung bean. Atmospheric or low-pressure plasma is a new technology to enhance seed germination and seed treatment. Several studies have investigated plasma-induced improvements to seed germination, plant growth and reproduction, and plant sustainability. Moreover, there is a lack of study on the phytochemistry pathway of how plasma treatment at different pressures can enhance the growth, vitamin-C and thiol content of mung beans.

2. Experimental method

In this study, a low-pressure plasma device was used. The inside of a vacuum vessel with a volume of 20 L was filled with oxygen gas. A high-frequency power with a frequency of 13.56 MHz and a power of 60W was introduced to a discharge electrode along the inner wall of the vacuum vessel. It was charged into a linear discharge electrode to generate a capacitance-coupled oxygen plasma [2]. The seeds were placed for irradiation in the afterglow region of 150 mm away from the linear discharge electrode. The seed was irradiated for 10, 30, and 60 minutes. After irradiation, the seeds were placed in a seedling tray on water and after 5 days seedlings were cultivated to observe effects of plasma on the growth and nutrient status of mung bean sprout.

3. Results and discussion

The results showed that the effect of different pressure of O₂ plasma treatment on the germination rate, sprout growth, and content of Vitamin-C and thiol in mung bean were significantly improved compared with the control. Compared to control, oxygen plasma was capable of shortening the germination time as well as improving the germination rate in every gas pressure and exposure time. Compared to control, stem and root length increased depending on different oxygen gas pressure.

The content of vitamin C and thiol in stem, and root largely varied at different plasma exposure times with changing pressure (Fig. 1, 2). In the case of both stem and root, for every plasma exposure time, both the vitamin C and thiol content increased with increasing pressure up to 60 Pa and then declined with increasing pressure. The maximum thiol content occurred at a plasma exposure time of 10 minutes, while the lowest content was observed at 60 minutes of irradiation.

It can be concluded that oxygen plasma treatment on seed has a significant effect on the physicochemical properties of mung bean. From this study, it was clear that plasma treatment at different pressures and different exposure times has different responses to germination, seedling growth, vitamin C and thiol content.

References

1. Malomo, O. Effect of processing on component oligosaccharides of cowpea (*Vigna unguiculata*), Journal of Food and Dairy Technology. 2013, 1, 33-36.
2. Nakano, R., Yamashita, Y., Kobayashi, A., Hayashi, N. Gene expression effect of plant seeds by irradiation with low-pressure oxygen plasma. J. IAPS. 2018, 26, 91-95.

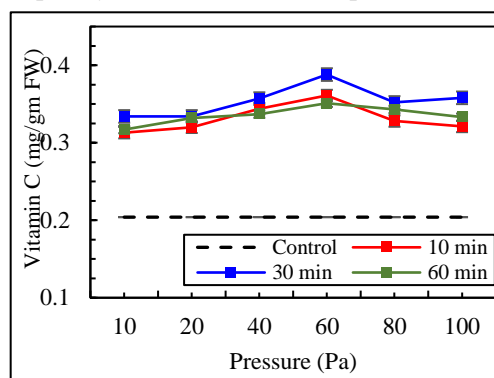


Fig.1. Changes of Vitamin C content in stem at different pressure and exposure time

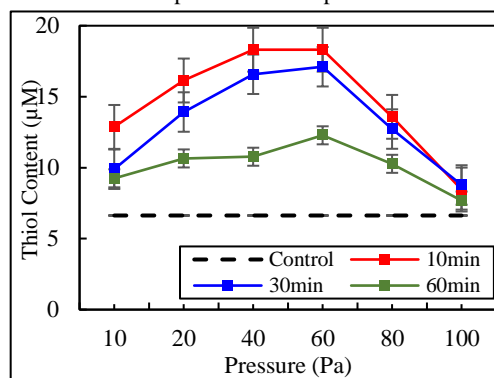


Fig.2. Changes of Thiol content in stem at different pressure and exposure time

“スマートプラズマ農業”システム活用による稲穂へのプラズマ照射の酒米品質向上 Improvement of brewing-rice grain quality by cold plasma irradiation of caryopses using “Smart Plasma Agriculture” system

¹名古屋大, ²富士通クライアントコンピューティング株式会社

橋爪博司¹, 北野英己¹, 水野寛子¹, 阿部明子¹, 蕭 世男¹, 湯浅元気², 東野里江², 田中宏昌¹,
松本省吾¹, 榊原 均¹, 北 栄輔¹, 広末庸治², 前島正義¹, 水野正明¹, 齋藤邦彰², 堀 勝¹

¹Nagoya Univ., ²Fujitsu Client Computing Limited.

○H. Hashizume¹, H. Kitano¹, H. Mizuno¹, A. Abe¹, S.-N. Hsiao¹, G. Yuasa², S. Tohno², H. Tanaka¹,
S. Matsumoto¹, H. Sakakibara¹, E. Kita¹, Y. Hirose², M. Maeshima¹, M. Mizuno¹, K. Saito², M. Hori¹

E-mail: hashizume.hiroshi.i4@f. mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

当グループのプラズマ農業応用研究では、イネの栽培過程においてプラズマの収穫への効果を実証してきた。水田に定植された苗にプラズマ処理すると収穫量や玄米品質が向上することが明らかとした。^{1,2)} また稲穂の出穂後、開花後日数を規定して穎果にプラズマ照射することで玄米品質が変化することを明らかとした。³⁾ 本研究ではこの結果をもとに、様々な環境変化に対してプラズマによる新たなスマート農業の確立を目的として、プラズマの玄米登熟過程での効果を検証するため、センシング機能を導入した人工気象器を用いて検討を行った。

2. 実験方法

2022年8月3日、名古屋大学農学部附属農場（愛知県東郷町）の試験水田に定植された酒米品種イネ（山田錦）から10株をポットに移植し、その後の生育を、センサー類を備えた人工気象器（日本医化器械）で行った。週ごとで東郷町の気候変化をもとに人工気象器の温湿度や日照設定を設定し、これらの環境データを記録した。9月1日から出穂開始後、個々の穎花の開花日を記録し、開花15日後にペン型のHeプラズマ装置を用いて照射した。登熟期間を経て10月18日から種子を個別に採取し、粃を除いて玄米を調製した。玄米の品質評価のため心白歩合を算出した。

3. 実験結果および考察

酒米品種の特長である胚乳のデンプン中に空隙が発生する心白（white core, Fig.1a）形成に着目し、採取した玄米中の心白歩合を算出した（Fig.1b）。未処理の玄米と比較して、穎果にプラズマ照射した玄米では先行研究³⁾と同じように増加した。すなわち、実際の農場の気候変化が模擬され穂の登熟が進み、結果が再現されたと示唆される。発表当日はより詳細な結果とセンシングにより得られた環境データを報告し議論する。

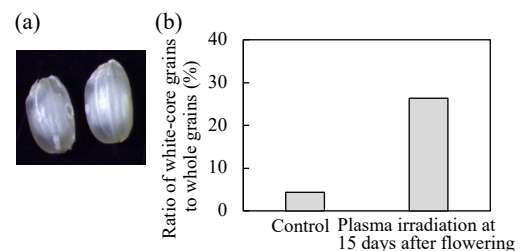


Fig.1 Effect of plasma irradiation on forming white core

(a) Image of white-core grains

(b) Ratio of white-core grains to total number of grains in control and plasma irradiation at 15 days after flowering

謝辞

本研究は富士通クライアントコンピューティング株式会社およびJSPS科研費（JP19H05462）の支援により行われた。

参考文献

- 1) H. Hashizume et al., Plasma Process. Polym., **18**, e202000181 (2021).
- 2) H. Hashizume et al., Free Rad. Res., **57**, 161 (2023).
- 3) 橋爪博司ほか, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 25p-E105-13, (2022).

8 Plasma Electronics Oral presentation : 8.4 Plasma life sciences

[20a-A33-1~10] 8.4 Plasma life sciences

[20a-A33-1]

Decomposition characteristics of persistent lignin using atmospheric-pressure air glow plasma

○(M2)Yui Ishikawa¹, Hiroyuki Kato¹, Motoyuki Shimizu¹, Masashi Kato¹, Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ.)

[20a-A33-2]

Degradation Analysis of Cellobiose treated with Atmospheric-pressure Air-Glow Discharge

○(M2)Keitaro Ono¹, Kazuma Okamoto¹, Ryuichi Ohashi¹, Hiroyuki Kato¹, Masashi Kato¹, Motoyuki Shimizu¹, Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ.)

[20a-A33-3]

Aggregation of Albumin by DC Plasma at Atmospheric Pressure

○Tetsuji Shimizu¹, Hayate Tanaka^{1,2}, Hajime Sakakita^{2,3} (1.AIST, 2.Tsukuba Univ., 3.Meijo Univ.)

[20a-A33-4]

Elucidation of the sterilization mechanism of the surface of a spacecraft using low-pressure water plasma

○Kirara Yamanaka¹, Yoshihito Yagyu¹, Nobuya Hayashi¹ (1.Kyushu Univ.)

[20a-A33-5]

Bactericidal effect of oxygen-radical-activated pyrrole solution with temperature control

○(M2)Takuya Watanabe¹, Daiji Kitagawa¹, Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

[20a-A33-6]

Bactericidal effect of oxygen-radical-activated indole solution at neutral pH region

○(M1)Daiji Kitagawa¹, Takuya Watanabe¹, Motoyuki Shimizu¹, Masashi Kato¹, Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

[20a-A33-7]

Numerical modeling on selective cell death induction by plasma

Ippei Saito¹, Motohiro Tomita¹, ○Tomoyuki Murakami¹ (1.Seikei Univ.)

[20a-A33-8]

Numerical Analysis of Influence of Power at Cell Induced by Nonthermal Atmospheric Pressure Plasma Irradiation on Cell Death

○Takuya Ishihara¹, Taiga Nakajima¹, Ippei Yagi², Kosuke Tachibana³, Satoshi Uchida², Akinori Oda¹ (1.Chiba Inst. Technol., 2.Tokyo Metropolitan Univ., 3.Oita Univ.)

[20a-A33-9]

Effect of Electrical Stimulus in Gene Transfection Using Plasma and Pulsed Electric Field

○(M2)Yoshiyuki Takashima¹, Shota Sasaki¹, Toshiro Kaneko¹ (1.Tohoku Univ.)

[20a-A33-10]

Effect of Electrical Stimulation on Human Mesenchymal Stem Cells

OKoki Ono¹, Ayako Tanaka¹, Kenji Ishikawa¹, Wakana Takeuchi², Kenichi Uehara³, Shigeo Yasuhara³, Masaru Hori¹, Hiromasa Tanaka¹ (1.Nagoya Univ., 2.Aichi Inst. Tech., 3.Japan Advanced Chemicals)

大気圧グロープラズマによる難分解質リグニンの分解特性

Decomposition characteristics of persistent lignin using atmospheric-pressure air glow plasma

名城大¹, °(M2)石川雄偉¹, (D)加藤大志¹, 志水元亨¹, 加藤雅士¹, 伊藤昌文¹

°Yui Ishikawa¹, Hiroyuki Kato¹, Motoyuki Shimizu¹, Masashi Kato¹, Masafumi Ito¹

(1.Meijo Univ.,)

E-mail: 233427002@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

近年、非食用の廃材などを用いたバイオエタノール生産は、持続可能な社会を実現するための方法として期待されている。木材の細胞は、糖が、成分の3割を占める難分解性のリグニンと絡み合っ

て構成されている。現在、これらの分解に酸やアルカリ性の薬品が用いられているが、廃液を抑制する代替手法が求められている。[1]

近年、我々は大気圧下で空気を用いて液体を連続処理できる大気圧空気グロー放電 (Atmospheric-pressure Air Glow Discharge: AAGD) 装置を開発し、装置やランニングコストの低減が見込めることを報告した。[2]

本研究では、リグニン分解の代替手法として AAGD の可能性を評価した。

2. 実験手法

リグニン 20 mg を 5 ml の純水に懸濁した。リグニン懸濁液に浸したリング電極を用いて、大気中に露出した針電極と液面との 8.5 mm の間に AAGD プラズマを発生させた。陰極と陽極の間に、2.5 kV (60 kHz) の高電圧、入力電圧 25 W を印加し放電を発生させた。放電中のリグニン懸濁液は 1500 rpm で磁気攪拌した。処理時間は、0 分 (未処理)、5 分、10 分とした。処理されたリグニンは、60 %テトラヒドロフランで溶解し、フォトダイオードアレイ (PDA) 検出器に接続されたサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を使用して測定した。SEC 測定はサイ

ズ排除カラム (WP 300 diol、細孔径 5 μm、カラムサイズ 7.5×250mm、GL-Sciences Inc.) を用いて行った。PDA 検出器の検出波長は 190～400 nm に設定した。

3. 実験結果

図 1 は、磁気攪拌を行い AAGD で処理したリグニン溶液を SEC で検出した際の最初に検出されたピークの高さの推移と照射時間の依存性を示したグラフである。

AAGD 処理によりピークは減少した。また、磁気攪拌を行いながら照射した際、その減少速度は上昇した。攪拌を行うことで沈殿したリグニンが気液界面まで浮き上がり短寿命活性種がリグニンの分解に寄与したことが示唆される。

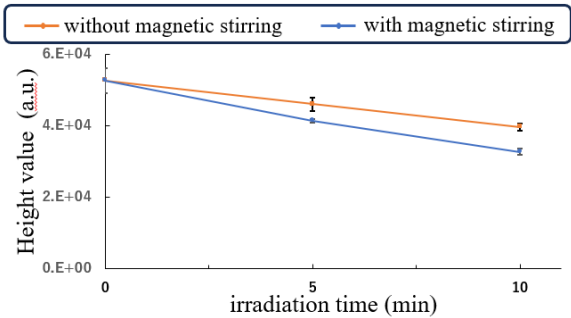


Fig. 1 波長 254 nm における AAGD 処理したリグニンの SEC 測定結果

謝辞
この研究の一部は JSPS 科研費(22H01213)の支援を受けた。

参考文献
[1] Y. Cao, *et al.*, J. Agric.Food Chem. **68**, 451-460, (2020).
[2] V. Gamaleev, *et al.*, Appl. Sci **9**, 3505 (2019).

大気圧空気グロー放電処理したセロビオースの分解特性評価

Degradation Analysis of Cellobiose

treated with Atmospheric-pressure Air-Glow Discharge

名城大¹, ○(M2)大野桂太郎¹, 岡本和真¹, 大橋龍一¹, (D)加藤大志¹,志水元亨¹, 加藤雅士¹, 伊藤昌文¹Meijo Univ.¹, °Keitaro Ono¹, Kazuma Okamoto¹, Ryuichi Ohashi¹, Hiroyuki Kato¹,Motoyuki Shimizu¹, Masashi Kato¹, Masafumi Ito¹

E-mail: 233427006@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

全世界的な SDGs および脱炭素の機運が高まり化石資源に頼らない社会構築が喫緊の課題となっている。現在、バイオ燃料の製造には非可食性バイオマスである稲わら等に含まれるセルロースを糖化後、酵母を利用したエタノール発酵が試みられている。その過程では植物細胞壁中で複雑に絡み合っているセルロースを破壊する必要がある、大量の酸やアルカリを用いた化学的処理が行われている。しかしながら、これらの方法は環境負荷が大きく、廃液処理には薬剤耐性の高い装置や中和工程が必要である。[1,2] 本研究では、低コストで環境負荷の小さい大気圧空気グロープラズマ (Atmospheric-pressure Air Glow Discharge: AAGD) を用いて、セルロースの構成糖であるセロビオースの分解特性を評価した。[3]

2. 実験方法

AAGD によるセロビオース及びその分解産物は、ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) を用いて解析した。5 mM のセロビオース溶液を AAGD で照射した。針電極と液面間の放電距離は 8.5 mm で、印加したピーク電圧は 2.5 kV、周波数は 60 kHz、電力は 25 W であった。照射後、プラズマ照射した試料 500 µL をエバポレーターによって乾燥させた。メトキシアミ

ン塩酸、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミドにより試料を誘導体化し、GC-MS に供した。

3. 実験結果

図 1 に AAGD によるセロビオースの分解を示す。

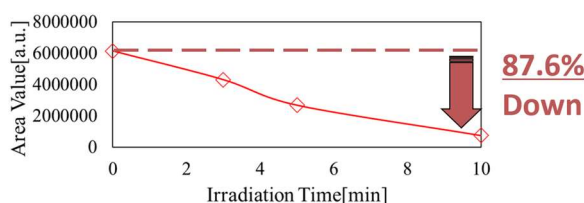


Fig1. Degradation of Cellobiose by AAGD

横軸はプラズマ照射時間、縦軸はエリア値を示している。AAGD の照射時間の増加に伴い、セロビオース濃度は低下し、10 分間の AAGD 照射によって、5 mM セロビオースの 87.6% が減少した。

発表では、セロビオースの分解生成物及びグルコースの測定結果についても併せて報告する予定である。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会科研費 JP22H01213 の助成を受けた。

【参考文献】

- [1] Y. Zhang, et al., Biotechnol Biofuels 11, 178(2018).
- [2] Y. kim, et al., Enzyme and Microbial Technology 48 (2011).
- [3] V. Gamaleev, et al., Appl. Sci., 9, 3505 (2019).

大気圧直流放電プラズマ照射によるアルブミン凝集

Aggregation of Albumin by DC Plasma at Atmospheric Pressure

産総研¹, 筑波大², 名城大³ °清水 鉄司¹, 田中 颯^{1,2}, 榊田 創^{1,3}

AIST¹, Univ of Tsukuba², Meijo Univ³ °Tetsuji Shimizu¹, Hayate Tanaka^{1,2}, Hajime Sakakita^{1,3}

E-mail: tetsuji.shimizu@aist.go.jp

低温大気圧プラズマによる処理は熱損傷を伴わないため、生物学・医学分野にまで広がっており、これまでに様々な応用研究が行われてきた。プラズマを用いた止血への展開はその一例である[1]。プラズマによる止血の作用機序として、血小板凝集・凝固系たんぱくの凝集、非凝固系たんぱくの凝集、および溶結凝固が挙げられる[1,2]。本研究では非凝固系たんぱく、特にアルブミンの凝集に着目して実験を行った。これまでの研究で、アルブミンの凝集には、プラズマから輸送される荷電粒子の液面への堆積による静電的作用が関与していることが示唆されてきた[3,4]。しかしながら、詳細な凝集機構の理解には至っていない。本発表では、大気圧環境下で直流放電プラズマを生成し、アルブミン溶液へと照射し、アルブミンの凝集能について議論する。

アルブミン濃度 50 mg/ml の溶液を石英製シャーレ内に準備し、その液面から 1 mm 離れたところに針電極を設置した。アルブミン溶液中に白金製のワイヤを挿入し、針電極・ワイヤ間に直流高電圧を印加することによってプラズマを生成し、液面へプラズマ処理を行った。正の高電圧を印加した場合、図 1 に示すように液面上でアルブミンの凝集を観察した。この時に流れる直流電流は 5 mA に設定した。ワイヤからは溶液中に直流電流が流れたため、電気分解を起こした結果ガスの発生を観察した。本発表では、アルブミン凝集に対する正負極性の違いや、高速度カメラによる凝集の観察、さらにガス発生量について議論する。

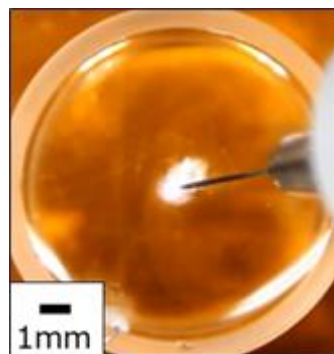


図 1 プラズマ照射によるアルブミン凝集。放電維持電圧は+400 V、電流は 5 mA であった。
プラズマ処理時間は 3 秒である。

参考文献

- [1] H. Sakakita et al. Jpn. J. Appl. Phys. **60** (2021) 020502.
- [2] K. Miyamoto et al. J. Clin. Biochem. Nutr. **60** (2017) 25.
- [3] T. Shimizu et al. AIP Advances **10** (2020) 125216.
- [4] T. Shimizu et al. Jpn. J. Appl. Phys. **61** (2022) SI1016.

低圧水プラズマによる宇宙機表面の滅菌メカニズムの解明

Elucidation of the sterilization mechanism of the surface of a spacecraft using low-pressure water plasma

九大総理工¹, [○](M2) 山中 綺良々¹, 柳生 義人¹, 林 信哉¹
Kyushu Univ.¹, [○](M2) Kirara Yamanaka¹, Yoshihito Yagyu¹, Nobuya Hayashi¹
E-mail: yamanaka.kirara.570@s.kyushu-u.ac.jp

1. 研究背景および研究目的

深宇宙探査機が他の惑星に着陸して探査を行った後に地球に帰還する際には、惑星保護の観点から探査機の滅菌が国際宇宙空間研究委員会 (COSPAR) の惑星保護方針により要求されている。宇宙空間という極限環境に存在すると想定される細菌は、放射線や高温に高い耐性を持つと考えられ、地球上で代表的な極限環境菌として、120℃以上の温度耐性を持つ好熱菌芽胞や、10,000Gy のガンマ線にも耐性を持つ放射線耐性菌が存在する。そのため、従来の滅菌法である乾熱や放射線などの滅菌法では細菌を死滅させることができない問題がある。その場合の一つの選択肢であるプラズマ滅菌法には、これまで主に酸素ガスが原料として研究がなされてきた。

しかしながら、酸素プラズマ中の活性酸素種では、好熱菌芽胞の完全な死滅が難しく、放射線耐性菌の完全な死滅が可能であることが確認されており [1]、酸素プラズマ滅菌法だけでは、極限環境微生物の滅菌を完全に行うことができない。そのため、酸素プラズマ中の活性酸素種よりも強い酸化力や、紫外線領域の発光を持つ OH ラジカルを多く生成することが可能である、液体の水を原料とした低圧水プラズマ滅菌法が検討されている。本研究では、宇宙探査機表面の滅菌を目標として、低圧水プラズマ滅菌法による極限環境微生物の不活性化特性を従前の酸素プラズマ滅菌法と比較することで、低圧水プラズマ滅菌法の滅菌メカニズムの解明を試みた。

2. 実験装置および方法

低圧水プラズマ生成のために円筒形の SUS 製真空チャンバーで実験を行った。真空チャンバーの内壁に沿って高周波電極を設置し、高周波電力 (13.56MHz) を供給して容量結合型プラズマを生成した。プラズマ生成原料である水を液体のまま直接チャンバー内に導入し、気化させることで純粋な水プラズマを生成した。

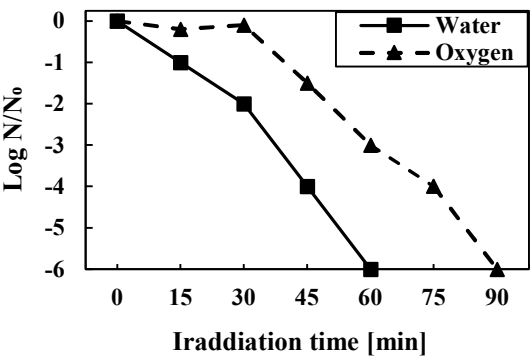


Fig.1 各プラズマを照射した際の生残菌数の時間依存性

好熱菌芽胞 (*Geobacillus Stearothermophilus*) を用いたペーパーストリップ上のバイオロジカルインジケータ (BI) に水または酸素プラズマを圧力 60 Pa の条件で照射し、無菌保障レベル $SAL \leq 10^{-6}$ に到達するまでの生残菌数のプラズマ照射時間依存性を計測した。また、放射線耐性菌 (*Deinococcus radiodurans*) の滅菌特性は、スライドガラス上の菌サンプルにプラズマを照射し、培養後に培養液の濁度測定により生残菌数のプラズマ照射時間依存性を調べた。

3. 実験結果および考察

Fig.1 に各プラズマを照射した際の好熱菌芽胞の生残菌数の時間依存性を示す。水プラズマまたは酸素プラズマを照射した結果、無菌保障レベル $SAL \leq 10^{-6}$ の到達にそれぞれ 60 min または 90 min を要した。水プラズマ滅菌法の方が、酸素プラズマに比べ 30 分早く無菌保障レベルに到達した。これは、水プラズマ中に生成される OH ラジカルや 300nm 付近の紫外線により好熱菌の遺伝子が影響を受けたためと考えられる。一方、放射線耐性菌については、酸素プラズマの場合にのみ不活化ができることから、活性酸素種で菌表面の細胞膜がダメージを受け不活化に至った可能性が考えられる。

[1] S. Kimura, S. Ishikawa, N. Hayashi, K. Fujita, Y. Inatomi, S. Suzuki, *Frontiers in Microbiology* 14, 1253436, 2023.

温度制御した酸素ラジカル活性化ピロール溶液の殺菌効果

Bactericidal effect of oxygen-radical-activated pyrrole solution with temperature control

名城大¹, 名古屋大², °(M2)渡邊 拓哉¹, (M1)北川 大慈¹, 石川 健治², 堀 勝², 伊藤 昌文¹

Meijo Univ.¹, Nagoya Univ.², °Takuya Watanabe¹, Daiji Kitagawa¹, Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Masafumi Ito¹

E-mail: 233427041@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

近年、プラズマの農業応用や医療応用に関する研究が盛んに行われており、特にプラズマ処理溶液を用いた殺菌技術が注目されている。以前、我々はアミノ酸の一種であるトリプトファン溶液にプラズマ中の電氣的に中性なラジカル種を照射すると強い殺菌効果を示すことを報告した。[1] また、トリプトファンの構造の一部であるピロールもラジカル処理により強力な殺菌効果を発揮することを確認した。しかしながら、ラジカル処理によりピロール溶液中に生成される殺菌の要因となる物質は非常に寿命が短く、常温下ではすぐにその効果が失われる。そこで、本研究では溶液温度を制御したラジカル活性化ピロール溶液の殺菌効果について調査した。

2. 実験方法

実験では、200 mM リン酸緩衝液を溶媒とし、10 mM ピロール溶液を調整した。3 mL のピロール溶液に、溶液温度をペルチェ装置(TAISEI Co. Ltd.)で 0, 5, 10, 15, 20 °Cに制御しながら、大気圧ラジカル発生装置 (Tough Plasma FPA10, FUJI CORP., Japan) を用いて酸素ラジカルを 5 分間照射した。[2] ガスの流量は酸素原子密度が最大となる Ar:4.97 slm と O₂:30 sccm とし、照射距離は 10 mm に固定した。ラジカル処理後、温度制御しながら 0.3 mL のラジカル処理液を大腸菌懸濁液 (1×10⁸ CFU/mL) に置換し、5 分間静置した。その後、試料 0.1 mL を寒天培地に塗布し、24 時間培養した後、コロニーカウント法により大腸菌の生菌数を測定した。

3. 実験結果

実験結果を Fig. 1 に示す。大腸菌の生菌数は、ピロール溶液の温度が下がるにつれて減少し、溶液温度 0, 5, 10 °C で滅菌基準に達した。この結果から、ピロール溶液中で酸素ラジカル照射により生成されるピロール由来の殺菌種は、室温では反応性が高く、短寿命であることが示唆

された。また、0, 5, 10 °Cにおいてピロール溶液に酸素ラジカル照射してその後大腸菌に作用させた殺菌効果と大腸菌をあらかじめピロール溶液に懸濁した溶液に直接ラジカルを照射した場合の殺菌効果が同程度であったことから、0, 5, 10 °Cでは殺菌種の寿命が長くなり、大腸菌に効果的に作用することが示唆された。

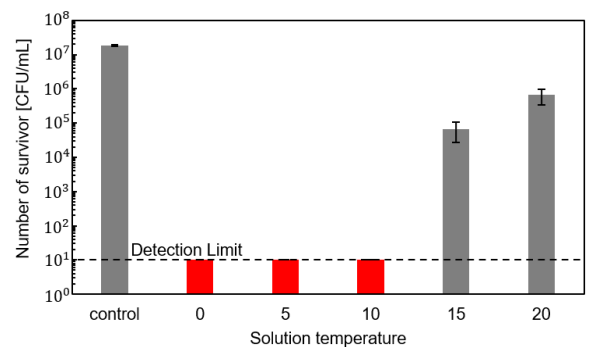


Fig. 1 Survival number of *E. coli* treated with radical-activated pyrrole solution as a function of solution temperature.

4. まとめ

本研究では、ペルチェ素子により溶液温度を制御した酸素ラジカル処理ピロール溶液に大腸菌を懸濁し、ラジカル活性化ピロール溶液の殺菌効果の溶液温度による変化を調査した。大腸菌の死滅率は、ピロール溶液の温度が下がるにつれて増加した。酸素ラジカル照射によりピロール溶液中に生成する殺菌要因となる物質は、室温では非常に反応性が高く、非常に短寿命のラジカル種であることが示唆された。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費(19H05462, 22H01213)の支援を受けて実施された。

参考文献

[1] N. Iwata, et al., *Environmental Technology & Innovation* 33, 103496(2024)
[2] H. Hashizume, et al., *Appl. Phys. Lett.* 103, 153708 (2013).

酸素ラジカル活性化インドール溶液による中性 pH 領域での殺菌効果

Bactericidal effect of oxygen-radical-activated indole solution at neutral pH region

名城大¹, 名古屋大², [○](M1)北川 大慈¹, (M2)渡邊 拓哉¹, 志水 元亨¹, 加藤 雅士¹,

石川 健治², 堀 勝², 伊藤 昌文¹

Meijo Univ.¹, Nagoya Univ.², [○]Daiji Kitagawa¹, Takuya Watanabe¹, Motoyuki Shimizu¹,

Masashi Kato¹, Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Masafumi Ito¹

e-mail:243427013@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

プラズマによる処理は工業分野にとどまらず、農業や医療へと応用されている。プラズマを用いた殺菌は、残留毒性の強い殺菌剤を用いずに電気エネルギーから生成された物質を基に残留毒性の少ない殺菌に利用できるという点で注目されている。近年の研究により、トリプトファンにプラズマ処理を行うことで中性の pH 領域で強力な殺菌効果が確認されている。[1]そこで、本研究ではトリプトファンの環構造部分であるインドールによる殺菌効果について調査した。

2. 実験方法

本研究では 1.0×10^8 [CFU/mL] に調製されたリン酸緩衝液 (pH 6.3) への大腸菌の懸濁液 0.3 mL とリン酸緩衝液を溶媒とするインドール溶液 2.7 mL を混合した溶液を添加した直径 38 mm のシャーレに対して非平衡大気圧ラジカル発生装置 (Tough Plasma FPA10, FUJI Corp., Tokyo, Japan) を用いて、電氣的に中性な活性物質のみを選択的に照射した。照射距離は 10 mm、ガスの流量は供給される酸素原子の密度が最大となる O_2 : 0.03 slm, Ar: 4.97 slm とした。[2] 照射後の処理液は、大腸菌の濃度が 1.0×10^6 から 1.0×10^2 [CFU/mL] まで 10 倍ずつ適宜希釈され、寒天培地 (Difco™, BD Biosciences, San Jose, CA, USA) 上に塗布された。これを 37°C で 24 時間培養したのち、コロニーカウント法を用いて大腸菌の生菌数を測定した。

3. 実験結果

大腸菌の懸濁液と 1 mM インドールの混合溶液に対して、酸素ラジカルを 5 分間照射することで大腸菌が滅菌基準まで殺菌されることが確認された (Fig.1)。また、酸素ラジカルの照射時間に伴い殺菌効果が増加していることから、インドールへの酸素ラジカル照射により生じた殺菌因子が大腸菌の殺菌に関与していることが考えられる。

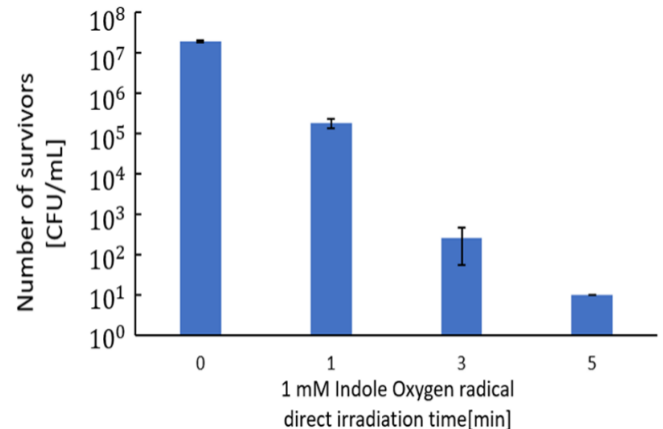


Fig.1 Number of survivors of *E.coli* in indole solution treated with oxygen radicals

4. まとめ

トリプトファンと構造の近いインドールに懸濁した大腸菌に酸素ラジカルを照射した場合における殺菌効果について調査した。今後は、温度調整器付きペルチェ冷却ユニットを用いて、溶液の温度を低温で一定にして殺菌因子の寿命の測定を行い、HPLC を用いて殺菌因子を分取し、その構造や殺菌メカニズムの特定を行う。そこから得た情報を基に、トリプトファンによる殺菌メカニズムと比較検討を行う。

謝辞

この研究の一部は JSPS 科研費 JP19H05462 及び JP22H01213 の支援により行われた。

参考文献

- [1] N. Iwata, H. Kato, M. Shimizu, M. Kato, M. Ito, M. Hori, Environmental Technology & Innovation, 33, 103496 (2023).
- [2] H. Hashizume, T. Ohta, F. Jia, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Hori, and M. Ito: Appl. Phys. Lett. 103, 153708 (2013).

プラズマによる選択的細胞死誘導の数理モデリング

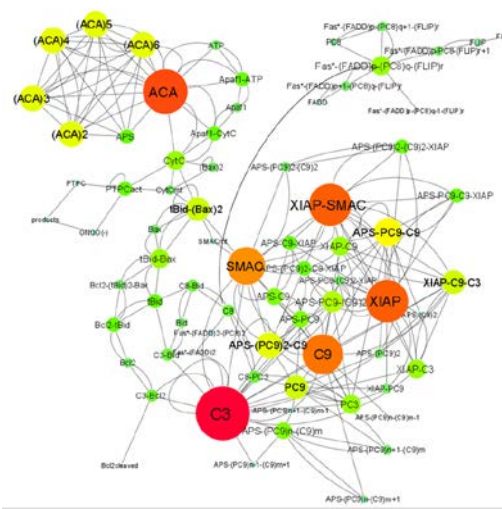
Numerical modeling on selective cell death induction by plasma

成蹊大学, 齋藤 孝平, 富田 基裕, [○]村上 朝之

Seikei University, Ippei Saito, Motohiro Tomita and [○]Tomoyuki Murakami

E-mail: tomo-murakami@st.seikei.ac.jp

近年、低温プラズマの生体医療分野への応用の観点から様々な実験研究が行われており、プラズマにより生成される化学的活性種の細胞機能に与える影響に関する多くの知見が得られている。一方、プラズマが生成する活性酸素窒素種によって誘起される細胞内反応機構の詳細には不明な点も多く、その解明には理論的・数理的なアプローチが必要不可欠である。これまでに著者らは、低温プラズマによって誘発された活性酸素/窒素種が細胞内ミトコンドリアのレドックスを介した機能とエネルギー代謝に及ぼす影響を定量化する生化学反応数理モデルを開発してきた [1]。本研究では、プラズマ活性種による細胞死の誘導を記述する数理モデルを開発し数値シミュレーションを行う。特に、正常細胞と癌細胞に対するプラズマの効果の違い、すなわち”選択性”に関する定量的な知見を得ることを目的とする。ここでは低温プラズマの特徴である多彩な活性酸素窒素種の組み合わせ（過酸化水素・OH ラジカル・NO ラジカルなど）をフラックス変数として実装する。さらに、癌細胞および正常細胞の特性の違いを反映する、細胞膜透過性・代謝反応・酵素反応・DNA 損傷修復機能等を実装する。本モデルによりプラズマ活性種による選択的な細胞死誘導に関する定量的な検討を行うことが出来る。図 1 に細胞内反応のシステムネットワーク図を示す。



低温大気圧プラズマ照射による
細胞への電力が細胞死に及ぼす影響の数値解析

Numerical Analysis of Influence of Power at Cell Induced by Nonthermal Atmospheric
Pressure Plasma Irradiation on Cell Death

千葉工業大学¹, 東京都立大学², 大分大学³

°(M2)石原 卓也¹, 中島 大雅¹, 八木 一平², 立花 孝介³, 内田 諭², 小田 昭紀¹

Chiba Inst. Technol.¹, Tokyo Metropolitan Univ.², Oita Univ.³

°T. Ishihara¹, T. Nakajima¹, I. Yagi², K. Tachibana³, S. Uchida², A. Oda¹

E-mail: s19a4011js@s.chibakoudai.jp

1. はじめに

低温大気圧プラズマは大気圧下で効率的に活性種を生成できることから滅菌・創傷治療などの医療・バイオ分野へ応用されている。その特性を利用して、従来の遺伝子導入法と比較して細胞への遺伝子導入効率が高いプラズマ遺伝子導入法が発見された[1]。しかし、プラズマと細胞の電氣的相互作用については未解明であり、かつ照射されるプラズマはパルス状であるため、細胞への電氣的作用の解析が必要である。

これまで筆者らは、プラズマと細胞との相互作用の解明を目的に、本プラズマとプラズマ照射層の等価回路モデルからなる連成モデルを構築し、駆動周波数が及ぼす細胞への電氣的作用の解析結果を報告した[2]。本報告では、照射部での大気圧プラズマによる消費電力密度が細胞への電氣的作用に及ぼす影響を検討した。

2. 解析手法

本研究で用いた計算モデルは、低温大気圧プラズマモデルとプラズマ照射層の等価回路モデルから構成される。前者のモデルは数密度連続の式とポアソンの式からなる局所電界近似に基づく空間一次元流体モデル[3]であり、後者のモデルは緩衝液層、細胞層（細胞質と細胞膜から構成）、培養プレート層の計3層からなるプラズマ照射層を各部の抵抗およびコンデンサで置き換えて等価回路にしたモデルである[4]。前者のモデルから得られる放電電流が、後者のモデルにおける各部の電流や電圧としてどう伝搬するかをキルヒホッフの電圧則と電流則に基づいて解析した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、正弦波交流電圧印加時の低温大気圧 He/N₂(20ppm) プラズマ中の電圧・電流波形を示す。プラズマ照射層の等価回路における細胞層や培養プレート層のコンデンサの作用により半周期に一度パルス放電が発生している。Fig. 2 に、一周期平均値とパルス放電時の細胞膜での消費電力密度の空間分布を示す。照

射層中心部への低温大気圧プラズマ照射による細胞膜での消費電力密度に着目すると、他の箇所と比較して一桁高い。また、パルス放電時 (Fig. 2 中の赤色の実線) は周期平均値 (Fig. 2 中の青色の実線) の約3倍高い値を示す。以上の結果から、細胞層中心部の細胞膜への消費電力密度がパルス放電時に瞬間的に高くなるため、細胞死の電氣的作用の一因であることが示唆される。その他結果の詳細は、講演当日に報告する。

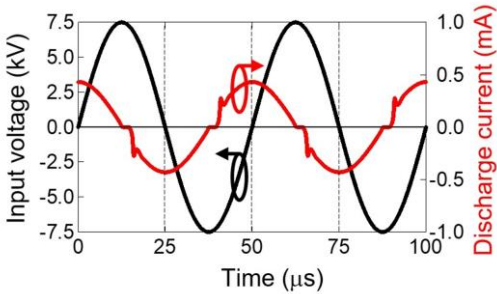


Fig. 1 Simulated voltage-current waveforms in nonthermal atmospheric pressure He/N₂(20ppm) plasma.

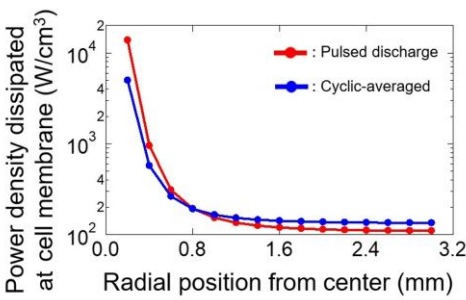


Fig. 2 Simulated spatial distribution of the power density at cell membrane.

4. 謝辞

本研究は、科学研究費補助金 (24929106, 代表: 内田諭) の助成を受けて遂行された。ここに謝意を表する。

文 献

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

[2] 石原ら, 2024 年第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 22a-12H-4 (2024).

[3] Yu. B. Golubovskii et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 39 (2003).

[4] Y. Kido et al., *PLoS ONE*, **16** e0245654 (2021).

プラズマ・パルス電場複合遺伝子導入法における電気刺激の効果

Effect of Electrical Stimulus in Gene Transfection

Using Plasma and Pulsed Electric Field

東北大院工

○高島 正行, 佐々木 渉太, 金子 俊郎

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.

○Yoshiyuki Takashima, Shota Sasaki, Toshiro Kaneko

E-mail: yoshiyuki.takashima.t4@dc.tohoku.ac.jp

近年、遺伝子や薬剤分子など細胞外の分子を生細胞内に導入する分子導入技術は、iPS細胞の作成や低侵襲な癌治療に代表されるように、医療分野をはじめとした幅広い分野で需要が高まっている。しかしながら、従来法には導入効率や細胞生存率が低い、適用可能細胞が限られるなどの課題があり、新しい遺伝子導入法が求められている。

我々の研究グループでは、液中で発生させた微小なプラズマ (液中プラズマ) [1] と短パルス電場を組み合わせた複合法 (Fig 1) により、高効率・高細胞生存率・低膜損傷な遺伝子導入が可能であることを報告してきた。一方で、液中プラズマあるいは短パルス電場の電気刺激（電界強度や電流密度）の最適化はこれまで行われておらず、改良の余地がある。そこで今回、主として電気刺激に着目し、それらを制御した際の遺伝子導入結果について調べたので報告する。

まず、遺伝子導入に適した電気刺激を明らかにするために、短パルス電場のみを用いて実験を行った。その際、印加電源に定電流パルス電源（パルス幅: 数 μ s）を用い、エレクトロポレーションバッファ（EPB）の組成を変えることで導電率及び浸透圧を制御し、電極形状や電極間距離を変えることで、細胞懸濁液に加わる電界強度や電流密度を独立に制御した。細胞にはヒト乳がん細胞 (MCF-7) を使用し、緑色蛍光タンパク質 (GFP) をコードしたプラスミドDNAを導入物質として用いた。処理48h後にフローサイトメトリーにより導入効率を、血球計算盤により細胞生存率を評価した。

EPBの導電率を制御し、短パルス電場処理を行った際の遺伝子導入結果を示す (Fig 2) 。0.02 A/mm² 以下の電流密度では、電界強度に依らず導入効率が低いこと、0.02 A/mm² 以上の電流密度で、電界強度依存的に導入効率が向上することが明らかとなった。講演では、さらに詳細な電界強度と電流密度による影響やEPBの組成による影響について議論する。

[1] R. Honda, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 040904 (2020).

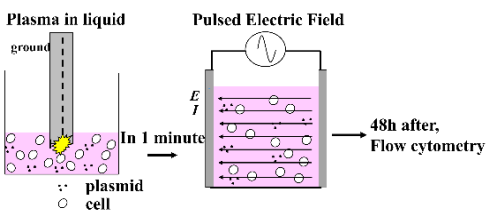


Fig 1. Combined method with plasma and pulsed electric field

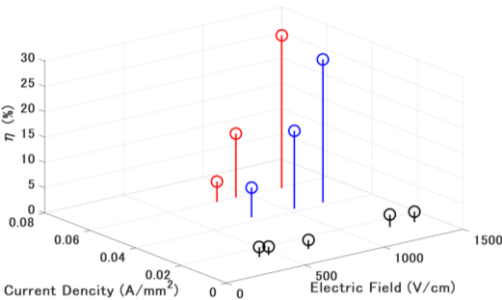


Fig 2. gene transfection efficiency (η) as a function of the applied electric field ($400 \leq E \leq 1230$ V/cm) with the constant applied peak current density ($J \approx 0.013, 0.042, 0.060$ A/mm²).

SiC 被覆カーボンナノウォール上でのヒト間葉系幹細胞への電気刺激印加の効果

Effect of Electrical Stimulation on Human Mesenchymal Stem Cells

on SiC-Coated Carbon Nanowalls

名大¹, 愛工大², ジャパンアドバンスケミカルズ³, [○]小野 浩毅¹, 田中 文子¹,
石川 健治¹, 竹内 和歌奈², 上原 賢一³, 安原 重雄³, 堀 勝¹, 田中 宏昌¹
Nagoya Univ.¹, Aichi Inst. Tech.², Japan Advanced Chemicals³,
[○]Koki Ono¹, Ayako Tanaka¹, Kenji Ishikawa¹, Wakana Takeuchi², Kenichi Uehara³,
Shigeo Yasuhara³, Masaru Hori¹, and Hiromasa Tanaka¹

E-mail: ono.koki.w1@s.mail.nagoya-u.ac.jp

【背景】カーボンナノウォール(CNW)は、グラフェンシートが基板に対して垂直に配向したナノ構造材料であり、その特異な形状とグラフェン由来の導電性から新しい細胞培養足場として注目されている。これまでに、CNW の壁密度が異なる足場上に骨芽細胞様骨肉腫細胞(Saos-2)を播種し、足場を介して電気刺激(ES)を印加したところ、ES の強度や周波数によって増殖促進や分化促進を制御できる可能性が示されている[1]。一方、CNW 上に炭化ケイ素(SiC)を被覆することによって、商用培養皿と同等にまで細胞増殖率が向上可能であることも見出されている[2]。そこで本研究では、再生医療に用いられる多分化能を持つ間葉系幹細胞を SiC 被覆した CNW 上で培養し ES を印加することで、CNW のエッジ形状と ES 重畳による、間葉系幹細胞への相乗効果が細胞の増殖や分化に及ぼす影響を調査した。

【実験方法】CNW は、ラジカル注入型プラズマ励起化学気相成長法(RI-PECVD)によって、Ti(500 nm)/SiO₂(1000 nm)/Si 基板上に成長した。また原料ガスとしてビニルシラン、希釈ガスとして Ar を用いて熱 CVD(700 °C、5、15、30 分)によって、CNW 上に SiC を成膜した。間葉系幹細胞を CNW および SiC 被膜下 CNW(SiC/CNW)上にそれぞれ播種し、播種後 1 日後に ES を 3 日間印加した。商用培養皿をコントロールとして間葉系幹細胞の細胞生存率は MTS アッセイによって測定した。

【実験結果】Fig.1 に CNW および SiC/CNW 上に播種した細胞の 4 日後の生存率である。SiC 被覆によって細胞生存率が有意に上昇していることがわかる。また、ES 印加した場合では、CNW 上、および SiC を 15 分コーティングした足場において細胞増殖率が有意に上昇した。SiC を 15 分コーティングした CNW 上では CNW のみと比べて ES によって高い増殖効果があり、商用培養皿と同等の細胞増殖率が得られた。これは ES 印加と SiC/CNW 足場を重畳した細胞培養の有効性を示唆している。[1] T. Ichikawa, *et al.*, ACS Appl. Bio Mater., **2**, 2698 (2019). [2] K. Ono, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **62**, SA1017 (2023).

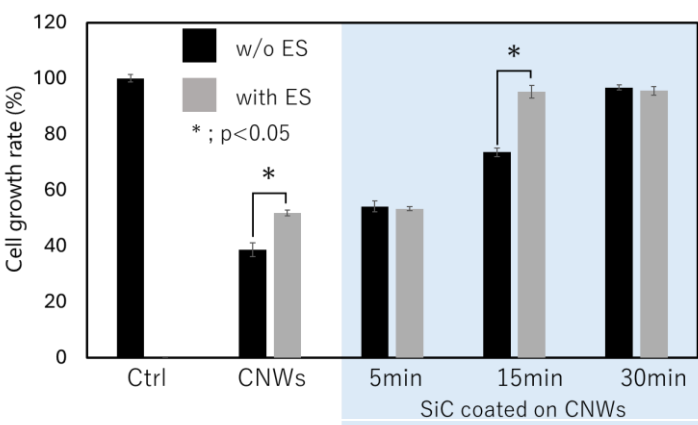


Fig.1 Cell viability of human mesenchymal stem cells with and without ES on CNW and SiC/CNW after 4 days

[20p-A33-1~13] 8.4 Plasma life sciences

[20p-A33-1]

Effect of atmospheric pressure oxygen plasma on the immune response of inflammatory macrophages

○Saori Kodaka¹, Yoshihito Yagyu¹, Nobuya Hayashi¹, Reona Aijima², Yoshio Yamashita²
(1.Kyushu Univ., 2.Saga Univ.)

[20p-A33-2]

Proliferation-promoting effect of oxygen-radical-activated L-tryptophan solution on fibroblast cells

○(M2)Keito Tajima¹, Ishikawa Kenji², Hori Masaru², Ito Masafumi¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

[20p-A33-3]

Inactivation Effect of Radical Activated Ringer's Lactate Solution on Lung Cancer Cells

○Kazane Oguri¹, Kazunari Hashimoto¹, Tomiyasu Murata¹, Hiromasa Tanaka², Masaru Hori², Masafumi Ito¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

[20p-A33-4]

Evaluation of plasma-activated lactate Ringer's solution for induction of mitophagy in normal cells

○(M2)Kohei Mori¹, Kenji Ishikawa², Hiromasa Tanaka², Masaru Hori² (1.Nagoya Univ. Eng., 2.Nagoya Univ.)

[20p-A33-5]

Effects of plasma activated solutions targeting mammosphere-derived cells

○(M2)Takaya Suzuki¹, Taishi Yamakawa¹, Ayako Tanaka², Masaaki Mizuno², Shinya Toyokuni², Hiroaki Kajiyama², Kae Nakamura², Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Hiromasa Tanaka² (1.Nagoya Univ. Eng., 2.Nagoya Univ.)

[20p-A33-6]

Effects of direct irradiation using He plasma jet on pig skin

○(M1)Maho Yamada¹, Kae Nakamura², Hiroaki Kajiyama², Shinya Toyokuni², Masaaki Mizuno², Kenji Ishikawa², Masaru Hori², Hiromasa Tanaka² (1.Nagoya Univ. Eng., 2.Nagoya Univ.)

[20p-A33-7]

Mechanisms of regenerative effects of planarian cultured with plasma-activated Ringer's lactate solution(PAL)

○(M2)Yota Kojima¹, Kenji Ishikawa², Hiroshi Hashizume², Masaru Hori², Hiromasa Tanaka²
(1.Nagoya Univ. Eng., 2.Nagoya Univ.)

[20p-A33-8]

Experimental Evaluation of Dissolution Efficiency and Nitrogen Fertilization by Air-Plasma Generated Dinitrogen Pentoxide

○(M2)Shouki Takeshi¹, Keisuke Takashima¹, Shota Sasaki¹, Atsushi Higashitani², Toshiro Kaneko¹ (1.Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ., 2.Grad. Sch. of Life Sci., Tohoku Univ.)

[20p-A33-9]

Evaluation of plasma-driven chemical species permeability of rice seed coat

OTakamasa Okumura¹, Heping Shi¹, Pankaj Attri¹, Daisuke Yamasita¹, Kunihiro Kamataki¹, Naoto Yamasita¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ.)

[20p-A33-10]

Impact of cold atmospheric pressure plasma irradiation and immediate intracellular responses in plants

O(PC)Shoko Tsuboyama¹, Takamasa Okumura², Yukiho Nagaoka³, Kanon Kitamura³, Tasuku Nakahashi³, Kazunori Koga², Masaharu Shiratani², Kazuyuki Kuchitsu^{1,3} (1.RIST, Tokyo Univ. of Sci., 2.ISEE, Kyushu Univ., 3.Appl. Biol. Sci., Tokyo Univ. of Sci.)

[20p-A33-11]

Growth of Diatom Stimulated by Atmospheric Pressure Plasma and Its Mechanism

O(M2)Yuma Den¹, Kazuo Takahashi¹ (1.Kyoto Inst. Tech.)

[20p-A33-12]

Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Green Algae in a Biophotovoltaic

O(M1C)Takaaki Tsuchitori¹, Kazuo Takahashi¹ (1.Kyoto Inst. Tech.)

[20p-A33-13]

Effects of Atmospheric-Pressure Low-Temperature Air Plasma Jet Irradiation on Polyphenol Content in Onions

OAkira Taniuchi¹, kawakami retsuo¹, mukai rie² (1.Tokushima univ., 2.Bio,TokushimaUniv.)

大気圧酸素プラズマが炎症性マクロファージの免疫応答に及ぼす影響

Effect of atmospheric pressure oxygen plasma on the immune response of inflammatory macrophages

九大総理工¹, 佐賀大医² ◯(M2)小高 沙織¹, 柳生 義人¹, 林 信哉¹, 合島 怜央奈², 山下 佳雄²
Kyushu Univ.¹, Saga Univ.², ◯Saori Kodaka¹, Yoshihito Yagyu¹, Nobuya Hayashi¹, Reona Aijima²,
Yoshio Yamashita²

E-mail: hayashi.nobuya.056@m.kyushu-u.ac.jp

1. 研究背景および目的

体内に侵入した細菌や死細胞を取り込み、その抗原情報を他の細胞に提示する重要な役割を持つマクロファージは、感染状況により主に二種類の活性化状態に分化する。病原体への攻撃を強化する、すなわち食作用の向上促す M1 活性化と、病原体への攻撃を抑制し損傷組織の修復を促す M2 活性化である。これまで、プラズマ照射した T 細胞の上清を加え、食作用の評価と M1 マクロファージが放出するサイトカインを測定した結果、マクロファージへのプラズマ照射と T 細胞上清の添加により、炎症促進因子の増加など食作用以外の効果も得られることが明らかとなった。そこで、本研究では細胞内 ROS と NO 量の変化を調べることで、マクロファージと T 細胞の共存を模擬した系へのプラズマ照射が、サイトカイン IL-1β 産生等のマクロファージの機能に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

大気圧酸素プラズマの生成には、セラミックチューブに放電電極として ステンレスメッシュを挿入し、外側に銅テープ を巻いたものをプラズマ源として用いた。流量 0.4 slm でプラズマ源に酸素ガスを流し、交流高電圧を放電電極に印加してプラズマ照射を行った。セラミックチューブの開口端のオゾン濃度が 10, 30, 100 ppm となるように印加電圧を設定した。プラズマ照射時間は 40, 30 s とし、トーチ先端から 96 穴ウェルプレート液面までの距離を 12 mm に固定した。マクロファージ（単球）と T 細胞の両者にそれぞれ同条件でプラズマを照射した後、T 細胞培養液の上清をマクロファージに加え 24 時間培養したのちに、マクロファージの生体内で産出された ROS および NO 量を測定した。

3. 実験結果および考察

Fig.1 にマクロファージの食作用と IL-1β 放出量の気相オゾン濃度依存性を示す。横軸は T 細胞へのプラズマ照射条件である。マクロファージと T 細胞にそれぞれ 10 ppm のオゾン濃度でプラズマを照射した際に、最大約 6.3 倍という顕著な結果を示した。一方、マクロファージに対して 30, 100 ppm のプラズマを照射した場合、IL-1β 放出量は T 細胞が放出する IFN-γ 量に依存する結果が得られた。10 ppm における特異的な IL-1β 量の増加理由を考察するために、マクロファージの機能を誘導する因子である細胞内 ROS と NO 量を調査している。また、マクロファージの遺伝子発現解析を行い、プラズマ照射マクロファージの機能発現を網羅的に調べた結果についても報告する予定である。

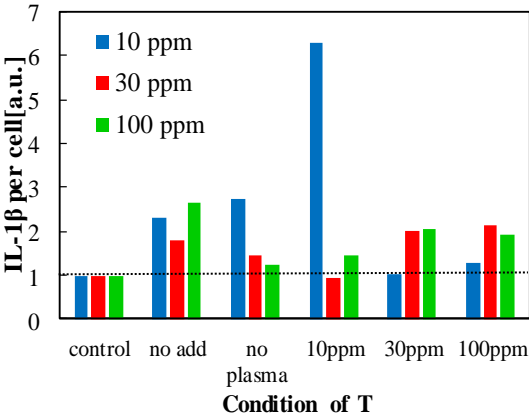


Fig. 1. Phagocytosis and IL-1β release dependence on ozone concentration

酸素ラジカル活性 L-トリプトファン溶液による線維芽細胞の増殖促進効果

Proliferation-promoting effect of oxygen-radical-activated L-tryptophan solution on fibroblast cells

名城大学¹, 名古屋大学² ◯(M2)田島 慶人¹, 石川 健治², 堀 勝², 伊藤 昌文¹

Meijo Univ.¹, Nagoya Univ.², Keito Tajima¹, Kenji Ishikawa¹, Masaru Hori², Masafumi Ito¹,

E-mail: 233427026@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. 導入

近年、非平衡大気圧プラズマ(NEAPP)に含まれる荷電粒子、電気的中性ラジカルなどの化学的に活性の高い種を用いた産業、農業、医療応用が注目を集めている。特に、医療分野への応用として、がん選択的殺傷、即効的創傷治療、細胞の増殖促進などが大きな注目を集めている。本研究で使用した線維芽細胞 (NIH3T3) は、皮膚組織の構造的完全性を維持する上で重要な役割を果たす。また、ヒト iPS 細胞は線維芽細胞から生成されヒト iPS 細胞にアミノ酸の一種である L-トリプトファン(L-Trp)を添加すると、細胞内代謝によりキヌレニン (KYN) や N'-ホルミルキヌレニン (NFK) と呼ばれる物質が生成される。この NFK がヒト iPS 細胞の増殖を促進することが報告されている。[1] これまでの研究で、L-Trp 溶液に NEAPP 処理することで NFK や KYN が生成されることが報告されている。[2] そこで、本研究では L-Trp 溶液を酸素ラジカルで活性化した L-Trp 溶液による線維芽細胞に対する増殖促進効果を調査する。

2. 実験手順

最初に、研究対象である線維芽細胞を 96well プレートに 1well あたり 2.5×10^4 個として播種した。細胞を播種し温度 37 °C、CO₂濃度 5 % のインキュベーターで 24 時間インキュベートした。50 mM のトリプトファン溶液を大気圧ラジカル源 (Tough plasma, FPA10, Fuji Co., Ltd.) を用いてラジカル処理した。ラジカル処理条件は、総ガス流量を 5 slm、ガス流量比 O₂ / (Ar + O₂) を 0.6 %、照射距離は 10 mm、照射時間は 5 分とした。ラジカル活性化 L-Trp 溶液をダルベッコ改変イーグル培地 (DMEM) で 1, 10, 35, 100, 550 μM となるように希釈し、96 well の培地をラジカル活性化 L-Trp を添加した DMEM 培地に置換した。その後 24 時間

培養し、MTS アッセイを用いて細胞生存率を測定した。

3. 結果と考察

図 1 に酸素ラジカル活性化 L-Trp 溶液を DMEM に添加した際の、線維芽細胞の増殖促進率を示す。酸素ラジカル活性化 L-Trp 溶液濃度が 1~550 μM となるよう DMEM に添加した溶液では無添加 (control) と比較して増殖効果が得られた。添加濃度が 100 μM となる DMEM では最も高い増殖率 58.6% が得られた。これらの結果から酸素ラジカル活性化 L-Trp 溶液を DMEM に添加すると線維芽細胞の増殖効果が得られ、濃度が 100 μM 周辺で最も増殖促進効果が得られることが分かった。

今後、ラジカル活性化 L-Trp 溶液のどのような物質が線維芽細胞の増殖促進効果に影響を与えているかを LC-MS などで調査する。

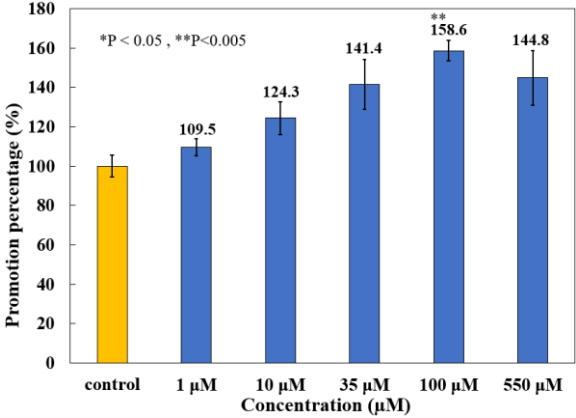


Fig. 1 Changes in cell proliferation rate depending on the concentration of oxygen radical activating L-Trp solution

謝辞: 本研究の一部は、JSPS 科研費(19H05462, 22H01213)の支援を受けて実施された。

参考文献

[1] S. Someya, et al., iScience. 24(2), 19 February 2021, 102090.
[2] N. Iwata, et al., Environmental Technology & Innovation. Volume 33, February 2024, 103496.
[3] Y. Mori, et al., 2023 Jpn. J. Appl. Phys. 62, SL1016.

ラジカル活性化乳酸リンゲル液による肺がん細胞の不活化効果

Inactivation Effect of Radical Activated Ringer's Lactate Solution on Lung Cancer Cells

名城大学¹, 名古屋大学² ○(M2) 小栗 楓子¹, 橋本 和宜¹, 村田 富保¹, 田中 宏昌²,
堀 勝², 伊藤 昌文¹

Meijo Univ.¹, Nagoya Univ.², Kazane Oguri¹, Kazunori Hashimoto¹, Tomiyasu Murata¹,
Hiromasa Tanaka², Masaru Hori², Masafumi Ito¹,

E-mail:233427012@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

近年、非平衡大気圧プラズマ (NEAPP) 技術は産業や農業、医療分野への応用が進められている。特に、医療分野への応用が大きな注目を集めており、がんの選択的殺傷や創傷治療などに利用されている。これまでの研究において、プラズマ活性培養液(PAM)やプラズマ活性乳酸リンゲル液(PAL)により、がん細胞のみを選択的に殺傷できるという報告がされている。[1, 2, 3] しかしながら、プラズマ内のどの因子(イオン・電子・ラジカル・紫外線など)が選択的殺傷に寄与しているのかわかっていない。

本研究では、点滴液として用いられる乳酸リンゲル液にラジカルを照射したラジカル活性乳酸リンゲル液(RAL)を作製し、男女ともに罹患率・死亡率の高い肺がん細胞(H2228)に対する、ラジカル活性化乳酸リンゲル液の不活性化効果を調査した。

2. 実験手順

研究対象である H2228 細胞を 24well プレートに播種する。(4.0×10⁴ 個/well)。その後、温度 37 °C、CO₂濃度 5 %のインキュベーターで 24 時間インキュベートした。乳酸リンゲル液 3.0 ml に大気圧ラジカル源 (Tough plasma, FPA10, Fuji Co., Ltd.) を用いてラジカル処理を行う。ラジカル処理条件は、総ガス流量 2.0 slm、ガス流量比 Ar : O₂ : N₂ = 1.4 : 0.48 : 0.12、照射距離は 10 mm、照射時間は 0, 3, 6, 8, 9, 10, 15, 30 分とした。24well プレートの well 内から培地を 1 ml 抜き、ラジカル活性化乳酸リンゲル液を 400 µl 入れ、2 時間インキュベートする。その後、再び well 内のラジカル活性化乳酸リンゲル液を全て抜き、培地 1 ml に入れ替える。その後 72 時間培養し、クリスタルバイオレットで細胞染色を行い、細胞生存率を測定した。

3. 結果と考察

図 1 にラジカル照射時間を変化させた乳酸リンゲル液で H2228 細胞を処理した際の細胞生存率を示す。

ラジカルの照射時間を 10 分以上にすると、細胞生存率が急激に低下し、照射時間が 15 分以上の時は細胞がほとんど殺傷されることが明らかになった。

これらの結果から、ラジカルの照射時間 10 分以内と 15 分以上の RAL 内の組成が大きく異なると考えられる。講演では、これらの組成の違いと正常細胞に対する殺傷効果の違いについて報告し、選択的殺傷因子について考察する予定である。

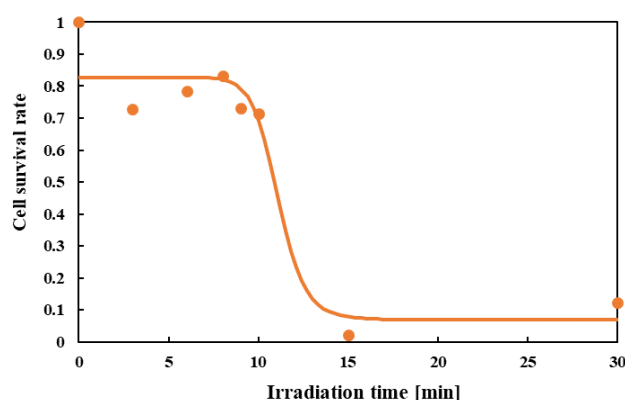


図 1 ラジカル照射時間を変化させて調整した RAL による肺がん細胞生存率の変化

謝辞

この研究の一部は、JSPS 科研費 (19H05462、22H01213)の支援を受けた。

参考文献

- [1] H. Tanaka *et al.*, Sci. Rep. 9, 13657(2019).
- [2] K. Nakamura *et al.*, Plasma Process Polym. 17, 1900529 (2020).
- [3] D. Ito, *et al.*, Appl. Phys. Express 15, 056001 (2022).

プラズマ活性乳酸リンゲル液による正常細胞のマイトファジー誘導評価 Evaluation of plasma-activated lactate Ringer's solution for induction of mitophagy in normal cells

名大院工¹, 名大² ○(M2) 森 皓平¹, 石川 健治², 田中 宏昌², 堀 勝²

Nagoya Univ. Eng¹, Nagoya Univ.², [○]Mori Kohei¹, Kenji Ishikawa², Hiromasa Tanaka²,
and Masaru Hori²

E-mail: mori.kohei.a7@s.mail.nagoya-u.ac.jp

はじめに 近年、長寿命化に伴いアルツハイマー病を始めとした老化関連疾患の患者数が増加している。これらの疾患は、細胞老化に伴うミトコンドリアの機能不全によって誘発されることから、機能不全となったミトコンドリア(不良ミトコンドリア)の適切な除去が、これら疾患の予防や治療において重要である。そのため、不良ミトコンドリアを除去する機構であるマイトファジーを適切に誘導する必要がある。そこで私はプラズマ活性乳酸リンゲル液(PAL)によるマイトファジー誘導促進への応用を着想した。点滴液(乳酸リンゲル液)への非平衡大気圧プラズマ照射にて作製される PAL は、ミトコンドリアに酸化ストレスを与える活性酸素窒素種(RONS)^[1]を含む。本発表では、PAL 処理した正常細胞におけるマイトファジー誘導条件を調査し、細胞生存率の結果から考察したので報告する。

実験方法 印加電圧 9 kV、周波数 60 Hz の開放系プラズマ源に流量 2 slm で Ar を供給してプラズマを生成した。乳酸リンゲル液 3 ml を入れた 35 mm ディッシュをプラズマ噴出口と液面間距離を 13 mm とし、プラズマを 20~120 秒の 20 秒間隔で照射して PAL を作製した。

各照射時間で作製した PAL を MCF-10A(正常細胞)に 1 時間処理した。その後、細胞培養液に再置換し、2 時間後に蛍光強度分析(試薬: Mitophagy Dye, 左軸)と細胞生存率測定(MTS assay, 右軸)を行った。

実験結果 プラズマ未照射の点滴液(Ctrl)を基準として、プラズマ 20~120 秒照射した PAL で処理した際の蛍光強度比を Fig. 1 に示す。PAL で処理された全条件で、Mitophagy Dye の蛍光強度が有意に増加した。特に、プラズマ 60~100 秒照射した PAL では蛍光強度が約 2 倍まで増加した。これまでの研究結果より、プラズマ 60 秒照射以上の PAL では細胞生存率が 80%程度まで減少することが分かっている。したがって、この細胞死条件における蛍光強度の増加は、PAL 内の RONS によってミトコンドリア損傷が生じたため、プラズマ照射 40 秒以下の細胞生存条件と比較して強くマイトファジーが誘導されたためと考えられる。

参考文献

[1] Swerdlow. N. S, *et al.*, Int. J. Mol. Sci. 21, 9661 (2020).

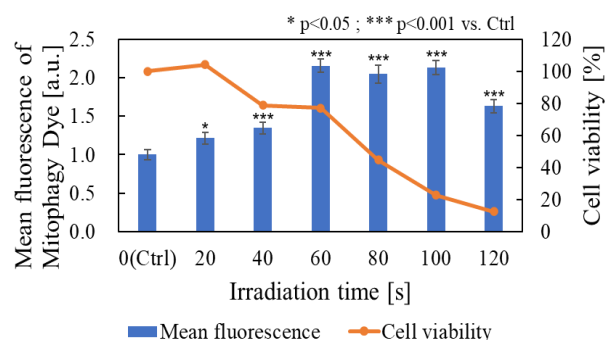


Fig.1 Mean fluorescence of MCF-10A treated by PAL

マンモスフェア由来細胞を標的としたプラズマ活性溶液の影響

Effects of plasma activated solutions targeting mammosphere-derived cells

名大院工¹, 名大² ◯(M2) 鈴木 崇矢¹, 山川 太嗣¹, 田中 文子², 水野 正明², 豊國 伸哉²,
梶山 広明², 中村 香江², 石川 健治², 堀 勝², 田中 宏昌²

Nagoya Univ. Eng.¹, Nagoya Univ.², [◯]Takaya Suzuki¹, Taishi Yamakawa¹, Ayako Tanaka²,
Masaaki Mizuno², Shinya Toyokuni², Hiroaki Kajiyama², Kae Nakamura², Kenji Ishikawa²,
Masaru Hori² and Hiromasa Tanaka²

E-mail: suzuki.takaya.k7@s.mail.nagoya-u.ac.jp

はじめに 根治を目指したがん治療応用研究において、治療抵抗性を有し、がんの転移・再発の要因として考えられるがん開始細胞(CIC)への殺傷効果を評価することは重要である。著者らはこれまでにプラズマ活性乳酸リングル液(PAL)を開発し、その成分分析や、脳腫瘍培養細胞への抗腫瘍効果と作用機序を報告してきた^[1]。私は、この新たながん治療法である PAL においても CIC 殺傷効果を調査する必要があると考え、本研究を着想した。本研究では、ヒト乳腺がん細胞株(MCF-7)を用いて、より生理学的環境下に近い細胞球塊であるマンモスフィア(MS)を形成し^[2]、CIC を多く含むと予想される MS を解離した MS 由来がん細胞(MCF-7 MS)と単層培養したがん細胞(MCF-7)に対して PAL を投与し細胞生存率の比較から PAL に対する感受性の違いを検討したので報告する。

実験方法 MCF-7 は MS 形成のため無血清・非接着条件下で7日間培養した。PAL は、プラズマ噴出口と液面との距離が 4 mm となるよう 10 ml の乳酸リングル液を設置し、電圧 15 kV、周波数 60 Hz、ガス組成 Ar 80 %、O₂ 10 %、N₂ 10 %の条件で生成されたプラズマを 5 分間照射することで作製された。作製した PAL を乳酸リングル液で 4 ~ 512 倍に希釈し、MCF-7 MS および MCF-7 に投与した。2 時間後、PAL を細胞培養液に交換し、PAL 投与から 24 時間後に MTS アッセイを行い細胞生存率を測定した。

実験結果 Fig. 1 に PAL 投与による MCF-7 と MCF-7 MS の細胞生存率の測定結果を示す。両細胞において PAL が細胞を殺傷していることが分かった。MCF-7 MS は PAL 32 倍希釈と 64 倍希釈で細胞生存率に有意差が現れた。一方、MCF-7 は 64 倍希釈と 128 倍希釈で細胞生存率に有意差が現われた。以上より、CIC がより多く含まれると考えられる MCF-7 MS は PAL への感受性が低いことが示唆された。

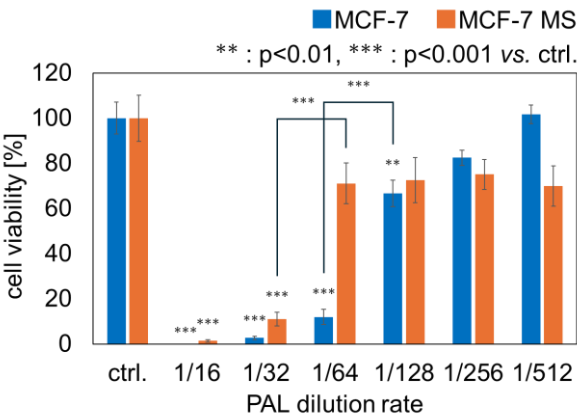


Fig.1 Cell viability after PAL treatment

参考文献 [1] H. Tanaka *et al.*, Sci. Rep. **6**, 36282(2016). [2] D. Ponti *et al.*, Cancer Res., **65**:(13), (2005)

He プラズマジェットを用いた直接照射による豚皮膚への影響

Effects of direct irradiation using He plasma jet on pig skin

名大院工¹, 名大² ○(M1)山田 真帆¹, 中村 香江², 梶山 広明², 豊國 伸哉², 水野 正明²,
石川 健治², 堀 勝², 田中 宏昌²

Nagoya Univ. Eng.¹, Nagoya Univ.², ○Maho Yamada¹, Kae Nakamura², Hiroaki Kajiyama², Shinya
Toyokuni², Masaaki Mizuno², Kenji Ishikawa², Masaru Hori² and Hiromasa Tanaka²

E-mail: yamada.maho.c9@s.mail.nagoya-u.ac.jp

はじめに：近年、大気圧プラズマの医療応用の研究が盛んに行われており、特にプラズマ直接照射による疾患治療は実際の医療現場でも行われている^[1]。本研究では、従来使用されている Ar ガスを用いたプラズマジェットではなく、He ガスを使用したプラズマジェット (PN-110TPG, NU-Rei, Nagoya, Japan) を用いて、皮膚にプラズマを直接照射した際に起こる変化とその作用機序を調べようと考えた。今回は、プラズマ直接照射による豚皮膚の変化の調査を目的に、プラズマジェットにより豚皮膚に照射を行った後、HE (Hematoxylin-Eosin) 染色による組織の変化の観察を行ったので報告する。

実験方法：電圧 7 kVpp, 周波数 60 Hz, He ガスを用いたプラズマ源を使用し、プラズマ源下部に 2 センチ角の豚皮膚を設置した。豚皮膚とプラズマ源のヘッド部との距離が 10 mm になるよう調節し、ガス流量が 1 slm、2 slm の 2 条件について、それぞれ 5, 15, 30, 60 秒間プラズマ照射を行い、計 8 条件でプラズマ照射を行った豚皮膚を作成した。プラズマ照射後の豚皮膚にホルマリン固定を施し、病理標本作製、HE 染色を行った後、倒立顕微鏡を用いて観察を行った。

結果：Fig.1 に、(a)プラズマ未照射の豚皮膚、(b)1 slm で 30 秒間プラズマを照射した豚皮膚、(c)2 slm で 60 秒間プラズマを照射した後の豚皮膚の HE 染色後の病理標本を示す。(a)と(b), (c)をそれぞれ比較すると、(b)では、写真の中央に見える細胞が白く膨らんだように変形している。さらに(c)では、豚皮膚の最上部に見える層状の組織が、押しつぶされたように変形していることが確認できる。発表では変化が生じた原因も含め、体系的に考察する。

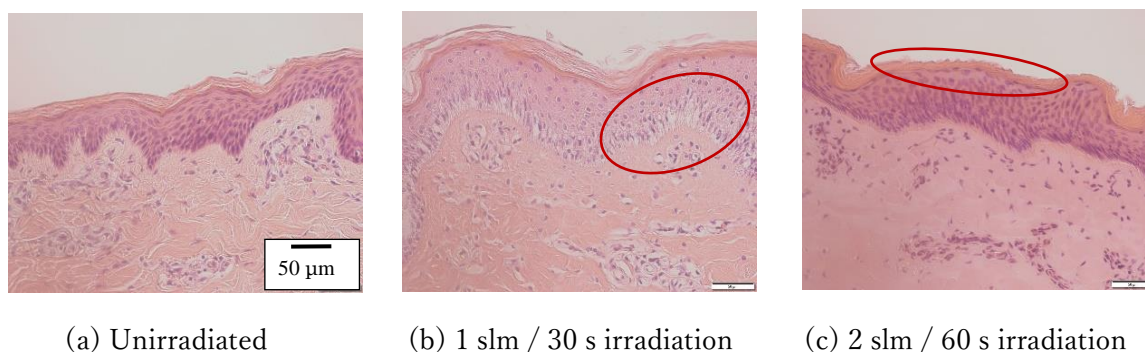


Fig.1 Image of a pathology specimen of pig skin

[1] Stephan Reuter *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys, **51**, 233001 (2018)

プラズマ活性乳酸リンゲル液 (PAL) が及ぼすプラナリアの再生評価

Mechanisms of regenerative effects of planarian

cultured with plasma-activated Ringer's lactate solution (PAL)

名大院工¹, 名大² ○(M2)小島 陽太¹, 石川 健治², 橋爪 博司², 堀 勝², 田中 宏昌²

Nagoya Univ. Eng.¹, Nagoya Univ.², °Yota Kojima¹, Kenji Ishikawa², Hiroshi Hashizume²,

Masaru Hori², Hiromasa Tanaka²,

E-mail: kojima.yota.j3@s.mail.nagoya-u.ac.jp

はじめに: 近年、再生医療の1つである幹細胞治療への関心が高まっており、そのモデル動物として全身に多能性幹細胞を有するプラナリアの研究が盛んに進められている。先行研究により、プラナリアはERKたんぱく質の活性勾配に応じて再生部位を決定することが知られている。^[1]また、がん細胞のERKたんぱく質の活性化をプラズマ活性培養液(PAM)が抑制することが報告されている。^[2]しかし、プラナリアの再生に対してプラズマ活性溶液が影響を及ぼすか不明瞭であるため、解明する必要がある。本実験では、切断したプラナリア(ナミウズムシ)にプラズマ活性乳酸リンゲル液(PAL)を投与し、1週間体長を測定した。

実験方法: 1週間の飢餓状態にしたプラナリアを切断し、PALで2時間処理した。PAL作成条件を以下に示す。プラズマ源は電圧15 kV、60 Hzで駆動され、ガス流量をAr, N₂ (10%), O₂ (10%)の計2 slmに調整した。また、液面-ガス噴出出口間距離を6 mmに設定した上でプラズマ源下部にセラミック製の液槽(10 mL)を設置し、乳酸リンゲル液に対して10分間プラズマ照射してPALを作成した。プラナリアの再生を画像解析により定量的に評価した。

実験結果: 2切断したプラナリアの頭部断片に対し、8倍希釈PAL処理したときの再生指数の変化をFig.に示す。ここで、再生指数とは切断直後の長さに対する再生部分の長さ比を指

す。(c)より、2切断したプラナリアはPAL処理により再生が促進される可能性が示唆された。今後は、PAL内に溶存する活性酸素窒素種(RONS)による影響を調査し、原因解明を行う。

参考文献:

- [1] Y.Umesono *et al.*, Nature **500**, 73-76 (2013)
- [2] H.Tanaka *et al.*, Plasma Medicine **2**(4), 207-220 (2012)

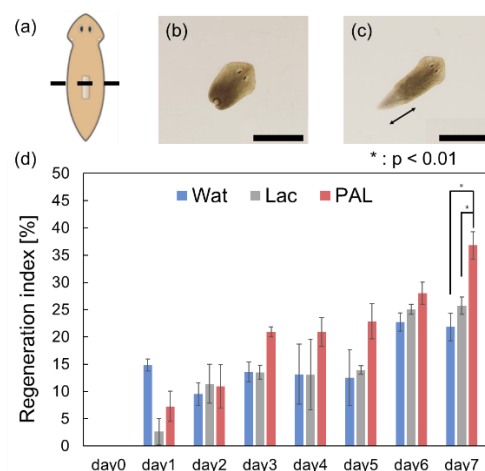


Fig. PAL affects planarian regeneration.

a, Two amputation. **b**, Planarian immediately after amputation. **c**, Planarian at 7 days of regeneration. Arrow indicates regenerated region. Scale bar is 2 mm. **d**, Regeneration index is compared after the amputation of planarian. The indexes of planarian cultured in dechlorinated tap water (Wat), Ringer's lactate (Lac), PAL are displayed.

空気プラズマ合成五酸化二窒素の溶解効率と窒素施肥効果の実験的評価

Experimental Evaluation of Dissolution Efficiency and Nitrogen Fertilization

by Air-Plasma Generated Dinitrogen Pentoxide

東北大院工¹, 東北大院生命²

◦武士 将熙¹, 高島 圭介¹, 佐々木 渉太¹, 東谷 篤志², 金子 俊郎¹

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.¹, Grad. Sch. of Life Sci., Tohoku Univ.²

◦Shouki Takeshi¹, Keisuke Takashima¹, Shota Sasaki¹, Atsushi Higashitani², Toshiro Kaneko¹

E-mail: shouki.takeshi.r5@dc.tohoku.ac.jp

植物の生育には多量の窒素が必要であるが、大気の大部分を占める窒素分子を植物は直接取り込むことが出来ないため、窒素化合物（窒素肥料）の形に変換する必要がある。現在の窒素肥料合成はハーバーボッシュ法に大きく依存しているが、原料に大量の水素ガスを用いること、合成に使用されるエネルギーの約98%が化石燃料依存であること[1]など、環境負荷や持続可能性の観点で課題がある。近年、これらの課題を解決しうるプラズマ窒素固定に関する研究が大きな注目を集めている。これまで我々の研究グループは、空気プラズマを用いた五酸化二窒素(N_2O_5)の高選択合成に成功しており[2]、これを植物に作用させることで、植物免疫の活性[3]や植物二次代謝産物の増産[4]が可能であることを示してきた。また、無水硝酸とも呼ばれる N_2O_5 は、容易に硝酸へ変換可能であることから、植物への効率的な窒素施肥効果も期待されるが、これまで定量的な実験評価はされていなかった。

そこで、本研究では、プラズマ合成 N_2O_5 の窒素施肥効果を定量的に評価するために、一般的なプラズマ活性窒素種である一酸化窒素/二酸化窒素 (NO/NO_2)と比較しながら、液中(亜)硝酸体への変換効率を実験的に評価した。また、プラズマ合成 N_2O_5 の植物直接処理やバブリング処理した培地の添加処理によって、植物に対する窒素施肥効果を検証した [5, 6]。Figure 1 に、ガス洗浄びん内の超純水 150 mL に対して、 N_2O_5 ガスと NO_x (NO/NO_2) ガスをバブリング処理した後の、硝酸イオン(NO_3^-)と亜硝酸イオン(NO_2^-)への変換効率を示す。両ガスにおける総供給窒素モル量がほとんど同程度であるにもかかわらず、 N_2O_5 は NO_x よりもおよそ 30 倍以上の窒素固定速度が得られた。気相活性種密度と液相 NO_2^-/NO_3^- 濃度の定量結果から、 N_2O_5 の溶解効率はほぼ 100%に至っていることが明らかとなった。これは、見かけのヘンリー定数が ∞ とされている理由でもある、 N_2O_5 が水と反応して直ちに NO_3^- となるという特性を反映した結果だと言える。講演では、 N_2O_5 の土壌への溶解効率や植物に対する窒素施肥効果やダメージについても議論する。

- [1] IEA Ammonia Technology Roadmap (2021)
- [2] S. Sasaki *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **60** (2021) 798.
- [3] D. Tsukidate *et al.*, *PLOS ONE* **17** (2022) e0269863.
- [4] R. Tateishi *et al.*, *Sci. Rep.* **14** (2024) 12759.
- [5] T. Yamanashi, S. Takeshi *et al.*, *Plant Mol. Biol.* **114** (2024) 35.
- [6] S. Takeshi *et al.*, *Plasma Process. Polym.*, (2024) in press

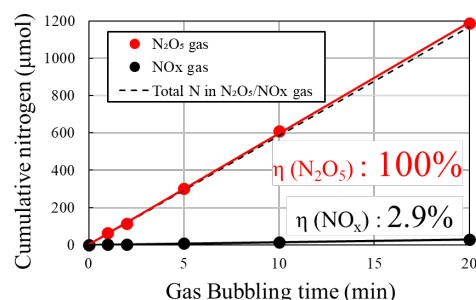


Figure 1 : Total dissolved N in a gas-washing bottle with N_2O_5 and NO_x gas.

イネ種皮のプラズマ駆動化学種透過性評価

Evaluation of plasma-driven chemical species permeability of rice seed coat

九大シス情¹、[○]奥村賢直¹、史合平¹、Pankaj Attri¹、山下大輔¹、鎌滝晋礼¹

山下尚人¹、板垣奈穂¹、*古閑一憲¹、白谷正治¹

Kyushu Univ.¹, [○]Takamasa Okumura¹, Heping Shi¹, Pankaj Attri¹, Daisuke Yamasita¹, Kunihiro Kamataki¹,

Naoto Yamasita¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹

E-mail: *koga@ed.kyushu-u.ac.jp

1 はじめに

大気圧プラズマ照射は新しい植物応答誘導法として注目を集めている[1,2]。これまでに、誘電体バリア放電プラズマ照射により、種子内外の分子が変動することや、化学種が種皮を透過することを明らかにした。本検討では、プラズマ起因化学種の種皮透過について照射時間依存性を基に検討した。

2 実験装置と方法

化学種の二次元分布可視化には KI-澱粉ゲル[3]を用いた。放電電極の下に、イネ種皮を挟んだ厚み1mmの穴あきアクリル板2枚を置き、その下に KI-澱粉ゲルを置いた。種粒から分離した 3×3 mm² 以上のイネ種皮をアクリル板の間に穴を覆うように置いた。電極—種皮間距離は 2 mm とした。プラズマ源は、プラズマ照射による植物応答誘導の実績を有する大気圧プラズマ電極を用いた。電極に 13 kV_{pp} および周波数 9.6 kHz の電圧を印加し、プラズマを 0, 1, 3, 5 分間発生させた。その後、ゲルのスキャン画像を ImageJ で解析し、相対化学種濃度である光学濃度 OD 値を得た。SEM によりアクリル間に固定されたプラズマ照射前後の種皮の様子を観察した。

3 結果・考察

図 1(a)にプラズマ照射後の KI-澱粉ゲルの相対化学種濃度の二次元分布のプラズマ照射時間依存性を示す。比較のため、種皮を置かない条件(種皮なし; w/o seed coat)の結果を図 1(b)に示す。図 1 から、種皮なしおよび種皮ありにおける、プラズマ起因化学種のゲル表面への到達度は、プラズマ照射時間に伴い上昇することが分かる。OD 値の積分比から化学種の輸送効率を求めると、皮なしでの照射時間 1 分を 1 としたとき、皮なしでは 3, 5 分はそれぞれ 1.47, 1.67 となり、皮あり 1, 3, 5 分はそれぞれ 0.38, 0.74, 0.91 となる。相対的な化学種濃度は、皮なしでのプラズマ照射時間 1 分の結果は、皮ありでのプラズマ照射時間 5 分の結果と近い値を示す。図 2 は 5 分間のプラズマ照射前後における種皮の同じ場所の SEM 観察像である。図 2 から、プラズマ照射後の種皮には明らかな物理的破壊がみられない。以上の結果は、プラズマ照射による種子内への化学種の輸送量が照射時間に伴い上昇すること、および化学種の透過が種皮の物理的破壊によらないことを示唆する[3]。

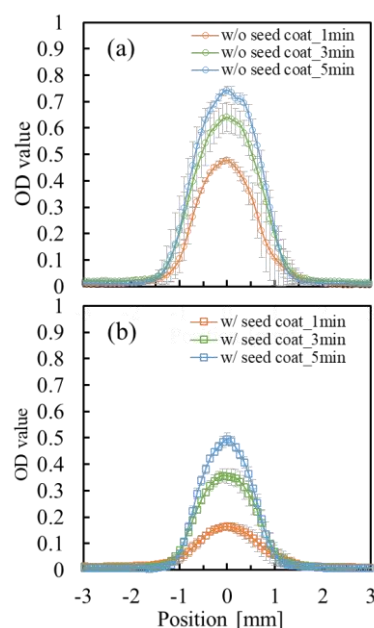


Fig. 1. Optical density with the position (a) w/o seed coat and (b) w/ seed coat.

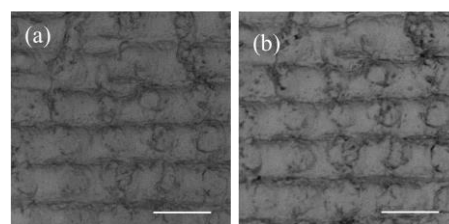


Fig. 2. SEM images (a) before and (b) after plasma irradiation for 5 min. Scale bar shows 100 μm.

謝辞

本研究は COI-NEXT 持続可能な農業生産性向上を実現するプラズマアグリサイエンス拠点 JPMJPF2302、プラズマバイオコンソーシアムプロジェクト 23-1040486、科研費 JP24H02250、JP24H02246、JP22K03586 による支援を受けた。

参考文献

- [1] P. Attri et al., Processes 8(8), 1002 (2020).
- [2] P. Attri et al., Agronomy 12, 1–22 (2022).
- [3] T. Kawasaki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 54(8), 6201 (2015)

植物への大気圧低温プラズマ照射効果と細胞内初期応答反応の解析

Impact of cold atmospheric pressure plasma irradiation and immediate intracellular responses in plants



東京理科大・総合研究院¹、九大・シス情²、東京理科大・創域理工・生命生物科学³

O(PC) 坪山祥子¹、奥村賢直²、長岡幸穂³、北村佳のん³、中橋侑久³、古閑一憲²、白谷正治²、
朽津和幸^{1,3}

RIST, Tokyo Univ. of Sci.¹, ISEE, Kyushu Univ.², Appl. Biol. Sci., Tokyo Univ. of Sci.³

°(PC) Shoko Tsuboyama¹, Takamasa Okumura², Yukiho Nagaoka³, Kanon Kitamura³, Tasuku Nakahashi³, Kazunori Koga², Masaharu Shiratani², Kazuyuki Kuchitsu^{1,3}

E-mail: kuchitsu@rs.tus.ac.jp; koga@ed.kyushu-u.ac.jp

植物への大気圧低温プラズマ照射が、種子発芽や植物体の成長を促進し得ることが報告されているが、その根底にある分子メカニズムは、ほとんど解明されていない。農業へのプラズマ技術活用を目指す上で、プラズマ発生装置により生成される活性種の植物に対する影響の細胞・分子レベルでの理解は極めて重要である。酸素呼吸や光合成の過程で副次的に生成される活性酸素種は、高い生体毒性を持つ。しかし、近年の研究から、活性酸素種は生体シグナル分子としても機能し、植物は厳密に制御しながら積極的に生成していることが明らかになってきた。

我々は、プラズマ発生装置由来のどの因子が、どのようなメカニズムで植物に作用するか、の解明を目指して、分子細胞生物学的解析が容易なモデル植物ゼニゴケを中心に、様々な植物材料へのプラズマ照射実験を行っている。スケーラブル DBD (SDBD) プラズマ装置を用いてゼニゴケの無性芽にプラズマ照射したところ、高電力でのプラズマ照射は成長を抑制する一方で、低電力照射では成長促進が見られ¹、ゼニゴケはプラズマ照射による栄養成長への影響を解析するための実験モデルとして有用と考えられた¹。また、顕微鏡下でのプラズマ照射が可能な小型のペン型 DBD (PDBD) プラズマ装置を用いたライブ蛍光イメージング実験系を立ち上げ、植物細胞の初期応答を解析したところ、プラズマ照射直後に植物細胞内に H_2O_2 が取り込まれ、その直後に Ca^{2+} チャンネルを介した細胞質の Ca^{2+} 濃度上昇が誘導されることが明らかとなった²。これらの実験系を基盤にして、他の植物材料への応用や、プラズマ装置由来因子を分けて植物に処理した時の応答を比較することで、プラズマ照射による植物の成長促進および抑制を支配する分子メカニズムを解明し、これらの効果に関与する因子の同定に向けて研究を進めている。

1. Tsuboyama[†], Okumura[†], Attri, Koga*, Shiratani & Kuchitsu* (2024) “Growth control of *Marchantia polymorpha* gemmae using nonthermal plasma irradiation.” *Sci Rep* 14: 3172, [†]equally contributed
2. Tsuboyama, Okumura, Watanabe, Koga*, Shiratani & Kuchitsu* “Real-time live imaging of cytosolic reactive oxygen species and Ca^{2+} of *Marchantia polymorpha* gemmalings reveal immediate initial responses of plant cells triggered by nonthermal plasma irradiation.”

https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=4822288

大気圧プラズマによる珪藻の増殖とその機構

Growth of Diatom Stimulated by Atmospheric Pressure Plasma and Its Mechanism

京工繊大 ○(M2) 田 優真, 高橋 和生

Kyoto Inst. Tech., ○Yuma Den, Kazuo Takahashi

E-mail: m3621033@edu.kit.ac.jp

研究背景・目的

近年、日本の漁獲量の減少から、水産業では養殖や栽培漁業の重要性が高まっている。養殖や栽培漁業において種苗の安定生産のために、種苗生産用餌料の必要性がますます大きくなっている [1]。一方で、大気圧プラズマによる農作物の生長促進に関する研究が広く行われている。そこで本研究では、二枚貝や甲殻類の餌料として用いられる珪藻 (*Chaetoceros gracilis*) に焦点を当て、プラズマが *C. gracilis* に与える影響について調べた。また、同時に培地に生成される OH ラジカル濃度を測定した。

実験方法

初期濃度が 7×10^4 cell/mL となるように、無菌化された *C. gracilis* を人工海水培地 (IMK, 10 mL) に添加して 1 週間培養した。大気圧プラズマ源において、キャリアガスとして流量 0.5 L/min の Ar ガスを用い、印加電圧を 2 kV としてプラズマを発生させた。*C. gracilis* が添加された培地に対して、照射時間を変化させながらプラズマを照射し、細胞密度を測定した。測定には、血球計算盤を用いた。また、プラズマ照射によって培地に生成される OH ラジカル濃度を、2 mmol/L のテレフタル酸二ナトリウム溶液を用いた化学プローブ法により測定した。

実験結果・考察

図 1 に、経過日数に対する *C. gracilis* の細胞密度を示す。照射時間が 480 s の条件における培養 5 日目の細胞密度は、未処理の条件のものと比較して 24% の増殖率を示した。図 2 に、プラズマ照射時間を変化させた際の培地の OH ラジカル濃度を示す。この結果より、照射時間に応じて培地の OH ラジカル濃度が増加すること

がわかる。培地とプラズマとの反応で生成された OH ラジカルや再結合反応により生成される過酸化水素などが、*C. gracilis* の増殖特性に影響を与えたことが示唆される。

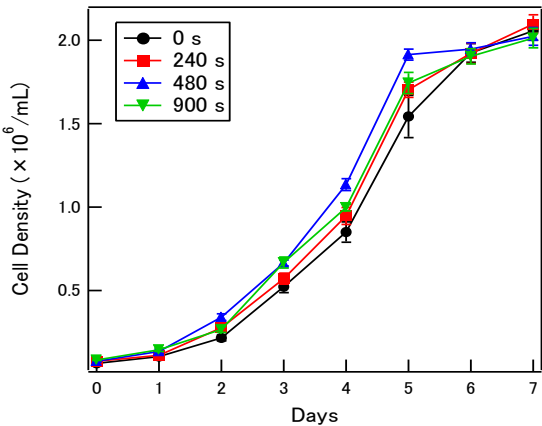


Fig. 1: Cell density as a function of culture time

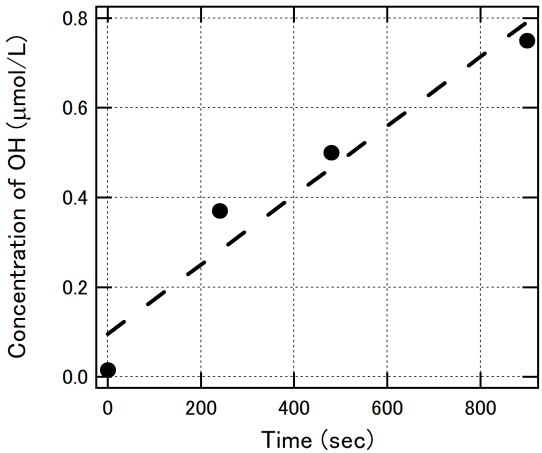


Fig. 2: Concentration of OH radical

謝辞

本研究で使用した *C. gracilis* は株式会社シードバンクにより無菌化された。

[1] S.Satoh, Nippon Suisan Gakkaishi **84**, 603 (2018)



電池を構成する緑藻への大気圧プラズマ照射

Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Green Algae in a Biophotovoltaic

○ 土取尚瑛, 高橋和生 (京都工芸繊維大学 電子システム工学専攻)

○Takaaki Tsuchitori, Kazuo Takahashi (Dept. of Electronics, Kyoto Institute of Technology)

E-mail: m4621025@edu.kit.ac.jp

1 研究背景

藻類はエネルギー源や食料源など多岐にわたる用途で利用される持続可能な資源であり、環境と調和した社会の実現に寄与することが期待される。本研究室では大気圧プラズマの照射によって藻類の増殖を促進する研究を行ってきた。しかし藻類に対するプラズマの具体的な作用は詳しく分かっておらず、増殖メカニズムは未解明である。本研究ではプラズマ照射が藻類に与える影響を調べるため、藻類を用いた電池 (Biophotovoltaic) を応用した。この電池は藻類の光合成等の代謝によって電力が生み出されるため、その電気的特性を通じて藻類の状態を把握できる。そこで、緑藻 (*Tetradesmus* sp.) を用いた電池の起電力を調べることでプラズマ照射が藻類に及ぼす影響を調査した。

2 実験方法

アクリル製の電池容器を作製し、アノード槽に緑藻懸濁液 (AF-6/2 培地)、カソード槽に AF-6/2 培地をそれぞれ 140 mL ずつ入れ、電池を構成した。構成した電池の開放電圧とアノード槽の pH を記録した。さらに、電池を 2 つ用意し、一方の緑藻懸濁液にプラズマを照射した (印加電圧: 3 kV, 照射時間: 3 min, ガス: Ar, ガス流量: 1 L/min)。これらの電池を 12 時間ごとに明暗が切り替わるインキュベータ内に入れ、開放電圧を電圧ロガーを用いて記録した。

3 実験結果・考察

図 1 に電圧値と pH の変化を示す。電池電圧と pH は明時に上昇、暗時に下降する周期的な変化を示し、電圧値と pH に相関 ($r = 0.83$) があることが分かった。pH の変化は緑藻の光合成

と呼吸によるものであることが知られている。またネルンストの式より電池電圧を pH で表すことができる。よって、緑藻の代謝が電圧を変化させることがわかった。

図 2 にプラズマ照射及び非照射の電池電圧値の推移を示す。プラズマを照射した方の電圧は処理なしのものに比べて、電圧値の変化 (peak-to-peak) が小さくなった。このことからプラズマ照射によって緑藻の活性、とりわけ光合成や呼吸に関わる酵素や細胞小器官の活性が弱められたことが示唆された。

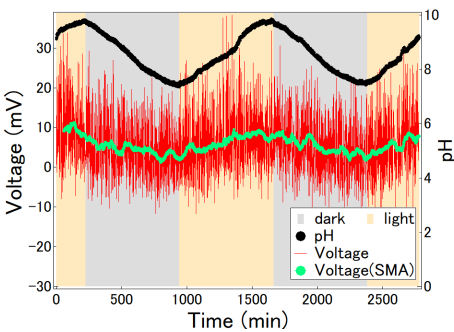


Fig. 1: Variation of voltage and pH with time under operation

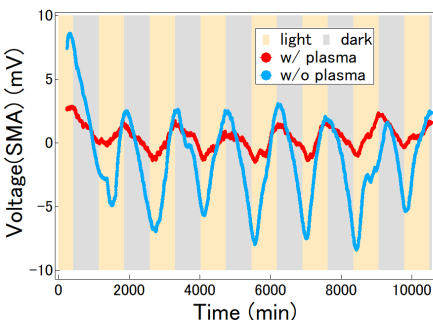


Fig. 2: Voltage variation with and without plasma treatment

謝辞

本研究で使用した緑藻 *Tetradesmus* sp. は株式会社シードバンクより提供された。

タマネギ中ポリフェノールへの
大気圧低温空気プラズマジェット照射効果

Effects of Atmospheric-Pressure Low-Temperature Air Plasma Jet Irradiation
on Polyphenol Content in Onions

徳島大理工¹, 徳島大生物資源²

○(B) 谷内 滉¹, 向井 理恵², 川上 烈生¹

Department of Science and Engineering, Tokushima Univ.¹,
Department of Bioscience and Bioindustry, Tokushima Univ.²

○Akira Taniuchi¹, Rie Mukai², Retsuo Kawakami¹

E-mail: taniuchi.akira@ee.tokushima-u.ac.jp

1. 背景と目的

機能性成分を多く含む食品を摂取する予防医療が注目されている. 我々はポリフェノールを多く含むタマネギに着目し, 大気圧低温空気プラズマジェットを局所的にタマネギへ30分間照射し3日間貯蔵すると, 各鱗茎層のポリフェノール量が増加することを見出した[1]. この増量原因として, 空気プラズマにより生成される寿命の長いNO₃⁻と考えるが, その詳細なポリフェノール増量機構は未解明である.

本研究は, 大気圧低温空気プラズマジェット照射により導入されるNO₃⁻がタマネギ中にどのように分布するのか明らかにしたことを報告する. また, 二次代謝物であるポリフェノール生産源であるタマネギ中グルコース量の変化も明らかにした. これらの結果を比較分析することにより, ポリフェノール増量機構モデルの構築を試みた.

2. 実験方法

本研究室で開発した大気圧低温空気プラズマジェットを用いた. タマネギをジェットノズルから10 mm離れた距離に置き, 装置内のガス圧を10⁴ Paまで減圧し, 流量を6 L/min, 最大6 kVのインパルス波を印加し, プラズマを30分間照射させた. その後, 暗室で3日間貯蔵(温度25 °C, 湿度90%以上)した.

タマネギ照射部の外層から内層, そして内層から外層向かって, 各可食部層をナンバリングしNO₃⁻濃度分布を分析した. NO₃⁻濃度はイオン電極法により評価した. タマネギ中の二次代謝物源のグルコース量は, 凍結乾燥したタマネギ粉末からE-kit ENZYTEC D-Glucose Sucrose D-Fructose (J. K. International Inc., Tokyo, Japan)により分析評価した.

3. 結果と考察

未照射のタマネギもNO₃⁻を有し, 各可食部層にNO₃⁻がほぼ一様に分布していた (Fig. 1). 大気圧低温空気プラズマジェットを照射すると, タマネギ中のNO₃⁻濃度は各可食部層において増加した. 特に, タマネギ内層(第4及び5番目層)においてNO₃⁻濃度が高い点が興味深い. タマネギへのプラズマ浸透深さ(数mm)だけでは説明できなく, タマネギ細胞間のplasmodesmaを通じ空気プラズマから導入されたNO₃⁻が拡散したと考える. また, タマネギ中のグルコース量は可食部のすべての部位(outer, middle, and inner parts)において, 未処理タマネギに比べ減少した.

これらの結果から, 空気プラズマにより導入されたNO₃⁻の存在が, タマネギ植物細胞のストレス感知転写因子を働かせ, 二次代謝物源のグルコースからシキミ酸回路等を経てポリフェノールが増産されたと考えられる.

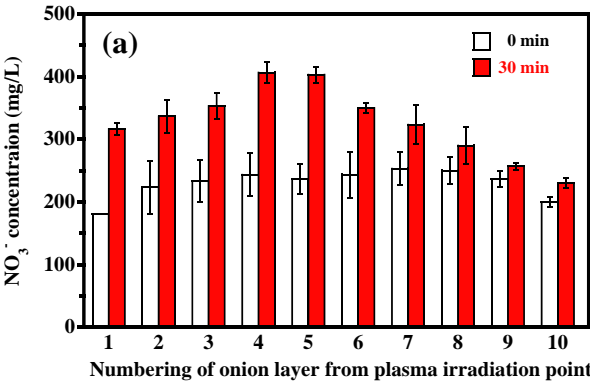


Fig. 1. NO₃⁻ concentrations in each layer of onions irradiated for 0 and 30min with air plasma.

参考文献

[1] 大橋 孝一, 十川 竜太郎, 橋村 寧々, 向井 理恵, 川上 烈生, 第84回秋季応用物理学会学術講演会, p. 07-052.

8 Plasma Electronics | Poster presentation : 8.5 Plasma phenomena, emerging area of plasmas and their new applications

[16p-P03-1~9] 8.5 Plasma phenomena, emerging area of plasmas and their new applications

[16p-P03-1]

Propagation characteristics of sub-atmospheric pressure Ar plasma launched from dielectric surface and its application to hydrophilic treatment of continuous porous dielectric materials

○(M2)Genki Kawanishi¹, Shogo Kazumori¹, Masaya Yamamoto², Jun-Seok Oh^{1,2}, Tatsuru Shirafuji^{1,2} (1.Osaka Metropol Univ., 2.Osaka City Univ.)

[16p-P03-2]

Discharge characteristics of an atmospheric-pressure plasma jet with the quartz-coated internal electrode

○(M1)Natsumi Sato¹, Tatsuru Shirafuji¹, Jun-Seok Oh¹ (1.Osaka Metropolitan Univ.)

[16p-P03-3]

Power evaluation of atmospheric-pressure surface-launched plasma using high-dV/dt pulse voltage driven by SiC MOS-FET

○(M1)Koji Kuroda¹, Shogo Kazumori¹, Genki Kawanishi¹, Jun Seok Oh¹, Tatsuru Shirafuji¹ (1.Osaka Metropolitan Univ.)

[16p-P03-4]

Plasma generation by gas-liquid discharge under atmospheric pressure and detection of its radicals with their environmental applications

○LIN GUAN¹, Yoshio Iwatani¹, Ryoko Asada¹, Masafumi Akiyoshi¹, Hiroto Matsuura¹ (1.Osaka Metr Univ.)

[16p-P03-5]

Artificial bone modified by a cold atmospheric-pressure plasma jet

○(M1)Kohei Yamashita¹, Hiroto Mori², Hiromitsu Toyoda³, Hiroaki Nakamura³, Toru Miwa^{3,4}, Kishiko Sunami³, Tatsuru Shirafuji^{1,2}, Jun-Seok Oh^{1,2} (1.Osaka Metro. Univ., 2.Osaka City Univ., 3.Osaka Metro. Univ. Med, 4.Kyoto Univ.)

[16p-P03-6]

Liquid treatment using a microplasma contactor employing gas-liquid separation by differential pressure

○Haruki Kato¹, Kazuaki Shimpō¹, Keisuke Yoshida², Takeomi Sawa², Syusuke Oka², Motoko Takaoka³, Jun-Seok Oh^{1,2}, Tatsuru Shirafuji^{1,2} (1.Osaka Metropol Univ., 2.Osaka City Univ., 3.Kobe Coll.)

[16p-P03-7]

Depolymerization of fucoidan using a microplasma contactor

○(M1)Kazuaki Shimpō¹, Haruki Kato¹, Keisuke Yoshida², Takeomi Sawa², Shusuke Oka², Jun-Seok Oh^{1,2}, Motoko Takaoka³, Tatsuru Shirafuji^{1,2} (1.Osaka Metropol. Univ., 2.Osaka City Univ., 3.Kobe Coll.)

[16p-P03-8]

Carbon dioxide decomposition using humid CO₂ plasmas

OHibiki Otobe¹, Pankaj Attri¹, Takamasa Okumura¹, Kunihiro Kamataki¹, Daisuke Yamashita¹,
Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ.)

[16p-P03-9]

Evaluation of Cu-EDTA Decomposition by Streamer Discharge in Contact with Liquid

Most Tauhida Tabassum¹, Yusuke Nakagawa¹, OFumiyoshi Tochikubo¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ.)

誘電体表面から射出される準大気圧 Ar プラズマの伝播特性と 連続多孔質誘電体の親水化処理への応用

Propagation characteristics of sub-atmospheric pressure Ar plasma
launched from dielectric surface and its application

to hydrophilic treatment of continuous porous dielectric materials

大阪公大工¹, 大阪市大工² ○(M2)川西 元輝¹, (M2)数森 祥悟¹,

(B)山本 雅也², 吳 準席^{1,2}, 白藤 立^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, Osaka City Univ.² ○Genki Kawanishi¹, Shogo Kazumori¹,

Masaya Yamamoto², Jun-Seok Oh^{1,2}, and Tatsuru Shirafuji^{1,2}

E-mail: si23532y@st.omu.ac.jp

プラズマ弾丸伝播型の大気圧プラズマジェット (APPJ)は、各種物質の表面親水化処理に多用されている。しかし、そのすべてはガラス管のノズルから射出される様式である。これに対し我々は誘電体板の裏面に高電圧パルス電圧を印加することで、表(おもて)面のヘリウム領域にプラズマ弾丸を生成させる方式(表面発射型プラズマ弾丸)を開発した。我々はこの方式を利用することで誘電体リアクター内に数十 mm 程度の容量を有するプラズマを生成し、連続多孔体である骨再生スキャフォールドの親水化処理を実現した[1]。

これまででは、高価ではあるが均一性の高い拡散プラズマの生成が容易なヘリウムを使用していた。しかし、産業応用上は、より安価なガスによる同等(またはそれ以上)の処理が望まれる。そこで我々はヘリウムよりも安価なアルゴンによる同等プロセスの可能性を調査している。その予備検討段階にて、大気圧のまま、ガスをヘリウムからアルゴンに変更する効果を調査したが、その放電の空間分布はヘリウムの場合のように拡散した均一性の高い分布にはならず、雷のようなリーダー状の放電となった。この放電形態は親水化処理などの応用では好ましくない。

この状況を改善する一つの方法として、大気圧 (101 kPa) よりもやや低圧の準大気圧 (明確な定義域はないが、10~90 kPa 程度とされている)を試みた。その結果、リアクター内部の圧力を 20 kPa 程度まで減圧することにより、Fig. 1 に示すような拡散したプラズマが得られた。この方式でヘリウムの場合と同等の親水化処理が可能であれば、従来の真空プラズマ方式に対する初期コストの抑制(真空ポンプは必要だが、それほど強力でなくてもよい)、ランニングコストの抑制(ヘリウムではなくアルゴン)というメリットを持つプロセスとなる。学術的には、今回の放電機構が大気圧のときの弾丸伝播と同じであるか否かが興味の対象となる。本報告では、放電状態の ICCD 撮影結果に基づいてその放電機構について議論する。さらに、各条件下で骨再生スキャフォールドを処理した場合の透水速度調査の結果に基づいて、本方式の親水化プロセスへの適用可能性について議論する。

謝辞: 本研究は、科研費 (19H01888, 20K20913, 23H01166), 名古屋大学低温プラズマ科学研究センターの助成を受けて行なわれた。

[1] R. Matoba, Y. Nishimura, J.-S. Oh, and T. Shirafuji, ISPlasma2021/ICPLANTS2021, 08pB08O (2021).

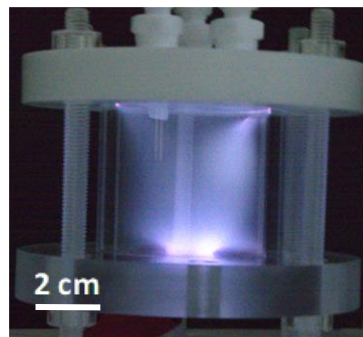


Fig. 1 Sub-atmospheric pressure (20 kPa) surface-launched Ar plasma.

石英被覆内部電極型大気圧プラズマジェットの放電特性

Discharge characteristics of an atmospheric-pressure plasma jet with the quartz-coated internal electrode

大阪公立大工 ○(M1)佐藤夏美, 白藤 立, 呉 準席

Graduate School of Eng. Osaka Metropolitan Univ., °Natsumi Sato, Tatsuru Shirafuji, Jun-Seok Oh

E-mail: sk24427y@st.omu.ac.jp

大気圧プラズマジェットは、大気との相互作用により反応性が非常に高い短寿命の活性酸素素種 (RONS: reactive oxygen and nitrogen species) を対象物に吹き付けることが可能なプラズマ源である。さらにガス温度が常温であるため生体への照射が可能であり医療応用に向けて広く使われている。我々はプラズマを用いたがん治療や骨再生に注目して研究を進めている。田中らの研究では、Plasma activated medium (PAM) を作製して、がん細胞の酸化ストレスによるアポトーシスが誘導されることを紹介した [1]。プラズマがん治療において活性酸素は最も重要な因子であることを示唆している。そこで我々は石英被覆内部電極型のプラズマジェットを提案、従来のプラズマジェットより多くの短寿命活性種の供給を図った。その一環として本装置の放電特性を明らかにする。

今回用いたジェットは、Fig. 1 に示す通り石英被覆内部電極と外側に接地電極が設けられている [2]。石英で被覆されたナイフエッジ構造の平板電極が、ガラス管の中に差し込まれている。電極をナイフエッジ構造にすることで周方向の石英管との距離が変化し、電場強度が不均一になるため放電しやすいと考えられる。石英管の先端は縮径されており、縮径部分には接地電極が巻きつけられている。また石英管先端を縮径していることで、そこに巻き付けられている接地電極と内部の高電圧側電極との距離が近くなり放電しやすい。垂直方向にチューブがついておりガスを封入することができる。これらの理由で放電開始電圧が低くなることが期待される。実験では主に He ガスを使用した。放電特性を調べるため、放電開始電圧と維持電圧、プラズマの弾丸電流、発光分光を測定した。放電開始電圧の周波数及びガス流量依存性を Fig. 2 に示す。従来のプラズマジェット (完全誘電体放電方式) に比べて開始電圧が低い。周波数による開始電圧の差は小さいが、60 kHz で開始電圧が抑えられている傾向がある。発表では、維持電圧、プラズマの弾丸電流、発光分光、活性種を見積もった結果をまとめて報告する。

【参考文献】 [1] H. Tanaka, M. Hori. *Plasma Fusion Res.* **97**, 119-122 (2021).

[2] プラズマ発生装置およびプラズマ発生方法 特許番号/登録番号: 7014612 (2022).

【謝辞】本研究では、株式会社オーク製作所が製作したプラズマ源を使用して行った。

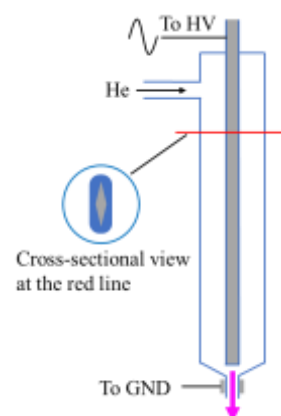


Fig. 1 Schematic diagram of plasma jet with the quartz-coated internal electrode.

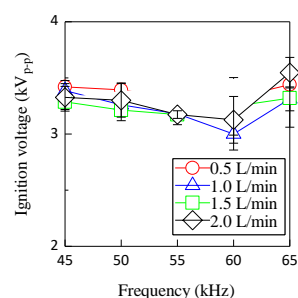


Fig. 2 Ignition voltage as depended on the frequency and gas flow rate.

SiC MOS-FET による高 dV/dt のパルス電圧を用いた 大気圧面発射型プラズマの電力評価

Power evaluation of atmospheric-pressure surface-launched plasma using high- dV/dt pulse voltage driven by SiC MOS-FET

大阪公大工, ○(M1)黒田 幸司, (M2)数森 祥悟, 川西 元輝, 呉 準席, 白藤 立
Osaka Metropolitan Univ. ○Koji Kuroda, Shogo Kazumori, Genki Kawanishi,
Jun-Seok Oh, and Tatsuru Shirafuji
E-mail: sk24583c@st.omu.ac.jp

ヘリウムガスを用いた低温大気圧プラズマジェットは、プラズマ弾丸という局所的なイオン化領域の伝搬によって形成されていることが知られている。このプラズマ弾丸は、一般には、ガラス管を用いた DBD のノズルから発射され、大気中に放出されたヘリウムガスジェットの中を伝播する。我々は、プラズマ弾丸の新たな発射形態として、平面からの発射が可能であることを見出した[1]。これまでに、Fig. 1 に示す実験系を用いて、その基本特性として dV/dt 依存性を調査し、 dV/dt が大きいほど弾丸の発光強度が強くなることを明らかにした [2]。そのときの最大 dV/dt は Si IGBT をスイッチとして用いた場合の $36 \text{ kV}/\mu\text{s}$ であった。その後、さらに高い dV/dt の効果を調査するべく、SiC MOS FET ($dV/dt = 117 \text{ kV}/\mu\text{s}$) を用いた場合の弾丸の発射・伝播特性の調査を開始した [3]。

Fig. 2 は、Si IGBT と SiC MOS FET を用いたときのプラズマ弾丸を ICCD カメラで撮影した結果であり、SiC MOS FET を用いて得られる弾丸の方が発光強度が強いことがわかる。本報告では、この発光強度の増強が、単に投入電力の増加によるものなのか、それとも電離・励起効率の向上によるものなのかを検討した結果について報告する。

謝辞：本研究は科研費 (23K25863), 名古屋大学低温プラズマ科学研究センターの助成を受けて行われた。

- [1] R. Matoba, Y. Nishimura, J.-S. Oh, and T. Shirafuji: ISPlasma2021/IC-PLANTS 2021, 08pB08O (2021).
[2] 松本侑, 川西元輝, 白藤立, 呉準席: 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-A309-7 (2023).
[3] 白藤立, 黒田幸司, 松本侑, 川西元輝, 数森祥悟, 呉準席: 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 22a-12G-5 (2024).

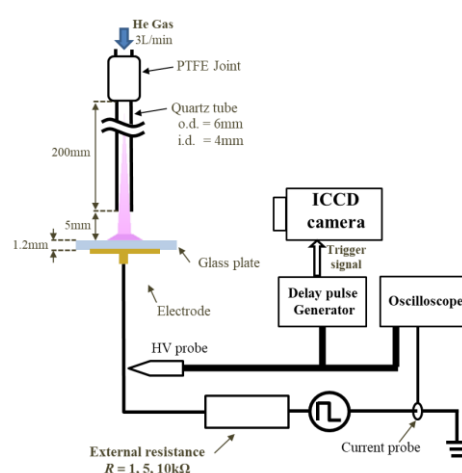


Fig. 1 Experimental systems for ICCD photography.

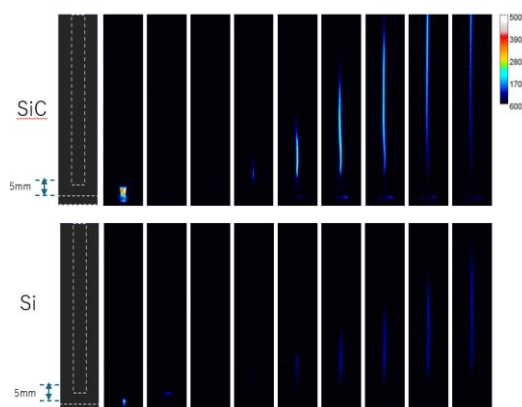


Fig. 2 Comparison of sequences every $0.6\mu\text{s}$.

大気圧下での気液放電によるプラズマ生成とそのラジカルの検出および 環境応用への展開



Plasma generation by gas-liquid discharge under atmospheric pressure and
detection of its radicals with their environmental applications

大工大¹, 関 林¹, 岩谷 良郎¹, 朝田 良子¹, 秋吉 優史¹, 松浦 寛人¹

Osaka Metr, Univ.¹, G.Lin¹, Y.Iwatani¹, R.Asada¹, M.Akiyosi¹, H.Matsuura¹

E-mail: sl23756j@st.omu.ac.jp

Introduction: In recent years, the generation and application of plasma at atmospheric pressure has attracted attention. While its application aspects are expanding, it is required to be produced in a wide range and low cost. It will be especially important to address environmental and bio-applications. Therefore, in this experiment, we focus on the generation of plasma by liquid surface discharge and study its application to environmental applications, especially on water treatment. We used needles that can enhance the dielectric strength as electrodes and set them above the liquid surface to generate plasma by discharging.

Experiments: In addition, by reading and referring to Pro. Lim's prior studies, we set up grounding electrodes in and below the liquid to investigate the generation of radicals. Through experimentation, it was calculated that when the grounding electrode is placed outside of the water, more power is consumed by the discharge than when it is placed in the water. It was thought that gap discharges and corona discharges between the electrode and the water, then occurs much power was consumed.

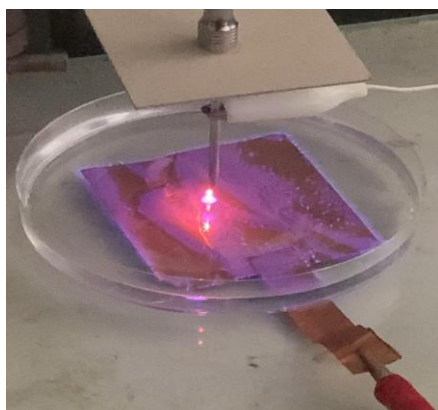


Figure1. Gap discharge and corona discharges occurred when the grounding electrode is placed below the water.

By suppressing this discharge, power consumption can be reduced. We believe that it is possible to reduce the amount of power consumed by suppressing such discharges, thereby achieving conditions for low-cost plasma manufacturing.

Thereafter, we will test the effect of *E. coli* and river water on water treatment and bioactivation by irradiating them with electrical discharges.

Acknowledgments : This work was supported by the ZE Research Program, IAE (ZE2024B-9), and the joint usage / research program, cLPS(24037).

低温大気圧プラズマジェットを用いた人工骨の親水処理

Artificial bone modified by a cold atmospheric-pressure plasma jet

大阪公立大工¹, 大阪市大工², 大阪公立大医³, 京大医⁴ ○(M1)山下 晃平¹, 森 優斗²

豊田 宏光³, 中村 博亮³, 三輪 徹^{3,4}, 角南 貴司子³, 白藤 立^{1,2}, 吳 準席^{1,2}

¹Graduate School of Eng., Osaka Metropolitan Univ., ²School of Eng., Osaka City Univ.,

³Graduate School of Med., Osaka Metropolitan Univ., ⁴Graduate School of Med., Kyoto Univ.

○Kohei Yamashita¹, Hiroto Mori², Hiromitsu Toyoda³, Hiroaki Nakamura³,

Toru Miwa^{3,4}, Kishiko Sunami³, Tatsuru Shirafuji^{1,2}, Jun-Seok Oh^{1,2}

E-mail: sk24509u@st.omu.ac.jp

骨折や腫瘍、感染などの疾患で失われ自己修復することが難しい骨欠損の治療に人工骨が使用されている。患者自身の正常な骨組織から採取した自家骨を用いることが理想であるが、二次侵襲や量的な制限もあることから、自家骨に変わり人工骨が広く用いられている。生体の微細構造を模倣したリン酸カルシウム系セラミックスなどの人工骨が開発されているが、人工骨を足場に生体に存在する骨形成細胞が浸潤し骨誘導能を付加することが良好な治癒には重要である。従来の人工骨は撥水性を持っているため細胞が定着しにくく、一般的には化学薬品を用いた表面処理を施してから使用される。本報では人工骨の表面処理において化学薬品の代わりに低温大気圧プラズマジェットを用いた結果を報告する。

一般的なプラズマを用いた物質の表面処理は、表面にヒドロキシル基を形成することで、親水性を付与する。人工骨の表面に対しても低温大気圧プラズマ中に生成される酸素ラジカル ($\bullet\text{OH}$ 及び $\bullet\text{O}$) が結合し、ヒドロキシル基が形成されることが考えられる。実験では、水接触角計、X線光電子分光器 (XPS)、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて市販の人工骨 (ハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), NEOBONE®) に対してプラズマ照射を行い(Fig. 1)、その後の表面の親水性、化学組成、物理的な影響を詳しく調べた。プラズマの照射条件は、ノズルからの距離 5.0 mm、ヘリウムガス流量 1.5 L/min に固定して行った。水接触角の結果を Fig. 2 に示す。未処理の場合水接触角は 115°程度であり撥水性を示していたが、7 秒の照射で約 25°まで低下し親水性が確認できた。XPS の結果、その表面からはより高い酸素 (O1s) のピークが観測された。一方、SEM の観察では、物理的な三次元連通気孔構造 (直径 150 μm 前後の多数の気孔同士が、直径平均 40 μm の大きな気孔間連通部により、骨補填材全体にわたって気孔がつながった三次元連通気孔構造) の変化などは観察されなかった。本研究は、医工連携の支援を受けて行われた。

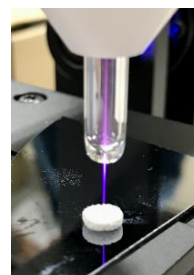


Fig. 1 A photograph of plasma treatment for artificial bone.

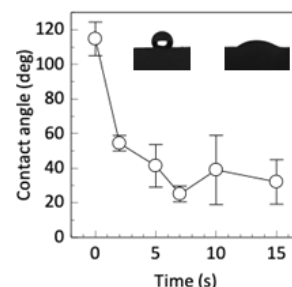


Fig. 2 WCA as depended on the plasma treatment time up to 15 s.

差圧による気液分離を援用した マイクロプラズマコンタクタによる液体処理

Liquid treatment using a microplasma contactor employing gas-liquid separation by differential pressure

大阪公大工¹, 大阪市大工², 神戸女学院大³ [○](M2)加藤 晴輝¹, (M1)新歩 和明¹,
(B4)吉田 佳祐², (B4)澤 毅臣², (B4)岡 秀亮², 呉 準席^{1,2}, 高岡 素子³, 白藤 立^{1,2}

Osaka Metropol. Univ.¹, Osaka City Univ.², Kobe Coll.³

[○](M2) Haruki Kato¹, (M1) Kazuaki Shimpō¹, (B4) Keisuke Yoshida², (B4) Takeomi Sawa²,
(B4) Syusuke Oka², Motoko Takaoka³, Jun-Seok Oh^{1,2}, Tatsuru Shirafuji^{1,2}

E-mail : si23540x@st.omu.ac.jp

大気圧下での低温プラズマに関する研究の発展により、液中・液界面プラズマを利用した水洗浄や有機物分解などの液体処理技術に関して多くの研究が行われてきた[1]。将来的に、プラズマを利用した液体処理技術を実用化するには高効率化や大容量化が不可欠である。プラズマを利用した液体処理の場合、プラズマから供給される反応性の高い活性種は気相中で容易に消費される上、液面に到達した活性種も液界面のごく近傍でしか効果を発揮しない。この事情を考慮すると、①液体とプラズマが可能な限り接近していること②液体の体積をV、プラズマ液界面の面積をSとしたときS/V比が大きい(液体の厚みが薄い)ことが望ましいと考えられる。

我々はFig. 1に示すようなDBD埋め込み型マイクロプラズマコンタクタによりその具現化を試みた[2]。液体が貫通孔に侵入することを防ぐため、PTFEパンチングシートを積層し原理実証を行なった。しかし、プラズマによりPTFEシートが10分ほどで親水化されてしまうことから撥水材料を利用した長時間の液体の漏れ防止は困難であった。そこで我々は、Fig. 2に示すように電極で仕切られた2つの空間に圧力差を付与することで液体の漏れを防ぐ方式を試みた。ただし、この方式で極薄液体処理を行う際に、気泡が液体側に噴き出す圧力差になると、放電孔のプラズマと接触する液体が吹き飛ばされ、本末転倒となる可能性もある。発表では気泡発生軽減に向けた取り組みに関して報告する。

謝辞：本研究は JST A-STEP (JPMJTR20UK), JST OPERA (JPMOPI1843), 科研費(19H01888, 20K20913, 23H01166), 名古屋大学低温プラズマ科学研究センターの助成を受けて行なわれた。

[1] 安岡康一:電気学会論文誌 A 129, 15 (2009).

[2] 白藤立他:第70回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-A402-2 (2023).

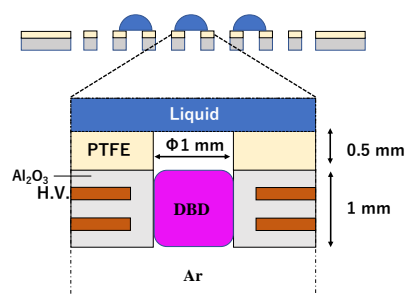


Fig. 1 Cross section of a microplasma contactor using a PTFE perforated sheet.

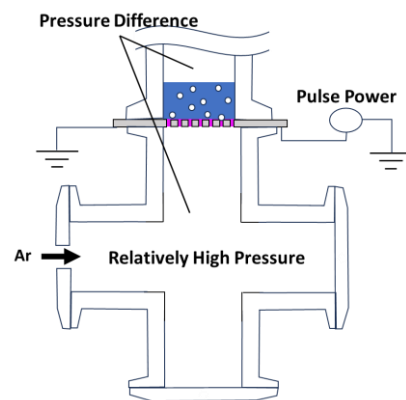


Fig. 2 Cross section of a microplasma contactor employing gas-liquid separation using differential pressure.

マイクロプラズマコンタクターを用いた フコイダンの低分子量化

Depolymerization of fucoidan using a microplasma contactor

大阪公大工¹, 大阪市大工², 神戸女学院大³, [○](M1)新歩 和明¹, (M2)加藤 晴輝¹,
(B4)吉田 佳祐², (B4)澤 毅臣², (B4)岡 秀亮², 呉 準席^{1,2}, 高岡 素子³, 白藤 立^{1,2}

Osaka Metropol. Univ.¹, Osaka City Univ.², Kobe Coll.³

[○](M1) Kazuaki Shimpō¹, (M2) Haruki Kato¹, (B4) Keisuke Yoshida², (B4) Takeomi Sawa²,
(B4) Shusuke Oka², Motoko Takaoka³, Jun-Seok Oh^{1,2}, Tatsuru Shirafuji^{1,2}

E-mail : sk24500r@st.omu.ac.jp

フコイダンは海藻から抽出される多糖類で硫酸基を多く含む特徴を持ち、抗血液凝固作用、抗腫瘍作用、抗アレルギー作用など、多くの生理活性作用を持つ[1]。さらに、低分子化されたフコイダンは高分子フコイダンに比べてより顕著な生理活性作用をもたらすことが報告されている[2]。これまでに我々は低分子量化の方法として、非熱的に高速で化学反応を進行させることのできるプラズマによるラジカル反応を低分子量化に応用することに取り組んできた[3]。本研究ではDBD埋め込み穴あき電極を用いたFig. 1の方式(マイクロプラズマコンタクター方式)でフコイダンの低分子量化を行った。この方式のコンセプトは、①プラズマからの直接的な作用が及ばない液体深部を可能な限りなくす、②プラズマから液面に輸送されるラジカルの損失を抑制するために、プラズマと液の距離を可能な限り接近させる、③放電電圧を可能な限り小さくする、④液厚の極薄化によるスループットの低下は並列化で対応する(将来展望)、というものである。その際、孔への液体侵入を阻止するために、液体接触面に PTFE パンチングシートを積層した。

Fig. 1 の方式で濃度 1.0 mg/mL のフコイダンを 3 分間処理した結果を Fig. 2 に示す。3 分間の処理によって、分子量が 10^6 Da あったフコイダンから 10^3 – 10^4 のフコイダンを生成できたことが確認できる。また、周波数を増加させることで、低分子量のピークが増加することも確認できた。発表では、濃度の異なるフコイダンにこの方式を適用させた結果についても報告する。

謝辞: 本研究は JST A-STEP (JPMJTR20UK), JST OPERA (JPMOPI1843), 科研費(19H01888, 20K20913, 23H01166), 名古屋大学低温プラズマ科学研究センターの助成を受けて行なわれた。

[1] K.K.A. Sanjeeva and Y.-J. Jeon: Mar. Drugs 19, 284 (2021).

[2] Z. Zhang et al: Mar. Drugs 11, 81 (2013).

[3] 加藤晴輝他: 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 22p-A309-15 (2023).

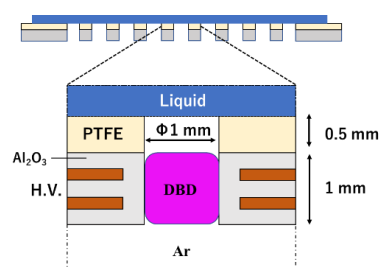


Fig.1 Cross section of a microplasma contactor.

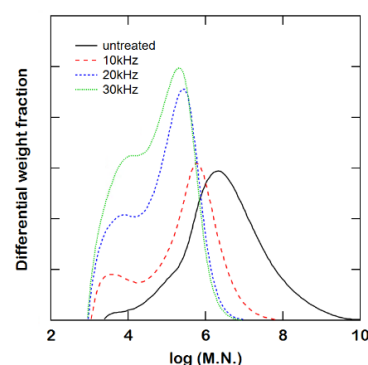


Fig.2 Molecular weight distribution of 1 mg/mL fucoidan treated with plasma at different frequencies (10kHz, 20kHz, 30kHz).

湿潤 CO₂ プラズマを用いた二酸化炭素分解

Carbon dioxide decomposition using humid CO₂ plasmas

九州大学¹ ○(M1)乙部 響¹, Pankaj Attri¹, 奥村 賢直¹, 鎌滝 晋礼¹,

山下 大輔¹, 板垣 奈穂¹, 古閑 一憲¹, 白谷 正治¹

Kyushu Univ.¹, ○Hibiki Otobe¹, Pankaj Attri¹, Takamasa Okumura¹, Kunihiro Kamataki¹,

Daisuke Yamashita¹, Naho Itagaki¹, Kazunori Koga¹, and Masaharu Shiratani¹

E-mail: koga@ed.kyushu-u.ac.jp

近年、カーボンニュートラルを目指すために様々な CO₂ 貯蔵法と転換法が提案されている[1,2]。我々はこれまで、ストリーマプラズマリアクターを用いて CO₂ や N₂ を植物栄養素に変換する研究を行ってきた[3]。本検討では、ストリーマプラズマリアクターを用いた CO₂ 変換の高効率化に焦点を絞り、プラズマ処理槽に導入する前の CO₂ を超純水でバブリングし、加湿処理後に CO₂ 変換を行い、湿潤ガスと乾燥ガスを用いた場合の CO₂ 変換効率を比較した。電極はステンレス製の針電極を用いた。アーク遷移を防ぐため、接地した水に底を浸けたフラスコをプラズマ処理槽とした。針電極とフラスコ内底面の距離は 1mm とした。針電極には周波数 24kHz, 12kV_{pp} の正弦波電圧を印加した。処理時間は 2 分、5 分 10 分とした。気体組成の分析には FT-IR を用いた。Fig. 1 に湿潤 CO₂ ガス(Humid CO₂)または乾燥 CO₂ ガス(Dry CO₂)を用いた場合の CO₂ 変換率を示す。図で示すように、湿潤 CO₂ は乾燥 CO₂ とともに、処理時間とともに CO₂ 変換率は増加し、湿潤 CO₂ の変換率が、乾燥 CO₂ よりも 2 倍程度高いことを明らかにした。以上の結果は、プラズマ処理による CO₂ 変換において、処理対象である CO₂ ガスの湿度が重要であることを示す。この要因としては、プラズマ処理による CO₂ 変換によって生成される CO が、通常は酸素原子との逆反応 (CO+O→CO₂) により CO₂ へ戻るのに対し、処理領域に存在する H₂O が多い高湿度下ではプラズマ処理で生成される H₂O 由来の分子が CO₂ 由来の O と反応し、逆反応を阻害する結果、変換率が向上されるためと考えられる。発表では、変換エネルギー効率を含む結果および考察、さらに作用機序の詳細な検討を議論する。

[1] R. Snoeckx, A. Bogaerts, Chem. Soc. Rev. 2017, 46, 5805.

[2] A. Bogaerts, G. Centi, Front. Energy Res. 2020, 8, 111.

[3] P. Attri, T. Okumura, N. Takeuchi, K. Kamataki, K. Koga and M. Shiratani. Front. Phys. 2023, 11,1211166.

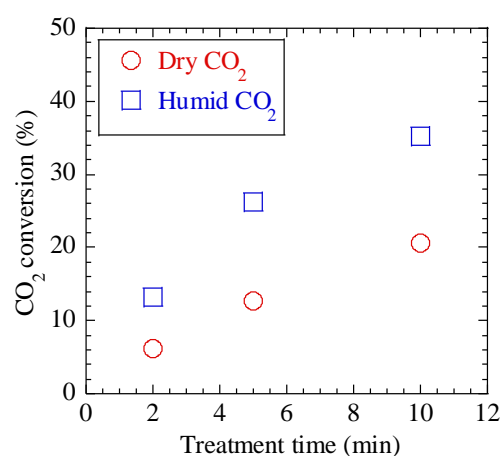


Fig.1. CO₂ conversion versus treatment time for dry CO₂ and humid CO₂

Evaluation of Cu-EDTA Decomposition by Streamer Discharge in Contact with Liquid

Tokyo Metropolitan Univ., Most Tauhida Tabassum, Yusuke Nakagawa, [○]Fumiyoshi Tochikubo
E-mail: tochi@tmu.ac.jp

Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) is a complexing agent used in the electroplating, printing and dyeing industries to increase the solubility and stability of heavy metal ions. EDTA reacts with metal ions to form metal complexes. As these metal complexes are chemically stable, it is difficult to remove them by conventional methods such as membrane separation, chemical precipitation, adsorption and ion exchange, and metal complex degradation using advanced oxidation process has been investigated. Although OH can be produced directly in gas discharges, most OH is converted to H_2O_2 and the proportion of OH reaching the liquid surface is very small. It is also unclear how much OH reaching the liquid surface can contribute to the decomposition of metal complexes. In this study, the efficiency of metal complexes decomposition by streamer discharges generated on the water surface was evaluated.

A needle electrode with an outer diameter of 1.7 mm or a disc electrode with 61 needles with an outer diameter of 1.2 mm was placed 5 mm above the liquid surface, to which a positive pulse voltage (frequency 300 pps, pulse width 30 ns) was applied to generate a streamer discharge. An aqueous Cu-EDTA solution with a volume of 50 mL and a concentration of 0.3 mmol/L was prepared in an acrylic vessel. Air or Ar flowed into the acrylic vessel. Magnetic stirrer was used to enhance the reactions at plasma-liquid interface. Changes in Cu-EDTA concentration were measured using HPLC; H_2O_2 , NO_2^- , NO_3^- and O_3 were detected using water inspection test kits and a UV-visible spectrophotometer. The OH yield was estimated using a colorimetric method with disodium terephthalate.

Fig. 1 shows photographs of streamer discharges with single needle and multi-needle disc electrodes. Typically, the peak applied voltage was 14-15 kV and the power was around 0.99 W for the needle electrode and 0.9 W for the multiple needle disc electrode. Fig. 2 shows the detection of Cu-EDTA by HPLC. The obtained energy efficiencies for the Cu-EDTA treatment were 16 mmol/kWh for air discharge with multi-needle disc electrodes and magnetic stirrers and 15 mmol/kWh for Ar discharge under similar experimental conditions. These energy efficiencies were not high, but were at least as high as those obtained with ozonation. It was confirmed that OH decomposes Cu-EDTA in Ar discharges, whereas OH and O_3 contribute to Cu-EDTA decomposition in air discharges. The amount of OH reaching the liquid surface evaluated from sodium terephthalate indicated that most of the OH reaching the liquid surface contributes to Cu-EDTA decomposition. Therefore, it can be assumed that the degradation of Cu-EDTA can be sufficiently improved by more efficient OH supply.

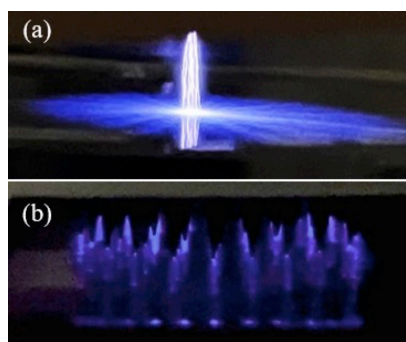


Fig.1 Pictures of air discharges with (a) needle electrode, (b) multiple needle disc electrode.

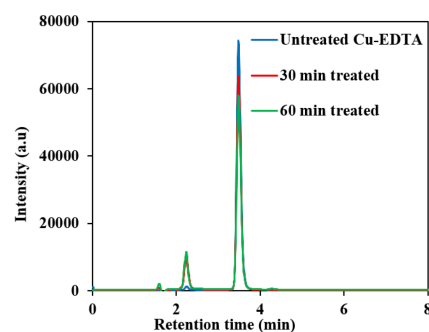


Fig.2 Detection of Cu-EDTA with HPLC.

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.5 Plasma phenomena, emerging area of plasmas and their new applications

[18p-A32-1~19] 8.5 Plasma phenomena, emerging area of plasmas and their new applications

[18p-A32-1]

[The 56th Young Scientist Presentation Award Speech] Promotion of low-temperature CO₂ methanation by plasma-derived atomic hydrogen

○Daeyeong Kim¹, Shinya Kim², Tomohiro Nozaki¹ (1.Tokyo Tech., 2.Osaka Univ.)

[18p-A32-2]

Role of molecular sieves in plasma-assisted methanation

○Susumu Toko¹, Takamasa Okumura², Kunihiro Kamataki², Kosuke Takenaka¹, Kazunori Koga², Masaharu Shiratani², Yuichi Setsuhara¹ (1.Osaka Univ., 2.Kyushu Univ.)

[18p-A32-3]

Measurement of Enhancement Factor by Laser-Arc Superposition in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Molten Iron

○Hitoshi Muneoka¹, Tsuyohito Ito¹, Kazuo Terashima¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[18p-A32-4]

Study on the plasma spray rectification index for optimized production of Si nanoparticles with an enhanced LiB performance

○Masashi Dougakiuchi¹, Mizuki Yamanaka², Toshimi Tanaka³, Akira Takeuchi³, Kenichi Fukuda¹, Makoto Kambara² (1.Shimane Inst. for Industrial Technology, 2.Osaka Univ., 3.Takeuchi Electric)

[18p-A32-5]

Evaluation of ionic conductivity of solid electrolyte LiPON film and application to Li-Ion Batteries

○Masayuki Ishihara¹, Tomoki Omae¹, Tomohisa Nakada¹, Ryoto Niwa¹, Reon Yokoi¹, Keigo Terada¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

[18p-A32-6]

Synthesis of anode active material for lithium-ion secondary battery intercalating Lithium-ion using inductively coupled plasma enhancement

○Tatsuyuki Satoh¹, Masae Komatsu¹, Takumi Ohori¹, Norihiro Shimoi¹ (1.Tohoku Inst)

[18p-A32-7]

Influence of pH on gases generated by atmospheric-pressure plasma-induced electrolysis

○(M2)Kotaro Shiratsuchi¹, Naoki Shirai¹, Koichi Sasaki¹ (1.Hokkaido Univ.)

[18p-A32-8]

The role of oxygen gas in self-organized luminous pattern formation in atmospheric-pressure DC glow discharge

○(D)Toshiaki Miyazaki¹, Koichi Sasaki¹, Naoki Shirai¹ (1.Hokkaido Univ.)

[18p-A32-9]

Measurement of short-lived reactive oxygen species generated by an atmospheric-pressure plasma jet using methylene blue solution

○Yamato Torii¹, Yuki Jonen², Hirofumi Kurita³, Tatsuru Shirafuji^{1,2}, Jun-Seok Oh^{1,2} (1.Osaka Metro. Univ., 2.Osaka City Univ., 3.Toyohashi Univ. of Tech.)

[18p-A32-10]

Mechanism of microdroplet formation by the interaction between dielectric barrier discharge and liquid

○(D)Ryosuke Watanabe¹, Natsuki Sugata¹, Daisuke Yoshino¹ (1.TUAT)

[18p-A32-11]

Dependence of synthesized phenol concentration on working gas species in benzene-phenol conversion using atmospheric-pressure plasma-liquid interaction

○Yuto Robert Hayashi¹, Yoshinobu Inagaki¹, Satoru Takakusagi², Koichi Sasaki¹, Naoki Shirai¹ (1.Hokkaido Univ., 2.Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.)

[18p-A32-12]

Gas dependence of the production of reactive oxygen and nitrogen species in plasma-activated water

○(M2)Naoki Azuma¹, Souma Hosoi², Tatsuru Shirafuji^{1,2}, Jun-Seok Oh^{1,2} (1.Osaka Metro Univ., 2.Osaka City Univ.)

[18p-A32-13]

Investigation of Carbon Sulfonation Mechanism by Plasmas in Contact with Liquid

○(DC)SIQI DENG¹, Kaixun Yao¹, Manabu Kodama¹, Katsuyuki Takahashi², Kosuke Tachibana³, Junko Hieda⁴, Oi Lun Li⁵, Nozomi Takeuchi¹ (1.Tokyo tech, 2.Iwate Univ., 3.Oita Univ., 4.Nagoya Univ., 5.Pusan National Univ.)

[18p-A32-14]

Bullet propagation characteristics in surface-launched Ar plasma bullet

○(M2)Shogo Kazumori¹, Genki Kawanishi¹, Mizuki Yoshimoto², Jun-Seok Oh^{1,2}, Tatsuru Shirafuji^{1,2} (1.Osaka Metropol.Univ., 2.Osaka City Univ.)

[18p-A32-15]

Evaluation of the effective range of reactive oxygen species of plasma source with a residual gas collecting system

○Rui Kazuhara¹, Tatsuru Shirafuji¹, Jun-Seok Oh¹ (1.Osaka Metropol Univ.)

[18p-A32-16]

Decomposition of High-Concentration Toluene in High-Humidity Air using Two-Layer Dielectric Barrier Discharge

○Daiki Hirose¹, Taiki Osawa¹, Yuki Sumiya¹, Akane Yaida¹, Akitoshi Okino¹ (1.Tokyo Tech)

[18p-A32-17]

Discharge characteristics of atmospheric nitrogen plasma using a microplasma array electrode in open-air

○(D)Keishi Yanai^{1,2}, Fumiya Taniguchi³, Tatsuru Shirafuji^{1,3}, Jun-Seok Oh^{1,3} (1.Osaka Metropol. Univ., 2.Asahi Polyslider Co., Ltd., 3.Osaka City Univ.)

[18p-A32-18]

Activation of low work function material surfaces by electron irradiation and hydrogen plasma exposure

○Shinsaku Inoue¹, Yuya Inokuchi¹, Mamiko Sasao², Motoi Wada², Gilles Cartry³, Raval Om³, Haruhisa Nakano⁴ (1.Doshisha Univ., 2.Org. R&D. Doshisha Univ., 3.Aix-Marseille Univ., 4.NIFS)

[18p-A32-19]

Examination of electron collision cross section set for O₂

○Satoru Kawaguchi¹, Kazuhiro Takahashi¹, Kohki Satoh¹ (1.Muroran I.T.)

プラズマ生成原子状水素による低温 CO₂ メタネーションの促進 Promotion of low-temperature CO₂ methanation by plasma-derived atomic hydrogen

○金 大永¹, 古川 森也², 野崎 智洋¹

Tokyo Tech.¹, Osaka Univ.²

○Dae-Yeong Kim¹, Shinya Furukawa², Tomohiro Nozaki¹

E-mail: kim.d.as@m.titech.ac.jp

プラズマ触媒と称される非平衡プラスと触媒を組み合わせた複合反応は、化学プロセスの電化を基盤とし、既存の熱触媒に対する有望な代替技術として注目されている¹。非平衡プラズマは、高エネルギー電子と基底状態分子の非弾性衝突によって、熱的には生起できないプラズマ活性種（イオン、ラジカル、および振動励起分子など）を生成する。これらが触媒表面で反応することで、速度論的あるいは熱力学的な制限を打開し、プロセスを大きく改善する可能性を持っている。しかし、非平衡プラズマと触媒の相互作用は十分に理解されていない。プラズマ触媒に使用されるテーラード触媒の合理的設計のためには、演繹的な考察に基づき、プラズマおよび触媒表面における吸着種の挙動、すなわち反応機構に対して科学的に理解する必要がある。

本研究では、熱およびプラズマ条件で Ni/Al₂O₃ に対する CO₂ メタネーション (CO₂ + 4H₂ = CH₄ + 2H₂O, ΔH_{298K} = -165 kJ mol⁻¹) の比較研究を実施し、プラズマ条件で CH₄ 収率を大きく向上できるとともに反応機構を解明した。そのために、速度論的解釈、in situ プラズマ触媒反応分析および DFT 計算を行った。その結果、プラズマで生成される原子状水素が CO₂ メタネーション反応促進の骨子であることが明らかになった。熱条件の場合、Langmuir-Hinshelwood 経路を通じて反応が行われるが、

プラズマ条件では、原子状水素が Eley-Rideal 経路を促進し、フォルメート分解反応（律速過程）に対するエネルギー障壁を 82 kJ mol⁻¹ から 59 kJ mol⁻¹ へ低下させ (Fig. 1)、低温で CO₂ メタネーションを促進することを明らかにした。

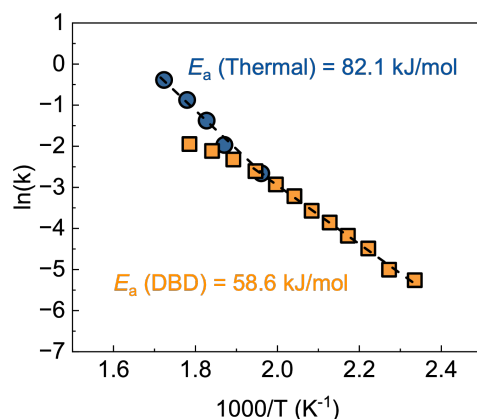


Fig. 1 Arrhenius plot under thermal and DBD conditions over Ni/Al₂O₃ extracted using a fixed bed reactor. Reaction condition: Total flow rate = 500 mL min⁻¹ (STP), H₂/CO₂ = 4, WH SV = 5000 cm³ g⁻¹ h⁻¹ (STP), Pressure = 80 kPa, DBD power = 20 W.

謝辞

本研究は JST CREST (JPMJCR19R3) の支援を受けて行われた。

参考文献

1. T Nozaki, D-Y Kim, X Chen: Plasma-enabled electrification of chemical processes toward decarbonization society, Jpn J Appl Phys, 63, 030101(12pp), 2024.

プラズマ支援メタネーションにおけるモレキュラーシーブの役割

Role of molecular sieves in plasma-assisted methanation

阪大接合研¹, 九大シス情²

〇都甲 将¹, 奥村 賢直², 鎌滝 晋礼²,

竹中 弘祐¹, 古閑 一憲², 白谷 正治², 節原 裕一¹

Osaka Univ.¹, Kyushu Univ.²,

〇Susumu Toko¹, Takamasa Okumura², Kunihiro Kamataki², Kosuke Takenaka¹,

Kazunori Koga², Masaharu Shiratani², Yuichi Setsuhara¹

E-mail: tokou.susumu.jwri@osaka-u.ac.jp

CO₂ をメタンに変換する技術は、持続可能な社会を作り上げるための強力な手段として広く認識されている。一般的には、反応を加速するために熱触媒が使用される。しかし、CO₂ は非常に安定した化合物であるため、高温が必要となり、これが触媒の劣化やエネルギー効率の低下をもたらす。そのため、非平衡プラズマを利用した化学反応の促進が注目を浴びている。プラズマ中の高エネルギー電子により、CO₂ を分解、励起することができ、これにより低温での反応促進が可能となった [1, 2]。しかし、反応の高さから選択率が低いことが課題である。近年、我々は細孔系 3Å のモレキュラーシーブ(MS)を利用して酸化源(H₂O, O, etc)を吸着することで、逆反応を抑制し、CO₂ 変換率及び CH₄ 選択率を改善できる可能性を見出した[3]。しかし、その反応機構については未だほとんどわかっていない。そこで、本研究ではその他の細孔系 (4Å ~ 10Å)の物を用い、MS の分子篩機能や細孔内部の表面反応の寄与について検討した。

実験では、放電管として外径 5.0 cm, 内径 4.2 cm のアルミナ管を使用した。プラズマは 3 回転のコイルアンテナによって管内に発生させた。管の出口に触媒として Cu メッシュを設置した。管の上部から H₂ と CO₂ を導入した。CO₂/H₂ 流量比を 1/6 で一定とし、CO₂ を 1 sccm, H₂ を 6 sccm で一定した。圧力を 1 ~ 20mTorr で変化させた。ガス組成の分析には四重極型質量分析計を用いた。ここでは CH₄ 分圧として質量数 15 の信号を、CO₂ 分圧として 44 の信号を参照した。また、MS は細孔系 3Å ~ 10Å の物を用い、プラズマ内外におけるメタネーションへの影響や失活について調査した。

結果として、MS は圧力が高いほど有効に働き、プラズマ内にあると早く失活した。また、いずれの MS でも CO₂ 変換率、CH₄ 選択率の増加は確認されたが、失活の挙動は異なるものの、その増加値はほぼ同じであった。このことは、酸化源となる O⁻ や OH, H₂O と金属カチオンとの結合が強いことに起因すると考えられる。すなわち、MS の細孔サイズによって分子を篩にかける機能よりも、負イオン、あるいは極性粒子を吸着する機能が重要であることを示唆している。詳細は講演にて。

[1] S. Toko, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **61** (2022) SI1002.

[2] A. Bogaerts, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **53** (2020) 443001.

[3] S. Toko, et al., Results in Surfaces and Interfaces **14** (2024) 100204.

溶鉄のレーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) における レーザー・アーク重畳による増強率の測定

Measurement of Enhancement Factor by Laser-Arc Superposition in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Molten Iron

東大院新領域 ○宗岡 均、伊藤 剛仁、寺嶋 和夫

The Univ. of Tokyo ○Hitoshi Muneoka, Tsuyohito Ito, and Kazuo Terashima

E-mail: muneoka@plasma.k.u-tokyo.ac.jp

【背景・目的】 レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) は、オンサイトにおける迅速な表面元素分析を可能にする分析技術として注目を集めている。シグナル増強や安定性向上などの課題解決に向けて、メインレーザー源とは別のエネルギーを重畳する手法が種々研究され、これまでに、他のパルスプラズマやスパーク放電などが試みられ、一定の成果を上げている[1]。一方、世界の産業界の CO₂ 排出量の約 25% を占める鉄鋼業界では[2]、カーボンニュートラル (CN) の実現に向けた取り組みが急務となっている。この状況下、アークプラズマを用いた鉄源溶解法である電炉プロセスの制御性向上が喫緊の課題となっており、LIBS によるリアルタイムでの元素組成把握に基づく操業制御への期待が高まっている。電炉内には高エネルギーなアークが存在することから、アークとの重畳による LIBS の増感効果が期待できるものの、ダブルパルスやスパーク放電とは異なり、アークは不安定な高速運動を伴うため、時空間的な制御が困難であり、アークプラズマとレーザープラズマの相互作用メカニズムの解明は十分ではなかった。本研究では、これらの背景を踏まえ、電炉特有の高エネルギー密度のアークを LIBS に重畳させた新たな分析手法の確立を目指している。本報告では、その第一歩として、アーク重畳による増感効果の時空間的な変化を精査した結果について報告する。

【実験】 横型管状炉内に構築したアーク実験設備を用いて、Ar 雰囲気下で、黒鉛るつぼ内に電解鉄、銅などの不純物成分、および黒鉛粉末を溶解し、60 g の溶鉄を 1773 K に保持した。溶鉄に対し、正極性の移行型直流アーク (電流 12 A、電圧約 10-20V) と、Nd:YAG レーザー (2 倍高調波：波長 532 nm、パルス幅 5 ns、繰り返し周波数 10 Hz、50 mJ/pulse) を単独、あるいは同時に照射し、その際の発光を分光測定した。測定には、拡大倍率約 1 倍の光学系、Schmidt-Czerny-Turner 型分光器、ICCD 検出器、バンドル光ファイバー (27 芯、コア径 200 μ m) を用い、炉の側面観察窓を通じて行った。約 2.4 mm 四方の領域内の 108 箇所からの分光スペクトルを取得し、発光強度の空間分布を詳細に評価した。

【結果・考察】 レーザー単独、アーク単独、レーザー・アーク重畳の 3 条件で発光分光測定を行い、励起種 M の発光強度 $I_{M,L}$ 、 $I_{M,A}$ 、 $I_{M,L+A}$ を用いて、シグナル増強率 η_M を $I_{M,L+A}/(I_{M,L}+I_{M,A})$ と定義した。レーザースポット・測定位置間の距離 d と η_{Fe} 、 η_{Cu} の関係を精査したところ、 η_{Fe} 、 η_{Cu} とともに d に強く依存し、 d が大きくなるにつれて増加することが明らかになった。この現象は、レーザーとアークの相対的なエネルギーの大小関係に起因すると考えられ、相対的にレーザーのエネルギーの影響が小さくなる周縁部では、プラズマによる蒸発促進とアークによる励起が相乗的に作用し、増強効果が発現するものと推察される。また、 $\eta_{Fe} > \eta_{Cu}$ であることから、励起種によって η が異なることが示された。さらに、ゲート遅延時間に応じて増強率が変化し、条件によっては増強率が 10 を超える結果も得られたことから、測定の時間的・空間的制御の重要性が浮き彫りになった。以上のように、アーク重畳による LIBS の増強率を詳細に測定した結果、増強率が 1 を超える条件が存在し、測定位置やタイミングの最適化により、増強率のさらなる向上が期待できることが示された。

【謝辞】 本研究の一部は、日本鉄鋼協会 第 31 回鉄鋼研究振興助成の助成を受けたものです。

【引用文献】 [1] International Energy Agency (IEA). "Iron and Steel Technology Roadmap. Towards More Sustainable Steelmaking" (IEA, 2020). [2] D. W. Hahn and N. Omenetto: Appl. Spectrosc. 66(2012), 347.

次世代 LiB 特性向上に資する Si ナノ粒子生成最適化のための プラズマスプレー整流性指標の検討

Study on the plasma spray rectification index for optimized production
of Si nanoparticles with an enhanced LiB performance

島根県産業技術センター¹, 阪大院工², 竹内電機株式会社³

○道垣内 将司¹, 山中 瑞貴², 田中 暁巳³, 竹内 啓³, 福田 健一¹, 神原 淳²

Shimane Institute for Industrial Technology¹, Osaka University², Takeuchi Electric Co. Ltd³

○Masashi Dougakiuchi¹ (E-mail: dougakiuchi@shimane-iit.jp), Mizuki Yamanamka², Toshimi Tanaka³,
Akira Takeuchi³, Kenichi Fukuda¹, Makoto Kambara²

次世代高容量リチウムイオン電池(LiB)の実現に向け、現行の負極材である C の約 10 倍の理論容量を有する Si の利用が進められている。しかし充放電サイクルに伴う収縮膨張によって Si 粒子が徐々に破壊されるため、これを抑制するために粒径 150nm 以下の Si ナノ粒子として利用する方法が研究されている。これに対しプラズマスプレー法は、比較的安価な Si 粉末を原料として利用できることに加え、1kg/h を超える高スループットな処理が可能なことから、Si ナノ粒子の量産技術として注目されている。しかしプロセス中に存在する温度・速度場の分布等に起因して原料粉体からナノ粒子生成までの熱履歴にばらつきが生じ、その結果として生成粒子の粒径にもばらつきを含むことが課題として知られる。生成粒子の粒径ばらつきは、粗大粒子の混入によって顕著な電池特性低下を引き起こすだけでなく、たとえナノサイズの粒子群であっても粒径のばらつきが電極塗布時の斑となって最終的に電池特性のばらつきを誘引するため、生成粒子の粒径は可能な限り均一にしておくことが求められる。この課題に対して我々は、プラズマとしてチャンバ内に流入するプロセスガスの整流化を図り、各滞留粒子がたどる熱履歴の均一化を進めることで粒径のばらつきを抑制する方法を提案した[1]。整流機構として軸流型サイクロンを選択し、チャンバ内トーチ直下に設置することでガス流れが乱れる前に旋回流に引き込むことでプロセスばらつきの低減を試み、熱流体解析により効果の確認を行った。また検証実験にて回収粒子の粒度分布がシャープになることを報告した[2]。その後の評価にて、提案手法で作製した Si ナノ粒子を負極に用いた LiB では、図 1 に示すとおり実際にサイクル特性が向上した。

本発表ではその継続として、プラズマスプレープロセスの最適化に向けた整流性の指標について検討した結果を報告する。今回は上述の熱流体解析で得られた各流線を評価対象として考え、情報理論で用いられる移動エントロピーの考え方をを用いて軸流型サイクロンの設置有無によるプロセス均一性の定量的な比較を試みた。計算にあたっては、各流線の鉛直方向変位の推移を 20 区分し、各区分の平均値で代表して離散化した。また軸流型サイクロンの有無それぞれで典型的と思われる流線をひとつ選定し、この典型流線とそれ以外の各流線をペアとすることで移動エントロピーを算出した。図 2 にまとめた計算結果から、軸流型サイクロンの設置により移動エントロピーの値を小さくできることが示されており、各流線の挙動がよく似通っていたと言える。このことから、流れの空間軌跡に着目した整流度の指標としての移動エントロピーは、ナノ粒子の構造の均質化とそれを利用するデバイス特性の安定化に向けた定量的指標となり得る可能性が見出された。

参考文献

[1] 道垣内, 田中, 竹内, 福田, 神原, 日本溶射学会誌, Vol.61, No.1, 2-9 (2024)

[2] 道垣内, 田中, 竹内, 福田, 神原, 第 71 回応用物理学会 春季学術講演会 (2024.3.24)

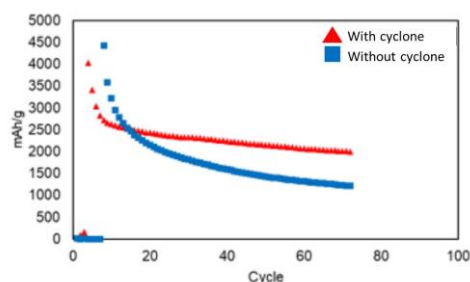


Fig.1 Comparison of battery characteristics with/without cyclone.

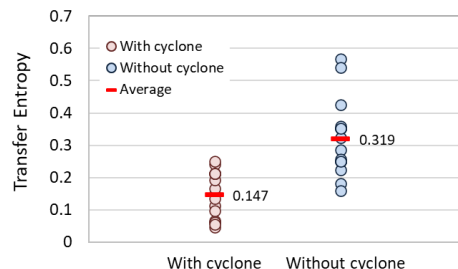


Fig.2 Comparison of transfer entropies for plasma stream with/without cyclone.

固体電解質 LiPON 膜のイオン導電率評価と Li イオン電池への応用

Evaluation of ionic conductivity of solid electrolyte LiPON film and application to Li-Ion Batteries

名城大理工¹ ○(M2) 石原 雅之¹, (M2) 大前 知輝¹, (M2) 中田 智久¹, (M2) 丹羽 亮斗¹,
(M2) 横井 玲音¹, (M1) 寺田 圭吾¹, 内田 儀一郎¹

Fac. Sci & Tech. Meijo Univ.¹ ○M. Ishihara¹, T. Omae¹, T. Nakada¹, R. Niwa¹,

R. Yokoi¹, K. Terada¹, G. Uchida¹

E-mail: 233427003@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、電気自動車をはじめとする産業向け Li イオン電池の負極には炭素系材料が用いられているが、さらなる高容量化を実現できる新規材料の探索が求められている。本研究では Si(理論容量: 4,200 mAh/g)負極膜を作製し、既存材料の黒鉛と組み合わせ Li イオン電池への応用を行ってきた。しかしながら、Si は充放電時の体積変化に起因する電極からの剥離や SEI 膜の肥大化によって電池性能が低下する問題があった。本研究では安定した電極/電解液界面層(SEI 層)としてすでに報告されている LiPON (イオン伝導率: 10^{-6} S/cm)に着目した。RF マグネトロンスパッタリングを用いて Si 負極表面に LiPON 薄膜を数百 nm 積層させ、Li イオン電池の負極へ応用した。

実験結果

1 インチサイズの Li_3PO_4 ターゲットを用いた RF(13.56MHz) マグネトロンスパッタリング法によって、Si 基板上に LiPON 薄膜を堆積した。成膜条件は、チャンバー内圧力を 8.5 mTorr、RF 投入電力を 50 W、ターゲット-基板間距離を 58 mm とし、Ar と N_2 のガス流量比率を Ar : N_2 = 1 sccm : 3 sccm、2 sccm : 2 sccm、3 sccm : 1 sccm と変化させた。

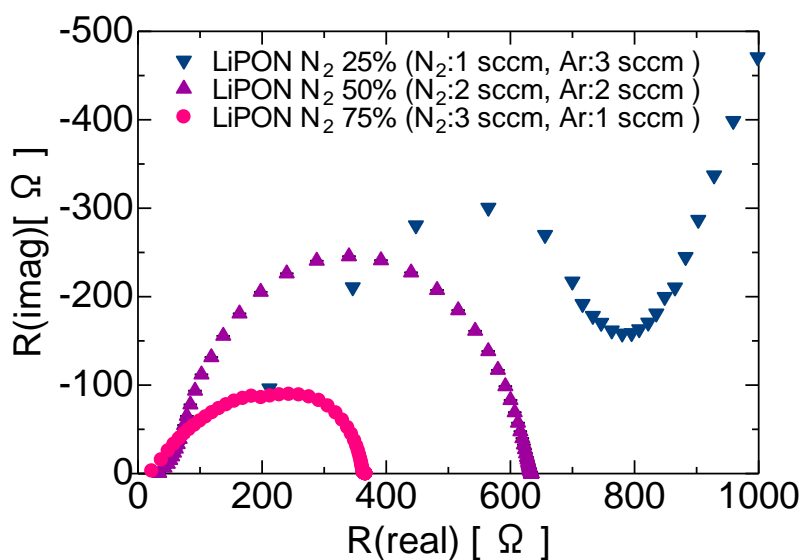


Fig. 1 Li ion conductivity of LiPON thin films at different Ar/ N_2 gas flow ratios

Fig. 1 に LiPON 薄膜の交流インピーダンス測定結果を示す。膜厚一定の条件で測定している。ガス流量比率が Ar : N_2 = 1 sccm : 3 sccm の条件で、最も小さい抵抗値が得られ、 N_2 ガス比率によって Li イオン導電性が変化することが明らかになった。講演では作製した LiPON 薄膜の組成について示すとともに、Si 負極表面に LiPON 薄膜を積層した Li イオン電池のサイクル特性について議論する予定である。

誘導結合プラズマによるリチウムインターカレーション負極活物質の合成

Synthesis of anode active material for lithium-ion secondary battery intercalating Lithium-ion using inductively coupled plasma enhancement

東北工大 工学部 ○(M2)佐藤 龍行, 小松 昌恵, 大堀 拓海, 下位 法弘

Department of Elect., Tohoku Inst. Tatsuyuki Satoh, Masae Komatsu, Takumi Ohori, Norihiro Shimoi

E-mail: m231802@st.tohtech.ac.jp

【諸言】

リチウムイオン二次電池の次世代活物質として期待されているケイ素はエネルギー密度が高く、高容量化に適しているが、充放電で急激な体積膨張・収縮を起こし、その結果、充放電容量が急激に減少する欠点を持つ。そこで我々は、ケイ素の体積変化を緩和するために、ケイ素にあらかじめリチウム(イオン)を含浸させるプロセス、および活物質としてのケイ素-リチウム化合物の合成を検討する。そこで我々は誘導結合プラズマ装置(ICP)を利用した、リチウムイオンのケイ素基板へのインターカレーション法を試みることにした。

【実験】

我々は誘導結合プラズマ(ICP)を利用してリチウムイオンをケイ素に含浸する。アルゴンガスでエネルギー密度が高いプラズマを石英管(ICPチャンバー 図1参照)内部で発生させ、イオン化もしくはラジカルに解離させるためにプラズマエネルギーを酸化リチウムに供給する。我々は、そのプラズマを安定的に発生・制御するために、アルゴンガス流量、管内圧力、電磁波エネルギー等を制御してプラズマの発生条件を制御した。ICP処理によりケイ素と酸化リチウムをプラズマ中で反応させ、ケイ素中にリチウムイオンを挿入していく。

【結果】

ICP装置に流入するアルゴンガスの流量、ICPチャンバーの圧力、ガスに供給する電磁波の周波数・出力等を制御し、我々はICP装置でプラズマを発生させることに成功している。ICPチャンバー内で発生したプラズマに酸化リチウムを設置し、酸化リチウムから生成したリチウムイオンをケイ素に衝突させた後、光学顕微鏡および電子線走査型顕微鏡(SEM)での観察より、ケイ素表面にケイ素とは異なる黒色の突起形状やクレーターが形成されているのが確認できた。その反応箇所にてX線回折法(XRD)などを用いてケイ素の結晶状態、酸化状態を分析したところ、ケイ素とリチウムの反応により生成したと推測される化合物の存在が確認できた。

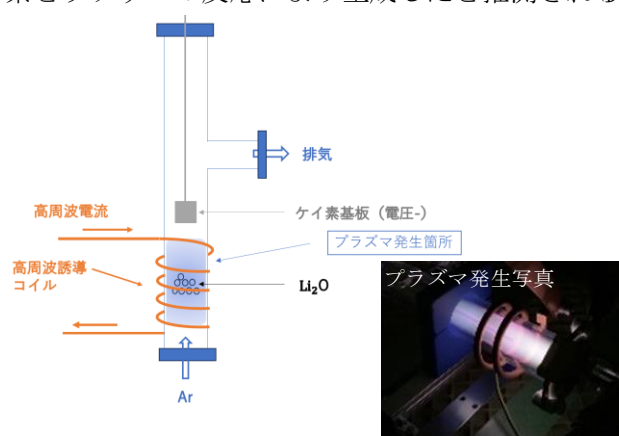
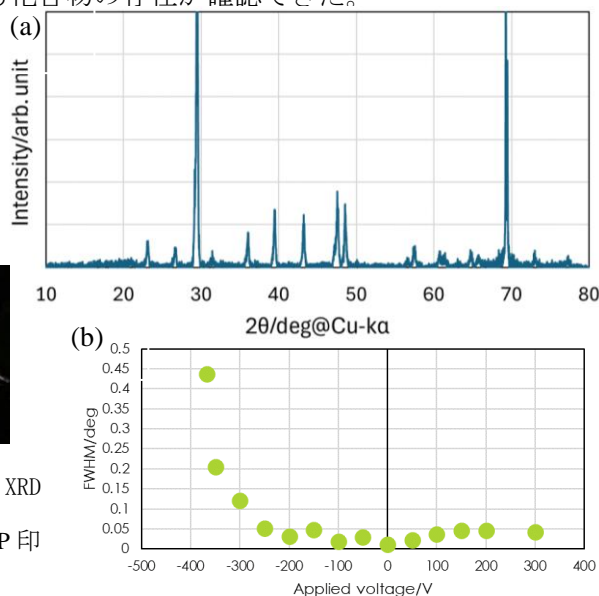


図1(上側) ICPチャンバーの概要図

図2(右側)(a)ICPで作製したリチウムとケイ素の合金のXRDスペクトル

(b)ケイ素(101)のXRDスペクトルの半値幅におけるICP印加電圧の依存性



大気圧プラズマ誘起電解反応によって生じるガスの pH 依存性

Influence of pH on gases generated by atmospheric-pressure plasma-induced electrolysis

北大工 ○ (M1) 白土 宏太郎、佐々木 浩一、白井 直機

Hokkaido Univ., OK. Shiratsuchi, K. Sasaki and N. Shirai

E-mail : robottokunn1@eis.hokudai.ac.jp

【はじめに】

プラズマと液体の相互作用に関する研究において、プラズマによって誘起される電気分解によって金属ナノ粒子やアンモニア等の合成が確認されている[1]。化学の分野でも古くから、接触グロー放電と呼ばれる電気分解で、電流を増加させた際に電極周囲に放電が生じると、ファラデー効率を超えるガス発生や物質の合成が報告されているが[2, 3]、詳細なメカニズムは解明されていない。前回の報告では、水中で安定に直流放電プラズマを生成する独自の手法を用いて発生するガスの発生量を調べたところ、通常の電解反応よりも高いガス発生量を確認した。プラズマ誘起電解反応では陽極側からも水素ガスが発生するが、陽極側における水和電子と液中の水素イオンの反応により水素が生じている可能性があるため、本研究では電解液の pH を変化させてプラズマ誘起電解反応のガスの発生量を調べた。

【実験方法】

図 1 に実験装置の概略を示す。通常、直流電源を用いて水中でプラズマを生成することは、電解反応が生じるため困難である。そこで、図 1 に示すように、タングステン電極を絶縁管で覆い、先端のみで電解反応によるガスを発生させ、そのガスに高電圧を印加することにより放電プラズマを生成する方式を採用した。この方式により、外部からガスを導入することなく直流放電プラズマを安定に生成することができる。ホフマン型のガラス管内に電極を図のよう

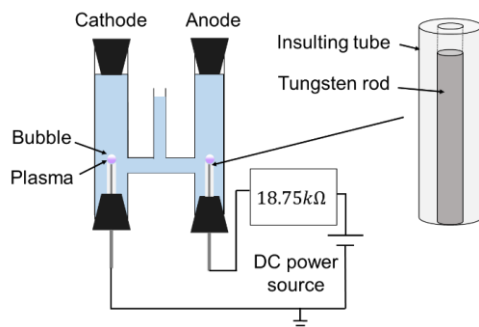


図 1 実験装置概略図

に配置し、ガラス管の上部に蓄積したガスの体積を測定するとともに、使用する水溶液の pH を変化させてガスの発生量の違いについて調べた。pH12.1 は NaOH、pH2.5 および pH1.9 は HCl を用いて得た。比較のため、絶縁管を取り除き、電極と液が接触する場合の通常の電解反応でもガスの発生量を測定した。

【実験結果】

図 2 は pH を変化させたときの陽極側におけるガスの発生量をあらわす。比較のため通常の電解反応の結果も示す。プラズマ電解では通常電解の場合に比べてガスの発生量が多い。また、プラズマ電解では陽極側のほうが発生量が多く、陽極側でも水素の発生を確認している。高 pH で溶液がアルカリ性の場合、ガスの発生量は pH7 の場合に比べて減少している。また、低 pH で溶液が酸性の場合ガス発生量が増加している。つまりプラズマ誘起電解反応では溶液の pH によりガス発生量が変わることが明らかとなった。詳細に関しては調査中であるが、ガス発生量の pH 依存性は液中の水素イオン濃度によるものか、あるいはプラズマ自身の特性が変化した可能性が考えられる。

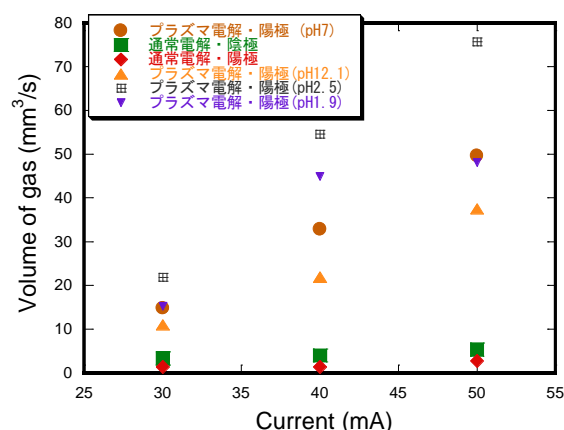


図 2 液性変化によるガス発生量の変化

- [1] N. Shirai et al., Jpn J. Appl. Phys 53 046202 (2014)
 [2] A. Hickling, G. R. Newns, J. Chem. Soc., 5177, 5186 (1961)
 [3] S. Gupta Plasma Sources Sci. Technol. 24 063001 (2015)

大気圧直流グロー放電における自己組織化した発光模様の形成における酸素ガスの役割

The role of oxygen gas in self-organized luminous pattern formation in atmospheric-pressure DC glow discharge

北大工[○](D2)宮崎 俊明, 佐々木 浩一, 白井 直機

Hokkaido Univ., [○]T. Miyazaki, K. Sasaki and N. Shirai

E-mail: shun_me77@eis.hokudai.ac.jp

【はじめに】

大気圧直流グロー放電の陽極近傍で生じる自己組織化した発光模様の形成メカニズムは未解明であり、その理解には模様を伴うプラズマの特性を把握することが重要である。我々はこれまで、模様形成には O_2 ガスの存在が重要であることから負イオンの存在が鍵を握ると考えていた[1]。一方で、大気圧よりも中性粒子数密度が低い低圧プラズマでも模様形成されたという報告もある[2, 3]。そのため、大気圧プラズマでの模様形成時には温度上昇による粒子数密度の低下が生じている可能性があることを予想した。我々が実際に計測した結果、開放空気中での放電において模様のできる条件ではガス温度が高いことが確認され、そのことを前回の応用物理学会にて報告した。今回は放電周囲に O_2 および N_2 シーガス流した条件においてプラズマ中のガス温度を測定し、模様形成における O_2 ガスの役割について考察する。

【実験方法】

実験装置概略を図1に示す。電極構造は文献[1]と同様にして、直流グロー放電を発生させた。液体陽極には1%の塩化ナトリウム水溶液を使用した。Heガスおよびシーガス流量はそれぞれ300 sccmおよび1000 sccmで一定とした。陽極-陰極間の距離(4-10 mm)および電流(20-80 mA)を変化させたそれぞれの条件において、OHラジカルのレーザー誘起蛍光法(LIF)およびレイリー散乱を用いて気相部におけるガス温度分布を求めるとともに、液体陽極近傍での模様の変化を観察した。レーザー光はプラズマに対して横方向から入射し、LIF信号およびレイリー散乱信号はレーザー方向に対して垂直な方向からICCDカメラを用いて計測した。

【実験結果および考察】

図2にはHeガス流量、電極間距離、電流値をそれぞれ300 sccm, 10mm, 60mAとして、(a) O_2 シーガス、(b) N_2 シーガスを流した条件でのOHラジカル回転温度分布を示している。図2(c)は(a)および(b)と同じ条件において、レイリー散乱光強度から推定した液体陽極から2mm上部でのガス温度分布を示す(放電中心は10mmの位置)。模様形成は、(a)の条件では生じるが(b)の条件では生じなかった。大気圧下では回転温度と並進温度がおおよそ等しいため、図2(a)および(b)はガス温度分布を表している。模様が形成される(a)の条件では、放電部の温度が約3000 K程度まで高くなる傾向がみられ、これは模様の形成されない(b)の条件よりも高い温度であった。放電部での温度分布の勾配は、(a)での傾きの方が(b)よりも大きかった。そして、これらの傾向はレイリー散

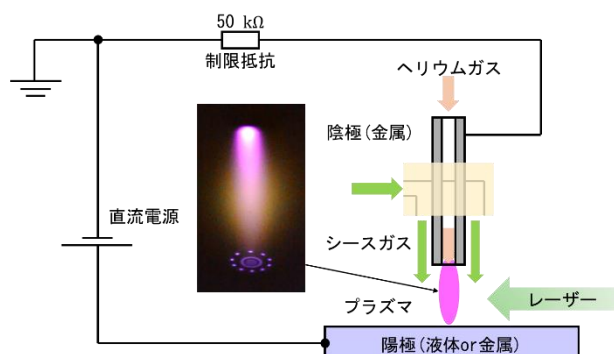


図1：直流グロー放電生成装置および陽極での模様

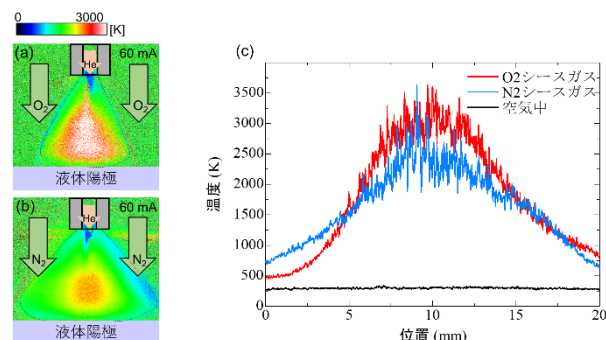


図2：OHラジカル回転温度分布：(a) O_2 シーガス、模様あり(b) N_2 シーガス、模様なし、および(c)レイリー散乱信号より算出した温度分布

乱を用いて算出した温度(c)の結果とよく一致していた。大気圧プラズマでは、純 N_2 ガスのプラズマよりも空気プラズマの方が高いガス温度になるという報告は他にもあり[4, 5]、今回の結果と合わせて考えると、模様形成を伴うプラズマにおける O_2 ガスの役割は、プラズマ中でのガス温度を高くすること、あるいは温度勾配を変化させることであると考えられる。そのため、大気圧プラズマにおいて模様形成される条件では、低圧プラズマと同程度(> 0.1気圧)にガス密度が低くなっていることが示唆されており、これは大気圧プラズマと低圧プラズマにおける模様形成のメカニズムが基本的には同様であることを示している可能性がある。講演では、密閉チャンバー中において放電を生成し、大気圧よりも圧力を低くした条件(0.1~1気圧)での模様形成を観察した結果も合わせて報告する。

参考文献

- [1] N. Shirai, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 23, 054010 (2014).
- [2] K. Schoenbach, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 13, 177 (2004)
- [3] S. Nasuno, Chaos 13, 1010-1013 (2003)
- [4] D. Staack, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 17, 025013 (2014)
- [5] K. Tomita, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 55 066101 (2016)

メチレンブルー水溶液を用いた 大気圧プラズマジェット由来の短寿命活性酸素種の計測

Measurement of short-lived reactive oxygen species generated

by an atmospheric-pressure plasma jet using methylene blue solution

大阪公立大工¹, 大阪市大工², 豊橋技科大³, [○](M2) 鳥居 岳大¹, (B4) 上念 祐輝²,

栗田 弘史³, 白藤 立^{1,2}, 呉 準席^{1,2}

Graduate School of Eng. Osaka Metropol. Univ.¹, School of Eng. Osaka City Univ.², Toyohashi Univ. of Tech.³,

[○]Yamato Torii¹, Yuki Jonen², Hirofumi Kurita³, Tatsuru Shirafuji^{1,2}, Jun-Seok Oh^{1,2}

E-mail: si23504x@st.omu.ac.jp

近年, 低温大気圧プラズマを用いたバイオ・医療分野への応用が注目を集めている. プラズマは大気との相互作用により, 反応性の高い活性酸素及び窒素種(RONS: reactive oxygen and nitrogen species)を生成する. RONS が生体へと供給されると, 生体の内部で様々な変化が誘起される. 実際, 大気圧プラズマジェットの照射により骨の再生が促進されていることが報告されている[1, 2]. しかし, 活性種は複雑な要因で生成・消滅をし, これらの反応を制御することがバイオ・医療分野への応用に極めて重要である. そのため, 様々な計測法を用いて活性種の定量的測定が進められている. 本報では, 活性種の中でも特に反応性が高く, 計測が困難な短寿命の活性酸素種($\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$)に着目し, 計測を行った.

本実験ではメチレンブルー(MB)を用いて, 短寿命活性酸素種(ROS)の定量評価を行った. MB は, 水中プラズマの研究から $\text{OH}\cdot$ などの短寿命 ROS によって分解されることが知られている. よって, プラズマ照射前後の MB 水溶液の吸光度から濃度を算出することで, MB の分解量を求め, 短寿命 ROS の供給量を見積もることが出来ると考えている. MB 水溶液のモノマー(665 nm)の吸光度と濃度の関係を表したものが Fig. 1 になる. MB 水溶液の濃度が約 5 mg/L を超えると直線から外れるため, 計測には 4.50 mg/L の MB 水溶液を用いた. Fig. 2 は短寿命 ROS の供給量を MB 水溶液を用いて計測した結果と, ESR 装置とスピントラッピング法を組み合わせる手法によって計測した結果である. Fig. 2 より 2 種の測定法によって計測された短寿命 ROS の供給量は, 距離に対して指数関数的に減少する同様の傾向を示し, MB 水溶液を用いた短寿命 ROS の計測が有効な手段であることが確認された. 今回の報告では, プラズマジェットの照射条件を変更し, MB 水溶液を用いた短寿命 ROS の計測のより詳細な理解を試みた.

本研究は, 科研費(19H01888, 19K03811)の支援を受けて行った.

[1] A. Shimatani et al., PLOS ONE 16, e0255861 (2021) [2] A. Saito et al., PLOS ONE 19, e0298086, (2024)

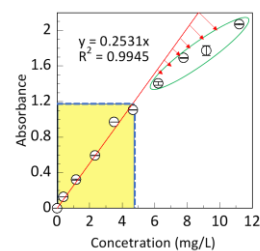


Fig. 1 Correlation between MB concentration and absorbance peak intensity at 665 nm.

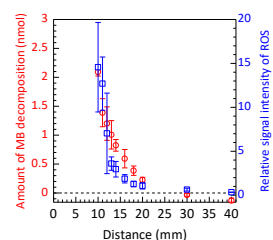


Fig. 2 Comparison of the dependence of short-lived ROS supply on the vertical distance from the water surface to the nozzle tip.

誘電体バリア放電と液体の相互作用による 微小液滴生成メカニズム

Mechanism of microdroplet formation by the interaction between dielectric barrier discharge and liquid

東京農工大 ○(D)渡邊 良輔, (B)菅田 菜月, 吉野 大輔

TUAT °Ryosuke Watanabe, Natsuki Sugata, Daisuke Yoshino

E-mail: s230604v@st.go.tuat.ac.jp

液体をマイクロ・ナノサイズのみストにする技術は液体微粒化技術と呼ばれ、我々の生活や産業において重要な技術の一つとなっている。昨今様々な微粒化手法が開発されてきたが、高粘度・高絶縁性の液体は微粒化が困難という課題がある。我々は、これまでに誘電体バリア放電を用いた新しい液体微粒化技術である“プラズマナノミスト生成装置 (Fig. 1(a))”を開発し、生成されるミストの動態および物理化学的特性について報告した (Watanabe *et al.*, *Sci. Rep.* 2022)。本手法は、水性・油性などの種類や組成を問わず様々な液体を微粒化可能である点で優位性がある一方で、プラズマと液体がどのように相互作用することでミストが生成されるのかについては不明であった。そこで本研究では高速度カメラを用いて、本装置における微粒化の機構を可視化した (Watanabe *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2024)。ピークピーク電圧 12.5 kV、周波数 10 kHz のパルス電圧を印加した噴霧ユニットに、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) を毎分 50 μL で送液することでマイクロ・ナノサイズのみストを生成した。フレームレート 30,000~100,000 fps で高速度撮影した結果、(1) 液体ジェット的不安定性による微小液滴の分離、(2) プラズマストリーマの衝突による液滴の物理的破碎、(3) プラズマストリーマ噴出に伴う煙状ミストの発生と液滴表面の崩壊、の3つの方式で微粒化することが明らかとなった (Fig. 1(b))。本装置ではこれら3つの方式が連鎖的かつ反復的に動作することで、マイクロ・ナノサイズのみストが生成されたと考えられる。

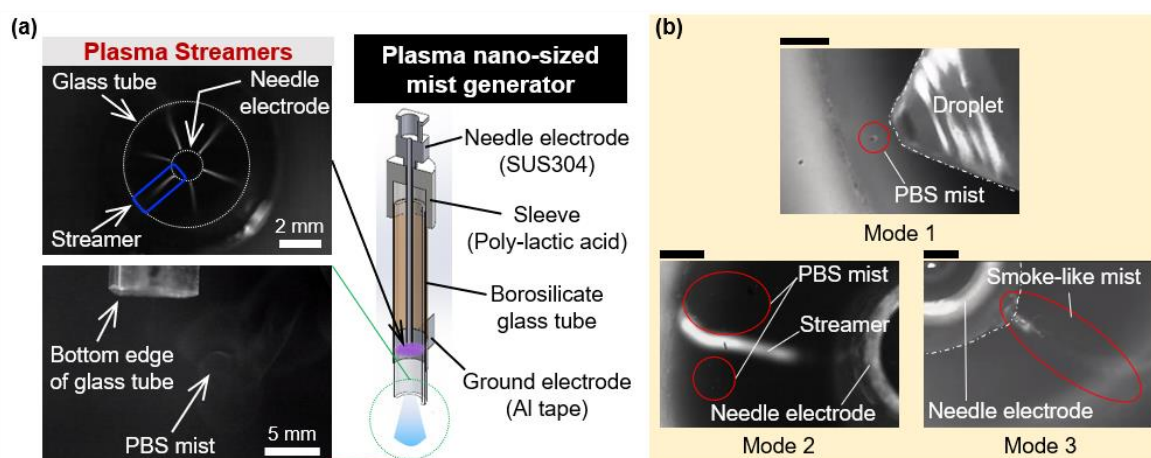


Fig.1 Generation of the plasma nano/micro-sized mist driven by three independent modes. (a) Configuration of the device. (b) High-speed images of the three modes of liquid atomization. Scale bar: 500 μm . Dashed line: Inner wall of glass tube. Single-dashed line: Surface of PBS droplet.

大気圧プラズマ液体相互作用を利用したベンゼン-フェノール変換 における生成フェノール濃度の作動ガス種依存性

Dependence of synthesized phenol concentration on working gas species
in benzene-phenol conversion using atmospheric-pressure plasma-liquid interaction

北大工¹, 北大触媒研² ○(M1) 林 ロバート 勇斗¹, 稲垣 慶修¹, 高草木 達²,

佐々木 浩一¹, 白井 直機¹

Hokkaido Univ.¹, Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.², ○Robert Yuto Hayashi¹, Yoshinobu Inagaki¹,

Satoru Takakusagi², Koichi Sasaki¹, and Naoki Shirai¹,

1. 研究背景

フェノールは、化学工業において重要な化合物であり、現在主流のクメン法に代わる効率的で環境負荷の低いフェノール合成法が活発に研究されている。我々は、ベンゼン水溶液にプラズマ照射することで、フェノールが生成することを見いだした。しかし、その後の実験で、プラズマ照射水に後からベンゼンを混ぜてもフェノールが生成されること、および、ベンゼン、硝酸、亜硝酸ナトリウム、および過酸化水素の混合溶液においてもフェノールが生成されることが明らかになった。我々は、先行研究[1-2]やOH[•]トラップ剤を用いた実験から、亜硝酸イオンと過酸化水素から生成されたOH[•]やOOH[•]がフェノール生成に関与していると予想している。本講演ではベンゼンと混ぜるプラズマ照射水の生成に、作動ガスとしてヘリウムを利用した場合と乾燥空気を利用した場合でのフェノール生成濃度の時間変化について報告する。

2. 実験方法

図1に実験の概略図を示した。アルミナ製の絶縁管で覆ったステンレス製ノズルを用いて、NaCl (0.1%) 水溶液を乾燥空気バブリングした。流量は100 ml/minとした。これに対して、ステンレスノズルと水溶液間に高電圧をかけ、直流放電を発生させた。照射時間は7.5分、放電電流は10 mA、水溶液の体積は30 mLだった。ベンゼンは、放電前および放電後にNaCl (0.1%) 水溶液に混合し、フェノールの生成量の時間変化を比

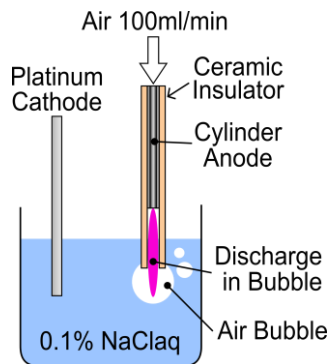


図1 実験装置の概略図

較した。混合後のベンゼン濃度は23 mmol/Lとした。フェノール濃度は、240–280 nmの光吸収から求めた。

3. 結果と考察

図2に、生成されたフェノールの濃度の時間変化を示した。作動ガスにヘリウムを用いた場合は、空気を用いた場合と比べてフェノール生成濃度が10分の1程度となった。作動ガスにヘリウムを用いて作ったプラズマ照射水は窒素酸化物の濃度が低いと考え、この結果から窒素酸化物がOH[•]の生成に関与していることが示唆されたといえる。講演ではベンゼン水溶液に直接プラズマを照射した場合の結果も示し、窒素酸化物を介さずプラズマから直接液相に供給されるOH[•]の効果についても説明する。

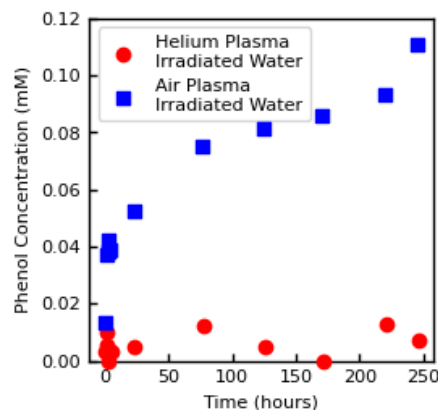


図2 プラズマ処理水を作成するための作動ガスにヘリウムを用いた場合と空気を
用いた場合で比較したフェノール濃度
の時間変化

参考文献

- [1] X.-M. Pan, et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 289 (1993).
- [2] K. Hirose, et al., Chemistry – A European Journal 22, 12904 (2016).

プラズマ活性水中の活性酸素窒素種の生成におけるガス依存性

Gas dependence of the production of reactive oxygen and nitrogen species in plasma-activated water

大阪公立大工¹, 大阪市大工² ○(M2)東 尚希¹, (B4)細井 壮馬², 白藤 立^{1,2}, 吳 準席^{1,2}

Graduate School of Eng., Osaka Metropol. Univ.¹, School of Eng., Osaka City Univ.²,

○Naoki Azuma¹, Souma Hosoi², Tatsuru Shirafuji^{1,2}, Jun-Seok Oh^{1,2}

E-mail: si23536c@st.omu.ac.jp

農業人口の減少は人口減少や高齢化とともに日本社会の大きな課題となっている。農業人口は2020年から2060年で250万人から70万人まで減少することが、文献により予想されている[1]。このような課題を解決するために、食料生産・供給の面で高効率化は一つの解決策であると考えられる。プラズマを活用した都市農業は食料生産・供給の高効率化の実現で大きく貢献されると期待されている。我々はプラズマ活性水(PAW)を用いた養液栽培による植物育成に焦点を当て、高効率な窒素固定プロセスを開発している。PAWには NO_3^- や H_2O_2 といった活性酸素・窒素種(RONS)が含まれており、この中で NO_3^- が植物の肥料となっている。これまでの報告では実際にPAWが肥料として効果があると示唆されてきた[2]。そこでPAWに含まれるRONSの生成量、特に NO_3^- の生成量を効率よく増加させることができれば、肥料としてのPAWの生成量も増加するのではないかと考えた。ここで、PAWの生成メカニズムとして、空気とプラズマが反応し合うことで空気中にRONSが生成される。また、RONSの生成比率は空気の成分によって変化する。そこで、プラズマを生成する際にガスを変更させ、PAWの作製とRONSの濃度計算を行った。

本研究では、Fig. 1に示す通り、ガラスでコーティングされた電極を電極間の距離を1 mmに設定し、間にガスを吹き付け、プラズマを生成した。ガスを吹き付けるノズルと電極、電極と水面の距離はそれぞれ5 mmと設定した。電源電圧と周波数は13 kV、60 kHzとした。プラズマの放電時間は1分とした。使用したガスはAr、He、 N_2 、Dry air、の4種類である。生成した活性種の計算方法として、生成したPAWの透過率を吸収分光器で測定し、ランベルトベールの法則を利用することで求めた。計算で求めたRONSは H_2O_2 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 O_2 の4種類であり、これらがPAWに含まれるRONSの主成分である。

実験結果は、通常の大気放電を基準として、用いたガスによってPAWに含まれるRONSに依存性がみられた。発表では得られた結果に関して詳しく報告する。

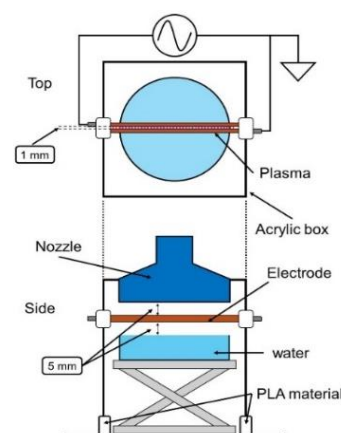


Fig. 1 Schematic diagram of the experiment

[1] 金東壹, 森高正博, Seifeddine Ben Taieb, 九大農学芸誌 第78巻 第2号 71-81, 2023.

[2] H. I. Yong, Plasma Process. Polym. 15, e1700050 (2018).

気液界面プラズマによる炭素材料スルホン化機構の調査

Investigation of Carbon Sulfonation Mechanism by Plasmas in Contact with Liquid

東工大¹, 岩手大², 大分大³, 名古屋大⁴, 釜山大⁵ °(D) DENG Siqi¹, YAO Kaixun¹, 児玉 学¹,

高橋 克幸², 立花 孝介³, 稗田 純子⁴, LI Oi Lun⁵, 竹内 希¹

Tokyo Tech¹, Iwate Univ.², Oita Univ.³, Nagoya Univ.⁴, Pusan National Univ.⁵,

°Siqi Deng¹, Kaixun Yao¹, Manabu Kodama¹, Katsuyuki Takahashi², Kosuke Tachibana³,

Junko Hieda⁴, Oi Lun Li⁵, Nozomi Takeuchi¹

E-mail: deng@hv.ee.e.titech.ac.jp

Plasma technology, a green technique that could oxidize organic pollutants and make materials hydrophilic, is a promising technique in several applications. In our previous study, we used plasma-liquid interactions to sulfonate carbon materials. Sulfonated carbon material as a promising catalyst in the biomass transformation process, needs strict conditions to produce over the past decade. By plasma discharge, the sulfonated carbon could be produced by dilute sulfuric acid. In this study, two kinds of carbon materials are used, and it shows different sulfonation results in each kind of material. In the case of GNPs (graphene nanoplatelets), it is difficult to add sulfonic groups on the carbon surface. On the contrary, in the case of CNTs (carbon nanotubes), the plasma technique could easily sulfonate it. The catalytic performance of these two kinds of treated carbon materials is investigated.

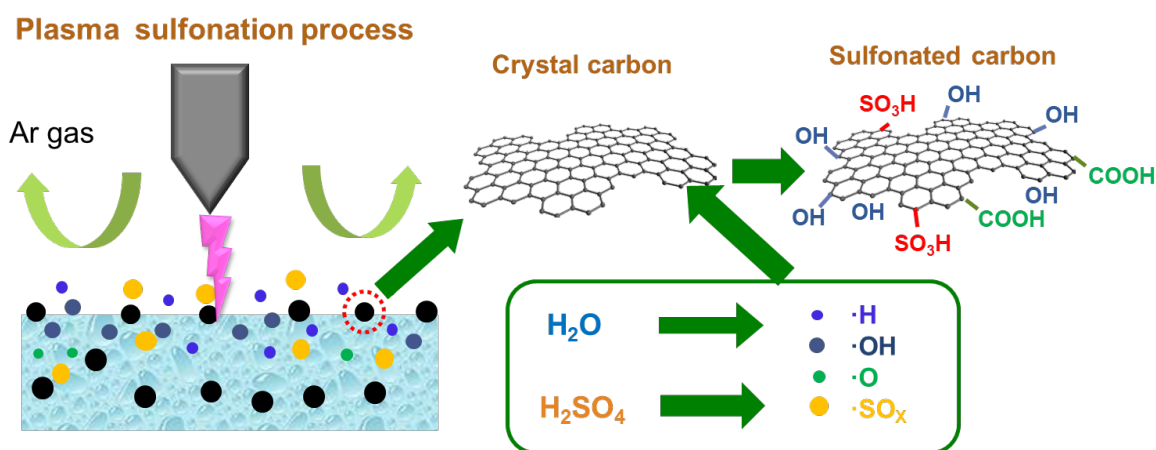


Figure 1: schematic of plasma sulfonation procedure.

表面発射型 Ar プラズマ弾丸における弾丸伝搬特性

Bullet propagation characteristics in surface-launched Ar plasma bullet

大阪公大工¹, 大阪市大工², [○](M2)数森 祥悟¹, (M2)川西 元輝¹, (B)好本 瑞生²,

呉 準席^{1,2}, 白藤立^{1,2}

Osaka Metropol. Univ.¹, Osaka City Univ.², [○](M2) Shogo Kazumori¹, (M2) Genki Kawanishi¹,

(B) Mizuki Yoshimoto², Jun-Seok Oh^{1,2}, Tatsuru Shirafuji^{1,2}

E-mail: si23786j@st.omu.ac.jp

大気圧低温プラズマの生成方法の一種である大気圧プラズマジェットは、プラズマ弾丸という局所的なイオン化領域の伝搬によって形成されていることが知られている。このプラズマ弾丸について以前我々は、スライドガラス片面の貼り付け電極にパルス電圧を印加し、もう片面に He ガスを流し当てると、ガラス表面からプラズマ弾丸が射出される事を見いだした[1]。しかし近年 He ガスの価格が高騰しており、実用化を検討した際に運用コストが高くなってしまいうことが課題となっている。そのため He ガスよりも低コストな Ar ガスを用いた表面発射型でのプラズマの生成が検討されているが、He ガスを用いた表面発射型プラズマと同様の実験条件ではプラズマが発生しなかった。しかし今回テスラコイルを用い初期電子を与え、He ガスでの実験条件よりも電圧を高

くすることで、Ar ガスを用いた表面発射型プラズマを発生させることに成功した。さらに我々は Ar ガスを用いた表面発射型プラズマについて、ICCD カメラを用いた評価を行った。Fig.1 に実験装置の構成を示す。ICCD カメラを用いた撮影の結果、He ガスの時と同様に弾丸状の局所的な放電の伝搬が確認出来た。正パルス立ち上がり時の様子を ICCD カメラで撮影した結果を Fig. 2 に示す。この弾丸の伝搬特性について発表時に詳しく述べる予定である。

謝辞: 本研究は、科研費(19H01888, 19K03811, 20K20913, 23H0116), 名古屋大学低温プラズマ科学センターの補助を受けて実施された。

[1] R. Matoba, Y. Nishimura, J.-S. Oh, and T. Shirafuji: ISPlasma2021/IC-PLANTS 2021, 08pB08O(2021)

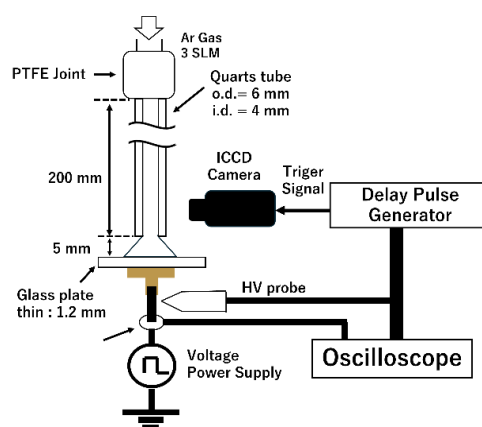


Fig.1: Experimental systems for ICCD photography

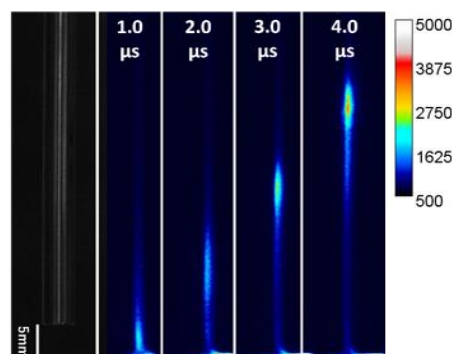


Fig.2: Surface-launched plasma propagation sequence

残留ガス回収型プラズマ源の活性酸素種の影響範囲評価 Evaluation of the effective range of reactive oxygen species of plasma source with a residual gas collecting system

大阪公大工, °(M1) 数原 瑠威, 白藤 立, 呉 準席

Graduate School of Eng., Osaka Metropol. Univ., °Rui Kazuhara, Tatsuru Shirafuji, Jun-Seok Oh

E-mail: si23698l@st.omu.ac.jp

近年、低温大気圧プラズマを用いた医療分野への応用が注目を集めている。細胞死や骨再生などの生体反応を引き起こすには、プラズマ由来の活性酸素種(ROS)や活性窒素種(RNS)の生体組織への供給が最も重要であると考えられる。特に短寿命の ROS や RNS の効果がより大きいと考えている。これまで我々が用いてきた大気圧プラズマジェットは、主にガラス管を誘電体バリアとして用いることで高電圧低電流モードの安定な放電を実現している。しかし、このようなガラス管は曲げることができず照射対象が生体の内部などの場合、照射するのが困難なことがある。そこで、これまでの研究では、硬いガラスの代わりにテフロンを用いて、ガラス管と同様な安定な大気圧プラズマ放電を実現した。安定した放電が実現できる条件下で大気圧プラズマジェットによって活性酸素種が供給されているか調査を行った。

本報では Fig. 1(a)に示すように、放電後の残留ガスが回収できるような仕組みで ROS や RNS の供給が出来るかを実験的に検証した。プラズマはこれまで構築しテフロンと外付け電極を残留ガスの回収も同じテフロンチューブを用いた。短寿命の ROS と長寿命の ROS の供給量や供給範囲を調べるために、メチレンブルー (MB) 水溶液と KI デンブンのゲルをそれぞれ用いた。結果、 $\bullet\text{OH}$ ラジカルと $\text{O}_2\bullet$ などの短寿命 ROS によって分解されていると考えられる MB 水溶液は明らかな距離依存性を示す。一方、短寿命 ROS 及び O_3 や H_2O_2 など長寿命の ROS にも反応することで知られている KI デンブンのゲルは、距離に依存せずに広範囲で変色が観察された。

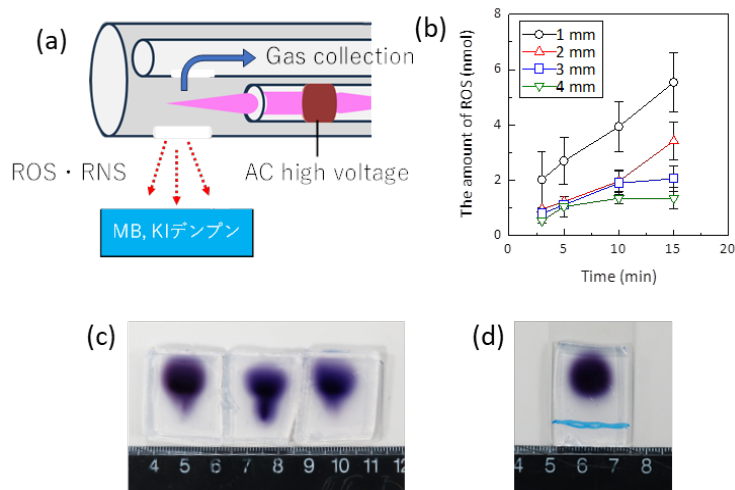


Fig. 1 (a) Experimental setup for detecting ROS using MB or KI gel, (b) Decomposed MB as dependent on irradiation time and distance, (c) photographs of K-I gel with a fixed distance at 1 mm, and (d) at 4 mm after the plasma irradiation of 15 min.

二層バリア放電における高湿度空気中高濃度トルエンの分解実験

Decomposition of High-Concentration Toluene in High-Humidity Air using Two-Layer Dielectric Barrier Discharge

東工大未来研¹, °廣瀬大稀¹, 大澤泰樹¹, 住谷祐樹¹, 八井田朱音¹, 沖野晃俊¹

Tokyo Tech¹, °Daiki Hirose¹, Taiki Osawa¹, Yuki Sumiya¹, Akane Yaida¹, Akitoshi Okino¹

E-mail: hirose.d.aa@m.titech.ac.jp

大気汚染物質の 1 つである揮発性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compound)は、塗装、建設、印刷等の様々な産業活動で排出されている。塗装工場では、VOC の 1 つであるトルエンが高湿度の空気とともに排出されている。VOC の処理方法としては、燃焼や吸着を用いた装置が開発されているが、ランニングコストが高い点などが問題となっている。これに対して、大気圧低温プラズマを用いた処理法では、プラズマ中で生成される活性種や電子で VOC 分子の分解を行うものであり、燃焼法や吸着法と比較して低ランニングコストでの分解が期待できる。本研究では、実際の塗装工場から排出されるトルエンの分解処理を想定して、大気圧低温プラズマ用いて高湿度空気中の高濃度トルエンの分解実験を行った。

図 1 に製作した DBD の放電部を示す。放電部は二層でそれぞれ $100 \times 200 \times 2$ mm となっている。放電部を構成する 3 つの電極のうち、中央の電極を高電圧、上下の電極を接地電極とした。塗装工場での排気を模擬し、90~100%程度まで加湿した空気にトルエンを混合して流量 30 L/min, トルエン濃度 100 ppm で分解実験を行った。放電周波数 1 kHz として、印加電圧を 11 kV, 12 kV, 13 kV のときの分解率と分解効率を測定した。トルエン濃度はガス検知管で測定し、処理前後のトルエン濃度から分解率を算出した。電力はオシロスコープで電流と電圧をそれぞれ測定することで算出し、トルエン濃度と電力から分解効率を算出した。11 kV, 12 kV, 13 kV のときの分解率はそれぞれ 84.5 %, 90.3 %, 92.6 %となり、電圧を上げることで分解率が上昇することが示された。11 kV, 12 kV, 13 kV のときの分解効率はそれぞれ 3.24 g/J, 2.58 g/J, 2.02 g/J となり、電圧を上げることで分解効率が低下した。これは、電力がトルエンの分解に使われずに排熱などに変換された、電圧が高いと生成物が析出するのが速く洗浄してあってもすぐに効率が落ちる、などの理由が考えられる。そのため、発表では処理前後でのガス温度や電極温度の変化を測定した結果と、処理後に電極に付着した生成物について報告する。

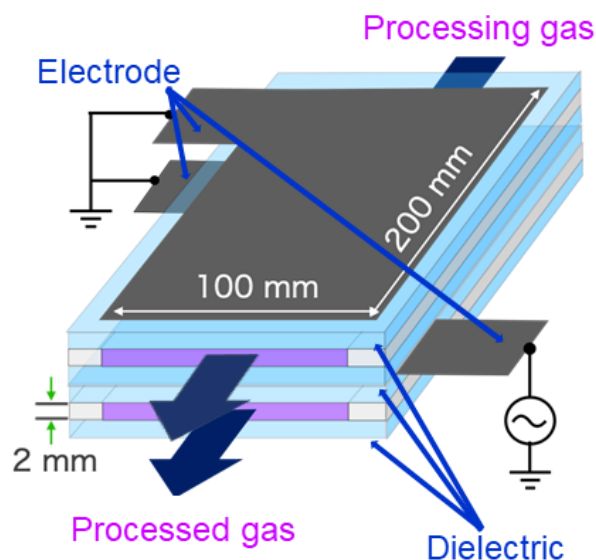


Fig.1 Schematic diagram of two-layer DBD

開放大気中におけるマイクロアレイ電極を用いた 窒素大気圧プラズマの放電特性

Discharge characteristics of atmospheric nitrogen plasma using a microplasma array electrode in open-air

大阪公立大工¹, 旭ポリスライダー², 大阪市大工³, ○(D1)矢内 啓資^{1,2}, (B4)谷口 文哉³,
白藤 立^{1,3}, 呉 準席^{1,3}

Osaka Metropol. Univ.¹, Asahi Polyslider², Osaka City Univ.³,

○Keishi Yanai^{1,2}, Fumiya Taniguchi³, Tatsuru Shirafuji^{1,3}, and Jun-Seok Oh^{1,3}

E-mail: sy23014a@st.omu.ac.jp

大気圧プラズマを用いた材料・医療・農業・環境分野への応用は、横山氏らの1990年の報告[1]以来、現在に至るまでの三十数年にわたって広く研究されている。当時はヘリウム及びヘリウムと酸素の混合ガスを用いてグロー放電を実現できた。その後、マイクロプラズマの研究の開始と共に、大気圧下で安定な窒素ガス放電が酒井氏らの研究によって明らかになった[2]。上記の二つの報告は真空チャンバーの中で雰囲気ガスの圧力を制御しながら、大気圧下でのプラズマの安定性を確認した。私たちは真空チャンバーを使わずに、大気圧に限られた圧力で同様な実験系であるDBDマイクロプラズマを用いて安定な大気圧窒素放電の結果を報告した[3]。

本実験では、ガス流路の下流側に設置した石英板を取り除くことでプラズマが大気中に流れるように装置の構造を変えた。市販のハニカムマイクロプラズマアレイ(KD-EB2A95、京セラ)とFig. 1で示すように、ガス供給と電極を固定できる枠を機械加工した。周波数(5 kHz)とDuty比50%のバイポーラパルスを用いて放電電圧特性の評価を行った。Fig. 2で示すように、複数回の放電を確認した結果、 ± 3.0 kV前後で放電が開始され、最大 ± 3.9 kVで直径50 mmの電極全面に均一な放電を確認することが出来た。学会にて放電電流特性、周波数・Duty比依存性など放電特性や温度や発光分光特性などを報告する。本研究は、科研費(19H01888)の支援を受けて行った。

[1] T. Yokoyama et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23** 1125 (1990). [2] O. Sakai et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 431 (2005). [3] 呉, 今中, 矢内, 白藤, 第71回応用物理学会春季学術講演会 24p-31B-15 (2024).

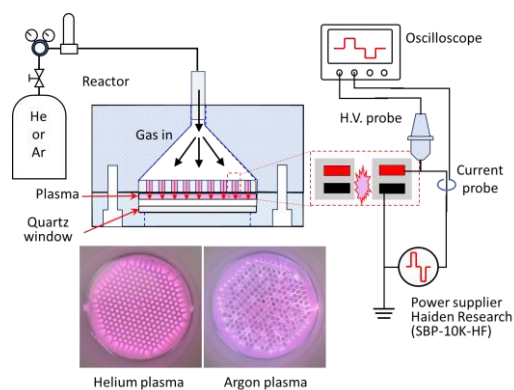


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up with a honeycomb microplasma array.

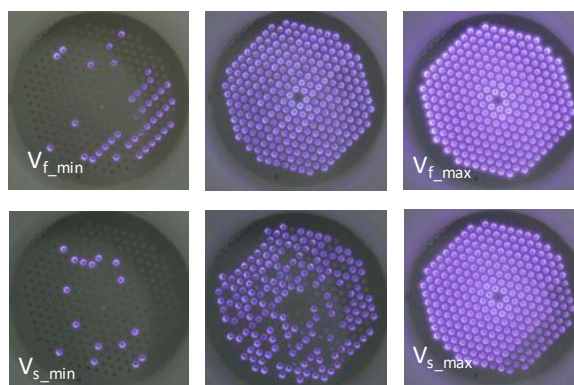


Fig. 2 Photographs of discharge at the ignition and sustaining of plasma when voltage up to ± 3.9 kV.

電子照射および水素プラズマ暴露による低仕事関数材料表面の活性化

Activation of low work function material surfaces by electron irradiation and hydrogen plasma exposure

井上晋作¹⁾, 井ノ口雄矢¹⁾, 笹尾真実子²⁾, 和田元²⁾, Gilles Cartry³⁾, Om Raval³⁾, 中野治久⁴⁾
Shinsaku Inoue¹⁾, Yuya Inokuchi¹⁾, Mamiko Sasao²⁾, Motoi Wada²⁾, Gilles Cartry³⁾,
Om Raval³⁾, Haruhisa Nakano⁴⁾

¹⁾同志社大・院理工, ²⁾同志社大・研究開発推進機構, ³⁾Aix-Marseille Univ, ⁴⁾核融合研

¹⁾Grad. Sch. Sci. Eng. Doshisha Univ. ²⁾Org. R&D. Doshisha Univ. ³⁾Aix-Marseille Univ. ⁴⁾NIFS

1. 序論

負イオン源は、負重水素(D⁻)イオン電流を増強するために Cs を注入して LHD 重水素プラズマを加熱するために使用されてきた。しかし、原型炉段階で N-NBI 装置を安定に運転するためには、イオン源に Cs が蓄積することが核融合炉の寿命を縮める潜在的な問題となる。Cs フリー運転に適したプラズマグリッド(PG)材料が提案されており、われわれは C12A7 エレクトライド PG の研究を行ってきた。エレクトライドの欠点である、表面の仕事関数の不安定さを克服するため、水素プラズマ暴露と電子照射によるエレクトライドの表面状態の改善を試みた。

2. 実験装置

C12A7 PG の最適動作条件を求めるために Aix-Marseille 大学と共同研究を行った。仕事関数を測定するため、白色光源をモノクロメータによって分光し、200 nm から 600 nm まで波長を変化させ、光電子電流を測定した。D₂ プラズマは周波数 13.56MHz の RF 放電によって形成される。

3. 実験結果

エレクトライドの低仕事関数表面状態の劣化要因として、エレクトライドのケージ内部にある電子が水素プラズマを用いた実験を通し、水素負イオンに置換されてしまい、エレクトライド本来の構造ではなくなることによる仕事関数の低下が考えられる。この問題を改善する解決策として、電子照射による電子への再置換がある。具体的な方法として、エレクトライドに 10~20 V の正バイアスをかけることにより再置換を試みた。さらには材料を 300°C に加熱し、温度による比較、バイアスを正負に変化させたときの比較も行った。結果として 300°C に加熱したときは仕事関数が 4.0eV 以上まで上昇するが、温度が下がるにつれ低下すること

が確認された。また、それぞれの PG バイアスでの仕事関数を比較すると、浮遊電位である 6V の場合が最も仕事関数が低いという結果となった。(Fig.1) このことから、浮遊電位での重水素放電が最も有効であると考えられる。実際に浮遊電位での重水素放電後、仕事関数が大きく改善された。(Fig.2) またアルゴンスパッタリングを行うことで 4 eV ほどであった仕事関数を 3 eV 程度まで低下させ、その後の電子照射により 2.4 eV まで低下させることが可能であることも確認した。この結果をもとに、D⁻イオン測定との比較を踏まえ、エレクトライド材料の運転最適化の検討を進める。

助言を頂いた細野秀雄先生とエレクトライド試料を提供頂いた(株)AGC に感謝いたします。

参考文献

[1] M. Sasao *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **2743**, 012028 (2024).

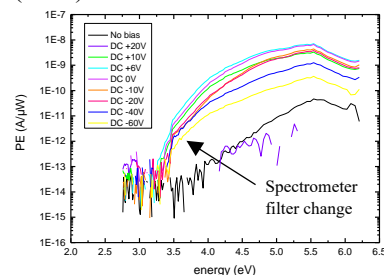


Fig. 1 Dependence of photoelectron spectrum on PG bias under electronic irradiation.

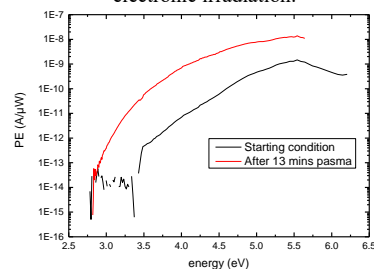


Fig. 2 Photoelectron spectrum on 6 V bias under hydrogen plasma exposure.

酸素の電子衝突断面積セットの検討

Examination of electron collision cross section set for O₂

室蘭工大 ○川口 悟, 高橋一弘, 佐藤 孝紀

Muroran I. T. °S. Kawaguchi, K. Takahashi, and K. Satoh

E-mail: skawaguchi@muroran-it.ac.jp

1. 背景

プラズマシミュレーションやプラズマを制御するための指針を得る上で、電子衝突断面積、電子輸送係数、電子衝突に関する反応レート係数は必須の基礎データである。電子輸送係数や反応レート係数はモンテカルロシミュレーションなどによる電子輸送解析によって計算することができる。電子輸送解析を行うためには、ガス中を飛行する電子の運動量やエネルギーの獲得と損失、電離および電子付着による電子数の増減を適切に表現することが必要であり、弾性衝突断面積および非弾性衝突断面積を一組のセットとしてまとめた電子衝突断面積セットが必要となる。よって、種々の気体に対する電子衝突断面積セットの整備が望まれている。

本研究の目的は、詳細かつ正確な酸素の電子衝突断面積セットを決定することである。前報^[1]において報告した酸素の電子衝突断面積セットをベースとして、中性解離断面積を追加するとともに、電子励起断面積および電離断面積の再検討を行い、正確さと詳細さを高めたので報告する。

2. 電子衝突断面積セット

Fig.1 は本研究で決定した酸素の電子衝突断面積セットを示す。この断面積セットは1種類の弾性衝突運動量移行断面積 q_m , 4種類の振動励起断面積 q_v , 2種類の中性解離断面積 q_{nd} , 11種類の電子励起断面積 q_{ex} , 1種類のイオン対生成断面積 q_{ip} , 2種類の電子付着断面積 q_a , 6種類の電離断面積 q_i , 15種類の回転励起断面積 q_{rot} および15種類の回転脱励起断面積 q_{sup} で構成されている。なお、 q_{rot} と q_{sup} についてはFig.1 では省略している。前報^[1]と比較して、 q_{ex} が7種類から11種類、 q_i が3種類から6種類に増えており、さらに2種類の q_{nd} を追加している。新たに追加した断面積および前報から大きく変更した電子衝突断面積を太線で示しており、それらの詳細を以下に記す。

Herzberg pseudocontinuum に関する電子励起断面積については、前報では1種類の断面積によって表現していた。ここでは、Shyn and Sweeney^[2]の実験値を基に、 $A^3\Sigma_u^+$, $A'^3\Delta_u$, $c^1\Sigma_u$ に関する3種類の q_{ex} によって表現した。

SR cont.に関する電子励起断面積 q_{SR} については、前報では、1種類の断面積によって表現していた。ここでは、 $1^3\Pi_g$, $B^3\Sigma_u^-$, および8.87 eV にしきい値をもつ3種類の q_{ex} によって表現した。 $1^3\Pi_g$ および8.87 eV にしきい値をもつ q_{ex} については、Shyn *et al.*^[3]の実験値を通るように形状を決定し、 $B^3\Sigma_u^-$ に関する q_{ex} についてはSuzuki *et al.*^[4]が報告した BEf-scaling による計算値を基に形状を決定した。また、SR cont.に関する3種類の q_{ex} の総和が、Suzuki *et al.*が測定したSR cont.に関する q_{ex} の実験値と矛盾しないように断面積の形状を決めた。

電子エネルギー損失スペクトルの実験値^[4, 5]より、10.5 eV にしきい値をもつ q_{ex} を追加し、しきい値が9.7 – 12.1 eV の範囲内にある電子励起断面積の総和の実験値^[5]と矛盾しないように形状を決定した。

5.01 eV および12.1 eV にしきい値をもつ2種類の q_{nd} を追加した。前者については、Laporta *et al.*^[6]の理論計算値を使用した。後者については、イオン化ポテンシャル

より大きな内部エネルギーをもつ中性励起状態(超励起状態)を経由した中性解離^[7]の断面積として導入しており、電離係数の計算値が実験値を再現できるように形状を決定した。

電離断面積については、これまで1種類の断面積で表現していた O_2^+ の生成に関する q_i を O_2^+ の電子状態($X^2\Pi_g$, $A^2\Pi_u$, $a^4\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$)ごとに分割した。 $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$, $O_2^+(A^2\Pi_g)$ の生成に関する q_i については、Terrell *et al.*^[8]が測定した first negative band system [$O_2^+(b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u)$] および second negative band system [$O_2^+(A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g)$] に関する全発光断面積を使用した。ここで、上準位からのカスケード遷移が無視できると仮定している。 O_2^+ の生成に関する電離断面積の推奨値^[9]より、先ほど決定した2つの q_i を引いた値が $O_2^+(X^2\Pi_g)$ と $O_2^+(a^4\Pi_u)$ の生成に関する q_i の和に相当するため、100 eV における $O_2^+(X^2\Pi_g)$, $O_2^+(a^4\Pi_u)$, $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$, その他の電離断面積の比率の実験値^[10]を用いて分配した。

3. 計算結果

決定した電子衝突断面積セットを用いてモンテカルロシミュレーションを行い、酸素中の電離係数、電子付着係数、電子ドリフト速度、縦方向拡散係数、励起係数の計算を行った。得られた計算値が実験値を広範囲の換算電界において再現することがわかった。これにより、本研究で決定した断面積セットの妥当性を確認した。

参考文献

- [1] 川口ら: 第79回応用物理学会春季学術講演会, 21a-136-1 (2018).
- [2] T. W. Shyn and C. J. Sweeney: Phys. Rev. A **62**, 02711 (2000).
- [3] T. W. Shyn *et al.*: Phys. Rev. A **50**, 4794 (1994).
- [4] D. Suzuki *et al.*: J. Chem. Phys. **134**, 064311 (2011).
- [5] K. Wakiya: J. Phys. B: At. Mol. Phys. **11**, 3913 (1978).
- [6] V. Laporta *et al.*: Phys. Rev. A **19**, 012701 (2015).
- [7] D. M. P. Holland *et al.*: Chem. Phys. **173**, 315 (1993).
- [8] C. A. Terrell *et al.*: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37**, 1931 (2004).
- [9] Y. Itikawa: J. Phys. Chem. Ref. Data **38**, 1 (2009).
- [10] J. P. Doering and J. Yang: J. Geophys. Res.: Space Phys. **102**, 9691 (1997).

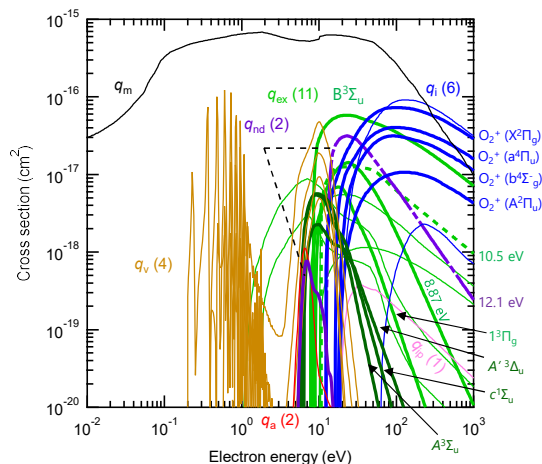


Fig. 1. Electron collision cross sections of O₂.

8 Plasma Electronics | Poster presentation : 8.6 Plasma Electronics English Session

[16p-P04-1~1] 8.6 Plasma Electronics English Session

[16p-P04-1]

A Novel Design Method of Impedance Converting Network for Multi-level/High Frequency Pulse Power Supply

○Lee Jaejoong¹, Yongwon Cho¹, Younghwan Choi¹, Hwasoo Seok¹, Meehyun Lim¹, Sungyeol Kim¹ (1.MR, SAMSUNG)

A Novel Design Method of Impedance Converting Network for Multi-level/High Frequency Pulse Power Supply

Jaejoong Lee¹, Yongwon Cho¹, Younghwan Choi¹, Hwasoo Seok¹, Meehyun Lim¹, Sungyeol Kim¹

Mechatronics Research, Samsung Electronics Co., Ltd., Gyeonggi-do 18448, Republic of Korea¹

E-mail: jmt.lee@samsung.com,

In this paper, we present a novel design method of a fixed matching network for high-speed RF power modulation in inductive coupled plasma (ICP) systems. Building upon the previously introduced impedance compression network concept, our proposed method, termed the Impedance Converting Network (ICN) design method, mitigates the limitations of existing methodologies. Specifically, the proposed method enlarges an operable load-impedance area with fewer components, making it suitable for practical application in ICP systems. Furthermore, we introduce an algorithm designed to optimize plasma control by selecting the optimal frequency.

In the previous ICN design methods, the ICN is designed to match two corner points of the load impedance area to the target impedance, using the minimum and maximum allowed frequencies at each corner point, respectively. By selecting two inner points within the load impedance area instead of the two corner points, we can design an ICN that achieves a lower reflection coefficient over a wider area and requires fewer elements compared to conventional method.

Matching information is used to calculate a two-port network parameter, which is used to select types that can realize the reactance in a T- or π -shaped network. Using an ICN, rapid RF matching performance can be achieved because the ICN operates by swiftly adjusting the operating frequency instead of the slower process of controlling variable vacuum capacitors. However, this approach necessitates an algorithm to identify the optimal frequency at which the ICN with a varying load exhibits the lowest reflection coefficients. In this paper, we employ an iterative algorithm utilizing the following equation, to determine the optimal frequency at each control step:

$$f_{opt}(f_{obs}, X_{f=f_{obs}}) = grd(f_{obs})X + b(f_{obs}) \tag{1}$$

where, f_{opt} is the next frequency, f_{obs} is the measured frequency, X is the measured reactance of the load, and $grd(f)$ and $b(f)$ are regression functions that have been measured and calculated in advance.

We demonstrated the effectiveness of the proposed method through simulations using Matlab and Ansys Desktop and experiments conducted in ICP chambers with various gases. We presented the results at 13.56MHz; however, the proposed method can be easily adapted to another frequency.

Table 1 Measurement Result at ICP Chamber

Gas	Flow [sccm]	Power [W]	Pressure [mTorr]	Optimal frequency [MHz]	Reflection Coefficient
Ar	200	200	20	13.62	0.24
			50	13.66	0.24
			90	13.68	0.22
CF ₄	200	800	20	13.56	0.2
			50	13.57	0.05
			90	13.57	0.01
Cl ₂	200	1000	20	13.61	0.06
			50	13.62	0.02
			90	13.60	0.05
O ₂	200	1800	20	13.63	0.29
			50	13.65	0.21
			90	13.65	0.14

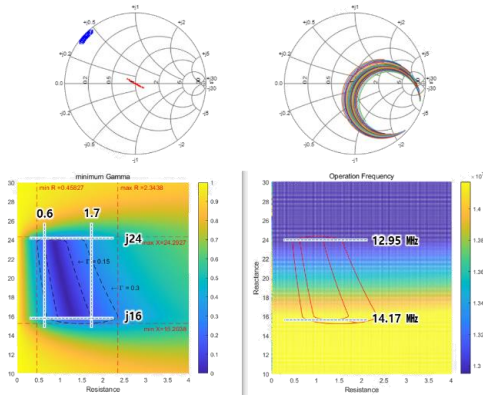


Fig. 1. Simulation Result of the ICN

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.6 Plasma Electronics English Session

[18p-A32-20~20] 8.6 Plasma Electronics English Session

[18p-A32-20]

Investigation of Metal-Organic Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition for Yttrium Oxide film using a Microwave Excited Atmospheric Pressure Plasma Jet

O(DC)Bat-Orgil Erdenezaya¹, Hirochika Uratani¹, Ruka Yazawa¹, Md. Shahiduzzaman¹, Tetsuya Taima¹, Yusuke Nakano¹, Yasunori Tanaka¹, Tatsuo Ishijima¹ (1.Kanazawa University)



Investigation of Metal-Organic Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition for Yttrium Oxide film using a Microwave Excited Atmospheric Pressure Plasma Jet

Kanazawa University, °Bat-Orgil Erdenezaya, Hirochika Uratani, Ruka Yazawa,
Md. Shahiduzzaman, Tetsuya Taima, Yusuke Nakano, Yasunori Tanaka, Tatsuo Ishijima
E-mail: bat-orgil@stu.kanazawa-u.ac.jp, ishijima@ec.t.kanazawa-u.ac.jp

Introduction: Yttrium Oxide (Y_2O_3) is an attractive insulator material that has higher corrosive resistance than conventional ceramics of alumina (Al_2O_3), silicon carbide (SiC), and silicon nitride (Si_3N_4). This makes Y_2O_3 a preferred choice for protective coatings against corrosive plasma in the etching chamber. Various methods have been developed for Y_2O_3 film, including thermal spray, sputtering, and atomic layer deposition. However, cost-related issues such as operation and maintenance of equipment, still remain. A microwave atmospheric pressure plasma jet (MW-APPJ) generates high-density reactive species at low-temperatures and operates without requiring costly vacuum equipment.

Therefore, in the present study, we deposited Y_2O_3 film through the MW-APPJ, employing a relative cost-effective yttrium acetate with an innovative organic additive solution in a metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) system.

2. Experimental: Figure 1 illustrates the MW-APPJ with a bubbling system. The MW-APPJ consisted of a cylindrical metal container that has a single gas inlet port. A rectangular waveform at 10 kHz was used to modulate the 2.45 GHz microwave amplitude as an input. The peak power was 230 W with an on-time duty factor of 30%. The average input power (P_{avg}) was 70 W. Argon used both working gas (Q_w) and carrier gas (Q_c). Organic Y_2O_3 precursor solution in a tank was introduced into to plasma reactor via a gas inlet port by a Q_c . A quartz glass substrate of 1 mm thick was placed on a stage. The substrates are heated up to 100°C (T_s) by a hot plate. The distance between substrate surface and the MW-APPJ nozzle was 5.5 mm. Duration of the deposition was 20 min. Conventional x-ray diffraction (XRD) and grazing incidence x-ray diffraction (GI-XRD) were used to examine the crystallinity of the deposited films.

3. Results and discussions: Figure 2 shows the XRD and GI-XRD spectra of the Y_2O_3 films deposited on quartz substrates under different carrier gas flow rates. There were no obvious peaks appearing in the XRD spectra of all samples in Fig. 2 (a). However, in the GI-XRD spectra, the Y_2O_3 films fabricated under carrier gas flow rate of 139 sccm showed dominant peaks corresponding to a (332) reflection at around 45.3°. as shown in Fig. 2 (b). Additionally, there is a presence of (444) Y_2O_3 reflection at around 66.9°.

Interestingly, the difference from previous studies [1,2] that reported Y_2O_3 films prepared by MOCVD were normally amorphous when growth temperature was lower than 400°C. To further enhance the film quality of deposited Y_2O_3 film, several experimental parameters such as gas flow rates, microwave power, and substrate temperatures are investigated systematically.

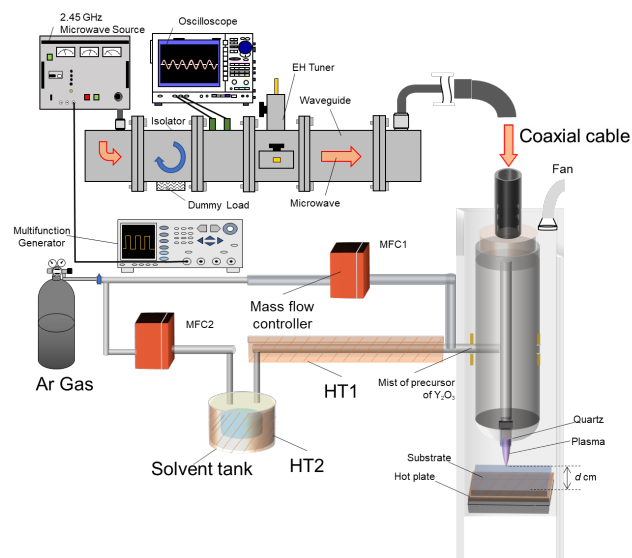


Figure 1. MW-APPJ with a bubbling system.

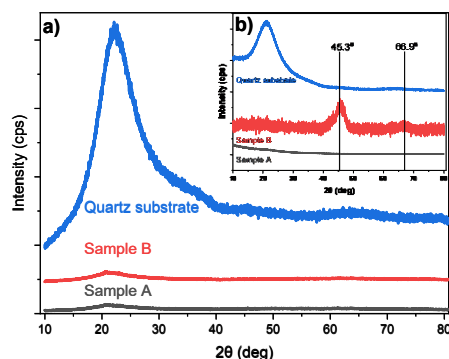


Figure 2. (a) XRD and (b) GI-XRD diffraction pattern of deposited Y_2O_3 films different carrier gas (Q_c) flow rate: sample A (grey) 70 sccm, sample b (red) 139 sccm, and blank quartz substrate (blue).

References:

- [1] S. Karle, *et al.*, Chem. Vap. Deposition **335** (2015) 21.
- [2] D. Niu, *et al.*, J. Electrochem. Soc. **F102** (2003) 150.

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.7 Plasma Electronics Invited Talk

[16a-A41-1~2] 8.7 Plasma Electronics Invited Talk

[16a-A41-1]

[Invited Talk in the "Plasma Electronics" Session] Nonthermal Atmospheric Pressure Plasma and its Nitric oxide (NO) Water for Agriculture and Environmental Sciences

○Eun Ha Choi¹, Jinsung Choi¹, Youn June Hong¹, Ihn Han¹ (1.Plasma Bioscience Research Center, Kwangwoon Univ.)

[16a-A41-2]

[Invited Talk in the "Plasma Electronics" session] Utilizing Custom-built Plasma Sources for Natural Materials Processing

○Magdaleno Jr Vasquez¹ (1.University of the Philippines Diliman)

Nonthermal Atmospheric Pressure Plasma and its Nitric oxide (NO) Water for Agriculture and Environmental Sciences

Eun Ha Choi¹, Jinsung Choi¹, Youn June Hong¹, Ihn Han¹

¹*Plasma Bioscience Research Center, Kwangwoon University, Seoul, Korea
ehchoi@kw.ac.kr*

Demonstration project for plasma agriculture in Korea would be introduced for transfer to field site from laboratory scale. For this project the multicylinder dielectric barrier plasma source has been developed for the major production of NO, from which some of other ROS could be controlled and adjusted for the respective applications under low power consumption less than 150 W. Also the plasma characteristics of multicylinder dielectric barrier plasma source as well as its electrical properties will also be described for mutual understandings.

Especially the demonstration work for plasma agriculture at Yeon-Chon Agricultural Technical Center (ATC), Kyunggi Province, will be discussed with lettuce, strawberry, radish and cactus. Also many other farm field such as Yang-Pyeong, I-Chon, Jin-Chon, Pyeong-Tack, and Hong-Chon counties are followed to participate to plasma agriculture by various vegetables and fruit plants as well as animal husbandry. Also odor removal issues from poultry, piggery, and cattle-shed farms would be emerging in many places for applications of nonthermal atmospheric pressure plasma to field sites in Korea.

Utilizing Custom-built Plasma Sources for Natural Materials Processing

University of the Philippines Diliman, Magdaleno R. Vasquez Jr.

E-mail: mrvasquez2@up.edu.ph

Plasma systems have been gaining considerable attention because of their potential uses in the processing of natural products. These systems are simple, inexpensive, easy to use, low maintenance, fast, and generally safe. In this talk, modular open system plasma devices were developed to treat different materials such as bamboo, cellulose, and carrageenan. Atmospheric and subatmospheric pressure plasma systems were assembled using custom-designed components and used to tailor the surface characteristics of materials for specific applications. For bamboo, the surface wettability can be tuned depending on the desired response. Plasma-induced hydrophilicity improved the adhesion strength of bamboo to polyvinyl acetate by up to 55%. Likewise, a plasma-based treatment improved the fire retardancy of hydrophobic bamboo by more than twice the ignition time of untreated bamboo. Plasma treatment was also used to modify the surfaces of cellulose and carrageenan powders to improve their dissolution and processability. Plasma-treated cellulose was easily dissolved in lithium chloride–dimethylacetamide. After being exposed to plasma, the carrageenan powders easily dissolved. These plasma processes can be used to improve miscibility. Plasma-induced compatibilization enabled the use of biomass-based products. The continuous development and advancement of versatile and reconfigurable plasma systems will improve surface processing technologies.

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.7 Plasma Electronics Invited Talk

[17a-C41-3~3] 8.7 Plasma Electronics Invited Talk

[17a-C41-3]

[INVITED] Physics of plasma processing for semiconductor manufacturing in the Angstrom-node generation

○Satoshi Hamaguchi¹ (1.Osaka Univ.)

オングストロームノード世代における 半導体製造プラズマプロセスの物理

Physics of plasma processing for semiconductor manufacturing in the Angstrom-node generation

阪大工 °浜口 智志

Osaka Univ., °Satoshi Hamaguchi

E-mail: hamaguch@ppl.eng.osaka-u.ac.jp

半導体技術とその産業は、現在、さまざまな意味で、大きな転換期を迎えている。これまで半導体産業の高成長を支えてきたスマートフォンの需要の伸びも、2018年ぐらいから頭打ちになる一方、今後は、AI用およびデータセンター用半導体需要の伸びが大きく期待されている。一方、AIが大量の電力消費を伴うため、チップの省電力化への需要も、これまでにまして高い。これらの需要に伴い、チップのアーキテクチャーも大きく変化しているが、チップの物理的な構造も大きく変わっている。それは、微細化によるトランジスタ等、基本デバイス（素子）の大きさが原子スケールに近づくにつれて、さらなる微細化による性能向上がほぼ不可能になりつつあるためである。更には、国家安全保障問題による世界的な半導体サプライチェーンの見直しがあり、半導体製造技術についても、大きな革新が求められている。

半導体製造工程に多数導入されているプラズマプロセスでは、デバイスへの新材料の導入や、より複雑な3次元構造加工への対応が継続的に求められ、従って、新規プロセスの開発手法や工場現場でのプロセス制御手法そのものを革新する技術の開発が求められている。このためには、まずは基本に立ち返り、プロセス中の表面化学反応の統一的理解が必要とされると同時に、これまでの常識にとらわれず、限られた情報から、新しい気相種と個体材料との表面化学反応を予測する技術の開発が求められている。本講演では、こうした要求に対するこれまでの成果、特に、前者に関しては、原子層堆積（ALD）、原子層エッチング（ALE）^{1,2}の表面反応に関する理解、後者に関しては、プラズマプロセスにおける機械学習手法^{3,4}の開発について、世界的な研究動向と、講演者の研究グループの最近の研究成果を紹介する。

References

1. “Future of plasma etching for microelectronics: Challenges and opportunities,” G. S. Oehrlein, et al., J. Vac. Sci. Technol. B 42, 041501 (2024).
2. “Surface chemical reactions of etch stop prevention in plasma-enhanced atomic layer etching of silicon nitride,” J. U. Tercero, et al., Surf. Coatings Technol., 477, 130365 (2024).
3. “2022 review of data-driven plasma science,” R. Anirudh, et al., IEEE Trans. Plasma Sci., 51, 1750 (2023)
4. “Machine learning-based prediction of the electron energy distribution function and electron density of argon plasma from the optical emission spectra,” F. H. Arellano, et al., J. Vac. Sci. Technol. A (2024), *in press*.

8 Plasma Electronics | Oral presentation : 8.8 Plasma Electronics Division Award Speech

[17a-C41-1~2] 8.8 Plasma Electronics Division Award Speech

[17a-C41-1]

[The 22nd Plasma Electronics Award Speech] Single-step fabrication of Si/Sn nanowire films in high-pressure plasma sputtering and demonstration of high-capacity Li ion batteries with stable cycle performance

○Giichiro Uchida¹, Kodai Masumoto¹, Mikito Sakakibara¹, Yumiko Ikebe¹, Shinjiro Ono², Kazunori Koga², Takahiro Kozawa³ (1.Meijo Univ., 2.Kyushu Univ., 3.Osaka Univ.)

[17a-C41-2]

[The 22nd Plasma Electronics Award Speech] Prediction of coverage and film properties on large-scale pattern for deposition process

○Nobuyuki Kuboi¹ (1.Sony)

中圧低温プラズマスパッタリングによる Si/Sn ナノワイヤー膜の シングルステップ堆積と高容量 Li イオン電池の安定駆動

Single-step fabrication of Si/Sn nanowire films in high-pressure plasma sputtering and
demonstration of high-capacity Li ion batteries with stable cycle performance

名城大理工¹, 九州大院シス情², 大阪大接合研³ °内田 儀一郎¹, 益本 幸泰¹,

榊原 幹人¹, 池邊 由美子¹, 小野 晋次郎², 古閑 一憲², 小澤 隆弘³

Meijo Univ.¹, Kyushu Univ.², Osaka Univ.³ °Giichiro Uchida¹, Kodai Masumoto¹, Mikito Sakakibara¹,

Yumiko Ikebe¹, Shinjiro Ono², Kazunori Koga², Takahiro Kozawa³

E-mail: uchidagi@meijo-u.ac.jp

筆者らは 0.1~3 Torr の中圧領域での低温プラズマプロセスによる半導体ナノ構造膜の作製を近年推進している [1-4]. 中圧領域低温プラズマの特徴は電子の平均自由行程が短くプラズマ領域が 10 mm 程度と狭く反応場が局所的である点, この局所領域に熱プラズマと類似したガス流れや温度勾配が発生し, 熱流体的性質を併せ持つ点である. このプラズマを用いることで Fig. 1 に示すようなナノ粒子膜からナノワイヤー膜まで幅広いナノ形態を制御可能である. 本研究では次世代 Li イオン電池用の高容量 Si 負極を実現するために Fig. 1(b)右に示すような繊維状 Si/Sn ナノワイヤー膜を基板加熱なくシングルステップで作製した. Fig. 2 の組成マッピングから, この Si/Sn ナノワイヤーはアモルファス Si コアと結晶 β -Sn シェルで構成される特異的な構造であることが明らかになった. 実際に Li イオン電池を評価し評価したところ Si/Sn ナノワイヤー負極電池は, 電流量 0.01-C の初期 54 サイクル充放電後で, カーボン負極の約 3 倍の高容量 1,219 mAh/g を示した [2]. また電流量が 10 倍の 0.1-C においても 135 サイクル後, 644 mAh/g の容量を維持した. 開発した中圧低温プラズマプロセスにより Si/Sn ナノワイヤー負極をシングルステップで作製し, Li イオン電池の高容量かつ安定したサイクル特性を実証した.

- [1] G. Uchida *et al.*, Sci. Rep. 12, 1742 (2022)
- [2] G. Uchida *et al.*, Sci. Rep. 13, 14280 (2023)
- [3] G. Uchida *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 62, SL1010 (2023)
- [4] T. Omae *et al.*, Appl. Phys. Express 17, 026001 (2024)

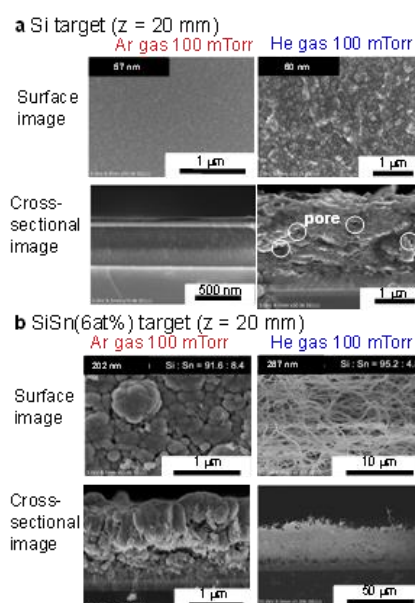


Fig. 1 SEM images of films deposited using a SiSn sputtering target with a Sn content of 6 at%.

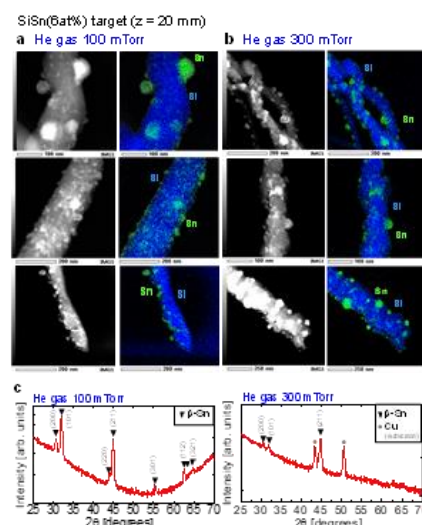


Fig. 2 Structure analysis of Si/Sn composite nanowires by TEM, EDX and XRD.

成膜プロセスにおける大規模パターンでの カバレッジおよび膜質分布の予測

Prediction of coverage and film properties on large-scale pattern for deposition process

ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社, °久保井 信行

Sony semiconductor solutions corporation, °Nobuyuki Kuboi

E-mail: Nobuyuki.Kuboi@sony.com

CMOS デバイス構造の複雑化やディスプレイ・ウェアラブルデバイスといった Si に加えて有機膜を用いたデバイスの要望増加に伴い、低温領域まで含めた成膜プロセスのメカニズムの理解とそれに基づいた膜カバレッジ・膜質分布の定量制御の重要性がますます増している。特に、膜質に関しては、パターン内の膜質（膜密度、透水性、屈折率、密着性等）分布やその時間変化を直接観測することは非常に難しい。また、分子動力学計算では、原子同士の運動を詳細に解析できるものの、実プロセスで必要となる 100 nm オーダーのカバレッジや膜質分布の予測は非常に大きな計算コストを有し、実際のプロセス開発のスパンには不適である。そこで、著者らのこれまでのプラズマエッチングのモデル化知見[1]を応用して、大規模パターンでの成膜カバレッジ・膜質分布を高速で予測できるシミュレーションモデル開発を行った。

実際の堆積膜上での原子レベルの表面反応（付着/マイグレーション/結合生成）に関して、統計的アンサンブル手法を応用した。すなわち、数千個の原子の運動について、1 辺数 nm の Voxel の中に数千個の原子が含まれその Voxel を計算の基本単位として Voxel 同士が確率に基づいて反応するモデルとした (Fig. 1, Fig. 2)。膜質は、各 Voxel に与えられた結合状態の重み平均値として表現することで、大規模パターンでの膜質分布の予測を可能にした。

一方、-120°Cの低温基板での SiN-PECVD プロセス実験では、高い膜密度にもかかわらず柱状のモフォロジーをもつ特徴的な構造が観測された。本成膜モデルを用いたシミュレーション解析、および、膜質のプロセス依存データとの比較検証により、この柱状のモフォロジーをもつ SiN 膜の形成メカニズムとしては、ガス滞在時間が長いことによる解離後の大きなプリカーサーの存在が原因であることが分かった (Fig. 3)。すなわち、低温 SiN 成膜での膜質改善には、SiH₄ 高流量化、低圧化、狭 Gap 化といった短いガス滞在時間の実現がキーポイントであり、低温成膜プロセスの制御方向性を示すことができた。講演では、受賞論文[2]の内容に加え、本モデルを SiO₂-PEALD へ活用した最近の報告[3]についても紹介する。

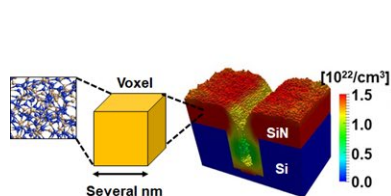


Fig.1 Schematic of deposition model

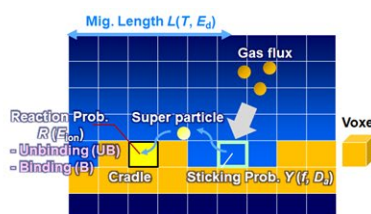


Fig.2 Surface reaction model

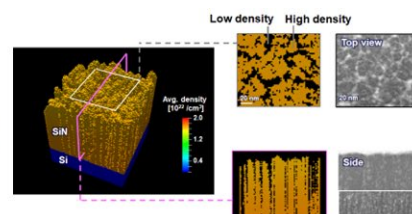


Fig.3 Reproduce of columnar structure

【参考文献】

[1] N. Kuboi *et al.*, JVST A33, 061308 (2015). [2] N. Kuboi *et al.*, JJAP 62, S11006 (2023).

[3] 濱野ら, 秋応物 2024 25p-61B-3.